



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01808018.9

[43] 公开日 2003 年 8 月 13 日

[11] 公开号 CN 1436068A

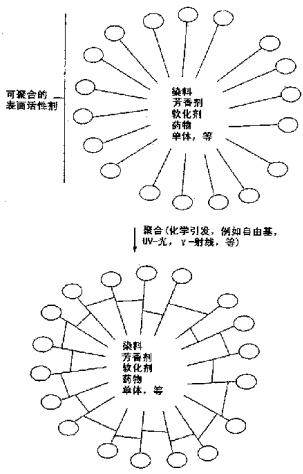
[22] 申请日 2001.4.13 [21] 申请号 01808018.9
[30] 优先权
[32] 2000. 4.14 [33] US [31] 60/197,766
[86] 国际申请 PCT/US01/11970 2001.4.13
[87] 国际公布 WO01/78663 英 2001.10.25
[85] 进入国家阶段日期 2002.10.14
[71] 申请人 考斯迈提科公司
地址 美国加利福尼亚州
[72] 发明人 大卫·S·索恩 马休·R·林弗德

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 李华英

权利要求书 2 页 说明书 32 页 附图 1 页

[54] 发明名称 纳米级的头发护理产品
[57] 摘要

本发明涉及头发处理制剂，其中含有与聚合纳米结构有密切关系的有效负载物，聚合纳米结构能与头发反应或能固定到头发表面或头发中。所设计的个体的纳米级性质保证了 3 个显著的特性。首先，根据附带的化学物质，所被赋予的特性可以是几乎永久性的或半永久性的。在半永久性的类型中，可以通过简单的化学或物理方法除去纳米结构而可控地去除预期的效果。第二，纳米级的个体很小而看不到。它们的存在不伤害手或对头发的感觉。第三，纳米技术的方法是无限灵活和适应性强的。它可以与处理头发所用的许多现有的染料、着色剂、UV 吸收剂、芳香剂、软化剂及类似物偶合。也包括用本发明头发处理制剂处理头发的方法。



ISSN 1008-4274

1. 含有与聚合纳米结构有密切关系的有效负载物的头发处理制剂，其中的聚合纳米结构对头发具有反应性或能固定在头发上或头发中。

2. 根据权利要求1所述的头发处理制剂，其中聚合的纳米结构是含有捕获在聚合物壳中的有效负载物的纳米颗粒。

3. 根据权利要求1所述的头发处理制剂，其中聚合的纳米结构是纳米级的网络。

4. 根据权利要求3所述的头发处理制剂，其中的纳米级网络选自线型聚合物、分支聚合物和高度分支聚合物。

5. 根据权利要求1、2、3或4所述的头发处理制剂，其中聚合的纳米结构还含有头发反应性的功能基团。

6. 根据权利要求1、2、3或4所述的头发处理制剂，其中聚合的纳米结构还含有将与媒染剂反应的功能基团。

7. 根据权利要求1、2、3或4所述的头发处理制剂，其中聚合的纳米结构还含有将与阳离子固定剂反应的功能基团。

8. 根据权利要求1、2、3或4所述的头发处理制剂，其中聚合的纳米结构还含有将与阴离子固定剂反应的功能基团。

9. 根据权利要求1、2、3或4所述的头发处理制剂，其中聚合的纳米结构还含有将依赖疏水相互作用或氢键键合与固定剂反应的功能基团。

10. 一种处理头发的方法，包括在头发上涂布头发处理制剂，此头发处理制剂含有与聚合纳米结构有密切关系的有效负载物，聚合纳米结构对头发具有反应性或能固定到头发上或头发中；并改变条件使有效负载物和纳米结构附着到头发上。

11. 根据权利要求10所述的方法，其中的纳米结构还包括头发反应性功能基团，通过改变条件，将共价地键合到头发上。

12. 根据权利要求10所述的方法，其中的纳米结构还包括当改变

条件，通过漂洗改变离子强度或表面活性剂含量时，在头发表面与互补基团发生静电相互作用的功能基团。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中的静电相互作用选自电荷-电荷、两极的、氢键键合、疏水和脱水相互作用。

14. 根据权利要求 10 所述的方法，其中的纳米结构是聚合电解质，改变条件是使纳米结构暴露于相反等电点的聚合电解质中以形成包裹被处理的头发的络合物。

15. 根据权利要求 10 所述的方法，其中的头发处理制剂还含有表面活性剂，纳米结构为微细分散的分散体；改变条件是漂洗除去表面活性剂，留下粘附在被处理的头发上的纳米结构。

16. 根据权利要求 10 所述的方法，其中的纳米结构是可以交联的表面活性剂，含有能与媒染剂反应的功能基团，改变条件是将媒染剂涂布在头发上形成包裹被处理的头发的络合物。

17. 根据权利要求 10 所述的方法，其中的纳米结构分散在介质中，改变条件是介质热力学平衡的改变，导致纳米结构沉积在被处理的头发的表面。

18. 根据权利要求 10 所述的方法，其中的纳米结构含有能与媒染剂反应的功能基团，改变条件是将媒染剂涂布在头发上形成包裹被处理的头发的络合物。

纳米级的头发护理产品

本发明所属的技术领域

本发明涉及头发护理产品领域。

本发明的背景技术

人的头发如同动物的毛、角、甲、皮肤和羽毛等，含有称为角蛋白的蛋白质螺旋。此结构的蛋白质长时间暴露于日光、强的化学品例如染料和漂白剂以及空气中所含的污染物中会降解。随着人变老，毛囊也停止产生必需的黑色素；因此头发变成灰白色。为保持年轻的外表或为时尚的目的，化妆品工业已开发了头发的调理剂和染色剂。另外，已在洗发香波和调理剂中加入芳香剂和 UV 阻断剂以进一步产生所期望的属性。然而，是以一种特定方式开发了为达到这些目的而惯常采用的技术方法。

目前的染发剂和染发系统包括强的化学药品，例如氧化剂，以在先将色素前体用于头发后，将此色素前体转化成有色的种类。此基本方法需要前体深入渗透到毛干中，于是在随后的操作中发生氧化性转化。类似地，当需要较浅颜色或色调时，必须使漂白剂深入扩散到头发中以破坏原有的黑色素沉积物。用强的化学药品重复染色或漂白易于显著地损伤头发。头皮暴露于化学药品中也会导致敏感个体产生过敏性反应。

发明概述

本发明提供了一种系统的纳米技术理论基础 (nanoscopic platform)，以实现广泛种类的头发护理产品。在一个具体实施方案中，本发明提供了一种技术理论基础，开发不需要氧化或漂白化学药品的染发产品。此纳米技术理论基础基于一种完全不同的染色前提。以一种类似的方式，通过本发明可以达到调理效果、UV 阻断能力和长时间的香味释放。此纳米技术理论基础提供了至今用其他方法尚未能达到的优点。

更具体地说，本发明涉及含有与聚合纳米结构有密切关系的染料或其他有效负载物（payload）的头发处理制剂，此纳米结构具有毛发反应性功能基团或其他特性，使其能共价地与头发结合或按别的方式固定在头发表面或内部。本发明描述了一种系统性的方法，其中纳米级的对象或结构形成可以附着在头发上的微型球或颗粒，本文称之为“纳米球”或“纳米颗粒”，或形成包围头发的看不见的小的、分子大小的网，本文称之为“纳米级大分子网络”或“纳米级聚合物网络”。

此纳米球和纳米级网络由聚合材料构成，它们可以是天然或合成的。可以通过已建立好的有机化学方法对天然种类进行修饰或衍生化。可以特别地设计合成的类型以使其显示特定的（custom-tailored）性质。

以上几何特点仅是适用于毛发产品工业的整个纳米技术范围的实例。可以预想两种基本方案的许多变化形式，并使其包含在本发明中。例如，可以开发网和球的混合物使每种处理方式产生多种的属性。另外，可以使网充分交联（既可以化学性地也可以物理性地交联）或部分交联。它们甚至可以是一种纠缠而不交联的网络。这种网可以进一步以稀疏分布的点附着在头发上或附着于沉积在头发表面上的另一聚合物上，所以分子网络类似于一群纳米级晶须。球可以形成胶束（micelles），其中一组表面活性剂分子捕获有效负载物，产生的胶束通过媒染剂或聚合电解质沉积在头发上之后或随之即刻产生交联。

不考虑几何特征，所设计实体的纳米级性质也会产生 3 种显著不同的特性。首先，根据附带的化学物质，所被赋予的特性可以是几乎永久性的或半永久性的。在半永久性的类型中，可以通过简单的化学或物理方法除去纳米结构而可控地去除预期的效果。第二，纳米级实体很小而看不到。它们的存在不伤害手或对头发的感觉。至多能感觉到纳米级物体或结构提高光滑性或柔软性方面的效果。第三，纳米技术的方法是无限制灵活和适应性强的。它可以与处理毛发所用的许多现有的染料、着色剂、UV 吸收剂、芳香剂和软化剂偶合。

本发明还涉及处理头发的方法，包括将头发处理制剂涂布在头发上，头发处理制剂含有与聚合纳米结构有密切关系的有效负载物，聚合纳米

结构能与头发反应或能固定在头发表面或头发中；改变条件使有效负载物和纳米结构附着在头发上。

对附图的简要说明

图 1 图解表示了本发明纳米颗粒的一个实例及其制备方法：通过可聚合的表面活性剂将染料、芳香剂、软化剂、药物、单体及类似物的有效负载物整合到胶束中，然后聚合产生有指定的内部结构的纳米颗粒。

对本发明的详细描述

本发明的头发处理制剂含有与聚合纳米结构有永久或半永久的密切关系的活性剂或有效负载物，聚合纳米结构能与头发反应（例如通过共价键合）或能固定在头发表面或内部。在一个实施方案中，聚合纳米结构可以包括使纳米结构结合或附着在将被处理的头发上的头发-反应性功能基团。

用“密切的关系”表示有效负载物被聚合纳米结构包围、包含在聚合纳米结构中、化学性地附着到纳米结构上或与聚合纳米结构有永久性 or 半永久性关系。

用“头发-反应性”表示含有有效负载物的纳米结构将与头发形成共价键。

本文用术语“有效负载物”和“有效负载活性剂”共同性地指任何适于永久性地或半永久性地附着在人或动物的毛发上或用来处理人或动物毛发的材料或活性剂。它可以改善毛发的性质或可以为毛发增加新的或期望性质。有效负载物在本文中也称为“侧基”（“pendant groups”）。有效负载物可以是但不限于染料或着色剂、色素、不透明剂、香味剂和芳香剂、药物和药剂、软化剂、昆虫驱避剂、抗菌剂和抗微生物剂，及类似物。虽然下述讨论涉及某些示例性的活性剂，但重要的是注意具有任何适于头发处理的可取的活性或特性的其他材料也可以加入本文教导的聚合纳米结构中，并包括在本发明的范围内。

