(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115243658 A
(43)申请公布日 2022.10.25

(21)申请号 202180020674.6
(22)申请日 2021.01.13
(30)优先权数据
102020203248.3 2020.03.13 DE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2021/050582 2021.01.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/180379 DE 2021.09.16
(71)申请人 汉高股份有限及两合公司
地址 德国杜塞尔多夫
(72)发明人 G·韦泽 T·莱希纳 J·舍普根斯 C·马蒂亚塞克 M·诺沃特尼 U·舒马赫 C·克里纳 C·科隆科 P·雅伊泽尔
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 彭丽丹 过晓东
(51)Int.Cl.
A61K 8/04(2006.01)
A61K 8/58(2006.01)
A61K 8/73(2006.01)
A61Q 5/06(2006.01)

权利要求书4页 说明书48页

(54)发明名称

一种包括使用有机硅化合物、两种着色化合物和后处理剂使角蛋白材料着色的方法

(57)摘要

本发明的主题是一种用于使角蛋白材料，特别是人类毛发染色的方法，其包括以下步骤：-将药剂(a)施用于角蛋白材料，其中所述药剂(a)包含：(a1)至少一种有机硅化合物，其选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷，(a2)第一着色化合物，其包含至少一种基于透镜状基材薄片的颜料，和(a3)第二着色化合物，以及-将药剂(b)施用于角蛋白材料，其中所述药剂(b)包含：(b1)至少一种封闭试剂。还公开了用于使角蛋白材料染色的多组分包装单元(成套部件)。

CN 115243658 A

1.一种用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,其包括以下步骤:

-将药剂(a)施用于所述角蛋白材料,其中所述药剂(a)包含:

(a1)至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物,

(a2)第一着色化合物,其包含至少一种基于透镜状基材薄片的颜料,和

(a3)第二着色化合物,以及

-将药剂(b)施用于所述角蛋白材料,其中所述药剂(b)包含:

(b1)至少一种封闭试剂。

2.根据权利要求1的方法,其特征在于,所述药剂(a)包含至少一种式(I)和/或(II)的有机硅化合物(a1)

R_1R_2N-L-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$(I),

其中

-R_1、R_2独立地代表氢原子或C_1-C_6烷基,

-L为直链或支链的二价C_1-C_{20}亚烷基,

-R_3、R_4彼此独立地代表C_1-C_6烷基,

-a代表1至3的整数,以及

-b代表整数3-a,以及

其中在式(II)的有机硅化合物中

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

-R_5、R_5'、R_5''、R_6、R_6'和R_6''独立地代表C_1-C_6烷基,

-A、A'、A''、A'''和A''''独立地代表直链或支链的二价C_1-C_{20}亚烷基,

-R_7和R_8独立地代表氢原子、C_1-C_6烷基、羟基C_1-C_6烷基、C_2-C_6链烯基、氨基C_1-C_6烷基或式(III)的基团,

-(A'''')-$Si(R_6'')_{d''}(OR_5'')_{c''}$(III),

-c代表1至3的整数,

-d代表整数3-c,

-c'代表1至3的整数,

-d'代表整数3-c',

-c''代表1至3的整数,

-d''代表整数3-c'',

-e代表0或1,

-f代表0或1,

-g代表0或1,

-h代表0或1,

条件是e、f、g和h中的至少一个不为0。

3.根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其特征在于,所述药剂(a)包含至少一种式(I)的有机硅化合物(a1),

R_1R_2N-L-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$(I),

其中

-R_1、R_2均代表氢原子,

-L代表直链二价C_1-C_6-亚烷基,优选亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)或亚乙基(-CH_2-CH_2-),

-R_3、R_4分别独立地代表甲基或乙基,

-a代表数字3,以及

-b代表数字0。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述药剂(a)包含至少一种选自以下组中的式(I)的有机硅化合物(a1):

-(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷

-(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷

-1-(3-氨基丙基)硅烷三醇

-(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷

-(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷

-1-(2-氨基乙基)硅烷三醇

-(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷

-(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷

-1-(3-二甲基氨基丙基)硅烷三醇

-(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷

-(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷和/或

-1-(2-二甲基氨基乙基)硅烷三醇。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,所述药剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物(a1)

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

-e和f均代表数字1,

-g和h均代表数字0,

-A和A'独立地代表直链二价C_1-C_6亚烷基以及

-R_7代表氢原子、甲基、2-羟基乙基、2-链烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,所述药剂(a)包含至少一种式(IV)的有机硅化合物(a1)

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

其中

-R_9代表C_1-C_{18}烷基,

-R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基,

-R_{11}代表C_1-C_6烷基,

-k为1至3的整数,以及

-m代表整数3-k。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于,所述药剂(a)包含至少一种选自以下组中的式(IV)的有机硅化合物(a1):

-甲基三甲氧基硅烷

-甲基三乙氧基硅烷

-乙基三甲氧基硅烷

-乙基三乙氧基硅烷

-丙基三甲氧基硅烷

-丙基三乙氧基硅烷

-己基三甲氧基硅烷

-己基三乙氧基硅烷

-辛基三甲氧基硅烷

-辛基三乙氧基硅烷

-十二烷基三甲氧基硅烷

-十二烷基三乙氧基硅烷。

-十八烷基三甲氧基硅烷

-十八烷基三乙氧基硅烷以及

-它们的混合物。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其特征在于,所述药剂(a)包含至少两种结构不同的有机硅化合物(a1)。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,所述封闭试剂包含选自成膜聚合物、碱化剂、酸化剂及其混合物的化合物。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其特征在于,所述基底薄片包含铝。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其特征在于,所述基底薄片包含黄铜。

12.根据权利要求1至11中任一项的方法,其中所述药剂(a)包含选自有机颜料的第二着色化合物(a3),所述有机颜料选自以下组中:胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱、颜色索引号为Cl 42090、CI 69800、CI 69825、CI73000、CI 74100、CI 74160的蓝色颜料、颜色索引号为CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005的黄色颜料、颜色索引号为CI 61565、CI 61570、CI 74260的绿色颜料、颜色索引号为CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105的橙色颜料、颜色索引号为CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI73915、CI 75470的红色颜料及其混合物。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的方法,其特征在于,所述药剂(a)包含选自无机颜料的第二着色化合物(a3),所述无机颜料选自以下组中:有色金属氧化物、金属氢氧化物、金属氧化物水合物、硅酸盐、金属硫化物、络合金属氰化物、金属硫酸盐、青铜颜料和/或涂覆有至少一种金属氧化物和/或金属氯氧化物的彩色云母或云母基颜料。

14.包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料的第一着色化合物(a2)在用于使角蛋白材料,特别是人类毛发着色以获得具有最佳白发覆盖率的着色的方法中的用途,所述方法包括以下步骤:

-将药剂(a)施用于所述角蛋白材料,其中所述药剂(a)包含:

(a1)至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物,

(a2)第一着色化合物和

(a3)第二着色化合物,以及

-将药剂(b)施用于所述角蛋白材料,其中所述药剂(b)包含:

(b1)至少一种封闭试剂。

15.用于使角蛋白材料染色的成套部件,其包括单独包装的

-包含药剂(a')的第一容器,其中所述药剂(a')包含:

(a1)至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物,

-包含药剂(a″)的第二容器,其中所述药剂(a″)包含:

(a2)第一着色化合物,其包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料,-包含药剂(a"')的第三容器,所述药剂(a"')包含:

(a3)第二着色化合物,以及

-包含药剂(b)的第四容器,其中所述药剂(b)包含:

(b1)至少一种封闭试剂。

一种包括使用有机硅化合物、两种着色化合物和后处理剂使角蛋白材料着色的方法

[0001] 本申请的主题是一种用于处理角蛋白材料，特别是人类毛发的方法，其包括施用两种药剂(a)和(b)。药剂(a)的特征在于其含有至少一种有机硅化合物(a1)、第一着色化合物(a2)和第二着色化合物(a3)，所述第一着色化合物包含至少一种基于透镜状基底薄片(substrate platelet)的颜料。药剂(b)含有至少一种封闭试剂(b1)。

[0002] 本申请的另一主题是一种用于使角蛋白材料，特别是人类毛发染色的多组分包装单元(成套组件)，其包含单独制备的至少三种药剂(a')、(a")和(b)。药剂(a')和(a")可用于制备上述方法中使用的药剂(a)。

[0003] 本申请的另一主题是一种用于使角蛋白材料，特别是人类毛发染色的多组分包装单元(成套组件)，其包含单独包装的至少四种药剂(a')、(a")、(a"')和(b)。药剂(a')、(a")和(a"')可用于制备上述方法中使用的药剂(a)。

[0004] 角蛋白纤维，特别是毛发的形状和颜色的改变是现代化妆品的一个重要领域。为了改变毛发颜色，专家根据着色要求了解各种着色系统。氧化染料通常用于具有良好牢度性能和良好白发覆盖率的持久性的强染色。这类染料通常含有氧化染料前体，即所谓的显色剂组分和成色剂组分，它们在氧化剂如过氧化氢的影响下彼此形成实际的染料。氧化染料的特征在于非常持久的染色效果。

[0005] 当使用直接染料时，现成的染料从着色剂扩散到毛发纤维中。与氧化性染发相比，用直接染料获得的染料具有更短的保质期和更快的洗涤能力。具有直接染料的染料通常在头发上保留5至20次洗涤的时间。

[0006] 虽然使用氧化性染料通常可以获得良好到非常好的白发覆盖率，但使用直接染料可获得的白发覆盖率迄今为止并不令人满意。

[0007] 已知使用彩色颜料用于毛发和/或皮肤上产生短期颜色改变。彩色颜料通常被理解为不溶性着色物质。它们以小颗粒的形式不溶于染料制剂中，并且仅从外部沉积在毛发纤维和/或皮肤表面上。因此，它们通常可以通过用含表面活性剂的清洁剂进行多次清洗而无残留地去除。这种类型的各种产品可以在市场上以染发膏(hair mascara)的名称销售。

[0008] 虽然使用氧化性染料通常可以获得良好到非常好的白发覆盖率，但使用直接染料可获得的白发覆盖率迄今为止并不令人满意。然而，尽管进行了许多优化尝试，但在氧化性染发中仍无法完全避免令人不快的氨味或胺味。与使用氧化性染料相关的毛发损伤也对使用者的毛发有负面影响。

[0009] 此外，具有白发的消费者希望获得着色的最佳白发覆盖率。最佳白发覆盖率被理解为完全隐藏或掩盖白发。如果将具有最佳白发覆盖率的染料施用于毛发为例如50％白发(50％的毛发为白发，而50％的毛发仍然有颜色)的人，则在施用染料后呈现均匀的颜色结果，即在染色后白发和非白发之间的颜色差异不再明显。

[0010] EP 2168633 B1涉及使用颜料产生持久的毛发着色的任务。其教导，当在毛发上使用颜料、有机硅化合物、成膜聚合物和溶剂的组合时，可以产生特别耐磨损和/或耐洗发的着色。

[0011] 需要提供具有颜料的染发剂，其一方面具有高的洗涤和摩擦牢度，另一方面不会负面影响毛发特性，例如易打理性和手感。为此目的，希望通过角蛋白材料上颜料的良好提升来获得具有最佳白发覆盖率的强着色。

[0012] 因此，本发明的任务是提供一种具有与氧化性着色相当的牢度性能和最佳白发覆盖率的颜料的着色体系。然而，不应使用通常用于此目的的氧化染料前体。

[0013] 令人惊讶的是，现在已经发现，如果通过将至少两种药剂(a)和(b)施用于角蛋白材料(毛发)上的方法使角蛋白材料，特别是人类毛发着色，则可以很好地解决上述任务。在此，第一药剂(a)含有至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物，此外还含有第一着色化合物(a2)和第二着色化合物(a3)，所述第一着色化合物包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料。第二药剂(b)含有至少一种封闭试剂。

[0014] 当在染色过程中使用这两种药剂(a)和(b)时，角蛋白材料可以以特别高的颜色强度和高牢度性能染色。

[0015] 本发明的第一目的是一种用于使角蛋白材料，特别是人类毛发着色的方法，其包括以下步骤：

[0016] -将药剂(a)施用于角蛋白材料，其中所述药剂(a)包含：

[0017] (a1)至少一种有机硅化合物，其选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷，

[0018] (a2)第一着色化合物，其包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料，以及

[0019] (a3)第二着色化合物，以及

[0020] -将药剂(b)施用于角蛋白材料，其中所述药剂(b)包含：

[0021] (b1)至少一种封闭试剂。

[0022] 在得到本发明的工作中，已经发现优选连续施用药剂(a)和(b)使得能够在角蛋白材料上产生非常稳定且耐洗的着色。不限于该理论，据信在本文中，有机硅化合物(a1)、所选的第一着色化合物(a2)和第二着色化合物(a3)的联合施用导致在角蛋白材料上形成特别均匀的着色膜。第二药剂(b)的施用密封施加于角蛋白材料上的膜，使其更耐洗涤和/或磨损。

[0023] 以这种方式，着色化合物可以永久地固定在角蛋白材料上，从而可以获得具有良好耐磨性和/或耐洗性的极耐洗着色。

[0024] 通过将包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料的第一着色化合物(a2)与第二着色化合物(a3)组合，可以实现具有最佳白发覆盖率的着色。此外，可以获得具有良好耐磨性和/或耐洗性的极耐擦和耐洗的染色。

[0025] 角蛋白材料

[0026] 角蛋白材料包括毛发、皮肤、指甲(例如手指甲和/或脚趾甲)。羊毛、毛皮和羽毛也属于角蛋白材料的定义。

[0027] 优选地，角蛋白材料被理解为人类毛发、人类皮肤和人类指甲，特别是手指甲和脚趾甲。角蛋白材料被理解为特别是人类毛发。

[0028] 药剂(a)和(b)

[0029] 在所述方法中，将药剂(a)和(b)施用于角蛋白材料，特别是人类毛发。这两种药剂(a)和(b)彼此不同。

[0030] 换句话说，本发明的第一目的是一种处理角蛋白材料，特别是人类毛发的方法，其

包括以下步骤：

[0031] 将药剂(a)施用于角蛋白材料，其中所述药剂(a)包含：

[0032] (a1)至少一种有机硅化合物，其选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷，

[0033] (a2)第一着色化合物，其包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料，以及

[0034] (a3)第二着色化合物，以及

[0035] 将药剂(b)施用于角蛋白材料，其中所述药剂(b)包含：

[0036] (b1)至少一种封闭试剂。

[0037] 药剂(a)

[0038] 优选地，组合物(a)在化妆品载体中，特别是优选在水性化妆品载体或含水-醇化妆品载体中包含本发明必需的成分(a1)、(a2)和(a3)。这种化妆品载体可以是液体、凝胶或乳膏。糊状、固体或粉末状化妆品载体也可用于制备药剂(a)。为了毛发处理，特别是毛发着色的目的，这种载体例如为乳膏、乳液、凝胶或含有表面活性剂的发泡溶液，例如洗发剂、泡沫气溶胶、泡沫制剂或其它适合于施用于毛发上的制剂。

[0039] 优选地，所述化妆品载体含有-基于其重量-至少2wt.％的水。进一步优选地，水含量为高于10wt.％，更优选高于20wt.％，且特别优选高于40wt.％。化妆品载体也可以是含水-醇的。本发明上下文中含水/醇溶液是含有2至70wt.％的C_1-C_4醇，更特别是乙醇或异丙醇的水溶液。所述药剂可另外含有其它有机溶剂，例如甲氧基丁醇、苯甲醇、乙基二甘醇或1,2-丙二醇。优选的是所有水溶性有机溶剂。

[0040] 选自硅烷(a1)的有机硅化合物

[0041] 药剂(a)含有至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物作为本发明必需的成分(a1)。

[0042] 特别优选地，药剂(a)包含至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物(a1)，该有机硅化合物每分子包含一个或多个羟基和/或可水解基团。

[0043] 这些有机硅化合物(a1)或药剂(a)中所含的有机硅烷是反应性化合物。

[0044] 有机硅(organic silicon)化合物，或者称为有机硅(organosilicon)化合物，是具有直接的硅-碳键(Si-C)或其中碳通过氧、氮或硫原子键合到硅原子上的化合物。本发明的有机硅化合物是含有1-3个硅原子的化合物。有机硅化合物优选含有一个或两个硅原子。

[0045] 根据IUPAC规则，术语硅烷化合物是基于硅骨架和氢。在有机硅烷中，氢原子完全或部分被有机基团如(取代的)烷基和/或烷氧基取代。在有机硅烷中，一些氢原子也可以被羟基代替。

[0046] 在一个特别优选的实施方案中，一种方法的特征在于，将药剂(a)施用于角蛋白材料，所述药剂(a)包含至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物(a1)，所述有机硅化合物每分子还包含一个或多个羟基或可水解基团。

[0047] 在一个非常特别优选的实施方案中，一种方法的特征在于，将药剂(a)施用于角蛋白材料，所述药剂(a)包含至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物(a1)，所述有机硅化合物每分子还包含一个或多个碱性化学官能团和一个或多个羟基或可水解基团。

[0048] 该碱性基团或碱性化学官能团可以例如为氨基、烷基氨基、二烷基氨基或三烷基氨基，其优选通过连接基连接到硅原子上。优选地，碱性基团是氨基、C_1-C_6烷基氨基或二

(C_1-C_6)烷基氨基。

[0049] 可水解基团优选为C_1-C_6烷氧基，特别是乙氧基或甲氧基。优选的是可水解基团直接键合到硅原子上。例如，如果可水解基团是乙氧基，则有机硅化合物优选含有结构单元R'R"R"'Si-O-CH_2-CH_3。基团R'、R"和R"'代表硅原子的三个剩余自由价。

[0050] 一种非常特别优选的方法的特征在于，药剂(a)包含至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物，该有机硅化合物优选每分子包含一个或多个碱性化学官能团和一个或多个羟基或可水解基团。

[0051] 当药剂(a)含有至少一种式(I)和/或(II)的有机硅化合物(a1)时，获得特别好的结果。

[0052] 式(I)和(II)的化合物是选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物，该有机硅化合物每分子包含一个或多个羟基和/或可水解基团。

[0053] 在另一个非常特别优选的实施方案中，该方法的特征在于，将一种药剂施用于角蛋白材料(或人类毛发)，该药剂(a)包含至少一种式(I)和/或(II)的有机硅化合物(a)，

[0054] R_1R_2N-L-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$ (I)，

[0055] 其中

[0056] -R_1、R_2独立地代表氢原子或C_1-C_6烷基，

[0057] -L为直链或支链的二价C_1-C_{20}亚烷基，

[0058] -R_3为氢原子或C_1-C_6烷基，

[0059] -R_4代表C_1-C_6烷基

[0060] -a代表1至3的整数，以及

[0061] -b代表整数3-a，

[0062] $(R_5O)_c(R_6)_dSi$-(A)$_e$-[NR_7-(A')]$_f$-[O-(A")]$_g$-[NR_8-(A"')]$_h$-Si$(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ (II)，

[0063] 其中

[0064] -R_5、R_5'、$R_5"$独立地代表氢原子或C_1-C_6烷基，

[0065] -R_6、R_6'和$R_6"$独立地代表C_1-C_6烷基，

[0066] -A、A'、A"、A"'和A""独立地代表直链或支链、二价C_1-C_{20}亚烷基，

[0067] -R_7和R_8独立地代表氢原子、C_1-C_6烷基、羟基C_1-C_6烷基、C_2-C_6链烯基、氨基C_1-C_6烷基或式(III)的基团

[0068] -(A"")-Si$(R_6")_{d"}(OR_5")_{c"}$ (III)，

[0069] -c代表1至3的整数，

[0070] -d代表整数3-c，

[0071] -c'代表1至3的整数，

[0072] -d'代表整数3-c'，

[0073] -c"代表1至3的整数，

[0074] -d"代表整数3-c"，

[0075] -e代表0或1，

[0076] -f代表0或1，

[0077] -g代表0或1，

[0078] -h代表0或1，

[0079] -条件是基团e、f、g和h中的至少一个不为0。

[0080] 式(I)和(II)的化合物中的取代基R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_5'、R_5"、R_6、R_6'、R_6"、R_7、R_8、L、A、A'、A"、A"'和A""，作为实例解释如下：

[0081] C_1-C_6烷基的实例是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基、正戊基和正己基。丙基、乙基和甲基是优选的烷基。C_2-C_6链烯基的实例是乙烯基、烯丙基、丁-2-烯基、丁-3-烯基和异丁烯基，优选的C_2-C_6链烯基是乙烯基和烯丙基。羟基C_1-C_6烷基的优选实例是羟甲基、2-羟乙基、2-羟丙基、3-羟丙基、4-羟丁基、5-羟戊基和6-羟己基；特别优选2-羟乙基。氨基C_1-C_6烷基的实例是氨甲基、2-氨乙基、3-氨丙基。特别优选2-氨乙基。直链二价C_1-C_{20}亚烷基的实例包括亚甲基(-CH_2-)、亚乙基(-CH_2-CH_2-)、亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)和亚丁基(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)。特别优选亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)。从3个C原子的链长开始，二价亚烷基也可以是支链的。支链的二价C_3-C_{20}亚烷基的实例是(-CH_2-CH(CH_3)-)和(-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-)。

