



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117597105 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 23

(21) 申请号 202280047645.3

(22) 申请日 2022.05.31

(30) 优先权数据

102021207096.5 2021.07.06 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/064683 2022.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/280470 DE 2023.01.12

(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 J·霍德斯 U·舒马赫

C·科隆科 C·克里纳

T·莱希纳 I·布罗伊尔

A·米勒 B·巴诺夫斯基

L·汉森

(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 8/58 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61K 8/86 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/73 (2006.01)

权利要求书4页 说明书52页

(54) 发明名称

包括使用有机硅化合物、聚乙二醇、染色化合物和后处理剂使角蛋白材料染色的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:-将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:(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)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和(a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,-将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:(b1)至少一种封闭试剂,其中试剂(a)和(b)中的至少一者额外含有至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。本发明还涉及用于使角蛋白材料染色的多组分包装单元(成套部件)。

1. 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:

-将试剂(a)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(a)含有:

(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) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和

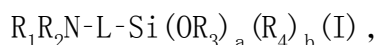
(a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,

-将试剂(b)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(b)含有:

(b1) 至少一种封闭试剂,

其中所述试剂(a)和(b)中的至少一者额外含有至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

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



其中

- R_1 、 R_2 彼此独立地表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基,

-L表示直链或支链二价 C_1 - C_{20} 亚烷基,

- R_3 、 R_4 彼此独立地表示 C_1 - C_6 烷基,

-a表示1至3的整数,并且

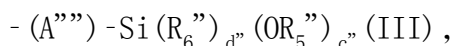
-b表示整数3-a,

$(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR_8-(A''')]_h-Si(R_6')_d'(OR_5')_c' \text{ (II)}$, 其中在式(II)的有机硅化合物中,

- R_5 、 R_5' 、 R_5'' 、 R_6 、 R_6' 和 R_6'' 彼此独立地表示 C_1 - C_6 烷基,

-A、A'、A''、A'''和A''''彼此独立地表示直链或支链二价 C_1 - C_{20} 亚烷基,

- R_7 和 R_8 彼此独立地表示氢原子、 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,



-c表示1至3的整数,

-d表示整数3-c,

-c'表示1至3的整数,

-d'表示整数3-c',

-c''表示1至3的整数,

-d''表示整数3-c'',

-e表示0或1,

-f表示0或1,

-g表示0或1,

-h表示0或1,

前提条件是e、f、g和h中的至少一者不同于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)含有至少一种式(I)的有机硅化合物(a1),



其中

- R₁和R₂均表示氢原子,并且
- L表示直链二价C₁-C₆亚烷基,优选亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)或亚乙基(-CH₂-CH₂-),
- R₃和R₄彼此独立地表示甲基或乙基,
- a表示数字3,并且
- b表示数字0。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于所述试剂(a)含有至少一种选自以下的式(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
- (3-二甲氨基丙基) 三乙氧基硅烷
- (3-二甲氨基丙基) 三甲氧基硅烷
- 1- (3-二甲氨基乙基) 硅烷三醇
- (2-二甲氨基乙基) 三乙氧基硅烷
- (2-二甲氨基乙基) 三甲氧基硅烷,和/或
- 1- (2-二甲氨基乙基) 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)含有至少一种式(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均表示数字1,
- g和h均表示数字0,
- A和A'彼此独立地表示直链二价C₁-C₆亚烷基,以及
- R₇表示氢原子、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)含有至少一种式(IV)的有机硅化合物(a1),

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

其中

- R₉表示C₁-C₁₈烷基,
- R₁₀表示氢原子或C₁-C₆烷基,
- R₁₁表示C₁-C₆烷基,
- k表示1至3的整数,并且
- m表示整数3-k。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于所述试剂(a)含有至少一种选自以下的式(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,其特征在于所述试剂(a)含有至少两种结构上彼此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以下的化合物:成膜聚合物、碱化剂、酸化剂以及它们的混合物。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其特征在于所述试剂(a)含有平均分子量为400g/mol的聚乙二醇作为所述平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇(a2),和平均分子量为6,000g/mol的聚乙二醇作为所述平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇(a3)。

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)还包含至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

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(b)还包含至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的方法,其特征在于所述试剂(a)还包含选自颜料和/或直接染料的染色化合物,所述染色化合物包含至少一种选自以下的有机颜料:胭脂红,喹吖啶酮,酞菁,高粱红,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、CI 75470的红色颜料,以及它们的混合物。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的方法,其中所述试剂(a)还包含选自颜料和/或直接染料的染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下的有机颜料:胭脂红,喹吖啶

酮,酞菁,高粱红,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、CI 75470的红色颜料,以及它们的混合物,以及

所述试剂(a)还包含选自颜料和/或直接染料的染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下的颜料:基于层状金属基材薄片的颜料、基于透镜状金属基材薄片的颜料、包含真空金属化颜料(VMP)的基于金属基材薄片的颜料以及它们的混合物,和/或至少一种涂覆有至少一种金属氧化物和/或金属氯氧化物的基于天然或合成云母的颜料。

15. 一种用于使角蛋白材料染色的多组分包装单元(成套部件),其包含彼此分开包装的:

- 具有试剂(a')的第一容器,其中所述试剂(a')含有:
 - (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
- 具有试剂(a'')的第二容器,其中所述试剂(a'')含有:
 - (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
 - (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,
- 具有试剂(b)的第三容器,其中所述试剂(b)含有:
 - (b1)至少一种封闭试剂,

其中所述试剂(a'')和(b)中的至少一者额外含有至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

包括使用有机硅化合物、聚乙二醇、染色化合物和后处理剂使角蛋白材料染色的方法

[0001] 本申请的主题是用于处理角蛋白材料,特别是人类毛发的方法,该方法包括施用两种试剂(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)和两种不同的聚乙二醇(a2)和(a3)。试剂(b)含有至少一种封闭试剂(b1)。此外,试剂(a)或试剂(b)含有至少一种染色化合物,或者试剂(a)和(b)两者均含有至少一种染色化合物,该染色化合物选自颜料和/或直接染料。

[0002] 本申请的另一个主题是用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的多组分包装单元(成套部件),该多组分包装单元包含彼此分开包装的至少三种试剂(a')、(a'')和(b)。上述方法中所用的试剂(a)可由试剂(a')和(a'')制备。

[0003] 本申请的另一个主题是用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的多组分包装单元(成套部件),该多组分包装单元包含彼此分开包装的至少四种试剂(a')、(a'')、(a''')和(b)。上述方法中所用的试剂(a)可由试剂(a')、(a'')和(a''')制备。

[0004] 改变角蛋白纤维,特别是毛发的形状和颜色是现代化妆品的重要领域。为了改变毛发的颜色,根据着色要求本领域技术人员熟悉各种着色体系。氧化染料典型地用于永久性强烈染色,具有良好的牢度性质和良好的白发遮盖。这样的染料典型地含有氧化染料前体,称为显色剂组分,和成色剂组分,它们在氧化剂例如过氧化氢的影响下一起形成实际染料。氧化性染料的特征在于非常持久的颜色效果。

[0005] 当使用直接染料时,已经形成的染料从着色剂扩散到毛发纤维中。与氧化性毛发着色相比,直接染料获得的颜色具有更低的耐久性和更快的洗出。用直接染料着色通常在毛发上保持5至20次毛发洗涤的时间。

[0006] 使用彩色颜料用于毛发和/或皮肤上的短暂颜色变化是已知的。彩色颜料通常被理解为意指不溶性着色物质。它们以小颗粒形式不溶于着色制剂中而存在,并且仅仅从外部沉积到毛发纤维和/或皮肤表面上。因此,通常可以通过用含表面活性剂的清洁剂洗涤数次而将它们再次除去,不留下残留物。该类型的各种产品可在市场上以名称染发膏获得。

[0007] 如果使用者期望特别持久的着色,迄今为止,氧化性着色剂的使用是唯一的选择。然而,尽管进行了许多优化尝试,但仍不能在氧化性毛发染色中完全避免令人不悦的氨气味或胺味。与氧化性着色剂的使用相关联的毛发损伤也对使用者的毛发具有不利影响。

[0008] EP 2168633 B1解决了使用颜料产生持久的毛发染料的任务。该文献教导,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,可以产生对磨损和/或洗发特别耐受的着色。

[0009] 需要提供具有颜料的毛发染料,所述颜料一方面不会不利地影响高度的耐洗牢度和耐摩擦牢度,另一方面不会不利地影响毛发性质,如易处理性和手感。为此,期望通过使颜料良好地涂覆在角蛋白材料上来获得强烈的着色。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供具有颜料的染色体系,其具有与氧化性染色相当的牢度性质。特别地,耐洗牢度性质应当很突出,但是应避免使用通常用于该目的的氧化性染料前体。

[0011] 令人惊奇地,现已发现,当使用其中将至少两种试剂(a)和(b)施用于角蛋白材料(毛发)的方法使角蛋白材料,特别是人类毛发染色时,前述目的可成功地实现。在这种情况下,第一试剂(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和两种不同的聚乙二醇(a2)和(a3)。第二试剂(b)含有至少一种封闭试剂。

[0012] 当在染色方法中使用这两种试剂(a)和(b)时,可以使角蛋白材料以特别高的颜色强度和高牢度染色。

[0013] 已经发现,通过在试剂(a)中使用两种不同的聚乙二醇(a2)和(a3),特别能改善在角蛋白材料上的膜形成。

[0014] 本发明的第一主题是用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:

[0015] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:

[0016] (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,

[0017] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和

[0018] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,

[0019] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:

[0020] (b1)至少一种封闭试剂,

[0021] 其中试剂(a)和(b)中的至少一者额外含有至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

[0022] 在导致本发明的工作中,已发现优选地相继施用试剂(a)和(b)使得可以在角蛋白材料上产生高度稳定且耐洗的着色。不受该理论的束缚,就此而言,认为有机硅化合物(a1)和两种不同的聚乙二醇(a2)和(a3)的联合施用导致在角蛋白材料上形成特别具耐性的膜。在施用第二试剂(b)的情况下,施加到角蛋白材料上的膜被密封,并因此使得对洗涤和/或磨损更加有耐性。通过在试剂(a)和(b)的至少一者中使用至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,可以获得着色膜。

[0023] 以这种方式,染色化合物可以持久地固定至角蛋白材料上,使得可以获得对摩擦和/或洗发良好耐受的极耐洗着色。

[0024] 在两种不同的聚乙二醇(a2)和(a3)的帮助下,能够改善通过将试剂(a)施用至角蛋白材料而引发的成膜,并且因此,能够显著增加所产生的薄膜中染色化合物的粘附性。通过这种方式,可以获得极其耐摩擦和耐洗的染色,并且具有良好的耐磨性和/或耐洗发性。

[0025] 角蛋白材料

[0026] 角蛋白材料应理解为意指毛发、皮肤和指甲(如例如手指甲和/或脚趾甲)。此外,羊毛、毛皮和羽毛也属于角蛋白材料的定义。

[0027] 角蛋白材料优选地理解为人类毛发、人类皮肤和人类指甲,特别是手指甲和脚趾甲。角蛋白材料非常特别优选地理解为意指人类毛发。

[0028] 试剂(a)和(b)

[0029] 在所述方法的上下文中,将试剂(a)和(b)施用于角蛋白材料,特别是人类毛发。两种试剂(a)和(b)彼此不同。

[0030] 换句话说,本发明的第一主题是一种用于处理角蛋白材料,特别是人类毛发的方法,其包括以下步骤:

- [0031] 将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)包含:
- [0032] (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,和
- [0033] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0034] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,
- [0035] 将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)包含:
- [0036] (b1)至少一种封闭试剂,
- [0037] 其中试剂(a)和(b)中的至少一者额外含有至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。
- [0038] 试剂(a)
- [0039] 试剂(a)可为液体、凝胶或霜膏的形式。试剂(a)也可以以糊剂、固体或粉末的形式存在。出于毛发处理,特别是毛发染色的目的,试剂(a)为例如霜膏、乳液、悬浮液、凝胶,或是含表面活性剂的发泡溶液,例如洗发剂、泡沫、气雾剂、泡沫制剂或适于施用于毛发的其它制剂。
- [0040] 试剂(a)可以含有水。在本发明的一个优选实施方案中,试剂(a)含有水并且相对于其重量含有大于2wt%的水。更优选地,该实施方案中的水含量大于10wt%,甚至更优选大于20wt%,并且特别优选大于30wt%。
- [0041] 在本发明的另一个同样优选的实施方案中,试剂(a)具有低水含量或者甚至是无水的。低水试剂(a)含有相对于试剂(a)的总重量计至多2重量%的水。在该实施方案中,优选的是试剂(a)相对于其总重量含有>0至1.5wt%的水,甚至更优选>0至1wt%的水。
- [0042] 除了水之外或作为水的替代,试剂(a)还可以含有醇作为溶剂或化妆品载体。合适的醇包括C1-C4醇,特别是乙醇和/或异丙醇。试剂(a)还可额外含有另外的有机溶剂,例如甲氧基丁醇、苄醇、乙基二乙二醇或1,2-丙二醇。因此,所有水溶性有机溶剂是优选的。
- [0043] 选自硅烷的有机硅化合物(a1)
- [0044] 试剂(a)含有至少一种有机硅化合物作为本发明必需的成分(a1),该有机硅化合物选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷。
- [0045] 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),其中所述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。
- [0046] 试剂(a)中的有机硅化合物(a1)或有机硅烷是反应性化合物。
- [0047] 有机硅化合物是具有直接硅-碳键(Si-C)或者其中碳经由氧、氮或硫原子连接到硅原子的化合物。根据本发明的有机硅化合物是含有一至三个硅原子的化合物。有机硅化合物特别优选地含有一个或两个硅原子。
- [0048] 根据IUPAC规则,命名“硅烷”代表基于硅骨架和氢的化合物的一类物质。在有机硅烷的情况下,氢原子完全或部分地被有机基团如(取代的)烷基和/或烷氧基替代。在有机硅烷中,一些氢原子也可被羟基替代。
- [0049] 在一个特别优选的实施方案中,方法的特征在于将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(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),其中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。
- [0050] 在一个非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(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), 其中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。

[0051] 该碱性基团或碱性化学官能团可为例如氨基、烷基氨基、二烷基氨基或三烷基氨基, 其优选地经由连接基连接到硅原子。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。

[0052] 所述一个或多个可水解基团优选地为 C_1 - C_6 烷氧基, 特别是乙氧基或甲氧基。优选的是存在直接键合到硅原子的可水解基团。例如, 如果可水解基团是乙氧基, 则有机硅化合物优选地含有结构单元 $R'R''R'''Si-O-CH_2-CH_3$ 。 R' 、 R'' 和 R''' 官能团此处表示硅原子的三个剩余自由价。

[0053] 非常特别优选的方法的特征在于试剂(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, 其中有机硅化合物每分子优选地包含一个或多个碱性化学官能团以及一个或多个羟基或可水解基团。

[0054] 当试剂(a)含有至少一种式(I)和/或(II)的有机硅化合物(a1)时, 获得了优异的结果。

[0055] 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, 其中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。

[0056] 在另外非常特别优选的实施方案中, 该方法的特征在于将试剂施用于角蛋白材料(或人类毛发), 其中试剂(a)含有至少一种式(I)和/或(II)的有机硅化合物(a),

[0057] $R_1R_2N-L-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I),

[0058] 其中

[0059] $-R_1$ 和 R_2 彼此独立地表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基,

[0060] $-L$ 表示直链或支链二价 C_1 - C_{20} 亚烷基,

[0061] $-R_3$ 表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基,

[0062] $-R_4$ 表示 C_1 - C_6 烷基,

[0063] $-a$ 表示1至3的整数, 并且

[0064] $-b$ 表示整数 $3-a$,

[0065] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR_8-(A''')]_h-Si(R_6')_d'(OR_5')_c'$ (II),

[0066] 其中

[0067] $-R_5$ 、 R_5' 、 R_5'' 彼此独立地表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基,

[0068] $-R_6$ 、 R_6' 和 R_6'' 彼此独立地表示 C_1 - C_6 烷基,

[0069] $-A$ 、 A' 、 A'' 、 A''' 和 A'''' 彼此独立地表示直链或支链二价 C_1 - C_{20} 亚烷基,

[0070] $-R_7$ 和 R_8 彼此独立地表示氢原子、 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,

[0071] $-(A''')-Si(R_6'')_d''(OR_5'')_c''$ (III),

[0072] $-c$ 表示1至3的整数,

[0073] $-d$ 表示整数 $3-c$,

[0074] $-c'$ 表示1至3的整数,

[0075] $-d'$ 表示整数 $3-c'$,

[0076] $-c''$ 表示1至3的整数,

[0077] -d”表示整数3-c”，

[0078] -e表示0或1，

[0079] -f表示0或1，

[0080] -g表示0或1，

[0081] -h表示0或1，

[0082] -前提条件是e、f、g和h中的至少一者不同于0。

[0083] 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''''在以下通过实例解释：

[0084] C_1 - C_6 烷基的实例为甲基、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官能团。

[0085] C_2 - C_6 烯基的实例为乙烯基、烯丙基、丁-2-烯基、丁-3-烯基和异丁烯基，优选的 C_2 - C_6 烯基为乙烯基和烯丙基。羟基- C_1 - C_6 烷基的优选实例为羟甲基、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；2-羟乙基是特别优选的。氨基- C_1 - C_6 烷基的实例为氨基甲基、2-氨基乙基和3-氨基丙基。2-氨基乙基是特别优选的。直链二价 C_1 - C_{20} 亚烷基的实例为例如亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-CH₂-CH₂-)、亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)和亚丁基(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-)。亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)是特别优选的。从3个C原子的链长开始，二价亚烷基也可作为支链的。支链二价 C_3 - C_{20} 亚烷基的实例为(-CH₂-CH(CH₃)-)和(-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-)。

[0086] 在式(I)的有机硅化合物中，基团 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基。非常特别优选地，基团 R_1 和 R_2 均表示氢原子。

[0087] $R_1R_2N-L-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I)

[0088] 代表直链或支链二价 C_1 - C_{20} 亚烷基的结构单元或连接基-L-位于有机硅化合物的中间部分。

[0089] 二价 C_1 - C_{20} 亚烷基也可替代地称为二价或双键合 C_1 - C_{20} 亚烷基，这意味着每个基团L都可参与两个键。一个键来自氨基 R_1R_2N 与连接基L，第二键位于连接基L与硅原子之间。

[0090] 优选地，-L-表示直链二价 C_1 - C_{20} 亚烷基。另外优选地，-L-表示直链二价 C_1 - C_6 亚烷基。特别优选地，-L-表示亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-CH₂-CH₂-)、亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)或亚丁基(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-)。非常特别优选地，L表示亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)。