用“染料”指可以吸收电磁谱的可见或紫外区波长的分子。

纳米技术是一个正在形成的研究领域，其对象/结构的大小是纳米级的。词“纳米”指百万分之一。因此，特征在于大小为1纳米至1微米（1微米或1000纳米）的对象落在纳米技术的范围内。

以纳米技术为基础的染色系统

纳米技术的能力表现为它能够使设计的产品将设计的必要条件分离或分配到系统的不同部分中。不再需要染色剂或其前体深入渗透到毛干中，纳米范围的个体可以简单地沉积在头发表面或仅部分地渗透到内部。例如纳米结构如何附着到头发表面或与相邻个体交联，或通过固定剂交联，其结果可以是染色的持久性或半永久性。在后两种情况中，纳米级的个体不必与头发本身形成直接连接。在所有情况中，纳米颗粒或纳米范围的网络都只是活性成分（例如染发剂）的载体。它们自身本质上不必是有色的。它们主要的功能有两重。首先，它们必须提供一种方式使自身固定在头发表面或头发的浅层。第二，它们必须包住或包裹适当剂量的染料（在纳米球或纳米颗粒的情况下）或使染料连接到载体上（在纳米级网络的情况下）。注意纳米颗粒可以表现为其它的非球的形状，而可能能够同等地发挥同样的功能。

在直接附着或不直接固定的两种情况下，纳米技术不凭借高温或极端的pH或强的化学药品，使用这些手段将损害本发明的作用目标。以下介绍了直接附着或不直接固定的例子。在聚合物沉淀和络合领域的技术人员根据本文的教导将必定预见到固定纳米球的其它方式。这些都将为本发明公开的构思和范围所包括。

下面的实施例用以说明以上的概念。首先，对于纳米球或纳米颗粒，有效负载物，例如染料分子或其聚集体（本文统称为“染料”），被聚合物壳或基体捕获，即被包围或容纳在其中。本发明的纳米颗粒可以包含包围有效负载物的聚合物的壳，或可以包含捕获有效负载物的三维聚合网络，在本文中二者均称为“聚合物壳”。或者，对于染发剂，如果需要较淡的颜色/色调，一些或多数颗粒将含有阻断剂，例如胶态的白色颜料（例如氧化钛或氧化锌）。与这些增白剂或不透明剂相混合的是含有染料

的纳米颗粒。当混合的颗粒沉积在头发上时，整个系统产生需要的颜色/色调。

可以用无毒、非变应原性的聚合物制备纳米球。FDA已批准了适于局部使用的许多聚合物。在许多其它种类中，硅氧烷和纤维素是突出的例子。合成的以烃类为基础的聚合体系同样是适当的选择。蛋白质或合成肽也可以用于此目的。已建立好的包封技术能够包住恰当量的具有受控大小分布的染料颗粒。文献中有达到此目的的方法和材料方面的大量信息。

然而，在本发明中，纳米颗粒表面含有用于与头发结合或附着的功能基团，以提供有效负载物与头发永久或半永久的附着。或者，纳米颗粒表面包括可以与连接分子结合的功能基团，连接分子再使颗粒与头发结合或附着。在两种情况下，本文将这些功能基团称为“头发反应性功能基团”。

在纳米颗粒表面的化学连接不包括有效负载物的分子。有效负载的活性剂被物理性地捕获在纳米颗粒内部，因此不需要对有效负载分子本身进行化学修饰。产生的被包裹的有效负载物制剂或纳米颗粒在头发结构中或其上有改进的保留，而不改变有效负载活性剂的固有特性。

可以通过本领域已知的几种包封方法之一形成含有有效负载物的纳米颗粒，例如界面聚合、微乳化聚合、沉淀聚合和扩散。制备多组分的混合物随后喷雾到干燥室中是另一种制备方案。在聚合物壳上的反应性功能基团为将头发处理用纳米颗粒附着到人的头发上提供了手段。

通过有效负载物与一组单体、低聚物或聚合物（本文称为“聚合物组”）接触形成本发明的纳米颗粒。单体、低聚物或聚合物集结在有效负载物周围，然后通过或不通过交联聚合或包围有效负载物的聚合物网络或壳。在一个实施方案中的聚合物组包括至少一些在最终的聚合物珠粒表面上提供反应性功能基团的组分，它们将结合到所处理的头发上。

或者，可以通过使聚合物组聚合，先制备其表面上可选择地有头发反应性功能基团的纳米颗粒，然后可以在适宜条件下使有效负载物接触珠粒，因而有效负载物被吸收到并捕获在聚合物网络或壳中，从而提供

头发反应性有效负载物纳米颗粒。

形成本发明的纳米颗粒使用的特别的单体、低聚物或聚合物是含有胺基、羟基或巯基的单体或聚合物，它们和能与胺基、羟基或巯基反应的单体或聚合物结合。

沿着构成纳米球的聚合物的主链，可以引入头发反应性功能基团，这些功能基团可以是在温和条件下发生化学反应的，也可以是在通过漂洗使介质中的离子强度或表面活性剂含量改变时，与头发表面的互补基团发生静电相互作用的种类。示例性的相互作用包括电荷-电荷、两极、氢键键合、疏水或脱水相互作用。可以用具有在碱性 pH 范围的等电点的聚合电解质制备纳米球。可以用另一种有酸性等电点的聚合电解质（线型或分支的聚合物固定剂）有效地沉淀或聚集这些颗粒。当头发先暴露在纳米球中，然后再暴露于第二聚合电解质固定剂中时，就地形成络合物，包裹所处理的头发。

另一途径是用有效的表面活性剂制剂将含有有效负载物的形成微细分散体的纳米颗粒携带到头发表面。然后漂洗除去表面活性剂，留下强力附着在所处理的头发上的纳米颗粒。另一个例子是以硅氧烷为基础的纳米颗粒。这些颗粒可以容易地分散在聚(二甲基硅氧烷-乙二醇)的嵌段共聚物或接枝共聚物液体中。因为此组分是水溶性的，可以用水将后一种介质洗去，遗留不溶性的纳米颗粒作为附着沉淀。也可以利用络合作用，用功能化的硅氧烷进一步精制此沉淀要素。例如，可以除去表面活性剂并加入聚胺（例如漂洗水溶液中的聚乙烯亚胺）而沉淀有羧化物侧基的硅氧烷。相反地，加入多酸（例如聚丙烯酸或聚马来酸或它们的共聚物），氨基取代的硅氧烷可以与内部包埋的纳米颗粒形成原位交联的网络。

也可以通过加入多价的阳离子或阴离子诱导络合作用，每个反应基团朝向互补的带电荷的表面基团。

热力学导致和络合导致在头发表面的沉淀/固定的原理可以等同地用于其它合成或天然的纳米结构。例如，有效负载物可以先化学偶合在蛋白质载体上。此蛋白质-有效负载物络合物分散在介质中，然后涂布在

头发上。介质热力学平衡的改变导致络合物沉积在头发表面。如此处理头发。因为在没有头发时发生化学偶合，可以用传统的化学方法而不用担心发质劣化或皮肤过敏。然后可以用简单、温和的固定反应引起蛋白质的沉积。

我们重申将不同设计需求分布到系统不同部分的能力。颜色来源于包含在纳米颗粒中的染料。然而附着的操作方法影响所控制的永久性的程度。可以使以上沉淀/络合步骤不易于逆转或可以容易地逆转。可以通过设计使仅在有些特定的活性剂存在时产生逆转性。因此正常的头发洗液或香波不引起褪色。例如，功能化的硅氧烷不易于洗去，除非使用特殊的含有硅氧烷的表面活性剂例如硅氧烷-聚乙二醇嵌段共聚物或接枝共聚物。等同地，络合物或沉淀的溶解可以或不可以发生在相似设计的漂洗条件下。因此，人工产生的头发颜色可以长时间保留或在需要时去除。

应注意的是可以使衍生化的纤维素制品以类似的方式发挥作用。也可以用合成的多肽进行染料包封。可以修饰这些纤维素或蛋白质的表面以显示改变的等电点，可以以此适应它们的沉淀/凝结/络合性质。

纳米球仅是作为可能的染料或其它有效负载物的载体的一种几何形态。染料分子也可以附着在线型、分支的或轻度交联的聚合物载体上，只要它们在适宜的（水溶液或混合水溶液）和化学性质温和的液体中保持可溶解或可分散即可。通过上述和其他许多方法中的任何一种在头发表面发生反应/沉淀/络合作用而使染料固定在头发上。设想染料附着的聚合物有树状结构。只要染料附着在树状结构上后存在残余的功能基团，在随后的操作中（除去表面活性剂，加入沉淀剂，加入凝结剂或络合剂等）全部整体就可以沉积在头发表面。即使最初的染料附着后没有可以辨别的功能基团保留，载体仍可以由于介质热力学环境的改变而坚固地粘附在头发上的能力而有很大的用途。

在本发明中作为纳米结构的一组聚合物是树枝状聚合物（dendrimers）和其它高度分支的聚合物。树枝状聚合物也有高度的对称性。因为这些聚合物是分支的，因而是致密的，并能期望它们良好地，

并因而是永久不变地渗透到头发中。可以在树枝状聚合物和高度分支的聚合物上设计有一或多个不同类型的功能基团。使用这些功能基团，染料分子、增加柔软性的烷基或硅氧烷链，或感兴趣的其它分子可以附着到树枝状聚合物上而使它变成致密的载体。

含有有效负载物的线型、分支的或轻度交联的聚合物载体可以通过媒染剂或阳离子固定剂附着到头发上。含有羧基、磷酸根、膦酸根、硫酸根和磺酸基的聚合物可以与毒性非常低的碱土金属例如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 络合。因此，例如含有羧基和一或多种有效负载物-例如染料分子或增加柔软性的化合物-的可溶性的聚合物涂布到头发上。在下一个步骤中，可溶性的钙或镁盐加到头发上以使聚合物沉淀在头发上或头发中。

简而言之，纳米级的载体提供柔顺的、无形的染发系统。与传统的化学攻击形成对照，此系统对头发温和，并且颜色可以持久保留或用特定的方法除去。

以纳米技术为基础的用于头发的软化剂、芳香剂和 UV 阻断处理

在一种类似于上述染色过程的方法中，也可以用本发明所述的纳米范围的载体将芳香剂、UV 吸收剂/阻断剂和其他可取的活性剂沉积在头发上。这些载体的形状可以是颗粒或只是任意结构的聚合物。使用通过载体而进行的固定方法是创新的一部分。

硅氧烷和聚烯烃使头发产生柔软的手感。它们可以仅作为本发明所述的载体本身沉积在头发上。那么固定步骤是创新的一部分。例如，在第一染发剂中使用阳离子硅氧烷。然后在随后的含有阴离子硅氧烷的染发剂中将此涂层固定，导致络合物形成，在头发表面产生硅氧烷网络。在上述例子中带电的聚烯烃可以代替硅氧烷。