[0082] 在式(I)的有机硅化合物中，

[0083] R_1R_2N-L-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$ (I)，

[0084] 基团R_1和R_2彼此独立地代表氢原子或C_1-C_6烷基。非常优选地，基团R_1和R_2均代表氢原子。

[0085] 在有机硅化合物的中间部分是结构单元或连接基-L-，其代表直链或支链的二价C_1-C_{20}亚烷基。

[0086] 二价C_1-C_{20}亚烷基也可以称为二价的C_1-C_{20}亚烷基，这意味着每个L基团可以形成两个键。一个键是从氨基R_1R_2N到连接基L，第二个键在连接基L和硅原子之间。

[0087] 优选地，-L-代表直链的二价(即二价的)C_1-C_{20}亚烷基。进一步优选-L-代表直链的二价C_1-C_6亚烷基。特别优选的-L-代表亚甲基(-CH_2-)、亚乙基(-CH_2-CH_2-)、亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)或亚丁基(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)。特别地，L代表亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)。

[0088] 直链的亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)也可以称为丙烷-1,3-二基。

[0089] 式(I)的有机硅化合物

[0090] R_1R_2N-L-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$ (I)，

[0091] 每个末端带有含硅基团-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$。

[0092] 在末端结构单元-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$中，R_3为氢或C_1-C_6烷基，R_4为C_1-C_6烷基。特别地，R_3和R_4彼此独立地代表甲基或乙基。

[0093] 这里a代表1至3的整数，b代表整数3-a。如果a代表数字3，则b等于0。如果a代表数字2，则b等于1。如果a代表数字1，则b等于2。

[0094] 如果药剂(a)含有至少一种式(I)的有机硅化合物(a1)，其中基团R_3、R_4彼此独立地代表甲基或乙基，则可以产生特别耐久的膜。

[0095] 当使用该对角蛋白材料进行染色的方法时，当药剂(a)含有至少一种其中基团R_3、R_4彼此独立地代表甲基或乙基的式(I)的有机硅化合物时，可以类似地获得具有最佳耐洗牢度的染色。

[0096] 此外，如果药剂(a)含有至少一种其中a代表数字3的式(I)的有机硅化合物，则可以获得具有最佳耐洗牢度的染色。在这种情况下，b代表数字0。

[0097] 在进一步优选的实施方案中，该方法中使用的药剂(a)的特征在于其包含至少一种式(I)的有机硅化合物(a1)，其中

[0098] -R_3、R_4彼此独立地代表甲基或乙基，且

[0099] -a代表数字3，且

[0100] -b代表数字0。

[0101] 在另一个优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(a)包含至少一种式(I)的有机硅化合物(a1)，

[0102] $R_1R_2N\text{-}L\text{-}Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I)，

[0103] 其中

[0104] -R_1、R_2均代表氢原子，以及

[0105] -L代表直链的二价C_1-C_6亚烷基，优选亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)或亚乙基(-CH_2-CH_2-)，

[0106] -R_3代表氢原子、乙基或甲基，

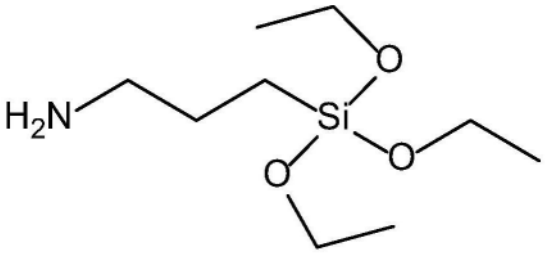
[0107] -R_4代表甲基或乙基，

[0108] -a代表数字3，以及

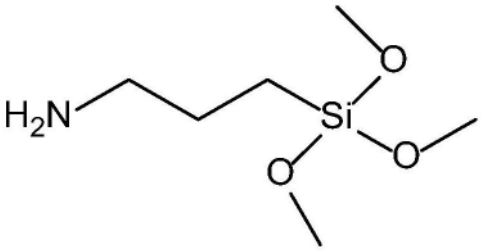
[0109] -b代表数字0。

[0110] 特别适用于解决本发明问题的式(I)的有机硅化合物为

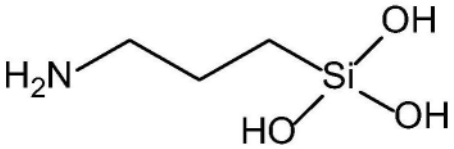
[0111] -(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷

[0112] 

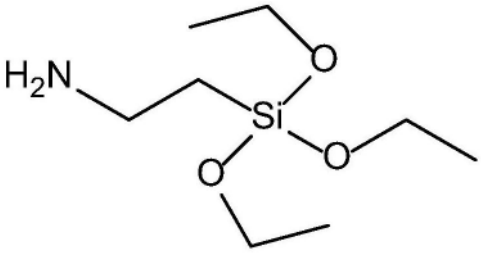
[0113] -(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷

[0114] 

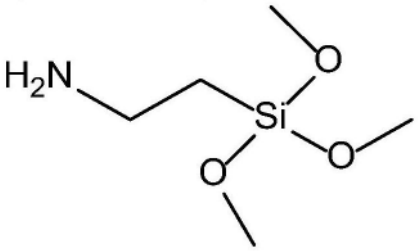
[0115] -1-(3-氨基丙基)硅烷三醇

[0116] 

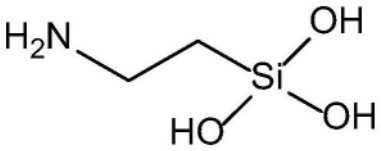
[0117] -(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷

[0118] 

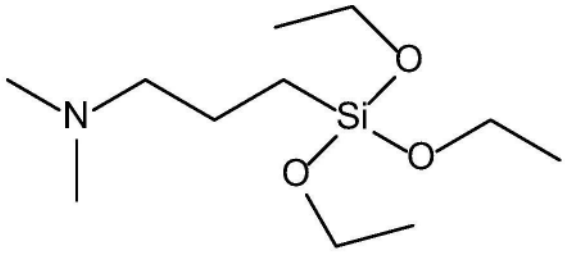
[0119] -(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷

[0120] 

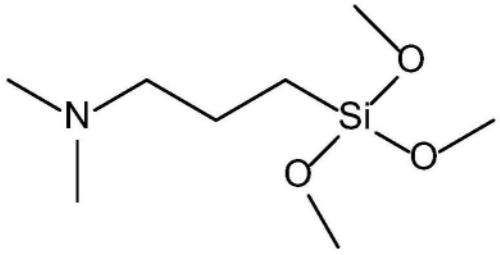
[0121] -1-(2-氨基乙基)硅烷三醇

[0122] 

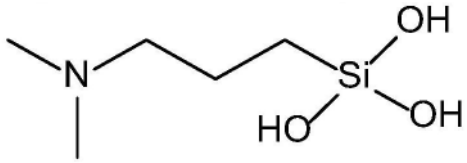
[0123] -(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷

[0124] 

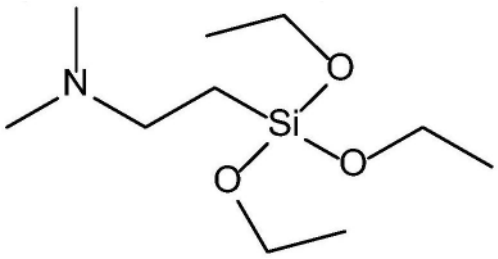
[0125] -(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷

[0126] 

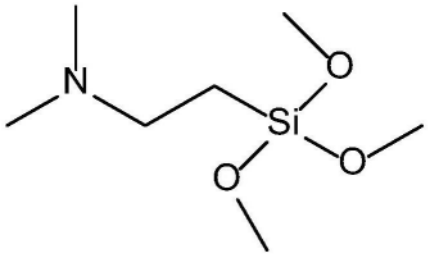
[0127] 1-(3-二甲基氨基丙基)硅烷三醇

[0128] 

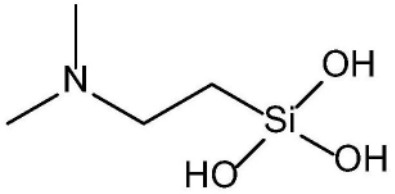
[0129] -(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷

[0130] 

[0131] -(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷和

[0132] 

[0133] -1-(2-二甲基氨基乙基)硅烷三醇

[0134] 

[0135] 在另一个优选的实施方案中,一种方法的特征在于,药剂(a)包含至少一种选自以下组中的有机硅化合物(a1):

[0136] -(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷

[0137] -(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷

[0138] -1-(3-氨基丙基)硅烷三醇

[0139] -(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷

[0140] -(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷

[0141] -1-(2-氨基乙基)硅烷三醇

[0142] -(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷

[0143] -(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷

[0144] -1-(3-二甲基氨基丙基)硅烷三醇

[0145] -(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷。

[0146] -(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷和/或

[0147] -1-(2-二甲基氨基乙基)硅烷三醇。

[0148] 上述式(I)的有机硅化合物可商购获得。

[0149] 例如,(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷可以从Sigma-Aldrich购得。(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷也可从Sigma-Aldrich购得。

[0150] 在另一个实施方案中,该药剂包含至少一种式(II)的有机硅化合物(a1)$(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR_8-(A''')]_h-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$(II)。

[0151] 式(II)的有机硅化合物各自在其两个末端带有含硅基团$(R_5O)_c(R_6)_dSi-$和$-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$,

[0152] 在式(II)的分子的中心部分有基团-(A)$_e$-和-[NR$_7$-(A')]$_f$-和-[O-(A")]$_g$-和-[NR$_8$-(A"')]$_h$-。这里,基团e、f、g和h中的每一个可以彼此独立地代表数字0或1,条件是基团e、f、g和h中的至少一个不为0。换言之,式(II)的有机硅化合物含有选自-(A)-和-[NR$_7$-(A')]-和-[O-(A")]-和-[NR$_8$-(A"')]-的至少一个基团。

[0153] 在两个末端结构单元(R$_5$O)$_c$(R$_6$)$_d$Si-和-Si(R$_6$')$_{d'}$(OR$_5$')$_{c'}$中,基团R$_5$、R$_5$'、R$_5$"彼此独立地代表氢原子或C$_1$-C$_6$烷基。基团R$_6$、R$_6$'和R$_6$"独立地代表C$_1$-C$_6$烷基。

[0154] 这里,c代表1至3的整数,而d代表整数3-c。如果c代表数字3,则d等于0。如果c代表数字2,则d等于1。如果c代表数字1,则d等于2。

[0155] 类似地,c'代表1至3的整数,而d'代表整数3-c'。如果c'代表数字3,则d'为0。如果c'代表数字2,则d'为1。如果c'代表数字1,则d'为2。

[0156] 当c和c'均代表数字3时,可以获得具有最高稳定性的膜或具有最佳耐洗牢度的染色。在这种情况下,d和d'均代表数字0。

[0157] 在另一个优选的实施方案中,一种方法的特征在于药剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物(a1),

[0158] (R$_5$O)$_c$(R$_6$)$_d$Si-(A)$_e$-[NR$_7$-(A')]$_f$-[O-(A")]$_g$-[NR$_8$-(A"')]$_h$-Si(R$_6$')$_{d'}$(OR$_5$')$_{c'}$ (II),

[0159] 其中

[0160] -R$_5$和R$_5$'独立地代表甲基或乙基,

[0161] -c和c'均代表数字3,以及

[0162] -d和d'均代表数字0。

[0163] 如果c和c'均为数字3并且d和d'均为数字0,则本发明的有机硅化合物对应于式(IIa):

[0164] (R$_5$O)$_3$Si-(A)$_e$-[NR$_7$-(A')]$_f$-[O-(A")]$_g$-[NR$_8$-(A"')]$_h$-Si(OR$_5$')$_3$ (IIa)。

[0165] e、f、g和h可以独立地代表数字0或1,其中e、f、g和h中的至少一个不为零。因此,缩写e、f、g和h定义了基团-(A)$_e$-和-[NR$_7$-(A')]$_f$-和-[O-(A")]$_g$-和-[NR$_8$-(A"')]$_h$-中的哪一个位于式(II)的有机硅化合物的中间部分。

[0166] 在这种情况下,某些基团的存在已被证明在提高洗涤能力方面特别有益。当e、f、g和h中的至少两个代表数字1时,获得特别好的结果。特别优选的是e和f均代表数字1。此外,g和h均代表数字0。

[0167] 如果e和f均代表数字1并且g和h均代表数字0,则本发明的有机硅化合物对应于式(IIb):

[0168] (R$_5$O)$_c$(R$_6$)$_d$Si-(A)-[NR$_7$-(A')]-Si(R$_6$')$_{d'}$(OR$_5$')$_{c'}$ (IIb)。

[0169] 基团A、A'、A"、A"'和A""独立地代表直链或支链、二价C$_1$-C$_{20}$亚烷基。优选地,基团A、A'、A"、A"'和A""彼此独立地代表直链二价C$_1$-C$_{20}$亚烷基。进一步优选地,基团A、A'、A"、A"'和A""独立地代表直链二价C$_1$-C$_6$亚烷基。特别地,基团A、A'、A"、A"'和A""彼此独立地代表亚甲基(-CH$_2$-)、亚乙基(-CH$_2$-CH$_2$-)、亚丙基(-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-)或亚丁基(-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-)。非常优选的是,基团A、A'、A"、A"'和A""代表亚丙基(-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-)。

[0170] 二价C$_1$-C$_{20}$亚烷基也可以称为二价的C$_1$-C$_{20}$亚烷基,这意味着每个基团A、A'、A"、A"'和A""可以形成两个键。

[0171] 直链亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)也可以称为丙烷-1,3-二基。

[0172] 如果f代表数字1,则式(II)的有机硅化合物含有结构基团-[NR_7-(A')]-。

[0173] 如果h代表数字1,则式(II)的有机硅化合物含有结构基团-[NR_8-(A'')]-。

[0174] 其中基团R_7和R_8独立地代表氢原子、C_1-C_6烷基、羟基-C_1-C_6烷基、C_2-C_6链烯基、氨基-C_1-C_6烷基或式(III)的基团

[0175] -(A'')-Si(R_6'')$_d$"(OR_5'')$_c$" (III)。

[0176] 非常优选基团R_7和R_8彼此独立地代表氢原子、甲基、2-羟基乙基、2-链烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

[0177] 如果f代表数字1并且h代表数字0,则有机硅化合物含有基团[NR_7-(A')],但不含基团-[NR_8-(A'')]。如果基团R_7现在代表式(III)的基团,则药剂(a)包含具有3个反应性硅烷基团的有机硅化合物。

[0178] 在另一个优选的实施方案中,一种方法的特征在于,药剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物(a1),

[0179] (R_5O)$_c$(R_6)$_d$Si-(A)$_e$-[NR_7-(A')]$_f$-[O-(A'')]$_g$-[NR_8-(A'')]$_h$-Si(R_6')$_{d'}$(OR_5')$_{c'}$ (II),

[0180] 其中

[0181] -e和f均代表数字1,

[0182] -g和h均代表数字0,

[0183] -A和A'独立地代表直链二价C_1-C_6亚烷基

[0184] 以及

[0185] -R_7代表氢原子、甲基、2-羟基乙基、2-链烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

[0186] 在进一步优选的实施方案中,一种方法的特征在于,药剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物,其中

[0187] -e和f均代表数字1,

[0188] -g和h均代表数字0,

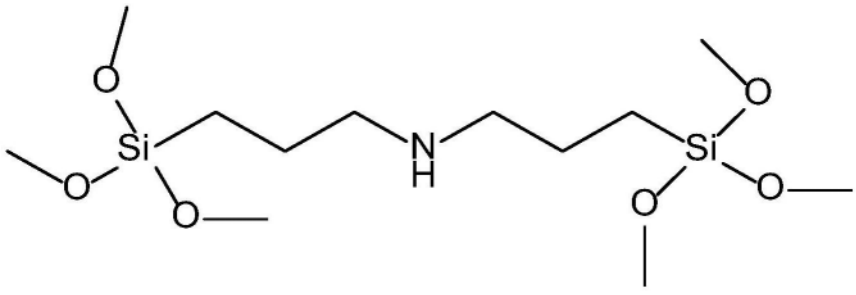
[0189] -A和A'独立地代表亚甲基(-CH_2-)、亚乙基(-CH_2-CH_2-)或亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-),

[0190] 以及

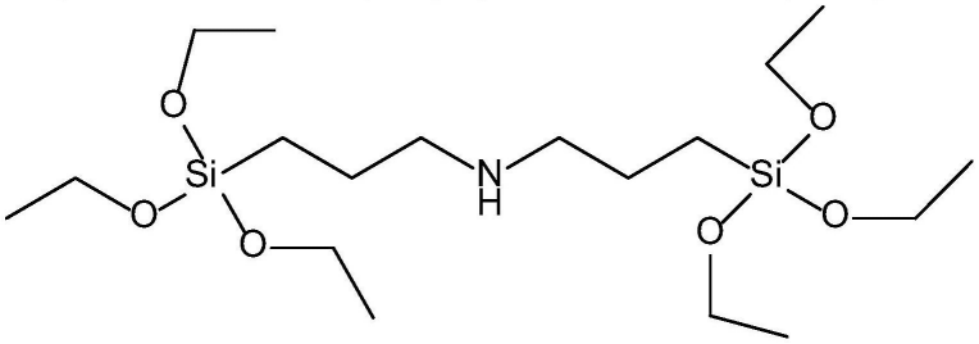
[0191] -R_7代表氢原子、甲基、2-羟基乙基、2-链烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

[0192] 非常适合于解决本发明问题的式(II)的有机硅化合物为:

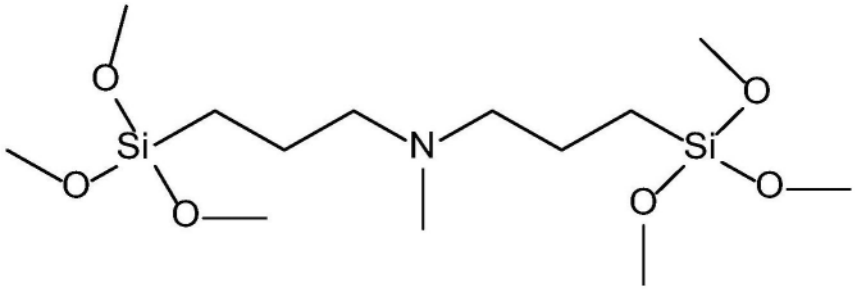
[0193] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0194] 

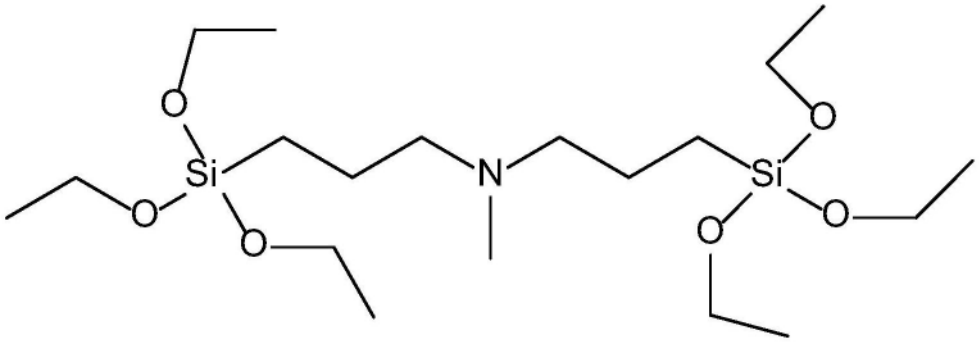
[0195] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0196] 

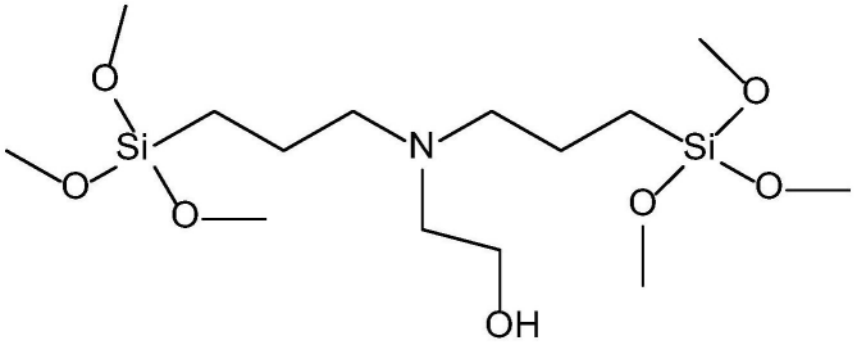
[0197] -N-甲基-3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0198] 

