

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

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



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/012806 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/04 (2006.01) *A61Q 5/06* (2006.01)
A61K 8/86 (2006.01) *A61K 8/02* (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/064184

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2020 208 952.3
17. Juli 2020 (17.07.2020) DE

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

(72) Erfinder: **WESER, Gabriele**; Harbermusstraße 2, 41472 Neuss (DE). **KOLONKO, Claudia**; Adam-Stegerwald-Str. 31, 42857 Remscheid (DE). **SCHUMACHER, Ulrike**; Ostwaldstr. 9, 40589 Düsseldorf (DE). **HODES, Jing**; Auf dem Kämpchen 27, 58093 Hagen (DE). **KRIENER, Caroline**; Grüner Weg 27, 40229 Düsseldorf (DE). **BENDER, Irmgard**; Osteroder Str. 2, 40595 Düsseldorf (DE). **JAISER, Phillip**; Von-Holstein-Strasse 18, 40764 Langenfeld (DE). **NOWOTTNY, Marc**; An der Holter Heide 66, 41069 Mönchengladbach (DE). **SCHOEPGENS, Juergen**; Schulstr. 46, 41366 Schwalmtal (DE). **MATHIASZYK, Carsten**; Kevelohbusch 1A, 45277 Essen (DE). **LECHNER, Torsten**; Stefenshovener Str. 25, 40764 Langenfeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2022/012806 A1

(54) Title: PIGMENT SUSPENSION AND COSMETIC AGENT PREPARED USING THE PIGMENT SUSPENSION

(54) Bezeichnung: PIGMENTSUSPENSION UND KOSMETISCHES MITTEL, HERGESTELLT UNTER EINSATZ DER PIGMENTSUSPENSION

(57) Abstract: The invention relates to a pigment suspension comprising a) at least one coloring compound selected from the group consisting of pigments and b) at least one phosphoric acid ester. The application also describes a cosmetic agent obtainable by combining the pigment suspension with one or more organic C₁-C₆ alkoxy silanes and/or their condensation products.

(57) Zusammenfassung: Die Anmeldung beschreibt eine Pigmentsuspension, umfassend a) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und b) mindestens einen Phosphorsäureester. Die Anmeldung offenbart auch ein kosmetisches Mittel, erhältlich durch Kombination der Pigmentsuspension mit einem oder mehreren organischen C₁-C₆-Alkoxy silanen und/oder deren Kondensationsprodukten.

Pigmentsuspension und kosmetisches Mittel, hergestellt unter Einsatz der Pigmentsuspension

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Pigmentsuspension, umfassend ein Pigment und ein Trägermedium. Ein weiterer Gegenstand ist ein kosmetisches Mittel, welches unter Einsatz der Pigmentsuspension und einer siliciumorganischen Verbindung hergestellt wurde.

Pigmente werden häufig in Lacken, Farben, Druckfarben, Pulverlacken, Kosmetika oder Kunststoffen zur Farbgebung eingesetzt. Bei Farben, Lacken, Druckfarben, Kosmetika und Pulverlacken handelt es sich um flüssige oder pulverförmige Beschichtungsstoffe, die auf Oberflächen aufgebracht werden, um sowohl verbesserte oder veränderte optische als auch physikalische Eigenschaften zu erhalten.

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

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

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

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.

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

Für Anwendungen im kosmetischen Bereich, beispielsweise bei der Farbveränderung von keratinischen Fasern mit Pigmenten, ist es wichtig, dass die Pigmente dem Anwender in einer lagerstabilen und dosierfähigen Form bereitgestellt werden. Dies kann insbesondere in Form einer lagerstabilen Pigmentsuspension erfolgen.

Für die Herstellung anorganischer Pigmentsuspensionen werden üblicherweise gemahlene Pigmentpulver und Wasser verwendet. Gegebenenfalls müssen organische oder anorganische Dispergierhilfsmittel in kleinen Mengen zugesetzt werden.

Einige Pigmente, zum Beispiel so genannte Metalleffektpigmente, sind in einem wässrigen Medium nur eingeschränkt stabil. Beispielsweise zersetzen sich Aluminium-basierte Metalleffektpigmente in Wasser vergleichsweise rasch unter Bildung von Wasserstoff und Aluminiumhydroxid. Um dies zu verhindern, werden die metallischen Pigmentoberflächen herkömmlicherweise durch Phosphatierung, Chromatierung, Silanisierung oder anderen Beschichtungen, beispielsweise aus Kunstharz, geschützt.

Solche, beschichteten Metalleffektpigmente sind teurer als nicht beschichtete Metalleffektpigmente.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Pigmentsuspensionen bereitzustellen, die sich einfach und kostengünstig herstellen und lagerstabil sind. Insbesondere sollten die Pigmente in der Pigmentsuspension stabil gegen Zersetzung und/oder Korrosion sein. Dazu wäre es wünschenswert, wenn unterschiedliche Arten an Pigmenten, beispielsweise anorganische und organische Pigmente oder anorganische und metallische Pigmente, in der Pigmentsuspension eingesetzt werden könnten.

Es hat sich gezeigt, dass Pigmentsuspensionen, die mindestens einen Phosphorsäureester als Trägermedium enthalten, diesen Anforderungen gerecht werden.

Entsprechend ist ein erster Gegenstand der Anmeldung eine umfassend a) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und b) einen Phosphorsäureester.

Als ersten erfindungswesentlichen Inhaltsstoff enthalten die Pigmentsuspensionen mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente.

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.

Geeignete Pigmente können anorganischen und/oder organischen Ursprungs sein.

Das mindestens eine Pigment weist vorzugsweise ein Substratplättchen auf.

Das Substratplättchen kann prinzipiell aus jedem Material, das in Plättchenform gebracht werden kann, aufgebaut sein.

Sie können natürlichen Ursprungs, aber auch synthetisch hergestellt sein. Materialien, aus denen die Substratplättchen aufgebaut sein können, sind beispielsweise Metalle und Metalllegierungen, Metalloxide, vorzugsweise Aluminiumoxid, anorganische Verbindungen und Mineralien wie Glimmer und (Halb)Edelsteine, sowie Kunststoffe. Vorzugsweise sind die Substratplättchen aus einem Metall oder einer Legierung oder einem Glimmer aufgebaut. Der Glimmer kann natürlichem oder synthetischen Ursprungs sein.

Entsprechend, kann es bevorzugt sein, dass das Pigment ein Substratplättchen aufweist, wobei das Substratplättchen ein Metall, eine Metalllegierung, natürlichen Glimmer oder synthetischen Glimmer umfasst. Insbesondere bevorzugt ist das Substratplättchen aus einem Metall, einer Metalllegierung, einem natürlichen Glimmer oder einem synthetischen Glimmer.

Als Metall kommt jedes, für Pigmente geeignete Metall in Betracht. Derartige Metalle sind unter anderem Eisen und Stahl, sowie alle luft- und wasserbeständigen (Halb)metalle wie beispielsweise Platin, Zinn, Zink, Chrom, Molybdän und Silicium, sowie deren Legierungen wie Aluminiumbronzen und Messing. Bevorzugte Metalle sind Aluminium, Kupfer, Silber und Gold.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das Pigment ein Substratplättchen aus einem Metall auf, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Kupfer, Silber und Gold, wobei Substratplättchen aus Aluminium besonders bevorzugt sind.

Substratplättchen aus Aluminium können unter anderem durch Herausstanzen aus Aluminiumfolie oder nach gängigen Mahl- und Verdüsungstechniken hergestellt werden. So sind beispielsweise Aluminiumplättchen aus dem Hallverfahren, einem Nassmahlverfahren, erhältlich.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform weist das Pigment ein Substratplättchen aus einer Metalllegierung auf, wobei die Metalllegierung Messing umfasst.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das Pigment ein Substratplättchen aus einem Glimmer auf, wobei ein Substratplättchen aus synthetischem Glimmer (INCI: Synthetic Fluorophlogopite) besonders bevorzugt ist.

Ein Substratplättchen aus Metall oder einer Metalllegierung weist vorzugsweise eine durchschnittliche Dicke von höchstens 150 nm, vorzugsweise weniger als 50 nm, mehr bevorzugt weniger als 30 nm, besonders bevorzugt höchstens 25 nm, beispielsweise höchstens 20 nm auf. Die durchschnittliche Dicke der Substratplättchen beträgt mindestens 1 nm, vorzugsweise mindestens 2,5 nm, besonders bevorzugt mindestens 5 nm, beispielsweise mindestens 10 nm. Bevorzugte Bereiche für die Dicke des Substratplättchens 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.

Ein Substratplättchen aus Glimmer weist vorzugsweise eine durchschnittliche Dicke von 50 bis 1500 nm und mehr bevorzugt von 90 bis 1000 nm auf.

Die Größe des Substratplättchens kann auf den jeweiligen Anwendungszweck, beispielsweise dem gewünschten Effekt auf einem keratinischen Material, abgestimmt werden. In der Regel haben die Substratplättchen aus Metall oder einer Metalllegierung einen mittleren größten Durchmesser von etwa 2 bis 200 µm, insbesondere etwa 5 bis 100 µm. In der Regel haben die Substratplättchen aus einem Glimmer einen mittleren größten Durchmesser von etwa 1 bis 200 µm, insbesondere etwa 5 bis 100 µm und noch mehr bevorzugt von etwa 5 bis 25 µm.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Formfaktor (Aspect Ratio), ausgedrückt durch das Verhältnis der mittleren Größe zur durchschnittlichen Dicke, mindestens 80, vorzugsweise mindestens 200, mehr bevorzugt mindestens 500, besonders bevorzugt mehr als 750. 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.

Die Substratplättchen können verschiedene Formen aufweisen. Als Substratplättchen können beispielsweise lamellare oder lentikulare Metallplättchen oder auch sogenannte *vacuum metallized pigments* (VMP) verwendet werden. Lamellare Substratplättchen zeichnen sich durch einen unregelmäßig strukturierten Rand aus und werden aufgrund ihres Erscheinungsbildes auch als "cornflakes" bezeichnet. Lentikulare Substratplättchen weisen einen im Wesentlichen regelmäßigen runden Rand auf und werden aufgrund ihres Erscheinungsbildes auch als "silverdollars" bezeichnet.

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

Durch eine Beschichtung können die Oberflächeneigenschaften und/oder optischen Eigenschaften des Pigments verändert sowie die mechanische und chemische Belastbarkeit der Pigmente erhöht werden. Es können beispielsweise lediglich die obere und/oder untere Seite des Substratplättchens beschichtet sein, wobei die Seitenflächen ausgespart sind. Vorzugsweise ist die gesamte Oberfläche der gegebenenfalls passivierten Substratplättchen, einschließlich der Seitenflächen, von der Schicht bedeckt. Die Substratplättchen sind vorzugsweise vollständig von der Beschichtung umhüllt.