在某些情况下，例如当有效负载物是芳香剂或药剂时，希望有效负载物从纳米结构中可控地释放到头发上或头发中。可以设计纳米颗粒使有效负载物被包埋或被捕获在纳米颗粒的聚合物壳或基体中，但也能以延长的或其它可控的方式从纳米颗粒中释放。通过纳米颗粒的聚合物网络的化学过程制订释放曲线。可以通过结构特征，例如共聚物重复单元

的交联密度、亲水-疏水平衡和聚合物网络的坚硬度/弹性（例如玻璃化转变温度）配制有几乎无限的设计特征的纳米颗粒。另外，可以开发受过腐蚀的纳米颗粒或其它纳米结构使之可控制地释放有效负载物。

此外，聚合物基质可以含有对环境刺激发生反应或产生应答而引起增加/减少的内容物释放的组分。“灵敏的聚合物”是可以通过调节多种环境参数（例如 pH、温度、离子强度、共溶剂组成、压力、电场等）的任一种而被诱导经受显著的热力学转变的聚合物。例如，在洗涤期间当暴露于温或热水中时，以低临界溶液温度(LCST)转变为基础的灵敏聚合物可以中断释放。当冷却回到室温时，重新开始持续的释放。灵敏的聚合物可以选自但不限于 N-异丙基丙烯酰胺和丙烯酰胺、聚乙二醇、二-丙烯酸酯和羟乙基异丁烯酸酯、辛基/癸基丙烯酸酯、芳香基丙烯酸酯和尿烷低聚物、乙烯基硅氧烷和硅氧烷丙烯酸酯、聚丙二醇、聚乙氧基甲醚、聚乙氧基乙醚、聚乙烯醇、聚乙氧基醋酸酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚羟丙基丙烯酸酯、乙烯丙烯酸酯和甲基异丁烯酸酯（ethylene, acrylate and methyl methacrylate）、壬基苯酚、纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、疏水性改性纤维素、葡聚糖、疏水性改性葡聚糖、琼脂糖、低凝胶化温度的琼脂糖及这些物质的共聚物。如果希望在聚合物之间产生交联，可以使用多功能化合物，例如双-丙烯酰胺和乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和磺化苯乙烯。在本发明优选的实施方案中，灵敏的聚合物包括聚丙烯酰胺、取代的聚丙烯酰胺、聚乙氧基甲醚和改性纤维素。

当希望能看到有效负载物时（例如当它是染料或 UV 保护剂时），纳米颗粒将由光学透明的或半透明的材料构成，允许光与有效负载物接触并被反射、折射或吸收。

可以选择聚合体的组合产生疏水的或亲油的纳米颗粒，允许将大量生物活性化合物或药物安然捕获在其中。当颗粒是亲水性的时，易于通过表面活性剂分散在稳定的含水悬浮液或乳浊液中，它们随后可以被洗去而不影响其中的有效负载活性剂的性能。活性剂和聚合物壳或基体材料的固有的热力学相容性可以增加每个颗粒的荷载水平。

以下实施例用于解释本发明所述的一些但不是全部构思，并且在任何方面都不限制本发明。本领域的技术人员也将看到可以将不同的实施例或从上述解释得到的不同想法结合产生处理头发的其它可能的方法。

实施例

实施例 1.

用本领域已知的方法使一或多种相同或不同的染料分子共价地结合到含有胺的聚合物或低聚物例如聚(氮丙啶)、聚(烯丙胺盐酸盐)或聚(赖氨酸)上。(预期精氨酸的低聚物或聚合物具有相似的性能。)用含有此聚合物或低聚物-其上附加有染料分子(聚合或低聚染料)-的溶液使头发变湿。在一些情况下可能需要漂洗除去多余的物质。为使含有胺的聚合物凝固或固化,然后使头发暴露于含有羧基、硫酸根、磺酸根、磷酸根或膦酸根部分的聚合物中。这些聚合物的例子包括 DNA、聚(丙烯酸)、聚(衣康酸)、聚(马来酸酐)、含有马来酸酐单元的共聚物、有 $-C_6H_5COOH$ 基团的聚合物、聚(甲基丙烯酸)或聚(苯乙烯磺酸酯、钠盐)。然后漂洗除去多余的物质。静电相互作用将这两种聚合物连在一起,大大降低了络合物的溶解度。

本文献提及的这个和所有其他制剂和溶液另外还可以含有芳香剂、湿润剂、氧化剂、抗氧化剂、遮光剂、增稠剂、还原剂、消泡剂、表面活性剂(阴离子型、阳离子型、非离子型、两性的、两性离子型表面活性剂或其混合物)、螯合剂、药物、分散剂、调节剂、限制量的有机溶剂、抗菌剂、防腐剂及类似物,及其混合物。

实施例 2.

将一或多种染料分子共价结合到含有羧基的聚合物或低聚物例如聚(丙烯酸)、聚(衣康酸)、聚(马来酸酐)、含有马来酸酐单元的共聚物、有 $-C_6H_5COOH$ 基团的聚合物或聚(甲基丙烯酸)上。用含有此低聚或聚合染料的溶液使头发变湿。漂洗除去多余的物质。为使此聚合物凝固,

使头发暴露于聚阳离子（聚合物或低聚物），例如聚（氮丙啶）、聚（烯丙胺盐酸盐）、聚（赖氨酸）、聚（精氨酸）或聚（二烯丙基二甲基氯化铵）中。

实施例 3.

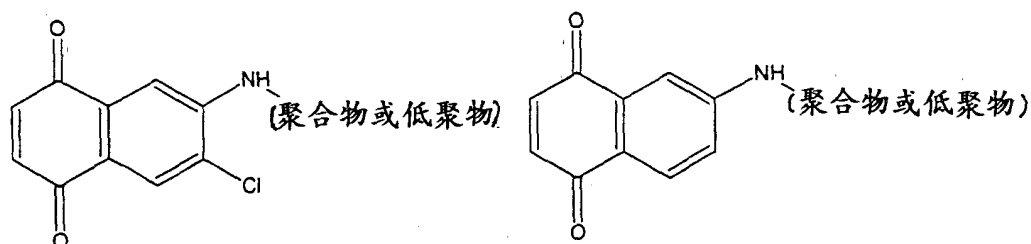
如实施例 1 所述，使头发暴露于含有一或多种聚合或低聚染料（聚阳离子）的溶液中。可能必须在第一次处理后漂洗头发。然后如实施例 2 所述，使头发暴露于含有一或多种聚合或低聚染料（聚阴离子）的溶液中，并漂洗之。

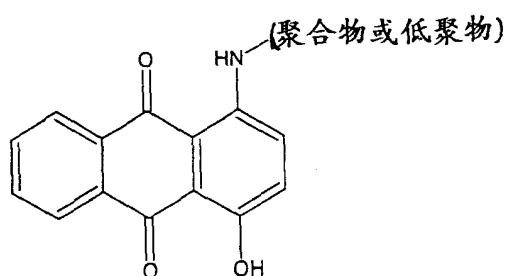
实施例 4.

烷基链，在本文中定义为主要含有 C、CH、CH₂ 和 CH₃ 单元的线型或分支的分子，将其连接在含有胺的聚合物或低聚物例如聚（氮丙啶）、聚（烯丙胺盐酸盐）或聚（赖氨酸）上。在含有胺的聚合物或低聚物中也可以加入线型或分支的硅氧烷链。通过本领域已知的方法，在聚合物中还可以加入一种或多种相同或不同染料分子。然后使头发暴露于此聚阳离子中并可以漂洗除去多余的试剂。然后使头发暴露于聚阴离子中，其中可以有结合的烷基链、硅氧烷链或染料。可以作为软化剂的一种可能的聚阴离子，是马来酸酐的共聚物和有此排列：CH₂=CHO(CH₂)_nCH₃ 的乙烯醚的共聚物，其中 n 至少为 2，优选大于 4。

实施例 5.

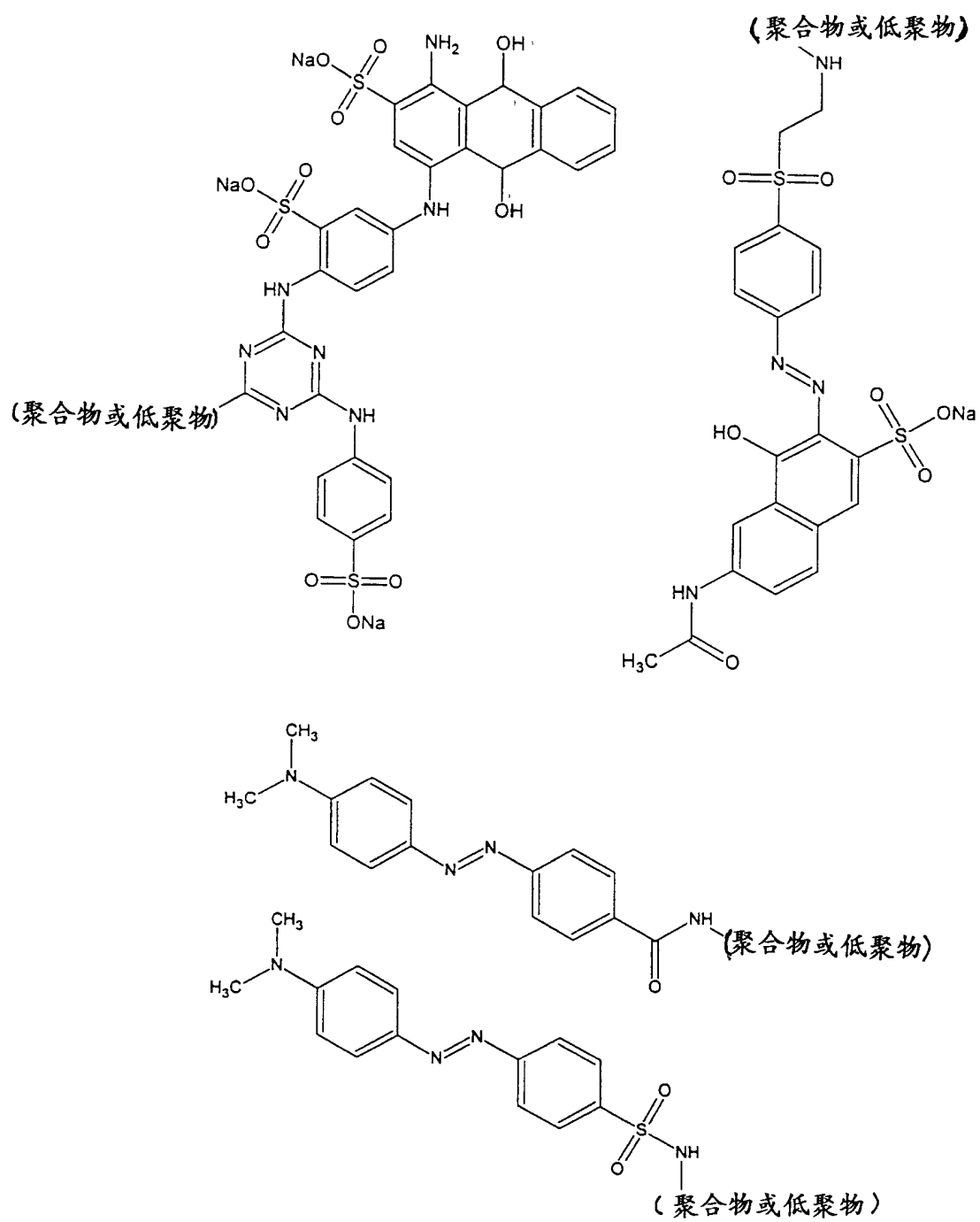
含有胺的染料与苯醌、萘醌、蒽醌或其衍生物形成聚合或低聚染料。以下是许多可能的加合物中的 3 种。





实施例 6.

