



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113597300 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 02

(21) 申请号 202080022020.2

P · 雅伊泽尔 C · 马蒂亚塞克

(22) 申请日 2020.03.13

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

(30) 优先权数据

72002

102019203677.5 2019.03.19 DE

代理人 王世娜

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2021.09.17

A61K 8/58 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

A61Q 5/06 (2006.01)

PCT/EP2020/056793 2020.03.13

A61K 8/02 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

A61K 8/04 (2006.01)

W02020/187727 DE 2020.09.24

A61K 8/26 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

(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 T · 莱希纳 G · 韦泽 C · 科隆科

C · 克里纳 U · 舒马赫

M · 诺沃特尼 J · 舍普根斯

权利要求书4页 说明书40页

(54) 发明名称

包括使用有机硅化合物、效应颜料和成膜聚合物II的对角蛋白材料染色的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于对角蛋白材料、特别是人毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:-将试剂(a)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(a)包含至少一种有机硅化合物,和-将试剂(b)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(b)包含:(b1)至少一种着色剂化合物,该着色剂化合物包含至少一种基于透镜状基材片的颜料,和(b2)至少一种成膜聚合物。本发明还涉及一种多组分包装单元,其含有在两个单独包装的容器中的两种试剂(a)和(b)。

1. 对角蛋白材料、特别是人毛发染色的方法,所述方法包括以下步骤:

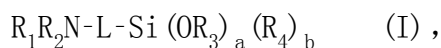
- 将试剂 (a) 施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂 (a) 包含至少一种有机硅化合物,和
- 将试剂 (b) 施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂 (b) 包含:

(b1) 至少一种着色剂化合物,所述着色剂化合物包含至少一种基于透镜状基材片的颜料,和

(b2) 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) 包含至少一种选自具有1、2或3个硅原子的硅烷的有机硅化合物,所述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。

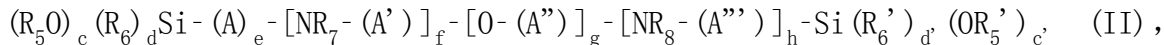
3. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其特征在于,所述试剂 (a) 包含至少一种式 (I) 和/或 (II) 的有机硅化合物



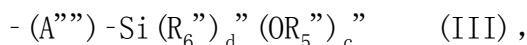
其中

- R_1 、 R_2 独立地表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基,
- L 是线性或支化的二价 C_1 - C_{20} 亚烷基,
- R_3 是氢原子或 C_1 - C_6 烷基,
- R_4 代表 C_1 - C_6 烷基,
- a 代表1至3的整数,并且
- b 是整数 $3-a$, 并且

其中在所述式 (II) 的有机硅化合物中



- R_5 、 R_5' 、 R_5'' 独立地表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基,
- R_6 、 R_6' 、 R_6'' 独立地表示 C_1 - C_6 烷基,
- A 、 A' 、 A'' 、 A''' 和 A'''' 独立地表示线性或支化的二价 C_1 - C_{20} 亚烷基,
- R_7 和 R_8 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

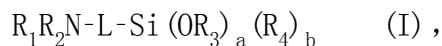


- c 代表1至3的整数,
- d 代表整数 $3-c$,
- c' 代表1至3的整数,
- d' 代表整数 $3-c'$,
- c'' 代表1至3的整数,
- d'' 代表整数 $3-c''$,
- e 代表0或1,
- f 代表0或1,
- g 代表0或1,
- h 代表0或1,

前提条件是 e 、 f 、 g 和 h 中的至少一个不同于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) 包含至少一种式

(I)的有机硅化合物，



其中

-R₁、R₂均表示氢原子，并且

-L表示线性的二价C₁-C₆-亚烷基，优选亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)或亚乙基(-CH₂-CH₂-)，

-R₃表示氢原子、乙基或甲基，

-R₄表示甲基或乙基，

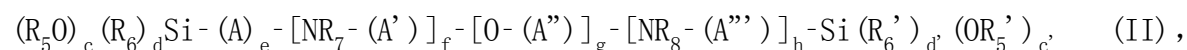
-a代表数字3，并且

-b代表数字0。

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)包含至少一种选自以下的式(I)的有机硅化合物

- (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
- 1- (2-二甲基氨基乙基) 硅烷三醇，以及
- 这些的混合物。

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)的有机硅化合物，



其中

-e和f均代表数字1，

-g和h均代表数字0，

-A和A' 独立地表示线性的二价C₁-C₆亚烷基并且

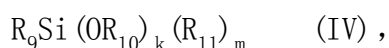
-R₇表示氢原子、甲基、2-羟乙基、2-烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

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)包含至少一种选自以下的式(II)的有机硅化合物

- 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
- N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺,以及
- 这些的混合物。

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)包含至少一种式(IV)的有机硅化合物



其中

- R_9 代表 C_1 - C_{18} 烷基,
- R_{10} 表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基,
- R_{11} 表示 C_1 - C_6 烷基
- k 是1至3的整数,并且
- m 代表整数 $3-k$ 。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,所述试剂(a)包含至少一种选自以下的式(IV)的有机硅化合物

- 甲基三甲氧基硅烷
- 甲基三乙氧基硅烷
- 乙基三甲氧基硅烷
- 乙基三乙氧基硅烷
- 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,
- 辛基癸基三甲氧基硅烷,
- 辛基癸基三乙氧基硅烷和
- 这些的混合物。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其特征在于,所述基材片包含选自金属、金属合金和金属氧化物的材料。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其特征在于,所述基材片包含铝。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,所述基材片包含至少一种折射率不高于1.8的低折射率金属氧化物和/或金属氧化物水合物的涂层A。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的方法,其特征在于,所述基材片包含至少一种折射率为至少1.9的高折射率金属氧化物的涂层B。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,所述基材片具有与下面的涂层B不同的至少一种金属氧化物和/或金属氧化物水合物的另外涂层C。

15. 用于对角蛋白材料染色的成套部件,其包括单独包装的

-容纳有试剂(a)的第一容器,其中所述试剂(a)包含至少一种有机硅化合物,和

-容纳有试剂(b)的第二容器,其中所述试剂(b)包含:

(b1) 至少一种着色剂化合物,所述着色剂化合物包含至少一种基于透镜状基材片的颜料,和

(b2) 至少一种成膜聚合物。

包括使用有机硅化合物、效应颜料和成膜聚合物II的对角蛋白材料染色的方法

[0001] 本申请的主题是对角蛋白(keratinous)材料、特别是人毛发染色的方法,其包括施用两种不同试剂(a)和(b)。试剂(a)包含至少一种有机硅化合物。试剂(b)包含至少一种着色剂化合物(farbgebende Verbindung),该着色剂化合物包含至少一种经选择的颜料。

[0002] 本申请的第二主题是用于对角蛋白材料、特别是人毛发着色的多组分包装单元(成套部件(kit-of-parts)),其包括分别包装在两个不同容器中的试剂(a)和(b)。

[0003] 改变角蛋白材料(尤其是人毛发)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,专家会根据着色要求了解各种着色体系。氧化染料通常用于持久性强效染色,其具有良好的牢度特性和良好的灰色覆盖。这种着色剂包含氧化染料前体,所谓的显色剂组分和成色剂组分;它们在氧化剂(例如过氧化氢)的作用下相互之间形成实际的染料。氧化染料的特征在于非常长效的染色结果。

[0004] 当使用直接染料时,现成的染料会从着色剂扩散到毛发纤维中。与氧化性毛发染色相比,用直接染料获得的染色具有较短的储存期限和更快的可洗性。用直接染料的染色通常在毛发上保留5至20次洗涤的时间段。

[0005] 已知使用颜色颜料(color pigment)用于在毛发和/或皮肤上产生短期的颜色变化。通常将颜色颜料理解为不溶的着色物质。这些物质在染料配制物中以小颗粒的形式未溶解而存在,并且仅从外部沉积在毛发纤维和/或皮肤表面上。因此,它们通常可以通过用含表面活性剂的洗涤剂洗涤几次而无残留地再次除去。这种类型的各种产品可以在市场上以名称睫毛膏获得。

[0006] 如果使用者想要对其毛发进行特别长效的着色,则使用氧化染料是他目前为止唯一的选择。然而,尽管尝试了许多优化,但是在氧化毛发染色中仍不能完全避免令人不愉快的氨或胺的气味。仍然与使用氧化染料有关的毛发损伤也对使用者的毛发产生负面影响。因此,持续的挑战是寻找替代的高性能染色方法。

[0007] EP 2168633 B1涉及通过使用颜料而产生长效的毛发着色的任务。该论文教导了,当在毛发上使用颜料、有机硅化合物、疏水性聚合物和溶剂的组合时,有可能产生据说特别耐洗发剂洗发的着色。

[0008] 金属光泽颜料或金属效应颜料(effect pigment)广泛用于许多技术领域。它们例如用于彩色涂料、印刷油墨、油墨、塑料、玻璃、陶瓷产品和装饰化妆品的制剂(例如指甲油)。它们的特征尤其在于,它们有吸引力的随角度变化的颜色印象(色彩变化指数(goniochromism))和它们的金属样光泽。

[0009] 带有金属表面(finish)或金属亮点(highlight)的毛发很流行。金属色调使毛发看起来更浓密且更有光泽。

[0010] 需要提供采用效应颜料的毛发染色,其一方面具有高的耐洗涤和摩擦的牢度,另一方面不会对毛发特性——例如易打理性和感觉——产生负面影响。为此目的,如果所使用的效应颜料具有高覆盖能力并且可以薄层施用到毛发上,则是合乎需要的。

[0011] 因此,本发明的任务是提供一种具有与氧化染色相当的牢度性质的染色体系。特

别地,耐洗牢度和耐摩擦牢度性质应突出,但应避免使用为此目的通常使用的氧化染料前体。

[0012] 出人意料地,现已发现,如果通过一种其中将至少两种试剂(a)和(b)施用于角蛋白材料(毛发)的方法而对角蛋白材料——特别是人毛发——着色,则可以极好地解决该任务。这里,试剂(a)包含至少一种有机硅化合物,并且试剂(b)包含至少一种经选择的颜料(b1)和成膜聚合物(b2)。

[0013] 当在染色方法中使用两种试剂(a)和(b)时,可以以特别高的牢度来染色角蛋白材料。

[0014] 本发明的第一主题是一种对角蛋白材料、特别是人毛发着色的方法,该方法包括以下步骤:

[0015] -将试剂(a)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(a)包含至少一种有机硅化合物,并且

[0016] -将试剂(b)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(b)包含:

[0017] (b1)至少一种着色剂化合物,该着色剂化合物包含至少一种基于透镜状(lenticular)基材片的颜料,和

[0018] (b2)至少一种成膜聚合物。

[0019] 角蛋白材料

[0020] 角蛋白材料包括毛发、皮肤、指甲(例如手指甲和/或脚趾甲)。羊毛、毛皮和羽毛也属于角蛋白材料的定义。

[0021] 优选地,角蛋白材料被理解为人毛发、人皮肤和人指甲,尤其是手指甲和脚趾甲。角蛋白材料被理解为人毛发。

[0022] 试剂(a)和(b)

[0023] 在根据本发明的方法中,将试剂(a)和(b)施用于角蛋白材料、特别是人毛发。两种试剂(a)和(b)彼此不同。

[0024] 相应地,公开一种对角蛋白材料、特别是人毛发染色的方法,该方法包括以下步骤:

[0025] -将试剂(a)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(a)包含至少一种有机硅化合物,和

[0026] -将试剂(b)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(b)包含:

[0027] (b1)至少一种着色剂化合物,该着色剂化合物包含至少一种基于透镜状基材片的颜料,和

[0028] (b2)至少一种成膜聚合物,

[0029] 其中两种试剂(a)和(b)彼此不同。

[0030] 试剂(a)

[0031] 试剂(a)的特征在于其包含至少一种有机硅化合物,特别是至少一种有机硅烷。试剂(a)中所含的有机硅化合物或有机硅烷是反应性化合物。

[0032] 试剂(a)在化妆品载体中包含一种或多种有机硅化合物,特别是一种或多种有机硅烷;该化妆品载体可以是水合的、低水的或无水的。此外,化妆品载体可以是液体、凝胶状、乳脂状、糊状、粉状或甚至固体(例如,以片剂或压制产品的形式)。优选地,试剂(a)的化

妆品载体是含水的或含水-含醇的载体。对于毛发染色,这类载体是例如霜剂、乳剂、凝胶,或者还是含表面活性剂的发泡溶液,例如洗发剂、泡沫气雾剂、泡沫配制物或其它适合施用于毛发的制剂。

[0033] 化妆品载体优选包含水,这意味着载体包含基于其重量至少2重量%的水。优选地,水含量高于5重量%,进一步优选高于10重量%,还更优选高于15重量%。化妆品载体还可以是含水且含醇的。在本发明的上下文中的含水/含醇溶液是包含2至70重量%的 C_1 - C_4 醇、特别是乙醇或异丙醇的含水溶液。该试剂可以另外包含其它有机溶剂,例如甲氧基丁醇、苄醇、乙基二甘醇或1,2-丙二醇。优选的是所有水溶性有机溶剂。

[0034] 在本发明的上下文中使用术语“着色剂”以指使用颜料和/或直接染料引起的对角蛋白材料、特别是人毛发的着色。在该着色过程期间,着色化合物以特别均匀且光滑的膜沉积在角蛋白材料的表面上或扩散到角蛋白纤维中。该膜通过一种或多种有机硅化合物的低聚或聚合、和通过有机硅化合物与着色剂化合物的相互作用而原位形成。

[0035] 有机硅化合物

[0036] 作为本发明的必需成分,试剂(a)包含至少一种有机硅化合物。优选的有机硅化合物选自具有1、2或3个硅原子的硅烷。

[0037] 有机硅化合物(organic silicon compound)——或者称为有机硅化合物(organosilicon compounds)——是或者具有直接硅碳键(Si-C)或者其中碳经由氧、氮或硫原子键合到硅原子的化合物。本发明的有机硅化合物优选是含有1至3个硅原子的化合物。有机硅化合物优选包含1或2个硅原子。

[0038] 试剂(a)特别优选包含至少一种选自具有1、2或3个硅原子的硅烷的有机硅化合物。

[0039] 根据IUPAC规则,术语硅烷代表一组基于硅骨架和氢的化学化合物。在有机硅烷中,氢原子被有机基团例如(取代的)烷基和/或烷氧基完全或部分代替。在有机硅烷中,氢原子中的一些也可以被羟基代替。

[0040] 在特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,将试剂(a)施用于角蛋白材料,其中该试剂(a)包含至少一种选自具有1、2或3个硅原子的硅烷的有机硅化合物。

[0041] 试剂(a)特别优选包含至少一种选自具有1、2或3个硅原子的硅烷的有机硅化合物,该有机硅化合物进一步每分子包含一个或多个碱性化学官能团(function)和一个或多个羟基或可水解基团。

[0042] 在非常特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,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1、2或3个硅原子的硅烷的有机硅化合物,所述有机硅化合物进一步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。

[0043] 该碱性基团可以是例如氨基、烷基氨基或二烷基氨基,其优选经由连接基(linker)连接至硅原子。优选地,该碱性基团为氨基、 C_1 - C_6 烷基氨基或二(C_1 - C_6)烷基氨基。

[0044] 一个或多个可水解基团优选为 C_1 - C_6 烷氧基,尤其是乙氧基或甲氧基。当可水解基团直接键合到硅原子时是优选的。例如,如果可水解基团是乙氧基,则有机硅化合物优选包含结构单元 $R' R'' R''' Si-O-CH_2-CH_3$ 。基团 R' 、 R'' 和 R''' 代表硅原子的三个剩余的自由价。