[0091] 直链亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)也可替代地称为丙烷-1,3-二基。

[0092] 式(I)的有机硅化合物，每者在一端带有含硅基团-Si(OR₃)_a(R₄)_b。

[0093] $R_1R_2N-L-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I)

[0094] 在末端结构单元-Si(OR₃)_a(R₄)_b中，官能团 R_3 表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基，并且官能团 R_4 表示 C_1 - C_6 烷基。特别优选地， R_3 和 R_4 彼此独立地表示甲基或乙基。

[0095] 在这种情况下，a表示1至3的整数，并且b表示整数3-a。如果a表示数字3，则b等于0。如果a表示数字2，则b等于1。如果a表示数字1，则b等于2。

[0096] 当试剂(a)含有至少一种式(I)的有机硅化合物(a1)，其中官能团 R_3 和 R_4 彼此独立地表示甲基或乙基，则获得了特别具耐性的膜。

[0097] 当使用用于使角蛋白材料染色的方法时，当试剂(a)含有至少一种式(I)的有机硅化合物，其中官能团 R_3 和 R_4 彼此独立地表示甲基或乙基时，因此可以类似地获得具有最佳耐洗牢度的着色。

[0098] 此外,当试剂(a)含有至少一种式(I)的有机硅化合物,其中官能团a表示数字3时,可以获得具有最佳耐洗牢度的着色。在这种情况下,b表示数字0。

[0099] 在另一个优选的实施方案中,该方法中所用的试剂(a)的特征在于其含有至少一种式(I)的有机硅化合物(a1),其中

[0100] $-R_3, R_4$ 彼此独立地表示甲基或乙基,并且

[0101] $-a$ 表示数字3,并且

[0102] $-b$ 表示数字0。

[0103] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有至少一种式(I)的有机硅化合物(a1),

[0104] $R_1R_2N-L-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I),

[0105] 其中

[0106] $-R_1, R_2$ 均表示氢原子,并且

[0107] $-L$ 表示直链二价 C_1-C_6 亚烷基,优选亚丙基($-CH_2-CH_2-CH_2-$)或亚乙基($-CH_2-CH_2-$),

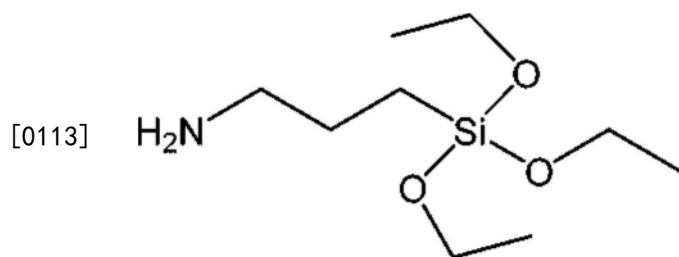
[0108] $-R_3$ 表示氢原子、乙基或甲基,

[0109] $-R_4$ 表示甲基或乙基,

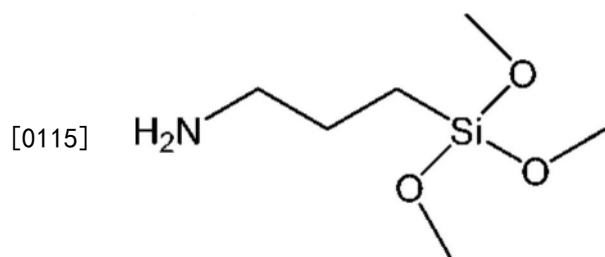
[0110] $-a$ 表示数字3,并且

[0111] $-b$ 表示数字0。

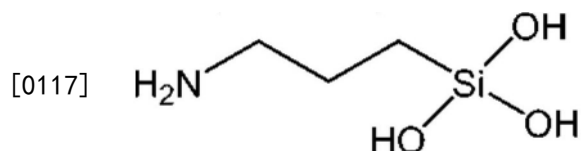
[0112] 为了实现根据本发明的目的,特别适合的式(I)的有机硅化合物为:(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷,



[0114] -(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷,

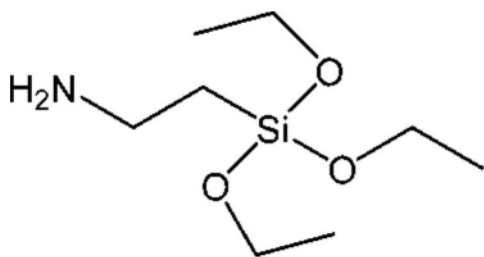


[0116] -1-(3-氨基丙基)硅烷三醇



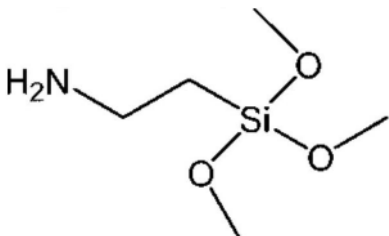
[0118] -(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷,

[0119]



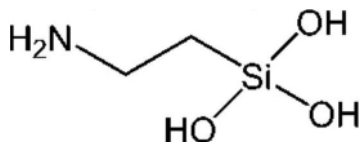
[0120] - (2-氨基乙基)三甲氧基硅烷,

[0121]



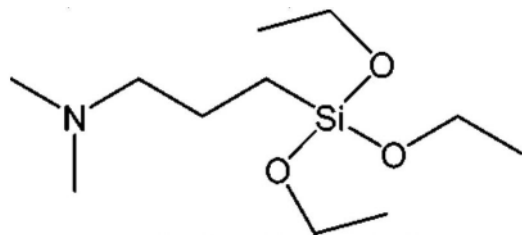
[0122] - 1 - (2-氨基乙基)硅烷三醇,

[0123]



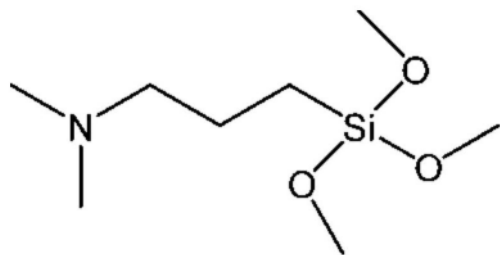
[0124] - (3-二甲氨基丙基)三乙氧基硅烷,

[0125]



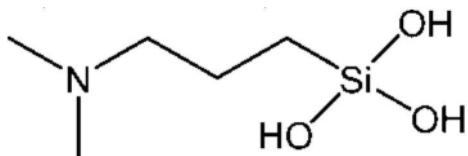
[0126] - (3-二甲氨基丙基)三甲氧基硅烷,

[0127]



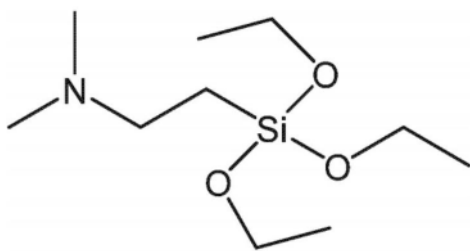
[0128] 1 - (3-二甲氨基乙基)硅烷三醇,

[0129]



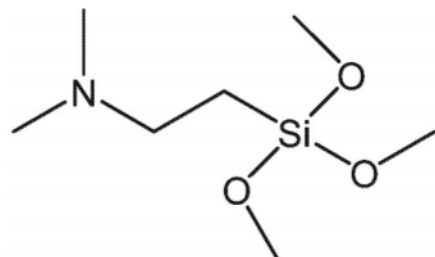
[0130] - (2-二甲氨基乙基)三乙氧基硅烷,

[0131]



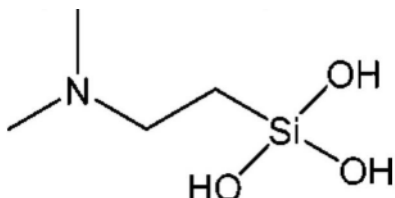
[0132] - (2-二甲氨基乙基)三甲氧基硅烷,以及

[0133]



[0134] 1-(2-二甲氨基乙基)硅烷三醇

[0135]



[0136] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有至少一种选自以下的有机硅化合物(a1):

[0137] - (3-氨基丙基)三乙氧基硅烷,

[0138] - (3-氨基丙基)三甲氧基硅烷,

[0139] - 1-(3-氨基丙基)硅烷三醇

[0140] - (2-氨基乙基)三乙氧基硅烷,

[0141] - (2-氨基乙基)三甲氧基硅烷,

[0142] - 1-(2-氨基乙基)硅烷三醇,

[0143] - (3-二甲氨基丙基)三乙氧基硅烷,

[0144] - (3-二甲氨基丙基)三甲氧基硅烷,

[0145] - 1-(3-二甲氨基乙基)硅烷三醇,

[0146] - (2-二甲氨基乙基)三乙氧基硅烷,

[0147] - (2-二甲氨基乙基)三甲氧基硅烷,和/或

[0148] - 1-(2-二甲氨基乙基)硅烷三醇。

[0149] 前述式(I)的有机硅化合物可商购获得。例如,(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷可购自Sigma-Aldrich。(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷也可从Sigma-Aldrich商购获得。

[0150] 在另一个实施方案中,该试剂含有至少一种式(II)的有机硅化合物(a1):

[0151] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR_8-(A''')]_h-Si(R_6')_d(OR_5')_c$, (II)。

[0152] 式(II)的有机硅化合物各自在其两端带有含硅基团 $(R_5O)_c(R_6)_dSi-$ 和 $-Si(R_6')_d(OR_5')_c$ 。

[0153] 基团 $-(A)_e-$ 和 $-[NR_7-(A')]_f-$ 和 $-[O-(A'')]_g-$ 和 $-[NR_8-(A''')]_h-$ 位于式(II)的分子

的中间部分。在这种情况下,官能团e、f、g和h各自可彼此独立地表示数字0或1,条件是e、f、g和h中的至少一者不同于0。换言之,式(II)的有机硅化合物含有至少一个选自-(A)-和-[NR₇-(A')]-和-[O-(A'')]-以及-[NR₈-(A''')]-的基团。

[0154] 在两个末端结构单元(R₅O)_c(R₆)_dSi-(A)_e-[NR₇-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR₈-(A''')]_h-Si(R₆')_{d'}(OR₅')_{c'}中,官能团R₅、R₅'和R₅''彼此独立地表示氢原子或C₁-C₆烷基。官能团R₆、R₆'和R₆''彼此独立地表示C₁-C₆烷基。

[0155] 在这种情况下,c表示1至3的整数,并且d表示整数3-c。如果c表示数字3,则d等于0。如果c表示数字2,则d等于1。如果c表示数字1,则d等于2。

[0156] 类似地,c'表示1至3的整数,并且d'表示整数3-c'。如果c'表示数字3,则d'等于0。如果c'表示数字2,则d'等于1。如果c'表示数字1,则d'等于2。

[0157] 当官能团c和c'均表示数字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着色。在这种情况下,d和d'均表示数字0。

[0158] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有至少一种式(II)的有机硅化合物(a1),

[0159] (R₅O)_c(R₆)_dSi-(A)_e-[NR₇-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR₈-(A''')]_h-Si(R₆')_{d'}(OR₅')_{c'} (II),

[0160] 其中

[0161] -R₅和R₅'彼此独立地表示甲基或乙基,

[0162] -c和c'均表示数字3,并且

[0163] -d和d'均表示数字0。

[0164] 如果c和c'均表示数字3并且d和d'均表示数字0,则式(IIa)的本发明有机硅化合物对应于:

[0165] (R₅O)₃Si-(A)_e-[NR₇-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR₈-(A''')]_h-Si(OR₅')₃ (IIa)。

[0166] e、f、g和h可彼此独立地表示数字0或1,其中e、f、g和h中的至少一者不同于零。因此,缩写e、f、g和h定义了基团-(A)_e-、-[NR₇-(A')]_f-、-[O-(A'')]_g-和-[NR₈-(A''')]_h-中的哪一个位于式(II)的有机硅化合物的中间部分。

[0167] 在该上下文中,特定基团的存在已证明在增加耐洗牢度方面是特别有利的。如果e、f、g和h中的至少两者表示数字1,则可获得特别良好的结果。非常特别优选地,e和f均表示数字1。此外,g和h非常特别优选地表示数字0。

[0168] 如果e和f均表示数字1并且g和h均表示数字0,则根据本发明的有机硅化合物对应于式(IIb):

[0169] (R₅O)_c(R₆)_dSi-(A)-[NR₇-(A')]-Si(R₆')_{d'}(OR₅')_{c'} (IIb)。

[0170] 官能团A、A'、A''、A'''和A''''彼此独立地表示直链或支链二价C₁-C₂₀亚烷基。官能团A、A'、A''、A'''和A''''优选地彼此独立地表示直链二价C₁-C₂₀亚烷基。更优选地,官能团A、A'、A''、A'''和A''''彼此独立地表示直链二价C₁-C₆亚烷基。特别优选地,官能团A、A'、A''、A'''和A''''彼此独立地表示亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-CH₂-CH₂-)、亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)或亚丁基(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-)。非常特别优选地,官能团A、A'、A''、A'''和A''''表示亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)。

[0171] 二价C₁-C₂₀亚烷基也可替代地命名为二价C₁-C₂₀亚烷基,这意味着每个基团A、A'、A''、A'''和A''''可参与两个键。

[0172] 直链亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)也可替代地称为丙烷-1,3-二基。

[0173] 如果官能团f表示数字1,则式(II)的有机硅化合物含有结构基团 $-\text{[NR}_7\text{-(A')]}-$ 。

[0174] 如果官能团h表示数字1,则式(II)的有机硅化合物含有结构基团 $-\text{[NR}_8\text{-(A'')]}-$ 。

[0175] 在该上下文中,官能团 R_7 和 R_8 彼此独立地表示氢原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、羟基 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烯基、氨基 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或式(III)的基团,

[0176] $-(\text{A}''')-\text{Si}(\text{R}_6'')_{\text{d}}(\text{OR}_5'')_{\text{c}}$ (III)。

[0177] 最优选地,官能团 R_7 和 R_8 彼此独立地表示氢原子、甲基、2-羟乙基、2-烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

[0178] 如果f表示数字1并且h表示数字0,则有机硅化合物含有基团 $[\text{NR}_7\text{-(A')}]$,但不含基团 $-\text{[NR}_8\text{-(A'')}]$ 。如果官能团 R_7 表示式(III)的基团,则试剂(a)含有具有三个反应性硅烷基团的有机硅化合物。

[0179] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有至少一种式(II)的有机硅化合物(a1),

[0180] $(\text{R}_5\text{O})_{\text{c}}(\text{R}_6')_{\text{d}}\text{Si}-(\text{A})_{\text{e}}-\text{[NR}_7\text{-(A')}]_{\text{f}}-\text{[O-(A'')]}_{\text{g}}-\text{[NR}_8\text{-(A'')}]_{\text{h}}-\text{Si}(\text{R}_6')_{\text{d}}(\text{OR}_5')_{\text{c}}$ (II),

[0181] 其中

[0182] -e和f均表示数字1,

[0183] -g和h均表示数字0,

[0184] -A和A'彼此独立地表示直链二价 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 亚烷基,并且

[0185] - R_7 表示氢原子、甲基、2-羟乙基、2-烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

[0186] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有至少一种式(II)的有机硅化合物,其中

[0187] -e和f均表示数字1,

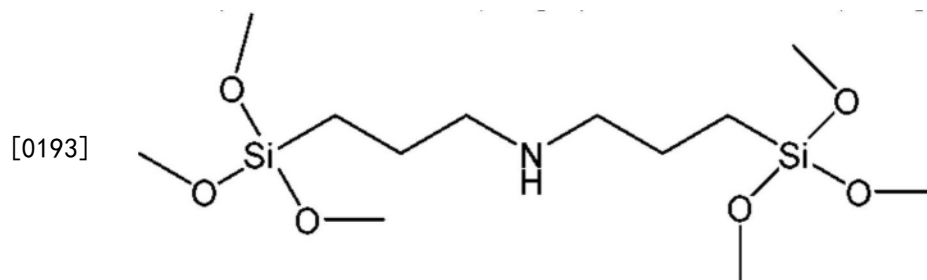
[0188] -g和h均表示数字0,

[0189] -A和A'彼此独立地表示亚甲基 $(-\text{CH}_2-)$ 、亚乙基 $(-\text{CH}_2\text{-CH}_2-)$ 或亚丙基 $(-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-)$,并且

[0190] - R_7 表示氢原子、甲基、2-羟乙基、2-烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

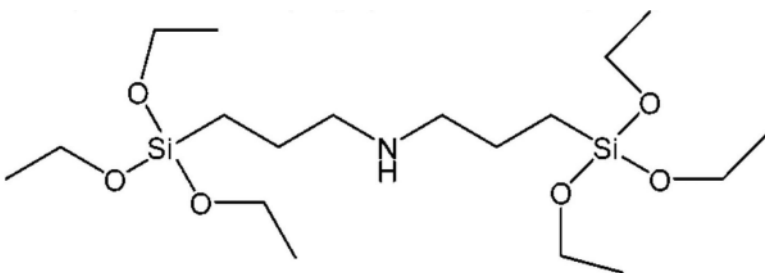
[0191] 为了实现根据本发明的目的,适合的式(II)的有机硅化合物为:

[0192] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺,



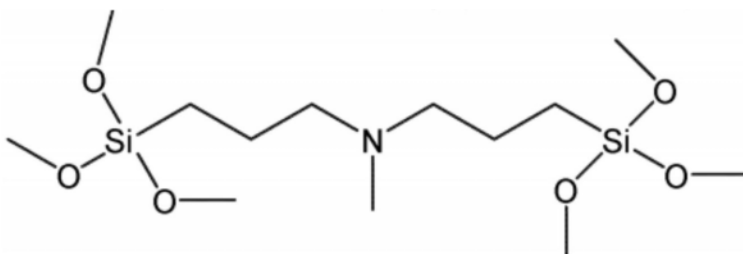
[0194] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺,

[0195]



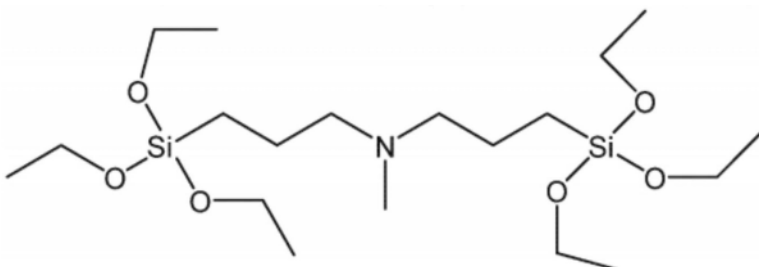
[0196] -N-甲基-3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺,

[0197]