含有胺的染料与含有一或多种反应基团例如酰基氯($-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$)、磺酰氯($-\text{SO}_2\text{Cl}$)、乙烯砜($-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)的染料或氰尿酸氯的活性衍生物反应。以下显示了染料和聚合物这 4 种可能的连接化学物质的每一种的例子。也可以使用可以出现在反应性染料分子上的任何其它胺反应的功能基团, 例如环氧化物或酸酐。



实施例 7.

使含有改善头发的性质或加入新的和期望性质的侧基的聚合电解质沉积在头发上。将带相反电荷的聚合电解质-也可以含有一或多个侧基以改善头发的性质或给头发加入期望性质，加到头发上，与第一种聚合物缩聚以使其固定。

实施例 8.

使含有一或多个侧基以改善头发的一或多种性质或加入一或多种期望性质的聚合物或低聚物沉积在头发上。可以从头发上洗去过量的试剂。媒染剂，我们定义为含有氧化数大于或等于 2 的金属原子的种类，将其加入到沉积的聚合物中，固定聚合物。

实施例 9.

使媒染剂沉积在头发上。可以从头发上洗去过量的试剂。使含有一或多个侧基以改善头发的一或多种性质或加入一或多种期望性质的聚合物或低聚物沉积在头发上。媒染剂与聚合物络合以固定聚合物。

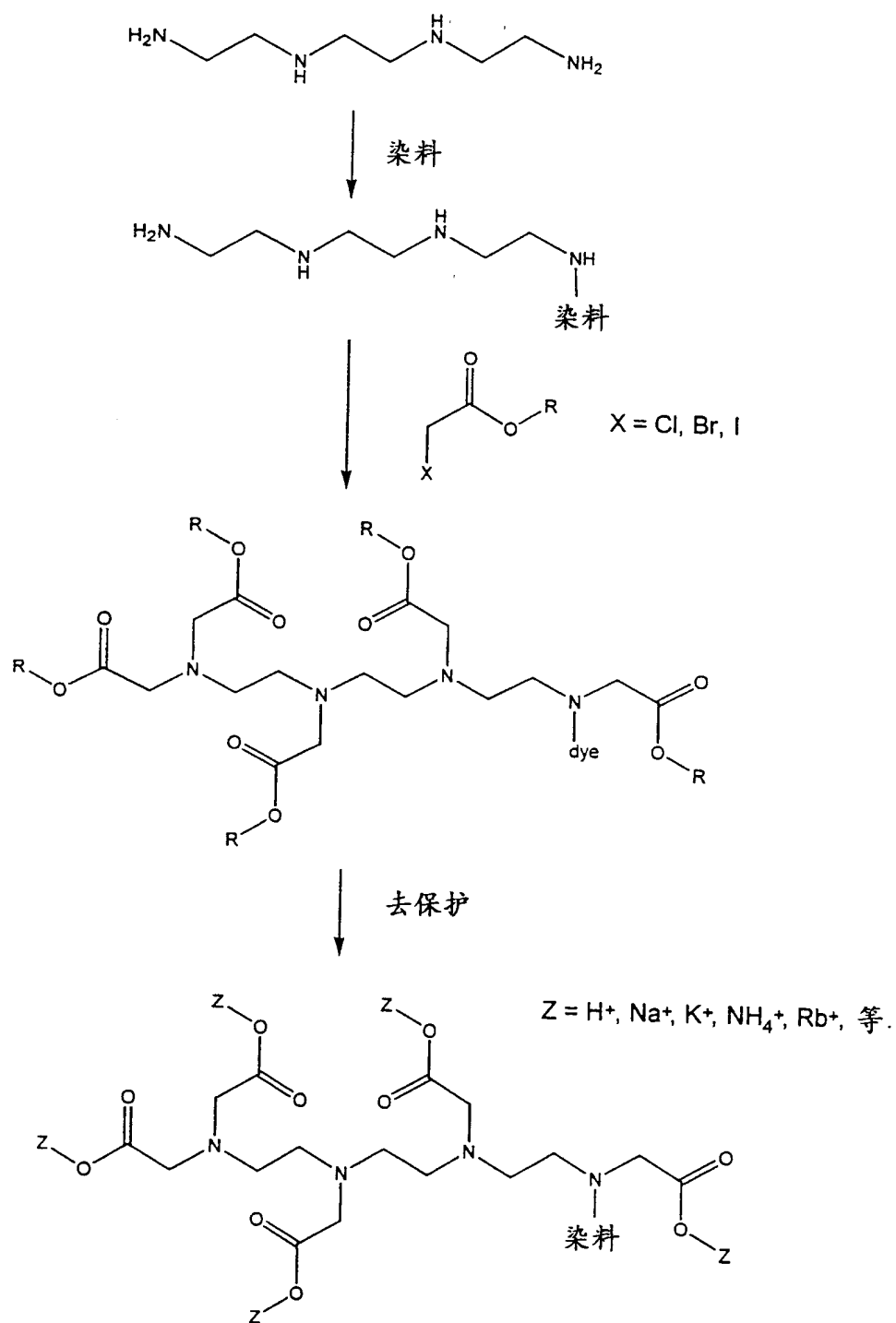
实施例 10.

一或多种染料分子共价结合到氮丙啶的聚合物或低聚物-例如三亚乙基四胺-上(见反应流程图 1)。除氮丙啶外，还可以使用任何有自由胺基的聚合物，包括聚(烯丙胺盐酸盐)和聚(赖氨酸)。另外的原材料包括有多个胺的小分子，例如乙二胺，和氮丙啶的大聚合物(分支的或线型的)。在与各种染料反应方面胺十分著名。例如，美国专利 6,203,578 显示了胺与苯醌、萘醌和蒽醌及其一些衍生物的反应，以及与有胺反应性基团的染料反应。在商业可获得的反应染料上发现的其它胺反应性基团包括以乙烯砜和氰尿酸氯为基础的部分。

在聚合物中引入染料后，引入能螯合金属的基团。进行此步骤的一个可能的途径是通过分子上剩余的胺与 α -氯、 α -溴或 α -碘乙酸酯反应。酯是保护基团，在分子加到聚合物中后被除去。因此，然后使此三亚乙

基四胺染料加合物与 α -卤化醋酸酯($\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 、 $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 、 $\text{ICH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$)反应(见反应流程图 1)。然后用本领域已知的方法除去此酯基(去保护), 剩余金属螯合聚合染料。本领域已知引入被保护的金属螯合基团及其去保护的方法; 见美国专利 6, 080, 785。在一个优选实施方案中, α -卤化醋酸酯是甲基酯。例如, $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 是一种可以大量得到的价廉的化学药品。注意可以通过甲醛和氢氰酸与胺的反应引入羧甲基基团。这两种试剂加到乙二胺中(Strecker 合成)产生乙二胺四乙酸(EDTA)(见有机化学手册(Handbook of Organic Chemistry)中的 Beyer 和 Walter, Prentice Hall, 1996)。还要注意, 反应流程图 1 所示的螯合聚合染料是 EDTA 和氨三乙酸($\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$)的一种接近的类似物, 二者均是有效的金属螯合剂。

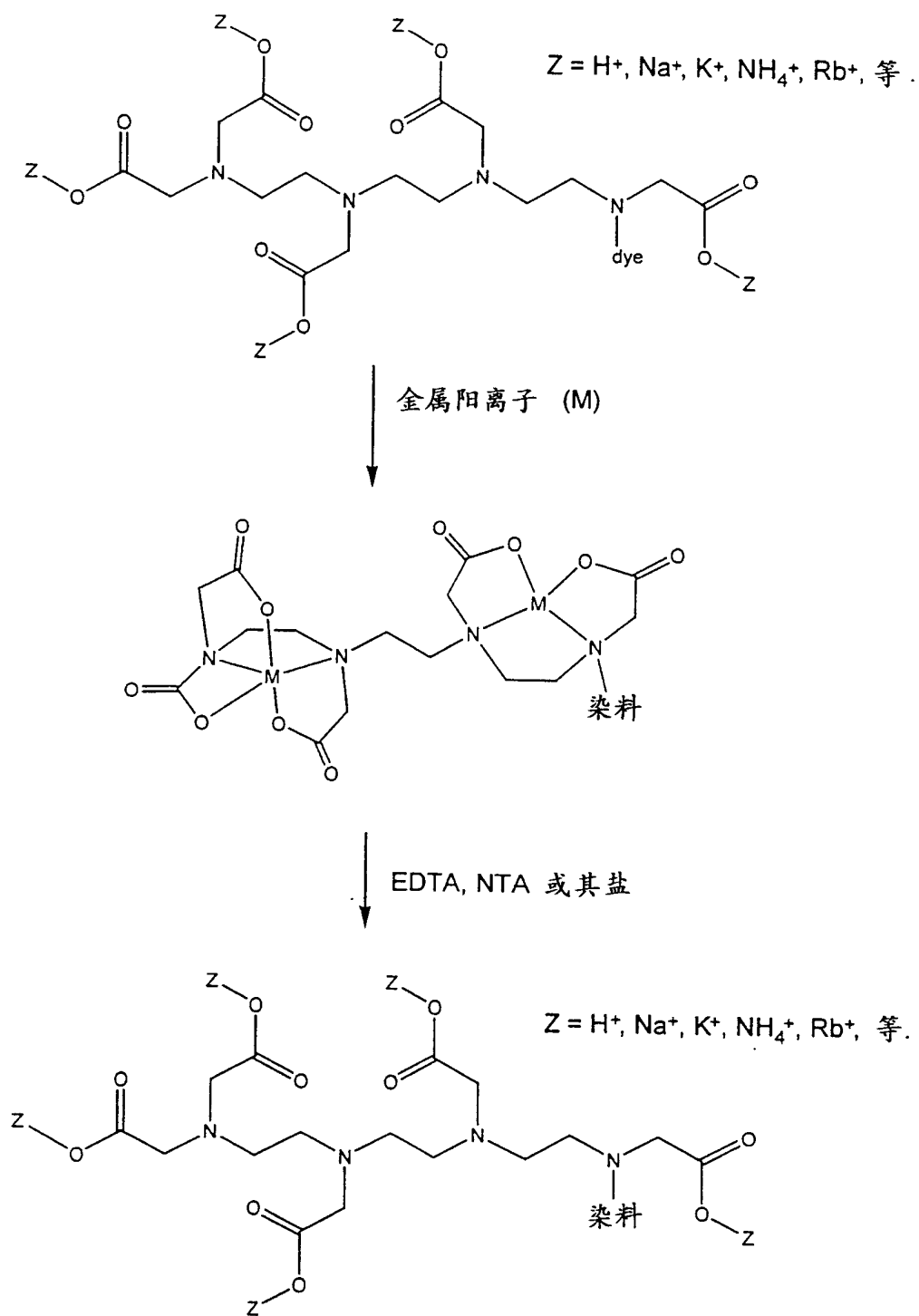
反应流程图 1:



实施例 11.

