(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117897134 A
(43)申请公布日 2024.04.16

(21)申请号 202280057244.6
(22)申请日 2022.07.12
(30)优先权数据
102021209370.1 2021.08.26 DE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/069408 2022.07.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/025452 DE 2023.03.02
(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 C·克鲁帕 T·莱希纳
M·诺沃特尼 C·马蒂亚塞克
A·瓦尔特 J·舍普根斯
A·塔伊里 P·雅伊泽尔
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 李振东
(51)Int.Cl.
A61K 8/58(2006.01)
A61Q 5/06(2006.01)

权利要求书4页 说明书34页

(54)发明名称

使角蛋白材料、特别是人类毛发染色的方法

(57)摘要

本发明涉及使角蛋白材料、特别是人类毛发染色的方法,所述方法包括按规定顺序的以下步骤:(1)将试剂(a)施加至所述角蛋白材料,相对于试剂(a)的总重量,所述试剂(a)包含:(a1)小于10重量%的水,(a2)至少一种来自包括具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组的有机硅化合物,以及(a3)至少一种发色化合物;(2)将试剂(b)施加至仍然紧密接触有试剂(a)的所述角蛋白材料,所述试剂(b)包含:(b1)水;(3)使试剂(a)和试剂(b)两者都作用于所述角蛋白材料;以及(4)冲洗掉试剂(a)和试剂(b)两者。

CN 117897134 A

1.使角蛋白材料、特别是人类毛发染色的方法,所述方法包括按规定顺序的以下步骤:

(1)将试剂(a)施加至所述角蛋白材料,相对于试剂(a)的总重量,所述试剂(a)包含:

(a1)小于10重量%的水,

(a2)至少一种来自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组的有机硅化合物,以及

(a3)至少一种发色化合物,

(2)将试剂(b)施加至仍然紧密接触有试剂(a)的所述角蛋白材料,其中试剂(b)包含:

(b1)水,

(3)使试剂(a)和试剂(b)两者作用于所述角蛋白材料,以及

(4)冲洗掉试剂(a)和试剂(b)两者。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将步骤(1)中的试剂(a)施加至用毛巾擦干的或干的角蛋白材料。

3.根据权利要求1-2中一项所述的方法,其特征在于,相对于试剂(a)的总重量,所述试剂(a)包含0至7.5重量%、优选地0.0至5.0重量%、进一步优选地0.0至4.0重量%、非常特别优选地0.1至2.5重量%的水(a1)。

4.根据权利要求1-3中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含至少一种式(I)和/或式(II)的有机硅化合物(a2),

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

其中

-R_1、R_2彼此独立地表示氢原子或C_1-C_6烷基,

-L表示直链或支化的二价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,并且

其中在式(II)的有机硅化合物中,

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

-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化的二价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,

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

-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,

-条件是官能团e、f、g和h中的至少一个不同于0。

5.根据权利要求1-4中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含至少一种式(I)的有机硅化合物(a2),

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

其中

-R_1、R_2两者都表示氢原子,并且

-L表示直链的二价C_1-C_6亚烷基、优选地亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)或亚乙基(-CH_2-CH_2-),

-R_3、R_4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。

6.根据权利要求1-5中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含至少一种选自以下的有机硅化合物(a2):

-(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷、

-(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷、

-1-(3-氨基丙基)硅烷三醇、

-(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷、

-(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷、

-1-(2-氨基乙基)硅烷三醇、

-(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷、

-(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、

-1-(3-二甲基氨基丙基)硅烷三醇、

-(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷、

-(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷、和/或

-1-(2-二甲基氨基乙基)硅烷三醇。

7.根据权利要求1-6中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含至少一种式(IV)的有机硅化合物(a2)

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

其中

-R_9表示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表示1至3的整数,并且

-m表示整数3-k。

8.根据权利要求1-7中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含至少一种选自以下的有机硅化合物(a2):

-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、以及
-十八烷基三乙氧基硅烷。

9.根据权利要求1-8中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含至少两种在结构上彼此不同的有机硅化合物(a2)。

10.根据权利要求1-9中一项所述的方法,其特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为0.1至20重量%、优选地1至15重量%、特别优选地2至8重量%的一种或多种有机硅化合物(a2)。

11.根据权利要求1-10中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含至少一种来自颜料和/或直接染料的组的发色化合物(a3)。

12.根据权利要求1-11中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含至少一种无机颜料(a3),所述无机颜料(a3)优选地选自发色金属氧化物、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/或金属氯氧化物的基于云母的有色颜料。

13.根据权利要求1-12中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含至少一种有机颜料(a3),所述有机颜料(a3)优选地选自: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。

14.根据权利要求1-13中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含一种或多种来自基于层状基材片的颜料、基于透镜状基材片的颜料和真空金属化颜料的组的发色化合物(a3)。

15.根据权利要求1-14中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)包含至少一种来自由以下组成的组的化妆品载体(a4):聚-C_1-C_6亚烷基二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、二丙二醇、乙醇、异丙醇、二乙二醇单乙醚、甘油、苯氧基乙醇和苯甲醇,非常特别优选地聚乙二醇。

16.根据权利要求1-15中一项所述的试剂,其特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂

(a)包含总量为10.0至99.0重量%、优选地30.0至99.0重量%、进一步优选地50.0至99.0重量%、非常特别优选地70.0至99.0重量%的一种或多种化妆品载体(a4)的组分。

17.根据权利要求1-16中一项所述的方法,其特征在于,在施加试剂(a)之后10分钟内、优选地5分钟内施加试剂(b)。

18.根据权利要求1-17中一项所述的方法,其特征在于,

(2)将试剂(b)施加至仍然紧密接触有试剂(a)的所述角蛋白材料,并且通过手动混合两种试剂而在所述角蛋白材料上产生试剂(a)和试剂(b)两者的混合物。

19.根据权利要求1-18中一项所述的方法,其特征在于,相对于试剂(b)的总重量,试剂(b)包含10至100重量%、优选地30至99.5重量%、进一步优选地50至99重量%、非常特别优选地80至99重量%的水。

20.根据权利要求1-19中一项所述的方法,其特征在于,所述试剂(b)包含至少一种增稠剂。

21.根据权利要求1-20中一项所述的方法,其特征在于,试剂(a)中包含的所述有机硅化合物(a2)的总量与试剂(b)中包含的所述水(b1)的量的重量比,即重量比(a2)/(b1),的值为1:100至1:1、优选地1:70至1:2、更优选地1:70至1:5、非常特别优选地1:70至1:10。

22.根据权利要求1-21中一项所述的方法,其特征在于,

(3)使两种试剂(a)和(b)共同作用于所述角蛋白材料10秒至30分钟、优选地30秒至20分钟、更优选地1分钟至15分钟、最特别是5分钟至10分钟的时间段。

23.根据权利要求1-22中一项所述的方法,其特征在于,

(4)在流动水下冲洗掉试剂(a)和试剂(b)两者。

使角蛋白材料、特别是人类毛发染色的方法

[0001] 本发明的主题是使角蛋白材料、特别是人类毛发着色的方法,该方法包括施加两种试剂(a)和(b)。试剂(a)是贫水的或无水的,并且特征在于其内含物:至少一种有机硅化合物和发色化合物。首先,将试剂(a)施加至角蛋白材料或毛发。此后,将含水试剂(b)添加到仍然紧密接触(beaufschlagte)有试剂(a)的角蛋白材料或毛发,其中试剂(b)中包含的水在与试剂(a)接触时导致硅化合物的针对性水解。在使两种试剂(a)和(b)起作用之后,然后将它们一起冲洗掉。

[0002] 改变角蛋白纤维(特别是毛发)的形状和颜色代表现代化妆品的重要领域。为了改变毛发颜色,本领域技术人员根据染色要求熟知各种染色体系。氧化染料通常用于具有良好牢度性质和良好灰色遮盖性的永久强烈染色。此类染料通常包含被称为显色剂组分和成色剂组分的氧化染料前体,它们一起在氧化剂(如过氧化氢)的影响下形成实际染料。氧化染料的特征在于非常持久的颜色结果。

[0003] 当使用直接染料时,已经完全形成的染料从染料扩散至毛发纤维中。与氧化毛发着色相比,用直接染料获得的颜色具有较低的耐久性和较快的洗掉性。采用直接染料的着色通常在毛发上保留5-20次毛发洗涤的时间段。

[0004] 对于毛发和/或皮肤的短期颜色改变,彩色颜料的使用是已知的。彩色颜料通常被理解为意指不溶性染色物质。这些以小颗粒形式存在于染色配制物中,并且仅从外部沉积至毛发纤维和/或皮肤表面上。因此,其通常可以通过使用含表面活性剂的清洁剂洗涤数次来再次去除而没有残余物。这种类型的各种产品在市场上可以名称“一次性染发剂(hair mascara)”获得。

[0005] 如果使用者期望特别持久的颜色,则氧化着色剂的使用是迄今为止的唯一选择。然而,尽管进行了多次优化尝试,但在氧化毛发染色中无法完全避免令人不快的氨气味或胺气味。仍然与使用氧化着色剂相关的毛发损伤也对使用者的毛发具有不利影响。因此,寻找替代性高性能的染料和染色方法是持续存在的挑战。重点特别在于如下着色体系:其中发色化合物被整合到膜中并且附着在毛发纤维的表面上,从而应使用者的要求,它们可以被再次去除,而没有残余物,并且不会改变原始毛发颜色。

[0006] EP 2168633 B1使用颜料解决了产生持久毛发染色的任务。该文献教导了,当在毛发上使用颜料、有机硅化合物、成膜聚合物和溶剂的组合时,可以产生特别耐受磨损和洗发剂洗发的染色。

[0007] EP 2168633 B1中使用的烷氧基硅烷的很大的优点在于,此类化合物的高反应性实现非常快速的涂覆。因此,即使在仅几分钟的非常短施加期之后,也可以实现极好的染色结果。然而,除了这些优点之外,烷氧基硅烷的高反应性也引起一些缺点。

[0008] 染料中使用的有机硅化合物是在水的存在下经历水解或低聚和/或聚合的高反应性化合物。重要的是以这样的方式调节低聚或聚合的速率,以使其在使用者可接受的时间范围内实现着色剂的施加。

[0009] 由于其高反应性,有机烷氧基硅烷无法与较大量的水一起制备,因为大量过量的水引发立即的水解和随后的聚合。在水性介质中的烷氧基硅烷的储存期间发生的聚合表现

为水性制剂的增稠或胶凝。因此,制剂是如此的高粘性、类凝胶或凝胶状,使得其无法再均匀地施加在角蛋白材料上。此外,烷氧基硅烷在大量水的存在下的储存与其反应性的损失有关,从而不再可能在角蛋白材料上形成有耐受性且均匀的涂层。然而,特别是在染色方法的情况下,形成均匀的涂层是特别重要的。

[0010] 出于这些原因,有必要在无水或贫水环境中储存有机烷氧基硅烷,并且在分开的容器中制备相应的制剂。包含烷氧基硅烷的贫水制剂也可以称为“硅烷共混物”。

[0011] 为了施加至角蛋白材料,使用者现在必须将该硅烷共混物转变成即用型混合物,从而开始形成涂层。在导致本发明的工作的背景下,将硅烷共混物与不同配制物混合,并且对这些共混物的性能性质进行测试。在测试系列中,由硅烷共混物和含水载体配制物制备具有高水含量的施加混合物,并且将这些施加至发束。在这种施加形式中,硅烷的低聚或聚合在与施加混合物中的水接触时直接开始,然而其尚未在毛发上。发现颜色结果极大地取决于使用者的技术和他将施加混合物施加至毛发的速度。因此,特别是在慢速施加、无经验的首次使用者、或大面积的待染色毛发部分的情况下,毛发在某些位置处被非常不均匀地染色或者不充分地染色。

[0012] 因此,使聚合速率(即,在角蛋白材料上形成涂层的速率)最佳地适应于使用条件仍然是巨大的挑战。

[0013] 本申请的目的是找到一种处理角蛋白材料的方法,借助于该方法,有机烷氧基硅烷的聚合速率可以适应于使用条件、特别是在人类头部上使用期间普遍存在的条件。换言之,寻求一种方法,该方法允许可重现地形成适合于染色的均匀着色的膜,这造成使用者的整个头部上的均匀着色。

[0014] 已经令人惊讶地发现,当以将两种试剂(a)和(b)相继施加至角蛋白材料或毛发的方法处理角蛋白材料时,可以完全实现该目的。试剂(a)是贫水配制物,其包含一种或多种烷氧基硅烷和额外的至少一种发色化合物。由于低的水含量,试剂(a)中的烷氧基硅烷的低聚或聚合不发生或者仅在非常有限的程度上发生。现在将这种贫水且含染料的试剂(a)施加至角蛋白材料。

[0015] 在随后的步骤中,现在将试剂(b)施加至角蛋白材料的试剂(a)仍然位于其上的位置。试剂(b)包含限定量的水作为必要组分。利用试剂(b)向角蛋白材料的施加,现在将两种试剂(a)和(b)彼此混合,这可以例如通过紧密接触有这两种试剂的角蛋白材料的有力摩擦或揉搓来支持。利用试剂(b)的施加,试剂(a)中存在的烷氧基硅烷由此与限定量的水接触,从而硅烷的低聚/聚合仅在如下的时间点处开始:在所述时间点处,硅烷已经位于角蛋白材料或毛发上的也要在其上形成着色膜的位点处。

