(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112930167 A
(43)申请公布日 2021.06.08

(21)申请号 201980071580.4
(22)申请日 2019.08.12
(30)优先权数据
102018218634.0 2018.10.31 DE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/071623 2019.08.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/088813 DE 2020.05.07
(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 C·科隆科 U·舒马赫 C·克里纳 J·舍普根斯 T·莱希纳 M·诺沃特尼 C·马蒂亚塞克
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 祁丽
(51)Int.Cl.
A61K 8/58(2006.01)
A61K 8/81(2006.01)
A61K 8/894(2006.01)
A61K 8/898(2006.01)
A61Q 5/06(2006.01)

权利要求书6页 说明书54页

(54)发明名称

包含施用具有硅烷和着色化合物的第一试剂(a)和具有成膜聚合物的第二试剂(b)的处理毛发的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于将角蛋白材料(特别是人类毛发)染色的方法,其包含以下步骤:-将试剂(a)施用于该角蛋白材料,其中该试剂(a)包含:(a1)至少一种有机硅化合物,其选自由具有一个、两个或三个硅原子的硅烷组成的组;(a2)至少一种着色剂化合物,其选自由颜料和/或直接染料组成的组,以及-将试剂(b)施用于该角蛋白材料,其中该试剂(b)包含:(b1)至少一种成膜聚合物。

CN 112930167 A

1.用于将角蛋白材料特别是人类毛发染色的方法,其包括以下步骤:

-将试剂(a)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(a)包含:

(a1)至少一种有机硅化合物,其选自由具有一个硅原子、两个硅原子或三个硅原子的硅烷组成的组;和

(a2)至少一种着色剂化合物,其选自由颜料和/或直接染料组成的组,以及

-将试剂(b)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(b)包含:

(b1)至少一种成膜聚合物。

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

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

其中

-R_1、R_2独立地代表氢原子或C_1-C_6烷基,

-L为直链或支化的二价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,并且

其中在式(II)的有机硅化合物中,

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

-R5、R5'、R5"、R6、R6'和R6"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化的二价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烯基、氨基C_1-C_6烷基或式(III)的基团

$-(A'''')\text{-}Si(R_6'''')_d''''(OR_5'''')_c''''$ (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,所述试剂(a)包含至少一种式(I)的有机硅化合物(a1):

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

其中

-R_1、R_2均代表氢原子,并且

-L代表直链的二价C_1-C_6亚烷基，优选为亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)或亚乙基(-CH_2-CH_2-)，

-R_3、R_4独立地代表甲基或乙基，并且

-a代表数字3，并且

-b代表数字0。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的试剂，其特征在于，所述试剂(a)包含至少一种式(I)的选自由以下组成的组中的有机硅化合物(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，所述试剂(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'独立地代表直链的二价C_1-C_6亚烷基

以及

-R7代表氢原子、甲基、2-羟乙基、2-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，所述试剂(a)包含至少一种式(II)的选自由以下组成的组中的有机硅化合物(a1)：

-3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

-3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

-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

-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

-2-[双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇

-2-[双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇

-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

-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

-N1,N1-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺，

-N1,N1-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺，

-N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺,和/或

-N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于,所述试剂(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_{12}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,并且

-m代表整数3-k。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其特征在于,所述试剂(a)包含至少一种式(IV)的选自由以下组成的组中的有机硅化合物(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

-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,和/或

-十二烷基三乙氧基硅烷。

9.根据权利要求1至8之一所述的方法,其特征在于,所述试剂(a)含有至少两种结构上不同的有机硅化合物(a1)。

10.根据权利要求1至9之一所述的方法,其特征在于,基于试剂(a)的总重量,所述试剂(a)含:

-0.5至3.0重量%的至少一种第一有机硅氧烷化合物(a1),其选自由以下组成的组:(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

-3.2至10.0重量%的至少一种第二有机硅化合物(a1),其选自由以下组成的组: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,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和十二烷基三乙氧基硅烷。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其特征在于,所述试剂(a)含有至少一种选自颜料的着色化合物(a2)。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,所述试剂(a)包含选自无机颜料的至少一种着色化合物(a2),所述无机颜料选自以下的组: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,复合金属氰化物,金属硫酸盐,青铜颜料和/或基于云母或涂覆有至少一种金属氧化物和/或金属氯氧化物的云母的有色颜料。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的方法，其中所述组合物(a)包含至少一种选自有机颜料的着色剂化合物(a2)，所述有机颜料选自由以下组成的组：卡红，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、CI74260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。

14.根据权利要求1至13中任一项所述的方法，其特征在于，所述试剂(a)含有至少一种着色化合物(a2)，其选自由阴离子直接染料、非离子直接染料和/或阳离子直接染料组成的组。

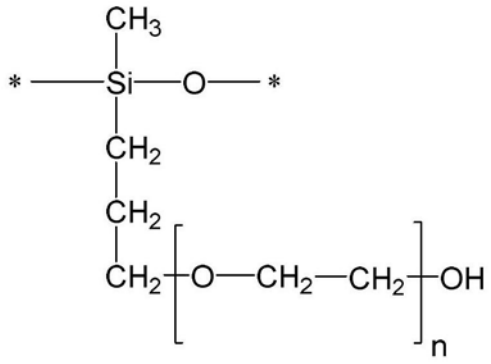
15.根据权利要求1至14中任一项的方法，其中所述试剂(a)包含至少一种着色化合物(a2)，所述着色化合物(a2)选自阴离子直接染料，所述阴离子直接染料选自由以下组成的组：硝基苯二胺类，硝基氨基苯酚类，偶氮染料类，蒽醌染料类，三芳基甲烷染料类，呫吨染料类，若丹明染料类，噁嗪染料类和/或靛酚染料类，上述组中的染料各自具有至少一个羧酸基(-COOH)，羧酸钠基团(-COONa)，羧酸钾基团(-COOK)，磺酸基(-SO_3H)，磺酸钠基团(-SO_3Na)和/或磺酸钾基团(-SO_3K)。

16.根据权利要求1-15中任一项的方法，其中所述试剂(a)包含至少一种着色剂化合物(a2)，所述着色剂化合物(a2)选自阴离子直接染料，所述阴离子直接染料选自由以下组成的组：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，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。

17.根据权利要求1至16中任一项所述的方法，其特征在于，所述试剂(a)包含(a3)至少一种硅氧烷聚合物。

18.根据权利要求1至17中任一项所述的方法，其特征在于，所述试剂(a)包含(a3)至少一种烷氧基改性的硅氧烷聚合物和/或氨基改性的硅氧烷聚合物。

19.根据权利要求1至18中任一项所述的方法，其特征在于，所述试剂(a)包含(a3)至少一种包含至少一种式(S-I)的结构单元的硅氧烷聚合物

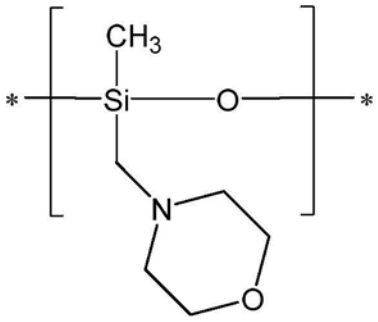


(S-I)

其中：

n为2至20的整数，优选4至18的整数，更优选6至16的整数，还更优选8至14的整数，并且最优选数字12。

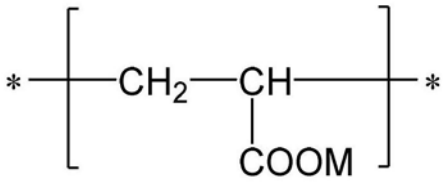
20.根据权利要求1至19中任一项所述的方法，其特征在于，所述试剂(a)包含(a3)至少一种包含至少一种式(S-XIII)的结构单元的硅氧烷聚合物



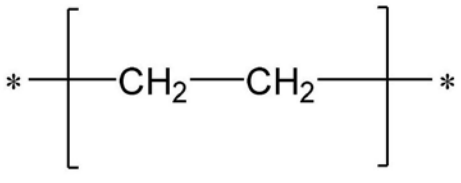
(S-XIII)。

21.根据权利要求1至20中任一项所述的方法，其特征在于，所述试剂(b)是至少一种成膜聚合物(b1)，其选自由以下组成的组：丙烯酸的均聚物或共聚物，甲基丙烯酸的均聚物或共聚物，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，乙烯基吡咯烷酮的均聚物或共聚物，乙烯醇的均聚物或共聚物，乙酸乙烯酯的均聚物或共聚物，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。

22.根据权利要求1至21中任一项所述的方法，其中所述试剂(b)包含至少一种成膜聚合物(b1)，所述成膜聚合物(b1)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



(P-I)



(P-II)，

其中

M为氢原子或铵(NH4)、钠、钾、1/2镁或1/2钙。

23.根据权利要求1至22中任一项所述的方法，其特征在于，基于所述试剂(b)的总重量，所述试剂(b)含有总量为0.1至8.0重量％，优选0.5至5.0重量％，更优选1.0至4.5重量％，并且非常优选2.0至4.0重量％的一种或多种成膜聚合物(b1)。

24.根据权利要求1至23之一所述的方法，其特征在于，首先施用所述试剂(a)，然后施用所述试剂(b)，在施用所述试剂(a)与(b)之间的时间段为最多24小时，优选最多12小时，并且特别优选最多6小时。

25.根据权利要求1至24中任一项所述的方法，其包含按所示顺序的以下步骤：

(1)将试剂(a)施用于所述角蛋白材料上，

(2)使所述试剂(a)作用10秒至10分钟，优选10秒至5分钟的时间段，

(3)如有必要，用水冲洗所述角蛋白材料，

(4)将试剂(b)施用于所述角蛋白材料上，

(5)使所述试剂(b)作用30秒至30分钟，优选30秒至10分钟的时间段，

(6)如有必要，用水冲洗所述角蛋白材料。

26.用于将角蛋白材料染色的成套部件，其包含分开包装的-第一容器，其包含试剂(a')，其中所述试剂(a')包含：

(a1)至少一种有机硅化合物，其选自由具有一个硅原子、两个硅原子或三个硅原子的硅烷组成的组；和

-第二容器，其包含试剂(a")，其中所述试剂(a")包含：

(a2)至少一种着色剂化合物，其选自由颜料和/或直接染料组成的组，和

-第三容器，其包含试剂(b)，其中所述试剂(b)包含：

(b1)至少一种成膜聚合物，

其中所述组分(a1)、(a2)、(a3)和(b1)如权利要求1至23中任一项所定义。

包含施用具有硅烷和着色化合物的第一试剂(a)和具有成膜聚合物的第二试剂(b)的处理毛发的方法

[0001] 本申请的主题为一种用于处理角蛋白材料(特别是人类毛发)的方法,其包含施用两种试剂(a)和(b)。试剂(a)的特征在于其含有至少一种有机硅化合物(a1)和至少一种着色化合物(a2)。试剂(b)含有至少一种成膜聚合物。

[0002] 本申请的另一个主题为一种用于将角蛋白材料(特别是人类毛发)染色的多组分包装单元(成套部件(kit-of-parts)),其包含分别制备的至少三种试剂(a')、(a")和(b)。试剂(a')和(a")可以用于制备在上述方法中使用的试剂(a)。

[0003] 改变角蛋白材料(特别是人类毛发)的形状和颜色是现代化妆品的重要领域。为了改变毛发颜色,专业人士会根据着色要求了解各种着色体系。氧化性染料通常用于永久性强效染色,具有良好的牢度性能和良好的灰色覆盖度。这种染料通常含有氧化性染料前体,所谓的显色剂组分和成色剂组分,其在氧化剂诸如过氧化氢的影响下彼此形成实际的染料。氧化性染料的特征在于非常持久的染色结果。

[0004] 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。与氧化染发相比,用直接染料获得的染色具有更短的保存期和更快的洗涤能力。用直接染料染色通常在毛发上保留5-20次洗涤的时间段。

[0005] 已知使用彩色颜料用于头发和/或皮肤上产生短期颜色变化。彩色颜料通常被理解为不溶的着色物质。它们以未溶解的形式以小颗粒的形式存在于染料制剂中,并且仅从外部沉积在毛发纤维和/或皮肤表面上。因此,通常可以通过用含表面活性剂的洗涤剂洗涤数次来再次除去它们而无残留。这种类型的各种产品在市场上可以以自梳染发膏(hair mascara)的名称获得。

[0006] 如果使用者想要特别持久的染色,那么使用氧化性染料是迄今为止其唯一的选择。然而,尽管进行了许多优化尝试,但在氧化性染发中仍不能完全避免令人不悦的氨或胺气味。仍然与使用氧化性染料相关的毛发损伤也对使用者的毛发具有负面影响。

[0007] EP 2168633 B1涉及使用颜料产生持久的毛发着色的任务。该文件教导了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,有可能产生特别耐洗发的着色。

[0008] 在EP 2168633 B1中公开的教导中,将颜料、有机硅化合物和聚合物一起施用至角蛋白纤维上,或者将有机硅化合物作为预处理剂施用,然后施用含颜料和聚合物的试剂。在任何情况下,EP 2168633 B1的教导包括颜料和聚合物的联合施用。

[0009] 在EP 2168633 B1的修改期间,对其配方进行了调整。已经表明,这些制剂的缺点是它们的颜色强度仍然不足并且耐洗牢度性能不足。因此,EP 2168633 B1中生产的着色的洗发牢度仍需要改进。

[0010] 本发明的目的为提供一种具有与氧化性染色相当的牢度性能的染色体系。特别地,颜色强度和耐洗牢度应当是突出的,但是应当避免使用通常用于该目的的氧化性染料前体。寻求一种能够使现有技术已知的着色剂化合物(诸如颜料和直接作用染料)以极其耐用的方式固定到角蛋白材料(特别是毛发)上的技术。即使经过多次洗涤(诸如毛发洗涤)

后,置于角蛋白材料上的着色剂化合物也不应与角蛋白材料分离。

[0011] 令人惊奇的是,现已发现,如果通过包含连续施用两种试剂(a)和(b)的方法处理或染色角蛋白材料(特别是人类毛发),则该任务可以得到很好的解决。在此,第一试剂(a)包含至少一种选自由具有一个、两个或三个硅原子的硅烷组成的组中的有机硅化合物,并且还包含至少一种赋予颜色的化合物。在试剂(a)中,由此一起制备有机硅化合物和着色剂化合物。第二试剂(b)包含至少一种成膜聚合物。

[0012] 本发明的第一目的为一种用于使角蛋白材料(特别是人类毛发)着色的方法,其包含以下步骤:

[0013] -将试剂(a)施用于该角蛋白材料,其中该试剂(a)包含:

[0014] (a1)至少一种有机硅化合物,其选自由具有一个、两个或三个硅原子的硅烷组成的组;和

[0015] (a2)至少一种着色剂化合物,其选自由颜料和/或直接染料组成的组,以及

[0016] -将试剂(b)施用于该角蛋白材料,其中该试剂(b)包含:

[0017] (b1)至少一种成膜聚合物。

[0018] 在产生本发明的工作中,已经发现,优先连续施用试剂(a)和(b)能够在角蛋白材料上产生非常稳定和耐洗的染色。不限于该理论,在本文中猜想有机硅氧烷化合物(a1)和赋予颜色的化合物(a2)的联合施用导致在角蛋白材料上形成特别耐久的第一膜。随着第二试剂(b)的施用,成膜聚合物(b1)以另外的膜的形式沉积在该第一层上。

[0019] 由于这种特殊类型的包装(即,硅烷(a1)和着色剂化合物(a2)的联合施用以及成膜聚合物(b1)的单独施用),以这种方式生产的多层膜体系表现出改善的对外部影响的耐受性。以此方式,将着色剂化合物(a2)永久地固定在角蛋白材料上,从而可以获得具有良好耐洗发性的极度耐洗性的着色。

[0020] 角蛋白材料的染色方法

[0021] 角蛋白材料包括毛发、皮肤、指甲(诸如手指甲和/或脚趾甲)。羊毛、毛皮和羽毛也在角蛋白材料的定义范围内。

[0022] 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。角蛋白材料应理解为人类毛发。

[0023] 试剂(a)和(b)

[0024] 在根据本发明的方法中,将试剂(a)和(b)施用于角蛋白材料(特别是人类毛发)。这两种试剂(a)和(b)是不同的。

[0025] 换言之,本发明的第一目的为一种用于处理角蛋白材料(特别是人类毛发)的方法,其包含以下步骤:

[0026] -将试剂(a)施用于该角蛋白材料,其中该试剂(a)包含:

[0027] (a1)至少一种有机硅化合物,其选自由具有一个、两个或三个硅原子的硅烷组成的组;和

[0028] (a2)至少一种着色剂化合物,其选自由颜料和/或直接染料组成的组,以及

[0029] -将试剂(b)施用于该角蛋白材料,其中该试剂(b)包含:

[0030] (b1)至少一种成膜聚合物,

[0031] 其中这两种试剂(a)和(b)是不同的。

[0032] 试剂(a)

[0033] 优选地,试剂(a)在化妆品载体中,特别优选在水性或水-醇化妆品载体中含有本发明所必需的成分(a1)和(a2)。该化妆品载体可以为液体、凝胶或乳霜。

[0034] 也可将糊状、固体或粉末状化妆品载体用于制备试剂(a)。对于毛发处理,特别是毛发着色,这种载体为,例如,乳霜,乳剂,凝胶,或含表面活性剂的发泡溶液,诸如洗发剂,泡沫气雾剂,泡沫制剂或其他适于施用到毛发上的制剂。

[0035] 优选地,基于其重量,该化妆品载体含至少2重量%的水。进一步优选地,水含量高于10重量%,还进一步优选地,高于20重量%并且特别优选高于40重量%。化妆品载体也可以为水醇的(aqueous-alcoholic)。在本发明的上下文中,水/醇溶液为含有2-70重量%的C_1-C_4醇(更特别是乙醇或异丙醇)的水溶液。根据本发明的试剂可另外含有其他有机溶剂,诸如甲氧基丁醇、苯甲醇、乙基二甘醇或1,2-丙二醇。优选所有水溶性有机溶剂。

[0036] 选自硅烷的有机硅化合物(a1)

[0037] 作为本发明所必需的成分(a1),试剂(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组的有机硅化合物。

[0038] 特别优选地,试剂(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(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。

[0039] 试剂(a)中所含的这些有机硅化合物(a1)或有机硅烷为反应性化合物。

[0040] 有机硅化合物,或者称为有机基硅化合物,是具有直接硅-碳键(Si-C)或其中碳经由氧、氮或硫原子键合到硅原子的化合物。根据本发明的有机硅化合物为含有1至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。

[0041] 根据IUPAC法则,术语硅烷化合物基于硅骨架和氢。在有机硅烷中,氢原子完全或部分被有机基团诸如(取代的)烷基和/或烷氧基替代。在有机硅烷中,一些氢原子还可被羟基替代。

[0042] 在特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,将试剂(a)施用于角蛋白材料,所述试剂(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。

[0043] 在非常特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,将试剂(a)施用于角蛋白材料,所述试剂(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。

[0044] 碱性基团或碱性化学官能团可以为,例如,氨基、烷基氨基或二烷基氨基,其优选经由连接基连接至硅原子。碱性基团优选为氨基、C_1-C_6烷基氨基或二(C_1-C_6)烷基氨基。

[0045] 一个或多个可水解基团优选为C_1-C_6烷氧基,特别是乙氧基或甲氧基。优选可水解基团直接键合到硅原子上。例如,如果可水解基团为乙氧基,则有机硅化合物优选含有结构单元R'R"R"'Si-O-CH2-CH3。残基R'、R"和R"'代表硅原子的三个剩余自由价。

[0046] 根据本发明特别优选的方法的特征在于,试剂(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。

[0047] 如果根据本发明的试剂(a)含有至少一种式(I)和/或式(II)的有机硅化合物

(a1),则可以获得非常特别好的结果。

[0048] 式(I)和(II)的化合物为选自具有一个、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。

[0049] 在另一个非常特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,将试剂(a)施用于角蛋白材料(或人类毛发)上,该试剂(a)包含至少一种式(I)和/或(II)的有机硅化合物(a1),

[0050] $R_1R_2N\text{-}L\text{-}Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I),

[0051] 其中

[0052] -R_1、R_2独立地代表氢原子或C_1-C_6烷基,

[0053] -L为直链或支化的二价C_1-C_{20}亚烷基,

[0054] -R_3代表氢原子或C_1-C_6烷基,

[0055] -R_4代表C_1-C_6烷基,

[0056] -a代表1-3的整数,以及

[0057] -b代表整数3-a,

[0058] $(R_5O)_c(R_6)_dSi\text{-}(A)_e\text{-}[NR_7\text{-}(A')]_f\text{-}[O\text{-}(A'')]_g\text{-}[NR_8\text{-}(A''')]_h\text{-}Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ (II),

[0059] 其中

[0060] -R5、R5'和R5"独立地代表氢原子或C_1-C_6烷基,

[0061] -R6、R6'和R6"独立地代表C_1-C_6烷基,

[0062] -A、A'、A"、A"'和A""彼此独立地代表直链或支化的二价C_1-C_{20}亚烷基

[0063] -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烯基、氨基C_1-C_6烷基或式(III)的基团

