



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97182192.5

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1163215C

[22] 申请日 1997. 10. 27 [21] 申请号 97182192. 5

[30] 优先权

[32] 1997. 5. 16 [33] US [31] 08/857,530

[86] 国际申请 PCT/US1997/019338 1997. 10. 27

[87] 国际公布 WO1998/051265 英 1998. 11. 19

[85] 进入国家阶段日期 1999. 11. 15

[71] 专利权人 欧莱雅股份有限公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 D·坎内尔 N·恩古耶

审查员 何 瑜

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 沙永生

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 11 页

[54] 发明名称 头发处理组合物

[57] 摘要

本发明涉及头发处理组合物。它能提供很好的修整效果且能对环境、化学和与修饰有关的损害提供良好的保护作用。本发明的组合物含有富含阴离子氨基酸(特别是含硫氨基酸)的水解蛋白质和二价阳离子化合物,使得水解蛋白质的阴离子组分能通过阳离子桥接有效地结合到头发上。当与头发结合时,水解蛋白质中的含硫氨基酸可用作各种损害剂作用的“假目标”。本发明的组合物还可含有能提高这些保护作用的维生素化合物。

1. 一种美容头发处理组合物，它包含：

5 a. 0.1-50%重量含有阴离子氨基酸和阳离子氨基酸的水解蛋白质，该水解蛋白质中阴离子氨基酸与阳离子氨基酸的摩尔比为 1.1:1.0-25:1，按水解蛋白质的重量计，该水解蛋白质含有 0.25-15%重量含硫氨基酸，该水解蛋白质的平均分子量为 200-500000 道尔顿；

10 b. 多氨基阳离子剂，该多氨基阳离子剂是含有多个氨基的阳离子氨基酸化合物，该氨基酸化合物选自组氨酸、精氨酸、赖氨酸、羟赖氨酸、鸟氨酸或它们的混合物，其中阳离子氨基酸化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的氨基之比为 0.2:1-2:1；和

c. 1-99.89%重量化妆品载体。

2. 如权利要求 1 所述的头发处理组合物，其特征在于该多氨基阳离子酸化合物包括选自盐酸盐、一水合盐酸盐、一水合一盐酸盐、甲酯二盐酸盐、乙酯二盐酸盐、二盐酸盐或它们混合物的盐。

15 3. 一种美容头发处理组合物，它包含：

a. 0.1-50%重量含有阴离子氨基酸和阳离子氨基酸的水解蛋白质，按水解蛋白质的重量计，该水解蛋白质中阴离子氨基酸与阳离子氨基酸的摩尔比为 1.1:1.0-25:1，该水解蛋白质含有 0.25-15%重量含硫氨基酸，该水解蛋白质的平均分子量为 200-500000 道尔顿；

20 b. 多氨基阳离子剂，该多氨基阳离子剂是肽，该肽中至少 2 个氨基酸是选自组氨酸、精氨酸、赖氨酸、羟赖氨酸、鸟氨酸或它们混合物的阳离子氨基酸化合物，该肽与水解蛋白质中阴离子氨基酸的氨基之比为 0.2:1-2:1；和

c. 1-99.89%重量化妆品载体。

25 4. 如权利要求 3 所述的头发处理组合物，其特征在于所述的肽由 2 个氨基酸构成，该 2 个氨基酸是阳离子氨基酸化合物。

5. 如权利要求 4 所述的头发处理组合物，其特征在于所述的阳离子氨基酸化合物选自组氨酸、精氨酸、赖氨酸、羟赖氨酸、鸟氨酸或它们的混合物。

6. 一种美容头发处理组合物，它包含：

30 a. 0.1-50%重量含有阴离子氨基酸和阳离子氨基酸的水解蛋白质，按水解蛋白质的重量计，该水解蛋白质中阴离子氨基酸与阳离子氨基酸的摩尔比为 1.1:1.0-25:1，该水解蛋白质含有 0.25-15%重量含硫氨基酸，该水解蛋白质的平均分子量

为 200-500000 道尔顿；

b. 用如下通式表示的多氨基阳离子剂，



式中 $n=1-6$ ，且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自 H、烷基或含一个或多个氨基的化合物，该多氨基阳离子剂与该水解蛋白质中阴离子氨基酸的氨基摩尔比至少为 0.2:1-2:1；