此例(见反应流程图 2) 显示了本文公开的化学过程的两个重要的特征。第一是用媒染剂通过可以整合金属的基团固定聚合染料的能力。第二是用 EDTA 或 NTA 从聚合物除去金属原子, 这与初始的染色过程相反。注意金属-聚合物的络合物的精确几何构型将随金属而改变。并预期聚合或低聚染料分子间产生分子内交联(示于反应流程图 2)和分子间交联。由于这是此处所示的所有过程的情况, 部分地, 可以通过分子的大小控制染料渗透到纤维中的深度。在此种或其它制剂中也可以加入一或多种表面活性剂或其它添加剂(见实施例 1)。

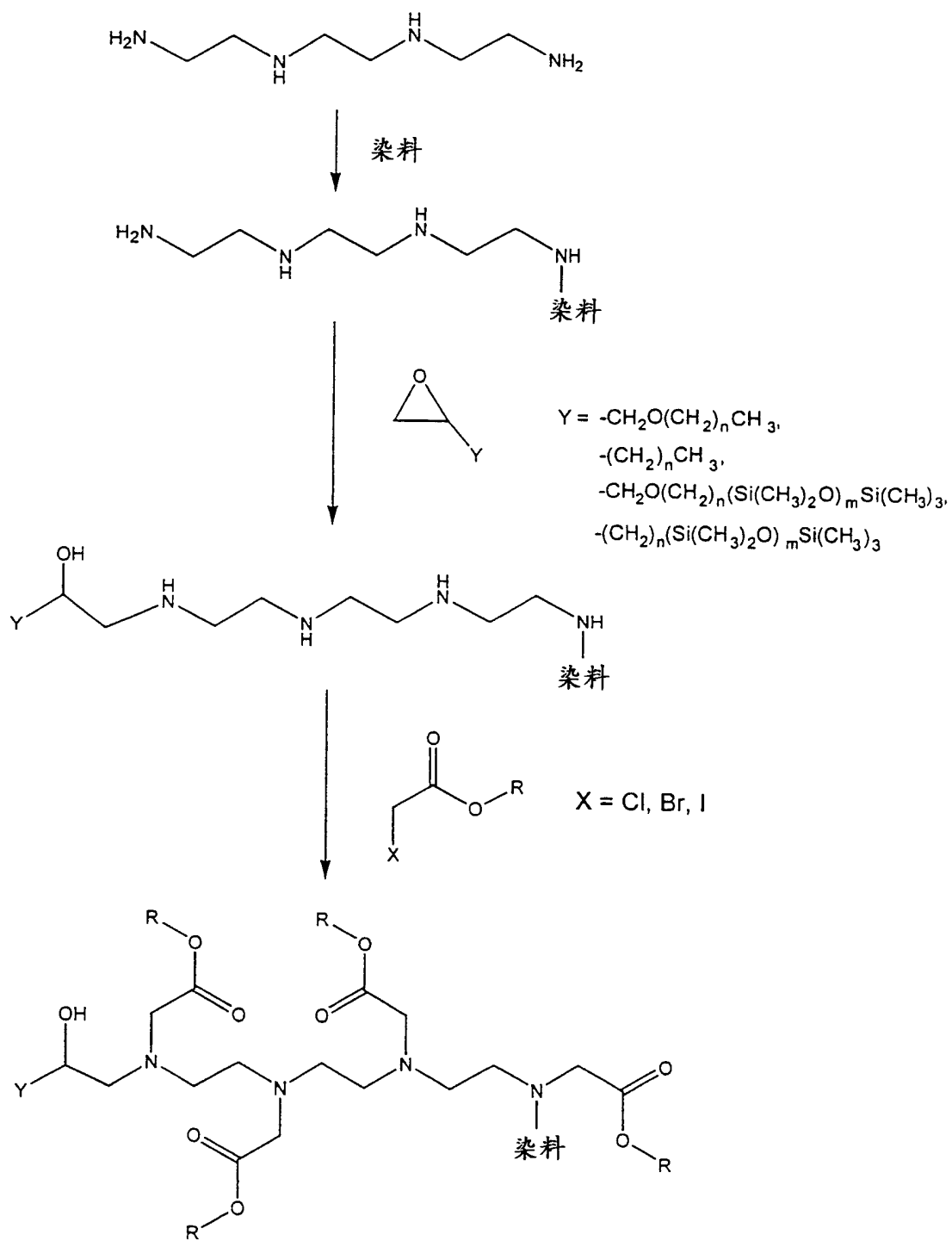
反应流程图 2:



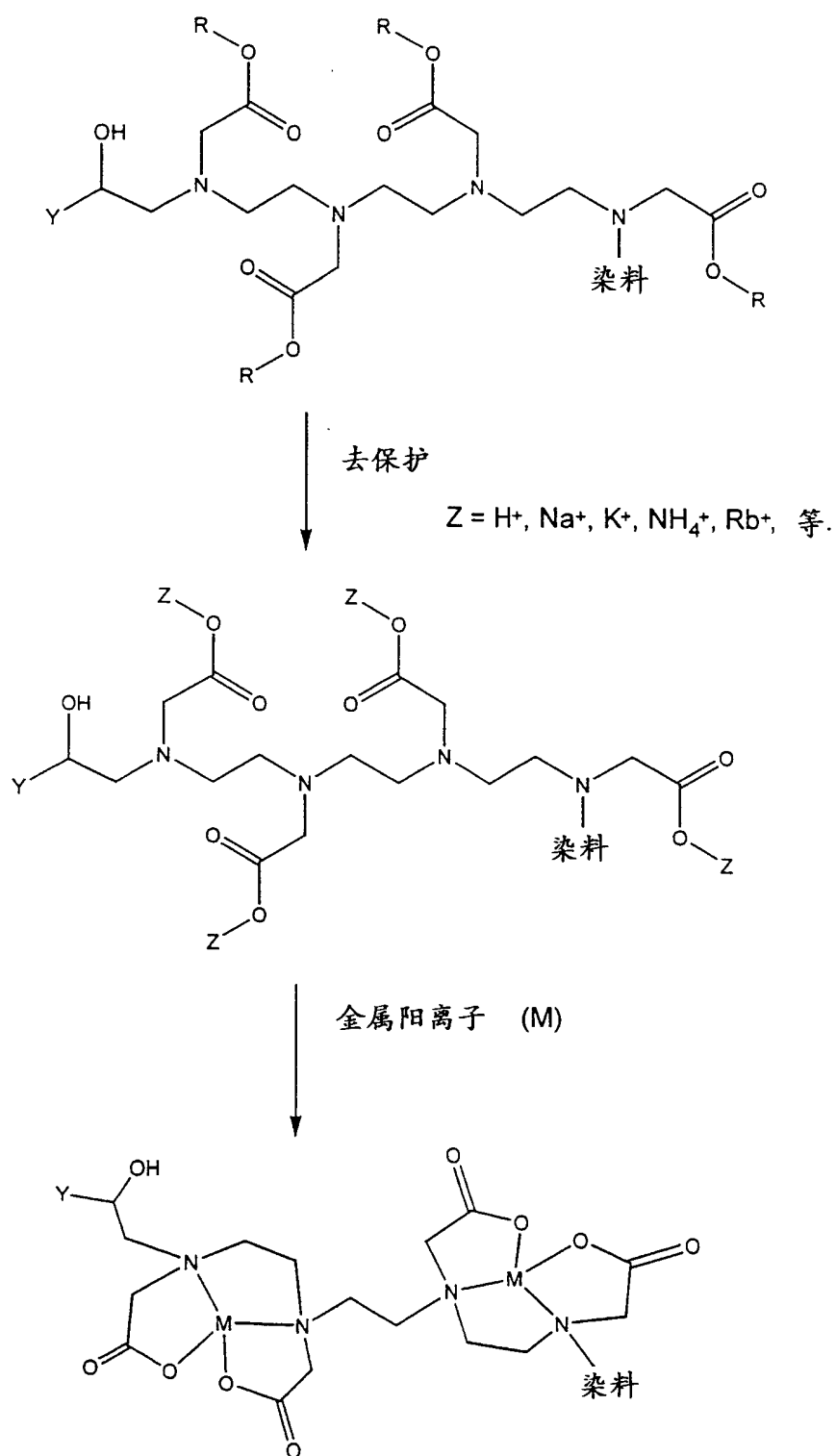
实施例 12.

在此例中(见反应流程图 3), 首先产生聚合染料, 然后在低聚或聚合染料中加入软化剂, 并加入螯合基团。预期硅氧烷和烷基链作为软化剂, 但这些长链的另一个重要特性是降低这些聚合或低聚染料的溶解度。因此, 当通过漂洗除去制剂中的任何表面活性剂时, 聚合染料可以沉积在头发上。加入金属(示于反应流程图 4)将增加其持久性。如同实施例 11 的情形, 用 EDTA 和 NTA 加入金属的过程是可逆的(见反应流程图 5)。反应流程图 3 显示用环氧基引入烷基或硅氧烷链。当环氧化物化学过程是本例中想法的优选的实施方案时, 其它可以通过本领域已知方法用于引入长链烷基或硅氧烷基团的可能的反应基团包括但不限于酸酐、酰基氯、羧酸、磺酰氯(制备磺酰胺)等。