[0064] -(A"")-Si(R_6"")$_d$"(OR_5"")$_c$" (III),

[0065] -c代表1至3的整数,

[0066] -d代表整数3-c,

[0067] -c'代表1至3的整数,

[0068] -d'代表整数3-c',

[0069] -c"代表1至3的整数,

[0070] -d"代表整数3-c",

[0071] -e代表0或1,

[0072] -f代表0或1,

[0073] -g代表0或1,

[0074] -h代表0或1,

[0075] -条件是e、f、g和h中的至少一个不为0。

[0076] 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""如下文作为实例所解释:

[0077] C_1-C_6烷基的实例是基团甲基、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基甲基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基、5-羟基戊基和6-羟基己

基;2-羟基乙基是特别优选的。氨基C_1-C_6烷基的实例是氨基甲基、2-氨基乙基、3-氨基丙基。2-氨基乙基是特别优选的。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-)。亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)是特别优选的。从3个C原子的链长开始,二价亚烷基也可以支化。支化二价C_3-C_{20}亚烷基的实例是(-CH_2-CH(CH_3)-)和(-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-)。

[0078] 在式(I)的有机硅化合物中,

[0079] R_1R_2N-L-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$ (I),

[0080] 基团R_1和R_2彼此独立地代表氢原子或C_1-C_6烷基。特别地,基团R_1和R_2均代表氢原子。

[0081] 在有机硅化合物的中间部分为结构单元或连接基-L-,其代表直链或支化的二价C_1-C_{20}亚烷基。

[0082] 二价C_1-C_{20}亚烷基可替代地称为二价或二价C_1-C_{20}亚烷基,这意味着每个L基团可形成两个键。一个键为氨基R1R2N与连接基L之间的键,而第二个键为连接基L与硅原子之间的键。

[0083] 优选地,-L-代表直链、二价(即,二价)C_1-C_{20}亚烷基。进一步优选-L-代表直链二价C_1-C_6亚烷基。特别优选-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-)。L代表亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)。

[0084] 或者,直链亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)可称为丙烷-1,3-二基。

[0085] 式(I)的有机硅化合物

[0086] R_1R_2N-L-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$ (I),

[0087] 每个的一端带有含硅基团-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$。

[0088] 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,并且R_4为C_1-C_6烷基。R3和R_3彼此独立地代表甲基或乙基。

[0089] 在此,a代表1至3的整数,而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。

[0090] 如果试剂(a)包含至少一种式(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,则可产生特别耐久的膜。

[0091] 当使用根据本发明的方法对角蛋白材料进行染色时,当试剂(a)含有至少一种式(I)的有机硅化合物(其中基团R_3、R_4彼此独立地代表甲基或乙基)时,可以类似地获得具有最佳耐洗牢度的染色。

[0092] 此外,如果根据本发明的试剂包含至少一种式(I)的有机硅化合物(其中基团a代表数字3),则可以获得具有最佳耐洗牢度性能的染色。在这种情况下,其余的b代表数字0。

[0093] 在进一步优选的实施方案中,用于根据本发明方法的试剂(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

[0094] -R_3、R_4彼此独立地代表甲基或乙基,以及

[0095] -a代表数字3,并且

[0096] -b代表数字0。

[0097] 在进一步优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(I)的有机硅化合物(a1):

[0098] $R_1R_2N\text{-}L\text{-}Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I)，

[0099] 其中

[0100] -R_1、R_2均代表氢原子，并且

[0101] -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-)，

[0102] -R_3代表氢原子、乙基或甲基，

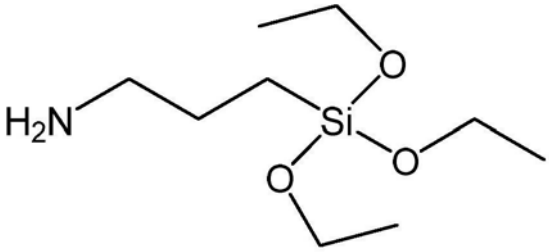
[0103] -R_4代表甲基或乙基，

[0104] -a代表数字3，以及

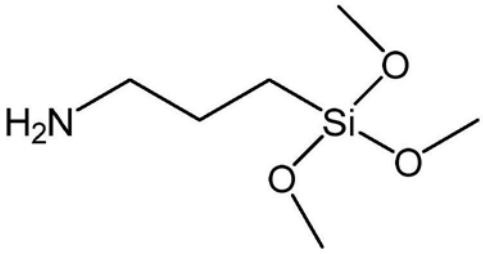
[0105] -b代表数字0。

[0106] 特别适合于解决根据本发明的问题的式(I)的有机硅化合物为

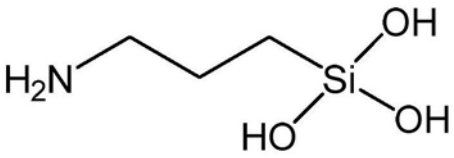
[0107] -(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷

[0108] 

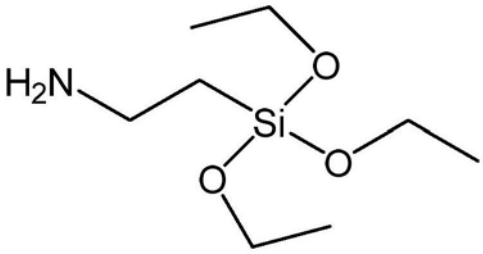
[0109] -(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷

[0110] 

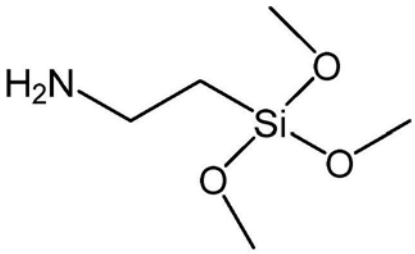
[0111] -1-(3-氨基丙基)硅烷三醇

[0112] 

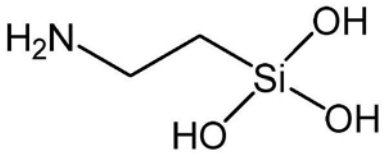
[0113] -(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷

[0114] 

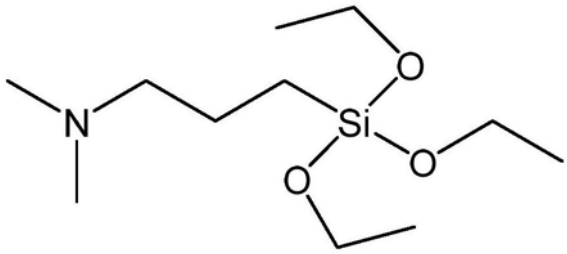
[0115] -(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷

[0116] 

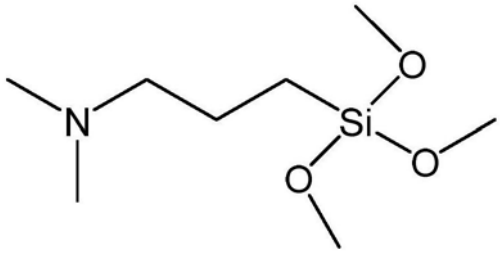
[0117] -1-(2-氨基乙基)硅烷三醇

[0118] 

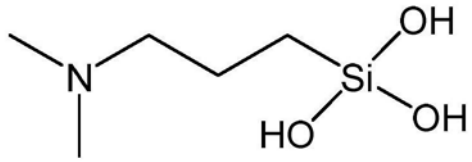
[0119] -(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷

[0120] 

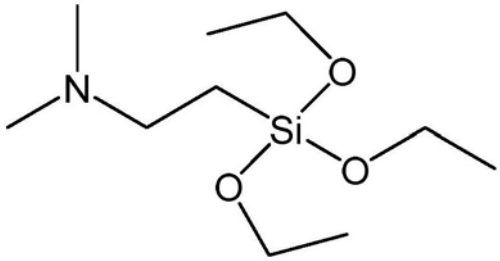
[0121] -(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷

[0122] 

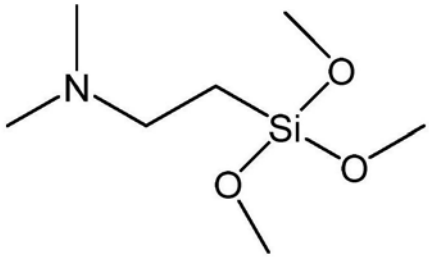
[0123] -1-(3-二甲基氨基丙基)硅烷三醇

[0124] 

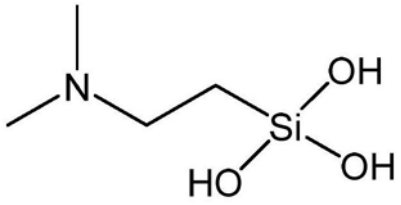
[0125] -(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷

[0126] 

[0127] -(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷,和

[0128] 

[0129] -1-(2-二甲基氨基乙基)硅烷三醇

[0130] 

[0131] 在进一步优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于试剂(a)包含至少一种选自以下组成的组的有机硅化合物(a1):

[0132] -(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷

[0133] -(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷

[0134] -1-(3-氨基丙基)硅烷三醇

[0135] -(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷

[0136] -(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷

[0137] -1-(2-氨基乙基)硅烷三醇

[0138] -(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷

[0139] -(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷

[0140] -1-(3-二甲基氨基丙基)硅烷三醇

[0141] -(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷

[0142] -(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷,和/或

[0143] -1-(2-二甲基氨基乙基)硅烷三醇。

[0144] 式(I)的有机硅化合物可商购获得。

[0145] (3-氨基丙基)三甲氧基硅烷,例如,可购自Sigma-Aldrich。(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷也可从Sigma-Aldrich商购获得。

[0146] 在进一步的实施方案中,根据本发明的组合物包含至少一种式(II)的有机硅化合物(a1)

[0147] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A")]_g-[NR_8-(A"')]_h-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ (II)。

[0148] 根据本发明的式(II)的有机硅化合物各自在两端带有含硅基团$(R_5O)_c(R_6)_dSi-$和$-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$。

[0149] 在式(II)的分子的中心部分中存在基团$-(A)_e-$和$-[NR_7-(A')]_f-$和$-[O-(A")]_g-$and$-[NR_8-(A"')]_h-$。在此,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,根据本发明的式(II)的有机硅化合物含有至少一个选自由-(A)-和$[NR_7-(A')]-$和$-[O-(A")]-$和$-[NR_8-(A"')]-$组成的组的基团。

[0150] 在两个末端结构单元$(R_5O)_c(R_6)_dSi-$和$-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$中,R5、R5'、R5"独立地代表氢原子或$C_1-C_6$烷基。基团R6、R6'和R6"独立地代表$C_1-C_6$烷基。

[0151] 在此，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。

[0152] 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。

[0153] 当基团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料。在这种情况下，d和d'均代表数字0。

[0154] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物(a1)：

[0155] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR_8-(A''')]_h-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ (II)

[0156] 其中

[0157] -R5和R5'独立地代表甲基或乙基，

[0158] -c和c'均代表数字3，以及

[0159] -d和d'均代表数字0。

[0160] 如果c和c'均为数字3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)

[0161] $(R_5O)_3Si-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR_8-(A''')]_h-Si(OR_5')_3$ (IIa)

[0162] 基团e、f、g和h可以独立地代表数字0或1，其中e、f、g和h中至少一个基团不为零。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-$[NR8-(A''')]_h$-中的哪个在式(II)的有机硅化合物的中间部分中。

[0163] 在本文中，已经证明某些基团的存在在增加可洗性方面是特别有益的。当基团e、f、g和h中的至少两个代表数字1时，可获得特别好的结果。特别优选e和f均代表数字1。此外，g和h均代表数字0。

[0164] 如果e和f均代表数字1，而g和h均代表数字0，则根据本发明的有机硅化合物对应于式(IIb)

[0165] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)-[NR_7-(A')]-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ (IIb)。

[0166] 基团A、A'、A''、A'''和A""独立地代表直链或支化的二价C_1-C_{20}亚烷基。优选地，基团A、A'、A''、A'''和A""独立地代表直链的二价C_1-C_{20}亚烷基。进一步优选地，基团A、A'、A''、A'''和A""独立地代表直链的二价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-)。特别地，基团A、A'、A''、A'''和A""代表亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)。

[0167] 二价C_1-C_{20}亚烷基可替代地称为二价或二价C_1-C_{20}亚烷基，这意味着每个基团A、A'、A''、A'''和A""可形成两个键。

[0168] 直链亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)可替代地称为丙烷-1,3-二基。

[0169] 如果基团f代表数字1，则根据本发明的式(II)的有机硅化合物包含结构基团-$[NR_7-(A')]$-。

[0170] 如果基团h代表数字1，则根据本发明的式(II)的有机硅化合物包含结构基团-$[NR_8-(A''')]$-。

[0171] 其中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烯基、氨基C_1-C_6烷基或式(III)的基团

[0172] -(A“”)-Si(R$_6$“)$_d$“(OR$_5$“)$_c$“ (III)。

[0173] 非常优选地,基团R7和R8彼此独立地代表氢原子、甲基、2-羟乙基、2-烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

[0174] 如果基团f代表数字1,而基团h代表数字0,则根据本发明的有机硅化合物含有基团[NR$_7$-(A')]而非基团-[NR$_8$-(A'')]。如果基团R7代表式(III)的基团,则试剂(a)含有具有3个反应性硅烷基团的有机硅化合物。

[0175] 在进一步优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物(a1):

[0176] (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)

[0177] 其中

[0178] -e和f均代表数字1,

[0179] -g和h均代表数字0,

[0180] -A和A'独立地代表直链、二价C$_1$-C$_6$亚烷基

[0181] 以及

[0182] -R7代表氢原子、甲基、2-羟乙基、2-烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

[0183] 在进一步优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物,其中

[0184] -e和f均代表数字1,

[0185] -g和h均代表数字0,

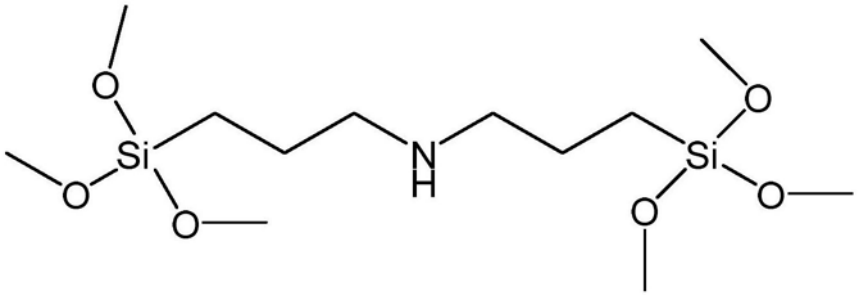
[0186] -A和A'彼此独立地代表亚甲基(-CH$_2$-)、亚乙基(-CH$_2$-CH$_2$-)或亚丙基(-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-),

[0187] 以及

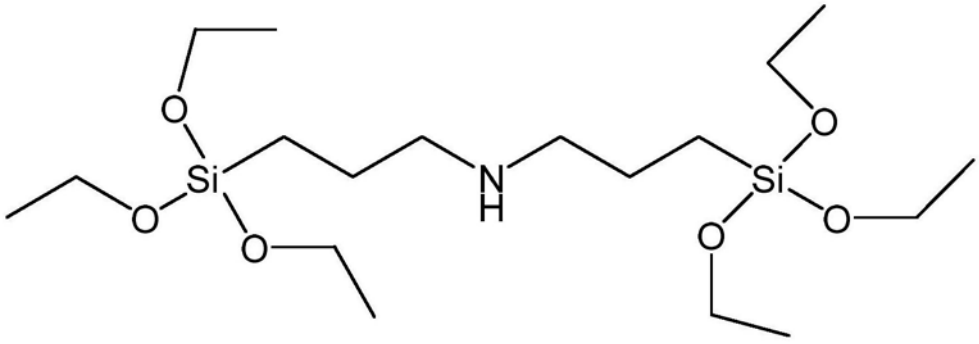
[0188] -R7代表氢原子、甲基、2-羟乙基、2-烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

[0189] 非常适于解决根据本发明的问题的式(II)的有机硅化合物为:

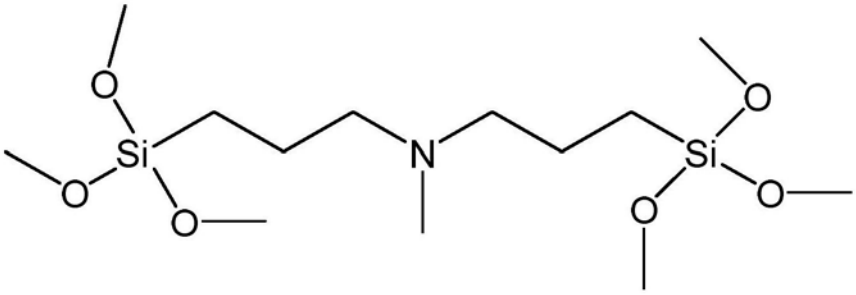
[0190] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0191] 

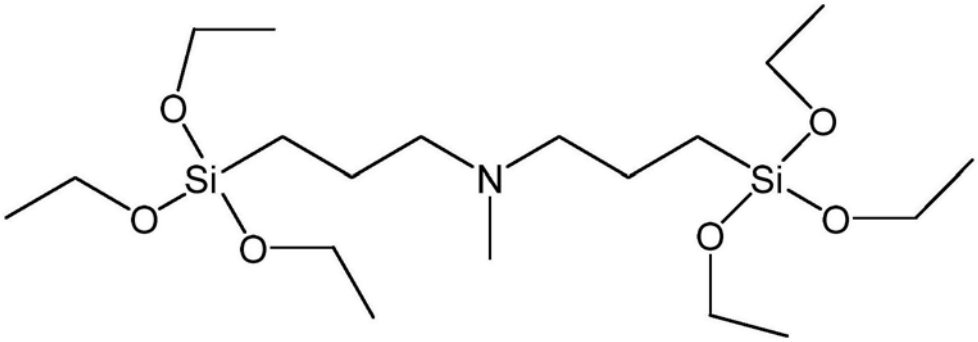
[0192] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0193] 

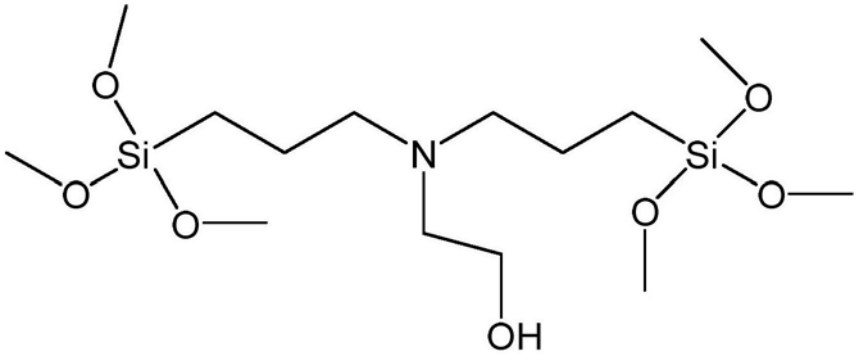
[0194] -N-甲基-3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺



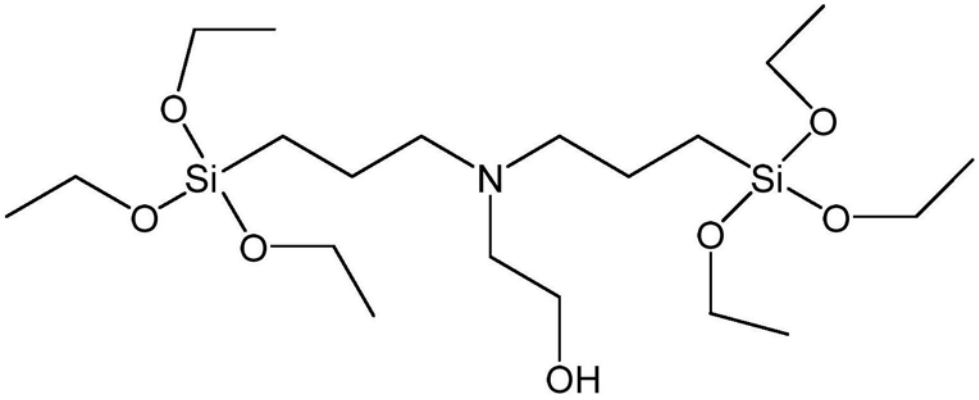
[0195] -N-甲基-3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺



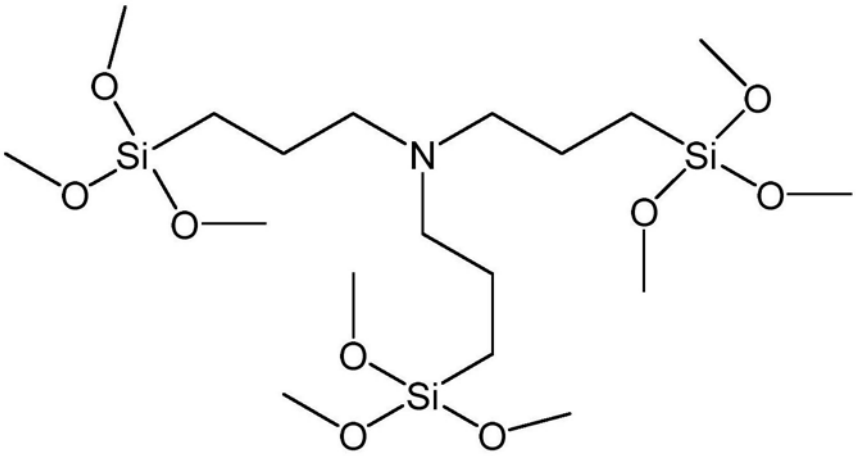
[0196] -2-[双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇

[0197] 

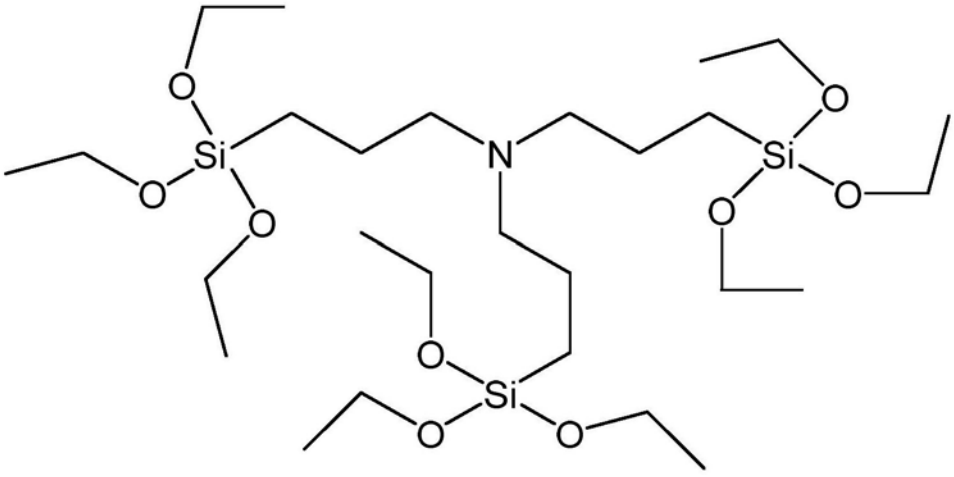
[0198] -2-[双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇

[0199] 

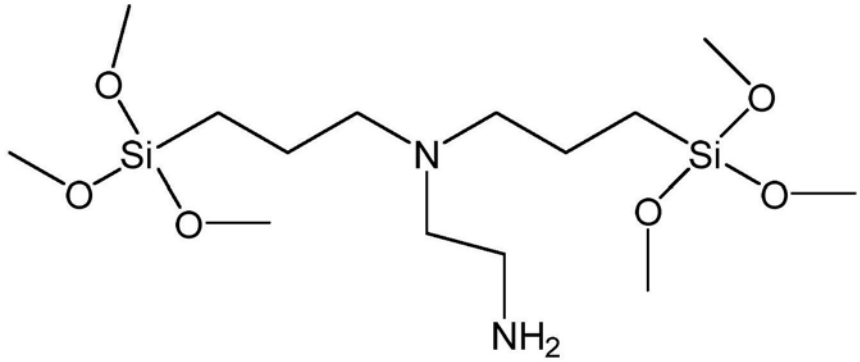
[0200] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺



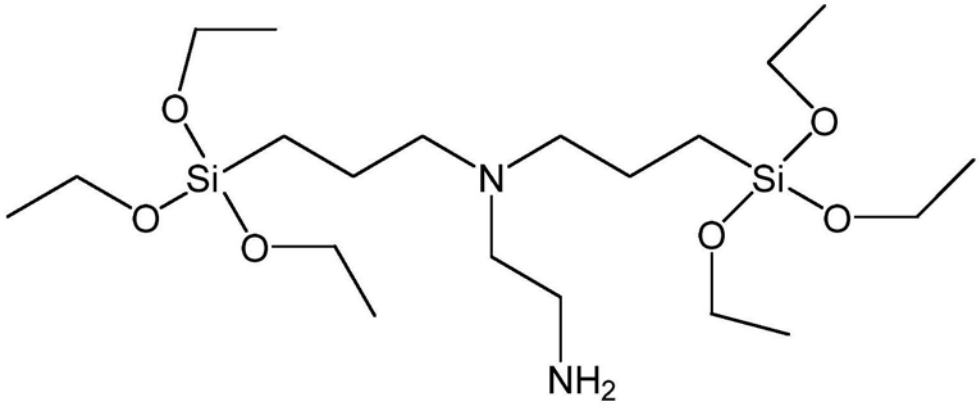
[0201] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺



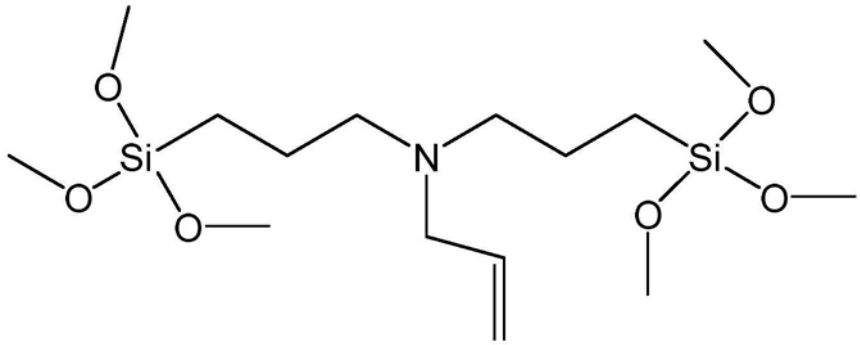
[0202] -N1,N1-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺，

[0203] 

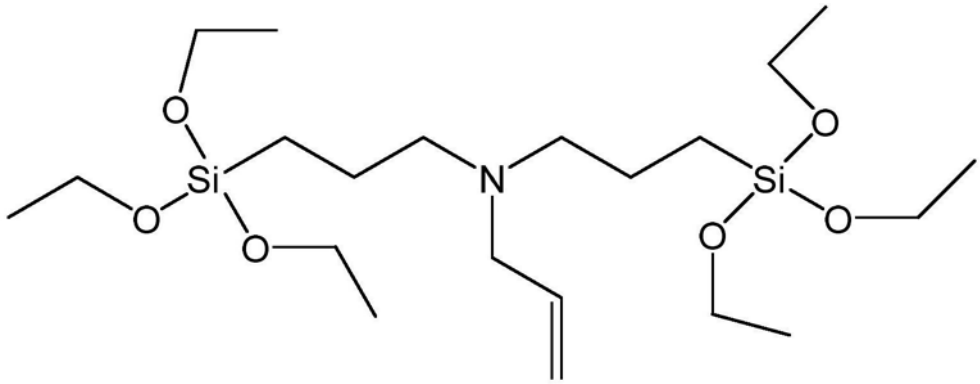
[0204] -N1,N1-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺，

[0205] 

[0206] -N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺

[0207] 

[0208] -N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺

[0209] 

[0210] 式(II)的有机硅化合物可商购获得。

[0211] CAS号为82985-35-1的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺可购自Sigma-Aldrich。

[0212] CAS号为13497-18-2的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺可购自Sigma-Aldrich，

例如。

[0213] 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-丙胺也可称为双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲胺,可购自Sigma-Aldrich或Fluorochem。

[0214] 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-丙胺可购自例如Fluorochem或Sigma-Aldrich。

[0215] 在进一步优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种选自以下的组的有机硅化合物(a1):

[0216] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0217] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0218] -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

[0219] -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

[0220] -2-[双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇

[0221] -2-[双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇

[0222] -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

[0223] -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

[0224] -N1,N1-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺,

[0225] -N1,N1-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺,

[0226] -N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺,和/或

[0227] -N,-N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺。

[0228] 在进一步的测试特别是染色测试中,还发现如果在根据本发明的方法中施用于角蛋白材料上的试剂(a)含有至少一种式(IV)的有机硅化合物是特别有利的

[0229] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)。

[0230] 式(IV)的化合物为选自具有一个、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。

[0231] 式(IV)的一种或多种有机硅化合物也可称为烷基-烷氧基-硅烷或烷基-羟基-硅烷类型的硅烷,

[0232] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0233] 其中

[0234] -R_9代表C_1-C_{12}烷基,

[0235] -R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基,

[0236] -R_{11}代表C_1-C_6烷基,

[0237] -k为1至3的整数,以及

[0238] -m代表整数3-k。

[0239] 在进一步优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(IV)的有机硅化合物(a1)

[0240] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)

[0241] 其中

[0242] -R_9代表C_1-C_{12}烷基,

[0243] -R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基,

[0244] -R_{11}代表C_1-C_6烷基，

[0245] -k为1至3的整数，以及

[0246] -m代表整数3-k。

[0247] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，除了式(I)的一种或多种有机硅化合物之外，试剂(a)还含有至少一种式(IV)的另外有机硅化合物

[0248] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)

[0249] 其中

[0250] -R_9代表C_1-C_{12}烷基，

[0251] -R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基，

[0252] -R_{11}代表C_1-C_6烷基，

[0253] -k为1至3的整数，以及

[0254] -m代表整数3-k。

[0255] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，除了式(II)的一种或多种有机硅化合物之外，试剂(a)还含有至少一种式(IV)的另外有机硅化合物

[0256] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)

[0257] 其中

[0258] -R_9代表C_1-C_{12}烷基，

[0259] -R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基，

[0260] -R_{11}代表C_1-C_6烷基

[0261] -k为1至3的整数，以及

[0262] -m代表整数3-k。

[0263] 在进一步优选的实施方式中，根据本发明的方法的特征在于，除了式(I)和/或(II)的一种或多种有机硅化合物之外，试剂(a)还含有至少一种式(IV)的另外有机硅化合物

[0264] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)

[0265] 其中

[0266] -R_9代表C_1-C_{12}烷基，

[0267] -R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基，

[0268] -R_{11}代表C_1-C_6烷基，

[0269] -k为1至3的整数，以及

[0270] -m代表整数3-k。

[0271] 在式(IV)的有机硅化合物中，基团R_9代表C_1-C_{12}烷基。该C_1-C_{12}烷基为饱和的并且可以是直链或支化的。优选地，R_9代表直链C_1-C_8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，正辛基或正十二烷基。特别优选地，R_9代表甲基、乙基或正辛基。

[0272] 在式(IV)的有机硅化合物中，基团R_{10}代表氢原子或C_1-C_6烷基。R_{10}代表甲基或乙基。

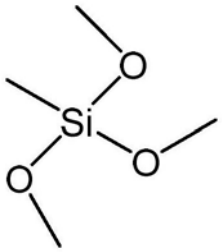
[0273] 在式(IV)的有机硅化合物中，基团R_{11}代表C_1-C_6烷基。R_{11}代表甲基或乙基。

[0274] 此外，k代表1至3的整数，而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。

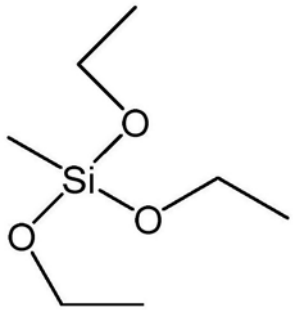
[0275] 如果在方法中使用含有至少一种对应于式(IV)的有机硅化合物(a1)(其中基团k为数字3)的试剂(a),则可以获得特别稳定的膜,即具有特别好的耐洗牢度的染色。在这种情况下,其余的m代表数字0。

[0276] 特别适合于解决根据本发明的问题的式(IV)的有机硅化合物为:

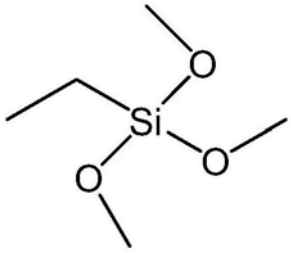
[0277] -甲基三甲氧基硅烷

[0278] 

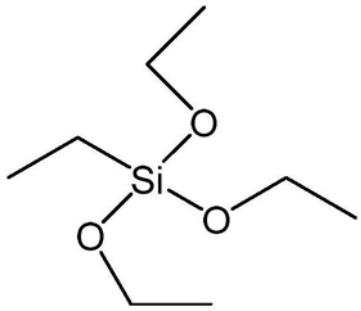
[0279] -甲基三乙氧基硅烷

[0280] 

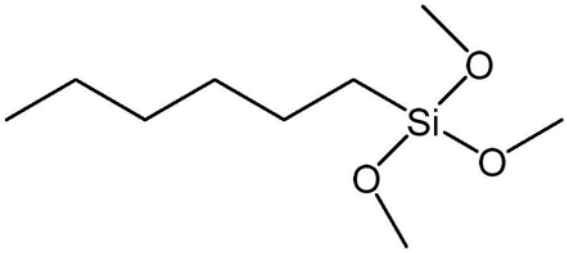
[0281] -乙基三甲氧基硅烷

[0282] 

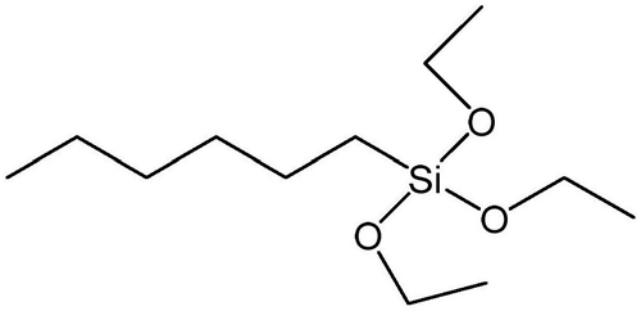
[0283] -乙基三乙氧基硅烷

[0284] 

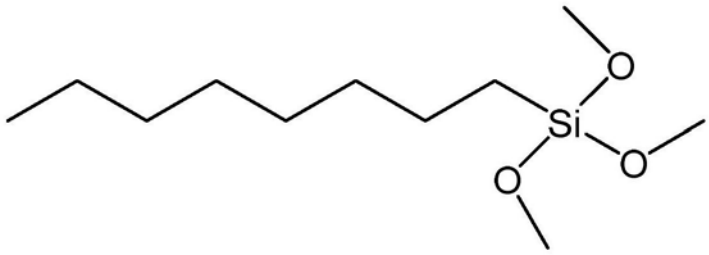
[0285] -正己基三甲氧基硅烷

[0286] 

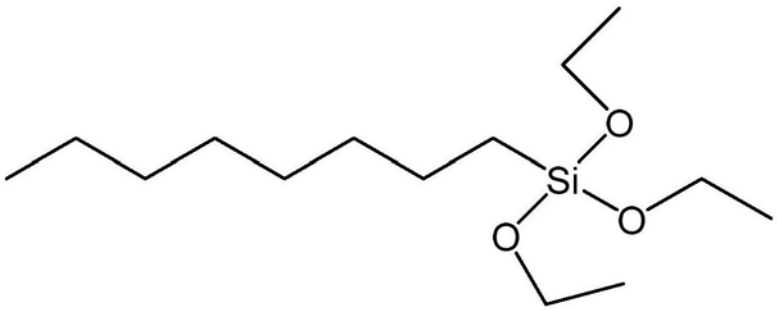
[0287] -正己基三乙氧基硅烷

[0288] 

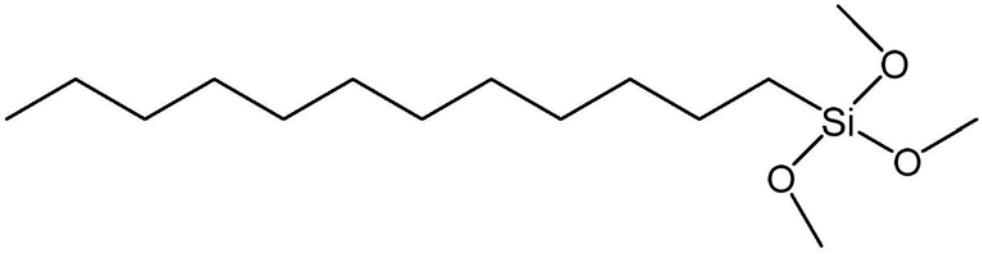
[0289] -正辛基三甲氧基硅烷

[0290] 

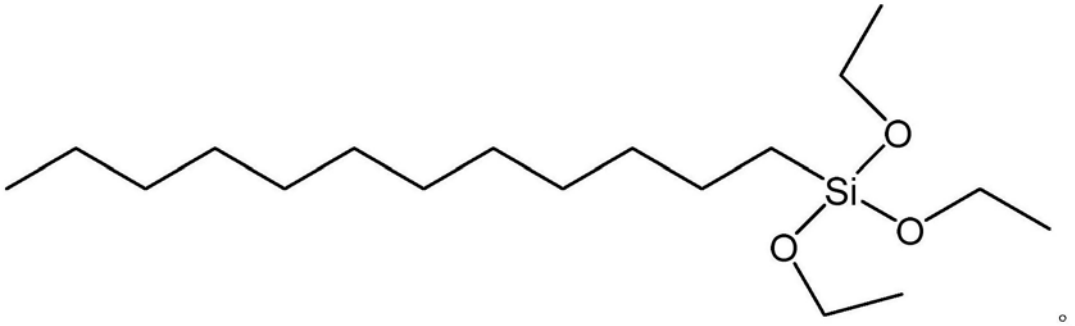
[0291] -正辛基三乙氧基硅烷

[0292] 

[0293] -正十二烷基三甲氧基硅烷,和/或

[0294] 

[0295] -正十二烷基三乙氧基硅烷

[0296] 

[0297] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(a)包含至少一种选自以下组成的组的式(IV)的有机硅化合物(a1)：

[0298] -甲基三甲氧基硅烷

[0299] -甲基三乙氧基硅烷

[0300] -乙基三甲氧基硅烷

[0301] -乙基三乙氧基硅烷

[0302] -己基三甲氧基硅烷

[0303] -己基三乙氧基硅烷

[0304] -辛基三甲氧基硅烷

[0305] -辛基三乙氧基硅烷

[0306] -十二烷基三甲氧基硅烷，和/或

[0307] -十二烷基三乙氧基硅烷。

[0308] 上述有机硅化合物为反应性化合物。在这种情况下，发现优选的是，基于试剂(a)的总重量，根据本发明的试剂(a)含有总量为0.1至20.0重量%，优选1.0-15.0重量%，并且特别优选2.0-8.0重量%的一种或多种有机硅化合物(a1)。

[0309] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，基于试剂(a)的总重量，试剂(a)含有总量为0.1至20.0重量%，优选1.0-15.0重量%，并且特别优选2.0-8.0重量%的一种或多种有机硅化合物(a1)。

[0310] 为了获得特别好的染色结果，特别有利的是使用平均在一定数量范围内的式(I)和/或式(II)的有机硅化合物。特别优选地，基于试剂(a)的总重量，试剂(a)含有总量为0.1-10.0重量%，优选0.5-5.0重量%，并且特别优选0.5-3.0重量%的一种或多种式(I)和/或(II)的有机硅化合物。

[0311] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，基于试剂(a)的总重量，试剂(a)含有总量为0.1-10.0重量%，优选0.5-5.0重量%，并且特别优选0.5-3.0重量%的一种或多种式(I)和/或(II)的有机硅化合物。

[0312] 此外，证明特别优选的是，式(IV)的一种或多种有机硅化合物也以一定的平均量范围存在(a)。特别优选地，基于试剂(a)的总重量，试剂(a)含有总量为0.1-20.0重量%，优选2.0-15.0重量%，并且特别优选4.0-9.0重量%的一种或多种式(IV)的有机硅化合物。

[0313] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，基于试剂(a)的总重量，试剂(a)含有总量为0.1-20.0重量%，优选2.0-15.0重量%，并且特别优选3.2-10.0重量%的一种或多种式(IV)的有机硅化合物。

[0314] 在产生本发明的工作过程中，发现即使试剂(a)含有两种结构上彼此不同的有机

硅化合物，也可在角蛋白材料上获得特别稳定且均匀的膜。

[0315] 在另一优选实施方案中，根据本发明方法的特征在于，试剂(a)含有至少两种结构不同的有机硅化合物。

[0316] 在一个明显非常特别优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，将试剂(a)施用于角蛋白材料，该试剂含有至少一种选自由(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷和(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷组成的组的式(I)的有机硅化合物，并且还含有至少一种选自由甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷和乙基三乙氧基硅烷组成的组的式(IV)的有机硅化合物。

[0317] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，基于试剂(a)的总重量，试剂(a)含有：

[0318] -0.5至5.0重量％的至少一种第一有机硅化合物(a1)，其选自(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)三乙氧基硅烷的组，以及

[0319] -3.2至10.0重量％的至少一种第二有机硅化合物(a1)，其选自甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、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和十二烷基三乙氧基硅烷的组。

[0320] 在该形式中，试剂(a)含有总量为0.5至3.0重量％的一种或多种第一组有机硅化合物。该第一组的有机硅化合物选自以下的组：(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。

[0321] 在该形式中，试剂(a)包含总量为3.2至10.0重量％的一种或多种第二组有机硅化合物。该第二组的有机硅化合物选自以下的组：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，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和/或十二烷基三乙氧基硅烷。

[0322] 成色化合物(a2)

[0323] 当将试剂(a)施用于角蛋白材料时，每分子包含一个或多个羟基或可水解基团的一种或多种有机硅化合物(a1)首先在水的存在下水解和低聚或聚合。所得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。着色剂化合物(a2)在试剂(a)中的同时存在将它们整合到所得低聚物或聚合物中以在角蛋白材料上形成有色膜。在施用试剂(a)之后，施用试剂(b)，由此包含在该试剂(b)中的成膜聚合物(b1)以第二膜的形式沉积在角蛋白材料上。因此，试剂(a)和(b)的连续施用产生对外部影响有特别耐受性的若干膜的层。被捕获在这些抗性膜中的着色剂化合物表现出极其良好的耐洗牢度。