[0045] 非常特别优选的方法的特征在于,该试剂(a)包含至少一种选自具有1、2或3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。

[0046] 当试剂(a)包含至少一种式(I)和/或(II)的有机硅化合物时获得特别好的结果。

[0047] 在另一非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于,将试剂(a)施用于角蛋白材料或人毛发,其中试剂(a)包含至少一种式(I)和/或(II)的有机硅化合物(a),

[0048] $R_1R_2N-L-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I),

[0049] 其中

[0050] $-R_1, R_2$ 独立地表示氢原子或 C_1-C_6 烷基,

[0051] $-L$ 是线性或支化的二价 C_1-C_{20} 亚烷基,

[0052] $-R_3$ 是氢原子或 C_1-C_6 烷基,

[0053] $-R_4$ 表示 C_1-C_6 烷基

[0054] $-a$ 代表1至3的整数,并且

[0055] $-b$ 代表整数 $3-a$,

[0056] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR_8-(A''')]_h-Si(R_6')_d'(OR_5')_c'$ (II),

[0057] 其中

[0058] $-R_5, R_5', R_5''$ 独立地表示氢原子或 C_1-C_6 烷基,

[0059] $-R_6, R_6'$ 和 R_6'' 独立地表示 C_1-C_6 烷基,

[0060] $-A, A', A'', A'''$ 和 A'''' 彼此独立地表示线性或支化的二价 C_1-C_{20} 亚烷基

[0061] $-R_7$ 和 R_8 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

[0062] $-(A''''')-Si(R_6'')_d''(OR_5'')_c''$ (III),

[0063] $-c$ 代表1至3的整数,

[0064] $-d$ 代表整数 $3-c$,

[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] $-e$ 代表0或1,

[0070] $-f$ 代表0或1,

[0071] $-g$ 代表0或1,

[0072] $-h$ 代表0或1,

[0073] 前提条件是 e, f, g 和 h 中的至少一个不同于0。

[0074] 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'''' 以实例解释如下:

[0075] 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。线性的二价 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,二价亚烷基也可以是支化的。支化的二价 C_3-C_{20} 亚烷基的实例是 $(-CH_2-CH(CH_3)-)$ 和 $(-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-)$ 。

[0076] 在式(I)的有机硅化合物中

[0077] $R_1R_2N-L-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I),

[0078] 基团 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢原子或 C_1-C_6 烷基。十分优选地,基团 R_1 和 R_2 均表示氢原子。

[0079] 在有机硅化合物的中间部分中的是结构单元或连接基-L-,其代表线性或支化的二价 C_1-C_{20} 亚烷基。

[0080] 优选地,-L-代表线性的二价 C_1-C_{20} 亚烷基。进一步优选地,-L-代表线性的二价 C_1-C_6 亚烷基。特别优选的-L代表亚甲基 $(-CH_2-)$ 、亚乙基 $(-CH_2-CH_2-)$ 、亚丙基 $(-CH_2-CH_2-CH_2-)$ 或亚丁基 $(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)$ 。L代表亚丙基 $(-CH_2-CH_2-CH_2-)$ 。

[0081] 式(I)的有机硅化合物

[0082] $R_1R_2N-L-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I),

[0083] 各自在一端带有含硅基团 $-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ 。

[0084] 在末端结构单元 $-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ 中, R_3 是氢或 C_1-C_6 烷基,并且 R_4 是 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。

[0085] 在这里,a代表1至3的整数,b代表整数3-a。如果a代表数字3,则b等于0。如果a代表数字2,则b等于1。如果a代表数字1,则b等于2。

[0086] 如果试剂(a)包含至少一种式(I)的有机硅化合物(其中基团 R_3 、 R_4 彼此独立地表示甲基或乙基)时,则可以获得具有最佳耐洗牢度的染色。

[0087] 此外,如果试剂(a)包含至少一种式(I)的有机硅化合物(其中a代表数字3),则可以获得具有最佳耐洗牢度的染色。在这种情况下,剩余的b代表数字0。

[0088] 在另一优选的实施方案中,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,其中

[0089] $-R_3$ 、 R_4 彼此独立地表示甲基或乙基,并且

[0090] -a代表数字3,并且

[0091] -b代表数字0。

[0092] 在另一优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(I)的有机硅化合物,

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

[0094] 其中

[0095] $-R_1$ 、 R_2 均表示氢原子,并且

[0096] -L表示线性的二价 C_1-C_6 亚烷基,优选亚丙基 $(-CH_2-CH_2-CH_2-)$ 或亚乙基 $(-CH_2-CH_2-)$,

[0097] $-R_3$ 表示氢原子、乙基或甲基,

[0098] $-R_4$ 表示甲基或乙基,

[0099] -a代表数字3,并且

[0100] -b代表数字0。

[0101] 当b为0时,基团 R_4 不出现在式(I)的化合物中。

[0102] 因此,在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(I)的有机硅化合物,

[0103] $R_1R_2N-L-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I),

[0104] 其中

[0105] $-R_1, R_2$ 均表示氢原子,并且

[0106] $-L$ 表示线性的二价 C_1-C_6 -亚烷基,优选亚丙基($-CH_2-CH_2-CH_2-$)或亚乙基($-CH_2-CH_2-$),

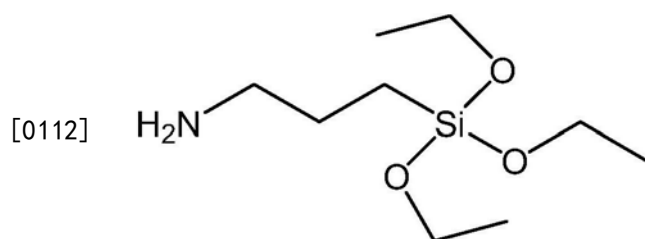
[0107] $-R_3$ 表示氢原子、乙基或甲基,

[0108] $-a$ 代表数字3,并且

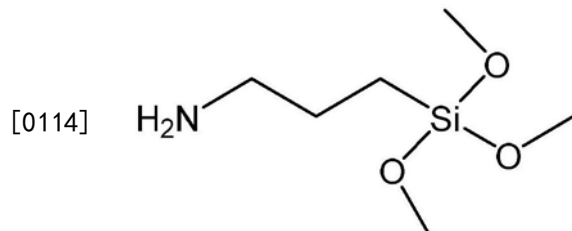
[0109] $-b$ 代表数字0。

[0110] 特别适合于解决问题的式(I)的有机硅化合物为

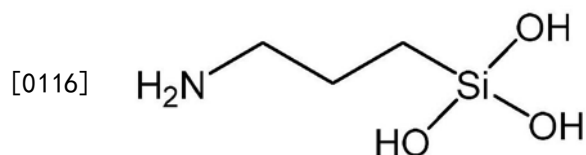
[0111] - (3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷



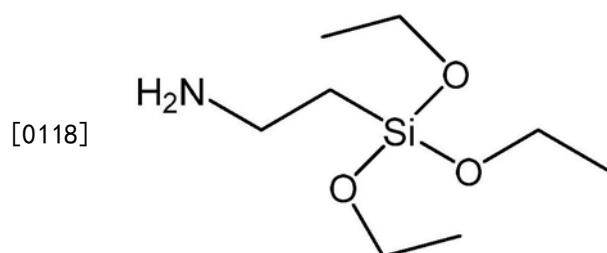
[0113] - (3-氨基丙基) 三甲氧基硅烷



[0115] -1- (3-氨基丙基) 硅烷三醇

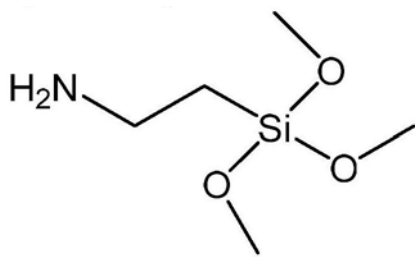


[0117] - (2-氨基乙基) 三乙氧基硅烷



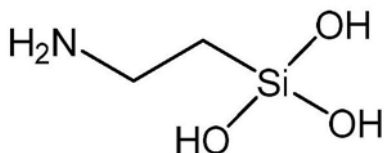
[0119] - (2-氨基乙基) 三甲氧基硅烷

[0120]



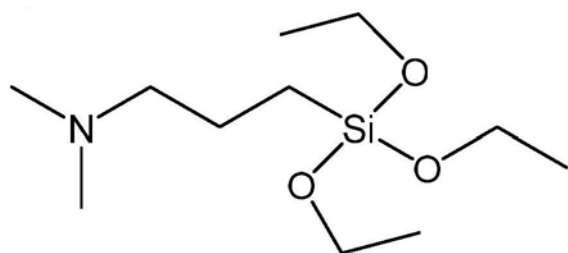
[0121] -1-(2-氨基乙基)硅烷三醇

[0122]



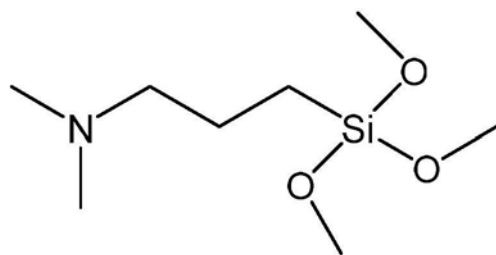
[0123] - (3-二甲基氨基丙基) 三乙氧基硅烷

[0124]



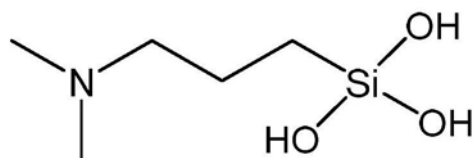
[0125] - (3-二甲基氨基丙基) 三甲氧基硅烷

[0126]



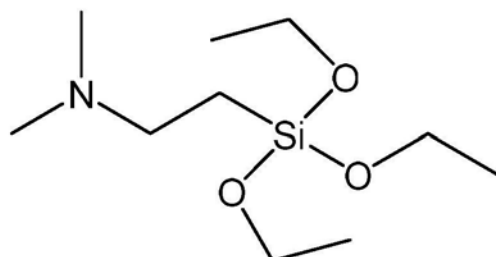
[0127] -1-(3-二甲基氨基丙基)硅烷三醇

[0128]

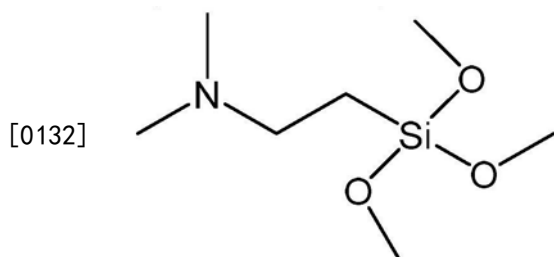


[0129] - (2-二甲基氨基乙基) 三乙氧基硅烷

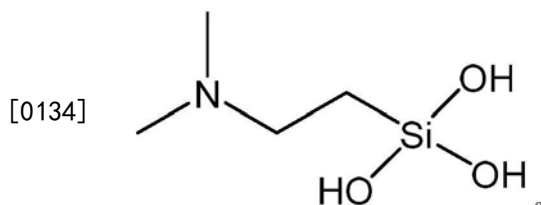
[0130]



[0131] - (2-二甲基氨基乙基) 三甲氧基硅烷和/或



[0133] -1-(2-二甲基氨基乙基)硅烷三醇



[0135] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种选自以下的式(I)的有机硅化合物:

[0136] - (3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷

[0137] - (3-氨基丙基) 三甲氧基硅烷

[0138] -1-(3-氨基丙基) 硅烷三醇

[0139] - (2-氨基乙基) 三乙氧基硅烷

[0140] - (2-氨基乙基) 三甲氧基硅烷

[0141] -1-(2-氨基乙基) 硅烷三醇

[0142] - (3-二甲基氨基丙基) 三乙氧基硅烷

[0143] - (3-二甲基氨基丙基) 三甲氧基硅烷

[0144] -1-(3-二甲基氨基丙基) 硅烷三醇

[0145] - (2-二甲基氨基乙基) 三乙氧基硅烷

[0146] - (2-二甲基氨基乙基) 三甲氧基硅烷

[0147] -1-(2-二甲基氨基乙基) 硅烷三醇

[0148] 及它们的混合物。

[0149] 式(I)的有机硅化合物是可商购获得的。

[0150] (3-氨基丙基) 三甲氧基硅烷例如可以从Sigma-Aldrich购买。(3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷也可从Sigma-Aldrich商购获得。

[0151] 在另一个实施方案中,试剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物

[0152] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR_8-(A''')]_h-Si(R_6')_d'(OR_5')_c'$ (II)。

[0153] 式(II)的有机硅化合物各自在其两端带有含硅基团(grouping) $(R_5O)_c(R_6)_dSi-$ 和 $-Si(R_6')_d'(OR_5')_c'$ 。

[0154] 在式(II)的分子的中心部分中,存在基团 $-(A)_e-$ 和 $-[NR_7-(A')]_f-$ 以及 $-[O-(A'')]_g-$ 和 $-[NR_8-(A''')]_h-$ 。这里,e、f、g和h中的每一个均可以彼此独立地代表数字0或1,前提条件是e、f、g和h中的至少一个不同于0。换句话说,根据本发明的式(II)的有机硅化合物包含至少一个选自 $-(A)-$ 和 $-[NR_7-(A')]-$ 以及 $-[O-(A'')]-$ 和 $-[NR_8-(A''')]-$ 的基团。

[0155] 在两个末端结构单元 $(R_5O)_c(R_6)_dSi-$ 和 $-Si(R_6')_d'(OR_5')_c'$ 中,基团R5、R5'、R5''彼此

独立地表示氢原子或C₁-C₆烷基。基团R₆、R₆' 和R₆''独立地表示C₁-C₆烷基。

[0156] 这里,a代表1至3的整数,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。

[0157] 类似地,c' 代表1至3的整数,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。

[0158] 如果c和c' 均代表数字3时,可以获得具有最佳耐洗牢度值的染色。在这种情况下,d和d' 均代表数字0。

[0159] 在另一优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物

[0160] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR_8-(A''')]_h-Si(R_6')_d'(OR_5')_c'$ (II),

[0161] 其中

[0162] -R₅和R₅' 独立地表示甲基或乙基,

[0163] -c和c' 均代表数字3,并且

[0164] -d和d' 均代表数字0。

[0165] 如果c和c' 均为数字3并且d和d' 均为数字0,则本发明的有机硅化合物对应于式(IIa)

[0166] $(R_5O)_3Si-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A'')]_g-[NR_8-(A''')]_h-Si(OR_5')_3$ (IIa)。

[0167] e、f、g和h可以独立地代表数字0或1,其中e、f、g和h中的至少一个不同于零。缩写e、f、g和h因此定义了基团-(A)_e-和-[NR₇-(A')]_f-以及-[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中。

[0168] 关于这点,某些基团的存在已被证明在提高可洗性方面特别有益。当e、f、g和h中的至少两个代表数字1时,获得特别好的结果。特别优选的e和f均代表数字1。此外,g和h均代表数字0。

[0169] 如果e和f均代表数字1并且g和h均代表数字0,则有机硅化合物对应于式(IIb)

[0170] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)-[NR_7-(A')]-Si(R_6')_d'(OR_5')_c'$ (IIb)。