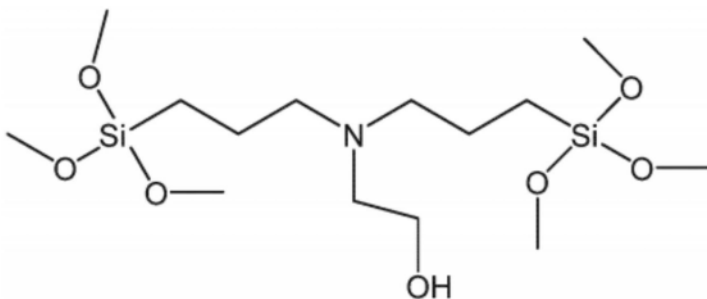
[0198] -N-甲基-3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺,

[0199]



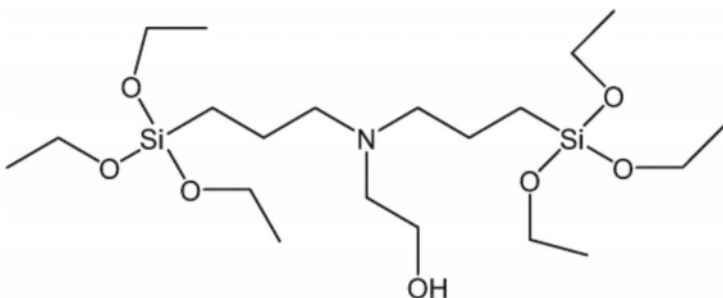
[0200] -2-[双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇,

[0201]



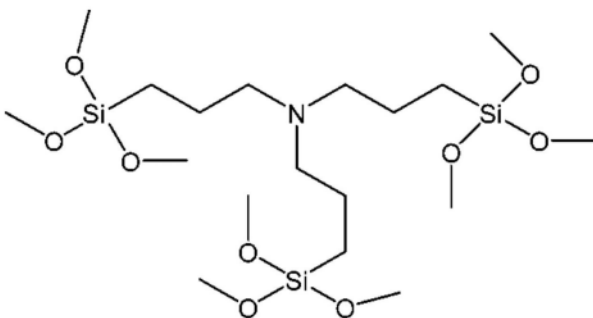
[0202] -2-[双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇,

[0203]



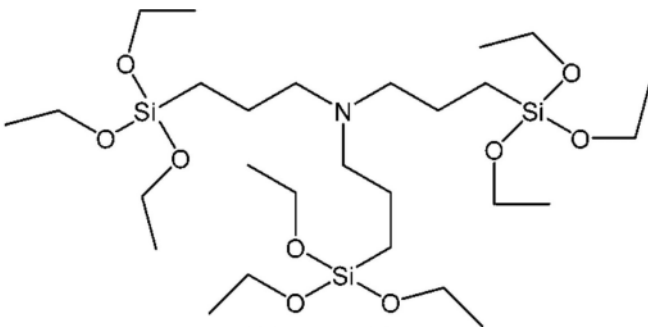
[0204] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺,

[0205]



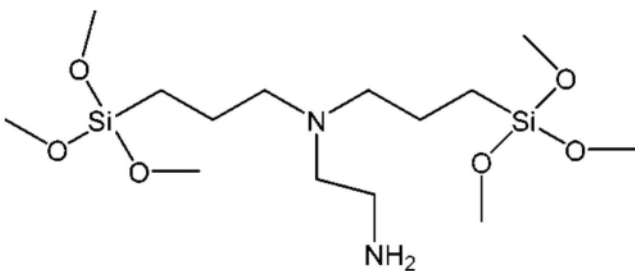
[0206] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺,

[0207]



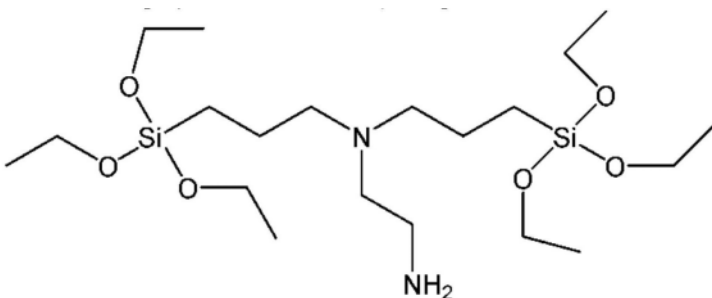
[0208] -N1,N1-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺,

[0209]



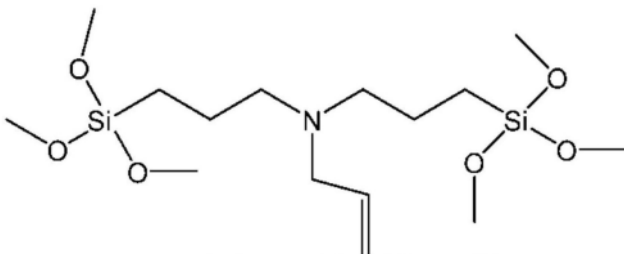
[0210] -N1,N1-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺,

[0211]



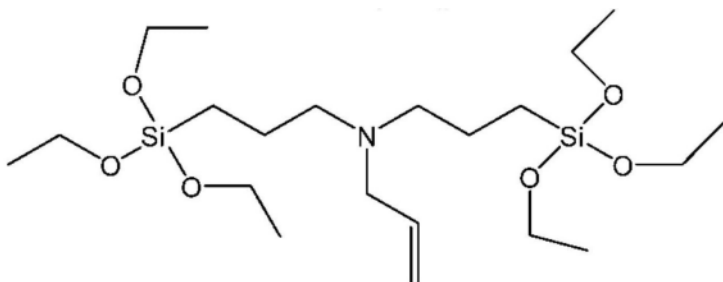
[0212] -N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺,

[0213]



[0214] -N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺

[0215]



[0216] 前述式(II)的有机硅化合物可商购获得。具有CAS号82985-35-1的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺可例如购自Sigma-Aldrich。

[0217] 具有CAS号13497-18-2的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺可例如购自Sigma-Aldrich。

[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-丙胺也替代地称为双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲胺,并且可商购自Sigma-Aldrich或Fluorochem。

[0219] 具有CAS号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-丙胺可例如购自Fluorochem或Sigma-Aldrich。

[0220] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有至少一种选自以下的有机硅化合物(a1):

[0221] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺,

[0222] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺,

[0223] -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,

[0224] -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,

[0225] -2-[双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇,

[0226] -2-[双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基]乙醇,

[0227] -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,

[0228] -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,

[0229] -N1,N1-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺,

[0230] -N1,N1-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺,

[0231] -N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺,和/或

[0232] -N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺。

[0233] 在另外的实验,特别是染色实验中,还发现非常特别有利的是该方法中施用于角蛋白材料的试剂(a)含有至少一种式(IV)的有机硅化合物,

[0234] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)。

[0235] 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,其中所述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。

[0236] 一种或多种式(IV)的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,

[0237] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0238] 其中

[0239] $-R_9$ 表示 C_1-C_{18} 烷基,

[0240] $-R_{10}$ 表示氢原子或 C_1-C_6 烷基,

[0241] $-R_{11}$ 表示 C_1-C_6 烷基,

[0242] $-k$ 表示1至3的整数,并且

[0243] $-m$ 表示整数 $3-k$ 。

[0244] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于试剂(a)含有至少一种式(IV)的有机硅化合物(a1),

[0245] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0246] 其中

[0247] $-R_9$ 表示 C_1-C_{18} 烷基,

[0248] $-R_{10}$ 表示氢原子或 C_1-C_6 烷基,

[0249] $-R_{11}$ 表示 C_1-C_6 烷基,

[0250] $-k$ 表示1至3的整数,并且

[0251] $-m$ 表示整数 $3-k$ 。

[0252] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于除了一种或多种式(I)的有机硅化合物之外,试剂(a)还含有至少一种另外的式(IV)的有机硅化合物,

[0253] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0254] 其中

[0255] $-R_9$ 表示 C_1-C_{18} 烷基,

[0256] $-R_{10}$ 表示氢原子或 C_1-C_6 烷基,

[0257] $-R_{11}$ 表示 C_1-C_6 烷基,

[0258] $-k$ 表示1至3的整数,并且

[0259] $-m$ 表示整数 $3-k$ 。

[0260] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于除了一种或多种式(II)的有机硅化合物之外,试剂(a)还含有至少一种另外的式(IV)的有机硅化合物,

[0261] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0262] 其中

[0263] $-R_9$ 表示 C_1-C_{18} 烷基,

[0264] $-R_{10}$ 表示氢原子或 C_1-C_6 烷基,

[0265] $-R_{11}$ 表示 C_1-C_6 烷基,

[0266] $-k$ 表示1至3的整数,并且

[0267] $-m$ 表示整数 $3-k$ 。

[0268] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于除了一种或多种式(I)和/或(II)的有机硅化合物之外,试剂(a)还含有至少一种另外的式(IV)的有机硅化合物,

[0269] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0270] 其中

[0271] $-R_9$ 表示 C_1-C_{18} 烷基,

[0272] $-R_{10}$ 表示氢原子或 C_1-C_6 烷基,

[0273] $-R_{11}$ 表示 C_1-C_6 烷基,

[0274] $-k$ 表示1至3的整数,并且

[0275] -m表示整数3-k。

[0276] 在式(IV)的有机硅化合物中,官能团 R_9 表示 C_1-C_{18} 烷基。该 C_1-C_{18} 烷基是饱和的,并且可以是直链或支链的。 R_9 优选地表示直链 C_1-C_{18} 烷基。优选地, R_9 表示甲基、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 表示甲基、乙基、正己基或正辛基。

[0277] 在式(IV)的有机硅化合物中,官能团 R_{10} 表示氢原子或 C_1-C_6 烷基。特别优选地, R_{10} 表示甲基或乙基。

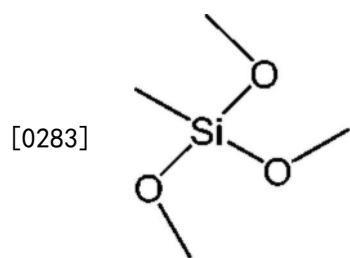
[0278] 在式(IV)的有机硅化合物中,官能团 R_{11} 表示 C_1-C_6 烷基。特别优选地, R_{11} 表示甲基或乙基。

[0279] 此外,k表示1至3的整数,并且m表示整数3-k。如果k表示数字3,则m等于0。如果k表示数字2,则m等于1。如果k表示数字1,则m等于2。

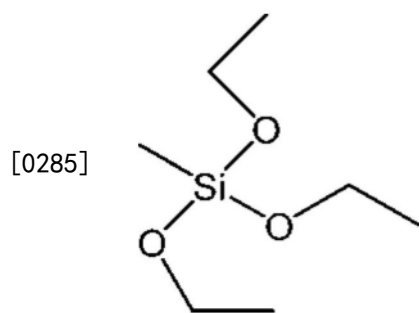
[0280] 当在方法中使用含有至少一种式(IV)的有机硅化合物(a1),其中官能团k表示数字3的试剂(a)时,可以获得特别稳定的膜,即,具有特别良好的耐洗牢度的着色。在这种情况下,m表示数字0。

[0281] 为了实现根据本发明的目的,特别适合的式(IV)的有机硅化合物为:

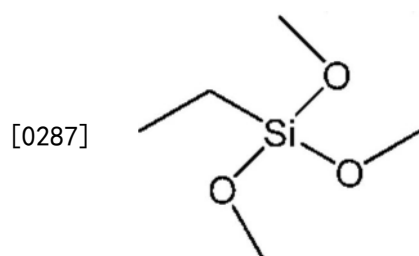
[0282] -甲基三甲氧基硅烷,



[0284] -甲基三乙氧基硅烷,

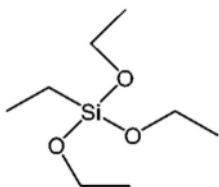


[0286] -乙基三甲氧基硅烷,



[0288] -乙基三乙氧基硅烷,

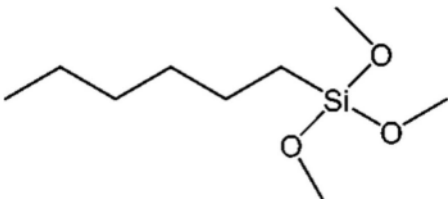
[0289]



[0290]

-正己基三甲氧基硅烷,

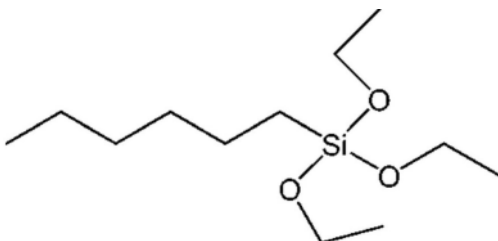
[0291]



[0292]

-正己基三乙氧基硅烷,

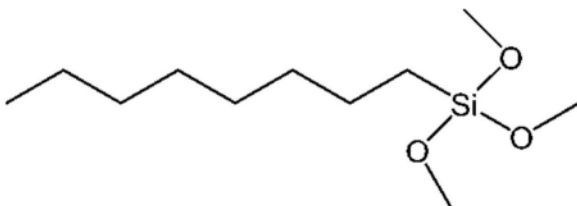
[0293]



[0294]

-正辛基三甲氧基硅烷,

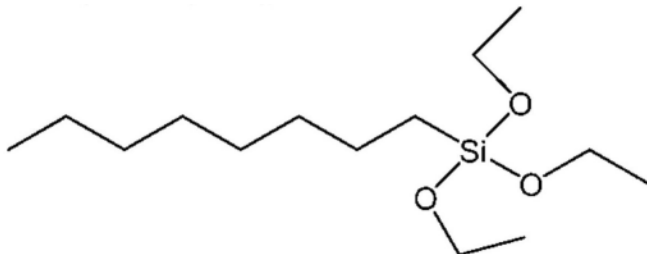
[0295]



[0296]

-正辛基三乙氧基硅烷,

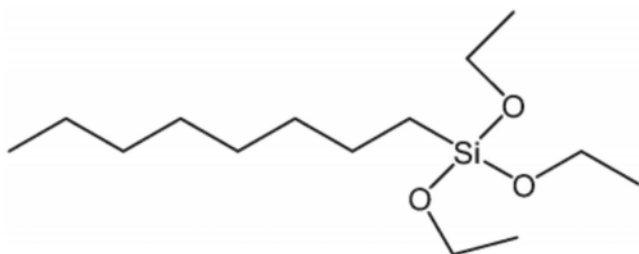
[0297]



[0298]

-正十二烷基三甲氧基硅烷,

[0299]



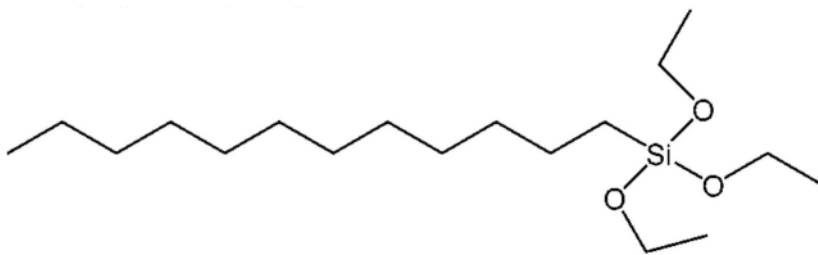
[0300]

和/或

[0301]

-正十二烷基三乙氧基硅烷,

[0302]



[0303] 正十八烷基三甲氧基硅烷,和/或正十八烷基三乙氧基硅烷。

[0304] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有至少一种选自以下的式(IV)的有机硅化合物(a1):

[0305] -甲基三甲氧基硅烷,

[0306] -甲基三乙氧基硅烷,

[0307] -乙基三甲氧基硅烷,

[0308] -乙基三乙氧基硅烷,

[0309] -丙基三甲氧基硅烷,

[0310] -丙基三乙氧基硅烷,

[0311] -己基三甲氧基硅烷,

[0312] -己基三乙氧基硅烷,

[0313] -辛基三甲氧基硅烷,

[0314] -辛基三乙氧基硅烷,

[0315] -十二烷基三甲氧基硅烷,

[0316] -十二烷基三乙氧基硅烷,

[0317] -十八烷基三甲氧基硅烷和/或

[0318] -十八烷基三乙氧基硅烷。

[0319] 上述有机硅化合物是反应性化合物。在该上下文中,已发现优选的是试剂(a)含有相对于试剂(a)的总重量计0.1至20重量%,优选地1至15重量%,并且特别优选地2至8重量%的总量的一种或多种有机硅化合物(a1)。

[0320] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有相对于试剂(a)的总重量计0.1至20重量%,优选地1至15重量%,并且特别优选地2至8重量%的总量的一种或多种有机硅化合物(a1)。

[0321] 为了实现特别好的染色结果,特别有利的是,在试剂(a)中使用特定范围的量的式(I)和/或(II)的有机硅化合物。特别优选地,试剂(a)含有相对于试剂(a)的总重量计0.1至10重量%,优选地0.5至5重量%,并且特别优选地0.5至3重量%的总量的一种或多种式(I)和/或(II)的有机硅化合物。

[0322] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有相对于试剂(a)的总重量计0.1至10重量%,优选地0.5至5重量%,并且特别优选地0.5至3重量%的总量的一种或多种式(I)和/或(II)的有机硅化合物。

[0323] 此外,已发现非常特别优选的是一种或多种式(IV)的有机硅化合物也以特定量范围存在于试剂(a)中。特别优选地,试剂(a)含有相对于试剂(a)的总重量计0.1至20重量%,优选地2至15重量%,并且特别优选地4至9重量%的总量的一种或多种式(IV)的有机硅化

合物。

[0324] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有相对于试剂(a)的总重量计0.1至20重量%,优选地2至15重量%,并且特别优选地3.2至10重量%的总量的一种或多种式(IV)的有机硅化合物。

[0325] 在导致本发明的工作过程中,已发现如果试剂(a)含有结构上彼此不同的两种有机硅化合物,则也可在角蛋白材料上获得特别稳定且均匀的膜。

[0326] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有结构上彼此不同的至少两种有机硅化合物。

[0327] 在一个优选的实施方案中,方法的特征在于将含有至少一种式(I)的有机硅化合物以及至少一种式(IV)的有机硅化合物的试剂(a)施用于角蛋白材料。

[0328] 在明确地非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于将试剂(a)施用于角蛋白材料,该试剂(a)含有至少一种选自(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷和(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷的式(I)的有机硅化合物,并且额外含有至少一种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、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的式(IV)的有机硅化合物。

[0329] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有相对于试剂(a)的总重量计:

[0330] -0至5重量%的至少一种第一有机硅化合物(a1),该第一有机硅化合物(a1)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、(3-二甲氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-二甲氨基丙基)三乙氧基硅烷、(2-二甲氨基乙基)三甲氧基硅烷和(2-二甲氨基乙基)三乙氧基硅烷,以及