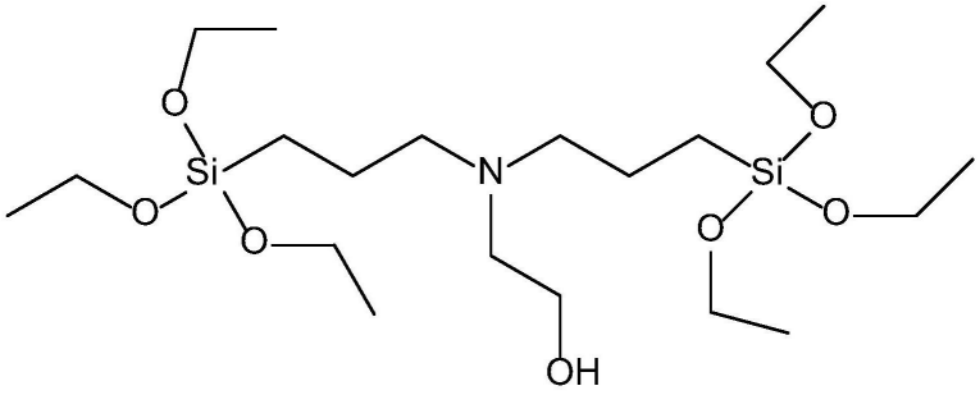
[0199] -N-甲基-3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0200] 

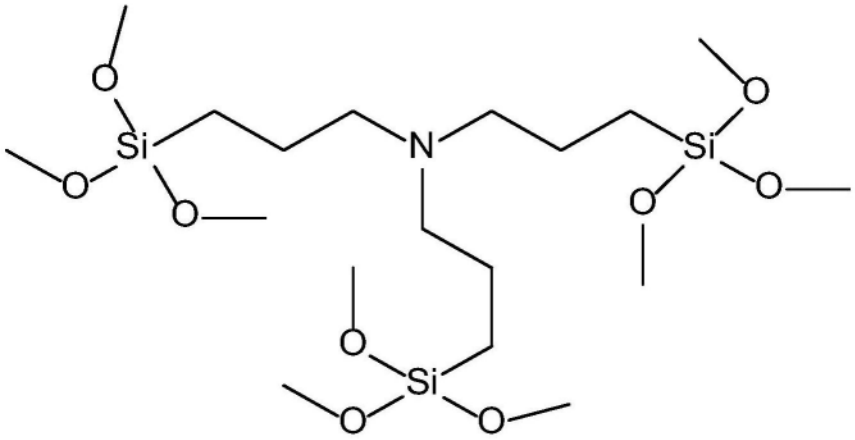
[0201] -2-[双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基]-乙醇

[0202] 

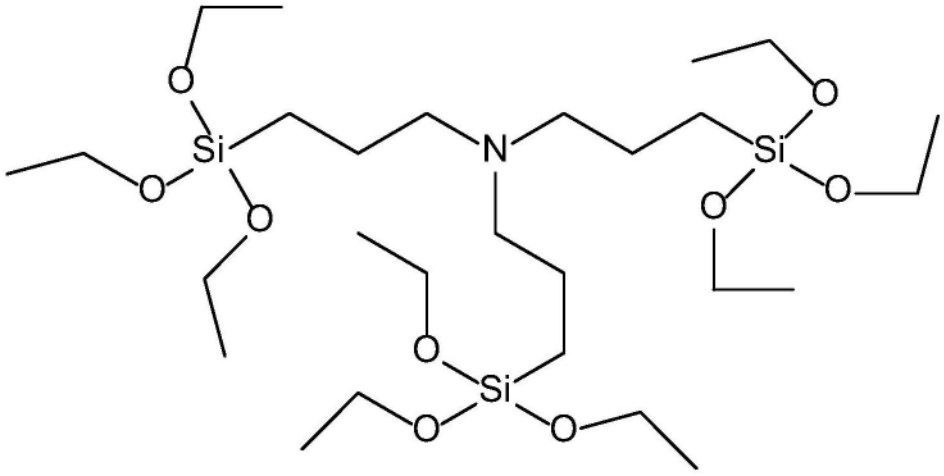
[0203] -2-[双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇

[0204] 

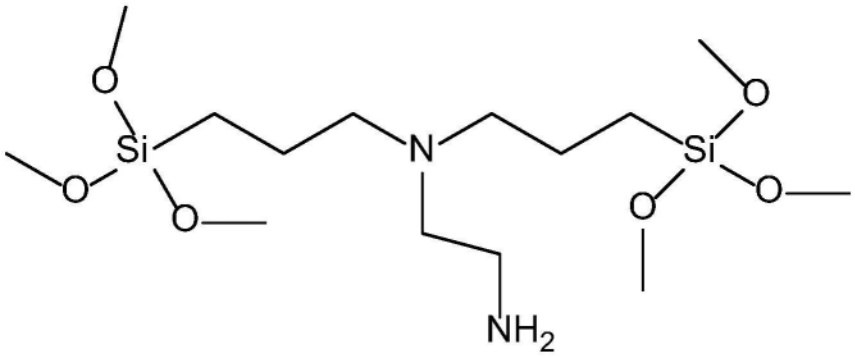
[0205] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0206] 

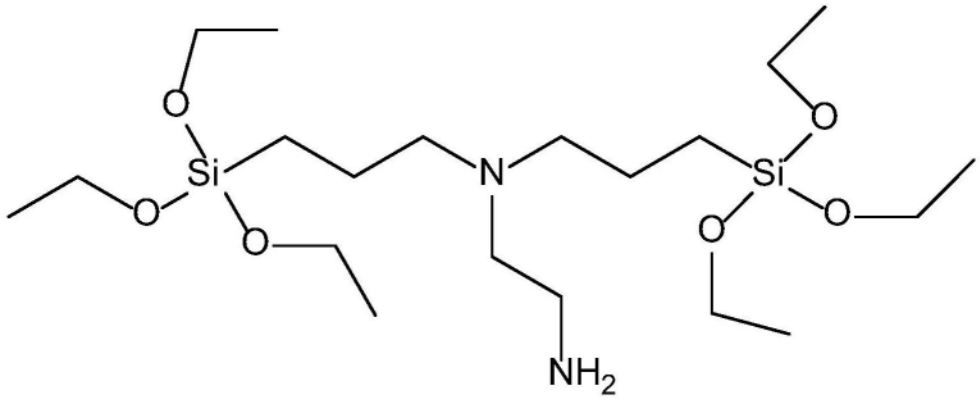
[0207] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0208] 

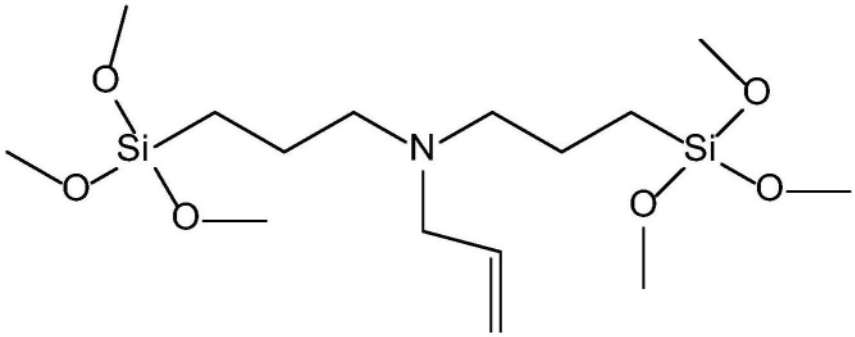
[0209] -N1,N1-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺，

[0210] 

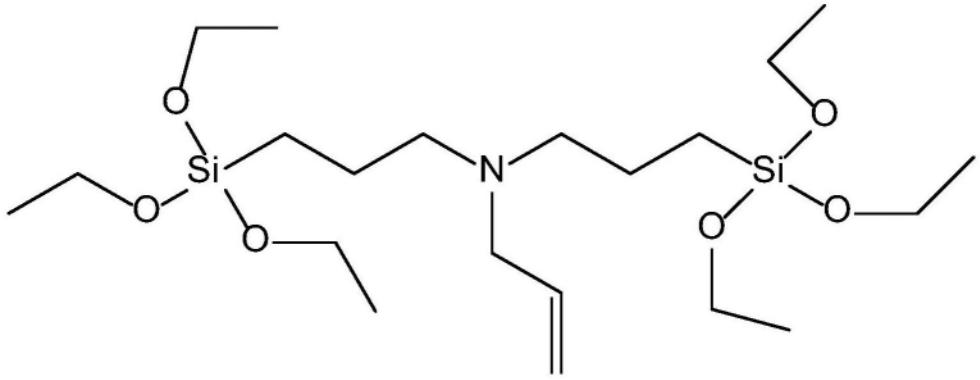
[0211] -N1,N1-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺，

[0212] 

[0213] -N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺

[0214] 

[0215] -N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺

[0216] 

[0217] 上述式(II)的有机硅化合物可商购获得。

[0218] CAS号为82985-35-1的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺可从Sigma-Aldrich购得。

[0219] CAS号为13497-18-2的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺可从例如Sigma-Aldrich购得。

[0220] N-甲基-3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺也称为双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲胺，并且可从Sigma-Aldrich或Fluorochem购得。

[0221] CAS号为18784-74-2的3-(三乙氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺可从例如Fluorochem或Sigma-Aldrich购得。

[0222] 在进一步优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(a)包含至少一种选自以下组中的有机硅化合物(a1)：

[0223] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0224] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0225] -N-甲基-3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0226] -N-甲基-3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0227] -2-[双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基]-乙醇

[0228] -2-[双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇

[0229] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0230] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0231] -N1,N1-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺，

[0232] -N1,N1-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺，

[0233] -N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺和/或

[0234] -N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺。

[0235] 在进一步的试验中，特别是染色试验中，还发现如果在该方法中施用于角蛋白材料的药剂(a)含有至少一种式(IV)的有机硅化合物，则是特别有利的

[0236] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)。

[0237] 式(IV)的化合物是选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物，该有机硅化合物每分子包含一个或多个羟基和/或可水解基团。

[0238] 式(IV)的有机硅化合物也可以称为烷基-烷氧基-硅烷或烷基羟基-硅烷类型的硅烷，

[0239] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)，

[0240] 其中

[0241] -R_9代表C_1-C_{18}烷基，

[0242] -R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基，

[0243] -R_{11}代表C_1-C_6烷基

[0244] -k为1至3的整数，以及

[0245] -m代表整数3-k。

[0246] 在进一步优选的实施方案中，该方法的特征在于，药剂(a)包含至少一种式(IV)的有机硅化合物(a1)

[0247] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)，

[0248] 其中

[0249] -R_9代表C_1-C_{18}烷基，

[0250] -R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基，

[0251] -R_{11}代表C_1-C_6烷基

[0252] -k为1至3的整数，以及

[0253] -m代表整数3-k。

[0254] 在进一步优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(a)除了包含一种或多种式(I)的有机硅化合物外，还包含至少一种式(IV)的其它有机硅化合物

[0255] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)，

[0256] 其中

[0257] -R_9代表C_1-C_{18}烷基，

[0258] -R_{10}表示氢原子或C_1-C_6烷基，

[0259] -R_{11}表示C_1-C_6烷基

[0260] -k为1至3的整数，以及

[0261] -m代表整数3-k。

[0262] 在进一步优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(a)除了包含一种或多种式(II)的有机硅化合物外，还包含至少一种式(IV)的其它有机硅化合物

[0263] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)，

[0264] 其中

[0265] -R_9代表C_1-C_{18}烷基，

[0266] -R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基，

[0267] -R_{11}代表C_1-C_6烷基

[0268] -k为1至3的整数，以及

[0269] -m代表整数3-k。

[0270] 在进一步优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(a)除了包含一种或多种式(I)和/或(II)的有机硅化合物外，还包含至少一种式(IV)的其它有机硅化合物

[0271] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)，

[0272] 其中

[0273] -R_9代表C_1-C_{18}烷基，

[0274] -R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基，

[0275] -R_{11}代表C_1-C_6烷基

[0276] -k为1至3的整数，以及

[0277] -m代表整数3-k。

[0278] 在式(IV)的有机硅化合物中，基团R_9代表C_1-C_{18}烷基。该C_1-C_{18}烷基是饱和的，可以是直链或支链的。优选地，R_9代表直链C_1-C_{18}烷基。优选地，R_9代表甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基或正十八烷基。特别优选地，R_9代表甲基、乙基、正己基或正辛基。

[0279] 在式(IV)的有机硅化合物中，R_{10}基团代表氢原子或C_1-C_6烷基。特别优选地，R_{10}代表甲基或乙基。

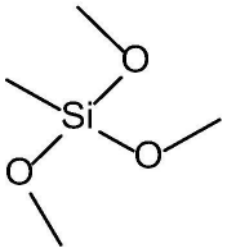
[0280] 在式(IV)的有机硅化合物中，基团R_{11}代表C_1-C_6烷基。特别优选地，R_{11}代表甲基或乙基。

[0281] 此外，k代表1至3的整数，m代表整数3-k。如果k代表数字3，则m等于0。如果k代表数字2，则m等于1。如果k代表数字1，则m等于2。

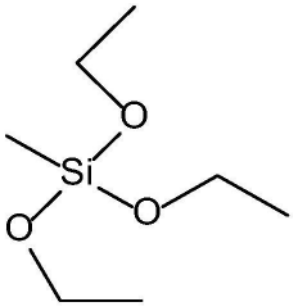
[0282] 如果在该方法中使用含有至少一种符合式(IV)的其中k为数字3的有机硅化合物(a1)的药剂(a)，则可以获得特别稳定的膜，即具有特别好的耐洗牢度性能的染色。在这种情况下，m代表数字0。

[0283] 特别适用于解决本发明问题的式(IV)的有机硅化合物为

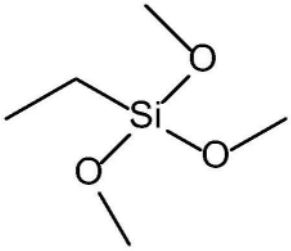
[0284] -甲基三甲氧基硅烷

[0285] 

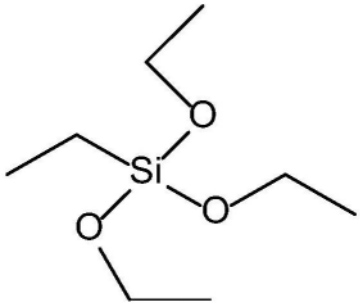
[0286] -甲基三乙氧基硅烷

[0287] 

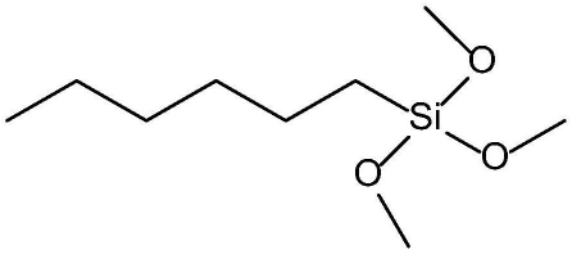
[0288] -乙基三甲氧基硅烷

[0289] 

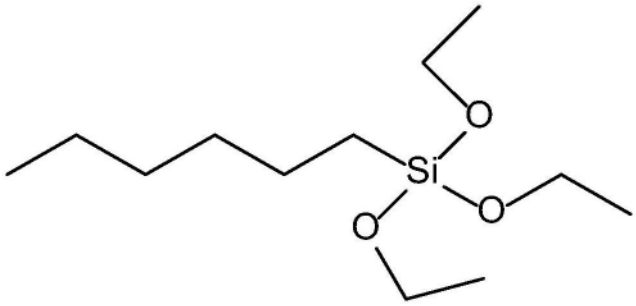
[0290] -乙基三乙氧基硅烷

[0291] 

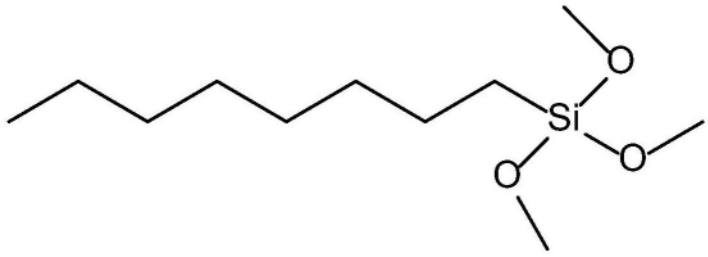
[0292] -正己基三甲氧基硅烷

[0293] 

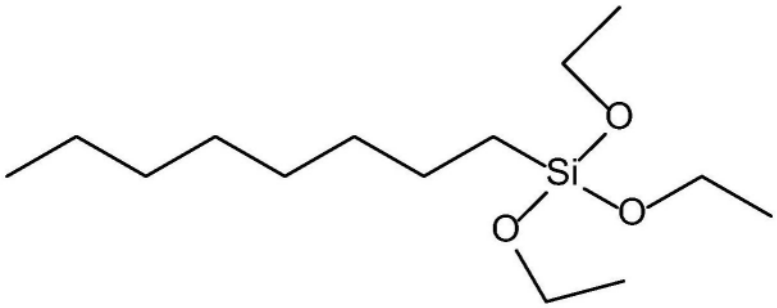
[0294] -正己基三乙氧基硅烷

[0295] 

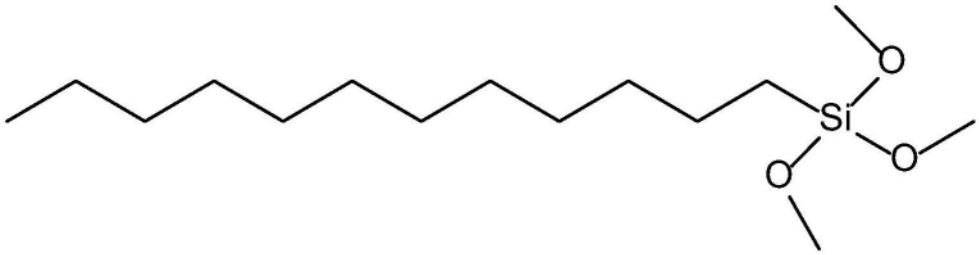
[0296] -正辛基三甲氧基硅烷

[0297] 

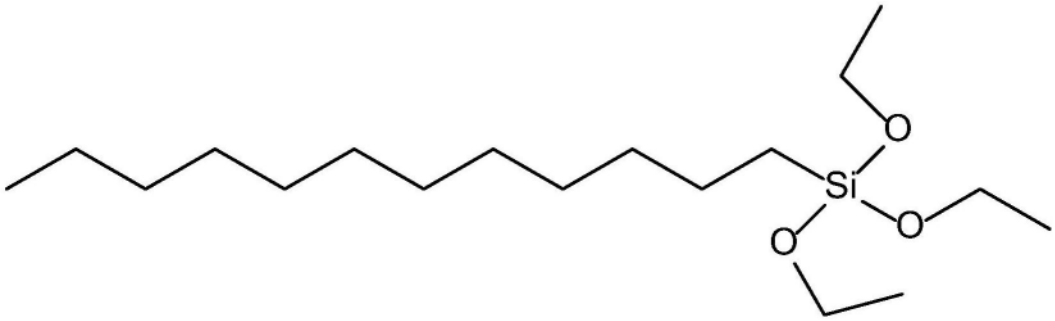
[0298] -正辛基三乙氧基硅烷

[0299] 

[0300] -正十二烷基三甲氧基硅烷和/或

[0301] 

[0302] -正十二烷基三乙氧基硅烷。

[0303] 

[0304] 正十八烷基三甲氧基硅烷和/或正十八烷基三乙氧基硅烷。

[0305] 在另一个优选的实施方案中,一种方法的特征在于,药剂(a)包含至少一种选自以下组中的式(IV)的有机硅化合物(a1):

[0306] -甲基三甲氧基硅烷

[0307] -甲基三乙氧基硅烷

[0308] -乙基三甲氧基硅烷

[0309] -乙基三乙氧基硅烷

[0310] -丙基三甲氧基硅烷

[0311] -丙基三乙氧基硅烷

[0312] -己基三甲氧基硅烷

[0313] -己基三乙氧基硅烷

[0314] -辛基三甲氧基硅烷

[0315] -辛基三乙氧基硅烷

[0316] -十二烷基三甲氧基硅烷

[0317] -十二烷基三乙氧基硅烷。

[0318] -十八烷基三甲氧基硅烷和/或

[0319] -十八烷基三乙氧基硅烷。

[0320] 上述有机硅化合物是反应性化合物。在本文中,已经发现,优选的是基于药剂(a)的总重量,药剂(a)含有总量为0.1-20wt.%,优选1-15wt.%,特别优选2-8wt.%的一种或多种有机硅化合物(a1)。

[0321] 在进一步优选的实施方案中,一种方法的特征在于,基于药剂(a)的总重量,药剂(a)含有总量为0.1-20wt.%,优选1-15wt.%,特别优选2-8wt.%的一种或多种有机硅化合物(a1)。

[0322] 为了获得特别好的染色结果,特别有利的是在药剂(a)上使用一定量范围的式(I)和/或(II)的有机硅化合物。特别优选地,基于药剂(a)的总重量,药剂(a)含有总量为0.1-10wt.%,优选0.5-5wt.%,特别优选0.5-3wt.%的一种或多种式(I)和/或(II)的有机硅化合物。