[0324] 作为本发明的必要组分(a2)，用于根据本发明方法的试剂(a)因此含有至少一种选自由颜料和/或直接染料组成的组的着色剂化合物。

[0325] 在这种情况下，已经证明特别优选使用颜料。

[0326] 在另一个非常特别优选的实施方案中，根据本发明方法的特征在于，试剂(a)包含至少一种选自由颜料组成的组的着色剂化合物(a2)。

[0327] 在本发明意义内的颜料是在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:在烧杯中称量0.5g颜料。加入搅拌子(stir-fish)。然后加入1升蒸馏水。将该混合物加热至25℃1小时,同时在磁力搅拌器上搅拌。如果在此期间之后颜料的未溶解组分在混合物中仍然可见,则颜料的溶解度低于0.5g/L。如果由于可能细分散的颜料的高浓度而不能目视评估颜料-水混合物,则将混合物过滤。如果一部分未溶解的颜料保留在滤纸上,则颜料的溶解度低于0.5g/L。

[0328] 合适的彩色颜料可以为无机和/或有机来源的。

[0329] 在优选的实施方案中,根据本发明的试剂的特征在于,试剂(a)含有至少一种选自无机和/或有机颜料的组的着色剂化合物(a2)。

[0330] 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、烧焦的Terra di Siena或石墨制成。此外,黑色颜料诸如氧化铁黑,有色颜料诸如群青或氧化铁红以及荧光或磷光颜料可以用作无机彩色颜料。

[0331] 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、复合金属氰化物、金属硫酸盐、铬酸盐和/或钼酸盐。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/或卡红(胭脂虫红)。

[0332] 根据本发明,有色珠光颜料也是特别优选的有色颜料。这些通常是云母和/或基于云母的,并且可以用一种或多种金属氧化物涂覆。云母属于层状硅酸盐。这些硅酸盐的最重要代表是白云母、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组合的珠光颜料,用金属氧化物涂覆云母,主要是白云母或金云母。

[0333] 作为天然云母的替代,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。尤其优选的珠光颜料是基于天然或合成云母(云母),并涂覆有一种或多种上述金属氧化物。可以通过改变一种或多种金属氧化物的层厚度来改变相应颜料的颜色。

[0334] 在另一个优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)含有至少一种着色剂化合物(a2),该着色剂化合物(a2)选自以下组:选自有色金属氧化物、金属氢氧化物、金属氧化物水合物、硅酸盐、金属硫化物、复合金属氰化物、金属硫酸盐、青铜颜料的组的无机颜料,和/或涂覆有至少一种金属氧化物和/或一种金属氯氧化物的云母或基于云母的有色颜料。

[0335] 在另一个优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,其试剂(a)含有选自颜料的组的至少一种着色剂化合物(a2),所述颜料选自与一种或多种选自如下组的金属氧化物反应的云母颜料或基于云母的颜料: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(CI 77491、CI 77499)、锰紫(CI 77742)、群青(磺基硅酸铝钠,CI 77007,颜料蓝29)、氧化铬水合物(CI 77289)、氧化铬(CI 77288)和/或铁蓝(亚铁氰化铁,CI 77510)。

[0336] 特别合适的彩色颜料的例子可从Merck(默克公司)以商品名Rona®、Colorona®、Xirona®、Dichrona®和Timiron®商购获得,从Sensient公司以商品名Ariabel®和Unipure®商购获得,从Eckart Cosmetic Colors以商品名Prestige®商购获得以及从

Sunstar以商品名Sunshine®商购获得。

[0337] 特别优选的商品名为Colorona®的彩色颜料为例如：

[0338] Colorona Copper,默克公司,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0339] Colorona Passion Orange,默克公司,云母,CI 77491(铁氧化物),氧化铝

[0340] Colorona Patina Silver,默克公司,云母,CI 77499(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0341] Colorona RY,默克公司,CI 77891(二氧化钛),云母,CI 75470(卡红)

[0342] Colorona Oriental Beige,默克公司,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0343] Colorona Dark Blue,默克公司,云母,二氧化钛,亚铁氰化铁

[0344] Colorona Chameleon,默克公司,CI 77491(铁氧化物),云母

[0345] Colorona Aborigine Amber,默克公司,云母,CI 77499(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0346] Colorona Blackstar Blue,默克公司,CI 77499(铁氧化物),云母

[0347] Colorona Patagonian Purple,默克公司,云母,CI 77491(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛),CI 77510(亚铁氰化铁)

[0348] Colorona Red Brown,默克公司,云母,CI 77491(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0349] Colorona Russet,默克公司,CI 77491(二氧化钛),云母,CI 77891(铁氧化物)

[0350] Colorona Imperial Red,默克公司,云母,二氧化钛(CI 77891),D&C红色30号(CI 73360)

[0351] Colorona Majestic Green,默克公司,CI 77891(二氧化钛),云母、CI 77288(氧化铬绿)

[0352] Colorona Light Blue,默克公司,云母,二氧化钛(CI 77891),亚铁氰化铁(CI 77510)

[0353] Colorona Red Gold,默克公司,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0354] Colorona Gold Plus MP 25,默克公司,云母,二氧化钛(CI 77891),铁氧化物(CI 77491)

[0355] Colorona Carmine Red,默克公司,云母,二氧化钛,卡红

[0356] Colorona Blackstar Green,默克公司,云母,CI 77499(铁氧化物)

[0357] Colorona Bordeaux,默克公司,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0358] Colorona Bronze,默克公司,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0359] Colorona Bronze Fine,默克公司,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0360] Colorona Fine Gold MP 20,默克公司,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0361] Colorona Sienna Fine,默克公司,CI 77491(铁氧化物),云母

[0362] Colorona Sienna,默克公司,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0363] Colorona Precious Gold,默克公司,云母,CI 77891(二氧化钛),二氧化硅,CI 77491(铁氧化物),氧化锡

[0364] Colorona Sun Gold Sparkle MP 29,默克公司,云母,二氧化钛,铁氧化物,云母,CI 77891,CI 77491(EU)

[0365] Colorona Mica Black,默克公司,CI 77499(铁氧化物),云母,CI 77891(二氧化钛)

[0366] Colorona Bright Gold,默克公司,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0367] Colorona Blackstar Gold,默克公司,云母,CI 77499(铁氧化物)

[0368] 其他特别优选的商品名为Xirona®的彩色颜料例如为:

[0369] Xirona Golden Sky,默克公司,二氧化硅,CI 77891(二氧化钛),氧化锡

[0370] Xirona Caribbean Blue,默克公司,云母,CI 77891(二氧化钛),二氧化硅,氧化锡

[0371] Xirona Kiwi Rose,默克公司,二氧化硅,CI 77891(二氧化钛),氧化锡

[0372] Xirona Magic Mauve,默克公司,二氧化硅,CI 77891(二氧化钛),氧化锡。

[0373] 此外,特别优选的商品名为Unipure®的彩色颜料例如为:

[0374] Unipure Red LC 381EM,Sensient公司CI 77491(铁氧化物),二氧化硅

[0375] Unipure Black LC 989EM,Sensient公司,CI 77499(铁氧化物),二氧化硅

[0376] Unipure Yellow LC 182EM,Sensient公司,CI 77492(铁氧化物),二氧化硅

[0377] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中,试剂(a)还可以含有一种或多种选自有机颜料的组的着色剂化合物。

[0378] 根据本发明的有机颜料是相应地不溶的有机染料或彩色漆,其可以选自例如以下组:亚硝基类、硝基-偶氮、呫吨、蒽醌、异吲哚啉酮、异吲哚啉酮、喹吖啶酮、紫环酮(perinone)、二萘嵌苯、二酮基-吡咯并吡咯、靛蓝、硫靛蓝(thioindido)、二噁嗪和/或三芳基甲烷化合物。

[0379] 特别合适的有机颜料的例子是卡红、喹吖啶酮、酞菁、高粱、颜色索引号为Cl 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。

[0380] 在其它特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)含有选自有机颜料的组的至少一种着色剂化合物(a2),所述有机颜料选自以下组:卡红、喹吖啶酮、酞菁、高粱、颜色索引号为Cl 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。

[0381] 有机颜料也可以是彩色涂料。在本发明的意义上，术语彩色漆是指包括吸收染料层的颗粒，该颗粒和染料的单元在上述条件下是不溶的。颗粒可以例如是无机基质，其可以是铝、二氧化硅、硼硅酸钙、硼硅酸铝钙或甚至铝。

[0382] 例如，可以使用茜素彩色清漆。

[0383] 由于其优异的耐光性和耐温度性，因此特别优选在根据本发明的试剂中使用颜料。如果所使用的颜料具有一定的粒度，则也是优选的。该粒度一方面导致颜料在所形成的聚合物膜中的均匀分布，另一方面避免在施用化妆品产品之后的粗糙发感或皮肤感觉。因此，根据本发明，有利的是，至少一种颜料的平均粒度D50为1.0-50μm，优选5.0-45μm，优选10-40μm，14-30μm。平均粒度D_{50}例如可以使用动态光散射(DLS)法测定。

[0384] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，基于试剂(a)的总重量，试剂(a)含有总量为0.01-10.0重量%，优选0.1-8.0重量%，更优选0.2-6.0重量%，并且非常特别优选0.5-4.5重量%的一种或多种颜料。

[0385] 作为一种或多种着色剂化合物(a2)，在根据本发明的方法中使用的试剂(a)还可含有一种或多种直接染料。直接作用染料是直接吸引到毛发上并且不需要氧化过程来形成颜色的染料。直接染料通常为硝基苯二胺类，硝基氨基苯酚类，偶氮类染料，蒽醌类，三芳基甲烷染料类或靛酚类。

[0386] 在本发明的意义内的直接染料在25℃下在水(760mmHg)中的溶解度大于0.5g/L，并且因此不被认为是颜料。

[0387] 优选地，在本发明的意义内的直接染料在25℃下在水(760mmHg)中的溶解度大于1.0g/L。

[0388] 直接染料可分为阴离子直接染料、阳离子直接染料和非离子直接染料。

[0389] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(a)包含至少一种阴离子直接染料、阳离子直接染料和/或非离子直接染料作为着色化合物(a2)。

[0390] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明方法的特征在于，试剂(a)包含至少一种选自阴离子直接染料、非离子直接染料和/或阳离子直接染料组成的组的着色剂化合物(a2)。

[0391] 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蓝色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。

[0392] 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以下国际名称或商品名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已知化合物命名的所列出的那些，以及1,4-二氨基-2-硝基苯、2-氨基-4-硝基苯酚、1,4-双-(2-羟基乙基)-氨基-2-硝基苯、3-硝基-4-(2-羟基乙基)-氨基苯酚、2-(2-羟基乙基)氨基-4,6-二硝基苯酚、4-[(2-羟基乙基)氨基)-3-硝基-1-甲基苯、1-氨基-4-(2-羟基乙基)-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、苦氨酸及其盐、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。

[0393] 在产生本发明的工作过程中，发现可以用含有至少一种阴离子直接染料的试剂(a)产生具有特别高颜色强度的染色。

[0394] 在一个明确非常特别优选的实施方案中，根据本发明的方法因此特征在于，试剂(a)包含至少一种阴离子直接染料。

[0395] 阴离子直接染料也称为酸性染料。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。取决于pH值，羧酸或磺酸基团的质子化形式(-COOH、-SO_3H)以它们的去质子化形式(存在的-COO^-、-SO_3^-)平衡。质子化形式的比例随pH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形式存在，并利用相应的化学计量当量的阳离子中和以保持电中性。本发明的酸性染料也可以以其钠盐和/或其钾盐的形式使用。

[0396] 在本发明的含义内的酸性染料在25℃下在水(760mmHg)中具有大于0.5g/L的溶解度，并且因此不被认为是颜料。优选地，在本发明的含义内的酸性染料在25℃下在水(760mmHg)中具有大于1.0g/L的溶解度。

[0397] 酸性染料的碱土金属盐(诸如钙盐和镁盐)或铝盐通常具有比相应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)，则它们不落入直接染料的定义范围内。

[0398] 酸性染料的基本特征是它们形成阴离子电荷的能力，由此负责此的羧酸或磺酸基团通常与不同的发色体系相连。例如，可以在硝基苯二胺类、硝基氨基苯酚类、偶氮染料类，蒽醌染料类、三芳基甲烷染料类、呫吨染料类、若丹明染料类、噁嗪染料类和/或靛酚染料类的结构中找到合适的发色体系。

[0399] 在一个实施方案中，因此优选用于将角蛋白材料染色的方法，其特征在于试剂(a)包含至少一种选自以下组成的组的阴离子直接染料：硝基苯二胺类，硝基氨基苯酚类，偶氮染料类，蒽醌染料类，三芳基甲烷染料类，呫吨染料类，若丹明染料类，噁嗪染料类和/或靛酚染料类，呫吨染料类，若丹明染料类，噁嗪染料类和/或靛酚染料类，上述组中的染料各自具有至少一个羧酸基(-COOH)，羧酸钠基团(-COONa)，羧酸钾基团(-COOK)，磺酸基(-SO_3H)，磺酸钠基团(-SO_3Na)和/或磺酸钾基团(-SO_3K)。

[0400] 例如，可以选择选自下组的一种或多种化合物作为特别好地合适的酸性染料：酸性黄1(D&C黄7、柠檬苷A、Ext.D&C黄色7号、日本黄403、CI 10316、COLIPA n°B001)、酸性黄3(COLIPA n°:C54、D&C黄N°10、喹啉黄、E104、食用黄13)、酸性黄9(CI 13015)、酸性黄17(CI 18965)、酸性黄23(COLIPA n℃29、Covacap Jaune W 1100(LCW)、Sicovit Tartrazine 85E 102(BASF)、酒石黄、食用黄4、日本黄4,FD&C黄色5号)、酸性黄36(CI 13065)、酸性黄121(CI 18690)、酸性橙6(CI 14270)、酸性橙7(2-萘酚橙、橙II、CI 15510、D&C橙4,COLIPA n℃015)、酸性橙10(C.I.16230;橙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(棕1;CI 20170;KATSU201;无钠盐;棕色201号;间苯二酚棕;酸性橙24;日本棕201;D&C棕色1号)、酸性红14(C.I.14720)、酸性红18(E124,红18;CI 16255)、酸性红27(E 123、CI 16185、C-Rot 46,Echtrot D、FD&C红色2号、食用红9、萘酚红S)、酸性红33(红33、樱桃红、D&C红33、CI 17200)、酸性红35(CI C.I.18065)、酸性红51(CI 45430、四碘萤光素B(Pyrosin B)、四碘荧光素(Tetraiodfluorescein)、曙红J、四碘萤光素

(Iodeosin))、酸性红52(CI 45100、食用红106、太阳若丹明B、酸性若丹明B、红n°106滂酰亮粉)、酸性红73(CI 27290)、酸性红87(曙红、CI 45380)、酸性红92(COLIPA n℃53、CI 45410)、酸性红95(CI 45425、赤藓红、Simacid赤藓红Y)、酸性红184(CI 15685)、酸性红195、酸性紫43(Jarocol紫43,Ext.D&C紫n°2,C.I.60730,COLIPA n℃063)、酸性紫49(CI 42640)、酸性紫50(CI 50325)、酸性蓝1(专利蓝、CI 42045)、酸性蓝3(专利蓝V、CI 42051)、酸性蓝7(CI 42080)、酸性蓝104(CI 42735)、酸性蓝9(E 133、专利蓝AE、酰胺蓝AE、食用色素亮蓝A、CI 42090、C.I.食用蓝2)、酸性蓝62(CI 62045)、酸性蓝74(E 132,CI 73015)、酸性蓝80(CI 61585)、酸性绿3(CI 42085、食用绿1)、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,日本绿201、D&C绿色5号)、酸性绿50(酸性亮绿BS、C.I.44090、酸性亮绿BS,E 142)、酸性黑1(黑n°401、萘蓝黑10B、酰胺黑10B、CI 20 470、COLIPA n°B15)、酸性黑52(CI 15711)、食用黄8(CI 14270)、食用蓝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。

[0401] 例如,直接染料的水溶解度可以通过以下方式测定。将0.1g阴离子直接染料加入烧杯中。加入搅拌子(stir-fish)。然后加入100ml水。在搅拌的同时,将该混合物在磁力搅拌器上加热至25℃。搅拌60分钟。然后视觉评估该水性混合物。如果仍然存在未溶解的残余物,则增加水的量-例如按10ml分步添加。加入水直至染料用量完全溶解。如果由于染料的高强度而不能视觉评估染料-水混合物,则过滤混合物。如果一部分未溶解的染料保留在滤纸上,则用更高量的水重复溶解度测试。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1.0g/L。

[0402] 酸性黄1称为8-羟基-5,7-二硝基-2-萘磺酸二钠盐,并且在水中具有至少40g/L(25℃)的溶解度。

[0403] 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。

[0404] 酸性黄9是8-羟基-5,7-二硝基-2-萘磺酸的二钠盐,其在水中的溶解度高于40g/L(25℃)。

[0405] 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,并且在25℃下高度可溶于水。

[0406] 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℃)。

[0407] 酸性红18是7-羟基-8-[(E)-(4-磺酸基-1-萘基)-二氮烯基]-1,3-萘二磺酸的三钠盐,并且具有大于20重量%的非常高的水溶解度。

[0408] 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,其在水中的溶解度为2.5g/L(25℃)。

[0409] 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,其在水中的溶解度表示为大于10g/L(25℃)。

[0410] 酸性蓝9是2-({4-[N-乙基(3-磺酸基苄基)氨基]苯基}{4-[(N-乙基(3-磺酸基苄基)亚氨基]-2,5-环己二烯-1-亚基}甲基)苯磺酸的二钠盐,并且在水中具有大于20重量%(25℃)的溶解度。

[0411] 因此,本发明的特别优选的方法的特征在于,试剂(a)含有至少一种选自阴离子直

接染料的着色化合物(a2)，所述阴离子直接染料选自由以下组成的组：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、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、食用黄8、食用蓝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

[0412] 在阴离子直接染料中，一种或多种直接染料可以在介质(a)中以不同的量使用，这取决于所需的颜色强度。当试剂(a)基于其总重量含有总量为0.01至10.0重量%，优选0.1至8.0重量%，更优选0.2至6.0重量%，并且非常特别优选0.5至4.5重量%的一种或多种直接染料(a2)时，可获得特别好的结果。

[0413] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，基于试剂(a)的总重量，试剂(a)含有总量为0.01-10.0重量%，优选0.1-8.0重量%，更优选0.2-6.0重量%，并且非常优选0.5-4.5重量%的一种或多种直接染料(a2)。

[0414] 硅氧烷聚合物(a3)

[0415] 在另一个非常特别优选的实施方案中，在根据本发明的方法中使用的试剂(a)另外包含至少一种硅氧烷聚合物(a3)。

[0416] 硅氧烷聚合物，可替代地简称为硅酮，应理解为聚(有机基)硅氧烷。硅氧烷聚合物是一组合成聚合物，其中硅原子通过氧原子连接。

[0417] 硅氧烷聚合物通常为分子量为至少500g/mol，优选至少1000g/mol，更优选至少2500g/mol，特别优选至少5000g/mol的大分子，其包含重复有机单元。

[0418] 硅氧烷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，并且部分地由聚合方法确定。为了本发明的目的，优选的是硅氧烷聚合物的最大分子量不大于10^7g/mol，优选不大于10^6g/mol，并且特别优选不大于10^5g/mol。

[0419] 硅氧烷聚合物包含许多Si-O重复单元，并且Si原子可带有有机基团如烷基或取代的烷基。

[0420] 对应于硅氧烷聚合物的高分子量，这些基于多于10个Si-O重复单元，优选多于50个Si-O重复单元，并且更优选多于100个Si-O重复单元，最优选多于500个Si-O重复单元。

[0421] 因此，试剂(a)中所含的硅氧烷聚合物(a3)不同于也包含在试剂(a)中的硅烷(a1)。

[0422] 在一个实施方案的上下文中，因此优选用于将角蛋白材料染色的方法，其特征在于试剂(a)包含：(a3)至少一种硅氧烷聚合物。

[0423] 在产生本发明的工作中，发现将硅氧烷聚合物(a3)掺入到试剂(a)中导致发感的改善。

[0424] 通过有机硅化合物(硅烷)(a1)的低聚或聚合产生的膜可表现出一定的粘着性或甚至柔软度，特别是当使用较高量的硅烷(a1)时，这一方面可能对角蛋白材料的触感产生不利影响，另一方面可能对膜的耐久性产生不利影响。不受理论的约束，据信硅烷(a1)和硅氧烷聚合物(a3)在介质(a)中的联合施用导致两种组分彼此反应或相互作用。当硅烷和硅

氧烷聚合物一起使用时，硅烷似乎形成了膜，如前所述，硅氧烷聚合物掺入其中或硅氧烷聚合物附聚到其中。发现以这种方式形成的膜更加柔软，柔韧，耐用，并且更不易碎。

[0425] 因此，观察到通过添加至少一种硅氧烷聚合物(a3)，可以极大地改善由试剂(a)产生的膜的流变性能。在硅氧烷聚合物(a3)存在下，膜变得更坚固或更具刚性，使着色的角蛋白材料的粘性更小，更光滑并具有更令人愉悦的外观。此外，膜的较高强度还对角蛋白材料的坚牢度特性，特别是其摩擦牢度特性，具有积极影响。由于当与梳子、刷子和纺织品接触时，染色的膜更具抗性，因此当与这些物品接触时，其显示更少的磨损。