[0171] 基团A、A'、A''、A'''和A''''独立地表示线性或支化的二价C₁-C₂₀亚烷基。优选地,基团A、A'、A''、A'''和A''''彼此独立地表示线性的二价C₁-C₂₀亚烷基。进一步优选地,基团A、A'、A''、A'''和A''''独立地表示线性的二价C₁-C₆亚烷基。特别地,基团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-)。特别地,基团A、A'、A''、A'''和A''''代表亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-)。

[0172] 如果f表示数字1,则式(II)的有机硅化合物包含结构基团-[NR₇-(A')]-。

[0173] 如果h表示数字1,则式(II)的有机硅化合物包含结构基团-[NR₈-(A''')]-。

[0174] 其中R₇和R₈独立地表示氢原子、C₁-C₆烷基、羟基-C₁-C₆烷基、C₂-C₆烯基、氨基-C₁-C₆烷基或式(III)的基团

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

[0176] 非常优选地,R₇和R₈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。

[0177] 当f表示数字1并且h表示数字0时,根据本发明的有机硅化合物包含基团[NR₇-(A')],而不是基团-[NR₈-(A'')]。如果基团R₇现在代表式(III)的基团,则试剂(a)包含具有

3个反应性硅烷基团的有机硅化合物。

[0178] 在另一优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物

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

[0180] 其中

[0181] -e和f均代表数字1,

[0182] -g和h均代表数字0,

[0183] -A和A' 独立地表示线性的二价C₁-C₆亚烷基,并且

[0184] -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。

[0185] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(II)的有机硅化合物,其中

[0186] -e和f均代表数字1,

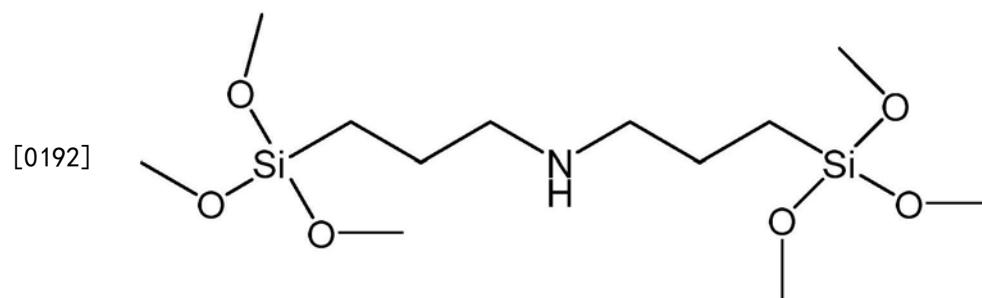
[0187] -g和h均代表数字0,

[0188] -A和A' 彼此独立地表示亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-CH₂-CH₂-)或亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-),并且

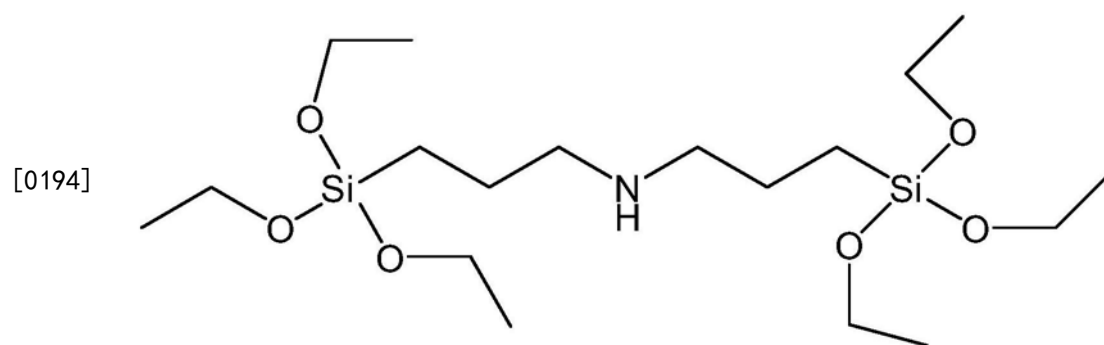
[0189] -R₇表示氢原子、甲基、2-羟乙基、2-烯基、2-氨基乙基或式(III)的基团。

[0190] 非常适合解决该问题的式(II)的有机硅化合物是

[0191] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

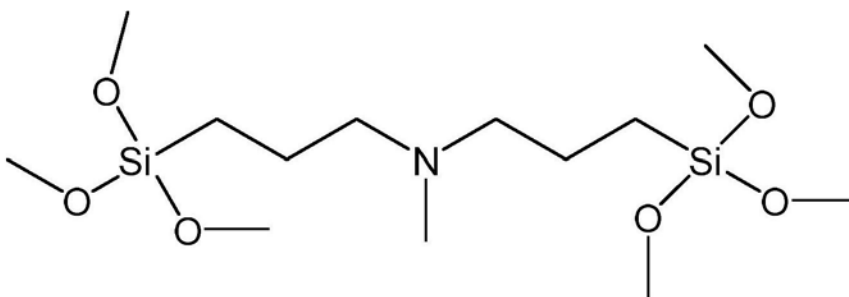


[0193] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺



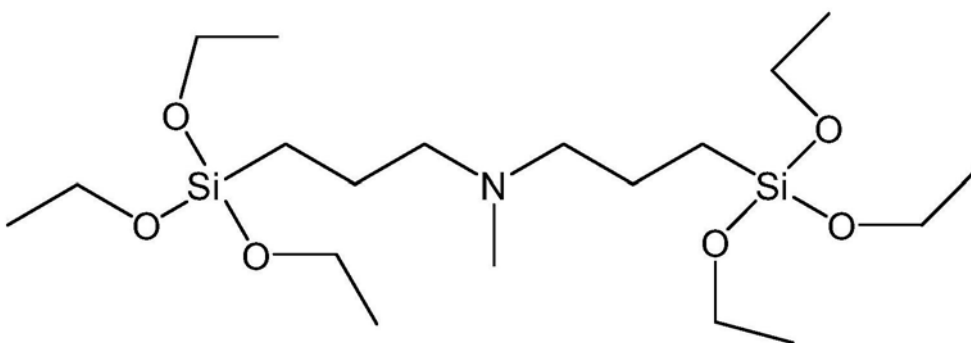
[0195] -N-甲基-3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0196]



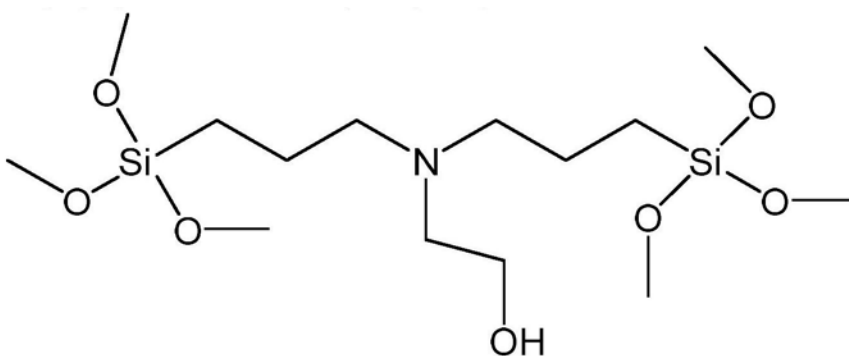
[0197] -N-甲基-3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0198]



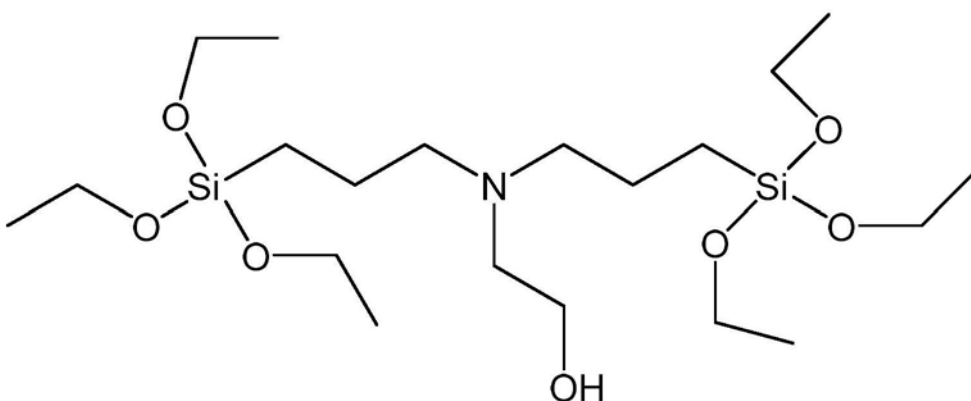
[0199] -2-[双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基]-乙醇

[0200]



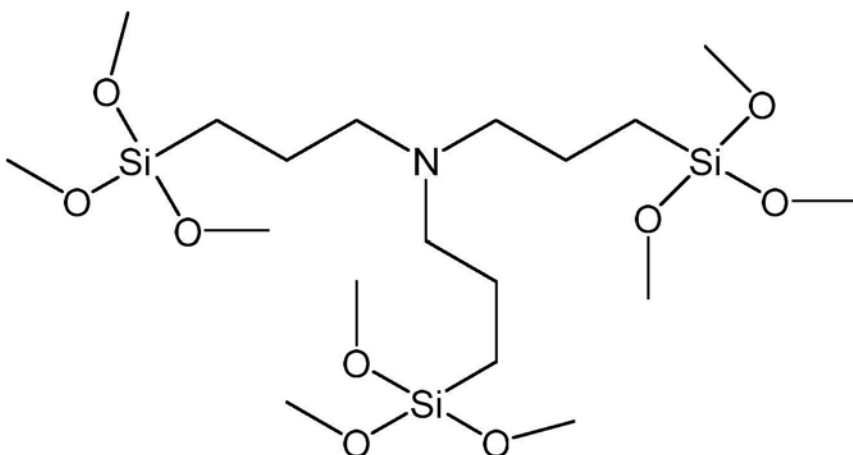
[0201] -2-[双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基]-乙醇

[0202]



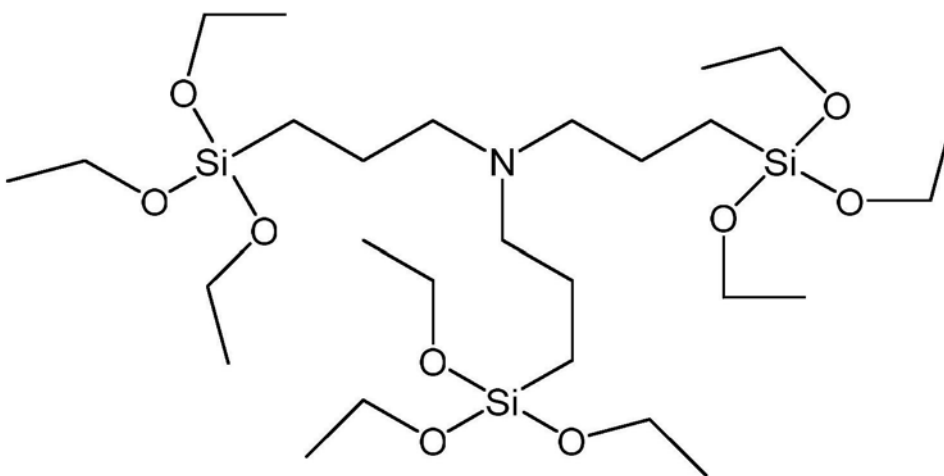
[0203] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0204]



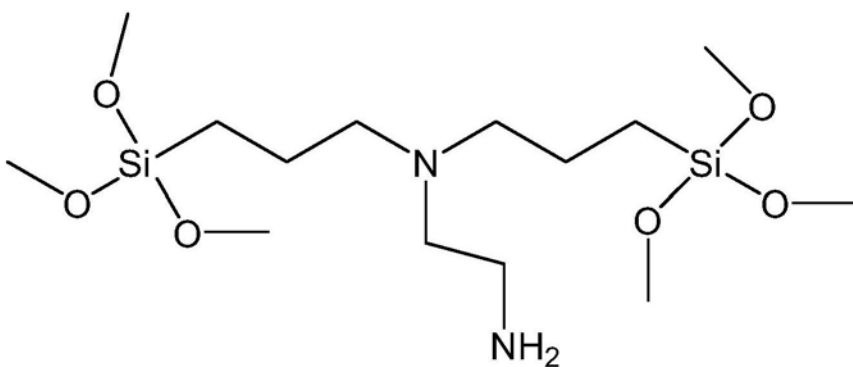
[0205] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0206]



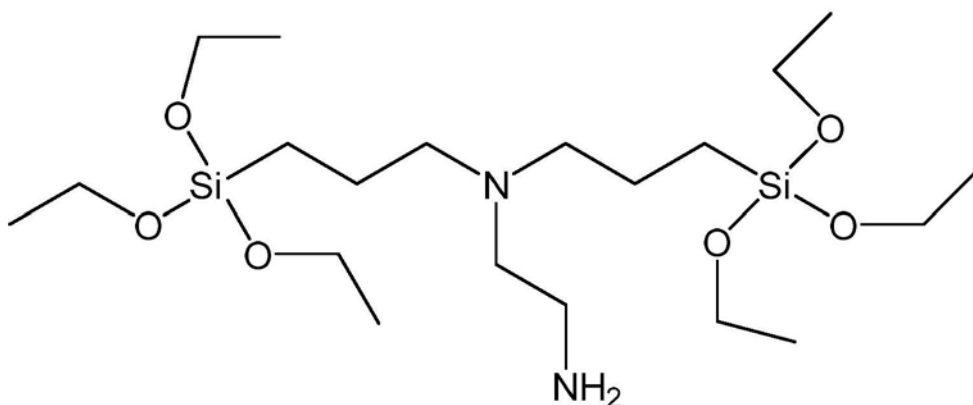
[0207] -N1,N1-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺,

[0208]



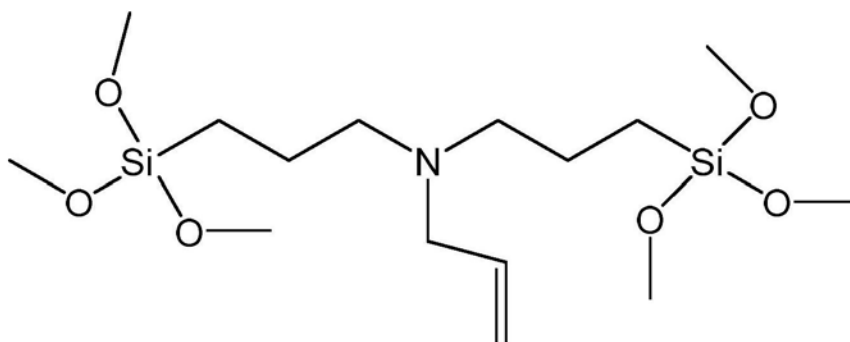
[0209] -N1,N1-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺,

[0210]



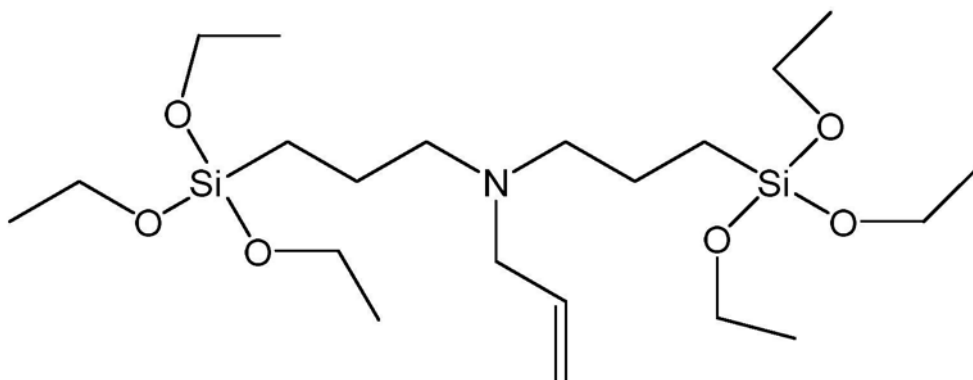
[0211] -N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺

[0212]



[0213] -N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺

[0214]



[0215] 式(II)的有机硅化合物是可商购获得的。

[0216] CAS号为82985-35-1的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺可以购自Sigma-Aldrich。

[0217] CAS号为13497-18-2的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺可购自例如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-丙胺又称为双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲胺,可以从Sigma-Aldrich或Fluorochem购得。

[0219] 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-丙胺可以例如从Fluorochem或Sigma-Aldrich购得。

[0220] 在另一优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种选自以下的式(II)的有机硅化合物

[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] 在其它染色试验中,还已经发现如果在该方法中施用到角蛋白材料上的试剂(a)包含至少一种式(IV)的有机硅化合物,则是特别有利的 $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)。

[0234] 一种或多种式(IV)的有机硅化合物也可以称为烷基烷氧基硅烷或烷基羟基硅烷类型的硅烷,

[0235] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0236] 其中

[0237] -R₉代表C₁-C₁₈烷基,

[0238] -R₁₀表示氢原子或C₁-C₆烷基,

[0239] -R₁₁表示C₁-C₆烷基

[0240] -k是1至3的整数,并且

[0241] -m代表整数3-k。

[0242] 在另一优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(IV)的有机硅化合物,

[0243] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0244] 其中

[0245] -R₉代表C₁-C₁₈烷基,

[0246] -R₁₀表示氢原子或C₁-C₆烷基,

[0247] -R₁₁表示C₁-C₆烷基

[0248] -k是1至3的整数,并且

[0249] -m代表整数3-k。

[0250] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)除了包含一种或多种式(I)的有机硅化合物之外,还包含至少一种式(IV)的其它有机硅化合物

[0251] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0252] 其中

[0253] -R₉代表C₁-C₁₈烷基,

[0254] -R₁₀表示氢原子或C₁-C₆烷基,

[0255] -R₁₁表示C₁-C₆烷基

[0256] -k是1至3的整数,并且

[0257] -m代表整数3-k。

[0258] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)除了包含一种或多种式(II)的有机硅化合物之外,还包含至少一种式(IV)的其它有机硅化合物

[0259] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0260] 其中

[0261] $-R_9$ 代表 C_1-C_{18} 烷基,

[0262] $-R_{10}$ 表示氢原子或 C_1-C_6 烷基,

[0263] $-R_{11}$ 表示 C_1-C_6 烷基

[0264] $-k$ 是1至3的整数,并且

[0265] $-m$ 代表整数 $3-k$ 。

[0266] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)除了包含一种或多种式(I)和/或(II)的有机硅化合物之外,还包含至少一种式(IV)的其它有机硅化合物

[0267] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

[0268] 其中

[0269] $-R_9$ 代表 C_1-C_{18} 烷基,

[0270] $-R_{10}$ 表示氢原子或 C_1-C_6 烷基,

[0271] $-R_{11}$ 表示 C_1-C_6 烷基

[0272] $-k$ 是1至3的整数,并且

[0273] $-m$ 代表整数 $3-k$ 。

[0274] 在式(IV)的有机硅化合物中,基团 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线性或支化的。优选地, R_9 表示线性 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、正十二烷基或正辛基癸基。特别优选地, R_9 表示甲基、乙基、正己基或正辛基。

[0275] 在式(IV)的有机硅化合物中,基团 R_{10} 表示氢原子或 C_1-C_6 烷基。高度优选的 R_{10} 代表甲基或乙基。

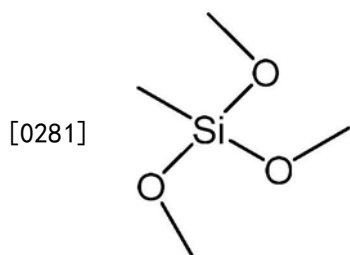
[0276] 在式(IV)的有机硅化合物中,基团 R_{11} 表示 C_1-C_6 烷基。 R_{11} 代表甲基或乙基。

[0277] 此外, k 代表1至3的整数, m 代表整数 $3-k$ 。如果 k 代表数字3,则 m 等于0。如果 k 代表数字2,则 m 等于1。如果 k 代表数字1,则 m 等于2。

[0278] 当在该方法中使用了包含至少一种对应于式(IV) (其中 k 为数字3)的有机硅化合物的试剂(a)时,获得具有最佳耐洗牢度的染色。在这种情况下,剩余的 m 代表数字0。

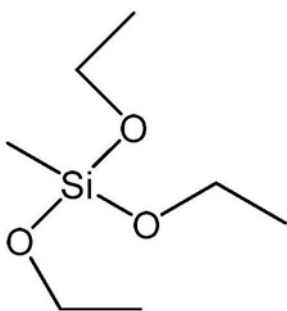
[0279] 特别适合于解决根据本发明的问题的式(IV)的有机硅化合物为

[0280] $-$ 甲基三甲氧基硅烷



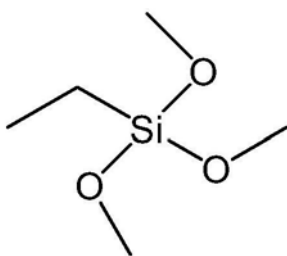
[0282] $-$ 甲基三乙氧基硅烷

[0283]



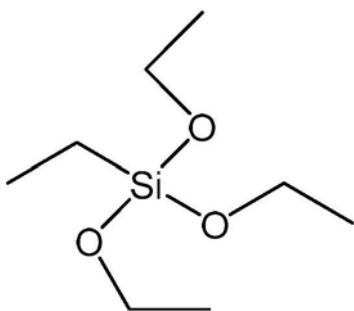
[0284] -乙基三甲氧基硅烷

[0285]



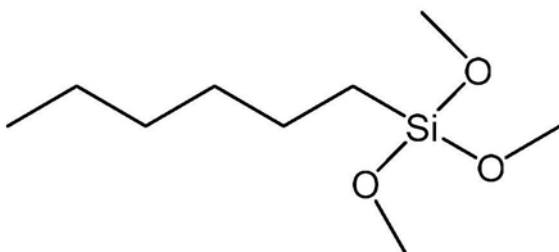
[0286] -乙基三乙氧基硅烷

[0287]



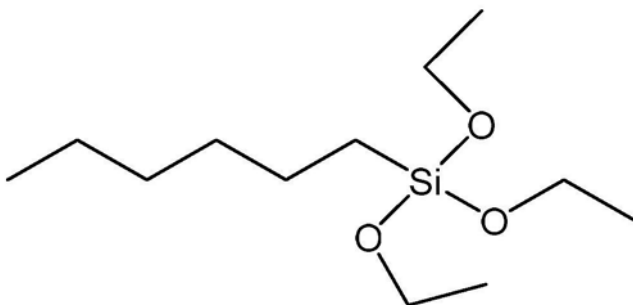
[0288] -正己基三甲氧基硅烷

[0289]



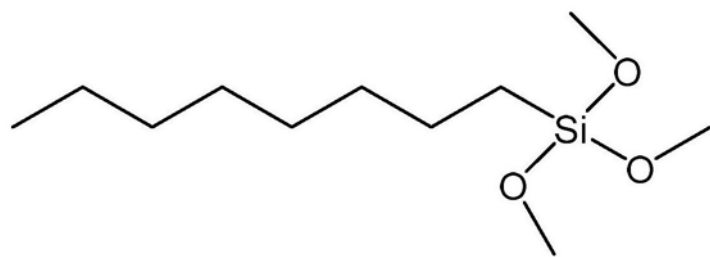
[0290] -正己基三乙氧基硅烷

[0291]



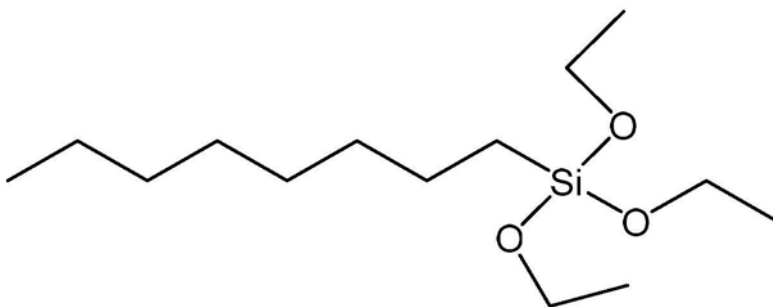
[0292] -正辛基三甲氧基硅烷

[0293]



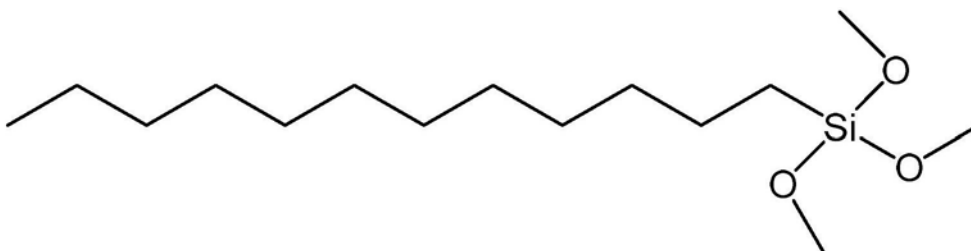
[0294] -正辛基三乙氧基硅烷

[0295]



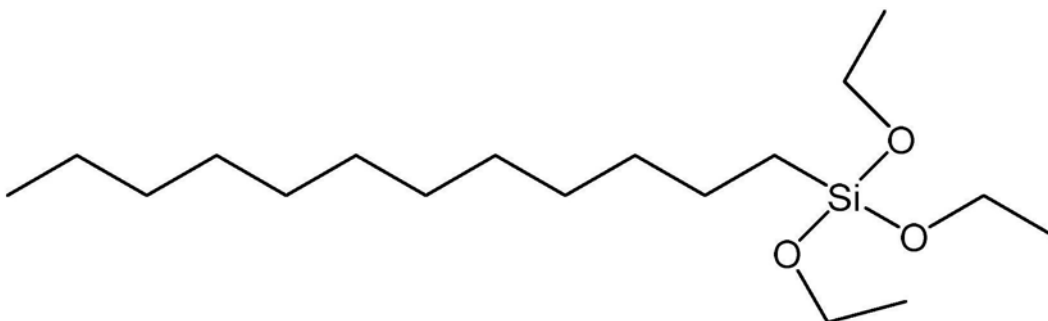
[0296] -正十二烷基三甲氧基硅烷和/或

[0297]



[0298] -正十二烷基三乙氧基硅烷

[0299]



[0300] 正十八烷基三甲氧基硅烷和/或正十八烷基三乙氧基硅烷。

[0301] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种选自以下的式(IV)的有机硅化合物:

[0302] -甲基三甲氧基硅烷

[0303] -甲基三乙氧基硅烷

[0304] -乙基三甲氧基硅烷

[0305] -乙基三乙氧基硅烷

[0306] -己基三甲氧基硅烷

[0307] -己基三乙氧基硅烷

[0308] -辛基三甲氧基硅烷

[0309] -辛基三乙氧基硅烷

[0310] -十二烷基三甲氧基硅烷

[0311] -十二烷基三乙氧基硅烷

[0312] -十八烷基三甲氧基硅烷和/或

[0313] -十八烷基三乙氧基硅烷。

[0314] 在导致本发明的工作过程中,发现即使当试剂(a)包含结构上彼此不同的两种有机硅化合物时,也可以在角蛋白材料上获得特别稳定和均匀的膜。

[0315] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(a)包含至少两种结构不同的有机硅化合物。

[0316] 在优选的实施方案中,方法的特征在于,将包含至少一种式(I)的有机硅化合物和至少一种式(IV)的有机硅化合物的试剂(a)施用于角蛋白材料。

[0317] 在明确非常特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,将试剂(a)施用于角蛋白材料,该试剂包含至少一种选自(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷和(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷的式(I)的有机硅化合物并且另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、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。

[0318] 上述有机硅化合物是反应性化合物。在该上下文中,已经发现优选的是,如果试剂(a)含有——基于试剂(a)的总重量——总量为0.1至20重量%、优选0.5至15重量%、特别优选5.0至10重量%的一种或多种有机硅化合物。

[0319] 在该上下文中,已经发现特别优选的是,如果试剂(a)含有——基于试剂(a)的总重量——总量为0.1至20重量%、优选0.2至15重量%、特别优选0.2至3重量%的一种或多种式(I)和/或(II)的有机硅化合物。

[0320] 进一步已经发现特别优选的是,如果试剂(a)含有——基于试剂(a)的总重量——总量为0.1至20重量%、优选0.5至15重量%、特别优选2至8重量%的一种或多种式(IV)的有机硅化合物。

[0321] 即使添加少量的水也导致具有至少一个可水解基团的有机硅化合物中的水解。水解产物和/或具有至少一个羟基的有机硅化合物可以在缩合反应中彼此反应。因此,试剂(a)中可以存在具有至少一个可水解基团的有机硅化合物及其水解和/或缩合产物二者。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以存在于试剂(a)中。

[0322] 缩合产物应理解为是由至少两种各自每分子具有至少一个羟基或可水解基团的有机硅化合物在消除水和/或消除烷醇的条件下反应形成的产物。缩合产物可以是例如二聚体,但也可以是三聚体或低聚物,其中缩合产物与单体平衡。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。

[0323] 当将式(I)和/或(II)的有机硅化合物用于该方法中时,获得特别好的结果。因为,如前所述,水解/缩合在痕量水分时已经开始,所以该实施方案中还包括有机硅化合物(I)和/或(II)的缩合产物。

[0324] 当使用碱性调节剂(a)时,可以获得特别耐久的染色。优选地,试剂(a)包含水并且具有7至11.5、优选7.5至11、更优选8至10.5的pH。

[0325] 在另一非常特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)具有7至11.5、优

选7.5至11、特别优选8至10.5的pH。

[0326] 试剂 (b)

[0327] 试剂 (b) 的特征在于,存在至少一种着色剂化合物 (b1) 和至少一种成膜聚合物 (b2)。着色剂化合物 (b1) 包含至少一种基于透镜状基材片的颜料。

[0328] 基材片具有至多50nm、优选小于30nm、特别优选至多25nm、例如至多20nm的平均厚度。基材片的平均厚度为至少1nm,优选至少2.5nm,特别优选至少5nm,例如至少10nm。基材片厚度的优选范围为2.5至50nm、5至50nm、10至50nm;2.5至30nm、5至30nm、10至30nm;2.5至25nm、5至25nm、10至25nm、2.5至20nm、5至20nm、和10至20nm。优选地,每个基材片具有尽可能均匀的厚度。

[0329] 由于基材片的厚度低,颜料表现出特别高的覆盖力。

[0330] 基材片具有整体结构。在该上下文中,整体是指由单个封闭单元组成,没有断裂、分层或夹杂物,尽管基材片内可能会发生结构变化。基材片优选是均匀结构化的,即片内没有浓度梯度。特别地,基材片不具有层状结构并且不具有任何一个或多个颗粒分布在其中。

[0331] 可以调节基材片的尺寸以适应相应应用目的,尤其是对角蛋白材料的期望效果。典型地,基材片具有约2至200 μm 、尤其是约5至100 μm 的平均最大直径。