[0323] 在进一步优选的实施方案中,一种方法的特征在于,基于药剂(a)的总重量,药剂(a)含有总量为0.1-10wt.%,优选0.5-5wt.%,特别优选0.5-3wt.%的一种或多种式(I)和/或(II)的有机硅化合物。

[0324] 此外,已经证明特别优选的是,式(IV)的有机硅化合物也以一定量范围存在于药剂(a)中。特别优选地,基于药剂(a)的总重量,药剂(a)含有总量为0.1-20wt.%,优选2-15wt.%,特别优选4-9wt.%的一种或多种式(IV)的有机硅化合物。

[0325] 在进一步优选的实施方案中,一种方法的特征在于,基于药剂(a)的总重量,药剂(a)含有总量为0.1-20wt.%,优选2-15wt.%,特别优选3.2-10wt.%的一种或多种式(IV)的有机硅化合物。

[0326] 在获得本发明的工作过程中,发现即使当药剂(a)含有两种结构彼此不同的有机硅化合物时,也可以在角蛋白材料上获得特别稳定且均匀的膜。

[0327] 在另一个优选的实施方案中,一种方法的特征在于,药剂(a)包含至少两种结构不同的有机硅化合物。

[0328] 在一个优选的实施方案中,一种方法的特征在于,将包含至少一种式(I)的有机硅化合物和至少一种式(IV)的有机硅化合物的药剂(a)施用于角蛋白材料。

[0329] 在一个明显非常特别优选的实施方案中，一种方法的特征在于，将药剂(a)施用于角蛋白材料，该药剂(a)包含至少一种选自(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷和(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷的式(I)的有机硅化合物，还含有至少一种选自以下组中的式(IV)的有机硅化合物：甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷和己基三乙氧基硅烷。

[0330] 在进一步优选的实施方案中，一种方法的特征在于，基于药剂(a)的总重量，药剂(a)包含：

[0331] -0.5-5wt.％的至少一种选自以下组中的第一有机硅化合物(a1)：(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷、(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷、(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷、(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷、(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷和(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷，以及

[0332] -3.2-10wt.％的至少一种选自以下组中的第二有机硅化合物(a1)：甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷和十八烷基三乙氧硅烷。

[0333] 在该实施方案中，药剂(a)包含总量为0.5-3wt.％的一种或多种第一组的有机硅化合物。该第一组的有机硅化合物选自以下组中：(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷、(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷、(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷、(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷、(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷和/或(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷。

[0334] 在该实施方案中，药剂(a)包含总量为3.2-10wt％的一种或多种第二组的有机硅化合物。该第二组的有机硅化合物选自以下组中：甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷和十八烷基三乙氧基硅烷。

[0335] 即使加入少量的水，也导致具有至少一个可水解基团的有机硅化合物发生水解。水解产物和/或具有至少一个羟基的有机硅化合物可以在缩合反应中相互反应。因此，具有至少一个可水解基团的有机硅化合物及其水解和/或缩合产物均可存在于药剂(a)中。当使用具有至少一个羟基的有机硅化合物时，具有至少一个羟基的有机硅化合物和它们的缩合产物均可以存在于药剂(a)中。

[0336] 缩合产物应理解为通过至少两种每个分子具有至少一个羟基或可水解基团的有机硅化合物的反应消除水和/或消除醇而形成的产物。缩合产物可以为，例如，二聚物，也可以是三聚物或低聚物，其中缩合产物与单体处于平衡状态。根据水解中使用或消耗的水量，平衡从单体有机硅化合物转向缩合产物。

[0337] 当在该方法中使用式(I)和/或(II)的有机硅化合物时，获得特别好的结果。如上所述，由于水解/缩合在痕量水分下已经开始，有机硅化合物(I)和/或(II)的水解和/或缩合产物也包括在该实施方案中。

[0338] 包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料的第一着色化合物(a2)

[0339] 当将药剂(a)施用于角蛋白材料时,优选每分子包含一个或多个羟基或可水解基团的有机硅化合物(a1)首先在水的存在下水解并低聚或聚合。以这种方式形成的水解产物或低聚物对角蛋白材料的表面具有特别高的亲和力。如果着色化合物同时存在于药剂(a)中,则它们结合到所得低聚物或聚合物中并形成着色膜。在施用药剂(a)之后,施用药剂(b),由此包含在药剂(b)中的封闭试剂密封着色膜。药剂(a)和(b)的连续施用产生特别耐外部影响的着色。

[0340] 用于染色方法的药剂(a)包含第一着色化合物作为本发明的必要组分(a2),该第一着色化合物包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料。

[0341] 基底薄片的平均厚度为至多50nm,优选小于30nm,特别优选至多25nm,例如至多20nm。基底薄片的平均厚度为至少1nm,优选至少2.5nm,特别优选至少5nm,例如至少10nm。基底薄片厚度的优选范围为2.5至50nm、5至50nm、10至50nm;2.5至30nm,5至30nm,10至30nm;2.5至25nm,5至25nm,10至25nm,2.5至20nm,5至20nm和10至20nm。优选地,每个基底薄片具有尽可能均匀的厚度。

[0342] 由于基底薄片的低厚度,颜料表现出特别高的遮盖力。

[0343] 基底薄片具有单片结构。在本文中,单片是指由没有断裂、分层或夹杂物的单个封闭单元组成,尽管在基底薄片内可能发生结构变化。基底薄片优选是均匀结构的,即薄片内没有浓度梯度。特别地,基底薄片不具有层状结构,并且不具有任何颗粒或分布在其中的颗粒。

[0344] 可以根据各自的应用目的,特别是对角蛋白材料的期望效果,来调节基底薄片的大小。通常,基底薄片的平均最大直径为约2至200μm,特别是约5至100μm。

[0345] 在优选的设计中,以平均尺寸与平均厚度之比表示的纵横比为至少80,优选至少200,更优选至少500,更优选大于750。未涂覆的基底薄片的平均尺寸为未涂覆的基底薄片的d50值。除非另有说明,d50值是使用具有Quixel湿分散体的Sympatec Helos装置测定的。为了制备样品,将待分析的样品在异丙醇中预分散3分钟。

[0346] 基底薄片可以由能够形成薄片形状的任何材料组成。

[0347] 它们可以是天然来源的,也可以是合成产生的。可以构成基底薄片的材料包括金属和金属合金、金属氧化物(优选氧化铝)、无机化合物和矿物(例如云母和(半)宝石)以及塑料。优选地,基底薄片由金属(合金)构成。

[0348] 可以使用适合于金属光泽颜料的任何金属。此类金属包括铁和钢,以及所有耐空气和水的(半)金属,例如铂、锌、铬、钼和硅,以及它们的合金,例如铝青铜和黄铜。优选的金属是铝、铜、银和金。优选的基底薄片包括铝薄片和黄铜薄片,特别优选铝基底薄片。

[0349] 透镜状(=透镜形状)基底薄片具有基本上规则的圆形边缘,并且由于其外观也被称为“银元”。由于它们的规则结构,反射光的部分在基于透镜状基底薄片的颜料中占主导地位。

[0350] 金属或金属合金基底薄片可以例如通过阳极化(氧化层)或铬酸盐钝化。

[0351] 未涂覆的透镜状基底薄片,特别是那些由金属或金属合金制成的透镜状基底薄片,高度反射入射光并产生明暗起伏,但没有色彩印象。

[0352] 例如,可以通过光学干涉效应产生色彩印象。此类颜料可以基于至少单层涂覆的基底薄片。它们通过叠加不同的折射和反射光束来显示干涉效应。

[0353] 因此，优选的颜料是基于涂覆的透镜状基底薄片的颜料。基底薄片优选具有至少一个涂层厚度为至少50nm的高折射金属氧化物涂层B。优选地，在涂层B和基底薄片的表面之间存在另一涂层A。如果需要，在涂层B上还有不同于下面的涂层B的涂层C。

[0354] 适用于涂层A、B和C的材料是可以以膜状和永久方式施用于基底薄片的所有物质，并且在涂层A和B的情况下，具有所需的光学性质。通常，涂覆基底薄片的部分表面就足以获得具有光泽效果的颜料。例如，可以仅涂覆基底薄片的顶部和/或底部，而省略侧表面。优选地，任选钝化的基底薄片的整个表面(包括侧表面)被涂层B覆盖。因此，基底薄片被涂层B完全包封。这改善颜料的光学性质并提高其机械和化学耐受性。上述也适用于涂层A，并且如果存在，优选也适用于涂层C。

[0355] 尽管在每种情况下可以存在多个涂层A、B和/或C，但是在每种情况下，涂覆的基底薄片优选仅具有一个涂层A、B和如果存在的话，C。

[0356] 涂层B由至少一种高折射金属氧化物组成。高折射材料的折射率为至少1.9，优选至少2.0，更优选至少2.4。优选地，涂层B包含至少95wt.％，更优选至少99wt.％的高折射率金属氧化物。

[0357] 涂层B的厚度为至少50nm。优选地，涂层B的厚度不超过400nm，更优选不超过300nm。

[0358] 适用于涂层B的高折射金属氧化物优选为选择性吸光(即有色)金属氧化物，例如氧化铁(III)(α-和γ-Fe_2O_3，红色)、氧化钴(II)(蓝色)、氧化铬(III)(绿色)、氧化钛(III)(蓝色，通常以与氧氮化钛和氮化钛的混合物存在)和氧化钒(V)(橙色)及其混合物。无色高指数氧化物如二氧化钛和/或氧化锆也是合适的。

[0359] 涂层B可以含有选择性吸收染料，其量优选0.001至5wt.％，特别优选0.01至1wt.％，在每种情况下基于涂层B的总量。合适的染料是可以稳定地结合到金属氧化物涂层中的有机和无机染料。

[0360] 涂层A优选具有至少一种低折射率金属氧化物和/或金属氧化物水合物。优选地，涂层A包含至少95wt.％，更优选至少99wt.％的低折射率金属氧化物(水合物)。低折射率材料的折射率为1.8或更小，优选为1.6或更小。

[0361] 适用于涂层A的低折射率金属氧化物包括，例如，(二)氧化硅、氧化硅水合物、氧化铝、氧化铝水合物、氧化硼、氧化锗、氧化锰、氧化镁及其混合物，优选二氧化硅。涂层A的厚度优选为1至100nm，特别优选5至50nm，尤其优选5至20nm。

[0362] 基于透镜状基底薄片的特别优选的颜料除了包括由铝制成的透镜状基底薄片之外，还包括仅一个由二氧化硅制成的涂层A。

[0363] 优选地，基底薄片的表面与涂层B的内表面之间的距离为至多100nm，特别优选至多50nm，尤其优选至多20nm。通过确保涂层A的厚度，从而确保基底薄片表面与涂层B之间的距离在上述范围内，可以确保颜料具有高遮盖力。

[0364] 如果基于透镜状基底薄片的颜料仅具有层A，则优选该颜料具有铝的透镜状基底薄片和硅层A。如果基于透镜状基底薄片的颜料具有层A和层B，则优选颜料具有铝的透镜状基底薄片、硅层A和氧化铁层B。

[0365] 或者，对于金属氧化物，层B可以包含金属颗粒载体层，其中金属颗粒沉积在金属颗粒载体层的表面上。在一个优选实施方案中，金属颗粒直接覆盖金属颗粒载体层的一部

分。在该实施方案中，效果颜料具有其中没有金属颗粒的区域，即未被金属颗粒覆盖的区域。

[0366] 金属颗粒载体层包含金属层和/或金属氧化物层。

[0367] 如果金属颗粒载体层包含金属层和金属氧化物层，则这些层的布置不受限制。

[0368] 优选的是，金属颗粒载体层至少包含金属层。进一步优选的是，所述金属层包含选自锡(Sn)、钯(Pd)、铂(Pt)和金(Au)的元素。

[0369] 金属层例如可以通过向含有金属的金属盐溶液中添加碱来形成。

[0370] 如果金属颗粒载体层包含金属氧化物层，则其优选不包含二氧化硅。金属氧化物层优选包含选自Mg(镁)、Sn(锡)、Zn(锌)、Co(钴)、Ni(镍)、Fe(铁)、Zr(锆)、Ti(钛)和Ce(铈)的至少一种元素的氧化物。特别优选地，金属氧化物层形式的金属颗粒载体层iii)包含Sn、Zn、Ti和Ce的金属氧化物。

[0371] 金属氧化物层形式的金属颗粒载体层可以例如通过在溶胶-凝胶法中水解金属的醇盐形成金属氧化物的金属来制备。

[0372] 金属层的厚度优选不超过30nm。

[0373] 金属颗粒可包含选自铝(Al)、钛(Ti)、铬(Cr)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、锡(Sn)、铂(Pt)、金(Au)及其合金的至少一种元素。特别优选金属颗粒包含选自铜(Cu)、镍(Ni)和银(Ag)中的至少一种元素。

[0374] 金属颗粒的平均粒径优选不大于50nm，更优选不大于30nm。金属颗粒之间的距离优选不大于10nm。

[0375] 形成金属颗粒的合适方法包括真空蒸发、溅射、化学气相沉积(CVD)、无电镀等。在这些方法中，特别优选无电镀。

[0376] 根据一个优选的实施方案，颜料具有金属氧化物(水合物)的另一涂层C，其不同于下面的涂层B。合适的金属氧化物包括(二)氧化硅、氧化硅水合物、氧化铝、氧化铝水合物、氧化锌、氧化锡、二氧化钛、氧化锆、氧化铁(III)和氧化铬(III)。优选二氧化硅。

[0377] 根据一个优选的实施方案，颜料具有金属氧化物(水合物)的另一涂层C，其不同于下面的涂层B。合适的金属氧化物包括(二)氧化硅、氧化硅水合物、氧化铝、氧化铝水合物、氧化锌、氧化锡、二氧化钛、氧化锆、氧化铁(III)和氧化铬(III)。优选二氧化硅。

[0378] 涂层C的厚度优选为10-500nm，更优选为50-300nm。通过提供涂层C，例如基于TiO_2的涂层C，可以在保持高遮盖力的同时实现更好的干涉。

[0379] 层A和C尤其用作腐蚀保护以及化学和物理稳定化。特别优选的层A和C是通过溶胶-凝胶法施加的硅或氧化铝。该方法包括将未涂覆的透镜状基底薄片或已经涂覆了层A和/或层B的透镜状基底薄片分散在金属醇盐例如原硅酸四乙酯或三异丙醇铝的溶液中(通常在有机溶剂或有机溶剂和水的混合物(所述混合物含有至少50wt％的有机溶剂例如C1-C4醇)的溶液中)，并加入弱碱或酸以水解金属醇盐，从而在(涂覆的)基底薄片表面上形成金属氧化物膜。

[0380] 层B可以，例如，通过一种或多种有机金属化合物的水解和/或通过一种或多种溶解的金属盐的沉淀以及任何随后的后处理(例如，通过退火将形成的含氢氧化物的层转移到氧化物层)来产生。

[0381] 尽管涂层A、B和/或C中的每一个可以由两种或更多种金属氧化物(水合物)的混合

物组成,但是每个涂层优选由一种金属氧化物(水合物)组成。

[0382] 基于涂覆的透镜状基底薄片的颜料优选具有70至500nm,特别优选100至400nm,特别优选150至320nm,例如180至290nm的厚度。由于基底薄片的低厚度,颜料表现出特别高的遮盖力。特别是,通过保持未涂覆的基底薄片的低厚度,以及通过将涂层A和(如果存在)C的厚度调节至尽可能小的值,来实现涂覆的基底薄片的低厚度。涂层B的厚度决定颜料的色彩印象。

[0383] 通过用有机化合物例如硅烷、磷酸酯、钛酸盐、硼酸盐或羧酸对最外层,即根据其结构为层A、B或C进行额外改性,可以显著提高角蛋白材料中基于涂覆的透镜状基底薄片的颜料的粘附性和耐磨性。在这种情况下,有机化合物结合到最外面的、优选含有金属氧化物的层A、B或C的表面上。最外面的层是指在空间上离透镜状基底薄片最远的层。有机化合物优选为可以与含金属氧化物的层A、B或C结合的官能硅烷化合物。这些可以是单官能或双官能化合物。双官能有机化合物的实例是甲基丙烯酰氧基丙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三(甲氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三(丁氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三(丙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三(丁氧基)硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三(甲氧基乙氧基)硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三(丁氧基乙氧基)硅烷、3-丙烯酰氧丙基三(丁氧基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基乙基二氯硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、苯基乙烯基二乙氧基硅烷或苯基烯丙基二氯硅烷。此外,可以用单官能硅烷,特别是烷基硅烷或芳基硅烷进行改性。其仅具有一个官能团,该官能团可以共价键合到基于涂覆的透镜状基底薄片的表面颜料上(即键合到最外面的含金属氧化物的层上),或者,如果没有完全覆盖,则共价键合到金属表面。硅烷的烃残基远离颜料。根据硅烷的烃残基的类型和性质,获得不同的颜料疏水度。这种硅烷的实例包括十六烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷等。特别优选的是基于用单官能硅烷表面改性的硅涂覆的铝基底薄片的颜料。特别优选辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷和十六烷基三乙氧基硅烷。由于改变的表面特性/疏水化,可以在应用中的粘附性、耐磨性和对齐性(alignment)方面实现改进。

[0384] 已经表明,具有这种表面改性的基于透镜状基底薄片的颜料也表现出与所使用的有机硅化合物和/或其缩合或聚合产物更好的相容性。

[0385] 如果基于药剂(a)的总重量,药剂(a)含有总量为0.01-10wt.%,优选0.1-8wt.%,更优选0.2-6wt.%,以及非常优选0.5-4.5wt.%的一种或多种基于透镜状基底薄片的颜料,则获得特别好的结果。

[0386] 基于透镜状基底薄片的颜料可从,例如,Schlenk Metallic Pigments GmbH公司获得。

[0387] 由于它们的规则结构,用基于透镜状基底薄片的颜料的染料表现出高的耐摩和耐洗牢度,并产生最佳的白发覆盖率。

[0388] 第二着色化合物(a3)

[0389] 药剂(a)含有第二着色化合物(a3)作为本发明必需的第三组分。这优选选自颜料。

[0390] 在一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,药剂(a)包含至少一种来自颜料的第二着色化合物(a3)。

[0391] 本发明意义上的颜料是在25℃下在水中的溶解度小于0.5g/L,优选小于0.1g/L,甚至更优选小于0.05g/L的着色化合物。水溶性可以,例如,通过下述方法测定:在烧杯中称取0.5g颜料。加入烧杯玻璃。然后加入一升蒸馏水。在磁力搅拌器上搅拌的同时,将混合物在25℃下加热1小时。如果在这段时间后混合物中仍可见颜料的未溶解组分,则颜料的溶解度低于0.5g/L。如果由于可能精细分散的颜料的高强度而无法目视评估颜料-水混合物,则过滤该混合物。如果滤纸上残留部分未溶解的颜料,则颜料的溶解度低于0.5g/L。

[0392] 合适的彩色颜料可以是无机和/或有机来源的。

[0393] 在一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,药剂(a)包含至少一种选自无机和/或有机颜料的第二着色化合物(a3)。

[0394] 优选的彩色颜料选自合成或天然无机颜料。天然来源的无机彩色颜料可以,例如,由白垩、赭石、棕土、绿土、煅黄土(burnt Terra di Siena)或石墨制备。此外,诸如氧化铁黑的黑色颜料、诸如群青或氧化铁红的有色颜料以及荧光或磷光颜料可用作无机彩色颜料。

[0395] 特别合适的是有色金属氧化物、氢氧化物和氧化物水合物、混合相颜料、含硫硅酸盐、硅酸盐、金属硫化物、络合金属氰化物、金属硫酸盐、铬酸盐和/或钼酸盐。特别是,优选的彩色颜料是黑色氧化铁(CI 77499)、黄色氧化铁(CI 77492)、红色和棕色氧化铁(CI 77491)、锰紫(CI 77742)、群青(磺基硅酸铝钠,CI 77007,颜料蓝29)、水合氧化铬(CI77289)、铁蓝(亚铁氰化铁,CI77510)和/或胭脂红(胭脂虫红)。

[0396] 根据本发明也特别优选的来自颜料的第二着色化合物是有色珠光颜料。这些通常是云母的和/或云母基的,并且可以涂覆有一种或多种金属氧化物。云母属于层状硅酸盐。这些硅酸盐中最重要的代表是白云母、金云母、钠云母、黑云母、锂云母和珍珠云母。为了生产与金属氧化物结合的珠光颜料,用金属氧化物涂覆云母,主要是白云母或金云母。

[0397] 作为天然云母的替代物,涂覆有一种或多种金属氧化物的合成云母也可用作珠光颜料。特别优选的珠光颜料是基于天然或合成云母(云母)的,并涂覆有一种或多种上述金属氧化物。通过改变金属氧化物的层厚度,可以改变相应颜料的颜色。

