



(10) **DE 10 2019 203 670 A1** 2020.09.24

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2019 203 670.8**

(22) Anmeldetag: **19.03.2019**

(43) Offenlegungstag: **24.09.2020**

(51) Int Cl.: **A61K 8/898 (2006.01)**

**A61Q 5/06 (2006.01)**

**A61K 8/02 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:

**Lechner, Torsten, Dr., 40764 Langenfeld, DE;  
Weser, Gabriele, 41472 Neuss, DE; Kolonko,  
Claudia, 42857 Remscheid, DE; Kriener, Caroline,**

**40229 Düsseldorf, DE; Schumacher, Ulrike,  
40589 Düsseldorf, DE; Nowotny, Marc, 41069  
Mönchengladbach, DE; Schoepgens, Juergen,  
41366 Schwalmtal, DE; Jaiser, Phillip, 40764  
Langenfeld, DE; Brake, Carsten, 45277 Essen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Färben von keratinischem Material, umfassend die Anwendung von einer siliciumorganischen Verbindung, eines Effektpigments und eines filmbildenden Polymers III**

(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 keratinischen Material, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, und

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

(b1) mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst, und

(b2) mindestens ein filmbildendes Polymer.

Die Anmeldung offenbart auch eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit, welche in zwei getrennt konfektionierten Containern die zwei Mittel (a) und (b) enthält.

## Beschreibung

**[0001]** Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere von menschlichen Haaren, welches die Anwendung von zwei verschiedenen Mitteln (a), und (b) umfasst. Das Mittel (a) enthält mindestens eine organische Siliciumverbindung. Das Mittel (b) enthält mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein ausgewähltes Pigment.

**[0002]** Ein zweiter Gegenstand dieser Anmeldung ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welche getrennt voneinander konfektioniert in zwei verschiedenen Containern die Mittel (a) und (b) umfasst.

**[0003]** Die Veränderung von Form und Farbe von keratinischem Material, insbesondere von menschlichen Haaren, stellt einen wichtigen Bereich der modernen Kosmetik dar. Zur Veränderung der Haarfarbe kennt der Fachmann je nach Anforderung an die Färbung diverse Färbesysteme. Für permanente, intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften und guter Grauabdeckung werden üblicherweise Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten, die unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln wie beispielsweise Wasserstoffperoxid untereinander die eigentlichen Farbstoffe ausbilden. Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch sehr langanhaltende Färbeergebnisse aus.

**[0004]** Bei dem Einsatz von direktziehenden Farbstoffen diffundieren bereits fertig ausgebildete Farbstoffe aus dem Färbemittel in die Haarfaser hinein. Im Vergleich zur oxidativen Haarfärbung weisen die mit direktziehenden Farbstoffen erhaltenen Färbungen eine geringere Haltbarkeit und schnellere Auswaschbarkeit auf. Färbungen mit direktziehenden Farbstoffen verbleiben üblicherweise für einen Zeitraum zwischen 5 und 20 Haarwäschen auf dem Haar.

**[0005]** Für kurzzeitige Farbveränderungen auf dem Haar und/oder der Haut ist der Einsatz von Farbpigmenten bekannt. Unter Farbpigmenten werden im Allgemeinen unlösliche, farbgebende Substanzen verstanden. Diese liegen ungelöst in Form kleiner Partikel in der Färbeformulierung vor und lagern sich lediglich von außen auf den Haarfasern und/oder der Hautoberfläche ab. Daher lassen sie sich in der Regel durch einige Wäschen mit tensidhaltigen Reinigungsmitteln wieder rückstandslos entfernen. Unter dem Namen Haar-Mascara sind verschiedene Produkte dieses Typs auf dem Markt erhältlich.

**[0006]** Wünscht sich der Anwender eine besonders langanhaltende Färbung seiner Haare, 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. Eine nach wie vor bestehende Herausforderung ist daher die Suche nach alternativen, leistungsstarken Färbeverfahren.

**[0007]** EP 2168633 B1 beschäftigt sich mit der Aufgabenstellung, langanhaltende Haarfärbungen unter Einsatz von Pigmenten zu erzeugen. Die Schrift lehrt, dass sich bei Verwendung einer Kombination aus Pigment, organischer Silicium-Verbindung, hydrophobem Polymer und einem Lösungsmittel auf Haaren Färbungen erzeugen lassen, die gegenüber Shampooierungen besonders widerstandsfähig sein sollen.

**[0008]** Metallische Glanzpigmente oder Metalleffektpigmente finden breite Anwendung in vielen Bereichen der Technik. Sie werden beispielsweise zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik wie Nagellack eingesetzt. Sie zeichnen sich vor allem durch ihren reizvollen winkelabhängigen Farbeindruck (Goniochromie) und ihren metallartig wirkenden Glanz aus.

**[0009]** Haare mit einem Metallic Finish oder metallischen Reflexen sind im Trend. Durch den Metallic-Ton wirkt das Haar dicker und glänzender.

**[0010]** Es besteht Bedarf, Haarfärbungen mit Effektpigmenten bereitzustellen, die einerseits eine hohe Wasch- und Reibechtheit und andererseits die Haareigenschaften wie Handhabbarkeit und Haptik nicht negativ beeinträchtigen. Dazu wäre es wünschenswert, wenn die eingesetzten Effektpigmente eine hohe Deckkraft aufweisen und in dünnen Schichten auf dem Haar aufgebracht werden könnten.

**[0011]** Entsprechend war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Färbesystem bereitzustellen, das mit der oxidativen Färbung vergleichbare Echtheitseigenschaften besitzt. Insbesondere die Wasch- und Reibechtheiten sollten herausragend sein, hierbei sollte jedoch auf den Einsatz der sonst zu diesem Zweck üblicherweise eingesetzten Oxidationsfarbstoffvorprodukte verzichtet werden.

**[0012]** Überraschenderweise hat sich nun herausgestellt, dass die vorgenannte Aufgabe hervorragend gelöst werden kann, wenn keratinische Materialien, insbesondere menschliche Haare, mit einem Verfahren gefärbt werden, bei welchem mindestens zwei Mittel (a) und (b) auf die keratinischen Materialien (Haare) appliziert werden. Hierbei enthält das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung und das Mittel (b) enthält mindestens ein ausgewähltes Pigment (b1) und ein filmbildendes Polymer (b2).

**[0013]** Bei Einsatz der zwei Mittel (a) und (b) in einem Färbeverfahren konnte keratinisches Material in besonders hohen Echtheiten gefärbt werden.

**[0014]** 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 keratinischen Material, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, und
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
  - (b1) mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst und
  - (b2) und mindestens ein filmbildendes Polymer.

#### Keratinisches Material

**[0015]** 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.

**[0016]** Bevorzugt werden unter keratinischem Material das menschliche Haar, die menschliche Haut und menschliche Nägel, insbesondere Finger- und Fußnägel, verstanden. Ganz besonders bevorzugt wird unter keratinischem Material das menschliche Haar verstanden.

#### Mittel (a) und (b)

**[0017]** Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Mittel (a) und (b) auf dem keratinischen Material, insbesondere den menschlichen Haaren, appliziert. Die zwei Mittel (a) und (b) sind voneinander verschieden.

**[0018]** Entsprechend wird ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere von menschlichen Haaren, offenbart, umfassend die folgenden Schritte:

- Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, und
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
  - (b1) mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst und
  - (b2) und mindestens ein filmbildendes Polymer,

wobei die zwei Mittel (a) und (b) voneinander verschieden sind.

#### Mittel (a)

**[0019]** Das Mittel (a) ist gekennzeichnet durch seinen Gehalt an mindestens einer organischen Siliciumverbindung, insbesondere mindestens eines organischen Silans. Die im Mittel (a) enthaltenen organischen Siliciumverbindungen bzw. organischen Silane sind reaktive Verbindungen.

**[0020]** Das Mittel (a) enthält die organischen Siliciumverbindung(en), insbesondere das oder die organischen Silane in einem kosmetischen Träger, der wasserhaltig, wasserarm oder auch wasserfrei sein kann. Zudem kann der kosmetische Träger flüssig, gelartig, cremeförmig, pastös, pulverförmig oder auch fest (z.B. in Form einer Tablette oder eines Presslings) sein. Bevorzugt ist der kosmetische Träger des Mittels (a) ein wässriger oder wässrig-alkoholischer Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch Tensid-haltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaum-aerosole, Schaumformulierungen oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

**[0021]** Der kosmetische Träger ist bevorzugt wasserhaltig, was bedeutet, dass der Träger - bezogen auf sein Gewicht - mindestens 2 Gew.-% Wasser enthält. Bevorzugt liegt der Wassergehalt oberhalb von 5 Gew.-%, weiter bevorzugt oberhalb von 10 Gew.-% noch weiter bevorzugt oberhalb von 15 Gew.-%. Der kosmetische Träger kann auch wässrig-alkoholisch sein. Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 2 bis 70 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

**[0022]** Der Begriff „Mittel zur Färbung“ wird im Rahmen dieser Erfindung für eine durch Einsatz von Pigmenten und/oder direktziehenden Farbstoffen hervorgerufene Farbgebung des keratinischen Materials, insbesondere des menschlichen Haares, verwendet. Bei dieser Färbung lagern sich die vorgenannten farbgebenden Verbindungen in einem besonders homogenen und glatten Film an der Oberfläche des keratinischen Materials ab oder diffundieren in die keratinische Faser hinein. Der Film bildet sich in situ durch Oligomerisierung bzw. Polymerisierung des oder der organischen Siliciumverbindungen, sowie durch die Wechselwirkung von organischer Siliciumverbindung mit den farbgebenden Verbindungen.

#### Organische Siliciumverbindungen

**[0023]** Als erfindungswesentlichen Bestandteil enthält das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung. Bevorzugte organische Siliciumverbindungen werden ausgewählt aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen.

**[0024]** Organische Siliciumverbindungen, die alternativ auch als siliciumorganische Verbindungen bezeichnet werden, sind Verbindungen, die entweder eine direkte Silicium-Kohlenstoff-Bindung (Si-C) aufweisen oder in denen der Kohlenstoff über ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Atom an das Siliciumatom geknüpft ist. Die erfindungsgemäßen organische Siliciumverbindungen sind bevorzugt Verbindungen, die ein bis drei Siliciumatome enthalten. Besonders bevorzugt enthalten die organische Siliciumverbindungen ein oder zwei Siliciumatome.

**[0025]** Das Mittel (a) enthält besonders bevorzugt mindestens eine organischen Siliciumverbindung, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt ist.

**[0026]** 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.

**[0027]** Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren gekennzeichnet durch die Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt ist.

**[0028]** Das Mittel (a) enthält besonders bevorzugt mindestens eine organischen Siliciumverbindung, 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.

**[0029]** Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren gekennzeichnet durch die Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung 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.

**[0030]** Bei dieser basischen Gruppe 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.

**[0031]** 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.

**[0032]** Ein ganz besonders bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt ist, wobei die organische Siliciumverbindung bevorzugt eine oder mehrere basische chemische Funktionen und eine oder mehrere Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst.

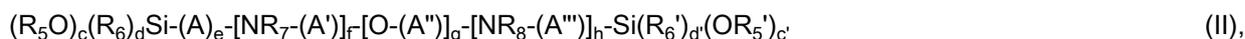
**[0033]** Ganz besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (I) und/oder (II) enthält.

**[0034]** In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass auf dem keratinischen Material oder den menschlichen Haaren ein Mittel (a) angewendet wird, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) der Formel (I) und/oder (II) enthält,



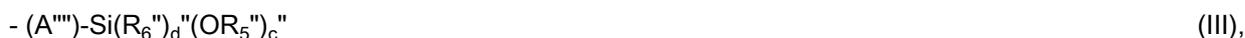
wobei

- 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.

**[0035]** Die Substituenten  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_5', R_5'', R_6, R_6', R_6'', R_7, R_8, L, A, A', A'', A'''$  und  $A''''$  in den Verbindungen der Formel (I) und (II) sind nachstehend beispielhaft erläutert:

Beispiele für eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, n-Pentyl und n-Hexyl. Propyl, Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Beispiele für eine  $C_2$ - $C_6$ -Alkenylgruppe sind Vinyl, Allyl, But-2-enyl, But-3-enyl sowie Isobutenyl, bevorzugte  $C_2$ - $C_6$ -Alkenylreste sind Vinyl und Allyl. Bevorzugte Beispiele für eine Hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkylgruppe sind eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 2-Hydroxypropyl-, eine 3-Hydroxypropyl-, eine 4-Hydroxybutylgruppe, eine 5-Hydroxypentyl- und eine 6-Hydroxyhexylgruppe; eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für eine Amino- $C_1$ - $C_6$ -alkylgruppe sind die Aminomethylgruppe, die 2-Aminoethylgruppe, die 3-Aminopropylgruppe. Die 2-Aminoethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für eine lineare zweiwertige  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylengruppe sind beispielsweise die Methylengruppe ( $-CH_2-$ ), die Ethylengruppe ( $-CH_2-CH_2-$ ), die Propylengruppe ( $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ) und die Butylengruppe ( $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ). Die Propylengruppe ( $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ) ist besonders bevorzugt. Ab einer Kettenlänge von 3 C-Atomen können zweiwertige Alkylengruppen auch verzweigt sein. Beispiele für verzweigte, zweiwertige  $C_3$ - $C_{20}$ -Alkylengruppen sind ( $-CH_2-CH(CH_3)-$ ) und ( $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ ).