[0331] -3.2至10重量%的至少一种第二有机硅化合物(a1),该第二有机硅化合物(a1)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、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。

[0332] 在该实施方案中,试剂(a)含有0.5至3重量%的总量的一种或多种第一有机硅化合物。该第一有机硅化合物选自(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、(3-二甲氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-二甲氨基丙基)三乙氧基硅烷、(2-二甲氨基乙基)三甲氧基硅烷和/或(2-二甲氨基乙基)三乙氧基硅烷。

[0333] 在该实施方案中,试剂(a)含有3.2至10重量%的总量的一种或多种第二有机硅化合物。该第二有机硅化合物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、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。

[0334] 在具有至少一个可水解基团的有机硅化合物的情况下,即使添加小量的水也导致水解。水解产物和/或具有至少一个羟基的有机硅化合物可在缩合反应中彼此反应。为此,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试剂(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及其缩合产物均可存在于试剂(a)中。

[0335] 缩合产物应理解为意指通过至少两种每分子具有至少一个羟基或可水解基团的有机硅化合物反应消除水和/或消除烷醇而导致的产物。缩合产物可为例如二聚体,也可可为三聚体或低聚物,缩合产物与单体处于平衡。根据水解中使用或消耗的水量,平衡从单体有机硅化合物向缩合产物移动。

[0336] 当在方法中使用式(I)和/或(II)的有机硅化合物时,能够获得非常特别良好的结果。由于如上已经描述,水解/缩合在痕量水分的情况下就已经发生,有机硅化合物(I)和/或(II)的水解/缩合产物也由该实施方案涵盖。

[0337] 聚乙二醇(a2)和(a3)

[0338] 当在角蛋白材料上使用试剂(a)时,优选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并在那里形成膜。如果试剂(a)还含有至少一种染色化合物,则在角蛋白材料上形成的膜是着色膜。在施用试剂(a)之后,现在施用试剂(b),其中包含在该试剂(b)中的密封试剂(b1)密封任选着色的膜。如果试剂(b)还含有至少一种染色化合物,则根据所用密封试剂的类型,要么将第一步中产生的未着色膜密封并着色,要么根据所使用的染色化合物增强或改变第一步中产生的着色膜的颜色印象,或者通过在第一着色膜上形成第二着色膜来增强或改变第一膜的颜色印象。如果试剂(b)不含染色化合物,则将第一步中产生的着色膜密封。试剂(a)和(b)的连续施用导致染色对外部影响特别有抗性。

[0339] 作为本发明必需的组分(a2)和(a3),用于染色方法的试剂(a)含有至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇和至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇。

[0340] 已经发现,试剂(a)中存在两种不同的聚乙二醇(a2)和(a3)改善了试剂(a)在角蛋白纤维上的分布性,从而产生特别均匀且稳定的膜,这进而导致特别稳定且强烈的着色。

[0341] 根据链长,聚乙二醇(PEG)是液体、糊状或固体聚合物,具有分子通式 $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ 。

[0342] 平均分子量为200至400g/mol的聚乙二醇为液体,平均分子量为>400至600g/mol的聚乙二醇为糊剂,而平均分子量 $\geq 1,000$ g/mol的聚乙二醇为固体。

[0343] 对于本发明来说必要的是,在方法中使用的试剂(a)含有至少一种液体或糊状聚乙二醇以及至少一种固体聚乙二醇。

[0344] 在一个非常特别优选的实施方案中,方法中使用的试剂(a)含有平均分子量为400g/mol的聚乙二醇作为平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇(a2)。

[0345] 在另一个非常特别优选的实施方案中,方法中使用的试剂(a)含有平均分子量为6,000g/mol的聚乙二醇作为平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇(a3)。

[0346] 在一个特别优选的实施方案中,试剂(a)中第一聚乙二醇(a2)的比例高于第二聚乙二醇(a3)的比例。

[0347] 在一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)含有重量比为15:1至1:1,优选12:1至2:1,特别是10:1至5:1的平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇和平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇。在一个非常优选的实施方案中,方法的特征

在于,试剂(a)中第一聚乙二醇(a2)和第二聚乙二醇的重量比为8:1。

[0348] 当试剂(a)含有相对于试剂(a)的总重量计总量为30至75wt%,优选50至75wt%,非常特别优选60至75wt%的平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇(a2)和平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇(a3)时,获得特别好的结果。

[0349] 当试剂(a)含有相对于试剂(a)的总重量计总量为30至75重量%,优选50至75重量%,非常特别优选60至75重量%的平均分子量为400g/mol的第一聚乙二醇(a2)和平均分子量为6,000g/mol的第二聚乙二醇(a3)时,获得特别好的结果。

[0350] 试剂(b)

[0351] 除施用试剂(a)之外,用于处理角蛋白材料的方法还包括施用试剂(b)。方法中使用的试剂(b)的特征在于其含有至少一种封闭试剂(b1)。

[0352] 试剂(b)是后处理剂,向经试剂(a)处理的角蛋白材料施用试剂(b)导致该方法中获得的着色变得更耐久。特别地,通过施用试剂(b),可以改善该方法中获得的着色的耐洗牢度和耐摩擦性。

[0353] 优选的是所述封闭试剂包括选自成膜聚合物、碱化剂、酸化剂以及它们的混合物的化合物。

[0354] 可优选的是封闭试剂(b1)包括成膜聚合物。

[0355] 聚合物应理解为具有至少1,000g/mol,优选地至少2,500g/mol,特别优选地至少5,000g/mol的分子量的大分子,其由重复有机单元组成。本发明的聚合物可为合成制备的聚合物,该聚合物通过一种类型的单体的聚合或者通过各种结构上不同类型的单体的聚合来制备。如果聚合物通过聚合一种类型的单体而制备,则其是均聚物。如果在聚合中使用结构上不同的单体类型,则所得的聚合物称为共聚物。

[0356] 聚合物的最大分子量取决于聚合度(聚合单体的数量)和批次大小,并且也由聚合方法决定。在本发明的上下文中,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 10^7 g/mol,优选地不超过 10^6 g/mol,并且特别优选地不超过 10^5 g/mol。

[0357] 在本发明中,成膜聚合物意指能够在基材上,例如在角蛋白材料、角蛋白纤维或涂覆的角蛋白纤维上形成膜的聚合物。膜的形成可例如通过在显微镜下观察经聚合物处理的角蛋白材料来检测。

[0358] 试剂(b)中的成膜聚合物可为亲水性或疏水性。

[0359] 在第一实施方案中,可优选的是在试剂(b)中使用至少一种疏水性成膜聚合物作为封闭试剂(b1)。

[0360] 疏水性聚合物应理解为意指在25℃(760mmHg)下水溶解度小于1重量%的聚合物。

[0361] 成膜疏水性聚合物的水溶解度可例如按以下方式测定。将1g聚合物添加到烧杯中。用水补足至100g。加入搅拌棒,并将该混合物在磁力搅拌器上搅拌的同时加热至25℃。将混合物搅拌60分钟。然后,视觉评估水性混合物。如果由于混合物的高浊度而不能视觉评估聚合物-水混合物,则过滤该混合物。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%。

[0362] 此处可特别提及丙烯酸型聚合物、聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、纤维素聚合物、硝化纤维素聚合物、硅酮聚合物、丙烯酰胺型聚合物和聚异戊二烯。

[0363] 特别适合的成膜疏水性聚合物为例如来自以下组的聚合物: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。

[0364] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有至少一种选自以下组的成膜疏水性聚合物作为封闭试剂(b1):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。

[0365] 特别地,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合实现根据本发明的目的。

[0366] 另外特别适合的成膜疏水性聚合物可选自以下物质的均聚物或共聚物: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。

[0367] 另外的成膜疏水性聚合物可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/或它们的混合物。

[0368] 另外的成膜疏水性聚合物可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 C_2-C_{18} 烷基的那些,例如N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-二(C_1-C_4)烷基(甲基)丙烯酰胺。

[0369] 另外优选的阴离子共聚物例如丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的 C_1-C_6 烷基酯的共聚物,如以INCI声明的丙烯酸酯共聚物销售的那些。合适的商业产品例如Rohm&Haas公司的Aculyn®33。然而,丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的 C_1-C_6 烷基酯的共聚物以及烯键式不饱和酸与烷氧基化脂肪醇的酯的共聚物是进一步优选的。合适的烯键式不饱和酸特别为丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸,并且合适的烷氧基化脂肪醇特别为硬脂醇聚醚-20或鲸蜡醇聚醚-20。

[0370] 最特别优选的市售聚合物例如Aculyn®22(丙烯酸酯/硬脂醇聚醚-20甲基丙烯酸酯共聚物)、Aculyn®28(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯共聚物)、Structure 2001®(丙烯酸酯/硬脂醇聚醚-20衣康酸酯共聚物)、Structure 3001®(丙烯酸酯/鲸蜡醇聚醚-20衣康酸酯共聚物)、Structure Plus®(丙烯酸酯/氨基丙烯酸酯 C_{10-30} 烷基PEG-20衣康酸酯共聚物)、Carbopol®1342、1382、Ultrez 20、Ultrez 21(丙烯酸酯/丙烯酸 C_{10-30} 烷基酯交联聚合物)、Synthalen W2000®(丙烯酸酯/棕榈油醇聚醚-25丙烯酸酯共聚物)或由Rohm和Haas销售的Soltex OPT(丙烯酸酯/甲基丙烯酸 C_{12-22} 烷基酯共聚物)。

[0371] 合适的基于乙烯基单体的聚合物的实例可提及N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺、乙烯基-(C_1-C_6)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的均聚

物和共聚物。

[0372] 此外,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,如例如由NATIONAL STARCH以商品名 AMPHOMER®或 LOVOCRYL® 47商购获得的,或从NATIONAL STARCH以商品名DERMACRYL®LT和DERMACRYL® 79商购获得的丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺的共聚物,是非常特别适合的。

[0373] 合适的基于烯烃的聚合物的实例为乙烯、丙烯、丁烯、异戊二烯和丁二烯的均聚物和共聚物。

[0374] 在另外的实施方案中,包含至少一个苯乙烯或苯乙烯衍生物嵌段的嵌段共聚物可用作成膜疏水性聚合物。这些嵌段共聚物可为除了苯乙烯嵌段之外还含有一个或多个其他嵌段的共聚物,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。相应的聚合物从BASF以商品名“Luvitol HSB”商购获得。

[0375] 令人惊奇地,据发现如果试剂(b)含有至少一种选自以下组中的成膜聚合物作为封闭试剂(b1),则可以获得特别强烈且耐洗的着色: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。

[0376] 在另外优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有至少一种选自以下组中的成膜聚合物作为封闭试剂(b1):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。

[0377] 在另外的实施方案中,可优选的是在试剂(b)中使用至少一种亲水性成膜聚合物作为封闭试剂(b1)。

[0378] 亲水性聚合物应理解为意指在25℃(760mmHg)下水溶解度大于1重量%,优选地大于2重量%的聚合物。

[0379] 成膜亲水性聚合物的水溶解度可例如按以下方式测定。将1g聚合物添加到烧杯中。用水补足至100g。加入搅拌棒,并将该混合物在磁力搅拌器上搅拌的同时加热至25℃。将混合物搅拌60分钟。然后,视觉评估水性混合物。完全溶解的聚合物宏观上看起来是均匀的。如果由于混合物的高浊度而不能视觉评估聚合物-水混合物,则过滤该混合物。如果没有未溶解的聚合物保留在滤纸上,则聚合物的溶解度大于1重量%。

[0380] 非离子、阴离子和阳离子聚合物可用作成膜亲水性聚合物。

[0381] 合适的成膜亲水性聚合物可选自例如聚乙烯基吡咯烷酮(共)聚合物、聚乙烯醇(共)聚合物、乙酸乙烯酯(共)聚合物、羧基乙烯基(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。

[0382] 此外,非常特别优选的是使用聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)和/或含有乙烯基吡咯烷酮的共聚物作为成膜亲水性聚合物。

[0383] 在另外非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有至少一种选自

聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)和聚乙烯基吡咯烷酮的共聚物的成膜亲水性聚合物。

[0384] 另外优选的是试剂包含聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)作为成膜亲水性聚合物。令人惊奇地,用含PVP的试剂(b)可获得的着色的耐洗牢度也非常良好。

[0385] 特别适合的聚乙烯基吡咯烷酮例如以名称**Luviskol®K**从BASF SE获得,特别是以**Luviskol®K 90**或**Luviskol®K 85**从BASF SE获得。

[0386] 由Ashland (ISP, POI Chemical)出售的聚合物PVP K30也可用作另外明确地非常特别合适的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)。PVP K 30是在冷水中高度可溶且具有CAS号9003-39-8的聚乙烯基吡咯烷酮。PVP K 30的摩尔重量为约40,000g/mol。

[0387] 另外非常特别适合的聚乙烯基吡咯烷酮是以商品名LUVITEC K 17、LUVITEC K30、LUVITEC K 60、LUVITEC K 80、LUVITEC K 85、LUVITEC K 90和LUVITEC K 115已知的物质,其可从BASF获得。

[0388] 使用来自聚乙烯吡咯烷酮的共聚物的成膜亲水性聚合物同样导致特别良好且耐洗的染色结果。

[0389] 作为特别适合的成膜亲水性聚合物,就此而论,可以提及乙烯基吡咯烷酮-乙烯基酯共聚物,如例如以商品名**Luviskol®**(BASF)出售。**Luviskol®VA 64**和**Luviskol®VA73**,各自为乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物,是特别优选的非离子聚合物。

[0390] 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/DMAA丙烯酸酯共聚物和/或VP/乙烯基己内酰胺/DMAA丙烯酸酯共聚物非常特别优选地用于化妆品组合物中。

[0391] 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/DMAA丙烯酸酯共聚物由Ashland Inc以商品名**Aquaflex®SF-40**销售。例如,VP/DMAA丙烯酸酯共聚物由Ashland以名称**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。

[0392] 作为聚乙烯基吡咯烷酮的另外合适的共聚物,也可以提及通过使N-乙烯基吡咯烷酮与至少一种选自以下组的另外单体反应所获得的共聚物: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。

[0393] 在另外非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有至少一种选自以下组中的成膜亲水性聚合物(b1):聚乙烯基吡咯烷酮(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。

[0394] 另外合适的乙烯基吡咯烷酮的共聚物是以INCI名称麦芽糊精/VP共聚物已知的聚合物。

[0395] 此外,当使用非离子成膜亲水性聚合物作为成膜亲水性聚合物时,可以获得具有非常良好的耐洗牢度的强烈着色的角蛋白材料,特别是毛发。

[0396] 在另外的实施方案中,试剂(b)可以含有至少一种非离子成膜亲水性聚合物作为封闭试剂(b1)。

[0397] 根据本发明,非离子聚合物应理解为这样的聚合物:在标准条件下的质子溶剂例如水中,该聚合物基本上不带有具有为了维持电子中性必须由抗衡离子补偿的永久的阳离

子或阴离子基团的结构单元。例如,季铵化铵基团属于阳离子基团,但质子化胺则不属于。例如,羧基和磺酸基团属于阴离子基团。

[0398] 含有至少一种选自以下组中的聚合物作为非离子成膜亲水性聚合物的试剂是非常特别优选的:

[0399] -聚乙烯基吡咯烷酮,

[0400] -N-乙烯基吡咯烷酮与具有2至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,

[0401] -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,

[0402] -N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑和丙烯酰胺的共聚物,

[0403] -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。

[0404] 如果使用N-乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物,则进而优选的是单体N-乙烯基吡咯烷酮构成的结构单元与单体乙酸乙烯酯构成的结构单元的摩尔比为20:80至80:20,特别是30:70至60:40。合适的乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物例如以商标 Luviskol® VA 37、Luviskol® VA 55、Luviskol® VA 64和Luviskol® VA 73从BASF SE公司获得。

[0405] 在这种情况下,另外特别优选的聚合物选自具有INCI名称VP/甲基丙烯酰胺/乙烯基咪唑共聚物的聚合物,其例如以商品名Luviset Clear从BASF SE获得。

[0406] 另外非常特别优选的非离子成膜亲水性聚合物是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,其例如以INCI名称VP/DMAPA丙烯酸酯共聚物,例如以商品名Styleze®CC 10由ISP出售。

[0407] 阳离子聚合物是N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺和3-(甲基丙烯酰氨基)丙基-月桂基-二甲基氯化铵的共聚物(INCI名称:聚季铵盐-69),其例如以商品名AquaStyle®300(28-32重量%活性物质,在乙醇-水混合物中,分子量350000)由ISP公司销售。

[0408] 另外合适的成膜亲水性聚合物为例如:

[0409] -乙烯基吡咯烷酮-乙烯基咪唑鎓甲氯化物共聚物,如以命名Luviquat®FC 370、FC 550以及INCI命名聚季铵盐-16以及FC 905和HM 552提供,

[0410] -乙烯基吡咯烷酮-乙烯基己内酰胺丙烯酸酯三元共聚物,其具有丙烯酸酯和丙烯酸酰胺作为第三单体单元,如例如以名称Aquaflex®SF 40提供。

[0411] 聚季铵盐-11是具有乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物的硫酸二乙酯的反应产物。合适的商业产品例如以名称Dehyquart®CC 11和Luviquat®PQ 11PN从BASF SE公司,或以Gafquat 440、Gafquat 734、Gafquat 755或Gafquat 755N由Ashland Inc.获得。

[0412] 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,并且例如以名称Luviquat®Hold从BASF SE获得。聚季铵盐-46优选地以相对于化妆品组合物的总重量1至5重量%的量使用。非常特别优选的是将聚季铵盐-46与阳离子瓜尔胶化合物组合使用。甚至最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。

[0413] 例如,可以未交联或交联形式存在的丙烯酸聚合物可以用作合适的阴离子成膜亲水性聚合物。相应的产品例如以商品名Carbopol 980、981、954、2984和5984从Lubrizol或是以名称Synthalen M和Synthalen K从3V Sigma(The Sun Chemicals,Inter Harz)商购获得。

[0414] 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、结冷胶和槐树豆胶。

[0415] 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。

[0416] 来自丙烯酰胺的合适的成膜亲水性聚合物例如由(甲基)丙烯酰胺基-C1-C4-烷基磺酸或其盐的单体起始制备的聚合物。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。