[0398] 还优选的云母基颜料是用金属氧化物涂覆的合成生产的云母薄片,特别是基于合成的氟金云母(INCI:Synthetic Fluorphlogopite)。合成的氟金云母薄片涂覆有例如,氧化锡、铁氧化物和/或二氧化钛。金属氧化物层还可以具有颜料,例如六氰基高铁酸铁(II/III)或胭脂红。此类云母颜料可以例如以名称SYNCRYSTAL自Eckart获得。

[0399] 在一个非常特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,药剂(a)包含至少一种无机颜料作为第二着色化合物(a3),其优选选自以下组中:有色金属氧化物、金属氢氧化物、金属氧化物水合物、硅酸盐、金属硫化物、络合金属氰化物、金属硫酸盐、青铜颜料和/或涂覆有至少一种金属氧化物和/或金属氯氧化物的彩色云母或云母基颜料。

[0400] 在进一步优选的实施方案中,该方法的特征在于,药剂(a)包含至少一种选自与一种或多种金属氧化物反应的云母或云母基颜料的第二着色化合物(a3),所述金属氧化物选自以下组中:二氧化钛(CI 77891)、黑色氧化铁(CI 77499)、黄色氧化铁(CI 77492)、红色

和/或棕色氧化铁(CI77491,CI 77499)、锰紫(CI 77742)、群青(磺基硅酸铝钠,CI 77007,颜料蓝29)、水合氧化铬(CI 77289)、氧化铬(CI 77288)和/或铁蓝(亚铁氰化铁,CI77510)。

[0401] 特别合适的彩色颜料的实例可以商品名Rona®、Colorona®、Xirona®、Dichrona®和Timiron®自Merck商购获得,以商品名Ariabel®和Unipure®自Sensient商购获得,以商品名Prestige®和SynCrysta自Eckart Cosmetic Colors商购获得,以及以商品名Sunshine®自Sunstar商购获得。

[0402] 特别优选的商品名为Colorona®的彩色颜料为,例如:

[0403] Colorona Copper,Merck,MICA,CI 77491(铁氧化物)

[0404] Colorona Passion Orange,Merck,Mica,CI 77491(铁氧化物),氧化铝

[0405] Colorona Patina Silver,Merck,MICA,CI 77499(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0406] Colorona RY,Merck,CI 77891(二氧化钛),MICA,CI 75470(胭脂红)

[0407] Colorona Oriental Beige,Merck,MICA,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0408] Colorona Dark Blue,Merck,MICA,二氧化钛,亚铁氰化铁

[0409] Colorona Chameleon,Merck,CI 77491(铁氧化物),MICA

[0410] Colorona Aborigine Amber,Merck,MICA,CI 77499(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0411] Colorona Blackstar Blue,Merck,CI 77499(铁氧化物),MICA

[0412] Colorona Patagonian Purple,Merck,MICA,CI 77491(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛),CI 77510(亚铁氰化铁)

[0413] Colorona Red Brown,Merck,MICA,CI 77491(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0414] Colorona Russet,Merck,CI 77491(二氧化钛),MICA,CI 77891(铁氧化物)

[0415] Colorona Imperial Red,Merck,MICA,二氧化钛(CI 77891),D&C RED NO.30(CI 73360)

[0416] Colorona Majestic Green,Merck,CI 77891(二氧化钛),MICA,CI 77288(氧化铬绿)

[0417] Colorona Light Blue,Merck,MICA,二氧化钛(CI 77891),亚铁氰化铁(CI 77510)

[0418] Colorona Red Gold,Merck,MICA,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0419] Colorona Gold Plus MP 25,Merck,MICA,二氧化钛(CI 77891),IRON OXIDES(CI 77491)

[0420] Colorona Carmine Red,Merck,MICA,二氧化钛,胭脂红

[0421] Colorona Blackstar Green,Merck,MICA,CI 77499(铁氧化物)

[0422] Colorona Bordeaux,Merck,MICA,CI 77491(铁氧化物)

[0423] Colorona Bronze,Merck,MICA,CI 77491(铁氧化物)

[0424] Colorona Bronze Fine,Merck,MICA,CI 77491(铁氧化物)

[0425] Colorona Fine Gold MP 20,Merck,MICA,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧

化物)

[0426] Colorona Sienna Fine,Merck,CI 77491(铁氧化物),MICA

[0427] Colorona Sienna,Merck,MICA,CI 77491(铁氧化物)

[0428] Colorona Precious Gold,Merck,Mica,CI 77891(二氧化钛),Silicon,CI77491(铁氧化物),氧化锡

[0429] Colorona Sun Gold Sparkle MP 29,Merck,MICA,二氧化钛,铁氧化物,MICA,CI 77891,CI 77491(EU)

[0430] Colorona Mica Black,Merck,CI 77499(铁氧化物),Mica,CI 77891(二氧化钛)

[0431] Colorona Bright Gold,Merck,Mica,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0432] Colorona Blackstar Gold,Merck,MICA,CI 77499(铁氧化物)

[0433] Colorona SynCopper,Merck,合成的氟金云母(和)铁氧化物

[0434] Colorona SynBronze,Merck,合成的氟金云母(和)铁氧化物

[0435] 其他特别优选的商品名为Xirona®的彩色颜料为,例如:

[0436] Xirona Golden Sky,Merck,Silicon,CI 77891(二氧化钛),氧化锡

[0437] Xirona Caribbean Blue,Merck,Mica,CI 77891(二氧化钛),硅,氧化锡

[0438] Xirona Kiwi Rose,Merck,Silicon,CI 77891(二氧化钛),氧化锡

[0439] Xirona Magic Mauve,Merck,Silicon,CI 77891(二氧化钛),氧化锡

[0440] Xirona Le Rouge,Merck,铁氧化物(和)硅

[0441] 此外,特别优选的商品名为Unipure®的彩色颜料为,例如:

[0442] Unipure Red LC 381EM,Sensient CI 77491(铁氧化物),硅

[0443] Unipure Black LC 989EM,Sensient,CI 77499(铁氧化物),硅

[0444] Unipure Yellow LC 182EM,Sensient,CI 77492(铁氧化物),硅

[0445] 同样特别优选的商品名为Flamenco®的颜料为,例如:

[0446] Flamenco® Summit Turquoise T30D,BASF,二氧化钛(和)云母

[0447] Flamenco® Super Violet 530Z,BASF,云母(和)二氧化钛

[0448] 在另一个实施方案中,药剂(a)还可以含有一种或多种选自有机颜料的着色化合物作为第二着色化合物(a3)。

[0449] 有机颜料是相应的不溶性有机染料或着色剂,其可以选自,例如,以下组中:亚硝基、硝基-偶氮、呫吨、蒽醌、异吲哚啉酮、异吲哚啉、喹吖啶酮、苝酮(perinone)、二萘嵌苯、二酮-吡咯基吡咯、靛蓝、thioindido、二噁嗪和/或三芳基甲烷化合物。

[0450] 特别合适的有机颜料的实例为胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱、颜色索引号为CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160的蓝色颜料、颜色索引号为CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005的黄色颜料、颜色索引号为CI 61565、CI 61570、CI 74260的绿色颜料、颜色索引号为CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105的橙色颜料、颜色索引号为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和/或CI 75470的红色颜料。

[0451] 在另一个特别优选的实施方案中，该方法的特征在于，药剂(a)包含至少一种有机颜料作为第二着色化合物(a3)，其选自以下组中：胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱、颜色索引号为CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160的蓝色颜料、颜色索引号为CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005的黄色颜料、颜色索引号为CI 61565、CI 61570、CI 74260的绿色颜料、颜色索引号为CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105的橙色颜料、颜色索引号为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和/或CI 75470的红色颜料。

[0452] 有机颜料也可以是色漆。在本发明的意义上，术语“色漆”是指包含吸收的染料层的颗粒，颗粒和染料的单元在上述条件下是不溶的。例如，颗粒可以是无机基质，其可以是铝、硅、硼硅酸钙、硼硅酸钙铝或甚至铝。

[0453] 例如，可以使用茜素彩色清漆(color varnish)。

[0454] 此外，优选用作第二着色化合物(a3)的颜料具有特定的粒度。一方面，这种粒度使颜料在所形成的聚合物膜中均匀分布，另一方面，避免在施用化妆品药剂(a)后毛发或皮肤粗糙感。因此根据本发明，有利的是至少一种颜料具有1.0至50μm，优选5.0至45μm，优选10至40μm，特别是14至30μm的平均粒度D_{50}。平均粒度D_{50}，例如，可以使用动态光散射(DLS)来测定。

[0455] 在进一步优选的实施方案中，该方法的特征在于，基于药剂(a)的总重量，药剂(a)含有颜料形式的第二着色化合物，其总量为0.01-10wt.％，优选0.1-8wt.％，更优选0.2-6wt.％，以及非常特别优选0.5-4.5wt.％。

[0456] 可替代颜料地，或者除了颜料之外，第二着色化合物(a3)可以包含直接染料。

[0457] 可优选的是，例如，药剂(a)进一步包含至少一种选自直接染料的着色化合物。

[0458] 本发明意义上的直接染料在25℃下在水(760mmHg)中的溶解度大于0.5g/l，因此不被认为是颜料。

[0459] 优选地，本发明意义上的直接染料在25℃下在水(760mmHg)中的溶解度大于1g/l。

[0460] 直接染料可分为阴离子、阳离子和非离子直接染料。

[0461] 在另一个优选的实施方案中，该方法的特征在于，药剂(a)还包含至少一种阴离子、阳离子和/或非离子直接染料。

[0462] 合适的阳离子直接染料包括碱性蓝7、碱性蓝26、碱性紫2和碱性紫14、碱性黄57、碱性红76、碱性蓝16、碱性蓝347(阳离子蓝347/DyStar)、HC蓝16号、碱性蓝99、碱性棕16、碱性棕17、碱性黄57、碱性黄87、碱性橙31、碱性红51、碱性红76。

[0463] 作为非离子直接染料，可以使用非离子硝基和醌染料以及中性偶氮染料。合适的非离子直接染料是以国际名称或商品名列出的那些：HC黄2、HC黄4、HC黄5、HC黄6、HC黄12、HC橙1、分散橙3、HC红1、HC红3、HC红10、HC红11、HC红13、HC红BN、HC蓝2、HC蓝11、HC蓝12、分散蓝3、HC紫1、分散紫1、分散紫4、分散黑9已知化合物，以及1,4-二氨基-2-硝基苯、2-氨基-4-硝基苯酚、1,4-双-(2-羟乙基)-氨基-2-硝基苯、3-硝基-4-(2-羟乙基)-氨基苯酚、2-(2-羟乙基)氨基-4,6-二硝基苯酚、4-[(2-羟乙基)氨基]-3-硝基-1-甲基苯、1-氨基-4-(2-羟乙基)-氨基-5-氯-2-硝基苯、4-氨基-3-硝基苯酚、1-(2’-脲基乙基)氨基-4-硝基苯、2-

[(4-氨基-2-硝基苯基)氨基]苯甲酸、6-硝基-1,2,3,4-四氢喹喔啉、2-羟基-1,4-萘醌、苦味酸及其盐、2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚、4-乙基氨基-3-硝基苯甲酸和2-氯-6-乙基氨基-4-硝基苯酚。

[0464] 阴离子直接染料又称为酸性染料。酸性染料是具有至少一个羧酸基团(-COOH)和/或一个磺酸基团(-SO_3H)的直接染料。根据pH值,羧酸或磺酸基团的质子化形式(-COOH、-SO_3H)与其去质子化形式(存在-COO^-、-SO_3^-)平衡。质子化形式的比例随着pH的降低而增加。如果直接染料以其盐的形式使用,则羧酸基团或磺酸基团以去质子化的形式存在,并用相应的化学计量当量的阳离子中和以保持电中性。酸性染料也可以以其钠盐和/或钾盐的形式使用。

[0465] 本发明意义上的酸性染料在25℃下在水(760mmHg)中的溶解度大于0.5g/l,因此不被认为是颜料。优选地,本发明的酸性染料在25℃下在水(760mmHg)中的溶解度大于1g/l。

[0466] 酸性染料的碱土金属盐(例如钙盐和镁盐)或铝盐通常具有比相应的碱金属盐更低的溶解度。如果这些盐的溶解度低于0.5g/L(25℃,760mmHg),则它们不属于直接染料的定义。

[0467] 酸性染料的一个基本特征是它们形成阴离子电荷的能力,由此产生阴离子电荷的羧酸或磺酸基团通常连接到不同的发色体系上。合适的发色体系可以在,例如,硝基苯二胺、硝基氨基苯酚、偶氮染料、蒽醌染料、三芳基甲烷染料、呫吨染料、若丹明染料、噁嗪染料和/或靛酚染料的结构中找到。

[0468] 例如,可以选择一种或多种选自下列的化合物作为特别适合的酸性染料:酸性黄1(D&C Yellow 7,Citronin A,Ext.D&C Yellow No.7,Japan Yellow403,CI 10316,COLIPA n°B001)、酸性黄3(COLIPA n°:C 54,D&C Yellow N°10,Quinoline Yellow,E104,Food Yellow 13)、酸性黄9(CI 13015)、酸性黄17(CI 18965)、酸性黄23(COLIPA n°C 29,Covacap Jaune W 1100(LCW),Sicovit Tartrazine 85E 102(BASF),Tartrazine,Food Yellow 4,Japan Yellow 4,FD&C Yellow No.5)、酸性黄36(CI 13065)、酸性黄121(CI 18690)、酸性橙6(CI 14270)、酸性橙7(2-Naphthol orange,Orange II,CI 15510,D&C Orange 4,COLIPA n°filmbilC015),酸性橙10(C.I.16230;Orange G钠盐)、酸性橙11(CI 45370)、酸性橙15(CI 50120)、酸性橙20(CI 14600)、酸性橙24(BROWN 1;CI 20170;KATSU201;nosodiumsalt;Brown No.201;RESORCIN BROWN;ACID ORANGE 24;Japan Brown 201;D&C Brown No.1)、酸性红14(C.I.14720)、酸性红18(E124,Red 18;CI 16255)、酸性红27(E 123,CI 16185,C-Rot 46,Echtrot D,FD&C Red Nr.2,Food Red 9,Naphtholrot S)、酸性红33(Red 33,Fuchsia Red,D&C Red 33,CI 17200)、酸性红35(CI C.I.18065)、酸性红51(CI 45430,Pyrosin B,Tetraiodfluorescein,Eosin J,Iodeosin)、酸性红52(CI 45100,Food Red 106,Solar Rhodamine B,Acid Rhodamine B,Red n°106Pontacyl Brilliant Pink)、酸性红73(CI CI27290)、酸性红87(Eosin,CI 45380)、酸性红92(COLIPA n°C53,CI 45410)、酸性红95(CI 45425,Erythtosine,Simacid Erythrosine Y)、酸性红184(CI15685)、酸性红195、酸性紫43(Jarocol Violet 43,Ext.D&C Violet n°2,C.I.60730,COLIPA n°C063)、酸性紫49(CI 42640)、酸性紫50(CI 50325)、酸性蓝1(Patent Blue V,CI 42045)、酸性蓝3(Patent Blue V,CI 42051)、酸性蓝7(CI 42080)、酸性蓝104

(CI 42735)、酸性蓝9(E 133,Patent Blue AE,Amido blue AE,Erioglaucin A,CI 42090,C.I.Food Blue 2)、酸性蓝62(CI62045)、酸性蓝74(E 132,CI 73015)、酸性蓝80(CI 61585)、酸性绿3(CI 42085,Foodgreen1)、酸性绿5(CI 42095)、酸性绿9(C.I.42100)、酸性绿22(C.I.42170)、酸性绿25(CI 61570,Japan Green 201,D&C Green No.5)、酸性绿50(Brilliant Acid Green BS,C.I.44090,Acid Brilliant Green BS,E 142)、酸性黑1(Black n°401,Naphthalene Black 10B,Amido Black 10B,CI 20 470,COLIPA n°B15)、酸性黑52(CI 15711)、食品黄8(CI 14270)、食品蓝5、D&C黄8、D&C绿5、D&C橙10、D&C橙11、D&C红21、D&C红27、D&C红33、D&C紫2和/或D&C棕1。

[0469] 例如,阴离子直接染料的水溶性可以通过以下方式测定。将0.1g阴离子直接染料置于烧杯中。加入烧杯玻璃。然后加入100ml水。在磁力搅拌器上搅拌的同时,将该混合物加热至25℃。搅拌60分钟。然后目视评估水性混合物。如果仍有未溶解的自由基,则增加水的量-例如以10ml的步幅。加入水直到所用的染料量完全溶解。如果由于染料的高强度而无法目视评估染料-水混合物,则过滤该混合物。如果滤纸上残留部分未溶解染料,则用更大量的水重复溶解度试验。如果0.1g阴离子直接染料在25℃下溶于100ml水中,则染料的溶解度为1g/L。

[0470] 酸性黄1称为8-羟基-5,7-二硝基-2-萘磺酸二钠盐,在水中的溶解度为至少40g/L(25℃)。

[0471] 酸性黄3是2-(2-喹啉基)-1H-茚-1,3(2H)-二酮的单-和二磺酸的钠盐的混合物,并且具有20g/L(25℃)的水溶解度。

[0472] 酸性黄9是8-羟基-5,7-二硝基-2-萘磺酸二钠盐,在水中的溶解度大于40g/L(25℃)。

[0473] 酸性黄23是4,5-二氢-5-氧-1-(4-磺苯基)-4-((4-磺苯基)偶氮)-1H-吡唑-3-羧酸的三钠盐,在25℃时极易溶于水。

[0474] 酸性橙7是4-[(2-羟基-1-萘基)偶氮]苯磺酸的钠盐。其水溶解度大于7g/L(25℃)。

[0475] 酸性红18是7-羟基-8-[(E)-(4-磺酰基-1-萘基)-二氮烯基]-1,3-萘二磺酸的三钠盐,并且具有大于20wt.%的非常高的水溶解度。

[0476] 酸性红33是5-氨基-4-羟基-3-(苯基偶氮)-萘-2,7-二磺酸的二钠盐,在水中的溶解度为2.5g/L(25℃)。

[0477] 酸性红92是3,4,5,6-四氯-2-(1,4,5,8-四溴-6-羟基-3-氧代氧杂蒽-9-基)苯甲酸的二钠盐,其在水中的溶解度大于10g/L(25℃)。

[0478] 酸性蓝9是2-({4-[N-乙基(3-磺酰基苄基)氨基]苯基}{4-[(N-乙基(3-磺酰基苄基)亚氨基]-2,5-亚环己二烯-1-基}甲基)苯磺酸的二钠盐,并且在水中的溶解度大于20wt.%(25℃)。

[0479] 因此,一种非常特别优选的方法的特征在于,药剂(a)含有至少一种选自阴离子直接染料的着色化合物作为第二着色化合物(a3),其选自以下组中:酸性黄1、酸性黄3、酸性黄9、酸性黄17、酸性黄23、酸性黄36、酸性黄121、酸性橙6、酸性橙7、酸性橙10、酸性橙11、酸性橙15、酸性橙20、酸性橙24、酸性红14、酸性红27、酸性红33、酸性红35、酸性红51、酸性红52、酸性红73、酸性红87、酸性红92、酸性红95、酸性红184、酸性红195、酸性紫43、酸性紫49、

酸性紫50、酸性蓝1、酸性蓝3、酸性蓝7、酸性蓝104、酸性蓝9、酸性蓝62、酸性蓝74、酸性蓝80、酸性绿3、酸性绿5、酸性绿9、酸性绿22、酸性绿25、酸性绿50、酸性黑1、酸性黑52、食品黄8、食品蓝5、D&C黄8、D&C绿5、D&C橙10、D&C橙11、D&C红21、D&C红27、D&C红33、D&C紫2和/或D&C棕1。

[0480] 药剂(a)的pH值

[0481] 已经发现,优选的是药剂(a)以调节至碱性pH的含水药剂的形式构成。

[0482] 为了调节pH值,药剂(a)可以含有至少一种碱化剂。

[0483] 因此,为了调节所需的pH,药剂(a)还可以含有至少一种碱化剂。用于本发明目的的pH值是在22℃的温度下测量的pH值。

[0484] 药剂(a)可以例如含有氨、烷醇胺和/或碱性氨基酸作为碱化剂。

[0485] 可作为组合物中的药剂的烷醇胺优选选自具有携带至少一个羟基的C_2-C_6烷基的伯胺。优选的烷醇胺选自以下组中:2-氨基乙-1-醇(单乙醇胺)、3-氨基丙-1-醇、4-氨基丁-1-醇、5-氨基戊-1-醇、1-氨基丙-2-醇、1-氨基丁-2-醇、1-氨基戊-2-醇、1-氨基戊-3-醇、1-氨基戊-4-醇、3-氨基-2-甲基丙-1-醇、1-氨基-2-甲基丙-2-醇、3-氨基丙-1,2-二醇、2-氨基-2-甲基丙-1,3-二醇。