Die Beschichtung kann aus einer oder aus mehreren Schichten bestehen. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Beschichtung lediglich eine Schicht A auf. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform weist die Beschichtung insgesamt mindestens zwei, vorzugsweise zwei oder drei, Schichten auf. Es kann bevorzugt sein, die Beschichtung zwei Schichten A und B aufweist, wobei die Schicht B von der Schicht A verschieden ist. Vorzugsweise befindet sich Schicht A zwischen der Schicht B und der Oberfläche des Substratplättchens. In noch einer bevorzugten Ausführungsform weist die Beschichtung drei Schichten A, B und C auf. In dieser Ausführungsform befindet sich zwischen der Schicht B und der Oberfläche des Substratplättchens die Schicht A und auf der Schicht B befindet sich eine Schicht C, die von der darunterliegenden Schicht B verschieden ist.

Als Materialien für die Schichten A und gegebenenfalls B und C eignen sich alle Substanzen, die dauerhaft auf die Substratplättchen aufgebracht werden können. Die Materialien sollten mit Vorzug filmartig aufbringbar sein. Vorzugsweise ist die gesamte Oberfläche der gegebenenfalls passivierten Substratplättchen, einschließlich der Seitenflächen, von der Schicht A oder von den Schichten A und B oder von den Schichten A, B und C umhüllt.

Die Schichten können insbesondere jeweils mindestens ein Metalloxid(hydrat) enthalten.

Es ist bevorzugt, dass das Metalloxid(hydrat) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silicium(di)oxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Boroxid, Germaniumoxid, Manganoxid, Magnesiumoxid, Eisenoxid, Cobaltoxid, Chromoxid, Titandioxid, Vanadiumoxid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Zinkoxid und deren Gemischen.

Im Fall von Pigmenten mit einem Substratplättchen aus Metall oder einer Metalllegierung weist die Schicht A vorzugsweise mindestens ein niedrigbrechendes Metalloxid und/oder Metalloxidhydrat auf. Niedrigbrechende Materialien weisen einen Brechungsindex von höchstens 1,8, bevorzugt höchstens 1,6 auf.

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

Die Schicht B, falls vorhanden, ist von der Schicht A verschieden und kann im Fall von Pigmenten mit einem Substratplättchen aus Metall oder einer Metalllegierung mindestens ein hochbrechendes Metalloxid(hydrat) enthalten. Hochbrechende Materialien weisen einen Brechungsindex von mindestens 1,9, bevorzugt mindestens 2,0 und besonders bevorzugt mindestens 2,4 auf. Vorzugsweise umfasst die Schicht B mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 99 Gew.-% an hochbrechenden Metalloxid(en).

Enthält die Schicht B ein (hochbrechendes) Metalloxid, weist sie vorzugsweise eine Dicke von mindestens 50 nm auf. Vorzugsweise beträgt die Dicke von Schicht B nicht mehr als 400 nm, besonders bevorzugt höchstens 300 nm.

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

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

Alternativ zu einem Metalloxid kann Schicht B im Fall von Pigmenten mit einem Substratplättchen aus Metall oder einer Metalllegierung eine Metallpartikelträgerschicht mit auf der Oberfläche der Metallpartikelträgerschicht aufgebracht Metallpartikeln umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform bedecken die Metallpartikel direkt einen Teil der Metallpartikelträgerschicht. In dieser Ausführungsform weist das Effektpigment Bereiche auf, in denen sich keine Metallpartikel befinden, d.h. Bereiche, die nicht mit den Metallpartikeln bedeckt sind.

Die Metallpartikelträgerschicht eine Metallschicht und/oder eine Metalloxidschicht umfassen.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Pigmente mit einem Substratplättchen aus Metall oder einer Metalllegierung eine weitere Schicht C, umfassend ein Metalloxid(hydrat), die von der darunterliegenden Schicht 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.

Die Schicht C weist im Fall von Pigmenten mit einem Substratplättchen aus Metall oder einer Metalllegierung vorzugsweise eine Dicke von 10 bis 500 nm, besonders bevorzugt 50 bis 300 nm auf.

Geeignete Pigmente auf Basis eines Substratplättchens aus einem Metall oder einer Metalllegierung sind beispielsweise die Pigmente Alegrace® Marvelous, Alegrace® Gorgeous oder Alegrace® Aurous von Schlenk Metallic Pigments.

Im Fall von Pigmenten mit einem Substratplättchen aus Glimmer, insbesondere synthetischem Glimmer, umfasst die Schicht A ein Metalloxid(hydrat) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titandioxid (TiO_2), Eisenoxid (Fe_2O_3 und/oder Fe_3O_4) und Mischungen daraus. In einer ganz bevorzugten Ausführungsform umfasst Schicht A Titandioxid (TiO_2) und/oder Eisenoxid (Fe_2O_3). In einer äußerst bevorzugten Ausführungsform umfasst Schicht A Titandioxid (TiO_2).

Schicht B, falls vorhanden, ist auch im Fall von Pigmenten mit einem Substratplättchen aus Glimmer von der ersten Metalloxid(hydrat)schicht verschieden.

Für Schicht B geeignete Metalloxid(hydrat)e sind Zinnoxid (SnO_2), Siliciumoxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und/oder Eisenoxid (Fe_2O_3 und/oder Fe_3O_4). Entsprechend ist es bevorzugt, dass Schicht B ein Metalloxid(hydrat) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinnoxid (SnO_2), Siliciumoxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Eisenoxid (Fe_2O_3 und/oder Fe_3O_4) und Mischungen daraus enthält. Es ist insbesondere bevorzugt, dass Schicht B im Fall von Pigmenten mit einem Substratplättchen aus Glimmer, vorzugsweise synthetischem Glimmer, Zinnoxid (SnO_2) enthält.

Schicht B kann ferner einen selektiv absorbierenden Farbstoff oder ein selektiv absorbierendes Pigment enthalten. Geeignete Farbstoffe und/oder Pigmente umfassen beispielsweise Karmin, Eisen(III)hexacyanidoferrat(II/III) und Chromoxidgrün (Cr_2O_3).

Die Pigmente mit einem Substratplättchen aus Glimmer können eine weitere Schicht C aufweisen, die als Schutzschicht fungiert und ein Metalloxid(hydrat) oder ein Polymer, beispielsweise einen Kunstharz, umfasst. Geeignete Metalloxid(hydrat)e sind beispielsweise Silicium(di)oxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Zinkoxid, Zinnoxid, Titandioxid, Zirkonoxid, Eisen(III)oxid und Chrom(III)oxid. Bevorzugt ist Siliciumdioxid.

Es ist insbesondere bevorzugt, dass ein Pigment mit einem Substratplättchen aus synthetischem Glimmer (INCI: Synthetic Fluorophlogopite) eine Schicht A, umfassend Titandioxid (TiO_2) aufweist.

Es ist ebenfalls bevorzugt, dass ein Pigment mit einem Substratplättchen aus synthetischem Glimmer (INCI: Synthetic Fluorophlogopite) eine Schicht A, umfassend Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) aufweist.

Es ist auch bevorzugt, dass ein Pigment mit einem Substratplättchen aus synthetischem Glimmer (INCI: Synthetic Fluorophlogopite) eine Schicht A, umfassend Titandioxid (TiO_2) und Eisen(III)oxid (Fe_2O_3), und eine Schicht B, umfassend Zinndioxid (SnO_2), aufweist.

Es ist äußerst bevorzugt, dass ein Pigment mit einem Substratplättchen aus synthetischem Glimmer (INCI: Synthetic Fluorophlogopite) eine Schicht A, umfassend Titandioxid (TiO_2), und eine Schicht B, umfassend Zinndioxid (SnO_2), aufweist.

Ein bevorzugt einsetzbares Pigment mit einem Substratplättchen aus synthetischem Glimmer ist beispielsweise unter der Bezeichnung Timiron SynWhite Satin von Merck erhältlich.

Es ist ebenfalls besonders bevorzugt, dass das Pigment mindestens ein Pigment organischen Ursprungs umfasst.

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

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

Äußerst bevorzugte Pigmentsuspensionen sind entsprechend dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment mindestens ein organisches Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blauen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelben Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grünen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orangen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, roten Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 12085, CI 12120, CI 12370, CI 12420, CI 12490, CI 14700, CI 15525, CI 15580, CI 15620, CI 15630, CI 15800, CI 15850, CI 15865, CI 15880, CI 17200, CI 26100, CI 45380, CI 45410, CI 58000, CI 73360, CI 73915, CI 75470 und Mischungen daraus umfasst.

Die Menge an Pigment in der Pigmentsuspension hängt insbesondere von der Art des Pigments/der Pigmente und dessen/deren Anwendungszweck ab. Vorzugsweise liegt die Menge an Pigment zwischen 1 und 90 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 5 und 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentsuspension.

Neben den genannten, besonders bevorzugten Pigmenten mit Substratplättchen aus Metall, einer Metalllegierung oder Glimmer sowie den organische Pigmenten, können weitere farbgebende

Verbindungen in der Pigmentsuspension enthalten sein. Die weiteren farbgebenden Verbindungen können beispielsweise weitere anorganische Pigmente und/oder direktziehende Farbstoffe umfassen.

Als zweiten erfindungswesentlichen Inhaltsstoff umfasst die Pigmentsuspension einen Phosphorsäureester.

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

Als Phosphorsäureester können die Ester von Orthophosphorsäure mit aliphatischen Alkoholen eingesetzt. Bei den aliphatischen Alkoholen handelt es sich insbesondere um lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen. Typische Vertreter sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexanol, Caprinalkohol, Myristylalkohol, Laurylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Behenylalkohol oder Erucylalkohol. Vorzugsweise handelt es sich bei den aliphatischen Alkoholen um verzweigte und gesättigte Alkohole mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den aliphatischen Alkoholen um ein Gemisch aus verzweigten und gesättigten Alkoholen mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen, welches einen hohen Anteil an Isotridecanol aufweist.

Entsprechend ist in einer bevorzugten Ausführungsform die Pigmentsuspension dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Phosphorsäureester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern der Orthophosphorsäure mit aliphatischen Alkoholen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Pigmentsuspension dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Phosphorsäureester, umfassend einen Ester von Orthophosphorsäure mit einem verzweigten, aliphatischen Alkohol mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen, enthält.

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

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

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform ist die Pigmentsuspension dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Phosphorsäureester, umfassend einen Ester der Orthophosphorsäure mit einem ethoxylierten, aliphatischen Alkohol mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, umfasst.

In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Pigmentsuspension dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Phosphorsäureester, umfassend einen Ester von Orthophosphorsäure mit einem ethoxylierten, aliphatischen Alkohol mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, umfasst.