[0332] 在优选的设计中,由平均尺寸与平均厚度的比率表示的长厚比为至少80,优选至少200,更优选至少500,更优选大于750。未经涂覆的基材片的平均尺寸是未经涂覆的基材片的d50值。除非另有说明,否则d50值是通过使用具有quixel湿分散(quixel wet dispersion)的Sympatec Helos装置测定的。为了制备样品,将待分析的样品预分散在异丙醇中3分钟。

[0333] 基材片可以由任何可以形成为片形状的材料组成。

[0334] 它们可以是天然来源的,但也可以是以合成方式制备的。可构成基材片的材料包括:金属和金属合金,金属氧化物(优选氧化铝),无机化合物,和矿物例如云母和(半)宝石,以及塑料。优选地,基材片由金属(合金)构成。

[0335] 金属可以是适合于效应颜料的任何金属。此类金属包括:铁和钢,以及所有耐空气和防水的(半)金属例如铂、锌、铬、钼和硅,以及它们的合金例如铝青铜和黄铜。优选的金属是铝、铜、银和金。优选的基材片包括铝片和黄铜片,其中铝基材片是特别优选的。

[0336] 透镜状的(=透镜形状的)基材片具有基本规则的圆形边缘,并且由于其外观也被称为“银元”。由于它们的规则结构,反射光的比例在基于透镜状基材片的颜料中占主导地位。

[0337] 金属或金属合金基材片可以被钝化,例如通过阳极氧化(氧化物层)或用铬酸盐处理而被钝化。

[0338] 未经涂覆的透镜状基材片——尤其是由金属或金属合金制成的那些——以高程度反射入射光并产生明暗闪烁(light-dark flop)但无颜色印象。

[0339] 颜色印象例如可以通过光学干涉效应产生。此类颜料可基于经至少单面涂覆的(single-coated)基材片。这些通过叠加不同折射和反射的光束来显示干涉效应。

[0340] 因此,优选的颜料是基于经涂覆的透镜状基材片的颜料。基材片优选具有至少一个涂层厚度为至少50nm的高折射率金属氧化物涂层B。优选在涂层B和基材片的表面之间存在另一涂层A。如有必要,在层B上存在另一涂层C,它不同于下面的层B。

[0341] 用于涂层A、B和C的合适材料是可以以膜状且持久的方式施用于基材片的所有物质,并且在涂层A和B的情况下,具有所需的光学特性。通常,对基材片表面的一部分进行涂覆就足以获得具有光泽效果的颜料。例如,可以仅涂覆基材片的顶部和/或底部,而省略一个或多个侧表面。优选地,任选经钝化的基材片的整个表面(包括侧表面)被涂层B覆盖。基材片因此完全被涂层B包围。这改进了颜料的光学性质并提高了其机械和化学耐受性。以上也适用于层A,并且如果存在,也优选适用于层C。

[0342] 尽管在每种情况下可以存在多个涂层A、B和/或C,但是经涂覆的基材片优选在每种情况下仅具有一个涂层A、B和如果存在的话C。

[0343] 涂层B由至少一种高折射率金属氧化物组成。高折射率材料具有至少1.9、优选至少2.0、更优选至少2.4的折射率。优选地,各自基于涂层的总量,涂层B包含至少95重量%、更优选至少99重量%的一种或多种高折射率金属氧化物。

[0344] 涂层B具有至少50nm的厚度。优选地,涂层B的厚度不超过400nm,更优选不超过300nm。

[0345] 适合于涂层B的高折射率金属氧化物优选为选择性吸光(即有色)金属氧化物,例如氧化铁(III)(α -和 γ - Fe_2O_3 ,红色)、氧化钴(II)(蓝色)、氧化铬(III)(绿色)、氧化钛(III)(蓝色,通常与氮氧化钛和氮化钛混合存在)和氧化钒(V)(橙色),以及它们的混合物。无色高折射率氧化物例如二氧化钛和/或氧化锆也是合适的。

[0346] 在每种情况下均基于涂层B的总量,涂层B可含有优选0.001至5重量%、特别优选0.01至1重量%的选择性吸收染料。合适的染料为可以稳定地掺入金属氧化物涂层中的有机和无机染料。

[0347] 涂层A优选具有至少一种低折射率金属氧化物和/或金属氧化物水合物。优选地,各自基于涂层A的总量,涂层A包含至少95重量%、更优选至少99重量%的低折射率金属氧化物(水合物)。低折射率材料具有不大于1.8、优选不大于1.6的折射率。

[0348] 适合于涂层A的低折射率金属氧化物包括例如(二)氧化硅、氧化硅水合物、氧化铝、氧化铝水合物、氧化硼、氧化锆、氧化锰、氧化镁及它们的混合物,其中二氧化硅是优选的。涂层A优选具有1至100nm、特别优选5至50nm、尤其优选5至20nm的厚度。

[0349] 特别优选的基于透镜状基材片的颜料除了包含铝的透镜状基材片之外还包含二氧化硅的涂层A。

[0350] 优选地,基材片的表面和涂层B的内表面之间的距离为至多100nm,特别优选至多50nm,尤其优选至多20nm。通过确保涂层A的厚度并且因此基材片的表面与涂层B之间的距离在上述范围内,可以确保颜料具有高覆盖力。

[0351] 如果基于透镜状基材片的颜料仅具有层A,则优选的是,颜料具有铝的透镜状基材片和二氧化硅的层A。如果基于透镜状基材片的颜料具有层A和层B,则优选的是,颜料具有铝的透镜状基材片、二氧化硅的层A和氧化铁的层B。

[0352] 根据优选的实施方案,颜料具有另一金属氧化物(水合物)的涂层C,其不同于下面的涂层B。合适的金属氧化物包括(二)氧化硅、氧化硅水合物、氧化铝、氧化铝水合物、氧化锌、氧化锡、二氧化钛、氧化锆、氧化铁(III)和氧化铬(III)。二氧化硅是优选的。

[0353] 涂层C优选具有10至500nm、更优选50至300nm的厚度。通过提供涂层C,例如基于 TiO_2 的涂层C,可以在保持高覆盖力的同时实现更好的干涉。

[0354] 层A和层C用作防腐蚀保护以及化学和物理稳定。特别优选的层A和C是通过溶胶-凝胶法施用的二氧化硅或氧化铝。该方法包括：将未经涂覆的透镜状基材片或者已经涂覆有层A和/或层B的透镜状基材片分散在金属醇盐——例如四乙基原硅酸酯或三异丙醇铝——的溶液中（通常分散在有机溶剂或有机溶剂和水的混合物的溶液中，该混合物具有至少50重量%的有机溶剂例如C1-C4醇），并加入弱碱或酸以使所述金属醇盐水解，从而在（经涂覆的）基材片的表面上形成金属氧化物膜。

[0355] 层B可以例如通过一种或多种有机金属化合物的水解分解和/或通过一种或多种溶解的金属盐的沉淀以及任何后续的后处理（例如，通过退火将所形成的含氢氧化物的层转移到氧化物层）而产生。

[0356] 尽管涂层A、B和/或C中的每一个可以由两种或更多种金属氧化物（水合物）的混合物组成，但是所述涂层中的每一个优选地由一种金属氧化物（水合物）组成。

[0357] 基于经涂覆的透镜状基材片的颜料优选具有70至500nm、特别优选100至400nm、尤其优选150至320nm、例如180至290nm的厚度。由于基材片的厚度低，颜料表现出特别高的覆盖力。通过保持未经涂覆的基材片的厚度低、而且还通过将涂层A和（如果存在的话）C的厚度调节到尽可能小的值，实现经涂覆的基材片的低厚度。涂层B的厚度决定了颜料的颜色印象。

[0358] 通过用有机化合物（例如硅烷、磷酸酯、钛酸酯、硼酸酯或羧酸）对最外层——层A、B或C层（取决于结构）——进行额外改性，可以显著提高角蛋白材料中基于经涂覆的透镜状基材片的颜料的附着力和耐磨性。在这种情况下，有机化合物结合到最外的——优选含金属氧化物的——层A、B或C的表面。最外层是指空间上离透镜状基材片最远的层。有机化合物优选是可与含金属氧化物的层A、B或C结合的官能硅烷化合物。这些可以是单官能或双官能化合物。双官能有机化合物的实例包括甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基-丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基-三乙氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三（甲氧基乙氧基）硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三（丁氧基乙氧基）硅烷、3-甲基丙烯酰氧基-丙基三（丙氧基）硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三（丁氧基）硅烷、3-丙烯酰氧基-丙基三（甲氧基乙氧基）硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三（丁氧基乙氧基）硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三（丁氧基）硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基乙基二氯硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、苯基乙烯基二乙氧基硅烷或苯基烯丙基二氯硅烷。此外，可以用单官能硅烷——特别是烷基硅烷或芳基硅烷——进行改性。其仅具有一个官能团，它可以共价键合到基于经涂覆的透镜状基材片的颜料的表面（即最外的含金属氧化物的层），或者，如果没有被完全覆盖的话，则共价键合到金属表面。硅烷的烃残基远离颜料。取决于硅烷的烃残基的类型和性质，实现不同程度的颜料疏水性。此类硅烷的实例包括十六烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷等。特别优选的是用单官能硅烷表面改性的基于经二氧化硅涂覆的铝基材片的颜料。辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷和十六烷基三乙氧基硅烷是特别优选的。由于改变的表面特性/疏水化，可以实现应用中附着力、耐磨性和对齐（alignment）方面的改进。

[0359] 已经表明,具有这种表面改性的基于透镜状基材片的颜料也表现出与所用的有机硅化合物和/或其缩合或聚合产物更好的相容性。

[0360] 如果试剂(b)——基于试剂(b)的总重量——包含总量为0.01至10重量%、优选0.1至8重量%、更优选0.2至6重量%、非常优选0.5至4.5重量%的一种或多种基于透镜状基材片的颜料,则可以获得特别好的结果。

[0361] 基于透镜状基材片的颜料可例如以名称 **Alegrace® Gorgeous** 从公司 Schlenk Metallic Pigments GmbH 获得。

[0362] 由于其规则的结构,用基于透镜状基材片的颜料的染色表现出高的耐摩擦牢度和耐洗牢度。

[0363] 除了基于透镜状基材片的颜料之外,试剂(b)还可以包含选自颜料和/或直接染料的其它着色剂化合物。

[0364] 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。水溶解度可以例如通过以下描述的方法测定:在烧杯中称量0.5g颜料。加入搅拌子(stir-fish)。然后加入一升蒸馏水。在磁力搅拌器上搅拌的同时,将该混合物加热至25℃持续一小时。如果在这段时间后混合物中仍可见颜料的不溶组分,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强度而无法目视评估颜料-水混合物,则将混合物过滤。如果一部分未溶解的颜料残留在滤纸上,则颜料的溶解度低于0.5g/L。

[0365] 合适的颜色颜料可以是无机和/或有机来源的。

[0366] 在优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种选自无机和/或有机颜料的其它着色剂化合物。

[0367] 优选的颜色颜料选自合成或天然无机颜料。天然来源的无机颜色颜料可以例如由白垩、赭石、棕土、海绿石(green earth)、烧焦的(burnt) Terra di Siena或石墨制成。此外,可以使用黑色颜料(例如氧化铁黑)、着色的颜料(例如群青或氧化铁红)以及荧光或磷光颜料作为无机颜色颜料。

[0368] 特别合适的是着色的金属氧化物、氢氧化物和氧化物水合物、混合相颜料、含硫的硅酸盐、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。优选的颜色颜料是黑色氧化铁(CI 77499)、黄色氧化铁(CI 77492)、红色和棕色氧化铁(CI 77491)、锰紫(CI 77742)、群青(磺基硅酸铝钠,CI 77007,颜料蓝29)、水合氧化铬(CI77289)、铁蓝(亚铁氰化铁,CI77510)和/或胭脂红(胭脂虫红)。

[0369] 着色的珠光颜料也是特别优选的。这些通常是云母和/或基于云母的,并且可以涂覆有一种或多种金属氧化物。云母属于层状硅酸盐。这些硅酸盐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。

[0370] 作为天然云母的替代物,涂覆有一种或多种金属氧化物的合成云母也可以用作珠光颜料。特别优选的珠光颜料是基于天然或合成云母(云母)的,并涂覆有以上所述金属氧化物中的一种或多种。可以通过改变一种或多种金属氧化物的层厚度来改变各个颜料的颜色。

[0371] 还优选的基于云母的颜料是基于合成氟金云母(INCI:合成氟金云母)的涂覆有金

属氧化物的合成生产的云母片。合成氟金云母片例如涂覆有氧化锡、一种或多种铁的氧化物和/或二氧化钛。金属氧化物层可以进一步含有颜料,例如六氰合铁(II/III)酸铁(ferric hexacyanidoferrate (II/III))或胭脂红。此类云母颜料可例如以名称SYNCRYSTAL获自Eckart。

[0372] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种来自选自以下的颜料组的其它着色剂化合物:着色的金属氧化物、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/或涂覆有至少一种金属氧化物和/或金属氮氧化物的着色的云母或云母基颜料。

[0373] 在另一个优选的实施方案中,一种方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种选自由云母或云母基颜料组成的颜料组的其它着色剂化合物,所述云母或云母基颜料与一种或多种选自以下的金属氧化物反应: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)、水合氧化铬(CI 77289)、氧化铬(CI 77288)和/或铁蓝(亚铁氰化铁,CI 77510)。

[0374] 其它合适的颜料是基于经金属氧化物涂覆的片状硼硅酸盐的。它们涂覆有例如氧化锡、一种或多种铁的氧化物、二氧化硅和/或二氧化钛。此类基于硼硅酸盐的颜料可例如以名称MIRAGE从Eckart获得或者以名称Reflecks从BASF SE获得。

[0375] 特别合适的颜色颜料的实例可以商品名Rona®、Colorona®、Xirona®、Dichrona®和Timiron®商购自Merck,以商品名Ariabel®和Unipure®商购自Sensient,以商品名Prestige®商购自Eckart Cosmetic Colors,以商品名Flamenco®、Cellini®、Cloisonné®、Duochrome®、Gemtone®、Timica®、MultiReflections、Chione商购自BASF SE,和以商品名Sunshine®商购自Sunstar。

[0376] 特别优选的具有商品名Colorona®的颜色颜料是例如:

[0377] Colorona Copper,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0378] Colorona Passion Orange,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物),氧化铝

[0379] Colorona Patina Silver,Merck,云母,CI 77499(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0380] Colorona RY,Merck,CI 77891(二氧化钛),云母,CI 75470(胭脂红)

[0381] Colorona Oriental Beige,Merck,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0382] Colorona Dark Blue,Merck,云母,二氧化钛,亚铁氰化铁

[0383] Colorona Chameleon,Merck,CI 77491(铁氧化物),云母

[0384] Colorona Aborigine Amber,Merck,云母,CI 77499(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0385] Colorona Blackstar Blue,Merck,CI 77499(铁氧化物),云母

[0386] 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)

[0387] Colorona Red Brown,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0388] Colorona Russet,Merck,CI 77491(二氧化钛),云母,CI 77891(铁氧化物)

[0389] Colorona Imperial Red,Merck,云母,二氧化钛(CI 77891),D&C红色30号(CI

73360)

[0390] Colorona Majestic Green,Merck,CI 77891(二氧化钛),云母,CI 77288(氧化铬绿)

[0391] Colorona Light Blue,Merck,云母,二氧化钛(CI 77891),亚铁氰化铁(CI 77510)