[0486] 特别优选的烷醇胺选自2-氨基乙-1-醇和/或2-氨基-2-甲基丙-1-醇。因此,一个特别优选的实施方案的特征在于,该药剂含有选自2-氨基乙-1-醇和/或2-氨基-2-甲基丙-1-醇的烷醇胺作为碱化剂。

[0487] 为了本发明的目的,氨基酸是在其结构中含有至少一个可质子化的氨基和至少一个-COOH或一个-SO_3H基团的有机化合物。优选的氨基酸为氨基羧酸,特别是α-氨基羧酸和ω-氨基羧酸,其中特别优选α-氨基羧酸。

[0488] 碱性氨基酸是那些等电点pI大于7的氨基酸。

[0489] 碱性α-氨基羧酸含有至少一个不对称碳原子。在本发明的上下文中,两种可能的对映体均可同样作为特定化合物或其混合物,特别是作为外消旋体使用。然而,特别有利的是使用天然优选的异构体形式,通常为L-构型。

[0490] 碱性氨基酸优选选自以下组中:精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和组氨酸,特别优选精氨酸和赖氨酸。因此,在进一步特别优选的实施方案中,药剂的特征在于,碱化剂是选自精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和/或组氨酸的碱性氨基酸。

[0491] 此外,该产品可含有其它碱化剂,特别是无机碱化剂。根据本发明可使用的无机碱化剂优选选自以下组中:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、磷酸钠、磷酸钾、硅酸钠、正硅酸钠、硅酸钾、碳酸钠和碳酸钾。

[0492] 特别优选的碱化剂为氨、2-氨基乙-1-醇(单乙醇胺)、3-氨基丙-1-醇、4-氨基丁-1-醇、5-氨基戊-1-醇、1-氨基丙-2-醇、1-氨基丁-2-醇、1-氨基戊-2-醇、1-氨基戊-3-醇、1-氨基戊-4-醇、3-氨基-2-甲基丙-1醇、1-氨基-2-甲基丙-2-醇、3-氨基丙-1,2-二醇、2-氨基-2-甲基丙-1,3-二醇、精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸、组氨酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、磷酸钠、磷酸钾、硅酸钠、正硅酸钠、硅酸钾、碳酸钠和碳酸钾。

[0493] 尽管药剂(a)优选被调节至碱性范围内的pH值,但原则上也可能需要使用少量的酸化剂来精细调节所需的pH值。根据本发明合适的酸化剂为,例如,柠檬酸、乳酸、乙酸或稀无机酸(例如盐酸、硫酸、磷酸)。

[0494] 然而，在获得本发明的工作过程中，已经发现碱化剂的存在或碱性pH的调节对于在角蛋白材料上形成耐性膜是必不可少的。过量酸的存在会对膜的强度产生负面影响。由于这个原因，已经证明优选将药剂(a)中使用的酸的量保持在尽可能低的水平。因此，如果药剂(a)中所含的有机酸和/或无机酸的总量不超过某一值，则是有利的。

[0495] 在进一步优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(a)中所含的选自柠檬酸、酒石酸、苹果酸和乳酸的有机酸的总量低于1wt.％，优选低于0.7wt.％，更优选低于0.5wt.％，甚至更优选低于0.1wt.％，并且最优选低于0.01wt.％。

[0496] 在进一步优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(a)中所含的选自盐酸、硫酸和磷酸的无机酸的总量低于1wt.％，优选低于0.7wt.％，更优选低于0.5wt.％，还更优选低于0.1wt.％并且非常特别优选低于0.01wt.％。

[0497] 以上给出的药剂(a)中所含的酸的最大总量总是基于药剂(a)的总重量。

[0498] 药剂(b)

[0499] 角蛋白材料的处理方法除施用药剂(a)外，还包括施用药剂(b)。药剂(b)的特征在于其含有至少一种封闭试剂(b1)。

[0500] 药剂(b)是一种后处理药剂，将药剂(b)施用于用药剂(a)处理过的角蛋白材料上具有使在该方法中获得的着色更持久的效果。特别是，使用药剂(b)可以提高该方法中获得的染色的耐洗牢度和耐摩擦牢度。

[0501] 优选的是，所述封闭试剂包含选自成膜聚合物、碱化剂、酸化剂及其混合物的化合物。

[0502] 可能优选的是，所述封闭试剂包含成膜聚合物。

[0503] 聚合物是分子量为至少1000g/mol，优选至少2500g/mol，特别优选至少5000g/mol的大分子，其由相同的重复有机单元组成。本发明的聚合物可以是通过聚合一种类型的单体或通过聚合结构上彼此不同的不同类型的单体而制备的合成聚合物。如果聚合物是由一种单体聚合而成的，则称为均聚物。如果在聚合中使用结构不同的单体类型，则所得聚合物称为共聚物。

[0504] 聚合物的最大分子量取决于聚合度(聚合单体的数量)和批量大小(batch size)，并由聚合方法决定。在本发明中，优选的是作为封闭试剂(b1)的成膜聚合物的最大分子量不超过10^7g/mol，更优选不超过10^6g/mol，特别优选不超过10^5g/mol。

[0505] 在本发明的意义上，成膜聚合物是能够在基底上，例如在角蛋白材料或角蛋白纤维上形成膜的聚合物。膜的形成可以例如通过在显微镜下观察聚合物处理的角蛋白材料来证明。

[0506] 药剂(b)中的成膜聚合物(b1)可以是亲水性的或疏水性的。

[0507] 在第一实施方案中，可以优选在药剂(b)中使用至少一种疏水性成膜聚合物。

[0508] 疏水性聚合物是在25℃(760mmHg)下在水中的溶解度小于1wt.％的聚合物。

[0509] 成膜疏水性聚合物的水溶解度可以例如通过以下方式测定。将1g聚合物置于烧杯中。加水至100g。加入烧杯玻璃，在磁力搅拌器上搅拌的同时，将混合物加热至25℃。搅拌60分钟。然后目视评估水性混合物。如果由于混合物的高浊度而无法目视评估聚合物-水混合物，则过滤该混合物。如果滤纸上残留部分未溶解的聚合物，则聚合物的溶解度小于1wt.％。

[0510] 这些包括丙烯酸类聚合物、聚氨酯类、聚酯类、聚酰胺类、聚脲类、纤维素聚合物、硝化纤维聚合物、硅酮聚合物、丙烯酰胺类聚合物和聚异戊二烯类。

[0511] 特别适合的成膜疏水性聚合物为，例如，以下组的聚合物：丙烯酸的共聚物、甲基丙烯酸的共聚物、丙烯酸酯的均聚物或共聚物、甲基丙烯酸酯的均聚物或共聚物、丙烯酸酰胺的均聚物或共聚物、甲基丙烯酸酰胺的均聚物或共聚物、乙烯基吡咯烷酮的共聚物、乙烯醇的共聚物、乙酸乙烯酯的共聚物、乙烯的均聚物或共聚物、丙烯的均聚物或共聚物、苯乙烯的均聚物或共聚物、聚氨酯、聚酯和/或聚酰胺。

[0512] 在进一步优选的实施方案中，药剂(b)的特征在于，其包含至少一种成膜疏水性聚合物作为封闭试剂(b1)，其选自以下组中：丙烯酸的共聚物、甲基丙烯酸的共聚物、丙烯酸酯的均聚物或共聚物、甲基丙烯酸酯的均聚物或共聚物、丙烯酸酰胺的均聚物或共聚物、甲基丙烯酸酰胺的均聚物或共聚物、乙烯基吡咯烷酮的共聚物、乙烯醇的共聚物、乙酸乙烯酯的共聚物、乙烯的均聚物或共聚物、丙烯的均聚物或共聚物、苯乙烯的均聚物或共聚物、聚氨酯、聚酯和/或聚酰胺。

[0513] 已经证明，选自合成聚合物、可通过自由基聚合获得的聚合物或天然聚合物的成膜疏水性聚合物特别适用于解决本发明的问题。

[0514] 其它特别适合的成膜疏水性聚合物可以选自烯烃的均聚物或共聚物，所述烯烃例如环烯烃、丁二烯、异戊二烯或苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酰胺、具有至少一个C_1-C_{20}烷基、芳基或C_2-C_{10}羟烷基的(甲基)丙烯酸的酯或酰胺。

[0515] 其它成膜疏水性聚合物可以选自以下物质的均聚物或共聚物：(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯和/或其混合物。

[0516] 其它成膜疏水性聚合物可以选自以下物质的均聚物或共聚物：(甲基)丙烯酰胺、N-烷基-(甲基)丙烯酰胺，特别是具有C2-C18烷基的那些，例如N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、le N-辛基丙烯酰胺、N-二(C1-C4)烷基-(甲基)丙烯酰胺。

[0517] 其它优选的阴离子共聚物为，例如，丙烯酸、甲基丙烯酸或其C_1-C_6烷基酯的共聚物，如它们以INCI声明丙烯酸酯共聚物的名义销售的。合适的商业产品为例如来自Rohm&Haas的Aculyn®33。丙烯酸、甲基丙烯酸或其C_1-C_6烷基酯与烯键式不饱和酸和烷氧基化脂肪醇的酯的共聚物也是优选的。合适的烯键式不饱和酸尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸；合适的烷氧基化脂肪醇尤其是硬脂醇聚醚-20或鲸蜡醇聚醚-20。

[0518] 市场上非常特别优选的聚合物为，例如，Aculyn®22(丙烯酸酯类/硬脂醇聚醚-20甲基丙烯酸酯共聚物)、Aculyn®28(丙烯酸酯类/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯共聚物)、Structure2001®(丙烯酸酯类/硬脂醇聚醚-20衣康酸酯共聚物)、Structure3001®(丙烯酸酯类/鲸蜡醇聚醚-20衣康酸酯共聚物)、StructurePlus®(丙烯酸酯类/氨基丙烯酸酯类C10-30烷基PEG-20衣康酸酯共聚物)、Carbopol®1342、1382、Ultrez 20、Ultrez 21(丙烯酸酯类/C10-30烷基丙烯酸酯交联聚合物)、Synthalen W2000®(丙烯酸酯类/棕

椰油醇聚醚-25丙烯酸酯共聚物)或Rohme und Haas分销的Soltex OPT(丙烯酸酯类/C12-22烷基甲基丙烯酸酯共聚物)。

[0519] 基于乙烯基单体的合适聚合物可包括,例如,以下物质的均聚物和共聚物:N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺、乙烯基-(C1-C6)烷基-吡咯、乙烯基噁唑、乙烯基噻唑、乙烯基嘧啶或乙烯基咪唑。

[0520] 还特别合适的是共聚物辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙酯共聚物,例如由NATIONAL STARCH以商品名AMPHOMER®或LOVOCRYL®47销售的那些,或由NATIONAL STARCH以商品名DERMACRYL®LT和DERMACRYL®79销售的丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺共聚物。

[0521] 合适的烯烃基聚合物包括以下物质的均聚物和共聚物:乙烯、丙烯、丁烯、异戊二烯和丁二烯。

[0522] 在另一个实施方案中,成膜疏水性聚合物可以是包含至少一个苯乙烯或苯乙烯衍生物嵌段的嵌段共聚物。这些嵌段共聚物可以是除苯乙烯嵌段外还含有一个或多个嵌段的共聚物,例如苯乙烯/乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯、苯乙烯/丁烯、苯乙烯/异戊二烯、苯乙烯/丁二烯。此类聚合物由BASF以商品名"Luvitol HSB"在市场上销售。

[0523] 令人惊讶的是,发现当药剂(b)含有至少一种成膜聚合物作为封闭试剂(b1)时,可以获得特别强的耐洗的着色,所述成膜聚合物选自以下组中:丙烯酸的均聚物和共聚物、甲基丙烯酸的均聚物和共聚物、丙烯酸酯的均聚物和共聚物、甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物、丙烯酸酰胺的均聚物和共聚物、甲基丙烯酸酰胺的均聚物和共聚物、乙烯基吡咯烷酮的均聚物和共聚物、乙烯醇的均聚物和共聚物、乙酸乙烯酯的均聚物和共聚物、乙烯的均聚物和共聚物、丙烯的均聚物和共聚物、苯乙烯的均聚物和共聚物、聚氨酯、聚酯和聚酰胺。

[0524] 在进一步优选的实施方案中,一种方法的特征在于,药剂(b)包含至少一种成膜聚合物作为封闭试剂(b1),所述成膜聚合物选自以下组中:丙烯酸的均聚物和共聚物、甲基丙烯酸的均聚物和共聚物、丙烯酸酯的均聚和共聚物、甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物、丙烯酸酰胺的均聚物和共聚物、甲基丙烯酸酰胺的均聚物和共聚物、乙烯基吡咯烷酮的均聚物和共聚物、乙烯醇的均聚物和共聚物、乙酸乙烯酯的均聚物和共聚物、乙烯的均聚物和共聚物、丙烯的均聚物和共聚物、苯乙烯的均聚物和共聚物、聚氨酯、聚酯和聚酰胺。

[0525] 在另一个实施方案中,可以优选使用至少一种亲水性成膜聚合物作为药剂(b)中的封闭试剂(b1)。

[0526] 亲水性聚合物是在25℃(760mmHg)下在水中的溶解度大于1wt.%,优选大于2wt.%的聚合物。

[0527] 成膜亲水性聚合物的水溶解度可以例如通过以下方式测定。将1g聚合物置于烧杯中。加水至100g。加入烧杯玻璃,并在磁力搅拌器上搅拌的同时,将混合物加热至25℃。搅拌60分钟。然后目视评估水性混合物。完全溶解的聚合物在宏观上看起来是均匀的。如果由于混合物的高浊度而无法目视评估聚合物-水混合物,则过滤该混合物。如果滤纸上没有残留未溶解的聚合物,则聚合物的溶解度大于1wt.%。

[0528] 非离子型、阴离子型和阳离子型聚合物可用作成膜亲水性聚合物。

[0529] 合适的成膜亲水性聚合物可以选自,例如,以下组中:聚乙烯基吡咯烷酮(共)聚合物、聚乙烯醇(共)聚合物、乙酸乙烯酯(共)聚合物、羧乙烯基(共)聚合物、丙烯酸(共)聚合

物、甲基丙烯酸(共)聚合物、天然树胶、多糖和/或丙烯酰胺(共)聚合物。

[0530] 此外，特别优选使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和/或含乙烯基吡咯烷酮的共聚物作为成膜亲水性聚合物。

[0531] 在另一个非常特别优选的实施方案中，药剂(b)的特征在于，其包含至少一种成膜亲水性聚合物作为封闭试剂(b1)，其选自聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙烯吡咯烷酮的共聚物。

[0532] 进一步优选的是，药剂(b)含有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为成膜亲水性聚合物。令人惊讶的是，用含PVP的药剂(b)获得的染色的耐洗牢度也非常好。

[0533] 特别合适的聚乙烯吡咯烷酮可以，例如，以名称Luviskol®K自BASF SE获得，特别是可以名称Luviskol®K 90或Luviskol®K 85自BASF SE获得。

[0534] 由Ashland(ISP，POI Chemical)销售的聚合物PVP K30也可以用作另一种明显非常适合的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。PVP K 30是一种极易溶于冷水的聚乙烯吡咯烷酮，其CAS号为9003-39-8。PVP K 30的分子量约为40000g/mol。

[0535] 其它特别合适的聚乙烯吡咯烷酮是以商品名LUVITEC K 17、LUVITEC K 30、LUVITEC K 60、LUVITEC K 80、LUVITEC K 85、LUVITEC K 90和LUVITEC K 115已知并可从BASF获得的物质。

[0536] 使用来自聚乙烯吡咯烷酮共聚物的成膜亲水性聚合物(b1)也产生特别好的耐洗的颜色结果。

[0537] 乙烯基吡咯烷酮-乙烯基酯共聚物，例如以商标Luviskol®(BASF)销售的那些，是特别合适的成膜亲水性聚合物。Luviskol®VA 64和Luviskol®VA 73，均为乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物，是特别优选的非离子型聚合物。

[0538] 在含乙烯基吡咯烷酮的共聚物中，苯乙烯/VP共聚物和/或乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物和/或VP/DMAPA丙烯酸酯共聚物和/或VP/乙烯基己内酰胺/DMAPA丙烯酸酯共聚物非常优选用于化妆品药剂中。

[0539] 乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物由BASF SE以名称Luviskol®VA销售。例如，VP/乙烯基己内酰胺/DMAPA丙烯酸酯共聚物由Ashland Inc.以商品名Aquaflex®SF-40销售。例如，VP/DMAPA丙烯酸酯共聚物由Ashland以名称Styleze CC-10销售，其为一种高度优选的含乙烯基吡咯烷酮的共聚物。

[0540] 其它合适的聚乙烯吡咯烷酮共聚物也可以是通过N-乙烯基吡咯烷酮与至少一种选自V-乙烯基甲酰胺、乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、丙烯酰胺、乙烯基己内酰胺、乙烯基己内酯和/或乙烯醇的其它单体反应得到的那些。

[0541] 在另一个非常特别优选的实施方案中，药剂(b)的特征在于，其包含至少一种选自以下组中的成膜亲水性聚合物作为封闭试剂(b1)：聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯基吡咯烷酮/苯乙烯共聚物、乙烯基吡咯烷酮/乙烯共聚物、乙烯基吡咯烷酮/丙烯共聚物、乙烯基吡咯烷酮/乙烯基己内酰胺共聚物、乙烯基吡咯烷酮/乙烯基甲酰胺共聚物和/或乙烯基吡咯烷酮/乙烯醇共聚物。

[0542] 另一种合适的乙烯基吡咯烷酮共聚物是以INCI名称麦芽糖糊精/VP共聚物已知的聚合物。

[0543] 此外，当使用非离子型成膜亲水性聚合物作为成膜亲水性聚合物时，可以获得具有非常好的耐洗牢度性能的强烈着色的角蛋白材料，特别是毛发。

[0544] 在另一个实施方案中，药剂(b)可包含至少一种非离子型成膜亲水性聚合物作为封闭试剂(b1)。

[0545] 根据本发明，非离子型聚合物被理解为在标准条件下在质子溶剂例如水中不携带具有永久性阳离子或阴离子基团的结构单元的聚合物，其必须由抗衡离子补偿，同时保持电中性。阳离子基团包括季铵基团，但不包括质子化胺。阴离子基团包括羧酸和磺酸基团。

[0546] 特别优选的药剂(b)含有至少一种选自以下组中的聚合物作为非离子型成膜亲水性聚合物：

[0547] -聚乙烯吡咯烷酮，

[0548] -N-乙烯基吡咯烷酮与含2-18个碳原子的羧酸的乙烯基酯的共聚物，特别是N-乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯酯的共聚物，

[0549] -N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑和甲基丙烯酰胺的共聚物，

[0550] -N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑与丙烯酰胺的共聚物，

[0551] -N-乙烯基吡咯烷酮与N,N-二(C_1-C_4)-烷基氨基-(C_2-C_4)-烷基丙烯酰胺的共聚物。

[0552] 如果使用N-乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物，则再次优选的是，单体N-乙烯基吡咯烷酮中所含的结构单元与单体乙酸乙烯酯中所含的聚合物的结构单元的摩尔比为20:80至80:20，特别是30:70至60:40。乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的合适的共聚物可以，例如，以商标Luviskol®VA 37、Luviskol®VA 55、Luviskol®VA 64和Luviskol®VA 73自BASF SE获得。

[0553] 另一种特别优选的聚合物选自INCI名称VP/甲基丙烯酰胺/乙烯基咪唑共聚物，其可以商品名Luviset Clear自BASF SE获得。

[0554] 另一种非常特别优选的非离子型成膜亲水性聚合物为N-乙烯基吡咯烷酮和N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺的共聚物，其，例如，由ISP公司以INCI名称VP/DMAPA丙烯酸酯共聚物，例如以商品名Styleze®CC 10出售。

[0555] 阳离子聚合物为N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺和3-(甲基丙烯酰胺基)丙基-月桂基-二甲基氯化铵的共聚物(INCI名称：聚季铵盐-69)，其，例如，由ISP以商品名AquaStyle®300(在乙醇-水混合物中28-32wt.%的活性物质，分子量350000)出售。

[0556] 其它合适的成膜亲水性聚合物包括

[0557] -乙烯基吡咯烷酮-乙烯基咪唑鎓甲氯化物共聚物，如以名称Luviquat®FC 370、FC 550和INCI名称聚季铵盐-16以及FC 905和HM 552所提供的，

[0558] -乙烯基吡咯烷酮-乙烯基己内酰胺-丙烯酸酯三元共聚物，因为它们以丙烯酸酯和丙烯酸酰胺作为第三单体组分在市场上可获得，例如以商品名Aquaflex®SF 40。

[0559] 聚季铵盐-11是乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物与硫酸二乙酯的反应产物。合适的商业产品可以名称Dehyquart®CC 11和Luviquat®PQ 11PN自