**[0036]** In den organischen Siliciumverbindungen der Formel (I)



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

**[0037]** Im Mittelteil der organischen Siliciumverbindung befindet sich die Struktureinheit oder der Linker -L- der für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylengruppe steht.

**[0038]** Bevorzugt steht -L- für eine lineare, zweiwertige  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylengruppe. Weiter bevorzugt steht -L- für eine lineare zweiwertige  $C_1$ - $C_6$ -Alkylengruppe. Besonders bevorzugt steht -L- für eine Methylengruppe ( $-CH_2-$ ), eine Ethylengruppe ( $-CH_2-CH_2-$ ), eine Propylengruppe ( $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ) oder eine Butylengruppe ( $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ). Ganz besonders bevorzugt steht L für eine Propylengruppe ( $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ).

**[0039]** Die organischen Siliciumverbindungen der Formel (I)



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

**[0040]** In der endständigen Struktureinheit  $-Si(OR_3)_a(R_4)_b$  steht der Rest  $R_3$  für ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, und der Rest  $R_4$  steht für eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe. Besonders bevorzugt stehen  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe.

**[0041]** 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.

**[0042]** Färbungen mit den besten Waschechtheiten konnten erhalten werden, wenn das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (I) enthält, in welcher die Reste  $R_3, R_4$  unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen.

**[0043]** 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.

**[0044]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (a) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (I) enthält, wobei

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen und
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

**[0045]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung 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> für ein Wasserstoffatom, eine Ethylgruppe oder eine Methylgruppe steht,
- R<sub>4</sub> für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht,
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

**[0046]** Wenn b für die Zahl 0 steht, kommt der Rest R<sub>4</sub> in den Verbindungen der Formel (I) nicht vor.

**[0047]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren demnach dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (I) enthält,

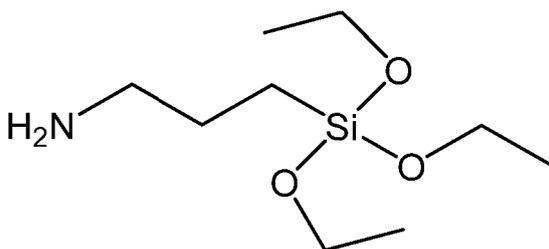


wobei

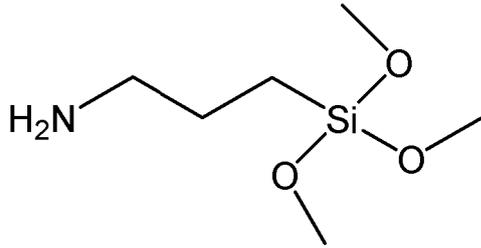
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> beide für ein Wasserstoffatom stehen, und
- L für eine lineare, zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe, bevorzugt für eine Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) oder für eine Ethylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), steht,
- R<sub>3</sub> für ein Wasserstoffatom, eine Ethylgruppe oder eine Methylgruppe steht,
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

**[0048]** Zur Lösung der Aufgabenstellung besonders gut geeignete organische Siliciumverbindungen der Formel (I) sind

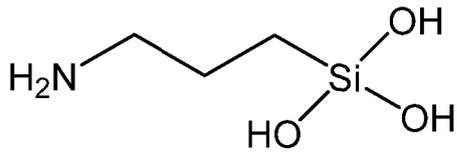
- (3-Aminopropyl)triethoxysilan



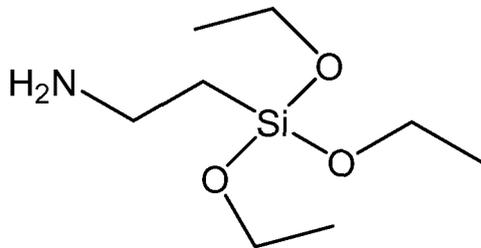
- (3-Aminopropyl)trimethoxysilan



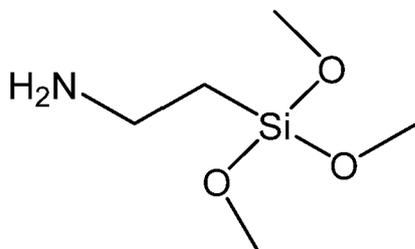
- 1-(3-Aminopropyl)silantriol



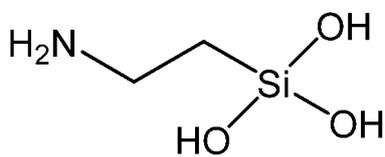
- (2-Aminoethyl)triethoxysilan



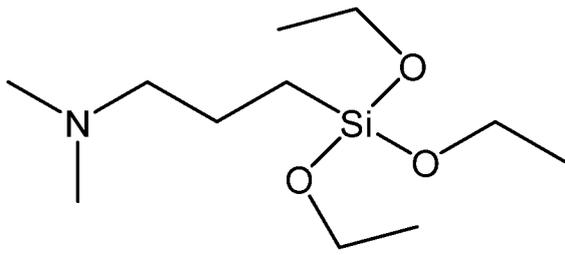
- (2-Aminoethyl)trimethoxysilan



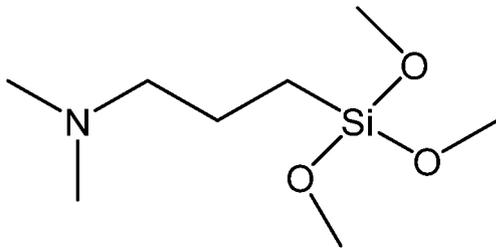
-1-(2-Aminoethyl)silantriol



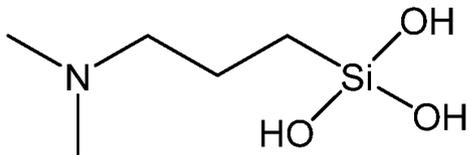
- (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan



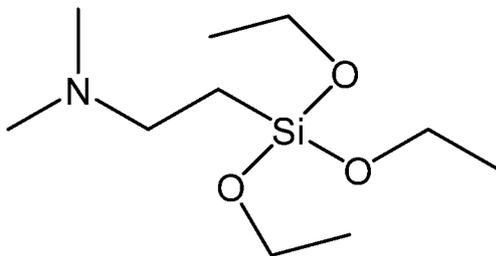
- (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan



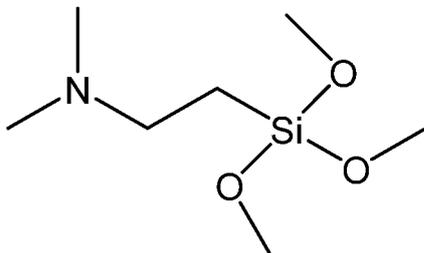
-1-(3-Dimethylaminopropyl)silantriol



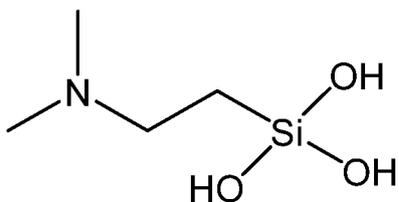
- (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan



- (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan und/oder



-1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol



**[0049]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (I) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus

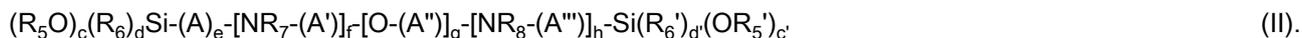
- (3-Aminopropyl)triethoxysilan
- (3-Aminopropyl)trimethoxysilan
- 1-(3-Aminopropyl)silantriol
- (2-Aminoethyl)triethoxysilan
- (2-Aminoethyl)trimethoxysilan
- 1-(2-Aminoethyl)silantriol
- (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan
- (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan
- 1-(3-Dimethylaminopropyl)silantriol
- (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan.
- (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan,
- 1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol

und Mischungen daraus.

**[0050]** Die vorgenannten organische Siliciumverbindung der Formel (I) sind kommerziell erhältlich.

**[0051]** (3-Aminopropyl)trimethoxysilan kann beispielsweise von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden. Auch (3-Aminopropyl)triethoxysilan ist kommerziell bei der Firma Sigma-Aldrich erhältlich.

**[0052]** Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform enthält das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (II)



**[0053]** Die siliciumorganischen Verbindungen der Formel (II) tragen jeweils an ihren beiden Enden die Siliciumhaltigen Gruppierungen  $(R_5O)_c(R_6)_dSi-$  und  $-Si(R_6')_d'(OR_5')_c'$ .

**[0054]** 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  $-[NR_8-(A''')]-$ .

**[0055]** 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.

**[0056]** 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.

**[0057]** 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.

**[0058]** 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.

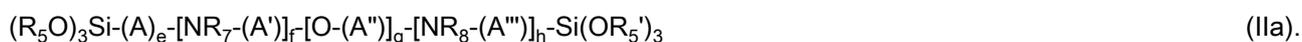
**[0059]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (II) enthält,



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.

**[0060]** 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)



**[0061]** 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.

**[0062]** 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.

**[0063]** Wenn e und f beide für die Zahl 1 stehen und g und h beide für die Zahl 0 stehen, entsprechen die organischen Siliciumverbindung der Formel (IIb)



**[0064]** 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>-).

**[0065]** Wenn der Rest f für die Zahl 1 steht, dann enthält die erfindungsgemäße organische Siliciumverbindung der Formel (II) eine strukturelle Gruppierung  $-[NR_7-(A')]-$ .

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

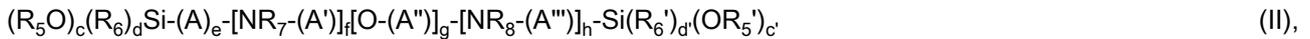
**[0066]** Hierbei stehen die Reste R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine Gruppierung der Formel (III)



**[0067]** 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).

**[0068]** 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  $[\text{NR}_7\text{-(A)}]$ , aber nicht die Gruppierung  $[\text{NR}_8\text{-(A''')}]$ . Steht nun der Rest R7 für eine Gruppierung der Formel (III), so enthält das Mittel (a) eine organische Siliciumverbindung mit 3 reaktiven Silan-Gruppen.

**[0069]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (II) enthält,



wobei

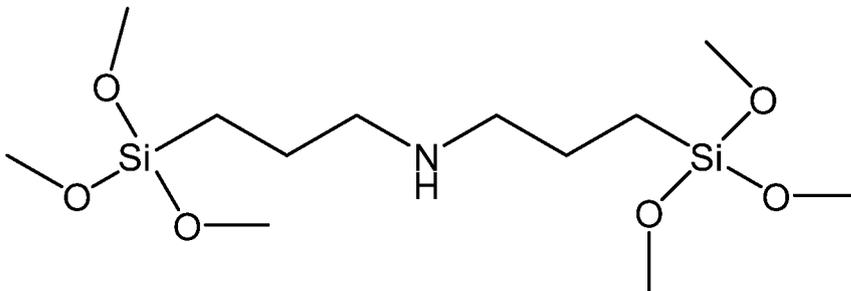
- e und f beide für die Zahl 1 stehen,
- g und h beide für die Zahl 0 stehen,
- A und A' unabhängig voneinander für eine lineare, zweiwertige  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylengruppe stehen, und
- R7 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III) steht.

**[0070]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (II) enthält, wobei

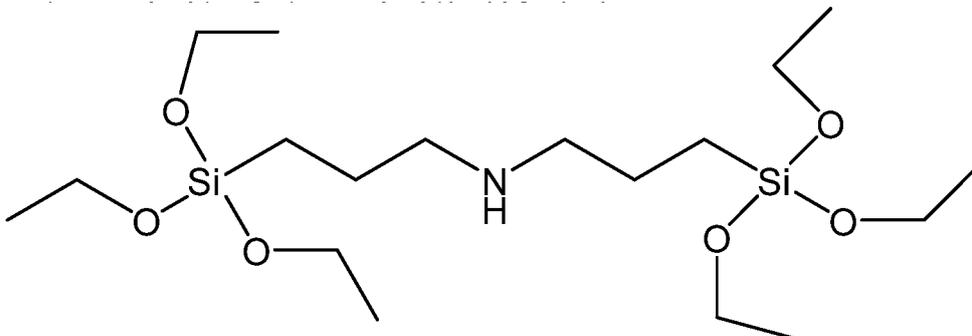
- e und f beide für die Zahl 1 stehen,
- g und h beide für die Zahl 0 stehen,
- A und A' unabhängig voneinander für eine Methylengruppe ( $-\text{CH}_2-$ ), eine Ethylengruppe ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ) oder eine Propylengruppe ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ) stehen, und
- R7 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III) steht.