[0426] 当使用某些硅氧烷聚合物(a3)时，上述优点特别显著。因此，发现特别优选的是，在根据本发明的方法中使用的试剂(a)含有至少一种烷氧基改性的硅氧烷聚合物和/或至少一种氨基改性的硅氧烷聚合物(a3)。

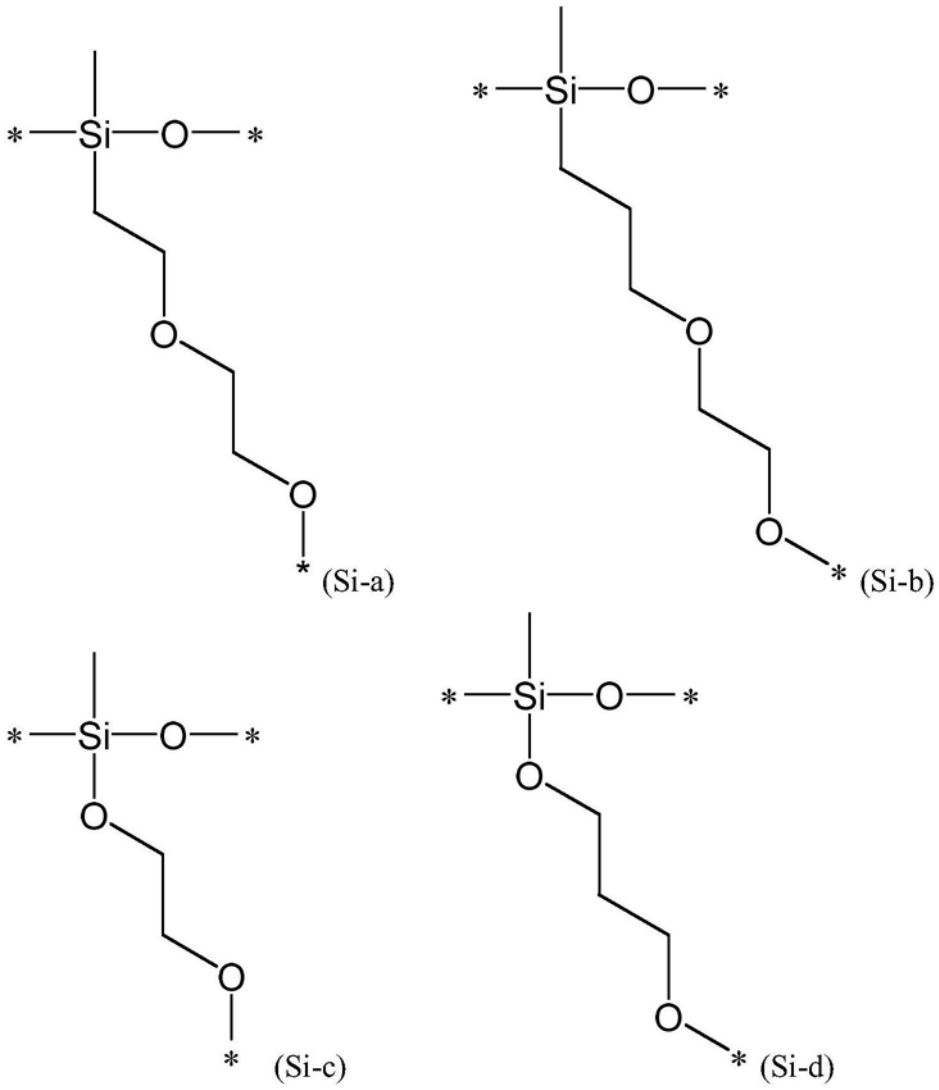
[0427] 在一个实施方案的上下文中，因此优选用于将角蛋白材料染色的方法，其特征在于试剂(a)包含：(a3)至少一种烷氧基改性的和/或氨基改性的硅氧烷聚合物。

[0428] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明方法的特征在于，试剂(a)包含至少一种烷氧基改性的硅氧烷聚合物。

[0429] 烷氧基改性的硅氧烷是其结构包括至少一个烷氧基结构单元的硅氧烷。该烷氧基结构单元可以为，例如，烷氧基。烷氧基应理解为C_2-C_{10}烷氧基。烷氧基可为硅氧烷的末端(即，例如，作为基团-O-CH_3或作为基团-O-CH_2-CH_3存在)。然而，同样根据本发明，如果烷氧基本身仍然带有取代基；在这种情况下，烷氧基改性被理解为位于硅氧烷上的至少一个基团，诸如，例如，(-CH2-CH2-O-)，(-CH2-CH2-CH2-O-)，(-CH(CH3)-CH2-O-)，(-CH2-CH(CH3)-CH2-O-)或(-CH2-CH2-CH2-CH2-O-)。优选地，根据本发明的烷氧基改性的硅氧烷(A)带有至少一个基团(-CH2-CH2-O-)和/或(-CH2-CH2-CH2-O-)。

[0430] 烷氧基可通过碳原子或通过氧原子与硅氧烷连接，例如，硅氧烷可具有式(S-a)、(S-b)、(S-c)和/或(S-d)的结构单元：

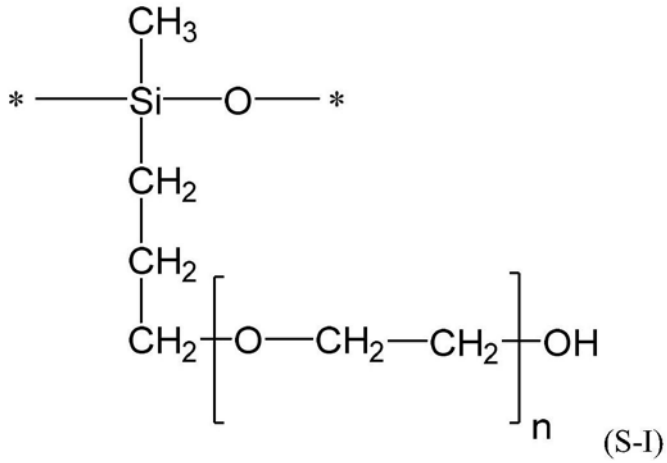
[0431]



[0432] 特别优选的是,如果该烷氧基改性的硅氧烷聚合物(a3)带有多于一个烷氧基,即,如果这些硅氧烷聚合物(a3)是聚烷氧基化的。聚烷氧基化硅氧烷带有作为结构单元的聚氧化烯基,聚氧乙烯基(即,[-CH2-CH2-O-]$_m$型基团)和/或聚氧丙烯基(即,[-CH(CH3)-CH2-O-]$_m$型基团和/或[-CH2-CH2-CH2-O-]$_m$型基团)。优选地,硅氧烷聚合物中的聚氧化烯单元的数量为至少2。因此,m为大于或等于2的整数。

[0433] 特别优选地,烷氧基改性的硅氧烷(a3)为非离子型硅氧烷。非离子型硅氧烷既不带有正电荷也不带有负电荷。

[0434] 非常特别合适的聚烷氧基化硅氧烷(a3)包含至少一个式(S-I)的结构单元

[0435] 

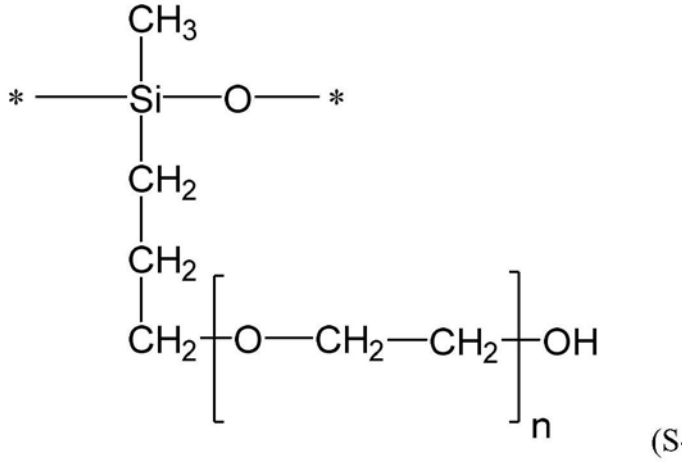
(S-I)

[0436] 其中：

[0437] n为2至20的整数，优选4至18的整数，更优选6至16的整数，还更优选8至14的整数，并且最优选为数字12。

[0438] 在上式中，用星号*标记的位置代表相应键的自由价，由此该键可以与另外的Si原子、另外的O原子和/或另外的C原子连接。

[0439] 在一个实施方案的上下文中，因此优选用于将角蛋白材料染色的方法，其特征在于试剂(a)包含：(a3)至少一种硅氧烷聚合物，其包含至少一种式(S-I)的结构单元

[0440] 

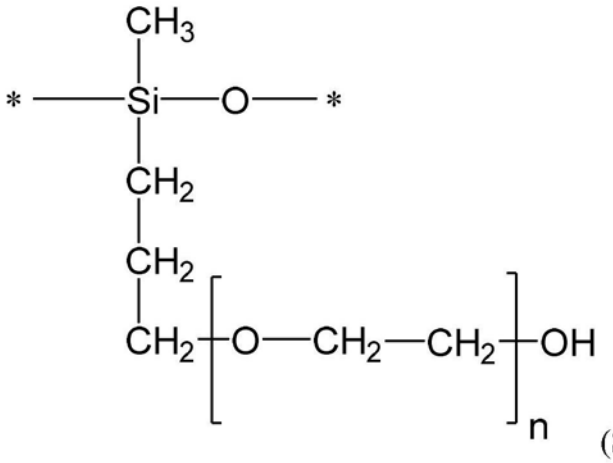
(S-I)

[0441] 其中：

[0442] n为2至20的整数，优选4至18的整数，更优选6至16的整数，还更优选8至14的整数，并且最优选为数字12。

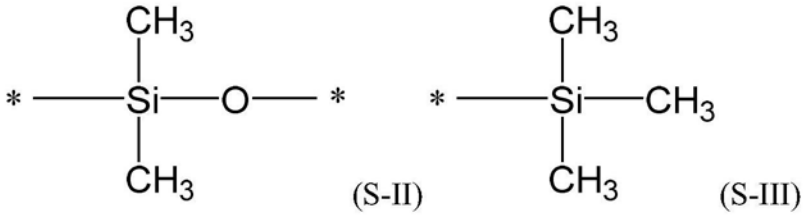
[0443] 除了一个或多个通式(S-I)的结构单元之外，优选的烷氧基改性的硅氧烷聚合物(a3)还可包含结构上不同于式(S-I)的单元的其它结构单元。特别优选地，烷氧基改性的硅氧烷聚合物另外包含一个或多个二甲基硅氧烷单元。取决于本发明的硅氧烷是直链还是支化的，其具有两个(在链线性硅氧烷的情况下)或更多个(在支化硅氧烷的情况下)端基。发现如果根据本发明的硅氧烷聚合物(a3)在每种情况下具有三甲基甲硅烷氧基(即，基团-O-Si(CH_3)$_3$)作为端基，则是特别有利的。

[0444] 因此，在另一个非常特别优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(a)包含至少一种硅氧烷聚合物(a3)，该硅氧烷聚合物(a3)由式(S-I)、式(S-II)、式(S-III)和式(S-IV)的结构单元构成，

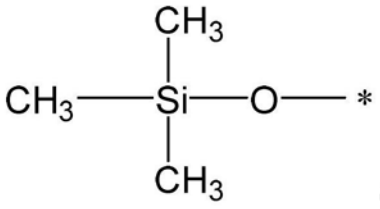


(S-I)

[0445]



(S-II) (S-III)

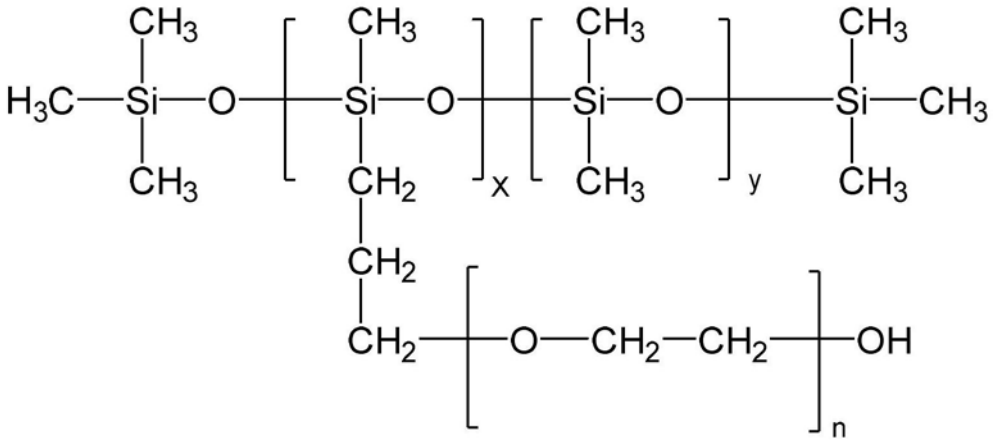


(S-IV),

[0446] 其中在每个结构单元(S-I)中n在每种情况下独立地代表2至20的整数,优选4至18的整数,更优选6至16的整数,还更优选8至14的整数,并且最优选为数字12。

[0447] 在本文中,由式(S-I)、式(S-II)、式(S-III)和式(S-IV)的结构单元构成的硅氧烷聚合物(a3)应理解为是指仅具有(在每种情况下一个或多个)式(S-I)、(S-II)、(S-III)和(S-IV)的结构单元的硅氧烷。在此,硅氧烷还可包含式(S-I)的不同结构单元,其各自通过其数目n来区分。

[0448] 结构单元中用星号标记的位置各自代表与其它结构单元的连接点。例如,由式(S-I)、式(S-II)、式(S-III)和式(S-IV)的结构单元构成的非常特别优选的硅氧烷聚合物(a3)可具有以下结构:

[0449] 

[0450] 在此，x和y根据硅氧烷的所需分子量来选择，并且n代表根据本发明的上述优选或特别优选的整数之一。

[0451] 低分子量和高分子量烷氧基改性的硅氧烷均可用作硅氧烷聚合物(a3)。对于摩尔质量为800至10000g/mol，优选1000至9000g/mol，进一步优选2000至8000g/mol，以及特别优选2500至5000g/mol的硅氧烷聚合物(a3)，观察到特别有益的效果。

[0452] 特别合适的硅氧烷聚合物包括：

[0453] Evonic公司的Abil B 8843，PEG-14聚二甲基硅氧烷

[0454] Dow Corning公司的Xiameter OFX 0193Fluid，PEG-12聚二甲基硅氧烷

[0455] 此外，当在根据本发明的方法中使用含氨基改性的硅氧烷聚合物(a3)的试剂(a)时，也获得了特别好的结果。氨基改性的硅氧烷聚合物可替代地被称为氨基官能化的硅氧烷聚合物或也被称为氨基硅氧烷。

[0456] 在另一个优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(a)包含至少一种氨基改性的硅氧烷聚合物。

[0457] 试剂(a)可含有一种或多种不同的氨基改性的硅氧烷聚合物(a3)。此类硅氧烷可以例如由式(S-V)表征

[0458] $M(R_aQ_bSiO_{(4-a-b)/2})_x(R_cSiO_{(4-c)/2})_yM$ (S-V)

[0459] 其中上式中R为具有1至约6个碳原子的烃或烃基，Q为通式-R^1HZ的极性基团，其中R^1为与氢键合的二价连接基团，而基团Z由碳和氢原子组成，由碳、氢和氧原子组成，或由碳、氢和氮原子组成，且Z为含有至少一个氨基官能团的有机氨基官能团；“a”取范围为约0至约2的值，“b”取范围为约1至约3的值，“a”+“b”小于或等于3，且“c”为范围为约1至约3的数，且x为范围为1至约2000的数，优选约3至约50且最优选约3至约25，且y为约20至约10000，优选约125至约10000且最优选约150至约1000的数，而M是现有技术已知的合适的硅氧烷端基，优选三甲基甲硅烷氧基。由R代表的基团的非限制性实例包括烷基，诸如甲基，乙基，丙基，异丙基，异丙基，丁基，异丁基，戊基，异戊基，己基，异己基等；烯基，诸如乙烯基，卤代乙烯基，烷基乙烯基，烯丙基，卤代烯丙基，烷基烯丙基；环烷基，诸如环丁基，环戊基，环己基等；苯基，苄基，卤代烃基，诸如3-氯丙基，4-溴丁基，3,3,3-三氟丙基，氯环己基，溴苯基，氯苯基等，以及含硫基团，诸如巯乙基，巯丙基，巯己基，巯苯基等；优选地，R为含1至约6个碳原子的烷基，且最优选地，R为甲基。R^1的实例包括亚甲基，亚乙基，亚丙基，六亚甲基，十亚甲基，-$CH_2CH(CH_3)CH_2$-，亚苯基，亚萘基，-$CH_2CH_2SCH_2CH_2$-，-$CH_2CH_2OCH_2$-，-

OCH_2CH_2-,-$OCH_2CH_2CH_2$-,-$CH_2CH(CH_3)C(O)OCH_2$-,-$(CH_2)_3CC(O)OCH_2CH_2$-,-$C_6H_4C_6H_4$-,-$C_6H_4CH_2C_6H_4$-;以及-$(CH_2)_3C(O)SCH_2CH_2$-。

[0460] Z为含有至少一个氨基官能团的有机氨基官能残基。Z的一种可能的化学式为$NH(CH_2)_zNH_2$,其中z为1或更大。Z的另一可能的式为-$NH(CH_2)_z(CH_2)_{zz}NH$,其中z和zz独立地为1或更大,该结构包含二氨基环结构,诸如哌嗪基。Z最优选为-$NHCH_2CH_2NH_2$残基。Z的另一种可能的化学式为-$N(CH_2)_z(CH_2)_{zz}NX_2$或-NX_2,其中X_2的每个X独立地选自由以下组成的组:氢和具有1至12个碳原子的烷基,并且zz为0。

[0461] Q最优选为式-$CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$的极性胺官能基。在式中,“a”取范围为约0至约2的值,“b”取范围为约2至约3的值,“a”+“b”小于或等于3,并且“c”为范围为约1至约3的数。$R_aQ_bSiO_{(4-a-b)/2}$单元与$R_cSiO_{(4-c)/2}$单元的摩尔比在约1:2至1:65,优选约1:5至约1:65,并且最优选约1:15至约1:20的范围内。如果使用上式的一种或多种硅氧烷,则对于硅氧烷混合物中存在的各种硅氧烷组分,上式中的各种可变取代基可以不同。

[0462] 在一个特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)为式(S-VI)的氨基改性的硅氧烷聚合物(a3)

[0463] R'_aG_{3-a}-$Si(OSiG_2)_n$-$(OSiG_bR'_{2-b})_m$-O-SiG_{3-a}-R'_a (S-VI),

[0464] 其中表示:

[0465] -G为-H,苯基,-OH,-O-CH_3,-CH_3,-O-CH_2CH_3,-CH_2CH_3,-O-$CH_2CH_2CH_3$,-$CH_2CH_2CH_3$,-O-$CH(CH_3)_2$,-$CH(CH_3)_2$,-O-$CH_2CH_2CH_2CH_3$,-$CH_2CH_2CH_2CH_3$,-O-$CH_2CH(CH_3)_2$,-$CH_2CH(CH_3)_2$,-O-$CH(CH_3)CH_2CH_3$,-$CH(CH_3)CH_2CH_3$,-O-$C(CH_3)_3$,-$C(CH_3)_3$。

[0466] -a代表0至3的数字,特别是0,

[0467] -b代表0至1的数字,特别是1,

[0468] -m和n是其和(m+n)为1-2000,优选50-150的数字,其中n优选取0-1999和49-149的值,且m优选取1-2000,1-10的值,

[0469] -R'是选自以下的一价基团

[0470] • -Q-$N(R'')$-CH_2-CH_2-$N(R'')_2$

[0471] • -Q-$N(R'')_2$

[0472] • -Q-$N^+(R'')_3A^-$

[0473] • -Q-$N^+H(R'')_2A^-$

[0474] • -Q-$N^+H_2(R'')A^-$

[0475] • -Q-$N(R'')$-CH_2-CH_2-$N^+R''H_2A^-$

[0476] 其中每个Q为化学键,-CH_2-,-CH_2-CH_2-,-$CH_2CH_2CH_2$-,-$C(CH_3)_2$-,-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-,-$CH_2C(CH_3)_2$-,-$CH(CH_3)CH_2CH_2$-,

[0477] R″代表选自由以下组成的组的相同或不同基团:-H,-苯基,-苄基,-CH_2-$CH(CH_3)Ph$,C_{1-20}烷基,优选-CH_3,-CH_2CH_3,-$CH_2CH_2CH_3$,-$CH(CH_3)_2$,-CH2CH2CH2CH3,-$CH_2CH(CH_3)_2$,-$CH(CH_3)CH_2CH_3$,-$C(CH_3)_3$,且A代表阴离子,其优选选自:氯离子,溴离子,碘离子或甲基硫酸根。

[0478] 在另一个优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)包含至少一种式(S-VII)的氨基改性的硅氧烷聚合物(a3):

$$(CH_3)_3Si\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)_2]_n[OSi(CH_3)]_m\text{-}OSi(CH_3)_3 \qquad \text{(S-VII)},$$