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

Ein weiterer besonders geeigneter Phosphorsäureester, das in der Pigmentsuspension enthalten sein kann, ist Crodafos SP (INCI: Ceteth-20 Phosphate), welches von Croda erhältlich ist.

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

Vorzugsweise beträgt die Menge an dem Phosphorsäureester – bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentsuspension - mehr als 30 Gew.-%. In einer mehr bevorzugten Ausführungsform der Pigmentsuspension beträgt die Menge an dem Phosphorsäureester – bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentsuspension – mindestens 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%.

Entsprechend ist in einer äußerst bevorzugten Ausführungsform die Pigmentsuspension dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Phosphorsäureester, umfassend einen Ester von Orthophosphorsäure mit einem verzweigten, aliphatischen Alkohol mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen, in einer Menge von mehr als 30 Gew.-%, mehr bevorzugt von mindestens 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentsuspension, enthält.

In einer alternativen, ebenfalls äußerst bevorzugten Ausführungsform ist die Pigmentsuspension dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Phosphorsäureester, umfassend einen Ester mit der INCI-Bezeichnung Ceteth-20 Phosphate, in einer Menge von mehr als 30 Gew.-%, mehr bevorzugt von mindestens 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentsuspension, enthält.

Es hat sich gezeigt, dass die Pigmente, insbesondere die Pigmente mit Substratplättchen aus Metall, einer Metalllegierung, natürlichem Glimmer oder synthetischem Glimmer, vor Zersetzung geschützt sind und genau dosiert werden können. Insbesondere sind Pigmente mit Substratplättchen aus Metall oder einer Metalllegierung vor Korrosion geschützt.

Ebenfalls hat sich gezeigt, dass insbesondere auch organische Pigmente stabil in einer Pigmentsuspension, umfassend einen Phosphorsäureester als Trägermedium eingearbeitet werden können.

Entsprechend ist eine Pigmentsuspension besonders bevorzugt, die a) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente, umfassend organische Pigmente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blauen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelben Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grünen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orangen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, roten Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 12085, CI 12120, CI 12370, CI 12420, CI 12490, CI 14700, CI 15525, CI 15580, CI 15620, CI 15630, CI 15800, CI 15850, CI 15865, CI 15880, CI 17200, CI 26100, CI 45380, CI 45410, CI 58000, CI 73360, CI 73915, CI 75470 und Mischungen daraus, und b) mindestens einen Phosphorsäureester, umfassend einen Ester von Orthophosphorsäure mit einem verzweigten, aliphatischen Alkohol mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen, enthält.

Neben den Pigmenten und dem Trägermedium kann die Pigmentsuspension weitere Inhaltsstoffe umfassen.

Es kann ferner bevorzugt sein, dass die Pigmentsuspension ferner mindestens einen C₁-C₁₀-Alkohol umfasst.

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

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

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

In einer äußerst bevorzugten Ausführungsform ist die Pigmentsuspension dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner mindestens einen C₁-C₁₀-Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethanol, 2-Propanol und Mischungen daraus enthält.

Besonders stabile Pigmentsuspensionen konnten erhalten werden, wenn die Pigmentsuspension – bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentsuspension – ein oder mehrere C₁-C₁₀-Alkohole in einer Gesamtmenge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% enthält.

Es kann ebenfalls bevorzugt sein, dass die Pigmentsuspension ferner mindestens ein Diol enthält.

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

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

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

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

In einer äußerst bevorzugten Ausführungsform ist die Pigmentsuspension dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner mindestens ein Diol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, PEG-9 und Mischungen daraus enthält.

Besonders stabile Pigmentsuspensionen konnten erhalten werden, wenn die Pigmentsuspension – bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentsuspension – ein oder mehrere Diole in einer Gesamtmenge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% enthält.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel. Dieses wurde durch Kombination einer Pigmentsuspension gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem oder mehreren organischen C₁-C₆-Alkoxysilanen und/oder deren Kondensationsprodukten hergestellt. Auf diese Weise können kosmetische Mittel bereitgestellt werden, die alle erwünschten Komponenten, die für das kosmetische Mittel vorteilhaft sind, enthalten, wobei die Pigmente vor Zersetzung und die C₁-C₆-Alkoxysilane vor einer Hydrolyse geschützt sind.

Derartige kosmetische Mittel können zum Beispiel in Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, eingesetzt werden.

Das kosmetische Mittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.

Bei dem oder den organischen C₁-C₆-Alkoxysilanen handelt es sich um organische, nicht polymere Siliciumverbindungen, die bevorzugt aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt sind

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

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

Kennzeichnend für die erfindungsgemäßen C₁-C₆-Alkoxysilane ist, dass mindestens eine C₁-C₆-Alkoxygruppe direkt an ein Siliciumatom gebunden vorliegt. Die erfindungsgemäßen C₁-C₆-Alkoxysilane umfassen damit mindestens eine Struktureinheit R'R''R'''Si-O-(C₁-C₆-Alkyl) wobei die Reste R', R'' und R''' für die drei übrigen Bindungswerten des Siliciumatoms stehen.

Das oder diese an das Siliciumatom gebundenen C₁-C₆-Alkoxygruppen sind sehr reaktiv und werden in Anwesenheit von Wasser mit hoher Geschwindigkeit hydrolysiert, wobei die

Reaktionsgeschwindigkeit unter anderem auch von der Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen pro Molekül abhängt. Handelt es sich bei der hydrolysierbaren C₁-C₆-Alkoxy-Gruppe um eine Ethoxygruppe, so enthält die organische Siliciumverbindung bevorzugt eine Struktureinheit R'R''R'''Si-O-CH₂-CH₃. Die Reste R', R'' und R''' stellen wieder die drei übrigen freien Valenzen des Siliciumatoms dar.

Bereits der Zusatz geringer Wassermengen führt zunächst zur Hydrolyse und dann zu einer Kondensationsreaktion der organischen Alkoxysilane untereinander. Aus diesem Grund können sowohl die organischen Alkoxysilane als auch deren Kondensationsprodukte in dem kosmetischen Mittel enthalten sein.

Unter einem Kondensationsprodukt wird ein Produkt verstanden, dass durch Reaktion von mindestens zwei organischen C₁-C₆-Alkoxysilanen unter Abspaltung von Wasser und/oder unter Abspaltung von einem C₁-C₆-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 bzw. in der Hydrolyse verbrauchten Wassermenge verschiebt sich das Gleichgewicht von monomerem C₁-C₆-Alkoxysilan zu Kondensationsprodukt.

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass das kosmetische Mittel ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane enthält, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt sind, wobei die organische Siliciumverbindung außerdem eine oder mehrere basische chemische Funktionen umfasst.

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

Ein ganz besonders bevorzugtes Mittel ist dadurch gekennzeichnet, dass das kosmetische Mittel ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen, und wobei die C₁-C₆-Alkoxysilane weiterhin eine oder mehrere basische chemische Funktionen umfassen.

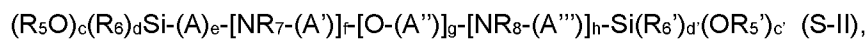
Ganz besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn in dem kosmetischen Mittel C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-I) und/oder (S-II) und/oder (S-IV) eingesetzt wurden. Da wie bereits zuvor beschrieben bereits bei Spuren von Feuchtigkeit eine Hydrolyse/Kondensation einsetzt, sind auch die Kondensationsprodukte der C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-I) und/oder (S-II) und/oder (S-IV) von dieser Ausführungsform mit umfasst.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein ein kosmetischen Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrerer organische C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-I) und/oder (S-II) enthält,



wobei

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



wobei

- R₅, R_{5'}, R_{5''}, R₆, R_{6'} und R_{6''} unabhängig voneinander für eine C₁-C₆-Alkylgruppe stehen,
- A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe stehen,
- R₇ und R₈ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C₁-C₆-alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe, eine Amino-C₁-C₆-alkylgruppe oder eine Gruppierung der Formel (S-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,
- und/oder deren Kondensationsprodukte.

Die Substituenten R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₅['], R₅^{''}, R₆, R₆['], R₆^{''}, R₇, R₈, L, A, A', A'', A''' und A'''' in den Verbindungen der Formel (S-I) und (S-II) sind nachstehend beispielhaft erläutert:

Beispiele für eine C₁-C₆-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 C₂-C₆-Alkenylgruppe sind Vinyl, Allyl, But-2-enyl, But-3-enyl sowie Isobutenyl, bevorzugte C₂-C₆-Alkenylreste sind Vinyl und Allyl. Bevorzugte Beispiele für eine Hydroxy-C₁-C₆-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-C₁-C₆-alkylgruppe sind die Aminomethylgruppe, die 2-Aminoethylgruppe, die 3-Aminopropylgruppe. Die 2-Aminoethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für eine lineare zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe sind beispielsweise die Methylen-gruppe (-CH₂-), die Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-), die Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) und die Butylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). Die Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) ist besonders bevorzugt. Ab einer Kettenlänge von 3 C-Atomen können zweiwertige Alkylengruppen auch verzweigt sein. Beispiele für verzweigte, zweiwertige C₃-C₂₀-Alkylengruppen sind (-CH₂-CH(CH₃-)) und (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-).

In den organischen Siliciumverbindungen der Formel (S-I)



stehen die Reste R₁ und R₂ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe. Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste R₁ und R₂ beide für ein Wasserstoffatom.

Im Mittelteil der organischen Siliciumverbindung befindet sich die Struktureinheit oder der Linker -L- der für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe steht. Die zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe kann alternativ auch als eine divalente oder zweibindige C₁-C₂₀-Alkylengruppe bezeichnet werden, womit gemeint ist, dass jede Gruppierung -L- zwei Bindungen eingehen kann.

Bevorzugt steht -L- für eine lineare, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe. Weiter bevorzugt steht -L- für eine lineare zweiwertige C₁-C₆-Alkylengruppe. Besonders bevorzugt steht -L- für eine Methylen-gruppe (-CH₂-), eine Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-), eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) oder eine Butylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). Ganz besonders bevorzugt steht L für eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-).

Die Alkoxysilane der Formel (S-I)



tragen jeweils ein einem Ende die Silicium-haltige Gruppierung -Si(OR₃)_a(R₄)_b.

In der endständigen Struktureinheit $-\text{Si}(\text{OR}_3)_a(\text{R}_4)_b$ steht die Reste R_3 und R_4 unabhängig voneinander für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, Besonders bevorzugt stehen R_3 und R_4 unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe.

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

Kosmetische Mittel mit besonders guten Färbereigenschaften bei keratinischen Materialien konnten hergestellt werden, wenn das Mittel mindestens ein organisches C_1 - C_6 -Alkoxysilan der Formel (S-I) enthält, bei welchem die Reste R_3 , R_4 unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen.