[0392] Colorona Red Gold,Merck,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0393] Colorona Gold Plus MP 25,Merck,云母,二氧化钛(CI 77891),铁氧化物(CI 77491)

[0394] Colorona Carmine Red,Merck,云母,二氧化钛,胭脂红

[0395] Colorona Blackstar Green,Merck,云母,CI 77499(铁氧化物)

[0396] Colorona Bordeaux,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0397] Colorona Bronze,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0398] Colorona Bronze Fine,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0399] Colorona Fine Gold MP 20,Merck,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0400] Colorona Sienna Fine,Merck,CI 77491(铁氧化物),云母

[0401] Colorona Sienna,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0402] 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

[0403] Colorona Sun Gold Sparkle MP 29,Merck,云母,二氧化钛,铁氧化物,云母,CI 77891,CI 77491(EU)

[0404] Colorona Mica Black,Merck,CI 77499(铁氧化物),云母,CI 77891(二氧化钛)

[0405] Colorona Bright Gold,Merck,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0406] Colorona Blackstar Gold,Merck,云母,CI 77499(铁氧化物)

[0407] Colorona SynCopper,Merck,合成氟金云母(和)铁氧化物

[0408] Colorona®SynBronze,Merck,合成氟金云母(和)铁氧化物。

[0409] 其它特别优选的具有商品名Xirona®的颜色颜料是例如:

[0410] Xirona Golden Sky,Merck,二氧化硅,CI 77891(二氧化钛),氧化锡

[0411] Xirona Caribbean Blue,Merck,云母,CI 77891(二氧化钛),二氧化硅,氧化锡

[0412] Xirona Kiwi Rose,Merck,二氧化硅,CI 77891(二氧化钛),氧化锡

[0413] Xirona Magic Mauve,Merck,二氧化硅,CI 77891(二氧化钛),氧化锡

[0414] Xirona®Le Rouge,Merck,铁氧化物(和)二氧化硅。

[0415] 此外,特别优选的具有商品名Unipure®的颜色颜料是例如:

[0416] Unipure Red LC 381EM,Sensient CI 77491(铁氧化物),二氧化硅

[0417] Unipure Black LC 989EM,Sensient,CI 77499(铁氧化物),二氧化硅

[0418] Unipure Yellow LC 182EM,Sensient,CI 77492(铁氧化物),二氧化硅。

[0419] 还特别优选的具有商品名Flamenco®的颜料是例如:

[0420] Flamenco®Summit Turquoise T30D,BASF,二氧化钛(和)云母

[0421] Flamenco®Super Violet 530Z,BASF,云母(和)二氧化钛。

[0422] 在另一个实施方案中,试剂(b)还可包含一种或多种选自有机颜料的其它着色剂化合物。

[0423] 有机颜料是相应的不溶性有机染料或着色剂,该不溶性有机染料或着色剂可以选自例如亚硝基、硝基-偶氮、夹氧杂蒽、蒽醌、异二氢吲哚酮、异吲哚啉、喹吖啶酮、紫环酮(perinone)、二萘嵌苯、二酮-吡咯并吡咯(diketopyrrolopyrrole)、靛蓝、thioindigo、二噁嗪和/或三芳基甲烷化合物。

[0424] 特别合适的有机颜料的实例是: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和/或CI 75470的红色颜料。

[0425] 在另一特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种其它着色剂化合物,该着色剂化合物来自选自以下的有机颜料的组: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。

[0426] 有机颜料也可以是色漆(farblack)。在本发明的意义上,术语“色漆”是指包含被吸收的染料层的颗粒,其中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材,该无机基材可以是铝、二氧化硅、硼硅酸钙、硼硅酸铝钙或甚至铝。

[0427] 例如,可以使用茜素色漆。

[0428] 由于它们优异的耐光性和耐温性,在该方法的试剂(b)中使用上述颜料是特别优选的。如果所用的颜料具有一定的粒度,则也是优选的。根据本发明,有利的是,如果至少一种颜料具有1至50 μm 、优选5至45 μm 、优选10至40 μm 、特别是14至30 μm 的平均粒度 D_{50} 。平均粒度 D_{50} 例如可以使用动态光散射(DLS)测定。

[0429] 除了基于透镜状基材片的颜料之外,试剂(b)可以包含作为一种或多种其它着色剂化合物(b1)的其它效应颜料,例如基于层状基材片的颜料和/或基于VMP基材片的颜料。VMP是指真空金属化颜料。

[0430] 在每种情况下基于试剂(b)的总重量,一种或多种其它颜料的用量可以为0.001至20重量%,0.05至5重量%。

[0431] 作为其它着色化合物,在该方法中使用的试剂(b)也可以包含一种或多种直接染料。直接作用染料是直接涂绘到毛发上并且不需要氧化过程即可形成颜色的染料。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。

[0432] 在本发明的意义内,直接染料具有大于0.5g/L的在25℃下在水中(760mmHg)的溶解度,因此不被视为颜料。优选地,在本发明的意义内,直接染料具有大于1.0g/L的在25℃下在水中(760mmHg)的溶解度。

[0433] 直接染料可分为阴离子、阳离子和非离子直接染料。

[0434] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种阴离子、阳离子和/或非离子直接染料作为其它着色化合物。

[0435] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种阴离子、阳离子和/或非离子直接染料。

[0436] 合适的阳离子直接染料包括碱性蓝7、碱性蓝26、碱性紫2和碱性紫14、碱性黄57、碱性红76、碱性蓝16、碱性蓝347(阳离子蓝347/Dystar)、HC蓝16号、碱性蓝99、碱性棕16、碱性棕17、碱性黄57、碱性黄87、碱性橙31、碱性红51和/或碱性红76。

[0437] 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称列出的那些:HC黄2、HC黄4、HC黄5、HC黄6、HC黄12、HC橙1、分散橙3、HC红1、HC红3、HC红10、HC红11、HC红13、HC红BN、HC蓝2、HC蓝11、HC蓝12、分散蓝3、HC紫1、分散紫1、分散紫4、分散黑9已知化合物,以及1,4-二氨基-2-硝基苯、2-氨基-4-硝基酚、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。

[0438] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种选自阴离子、阳离子和非离子直接染料的直接染料。

[0439] 在导致本发明的工作过程中,已经发现,可以用含有至少一种阴离子直接染料的试剂(b)来产生特别高颜色强度的染色。

[0440] 因此,在明确非常特别优选的实施方案中,在该方法中使用的试剂(b)的特征在于,它包含至少一种阴离子直接染料。

[0441] 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(-SO₃H)的直接染料。取决于pH值,羧酸或磺酸基团的质子化形式(-COOH、-SO₃H)与其去质子化形式(存在的-COO⁻、-SO₃⁻)处于平衡状态。质子化形式的比例随着pH的降低而增加。如果直接染料以其盐的形式使用,则羧酸基团或磺酸基团以去质子化形式存在,并用相应的化学计量当量的阳离子中和以保持电中性。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。

[0442] 在本发明的意义内,酸性染料具有大于0.5g/L的在25℃下在水中(760mmHg)的溶解度,因此不被视为颜料。优选地,在本发明的意义内,酸性染料具有大于1.0g/L的在25℃下在水中(760mmHg)的溶解度。

[0443] 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低的溶解度。如果这些盐的溶解度低于0.5g/L(25℃,760mmHg),则它们不属于直接染料的定

义。

[0444] 酸性染料的基本特征是它们形成阴离子电荷的能力,其中造成这种情况的羧酸或磺酸基团通常与不同的发色体系相连。合适的发色体系可以例如在硝基苯二胺、硝基氨基酚、偶氮染料、蒽醌染料、三芳基甲烷染料、夹氧杂蒽染料、若丹明染料、噁嗪染料和/或靛酚染料的结构中找到。

[0445] 在该方法的一个实施方案中,因此优选使用这样的试剂(b),该试剂(b)的特征在于,它包含至少一种选自硝基苯二胺、硝基氨基酚、偶氮染料、蒽醌染料、三芳基甲烷染料、夹氧杂蒽染料、若丹明染料、噁嗪染料和/或靛酚染料的阴离子直接染料,其中来自上述组的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)。

[0446] 例如,可以选择一种或多种来自下组的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(C.I.14720)、酸性红18(E124,红色18;CI 16255),酸性红27(E 123,CI 16185,C-Rot 46,真正的红(real red)D,FD&C红2号,食品红9,萘酚红S)、酸性红33(红33,樱桃红(Fuchsia Red),D&C红33,CI 17200)、酸性红35(CI C.I.18065)、酸性红51(CI 45430,四碘荧光素B(Pyrosin B),四碘荧光素(Tetraiodfluorescein),曙红J,四碘荧光素(Iodeosin)),酸性红52(CI 45100,食品红106,Solar若丹明B,酸性若丹明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,C.I.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(E 133,专利蓝AE,酰氨基蓝AE,Erioglaucin A,CI 42090,C.I.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(C.I.42100)、酸性绿22(C.I.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,C.I.44090,酸性亮绿BS,E 142)、酸性黑1(黑401号,萘黑10B,酰氨基黑10B,CI 20470,COLIPA n°B15)、酸性黑52(CI 15711)、食品黄8(CI 14270)、食品蓝5、D&C黄8、D&C绿5、D&C橙10、D&C橙11、D&C红21、D&C红27、D&C红33、D&C紫2和/或D&C棕1。

[0447] 直接染料的水溶解度可以例如通过以下方式测定。将0.1g的直接染料加入烧杯。加入搅拌子。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℃。将其搅拌60分钟。然后目测评估含水混合物。如果仍然存在未溶解的残留物,则增加水的量——例如以10ml的梯度增加。添加水直至所用量的染料完全溶解。如果由于染料的高强

度而无法目视评估染料-水混合物,则将混合物过滤。如果一部分不溶解的染料残留在滤纸上,则用更高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1.0g/L。

[0448] 酸性黄1被称为8-羟基-5,7-二硝基-2-萘磺酸二钠盐,并且具有至少40g/L的在水中的溶解度(25℃)。

[0449] 酸性黄3是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的水溶解度(25℃)。

[0450] 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℃)。

[0451] 酸性黄23是4,5-二氢-5-氧代-1-(4-磺基苯基)-4-((4-磺基苯基)偶氮)-1H-吡唑-3-羧酸的三钠盐,并且在25℃下高度可溶于水。

[0452] 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℃)。

[0453] 酸性红18是7-羟基-8-[(E)-(4-磺基-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。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℃)。

[0454] 酸性红92是3,4,5,6-四氯-2-(1,4,5,8-四溴-6-羟基-3-氧杂夹氧杂蒽-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℃)。

[0455] 酸性蓝9是2-({4-[N-乙基(3-磺基苯基)氨基]苯基}{4-[N-乙基(3-磺基苯基)亚氨基]-2,5-环己二烯-1-亚基}甲基)-苯磺酸的二钠盐,并且具有大于20重量%的在水中的溶解度(25℃)。

[0456] 非常特别优选的方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种选自以下的阴离子直接染料: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、D&C棕1,以及包含其的混合物。

[0457] 依据所需的颜色强度,一种或多种直接染料——特别是阴离子直接染料——可以在试剂(b)中以不同的量使用。如果试剂(b)——基于试剂(b)的总重量——包含总量为0.01至10重量%、优选0.1至8重量%、更优选0.2至6重量%、非常优选0.5至4.5重量%的一种或多种直接染料,则可以获得特别好的结果。

[0458] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(b)包含——基于试剂(b)的总重量——总量为0.01至10重量%、优选0.1至8重量%、更优选0.2至6重量%、最优选0.5至4.5重量%的一种或多种直接染料。

[0459] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(b)包含——基于试剂的总重量——总量为0.01至10重量%、优选0.1至8重量%、更优选0.2至6重量%、最优选0.5至4.5重量%的一种或多种阴离子直接染料。

- [0460] 在该方法中使用的试剂(b)的特征进一步在于,其包含至少一种成膜聚合物(b2)。
- [0461] 聚合物是分子量为至少1000g/mol、优选至少2500g/mol、特别优选至少5000g/mol的由相同的重复有机单元组成的大分子。本发明的聚合物可以是合成生产的聚合物,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而制备。如果聚合物是通过聚合一种类型的单体来生产的,则其被称为均聚物。如果聚合中使用结构上不同的单体类型,则所得聚合物被称为共聚物。
- [0462] 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,并且由聚合方法决定。就本发明而言,优选的是,如果成膜疏水性聚合物(b)的最大分子量不大于 10^7 g/mol、优选不大于 10^6 g/mol、特别优选不大于 10^5 g/mol。
- [0463] 在本发明的意义上,成膜聚合物是可以在基材上——例如在角蛋白材料或角蛋白纤维上——形成膜的聚合物。膜的形成可以例如通过在显微镜下观察经聚合物处理的角蛋白材料来证明。
- [0464] 试剂(b)中的成膜聚合物(b2)可以是亲水的或疏水的。
- [0465] 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。
- [0466] 疏水性聚合物是在25℃(760mmHg)下在水中的溶解度小于1重量%的聚合物。
- [0467] 成膜疏水性聚合物的水溶解度可以通过例如以下方式确定。将1g的聚合物置于烧杯中。用水补足100g。加入搅拌子,在搅拌的同时将该混合物在磁力搅拌器上加热至25℃。将其搅拌60分钟。然后目测评估含水混合物。如果由于混合物的浑浊度高而无法目视评估聚合物-水混合物,则将混合物过滤。如果一部分未溶解的聚合物残留在滤纸上,则该聚合物的溶解度小于1重量%。
- [0468] 这些包括丙烯酸类聚合物、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、丙烯酰胺类聚合物和聚异戊二烯。
- [0469] 特别好地合适的成膜疏水性聚合物是例如选自以下的聚合物: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。
- [0470] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种选自以下的成膜疏水性聚合物(b2):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。
- [0471] 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已被证明特别适合于解决根据本发明的问题。
- [0472] 其它特别好地适合的成膜疏水性聚合物可以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。
- [0473] 其它成膜疏水性聚合物可以选自以下物质的均聚物或共聚物:(甲基)丙烯酸异辛

酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯和/或它们的混合物。

[0474] 其它成膜疏水性聚合物可以选自以下物质的均聚物或共聚物：(甲基)丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺，特别是具有C₂-C₁₈烷基的那些，例如N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、1-辛基丙烯酰胺、N-二(C₁-C₄)烷基(甲基)丙烯酰胺。

[0475] 其它优选的阴离子共聚物是例如丙烯酸、甲基丙烯酸或它们C₁-C₆烷基酯的共聚物，如以INCI宣称(INCI Declaration)丙烯酸酯共聚物出售的。合适的市售产品是例如来自Rohm&Haas的Aculyn®33。丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的C₁-C₆烷基酯与烯键式不饱和酸和烷氧基化脂肪醇的酯的共聚物也是优选的。合适的烯键式不饱和酸尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸；合适的烷氧基化脂肪醇尤其是硬脂醇聚醚-20(Steareth-20)或鲸蜡醇聚醚-20(Ceteth-20)。

[0476] 市场上非常特别优选的聚合物是例如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/山萘醇聚醚-25(Beheneth-25)甲基丙烯酸酯共聚物)、Structure2001®(丙烯酸酯/硬脂醇聚醚-20衣康酸酯共聚物)、Structure3001®(丙烯酸酯/鲸蜡醇聚醚-20衣康酸酯共聚物)、StructurePlus®(丙烯酸酯/氨基丙烯酸C₁₀-30烷基酯PEG-20衣康酸酯共聚物)、Carbopol®1342、1382、Ultrez 20、Ultrez 21(丙烯酸酯/丙烯酸C₁₀-30烷基酯交联聚合物(crosspolymer))、Synthalen W2000®(丙烯酸酯/棕榈油醇聚醚-25(Palmeth-25)丙烯酸酯共聚物)或Rohme und Haas分发的Soltex OPT(丙烯酸酯/甲基丙烯酸C₁₂-22烷基酯共聚物)。