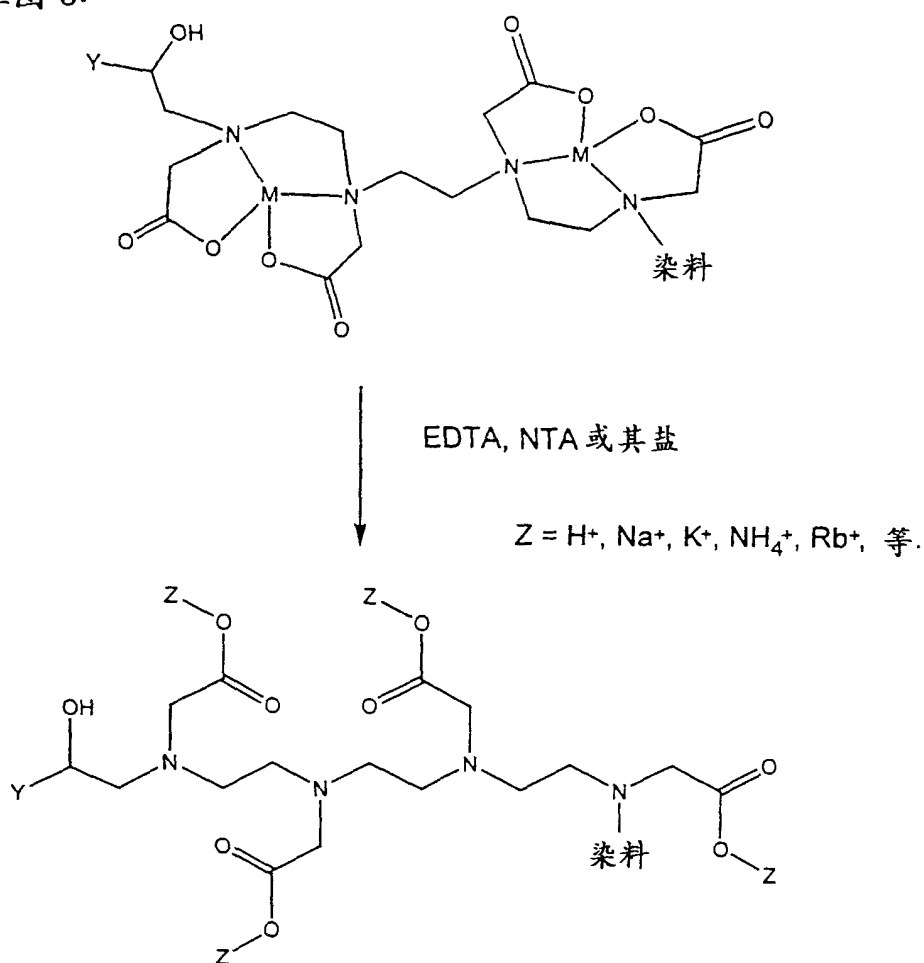
反应流程图 3:



反应流程图 4:

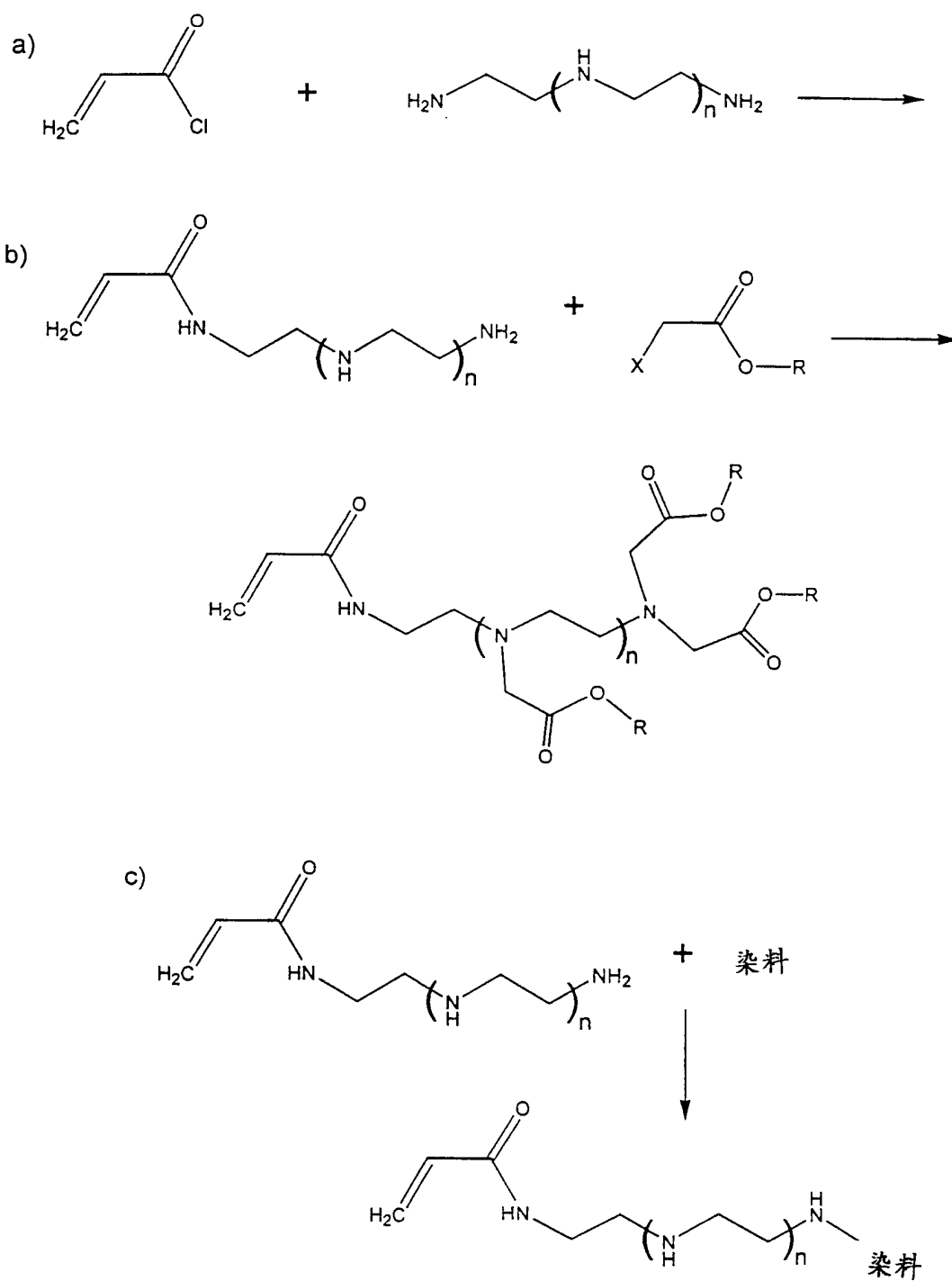


反应流程图 5:

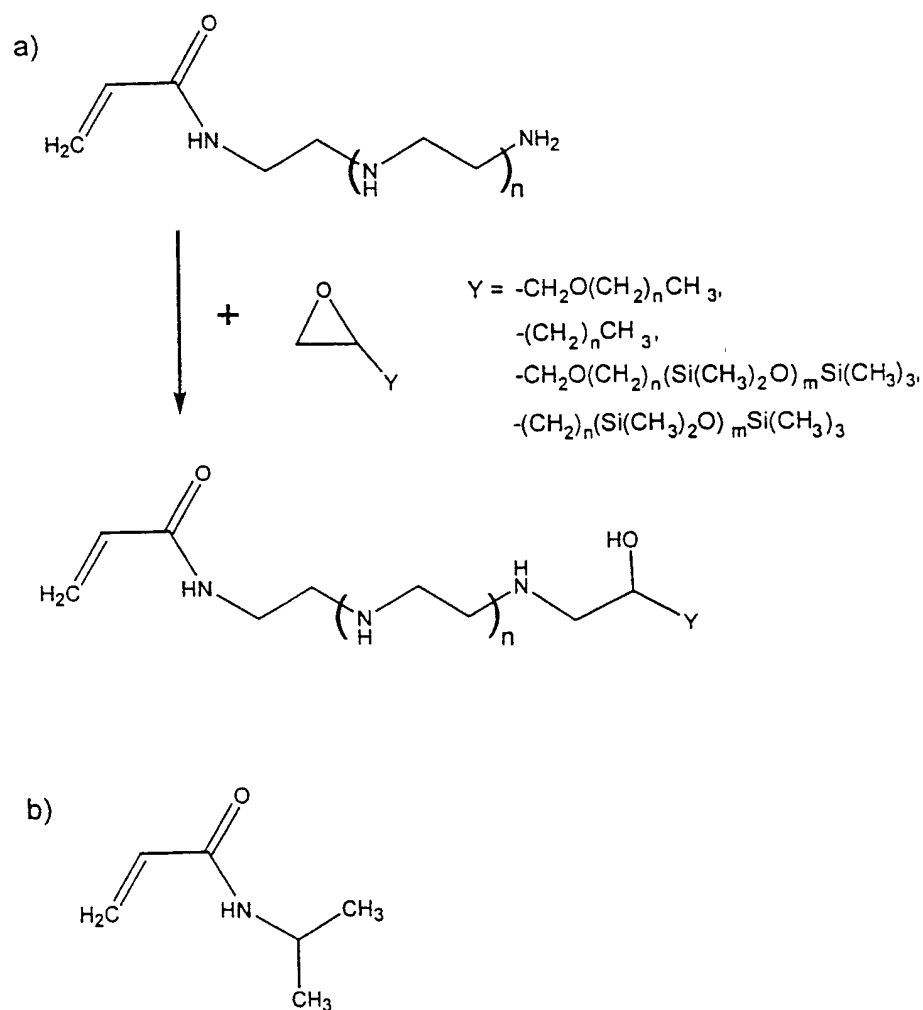
**实施例 13.**

例如在胺和酰基氯的反应中, 可以在反应单体中加入赋予头发或制剂期望性质的多种分子(见反应流程图 6 和 7)。随后将能使这些单体聚合成有期望性质的聚合物, 谨慎控制其中某些基团的水平或浓度。

反应流程图 6:



反应流程图 7:

实施例 14.

N-异丙基丙烯酰胺 (NIPA) (见反应流程图 7b) 将使一种聚合物变成热敏性的。换句话说, 在低温, 有 NIPA (或类似物的单体) 的聚合物将有高于在高温下的水溶性。因此, 可以设计当用温水或热水洗头时沉淀的聚合物。

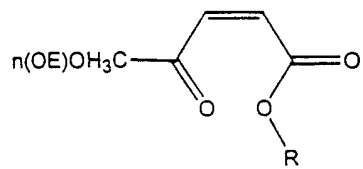
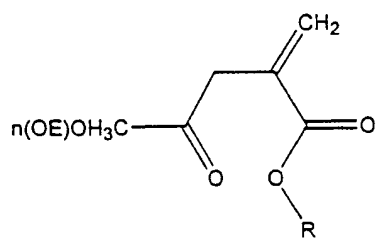
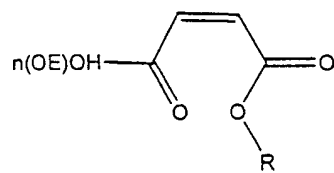
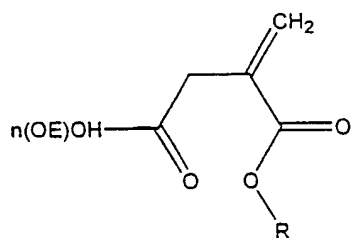
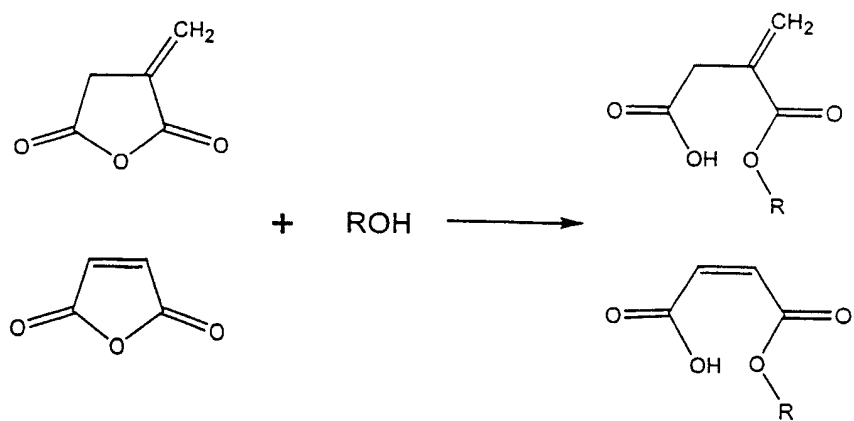
实施例 15.