**[0071]** Zur Lösung der Aufgabenstellung gut geeignete organische Siliciumverbindungen der Formel (II) sind

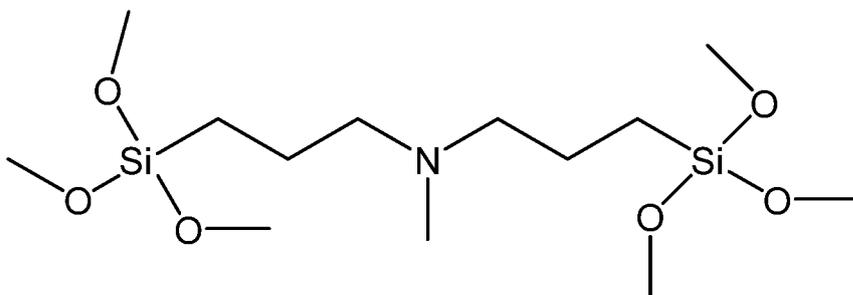
- 3-(Trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



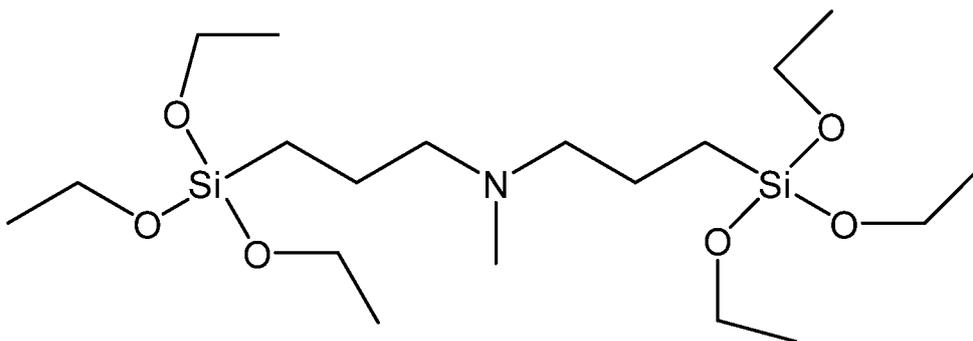
- 3-(Triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



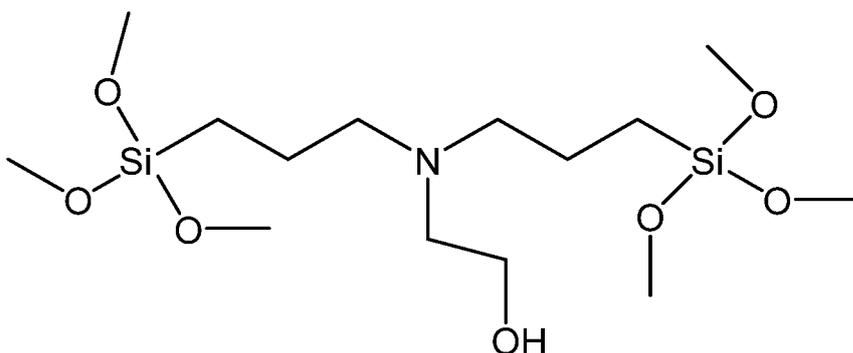
- N-Methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



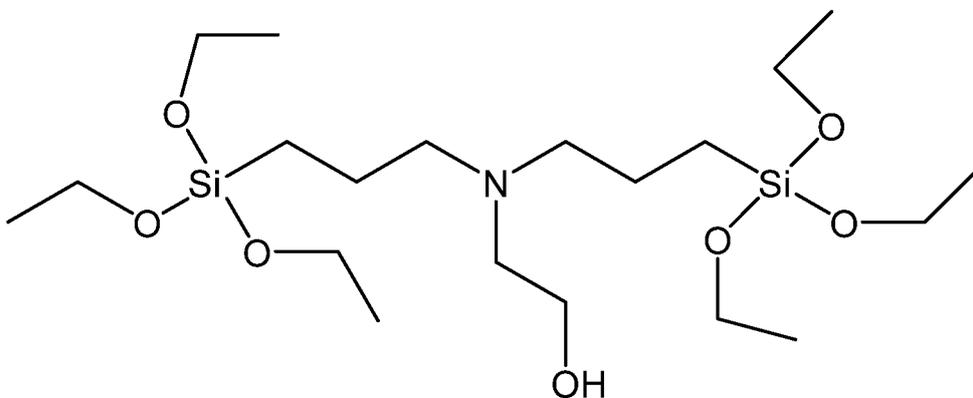
- N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



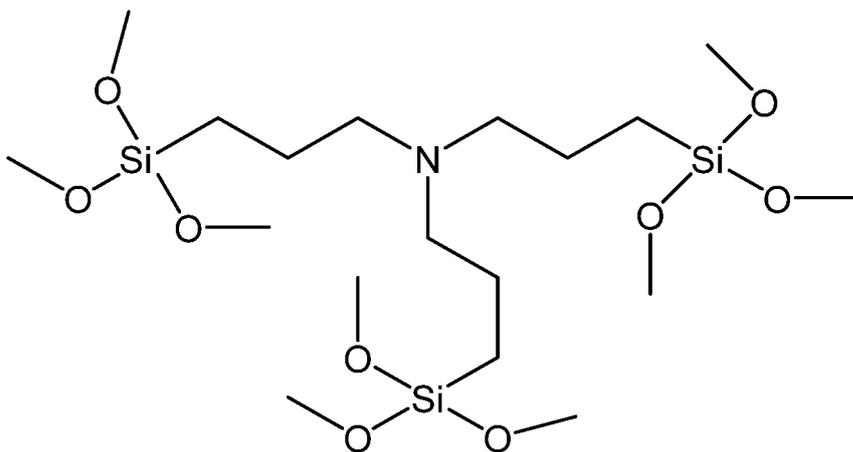
- 2-[Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol



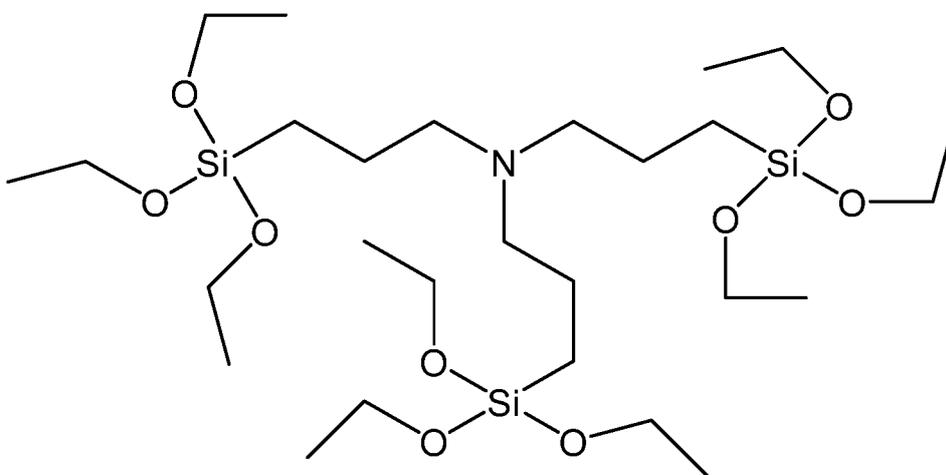
- 2-[Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol



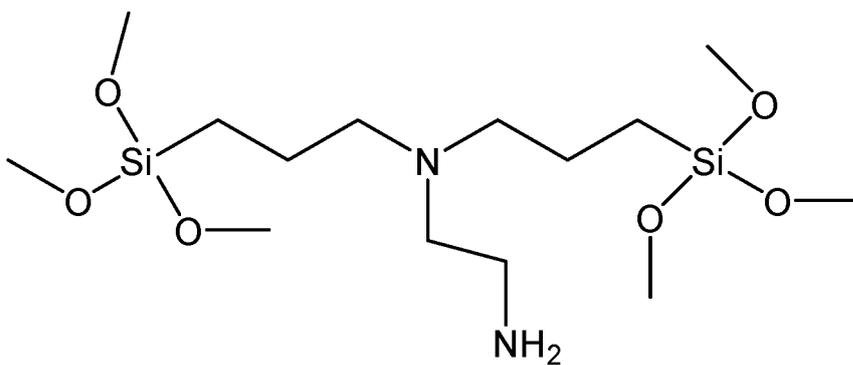
- 3-(Trimethoxysilyl)-N,N-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



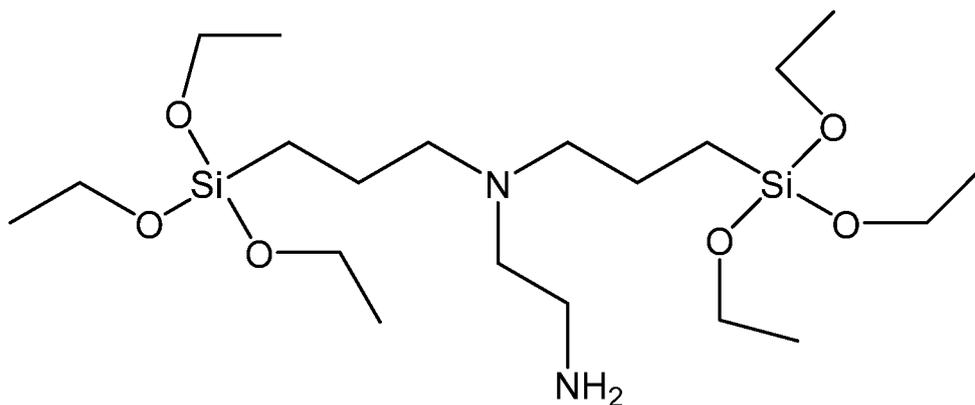
- 3-(Triethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



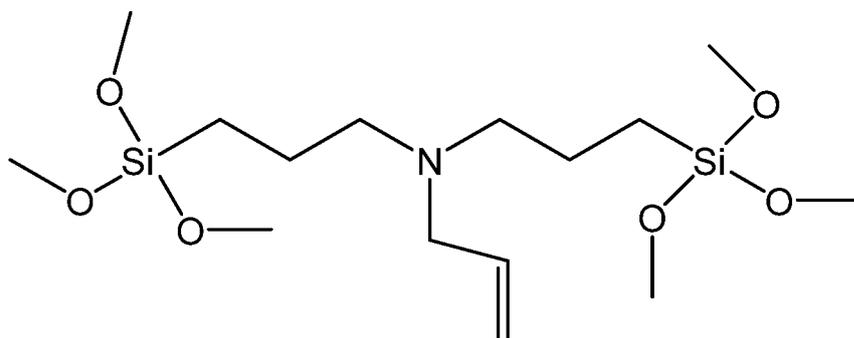
- N1,N1-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamin,



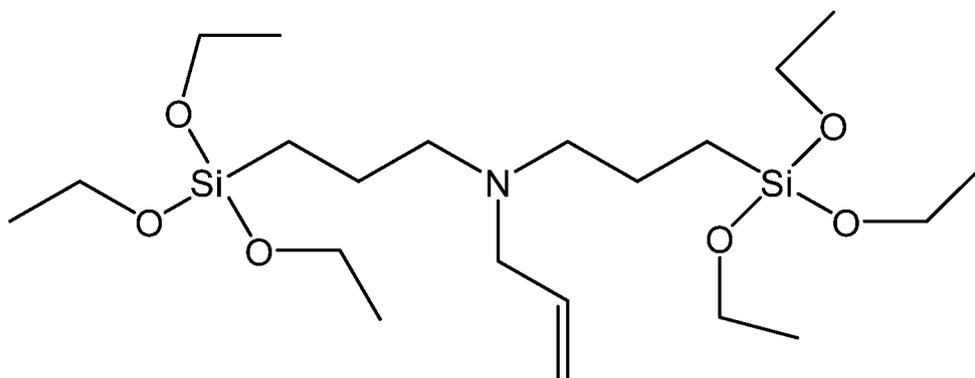
- N1,N1-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamin,



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



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



**[0072]** Die vorgenannten organische Siliciumverbindung der Formel (II) sind kommerziell erhältlich. Bis(trimethoxysilylpropyl)amine mit der CAS-Nummer 82985-35-1 kann beispielsweise von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden.

**[0073]** Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amine mit der CAS-Nummer 13497-18-2 kann zum Beispiel von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden.

**[0074]** 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.

**[0075]** 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.

**[0076]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (a) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine organische Siliciumverbindung 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.

**[0077]** In weiteren 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



**[0078]** Die organische(n) Siliciumverbindung(en) der Formel (IV) kann/können auch als Silane vom Typ der Alkylalkoxysilane oder der Alkylhydroxysilane bezeichnet werden,



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.

**[0079]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine 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.

**[0080]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das 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.

**[0081]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das 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.

**[0082]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das 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<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.

**[0083]** In den organischen Siliciumverbindungen der Formel (IV) steht der Rest R<sub>9</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe. Diese C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe ist gesättigt und kann linear oder verzweigt sein. Bevorzugt steht R<sub>9</sub> für eine lineare C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe. Bevorzugt steht R<sub>9</sub> 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<sub>9</sub> für eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Hexylgruppe oder eine n-Octylgruppe.

**[0084]** In den organischen Siliciumverbindungen der Formel (IV) steht der Rest R<sub>10</sub> für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht R<sub>10</sub> für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe.

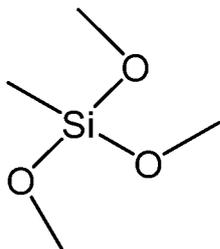
**[0085]** In den organischen Siliciumverbindungen der Form (IV) steht der Rest R<sub>11</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht R<sub>11</sub> für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe.

**[0086]** 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.

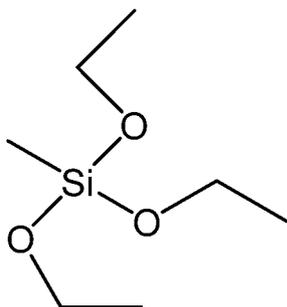
**[0087]** Färbungen mit den besten Waschechtheiten konnten erhalten werden, wenn in dem Verfahren ein Mittel (a) eingesetzt wurde, welches mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (IV) enthält, in welcher der Rest k für die Zahl 3 steht. In diesem Fall steht der Rest m für die Zahl 0.