[0016] 本发明的第一主题是使角蛋白材料、特别是人类毛发染色的方法,所述方法包括按规定顺序的以下步骤:

[0017] (1)将试剂(a)施加至角蛋白材料,相对于试剂(a)的总重量,所述试剂(a)包含:

[0018] (a1)小于10重量%的水,

[0019] (a2)至少一种来自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组的有机硅化合物,以及

[0020] (a3)至少一种发色化合物,

[0021] (2)将试剂(b)施加至仍然紧密接触有试剂(a)的角蛋白材料,其中试剂(b)包含:

[0022] (b1)水，

[0023] (3)使试剂(a)和试剂(b)两者作用于角蛋白材料，以及

[0024] (4)冲洗掉试剂(a)和试剂(b)两者。

[0025] 已经表明，当在人类毛发上使用这种新方法时，已经可以获得可重现且均匀的颜色结果，其也以强烈的颜色强度和非常好的牢度为特征。在此特别有利的是，颜色结果不取决于使用者着色所需的时间段。

[0026] 角蛋白材料

[0027] 角蛋白材料被理解为意指毛发、皮肤、指甲(例如，手指甲和/或脚趾甲)。此外，动物毛、皮毛和羽毛也属于角蛋白材料的定义。

[0028] 角蛋白材料优选地被理解为人类毛发、人类皮肤和人类指甲(特别是手指甲和脚趾甲)。角蛋白材料非常特别优选地被理解为意指人类毛发。

[0029] 角蛋白材料的染色

[0030] 在本发明的上下文中，短语“使……着色的方法”涉及在角蛋白材料上产生着色膜的所有那些着色方法。膜的着色可以通过所有那些发色化合物来产生，所述发色化合物在化妆品方面适合于沉积在角蛋白材料的表面上并且可以合并到该膜中。此类发色化合物例如是颜料和直接染料，并且非常特别优选为颜料。

[0031] 在所述方法的范围内，将试剂(a)和试剂(b)相继施加至角蛋白材料、特别是人类毛发。试剂(a)和试剂(b)各自为即用型试剂。这两种试剂(a)和(b)彼此不同。

[0032] 步骤(1)，将试剂(a)施加至角蛋白材料

[0033] 在根据本发明的方法的步骤(1)中，在角蛋白材料、特别是人类毛发上使用试剂(a)。

[0034] 试剂(a)的使用在此例如通过借助于戴手套的手、刷子、施加器瓶或施加器将试剂(a)分配或者分配和揉搓到角蛋白材料(或毛发)上来进行。在此时，角蛋白材料或毛发优选为用毛巾擦干的或者干的。

[0035] 干角蛋白材料、特别是干毛发是如下材料：其在着色方法之前(即，在着色方法之前至多三小时)没有直接经历任何额外的处理，也尚未用水或者用水/洗发剂弄湿。

[0036] 用毛巾擦干的角蛋白材料、特别是用毛巾擦干的毛发被指定为如下材料/毛发：其在着色过程开始之前30分钟、优选地15分钟的最长时间内用水弄湿或洗涤，并且然后用毛巾擦干约30秒。

[0037] 实例：使用者通过在加热至约35℃的流动水下用水将他的毛发完全浸透而完全使他的毛发在水龙头下完全弄湿。然后，使用者用干毛巾将毛发干燥30秒。

[0038] 用毛巾擦干的毛发的特征在于不再是湿透的，即毛发表面上不再有任何显著部分的水。然而，由于存在于毛发纤维内的水分子，毛发仍然具有残余水分，由此毛发纤维是溶胀的。非常特别优选将试剂(a)施加在用毛巾擦干的角蛋白材料、特别是用毛巾擦干的毛发上。用毛巾擦干的毛发中存在的少量水促进试剂(a)的施加和分布，但不会因过多的水引发任何显著的低聚或聚合。

[0039] 在另一实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，在步骤(1)中将试剂(a)施加至用毛巾擦干的或干的角蛋白材料，并且非常特别优选地施加至用毛巾擦干的角蛋白材料。

[0040] 在另一实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,在步骤(1)中将试剂(a)施加至用毛巾擦干的或干的人类毛发,并且非常特别优选地施加至用毛巾擦干的人类毛发。

[0041] 在施加至角蛋白材料或毛发之后,仍然可以揉搓试剂(a)。揉搓可以通过例如戴手套的手对毛发进行机械摩擦或擦拭来进行。

[0042] 试剂(a)

[0043] 试剂(a)是即用型试剂。其特征在于,相对于试剂(a)的总重量,其包含:小于10重量%的水(a1);以及至少一种来自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组的有机硅化合物(a2);以及至少一种发色化合物(a3)。

[0044] 试剂(a)可以是液体、凝胶或乳膏的形式。因此,试剂(a)可以例如以乳膏、乳液、凝胶、或含表面活性剂的泡沫溶液的形式存在,这些包含小于10重量%的水。

[0045] 试剂(a)中的水含量(a1)

[0046] 相对于试剂(a)的总重量,这包含小于10重量%的水。这确保了,试剂(a)在整个施加期内保持稳定,并且可以在足够的程度上避免硅烷的过早的不期望的低聚或聚合。即使在至多10重量%的水含量下已经可以确保试剂的稳定性,但为了进一步优化稳定性和颜色强度,已经发现优选将试剂(a)的水含量调节到低于10重量%的值。以这种方式,如果试剂(a)中的水含量相对于试剂(a)的总重量为0至7.5重量%、优选地0.0至5.0重量%、进一步优选地0.0至4.0重量%、非常特别优选地0至2.5重量%,则获得特别好的结果。

[0047] 在另一非常特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含0至7.5重量%、优选地0.0至5.0重量%、进一步优选地0.0至4.0重量%、非常特别优选地0至2.5重量%的水(a1)。

[0048] 0至2.5重量%的水的范围意味着试剂包含尽可能少的水,或者在一些情况下由试剂(a)中包含的其他成分引入试剂(a)中的水的量不超过2.5重量%的含量。

[0049] 试剂(a)中来自硅烷的组的有机硅化合物(a2)

[0050] 作为对于本发明而言必要的第二成分(a2),试剂(a)包含至少一种来自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的组的有机硅化合物。

[0051] 尤其优选地,试剂(a)包含至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物(a1),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。

[0052] 试剂(a)中包含的这些有机硅化合物(a1)或有机硅烷是反应性化合物。

[0053] 有机硅化合物(其还可替代地被称为有机基硅化合物)是如下化合物:其具有直接硅-碳键(Si-C)或者其中碳经由氧原子、氮原子或硫原子连接至硅原子。根据本发明的有机硅化合物是含有1-3个硅原子的化合物。有机硅化合物特别优选地包含一个或两个硅原子。

[0054] 根据IUPAC规则,名称“硅烷”表示基于硅骨架和氢的化合物的物质组。在有机硅烷的情况下,氢原子全部地或部分地被有机基团(如(被取代的)烷基和/或烷氧基)替代。氢原子中的一些也可以被有机硅烷中的羟基替代。

[0055] 在特别优选的实施方案中,方法的特征在于在角蛋白材料上使用试剂(a),其中试剂(a)包含至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物(a1),其中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。

[0056] 在非常特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于在角蛋白材料上使用试剂,其中试剂(a)包含至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的第一有机硅

化合物(a1),其中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。

[0057] 该碱性基团或碱性化学官能团例如可以是氨基、烷基氨基、二烷基氨基或三烷基氨基,其优选地经由连接基团键合至硅原子。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。

[0058] 一个或多个可水解基团优选为C_1-C_6烷氧基、特别是乙氧基或甲氧基。优选的是,可水解基团直接键合至硅原子。如果例如可水解基团是乙氧基,则有机硅化合物优选地包含结构单元R'R"R"'Si-O-CH_2-CH_3。R'、R"和R"'官能团在此表示硅原子的三个剩余自由价。

[0059] 非常特别优选的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种选自具有一个、两个或三个硅原子的硅烷的有机硅化合物,其中有机硅化合物优选地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。

[0060] 当试剂(a)包含至少一种式(I)和/或式(II)的有机硅化合物(a1)时,可以获得非常优异的结果。

[0061] 式(I)和式(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。

[0062] 在另一非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(I)和/或式(II)的有机硅化合物(a2)

[0063] R_1R_2N-L-$Si(OR_3)_a(R_4)_b$ (I)

[0064] 其中

[0065] -R_1、R_2彼此独立地表示氢原子或C_1-C_6烷基,

[0066] -L表示直链或支化的二价C_1-C_{20}亚烷基,

[0067] -R_3、R_4彼此独立地表示C_1-C_6烷基,

[0068] -a表示1至3的整数,并且

[0069] -b表示整数3-a,并且

[0070] 其中在式(II)的有机硅化合物中,

[0071] $(R_5O)_c(R_6)_dSi$-$(A)_e$-$[NR_7$-$(A')]_f$-$[O$-$(A")]_g$-$[NR_8$-$(A"')]_h$-$Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ (II)

[0072] -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,

[0073] -A、A'、A"、A"'和A""彼此独立地表示直链或支化的二价C_1-C_{20}亚烷基,

[0074] -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,

[0075] -(A"")-$Si(R_6")_{d"}(OR_5")_{c"}$ (III)

[0076] -c表示1至3的整数,

[0077] -d表示整数3-c,

[0078] -c'表示1至3的整数,

[0079] -d'表示整数3-c',

[0080] -c"表示1至3的整数,

[0081] -d"表示整数3-c",

[0082] -e表示0或1,

[0083] -f表示0或1,

[0084] -g表示0或1,

[0085] -h表示0或1,

[0086] -条件是官能团e、f、g和h中的至少一个不同于0。

[0087] 下文以实例解释式(I)和式(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'''':

[0088] C_1-C_6烷基的实例是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基、正戊基和正己基。丙基、乙基和甲基是优选的烷基。C_2-C_6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烯基官能团是乙烯基和烯丙基。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-羟乙基是尤其优选的。氨基-C_1-C_6烷基的实例是氨基甲基、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}亚烷基的实例是例如亚甲基(-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-)是尤其优选的。超过3个C原子的链长,二价亚烷基也可以是支化的。支化二价C_3-C_{20}亚烷基的实例是(-CH_2-CH(CH_3)-)和(-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-)。

[0089] 在式(I)的有机硅化合物中,

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

[0091] 官能团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,官能团R_1和R_2表示氢原子。

[0092] 在有机硅化合物的中心部分中的是结构单元或连接基团-L-,其表示直链或支化的二价C_1-C_{20}亚烷基。

[0093] 二价C_1-C_{20}亚烷基也可以可替代地被称为二价或二键(zweibindige)C_1-C_{20}亚烷基,这意味着每个L基团可以涉及两个键。键合从氨基R_1R_2N到连接基团L发生,并且第二键在连接基团L与硅原子之间。

[0094] 优选地,-L-表示直链二价C_1-C_{20}亚烷基。进一步优选地,-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(-CH_2-)、亚乙基(-CH_2-CH_2-)、亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)或亚丁基(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)。非常特别优选地,L表示亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)。

[0095] 直链亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)也可以可替代地被称为丙烷-1,3-二基。

[0096] 式(I)的有机硅化合物,

[0097] R_1R_2N-L-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$(I),

[0098] 各自的一端带有含硅基团-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$。

[0099] 在末端结构单元-Si$(OR_3)_a(R_4)_b$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。

[0100] 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。

[0101] 当试剂(a)包含至少一种式(I)的第一有机硅化合物(a2)(其中官能团R_3、R_4彼此独立地表示甲基或乙基)时,可以产生尤其具有耐受性的膜。

[0102] 当使用该使人类毛发着色的方法时,如果试剂(a)包含至少一种式(I)的有机硅化合物(a2)(其中官能团R_3、R_4彼此独立地表示甲基或乙基),则可以获得具有最佳耐洗牢度的着色。

[0103] 此外,当试剂(a)包含至少一种式(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颜色。在这种情况下,基团b表示数字0。

[0104] 在另一优选实施方案中,在该方法中使用的试剂(a)的特征在于,其包含至少一种式(I)的有机硅化合物(a2),其中,

[0105] -R_3、R_4彼此独立地表示甲基或乙基,并且

[0106] -a表示数字3,并且

[0107] -b表示数字0。

[0108] 在另一优选实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种式(I)的第一有机硅化合物(a2),

[0109] $R_1R_2N\text{-}L\text{-}Si(OR_3)_a(R_4)_b$(I),

[0110] 其中

[0111] -R_1、R_2两者都表示氢原子,并且

[0112] -L表示直链二价C_1-C_6亚烷基,优选地亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)或亚乙基(-CH_2-CH_2-),