[0479] $$\Big|$$

$$CH_2CH(CH_3)CH_2NH(CH_2)_2NH_2$$

[0480] 其中m和n为其和(m+n)为1至2000，优选50至150的数字，n优选取0-1999以及49-149的值，并且m优选取1-2000，1-10的值。

[0481] 根据INCI命名，这些硅氧烷被称为三甲基甲硅烷基氨基聚二甲基硅氧烷。

[0482] 在另一个优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于将试剂(a)施用于角蛋白材料，试剂(a)包含至少一种式(S-VIII)的氨基改性的硅氧烷聚合物(a3)

$$R\text{-}[Si(CH_3)_2\text{-}O]_{n1}[Si(R)\text{-}O]_m\text{-}[Si(CH_3)_2]_{n2}\text{-}R \qquad \text{(S-VIII)},$$

[0483] $$\Big|$$

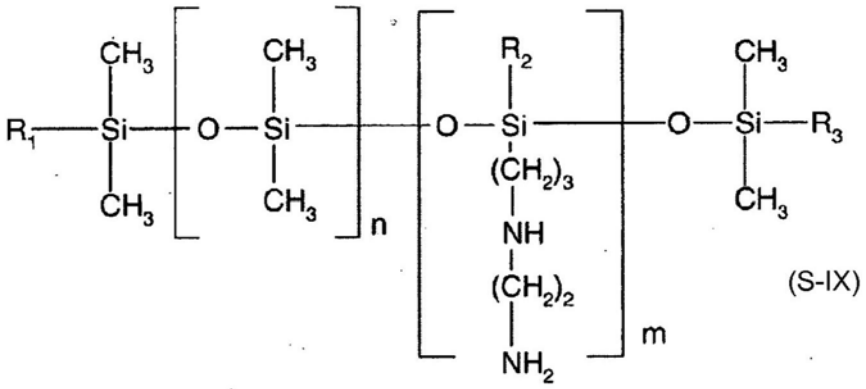
$$(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$$

[0484] 其中R代表-OH、-O-CH_3或-CH_3基团，且m、n1和n2是其总和(m+n1+n2)为1-2000，优选50-150的数字，总和(n1+n2)优选取0-1999和49-149的值，而m优选取1-2000，1-10的值。

[0485] 根据INCI命名，这些氨基改性的或氨基官能化的硅氧烷聚合物称为氨基聚二甲基硅氧烷。

[0486] 无论使用哪种氨基改性的硅氧烷，根据本发明的试剂(a)优选含有胺值高于0.25meq/g，优选高于0.3meq/g以及高于0.4meq/g的氨基改性的硅氧烷聚合物。胺值代表每克氨基官能硅氧烷中胺的毫克当量。胺值代表每克氨基官能硅氧烷中胺的毫克当量。

[0487] 在另一个优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于将试剂(a)施用于角蛋白材料，其中试剂(a)包含至少一种式(S-IX)的氨基改性的硅氧烷聚合物(a3)：

[0488] 

(S-IX)

[0489] 其中

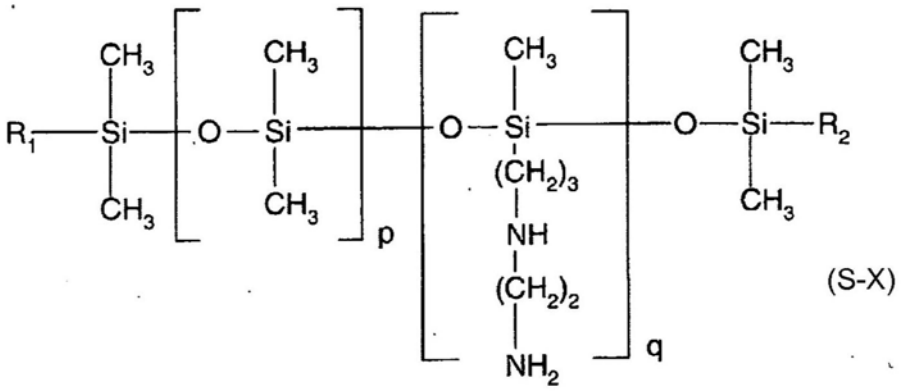
[0490] -m和n是指选择以使总和(n+m)在1至1000的范围内的数字，

[0491] -n为0至999范围内的数字，而m为1至1000范围内的数字，

[0492] -R1、R2和R3相同或不同，表示羟基或C1-4烷氧基，

[0493] -其中R1至R3中的至少一个代表羟基。

[0494] 根据本发明的其它优选方法的特征在于将试剂(a)施用于角蛋白材料，试剂(a)至少包含式(S-X)的氨基官能硅氧烷聚合物：

[0495] 

(S-X)

[0496] 其中

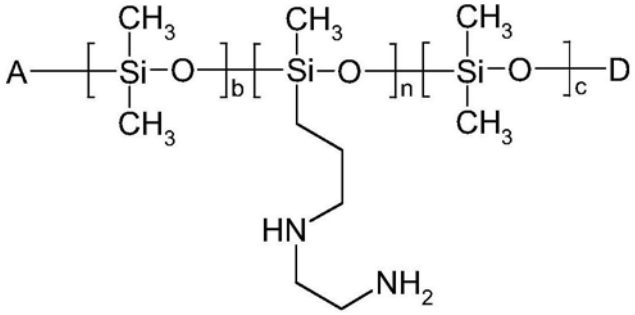
[0497] -p和q是指选择以使总和(p+q)在1至1000的范围内数字，

[0498] -p为0至999范围内的数字，而q为1至1000范围内的数字，

[0499] -R1和R2不同，表示羟基或C1-4烷氧基，R1和R2中的至少一个表示羟基。

[0500] 式(S-IX)和(S-X)的硅氧烷在带有含氮基团的Si原子上的基团方面不同：在式(S-IX)中，R2代表羟基或C1-4烷氧基，而式(S-X)中的残基为甲基。用下标m和n或p和q标记的各个Si基团不必作为嵌段存在；相反，各个单元也可以以统计分布的方式存在，即，在式(S-IX)和(S-X)中，并非每个R1-Si(CH$_3$)$_2$基团必须键合到-[O-Si(CH$_3$)$_2$]基团。

[0501] 就所需效果而言，已经证明根据本发明的方法(其中将含有至少一种式(S-XI)的氨基改性的硅氧烷聚合物(a3)的试剂(a)施用于角蛋白纤维上)是特别有效的。

[0502] 

(S-XI)

[0503] 其中

[0504] A代表基团-OH，-O-Si(CH$_3$)$_3$，-O-Si(CH$_3$)$_2$OH，-O-Si(CH$_3$)$_2$OCH$_3$，

[0505] D代表基团-H，-Si(CH$_3$)$_3$，-Si(CH$_3$)$_2$OH，-Si(CH$_3$)$_2$OCH$_3$，

[0506] b、n和c代表0至1000的整数，

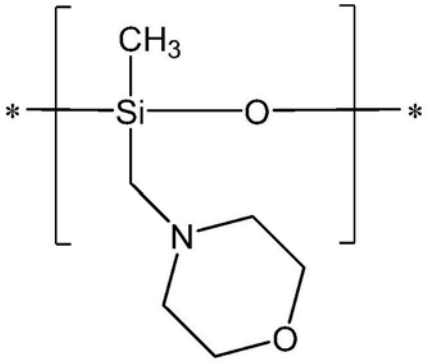
[0507] 要求是：

[0508] -n>0且b+c>0

[0509] -满足条件A＝-OH或D＝-H的至少一个。

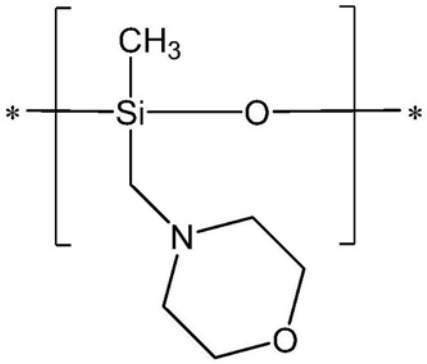
[0510] 在上式(S-XI)中，各个硅氧烷单元以下标b、c和n统计分布，即，它们不一定是嵌段共聚物。

[0511] 当在根据本发明的方法中，将试剂(a)施用于角蛋白材料时，可以观察到关于提高摩擦牢度的特别好的效果，该试剂(a)含有特殊的4-吗啉基甲基取代的硅氧烷聚合物(a3)。该非常特别优选的氨基官能化的硅氧烷聚合物包含至少一种式(S-XIII)的结构单元

[0512] 

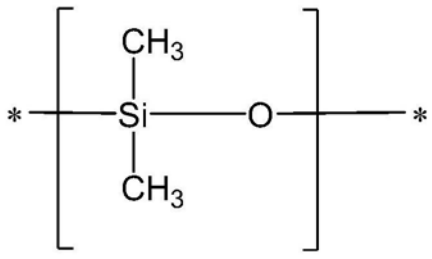
(S-XIII)。

[0513] 在一个实施方案的上下文中,因此优选用于将角蛋白材料染色的方法,其特征在于试剂(a)包含:(a3)至少一种包含至少一个式(S-XIII)的结构单元的硅氧烷聚合物,

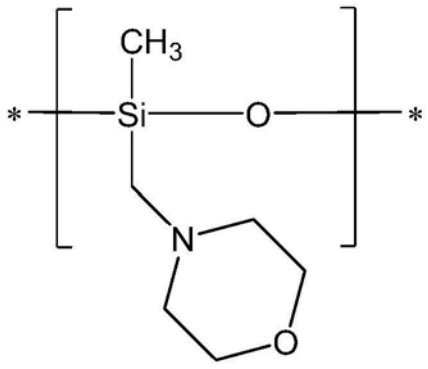
[0514] 

(S-XIII)。

[0515] 当在根据本发明的方法中将含有特殊的4-吗啉基甲基取代的硅氧烷聚合物(a3)的试剂(a)施用于角蛋白材料时,还观察到在改善摩擦牢度方面特别好的效果。该非常特别优选的氨基官能化的硅氧烷聚合物包含式(S-XII)和式(S-XIII)的结构单元,

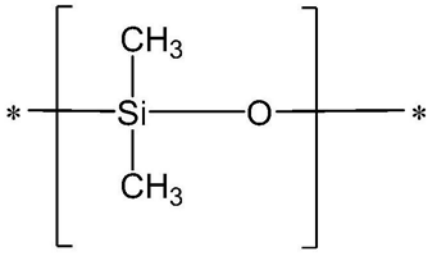
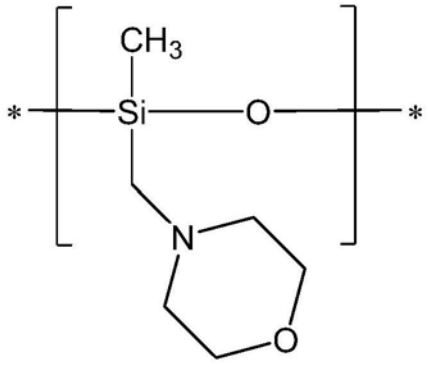
[0516] 

(S-XII)



(S-XIII)。

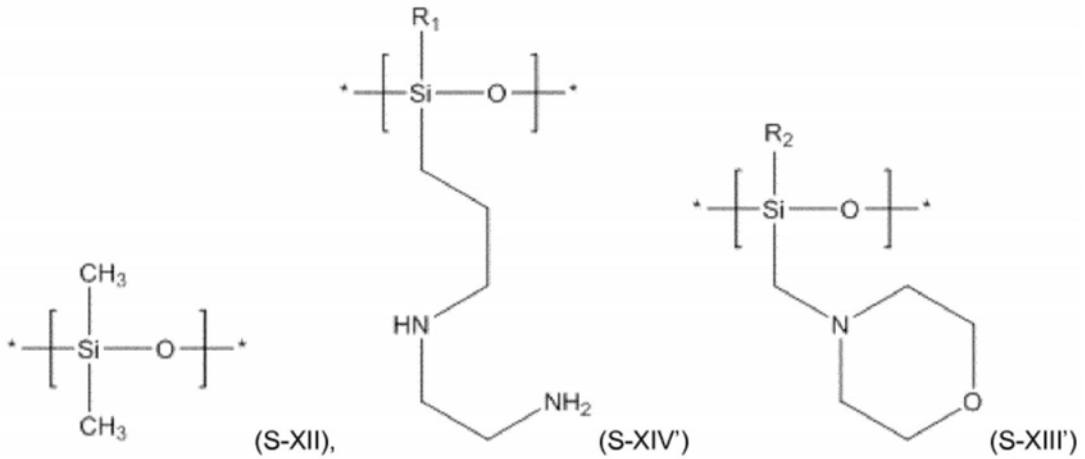
[0517] 在一个明确非常特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)含有至少一种氨基改性的硅氧烷聚合物(a3),其包含式(S-XII)和式(S-XIII)的结构单元

[0518]  (S-XII)  (S-XIII)。

[0519] 以下描述了相应的4-吗啉基甲基取代的硅氧烷聚合物。

[0520] 一种非常特别优选的氨基官能化的硅氧烷聚合物是已知的,其名称为氨端聚二甲基硅氧烷/吗啉基甲基硅倍半氧烷共聚物,并且可以原料Belsil ADM 8301 E的形式购自Wacker。

[0521] 作为4-吗啉基甲基取代的硅氧烷,例如,可使用具有式(S-XIII)、(S-XIII')和(S-XIV')的结构单元的硅氧烷,

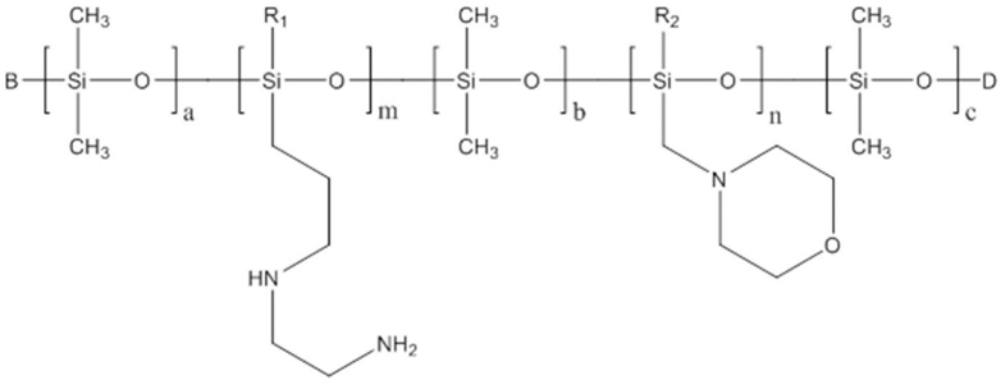
[0522]  (S-XII), (S-XIV') (S-XIII')

[0523] 其中

[0524] R1为-CH_3,-OH,-OCH_3,-O-CH_2CH_3,-O-$CH_2CH_2CH_3$或-O-$CH(CH_3)_2$;

[0525] R2为-CH_3,-OH或-OCH_3。

[0526] 根据本发明的特别优选的试剂(a)包含至少一种式(S-XV)的4-吗啉基甲基取代的硅氧烷,

[0527]  (S-XV)

[0528] 其中

[0529] R1为-CH_3,-OH,-OCH_3,-O-CH_2CH_3,-O-$CH_2CH_2CH_3$或-O-$CH(CH_3)_2$;

[0530] R2为-CH_3,-OH或-OCH_3,

[0531] B代表基团-OH,-O-$Si(CH_3)_3$,-O-$Si(CH_3)_2OH$,-O-$Si(CH_3)_2OCH_3$,

[0532] D代表基团-H,-$Si(CH_3)_3$,-$Si(CH_3)_2OH$,-$Si(CH_3)_2OCH_3$,

[0533] a、b和c独立地代表0至1000的整数,条件是a+b+c>0,

[0534] m和n彼此独立地代表1至1000的整数,

[0535] 条件是

[0536] -满足条件B=-OH或D=-H中的至少一个,

[0537] -单元a、b、c、m和n在分子中统计或嵌段分布。

[0538] 结构式(Si-VI)旨在说明硅氧烷基团n和m不一定分别直接键合至末端基团B或D。相反,在优选的式(Si-VI)中,a>0或b>0,在特别优选的式(Si-VI)中,a>0和c>0,即,末端基团B或D优选与二甲基甲硅烷氧基连接。此外,在式(Si-VI)中,硅氧烷单元a、b、c、m和n优选为统计分布。

[0539] 根据本发明使用的由式(Si-VI)代表的硅氧烷可以为三甲基甲硅烷基封端的(D或B=-Si(CH3)3),但它们也可以为两侧被二甲基甲硅烷基羟基封端的或一侧被二甲基甲硅烷基羟基封端的和二甲基甲硅烷基甲氧基封端的。在本发明的上下文中特别优选的硅氧烷选自其中

[0540] B=-O-$Si(CH_3)_2OH$且D=-$Si(CH_3)_3$

[0541] B=-O-$Si(CH_3)_2OH$且D=-$Si(CH_3)_2OH$

[0542] B=-O-$Si(CH_3)_2OH$且D=-$Si(CH_3)_2OCH_3$

[0543] B=-O-$Si(CH_3)_3$且D=-$Si(CH_3)_2OH$

[0544] B=-O-$Si(CH_3)_2OCH_3$且D=-$Si(CH_3)_2OH$

[0545] 的硅氧烷。

[0546] 为了生产特别耐久的膜,试剂(a)优选以特定范围的量含有一种或多种硅氧烷聚合物(特别是烷氧基改性和/或氨基改性的硅氧烷聚合物)。

[0547] 当在根据本发明的方法中使用试剂(a)时,获得低粘性的特别柔性的膜,基于试剂(a)的总重量,试剂(a)含有总量为0.1至8.0重量%,优选0.1至5.0重量%,更优选0.1至3.0重量%,并且非常优选0.1至0.5重量%的一种或多种硅氧烷聚合物(a3)。

[0548] 在进一步优选的实施方案的上下文中,根据本发明的方法的特征在于,基于试剂(a)的总重量,试剂(a)含有总量为0.1至15.0重量%,优选0.5至12.0重量%,更优选1.0-10.0重量%,并且非常特别优选2.0-8.0重量%的一种或多种硅氧烷聚合物。

[0549] 在一个明确非常特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,基于试剂(a)的总重量,试剂(a)含有总量为0.1至15.0重量%,优选0.5至12.0重量%,更优选1.0至10.0重量%,并且非常特别优选2.0至8.0重量%的一种或多种烷氧基改性的硅氧烷聚合物。

[0550] 在一个明确非常特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,基于试剂(a)的总重量,试剂(a)含有总量为0.1至15.0重量%,优选0.5至12.0重量%,更优选1.0至10.0重量%,并且非常特别优选2.0至8.0重量%的一种或多种氨基改性的硅氧烷聚合物。

[0551] 试剂(a)的pH值

[0552] 发现优选的是,试剂(a)以调节至碱性pH的含水试剂的形式构成。

[0553] 为了调节pH值,试剂(a)可含有至少一种碱化剂。

[0554] 为了调节所需的pH,试剂(a)因此还可包含至少一种碱化剂。用于本发明目的的pH值是在22℃的温度下测量的pH值。

[0555] 作为碱化剂,试剂(a)可含有,例如,氨、烷醇胺和/或碱性氨基酸。

[0556] 可用于本发明的组合物中的烷醇胺优选选自具有C_2-C_6烷基碱的伯胺,其带有至少一个羟基。优选的烷醇胺选自由以下形成的组:2-氨基乙烷-1-醇(单乙醇胺),3-氨基丙烷-1-醇,4-氨基丁烷-1-醇,5-氨基戊烷-1-醇,1-氨基丙烷-2-醇,1-氨基丁烷-2-醇,1-氨基戊烷-2-醇,1-氨基戊烷-3-醇,1-氨基戊烷-4-醇,3-氨基-2-甲基丙烷-1-醇,1-氨基-2-甲基丙烷-2-醇,3-氨基丙烷-1,2-二醇,2-氨基-2-甲基丙烷-1,3-二醇。

[0557] 根据本发明特别优选的烷醇胺选自2-氨基乙烷-1-醇和/或2-氨基-2-甲基丙烷-1-醇。因此,特别优选的实施方案的特征在于,根据本发明的试剂含有选自2-氨基乙烷-1-醇和/或2-氨基-2-甲基丙烷-1-醇的烷醇胺作为碱化剂。

[0558] 因此,特别优选的实施方案的特征在于,根据本发明的试剂含有选自2-氨基乙烷-1-醇和/或2-氨基-2-甲基丙烷-1-醇的烷醇胺作为碱化剂。优选的氨基酸为氨基羧酸,特别是α-(alpha)-氨基羧酸和ω-氨基羧酸,其中α-氨基羧酸是特别优选的。

[0559] 根据本发明,碱性氨基酸为等电点pI大于7.0的那些氨基酸。

[0560] 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,两种可能的对映异构体可以等同地用作特定化合物或其混合物,特别是作为外消旋体。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。

[0561] 碱性氨基酸优选选自由以下形成的组: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,在另一个特别优选的实施方案中,根据本发明的试剂的特征在于,碱化剂为选自精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和/或组氨酸的碱性氨基酸。

[0562] 另外,该产品可含有其他碱化剂,特别是无机碱化剂。根据本发明可用的无机碱化剂优选选自由以下形成的组: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,偏硅酸钠,硅酸钾,碳酸钠和碳酸钾。