Weiterhin konnten Färbungen mit den besten Waschechtheiten erhalten werden, wenn das kosmetische Mittel mindestens ein organisches C_1 - C_6 -Alkoxysilan der Formel (S-I) enthält, bei welchem der Rest a für die Zahl 3 steht. In diesem Fall steht der Rest b für die Zahl 0.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere organische C_1 - C_6 -Alkoxysilane der Formel (S-I) enthält, wobei

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein oder mehrere organische C_1 - C_6 -Alkoxysilane der Formel (S-I) enthält,

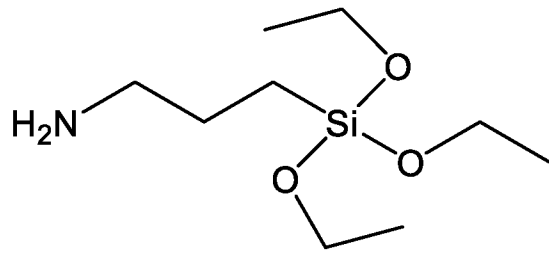


wobei

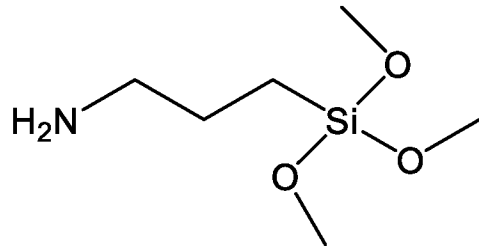
- R_1 , R_2 beide für ein Wasserstoffatom stehen, und
- L für eine lineare, zweiwertige C_1 - C_6 -Alkylengruppe, bevorzugt für eine Propylengruppe ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$) oder für eine Ethylengruppe ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), steht,
- R_3 für eine Ethylgruppe oder eine Methylgruppe steht,
- R_4 für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht,
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

Besonders gut geeignete organische Siliciumverbindungen der Formel (I) sind

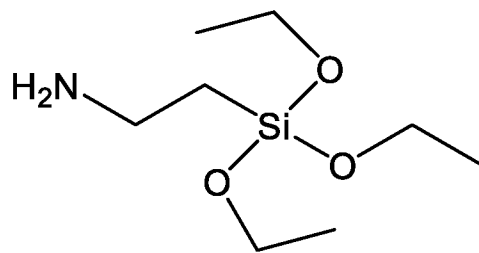
- (3-Aminopropyl)triethoxysilan



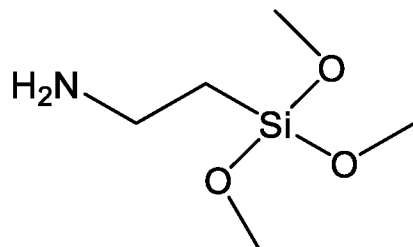
- (3-Aminopropyl)trimethoxysilan



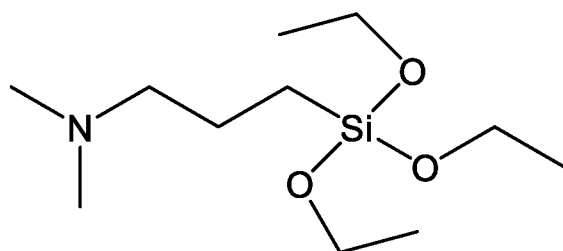
- (2-Aminoethyl)triethoxysilan



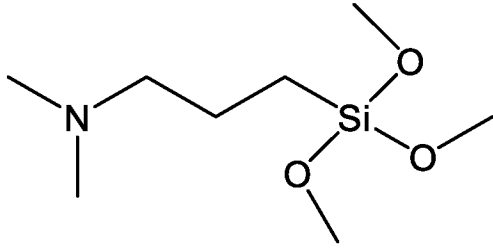
- (2-Aminoethyl)trimethoxysilan



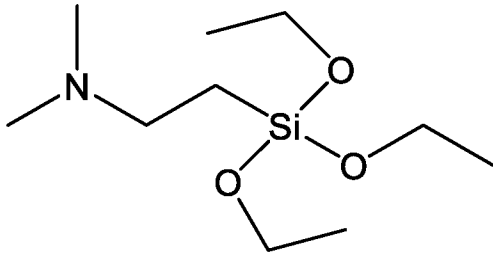
- (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan



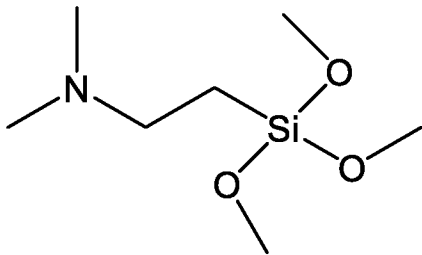
- (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan



- (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan.



- (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan und/oder

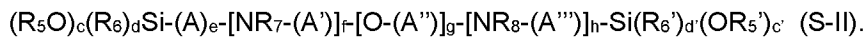


In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein organisches C₁-C₆-Alkoxysilan der Formel (S-I) enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus

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

Die vorgenannten organische Siliciumverbindung der Formel (I) sind kommerziell erhältlich. (3-Aminopropyl)trimethoxysilan kann beispielsweise von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden. Auch (3-Aminopropyl)triethoxysilan ist kommerziell bei der Firma Sigma-Aldrich erwerblich.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann das kosmetische Mittel auch ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-II) enthalten,



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

Im Mittelteil des Moleküls der Formel (S-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 ein bevorzugtes Alkoxysilan der Formel (II) mindestens eine Gruppierung aus der Gruppe aus $-(A)-$ und $-[NR_7-(A')]-$ und $-[O-(A'')]-$ und $-[NR_8-(A''')]-$.

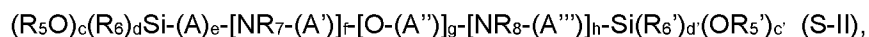
In den beiden endständigen Struktureinheiten $(R_5O)_c(R_6)_dSi-$ und $-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ stehen die Reste R_5 , R_5' , R_5'' unabhängig voneinander für eine C_1-C_6 -Alkylgruppe. Die Reste R_6 , R_6' und R_6'' stehen unabhängig voneinander für eine C_1-C_6 -Alkylgruppe.

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

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

Färbungen mit den besten Waschechtheiten konnten erhalten werden, wenn die Reste c und c' beide für die Zahl 3 stehen. In diesem Fall stehen d und d' beide für die Zahl 0.

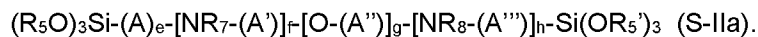
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere organische C_1-C_6 -Alkoxysilane der Formel (S-II) enthält,



wobei

- R_5 und R_5' unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe stehen,
- c und c' beide für die Zahl 3 stehen und
- d und d' beide für die Zahl 0 stehen.

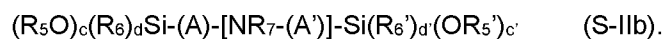
Wenn c und c' beide für die Zahl 3 stehen und d und d' beide für die Zahl 0 stehen, entsprechen die erfindungsgemäßen organischen Siliciumverbindung der Formel (S-IIa)



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

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

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



Die Reste A, A', A'', A''' und A'''' stehen unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe. Bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe. Weiter bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare zweiwertige C₁-C₆-Alkylengruppe.

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

Besonders bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine Methylengruppe (-CH₂-), eine Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-), eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) oder eine Butylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' für eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-).

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

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

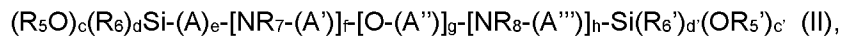
Hierbei stehen die Reste R₇ und R₈ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C₁-C₆-alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe, eine Amino-C₁-C₆-alkylgruppe oder eine Gruppierung der Formel (S-III)

- (A^{''''})-Si(R₆^{''})_d^{''}(OR₅^{''})_c^{''} (S-III).

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

Wenn der Rest f für die Zahl 1 steht und der Rest h für die Zahl 0 steht, enthält die erfindungsgemäße organische Siliciumverbindung die Gruppierung [NR₇-(A['])], aber nicht die Gruppierung -[NR₈-(A^{'''})]. Steht nun der Rest R7 für eine Gruppierung der Formel (III), so umfasst die organische Siliciumverbindung 3 reaktive Silan-Gruppen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass das kosmetische Mittel ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-II) enthält



wobei

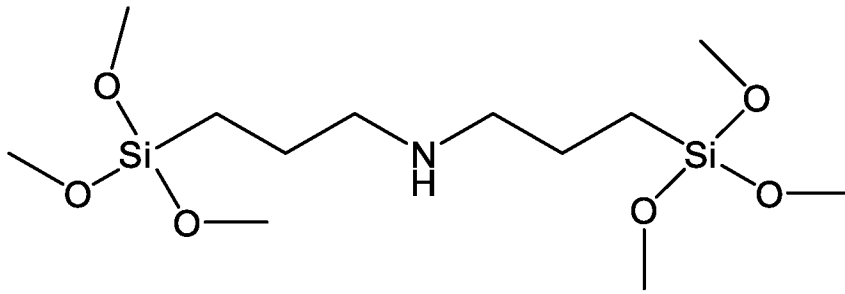
- e und f beide für die Zahl 1 stehen,
- g und h beide für die Zahl 0 stehen,
- A und A' unabhängig voneinander für eine lineare, zweiwertige C₁-C₆-Alkylengruppe stehen und
- R7 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-II) enthält, wobei

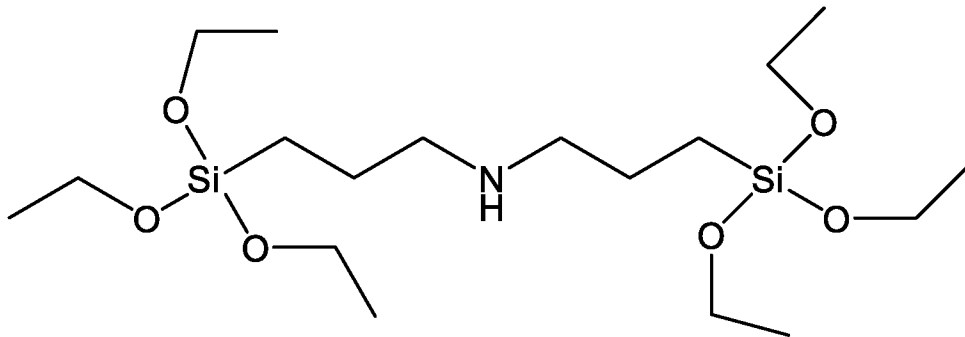
- e und f beide für die Zahl 1 stehen,
- g und h beide für die Zahl 0 stehen,
- A und A' unabhängig voneinander für eine Methylengruppe (-CH₂-), eine Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-) oder eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) stehen, und
- R7 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe,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