**[0088]** Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung besonders gut geeignete organische Siliciumverbindungen der Formel (IV) sind

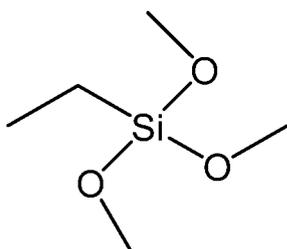
- Methyltrimethoxysilan



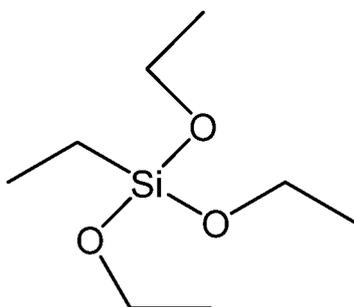
- Methyltriethoxysilan



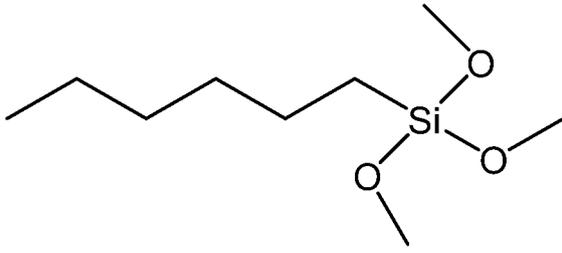
- Ethyltrimethoxysilan



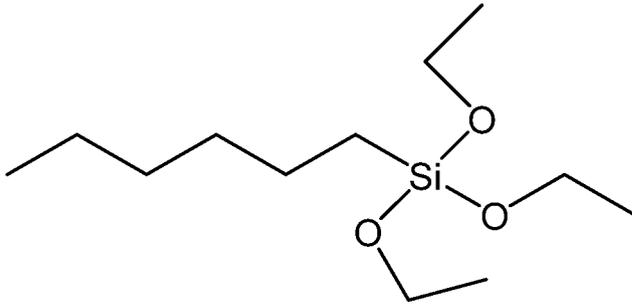
- Ethyltriethoxysilan



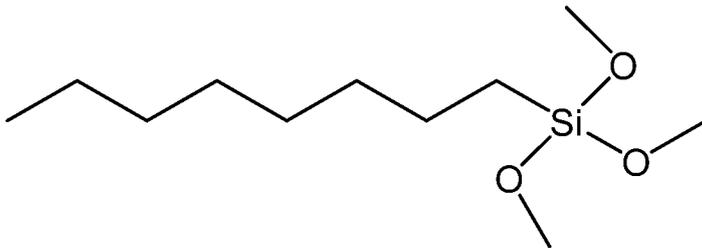
- n-Hexyltrimethoxysilan



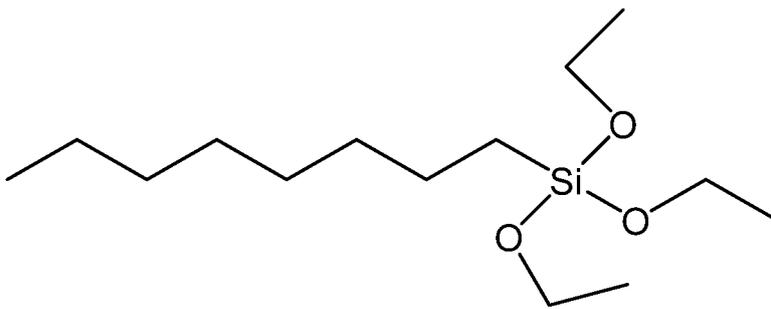
- n-Hexyltriethoxysilan



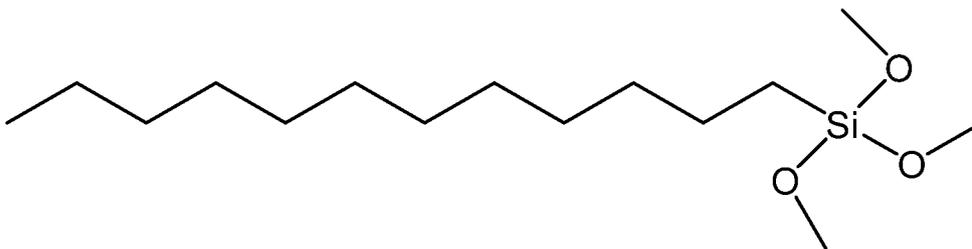
- n-Octyltrimethoxysilan



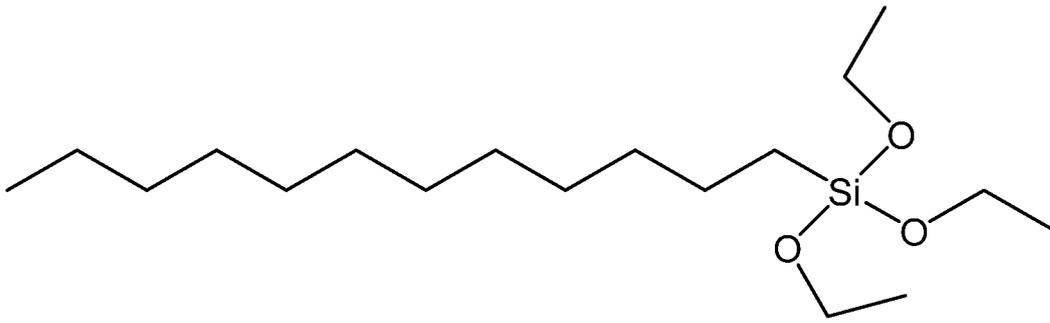
- n-Octyltriethoxysilan



- n-Dodecyltrimethoxysilan und/oder



- n-Dodecyltriethoxysilan.



**[0089]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (IV) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus

- Methyltrimethoxysilan
- Methyltriethoxysilan
- Ethyltrimethoxysilan
- Ethyltriethoxysilan
- Hexyltrimethoxysilan
- Hexyltriethoxysilan
- Octyltrimethoxysilan
- Octyltriethoxysilan
- Dodecyltrimethoxysilan
- Dodecyltriethoxysilan
- Octyldecyltrimethoxysilan und/oder
- Octyldecyltriethoxysilan.

**[0090]** In einer explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das 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 bestehend 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.

**[0091]** 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 in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 5,0 bis 10 Gew.-% enthält.

**[0092]** In diesem Zusammenhang hat es sich als besonders bevorzugt herausgestellt, wenn 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 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-% enthält.

**[0093]** Es hat sich weiterhin als besonders bevorzugt herausgestellt, wenn 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 0,5 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-% enthält.

**[0094]** Bereits der Zusatz geringer Wassermengen führt bei organischen Siliciumverbindungen mit mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe zur Hydrolyse. Die Hydrolyseprodukte und/oder organischen Siliciumver-

bindungen mit mindestens einer Hydroxygruppe können in einer Kondensationsreaktion miteinander reagieren. Aus diesem Grund können sowohl die siliciumorganischen Verbindungen mit mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe als auch deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte in dem Mittel (a) enthalten sein. Bei Verwendung von siliciumorganischen Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe können sowohl die organischen Siliciumverbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe als auch deren Kondensationsprodukte in dem Mittel (a) enthalten sein.

**[0095]** Unter einem Kondensationsprodukt wird ein Produkt verstanden, dass durch Reaktion von mindestens zwei organischen Siliciumverbindungen mit jeweils mindestens einer Hydroxylgruppen oder hydrolysierbaren Gruppen pro Molekül unter Abspaltung von Wasser und/oder unter Abspaltung von einem Alkanol entsteht. Die Kondensationsprodukte können beispielsweise Dimere, aber auch Trimere oder Oligomere sein, wobei die Kondensationsprodukte mit den Monomeren im Gleichgewicht stehen. Abhängig von der eingesetzten oder in der Hydrolyse verbrauchten Wassermenge verschiebt sich das Gleichgewicht von monomerer organischen Siliciumverbindungen zu Kondensationsprodukt.

**[0096]** Ganz besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn in dem Verfahren organischen Siliciumverbindungen der Formel (I) und/oder (II) eingesetzt wurden. Da wie bereits zuvor beschrieben bereits bei Spuren von Feuchtigkeit eine Hydrolyse/Kondensation einsetzt, sind auch die Kondensationsprodukte der organischen Siliciumverbindungen (I) und/oder (II) von dieser Ausführungsform mit umfasst.

**[0097]** Besonders resistente Färbungen konnten bei Anwendung eines alkalisch eingestellten Mittels (a) erhalten werden. Bevorzugt enthält das Mittel (a) Wasser und besitzt einen pH-Wert von 7 bis 11,5, bevorzugt von 7,5 bis 11 und besonders bevorzugt von 8 bis 10,5.

**[0098]** In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) einen pH-Wert von 7 bis 11,5, bevorzugt von 7,5 bis 11 und besonders bevorzugt von 8 bis 10,5 besitzt.

#### Mittel (b)

**[0099]** Das Mittel (b) ist gekennzeichnet durch die Anwesenheit mindestens einer farbgebende Verbindung (b1) und mindestens ein filmbildendes Polymer (b2). Die farbgebende Verbindung (b1) umfasst mindestens ein Pigment auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst.

**[0100]** Die Substratplättchen weisen eine durchschnittliche Dicke von höchstens 50 nm, vorzugsweise weniger als 30 nm, besonders bevorzugt höchstens 25 nm, insbesondere besonders bevorzugt höchstens 20 nm auf. Die durchschnittliche Dicke der Substratplättchen beträgt mindestens 1 nm, vorzugsweise mindestens 2,5 nm, besonders bevorzugt mindestens 5 nm, beispielsweise mindestens 10 nm. Bevorzugte Bereiche für die Dicke der Substratplättchen sind 2,5 bis 50 nm, 5 bis 50 nm, 10 bis 50 nm; 2,5 bis 30 nm, 5 bis 30 nm, 10 bis 30 nm; 2,5 bis 25 nm, 5 bis 25 nm, 10 bis 25 nm, 2,5 bis 20 nm, 5 bis 20 nm und 10 bis 20 nm. Vorzugsweise weist jedes Substratplättchen eine möglichst einheitliche Dicke auf.

**[0101]** Durch die geringe Dicke der Substratplättchen weist das Pigment ein besonders hohes Deckvermögen auf.

**[0102]** Die Substratplättchen sind monolithisch aufgebaut. Monolithisch bedeutet in diesem Zusammenhang aus einer einzigen abgeschlossenen Einheit ohne Brüche, Schichtungen oder Einschlüsse bestehend, wobei jedoch innerhalb der Substratplättchen Gefügewechsel auftreten können. Die Substratplättchen sind vorzugsweise homogen aufgebaut, d.h. dass innerhalb der Plättchen kein Konzentrationsgradient auftritt. Insbesondere sind die Substratplättchen nicht schichtartig aufgebaut und weisen keine darin verteilten Teilchen oder Partikel auf.

**[0103]** Die Größe des Substratplättchens kann auf den jeweiligen Anwendungszweck, insbesondere dem gewünschten Effekt auf dem keratinischen Material, abgestimmt werden. In der Regel haben die Substratplättchen einen mittleren größten Durchmesser von etwa 2 bis 200 µm, insbesondere etwa 5 bis 100 µm.

**[0104]** In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Formfaktor (Aspect Ratio), ausgedrückt durch das Verhältnis der mittleren Größe zur durchschnittlichen Dicke, mindestens 80, vorzugsweise mindestens 200, mehr bevorzugt mindestens 500, besonders bevorzugt mehr als 750, beträgt. Dabei wird als mittlere Größe der unbeschichteten Substratplättchen der d50-Wert der unbeschichteten Substratplättchen verstanden. Der

d50-Wert wurde, soweit nicht anders angegeben, mit einem Gerät des Typs Sympatec Helos mit Quixel-Nassdispersion bestimmt. Dabei wurde zur Probenvorbereitung die zu untersuchende Probe für eine Dauer von 3 Minuten in Isopropanol vordispersiert.

**[0105]** Die Substratplättchen können aus jedem Material, das in Plättchenform gebracht werden kann, aufgebaut sein.

**[0106]** Sie können natürlichen Ursprungs, aber auch synthetisch hergestellt sein. Materialien, aus denen die Substratplättchen aufgebaut sein können, sind beispielsweise Metalle und Metalllegierungen, Metalloxide, vorzugsweise Aluminiumoxid, anorganische Verbindungen und Mineralien wie Glimmer und (Halb)Edelsteine, sowie Kunststoffe. Vorzugsweise sind die Substratplättchen aus Metall(legierung)en aufgebaut.

**[0107]** Als Metall kommt jedes für metallische Glanzpigmente geeignete Metall in Betracht. Derartige Metalle sind unter anderem Eisen und Stahl, sowie alle luft- und wasserbeständigen (Halb)metalle wie beispielsweise Platin, Zink, Chrom, Molybdän und Silicium, sowie deren Legierungen wie Aluminiumbronzes und Messing. Bevorzugte Metalle sind Aluminium, Kupfer, Silber und Gold. Bevorzugte Substratplättchen sind Aluminiumplättchen und Messingplättchen, wobei Substratplättchen aus Aluminium besonders bevorzugt sind.

**[0108]** Vakuum metallisierte Pigmente (vacuum metallized pigments, VMP) können beispielsweise durch das Freisetzen von Metallen, Metalllegierungen oder Metalloxiden von entsprechend beschichteten Folien gewonnen werden. Sie zeichnen sich durch eine besonders geringe Dicke der Substratplättchen im Bereich von 5 bis 50 nm und durch eine besonders glatte Oberfläche mit erhöhter Reflektivität aus. Substratplättchen, welche ein im Vakuum metallisiertes Pigment umfassen, werden im Rahmen dieser Anmeldung auch als VMP-Substratplättchen bezeichnet. VMP-Substratplättchen aus Aluminium können beispielsweise durch Freisetzen von Aluminium von metallisierten Folien gewonnen werden.