BASF SE获得，或以名称Gafquat 440、Gafquat 734、Gafquat 755或Gafquat 755N自Ashland Inc.获得。

[0560] 聚季铵盐-46是乙烯基己内酰胺和乙烯基吡咯烷酮与甲基乙烯基咪唑鎓甲基硫酸盐的反应产物，并且例如可以名称Luviquat® Hold自BASF SE获得。基于药剂(b)的总重量，聚季铵盐-46优选以1至5wt.％的量使用。特别优选将聚季铵盐-46与阳离子瓜尔胶化合物组合使用。甚至非常优选的是，将聚季铵盐-46与阳离子瓜尔胶化合物和聚季铵盐-11组合使用。

[0561] 合适的阴离子成膜亲水性聚合物可以为，例如，丙烯酸聚合物，其可以是非交联的或交联的形式。此类产品由Lubrizol以商品名Carbopol 980、981、954、2984和5984，或由3V Sigma(The Sun Chemicals,Inter Harz)以商品名Synthalen M和Synthalen K进行商业销售。

[0562] 来自天然树胶的合适的成膜亲水性聚合物的实例为黄原胶、结冷胶、角豆胶。

[0563] 来自多糖的合适的成膜亲水性聚合物的实例为羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、乙基纤维素和羧甲基纤维素。

[0564] 来自丙烯酰胺的合适的成膜亲水性聚合物为，例如，由(甲基)丙烯酰胺基-C1-C4-烷基磺酸或其盐的单体制备的聚合物。相应的聚合物可以选自聚丙烯酰胺基甲磺酸、聚丙烯酰胺基乙磺酸、聚丙烯酰胺基丙磺酸、聚2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、聚-2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和/或聚-2-甲基丙烯酰胺基-正丁磺酸的聚合物。

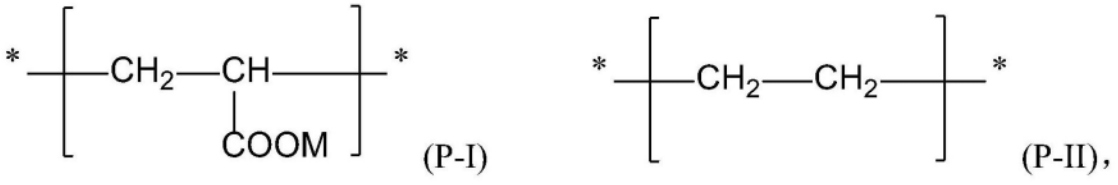
[0565] 优选的聚(甲基)芳基酰胺基-C1-C4烷基磺酸的聚合物是交联的并且至少90％被中和。这些聚合物可以是交联的或非交联的。

[0566] 聚-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸类型的交联的且全部或部分中和的聚合物以INCI名称“聚丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸铵”或“聚丙烯酰基二甲基牛磺酸铵(Ammonium Polyacryldimethyltauramide)”已知。

[0567] 这种类型的另一种优选的聚合物是由Clamant以商品名Hostacerin AMPS出售的交联的聚-2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸聚合物，其被氨部分中和。

[0568] 在另一个明显非常特别优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(b)包含至少一种阴离子型成膜聚合物(b1)。

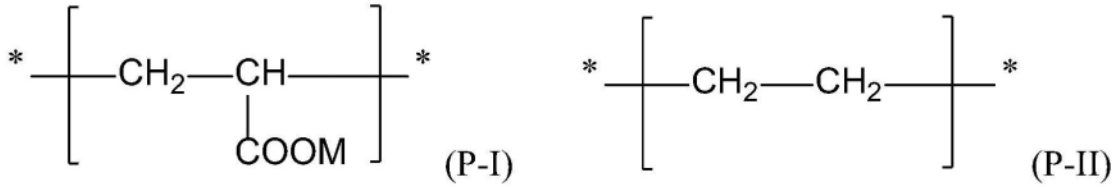
[0569] 在本文中，当药剂(b)含有至少一种包含至少一种式(P-I)的结构单元和至少一种式(P-II)的结构单元的成膜聚合物作为封闭试剂(b1)时，可获得最好的结果：

[0570] 

[0571] 其中

[0572] M为氢原子或铵(NH_4)、钠、钾、1/2镁或1/2钙。

[0573] 在进一步优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(b)包含至少一种包含至少一种式(P-I)的结构单元和至少一种式(P-II)的结构单元的成膜聚合物作为封闭试剂(b1)：

[0574] 

(P-I) (P-II)

[0575] 其中

[0576] M为氢原子或铵(NH_4)、钠、钾、1/2镁或1/2钙。

[0577] 当M代表氢原子时，式(P-I)的结构单元基于丙烯酸单元。

[0578] 当M代表铵抗衡离子时，式(P-I)的结构单元基于丙烯酸的铵盐。

[0579] 当M代表钠抗衡离子时，式(P-I)的结构单元基于丙烯酸的钠盐。

[0580] 当M代表钾抗衡离子时，式(P-I)的结构单元基于丙烯酸的钾盐。

[0581] 如果M代表半当量的镁抗衡离子，则式(P-I)的结构单元基于丙烯酸的镁盐。

[0582] 如果M代表半当量的钙抗衡离子，则式(P-I)的结构单元基于丙烯酸的钙盐。

[0583] 成膜聚合物(b1)优选以一定范围的量用于药剂(b)中。关于这一点，已经证明，如果基于药剂(b)的总重量，药剂(b)含有总量为0.1-18wt.％，优选1-16wt.％，更优选5-14.5wt.％，非常特别优选8-12wt.％的一种或多种成膜聚合物作为封闭试剂(b1)，则对于解决本发明的问题是特别优选的。

[0584] 在进一步优选的实施方案中，一种方法的特征在于，基于药剂(b)的总重量，药剂(b)含有总量为0.1-18wt％，优选1-16wt％，更优选5-14.5wt％，非常特别优选8-12wt％的一种或多种成膜聚合物作为封闭试剂(b1)。

[0585] 包含成膜聚合物作为封闭试剂(b1)的药剂(b)的施用旨在封闭和/或固定最初通过施用药剂(a)产生的有色膜。在施用具有成膜聚合物作为封闭试剂(b1)的第二药剂(b)时，成膜聚合物(b1)以另一膜的形式沉积在第一层中产生的有色膜上。以这种方式产生的多层膜系统表现出对外部影响的改进的抵抗性。

[0586] 这里，由包含成膜聚合物作为封闭试剂(b1)的药剂(b)制备的膜优选本身不着色。以这种方式，还可以确保由药剂(b)形成的第二膜的任何一定程度的磨损不导致整个膜系统的任何颜色变化。因此，特别优选的是，药剂(b)不含或仅含非常少量的着色化合物。

[0587] 在另一个实施方案中，封闭试剂(b1)含有碱化剂。

[0588] 特别优选地，所述碱化剂选自以下组中：氨、C_2-C_6烷醇胺、碱性氨基酸、碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物。

[0589] 在另一个特别优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(b)含有至少一种选自以下组中的碱化剂作为封闭试剂(b1)：氨、C_2-C_6烷醇胺、碱性氨基酸、碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属硅酸盐、碱金属正硅酸盐、碱土金属硅酸盐、碱土金属正硅酸盐、碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐。

[0590] 已经发现，在用含氨的药剂(b)处理后，对改进在该方法中获得的染色的洗涤牢度和摩擦牢度产生特别好的影响。

[0591] 在进一步非常特别优选的实施方案中，一种方法的特征在于，药剂(b)包含氨作为封闭试剂(b1)。

[0592] 当药剂(b)含有至少一种C_2-C_6烷醇胺作为封闭试剂(b1)时，也可获得良好的结果。

[0593] 可以在药剂(b)中使用的烷醇胺可以选自，例如，具有携带至少一个羟基的C_2-C_6烷

基的伯胺。优选的烷醇胺选自以下组中:2-氨基乙-1-醇(单乙醇胺)、3-氨基丙-1-醇、4-氨基丁-1-醇、5-氨基戊-1-醇、1-氨基丙-2-醇、1-氨基丁-2-醇、1-氨基戊-2-醇、1-氨基戊-3-醇、1-氨基戊-4-醇、3-氨基-2-甲基丙-1-醇、1-氨基-2-甲基丙-2-醇、3-氨基丙-1,2-二醇、2-氨基-2-甲基丙-1,3-二醇。

[0594] 在进一步优选的实施方案中,本发明方法的特征在于,药剂(b)包含至少一种选自烷醇胺的碱化剂作为封闭试剂(b1),所述烷醇胺优选选自以下组中:2-氨基乙-1-醇(单乙醇胺)、3-氨基丙-1-醇、4-氨基丁-1-醇、5-氨基戊-1-醇、1-氨基丙-2-醇、1-氨基丁-2-醇、1-氨基戊-2-醇、1-氨基戊-3-醇、1-氨基戊-4-醇、3-氨基-2-甲基丙-1-醇、1-氨基-2-甲基丙-2-醇、3-氨基丙-1,2-二醇和2-氨基-2-甲基丙-1,3-二醇。

[0595] 当药剂(b)含有至少一种碱性氨基酸作为封闭试剂(b1)时,也获得良好的结果。

[0596] 为了本发明的目的,氨基酸是在其结构中含有至少一个可质子化的氨基和至少一个-COOH或一个-SO_3H基团的有机化合物。优选的氨基酸为氨基羧酸,特别是α-氨基羧酸和ω-氨基羧酸,其中特别优选α-氨基羧酸。

[0597] 根据本发明,碱性氨基酸是等电点pI大于7.0的那些氨基酸。

[0598] 碱性α-氨基羧酸含有至少一个不对称碳原子。在本发明的上下文中,两种可能的对映体均可同样作为特定化合物或其混合物,特别是作为外消旋体使用。然而,特别有利的是使用天然优选的异构体形式,通常为L-构型。

[0599] 碱性氨基酸优选选自以下组中:精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和组氨酸,特别优选精氨酸和赖氨酸。因此,在进一步特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,封闭试剂(b1)是包含选自以下组中的碱性氨基酸的碱化剂:精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和/或组氨酸。

[0600] 在进一步优选的实施方案中,该方法的特征在于,药剂(b)包含至少一种选自碱性氨基酸的碱化剂作为封闭试剂(b1),所述碱性氨基酸优选选自以下组中:精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和组氨酸。

[0601] 当药剂(b)含有至少一种碱金属氢氧化物作为封闭试剂(b1)时,也获得良好的结果。非常合适的碱金属氢氧化物的实例为氢氧化钠和氢氧化钾。

[0602] 当药剂(b)含有包含至少一种碱土金属氢氧化物的碱化剂作为封闭试剂(b1)时,也获得良好的结果。合适的碱土金属氢氧化物包括氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡。

[0603] 当药剂(b)含有至少一种碱金属硅酸盐和/或碱金属正硅酸盐作为封闭试剂(b1)时,也获得良好的结果。合适的碱金属硅酸盐包括硅酸钠和硅酸钾。合适的碱金属正硅酸盐包括正硅酸钠和正硅酸钾。

[0604] 当药剂(b)含有至少一种碱金属碳酸盐和/或碱土金属碳酸盐作为封闭试剂(b1)时,也获得良好的结果。合适的碱金属碳酸盐包括碳酸钠和碳酸钾。合适的碱土金属碳酸盐包括碳酸镁和碳酸钙。

[0605] 在上述碱化剂形式的封闭试剂(b1)中,氨、C_2-C_6烷醇胺、碱性氨基酸和碱金属氢氧化物被证明是特别合适的。

[0606] 在进一步特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,药剂(b)包含至少一种碱化剂作为封闭试剂(b1),所述碱化剂选自以下组中:氨、C_2-C_6烷醇胺、碱性氨基酸和碱金属氢氧化物的。

[0607] 在另一个特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,药剂(b)包含至少一种碱化

剂作为封闭试剂(b1),所述碱化剂选自以下组中:氨、2-氨基乙-1-醇、3-氨基丙-1-醇、4-氨基丁-1-醇、5-氨基戊-1-醇、1-氨基丙-2-醇、1-氨基丁-2-醇、1-氨基戊-2-醇、1-氨基戊-3-醇、1-氨基戊-4-醇、3-氨基-2-甲基丙-1-醇、1-氨基-2-甲基丙-2-醇、3-氨基丙-1,2-二醇、2-氨基-2-甲基丙-1,3-二醇、精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸、组氨酸、氢氧化钠和氢氧化钾。

[0608] 药剂(b)在化妆品载体中,优选在水性化妆品载体中含有碱化剂作为封闭试剂(b1)。

[0609] 在本文中,已经发现,优选的是基于药剂(b)的总重量,药剂(b)含有5.0-99.0wt.%,优选15.0-97.0wt.%,更优选25.0-97.0wt.%,还更优选35.0-97.0wt.%且非常特别优选45.0-97.0wt.%的水。

[0610] 在另一实施方案中,该方法的特征在于,基于药剂(b)的总重量,药剂(b)含有5.0-99.0wt.%,优选15.0-97.0wt.%,更优选25.0-97.0wt%,还更优选35.0-97.0wt%且非常特别优选45.0-97.0wt%的水。

[0611] 药剂(b)中所含的碱化剂对药剂(b)的pH值产生影响。已经发现,某些碱性pH值特别对该方法中可达到的染色性能和染色的牢度性能具有有益的影响。

[0612] 因此,优选含有碱化剂作为封闭药剂(b1)的药剂(b)的pH为7.0-12.0,优选为7.5-11.5,更优选为8.0-11.0,且最优选为8.5-9.5。

[0613] pH值可以使用现有技术中已知的常用方法测量,例如使用玻璃电极通过组合电极或使用pH试纸进行pH测量。

[0614] 在另一个非常特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,药剂(b)含有碱化剂作为封闭试剂(b1),并且具有7.0-12.0,优选7.5-11.5,更优选8.0-11.0,且最优选8.5-9.5的pH。

[0615] 用于本发明目的的pH值是在22℃的温度下测量的pH值。

[0616] 在另一个替代的实施方案中,封闭试剂(b1)含有酸化剂。

[0617] 特别优选地,所述酸化剂选自无机酸、有机酸及其混合物。

[0618] 当药剂(b)含有至少一种无机酸作为封闭试剂(b1)时,可以获得良好的结果。合适的无机酸为,例如,磷酸、硫酸和/或盐酸,特别优选硫酸。

[0619] 在进一步优选的实施方案中,该方法的特征在于,药剂(b)包含至少一种选自无机酸的酸化剂作为封闭试剂(b1),所述无机酸优选选自磷酸、硫酸、盐酸及其混合物。

[0620] 在另一个甚至更优选的实施方案中,该方法的特征在于,药剂(b)含有硫酸作为封闭试剂(b1)。

[0621] 当药剂(b)含有至少一种有机酸作为封闭试剂(b1)时,也获得良好的结果。所述有机酸优选选自以下组中:甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、新戊酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、甘油酸、二羟乙酸、己二酸、庚二酸、软木酸(corkic acid)、壬二酸、癸二酸、丙炔酸、丁烯酸、异丁烯酸、反油酸、马来酸、富马酸、粘康酸、柠康酸、中康酸、樟脑酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘甲酸、甲苯甲酸(toluoylic acid)、氢化阿托酸、阿托酸、肉桂酸、异烟酸、烟酸、二氨基甲酸(bicarbamic acid)、4,4'-二氧基-6,6'-二烟酸、8-氨基甲酰基辛酸、1,2,4-戊烷三羧酸、2-吡咯甲酸、1,2,4,6,7-萘五乙酸、丙醛酸(malonaldehyde acid)、4-羟基-邻苯二甲酸、1-吡唑甲酸、没食子酸或丙烷三羧酸、乙醇酸、葡糖酸、乳酸、马来酸、抗坏血酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸及其混合物。

[0622] 在进一步优选的实施方案中，该方法的特征在于，药剂(b)包含至少一种选自有机酸的酸化剂作为封闭试剂(b1)，其中所述有机酸优选选自以下组中：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、新戊酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、甘油酸、二羟乙酸、己二酸、庚二酸、软木酸、壬二酸、癸二酸、丁烯酸、异丁烯酸、反油酸、马来酸、富马酸、粘康酸、柠康酸、中康酸、樟脑酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘甲酸、甲苯甲酸、氢化阿托酸、阿托酸、肉桂酸、异烟酸、烟酸、二氨基甲酸、4,4'-二氰基-6,6'-二烟酸、8-氨基甲酰基辛酸、1,2,4-戊烷三羧酸、2-吡咯甲酸、1,2,4,6,7-萘五乙酸、丙醛酸、4-羟基-邻苯二甲酸、1-吡唑甲酸、没食子酸或丙烷三羧酸、乙醇酸、葡糖酸、乳酸、马来酸、抗坏血酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸及其混合物。

[0623] 在另一个甚至更优选的实施方案中，该方法的特征在于，药剂(b)含有乙酸作为封闭试剂(b1)。

[0624] 合适的酸化剂还包括甲磺酸和/或1-羟基乙烷-1,1-二膦酸。

[0625] 在上述酸化剂形式的封闭试剂(b1)中，已证明硫酸和/或乙酸是特别合适的。

[0626] 在进一步特别优选的实施方案中，该方法的特征在于，药剂(b)包含至少一种酸化剂作为封闭试剂(b1)，所述酸化剂选自硫酸、乙酸及其混合物。

[0627] 药剂(b)在化妆品载体中，优选在水性化妆品载体中含有酸化剂作为封闭试剂(b1)。

[0628] 药剂(b)中所含的酸化剂对药剂(b)的pH产生影响。发现酸性pH值对该方法中可达到的染色性能和染色的牢度性能也具有有益的影响。

[0629] 因此，优选含有酸化剂作为封闭试剂(b1)的药剂(b)的pH为2.0-6.5，优选为3.0-6.0，更优选为4.0-6.0，且最优选为4.5-5.5。

[0630] pH值可以使用现有技术中已知的常用方法测量，例如使用玻璃电极通过组合电极或使用pH试纸进行pH测量。

[0631] 在另一个非常特别优选的实施方案中，该方法的特征在于，药剂(b)含有酸化剂作为封闭试剂(b1)，并且具有2.0-6.5，优选3.0-6.0，更优选4.0-6.0，且最优选4.5-5.5的pH。

[0632] 用于本发明目的的pH值是在22℃的温度下测量的pH值。

[0633] 药剂(a)和(b)中的其他成分

[0634] 上述药剂(a)和(b)可以进一步包含一种或多种任选存在的成分。

[0635] 药剂(a)和/或(b)可另外含有一种或多种表面活性剂。术语表面活性剂是指表面活性物质。在由疏水性基团和带负电荷的亲水性头基组成的阴离子表面活性剂，携带负电荷和补偿正电荷的两性表面活性剂，除了具有疏水性基团外还具有带正电荷的亲水性基团的阳离子表面活性剂，和不带电荷但具有强偶极矩且在水溶液中强烈水合的非离子表面活性剂之间存在区别。

[0636] 两性离子表面活性剂是那些在分子中携带至少一个季铵基团和至少一个$-COO^{(-)}$-或$-SO_3^{(-)}$基团的表面活性化合物。特别合适的两性离子表面活性剂是所谓的甜菜碱，例如各自在烷基或酰基中具有8至18个C原子的N-烷基-N,N-二甲基铵甘氨酸盐例如椰油烷基-二甲基铵甘氨酸盐、N-酰基氨基丙基-N,N-二甲基铵甘氨酸盐例如椰油酰基氨基丙基二甲基甘氨酸铵、和2-烷基-3-羧甲基-3-羟基乙基咪唑啉，以及椰油酰氨基乙基羟基乙基羧甲基甘氨酸盐。优选的两性离子表面活性剂是以INCI名称椰油酰胺基丙基甜菜碱已知的脂肪

酸酰胺衍生物。

[0637] 两性表面活性剂是表面活性化合物，其除了C_8-C_{24}烷基或酰基之外，在分子中还含有至少一个游离氨基和至少一个-COOH-或-SO_3H基团，并且能够形成内盐。合适的两性表面活性剂的实例为各自在烷基中具有约8至24个碳原子的N-烷基甘氨酸、N-烷基丙酸、N-烷基氨基丁酸、N-烷基亚氨基二丙酸、N-羟基乙基-N-烷基酰氨基丙基甘氨酸、N-烷基牛磺酸、N-烷基肌氨酸、2-烷基氨基丙酸和烷基氨基乙酸。两性表面活性剂或两性离子表面活性剂的典型实例为烷基甜菜碱、烷基酰胺基甜菜碱、氨基丙酸盐、氨基甘氨酸酸盐、咪唑啉甜菜碱和磺基甜菜碱。

[0638] 特别优选的两性表面活性剂为N-椰油烷基氨基丙酸盐、椰油酰基氨基乙基氨基丙酸盐和C_{12}-C_{18}酰基肌氨酸。

[0639] 该药剂还可以另外含有至少一种非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂是烷基多糖苷以及环氧烷烃与脂肪醇和脂肪酸的加成产物，其每摩尔脂肪醇或脂肪酸具有2至30摩尔环氧乙烷。如果它们含有与至少2摩尔环氧乙烷反应的乙氧基化甘油的脂肪酸酯作为非离子表面活性剂，则也获得具有良好性能的制剂。