Gut geeignete organische Siliciumverbindungen der Formel (S-II) sind

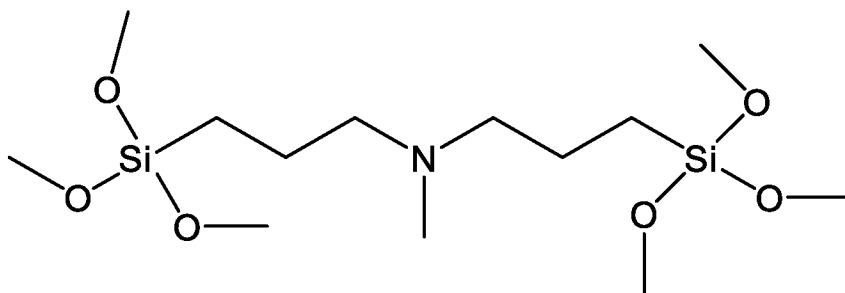
- 3-(Trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



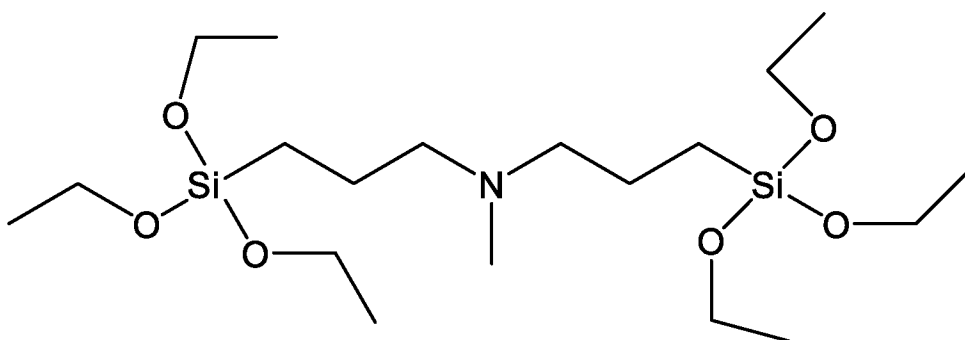
- 3-(Triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



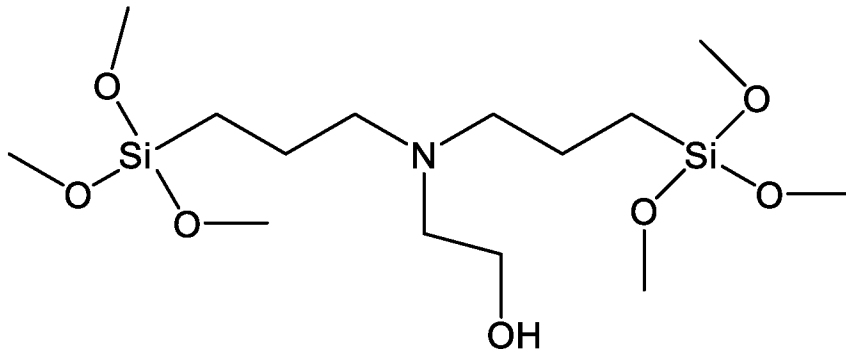
-N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



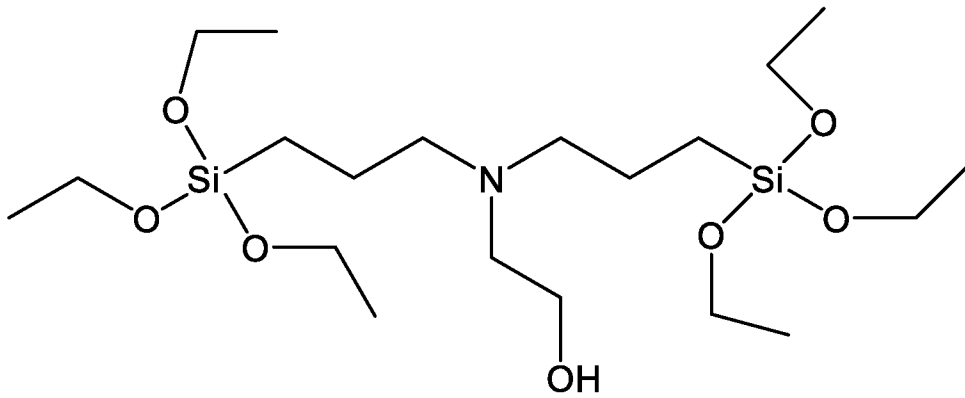
-N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



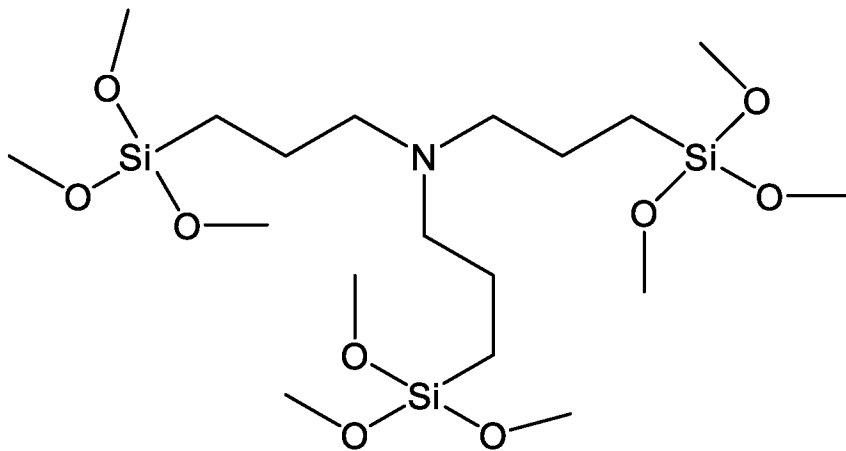
- 2-[Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol



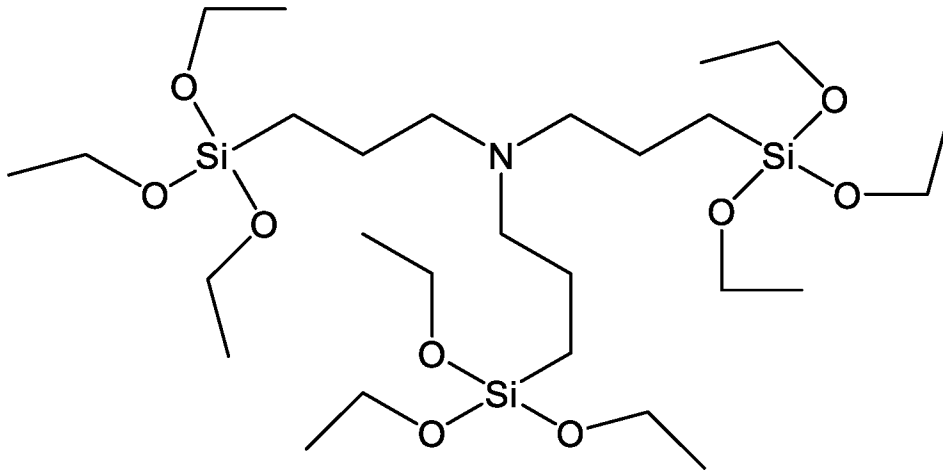
- 2-[Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol



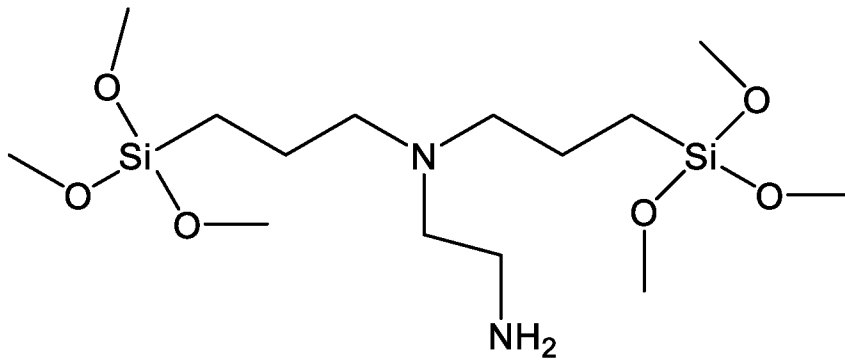
- 3-(Trimethoxysilyl)-N,N-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



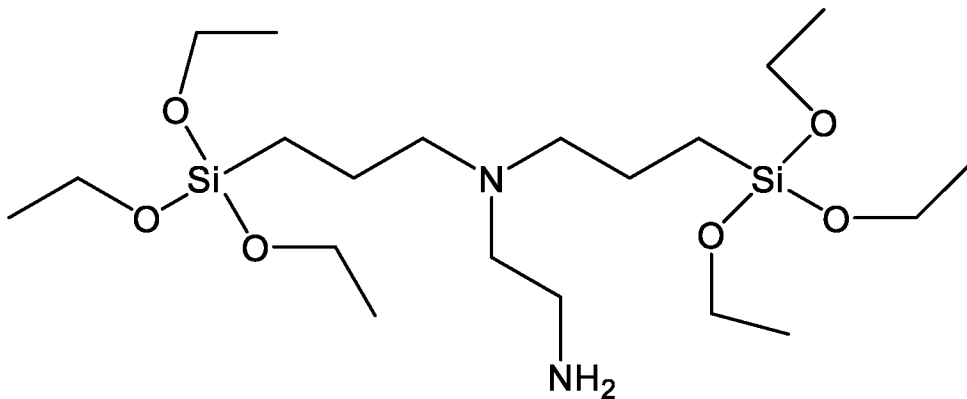
- 3-(Triethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



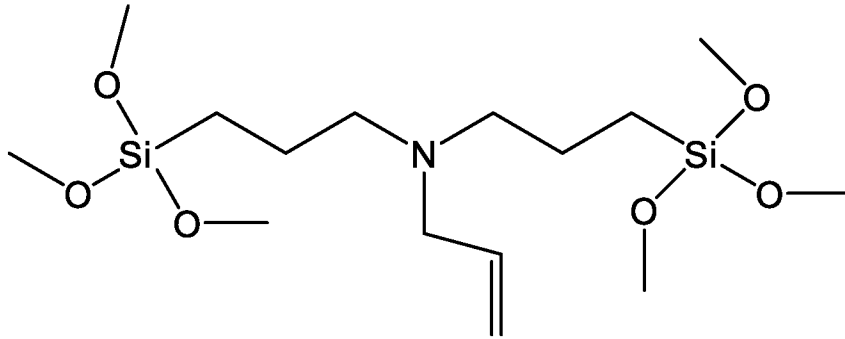
- N1,N1-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamin,



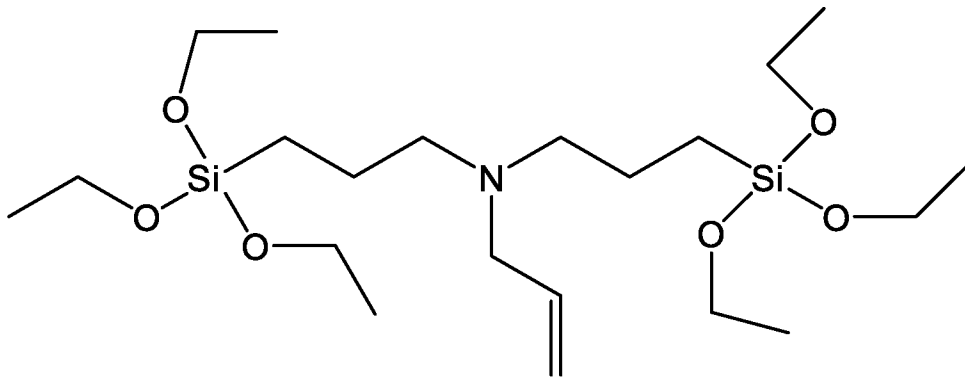
- N1,N1-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamin,



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



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



Die vorgenannten organische Siliciumverbindung der Formel (S-II) sind kommerziell erhältlich.