10 c. 1-99.89% 重量化妆品载体。

7. 如权利要求 6 所述的头发处理组合物，其特征在于所述的多氨基阳离子剂，



式中 $n=1-6$ ，且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自 H 或烷基。

8. 如权利要求 1、3 或 6 所述的头发处理组合物，其特征在于该水解蛋白质中阴离子氨基酸与阳离子氨基酸的摩尔比为 2.1:1-15:1。

20 9. 如权利要求 1、3 或 6 所述的头发处理组合物，其特征在于该多氨基阳离子剂与水解蛋白质中阴离子氨基酸的氨基之比为 1:1-2:1。

10. 如权利要求 1、3 或 6 所述的头发处理组合物，其特征在于该多氨基阳离子剂与水解蛋白质中阴离子氨基酸的氨基之比为 1.0:1。

25 11. 如权利要求 1、3 或 6 所述的头发处理组合物，其特征在于水解蛋白质的原料选自小麦、牛奶、角蛋白、大豆、胶原或它们的混合物。

12. 如权利要求 1、3 或 6 所述的头发处理组合物，其特征在于它含有 0.01-5% 重量的维生素化合物，该维生素化合物选自具有抗氧化性质的维生素或能吸收波长在 290-420 纳米范围内紫外线的维生素。

30 13. 如权利要求 12 所述的头发处理组合物，其特征在于该维生素化合物选自：(1)维生素 A、维生素 A 的酯类和盐类；(2)维生素 B₁、维生素 B₁ 的酯类和盐类；(3)维生素 B₆、维生素 B₆ 的酯类和盐类；(4)维生素 E、维生素 E 的酯类和盐类；(5) β -胡萝卜素、 β -胡萝卜素的酯类和盐类；(6)维生素 B₃、维生素 B₅、维生

- 素 B₁₂、维生素 C、维生素 D₂、维生素 D₃、维生素 F、维生素 K₁ 以及它们的酯类和盐类；(7)棕榈酸视黄酯、硫胺素硝酸酯、硫胺素磷酸酯、烟酰胺抗坏血酸酯、吡哆素二月桂酸酯、吡哆素二辛烯酸酯、吡哆素二棕榈酸酯、吡哆素三棕榈酸酯、抗坏血酸棕榈酸酯、抗坏血酸葡糖胺、抗坏血酸二棕榈酸酯、抗坏血酸硬脂酸酯、
- 5 乙酸生育酚酯、亚油酸生育酚酯、烟酸生育酚酯、丁二酸生育酚酯。

14. 如权利要求 1、3 或 6 所述的头发处理组合物，其特征在于该组合物的 pH 为 3.5-10。

15. 一种处理头发的方法，其特征在于它包括将如权利要求 1、3 或 6 所述的组合物施加在头发上。

头发处理组合物

5

1. 引言

本发明涉及头发处理(hair treatment)组合物, 这种组合物能提供优良的修整作用和对与环境、化学和整饰有关的损害的优良保护作用。本发明的组合物包括富含阴离子氨基酸(特别是含硫氨基酸)的水解蛋白质和二价阳离子化合物, 使得水解蛋白质的阴离子组分可有效地用阳离子桥接(bridge)与头发结合。当与头发结合时, 水解蛋白质中的含硫氨基酸可用作各种损害剂的“假目标”。本发明的组合物还可含有能提高这些保护作用的维生素化合物。

发明背景

人的头发由角蛋白(“头发角蛋白”)、即一种含硫量高而坚韧的纤维蛋白构成。头发角蛋白通常面临许多危及其结构的破坏活动。例如, 简单的修整和造型会造成表皮鳞片的损失, 使头发的内皮层受到进一步的损害, 最终导致头发断裂。洗发会引起对表皮鳞片的摩擦损坏, 并萃取头发蛋白质。阳光中的紫外线降低头发的机械强度, 并使天然或染上的头发颜色褪色。在游泳池中与氯化水的接触会使头发角蛋白氧化, 从而增加在梳理头发时蛋白质的损失。

这些活动对头发的损坏小于直接接触发型师常用的反应性化学品, 如电烫发剂、染发剂、漂白剂、直发剂、过氧化物、硫溶液(thio solution)、氢氧化钠等。然而, 日常清洁、修整和紫外线的总影响远大于与上述化学品有关的损害。然而, 如果头发已被化学处理, 则日常修整、洗发和阳光照射具有更大的潜在可能造成更严重的损害。