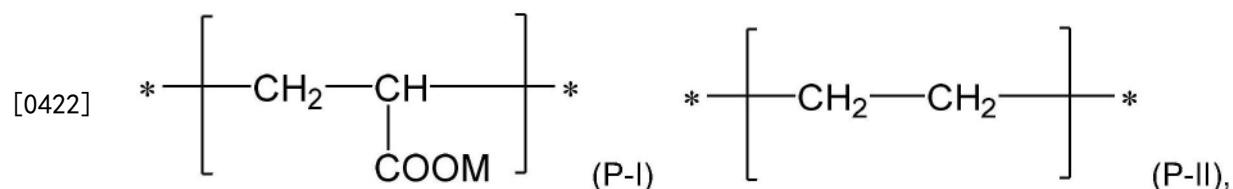
[0417] 优选的聚(甲基)丙烯酰胺基-C1-C4-烷基磺酸的聚合物是交联的并且被中和到至少90%。这些聚合物可以是交联的或是非交联的。

[0418] 聚-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的交联且完全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。

[0419] 该类型的另一种优选的聚合物是由Clariant公司以商品名Hostacerin AMPS销售的交联聚-2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸聚合物,其被氨部分地中和。

[0420] 在另外明确地非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有至少一种阴离子成膜聚合物作为封闭试剂(b1)。

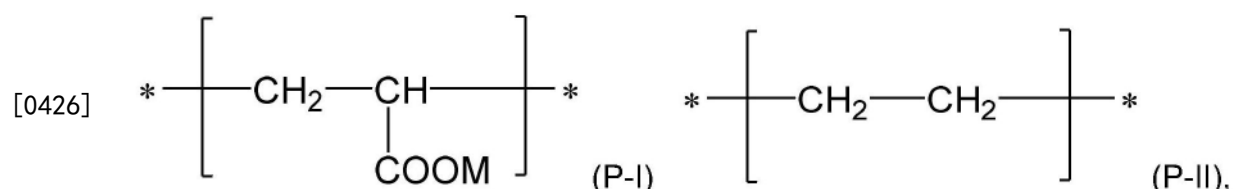
[0421] 在该上下文中,如果试剂(b)含有至少一种包含至少一个式(P-I)的结构单元和至少一个式(P-II)的结构单元的成膜聚合物作为封闭试剂(b1),可以实现最佳结果:



[0423] 其中

[0424] M表示氢原子或铵(NH₄)、钠、钾、1/2镁或1/2钙。

[0425] 在另外优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有至少一种包含至少一个式(P-I)的结构单元和至少一个式(P-II)的结构单元的成膜聚合物作为封闭试剂(b1):



[0427] 其中M表示氢原子或铵(NH₄)、钠、钾、1/2镁或1/2钙。

[0428] 如果M表示氢原子,则式(P-I)的结构单元是基于丙烯酸单元。

[0429] 如果M表示铵抗衡离子,则式(P-I)的结构单元是基于丙烯酸的铵盐。

[0430] 如果M代表钠抗衡离子,则式(P-I)的结构单元是基于丙烯酸的钠盐。

[0431] 如果M代表钾抗衡离子,则式(P-I)的结构单元是基于丙烯酸的钾盐。

[0432] 如果M表示半当量的镁抗衡离子,则式(P-I)的结构单元是基于丙烯酸的镁盐。

[0433] 如果M表示半当量的钙抗衡离子,则式(P-I)的结构单元是基于丙烯酸的钙盐。

[0434] 一种或多种成膜聚合物优选地以特定量范围用于试剂(b)中。在该上下文中,为了实现本发明的目的,已证明特别优选的是试剂(b)含有相对于试剂(b)的总重量计0.1至18重量%,优选地1至16重量%,更优选地5至14.5重量%,并且最特别优选地8至12重量%的总量的一种或多种成膜聚合物作为封闭试剂(b1)。

[0435] 在另外优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有相对于试剂(b)的总重量计0.1至18重量%,优选地1至16重量%,更优选地5至14.5重量%,并且最特别优选地8至12重量%的总量的一种或多种成膜聚合物作为封闭试剂(b1)。

[0436] 包含作为封闭试剂(b1)的成膜聚合物的试剂(b)的施用旨在封闭和/或固定初始通过施用试剂(a)所产生的任选着色的膜。通过施用具有作为封闭试剂(b1)的成膜聚合物的第二试剂(b),成膜聚合物以另外膜的形式沉积在第一层中所产生的任选着色的膜上。以这种方式产生的多层膜体系对外部影响具有改善的抗性。

[0437] 在这种情况下,可优选的是由包含成膜聚合物作为密封试剂(b1)的试剂(b)产生的膜本身不着色。这使得可以确保由试剂(b)形成的第二膜在一定程度上发生的磨损不会导致整个膜体系的任何颜色变化。因此,可非常特别优选试剂(b)不含有或仅含有非常少量的染色化合物。

[0438] 在一个可替代的实施方案中,封闭试剂(b1)含有碱化剂。

[0439] 特别优选地,所述碱化剂选自氨、 C_2-C_6 链烷醇胺、碱性氨基酸、碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物。

[0440] 在另外特别优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(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 链烷醇胺、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、碱金属偏硅酸盐、碱土金属硅酸盐、碱土金属偏硅酸盐、碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐。

[0441] 已发现,用含有氨的试剂(b)进行后处理对改善方法中获得的着色的耐洗牢度和耐摩擦牢度具有特别好的影响。

[0442] 在另外非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于组合物(b)含有氨作为封闭试剂(b1)。

[0443] 如果组合物(b)含有至少一种 C_2-C_6 链烷醇胺作为封闭试剂(b1),则也可以实现良好的结果。

[0444] 可用于组合物(b)的链烷醇胺可优选地选自具有带有至少一个羟基的 C_2-C_6 烷基基础结构的伯胺。优选的链烷醇胺选自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。

[0445] 在另外优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于组合物(b)含有至少一种来自链烷醇胺的碱化剂作为封闭试剂(b1),该链烷醇胺优选地选自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。

[0446] 如果组合物(b)含有至少一种碱性氨基酸作为封闭试剂(b1),则也可以实现良好的结果。

[0447] 本发明的含义内的氨基酸是在其结构中含有至少一个可质子化氨基和至少一个-COOH或一个-SO₃H基团的有机化合物。优选的氨基酸是氨基羧酸,特别是 α -氨基羧酸和 ω -氨基羧酸,其中 α -氨基羧酸是特别优选的。

[0448] 根据本发明,碱性氨基酸应理解为意指等电点pI大于7.0的氨基酸。

[0449] 碱性 α -氨基羧酸含有至少一个不对称的碳原子。在本发明的上下文中,两种可能的对映体均可以特定化合物或是它们的混合物的形式,特别是外消旋体的形式同等地使用。然而,特别有利的是使用天然存在的异构体形式,通常为L构型。

[0450] 碱性氨基酸优选地选自精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和组氨酸,更优选地精氨酸和赖氨酸。因此,在另一个特别优选的实施方案中,方法的特征在于封闭试剂(b1)是包含碱性氨基酸的碱化剂,该碱性氨基酸来自精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和/或组氨酸。

[0451] 在另外优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有至少一种来自碱性氨基酸的碱化剂作为封闭试剂(b1),该碱性氨基酸优选地选自精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和组氨酸。

[0452] 如果组合物(b)含有至少一种碱金属氢氧化物作为封闭试剂(b1),则也可以实现良好的结果。作为适合的碱金属氢氧化物的实例,可以提及氢氧化钠和氢氧化钾。

[0453] 如果组合物(b)含有包括至少一种碱土金属氢氧化物的碱化剂作为封闭试剂(b1),则也可以实现良好的结果。作为适合的碱土金属氢氧化物的实例,可以提及氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡。

[0454] 如果试剂(b)含有至少一种碱金属硅酸盐和/或碱金属偏硅酸盐作为封闭试剂(b1),则也可以实现良好的结果。合适的碱金属硅酸盐例如硅酸钠和硅酸钾。合适的碱金属偏硅酸盐例如偏硅酸钠和偏硅酸钾。

[0455] 如果试剂(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),则也可以实现良好的结果。合适的碱金属碳酸盐例如碳酸钠和碳酸钾。合适的碱土金属碳酸盐例如碳酸镁和碳酸钙。

[0456] 在前述碱化剂形式的封闭试剂(b1)中,已证明氨、C₂-C₆链烷醇胺、碱性氨基酸和碱金属氢氧化物是特别适合的。

[0457] 在另一个特别优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)包含至少一种碱化剂作为封闭试剂(b1),该碱化剂选自氨、C₂-C₆链烷醇胺、碱性氨基酸和碱金属氢氧化物。

[0458] 在另外特别优选的实施方案中,方法的特征在于组合物(b)含有至少一种选自以下的碱化剂作为封闭试剂(b1):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。

[0459] 试剂(b)在化妆品载体中,优选地在水性化妆品载体中含有碱化剂作为封闭试剂

(b1)。

[0460] 在该上下文中,已发现优选的是试剂(b)含有相对于试剂(b)的总重量计5.0至99.0重量%,优选地15.0至97.0重量%,更优选地25.0至97.0重量%,甚至更优选地35.0至97.0重量%,并且非常特别优选地45.0至97.0重量%的水。

[0461] 在另一个实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有相对于试剂(b)的总重量计5.0至99.0重量%,优选地15.0至97.0重量%,更优选地25.0至97.0重量%,甚至更优选地35.0至97.0重量%,并且非常特别优选地45.0至97.0重量%的水。

[0462] 试剂(b)中所含的碱化剂影响试剂(b)的pH。此处发现,特定碱性pH值对可在该方法中实现的着色力以及着色的牢度性质具有有利的影响。

[0463] 为此,优选的是包含作为封闭试剂(b1)的碱化剂的试剂(b)具有7.0至12.0,优选地7.5至11.5,更优选地8.0至11.0,并且非常特别优选地8.5至9.5的pH。

[0464] 可以使用现有技术中已知的常用方法进行pH测量,如借助于经由组合电极的玻璃电极或者经由pH试纸进行pH测量。

[0465] 在另外非常特别优选的实施方案中,该方法的特征在于试剂(b)含有碱化剂作为封闭试剂(b1),并且具有7.0至12.0,优选地7.5至11.5,更优选地8.0至11.0,并且非常特别优选地8.5至9.5的pH。

[0466] 本发明含义内的pH值是在22°C的温度下测量的pH值。

[0467] 在又一个可替代的实施方案中,封闭试剂(b1)含有酸化剂。

[0468] 特别优选地,所述酸化剂选自无机酸、有机酸以及它们的混合物。

[0469] 如果组合物(b)含有至少一种无机酸作为封闭试剂(b1),则可以实现良好的结果。合适的无机酸例如磷酸、硫酸和/或盐酸,特别优选的是硫酸。

[0470] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于试剂(b)含有至少一种来自无机酸的酸化剂作为封闭试剂(b1),该无机酸优选地选自磷酸、硫酸、盐酸以及它们的混合物。

[0471] 在另外甚至更优选的实施方案中,该方法的特征在于试剂(b)含有硫酸作为封闭试剂(b1)。

[0472] 如果试剂(b)含有至少一种有机酸作为封闭试剂(b1),则也可以实现良好的结果。有机酸优选地选自甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、特戊酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、甘油酸、乙醛酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、丙炔酸、巴豆酸、异巴豆酸、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、间、对-苯二甲酸、萘甲酸、甲苯酸、氢化阿托酸、阿托酸、肉桂酸、异烟酸、烟酸、二氨基甲酸(bicarbaminic acid)、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-吡咯羧酸、1,2,4,6,7-萘五乙酸、丙醛酸、4-羟基-邻氨基甲酰苯甲酸、1-吡唑羧酸、没食子酸或丙烷三羧酸、乙醇酸、葡萄糖酸、乳酸、马来酸、抗坏血酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸以及它们的混合物。

[0473] 在另外优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有至少一种来自有机酸的酸化剂作为封闭试剂(b1),其中所述有机酸优选地选自甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、特戊酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、甘油酸、乙醛酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、丙炔酸、巴豆酸、异巴豆酸、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、间、对-苯二甲酸、萘甲酸、甲苯酸、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-吡咯羧酸、1,2,4,6,7-萘五乙酸、丙醛酸、4-羟基-邻氨基甲酰苯甲酸、1-吡唑羧酸、没食子酸或丙烷三羧酸、乙醇酸、葡萄糖酸、乳酸、马来酸、抗坏血酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸以及它们的混合物。

[0474] 在另外甚至更优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有乙酸作为封闭试剂(b1)。

[0475] 同样,合适的酸化剂包括甲磺酸和/或1-羟乙烷-1,1-二膦酸。

[0476] 在前述的酸化剂形式的封闭试剂(b1)中,已证明硫酸和/或乙酸是特别适合的。

[0477] 在另外特别优选的实施方案中,该方法的特征在于试剂(b)包含至少一种选自硫酸、乙酸以及它们的混合物的酸化剂作为封闭试剂(b1)。

[0478] 试剂(b)在化妆品载体中,优选地在水性化妆品载体中含有酸化剂作为封闭试剂(b1)。

[0479] 试剂(b)中所含的酸化剂影响试剂(b)的pH。此处发现,酸pH值也对可在该方法中实现的着色力以及着色的牢度性质具有有利的影响。

[0480] 为此,优选的是包含作为封闭试剂(b1)的酸化剂的试剂(b)具有2.0至6.5,优选地3.0至6.0,更优选地4.0至6.0,并且非常特别优选地4.5至5.5的pH。

[0481] 可以使用现有技术中已知的常用方法进行pH测量,如借助于经由组合电极的玻璃电极或者经由pH试纸进行pH测量。

[0482] 在另外非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)含有酸化剂作为封闭试剂(b1),并且具有2.0至6.5,优选地3.0至6.0,更优选地4.0至6.0,并且非常特别优选地4.5至5.5的pH。

[0483] 本发明含义内的pH值是在22°C的温度下测量的pH值。

[0484] 试剂(a)和(b)中的其他成分

[0485] 上述试剂(a)和(b)还可包含一种或多种任选存在的成分。然而,对于本发明必要的是试剂(a)和(b)中的至少一者还含有至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

[0486] 可能优选的是除了选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的至少一种有机硅化合物(a1)以及羧甲基纤维素和/或其盐(a2)之外,试剂(a)还包含至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

[0487] 或者,可能优选的是除了封闭试剂(b1)之外,试剂(b)还包含至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

[0488] 在该方法的同样优选的实施方案中,试剂(a)和试剂(b)各自还包含至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

[0489] 无论试剂(a)和/或(b)如何,在该上下文中颜料的使用已证明是非常特别优选的。

[0490] 在另外非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)和/或试剂(b)还含有至少一种选自颜料的染色化合物。

[0491] 在本发明含义内的颜料应理解为意指在25°C下在水中具有小于0.5g/L,优选地小于0.1g/L,甚至更优选地小于0.05g/L的溶解度的染色化合物。例如,下述方法可用于测定水溶解度:在烧杯中称取0.5g颜料。加入搅拌棒。然后加入一升蒸馏水。将该混合物加热至25°C,同时用磁力搅拌器搅拌一小时。如果在该时段后在混合物中能看见颜料的仍未溶解

的组分,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不能视觉评估颜料-水混合物,则过滤该混合物。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。

[0492] 合适的颜料可为无机和/或有机来源。

[0493] 在一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)和/或试剂(b)还包含至少一种选自无机和/或有机颜料的染色化合物。

[0494] 优选的颜料选自合成或天然无机颜料。天然来源的无机颜料可例如由白垩、赭石、棕土、绿土、煅黄土或石墨产生。此外,黑色颜料,例如氧化铁黑,彩色颜料例如群青或氧化铁红,还有荧光或磷光颜料可用作无机有色颜料。

[0495] 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/或钼酸盐是特别合适的。特别优选的颜料是黑色氧化铁(CI 77499)、黄色氧化铁(CI 777492)、红色和棕色氧化铁(CI 777491)、锰紫(CI 77742)、群青(硫代硅酸钠铝,CI 77007,颜料蓝29)、氧化铬水合物(CI 77289)、铁蓝(亚铁氰化铁,CI 77510)和/或胭脂红(胭脂虫红)。

[0496] 同样特别优选的颜料是有色珠光颜料。这些通常基于云母,并且可以涂覆有一种或多种金属氧化物。云母是页硅酸盐。这些硅酸盐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。为了产生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。

[0497] 因此,优选的方法的特征在于,试剂(a)和/或试剂(b)还含有至少一种选自颜料的染色化合物,所述颜料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,和/或选自涂覆有至少一种金属氧化物和/或金属氯化物的基于天然或合成云母的有色颜料。

[0498] 优选的基于合成云母的合适颜料是例如来自Merck的Timiron®SynWhite Satin。

[0499] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)和/或试剂(b)含有至少一种选自颜料的染色化合物,该颜料选自涂覆有一种或多种金属氧化物的基于天然或合成云母的颜料,选自二氧化钛(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(硫代硅酸钠铝,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)。

[0500] 在方法的另一个优选的实施方案中,试剂(a)和/或试剂(b)的特征在于其含有至少一种选自无机颜料的染色化合物,该无机颜料选自黑色氧化铁(CI 77499)、黄色氧化铁(CI 77492)、红色氧化铁(CI 77491)以及它们的混合物。

[0501] 黄色氧化铁(或也为氧化铁黄)是 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的名称,以C.I. 颜料黄42列于颜色索引中。

[0502] 红色氧化铁(或也为氧化铁红)是 Fe_2O_3 的名称,以C.I. 颜料红101列于颜色索引中。取决于粒度,红色氧化铁颜料可被调节为具有非常黄的色调(小粒度)至非常蓝的色调(粗颗粒)。

[0503] 黑色氧化铁(或也为氧化铁黑)以C.I. 颜料黑11列于颜色索引中。氧化铁黑是铁磁性的。化学式通常陈述为 Fe_3O_4 ,但实际上存在具有反尖晶石型结构的 Fe_2O_3 和 FeO 的混合晶

体。通过掺杂铬、铜或锰,获得另外的黑色颜料。

[0504] 棕黑色氧化铁(或也为氧化铁棕)通常不是指限定的颜料,而是指黄色、红色和/或黑色氧化铁的混合物。

[0505] 氧化铁颜料典型地具有2,000至4,000nm的粒径。对于一些应用,特别是对于化妆品目的,使用具有显著更小的粒径的氧化铁颜料可能是有利的。因此,使用粒径为100至1,000nm、更优选150nm至700nm的氧化铁颜料的染发剂表现出更好的耐久性和更好的白发覆盖。

[0506] 因此,优选的方法中试剂(a)和/或试剂(b)还包含选自颜料和/或直接染料的染色化合物,其中所述染色化合物包含来自氧化铁颜料的颜料。

[0507] 甚至更优选的方法中试剂(a)和/或试剂(b)还包含选自颜料和/或直接染料的染色化合物,其中所述染色化合物包含来自氧化铁颜料的颜料,其中氧化铁颜料的粒径为100至1,000nm,更优选为150至700nm。