**[0109]** Die Substratplättchen aus Metall oder Metalllegierung können passiviert sein, beispielsweise durch Eloxieren (Oxidschicht) oder Chromatieren.

**[0110]** Unbeschichtete VMP-Substratplättchen, insbesondere solche aus Metall oder Metalllegierung, reflektieren das einfallende Licht in hohem Maße und erzeugen einen Hell-Dunkel-Flop, aber keinen Farbeindruck.

**[0111]** Ein Farbeindruck kann beispielsweise aufgrund optischer Interferenzeffekte erzeugt werden. Derartige Pigmente können auf mindestens einfach beschichteten Substratplättchen beruhen. Diese zeigen Interferenzeffekte durch Überlagerung von verschiedenen gebrochenen und reflektierten Lichtstrahlen.

**[0112]** Entsprechend sind bevorzugte Pigmente, beschichtete Pigmente auf Basis eines VMP-Substratplättchens. Das Substratplättchen weist vorzugsweise mindestens eine Beschichtung B aus einem hochbrechenden Metalloxid mit einer Beschichtungsdicke von mindestens 50 nm auf. Zwischen der Beschichtung B und der Oberfläche des Substratplättchens befindet sich vorzugsweise noch eine Beschichtung A. Gegebenenfalls befindet sich auf der Schicht B eine weitere Beschichtung C, die von der darunterliegenden Schicht B verschieden ist.

**[0113]** Als Materialien für die Beschichtungen A, B und C eignen sich alle Substanzen, die filmartig und dauerhaft auf die Substratplättchen aufgebracht werden können und, im Fall der Schichten A und B, die erforderlichen optischen Eigenschaften aufweisen. Allgemein ist eine Beschichtung eines Teils der Oberfläche der Substratplättchen ausreichend, um ein Pigment mit einem glänzenden Effekt zu erhalten. So können beispielsweise lediglich die obere und/oder untere Seite der Substratplättchen beschichtet sein, wobei die Seitenfläche(n) ausgespart sind. Vorzugsweise ist die gesamte Oberfläche der gegebenenfalls passivierten Substratplättchen, einschließlich der Seitenflächen, von Beschichtung B bedeckt. Die Substratplättchen sind also vollständig von Beschichtung B umhüllt. Dies verbessert die optischen Eigenschaften des Pigments und erhöht die mechanische und chemische Belastbarkeit der Pigmente. Das Vorstehende gilt auch für die Schicht A und vorzugsweise auch für die Schicht C, falls vorhanden.

**[0114]** Obwohl jeweils mehrere Beschichtungen A, B und/oder C vorhanden sein können, weisen die beschichteten Substratplättchen vorzugsweise jeweils nur eine Beschichtung A, B und, falls vorhanden, C auf.

**[0115]** Die Beschichtung B ist aus mindestens einem hochbrechenden Metalloxid aufgebaut. Hochbrechende Materialien weisen einen Brechungsindex von mindestens 1,9, bevorzugt mindestens 2,0 und besonders

bevorzugt mindestens 2,4 auf. Vorzugsweise umfasst die Beschichtung B mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 99 Gew.-% an hochbrechenden Metalloxid(en).

**[0116]** Die Beschichtung B weist eine Dicke von mindestens 50 nm auf. Vorzugsweise beträgt die Dicke von Beschichtung B nicht mehr als 400 nm, besonders bevorzugt höchstens 300 nm.

**[0117]** Für Beschichtung B geeignete hochbrechende Metalloxide sind vorzugsweise selektiv lichtabsorbierende (d.h. farbige) Metalloxide, wie beispielsweise Eisen(III)oxid ( $\alpha$ - und  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rot), Cobalt(II)oxid (blau), Chrom(III)oxid (grün), Titan(III)oxid (blau, liegt üblicherweise im Gemisch mit Titanoxynitriden und Titanitriden vor) und Vanadium(V)oxid (orange) sowie deren Gemische. Es eignen sich auch farblose hochbrechende Oxide wie Titandioxid und/oder Zirkonoxid.

**[0118]** Beschichtung B kann einen selektiv absorbierenden Farbstoff enthalten, vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Beschichtung B. Geeignet sind organische und anorganische Farbstoffe, die sich stabil in eine Metalloxidbeschichtung einbauen lassen.

**[0119]** Die Beschichtung A weist vorzugsweise mindestens ein niedrigbrechendes Metalloxid und/oder Metalloxidhydrat auf. Vorzugsweise umfasst Beschichtung A mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 99 Gew.-% niedrigbrechendes Metalloxid(hydrat). Niedrigbrechende Materialien weisen einen Brechungsindex von höchstens 1,8, bevorzugt höchstens 1,6 auf.

**[0120]** Zu den niedrigbrechenden Metalloxiden, die für die Beschichtung A geeignet sind, zählen beispielsweise Silicium(di)oxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Boroxid, Germaniumoxid, Manganoxid, Magnesiumoxid und deren Gemische, wobei Siliciumdioxid bevorzugt ist. Die Beschichtung A weist bevorzugt eine Dicke von 1 bis 100 nm, besonders bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere bevorzugt 5 bis 20 nm, auf.

**[0121]** Vorzugsweise beträgt der Abstand zwischen der Oberfläche der Substratplättchen und der inneren Oberfläche von Beschichtung B höchstens 100 nm, besonders bevorzugt höchstens 50 nm, insbesondere bevorzugt höchstens 20 nm. Dadurch, dass die Dicke von Beschichtung A und somit der Abstand zwischen der Oberfläche der Substratplättchen und Beschichtung B im oben angegebenen Bereich liegt, kann sichergestellt werden, dass die Pigmente ein hohes Deckvermögen aufweisen.

**[0122]** Weist das Pigment auf Basis eines VMP-Substratplättchens nur eine Schicht A auf, ist es bevorzugt, dass das Pigment ein VMP-Substratplättchen aus Aluminium und eine Schicht A aus Siliciumdioxid aufweist. Weist das Pigment auf Basis eines VMP-Substratplättchens eine Schicht A und eine Schicht B auf, ist es bevorzugt, dass das Pigment ein VMP-Substratplättchen aus Aluminium, eine Schicht A aus Siliciumdioxid und eine Schicht B aus Eisenoxid aufweist.

**[0123]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Pigmente eine weitere Beschichtung C aus einem Metalloxid(hydrat), die von der darunterliegenden Beschichtung B verschieden ist, auf. Geeignete Metalloxide sind beispielsweise Silicium(di)oxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Zinkoxid, Zinnoxid, Titandioxid, Zirkonoxid, Eisen(III)oxid und Chrom(III)oxid. Bevorzugt ist Siliciumdioxid.

**[0124]** Die Beschichtung C weist vorzugsweise eine Dicke von 10 bis 500 nm, besonders bevorzugt 50 bis 300 nm auf. Durch das Vorsehen der Beschichtung C, beispielsweise auf Basis von TiO<sub>2</sub>, kann eine bessere Interferenz erzielt werden, wobei ein hohes Deckvermögen gewährleistet bleibt.

**[0125]** Die Schichten A und C dienen insbesondere als Korrosionsschutz als auch der chemischen und physikalischen Stabilisierung. Besonders bevorzugt enthalten die Schichten A und C sind Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, die nach dem Sol-Gel-Verfahren aufgebracht werden. Dieses Verfahren umfasst das Dispergieren der unbeschichteten VMP-Substratplättchen oder der bereits mit Schicht A und/oder Schicht B beschichteten VMP-Substratplättchen in einer Lösung eines Metallalkoxids wie Tetraethylorthosilikat oder Aluminiumtriisopropanolat (üblicherweise in einer Lösung von organischem Lösungsmittel oder einer Mischung von organischem Lösungsmittel und Wasser mit mindestens 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel wie ein C1 bis C4-Alkohol), und Zugabe einer schwachen Base oder Säure zur Hydrolyse des Metallalkoxids, wodurch ein Film des Metalloxids auf der Oberfläche der (beschichteten) Substratplättchen entsteht.

**[0126]** Die Schicht B kann beispielsweise durch hydrolytische Zersetzung einer oder mehrerer organischer Metallverbindungen und/oder durch Fällung eines oder mehrerer gelöster Metallsalze sowie eine ggf. anschließende Nachbehandlung (zum Beispiel Überführen einer gebildeten hydroxidhaltigen Schichten in die Oxidschichten durch Tempern) hergestellt werden.

**[0127]** Obwohl jede der Beschichtungen A, B und/oder C aus einem Gemisch von zwei oder mehreren Metalloxid(hydrat)en aufgebaut sein kann, ist jede der Beschichtungen vorzugsweise aus einem Metalloxid(hydrat) aufgebaut.

**[0128]** Die Pigmente auf Basis von beschichteten VMP-Substratplättchen weisen vorzugsweise eine Dicke von 70 bis 500 nm, besonders bevorzugt 100 bis 400 nm, insbesondere bevorzugt 150 bis 320 nm, beispielsweise 180 bis 290 nm, auf. Aufgrund der geringen Dicke der Substratplättchen weist das Pigment ein besonders hohes Deckvermögen auf. Die geringe Dicke der beschichteten Substratplättchen wird insbesondere dadurch erzielt, dass die Dicke der unbeschichteten Substratplättchen gering ist, aber auch dadurch, dass die Dicken der Beschichtungen A und, falls vorhanden, C auf einen möglichst kleinen Wert eingestellt werden. Die Dicke von Beschichtung B bestimmt den Farbeindruck des Pigments.

**[0129]** Die Haftung und Abriebbeständigkeit von Pigmenten auf Basis von beschichteten VMP-Substratplättchen im keratinischen Material kann deutlich erhöht werden, in dem die äußerste Schicht, je nach Aufbau Schicht A, B oder C, zusätzlich durch organische Verbindung wie Silane, Phosphorsäureester, Titanate, Borate oder Carbonsäuren modifiziert wird. Dabei sind die organischen Verbindungen an die Oberfläche der äußersten, vorzugsweise Metalloxid-haltigen, Schicht A, B oder C gebunden. Die äußerste Schicht bezeichnet die Schicht, die räumlich am weitesten von dem VMP-Substratplättchen entfernt ist. Bei den organischen Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um funktionelle Silanverbindungen, die an die Metalloxid-haltige Schicht A, B oder C binden können.

**[0130]** Hierbei kann es sich entweder um mono- als auch um bifunktionelle Verbindungen handeln. Beispiele für bifunktionelle organische Verbindungen sind Methacryloxypropenyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltriethoxysilan, 2-Acryloxyethyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(propoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(butoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(butoxy)silan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylethyl-dichlorsilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Phenylvinyl-diethoxysilan, oder Phenylallyldichlorsilan. Des Weiteren kann eine Modifizierung mit einem monofunktionellen Silan, insbesondere eines Alkylsilans oder Arylsilans, erfolgen. Dieses weist nur eine funktionelle Gruppe auf, welche kovalent an die Oberfläche des Pigments auf Basis von beschichteten VMP-Substratplättchens (d.h. an die äußerste Metalloxid-haltige Schicht) oder, bei nicht ganz vollständiger Bedeckung, an die Metalloberfläche anbinden kann. Der Kohlenwasserstoffrest des Silans weist vom Pigment weg. Je nach der Art und Beschaffenheit des Kohlenwasserstoffrests des Silans wird ein unterschiedlicher Grad der Hydrophobierung des Pigments erreicht. Beispiele für solche Silane sind Hexadecyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, etc. Besonders bevorzugt sind Pigmente auf Basis von Siliciumdioxid-beschichteten Aluminiumsubstratplättchen mit einem monofunktionellen Silan oberflächenmodifiziert. Besonders bevorzugt sind Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hecadecyltrimethoxysilan sowie Hecadecyltriethoxysilan. Durch die veränderten Oberflächeneigenschaften / Hydrophobierung kann eine Verbesserung bezüglich Haftung, Abriebfestigkeit und Ausrichtung in der Anwendung erzielt werden.

**[0131]** Es hat sich gezeigt, dass Pigmente, auf Basis von VMP-Substratplättchen, mit einer solchen Oberflächenmodifikation auch eine bessere Kompatibilität mit den eingesetzten siliciumorganischen Verbindungen und/oder deren Kondensations- oder Polymerisationsprodukten zeigen.

**[0132]** Besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (b) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (b) - ein oder mehrere Pigmente auf Basis eines VMP-Substratplättchens in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 6 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 4,5 Gew.-% enthält.

**[0133]** Pigmente auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst, sind beispielsweise unter der Bezeichnung Alegrace® Marvelous oder Alegrace® Aurous von der Firma Schlenk Metallic Pigments GmbH erhältlich.

**[0134]** Pigmente auf Basis eines VMP-Substratplättchens weisen eine definierte Partikelgrößen hinsichtlich Dicke und Partikelfläche auf. Dies ermöglicht bei entsprechender Einsatzmenge eine vollständige Abdeckung des keratinischen Materials. Zusätzlich weisen Färbungen mit Pigmenten auf Basis von VMP-Substratplättchen aufgrund ihrer glatten Oberflächenstruktur eine sehr hohe Reib- und Waschechtheit auf.

**[0135]** Zusätzlich zu dem Pigment auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst, kann das Mittel (b) weitere farbgebende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten und/oder direktziehenden Farbstoffen.

**[0136]** 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 feindispersierten 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.