鉴于上述情况, 存在对一类新颖头发处理组合物的需求, 这种头发处理组合物不仅能对损坏或未损坏的头发提供美化作用, 而且能对上述危害头发结构的各种行为提供良好的保护。

发明概述

本发明涉及包含有效量富含含硫氨基酸的阴离子水解蛋白质。该阴离子水解蛋白质能通过二价阳离子桥接有效地结合在头发的阴离子表面上。当应用于头发时, 这种组合物减少由修整、过热、氯化的水、阳光中的紫外线和反应性

化学物质造成的头发损害和蛋白质损失，加入具有抗氧化剂和/或紫外线吸收剂性质的维生素化合物进一步提高本发明组合物的保护效果。

具体地说，本发明提供一种头发处理组合物，它包含：

- 5 (a) 约 0.1-50 % 重量水解蛋白质，其中阴离子氨基酸与阳离子氨基酸的摩尔比至少约为 1.1-1.0，水解蛋白质的平均分子量约为 200-500000 道尔顿，且含有至少 0.25 % 重量含硫氨基酸；
- (b) 二价阳离子化合物，所述化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比约为 0.2:1-4:1；
- 10 (c) 约 0.01-5 % 重量任选的维生素化合物，该维生素化合物吸收波长在 290-420 纳米范围内的紫外线和/或有效地延迟头发的氧化；和
- (d) 约 1-99.89 % 重量化妆品载体。

附图的简介

15 图 1a 是表明用含不同摩尔比的二价阳离子化合物与水解小麦蛋白质的溶液处理经照射的头发样品的光亮度变化的条线图。

图 1b 是表明用含不同摩尔比的二价阳离子化合物与水解小麦蛋白质的溶液处理经照射的头发样品的颜色变化的条线图。

图 1c 是表明用含不同摩尔比的二价阳离子化合物与水解牛奶蛋白质的溶液处理经照射的头发样品的光亮度变化的条线图。

20 图 1d 是表明用含不同摩尔比的二价阳离子化合物与水解牛奶蛋白质的溶液处理经照射的头发样品的颜色变化的条线图。

图 2 是表明仅用水解蛋白质或用与二价阳离子化合物组合的水解蛋白质处理的经照射的头发的机械强度的条线图。

25 图 3 是表明氯化的水对仅用水解蛋白质或用与二价阳离子化合物混合的水解蛋白质处理的头发的影响的条线图。

图 4 是表明延长照射时间对仅用水解蛋白质或用与二价阳离子化合物混合的水解蛋白质处理的头发的影响的条线图。

图 5 是比较水解小麦蛋白质和水解胶原蛋白(被丁二酰化或磺化)的保护效果的条线图。

30 图 6 是表明用水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物处理的照射头发的效果的条线图。

图 7 是表明水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物延迟头发蛋白

质损失的效果的条线图。

图 8 是表明用水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物处理的经照射的头发的机械强度的三维图。

图 9 是表明用水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物处理的照射和梳理过的正常、脱色、电烫头发的机械强度的三维图。

图 10 是用含不同摩尔比二价阳离子氨基酸化合物和氢蛋白质(hydrogen protein)的溶液处理的照射头发的颜色变化的条线图。

发明的详细描述

10 本发明涉及头发处理组合物。这种组合物保护头发免受光损害、化学损害和由于修饰行为(包括,但不限于梳理、刷光、吹干、卷曲等)造成的蛋白质损失。这种本发明的组合物含有分散在化妆品载体中的水解蛋白质、二价阳离子化合物和优选的维生素化合物。

15 本发明的组合物包括,但不限于洗发香波、调理剂、头发处理膏、定型膏、摩丝、泵压喷发膏和气溶胶喷发膏、定型液、吹发定型液、染发液、头发松弛组合物、烫发第一药剂和烫发第二药剂等。