Bis(trimethoxysilylpropyl)amine mit der CAS-Nummer 82985-35-1 kann beispielsweise von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden.

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

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

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass das kosmetische Mittel ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-II) enthält, die ausgewählt sind 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

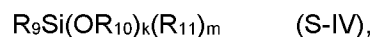
- N1,N1-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-Ethanediamin,
 - N1,N1-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,2-Ethanediamin,
 - N,N-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-2-Propen-1-amin und/oder
 - N,N-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-2-Propen-1-amin,
- und/oder deren Kondensationsprodukten.

In Färbeversuchen hat es sich ebenfalls als ganz besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn das kosmetische Mittel mindestens ein organisches C₁-C₆-Alkoxysilan der Formel (S-IV) enthält

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

Die Verbindungen der Formel (S-IV) sind organische Siliciumverbindungen, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt sind, wobei die organische Siliciumverbindung eine oder mehrere hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst.

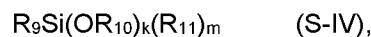
Das bzw. die organischen Siliciumverbindungen der Formel (S-IV) können auch als Silane vom Typ der Alkyl-C₁-C₆-Alkoxysilane bezeichnet werden,



wobei

- R₉ für eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe steht,
- R₁₀ für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht,
- R₁₁ für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht
- k für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
- m für die ganze Zahl 3 – k steht.

In einer weiteren Ausführungsform ist ein besonders bevorzugtes kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-IV) enthält,



wobei

- R₉ für eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe steht,
 - R₁₀ für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht,
 - R₁₁ für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht
 - k für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
 - m für die ganze Zahl 3 – k steht,
- und/oder deren Kondensationsprodukte.

In den organischen C₁-C₆-Alkoxysilanen der Formel (S-IV) steht der Rest R₉ für eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe. Diese C₁-C₁₂-Alkylgruppe ist gesättigt und kann linear oder verzweigt sein. Bevorzugt steht R₉ für eine lineare C₁-C₈-Alkylgruppe. Bevorzugt steht R₉ für eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine n-Pentylgruppe, eine n-Hexylgruppe, eine

n-Octylgruppe oder eine n-Dodecylgruppe. Besonders bevorzugt steht R_9 für eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine n-Octylgruppe.

In den Alkoxysilanen der Formel (S-IV) steht der Rest R_{10} für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht R_{10} für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe.

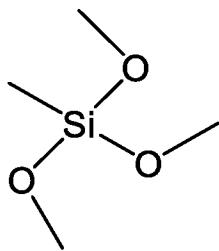
In den Alkoxysilanen der Formel (S-IV) steht der Rest R_{11} für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht R_{11} für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe.

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

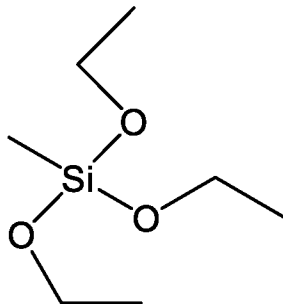
Färbungen mit den besten Waschechtheiten konnten erhalten werden, wenn das kosmetische Mittel mindestens ein organisches C_1 - C_6 -Alkoxysilan der Formel (S-IV) enthält, bei welchem der Rest k für die Zahl 3 steht. In diesem Fall steht der Rest m für die Zahl 0.

Besonders gut geeignete organische Siliciumverbindungen der Formel (S-IV) sind

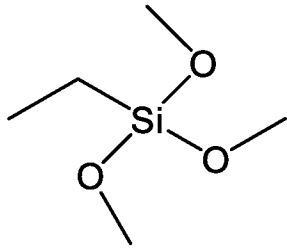
- Methyltrimethoxysilan



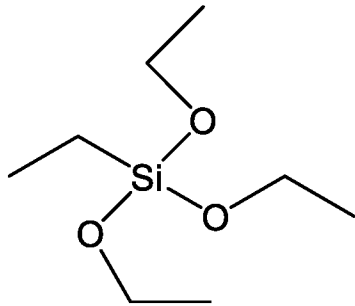
- Methyltriethoxysilan



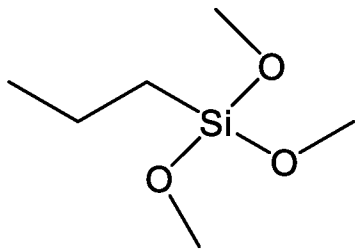
- Ethyltrimethoxysilan



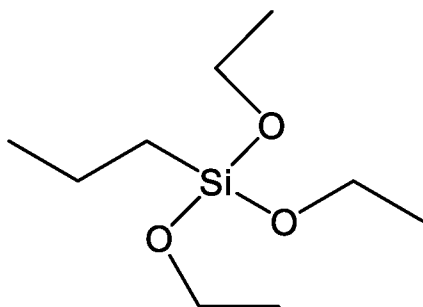
- Ethyltriethoxysilan



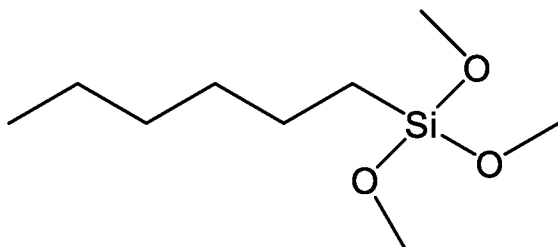
- n-Propyltrimethoxysilan (auch bezeichnet als Propyltrimethoxysilan)



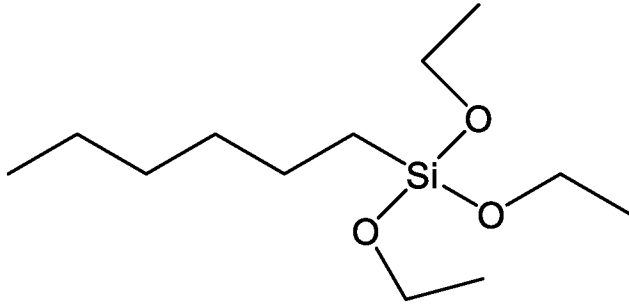
- n-Propyltriethoxysilan (auch bezeichnet als Propyltriethoxysilan)



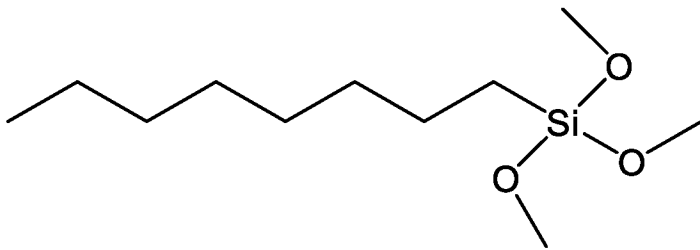
- n-Hexyltrimethoxysilan (auch bezeichnet als Hexyltrimethoxysilan)



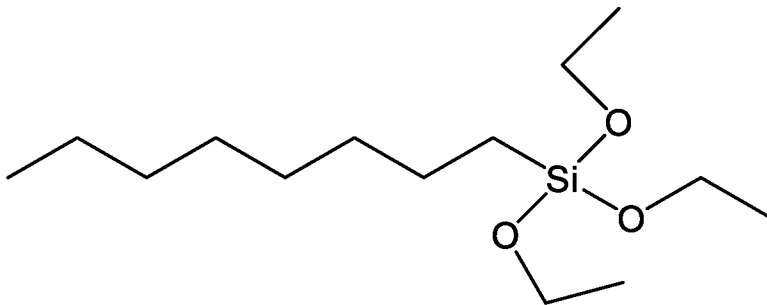
- n-Hexyltriethoxysilan (auch bezeichnet als Hexyltriethoxysilan)



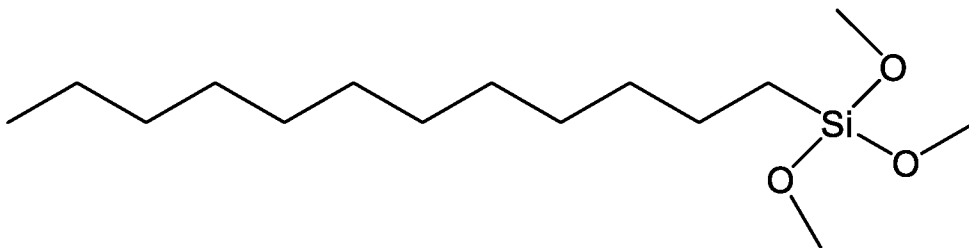
- n-Octyltrimethoxysilan (auch bezeichnet als Octyltrimethoxysilan)



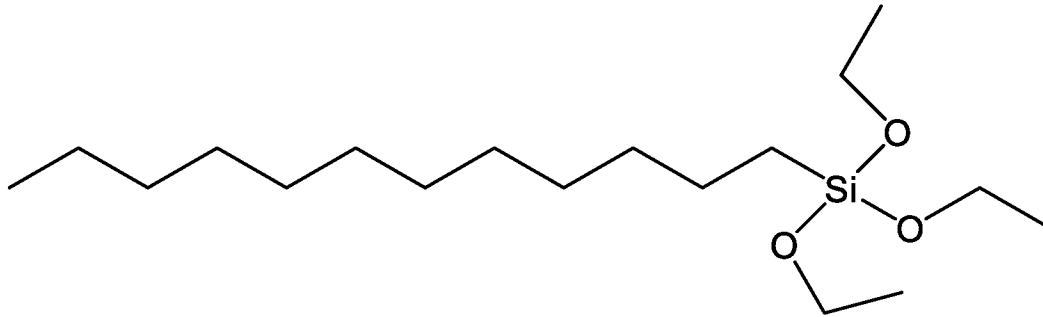
- n-Octyltriethoxysilan (auch bezeichnet als Octyltriethoxysilan)