**[0137]** Geeignete Farbpigmente können anorganischen und/oder organischen Ursprungs sein.

**[0138]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine weitere farbgebende Verbindung aus der Gruppe der anorganischen und/oder organischen Pigmente enthält.

**[0139]** Bevorzugte Farbpigmente sind ausgewählt aus synthetischen oder natürlichen anorganischen Pigmenten. Anorganische Farbpigmente natürlichen Ursprungs können beispielsweise aus Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, gebranntem Terra di Siena oder Graphit hergestellt werden. Weiterhin können als anorganische Farbpigmente Schwarzpigmente wie z. B. Eisenoxidschwarz, Buntpigmente wie z. B. Ultramarin oder Eisenoxidrot sowie Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzpigmente eingesetzt werden.

**[0140]** Besonders geeignet sind farbige Metalloxide, -hydroxide und -oxidhydrate, Mischphasenpigmente, schwefelhaltige Silicate, Silicate, Metallsulfide, komplexe Metallcyanide, Metallsulfate, -chromate und/oder-molybdate. Insbesondere bevorzugte Farbpigmente sind schwarzes Eisenoxid (CI 77499), gelbes Eisenoxid (CI 77492), rotes und braunes Eisenoxid (CI 77491), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI 77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510) und/oder Carmine (Cochineal).

**[0141]** Ebenfalls besonders bevorzugte Farbpigmente sind farbige Perlglanzpigmente. Diese basieren üblicherweise auf Mica- und/oder Glimmerbasis und können mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sein. Glimmer gehört zu den Schicht-Silicaten. Die wichtigsten Vertreter dieser Silicate sind Muscovit, Phlogopit, Paragonit, Biotit, Lepidolith und Margarit. Zur Herstellung der Perlglanzpigmente in Verbindung mit Metalloxiden wird der Glimmer, überwiegend Muscovit oder Phlogopit, mit einem Metalloxid beschichtet.

**[0142]** Alternativ zu natürlichem Glimmer kann auch ggfs. mit einem oder mehreren Metalloxide(en) beschichtetes, synthetisches Mica als Perlglanzpigment verwendet werden. Besonders bevorzugte Perlglanzpigmente basieren auf natürlichem oder synthetischem Mica (Glimmer) und sind mit einem oder mehreren der zuvor genannten Metalloxide beschichtet. Die Farbe der jeweiligen Pigmente kann durch Variation der Schichtdicke des oder der Metalloxids(e) variiert werden.

**[0143]** Ebenfalls bevorzugte Pigmente auf Glimmerbasis sind mit Metalloxid beschichtete synthetisch hergestellte Glimmerplättchen, insbesondere basierend auf synthetischem Fluorphlogopit (INCI: Synthetic Fluorphlogopite). Die synthetischen Fluorphlogopitplättchen sind beispielsweise mit Zinnoxid, Eisenoxid(en) und/oder Titandioxid beschichtet. Die Metalloxidschichten können ferner Pigmente wie Eisen(III)-hexacyanidoferrat (II/III) oder Karminrot aufweisen. Solche Glimmerpigmente sind beispielsweise unter der Bezeichnung SYN-CRYSTAL von Eckart erhältlich.

**[0144]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens eine weitere farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxydhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und/oder aus farbigen Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit mindestens einem Metalloxid und/oder einem Metalloxychlorid beschichtet sind.

**[0145]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine weitere farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente enthält, die ausgewählt ist aus Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit einem oder mehreren Metalloxiden aus der Gruppe aus Titandioxid (CI 77891), schwarzem Eisenoxid (CI 77499), gelbem Eisenoxid (CI 77492), rotem und/oder braunem Eisenoxid (CI 77491, CI 77499), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxydhydrat (CI 77289), Chromoxid (CI 77288) und/oder Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510) beschichtet sind.

**[0146]** Weitere geeignete Pigmente basieren auf Metalloxid-beschichteten plättchenförmigen Borosilikaten. Diese sind beispielsweise mit Zinnoxid, Eisenoxid(en), Siliciumdioxid und/oder Titandioxid beschichtet. Solche Borosilikat-basierten Pigmente sind beispielsweise unter der Bezeichnung MIRAGE von Eckart oder Reflecks von BASF SE erhältlich.

**[0147]** Beispiele für besonders geeignete Farbpigmente sind im Handel beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Rona®, Colorona®, Xirona®, Dichrona® und Timiron® von der Firma Merck, Ariabel® und Unipure® von der Firma Sensient, Prestige® von der Firma Eckart Cosmetic Colors, Flamenco®, Cellini®, Cloisonne®, Duochrome®, Gemtone®, Timica®, MultiReflections, Chione von der Firma BASF SE und Sunshine® von der Firma Sunstar erhältlich.

**[0148]** Ganz besonders bevorzugte Farbpigmente mit der Handelsbezeichnung Colorona® sind beispielsweise:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Colorona Gold Plus MP 25, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE (CI 77891), IRON OXIDES (CI 77491)

Colorona Carmine Red, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE, CARMINE

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

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

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

Colorona Bronze Fine, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)

Colorona Fine Gold MP 20, Merck, MICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), CI 77491 (IRON OXIDES)

Colorona Sienna Fine, Merck, CI 77491 (IRON OXIDES), MICA

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

Colorona Precious Gold, Merck, Mica, CI 77891 (Titanium dioxide), Silica, CI 77491 (Iron oxides), Tin oxide

Colorona Sun Gold Sparkle MP 29, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE, IRON OXIDES, MICA, CI 77891, CI 77491 (EU)

Colorona Mica Black, Merck, CI 77499 (Iron oxides), Mica, CI 77891 (Titanium dioxide)

Colorona Bright Gold, Merck, Mica, CI 77891 (Titanium dioxide), CI 77491 (Iron oxides)

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

**[0149]** Weiterhin besonders bevorzugte Farbpigmente mit der Handelsbezeichnung Xirona® sind beispielsweise:

Xirona Golden Sky, Merck, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin Oxide

Xirona Caribbean Blue, Merck, Mica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Silica, Tin Oxide

Xirona Kiwi Rose, Merck, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin Oxide

Xirona Magic Mauve, Merck, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin Oxide.

**[0150]** Zudem sind besonders bevorzugte Farbpigmente mit der Handelsbezeichnung Unipure® beispielsweise:

Unipure Red LC 381 EM, Sensient CI 77491 (Iron Oxides), Silica

Unipure Black LC 989 EM, Sensient, CI 77499 (Iron Oxides), Silica

Unipure Yellow LC 182 EM, Sensient, CI 77492 (Iron Oxides), Silica

**[0151]** Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann das Mittel (b) auch ein oder mehrere weitere farbgebende Verbindungen aus der Gruppe der organischen Pigmente enthalten.

**[0152]** Bei den organischen Pigmenten handelt es sich um entsprechend unlösliche, organische Farbstoffe oder Farblacke, die beispielsweise aus der Gruppe der Nitroso-, Nitro-, Azo-, Xanthen-, Anthrachinon-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Chinacridon-, Perinon-, Perylen-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindido-, Dioxazin-, und/oder Triarylmethan-Verbindungen ausgewählt sein können.

**[0153]** 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.

**[0154]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens eine weitere 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.

**[0155]** 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.

**[0156]** Als Farblack kann beispielsweise der Alizarin-Farblack eingesetzt werden.

**[0157]** Aufgrund ihrer ausgezeichneten Licht- und Temperaturbeständigkeit ist die Verwendung der zuvor genannten Pigmente in dem Mittel (b) des Verfahrens ganz besonders bevorzugt. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die eingesetzten Pigmente eine bestimmte Teilchengröße aufweisen. Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn das mindestens eine Pigment eine mittlere Teilchengröße  $D_{50}$  von 1 bis 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 5 bis 45  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 10 bis 40  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 14 bis 30  $\mu\text{m}$ , aufweist. Die mittlere Teilchengröße  $D_{50}$  kann beispielsweise unter Verwendung von dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt werden.

**[0158]** Neben dem Pigment auf Basis eines VMP-Substratplättchens, kann das Mittel (b) als weitere farbgebende Verbindung(en) (b1) andere Effektpigmente wie beispielsweise Pigmente, auf Basis von lamellaren Substratplättchen und/oder Pigmente auf Basis von lentikularen Substratplättchen enthalten.

**[0159]** Das oder die weiteren Pigmente können in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (b), eingesetzt werden.

**[0160]** Als weitere farbgebende Verbindungen können die in dem Verfahren eingesetzten Mittel (b) auch einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe enthalten. Bei direktziehende 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.

**[0161]** Die direktziehenden Farbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 0,5 g/L und sind daher nicht als Pigmente anzusehen. Bevorzugt besitzen die direktziehenden Farbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 1,0 g/L.

**[0162]** Direktziehende Farbstoffe können in anionische, kationische und nichtionische direktziehende Farbstoffe unterteilt werden.

**[0163]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es als weitere farbgebende Verbindung mindestens einen anionischen, kationischen und/oder nichtionischen direktziehenden Farbstoff enthält.

**[0164]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen anionischen, kationischen und/oder nichtionischen direktziehenden Farbstoff enthält.

**[0165]** 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, und/oder Basic Red 76

**[0166]** 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.

**[0167]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe der anionischen, der kationischen und der nichtionischen direktziehenden Farbstoffe.

**[0168]** Im Zuge der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass insbesondere mit Mitteln (b), die mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthalten, Färbungen mit besonders hoher Farbintensität erzeugt werden können.

**[0169]** In einer explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein in dem Verfahren eingesetztes Mittel (b) daher dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthält.

**[0170]** 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> vor) im Gleichgewicht vor. Mit abnehmendem pH-Wert steigt der Anteil der protonierten Formen. Werden direktziehende Farbstoffe in Form ihrer Salze eingesetzt, so liegen die Carbonsäuregruppen bzw. Sulfonsäuregruppen in deprotonierter Form vor und sind zur Einhaltung der Elektroneutralität mit entsprechenden stöchiometrischen Äquivalente an Kationen neutralisiert. Erfindungsgemäße Säurefarbstoffe können auch in Form ihrer Natriumsalze und/oder ihrer Kaliumsalze eingesetzt werden.

**[0171]** Die Säurefarbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 0,5 g/L und sind daher nicht als Pigmente anzusehen. Bevorzugt besitzen die Säurefarbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 1,0 g/L.

**[0172]** 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.

**[0173]** 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.

**[0174]** Im Rahmen einer Ausführungsform des Verfahrens bevorzugt ist damit der Einsatz eines Mittels (b) welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, der Nitroaminophenole, der Azofarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Triarylmethanfarbstoffe, der Xanthen-Farbstoffe, der Rhodamin-Farbstoffe, der Oxazinfarbstoffen und/oder der Indophenolfarbstoffe, wobei die Farbstoffe aus der vorgenannten Gruppe jeweils mindestens eine Carbonsäuregruppe (-COOH), eine Natriumcarboxylatgruppe (-COONa), eine Kaliumcarboxylatgruppe (-COOK), eine Sulfonsäuregruppe (-SO<sub>3</sub>H) eine Natriumsulfonatgruppe (-SO<sub>3</sub>Na) und/oder eine Kaliumsulfonatgruppe (-SO<sub>3</sub>K) besitzen.

**[0175]** 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 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.

**[0176]** Die Wasserlöslichkeit der direktziehenden Farbstoffe kann beispielsweise auf dem folgenden Weg bestimmt werden. 0,1 g des direktziehenden Farbstoffes werden in ein Becherglas gegeben. Es wird ein Rührfisch hinzugegeben. Dann werden 100 ml Wasser hinzugefügt. Diese Mischung wird auf einem Magnetrührer unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Es wird für 60 Minuten gerührt. Danach wird die wässrige Mischung visuell beurteilt. Sind noch ungelöste Reste vorhanden, wird die Wassermenge - beispielsweise in Schritten von 10 ml - erhöht. Es wird solange Wasser zugegeben, bis sich die eingesetzte Farbstoffmenge komplett gelöst hat. Sofern sich die Farbstoff-Wasser-Mischung aufgrund der hohen Intensität des Farbstoffes nicht visuell beurteilen lässt, wird die Mischung filtriert. Bleibt auf dem Filterpapier ein Anteil an ungelösten Farbstoffen zurück, wird der Löslichkeitsversuch mit einer höheren Wassermenge wiederholt. Lösen sich 0,1 g des anionischen direktziehenden Farbstoffes bei 25 °C in 100 ml Wasser, so liegt die Löslichkeit des Farbstoffes bei 1,0 g/L.

**[0177]** 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).

**[0178]** 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).

**[0179]** Acid Yellow 9 ist das Dinatriumsalz der 8-Hydroxy-5,7-dinitro-2-naphthalenesulfonsäure, seine Wasserlöslichkeit liegt oberhalb von 40 g/L (25 °C).

**[0180]** 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.

**[0181]** Acid Orange 7 ist das Natriumsalz des 4-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)azo]benzensulfonats. Seine Wasserlöslichkeit beträgt mehr als 7 g/L (25 °C).

**[0182]** 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).

**[0183]** 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).

**[0184]** 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).

**[0185]** Ein ganz besonders bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff aus der Gruppe bestehend 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, D&C Brown 1 und Mischungen enthält.

**[0186]** Der oder die direktziehenden Farbstoffe, insbesondere die anionischen direktziehenden Farbstoffe, können je nach erwünschter Farbintensität in verschiedenen Mengen im Mittel (b) eingesetzt werden. Besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (b) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (b) - einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 6 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 4,5 Gew.-% enthält.

**[0187]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (b) - einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe 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.

**[0188]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - einen oder mehrere anionische direktziehende Farbstoffe 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.