[0508] 其他合适的颜料是基于金属氧化物涂覆的薄片状硼硅酸盐。它们涂覆有例如氧化锡、铁氧化物、二氧化硅和/或二氧化钛。这种基于硼硅酸盐的颜料可以例如以名称MIRAGE购自Eckart或以名称Reflecks购自BASF SE。

[0509] 在一个优选的实施方案中,试剂(a)的特征在于它含有至少一种选自黑色氧化铁(CI 77499)、黄色氧化铁(CI 77492)、红色氧化铁(CI 77491)及其混合物的无机颜料的染色化合物。

[0510] 黄色氧化铁(或也为氧化铁黄)是 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的名称,以C.I. 颜料黄42列于颜色索引中。

[0511] 红色氧化铁(或也为氧化铁红)是 Fe_2O_3 的名称,以C.I. 颜料红101列于颜色索引中。根据粒径,红色氧化铁颜料可被调节为具有非常黄的色调(小粒度)至非常蓝的色调(粗颗粒)

[0512] 黑色氧化铁(或也为氧化铁黑)以C.I. 颜料黑11列于颜色索引中。氧化铁黑是铁磁性的。化学式通常陈述为 Fe_3O_4 ,但实际上存在具有反尖晶石型结构的 Fe_2O_3 和 FeO 的混合晶体。通过掺杂铬、铜或锰,获得另外的黑色颜料。

[0513] 棕黑色氧化铁(或也为氧化铁棕)通常不是指限定的颜料,而是指黄色、红色和/或黑色氧化铁的混合物。

[0514] 氧化铁颜料典型地具有2000至4000nm的粒径。对于一些应用,特别是对于化妆品目的,使用具有显著更小粒径的氧化铁颜料可能是有利的。因此,使用粒径为100至1000nm,更优选150nm至700nm的氧化铁颜料的染发剂显示出更好的耐久性和更好的白发遮盖。

[0515] 为此,甚至更优选的是还包含选自颜料和/或直接染料的染色化合物的试剂(a),其中所述染色化合物包含选自氧化铁颜料的颜料,并且其中所述氧化铁颜料具有100至1000nm,更优选150nm至700nm的粒径。

[0516] 特别合适的有色颜料的实例例如以商品名

Rona®、Colorona®、Xirona®、Dichrona®和Timiron®商购自Merck, Ariabel®和Unipure®商购自Sensient, Prestige®或SynCrystal商购自Eckart Cosmetic Colors, Flamenco®、Cellini®、Cloisonne®、Duochrome®、Gemtone®、Timica®、MultiReflections、Chione商购自BASF SE,以及Sunshine®商购自Sunstar商购获得。

- [0517] 具有商品名 **Colorona®** 的非常特别优选的颜料为例如:
- [0518] Colorona Copper, Merck, 云母, CI 77491 (铁氧化物)
- [0519] Colorona Copper Fine, Merck, 云母, CI 77491 (铁氧化物)
- [0520] Colorona Passion Orange, Merck, 云母, CI 77491 (铁氧化物), 氧化铝
- [0521] Colorona Patina Silver, Merck, 云母, CI 77499 (铁氧化物), CI 77891 (二氧化钛)
- [0522] Colorona RY, Merck, CI 77891 (二氧化钛), 云母, CI 75470 (胭脂红)
- [0523] Colorona Oriental Beige, Merck, 云母, CI 77891 (二氧化钛), CI 77491 (铁氧化物)
- [0524] Colorona Dark Blue, Merck, 云母, 二氧化钛, 亚铁氰化铁
- [0525] Colorona Chameleon, Merck, CI 77491 (铁氧化物), 云母
- [0526] Colorona Aborigine Amber, Merck, 云母, CI 77499 (铁氧化物), CI 77891 (二氧化钛)
- [0527] Colorona Blackstar Blue, Merck, CI 77499 (铁氧化物), 云母
- [0528] Colorona Patagonian Purple, Merck, 云母, CI 77491 (铁氧化物), CI 77891 (二氧化钛), CI 77510 (亚铁氰化铁)
- [0529] Colorona Red Brown, Merck, 云母, CI 77491 (铁氧化物), CI 77891 (二氧化钛)
- [0530] Colorona Russet, Merck, CI 77491 (二氧化钛), 云母, CI 77891 (铁氧化物)
- [0531] Colorona Imperial Red, Merck, 云母, 二氧化钛 (CI 77891), D&C RED NO.30 (CI 73360)
- [0532] Colorona Majestic Green, Merck, CI 77891 (二氧化钛), 云母, CI 77288 (氧化铬绿)
- [0533] Colorona Light Blue, Merck, 云母, 二氧化钛 (CI 77891), 亚铁氰化铁 (CI 77510)
- [0534] Colorona Red Gold, Merck, 云母, CI 77891 (二氧化钛), CI 77491 (铁氧化物)
- [0535] Colorona Gold Plus MP 25, Merck, 云母, 二氧化钛 (CI 77891), 铁氧化物 (CI 77491)
- [0536] Colorona Carmine Red, Merck, 云母, 二氧化钛, 胭脂红
- [0537] Colorona Blackstar Green, Merck, 云母, CI 77499 (铁氧化物)
- [0538] Colorona Bordeaux, Merck, 云母, CI 77491 (铁氧化物)
- [0539] Colorona Bronze, Merck, 云母, CI 77491 (铁氧化物)
- [0540] Colorona Bronze Fine, Merck, 云母, CI 77491 (铁氧化物)
- [0541] Colorona Fine Gold MP 20, Merck, 云母, CI 77891 (二氧化钛), CI 77491 (铁氧化物)
- [0542] Colorona Sienna Fine, Merck, CI 77491 (铁氧化物), 云母
- [0543] Colorona Sienna, Merck, 云母, CI 77491 (铁氧化物)
- [0544] Colorona Precious Gold, Merck, 云母, CI 77891 (二氧化钛), 二氧化硅, CI 77491 (铁氧化物), 氧化锡
- [0545] Colorona Sun Gold Sparkle MP 29, Merck, 云母, 二氧化钛, 铁氧化物, 云母, CI

77891, CI 77491 (EU)

[0546] Colorona Mica Black, Merck, CI 77499 (铁氧化物), 云母, CI 77891 (二氧化钛)

[0547] Colorona Bright Gold, Merck, 云母, CI 77891 (二氧化钛), CI 77491 (铁氧化物)

[0548] Colorona Blackstar Gold, Merck, 云母, CI 77499 (铁氧化物)

[0549] Colorona® SynCopper, Merck, 合成氟金云母 (和) 铁氧化物

[0550] Colorona® SynBronze, Merck, 合成氟金云母 (和) 铁氧化物

[0551] 具有商品名 Xirona® 的额外特别优选的颜料为例如:

[0552] Xirona® Golden Sky, Merck, 二氧化硅, CI 77891 (二氧化钛), 氧化锡

[0553] Xirona® Caribbean Blue, Merck, 云母, CI 77891 (二氧化钛), 二氧化硅, 氧化锡

[0554] Xirona® Kiwi Rose, Merck, 二氧化硅, CI 77891 (二氧化钛), 氧化锡

[0555] Xirona® Magic Mauve, Merck, 二氧化硅, CI 77891 (二氧化钛), 氧化锡

[0556] Xirona® Le Rouge, Merck, 铁氧化物 (和) 二氧化硅

[0557] 此外, 具有商品名 Unipure® 的特别优选的颜料为例如:

[0558] Unipure Red LC 381EM, Sensient CI 77491 (铁氧化物), 二氧化硅

[0559] Unipure Black LC 989EM, Sensient, CI 77499 (铁氧化物), 二氧化硅

[0560] Unipure Yellow LC 182EM, Sensient, CI 77492 (氧化铁), 二氧化硅

[0561] 具有商品名 Flamenco® 的同样特别优选的颜料为例如:

[0562] Flamenco® Summit Turquoise T30D, BASF, 二氧化钛 (和) 云母

[0563] Flamenco® Super Violet 530Z, BASF, 云母 (和) 二氧化钛

[0564] 在另一个实施方案中, 方法中使用的试剂 (a) 和/或试剂 (b) 还可以含有一种或多种选自有机颜料的染色化合物。

[0565] 有机颜料是相应的不溶性有机染料或彩色漆, 其可以选自例如亚硝基、硝基、偶氮、咕吨、蒽醌、异吲哚啉酮、异吲哚啉、喹吖啶酮、茈酮、茈、二酮吡咯并吡咯、靛蓝、硫靛、二噁嗪和/或三芳基甲烷化合物。

[0566] 特别适合的有机颜料可例如包括胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱红、蓝色颜料 (颜色索引号 CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100 或 CI 74160)、黄色颜料 (颜色索引号 CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000 或 CI 47005)、绿色颜料 (颜色索引号 CI 61565、CI 61570 或 CI 74260)、橙色颜料 (颜色索引号 CI 11725、CI 15510、CI 45370 或 CI 71105), 以及红色颜料 (颜色索引号 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)。

[0567] 在另一个特别优选的实施方案中, 方法的特征在于试剂 (a) 和/或试剂 (b) 含有至少一种选自有机颜料的染色化合物, 所述有机颜料选自胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱红、蓝色颜料 (颜色索引号 CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100 或 CI 74160)、黄色颜料 (颜色索引号 CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000 或 CI 47005)、绿色颜料 (颜色索引号 CI 61565、CI 61570 或 CI 74260)、橙色颜料 (颜色索引号 CI 11725、CI 15510、CI 45370 或 CI 71105), 以及红色颜料 (颜色索引

号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或CI 75470),以及它们的混合物。

[0568] 有机颜料也可作为色淀。在本发明范围内,术语色淀应理解为意指包含吸收的染料层的颗粒,其中由颗粒和染料组成的单元在以上所提及的条件下是不溶的。颗粒可为例如无机基体,该无机基体可为铝、二氧化硅、硼硅酸钙、硼硅酸铝钙或铝。

[0569] 例如,可以使用茜素色淀作为所述色淀。

[0570] 在该方法的另一个实施方案中,试剂(a)和/或试剂(b)还可以含有一种或多种选自有机颜料的染色化合物。

[0571] 在另一个特别优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)和/或试剂(b)含有至少一种选自有机颜料的染色化合物,该有机颜料选自胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱红、蓝色颜料(颜色索引号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100或CI 74160)、黄色颜料(颜色索引号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000或CI 47005)、绿色颜料(颜色索引号CI 61565、CI 61570或CI 74260)、橙色颜料(颜色索引号CI 11725、CI 15510、CI 45370或CI 71105),以及红色颜料(颜色索引号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)。

[0572] 特别地,优选的方法中试剂(a)和/或试剂(b)还包含选自颜料和/或直接染料的染色化合物,其中所述染色化合物包含来自有机颜料的颜料。

[0573] 甚至更优选的方法中试剂(a)和/或试剂(b)还包含选自颜料和/或直接染料的染色化合物,其中所述染色化合物包含至少一种来自有机颜料的颜料,其中所述有机颜料的粒径为100至1000nm,更优选为150至700nm。

[0574] 同样合适的选自颜料的染色化合物是聚合物改性的无机和/或有机颜料。聚合物改性使得可以例如增加颜料对所述至少一层的相应材料的亲和力。

[0575] 在试剂(a)和/或试剂(b)中,也可以使用所谓的金属效应颜料作为染色化合物。

[0576] 所述金属效应颜料可特别地含有基于层状基材薄片的颜料、基于透镜状基材薄片的颜料和/或包含真空金属化颜料(VMP)的基于基材薄片的颜料。在这些金属效应颜料中,基材薄片包含金属,优选铝,或合金。基于金属基材薄片的金属效应颜料优选地具有涂层,该涂层尤其充当保护层。

[0577] 合适的金属效应颜料包括例如来自Schlenk Metallic Pigments的颜料Alegrace®Marvelous、Alegrace®Gorgeous或Alegrace®Aurous。

[0578] 同样合适的金属效应颜料为来自Eckart的SILVERDREAM系列的基于铝的颜料,还有VISIONAIRE系列的基于铝或基于含铜/锌的金属合金的颜料。

[0579] 由于其优异的耐光性和耐温性,在试剂(a)和/或(b)中使用前述颜料是非常特别优选的。还优选的是使用的颜料具有特定粒径。该粒径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试剂之后粗糙的毛发或皮肤感觉。因此,根据本发明有利的是至少一种颜料具有1至50 μm ,优选地5至45 μm ,优选地10至40 μm ,特别是14至30 μm 的平均粒径 D_{50} 。可例如使用动态光散射(DLS)测定平均粒径 D_{50} 。

[0580] 在另外优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)还含有相对于试剂(a)的总重量计0.01至10重量%,优选地0.1至8重量%,更优选地0.2至6重量%,并且最特别优选地0.5至4.5重量%的总量的颜料形式的一种或多种染色化合物。

[0581] 在另外同样优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(b)还含有相对于试剂(b)的总重量计0.01至10重量%,优选地0.1至8重量%,更优选地0.2至6重量%,并且最特别优选地0.5至4.5重量%的总量的颜料形式的一种或多种染色化合物。

[0582] 方法中使用的试剂(a)和/或试剂(b)还可以含有一种或多种直接染料作为一种或多种染色化合物。直接染料是直接附着到毛发上且不需要氧化过程形成颜色的染料。直接染料通常是硝基苯二胺、硝基氨基酚、偶氮染料、蒽醌、三芳基甲烷染料或酞酚。

[0583] 本发明含义内的直接染料在25℃下的水溶解度(760mmHg)大于0.5g/L,并因此不被视为颜料。在本发明的含义内,直接染料在25℃下的水溶解度(760mmHg)优选大于1g/L。

[0584] 直接染料可分为阴离子、阳离子和非离子直接染料。

[0585] 在另外优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)和/或试剂(b)还含有至少一种阴离子、阳离子和/或非离子直接染料作为染色化合物。

[0586] 在另外优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)和/或试剂(b)还含有至少一种选自阴离子、非离子和/或阳离子直接染料的染色化合物。

[0587] 合适的阳离子直接染料例如碱性蓝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。

[0588] 特别地,可以使用例如非离子硝基染料和醌染料以及中性偶氮染料作为非离子直接染料。合适的非离子直接染料是以下列国际名或商品名已知的化合物: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,以及1,4-二氨基-2-硝基苯、2-氨基-4-硝基酚、1,4-双-(2-羟乙基)-氨基-2-硝基苯、3-硝基-4-(2-羟乙基)-氨基酚、2-(2-羟乙基)氨基-4,6-二硝基酚、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-1,2,3,4-四氢喹啉、2-羟基-1,4-萘醌、苦氨酸及其盐、2-氨基-6-氯-4-硝基酚、4-乙基氨基-3-硝基苯甲酸和2-氯-6-乙基氨基-4-硝基酚。

[0589] 在导致本发明的工作过程中,已发现可以特别用含有至少一种阴离子直接染料的试剂(a)和/或(b)产生具有特别高颜色强度的着色。

[0590] 因此,在明确地非常特别优选的实施方案中,该方法的特征在于试剂(a)和/或试剂(b)还含有至少一种阴离子直接染料作为染色化合物。

[0591] 阴离子直接染料也称为酸性染料。酸性染料意指具有至少一个羧酸基团(-COOH)和/或磺酸基团(-SO₃H)的直接染料。根据pH,羧酸或磺酸基团的质子化形式(-COOH、-SO₃H)与其去质子化形式(-COO⁻、-SO₃⁻)平衡存在。质子化形式的比例随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形式存在,并且被相应的化学计量当量的阳离子中和以便维持电中性。酸性染料也能够以其钠盐和/或其钾盐的形式使用。

[0592] 本发明含义内的酸性染料在25℃下的水溶解度(760mmHg)大于0.5g/L,并因此不被视为颜料。在本发明的含义内,酸性染料在25℃下的水溶解度(760mmHg)优选为大于1g/L。

[0593] 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差的溶解度。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。

[0594] 酸性染料的基本特征是它们形成阴离子电荷的能力,其中负责此的羧酸基团或磺酸基团通常与各种发色团体系连接。合适的发色团体系见于例如硝基苯二胺、硝基氨基酚、偶氮染料、蒽醌染料、三芳基甲烷染料、咕吨染料、罗丹明染料、噁嗪染料和/或酞酚染料的结构中。

[0595] 在一个实施方案中,因此,优选的是用于使角蛋白材料染色的方法,其特征在于试剂(a)和/或试剂(b)还含有至少一种阴离子直接染料作为染色化合物,该阴离子直接染料选自硝基苯二胺、硝基氨基酚、偶氮染料、蒽醌染料、三芳基甲烷染料、咕吨染料、罗丹明染料、噁嗪染料和/或酞酚染料,其中前述染料各自具有至少一个羧酸基团(-COOH)、羧酸钠基团(-COONa)、羧酸钾基团(-COOK)、磺酸基团(-SO₃H)、磺酸钠基团(-SO₃Na)和/或磺酸钾基团(-SO₃K)。

[0596] 例如,可以选择来自以下组的一种或多种化合物作为特别合适的酸性染料:酸性黄1(D&C黄7,柠檬素A,Ext.D&C黄7号,日本黄403,CI 10316,COLIPA n°B001)、酸性黄3(COLIPA n°:C 54,D&C黄10号,喹啉黄,E104,食品黄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酒石黄85E 102(BASF),酒石黄,食品黄4,日本黄4,FD&C黄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°C 015)、酸性橙10(CI 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201号;间苯二酚棕;酸性橙24;日本棕201;D&C棕1号)、酸性红14(CI 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2号、食品红9,Naphtholrot S)、酸性红33(红33,紫红,D&C红33,CI 17200)、酸性红35(CI C.I.18065)、酸性红51(CI 45430,Pyrosin B,四碘荧光素,曙红J,四碘萤光素)、酸性红52(CI45100,食品红106,日光罗丹明B,酸性罗丹明B,红106号滂酰亮粉)、酸性红73(CI 27290)、酸性红87(曙红,CI 45380)、酸性红92(COLIPA n°.C53,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2号,CI 60730,COLIPA n°C063)、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(E133,专利蓝AE,酞氨蓝AE,曙红A,CI 42090,CI食品蓝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,食品绿1)、酸性绿5(CI 42095)、酸性绿9(CI 42100)、酸性绿22(CI 42170)、酸性绿25(CI 61570,日本绿201,D&C绿5号)、酸性绿50(亮酸性绿BS,CI44090,酸性亮绿BS,E 142)、酸性黑1(黑401号,萘黑10B,酞氨黑10B,CI 20470,COLIPA no 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。