[0563] 特别优选的碱化剂为氨,2-氨基乙烷-1-醇(单乙醇胺),3-氨基丙烷-1-醇,4-氨基丁烷-1-醇,5-氨基戊烷-1-醇,1-氨基丙烷-2-醇,1-氨基丁烷-2-醇,1-氨基戊烷-2-醇,1-氨基戊烷-3-醇,1-氨基戊烷-4-醇,3-氨基-2-甲基丙烷-1-醇,1-氨基-2-甲基丙烷-2-醇,3-氨基丙烷-1,2-二醇,2-氨基-2-甲基丙烷-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,偏硅酸钠,硅酸钾,碳酸钠和碳酸钾。

[0564] 虽然优选将本发明的试剂(a)调节至碱性范围内的pH值,但是原则上可能仍需要使用少量的酸化剂来精细调节所需的pH值。根据本发明适合的酸化剂为,例如,柠檬酸,乳酸,乙酸或还有稀释的无机酸(诸如盐酸,硫酸,磷酸)。

[0565] 然而,在产生本发明的工作过程中,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久膜是必要的。过量酸的存在可能对膜的强度具有负面影响。为此,已经证明优选保持介质(a)中使用的酸的量尽可能少。因此,有利的是,试剂(a)中含有的有机酸

和/或无机酸的总量不超过一定值。

[0566] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(a)中所含的有机酸的总量低于1.0重量％，优选低于0.7重量％，更优选低于0.5重量％。甚至更优选低于0.1重量％，并且非常特别优选低于0.01重量％，该有机酸选自由以下组成的组：柠檬酸，酒石酸，苹果酸和乳酸。

[0567] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(a)中所含的无机酸的总量低于1.0重量％，优选低于0.7重量％，更优选低于0.5重量％，还更优选低于0.1重量％，并且非常特别优选低于0.01重量％，该无机酸选自由以下组成的组：盐酸，硫酸和磷酸。

[0568] 以上给出的试剂(a)中所含的酸的最大总量始终基于试剂(a)的总重量。

[0569] 试剂(b)

[0570] 根据本发明的处理角蛋白材料的方法，除了施用试剂(a)之外，还包含施用试剂(b)。试剂(b)的特征在于其包含至少一种成膜聚合物(b1)。

[0571] 聚合物为分子量为至少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。本发明的聚合物可为合成制备的聚合物，其通过一种类型的单体的聚合或通过结构上彼此不同的不同类型的单体的聚合来制备。如果聚合物是通过聚合一种类型的单体生产的，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。

[0572] 聚合物的最大分子量取决于聚合度(聚合单体的数量)和批料大小，并通过聚合方法确定。出于本发明的目的，优选成膜疏水性聚合物(c)的最大分子量不超过10^7g/mol，优选不超过10^6g/mol并且特别优选不超过10^5g/mol。

[0573] 在本发明的意义上，成膜聚合物为可以在基材(例如在角蛋白材料或角蛋白纤维)上形成膜的聚合物。该膜的形成可以例如通过在显微镜下观察用聚合物处理的角蛋白材料来证明。

[0574] 试剂(b)中的成膜聚合物(b1)可以为亲水性的或疏水性的。

[0575] 在第一实施方案中，可优选在试剂(b)中使用至少一种疏水性成膜聚合物。

[0576] 疏水性聚合物是25℃(760mmHg)下在水中的溶解度小于1重量％的聚合物。

[0577] 成膜疏水性聚合物的水溶度可通过例如以下方式测定。将1.0g聚合物置于烧杯中。用水补至100g。加入搅拌子，在搅拌下将混合物在磁力搅拌器上加热至25℃。搅拌60分钟。然后目视评估该水性混合物。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，则将该混合物过滤。如果一部分未溶解的聚合物保留在滤纸上，则聚合物的溶解度小于1重量％。

[0578] 这些包括丙烯酸型聚合物，聚氨酯，聚酯，聚酰胺，聚脲，纤维素聚合物，硝化纤维素聚合物，硅氧烷聚合物，丙烯酰胺型聚合物以及聚异戊二烯。

[0579] 特别适合的成膜疏水性聚合物为，例如，选自以下的组的聚合物：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。

[0580] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的试剂的特征在于其含有至少一种成膜疏水性聚合物(c)，该成膜疏水性聚合物(c)选自由以下组成的组：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。

[0581] 已经证明，成膜疏水性聚合物(其选自合成聚合物、可通过自由基聚合获得的聚合物或天然聚合物的组)特别适合于解决根据本发明的问题。

[0582] 其它特别合适的成膜疏水性聚合物可选自以下的均聚物或共聚物：烯烃(诸如环烯烃，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。

[0583] 其它成膜疏水性聚合物可选自以下的均聚物或共聚物：(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。

[0584] 其它成膜疏水性聚合物可选自以下的均聚物或共聚物：(甲基)丙烯酰胺；N-烷基-(甲基)丙烯酰胺，其中具有C2-C18烷基，诸如N-乙基-丙烯酰胺，N-叔丁基-丙烯酰胺，N-辛基-丙烯酰胺；N-二(C1-C4)烷基-(甲基)丙烯酰胺。

[0585] 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，如其以INCI命名丙烯酸(酯)类共聚物销售。合适的市售产品为例如Rohm&Haas的Aculyn® 33。丙烯酸、甲基丙烯酸或其C_1-C_6烷基酯的共聚物以及烯键式不饱和酸和烷氧基化脂肪醇的酯也是优选的。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为硬脂醇聚醚-20或鲸蜡醇聚醚-20。

[0586] 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)，Structure 2001®(丙烯酸(酯)类/硬脂醇聚醚-20衣康酸酯共聚物)，Structure 3001®(丙烯酸(酯)类/鲸蜡醇聚醚-20衣康酸酯共聚物)，Structure Plus®(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烷醇丙烯酸酯交联聚合物)，Synthalen W2000®(丙烯酸(酯)类/棕榈油醇聚醚-25丙烯酸酯共聚物)或Rohme und Haas分销的Soltex OPT(丙烯酸(酯)类/C12-22烷醇甲基丙烯酸酯共聚物)。

[0587] 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、乙烯基咪唑的均聚物和共聚物可以被称为合适的基于乙烯基单体的聚合物。

[0588] 此外，由NATIONAL STARCH以商品名AMPHOMER®或LOVOCRYL®47销售的共聚物辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/丁基氨基乙基-甲基丙烯酸酯共聚物，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是

特别合适的。

[0589] 合适的基于烯烃的聚合物包括乙烯、丙烯、丁烯、异戊二烯和丁二烯的均聚物和共聚物。

[0590] 在另一个实施方案中，成膜疏水性聚合物可为包含至少一个苯乙烯嵌段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之外还含有一个或多个其它嵌段的共聚物，诸如苯乙烯/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”市售供应。

[0591] 令人惊奇地发现，当试剂(b)含有至少一种成膜聚合物(b1)时，可以获得特别强烈和耐洗的着色，该成膜聚合物(b1)选自由以下组成的组：丙烯酸均聚物和共聚物，甲基丙烯酸均聚物和共聚物，丙烯酸酯均聚物和共聚物，甲基丙烯酸酯均聚物和共聚物，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。

[0592] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(b)包含至少一种成膜聚合物(b1)，其选自由以下组成的组：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。

[0593] 在进一步的实施方案中，可优选在试剂(b)中使用至少一种亲水性成膜聚合物(b1)。

[0594] 亲水性聚合物是25℃(760mmHg)下在水中的溶解度大于1重量％，优选大于2重量％的聚合物。

[0595] 成膜亲水性聚合物的水溶度可以例如通过以下方式测定。将1.0g聚合物置于烧杯中。用水补至100g。加入搅拌子，在搅拌下将混合物在磁力搅拌器上加热至25℃。搅拌60分钟。然后目视评估该水性混合物。从宏观上看(markoscopically)，完全溶解的聚合物看起来是均匀的。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，则将该混合物过滤。如果没有未溶解的聚合物残留在滤纸上，则聚合物的溶解度大于1重量％。

[0596] 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。

[0597] 合适的成膜亲水性聚合物可选自，例如，以下的组：聚乙烯吡咯烷酮(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。

[0598] 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。

[0599] 在另一个特别优选的实施方案中，根据本发明的试剂的特征在于其含有(c)至少一种成膜亲水性聚合物，该成膜亲水性聚合物选自由聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙烯吡咯烷酮的共聚物组成的组。

[0600] 进一步优选的是，根据本发明的试剂含有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为成膜亲水性聚合物。令人惊奇的是，用含有PVP的试剂(b9获得的染色的耐洗牢度也特别好。

[0601] 特别合适的聚乙烯吡咯烷酮可例如以名称Luviskol®K从BASF SE获得,特别是以名称Luviskol®K 90或Luviskol®K 85从BASF SE获得。

[0602] 也可使用聚合物PVP K30(其由Ashland(ISP,POI Chemical)销售)作为另一种明显非常适合的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。PVP K30是在冷水中高度可溶的聚乙烯吡咯烷酮,其CAS号为9003-39-8。PVP K30的分子量为约40000g/mol。

[0603] 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已知的物质并可从BASF获得。

[0604] 来自聚乙烯吡咯烷酮的共聚物的组的成膜亲水性聚合物(b1)的使用也产生特别好的和耐洗的颜色结果。

[0605] 乙烯基吡咯烷酮-乙烯基酯共聚物(诸如以商标Luviskol®(BASF)出售的那些)是特别合适的成膜亲水性聚合物。Luviskol®VA 64和Luviskol®VA 73(二者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。

[0606] 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丙烯酸酯共聚物特别优选用于化妆品组合物中。

[0607] 乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物由BASF SE以商品名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以商品名Styleze CC-10销售,并且是高度优选的含乙烯基吡咯烷酮的共聚物。

[0608] 其它合适的聚乙烯吡咯烷酮共聚物也可为通过使N-乙烯基吡咯烷酮与至少一种其它单体反应获得的那些,该其它单体选自由以下组成的组: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。

[0609] 在另一个非常特别优选的实施方案中,根据本发明的试剂的特征在于其包含至少一种成膜亲水性聚合物(b1),该成膜亲水性聚合物(b1)选自由以下组成的组: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。

[0610] 另一种乙烯基吡咯烷酮的复杂(fussy)共聚物为已知INCI名称为麦芽糖糊精/VP共聚物的聚合物。

[0611] 此外,如果使用非离子型成膜亲水性聚合物作为成膜亲水性聚合物,则可以获得具有特别好的耐洗牢度的强烈染色的角蛋白材料(特别是毛发)。

[0612] 在另一个实施方案中,试剂(b)可含有至少一种非离子型成膜亲水性聚合物(b1)。

[0613] 根据本发明,非离子型聚合物应理解为在标准条件下在质子溶剂(诸如水)中不携带具有必须通过抗衡离子补偿的永久阳离子或阴离子基团的结构单元的聚合物,同时保持电子中性。阳离子基团包括季铵化的铵基团,但不包括质子化的胺。阴离子基团包括羧酸基团和磺酸基团。

[0614] 优选含有至少一种聚合物作为非离子型成膜亲水性聚合物,其选自由以下组成的

组：

[0615] -聚乙烯吡咯烷酮，

[0616] -N-乙烯基吡咯烷酮和具有2至18个碳原子的羧酸的乙烯基酯的共聚物，N-乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物，

[0617] -N-乙烯基吡咯烷酮与N-乙烯基咪唑和甲基丙烯酰胺的共聚物，

[0618] -N-乙烯基吡咯烷酮与N-乙烯基咪唑和丙烯酰胺的共聚物，

[0619] -N-乙烯基吡咯烷酮与N,N-二(C1至C4)烷基氨基-(C2至C4)烷基丙烯酰胺的共聚物，

[0620] 如果使用N-乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物，同样优选的是，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在20:80至80:20，特别是30:70至60:40的范围内。合适的乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物可例如以商品名Luviskol® VA 37、Luviskol® VA 55、Luviskol® VA 64和Luviskol® VA 73获自BASF SE。

[0621] 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，其可从BASF SE以商品名Luviset Clear获得。

[0622] 另一种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，其由INCI名称VP/DMAPA丙烯酸(酯)类共聚物销售，例如ISP以商品名Styleze® CC 10销售。

[0623] 感兴趣的阳离子聚合物为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-(甲基丙烯酰基氨基)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-水混合物中的28-32重量％活性物质，分子量为350000)销售。

[0624] 其它合适的成膜亲水性聚合物包括：

[0625] -乙烯基吡咯烷酮-乙烯基咪唑鎓甲基氯化物共聚物，以名称Luviquat® FC 370、FC 550和INCI名称聚季铵盐-16以及FC 905和HM 552提供，

[0626] -乙烯基吡咯烷酮-乙烯基己内酰胺-丙烯酸酯三元共聚物，它们可与丙烯酸酯和丙烯酸酰胺作为第三单体组分商购获得，例如以商品名Aquaflex® SF 40。

[0627] 聚季铵盐-11是硫酸二乙酯与乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物的反应产物。合适的市售产品可以以名称Dehyquart® CC 11和Luviquat® PQ 11PN从BASF SE获得，或以名称Gafquat 440、Gafquat 734、Gafquat 755或Gafquat 755N从Ashland Inc.获得。

[0628] 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酯的反应产物，并且可以例如以名称Luviquat® Hold从BASF SE获得。基于化妆品组合物的总重量，聚季铵盐-46的用量优选为1-5重量％。特别优选使用聚季铵盐-46与阳离子瓜耳胶化合物的组合。甚至更优选地，聚季铵盐-46与阳离子瓜耳胶化合物和聚季铵盐-11组合使用。

[0629] 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，其可以是非交联或

交联形式。此类产品由Lubrizol以商品名Carbopol 980、981、954、2984和5984销售，或由3V Sigma(The Sun Chemicals,Inter Harz)以商品名Synthalen M和Synthalen K销售。

[0630] 来自天然树胶组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。

[0631] 来自多糖组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。

[0632] 来自丙烯酰胺组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生产的聚合物。相应的聚合物可选自以下的聚合物：聚丙烯酰胺甲磺酸，聚丙烯酰胺乙磺酸，聚丙烯酰胺丙磺酸，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-正丁烷磺酸。

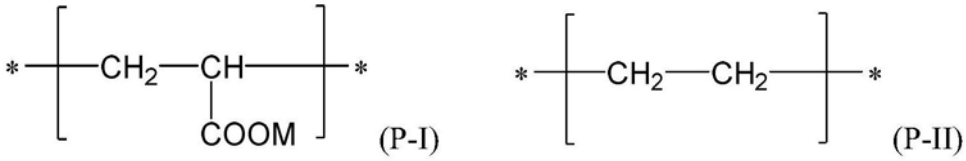
[0633] 优选的聚(甲基)芳基酰胺基-C1-C4-烷基磺酸的聚合物是交联的并且至少90％被中和。这些聚合物可以交联或不交联。

[0634] 聚-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸型的交联的且完全或部分中和的聚合物可以以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”获得。

[0635] 这种类型的另一种优选聚合物为由Clamant以商品名Hostacerin AMPS销售的交联的聚-2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸聚合物，其被氨部分地中和。

[0636] 在进一步明确非常特别优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(b)包含至少一种阴离子型成膜聚合物(b1)。

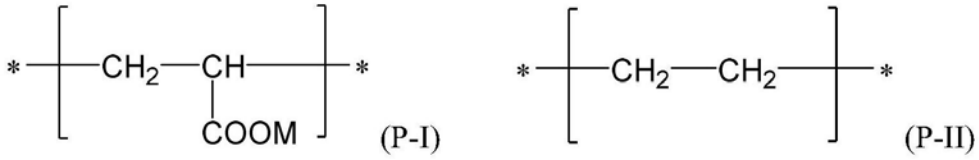
[0637] 在这种情况下，当试剂(b)含有至少一种成膜聚合物(b1)时，该成膜聚合物(b1)包含至少一种式(P-I)的结构单元和至少一种式(P-II)的结构单元，可获得最佳结果，

[0638] 

[0639] 其中

[0640] M为氢原子或铵(NH_4)、钠、钾、1/2镁或1/2钙。

[0641] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(b)包含至少一种成膜聚合物(b1)，其包含至少一种式(P-I)的结构单元和至少一种式(P-II)的结构单元，

[0642] 

[0643] 其中

[0644] M为氢原子或铵(NH_4)、钠、钾、1/2镁或1/2钙。

[0645] 当M代表氢原子时，式(P-I)的结构单元基于丙烯酸单元。

[0646] 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。

[0647] 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。

[0648] 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。

[0649] 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。

[0650] 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。

[0651] 根据本发明的一种或多种成膜聚合物(b1)优选以一定范围的量用于本发明的试

剂(b)中。在这种情况下,已证明对于解决根据本发明的问题特别优选的是,基于试剂(b)的总重量,试剂(b)包含总量为0.1至18.0重量%,优选1.0至16.0重量%,更优选5.0至14.5重量%,并且非常特别优选8.0至12.0重量%的一种或多种成膜聚合物(b1)。

[0652] 在进一步优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,基于试剂(b)的总重量,试剂(b)含有总量为0.1至18.0重量%,优选1.0至16.0重量%,更优选5.0至14.5重量%,并且非常特别优选8.0至12.0重量%的一种或多种成膜聚合物(b1)。

[0653] 试剂(b)的施用旨在密封和固定最初通过施用试剂(a)产生的膜。在此,由试剂(b)产生的膜优选自身不着色。以此方式,由试剂(b)产生的未着色膜在由试剂(a)产生的着色膜之上,并且可以保护后者免受外部影响。以这种方式,还可以确保在一定程度上发生的第二膜(b)的任何磨损不会导致整个膜体系中的任何颜色变化。因此,特别优选的是,试剂(b)不含有或仅含有极少量的着色剂化合物。

[0654] 在进一步优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(b)中所含的来自由颜料和直接染料组成的组的着色剂化合物的总量低于0.2重量%,优选低于0.1重量%,甚至更优选低于0.05重量%,并且非常特别优选低于0.01重量%。

[0655] 来自颜料和直接染料的组的着色剂化合物的总量基于制剂(b)的总重量。

[0656] 其它成分

[0657] 在上述方法中使用的试剂(a)和(b)可进一步包含一种或多种另外的任选成分。

[0658] 试剂还可以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、带负电荷和补偿性正电荷的两性表面活性剂、除疏水性基团之外还具有带正电的亲水性基团的阳离子表面活性剂、和不具有电荷但具有强偶极矩并且在水溶液中强烈水合的非离子表面活性剂之间进行区分。

[0659] 两性离子表面活性剂是在分子中带有至少一个季铵基团和至少一个-$COO^{(-)}$-或-$SO_3^{(-)}$基团的那些表面活性化合物。特别合适的两性离子表面活性剂是所谓的甜菜碱,诸如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),和在烷基或酰基中各自具有8至18个C原子的2-烷基-3-羧甲基-3-羟基乙基咪唑啉以及椰油酰基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。

[0660] 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基团并且可以形成内盐。合适的两性表面活性剂的例子是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-烷基酰胺基丙基甘氨酸、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。两性或两性离子表面活性剂的典型例子是烷基甜菜碱,烷基酰胺基甜菜碱、氨基丙酸盐、氨基甘氨酸盐、咪唑啉鎓甜菜碱和磺基甜菜碱。

[0661] 特别优选的两性表面活性剂是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。

[0662] 试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

基多糖苷以及每摩尔脂肪醇或脂肪酸具有2至30摩尔环氧乙烷的环氧烷烃与脂肪醇和脂肪酸的加成产物。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，则也可以获得具有良好性能的制剂。基于相应试剂的总重量，非离子表面活性剂的总用量为0.1至45重量％，优选1至30重量％，非常优选1至15重量％。

[0663] 另外，试剂还可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带有一个或多个正电荷的表面活性剂，即表面活性化合物。阳离子表面活性剂仅含有正电荷。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主链组成(例如由一个或两个直链或支化烷基链组成)，且一个或多个正电荷位于亲水性头基中。阳离子表面活性剂的例子是

[0664] -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，

[0665] -被链长为8至28个C原子的一个或两个烷基链取代的季鏻盐，或

[0666] -叔锍盐。

[0667] 此外，阳离子电荷也可以是以鎓结构形式的杂环(例如，咪唑鎓环或吡啶鎓环)的一部分。除带有阳离子电荷的官能单元外，阳离子表面活性剂还可含有其他不带电荷的官能团，例如酯季铵盐就是这样。基于相应试剂的总重量，阳离子表面活性剂的总用量为0.1至45重量％，优选1至30重量％，最优选1至15重量％。

[0668] 此外，根据本发明的试剂还可含有至少一种阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂是仅带有阴离子电荷(被相应抗衡阳离子中和)的表面活性剂。阴离子表面活性剂的例子是脂肪酸、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐和醚羧酸，其在烷基中具有12至20个碳原子并且在分子中具有至多16个乙二醇醚基团。