**[0189]** Das Mittel (b) ist ferner dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein filmbildendes Polymer (b2) enthält.

**[0190]** 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.

**[0191]** 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 (b2) 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.

**[0192]** 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.

**[0193]** Die filmbildenden Polymere (b2) im Mittel (b) können hydrophil oder hydrophob sein.

**[0194]** Im Rahmen einer ersten Ausführungsform kann es bevorzugt sein, im Mittel (b) mindestens ein hydrophobes, filmbildendes Polymer einzusetzen.

**[0195]** Unter einem hydrophoben Polymer wird ein Polymer verstanden, das eine Löslichkeit in Wasser bei 25 °C (760 mmHg) von weniger als 1 Gew.-% besitzt.

**[0196]** 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.-%.

**[0197]** 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.

**[0198]** 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.

**[0199]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein filmbildendes, hydrophobes Polymer (b2) 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.

**[0200]** 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.

**[0201]** 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.

**[0202]** 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.

**[0203]** 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, le N-Octylacrylamid, N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl(meth)acrylamid.

**[0204]** 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.

**[0205]** 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 C<sub>10</sub>-30 Alkyl PEG-20 Itaconate Copolymer), Carbopol® 1342, 1382, Ultrez 20, Ultrez 21 (Acrylates/C<sub>10</sub>-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer), Synthalen W 2000® (Acrylates/Palmeth-25 Acrylate Copolymer) oder das Rohme und Haas vertriebene Soltex OPT (Acrylates/C<sub>12</sub>-22 Alkyl methacrylate Copolymer).

**[0206]** Als geeignete Polymere auf der Basis von Vinyl-Monomeren können beispielsweise genannt werden die Homo- und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, des Vinylcaprolactams, des Vinyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-)alkyl-Pyrrols, des Vinylloxazols, des Vinylthiazols, des Vinylpyrimidins oder des Vinylimidazols.

**[0207]** Weiterhin ganz besonders gut geeignet sind die Copolymere Octylacrylamid/acrylates/ butylaminoethyl-methacrylate copolymer, wie es beispielsweise unter den Handelsnamen AMPHOMER® oder LOVO-CRYL® 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.

**[0208]** 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.

**[0209]** 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.

**[0210]** Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass dann ganz besonders intensive und waschechte Färbungen erhalten werden konnten, wenn das Mittel (b) mindestens ein filmbildendes Polymer (b2) 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.

**[0211]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens ein filmbildendes Polymer (b2) 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.

**[0212]** Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann es bevorzugt sein, im Mittel (b) mindestens ein hydrophiles, filmbildendes Polymer (b2) einzusetzen.

**[0213]** Unter einem hydrophilen Polymer wird ein Polymer verstanden, dass eine Löslichkeit in Wasser bei 25 °C (760 mmHg) von mehr als 1 Gew.-%, bevorzugt von mehr als 2 Gew.-%, besitzt.

**[0214]** 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.-%.

**[0215]** Als filmbildende, hydrophile Polymere können nichtionische, anionische und kationische Polymere eingesetzt werden.

**[0216]** 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.

- [0217]** Weiterhin ist es ganz besonders bevorzugt, als filmbildendes hydrophiles Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) und/oder ein Vinylpyrrolidon-haltiges Copolymer einzusetzen.
- [0218]** 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.
- [0219]** 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 (b9) erhalten werden konnten, sehr gut.
- [0220]** 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.
- [0221]** 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.
- [0222]** 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.
- [0223]** Der Einsatz von filmbildenden hydrophilen Polymeren (b2) aus der Gruppe der Copolymere des Polyvinylpyrrolidons hat ebenfalls zu besonders guten und waschechten Farbergebnissen geführt.
- [0224]** Als besonders gut geeignete filmbildende, hydrophile Polymere können in diesem Zusammenhang Vinylpyrrolidon-Vinylester-Copolymere genannt werden, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.
- [0225]** 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.
- [0226]** Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere werden unter der Bezeichnung Luviskol® VA von der BASF SE vertrieben. Ein VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer wird beispielsweise unter dem Handelsnamen Aquaflex® SF-40 von Ashland Inc. vertrieben. Ein VP/DMAPA Acrylates Copolymer wird beispielsweise unter der Bezeichnung Styleze CC-10 von Ashland vertrieben und ist ein höchst bevorzugtes Vinylpyrrolidon-haltiges Copolymer.
- [0227]** 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.
- [0228]** In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein filmbildendes, hydrophiles Polymer (b2) 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.
- [0229]** Ein weiteres geeignetes Copolymer des Vinylpyrrolidons ist das unter der INCI Bezeichnung Maltodextrin/VP Copolymer bekannte Polymer.
- [0230]** Weiterhin konnte intensiv gefärbtes keratinisches Material, insbesondere Haare, mit sehr guten Waschechtheiten erhalten werden, wenn als filmbildendes, hydrophiles Polymer ein nichtionisches, filmbildendes, hydrophiles Polymer eingesetzt wurde.

**[0231]** Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann das Mittel (b) mindestens ein nichtionisches, filmbildendes, hydrophiles Polymer (b2) enthalten.

**[0232]** Unter einem nichtionischen Polymer wird erfindungsgemäß ein Polymer verstanden, das in einem praktischen 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.

**[0233]** 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.

**[0234]** 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.

**[0235]** 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.

**[0236]** 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.

**[0237]** Ein kationisches Polymer ist das Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid und 3-(Methacryloylamino)propyl-lauryldimethylammoniumchlorid (INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-69), welches beispielsweise unter dem Handelsnamen AquaStyle® 300 (28-32 Gew.-% Aktivsubstanz in Ethanol-Wasser-Gemisch, Molekulargewicht 350000) von der Firma ISP vertrieben wird.

**[0238]** 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.

**[0239]** 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.

**[0240]** 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 Polyquaterni-

um-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.

**[0241]** 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.

**[0242]** Beispiele für geeignete filmbildende, hydrophile Polymere aus der Gruppe der natürlichen Gums sind Xanthan Gum, Gellan Gum, Carob Gum.

**[0243]** Beispiele für geeignete filmbildende, hydrophile Polymere aus der Gruppe der Polysaccharide sind Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Ethylcellulose und Carboxymethyl-Cellulose.

**[0244]** 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.

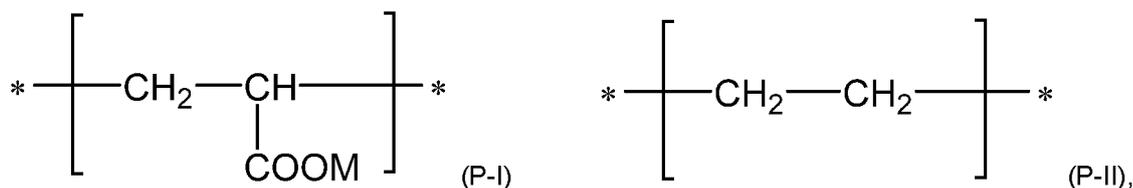
**[0245]** Bevorzugte Polymere der Poly(meth)arylamido-C1-C4-alkyl-sulfonsäuren sind vernetzt und zu mindestens 90 % neutralisiert. Diese Polymere können vernetzt oder auch unvernetzt sein.

**[0246]** 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.

**[0247]** 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.

**[0248]** In einer weiteren explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens ein anionisches, filmbildendes, Polymer (b2) enthält.

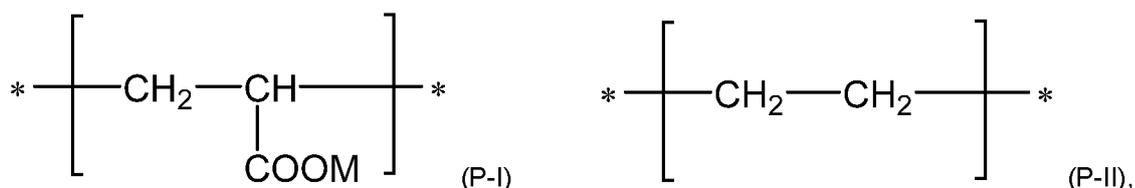
**[0249]** In diesem Zusammenhang konnten die besten Ergebnisse erhalten werden, wenn das Mittel (b) mindestens ein filmbildendes Polymer (b2) enthält, das mindestens eine Struktureinheit der Formel (P-I) und mindestens eine Struktureinheit der Formel (P-II) umfasst



wobei

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

**[0250]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens ein filmbildendes Polymer (b2) 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.

**[0251]** 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.

**[0252]** 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.

**[0253]** Das oder die filmbildenden Polymere (b2) 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 (b2) 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.

**[0254]** 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 (b2) 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.

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

**[0255]** Die zuvor beschriebenen Mittel (a) und (b) können ferner auch noch ein oder mehrere optionale Inhaltsstoffe enthalten.

**[0256]** Die Mittel können zusätzlich ein oder mehrere Tenside enthalten. Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen verstanden. Man unterscheidet anionische Tenside bestehend aus einem hydrophoben Rest und einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe, amphotere Tenside, welche sowohl eine negative als auch eine kompensierende positive Ladung tragen, kationische Tenside, welche neben einem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe aufweisen, und nichtionische Tenside, welche keine Ladungen sondern starke Dipolmomente aufweisen und in wässriger Lösung stark hydratisiert sind.

**[0257]** Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO<sup>(-)</sup> - oder -SO<sub>3</sub><sup>(-)</sup> - 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-propyldimethylammoniumglycinat, 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.

**[0258]** Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_8 - C_{24}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>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.

**[0259]** Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $C_{12} - C_{18}$ -Acylsarcosin.

**[0260]** 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.

**[0261]** Weiterhin können die Mittel zusätzlich auch mindestens ein kationisches Tensid enthalten. Unter kationischen Tensiden werden Tenside, also grenzflächenaktive Verbindungen, mit jeweils einer oder mehreren positiven Ladungen verstanden. Kationische Tenside enthalten ausschließlich positive Ladungen. Üblicherweise sind diese Tenside aus einem hydrophoben Teil und einer hydrophilen Kopfgruppe aufgebaut, wobei der hydrophobe Teil in der Regel aus einem Kohlenwasserstoff-Gerüst (z.B. bestehend aus einer oder zwei linearen oder verzweigten Alkylketten) besteht, und die positive(n) Ladung(en) in der hydrophilen Kopfgruppe lokalisiert sind. Beispiele für kationische Tenside sind

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

**[0262]** Weiterhin kann die kationische Ladung auch in Form einer Onium-Struktur Bestandteil eines heterozyklischen Ringes (z.B. eines Imidazoliumringes oder einer Pyridiniumringes) sein. Neben der funktionellen Einheit, welche die kationische Ladung trägt, kann das kationische Tensid auch weitere ungeladene funktionelle Gruppen beinhalten, wie dies beispielsweise bei Esterquats der Fall ist. Die kationischen Tenside werden in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels - eingesetzt.

**[0263]** Weiterhin können die Mittel auch mindestens ein anionisches Tensid enthalten. Als anionische Tenside werden oberflächenaktive Mittel mit ausschließlich anionischen Ladungen (neutralisiert durch ein entsprechendes Gegenkation) bezeichnet. Beispiele für anionische Tenside sind Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 16 Glykoethergruppen im Molekül.

**[0264]** 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.

**[0265]** Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes können die Mittel (a) und/oder (b) auch mindestens ein Alkalisierungsmittel und/oder Acidifizierungsmittel enthalten. Bei den pH-Werten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um pH-Werte, die bei einer Temperatur von 22°C gemessen wurden.

**[0266]** Als Alkalisierungsmittel können die Mittel (a) und (b) beispielsweise Ammoniak, Alkanolamine und/oder basische Aminosäuren enthalten.

**[0267]** Die in den Mitteln einsetzbaren Alkanolamine werden bevorzugt ausgewählt aus primären Aminen mit einem  $C_2 - C_6$ -Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Bevorzugte Alkanolamine werden aus der Gruppe ausgewählt, die gebildet wird aus 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-

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

**[0268]** Besonders bevorzugte Alkanolamine werden ausgewählt aus 2-Aminoethan-1-ol und/oder 2-Amino-2-methylpropan-1-ol. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist daher dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel (a) und/oder (b) als Alkalisierungsmittel ein Alkanolamin ausgewählt aus 2-Aminoethan-1-ol und/oder 2-Amino-2-methylpropan-1-ol enthält.

**[0269]** 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.

**[0270]** Unter basischen Aminosäuren sind erfindungsgemäß solche Aminosäuren zu verstehen, welche einen isoelektrischen Punkt pI von größer 7 besitzen.

**[0271]** 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.

**[0272]** Die basischen Aminosäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, besonders bevorzugt aus Arginin und Lysin. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkalisierungsmittel um eine basische Aminosäure aus der Gruppe Arginin, Lysin, Ornithin und/oder Histidin handelt.

**[0273]** Darüber hinaus können die Mittel (a) und/oder (b) weitere Alkalisierungsmittel, insbesondere anorganische Alkalisierungsmittel enthalten. Einsetzbare, anorganische Alkalisierungsmittel sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Natriummetasilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

**[0274]** Ganz besonders bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Ammoniak, 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, Arginin, Lysin, Ornithin, Histidin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Natriummetasilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

**[0275]** Dem Fachmann geläufige Acidifizierungsmittel sind beispielsweise organische Säuren, wie beispielsweise Citronensäure, Essigsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure oder Weinsäure, sowie verdünnte Mineral säuren, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

**[0276]** Das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) können ferner ein Mattierungsmittel enthalten. Geeignete Mattierungsmittel umfassen beispielsweise (modifizierte) Stärken, Wachse, Talkum und/oder (modifizierte) Kieselsäuren. Die Menge an Mattierungsmittel liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Mittel (a) oder Mittel (b). Bevorzugt enthält Mittel (b) ein Mattierungsmittel.