[0597] 例如,阴离子直接染料的水溶解度可以按以下方式测定。将0.1g阴离子直接染料置于烧杯中。加入搅拌棒。然后加入100ml水。将混合物在磁力搅拌器上加热至25℃,同时搅拌。将混合物搅拌60分钟。然后,视觉评估水性混合物。如果仍存在未溶解的残余物,则增加水的量,例如以10ml逐步增加。加入水直到所用染料的数量完全溶解。如果由于染料的高强度而不能视觉评估染料-水混合物,则过滤该混合物。如果一部分未溶解的染料留在滤纸上,则用大量的水重复溶解度测试。如果0.1g的阴离子直接染料在25℃下溶解于100ml水中,则染料的溶解度为1g/L。

[0598] 酸性黄1具有名称8-羟基-5,7-二硝基-2-萘磺酸二钠盐,并且具有至少40g/L (25℃)的水溶解度。

[0599] 酸性黄3为2-(2-喹啉基)-1H-茛-1,3(2H)-二酮的单磺酸和二磺酸的钠盐的混合物,并且具有20g/L (25℃)的水溶解度。

[0600] 酸性黄9为8-羟基-5,7-二硝基-2-萘磺酸的二钠盐,其水溶解度高于40g/L (25℃)。

[0601] 酸性黄23为4,5-二氢-5-氧代-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℃下易溶于水。

[0602] 酸性橙7为4-[(2-羟基-1-萘基)偶氮]苯磺酸盐的钠盐。其水溶解度大于7g/L (25℃)。

[0603] 酸性红18为7-羟基-8-[(E)-(4-磺酸基-1-萘基)-二氮烯基]-1,3-萘二磺酸盐的三钠盐,并且具有大于20重量%的非常高水溶解度。

[0604] 酸性红33为5-氨基-4-羟基-3-(苯基偶氮)-萘-2,7-二磺酸盐的二钠盐,并且其水溶解度为2.5g/L (25℃)。

[0605] 酸性红92为3,4,5,6-四氯-2-(1,4,5,8-四溴-6-羟基-3-氧杂蒽-9-基)苯甲酸的二钠盐,其水溶解度指定为大于10g/L (25℃)。

[0606] 酸性蓝9为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)-苯磺酸盐的二钠盐,并且具有大于20重量%(25℃)的水溶解度。

[0607] 因此,非常特别优选的方法的特征在于试剂(a)和/或试剂(b)还含有至少一种选自阴离子直接染料的染色化合物,该阴离子直接染料选自以下组中: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、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。

[0608] 一种或多种直接染料,特别是阴离子直接染料可以在试剂(a)和/或试剂(b)中以不同的量使用,这取决于期望的颜色强度。如果试剂(a)和/或试剂(b)还含有在每种情况下相对于所述试剂的总重量计0.01至10重量%,优选地0.1至8重量%,更优选地0.2至6重量%,并且最特别优选地0.5至4.5重量%的总量的一种或多种直接染料作为染色化合物,

则可以获得特别良好的结果。

[0609] 在另外优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a)和/或试剂(b)还含有相对于试剂(a)和/或试剂(b)的总重量计0.01至10重量%,优选地0.1至8重量%,更优选地0.2至6重量%,并且最特别优选地0.5至4.5重量%的总量的一种或多种直接染料作为染色化合物。

[0610] 关于染色化合物的方法的优选的实施方案在以下公开:

[0611] 1.用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:

[0612] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:

[0613] (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,

[0614] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和

[0615] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,

[0616] (a4)至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的无机颜料: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、青铜颜料以及它们的混合物,

[0617] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:

[0618] (b1)至少一种封闭试剂。

[0619] 2.用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:

[0620] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:

[0621] (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,

[0622] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和

[0623] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及

[0624] (a4)至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的无机颜料: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、青铜颜料以及它们的混合物;以及至少一种选自以下组中的颜料:基于层状金属基材薄片的颜料、基于透镜状金属基材薄片的颜料、包含“真空金属化颜料”(VMP)的基于金属基材薄片的颜料以及它们的混合物,

[0625] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:

[0626] (b1)至少一种封闭试剂。

[0627] 3.用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:

[0628] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:

[0629] (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,

[0630] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和

[0631] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及

[0632] (a4)至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的无机颜料: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、青铜颜料以及它们的混合物;以及至少一种颜料,该颜料包含 α)包含云母的基材薄片,以及 β)包含至少一个第一金属氧化物(水合物)层的涂层,所述第一金属氧化物(水合物)层包含 TiO_2 、 SnO_2 和/或一种或多种铁氧化物,

[0633] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:

- [0634] (b1) 至少一种封闭试剂。
- [0635] 4. 用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:
- [0636] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:
- [0637] (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,
- [0638] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0639] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及
- [0640] (a4) 至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的无机颜料: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、青铜颜料以及它们的混合物,
- [0641] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:
- [0642] (b1) 至少一种包含成膜聚合物的封闭试剂,以及
- [0643] (b2) 至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的颜料:基于层状金属基材薄片的颜料、基于透镜状金属基材薄片的颜料、包含“真空金属化颜料”(VMP)的基于金属基材薄片的颜料以及它们的混合物。
- [0644] 5. 用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:
- [0645] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:
- [0646] (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,
- [0647] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0648] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及
- [0649] (a4) 至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的无机颜料: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、青铜颜料以及它们的混合物,
- [0650] 将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:
- [0651] (b1) 至少一种包含成膜聚合物的封闭试剂,以及
- [0652] (b2) 至少一种包含颜料的染色化合物,该颜料包含 α) 包含云母的基材薄片,以及 β) 包含至少一个第一金属氧化物(水合物)层的涂层,该第一金属氧化物(水合物)层包含 TiO_2 、 SnO_2 和/或一种或多种铁氧化物。
- [0653] 6. 用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:
- [0654] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:
- [0655] (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,
- [0656] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0657] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及
- [0658] (a4) 至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的无机颜料: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、青铜颜料以及它们的混合物,
- [0659] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:
- [0660] (b1) 至少一种包含成膜聚合物的封闭试剂,以及
- [0661] (b2) 至少一种包含颜料的染色化合物,该颜料包含 α) 包含硼硅酸盐玻璃的基材薄片,以及 β) 包含至少一个第一金属氧化物(水合物)层的涂层,该第一金属氧化物(水合物)

层包含 TiO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 和/或一种或多种铁氧化物。

[0662] 7. 用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:

[0663] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:

[0664] (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,

[0665] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和

[0666] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及

[0667] (a4) 至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的有机颜料:胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱红、蓝色颜料(具有颜色索引号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160)、黄色颜料(具有颜色索引号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005)、绿色颜料(具有颜色索引号CI 61565、CI 61570、CI 74260)、橙色颜料(具有颜色索引号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105)、红色颜料(具有颜色索引号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470)以及它们的混合物,

[0668] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:

[0669] (b1) 至少一种封闭试剂。

[0670] 8. 用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:

[0671] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:

[0672] (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,

[0673] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和

[0674] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及

[0675] (a4) 至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的有机颜料:胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱红、蓝色颜料(具有颜色索引号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160)、黄色颜料(具有颜色索引号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005)、绿色颜料(具有颜色索引号CI 61565、CI 61570、CI 74260)、橙色颜料(具有颜色索引号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105)、红色颜料(具有颜色索引号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470)以及它们的混合物;以及至少一种选自以下的颜料:基于层状金属基材薄片的颜料、包含真空金属化颜料(VMP)的基于透镜状金属基材薄片的颜料、以及它们的混合物,

[0676] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:

[0677] (b1) 至少一种封闭试剂。

[0678] 9. 用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:

[0679] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:

[0680] (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,

[0681] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和

- [0682] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及
- [0683] (a4) 至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的有机颜料:胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱红、蓝色颜料(具有颜色索引号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160)、黄色颜料(具有颜色索引号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005)、绿色颜料(具有颜色索引号CI 61565、CI 61570、CI 74260)、橙色颜料(具有颜色索引号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105)、红色颜料(具有颜色索引号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470)以及它们的混合物;以及至少一种颜料,该颜料包含 α) 包含云母的基材薄片,以及 β) 包含至少一个第一金属氧化物(水合物)层的涂层,该第一金属氧化物(水合物)层包含 TiO_2 、 SnO_2 和/或一种或多种铁氧化物,
- [0684] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:
- [0685] (b1) 至少一种封闭试剂。
- [0686] 10. 用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:
- [0687] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:
- [0688] (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,
- [0689] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0690] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及
- [0691] (a4) 至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的有机颜料:胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱红、蓝色颜料(具有颜色索引号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160)、黄色颜料(具有颜色索引号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005)、绿色颜料(具有颜色索引号CI 61565、CI 61570、CI 74260)、橙色颜料(具有颜色索引号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105)、红色颜料(具有颜色索引号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470)以及它们的混合物,
- [0692] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:
- [0693] (b1) 至少一种包含成膜聚合物的封闭试剂,以及
- [0694] (b2) 至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下的颜料:基于层状金属基材薄片的颜料、基于透镜状金属基材薄片的颜料、包含“真空金属化颜料”(VMP)的基于金属基材薄片的颜料以及它们的混合物。
- [0695] 11. 用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:
- [0696] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:
- [0697] (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,
- [0698] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0699] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及
- [0700] (a4) 至少一种染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自以下组中的有机颜

料：胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱红、蓝色颜料(具有颜色索引号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160)、黄色颜料(具有颜色索引号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005)、绿色颜料(具有颜色索引号CI 61565、CI 61570、CI 74260)、橙色颜料(具有颜色索引号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105)、红色颜料(具有颜色索引号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470)以及它们的混合物，

[0701] -将试剂(b)施用于角蛋白材料，其中试剂(b)含有：

[0702] (b1)至少一种包含成膜聚合物的封闭试剂，以及

[0703] (b2)至少一种包含颜料的染色化合物，该颜料包含 α)包含云母的基材薄片，以及 β)包含至少一个第一金属氧化物(水合物)层的涂层，该第一金属氧化物(水合物)层包含 TiO_2 、 SnO_2 和/或一种或多种铁氧化物。

[0704] 12.用于使角蛋白材料，特别是人类毛发染色的方法，该方法包括以下步骤：

[0705] -将试剂(a)施用于角蛋白材料，其中试剂(a)含有：

[0706] (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，

[0707] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇，和

[0708] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇，以及

[0709] (a4)至少一种染色化合物，该染色化合物包含至少一种选自以下组中的有机颜料：胭脂红、喹吖啶酮、酞菁、高粱红、蓝色颜料(具有颜色索引号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160)、黄色颜料(具有颜色索引号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005)、绿色颜料(具有颜色索引号CI 61565、CI 61570、CI 74260)、橙色颜料(具有颜色索引号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105)、红色颜料(具有颜色索引号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470)以及它们的混合物，

[0710] -将试剂(b)施用于角蛋白材料，其中试剂(b)含有：

[0711] (b1)至少一种包含成膜聚合物的封闭试剂，以及

[0712] (b2)至少一种包含颜料的染色化合物，该颜料包含 α)包含硼硅酸盐玻璃的基材薄片，以及 β)包含至少一个第一金属氧化物(水合物)层的涂层，该第一金属氧化物(水合物)层包含 TiO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 和/或一种或多种铁氧化物。

[0713] 13.用于使角蛋白材料，特别是人类毛发染色的方法，该方法包括以下步骤：

[0714] -将试剂(a)施用于角蛋白材料，其中试剂(a)含有：

[0715] (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，

[0716] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇，和

[0717] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇，

[0718] (a4)至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物，该染色化合物包含选自氧化铁颜料的颜料，其中所述氧化铁颜料具有100至1000nm，更优选地150nm至700nm的粒径，

- [0719] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:
- [0720] (b1)至少一种封闭试剂。
- [0721] 14.用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:
- [0722] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:
- [0723] (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,
- [0724] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0725] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及
- [0726] (a4)至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,该染色化合物包含选自氧化铁颜料的颜料,其中所述氧化铁颜料具有100至1000nm,更优选地150nm至700nm的粒径;以及至少一种选自以下的颜料:基于层状金属基材薄片的颜料、基于透镜状金属基材薄片的颜料、包含“真空金属化颜料”(VMP)的基于金属基材薄片的颜料以及它们的混合物,
- [0727] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:
- [0728] (b1)至少一种封闭试剂。
- [0729] 15.用于使角蛋白材料,特别是人类毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:
- [0730] -将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中试剂(a)含有:
- [0731] (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,
- [0732] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0733] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,以及
- [0734] (a4)至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,该染色化合物包含选自氧化铁颜料的颜料,其中所述氧化铁颜料具有100至1000nm,更优选地150nm至700nm的粒径,
- [0735] -将试剂(b)施用于角蛋白材料,其中试剂(b)含有:
- [0736] (b1)至少一种包含成膜聚合物的封闭试剂,以及
- [0737] (b2)至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,该染色化合物包含至少一种选自基于层状金属基材薄片的颜料、基于透镜状金属基材薄片的颜料、包含“真空金属化颜料”(VMP)的基于金属基材薄片的颜料以及它们的混合物的颜料。
- [0738] 试剂还可含有一种或多种表面活性剂。术语表面活性剂应理解为意指表面活性物质。以下之间存在区别:在由疏水性官能团和带负电荷的亲水性头部基团组成的阴离子表面活性剂、带有负电荷和补偿正电荷的两性表面活性剂、除疏水性官能团之外还具有带正电荷的亲水性基团的阳离子表面活性剂,以及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。
- [0739] 术语“两性离子表面活性剂”是指在分子中带有至少一个季铵基团和至少一个-COO⁽⁻⁾或-SO₃⁽⁻⁾基团的表面活性化合物。特别合适的两性离子表面活性剂为所谓的甜菜碱,如N-烷基-N,N-二甲基铵-甘氨酸盐,例如椰油烷基-二甲基甘氨酸铵、N-酰基氨基丙基-N,N-二甲基甘氨酸铵,例如椰油酰基氨基丙基二甲基甘氨酸铵,以及在烷基或酰基中每种情况下具有8至18个碳原子的2-烷基-3-羧甲基-3-羟乙基咪唑啉,以及椰油酰基氨基乙基羟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。
- [0740] 两性表面活性剂应理解为包括表面活性化合物,其在分子中除了C₈-C₂₄烷基或酰基之外还含有至少一个游离氨基和至少一个-COOH-或-SO₃H基团,并且能够形成内盐。合适

的两性表面活性剂的实例为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,它们每种情况下在烷基中具有约8至24个碳原子。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、烷基酰氨基甜菜碱、氨基丙酸盐、氨基甘氨酸盐、咪唑啉甜菜碱和磺基甜菜碱。

[0741] 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C₁₂-C₁₈酰基肌氨酸。

[0742] 试剂还可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为烷基多糖苷以及氧化烯与脂肪醇和脂肪酸的加合物,其中在每种情况下每摩尔脂肪醇或脂肪酸具有2至30摩尔氧化乙烯。当制剂含有与至少2摩尔氧化乙烯反应的乙氧基化甘油的脂肪酸酯作为非离子表面活性剂时,同样获得了具有良好性质的制剂。同样优选的非离子表面活性剂是烷基(多)糖苷,特别是烷基(聚)葡萄糖苷。

[0743] 此外,试剂还可额外含有至少一种阳离子表面活性剂。阳离子表面活性剂应理解为意指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。阳离子表面活性剂仅含有正电荷。典型地,这些表面活性剂由疏水性部分和亲水性头部基团构成,其中疏水性部分通常由烃骨架组成(例如,由一个或两个直链或支链烷基链组成),并且正电荷位于亲水性头部基团中。阳离子表面活性剂的实例为:

[0744] -可带有一个或两个链长为8至28个C原子的烷基链作为疏水性官能团的季铵化合物,

[0745] -被一个或多个链长为8至28个C原子的烷基链取代的季磷盐,或者

[0746] -叔铊盐。

[0747] 此外,阳离子电荷还可为鎗结构形式的杂环(例如,咪唑鎗环或吡啶鎗环)的一部分。除了携带阳离子电荷的官能单元之外,阳离子表面活性剂还可含有另外不带电荷的官能团,如在例如酯基季铵盐的情况下。阳离子表面活性剂以相对于各试剂的总重量计0.1至45重量%,优选地1至30重量%并且非常特别优选地1至15重量%的总量使用。

[0748] 此外,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仅具有阴离子电荷(由相应的抗衡阳离子中和)的表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例为脂肪酸、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐以及在烷基中具有12至20个C原子且在分子中具有至多16个二醇醚基团的醚羧酸。

[0749] 阴离子表面活性剂以相对于各试剂的总重量计0.1至45重量%,优选地1至30重量%并且非常特别优选地1至15重量%的总量使用。

[0750] 试剂(a)和/或试剂(b)还可含有消光剂。

[0751] 合适的消光剂包括例如(改性)淀粉、蜡、滑石和/或(改性)二氧化硅。相对于试剂(a)或试剂(b)的总量,消光剂的量优选为0.1至10重量%。优选地,试剂(a)包含消光剂。

[0752] 试剂(a)和/或试剂(b)还可含有增稠剂。

[0753] 在使用试剂(a)和/或(b)时,则它们必须不太稀并且必须不从角蛋白材料滴下来。为此,可能优选的是试剂(a)和/或(b)还含有增稠剂。

[0754] 在一个实施方案中,因此优选的是用于使角蛋白材料染色的方法,其特征在于试剂(a)和/或试剂(b)还含有增稠剂。

[0755] 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。

[0756] 在一个优选的实施方案中,用于使角蛋白材料染色的方法的特征在于,试剂(a)和/或试剂(b)还含有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,和它们的混合物。

[0757] 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。

[0758] 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,试剂(a)和/或试剂(b)还含有选自羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素及它们的混合物的增稠剂。

[0759] 其他合适的增稠剂包括半乳甘露聚糖。优选的半乳甘露聚糖包括具有INCI名称Cyamopsis tetragonoloba gum(瓜尔胶)的半乳甘露聚糖、具有INCI名称Ceratonia siliqua(carob) gum(刺槐豆胶)的半乳甘露聚糖、具有INCI名称Cassia Gum的半乳甘露聚糖和具有INCI名称Caesalpinia Spinosa Gum(塔拉胶)的半乳甘露聚糖。

[0760] 因此,用于使角蛋白材料染色的方法是特别优选的,其中试剂(a)和/或试剂(b)还含有至少一种选自以下的半乳甘露聚糖:具有INCI名称Cyamopsis tetragonoloba gum(瓜尔胶)的半乳甘露聚糖、具有INCI名称Ceratonia siliqua(carob) gum(刺槐豆胶)的半乳甘露聚糖、具有INCI名称Cassia Gum的半乳甘露聚糖和具有INCI名称Caesalpinia Spinosa Gum(塔拉胶)的半乳甘露聚糖。在一个特别优选的实施方案中,半乳甘露聚糖包括INCI名称为Caesalpinia Spinosa Gum(塔拉胶)的半乳甘露聚糖。