[0669] 基于相应试剂的总重量，阴离子表面活性剂的总用量为0.1至45重量％，优选1至30重量％，最优选1至15重量％。

[0670] 它们还可含有其他活性物质，助剂和添加剂，诸如溶剂，脂肪组分诸如C_8-C_{30}脂肪醇，C_8-C_{30}脂肪酸甘油三酯，C_8-C_{30}脂肪酸甘油单酯，C_8-C_{30}脂肪酸甘油二酯和/或烃；结构剂诸如葡萄糖，马来酸和乳酸；毛发调理化合物诸如磷脂，例如卵磷脂和脑磷脂；香精油，二甲基异山梨醇和环糊精；改善纤维结构的活性物质，特别是单糖，二糖和寡糖，诸如葡萄糖，半乳糖，果糖，果糖和乳糖；用于使组合物着色的染料；去头皮屑活性物质，诸如吡罗克酮乙醇胺(Piroctone Olamine)，奥麦丁锌(Zinc Omadine)和甘宝素(Climbazol)；氨基酸和寡肽；基于动物和/或植物的蛋白质水解产物，以及其脂肪酸缩合产物或任选地阴离子或阳离子改性的衍生物的形式；植物油；防晒剂和UV阻断剂；活性成分，诸如泛醇，泛酸，泛内酯，尿囊素，吡咯烷酮羧酸及其盐和红没药醇；多酚，特别是羟基肉桂酸，6,7-二羟基香豆素，羟基苯甲酸，儿茶素，单宁，隐色花青素(leukoanthocyanidine)，花青素(anthocyanidine)，黄烷酮，黄酮和黄酮醇；神经酰胺或假神经酰胺；维生素，维生素原，维生素前体；植物提取物；脂肪和蜡，诸如脂肪醇，蜂蜡，褐煤蜡和石蜡；溶胀和渗透性物质，诸如甘油，丙二醇单乙醚，碳酸盐，碳酸氢盐，胍，脲和伯、仲和叔磷酸盐；遮光剂，诸如胶乳，苯乙烯/PVP和苯乙烯/丙烯酰胺共聚物；珠光剂，诸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；发泡剂，诸如丙烷-丁烷混合物，N_2O，二甲醚，CO_2和空气。

[0671] 这些其它物质的选择将由专业人士根据试剂的所需性质进行。关于其他可选组分

和所使用的这些组分的数量，明确参考专业人士已知的相关手册。基于相应试剂的总重量，其他活性成和辅助物质优选以各自0.0001至25重量％，0.0005至15重量％的量用于根据本发明的制剂中。

[0672] 角蛋白材料的染色方法

[0673] 在根据本发明的方法中，将试剂(a)和(b)施用于角蛋白材料，施用于人类毛发。因此，试剂(a)和(b)为即用型试剂。试剂(a)和(b)是不同的。

[0674] 原则上，试剂(a)和(b)可以同时或相继施用，其中优选相继施用。

[0675] 当首先在第一步骤中将试剂(a)施用于角蛋白材料上，然后在随后的步骤中施用试剂(b)时，可获得最佳结果。

[0676] 因此，非常特别优选的是一种用于处理角蛋白材料、用于使角蛋白材料(特别是人类毛发)着色的方法，其包含所示顺序的以下步骤：

[0677] -在第一步中，将试剂(a)施用于角蛋白材料，该试剂(a)包含：

[0678] (a1)至少一种有机硅化合物，其选自由具有一个、两个或三个硅原子的硅烷组成的组；

[0679] (a2)至少一种着色剂化合物，其选自由颜料和/或直接染料组成的组，以及

[0680] -在第二步中，将试剂(b)施用于角蛋白材料，该试剂(b)包含：(b1)至少一种成膜聚合物。

[0681] 试剂(a)和(b)特别优选在同一染色过程中施用，这意味着在施用试剂(a)和(b)之间存在最多几个小时的时间段。

[0682] 在进一步优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，首先施用试剂(a)，然后施用试剂(b)，施用试剂(a)和(b)之间的时间为至多24小时，优选至多12小时，并且特别优选至多6小时。

[0683] 试剂(a)的一个显著特征在于其含有至少一种反应性有机硅化合物(a1)。该一种或多种反应性有机硅化合物(a1)发生低聚反应或聚合反应，并且因此一旦遇到毛发表面就将其官能化。以这种方式，形成第一膜。将着色化合物(a2)掺入到膜中以使其着色。在该方法的第二步中，将第二含聚合物的试剂(b)施用于毛发上。在施用试剂(b)的过程中，成膜聚合物与硅烷膜相互作用并由此结合至角蛋白材料上。在此，通过选择最佳工艺条件，可以进一步改善所得染色的技术施用性能。

[0684] 在另一执行形式的情况下，包含按所示顺序的以下步骤的过程是特别优选的，

[0685] (1)将试剂(a)施用于角蛋白材料上，

[0686] (2)使试剂(a)作用10秒至10分钟，优选10秒至5分钟的时间段，

[0687] (3)如果需要，用水冲洗角蛋白材料，

[0688] (4)将试剂(b)施用于角蛋白材料上，

[0689] (5)使试剂(b)作用30秒至30分钟，优选30秒至10分钟的时间段，以及

[0690] (6)用水冲洗角蛋白材料。

[0691] 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被理解为意指仅用水用于冲洗过程，而没有除试剂(a)和(b)之外的任何其它试剂。

[0692] 在第一步(1)中，将试剂(a)施用于角蛋白材料(特别是人类毛发)。

[0693] 施用后，试剂(a)可以作用于角蛋白材料。在这种情况下，已经证明在毛发上10秒

至10分钟，优选20秒至5分钟，特别优选30秒至2分钟的施用时间是特别有益的。

[0694] 在根据本发明的方法的一个优选实施方案中，可以在将试剂(b)在后续步骤中施用到毛发上之前，将试剂(a)从角蛋白材料上冲洗掉。

[0695] 当将试剂(b)施用到仍暴露于试剂(a)的角蛋白材料上时，可获得具有良好耐洗牢度的染色。

[0696] 在步骤(4)，将试剂(b)施用于角蛋白材料。施用后，使试剂(b)作用于毛发。

[0697] 根据本发明的方法，即使在短的试剂(b)暴露时间下，也可以产生强度和耐洗牢度特别好的染色。已经证明在头发上施用10秒至10分钟，优选20秒至5分钟，最优选30秒至3分钟的时间是特别有益的。

[0698] 在步骤(6)，用水将试剂(b)(以及任何剩余的试剂(a))从角蛋白材料冲洗掉。

[0699] 在另一执行形式的情况下，包含按所示顺序的以下步骤的过程是特别优选的，

[0700] (1)将试剂(a)施用于角蛋白材料上，

[0701] (2)使试剂(a)作用10秒至10分钟，优选10秒至5分钟的时间段，

[0702] (3)如果需要，用水冲洗角蛋白材料，

[0703] (4)将试剂(b)施用于角蛋白材料上，

[0704] (5)使试剂(b)作用30秒至30分钟，优选30秒至10分钟的时间段，以及

[0705] (6)用水冲洗角蛋白材料。

[0706] 在该实施方案中，步骤(1)至(6)的顺序优选在24小时内进行。

[0707] 试剂(a)含有一种或多种有机硅化合物，其为一类高反应性化合物，在使用时可以进行水解或低聚和/或聚合。由于其高反应性，这些有机硅化合物在角蛋白材料上形成膜。

[0708] 为了避免过早低聚或聚合，对使用者而言，仅在施用之前不久制备即用型试剂(a)是相当有利的。

[0709] 在又一个实施方案中，优选的是包含按所示顺序的以下步骤的方法，

[0710] (1)通过将第一试剂(a')和第二试剂(a")混合来制备试剂(a)，其中

[0711] -第一试剂(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组中的有机硅化合物(a1)，以及

[0712] -第二试剂(a")包含至少一种选自由颜料和/或直接染料组成的组的着色剂化合物(a2)，

[0713] (2)将试剂(a)施用于角蛋白材料上，

[0714] (3)使试剂(a)作用10秒至10分钟，优选10秒至5分钟的时间段，

[0715] (4)如有必要，用水冲洗角蛋白材料，

[0716] (4)将试剂(b)施用于角蛋白材料上，

[0717] (5)使试剂(b)作用30秒至30分钟，优选30秒至10分钟的时间段，

[0718] (6)如有必要，用水冲洗角蛋白材料。

[0719] 为了能够提供在储存中尽可能稳定的制剂，优选将试剂(a')本身配制成低水或无水的。

[0720] 在一个优选的实施方案中，根据本发明的多组分包装单元(成套部件)的特征在于，基于试剂(a')的总重量，试剂(a')的水含量为0.001至10.0重量%，0.5至9.0重量%，更优选1.0至8.0重量%，并且非常特别优选1.5至7.0重量%。

[0721] 试剂(a")含有水。在优选的实施方案中,根据本发明的多组分包装单元(成套部件)的特征在于,基于试剂(a2)的总重量,试剂(a")的水含量为15至100重量%,优选35至100重量%,更优选55至100重量%,还更优选65至100重量%,并且非常特别优选75至100重量%。

[0722] 在该实施方案中,通过将试剂(a')和(a")来混合制备即用型试剂(a)。

[0723] 例如,使用者可以首先将含有一种或多种有机硅化合物(a1)的试剂(a')与含有染料的水性试剂(a")搅拌或摇动。现在使用者可以将(a')和(a")的混合物施用于角蛋白材料上-既可以在制备后立即使用,也可以在10秒到20分钟的短暂反应后使用。之后,使用者可以施用如上所述的试剂(b)。

[0724] 可以将任选包含的硅氧烷聚合物(a3)掺入到试剂(a')中或掺入到试剂(a")中。优选地,硅氧烷聚合物(a3)被掺入试剂(a")中。

[0725] 在又一个实施方案中,优选的是包含按所示顺序的以下步骤的方法。

[0726] (1)通过将第一试剂(a')和第二试剂(a")混合来制备试剂(a),其中

[0727] -第一试剂(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组的有机硅化合物(a1)并且此外包含至少一种硅氧烷聚合物(a3),以及

[0728] -第二试剂(a")包含至少一种选自由颜料和/或直接染料组成的组的着色剂化合物(a2),

[0729] (2)将试剂(a)施用于角蛋白材料上,

[0730] (3)使试剂(a)作用10秒至10分钟,优选10秒至5分钟的时间段,

[0731] (4)如有必要,用水冲洗角蛋白材料,

[0732] (4)将试剂(b)施用于角蛋白材料上,

[0733] (5)使所述试剂(b)作用30秒至30分钟,优选30秒至10分钟的时间段,

[0734] (6)如有必要,用水冲洗角蛋白材料。

[0735] 在另一个实施方案的上下文中,特别优选的是包含按所示顺序的以下步骤的方法,

[0736] (1)通过将第一试剂(a')和第二试剂(a")混合来制备试剂(a),其中

[0737] -第一试剂(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组中的有机硅化合物(a1),以及

[0738] -第二试剂(a")包含至少一种选自由颜料和/或直接染料组成的组中的着色剂化合物(a2)并且此外包含至少一种硅氧烷聚合物(a3),

[0739] (2)将试剂(a)施用于角蛋白材料上,

[0740] (3)使试剂(a)作用10秒至10分钟,优选10秒至5分钟的时间段,

[0741] (4)如有必要,用水冲洗角蛋白材料,

[0742] (4)将试剂(b)施用于角蛋白材料上,

[0743] (5)使所述试剂(b)作用30秒至30分钟,优选30秒至10分钟的时间段,

[0744] (6)如有必要,用水冲洗角蛋白材料。

[0745] 在另一优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征还在于,一种或多种硅氧烷聚合物(a3)是在第三分开制备的试剂(a"')中提供的。

[0746] 在此另一实施方案的情况下,优选的是包含按所示顺序的以下步骤的方法,

[0747] (1)通过将第一试剂(a')和第二试剂(a")以及第三试剂(a")混合来制备试剂(a)，其中：

[0748] -第一试剂(a')包含至少一种来自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组中的有机硅化合物(a1)，并且

[0749] -第二试剂(a")包含至少一种选自由颜料和/或直接染料组成的组的着色剂化合物(a2)，并且

[0750] -第三试剂(a"')包含至少一种硅氧烷聚合物(a3)，

[0751] (2)将试剂(a)施用于角蛋白材料上，

[0752] (3)使试剂(a)作用10秒至10分钟，优选10秒至5分钟的时间段，

[0753] (4)如有必要，用水冲洗角蛋白材料，

[0754] (4)将试剂(b)施用于角蛋白材料上，

[0755] (5)使所述试剂(b)作用30秒至30分钟，优选30秒至10分钟的时间段，

[0756] (6)如有必要，用水冲洗角蛋白材料。

[0757] 多组分包装单元(成套部件)

[0758] 为了增加使用者的舒适度，优选地以多组分包装单元(成套部件)的形式向使用者提供所有需要的资源。

[0759] 因此，本发明的第二个主题为一种用于使角蛋白材料着色的多组分包装单元(成套部件)，其彼此分开地整体包装有，

[0760] -第一容器，其包含试剂(a')，其中试剂(a')包含：

[0761] (a1)至少一种有机硅化合物，其选自由具有一个、两个或三个硅原子的硅烷组成的组；和

[0762] -第二容器，其包含试剂(a")，其中试剂(a")包含：

[0763] (a2)至少一种着色剂化合物，其选自由颜料和/或直接染料组成的组，和

[0764] -第三容器，其含试剂(b)，其中试剂(b)含有：

[0765] (b1)至少一种成膜聚合物，

[0766] 其中，在本发明的第一主题的描述中详细地公开了组分(a1)、(a2)和(b1)。

[0767] 成套部件的试剂(a)中所含的来自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组的有机硅化合物(a1)对应于也在前述方法的试剂(a)中使用的有机硅化合物。

[0768] 成套部件的试剂(a")中所含的来自颜料和/或直接染料的组的着色剂化合物(a2)对应于也在先前描述的方法的试剂(a)中使用的着色剂化合物。

[0769] 成套部件的试剂(b)中所含的成膜聚合物(b1)对应于也用于前述方法的试剂(b)中使用的成膜聚合物。

[0770] 在这种情况下，可以再次使用任选包含的硅氧烷聚合物(a3)来补充到试剂(a')中、试剂(a")中或在另外试剂(a"')中。

[0771] 在另一个实施方案的情况下，用于使角蛋白材料着色的多组分包装单元(成套部件)优选彼此分开包装，

[0772] -第一容器，其包含试剂(a')，其中试剂(a')包含：

[0773] -至少一种有机硅化合物(a1)，其来自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组，以及此外的至少一种硅氧烷聚合物(a3)，和

[0774] -第二容器,其包含试剂(a”),其中试剂(a”)包含:

[0775] (a2)至少一种着色剂化合物,其选自由颜料和/或直接染料组成的组,和

[0776] -第三容器,其含试剂(b),其中试剂(b)含有:

[0777] (b1)至少一种成膜聚合物,

[0778] 其中,组分(a1)、(a2)、(a3)和(b1)详细地公开在本发明的第一主题的描述中。

[0779] 在另一个实施方案的情况下,用于使角蛋白材料着色的多组分包装单元(成套部件)优选彼此分开包装,

[0780] -第一容器,其包含试剂(a’),其中试剂(a’)包含:

[0781] -至少一种有机硅化合物(a1),其来自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组,以及此外的至少一种硅氧烷聚合物(a3),和

[0782] -第二容器,其包含试剂(a”),其中试剂(a”)包含:

[0783] (a2)至少一种着色剂化合物,其选自由颜料和/或直接染料组成的组,和

[0784] -第三容器,其含试剂(a”’),其中试剂(a”’)为含水的化妆品载体

[0785] -第三容器,其含试剂(b),其中试剂(b)含有:

[0786] (b1)至少一种成膜聚合物,

[0787] 其中,组分(a1)、(a2)、(a3)和(b1)详细地公开在本发明的第一主题的描述中。

[0788] 在该实施方案中,试剂(a’)和(a”)具有低的水含量。为了制备即用型制剂(a),将制剂(a’)、(a”)和(a”’)混合。在这种情况下,试剂(a”’)代表含水的化妆品载体。

[0789] 在另一个实施方案的情况下,用于使角蛋白材料着色的多组分包装单元(成套部件)优选彼此分开包装,

[0790] -第一容器,其包含试剂(a’),其中试剂(a’)包含:

[0791] -至少一种有机硅化合物(a1),其来自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组,和

[0792] -第二容器,其包含试剂(a”),其中试剂(a”)包含:

[0793] (a2)至少一种着色剂化合物,其选自由颜料和/或直接染料组成的组,以及此外至少一种硅氧烷聚合物(a3),和

[0794] -第三容器,其含试剂(b),其中试剂(b)含有:

[0795] (b1)至少一种成膜聚合物,

[0796] 其中组分(a1)、(a2)、(a3)和(b1)详细地公开在本发明的第一主题的描述中。

[0797] 在另一个实施方案的情况下,用于使角蛋白材料着色的多组分包装单元(成套部件)优选彼此分开包装,

[0798] -第一容器,其包含试剂(a’),其中试剂(a’)包含:

[0799] -至少一种有机硅化合物(a1),其来自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组,和

[0800] -第二容器,其包含试剂(a”),其中试剂(a”)包含:

[0801] (a2)至少一种着色剂化合物,其选自由颜料和/或直接染料组成的组,和

[0802] -第三容器,其包含试剂(a”’),所述试剂(a”’)包含:

[0803] -至少一种硅氧烷聚合物(a3),和

[0804] -第四容器,其含试剂(b),其中试剂(b)含有:

[0805] (b1)至少一种成膜聚合物，

[0806] 其中组分(a1)、(a2)、(a3)和(b1)详细地公开在本发明的第一主题的描述中。

[0807] 关于根据本发明的多组分包装单元的其它优选实施方案，同样适用于根据本发明的方法。

实施例

[0808] 实施例1

[0809] 制备了以下制剂(除非另有说明，所有数字均以重量%计)

[0810] 试剂(a')

[0811]

试剂(a')	wt.%
(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(a1)	20.0
甲基三甲氧基硅烷(a1)	70.0
水	加至100

[0812] 试剂(a")

[0813]

试剂(a")	wt.%
酞菁蓝颜料CI 74160(a3)	5.0
PEG-12聚二甲基硅氧烷	5.0
羟乙基纤维素	1.0
水	加至100

[0814] 将5.0g试剂(a')和20.0g试剂(a")混合，制成即用型试剂(a)。通过添加氨或乳酸将试剂(a)的pH值调节至10.5的值。然后可以将试剂(a)静置约5分钟。

[0815] 试剂(b)

[0816]

试剂(b)	wt.%
乙烯/丙烯酸钠共聚物(b1) 25%溶液	40.0
水	加至 100

[0817] 一次将试剂(a)按摩到一束头发中(Kerling，欧洲自然白发)，并使其作用1分钟。然后用水冲洗试剂(a)。

[0818] 随后，将试剂(b)施用到发束上，使其作用1分钟，然后还用水冲洗。

[0819] 在发束上获得强的蓝色着色，具有良好的耐洗牢度和特别好的耐摩擦牢度。

[0820] 实施例2

[0821] 制备了以下制剂(除非另有说明，所有数字均以重量%计)

[0822] 试剂(a')

[0823]

试剂(a')	wt.%
(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(a1)	20.0
甲基三甲氧基硅烷(a1)	70.0
水	加至100

[0824] 试剂(a“)

[0825]

试剂(a“)	wt.%
颜料永固红R CI 12085 1-[(2-氯-4-硝基苯基)偶氮]-2-萘酚(a3)	60.0
PEG-12聚二甲基硅氧烷	40.0

[0826] 试剂(a”’)(化妆品载体)

[0827]

试剂(a“’)	wt.%
羟乙基纤维素	1.0
水	加至100

[0828] 将5.0g试剂(a’)与5.0g试剂(a”)和20.0 g试剂(a”’)混合,制成即用型试剂(a)。通过添加氨或乳酸将试剂(a)的pH值调节至10.5的值。然后试剂(a)可以静置约5分钟。

[0829] 试剂(b)

[0830]

试剂(b)	wt.%
乙烯/丙烯酸钠共聚物(b1) 25%溶液	40.0
水	加至 100

[0831] 一次将试剂(a)按摩到一束头发中(Kerling,欧洲自然白发),并使其作用1分钟。然后用水冲洗试剂(a)。

[0832] 随后,将试剂(b)施用到发束上,使其作用1分钟,然后还用水冲洗。

[0833] 获得了具有良好耐洗牢度,特别是良好摩擦牢度的强的红色着色。

[0834] 实施例3

[0835] 制备了以下制剂(除非另有说明,所有数字均以重量%计)。

[0836] 试剂(a‘)

[0837]

试剂(a‘)	wt.%
(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(a1)	20.0
甲基三甲氧基硅烷(a1)	70.0
水	加至100

[0838] 试剂(a“)

[0839]

试剂(a“)	wt.%
颜料永固红R CI 12085 1-[(2-氯-4-硝基苯基)偶氮]-2-萘酚(a3)	100.0

[0840] 试剂(a“’)

[0841]

试剂(a“’)	wt.%
羟乙基纤维素	1.0
PEG-12聚二甲基硅氧烷	40.0
水	加至100

[0842] 将5.0g试剂(a’)与5.0g试剂(a”)和20.0g试剂(a”’)混合,制成即用型试剂(a)。通过添加氨或乳酸将试剂(a)的pH值调节至10.5的值。然后试剂(a)可以静置约5分钟。

[0843] 试剂(b)

[0844]

试剂(b)	wt.%
乙烯/丙烯酸钠共聚物(b1) 25 %溶液	40.0
水	加至 100

[0845] 一次将试剂(a)按摩到一束头发中(Kerling,欧洲自然白发),并使其作用1分钟。然后用水冲洗试剂(a)。

[0846] 随后,将试剂(b)施用到发束上,使其作用1分钟,然后还用水冲洗。

[0847] 获得了具有良好耐洗牢度,特别是良好摩擦牢度的强的红色着色。