- n-Dodecyltrimethoxysilan (auch bezeichnet als Dodecyltrimethoxysilan) und/oder



- n-Dodecyltriethoxysilan (auch bezeichnet als Dodecyltriethoxysilan)



sowie Octadecyltrimethoxysilan und/oder Octadecyltriethoxysilan.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein organisches C₁-C₆-Alkoxysilan der Formel (S-IV) enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus

- Methyltrimethoxysilan
- Methyltriethoxysilan
- Ethyltrimethoxysilan
- Ethyltriethoxysilan
- Propyltrimethoxysilan
- Propyltriethoxysilan
- Hexyltrimethoxysilan
- Hexyltriethoxysilan
- Octyltrimethoxysilan
- Octyltriethoxysilan
- Dodecyltrimethoxysilan,
- Dodecyltriethoxysilan,
- Octadecyltrimethoxysilan,
- Octadecyltriethoxysilan,
- deren Mischungen

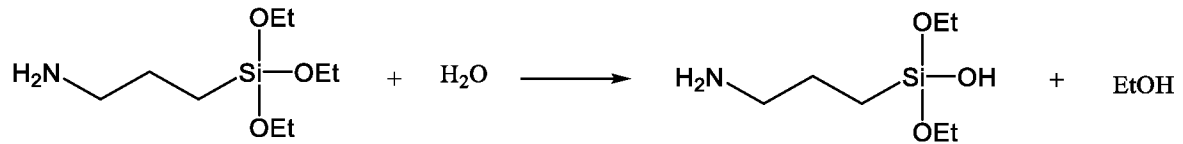
und/oder deren Kondensationsprodukten.

Es hat sich herausgestellt, dass es im Hinblick auf Färbungen von keratinischem Material besonders bevorzugt ist, wenn das kosmetische Mittel zwei strukturell voneinander verschiedene Alkoxysilane enthält.

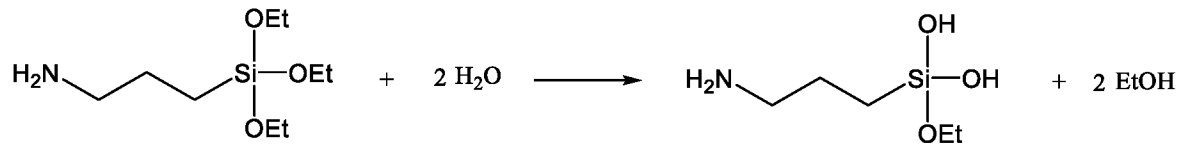
In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein kosmetisches Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Alkoxysilan der Formel (S-I) und mindestens ein Alkoxysilan der Formel (S-IV) enthält.

Bei den entsprechenden Hydrolyse bzw. Kondensationsprodukten handelt es sich beispielsweise um die folgenden Verbindungen:

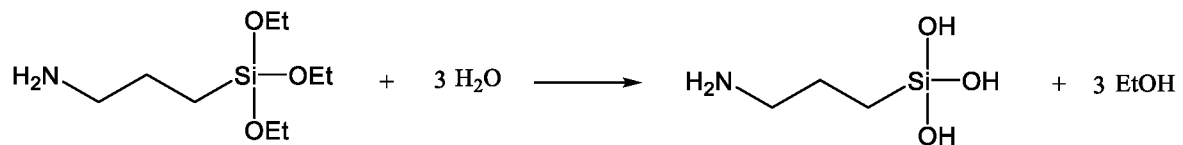
Hydrolyse von C₁-C₆-Alkoxysilan der Formel (S-I) mit Wasser (Reaktionsschema am Beispiel von 3-Aminopropyltriethoxysilan):



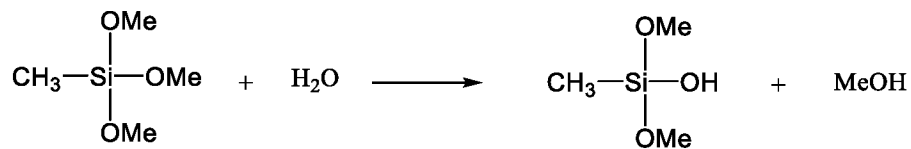
In Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Wasser kann die Hydrolyse-Reaktion auch mehrfach pro eingesetztem C₁-C₆-Alkoxysilan stattfinden:



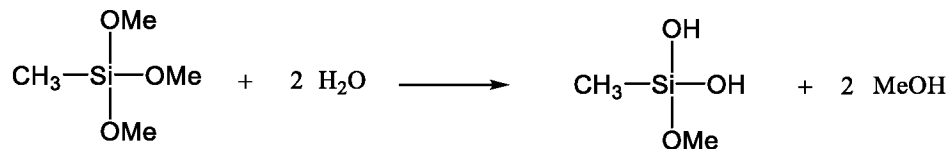
bzw.



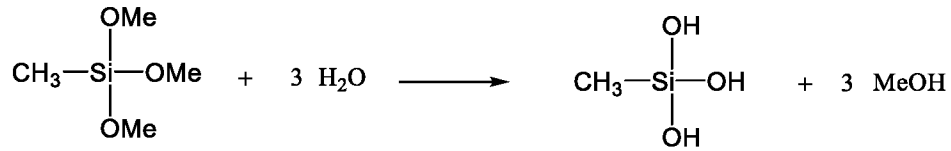
Hydrolyse von C₁-C₆-Alkoxysilan der Formel (S-IV) mit Wasser (Reaktionsschema am Beispiel von Methyltrimethoxysilan):



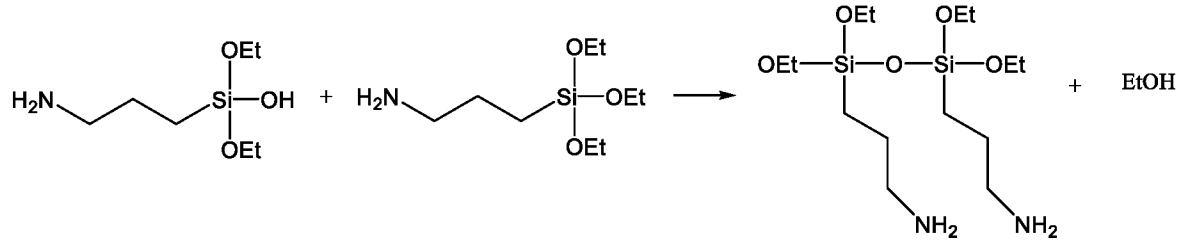
In Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Wasser kann die Hydrolyse-Reaktion auch mehrfach pro eingesetztem C₁-C₆-Alkoxysilan stattfinden:



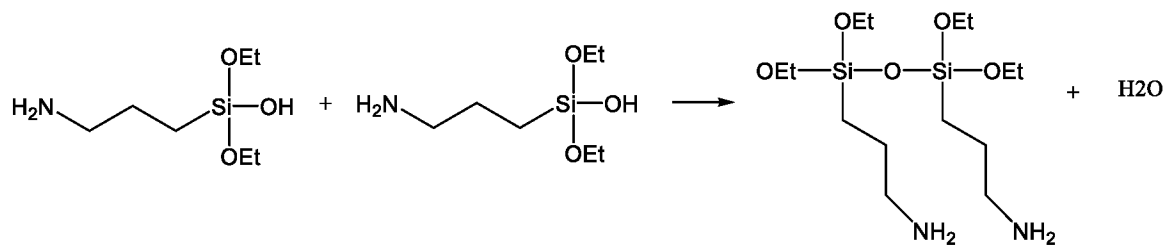
bzw.



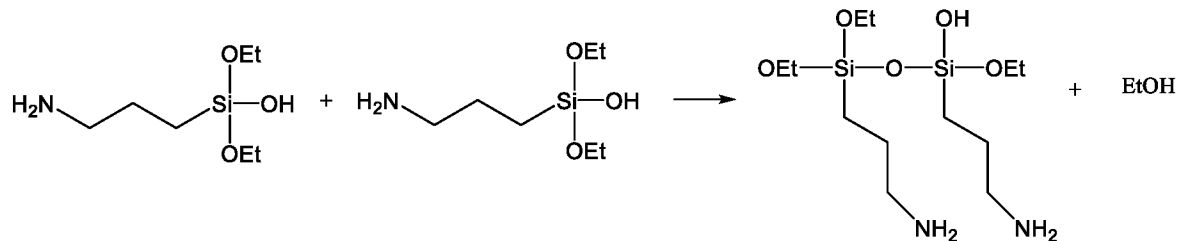
Mögliche Kondensationsreaktionen sind beispielsweise (gezeigt anhand des Gemisches (3-Aminopropyl)triethoxysilan und Methyltrimethoxysilan):



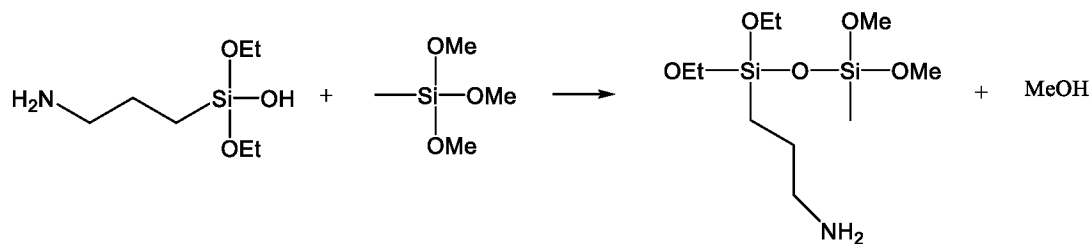
und/oder



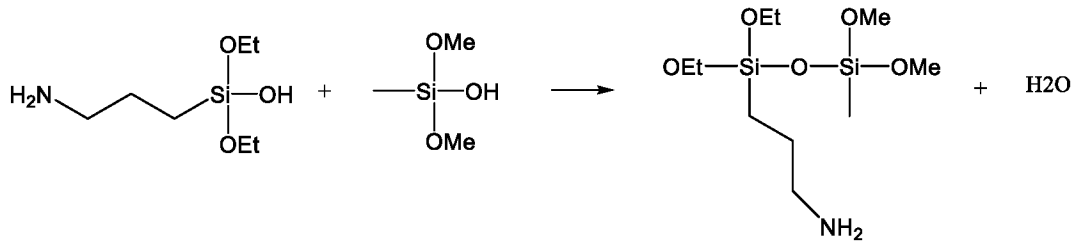
und/oder



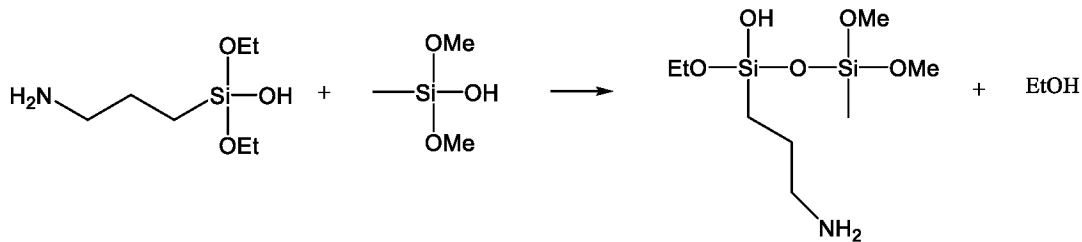
und/oder



und/oder



und/oder



und/oder



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

An diesen Kondensationsreaktionen können sowohl partiell hydrolysierte als auch vollständig hydrolysierte C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-I) teilnehmen, die eine Kondensation mit noch nicht abreagierten, partiell oder auch vollständig hydrolysierten C₁-C₆-Alkoxysilanen der Formel (S-I) durchlaufen. In diesem Fall reagieren die C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-I) mit sich selbst.