在此例中(见图 1),用可聚合的表面活性剂将一组分子乳化,这些分子可以是染料、芳香剂、软化剂、药物、单体,或者改善头发性质或添加新的或期望性质的其它分子。然后将产生的胶束聚合成纳米颗粒,它可以涂在头发上,然后根据表面活性剂的首基,用媒染剂或具有与表面活性剂的首基相反电荷的聚合电解质使其凝固。首基可以设计成 EDTA 或 NTA 的类似物,使表面活性剂在螯合金属离子方面特别有效。

实施例 16.

可以用衣康酸酐和马来酸酐的衍生物作为可聚合的表面活性剂(见反应流程图 8)。为制备这些表面活性剂,可以使脂肪醇(或胺,未显示)与酸酐反应产生表面活性剂。羧基基团是首基,在其脱质子形式中,它使表面活性剂中的烷基链产生高度的溶解性。此首基可以在适当的媒染剂中产生沉淀。在有些情况下,通过在可聚合的表面活性剂的羧基上加入环氧乙烷单元,可以期望产生阴离子表面活性剂(反应流程图 8 中最底下的 4 个结构)。本发明不局限于本文记载的可聚合的表面活性剂。已开发了多种其它可聚合的表面活性剂,并可适用于本文描述的情形。一些参考资料显示了这些材料的合成、用途和性质,它们包括:Stahler,等, Langmuir 1998,14,4765-4775; Stahler,等, Langmuir 1999,15, 7565-7576; Kline, Langmuir 1999,15, 2726-2732; Soula 和 Guyot, Langmuir 1999, 15, 7956-7962; Shen,等, Langmuir 2000,16, 9907-9911; Viitala,等, Langmuir 2000,16, 4953-4961; Jung,等, Langmuir 2000, 16, 4185- 4195 ; Gargallo,等, Langmuir 1998,14, 5314-5316; Liu,等, Langmuir 1997,13, 4988-4994; Xu,等, Langmuir 1999, 15, 4812-4819.

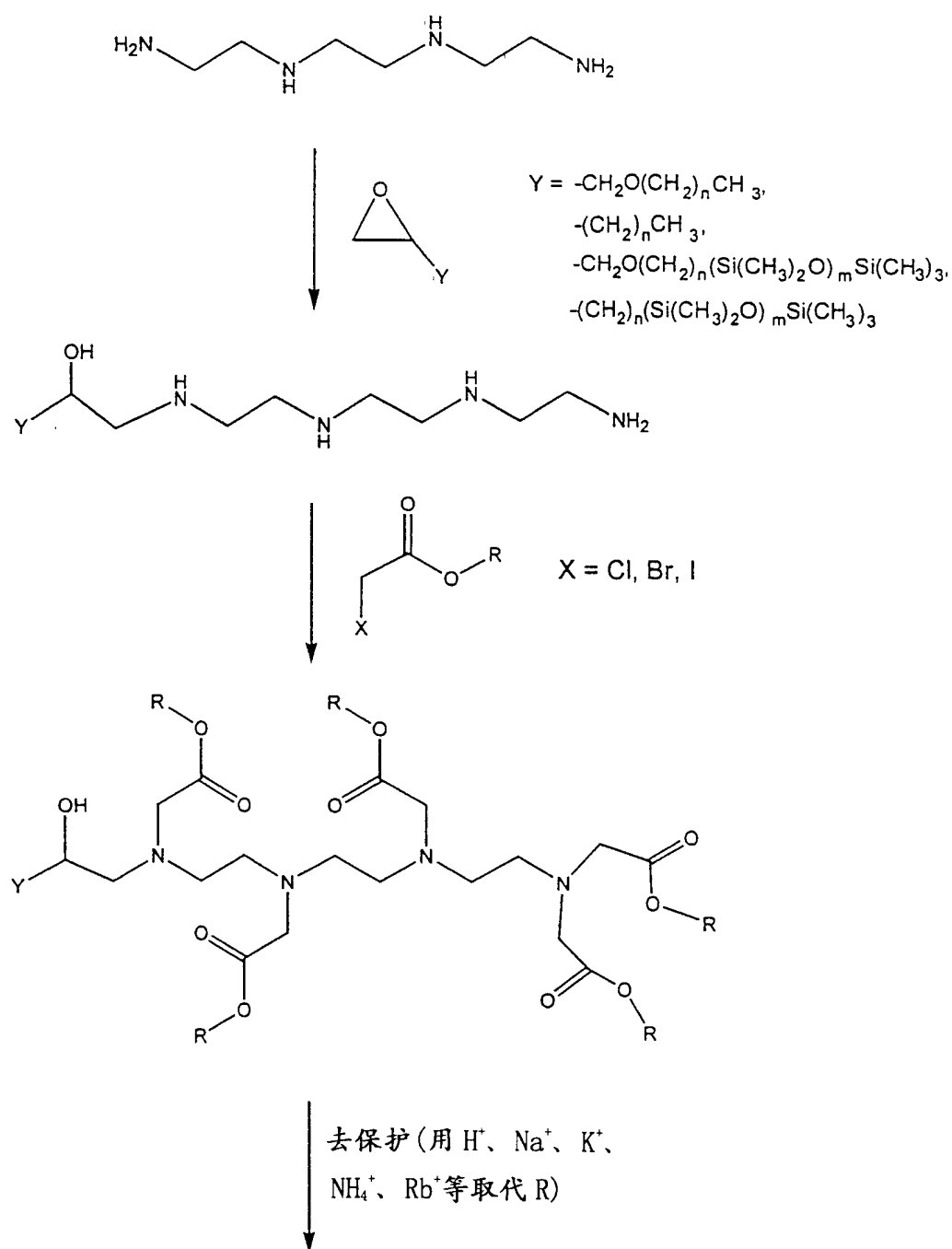
反应流程图 8:



实施例 17.

多胺，含有 2 个或多个胺基（胺基可以是侧基或胺基之间的间隔可以有 3 个或更多个碳原子，尽管在优选实施方案中是 2 个），与一或多个烷基或硅氧烷链反应产生表面活性剂（见反应流程图 9）。然后用羧甲基基团将胺衍生化，形成可以螯合金属的表面活性剂。因此，可以用此表面活性剂将一组染料、芳香剂、软化剂、药物，或其它小分子或聚合物带入溶液中，用适宜的媒染剂可以使产生的胶束沉淀在头发上。本构思特别有用的实施方案是乙二胺与烷基或硅氧烷链上的环氧乙烷环（环氧化物）反应。然后将羧甲基基团引入产生的分子中。可以用环氧乙烷单元将一或多个羧基或羟基功能化，如通常用非离子表面活性剂所做的。

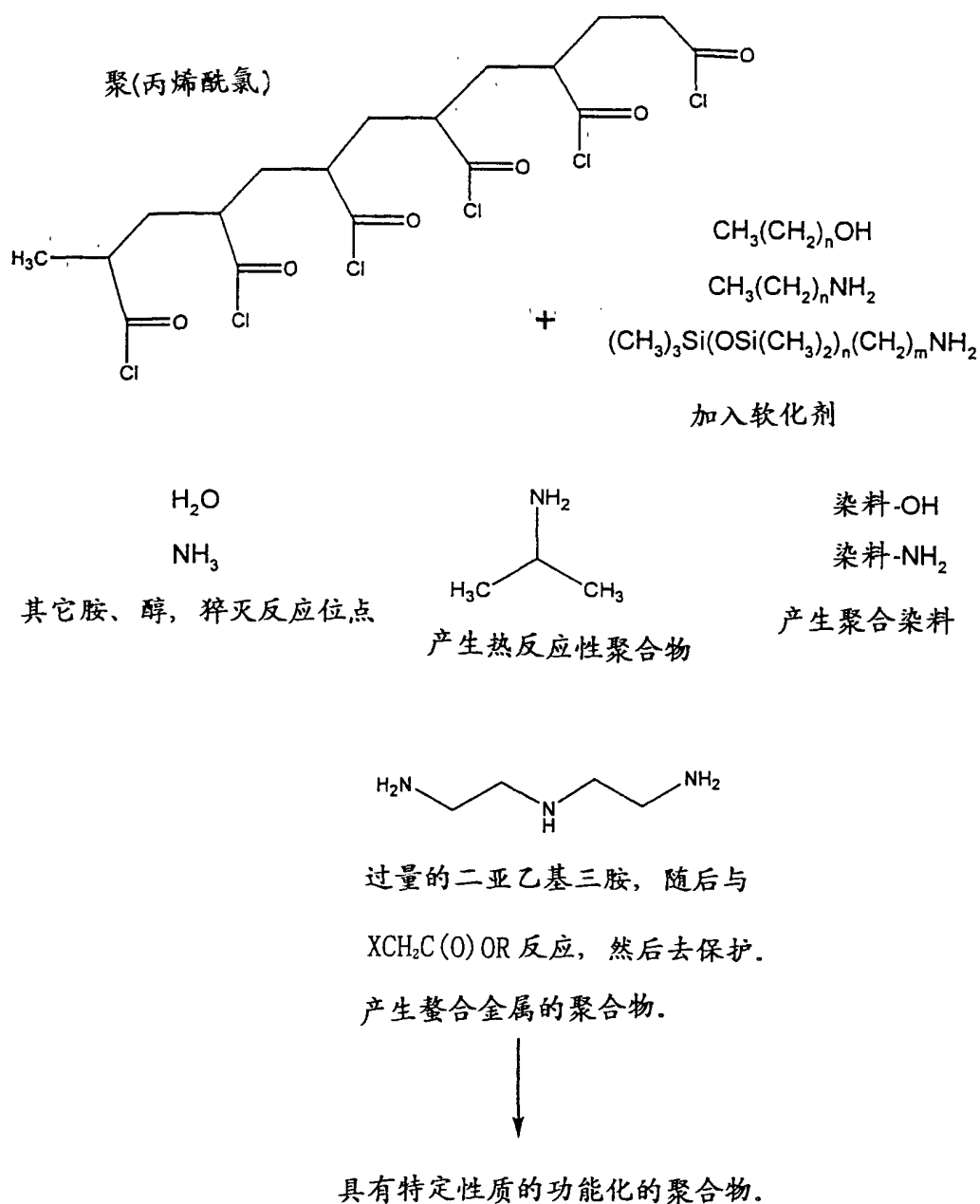
反应流程图9:



实施例 18.