[0113] -R_3表示氢原子、乙基或甲基,

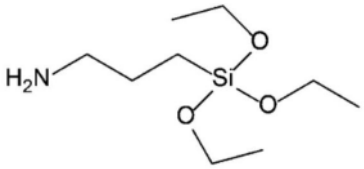
[0114] -R_4表示甲基或乙基,

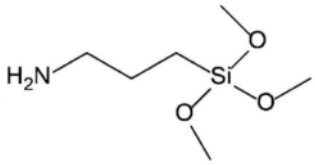
[0115] -a表示数字3,并且

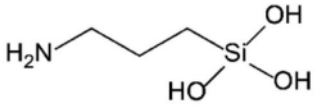
[0116] -b表示数字0。

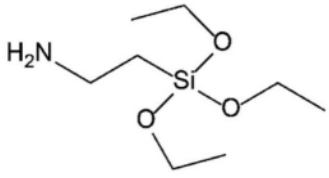
[0117] 为了实现根据本发明的目的,特别适合的式(I)的有机硅化合物是:

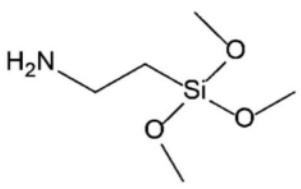
[0118] -(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷

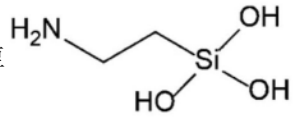
[0119] 

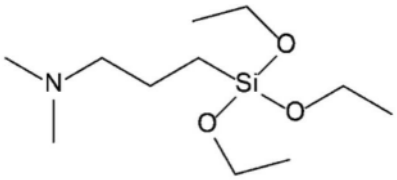
[0120] -(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷 

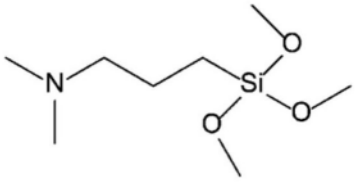
[0121] -1-(3-氨基丙基)硅烷三醇 

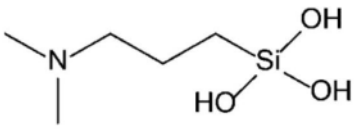
[0122] -(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷 

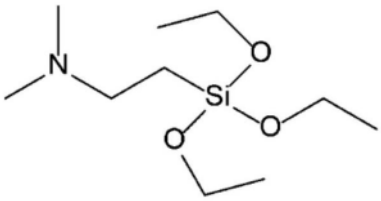
[0123] -(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷 

[0124] -1-(2-氨基乙基)硅烷三醇 

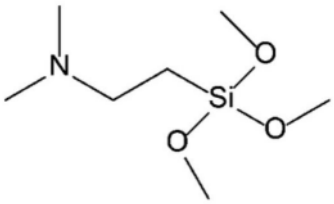
[0125] -(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷 

[0126] -(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷 

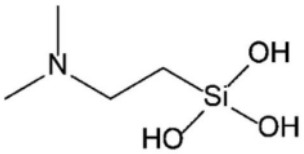
[0127] -1-(3-二甲基氨基丙基)硅烷三醇 

[0128] -(2-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷 

[0129] -(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷、以及

[0130] 

[0131] -1-(2-二甲基氨基乙基)硅烷三醇。

[0132] 

[0133] 在另一优选实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种选自以下的式(I)的有机硅化合物(a2):

[0134] -(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷、

[0135] -(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷、

[0136] -1-(3-氨基丙基)硅烷三醇、

[0137] -(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷、

[0138] -(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷、

[0139] -1-(2-氨基乙基)硅烷三醇、

[0140] -(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷、

[0141] -(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、

[0142] -1-(3-二甲基氨基丙基)硅烷三醇、

[0143] -(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷、

[0144] -(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷、和/或

[0145] -1-(2-二甲基氨基乙基)硅烷三醇。

[0146] 上述式(I)的有机硅化合物是可商购获得的。例如,(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷可以购自Sigma-Aldrich。(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷也可以购自Sigma-Aldrich。

[0147] 在另一实施方案中,试剂包含至少一种式(II)的有机硅化合物(a2)

[0148] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A")]_g-[NR_8-(A"')]_h-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ (II)。

[0149] 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$-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$。

[0150] 位于式(II)的分子的中间部分中的是基团$-(A)_e-$和$-[NR_7-(A')]_f-$和$-[O-(A")]_g-$和$-[NR_8-(A"')]_h-$。在此,官能团e、f、g和h中的每个可以彼此独立地表示数字0或1,其中条件是官能团e、f、g和h中的至少一个不同于0。换言之,式(II)的有机硅化合物包含至少一个来自由-(A)-和$-[NR_7-(A')]-$和$-[O-(A")]-$和$-[NR_8-(A"')]-$组成的组的基团。

[0151] 在两个末端结构单元$(R_5O)_c(R_6)_dSi-$和$-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$中,官能团$R_5$、$R_5'$、$R_5"$彼此独立地表示氢原子或$C_1-C_6$烷基。官能团$R_6$、$R_6'$和$R_6"$彼此独立地表示$C_1-C_6$烷基。

[0152] 在此,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。

[0153] 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。

[0154] 当基团c和c'两者都表示数字3时,可以获得具有最高稳定性的膜或者具有最佳耐洗牢度的染色。在这种情况下,d和d'两者都表示数字0。

[0155] 在另一优选实施方案中,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(a2),

[0156] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A")]_g-[NR_8-(A"')]_h-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ (II),

[0157] 其中

[0158] $-R_5$和R_5'彼此独立地表示甲基或乙基,

[0159] -c和c'两者都表示数字3,并且

[0160] -d和d'两者都表示数字0。

[0161] 如果c和c'两者都表示数字3,并且d和d'两者都表示数字0,则根据本发明的有机硅化合物对应于式(IIa)

[0162] $(R_5O)_3Si-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A")]_g-[NR_8-(A"')]_h-Si(OR_5')_3$ (IIa)。

[0163] 官能团e、f、g和h可以彼此独立地表示数字0或1,其中e、f、g和h中的至少一个官能团不同于0。缩写e、f、g和h定义了基团$-(A)_e-$和$-[NR_7-(A')]_f-$和$-[O-(A")]_g-$和$-[NR_8-(A"')]_h-$中的哪个位于式(II)的有机硅化合物的中间部分中。

[0164] 在这种情况下,已经证明某些基团的存在对于增加耐洗牢度是特别有利的。当官能团e、f、g和h中的至少两个表示数字1时,可以获得特别好的结果。非常特别优选地,e和f两者都表示数字1。此外,非常特别优选地,g和h两者都表示数字0。

[0165] 如果e和f两者都表示数字1,并且g和h两者都表示数字0,则根据本发明的有机硅

化合物对应于式(IIb)

[0166] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)-[NR_7-(A')]-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ (IIb)。

[0167] 官能团A、A'、A"、A"'和A""彼此独立地表示直链或支化的二价C_1-C_{20}亚烷基。优选地,官能团A、A'、A"、A"'和A""彼此独立地表示直链二价C_1-C_{20}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C_1-C_6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(-CH_2-)、亚乙基(-CH_2-CH_2-)、亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)或亚丁基(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)。非常特别优选地,官能团A、A'、A"、A"'和A""表示亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)。

[0168] 二价C_1-C_{20}亚烷基也可以可替代地被称为二价或二键C_1-C_{20}亚烷基,这意味着每个A、A'、A"、A"'和A""基团可以具有两个键。

[0169] 直链亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2-)也可以可替代地被称为丙烷-1,3-二基。

[0170] 如果基团f表示数字1,则式(II)的有机硅化合物包含结构基团-[NR_7-(A')]-。

[0171] 如果官能团h表示数字1,则式(II)的有机硅化合物包含结构基团-[NR_8-(A"')]-。

[0172] 在这种情况下,R_7和R_8彼此独立地表示氢、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

[0173] $-(A"")-Si(R_6")_{d"}(OR_5")_{c"}$ (III)。

[0174] 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-羟基乙基、2-烯基、2-氨基乙基、或式(III)的基团。

[0175] 如果官能团f表示数字1并且官能团h表示数字0,则有机硅化合物包含基团[NR_7-(A')]、而非基团-[NR_8-(A"')]。如果官能团R_7表示式(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。

[0176] 在另一优选实施方案中,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(a2),

[0177] $(R_5O)_c(R_6)_dSi-(A)_e-[NR_7-(A')]_f-[O-(A")]_g-[NR_8-(A"')]_h-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ (II),

[0178] 其中

[0179] -e和f两者都表示数字1,

[0180] -g和h两者都表示数字0,

[0181] -A和A'彼此独立地表示直链二价C_1-C_6亚烷基,并且

[0182] -R_7表示氢原子、甲基、2-羟基乙基、2-烯基、2-氨基乙基、或式(III)的基团。

[0183] 在另一优选实施方案中,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(a2),其中

[0184] -e和f两者都表示数字1,

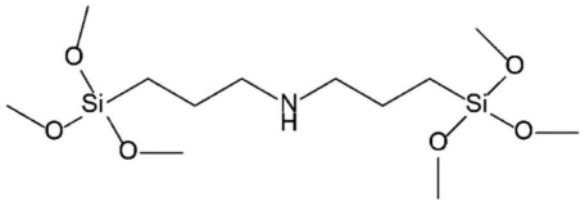
[0185] -g和h两者都表示数字0,

[0186] -A和A'彼此独立地表示亚甲基(-CH_2-)、亚乙基(-CH_2-CH_2-)或亚丙基(-CH_2-CH_2-CH_2),并且

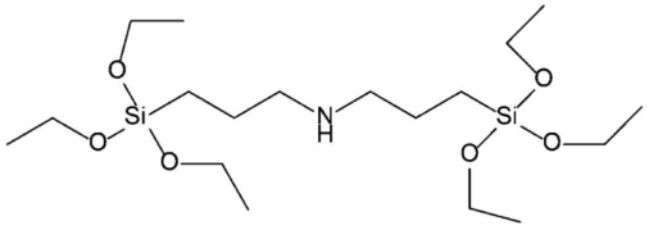
[0187] -R_7表示氢原子、甲基、2-羟基乙基、2-烯基、2-氨基乙基、或式(III)的基团。

[0188] 为了实现根据本发明的目的,合适的式(II)的有机硅化合物是:

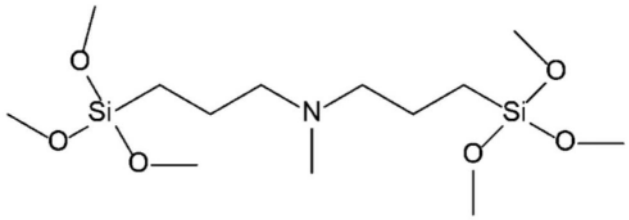
[0189] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0190] 

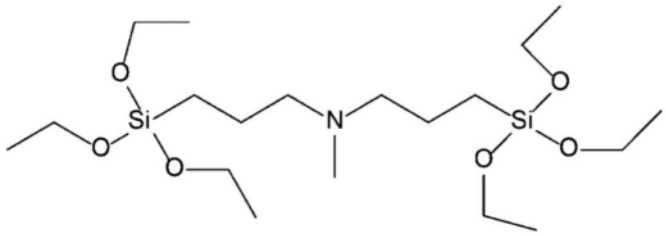
[0191] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0192] 

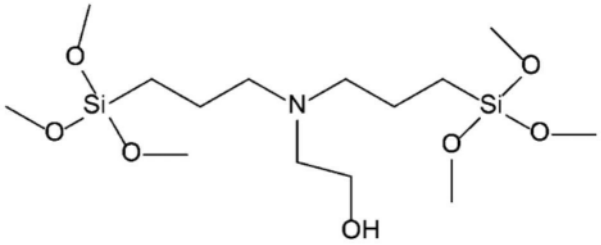
[0193] -N-甲基-3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0194] 

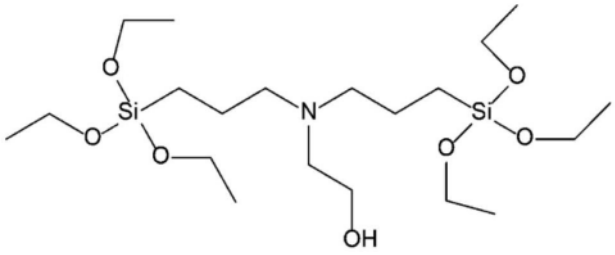
[0195] -N-甲基-3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0196] 

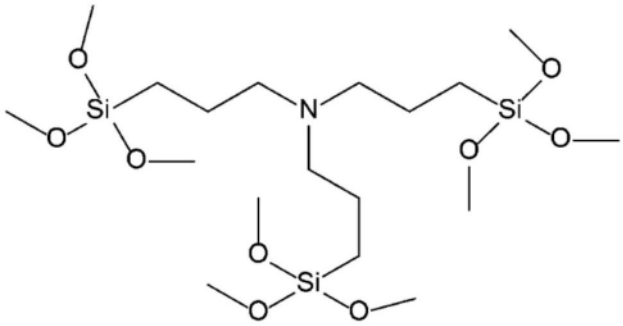
[0197] -2-[双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基]-乙醇

[0198] 