Weiterhin können an den Kondensationsreaktionen auch sowohl partiell hydrolysierte als auch vollständig hydrolysierte C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-I) teilnehmen, die eine Kondensation mit noch nicht abreagierten, partiell oder auch vollständig hydrolysierten C₁-C₆-Alkoxysilanen der Formel (S-IV) durchlaufen. In diesem Fall reagieren die C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-I) mit den C₁-C₆-Alkoxysilanen der Formel (S-IV).

Weiterhin können an den Kondensationsreaktionen auch sowohl partiell hydrolysierte als auch vollständig hydrolysierte C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-IV) teilnehmen, die eine Kondensation mit noch nicht abreagierten, partiell oder auch vollständig hydrolysierten C₁-C₆-Alkoxysilanen der Formel (S-IV) durchlaufen. In diesem Fall reagieren die C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-IV) mit sich selbst.

Das kosmetische Mittel kann ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane in verschiedenen Mengenanteilen enthalten. Diese bestimmt der Fachmann in Abhängigkeit von der gewünschten

Anwendung. Im Fall von Färbungen von keratinischem Material kann die Menge beispielsweise von der Dicke des Silan-Coatings auf dem keratinischen Material und von der Menge des zu behandelnden keratinischen Material abhängen.

Besonders lagerstabile kosmetische Mittel mit sehr gutem Färberesultat bei der Anwendung auf keratinischem Material konnten erhalten werden, wenn das kosmetische Mittel – bezogen auf sein Gesamtgewicht – ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane und/oder die Kondensationsprodukte hiervon in einer Gesamtmenge von 30 bis 85 Gew.-%, bevorzugt von 35 bis 80 Gew.-%, weiter bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 45 bis 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 50 bis 65 Gew.-% enthält.

Es kann bevorzugt sein, dass das anwendungsbereite kosmetische Mittel neben der erfindungsgemäßen Pigmentsuspension und dem/den organischen C₁-C₆-Alkoxysilan(en) weitere Inhaltsstoffe, insbesondere Wasser, enthält.

Das kosmetische Mittel enthält mit den Alkoxysilanen eine Klasse von hochreaktiven Verbindungen, die bei ihrer Anwendung eine Hydrolyse oder Oligomerisierung und/oder Polymerisierung eingehen können.

Zur Vermeidung der vorzeitigen Oligomerisierung bzw. Polymerisierung kann es für den Anwender von wesentlichem Vorteil sein, das anwendungsbereite kosmetische Mittel erst kurz vor der Anwendung herzustellen.

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

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts), umfassend getrennt voneinander konfektioniert

- einen ersten Container mit einem Mittel (a'), wobei das Mittel (a') enthält:
(a1) mindestens ein oder mehrere organische C₁-C₆-Alkoxysilane, und
- einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:
(a2) eine erfindungsgemäße Pigmentsuspension.

In dieser Ausführungsform wird das kosmetische Mittel durch Vermischen des Mittels (a') und des Mittels (a'') hergestellt.

Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen des kosmetischen Mittels und/oder der Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) gilt mutatis mutandis das zu den Pigmentsuspensionen Gesagte.

Beispiel

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

Mittel (a')

	Gew.-%
(3-Aminopropyl)triethoxysilan	24
Methyltriethoxysilan	72
Wasser	ad 100

Mittel (a'') (= Pigmentsuspension)

	Gew.-%
Pigmentmischung (CI 12490, CI 74160 und CI 11680)	5
Phosphoric acid,C11-14-isoalkyl esters, C13-rich (INCI)	ad 100

Das kosmetische Mittel wurde durch Vermischen von 5 g des Mittels (a') und 5 g des Mittels (a'') hergestellt.

Patentansprüche

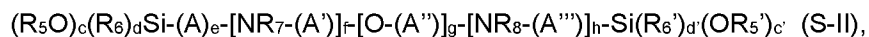
1. Pigmentsuspension, umfassend a) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und b) mindestens einen Phosphorsäureester.
2. Pigmentsuspension gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment ein Substratplättchen aufweist, wobei das Substratplättchen ein Metall, eine Metalllegierung, natürlichen Glimmer oder synthetischen Glimmer umfasst.
3. Pigmentsuspension gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment mindestens ein Substratplättchen aus einem Metall aufweist, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Kupfer, Silber und Gold.
4. Pigmentsuspension gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment ein Substratplättchen aus einer Metalllegierung aufweist, wobei die Metalllegierung Messing umfasst.
5. Pigmentsuspension gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment ein Substratplättchen aus synthetischem Glimmer (INCI: Synthetic Fluorophlogopite) umfasst.
6. Pigmentsuspension gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment mindestens ein organisches Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blauen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelben Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grünen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orangen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, roten Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 12085, CI 12120, CI 12370, CI 12420, CI 12490, CI 14700, CI 15525, CI 15580, CI 15620, CI 15630, CI 15800, CI 15850, CI 15865, CI 15880, CI 17200, CI 26100, CI 45380, CI 45410, CI 58000, CI 73360, CI 73915, CI 75470 und Mischungen daraus umfasst.
7. Pigmentsuspension gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Phosphorsäureester einen Ester der Orthophosphorsäure mit einem aliphatischen Alkohol umfasst.
8. Pigmentsuspension gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Phosphorsäureester einen Ester der Orthophosphorsäure mit einem verzweigten aliphatischen Alkohol mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen umfasst.

9. Pigmentsuspension gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Phosphorsäureester einen Ester der Orthophosphorsäure mit einem ethoxylierten, aliphatischen Alkohol mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen umfasst.
10. Pigmentsuspension gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Phosphorsäureester einen Ester mit der INCI-Bezeichnung Ceteth-20 Phosphate umfasst.
11. Kosmetisches Mittel, erhältlich durch Kombination einer Pigmentsuspension gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einem oder mehreren organischen C₁-C₆-Alkoxysilanen und/oder deren Kondensationsprodukten.
12. Kosmetisches Mittel gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das kosmetische Mittel ein oder mehrerer organische C₁-C₆-Alkoxysilane der Formel (S-I) und/oder (S-II) und/oder (S-IV) enthält,



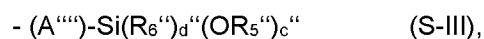
wobei

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



wobei

- R₅, R_{5'}, R_{5''}, R₆, R_{6'} und R_{6''} unabhängig voneinander für eine C₁-C₆-Alkylgruppe stehen,
- A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe stehen,
- R₇ und R₈ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C₁-C₆-alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe, eine Amino-C₁-C₆-alkylgruppe oder eine Gruppierung der Formel (S-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,

und/oder



wobei

- R₉ für eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe steht,
- R₁₀ für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht,
- R₁₁ für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht
- k für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
- m für die ganze Zahl 3 – k steht.

13. Kosmetisches Mittel gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das kosmetische Mittel mindestens zwei strukturell voneinander verschiedene organische C₁-C₆-Alkoxysilane enthält.

14. Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, umfassend getrennt voneinander konfektioniert
 - einen ersten Container mit einem Mittel (a'), wobei das Mittel (a') enthält:
 - (a1) mindestens ein oder mehrerer organische C₁-C₆-Alkoxysilane, und
 - einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:
 - (a2) eine Pigmentsuspension gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/064184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
A61K 8/04(2006.01)i; A61K 8/86(2006.01)i; A61K 8/19(2006.01)i; A61Q 5/06(2006.01)i; A61K 8/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K; A61Q		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	anonymous. "Photography Fluid, Opacity 8%" 31 July 2019 (2019-07-31), abstract No. Database accession no. 6754691, Retrieved from: GNPD [online] MINTEL XP055852208 abstract	1-5,7-14
A,P	WO 2021013510 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 28 January 2021 (2021-01-28) claim 1 page 25, paragraph 5	1-14
E	WO 2021121726 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24 June 2021 (2021-06-24) claims 1,7,11 page 2, paragraph 3	1-14
E	WO 2021121727 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24 June 2021 (2021-06-24) claim 1 last paragraph; page 40	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 October 2021		Date of mailing of the international search report 28 October 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Giacobbe, Simone Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/EP2021/064184

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021013510	A1	28 January 2021	DE	102019210694	A1	21 January 2021
				WO	2021013510	A1	28 January 2021
WO	2021121726	A1	24 June 2021	DE	102019219711	A1	17 June 2021
				WO	2021121726	A1	24 June 2021
WO	2021121727	A1	24 June 2021	DE	102019219713	A1	17 June 2021
				WO	2021121727	A1	24 June 2021

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61K8/04 A61K8/86 A61K8/19 A61Q5/06 A61K8/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K A61Q		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 31. Juli 2019 (2019-07-31), anonymous: "Photography Fluid, Opacity 8%", XP55852208, Database accession no. 6754691 Zusammenfassung	1-5,7-14
A,P	WO 2021/013510 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 28. Januar 2021 (2021-01-28) Anspruch 1 Seite 25, Absatz 5	1-14
E	WO 2021/121726 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24. Juni 2021 (2021-06-24) Ansprüche 1,7,11 Seite 2, Absatz 3	1-14
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. Oktober 2021		28/10/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Giacobbe, Simone

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 2021/121727 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24. Juni 2021 (2021-06-24) Anspruch 1 last paragraph; Seite 40 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/064184

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2021013510 A1	28-01-2021	DE 102019210694 A1 WO 2021013510 A1	21-01-2021 28-01-2021

WO 2021121726 A1	24-06-2021	DE 102019219711 A1 WO 2021121726 A1	17-06-2021 24-06-2021

WO 2021121727 A1	24-06-2021	DE 102019219713 A1 WO 2021121727 A1	17-06-2021 24-06-2021