[0477] 合适的基于乙烯基单体的聚合物可以包括例如以下物质的均聚物和共聚物：N-乙基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺、乙烯基-(C₁-C₆)烷基-吡咯、乙烯基噁唑、乙烯基噻唑、乙烯基嘧啶或乙烯基咪唑。

[0478] 还特别合适的是：共聚物辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯共聚物，例如由NATIONAL STARCH以商品名AMPHOMER®或LOVOCRYL®47商业出售的那些；或丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺的共聚物，其由NATIONAL STARCH以商品名DERMACRYL®LT和DERMACRYL®79商业出售。

[0479] 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。

[0480] 在另一个实施方案中，成膜疏水性共聚物可以是包含至少一个苯乙烯或苯乙烯衍生物嵌段的嵌段共聚物。这些嵌段共聚物可以是除苯乙烯嵌段之外还包含一个或多个嵌段的共聚物，例如苯乙烯/乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯、苯乙烯/丁烯、苯乙烯/异戊二烯、苯乙烯/丁二烯。此类聚合物由BASF以商品名“Luvitol HSB”商业分发。

[0481] 出人意料地发现，当试剂(b)包含至少一种成膜聚合物(b2)时，可以获得特别强烈和耐洗的着色，其中所述成膜聚合物(b2)选自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、苯乙烯的均聚物或共聚物、聚氨酯、聚酯和聚酰胺。

[0482] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种选自以下的成膜聚合物(b2):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、苯乙烯的均聚物或共聚物、聚氨酯、聚酯和聚酰胺。

[0483] 在另一个实施方案中,可优选在试剂(b)中使用至少一种亲水性成膜聚合物(b2)。

[0484] 亲水性聚合物是在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。

[0485] 成膜亲水性聚合物的水溶解度可以通过例如以下方式确定。将1g的聚合物置于烧杯中。用水补足100g。加入搅拌子,在搅拌的同时将该混合物在磁力搅拌器上加热至25℃。将其搅拌60分钟。然后目测评估含水混合物。完全溶解的聚合物宏观看起来是均匀的。如果由于混合物的浑浊度高而无法目视评估聚合物-水混合物,则将混合物过滤。如果没有未溶解的聚合物残留在滤纸上,则该聚合物的溶解度大于1重量%。

[0486] 可以使用非离子、阴离子和阳离子聚合物作为成膜亲水性聚合物。

[0487] 合适的成膜亲水性聚合物可以选自例如聚乙烯吡咯烷酮(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。

[0488] 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。

[0489] 在另一个非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种选自聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙烯吡咯烷酮的共聚物的成膜亲水性聚合物。

[0490] 进一步优选的是,如果试剂含有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为成膜亲水性聚合物。出人意料地,用含PVP的试剂(b)获得的染色的耐洗牢度也特别好。

[0491] 特别好地适合的聚乙烯吡咯烷酮可例如以名称Luviskol®K购自BASF SE,尤其是以名称Luviskol®K 90或Luviskol®K 85购自BASF SE。

[0492] 由Ashland(ISP,P0I Chemical)销售的聚合物PVP K30也可以用作另一种明确非常好地合适的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。PVP K 30是这样一种聚乙烯吡咯烷酮,其在冷水中高度可溶,并且具有CAS号9003-39-8。PVP K 30的分子量为约40000g/mol。

[0493] 其它特别合适的聚乙烯吡咯烷酮是以商品名LUVITEC K 17、LUVITEC K 30、LUVITEC K 60、LUVITEC K 80、LUVITEC K 85、LUVITEC K 90和LUVITEC K 115已知并且可获自BASF的物质。

[0494] 使用来自聚乙烯吡咯烷酮的共聚物的组的成膜亲水性聚合物(b2)也导致了特别好且耐洗的颜色结果。

[0495] 乙烯基吡咯烷酮-乙烯基酯共聚物——例如以商标Luviskol®(BASF)销售的那些——是特别合适的成膜亲水性聚合物。Luviskol®VA 64和Luviskol®VA 73均为乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物,是特别优选的非离子聚合物。

[0496] 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/DMA丙烯酸酯共聚物和/或VP/乙烯基己内酰胺/DMA丙烯酸酯共聚物在化妆品组合物中是特别优选的。

[0497] 乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物由BASF SE以名称Luviskol®VA出售。例如,VP/乙烯基己内酰胺/DMA丙烯酸酯共聚物由Ashland Inc以商品名Aquaflex®SF-40出售。例如,VP/DMA丙烯酸酯共聚物由Ashland以名称Styleze CC-10出售并且是高度优选的含乙烯基吡咯烷酮的共聚物。

[0498] 聚乙烯吡咯烷酮的其它合适的共聚物也可以是通过使N-乙烯基吡咯烷酮与至少一种选自V-乙烯基甲酰胺、乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、丙烯酰胺、乙烯基己内酰胺、乙烯基己内酯和/或乙烯醇的其它单体反应而获得的那些。

[0499] 在另一个非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种选自以下的成膜亲水性聚合物(b2):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。

[0500] 乙烯基吡咯烷酮的另一种合适的共聚物是以INCI名称麦芽糖糊精/VP共聚物已知的聚合物。

[0501] 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,可以获得具有特别好的耐洗牢度的强烈着色的角蛋白材料(尤其是毛发)。

[0502] 在另一个实施方案中,试剂(b)可包含至少一种非离子成膜亲水性聚合物(b2)。

[0503] 根据本发明,非离子聚合物应理解为:在质子溶剂(例如水)中在标准条件下不携带带有持久性阳离子或阴离子基团的结构单元的聚合物,这些结构单元必须通过抗衡离子进行补偿同时保持电中性。阳离子基团包括季铵化铵基团,而不是质子化胺。阴离子基团包括羧酸和磺酸基团。

[0504] 优选的是包含至少一种选自以下的聚合物作为非离子成膜亲水性聚合物的试剂:

[0505] -聚乙烯吡咯烷酮,

[0506] -N-乙烯基吡咯烷酮与含有2至18个碳原子的羧酸的乙烯基酯的共聚物,特别是N-乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物,

[0507] -N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑与甲基丙烯酰胺的共聚物,

[0508] -N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑与丙烯酰胺的共聚物,

[0509] -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。

[0510] 如果使用N-乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物,则再次优选的是如果单体N-乙烯基吡咯烷酮中所包含的结构单元与单体乙酸乙烯酯中所包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。乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的合适的共聚物可以例如从BASF SE以商标Luviskol®VA 37、Luviskol®VA 55、Luviskol®VA 64和Luviskol®VA 73获得。

[0511] 另一种特别优选的聚合物选自INCI名称VP/甲基丙烯酰胺/乙烯基咪唑共聚物,其可以从BASF SE以商品名Luviset Clear获得。

[0512] 另一种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

氨基丙基甲基丙烯酸酰胺的共聚物,其例如由ISP以INCI名称VP/DMAPA丙烯酸酯共聚物——例如以商品名Styleze®CC 10——出售。

[0513] 阳离子聚合物是N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酸酰胺和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(Polyquaternium-69)),其例如由ISP以商品名AquaStyle®300(乙醇-水混合物中的28-32重量%活性物质,分子量350000)出售。

[0514] 其它合适的成膜亲水性聚合物包括

[0515] -乙烯基吡咯烷酮-乙烯基咪唑鎓甲基氯共聚物,如以名称Luviquat®FC 370、FC 550和INCI名称聚季铵盐-16以及FC 905和HM 552提供的,

[0516] -乙烯基吡咯烷酮-乙烯基己内酰胺-丙烯酸酯三元共聚物,如它们可以以丙烯酸酯和丙烯酰胺作为第三单体组分——例如以名称AquaFlex®SF 40——市售获得。

[0517] 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从BASF SE以名称Dehyquart®CC 11和Luviquat®PQ 11 PN获得,或者可以从Ashland Inc.以名称Gafquat 440、Gafquat 734、Gafquat 755或Gafquat 755N获得。

[0518] 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从BASF SE以名称Luviquat®Hold获得。基于化妆品组合物的总重量,聚季铵盐-46优选以1至5重量%的量使用。特别优选将聚季铵盐-46与阳离子瓜尔胶化合物组合使用。甚至高度优选的是,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。

[0519] 合适的阴离子成膜亲水性聚合物可以是例如丙烯酸聚合物,其可以是非交联的或交联的形式。此类产品由Lubrizol以商品名Carbopol 980、981、954、2984和5984商业销售,或由3V Sigma(The Sun Chemicals,Inter Harz)以名称Synthalen M和Synthalen K商业销售。

[0520] 来自天然树胶的合适的成膜亲水性聚合物的实例是黄原胶、胞外多糖胶、角豆树胶。

[0521] 来自多糖组的合适的成膜亲水性聚合物的实例是羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、乙基纤维素和羧甲基纤维素。

[0522] 来自丙烯酰胺组的合适的成膜亲水性聚合物是例如由(甲基)丙烯酰氨基-C1-C4-烷基磺酸或其盐的单体制备的聚合物。相应的聚合物可以选自聚丙烯酰氨基甲磺酸、聚丙烯酰氨基乙磺酸、聚丙烯酰氨基丙磺酸、聚2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、聚-2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸和/或聚-2-甲基丙烯酰氨基-正丁磺酸的聚合物。

[0523] 聚(甲基)丙烯酰氨基-C1-C4-烷基磺酸(poly(meth)arylamido-C1-C4-alkyl-sulfonic acids)的优选聚合物是交联的并且至少90%被中和。这些聚合物可以是交联的或非交联的。

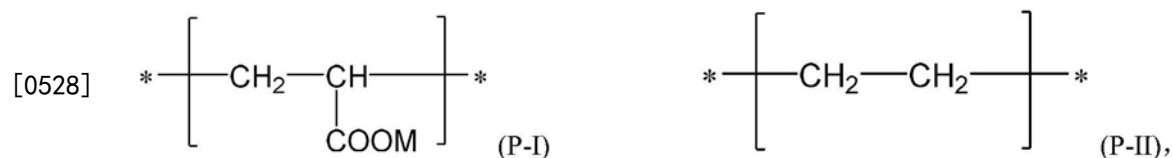
[0524] 聚-2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸类型的交联的且完全或部分中和的聚合物可以INCI名称“聚丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸铵”或“聚丙烯酰基二甲基牛磺酸铵(Ammonium Polyacryldimethyltauramide)”获得。

[0525] 这种类型的另一种优选的聚合物是由Clariant以商品名Hostacerin AMPS出售的

交联的聚-2-丙烯酸氨基-2-甲基-丙磺酸聚合物,其被氨部分中和。

[0526] 在另一个明确非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种阴离子成膜聚合物(b2)。

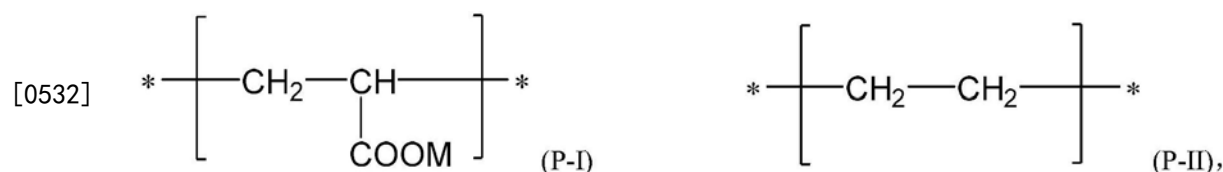
[0527] 关于这点,当试剂(b)含有至少一种包含至少一个式(P-I)的结构单元和至少一个式(P-II)的结构单元的成膜聚合物(b2)时获得最好的结果



[0529] 其中

[0530] M是氢原子或铵(NH₄)、钠、钾、¹/₂镁或¹/₂钙。

[0531] 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(b)包含至少一种成膜聚合物(b2),该成膜聚合物(b2)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



[0533] 其中

[0534] M是氢原子或铵(NH₄)、钠、钾、¹/₂镁或¹/₂钙。

[0535] 当M表示氢原子时,式(P-I)的结构单元基于丙烯酸单元。

[0536] 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。

[0537] 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。

[0538] 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。

[0539] 如果M代表半当量(half equivalent)的镁抗衡离子,则式(P-I)的结构单元基于丙烯酸的镁盐。

[0540] 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。

[0541] 优选将一种或多种成膜聚合物(b2)以一定范围的量用于试剂(b)中。关于这点,已经证明,对于解决根据本发明的问题特别优选的是,如果试剂(b)包含——基于试剂(b)的总重量——总量为0.1至18重量%、优选1至16重量%、更优选5至14.5重量%、非常特别优选8至12重量%的一种或多种成膜聚合物(b2)。

[0542] 在另一个优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(b)包含——基于试剂(b)的总重量——总量为0.1至18重量%、优选1至16重量%、更优选5至14.5重量%、非常特别优选8至12重量%的一种或多种成膜聚合物(b2)。

[0543] 试剂(a)和/或(b)中的其它成分

[0544] 前述试剂(a)和(b)可还包含一种或多种任选存在的成分。

[0545] 试剂(a)和/或(b)可以另外包含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。在由疏水性残基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、除疏水性残基之外还具有带正电的亲水性基团的阳离子表面活性剂、以及不具有电荷但具有强的偶极矩并且在水溶液中强烈水合的非离子表

面活性剂之间有区别。

[0546] 两性离子表面活性剂是在分子中携带至少一个季铵基团和至少一个 $-COO^{(-)}$ 或 $-SO_3^{(-)}$ 基团的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，例如N-烷基-N,N-二甲基甘氨酸铵（例如椰油烷基-二甲基甘氨酸铵（cocoalkyl-dimethylammoniumglycinate））、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）和2-烷基-3-羧甲基-3-羟乙基咪唑啉，其各自在烷基或酰基中具有8-18个C原子；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名称椰油酰胺丙基甜菜碱已知的脂肪酸酰胺衍生物。

[0547] 两性表面活性剂是：除了在分子中含有 C_8-C_{24} 烷基或酰基外，还含有至少一个游离氨基和至少一个 $-COOH$ 或 $-SO_3H$ 基团并可以形成内盐的表面活性化合物。合适的两性表面活性剂的实例是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-烷基酰氨基丙基甘氨酸、N-烷基牛磺酸、N-烷基肌氨酸、2-烷基氨基丙酸和烷基氨基乙酸，其各自在烷基中具有约8至24个C原子。两性或两性离子表面活性剂的典型实例是烷基甜菜碱、烷基酰氨基甜菜碱、氨基丙酸酯、氨基甘氨酸酯、咪唑啉甜菜碱和磺基甜菜碱。

[0548] 特别优选的两性表面活性剂是N-椰油烷基氨基丙酸酯（N-cocosalkylaminopropionate）、椰油酰氨基乙基氨基丙酸酯和 $C_{12}-C_{18}$ 酰基肌氨酸。

[0549] 试剂(a)和/或(b)还可以另外包含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(alkyl polyglycoside)以及环氧烷烃与脂肪醇和脂肪酸的加成产物，其中每摩尔脂肪醇或脂肪酸有2至30摩尔环氧乙烷。如果它们包含与至少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质的制剂。