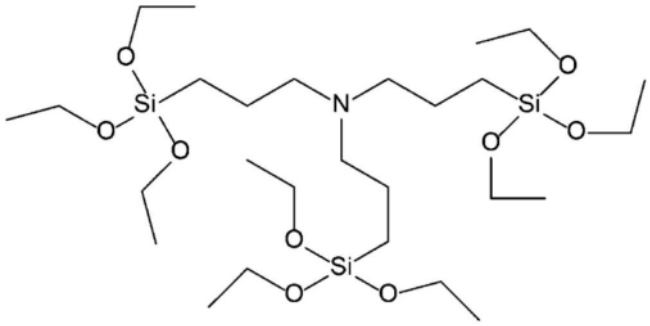
[0199] -2-[双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基]-乙醇

[0200] 

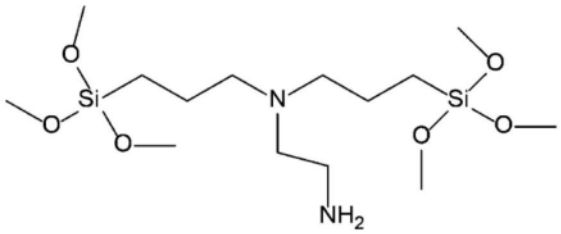
[0201] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0202] 

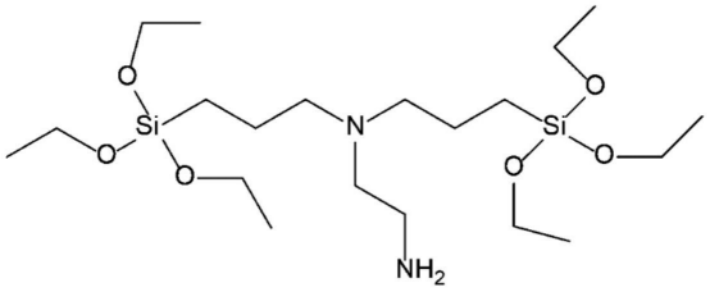
[0203] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺

[0204] 

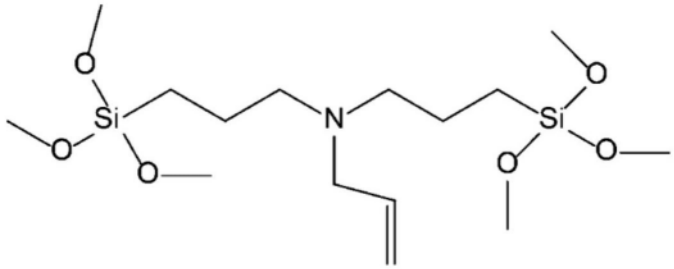
[0205] -N1,N1-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺

[0206] 

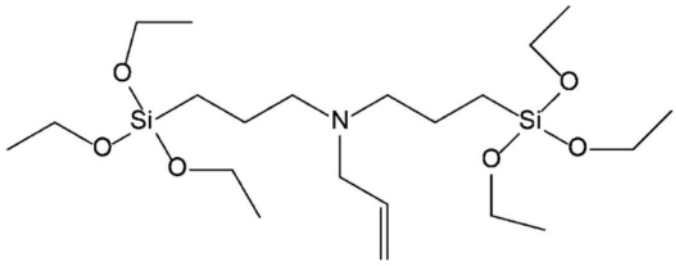
[0207] -N1,N1-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺

[0208] 

[0209] -N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺

[0210] 

[0211] -N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺

[0212] 

[0213] 上述式(II)的有机硅化合物可商购获得。

[0214] CAS号为82985-35-1的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺可以例如购自Sigma-Aldrich。

[0215] CAS号为13497-18-2的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺可以例如购自Sigma-Aldrich。

[0216] N-甲基-3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺也可替代地被称为双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲胺,并且可以例如购自Sigma-Aldrich或Fluorochem。

[0217] 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-丙胺可以例如购自Fluorochem或Sigma-Aldrich。

[0218] 在另一优选实施方案中,方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种选自以下的有机硅化合物(a2):

[0219] -3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺、

[0220] -3-(三乙氧基甲硅烷基)-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺、

[0221] -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、

[0222] -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、

[0223] -2-[双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基]-乙醇、

[0224] -2-[双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基]-乙醇、

[0225] -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、

[0226] -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、

[0227] -N1,N1-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺、

[0228] -N1,N1-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙二胺、

[0229] -N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺、和/或

[0230] -N,N-双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-丙烯-1-胺。

[0231] 在另外的染色测试中,还已经发现,如果在该方法中施加在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(a2),则是非常特别有利的$R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV)。

[0232] 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。

[0233] 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类型或烷基羟基硅烷类型的硅烷,

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

[0235] 其中

[0236] -R_9表示C_1-C_{18}烷基，

[0237] -R_{10}表示氢原子或C_1-C_6烷基，

[0238] -R_{11}表示C_1-C_6烷基，

[0239] -k表示1至3的整数，并且

[0240] -m表示整数3-k。

[0241] 在另一优选实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，试剂(a)包含至少一种式(IV)的第一有机硅化合物(a2)，

[0242] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$(IV)，

[0243] 其中

[0244] -R_9表示C_1-C_{18}烷基，

[0245] -R_{10}表示氢原子或C_1-C_6烷基，

[0246] -R_{11}表示C_1-C_6烷基，

[0247] -k表示1至3的整数，并且

[0248] -m表示整数3-k。

[0249] 在另一非常特别优选的实施方案中，根据本发明的方法的特征在于，除了一种或多种有机硅化合物之外，试剂(a)还包含至少一种式(IV)的第一有机硅化合物，

[0250] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$(IV)，

[0251] 其中

[0252] -R_9表示C_1-C_{18}烷基，

[0253] -R_{10}表示氢原子或C_1-C_6烷基，

[0254] -R_{11}表示C_1-C_6烷基，

[0255] -k表示1至3的整数，并且

[0256] -m表示整数3-k。

[0257] 在另一优选实施方案中，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)还包含至少一种另外的式(IV)的有机硅化合物，

[0258] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$(IV)，

[0259] 其中

[0260] -R_9表示C_1-C_{18}烷基，

[0261] -R_{10}表示氢原子或C_1-C_6烷基，

[0262] -R_{11}表示C_1-C_6烷基，

[0263] -k表示1至3的整数，并且

[0264] -m表示整数3-k。

[0265] 在另一优选实施方案中，方法的特征在于，除了一种或多种式(I)和/或式(II)的有机硅化合物之外，试剂(a)还包含至少一种另外的式(IV)的有机硅化合物，

[0266] $R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$(IV)，

[0267] 其中

[0268] -R_9表示C_1-C_{18}烷基，

[0269] -R_{10}表示氢原子或C_1-C_6烷基，

[0270] -R_{11}表示C_1-C_6烷基，

[0271] -k表示1至3的整数,并且

[0272] -m表示整数3-k。

[0273] 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化的。优选地,R_9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。

[0274] 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。

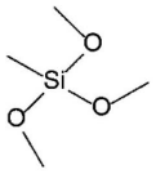
[0275] 在式(IV)的有机硅化合物中,官能团R_{11}表示C_1-C_6烷基。特别优选地,R_{11}表示甲基或乙基。

[0276] 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。

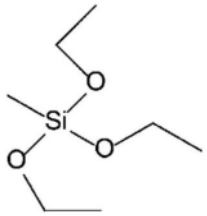
[0277] 当在该方法中使用包含至少一种式(IV)的有机硅化合物(a1)(其中官能团k表示数字3)的试剂(a)时,可以获得尤其稳定的膜(即,具有最佳耐洗牢度的染色)。在这种情况下,官能团m表示数字0。

[0278] 为了实现根据本发明的目的,特别适合的式(IV)的有机硅化合物是:

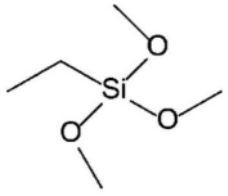
[0279] -甲基三甲氧基硅烷

[0280] 

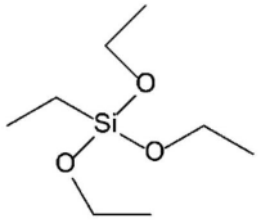
[0281] -甲基三乙氧基硅烷

[0282] 

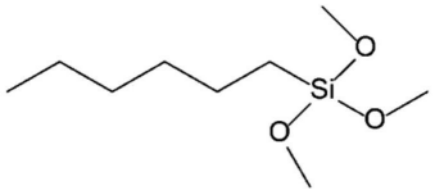
[0283] -乙基三甲氧基硅烷

[0284] 

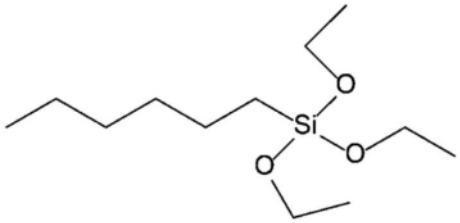
[0285] -乙基三乙氧基硅烷

[0286] 

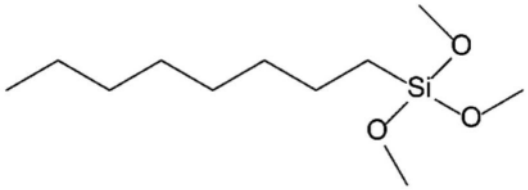
[0287] -正己基三甲氧基硅烷

[0288] 

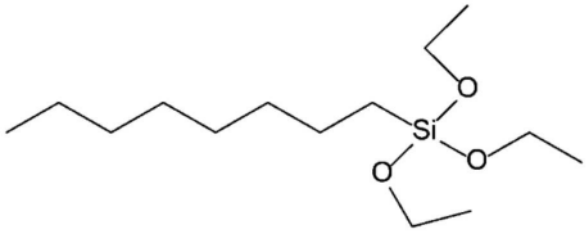
[0289] -正己基三乙氧基硅烷

[0290] 

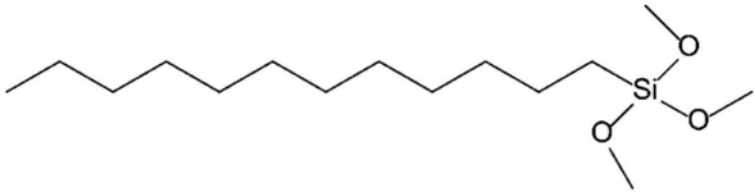
[0291] -正辛基三甲氧基硅烷

[0292] 

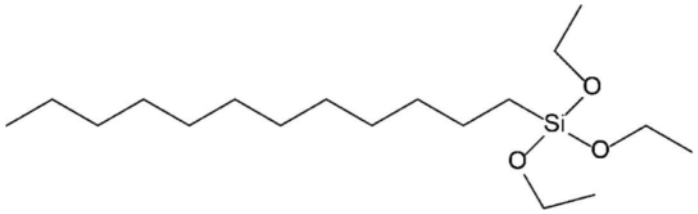
[0293] -正辛基三乙氧基硅烷

[0294] 

[0295] -正十二烷基三甲氧基硅烷、和/或

[0296] 

[0297] -正十二烷基三乙氧基硅烷

[0298] 

[0299] 正十八烷基三甲氧基硅烷、和/或正十八烷基三乙氧基硅烷。

[0300] 在另一优选实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种选自以下的式(IV)的有机硅化合物(a2):

[0301] -甲基三甲氧基硅烷、

[0302] -甲基三乙氧基硅烷、

[0303] -乙基三甲氧基硅烷、

[0304] -乙基三乙氧基硅烷、

[0305] -丙基三甲氧基硅烷、

[0306] -丙基三乙氧基硅烷、

[0307] -己基三甲氧基硅烷、

[0308] -己基三乙氧基硅烷、

[0309] -辛基三甲氧基硅烷、

[0310] -辛基三乙氧基硅烷、

[0311] -十二烷基三甲氧基硅烷、

[0312] -十二烷基三乙氧基硅烷、

[0313] -十八烷基三甲氧基硅烷、以及

[0314] -十八烷基三乙氧基硅烷。

[0315] 上述有机硅化合物是反应性化合物。在这种情况下,已经发现优选的是,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为0.1至20重量%、优选地1至15重量%、特别优选地2至8重量%的一种或多种有机硅化合物(a2)。

[0316] 在另一优选实施方案中,方法的特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为0.1至20重量%、优选地1至15重量%、特别优选地2至8重量%的一种或多种有机硅化合物(a2)。

[0317] 为了获得特别好的染色结果,特别有利的是在试剂(a)中以一定含量范围使用式(I)和/或式(II)的有机硅化合物。特别优选地,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为0.1至10重量%、优选地0.5至5重量%、特别优选地0.5至3重量%的一种或多种式(I)和/或式(II)的有机硅化合物(a2)。

[0318] 在另一优选实施方案中,方法的特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为0.1至10重量%、优选地0.5至5重量%、特别优选地0.5至3重量%的一种或多种式(I)和/或式(II)的有机硅化合物(a2)。

[0319] 此外,已经发现,如果一种或多种式(IV)的有机硅化合物也以一定含量范围包含在试剂(a)中,则是非常特别优选的。特别优选地,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为0.1至20重量%、优选地2至15重量%、特别优选地4至9重量%的一种或多种式(IV)的有机硅化合物(a2)。