**[0277]** Die Mittel (a) und/oder (b) 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; Polymere; Strukturanten wie Glucose oder Natriumchlorid, haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Lecithin und Kepheline; Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine; faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose; Farbstoffe zum Anfärben des Mittels; Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol; Aminosäuren und Oligopeptide; Proteinhydrolysate auf tierischer und/oder pflanzlicher Basis, sowie in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder gegebenenfalls anionisch oder kationisch modifizierten Derivate; pflanzliche Öle; Lichtschutzmittel und UV-Blocker; Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothen säure, Pantolacton, Allantoin, Pyrrolidinoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol; Polyphe-

nole, 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, Propylenglykolmonoethyl-ether, 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.

**[0278]** 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 Mitteln (a) und/oder (b) 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

**[0279]** Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Mittel (a) und (b) auf die keratinischen Materialien, insbesondere auf die menschlichen Haare, appliziert. Damit sind die Mittel (a) und (b) die anwendungsbereiten Mittel. Die Mittel (a) und (b) sind voneinander verschieden.

**[0280]** Die Mittel (a) und (b) können prinzipiell gleichzeitig oder sukzessive angewendet werden, wobei die sukzessive Anwendung bevorzugt ist.

**[0281]** Die besten Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (a) als Vorbehandlungsmittel auf die keratinischen Materialien gegeben wurde und danach das Mittel (b) als Färbemittel angewendet wurde.

**[0282]** Ganz besonders bevorzugt ist daher ein Verfahren 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) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, und
- in einem zweiten Schritt Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
  - (b1) mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst, und
  - (b2) mindestens ein filmbildendes Polymer.

**[0283]** Um dem gefärbten keratinischen Material über einen längeren Zeitraum eine hohe Auswaschresistenz zu verleihen, werden die Mittel (a) und (b) zudem besonders bevorzugt innerhalb ein und desselben Färbeverfahrens angewendet, was bedeutet, dass zwischen der Anwendung der Mittel (a) und (b) ein Zeitraum von maximal einigen Stunden liegt.

**[0284]** Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, das zunächst das Mittel (a) angewendet wird und danach das Mittel (b) angewendet wird, wobei der Zeitraum zwischen der Anwendung der Mittel (a) und (b) bei maximal 24 Stunden, bevorzugt bei maximal 12 Stunden und besonders bevorzugt bei maximal 6 Stunden liegt.

**[0285]** Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die keratinischen Materialien, insbesondere die menschlichen Haare, zunächst mit Mittel (a) behandelt. Im Anschluss daran wird das eigentliche Färbemittel (b) - welches die farbgebenden Verbindungen enthält - auf die keratinischen Materialien gegeben.

**[0286]** Bevorzugt enthält das Mittel (a) selbst keine Farbstoffe bzw. keine farbgebenden Verbindungen. Kennzeichnend für das Vorbehandlungsmittel (a) ist sein Gehalt an mindestens einer reaktiven organische Siliciumverbindung. Die reaktive(n) organischen Siliciumverbindung(en) (a) funktionalisieren die Haaroberfläche, sobald sie mit dieser in Kontakt kommen. Auf diesem Wege wird ein erster, noch ungefärbter Film ausgebildet. Im zweiten Schritt des Verfahrens wird nun ein Färbemittel (b) auf die Haare aufgetragen. Während der Anwendung des Färbemittels (b) gehen die farbgebenden Verbindungen eine Wechselwirkung mit dem von

den siliciumorganischen Verbindungen gebildeten Film ein und werden auf diese Weise an die keratinischen Materialien gebunden.

**[0287]** 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, und
- (6) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser.

**[0288]** Unter dem Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser in den Schritten (3) und (6) des Verfahrens wird erfindungsgemäß verstanden, dass für den Ausspülvorgang nur Wasser verwendet wird, ohne dass noch weitere, von den Mitteln (a) und (b) verschiedene Mittel zur Anwendung kämen.

**[0289]** In einem Schritt (1) wird zunächst das Mittel (a) auf die keratinischen Materialien, insbesondere die menschlichen Haare, appliziert.

**[0290]** 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 die keratinischen Materialien, insbesondere auf menschliche Haare, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

**[0291]** Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens kann das Mittel (a) nun von den keratinischen Materialien ausgespült werden, bevor das Mittel (b) im nachfolgenden Schritt auf die Haare appliziert wird.

**[0292]** 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.

**[0293]** 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.

**[0294]** 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 keratinischen Materialien, insbesondere auf menschlichen Haaren, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

**[0295]** In Schritt (6) wird nun das Mittel (b) (sowie ggf. noch vorhandenes Mittel (a)) mit Wasser aus dem keratinischen Material ausgespült.

#### Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts)

**[0296]** Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Mittel (a) und (b) auf den keratinischen Materialien angewendet, d.h. bei den zwei Mitteln (a) und (b) handelt es sich jeweils um die anwendungsbe-reiten Mittel.

**[0297]** Zur Erhöhung des Anwenderkomforts werden dem Anwender bevorzugt alle benötigten Mittel in Form einer Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zur Verfügung gestellt.

**[0298]** 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) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, und
- einen zweiten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:
  - (b1) mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst, und
  - (b2) mindestens ein filmbildendes Polymer.

**[0299]** Die im Mittel (a) des Kits enthaltenen organische Siliciumverbindungen entsprechen den organischen Siliciumverbindungen, die auch im Mittel (a) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt wurden.

**[0300]** Die im Mittel (b) des Kits enthaltenen farbgebenden Verbindungen aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe entsprechen den farbgebenden Verbindungen aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe, die auch im Mittel (b) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt wurden.

**[0301]** Das Mittel (a) enthält mit der oder den organischen Siliciumverbindungen eine Klasse von reaktiven Verbindungen, die wie zuvor beschriebenen in Anwesenheit von Wasser eine Hydrolyse und/oder Oligomerisierung und/oder Polymerisierung eingehen können. Infolge ihrer hohen Reaktivität bilden diese organischen Siliciumverbindungen auf dem keratinischen Material einen Film aus.

**[0302]** Zur Vermeidung einer vorzeitigen Hydrolyse, Oligomerisierung und/oder Polymerisierung kann es bevorzugt sein, dass anwendungsbereite Mittel (a) erst kurz vor der Anwendung herzustellen.

**[0303]** 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 (a1), wobei das Mittel (a1) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält,
- einen zweiten Container mit einem Mittel (a2), wobei das Mittel (a2) Wasser enthält,
- einen dritten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:
  - (b1) mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst, und
  - (b2) mindestens ein filmbildendes Polymer.

**[0304]** Um eine möglichst lagerstabile Formulierung bereitstellen zu können, wird das Mittel (a1) selbst bevorzugt wasserarm oder wasserfrei konfektioniert.

**[0305]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a1) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a1) - einen Wassergehalt von weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt von weniger als 5 Gew.-%, weiter bevorzugt von weniger als 1 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von weniger als 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,01 Gew.-% besitzt.

**[0306]** Das Mittel (a2) enthält Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a2) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a2) - einen Wassergehalt von 15 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 35 bis 100 Gew.-%, weiter bevorzugt von 55 bis 100 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 65 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 75 bis 100 Gew.-% besitzt.

**[0307]** Innerhalb dieser Ausführungsform wird das anwendungsbereite Mittel (a) nun durch Vermischen der Mittel (a1) und (a2) hergestellt.

**[0308]** Beispielsweise kann der Anwender das Mittel (a1), welches die organische Siliciumverbindung(en) enthält, zunächst mit dem wasserhaltigen Mittel (a2) verrühren oder verschütteln. Diese Mischung aus (a1) und (a2) 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.

**[0309]** Betreffend die weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Mehrkomponenten-Verpackungseinheit gilt mutatis mutandis das zum Verfahren Gesagte.

#### Beispiele

#### Formulierungen

**[0310]** Es wurden die folgenden Formulierungen hergestellt (sofern nichts anderes angegeben ist, sind alle Angaben in Gew.-%)

Vorbehandlungsmittel, Mittel (a)	
(3-Aminopropyl)triethoxysilan	2,0
Methyltrimethoxysilan	7,0
Ammoniak/Citronensäure	ad pH 9,5
Wasser	ad 100

**[0311]** Die Silane wurden mit einem Teil des Wassers vermischt, diese Mischung wurde für 30 Minuten stehen gelassen. Dann wurde der pH-Wert durch Zugabe von Citronensäure/Ammoniak auf den gewünschten Wert eingestellt. Anschließend wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Färbemittel, Mittel (b)	
Alegrace® Marvelous 01-03	1,0
PVP K 30 (Ashland, ISP, Polyvinylpyrrolidone)	4,5
Dermacryl 79 (Akzo Nobel, Acrylates/Octylacrylamide Copolymer, CAS-Nr. 129702-02-9)	4,5
Ammoniak (25 %ige wässrige Lösung)	ad pH 10
Wasser	ad 100

#### Anwendung

**[0312]** Jeweils eine Haarsträhne (Kerling, Euronaturhaar weiß) wurde in das Mittel (a) getaucht und für 1 Minuten darin belassen. Danach wurde überflüssiges Mittel (a) von jeder Haarsträhne gestreift. Jede Haarsträhne wurde mit Wasser kurz ausgewaschen. Überschüssiges Wasser wurde von jeder Haarsträhne gestreift.

**[0313]** Im Anschluss daran wurden die Haarsträhnen jeweils in das Mittel (b) getaucht und für 1 Minute darin belassen. Danach wurde überflüssiges Mittel (b) von jeder Haarsträhne gestreift. Jede Haarsträhne wurde mit Wasser kurz ausgewaschen. Überschüssiges Wasser wurde von jeder Haarsträhne gestreift.

**[0314]** Im Anschluss daran wurden die Strähnen visuell bewertet. Es wurde eine weißlich-metallische Färbung der Haare mit hoher Intensität und Echtheit erhalten.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

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

**Zitierte Patentliteratur**

- EP 2168633 B1 [0007]

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:

- Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, und
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:  
(b1) mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst, und  
(b2) mindestens ein filmbildendes Polymer.

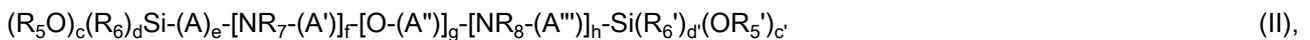
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt ist, wobei die organische Siliciumverbindung bevorzugt eine oder mehrere basische chemische Funktionen und eine oder mehrere Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung 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,
- $R_3$  für ein Wasserstoffatom oder für eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe steht,
- $R_4$  für eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe steht,
- a, für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
- b für die ganze Zahl  $3 - a$  steht, und wobei in der organischen Siliciumverbindung der Formel (II)



- $R_5, R_5', R_5''$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe stehen,
- $R_6, R_6'$  und  $R_6''$  unabhängig voneinander für eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe stehen,
- A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige  $C_1-C_{20}$ -Alkylengruppe stehen,
- $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe, eine Hydroxy- $C_1-C_6$ -alkylgruppe, eine  $C_2-C_6$ -Alkenylgruppe, eine Amino- $C_1-C_6$ -alkylgruppe oder eine Gruppierung der Formel (III) stehen



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

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



wobei

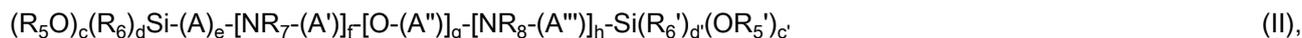
- $R_1, R_2$  beide für ein Wasserstoffatom stehen, und

- 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> für ein Wasserstoffatom, eine Ethylgruppe oder eine Methylgruppe steht,
- R<sub>4</sub> für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht,
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (I) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend 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,
- 1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol und
- Mischungen daraus.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **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 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.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass es (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung 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,
- N,N-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-2-Propen-1-amin und
- Mischungen daraus.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine 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.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (IV) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- Methyltrimethoxysilan
- Methyltriethoxysilan
- Ethyltrimethoxysilan
- Ethyltriethoxysilan
- Hexyltrimethoxysilan
- Hexyltriethoxysilan
- Octyltrimethoxysilan
- Octyltriethoxysilan
- Dodecyltrimethoxysilan,
- Dodecyltriethoxysilan,
- Octyldecyltrimethoxysilan,
- Octyldecyltriethoxysilan und
- Mischungen daraus.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substratplättchen ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Metalllegierungen und Metalloxiden enthält.

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

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substratplättchen eine Beschichtung A aus mindestens einem niedrigbrechenden Metalloxid und/oder Metalloxidhydrat, das einen Brechungsindex von höchstens 1,8 besitzt, aufweist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substratplättchen eine Beschichtung B aus mindestens einem hochbrechenden Metalloxid, das einen Brechungsindex von mindestens 1,9 besitzt, aufweist.

14. Verfahren nach 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substratplättchen eine weitere Beschichtung C aus mindestens einem Metalloxid und/oder Metalloxidhydrat, die von der darunterliegenden Beschichtung B verschieden ist, aufweist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche einer der Schichten A, B oder C mit einer funktionellen Silanverbindung modifiziert ist.

16. 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) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, und
- einen zweiten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:  
(b1) mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst, und
- (b2) mindestens ein filmbildendes Polymer.

Es folgen keine Zeichnungen