[0550] 此外，试剂(a)和/或(b)还可以另外包含至少一种阳离子表面活性剂。阳离子表面活性剂是各自具有一个或多个正电荷的表面活性剂（即表面活性化合物）。阳离子表面活性剂仅包含正电荷。通常，这些表面活性剂由疏水性部分和亲水性头基组成，其中疏水性部分通常由烃主链组成（例如，由一个或两个线性或支化的烷基链组成），并且一个或多个正电荷在亲水性头基中。阳离子表面活性剂的实例是

[0551] -季铵化合物，其可以带有一个或两个链长为8至28个碳原子的烷基链作为疏水基团，

[0552] -被一个或多个链长为8至28个碳原子的烷基链取代的季磷盐，或

[0553] -叔铈盐。

[0554] 此外，阳离子电荷也可以是鎗结构形式的杂环（例如，咪唑鎗环或吡啶鎗环）的一部分。除了带有阳离子电荷的官能单元外，阳离子表面活性剂还可以包含其它不带电荷的官能团，例如酯季铵盐的情况。基于相应试剂的总重量，阳离子表面活性剂以0.1至45重量%、优选1至30重量%、最优选1至15重量%的总量使用。

[0555] 此外，试剂(a)和/或(b)还可以包含至少一种阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂是仅带有（被相应的抗衡阳离子中和的）阴离子电荷的表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例是：脂肪酸、烷基硫酸盐，和在烷基中具有12至20个碳原子且在分子中具有不多于16个乙二醇醚基团的烷基醚硫酸盐和醚羧酸。

[0556] 基于相应试剂的总重量，阴离子表面活性剂以0.1至45重量%、优选1至30重量%、

最优选1至15重量%的总量使用。

[0557] 为了调节所需pH值,试剂(a)和(b)也可以包含至少一种碱化剂和/或酸化剂。用于本发明目的的pH值是在22°C的温度下测量的pH值。

[0558] 作为碱化剂,试剂(a)和/或(b)可以包含例如氨、烷醇胺和/或碱性氨基酸。

[0559] 可以用于试剂中的烷醇胺优选选自具有携带至少一个羟基的C₂-C₆烷基母体(parent)的伯胺。优选的烷醇胺选自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。

[0560] 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,试剂(a)和/或(b)包含选自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。

[0561] 出于本发明的目的,氨基酸是在其结构中包含至少一个可质子化的氨基和至少一个-COOH或-SO₃H基团的有机化合物。优选的氨基酸是氨基酸,特别是α-(阿尔法)-氨基酸和ω-氨基酸,其中α-氨基酸是特别优选的。

[0562] 根据本发明,碱性氨基酸是等电点pI大于7的那些氨基酸。

[0563] 碱性α-氨基酸包含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,特别是以外消旋体的形式。然而,使用——通常以L-构型存在的——天然优选的异构体形式是特别有利的。

[0564] 碱性氨基酸优选选自精氨酸、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的特征在于,所述碱化剂是选自精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和/或组氨酸的碱性氨基酸。

[0565] 另外,试剂(a)和/或(b)可以包含其它碱化剂,特别是无机碱化剂。可用的无机碱化剂优选选自氢氧化钠、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。

[0566] 非常特别优选的碱化剂是氨、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。

[0567] 技术人员熟悉的酸化剂是例如:有机酸,例如柠檬酸、乙酸、马来酸、乳酸、苹果酸或酒石酸,以及稀无机酸,例如盐酸、硫酸或磷酸。

[0568] 试剂(a)和/或试剂(b)可以进一步包含消光剂。合适的消光剂包括例如(改性)淀粉、蜡、滑石和/或(改性)二氧化硅。基于试剂(a)或试剂(b)的总量,消光剂的量优选在0.1和10重量%之间。优选地,试剂(b)包含消光剂。

[0569] 可特别优选的是,试剂(a)进一步包含至少一种选自颜料和/或直接染料的着色剂化合物。

[0570] 可以用于试剂(a)中的来自颜料和/或直接染料组的着色剂化合物可原则上对应

于也用于试剂(b)中的着色剂化合物。

[0571] 在更优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种选自无机和/或有机颜料的着色剂化合物。

[0572] 在另一个特别优选的实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种着色剂化合物,该着色剂化合物来自选自以下的有机颜料的组: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。

[0573] 试剂(a)和/或(b)也可以包含其它活性成分、助剂和添加剂,例如:溶剂;脂肪成分,例如 C_8 - C_{30} 脂肪酸甘油三酯、 C_8 - C_{30} 脂肪酸甘油单酯、 C_8 - C_{30} 脂肪酸甘油二酯和/或烃;聚合物;结构化剂(structurant),例如葡萄糖或氯化钠;毛发调理化合物,例如磷脂,如卵磷脂和脑磷脂;芳香油、二甲基异山梨醇和环糊精;改善纤维结构的活性成分,特别是单糖、二糖和低聚糖,例如葡萄糖、半乳糖、果糖、果糖和乳糖;用于对产品着色的染料;去头屑活性成分,例如吡罗克酮乙醇胺盐(piroctone olamine)、奥麦丁锌(zinc omadine)和氯咪巴唑(climbazole);氨基酸和寡肽;以动物和/或植物为基础的蛋白质水解产物,以及其脂肪酸缩合产物或者任选地经阴离子或阳离子改性的衍生物的形式;植物油;光稳定剂和紫外线阻断剂;活性成分,例如泛醇、泛酸、泛内酯、尿囊素、吡咯烷酮羧酸及其盐,和没药醇;多酚,特别是羟基肉桂酸、6,7-二羟基香豆素、羟基苯甲酸、儿茶素、丹宁、无色花色素、花青素、黄酮、黄酮和黄酮醇;神经酰胺或假神经酰胺;维生素、前维生素和维生素前体;植物提取物;脂肪和蜡,例如脂肪醇、蜂蜡、褐煤蜡和煤油;溶胀和渗透剂,例如甘油、丙二醇单乙醚、碳酸盐、碳酸氢盐、胍、脲以及伯、仲和叔磷酸盐;遮光剂,例如胶乳、苯乙烯/PVP和苯乙烯/丙烯酸酰胺共聚物;珠光剂,例如乙二醇单硬脂酸酯和二硬脂酸酯以及PEG-3-二硬脂酸酯;和发泡剂,例如丙烷-丁烷混合物、 N_2O 、二甲醚、 CO_2 和空气。

[0574] 对这些其它物质的选择将由专业人员根据试剂的所需性质进行。关于其它任选存在的组分和所用的这些组分的量,请明确参考专家已知的相关手册。基于相应试剂的总重量,将另外的活性成分和助剂在每种情况下优选以0.0001至25重量%、特别是0.0005至15重量%的量用于试剂(a)和/或(b)中。

[0575] 对角蛋白材料染色的方法

[0576] 在根据本发明的操作中,将试剂(a)和(b)施用于角蛋白材料,特别是人毛发。因此,试剂(a)和(b)是即用型试剂。试剂(a)和(b)不相同。

[0577] 原则上,试剂(a)和(b)可以同时或相继施用,其中相继施用是优选的。

[0578] 当将试剂(a)作为预处理剂施用于角蛋白材料、然后将试剂(b)作为着色剂施用时,获得了最好的结果。

[0579] 因此,特别优选的是对角蛋白材料、特别是人毛发染色的方法,该方法包括给定顺

序的以下步骤:

[0580] -在第一步中,将试剂(a)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(a)包含至少一种有机硅化合物,并且

[0581] -在第二步中,将试剂(b)施用于所述角蛋白材料,其中所述试剂(b)包含:

[0582] (b1)至少一种着色剂化合物,该着色剂化合物包含至少一种基于透镜状基材片的颜料,和

[0583] (b2)至少一种成膜聚合物。

[0584] 此外,为了在较长时间内赋予经染色的角蛋白材料高耐冲洗性(leaching resistance),特别优选在一个且相同的染色过程中施用试剂(a)和(b),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。

[0585] 在另一个优选的实施方案中,该方法的特征在于,首先施用试剂(a),之后施用试剂(b);其中施用试剂(a)和(b)之间的时间段为最多24小时,优选最多12小时,特别优选最多6小时。

[0586] 在根据本发明的方法中,首先用试剂(a)处理角蛋白材料,特别是人毛发。随后,将实际着色剂(b)——其包含着色剂化合物——施用于角蛋白材料。

[0587] 优选地,试剂(a)自身不包含着色剂或着色化合物。试剂(a)的特性特征是其包含至少一种反应性有机硅化合物。一种或多种反应性有机硅化合物(a)一遇到毛发表面就将毛发表面官能化。以此方式,形成第一仍未着色的膜。在该方法的第二步中,现在将着色剂(b)施用于毛发。在施用着色剂(b)期间,着色剂化合物与通过有机硅化合物形成的膜相互作用并因此与角蛋白材料结合。

[0588] 在另一种实施方案的上下文中,包括所示顺序的以下步骤的程序是特别优选的

[0589] (1)将试剂(a)施用在角蛋白材料上,

[0590] (2)使所述试剂(a)作用10秒至10分钟,优选10秒至5分钟,

[0591] (3)如有必要,用水冲洗所述角蛋白材料,

[0592] (4)将试剂(b)施用在所述角蛋白材料上,

[0593] (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,以及

[0594] (6)用水冲洗所述角蛋白材料。

[0595] 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是指仅将水用于冲洗过程,而无需非试剂(a)和(b)的任何其它试剂。

[0596] 在步骤(1)中,首先将试剂(a)施用于角蛋白材料,特别是人头发。

[0597] 施用后,让试剂(a)作用于角蛋白材料。关于这点,暴露于角蛋白材料、特别是人毛发10秒至10分钟、优选20秒至5分钟、最优选30秒至2分钟的时间已被证明是特别有利的。

[0598] 在该方法的优选实施方案中,在随后的步骤中将试剂(b)施用于毛发之前,现在可以将试剂(a)从角蛋白材料上冲洗掉。

[0599] 当将试剂(b)施用于仍暴露于试剂(a)的角蛋白材料时,获得具有同样良好耐洗牢度的染色。

[0600] 在步骤(4)中,现在将试剂(b)施用于角蛋白材料。施用后,让试剂(b)作用在毛发上。

[0601] 即使在短的试剂(b)接触时间下,该方法也允许产生具有特别好的强度和耐洗牢

度的染色。在角蛋白材料上、特别是在人毛发上接触10秒至10分钟、优选20秒至5分钟、最优选30秒至3分钟的时间已被证明是特别有利的。

[0602] 在步骤(6)中,现在用水将试剂(b)(和任何仍然存在的试剂(a))从角蛋白材料中冲洗掉。

[0603] 多组分包装单元(成套部件)

[0604] 在根据本发明的方法中,将试剂(a)和(b)施用于角蛋白材料,即,两种试剂(a)和(b)各自是即用型试剂。

[0605] 为了提高使用者的舒适度,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。

[0606] 因此,本发明的第二主题是一种用于对角蛋白材料着色的多组分包装单元(成套部件),其包括彼此独立地全面地(comprehensively)包装的

[0607] -容纳有试剂(a)的第一容器,其中该试剂(a)包含至少一种有机硅化合物,和

[0608] -容纳有试剂(b)的第二容器,其中该试剂(b)包含:

[0609] (b1)至少一种着色剂化合物,该着色剂化合物包含至少一种基于透镜状基材片的颜料,和

[0610] (b2)至少一种成膜聚合物。

[0611] 套件(kit)的试剂(a)中包含的有机硅化合物对应于也用于前述方法的试剂(a)中的有机硅化合物。

[0612] 套件的试剂(b)中所包含的来自颜料和/或直接染料组的着色剂化合物对应于也在前述方法的试剂(b)中使用的来自颜料和/或直接染料组的着色剂化合物。

[0613] 如前所述,试剂(a)在包含一种或多种有机硅化合物的情况下含有一类反应性化合物,该反应性化合物能够在水的存在下进行水解和/或低聚和/或聚合。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。

[0614] 为了避免过早的水解、低聚或聚合,可优选的是,仅在使用前不久制备即用型试剂(a)。

[0615] 在另一个实施方案的上下文中,用于对角蛋白材料着色的多组分包装单元(成套部件)为优选彼此独立地包装的

[0616] -容纳有试剂(a1)的第一容器,其中该试剂(a1)包含至少一种有机硅化合物,

[0617] -容纳有试剂(a2)的第二容器,其中该试剂(a2)包含水,

[0618] -容纳有试剂(b)的第三容器,其中该试剂(b)包含:

[0619] (b1)至少一种着色剂化合物,该着色剂化合物包含至少一种基于透镜状基材片的颜料,和

[0620] (b2)至少一种成膜聚合物。

[0621] 为了提供在储存期间尽可能稳定的配制物,试剂(a1)本身优选以低水或无水包装。

[0622] 在优选的实施方案中,多组分包装单元(成套部件)的特征在于,试剂(a1)——基于试剂(a1)的总重量——具有小于10重量%、优选小于5重量%、更优选小于1重量%、甚至更优选小于0.1重量%、非常特别优选小于0.01重量%的水含量。

[0623] 试剂(a2)含有水。在优选的实施方案中,多组分包装单元(成套部件)的特征在于,

试剂 (a2) ——基于试剂 (a2) 的总重量——具有15至100重量%、优选35至100重量%、更优选55至100重量%、仍更优选65至100重量%、非常特别优选75至100重量%的水含量。

[0624] 在这个实施方案中,即用型试剂 (a) 现在通过混合试剂 (a1) 和 (a2) 来制备。

[0625] 例如,使用者可以首先将包含一种或多种有机硅化合物的试剂 (a1) 与含水试剂 (a2) 一起混合或摇动。使用者现在可以将 (a1) 和 (a2) 的这种混合物——在其制备后直接或在10秒至20分钟的短的反应时间后——施用到角蛋白材料上。之后,使用者可以施用如上所述的试剂 (b)。

[0626] 关于多组分包装单元的另外的优选实施方案,关于方法的内容经必要修改也同样适用。

实施例

[0627] 1. 配制物

[0628] 已制备以下配制物(除非另有说明,所有数字均以重量%计)

[0629]	预处理剂, 试剂 (a)	
	(3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷	2.0
	甲基三甲氧基硅烷	7.0
	铵/柠檬酸	加至pH 9.5
	水	加至100

[0630] 将硅烷与一部分水混合,将该混合物留置30分钟。然后通过加入柠檬酸/氨将pH值调节至所需值。然后加入水以补足100g。

[0631]	染料, 试剂(b)	
	Alegrace® Gorgeous 03-02 (Schlenk 金属颜料)	1.0
	PVP K 30 (Ashland, ISP, 聚乙烯吡咯烷酮)	4.5
	Dermacryl 79 (Akzo Nobel, 丙烯酸酯/辛基丙 烯酰胺共聚物, CAS 号 129702-02-9)	4.5
	氨(25%水溶液)	加至 pH 10
	水	加至 100

[0632] 2. 施用

[0633] 将一绺毛发(Kerling, 欧洲自然毛发白)浸入试剂 (a) 中,并留在其中1分钟。之后,从每绺毛上去除多余的试剂 (a)。用水简短地洗涤每绺毛发。从每绺毛上去除多余的水。

[0634] 随后,将发绺各自浸入试剂 (b) 中,并留在其中1分钟。之后,从每绺毛上去除多余的试剂 (b)。用水简短地洗涤每绺毛发。从每绺毛上去除多余的水。

[0635] 随后,目视评价发绺。获得了具有高强度和牢度(Echtheit)的毛发的银金属着色。