[0320] 在另一优选实施方案中,方法的特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为0.1至20重量%、优选地2至15重量%、特别优选地3.2至10重量%的一种或多种式(IV)的有机硅化合物(a2)。

[0321] 在导致本发明的工作的过程中,已经发现,如果试剂(a)包含两种在结构上彼此不同的有机硅化合物,则也可以在角蛋白材料上获得特别稳定且均匀的膜。

[0322] 在另一优选实施方案中,因此,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少两种在结构上彼此不同的有机硅化合物(a2)。

[0323] 在优选实施方案中,方法的特征在于,将试剂(a)施加至角蛋白材料,所述试剂(a)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。

[0324] 在明确非常特别优选的实施方案中,方法的特征在于,将试剂(a)施加至角蛋白材料,所述试剂(a)包含至少一种选自(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷和(3-氨基丙基)三甲氧基

硅烷的式(I)的有机硅化合物,并且另外包含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。

[0325] 在另一优选实施方案中,方法的特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含:

[0326] -0.5至5重量%的至少一种选自以下的第一有机硅化合物(a2):(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷、(2-氨基乙基)三甲氧基硅烷、(2-氨基乙基)三乙氧基硅烷、(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷、(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷和(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷,以及

[0327] -3.2至10重量%的至少一种选自以下的第二有机硅化合物(a2):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。

[0328] 在该实施方案中,试剂(a)包含总量为0.5至3重量%的第一组的一种或多种有机硅化合物。该第一组的有机硅化合物选自(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、(3-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、(3-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷、(2-二甲基氨基乙基)三甲氧基硅烷、和/或(2-二甲基氨基乙基)三乙氧基硅烷。

[0329] 在该实施方案中,试剂(a)包含总量为3.2至10重量%的第二组的一种或多种有机硅化合物。该第二组的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。

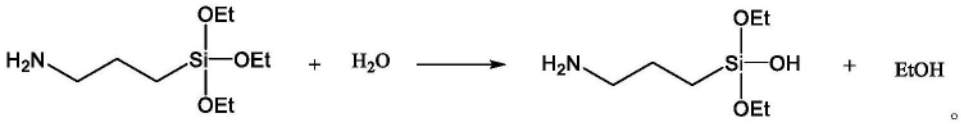
[0330] 有机硅化合物(a2)的低聚物和/或缩合产物

[0331] 在上述来自由具有一个、两个或三个硅原子的硅烷组成的组的有机硅化合物(a2)中,即使少量水的添加也导致水解或者低聚和/或聚合。低聚或聚合的程度在此取决于与硅烷或硅烷(a2)接触的水的量。根据本发明的方法的目的在于,如果试剂(a)已经位于角蛋白材料上,则着色膜的形成(即,由硅烷(a2)产生的最终聚合)仅在该方法的步骤(2)中发生。然而,由于硅烷(a2)的高反应性,在施加试剂(a)之前已经发生低聚或预缩合,并且硅烷(a2)可能已经在试剂(a)中低聚或者已经以小部分聚合。

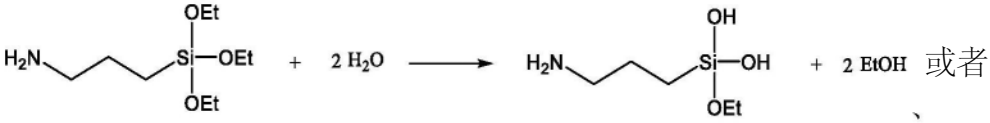
[0332] 出于该原因,具有一个、两个或三个硅原子的硅烷(a2)及其低聚物和/或缩合产物两者都可以包含在试剂(a)中。因此,根据本发明,短语“具有一个、两个或三个硅原子的硅烷(a2)”还包括其水解产物、其低聚物和/或缩合产物。

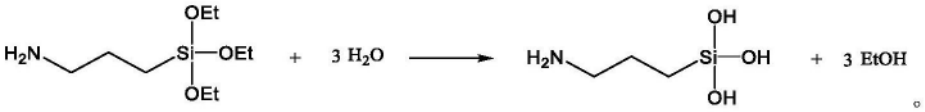
[0333] 相应水解的低聚物和/或缩合产物例如为以下化合物。在这种情况下,缩合产物表示最大的低聚化合物、而非聚合物。

[0334] 用水水解式(S-I)的C_1-C_6烷氧基硅烷(使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷的实例的反应方案):

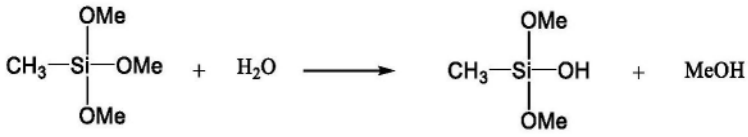
[0335] 

[0336] 取决于所使用的水的量,每所使用的C_1-C_6烷氧基硅烷也可以发生多次水解反应:

[0337]  或者

[0338] 

[0339] 用水水解式(S-IV)的C_1-C_6烷氧基硅烷(使用甲基三甲氧基硅烷的实例的反应方案):

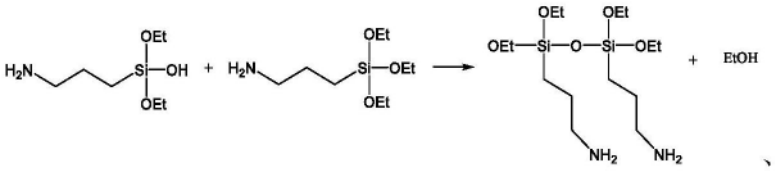
[0340] 

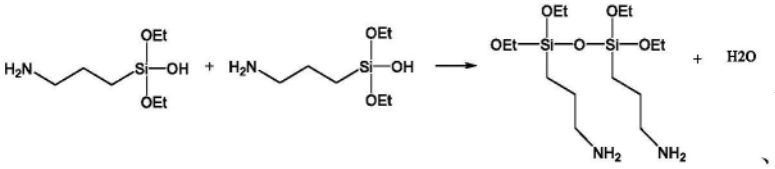
[0341] 取决于所使用的水的量,每所使用的C_1-C_6烷氧基硅烷也可以发生多次水解反应:

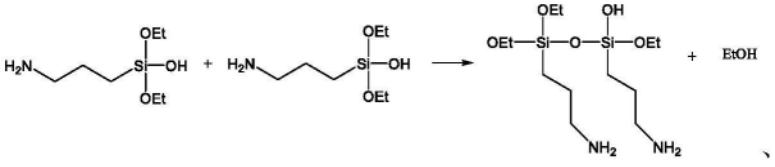
[0342]  或者

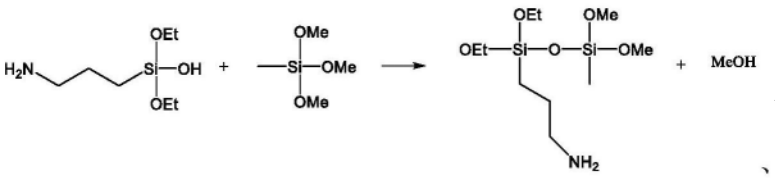
[0343] 

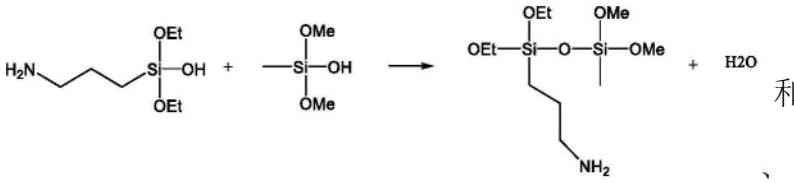
[0344] 例如,可能的缩合反应为(基于混合物(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷示出):

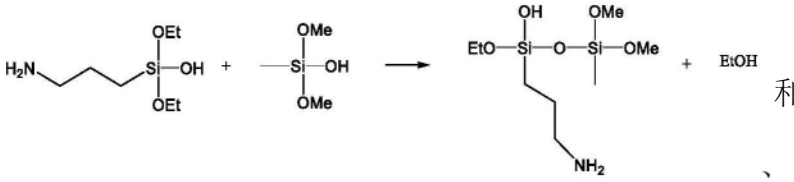
[0345]  和/或

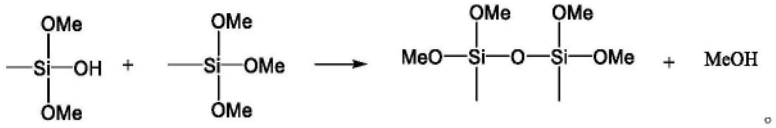
[0346]  和/或

[0347]  和/或

[0348]  和/或

[0349]  和/或

[0350]  和/或

[0351] 

[0352] 在作为实例给出的上述反应方案中,在每种情况下均示出形成二聚物的缩合,但进一步缩合成具有数个硅烷原子的低聚物也是可能且优选的。

[0353] 缩合产物被理解为意指如下产物:其是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在消除水和/或消除烷醇的情况下反应而形成的。缩合产物可以例如是二聚物,但也可以是三聚物或低聚物,缩合产物与单体平衡。取决于水解中使用或消耗的水的量,单体有机硅化合物与缩合产物的平衡移动。

[0354] 当在该方法中使用式(I)和/或式(II)和/或式(IV)的有机硅化合物时,可以获得非常特别好的结果。如上文已经描述的,因为当存在微量水分时已经使用水解/缩合,因此还包括本实施方案的有机硅化合物(I)和/或(II)和/或(IV)的水解产物和/或缩合产物。

[0355] 试剂(a)中的发色化合物(a3)

[0356] 试剂(a)包含至少一种发色化合物作为对于本发明而言必要的第三组分。在通过硅烷(a2)的聚合产生的膜的形成中,一种或多种发色化合物被储存在其中并且以这种方式固定到角蛋白表面。此类发色化合物非常特别优选为颜料和/或直接染料,并且非常特别优选为颜料。

[0357] 在另一特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种来自颜料和/或直接染料的组的发色化合物(a3)。

[0358] 在另一特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种颜料(a3)。

[0359] 本发明意义内的颜料被理解为意指在25℃下在水中的溶解度小于0.5g/L、优选地小于0.1g/L、甚至更优选地小于0.05g/L的发色化合物。水溶解度可以例如通过下述方法来进行:在烧杯中称量0.5g颜料。添加搅拌子。然后,添加一升蒸馏水。将该混合物加热至25℃,同时在磁力搅拌器上搅拌1小时。如果在该时间段之后,颜料的未溶解组分在混合物中仍然可见,则颜料的溶解度低于0.5g/L。如果颜料-水混合物由于可能存在的精细分散的颜料的高强度而无法目视评估,则过滤混合物。如果滤纸上保留一部分未溶解的颜料,则颜料的溶解度低于0.5g/L。

[0360] 合适的颜料可以是无机来源的和/或有机来源的。

[0361] 在优选实施方案中,方法的特征在于,其包含至少一种来自无机颜料和/或有机颜料的组的发色化合物(a3)。

[0362] 优选的颜料选自合成无机颜料或天然无机颜料。天然来源的无机颜料可以例如由白垩、赭石、棕土(Umbra)、绿土、煅黄土或石墨来生产。此外,黑色颜料(如,例如,黑色氧化铁)、有色颜料(如,例如,群青或红色氧化铁)、以及荧光颜料或磷光颜料可以用作无机颜料。

[0363] 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。特别优选的染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(硫化硅酸铝钠,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)。

[0364] 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。云母是层状硅酸盐。这些硅酸盐的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。为了制备与金属氧化物组合的珠光颜料,用金属氧化物涂覆云母(主要为白云母或金云母)。

[0365] 因此,优选的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种无机颜料(a3),所述无机颜料(a3)优选地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/或涂覆有至少一种金属氧化物和/或金属氢氧化物的基于云母的有色颜料。

[0366] 优选合适的基于合成云母的颜料是例如来自Merck的Timiron®SynWhite Satin。

[0367] 在另一优选实施方案中,方法的特征在于,试剂(a)和/或试剂(b)包含至少一种来自颜料的组的发色化合物,所述颜料选自涂覆有一种或多种金属氧化物的基于天然云母或合成云母的颜料,所述金属氧化物选自二氧化钛(CI 77891)、黑色氧化铁(CI 77499)、黄色氧化铁(CI 77492)、红色氧化铁和/或棕色氧化铁(CI 77491,CI 77499)、锰紫(Cl 77742)、群青(硫化硅酸铝钠,CI 77007,颜料蓝29)、氧化铬水合物(CI 77289)、氧化铬(CI 77288)、和/或铁蓝(亚铁氰化铁,CI 77510)。

[0368] 另外合适的颜料基于经金属氧化物涂覆的板状硼硅酸盐。这些是例如经锡氧化物、一种或多种铁氧化物、二氧化硅、和/或二氧化钛涂覆的。此类基于硼硅酸盐的颜料是可例如从Eckart以名称MIRAGE或者从BASF SE以名称Reflecks获得的。