[0640] 此外，该药剂还可以含有至少一种阳离子表面活性剂。阳离子表面活性剂是各自具有一个或多个正电荷的表面活性剂，即表面活性化合物。阳离子表面活性剂只含有正电荷。通常，这些表面活性剂由疏水性部分和亲水性头基组成，疏水性部分通常由烃结构(例如由一个或两个直链或支链烷基链组成)组成，并且正电荷位于亲水性头基中。阳离子表面活性剂的实例为

[0641] -季铵化合物，其可以带有链长为8至28个C原子的一个或两个烷基链作为疏水基团，

[0642] -被一个或两个链长为8至28个C原子的烷基链取代的季鏻盐，或

[0643] -叔锍盐。

[0644] 此外，阳离子电荷也可以是鎓结构形式的杂环(例如咪唑鎓环或吡啶鎓环)的一部分。除了携带阳离子电荷的官能单元外，阳离子表面活性剂还可以含有其它不带电荷的官能团，例如酯季铵盐。基于相应药剂的总重量，阳离子表面活性剂的使用总量为0.1-45wt.％，优选1-30wt.％，最优选1-15wt.％。

[0645] 此外，该药剂还可以含有至少一种阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂是只带有阴离子电荷的表面活性剂(被相应的抗衡阳离子中和)。阴离子表面活性剂的实例为脂肪酸、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐和醚羧酸，其烷基中具有12至20个碳原子并且在分子中具有至多16个二醇醚基团。

[0646] 基于相应药剂的总重量，阴离子表面活性剂的使用总量为0.1-45wt.％，优选1-30wt.％，最优选1-15wt.％。

[0647] 药剂(a)和/或药剂(b)可进一步包含消光剂。合适的消光剂包括，例如，(改性)淀粉、蜡、滑石和/或(改性)硅。基于药剂(a)或药剂(b)的总量，消光剂的量优选为0.1-10wt.％。优选地，药剂(a)含有消光剂。

[0648] 药剂(a)和/或药剂(b)可以进一步包含增稠剂。

[0649] 当使用药剂(a)和/或(b)时，它们不能太稀，也不能从角蛋白材料上滴落。因此，可优选的是，药剂(a)和/或(b)含有增稠剂。

[0650] 因此，在一个实施方案中，优选用于使角蛋白材料染色的方法的特征在于，药剂(a)和/或药剂(b)还包含增稠剂。

[0651] 合适的增稠剂包括，例如，化学改性的纤维素，例如丙基纤维素、甲基乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、磺乙基纤维素、羧甲基磺乙基纤维素、羟丙基磺乙基纤维素、羟乙基磺乙基纤维素、甲基乙基羟乙基纤维素、甲基磺乙基纤维素和/或乙基磺乙基纤维素。

[0652] 在一个优选的实施方案中，一种用于使角蛋白材料染色的方法的特征在于，药剂(a)和/或药剂(b)进一步包含选自以下组中的增稠剂：丙基纤维素、甲基乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、磺乙基纤维素、羧甲基磺乙基纤维素、羟丙基磺乙基纤维素、羟乙基磺乙基纤维素、甲基乙基羟乙基纤维素、甲基磺乙基纤维素、乙基磺乙基纤维素及其混合物。

[0653] 特别合适的增稠剂选自羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素及其混合物。

[0654] 在一个特别优选的实施方案中，一种用于使角蛋白材料染色的方法的特征在于，药剂(a)和/或药剂(b)还包含选自以下组中的增稠剂：羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素及其混合物。

[0655] 其它合适的增稠剂包括半乳糖甘露聚糖。优选的半乳糖甘露聚糖包括具有INCI名称Cyamopsis tetragonoloba gum(Guar Gum)的半乳糖甘露聚糖、具有INCI名称Ceratonia Siliqua(Carob)Gum(Locust Bean Gum)的半乳糖甘露聚糖、具有INCI名称Cassia Gum的半乳糖甘露聚糖和具有INCI名称Caesalpinia Spinosa Gum(Tara Gum)的半乳糖甘露聚糖。

[0656] 因此，特别优选的一种用于使角蛋白材料染色的方法中，药剂(a)和/或药剂(b)还包含至少一种选自以下组中的半乳糖甘露聚糖：具有INCI名称Cyamopsis tetragonoloba gum(Guar Gum)的半乳糖甘露聚糖、具有INCI名称Ceratonia Siliqua(Carob)Gum(Locust Bean Gum)的半乳糖甘露聚糖、具有INCI名称Cassia Gum的半乳糖甘露聚糖和具有INCI名称Caesalpinia Spinosa Gum(Tara Gum)的半乳糖甘露聚糖。在一个特别优选的实施方案中，所述半乳糖甘露聚糖包括具有INCI名称Caesalpinia Spinosa Gum(Tara Gum)的半乳糖甘露聚糖。

[0657] 在每种情况下，基于药剂(a)和/或药剂(b)的总量，增稠剂的量优选为0.1-10wt.%。

[0658] 该药剂还可以含有其他活性物质、助剂和添加剂，例如溶剂；脂肪成分，例如C_8-C_{30}脂肪酸甘油三酯、C_8-C_{30}脂肪酸单甘油酯、C_8-C_{30}脂肪酸甘油二酯和/或烃；结构剂，例如葡萄糖、马来酸和乳酸；毛发调理化合物，例如磷脂，例如卵磷脂和脑磷脂(cephalism)；香料油、二甲基异山梨醇和环糊精；改善纤维结构的活性成分，特别是单糖、二糖和低聚糖，例如葡萄糖、半乳糖、果糖、果糖和乳糖；用于使产品着色的染料；去头皮屑活性成分，例如吡罗克酮乙醇胺盐(piroctone olamine)、奥麦丁锌(zinc omadine)和甘宝素(climbazole)；氨基酸和寡肽；基于动物和/或植物的蛋白质水解产物，以及它们的脂肪酸缩合产物或任选阴离子或阳离子改性的衍生物的形式；植物油；抗光剂和防UV剂；活性成分，例如泛醇、泛酸、泛

酸内酯、尿囊素、吡咯烷酮羧酸及其盐和没药醇;多酚,特别是羟基肉桂酸、6,7-二羟基香豆素、羟基苯甲酸、儿茶酸、丹宁酸、无色花青素、花青素、黄烷酮、黄酮和黄酮醇;神经酰胺或假神经酰胺;维生素、前维生素和维生素前体;植物提取物;脂肪和蜡,例如脂肪醇、蜂蜡、褐煤蜡和石蜡;溶胀和渗透剂,例如甘油、丙二醇单乙醚、碳酸盐、碳酸氢盐、胍、脲、以及伯、仲和叔磷酸盐;遮光剂,例如乳胶、苯乙烯/PVP和苯乙烯/丙烯酰胺共聚物;珠光剂,例如乙二醇单硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯以及PEG-3二硬脂酸酯;以及发泡剂,例如丙烷-丁烷混合物、N_2O、二甲醚、CO_2和空气。

[0659] 这些其他物质的选择将由专业人员根据药剂的所需特性进行。关于其他任选存在的组分和所使用的这些组分的量,请明确参考专家已知的相关手册。基于相应药剂的总重量,其他活性成分和辅助物质优选各自以0.0001-25wt.%,特别是0.0005-15wt.%的量用于本发明的制剂中。

[0660] 用于使角蛋白材料染色的方法

[0661] 在根据本发明的方法中,将药剂(a)和(b)施用于角蛋白材料,特别是施用于人类毛发。因此,药剂(a)和(b)是即用型药剂。药剂(a)和(b)是不同的。

[0662] 原则上,药剂(a)和(b)可以同时或连续施用,其中优选连续施用。

[0663] 当在第一步中首先将药剂(a)施用于角蛋白材料上并且在第二步中施用药剂(b)时,获得最佳的结果。

[0664] 因此,非常特别优选的是,一种用于处理角蛋白材料的方法,特别是用于使角蛋白材料,特别是人类毛发着色的方法,该方法包括以下所示顺序的步骤:

[0665] o在第一步中,将药剂(a)施用于角蛋白材料上,该药剂(a)包含:

[0666] (a1)至少一种有机硅化合物,其选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷,

[0667] (a2)第一着色化合物,其包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料,以及

[0668] (a3)第二着色化合物,以及

[0669] o在第二步中,将药剂(b)施用于角蛋白材料上,该药剂(b)包含:

[0670] (b1)至少一种封闭试剂。

[0671] 此外,为了使染色的角质材料在较长时间内具有高抗浸出性,特别优选在同一个染色过程中施用药剂(a)和(b),这意味着在药剂(a)和(b)的施用之间存在最多几个小时的时间。

[0672] 在进一步优选的实施方案中,该方法的特征在于,首先施用药剂(a),然后施用药剂(b),施用药剂(a)和(b)之间的时间间隔为至多24小时,优选至多12小时,特别优选至多6小时。

[0673] 药剂(a)的一个显著特征是其含有至少一种反应性有机硅化合物(a1)。所述反应性有机硅化合物(a1)进行低聚或聚合反应,因此一旦与毛发表面接触就使其官能化。以此方式,形成第一膜。将着色化合物(a2)和(a3)掺入膜中。在该方法的第二步中,现在将第二药剂(b)施用于毛发上。在施用包含至少一种成膜聚合物作为封闭试剂(b1)的药剂(b)的过程中,封闭试剂(b1)与硅烷膜相互作用并因此结合到角蛋白材料上。在施用包含至少一种碱化剂或酸化剂作为封闭试剂(b1)的药剂(b)过程中,对硅烷膜的形成产生积极影响。使用药剂(a)中的着色化合物实现角蛋白材料的所需着色。

[0674] 在另一个实施方案中,一种方法是非常特别优选的,其包括以下所示顺序的步骤:

[0675] (1)将药剂(a)施用于角蛋白材料上，

[0676] (2)使药剂(a)作用10秒至10分钟，优选10秒至5分钟，

[0677] (3)如有必要，用水冲洗角蛋白材料，

[0678] (4)将药剂(b)施用于角蛋白材料上，

[0679] (5)使药剂(b)作用30秒至30分钟，优选30秒至10分钟，

[0680] (6)用水冲洗角蛋白材料。

[0681] 根据本发明，在该方法的步骤(3)和(6)中用水冲洗角蛋白材料应理解为仅使用水用于冲洗过程，而不使用除药剂(a)和(b)之外的任何其它药剂。

[0682] 在步骤(1)中，首先将药剂(a)施用于角蛋白材料，特别是人类毛发。

[0683] 施用后，使药剂(a)作用于角蛋白材料。在这种情况下，在头发上施用10秒至10分钟，优选20秒至5分钟，特别优选30秒至2分钟的时间被证明是特别有益的。

[0684] 在该方法的一个优选实施方案中，在随后的步骤中将药剂(b)施用到头发上之前，现在可以将药剂(a)从角蛋白材料上冲洗掉。

[0685] 当将药剂(b)施用于仍接触药剂(a)的角蛋白材料上时，获得具有同样好的耐洗牢度的染色。

[0686] 在步骤(4)中，将药剂(b)施用于角蛋白材料上。施用后，让药剂(b)作用于毛发。

[0687] 即使在药剂(b)的短接触时间下，该方法也允许生产具有特别好的强度和耐洗牢度的染色。在头发上施用10秒至10分钟，优选20秒至5分钟，最优选30秒至3分钟的时间已证明是特别有益的。

[0688] 在步骤(6)中，用水将药剂(b)(和仍然存在的任何药剂(a))从角蛋白材料冲洗掉。

[0689] 在该实施方案中，步骤(1)至(6)的顺序优选在24小时内进行。

[0690] 药剂(a)与有机硅化合物一起含有一类在使用时可进行水解或低聚和/或聚合的高反应性化合物。由于它们的高反应性，这些有机硅化合物在角蛋白材料上形成膜。

[0691] 为了避免过早的低聚或聚合，仅在施用前不久制备即用型药剂(a)对使用者是相当有利的。

[0692] 在另一个实施方案中，优选的方法包括以下所示顺序的步骤：

[0693] (1)通过混合第一药剂(a′)和第二药剂(a″)制备药剂(a)，其中

[0694] 0所述第一药剂(a′)包含至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物(a1)，以及

[0695] 所述第二药剂(a″)包含第一着色化合物(a2)和第二着色化合物(a3)，所述第一着色化合物包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料，

[0696] (2)将所述药剂(a)施用于角蛋白材料上，

[0697] (3)使药剂(a)作用10秒至10分钟，优选10秒至5分钟，

[0698] (4)如有必要，用水冲洗角蛋白材料，

[0699] (5)将所述药剂(b)施用于角蛋白材料上，

[0700] (6)使药剂(b)作用30秒至30分钟，优选30秒至10分钟，

[0701] (7)用水冲洗角蛋白材料。

[0702] 为了能够提供在储存中尽可能稳定的制剂，药剂(a')本身优选配制成低水或无水的。

[0703] 在一个优选的实施方案中，一种方法的特征在于，基于药剂(a')的总重量，药剂(a')含有0.001-10重量%，优选0.5-9重量%，更优选1-8重量%且非常特别优选1.5-7重量%的水含量。

[0704] 药剂(a″)可以含有水。

[0705] 药剂(a″)可以进一步包含增稠剂。在该实施方案中，优选药剂(a″)包含选自以下组中的增稠剂：羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素及其混合物。

[0706] 在该实施方案中，通过混合剂(a′)和(a″)制备即用剂药剂(a)。

[0707] 例如，使用者可以首先将包含有机硅化合物(a1)的药剂(a′)与药剂(a″)一起搅拌或摇动。使用者现在可以将(a′)和(a″)的混合物在制备后立即施用于角蛋白材料上，或者在10秒至30分钟的短反应时间后施用。然后，使用者可以如上所述施用药剂(b)。

[0708] 可以优选的是，该方法还使用包含水和第二着色化合物(a3)的药剂(a"')。

[0709] 因此，在另一实施方案中，特别优选的是包括以下所示顺序的步骤的方法：

[0710] (1)通过混合第一药剂(a')、第二药剂(a″)和第三药剂(a"')来制备药剂(a)，其中

[0711] 0所述第一药剂(a')包含至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物(a1)，

[0712] 0所述第二药剂(a″)包含第一着色化合物(a2)，该第一着色化合物(a2)包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料，并且

[0713] 0所述第三药剂(a″′)包含第二着色化合物(a3)和基于药剂(a"')的总重量至少10wt.%的水，

[0714] (2)将所述药剂(a)施用于角蛋白材料上，

[0715] (3)使药剂(a)作用10秒至10分钟，优选10秒至5分钟，

[0716] (4)如有必要，用水冲洗角蛋白材料，

[0717] (5)将所述药剂(b)施用于角蛋白材料上，

[0718] (6)使药剂(b)作用30秒至30分钟，优选30秒至10分钟，

[0719] (7)用水冲洗角蛋白材料。

[0720] 在该实施方案中，通过混合剂(a′)、(a″)和(a"')制备即用型药剂(a)。

[0721] 例如，使用者可以首先将药剂(a″)与药剂(a"')一起搅拌或摇动，然后将所得混合物与包含有机硅化合物(a1)的药剂(a′)一起搅拌或摇动。使用者现在可以将(a′)、(a″)和(a"')的混合物在制备后立即施用于角蛋白材料上，或在10秒至20分钟的短反应时间后施用。然后，使用者可以如上所述施用药剂(b)。

[0722] 多组分包装单元(成套部件)

[0723] 为了增加使用者的便利性，优选以多组分包装单元(成套部件)的形式向使用者提供所有必需的药剂。

[0724] 因此，本发明的另一个目的是用于使角蛋白材料染色的多组分包装单元(成套部件)，其包含单独制备的-包含药剂(a')的第一容器，其中所述药剂(a')包含：

[0725] (a1)至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物，以及

[0726] -包含药剂(a″)的第二容器，其中所述药剂(a″)包含：

[0727] (a2)包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料的第一着色化合物，和

[0728] (a3)第二着色化合物，

[0729] -包含药剂(b)的第三容器,其中所述药剂(b)包含:

[0730] (b1)至少一种封闭试剂,

[0731] 其中组分(a1)、(a2)、(a3)和(b1)已在上文中详细公开。

[0732] 成套部件的药剂(a')中所含的选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷组的有机硅化合物(a1)对应于也用于前述方法的药剂(a)中的有机硅化合物(a1)。

[0733] 成套部件的药剂(a″)中所含的包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料的第一着色化合物(a2)对应于也用于上述方法的药剂(a)中的包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料的第一着色化合物(a2)。

[0734] 成套部件的药剂(a")中所含的第二着色化合物(a2)对应于也用于前述方法的药剂(a)中的第二着色化合物(a3)。

[0735] 成套部件的药剂(b)中所含的封闭试剂(b1)与前述方法的药剂(b)中所用的封闭试剂(b1)相同。

[0736] 本发明的第二目的是用于使角蛋白材料染色的多组分包装单元(成套部件),其包含单独制备的

[0737] -包含药剂(a')的第一容器,其中所述药剂(a')包含:

[0738] 至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物(a1),

[0739] -包含药剂(a″)的第二容器,所述药剂(a″)包含:

[0740] (a2)包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料的第一着色化合物,

[0741] -包含药剂(a″')的第三容器,所述药剂(a″')包含:

[0742] (a3)第二着色化合物,以及

[0743] -包含药剂(b)的第四容器,其中所述药剂(b)包含:

[0744] (b1)至少一种封闭试剂,

[0745] 其中组分(a1)、(a2)、(a3)和(b1)已在上文中详细公开。

[0746] 在另一实施方案中,用于使角蛋白材料着色的多组分包装单元(成套部件)优选是彼此分开包装的-包含药剂(a')的第一容器,其中所述药剂(a')包含:

[0747] 至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物(a1),以及

[0748] -包含药剂(a″)的第二容器,所述药剂(a″)包含:

[0749] (a2)第一着色化合物,其包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料,

[0750] -包含药剂(a"')的第三容器,所述药剂(a"')包含:

[0751] (a3)选自有机颜料的第二着色化合物和基于药剂(a"')的总重量至少10wt.%的水,

[0752] -含有药剂(b)的第四容器,其中所述药剂(b)包含:

[0753] (b1)至少一种封闭试剂,

[0754] 其中组分(a1)、(a2)、(a3)和(b1)已在上文中详细公开。

[0755] 在这些实施方案中,可优选的是药剂(a"')和/或(b)进一步包含增稠剂。

[0756] 根据该实施方案,优选多组分包装单元(成套部件),其中药剂(a"')包含选自以下组中的增稠剂:羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素及其混合物。

[0757] 进一步优选成套部件,其中药剂(b)包含选自以下组中的增稠剂:乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素及其混合物。

[0758] 还优选多组分成套部件，其中药剂(a″′)和药剂(b)各自包含选自以下组中的增稠剂：乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素及其混合物。

[0759] 关于多组分包装单元的进一步优选的实施方案，经必要修改，关于方法所述的内容也适用。

[0760] 令人惊讶的是，已经表明药剂(a)中基于透镜状基底薄片的颜料的存在导致具有最佳白发覆盖率的染色，与使用基于非透镜状基底薄片的颜料相对比。

[0761] 因此，本申请的第三主题是包含至少一种基于透镜状基底薄片的颜料的第一着色化合物(a2)在用于使角蛋白材料，特别是人类毛发着色的方法中以获得具有最佳白发覆盖率的着色的用途，所述方法包括以下步骤：

[0762] -将药剂(a)施用于角蛋白材料，其中所述药剂(a)包含：

[0763] (a1)至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物，

[0764] (a2)第一着色化合物和

[0765] (a3)第二着色化合物，以及

[0766] -将药剂(b)施用于角蛋白材料，其中所述药剂(b)包含：

[0767] (b1)至少一种封闭试剂。

实施例

[0768] 制备以下制剂(除非另有说明，否则所有数字均以wt.％计)

[0769] 药剂(a′)

[0770]

药剂(a′)	wt.-％
(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(a1)	24
甲基三乙氧基硅烷(a1)	72
水	加至100

[0771] 药剂(a″)

[0772]

药剂（a″）	wt.-%
具有透镜状颜料形态的铝颜料（平均粒径：12 μm）	3
水	加至 100

[0773] 药剂(a″′)

[0774]

药剂（a‴）	wt.-%
颜料混合物（CI 12490、CI 74160 和 CI 11680）	5
羟乙基纤维素	2
水	加至 100

[0775] 通过混合5g药剂(a′)、5g药剂(a″)和10g药剂(a‴)制备即用型药剂(a)。然后将药剂(a)静置约5分钟。

[0776] 药剂(b)

[0777]

药剂（b）	wt.-%
乙烯/丙烯酸钠共聚物（b1）（25%溶液）	15
羟乙基纤维素	2
水	加至 100

[0778] 将药剂(a)一次按摩到一束头发中(Kerling,Euronatural hair white),并使其作用1分钟。然后用水冲洗药剂(a)。

[0779] 随后,将药剂(b)施用于发束上,使其作用5分钟,然后也用水冲洗。