水解蛋白质在这些组合物中的用量取决于各种因素,例如产品外观和市售产品类型,如用于中性头发、油性头发、干性头发、烫发、浓发、细发等的洗发香波、膏或处理调理剂(treatment conditioner)。适合于最终用途的水解蛋白
20 质的用量对于本领域中普通技术人员是已知的。在这方面,洗发香波之类的产品使用较少的水解蛋白质,一般占组合物重量的 0.1-1.0 %,因为由于其洗净力洗发香波的直接性较低。洗发香波中高浓度的蛋白质可能会损害发泡性,且过量的蛋白质也在漂洗过程中洗掉。但是,用于增加头发强度的处理产品具有较长的头发接触时间,使用高浓度的蛋白质有利于吸收。这些组合物可含高达
25 50 % 重量的水解蛋白质。

因此,本发明的组合物含有约 0.1-50.0 % 重量,较好约 0.1-10.0 % 重量,更好约 0.1-4.0 % 重量的水解蛋白质。

本申请所用的“水解蛋白质”是指均质或异质蛋白质、或其各自组分、衍生物或其混合物的水解产物。它们的来源包括,但不限于植物及其各自的组
30 分、种子、动物骨头、结缔组织、动物角蛋白、牛和猪的胶原质、人的头发、羊毛、丝、弹性蛋白、网硬蛋白、牛奶、蛋、小麦、玉米、大豆、燕麦、酪蛋白、清蛋白、或任何胶原类或角蛋白类物质,或它们的衍生物。对于本发明的

组合物，对蛋白质、蛋白质组分或衍生物的来源没有限定，只要水解产物具有本发明所需的物理性质。然而，优选的蛋白质来源包括角蛋白、大豆、牛奶、胶原质、小麦以及它们各自的组分、衍生物或混合物。其它优选的蛋白质来源确定为具有下述所需的氨基酸组成的蛋白质。合适的衍生物包括通过化学改性（例如磺化或丁二酰化）改变其离子电荷的蛋白质。

本发明的组合物不限于由天然蛋白质制得的水解蛋白质。合成蛋白质、肽或氨基酸以及天然蛋白质、肽或氨基酸或者天然和合成蛋白质和/或肽和/或氨基酸的混合物也可用于本发明。由各种蛋白质、它们各自的组分和衍生物制得的水解蛋白质可以混合使用在本发明的组合物中。另外，可以加入一种或多种天然或合成肽或氨基酸来补充水解蛋白质，以获得下述的离子性能或含硫量。

由上述蛋白质源制备水解蛋白质的方法包括，但不限于 1) 酸水解； 2) 碱水解；和 3) 用合适的蛋白酶进行酶水解。这些和其它一些制备水解蛋白质的方法在本领域中是众所周知的。另外，适用于本发明组合物的水解蛋白质也可从市场上购得。

水解蛋白质的平均分子量一般视蛋白质的性质和/或水解程度约为二百至几十万道尔顿。虽然低分子量的水解蛋白质有利于吸收，但随后的洗涤更容易将其从头发上清除。相反，很高分子量的蛋白质的渗透性不是很好，一般来说，本发明中所用水解蛋白质的合适平均分子量为 500000 道尔顿或更少。

因此，在优选的本发明实施方式中，水解蛋白质的平均分子量约为 200-500000 道尔顿，较好约为 200-100000 道尔顿，更好约为 200-50000 道尔顿，最好约为 200-20000 道尔顿。

在更优选的本发明实施方式中，上述的蛋白质或其衍生物、合成肽、天然肽或它们的混合物无需进一步水解处理就可加入本发明的组合物中，只要能获得下述的所需分子量、离子性能和含硫量。

每个蛋白质分子可认为是氨基酸的聚合物。现有 20 种天然氨基酸，每一种具有与 20 种可变侧链连接的共用骨架。氨基酸通常根据可变侧链的电荷分为中性、阴离子或阳离子氨基酸。

天然阴离子氨基酸包括天冬氨酸和谷氨酸。这两种氨基酸在它们各自的可变侧链的末端有一个羧基。本发明也提供通过改性使该氨基酸的净电荷变成负电荷的氨基酸，或者如果其净电荷已经是负电荷，可增加这种电荷。这种改性的实例包括，但不限于氨基酸的丁二酰化或磺化。所有这些氨基酸在本申请中都认为是“阴离子氨基酸”。

天然阳离子氨基酸包括赖氨酸、精氨酸和组氨酸。所有这些氨基酸在它们各自的可变侧链中含有氨基。也可对氨基酸进行改性，产生净阳离子电荷。所有这些氨基酸在本申请中都认为是“阳离子氨基酸”。