[0369] 特别合适的彩色颜料的实例是例如从Merck公司以商品名称Rona®、Colorona®、Xirona®、Dichrona®和Timiron®;从Sensient公司以商品名称Ariabel®和Unipure®;从Eckart Cosmetic Colors公司以商品名称Prestige®或SynCrystal;从BASF SE公司以商品名称Flamenco®、Cellini®、Cloisonne®、Duocrome®、Gemtone®、Timica®、MultiReflections、Chione;以及从Sunstar公司以商品名称Sunshine®商购获得的。

[0370] 非常特别优选的商品名称为Colorona®的染色颜料为例如:

[0371] Colorona Copper,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0372] Colorona Copper Fine,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0373] Colorona Passion Orange,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物),氧化铝

[0374] Colorona Patina Silver,Merck,云母,CI 77499(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0375] Colorona RY,Merck,CI 77891(二氧化钛),云母,CI 75470(胭脂红)

[0376] Colorona Oriental Beige,Merck,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0377] Colorona Dark Blue,Merck,云母,二氧化钛,亚铁氰化铁

[0378] Colorona Chameleon,Merck,CI 77491(铁氧化物),云母

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

[0380] Colorona Blackstar Blue,Merck,CI 77499(铁氧化物),云母

[0381] 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)

[0382] Colorona Red Brown,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物),CI 77891(二氧化钛)

[0383] Colorona Russet,Merck,CI 77491(二氧化钛),云母,CI 77891(铁氧化物)

[0384] Colorona Imperial Red,Merck,云母,二氧化钛(CI 77891),D&C红色30号(CI 73360)

[0385] Colorona Majestic Green,Merck,CI 77891(二氧化钛),云母,CI 77288(氧化铬绿)

[0386] Colorona Light Blue,Merck,云母,二氧化钛(CI 77891),亚铁氰化铁(CI 77510)

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

[0388] Colorona Gold Plus MP 25,Merck,云母,二氧化钛(CI 77891),铁氧化物(CI 77491)

[0389] Colorona Carmine Red,Merck,云母,二氧化钛,胭脂红

[0390] Colorona Blackstar Green,Merck,云母,CI 77499(铁氧化物)

[0391] Colorona Bordeaux,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0392] Colorona Bronze,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0393] Colorona Bronze Fine,Merck,云母,CI 77491(铁氧化物)

[0394] Colorona Fine Gold MP 20,Merck,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0395] Colorona Sienna Fine,Merck,CI 77491(铁氧化物),云母

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

[0397] Colorona Precious Gold,Merck,云母,CI 77891(二氧化钛),二氧化硅,CI 77491(铁氧化物),锡氧化物

[0398] Colorona Sun Gold Sparkle MP 29,Merck,云母,二氧化钛,铁氧化物,云母,CI 77891,CI 77491(EU)

[0399] Colorona Mica Black,Merck,CI 77499(铁氧化物),云母,CI 77891(二氧化钛)

[0400] Colorona Bright Gold,Merck,云母,CI 77891(二氧化钛),CI 77491(铁氧化物)

[0401] Colorona Blackstar Gold,Merck,云母,CI 77499(铁氧化物)

[0402] Colorona®SynCopper,Merck,合成氟金云母(和)铁氧化物

[0403] Colorona® SynBronze,Merck,合成氟金云母(和)铁氧化物。

[0404] 额外的特别优选的具有商品名称Xirona®的颜料是例如:

[0405] Xirona®Golden Sky,Merck,二氧化硅,CI 77891(二氧化钛),锡氧化物

[0406] Xirona®Caribbean Blue,Merck,云母,CI 77891(二氧化钛),二氧化硅,锡氧化物

[0407] Xirona®Kiwi Rose,Merck,二氧化硅,CI 77891(二氧化钛),锡氧化物

[0408] Xirona®Magic Mauve,Merck,二氧化硅,CI 77891(二氧化钛),锡氧化物

[0409] Xirona®Le Rouge,Merck,铁氧化物(和)二氧化硅。

[0410] 此外,特别优选的具有商品名称Unipure®的颜料是例如:

[0411] Unipure Red LC 381EM,Sensient,CI 77491(铁氧化物),二氧化硅

[0412] Unipure Black LC 989EM,Sensient,CI 77499(铁氧化物),二氧化硅

[0413] Unipure Yellow LC 182EM,Sensient,CI 77492(铁氧化物),二氧化硅。

[0414] 同样,非常特别优选的具有商品名称Flamenco®的染色颜料是例如:

[0415] Flamenco®Summit Turquoise T30D,BASF,二氧化钛(和)云母

[0416] Flamenco®Super Violet 530Z,BASF,云母(和)二氧化钛。

[0417] 在另一实施方案中,在该方法中使用的试剂(a)和/或试剂(b)还可以包含一种或多种来自有机颜料的组的发色化合物。

[0418] 根据本发明的有机颜料是可以选自例如以下的相应不溶的有机染料或彩色清漆:亚硝基、硝基、偶氮、呫吨、蒽醌、异吲哚啉酮、异吲哚啉、喹吖啶酮、紫环酮(perinone)、二萘嵌苯、二酮基吡咯并吡咯、靛蓝、硫代靛蓝(thioindido)、二噁嗪、和/或三芳基甲烷化合物。

[0419] 特别适合的有机颜料可以例如包括: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。

[0420] 在根据本发明的方法的另一特别优选的实施方案中,试剂(a)包含至少一种优选地选自以下的有机颜料(a3):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CI 75470的红色颜料。

[0421] 此外,有机颜料还可以是彩色清漆。在本发明的意义内,术语彩色清漆被理解为意指包括吸收染料层的颗粒,由颗粒和染料组成的单元在上述条件下是不溶的。颗粒可以例如是无机基材,其可以是铝、二氧化硅、硼硅酸钙、硼硅酸铝钙、或铝。

[0422] 例如,茜素彩色清漆可以用作彩色清漆。

[0423] 对于角蛋白材料的染色,也可以已经使用特定形状的颜料。例如,可以使用基于层

状和/或透镜状小基材片(Substratplättchens)的颜料。此外,染色也可以基于包含真空金属化颜料的小基材片。

[0424] 在另一实施方案中,根据本发明的方法的特征可以在于,试剂(a)还包含一种或多种来自以下的组的发色化合物(a3):基于层状基材片的颜料、基于透镜状基材片的颜料和真空金属化颜料。

[0425] 此类基材片的平均厚度为至多50nm、优选地小于30nm、特别优选地至多25nm、例如至多20nm。基材片的平均厚度为至少1nm、优选地至少2.5nm、尤其优选地至少5nm、例如至少10nm。基材片的厚度的优选范围为2.5-50nm、5-50nm、10-50nm;2.5-30nm、5-30nm、10-30nm;2.5-25nm、5-25nm、10-25nm;2.5-20nm、5-20nm和10-20nm。优选地,每个小基材片具有尽可能均一的厚度。

[0426] 由于小基材片的小厚度,因此颜料具有特别高的遮盖能力。

[0427] 基材片优选地具有整体结构。在这种情况下,整体意指由没有破裂、层或包含物的单个封闭单元组成;然而,可能在小基材片内发生结构改变。小基材片优选地被均质地构造,即在小片内不存在浓度梯度。特别是,小基材片不被分层构造,并且没有颗粒分布在其中。

[0428] 小基材片的尺寸可以与相应的应用(特别是角蛋白材料上的期望效果)匹配。通常,基材片的平均最大直径为约2-200μm、特别是约5-100μm。

[0429] 在优选实施方案中,由平均尺寸与平均厚度的比率表示的形态因子(长径比)为至少80、优选地至少200、更优选地至少500、特别优选地超过750。未经涂覆的基材片的平均尺寸被理解为意指未经涂覆的基材片的d50值。除非另有说明,否则d50值是使用具有QUIXEL湿分散(Quixel-Nassdispergierung)的Sympatec Helos型装置来测定的。为了样品制备,将待研究的样品预分散在异丙醇中3分钟的时间段。

[0430] 小基材片可以由任何可以制成小片形式的材料构成。

[0431] 它们可以为天然来源的,但也可以以合成方式来生产。可以由其构成小基材片的材料为例如金属和金属合金、金属氧化物(优选地氧化铝)、无机化合物和矿物(如云母和(半)宝石)、以及塑料。优选地,小基材片由金属(合金)制成。

[0432] 任何适用于金属珠光颜料的金属均可以作为所述金属。此类金属为尤其是铁和钢、以及所有耐空气和耐水的(半)金属(如,例如,铂、锌、铬、钼和硅)、以及其合金(如铝青铜和黄铜)。优选的金属是铝、铜、银和金。

[0433] 优选的小基材片是小铝片和小黄铜片,由铝制成的小基材片是特别优选的。

[0434] 层状小基材片的特征在于不规则结构的边缘,并且由于其外观也被称为“玉米片(cornflake)”。

[0435] 由于其不规则结构,因此基于层状小基材片的颜料产生高百分率的散射光。此外,基于层状小基材片的颜料不能完全遮盖角蛋白材料的现有颜色,并且例如可以实现类似于天然泛灰色的效果。

[0436] 透镜状(=透镜形状的)小基材片具有基本上规则的圆形边缘,并且由于其外观也被称为“银元(silverdollar)”。由于其规则结构,反射光的百分率在基于透镜状小基材片的颜料的情况下占优势。

[0437] 真空金属化颜料(VMP)可以例如通过从相应经涂覆的膜释放金属、金属合金或金

属氧化物来获得。这些的特征在于:基材片的范围为5-50nm的特别小的厚度、以及具有增加的反射率的特别光滑的表面。在本申请的上下文中,包含真空金属化颜料的小基材片也被称为VMP小基材片。例如,由铝制成的VMP小基材片可以通过从金属化的膜释放铝来获得。

[0438] 由金属或金属合金制成的小基材片可以例如通过阳极氧化(氧化层)或铬酸盐被膜处理来钝化。

[0439] 未经涂覆的层状、透镜状和/或VPM小基材片(特别是由金属或金属合金制成的那些)以高程度反射入射光,并且产生明暗闪烁(Hell-Dunkel-Flop)。这些已经被证明特别优选用于试剂(a)。

[0440] 合适的基于层状小基材片的颜料包括例如Eckart的VISIONAIRE系列的颜料。

[0441] 基于透镜状小基材片的颜料例如可从Schlenk Metallic Pigments GmbH公司以名称Alegrace®Gorgeous获得。

[0442] 基于包含真空金属化颜料的小基材片的颜料例如可从Schlenk Metallic Pigments GmbH公司以名称Alegrace®Marvelous或Alegrace®Aurous获得。

[0443] 在另一实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为0.001-20重量%、特别是0.05-5重量%的一种或多种颜料。

[0444] 该方法中使用的试剂(a)还可以包含一种或多种直接染料作为一种或多种发色化合物。直接染料是直接附着至毛发且不需要氧化过程即可形成颜色的染料。直接染料通常为硝基苯二胺、硝基氨基酚、偶氮染料、蒽醌、三芳基甲烷染料、或靛酚。

[0445] 本发明意义内的直接染料在25℃下在水中(760mmHg)的溶解度超过0.5g/L,并且因此不被视为颜料。在本发明的意义内,直接染料在25℃下在水中(760mmHg)的溶解度优选地超过1g/L。

[0446] 直接染料可以分为阴离子直接染料、阳离子直接染料和非离子直接染料。

[0447] 在另一优选实施方案中,该方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种阴离子直接染料、阳离子直接染料、和/或非离子直接染料作为发色化合物(a3)。

[0448] 优选的阳离子直接染料是碱性蓝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和碱性红76。

[0449] 特别是,例如,非离子硝基染料和醌染料以及中性偶氮染料可以用作非离子直接染料。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-硝基苯酚、1,4-双-(2-羟乙基)-氨基-2-硝基苯、3-硝基-4-(2-羟乙基)氨基苯酚、2-(2-羟乙基)氨基-4,6-二硝基苯酚、4-[(2-羟乙基)氨基]-3-硝基-1-甲基苯、1-氨基-4-(2-羟乙基)氨基-5-氯-2-硝基苯、4-氨基-3-硝基苯酚、1-(2'-脲基乙基)氨基-4-硝基苯、2-[(4-氨基-2-硝基苯基)氨基]苯甲酸、6-硝基-1,2,3,4-四氢喹喔啉、2-羟基-1,4-萘醌、苦氨酸及其盐、2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚、4-乙基氨基-3-硝基苯甲酸和2-氯-6-乙基氨基-4-硝基苯酚。

[0450] 阴离子直接染料也称为酸性染料。酸性染料被理解为具有至少一个羧酸基团(-COOH)和/或磺酸基团(-SO_3H)的直接染料。取决于pH,羧酸基团或磺酸基团的质子化形式(-

COOH、-SO_3H)与其去质子化形式(-COO^-、-SO_3^-)以平衡状态存在。质子化形式的比例随着pH降低而增加。如果直接染料以其盐的形式使用,则因此羧酸基团或磺酸基团以去质子化形式存在,并且用相应的化学计量当量的阳离子中和以保持电中性。酸性染料也可以以其钠盐和/或其钾盐的形式使用。

[0451] 本发明意义内的酸性染料在25℃下在水中(760mmHg)的溶解度超过0.5g/L,并且因此不被视为颜料。在本发明的意义内,酸性染料在25℃下在水中(760mmHg)的溶解度优选地超过1g/L。