[0761] 在每种情况下相对于试剂(a)和/或试剂(b)的总量,增稠剂的量优选为0.1至10wt%。

[0762] 试剂还可含有其它活性成分、助剂和添加剂,例如溶剂,脂肪组分,例如 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;结构化剂,如葡萄糖、马来酸和乳酸,毛发调理化合物如磷脂,例如卵磷脂和脑磷脂;芳香油、异山梨醇二甲醚和环糊精;改善纤维结构的试剂,特别是单糖、二糖和寡糖,例如葡萄糖、半乳糖、果糖和乳糖;用于使产品着色的染料;去头皮屑活性物质,如吡罗克酮乙醇胺、奥麦丁锌和氯咪巴唑;氨基酸和寡肽;基于动物和/或植物的蛋白质水解物,以及它们的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;基于植物的油、光稳定剂和UV阻断剂;活性成分,如泛醇、泛酸、泛内酯、尿囊素、吡咯烷酮羧酸及其盐,以及甜没药醇;多酚类,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、无色花色素、花青素、黄烷酮、黄酮和黄酮醇;神经酰胺或类神经酰胺;维生素、维生素原和维生素前体;植物提取物;脂肪和蜡,如脂肪醇、蜂蜡、褐煤蜡和石蜡;溶胀剂和渗透剂,如甘油、丙二醇单乙醚、碳酸盐、碳酸氢盐、

胍、脲以及伯、仲和叔磷酸酯；遮光剂，如胶乳、苯乙烯/PVP以及苯乙烯/丙烯酰胺共聚物；珠光剂，如乙二醇单-和二硬脂酸酯以及PEG-3-二硬脂酸酯；以及喷射剂，如丙烷-丁烷混合物、N₂O、二甲醚、CO₂和空气。

[0763] 这些额外物质的选择由本领域的技术人员根据试剂的期望性质进行。关于其它任选存在的组分和所述组分的用量，明确参考本领域的技术人员已知的相关手册。额外的活性成分和助剂优选地总是以相对于特定试剂的总重量计0.0001至25重量%，特别地0.0005至15重量%的量用于根据本发明的制剂中。

[0764] 用于使角蛋白材料染色的方法

[0765] 在根据本发明的方法的上下文中，将试剂(a)和(b)施用于角蛋白材料，特别是人类毛发。试剂(a)和(b)因此是即用型试剂。试剂(a)和(b)彼此不同。

[0766] 原则上，试剂(a)和(b)可以同时施用或连续施用，优选连续施用。

[0767] 当首先在第一步骤中将试剂(a)施用于角蛋白材料，并且在第二步骤中施用试剂(b)时，可以获得最佳结果。

[0768] 因此，非常特别优选的是用于处理角蛋白材料，特别用于使角蛋白材料，特别是人类毛发染色的方法包括所指示顺序的以下步骤：

[0769] o在第一步骤中，将试剂(a)施用于角蛋白材料，其中试剂(a)含有：

[0770] (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，

[0771] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇，和

[0772] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇，以及

[0773] o在第二步骤中，将试剂(b)施用于角蛋白材料，其中试剂(b)含有：

[0774] (b1) 至少一种封闭试剂，

[0775] 其中试剂(a)和(b)中的至少一者额外含有至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

[0776] 为了在较长时间内向染色的角蛋白材料赋予高的耐冲洗性，还特别优选地在一种且相同的染色方法内使用试剂(a)和(b)，这意味着在施用试剂(a)与(b)之间存在最多数小时的时间。

[0777] 在另外特别优选的实施方案中，该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)与(b)之间的时间为最多24小时，优选最多12小时并且特别优选最多6小时。

[0778] 试剂(a)的特征是其含有至少一种反应性有机硅化合物(a1)。一种或多种反应性有机硅化合物(a1)参与低聚或聚合反应，并以这种方式，一旦它们接触毛发表面就使毛发表面官能化。以这种方式形成第一膜。在该方法的第二步骤中，将第二试剂(b)施用于毛发。在施用包含作为封闭试剂(b1)的至少一种成膜聚合物的试剂(b)期间，其与硅烷膜相互作用，并因此结合至角蛋白材料。在施用包含作为封闭试剂(b1)的至少一种碱化剂或酸化剂的试剂(b)期间，对硅烷膜的形成有积极影响。借助于试剂(a)和/或试剂(b)中的染色化合物，实现角蛋白材料的期望着色。可以通过着色硅烷膜(染色化合物仅在试剂(a)中)、通过着色聚合物膜(染色化合物仅在试剂(b)中，该试剂(b)含有成膜聚合物作为封闭试剂(b1))、或者通过着色硅烷膜以及通过着色聚合物膜(试剂(a)和(b)各自含有至少一种染色化合物，并且试剂(b)含有成膜聚合物作为封闭试剂(b1))来获得着色。

[0779] 在另一个实施方案中,最特别优选的是包括所指示顺序的以下步骤的方法:

[0780] (1) 将试剂(a)施用于角蛋白材料,

[0781] (2) 允许试剂(a)作用10秒至20分钟,优选地30秒至15分钟的时间,

[0782] (3) 任选地,用水冲洗角蛋白材料,

[0783] (4) 将试剂(b)施用于角蛋白材料,

[0784] (5) 允许试剂(b)作用30秒至30分钟,优选地30秒至10分钟的时间,

[0785] (6) 用水冲洗角蛋白材料。

[0786] 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意指仅用水进行冲洗过程,而无需使用不同于试剂(a)和(b)的任何另外试剂。

[0787] 在步骤(1)中,首先将试剂(a)施用于角蛋白材料,特别是人类毛发。

[0788] 在施用之后,允许试剂(a)作用于角蛋白材料。在这方面,已证明在毛发上10秒至30分钟,优选地20秒至20分钟,并且非常特别优选地30秒至15分钟的施用时间是特别有利的。

[0789] 在该方法的优选的实施方案中,现在可将试剂(a)从角蛋白材料上冲洗掉,然后在后续步骤中将试剂(b)施用于毛发。

[0790] 如果试剂(b)施用于其上仍然施用有试剂(a)的角蛋白材料上,获得了具有同样良好的耐洗牢度的着色。

[0791] 在步骤(4)中,现在将试剂(b)施用于角蛋白材料。在施用之后,允许试剂(b)作用于毛发。

[0792] 即使试剂(b)的施用时间较短,该方法也可以产生具有特别良好的强度和耐洗牢度的着色。已证明在毛发上10秒至10分钟,优选地20秒至5分钟,并且非常特别优选地30秒至3分钟的施用时间是特别有利的。

[0793] 在步骤(6)中,用水将试剂(b) (以及任选地试剂(a),如果仍然存在)从角蛋白材料上冲洗掉。

[0794] 在该实施方案中,步骤(1)至(6)的顺序优选在24小时内执行。

[0795] 在该方法的一个特别优选的实施方案中,在步骤(1)中,将试剂(a)施用于潮湿的角蛋白材料,特别是潮湿的人类头发。

[0796] 与一种或多种有机硅化合物一起,试剂(a)含有施用时可参与水解或低聚和/或聚合的一类高反应性化合物。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。

[0797] 为了避免过早低聚或聚合,显著有利的是,使用者仅在即将施用之前制备即用型试剂(a)。

[0798] 在另外的实施方案中,优选的是包括所指示顺序的以下步骤的方法:

[0799] (1) 通过将第一试剂(a')和第二试剂(a'')混合来产生试剂(a),其中

[0800] 第一试剂(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),并且

[0801] 第二试剂(a'')含有至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇(a2),至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇(a3),以及至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,

- [0802] (2) 将试剂(a)施用于优选潮湿的角蛋白材料,
- [0803] (3) 允许试剂(a)作用10秒至30分钟,优选地30秒至15分钟的时间,
- [0804] (4) 任选地,用水冲洗角蛋白材料,
- [0805] (5) 将试剂(b)施用于角蛋白材料,
- [0806] (6) 允许试剂(b)作用30秒至30分钟,优选地30秒至10分钟的时间,
- [0807] (7) 用水冲洗角蛋白材料。
- [0808] 为了能够提供尽可能稳定的制剂,试剂(a')本身优选地被制备成低水或无水。
- [0809] 在一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a')具有相对于试剂(a')的总重量计0.001至10重量%,优选地0.5至9重量%,更优选地1至8重量%,并且非常特别优选地1.5至7重量%的含水量。
- [0810] 试剂(a'')可以含有水。相对于试剂(a'')的总量,水含量优选最大为20重量%,更优选最大为10重量%。
- [0811] 优选的是,至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇(a2)和至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇(a3)的含量相对于试剂(a'')的总量为至少60重量%,更优选至少75重量%,非常特别优选至少85重量%。
- [0812] 在该实施方案内,现在通过将试剂(a')和(a'')混合来制备即用型试剂(a)。
- [0813] 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')与试剂(a'')搅拌或摇动。使用者现在可以将该(a')和(a'')的混合物在其制备后即刻或者在10秒至30分钟的短反应时间之后施用于优选潮湿的角蛋白材料。随后,使用者可以如上所述施用试剂(b)。
- [0814] 此外,可能优选的是,在方法中使用的试剂(a''')包含选自颜料和/或直接染料的染色化合物,所述染色化合物包含至少一种选自以下的颜料:基于层状金属基材薄片的颜料、基于透镜状金属基材薄片的颜料、包含真空金属化颜料(VMP)的基于金属基材薄片的颜料以及它们的混合物。
- [0815] 在一个优选的实施方案中,方法的特征在于试剂(a''')包含至少一种选自以下的颜料:基于层状金属基材薄片的颜料、基于透镜状金属基材薄片的颜料、包含真空金属化颜料(VMP)的基于金属基材薄片的颜料以及它们的混合物。
- [0816] 在另一个实施方案中,特别优选的是包括所指示顺序的以下步骤的方法:
- [0817] (1) 通过将第一试剂(a')、第二试剂(a'')以及第三试剂(a''')混合来产生试剂(a),其中
- [0818] -第一试剂(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),
- [0819] -第二试剂(a'')含有至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇(a2)和至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇(a3),以及至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,以及
- [0820] -第三试剂(a''')含有至少一种选自以下的颜料:基于层状金属基材薄片的颜料、基于透镜状金属基材薄片的颜料、包含真空金属化颜料(VMP)的基于金属基材薄片的颜料以及它们的混合物,
- [0821] (2) 将试剂(a)施用于优选潮湿的角蛋白材料,

[0822] (3) 允许试剂(a)作用10秒至30分钟,优选地30秒至15分钟的时间,

[0823] (4) 任选地,用水冲洗角蛋白材料,

[0824] (5) 将试剂(b)施用于角蛋白材料,

[0825] (6) 允许试剂(b)作用30秒至30分钟,优选地30秒至10分钟的时段,

[0826] (7) 用水冲洗角蛋白材料。

[0827] 在该实施方案内,现在通过将试剂(a')、(a'')和(a''')混合来制备即用型试剂(a)。

[0828] 例如,使用者可以首先将试剂(a'')与试剂(a''')搅拌或摇动,然后将获得的混合物与含有有机硅化合物(a1)的试剂(a')搅拌或摇动。使用者现在可以将(a')、(a'')和(a''')的混合物在其制备后即刻或者在10秒至20分钟的短反应时间之后施用于角蛋白材料。随后,使用者可以如上所述施用试剂(b)。

[0829] 多组分包装单元(成套部件)

[0830] 为了增加使用的便利性,优选地向使用者提供多组分包装单元(成套部件)形式的所有需要的试剂。

[0831] 因此,本发明的第二主题是用于使角蛋白材料染色的多组分包装单元(成套部件),其包含彼此分开包装的:

[0832] -具有试剂(a')的第一容器,其中试剂(a')含有:

[0833] (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

[0834] -具有试剂(a'')的第二容器,其中试剂(a'')含有:

[0835] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和

[0836] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,

[0837] 以及

[0838] -具有试剂(b)的第三容器,其中试剂(b)含有:

[0839] (b1)至少一种封闭试剂,

[0840] 其中成分(a1)、(a2)和(b1)已在上文详细公开,并且试剂(a'')和(b)中的至少一者额外含有至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

[0841] 在该实施方案中,最优选的是试剂(a'')还额外含有至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物。

[0842] 成套部件中包含在试剂(a')中的选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物(a1)对应于也用于上述方法的试剂(a)中的有机硅化合物(a1)。

[0843] 成套部件中包含在试剂(a'')中的平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇(a2)和平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇(a3)对应于也用于上述方法的试剂(a)中的聚乙二醇。

[0844] 成套部件中包含在试剂(b)中的封闭试剂(b1)对应于也用于上述方法的试剂(b)中的封闭试剂(b1)。

[0845] 优选的另一个实施方案是用于使角蛋白材料染色的多组分包装单元(成套部件),其包含彼此分开包装的:

[0846] -具有试剂(a')的第一容器,其中试剂(a')含有:

[0847] 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

[0848] -具有试剂(a'')的第二容器,其中试剂(a'')含有:

- [0849] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0850] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,
- [0851] 选自颜料和/或直接染料的染色化合物,所述染色化合物包括有机颜料,
- [0852] 以及
- [0853] -具有试剂(b)的第三容器,其中试剂(b)含有:
- [0854] - (b1) 至少一种封闭试剂,
- [0855] 其中成分(a1)、(a2)和(b1)已在上文详细公开。
- [0856] 另一个实施方案中优选的是用于使角蛋白材料染色的多组分包装单元(成套部件),其包含彼此分开包装的:
- [0857] -具有试剂(a')的第一容器,其中试剂(a')含有:
- [0858] 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
- [0859] -具有试剂(a'')的第二容器,其中试剂(a'')含有:
- [0860] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0861] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,
- [0862] 以及至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,
- [0863] -具有试剂(b)的第三容器,其中试剂(b)含有:
- [0864] (b1) 至少一种包含成膜聚合物的封闭试剂,以及至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,
- [0865] 其中成分(a1)、(a2)和(b1)已在上文详细公开。
- [0866] 又一个实施方案中优选的是用于使角蛋白材料染色的多组分包装单元(成套部件),其包含彼此分开包装的:
- [0867] -具有试剂(a')的第一容器,其中试剂(a')含有:
- [0868] 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
- [0869] -具有试剂(a'')的第二容器,其中试剂(a'')含有:
- [0870] (a2) 至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0871] (a3) 至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,
- [0872] 以及至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,所述染色化合物包括有机颜料,
- [0873] -具有试剂(a''')的第三容器,其中试剂(a''')含有:
- [0874] 至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,所述染色化合物包括至少一种选自以下的颜料:基于层状金属基材薄片的颜料、基于透镜状金属基材薄片的颜料、包含真空金属化颜料(VMP)的基于金属基材薄片的颜料以及它们的混合物,
- [0875] -具有试剂(b)的第四容器,其中试剂(b)含有:
- [0876] (b1) 至少一种封闭试剂,其中成分(a1)、(a2)和(b1)已在上文详细公开。
- [0877] 特别地,如果试剂(b)还包含至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,则通过混合两种试剂(b')和(b'')来生产即用型试剂(b)可能是有利的。在该实施方案中,密封试剂(b1)和至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物彼此分开包装。
- [0878] 该另一个实施方案中优选的是用于使角蛋白材料染色的多组分包装单元(成套部件),其包含彼此分开包装的:

- [0879] -具有试剂(a')的第一容器,其中试剂(a')含有:
- [0880] 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
- [0881] -具有试剂(a'')的第二容器,其中试剂(a'')含有:
- [0882] (a2)至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇,和
- [0883] (a3)至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇,
- [0884] 以及任选存在的至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,
- [0885] -具有试剂(b')的第三容器,其中试剂(b')含有:
- [0886] (b1)至少一种包含成膜聚合物的封闭试剂,以及
- [0887] -具有试剂(b'')的第四容器,其中试剂(b'')含有:
- [0888] 至少一种选自颜料和/或直接染料的染色化合物,
- [0889] 其中成分(a1)、(a2)和(b1)已在上文详细公开。
- [0890] 在上述实施方案中,优选的是试剂(b')和/或(b'')还含有增稠剂。
- [0891] 此外,优选多组分包装单元(成套部件),其中试剂(b')或试剂(b'')包含选自乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素及其混合物的增稠剂。
- [0892] 关于多组件包装单元的另外优选的实施方案,关于方法所做的陈述加以必要的变更后适用。
- [0893] 有机硅化合物(a1)的低聚和聚合反应已经在试剂(a')和(a'')混合期间或在试剂(a')、(a'')和(a''')混合期间引发。
- [0894] 已经发现,使有机硅化合物(a1)的低聚和聚合速率,即在角蛋白材料上形成硅烷膜的速率最佳地适应使用条件是一个巨大的挑战。
- [0895] 例如,当使用人类毛发时,过快的低聚和聚合速率导致在头发的所有区域都能被处理之前聚合就已经完成。聚合速率过快使全头处理变得不可能。在染色过程中,聚合速率过快表现为染色结果不均匀,使得最后被处理的区域染色不充分。
- [0896] 另一方面,如果聚合太慢,则确实可以在没有时间压力的情况下处理角蛋白材料的所有区域,但施用时间因此增加。
- [0897] 令人惊讶地发现在试剂(a)中存在至少一种平均分子量为200至600g/mol的第一聚乙二醇(a2)和至少一种平均分子量为1,000至35,000g/mol的第二聚乙二醇(a3)不仅导致角蛋白材料上的成膜性改善,而且导致有机硅化合物(a1)的最佳低聚和聚合速率。

实施例

[0898] 制备了以下制剂(除非另行指出,所有数字均以活性物质的重量%计)。

[0899] 试剂(a')

[0900]	试剂(a')	重量%
	(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(a1)	24
	甲基三乙氧基硅烷(a1)	72
	水	至 100

[0901] 试剂(a'')

[0902]	试剂 (a'')	重量%
	颜料分散体 (CI 12490、CI 74160、CI 11680、癸基葡萄糖苷 (INCI) 和水)	10
	PEG 400* (a2)	80
	PEG 6000** (a3)	10

[0903] *平均分子量为400g/mol的聚乙二醇

[0904] **平均分子量为6,000g/mol的聚乙二醇

[0905] 通过将5g的试剂(a')和15g的试剂(a'')混合来制备即用型试剂(a)。

[0906] 试剂(b)

[0907]	试剂 (b)	重量 %
	乙烯/丙烯酸钠共聚物 (b1) (25%浓度的溶液)	15
	羟乙基纤维素	2
	水	至100

[0908] 将试剂(a)按摩到一束潮湿的毛发 (Kerling, Euronaturhaar white) 中,并允许作用1分钟。然后用水冲洗掉试剂(a)。

[0909] 然后,将试剂(b)施用于发束,允许作用5分钟,并也用水冲洗掉。