将为聚合物添加期望性质的多种分子加入聚合（丙烯酸氯）中，它作为骨架（scaffold）。见许多可能种类中的几个的示例的反应流程图 10（在优选实施方式中为胺和醇），它可以与聚合（丙烯酸氯）反应产生具有特制性质的功能化的聚合物。

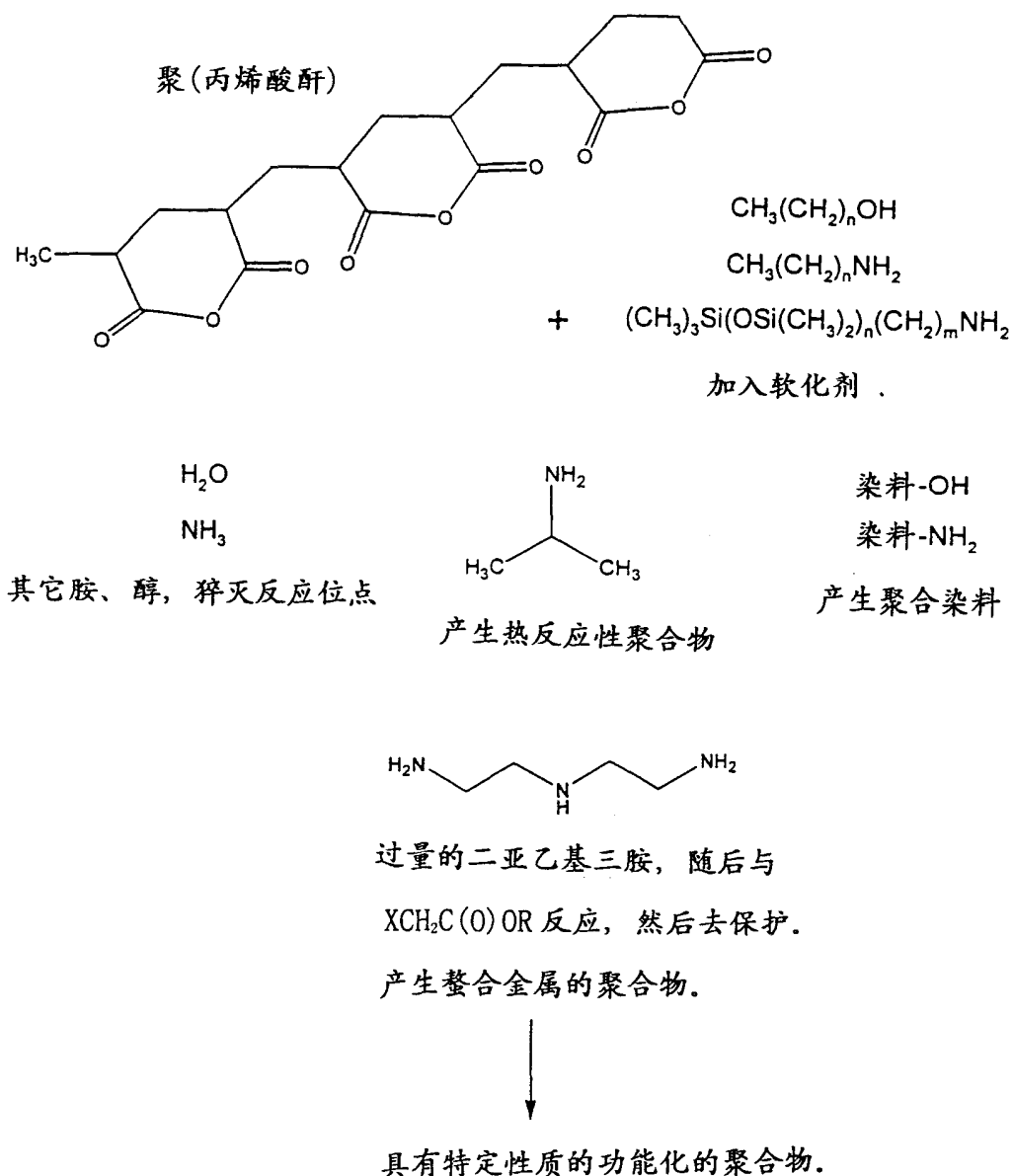
反应流程图 10:



实施例 19.

将为聚合物添加期望性质的多种分子加入聚(丙烯酸酐)中, 它作为骨架 (scaffold)。见许多可能种类中的几个的示例的反应流程图 11 (在优选实施方案中为胺和醇), 它可以与聚(丙烯酸)反应产生具有特定性质的功能化的聚合物。预期马来酸酐共聚物将相似地与反应流程图 11 所示的聚合物反应。

反应流程图 11:



实施例 20.

按本文献记载的方法将有通式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ 的脂肪胺用羧甲基基团衍生化, 产生有式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 的表面活性剂, 然而也可以使用分支的烷基链。可以将此表面活性剂中的 1 个或全部 2 个羧基脱质子。用此表面活性剂使可以包括染料、芳香剂、软化剂、药物、单体等的一组小分子变成可溶的。然后用媒染剂将产生的胶束沉淀在头发上。因为可以通过用适宜的金属将此表面活性剂螯合而使其变为不溶, 此表面活性剂通常可以用在需要从制剂中除去表面活性剂的任何情况下。至于非离子表面活性剂, 一些环氧乙烷单元可以加到此表面活性剂中。预期与螯合的表面活性剂交联的媒染剂, 在限制胶束中通过这些表面活性剂俘获的小分子的释放方面具有中间效应。因此, 用此方法俘获和固定小分子可以提供一种有效的方法, 允许某些小分子, 例如芳香剂和药物定时释放。可以使有不同螯合能力的表面活性剂(注意在实施例 17 和 反应流程图 9 中的)结合有定时释放制剂的精细协调的性质。

实施例 21.

用一组一或多种表面活性剂将一或多种不溶或完全不溶的种类-包括聚合物和低聚物-带入水溶液中。通过漂净这些物质, 不溶或几乎不溶的种类沉积在头发上。

实施例 22.

已知染料分子-包括但不限于酸性染料、直接的染料、反应的染料、媒染剂染料、硫染料和还原染料-与聚合物反应, 通过本文献记载的方法之一使此聚合物沉积在头发上。

实施例 23.

媒染剂染料连接到聚合物或低聚物上, 此物质沉积在头发上。加入媒染剂导致聚合物分子通过媒染剂染料侧基而交联。

实施例 24.

作为骨架的蛋白质，用染料分子、软化剂、聚合电解质低聚物链、羧甲基基团或其它可以给予头发期望性质的种类进行衍生化。然后用本文记载的方法，例如聚合电解质或媒染剂，使产生的蛋白质络合物沉积在头发上，并固定到一种或另一种程度。

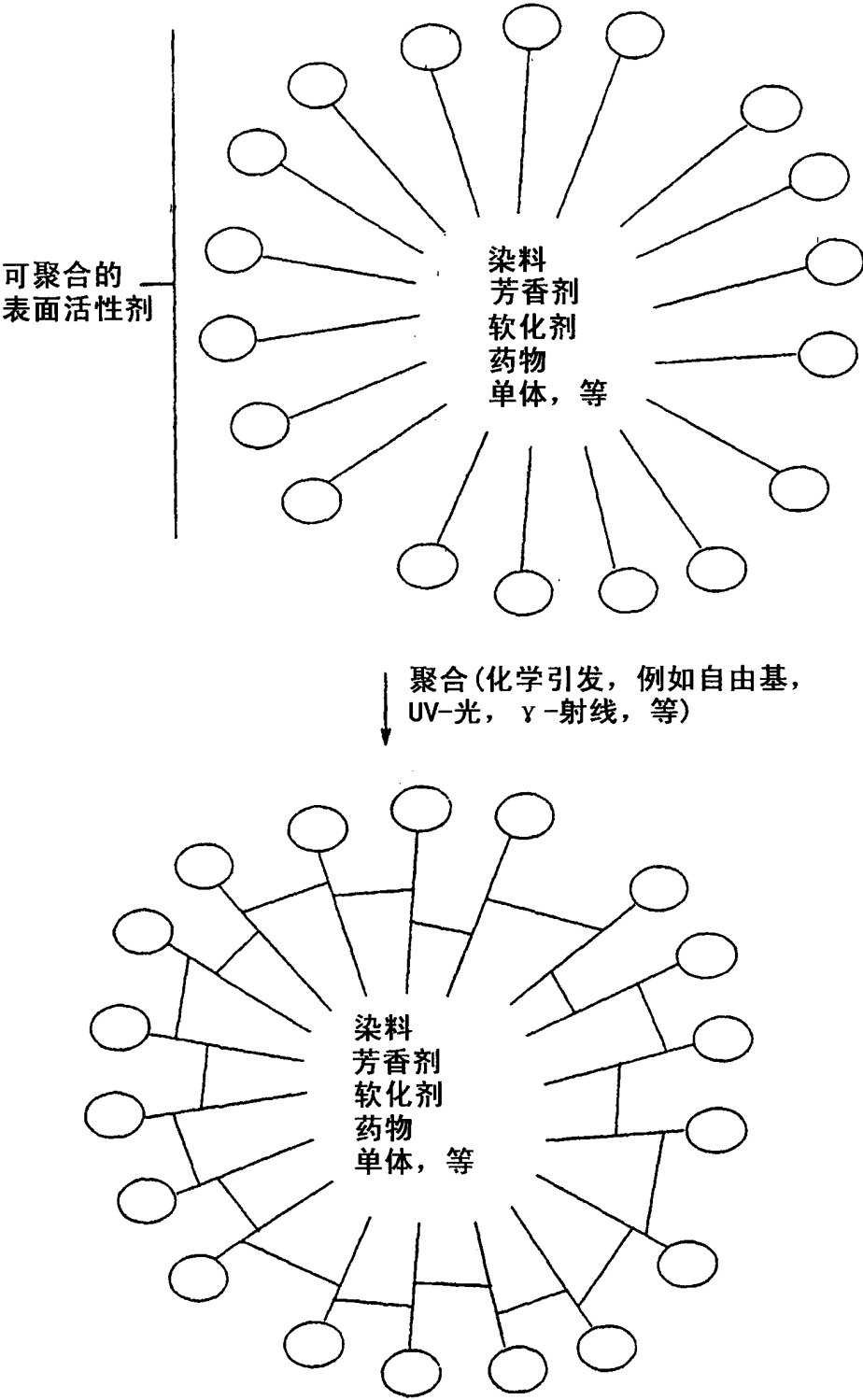


图1