[0452] 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。

[0453] 酸性染料的必要特征是其形成阴离子电荷的能力,其中造成这种情况的羧酸基团或磺酸基团通常连接至不同的发色体系。合适的发色体系例如存在于硝基苯二胺、硝基氨基酚、偶氮染料、蒽醌染料、三芳基甲烷染料、呫吨染料、若丹明染料、噁嗪染料、和/或靛酚染料的结构中。

[0454] 例如,可以选择一种或多种来自以下组的化合物作为合适的酸性染料:酸性黄1(D&C黄7,柠檬素A,Ext.D&C黄7号,日本黄403,CI 10316,COLIPAn°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℃ 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 no.C015)、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,Echtrot D,FD&C红2号,食品红9,Naphtholrot S)、酸性红33(红33,樱桃红,D&C红33,CI 17200)、酸性红35(CI C.I.18065)、酸性红51(CI 45430,四碘荧光素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 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(E 133,专利蓝AE,酰氨蓝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(CI 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。

[0455] 例如,阴离子直接染料的水溶解度可以以以下方式测定。将0.1g阴离子直接染料

放置在烧杯中。添加搅拌子。然后,添加100ml水。将该混合物在磁力搅拌器上加热至25℃。将混合物搅拌60分钟。此后,目视评估水性混合物。如果仍然存在未溶解的残余物,则增加水的量,例如按10ml分步添加。添加水,直至染料用量已经完全溶解。如果由于染料的高强度而无法目视评估染料-水混合物,则过滤混合物。如果一定比例的未溶解的染料保留在滤纸上,则用更大量的水重复溶解度测试。如果0.1g阴离子直接染料在25℃下溶于100ml水中,则染料的溶解度为1g/L。

[0456] 酸性黄1称为8-羟基-5,7-二硝基-2-萘磺酸二钠,并且在水中的溶解度为至少40g/L(25℃)。

[0457] 酸性黄3为2-(2-喹啉基)-1H-茚-1,3(2H)-二酮的单磺酸和二磺酸的钠盐的混合物,并且水溶解度为20g/L(25℃)。

[0458] 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℃)。

[0459] 酸性黄23为4,5-二氢-5-氧-1-(4-磺苯基)-4-((4-磺苯基)偶氮)-1H-吡唑-3-羧酸的三钠盐,并且在25℃下易溶于水。

[0460] 酸性橙7为4-[(2-羟基-1-萘基)偶氮]苯磺酸的钠盐。其水溶解度超过7g/L(25℃)。

[0461] 酸性红18为7-羟基-8-[(E)-(4-磺酸基-1-萘基)二氮烯基)]-1,3-萘二磺酸的三钠盐,并且具有超过20重量%的非常高的水溶解度。

[0462] 酸性红33为5-氨基-4-羟基-3-(苯基偶氮)-萘-2,7-二磺酸的二钠盐,其水溶解度为2.5g/L(25℃)。

[0463] 酸性红92为3,4,5,6-四氯-2-(1,4,5,8-四溴-6-羟基-3-氧代氧杂蒽-9-基)苯甲酸的二钠盐,其水溶解度大于10g/L(25℃)。

[0464] 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)苯磺酸的二钠盐,并且水溶解度超过20重量%(25℃)。

[0465] 根据期望的颜色强度,一种或多种直接染料、特别是阴离子直接染料可以在试剂(a)中以各种量使用。如果试剂(a)包含相对于试剂(a)的总重量计总量为0.01至10重量%、优选地0.1至8重量%、进一步优选地0.2至6重量%、非常特别优选地0.5至4.5重量%的一种或多种直接染料(a3),则可以获得良好的结果。

[0466] 试剂(a)中的化妆品载体(a4)

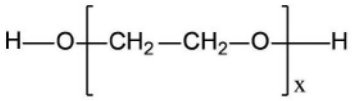
[0467] 试剂(a)特别优选地在化妆品载体中包含有机硅烷(a2)和发色化合物(a3)。因为试剂(a)也是贫水的或无水的,因此该化妆品载体不是水。特别合适的化妆品载体是例如来自以下的组的化合物:聚-C_1-C_6亚烷基二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、二丙二醇、乙醇、异丙醇、二乙二醇单乙醚、甘油、苯氧基乙醇和苯甲醇。聚-C_1-C_6亚烷基二醇、特别是聚乙二醇在此具有非常特别好的适合性。

[0468] 在另一特别优选的实施方案的范围内,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含至少一种来自由以下组成的组的化妆品载体(a4):聚-C_1-C_6亚烷基二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、二丙二醇、乙醇、异丙醇、二乙二醇单乙醚、甘油、苯氧基乙醇和苯甲醇,非常特别优选地聚乙二醇。

[0469] 可替代地,1,2-丙二醇(1,2-Propylenglycol)也用作1,2-丙二醇(1,2-Propandiol),并且具有CAS编号57-55-6[(RS)-1,2二羟基丙烷]、4254-14-2[(R)-1,2二羟基丙烷]和4254-153[(S)-1,2二羟基丙烷]。乙二醇也可替代地被称为1,2-乙二醇,并且具有CAS编号107-21-1。甘油也可替代地被称为1,2,3-丙三醇,并且具有CAS编号56-81-5。苯氧基乙醇具有CAS编号122-99-6。

[0470] 上述所有溶剂均是从各种化学品供应商(如Aldrich或Fluka)可商购获得的。

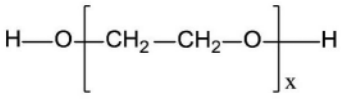
[0471] 非常特别合适的溶液是式(AG)的亚烷基二醇

[0472] 
(AG)

[0473] 其中

[0474] x表示1至10000的整数、优选地2至800的整数、进一步优选地3至600的整数、甚至更优选地3至400的整数、非常特别优选地4至200的整数。

[0475] 在另一非常特别优选的实施方案中,因此根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)包含一种或多种式(AG)的亚烷基二醇(a4),

[0476] 
(AG)

[0477] 其中

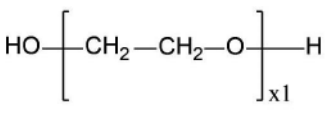
[0478] x表示1至10000的整数、优选地2至800的整数、进一步优选地3至600的整数、甚至更优选地3至400的整数、非常特别优选地4至200的整数。

[0479] 式(AG)的亚烷基二醇是具有至少一个羟基的质子物质,基于其重复单元-CH_2-CH_2-O-,如果x表示至少2的值,则其也可以被称为聚亚烷基二醇或聚乙二醇。在式(AG)的亚烷基二醇中,x表示1至10000的整数。在导致本发明的工作的背景下,已经发现这些聚乙二醇表现出特别好的适合性,以便一方面改善着色剂的牢度性质且另一方面还最佳地调节试剂的粘度。

[0480] 取决于其链长,聚乙二醇是液态或固态水溶性聚合物。分子量在200g/mol与400g/mol之间的聚乙二醇在室温下是非挥发性液体。PEG 600的熔点范围为17至22℃,并且因此具有糊状稠度。对于超过3000g/mol的分子量,PEG是固体物质,并且以薄片或粉末的形式出售。

[0481] 尤其是,已经证明低分子量亚烷基二醇(或聚乙二醇)的使用非常适合于实现根据本发明的目的。在低分子量亚烷基二醇(或聚乙二醇)的情况下,在本发明的意义上,x表示1至100的整数、优选地1至80的整数、进一步优选地2至60的整数、甚至更优选地3至40的整数、甚至更优选地4至20的整数、非常特别优选地6至15的整数。

[0482] 在另一非常特别优选的实施方案中,根据本发明的试剂的特征在于,其包含至少一种式(AG-1)的亚烷基二醇(a4),

[0483] 
(AG-1)

[0484] 其中

[0485] x1表示1至100的整数、优选地1至80的整数、进一步优选地2至60的整数、甚至更优选地3至40的整数、甚至更优选地4至20的整数、非常特别优选地6至15的整数。

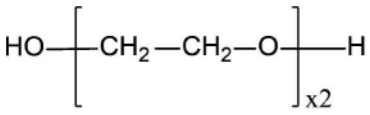
[0486] 非常特别优选的低分子量聚乙二醇是例如PEG-8。PEG-8平均包含8个乙二醇单元(x1＝8),具有400g/mol的平均分子量,并且具有CAS编号25322-68-3。PEG-8也可替代地被称为PEG 400,并且是例如从APS公司可商购获得的。

[0487] 其他合适的低分子量聚乙二醇是例如PEG-6、PEG-7、PEG-9和PEG-10。

[0488] 另外非常合适的聚乙二醇是例如PEG-32。PEG-32包含32个乙二醇单元(x1＝32),具有1500g/mol的平均分子量,并且具有CAS编号25322-68-3。PEG-32也可替代地被称为PEG 1500,并且可以商购自例如Clariant。

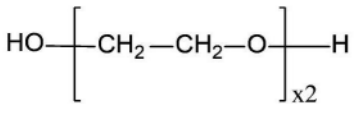
[0489] 此外,也已经证明高分子量聚乙二醇的使用非常适合于实现根据本发明的目的。

[0490] 本发明意义上的高分子量聚乙二醇可以由式(AG-2)表示,其中下标x2表示101至10000的整数

[0491] 
(AG-2)

[0492] 对于非常特别合适的高分子量聚乙二醇,x2表示101至1000的整数、优选地105至800的整数、进一步优选地107至600的整数、甚至更优选地109至400的整数、非常特别优选地110至200的整数。

[0493] 在另一非常特别优选的实施方案中,根据本发明的试剂的特征在于,其包含至少一种式(AG-2)的亚烷基二醇(a4),

[0494] 
(AG-2),

[0495] 其中

[0496] x2表示101至1000的整数、优选地105至800的整数、进一步优选地107至600的整数、甚至更优选地109至400的整数、非常特别优选地110至200的整数。

[0497] 非常特别合适的高分子量聚乙二醇是例如PEG 6000,其是从National Starch(China)可商购获得的。PEG 6000的分子量为6000至7500g/mol,对应于136至171的x2值。

[0498] 另外非常适合的聚乙二醇是PEG 12000,其例如由CG Chemikalien以商品名称Polyethylene Glycol 12000S(或PEG 12000S)在商业上出售。PEG 12000的分子量被规定为10500至15000g/mol,对应于238至341的x2值。

[0499] 另外非常适合的聚乙二醇还为PEG 20000,其可以从Clariant以商品名称Polyglycol 20000P或别名PEG-350商业购买。对于PEG 20000,如果规定平均20000g/mol的分子量,则这对应于454的x2值。

[0500] 优选地,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为10.0至99.0重量%、优选地30.0至99.0重量%、进一步优选地50.0至99.0重量%、非常特别优选地70.0至99.0重量%的前述化妆品载体(a4)。

[0501] 在另一非常特别优选的实施方案的范围内,根据本发明的方法的特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为10.0至99.0重量%、优选地30.0至99.0重量%、进

一步优选地50.0至99.0重量%、非常特别优选地70.0至99.0重量%的一种或多种化妆品载体(a4)的组分。

[0502] 在另一特别优选的实施方案的范围内,根据本发明的方法的特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为10.0至99.0重量%、优选地30.0至99.0重量%、进一步优选地50.0至99.0重量%、非常特别优选地70.0至99.0重量%的一种或多种组分(a4),所述一种或多种组分(a4)来自由以下组成的组:聚-C_1-C_6亚烷基二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、二丙二醇、乙醇、异丙醇、二乙二醇单乙醚、甘油、苯氧基乙醇和苯甲醇。

[0503] 在另一明确非常特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,相对于试剂(a)的总重量,试剂(a)包含总量为10.0至99.0重量%、优选地30.0至99.0重量%、进一步优选地50.0至99.0重量%、非常特别优选地70.0至99.0重量%的一种或多种式(AG)的亚烷基二醇(a4)。

[0504] 在此应当理解,存在于试剂(a)中的来自组(a1)、(a2)、(a3)和在一些情况下(a4)的所有成分的总和可以不超过100重量%。如果将在试剂中使用另外任选存在的成分,则上述成分的总和减少相应的程度达到小于100重量%的值。

[0505] 步骤(2),将试剂(b)施加至角蛋白材料

[0506] 在根据本发明的方法的第二步骤中,将试剂(b)施加至仍然紧密接触有试剂(a)的角蛋白材料或毛发。步骤(2)发生在步骤(1)之后,即,在试剂(a)已经完全施加至角蛋白材料之后,施加试剂(b)。两种试剂(a)和(b)的相继施加在1个小时的时段内、优选地在30分钟内进行。非常特别优选地,在将试剂(a)施加至角蛋白材料之后10分钟内、非常特别优选地5分钟内施加试剂(b)。在10分钟内施加试剂(b)意味着,在已经完成将试剂(a)施加至角蛋白材料之后不超过10分钟的时段内开始试剂(b)的施加。

[0507] 在另一特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,在施加试剂(a)之后10分钟内、优选地5分钟内施加试剂(b)。

[0508] 通过施加试剂(b),在角蛋白材料的紧密接触有试剂(a)的位置处产生试剂(a)和试剂(b)的混合物。试剂(b)包含限定量的水(b1),其造成现在存在于角蛋白材料上的硅烷(a2)经历低聚反应或聚合反应,这导致着色膜的形成。因此,对于根据本发明的方法而言必要的是,在角蛋白材料的待着色的所有位点处形成(a)和(b)的混合物。

[0509] 通过混合试剂(a)和试剂(b),两种试剂也被乳化,从而硅烷(a2)和引发聚合的所述量的水(b1)彼此直接接触。混合可以例如用戴手套的手手动地并且通过将两种试剂揉搓或揉捏到角蛋白材料中来进行。

[0510] 在另一特别优选的实施方案中,因此根据本发明的方法的特征在于

[0511] (2)将试剂(b)施加至仍然紧密接触有试剂(a)的角蛋白材料,并且通过手动混合两种试剂而在角蛋白材料上产生两种试剂(a)和(b)的混合物。

[0512] 试剂(b)中包含的水引发聚合。为此目的,特别优选地将试剂(b)中的水含量设定为一定值。在这种情况下,已经发现特别有利的是,相对于试剂(b)的总重量,试剂(b)具有10至100重量%、优选地30至99.5重量%、进一步优选地50至99重量%、非常特别优选地80至99重量%的水。

[0513] 在另一特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,相对于试剂(b)的总重量,试剂(b)包含10至100重量%、优选地30至99.5重量%、进一步优选地50至99重

量%、非常特别优选地80至99重量%的水。

[0514] 试剂(b)中的增稠剂

[0515] 为了确保试剂(a)和试剂(b)的足够高的混溶性,并且确保试剂(b)在施加之后不从角蛋白材料或毛发滴落,试剂(b)可以另外包含增稠剂。

[0516] 在另一特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(b)包含至少一种增稠剂。

[0517] 合适的增稠剂包括例如化学改性的纤维素,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。

[0518] 在优选实施方案中,使角蛋白材料着色的方法的特征在于,试剂(b)还包含选自以下的增稠剂:丙基纤维素、甲基乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、磺乙基纤维素、羧甲基磺乙基纤维素、羟丙基磺乙基纤维素、羟乙基磺乙基纤维素、甲基乙基羟乙基纤维素、甲基磺乙基纤维素、乙基磺乙基纤维素、及其混合物。

[0519] 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。

[0520] 另外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INCI名称为瓜儿豆胶(Cyamopsis tetragonoloba gum)(瓜尔胶)的半乳甘露聚糖、INCI名称为长角豆(Ceratonia Siliqua)(角豆)胶(刺槐豆胶)的半乳甘露聚糖、INCI名称为肉桂胶(Cassia Gum)的半乳甘露聚糖和INCI名称为刺云实胶(Caesalpinia Spinosa Gum)(塔拉胶)的半乳甘露聚糖。

[0521] 因此,其中试剂(b)还包含至少一种选自以下的半乳甘露聚糖的使角蛋白材料着色的方法是特别优选的:INCI名称为瓜儿豆胶(瓜尔胶)的半乳甘露聚糖、INCI名称为长角豆(角豆)胶(刺槐豆胶)的半乳甘露聚糖、INCI名称为肉桂胶的半乳甘露聚糖和INCI名称为刺云实胶(塔拉胶)的半乳甘露聚糖。在特别优选的实施方案中,半乳甘露聚糖包括INCI名称为刺云实胶(塔拉胶)的半乳甘露聚糖。

[0522] 在每种情况下相对于试剂(b)的总量,增稠剂的量优选在0.1与10重量%之间。

[0523] 试剂(a)和试剂(b)中的另外的成分

[0524] 上述试剂(a)和试剂(b)还可以包含一种或多种任选存在的成分。

[0525] 可以任选地用于试剂(a)中的化妆品成分可以是用于赋予试剂另外的积极性质的所有合适的组分。例如,一种或多种来自非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、或两性离子/两性表面活性剂的组的具有活性表面积的化合物可以另外包含在试剂(a)和/或试剂(b)中。

[0526] 试剂还可以包含另外的活性物质、辅助物质和添加剂,如溶剂;以下的脂肪成分,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;结构剂,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;香料油、二甲基异山梨醇和环糊精;改善纤维结构的活性物质,特别是单糖、二糖和寡糖,如葡萄糖、半乳

糖、果糖(Fructose)、果糖(Fruchtzucker)和乳糖;用于使试剂着色的染料;去头屑活性物质,如吡罗克酮乙醇胺盐、奥麦丁锌(Zink Omadine)和氯咪巴唑;氨基酸和寡肽;基于动物和基于植物的蛋白质水解物、以及呈其脂肪酸缩合产物或者在适当情况下阴离子或阳离子改性形式的衍生物;植物油;光防护剂和UV阻隔剂;活性物质,如泛醇、泛酸、泛酸内酯、尿囊素、吡咯烷酮羧酸、及其盐,以及红没药醇;多酚,特别是羟基肉桂酸、6,7-二羟基香豆素、羟基苯甲酸、儿茶素、单宁、无色花色素、花青素、黄烷酮、黄酮和黄酮醇;神经酰胺或假神经酰胺;维生素、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;增容剂和渗透物质,如甘油、丙二醇单乙醚、碳酸盐、碳酸氢盐、胍、脲、以及伯磷酸盐、仲磷酸盐和叔磷酸盐;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,如单硬脂酸乙二醇酯和二硬脂酸乙二醇酯和PEG-3二硬脂酸酯;以及推进剂,如丙烷-丁烷混合物、N_2O、二甲醚、CO_2和空气。

[0527] 这些另外的物质的选择由本领域技术人员根据试剂的期望性质来进行。对于所使用的其他任选存在的组分和所述组分的量,明确参考本领域技术人员已知的相关参考书籍。相对于相应试剂的总重量,附加的活性成分和助剂优选在每种情况下以0.0001至25重量%、特别是0.0005至15重量%的量在根据本发明的制剂中使用。

[0528] 步骤(3),使试剂(a)和试剂(b)两者作用于角蛋白材料

[0529] 在两种试剂(a)和(b)彼此混合之后,使其混合物作用于角蛋白材料的紧密接触有两种试剂的混合物的所有部分。

[0530] 对于两种试剂(a)和(b)的混合,使试剂(a)中包含的硅烷(a2)与试剂(b)中存在的限定量的水(b1)接触,使得引发硅烷(a2)的水解和低聚或聚合。以这种方式,涂层或膜准确地形成在角蛋白材料的被试剂(a)和试剂(b)两者的混合物弄湿的位置处。水解或聚合的程度和速度在此由毛发上的硅烷(a2)的量与水(b1)的量的比率来决定。(a2)与(b1)的定量比(即,定量比(a2)/(b1))越小,可用于一定量硅烷的水越多,并且聚合进行得越快且越彻底。定量比(a2)/(b1)现在可以一方面通过各自施加至角蛋白材料或毛发的试剂(a)和试剂(b)两者的量来确定。另外的因素是试剂(a)中硅烷(a2)的浓度和试剂(b)中的水浓度。就此而言,已经发现,如果试剂(a)中存在的有机硅化合物(a2)的总量与试剂(b)中包含的水(b1)的量的重量比(即,重量比(a2)/(b1))的值为为1:100至1:1、优选地1:70至1:2、更优选地1:70至1:5、非常特别优选地1:70至1:10,则可以将低聚或聚合调节到施加的最佳速率。

[0531] 换言之,如果将试剂(a)和试剂(b)的量以及两种试剂中硅烷(a2)和水(b1)的浓度两者都选择成使得硅烷(a2)和水(b1)以1:100至1:1、优选地1:70至1:2、更优选地1:70至1:5、非常特别优选地1:70至1:10的重量比存在于角蛋白材料上,则可以在角蛋白材料上产生特别均匀且具有耐受性的膜。

[0532] 1:70至1:10的重量比(a2)/(b1)在此意味着,与源自试剂(a)的硅烷(a2)的总量相比,施加源自(b)的水(b1)以产生10倍至70倍的过量重量。

[0533] 实例

[0534] 将40g试剂(a)施加至受试者的毛发;将试剂(a)暂时揉搓到整个发团(Haarmasse)中。

[0535] 试剂(a)包含:

[0536] 1.0重量%的水(a1)(或水和酸的混合物或水和碱性溶液的混合物),

[0537] 3.0重量%的3-(氨基丙基)三乙氧基硅烷(a2),

[0538] 6.0重量%的甲基三乙氧基硅烷(a2),

[0539] 1.0重量%的颜料(例如,Unipure Red LC3079),

[0540] 89重量%的聚乙二醇(例如,PEG-8)。

[0541] 试剂(a)中包含的硅烷(a2)的总量为3.6g,即1.2g 3-(氨基丙基)三乙氧基硅烷和2.4g甲基三乙氧基硅烷。

[0542] 在施加试剂(a)之后,现在施加100g试剂(b)。试剂(b)是水含量为99重量%的增稠水性溶液。同样使试剂(b)均匀地分布在该受试者的整个头部上。

[0543] 在施加试剂(b)之后,用手指有力地揉搓毛发1分钟,使得试剂(a)和试剂(b)两者彼此完全混合。

[0544] 99g水(b1)存在于试剂(b)中。

[0545] 试剂(a)中包含的有机硅化合物(a2)的总量与试剂(b)中包含的水(b1)的量的重量比(即,重量比(a2)/(b1))为3.6:99=1:27.5。

[0546] 在明确非常特别优选的实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,试剂(a)中包含的有机硅化合物(a2)的总量与试剂(b)中包含的水(b1)的量的重量比(即,重量比(a2)/(b1))的值为1:100至1:1、优选地1:70至1:2、更优选地1:70至1:5、非常特别优选地1:70至1:10。

[0547] 在混合两种试剂(a)和(b)之后,现在使两种试剂以其混合物的形式一起作用于角蛋白材料。优选地,使试剂(a)和试剂(b)两者一起作用于角蛋白材料、特别是人类毛发10秒至30分钟、优选地30秒至20分钟、更优选地1分钟至15分钟、最特别是5分钟至10分钟的时间段。

[0548] 在另一优选实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,

[0549] (3)使两种试剂(a)和(b)一起作用于角蛋白材料10秒至30分钟、优选地30秒至20分钟、更优选地1分钟至15分钟、最特别是5分钟至10分钟的时间段。

[0550] 步骤(4),冲洗掉试剂(a)和试剂(b)两者

[0551] 导致本发明的工作已经表明,在该方法的步骤(3)中的暴露时间结束之后,已经形成以特别高的均匀性为特征的着色膜。当以整个头部施加的形式在毛发上使用时,整个头部因此可以被着色为均匀的颜色结果。在两种试剂(a)和(b)的作用之后,然后可以将它们再次从角蛋白材料冲洗掉或者从毛发冲洗掉。

[0552] 因此,根据本发明的方法的步骤(4)包括冲洗掉试剂(a)和试剂(b)两者。优选将两种试剂(a)和(b)在流动水下冲洗掉。

[0553] 在另一优选实施方案中,根据本发明的方法的特征在于,

[0554] (4)在流动水下冲洗掉试剂(a)和试剂(b)两者。

实施例

[0555] 制备以下配制物(除非另有说明,否则所有数字以重量%为单位)。

[0556] 试剂(a)

[0557]

试剂(a)	重量%
(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(a2)	3.0

甲基三乙氧基硅烷(a2)	6.0
水(a1)	1.0
NaOH	0.01
Unipure Red LC 3079(颜料红7,CAS编号5281-04-9)(a3)	1.0
PEG-8(聚乙二醇,分子量400g/mol)	直至100

[0558] 试剂(b)

[0559]

试剂(b)	重量%
水	99.0
羟乙基纤维素(Natrosol 250HR)	1.0

[0560] 将5个发束(Kerling天然白色)在流动水下弄湿,并且然后用手巾擦干30秒。然后,将试剂(a)施加至所有用毛巾擦干的发束(0.4g试剂(a)/发束)。将试剂(a)揉搓到所有发束中30秒。此后,将试剂(b)直接施加至该发束(1.0g试剂(b)/发束)。将每个发束再次揉搓30秒,从而形成试剂(a)和试剂(b)的混合物。

[0561] 将0.036g硅烷(a2)施加至毛发。

[0562] 将0.99g水(b1)施加至毛发。

[0563] 重量比(a2)/(b1)为0.036:0.99=1:27.5

[0564] 使试剂(a)和试剂(b)的该混合物作用于发束5分钟。然后,将该发束在流动水下冲洗,并且干燥。获得均匀且强烈的着色。在该过程中,所有5个发束都具有相同的红色着色,并且具有同样高的颜色强度。

[0565] 对比

[0566] 将5个发束(Kerling天然白色)在流动水下弄湿,并且然后用手巾擦干30秒。然后,将40g试剂(a)与100g试剂(b)混合。将该施加混合物施加至5个发束(在每种情况下,1.4g施加混合物/发束)。将每个发束揉搓30秒。然后,在每种情况下,使施加混合物作用于所有发束5分钟。然后,将发束在流动水下冲洗,并且干燥。所有发束都被染成红色。然而,首先着色的发束比最后用(a)和(b)的混合物处理的发束具有更高的颜色强度。