头发护理产品的 pH 范围一般 2.0-10.0。相对于阳离子氨基酸，阴离子氨基酸占多数的蛋白质可能在头发护理产品常用的 pH 范围内带负电荷。相反，含有较多阳离子氨基酸的蛋白质在相似条件下可能带正电荷。

在本发明中，水解蛋白质氨基酸组合物较好含有相对于阳离子氨基酸占多数的阴离子氨基酸，使水解蛋白质在头发护理产品常用的 pH 范围内带负电荷。

具体地说，本发明的组合物较好含有水解蛋白质，其中阴离子氨基酸与阳离子氨基酸的摩尔比至少为 1.1:1，较好约为 1.1: 1-25:1，更好约为 1.1:1-15:1。

本发明中，水解蛋白质的“阴离子氨基酸与阳离子氨基酸的摩尔比”一词是指水解蛋白质中阴离子氨基酸的总摩尔量(例如阴离子氨基酸(如天冬氨酸和谷氨酸)各自的摩尔量之和)与阳离子氨基酸的总摩尔量(例如阳离子氨基酸(如赖氨酸、精氨酸和组氨酸)各自的摩尔量之和)之比。

根据水解蛋白质或水解蛋白质混合物的总氨基酸组成，容易计算阴离子氨基酸与阳离子氨基酸的摩尔比。这些组成在本领域中通常是已知的。或者可用本领域中普通技术人员已知的技术测量蛋白质的氨基酸组成。这些技术包括，但不限于(1) 自动化氨基酸分析和(2) 高压液相色谱。这些技术分离各个氨基酸，并可测量阴离子氨基酸与阳离子氨基酸的摩尔比。

另外，本发明水解蛋白质的特点是含有至少 0.25%，较好约为 0.25-15%，更好约为 0.25-5.0% 重量的含硫氨基酸。本申请所用的术语“含硫氨基酸”是指含有任何形式硫(包括，但不限于巯基(sulphydryl)或二硫键)的天然或合成氨基酸。适用于本发明的含硫氨基酸包括，但不限于半胱氨酸、胱氨酸、甲硫氨酸、以及它们各自的衍生物和合成类似物。在优选的实施方式中，本发明的组合物除水解蛋白质以外还含有含硫化合物，如可补充组合物中含硫量的氨基酸或含硫化合物，以达到上述的百分数(按重量计，相对于水解蛋白质)。

现已实施的下述对比试验暗示水解蛋白质中的含硫氨基酸保护头发免受各种伤害，如紫外线的照射或与已知损坏头发的化学品的接触。虽然不与任何理论相联系，但认为含硫氨基酸用作头发与损害剂间的缓冲剂或“假目标”。

例如，太阳光和某些化学试剂通过断裂天然存在的二硫键来损坏头发。在

头发上涂含有含硫氨基酸的蛋白质提供更多可被阳光照射或化学处理接触而断裂的的硫键，特别是二硫键，从而保留头发中天然存在的易受这些损害剂损害的硫键。

因此，在本发明的组合物中可加入其它具有巯基或二硫键的化合物，以提高对氧化和紫外线的保护。例如，可加入游离的残留胱氨酸(如盐酸胱氨酸二酯或其它任何含硫盐)，以提高组合物中二硫键的含量。或者，富含含硫氨基酸的肽片段或其它含有巯基或二硫键的化合物可用于本发明中。

适用于本发明的合成或天然蛋白质和水解蛋白质可容易地由合适的原料制备，或从市场上购得。

表 1 列出了可用于制备本发明水解蛋白质的优选蛋白质原料的非限定性实例的相关特性。这些蛋白质购自 Croda, Inc. of Edison, New Jersey。

表 1

商标	蛋白质来源	MW	% 胱氨酸	摩尔比 (阴离子/阳离子氨基酸)
Crotein WKP	角蛋白水解蛋白质	600	10.22	1.1:1
Hydrosoy 2000/SF	大豆水解蛋白质	1000	1	2.2:1
Hydrolactin 2500	牛奶水解蛋白质	2500	0.4*	2.19:1
Crotein SPA.O.C.	胶原水解蛋白质	10000	0.5	1.6:1
Hydrotriticum 2000	小麦水解蛋白质	3000	1.80	6.2:1
Cropeptide W	小麦水解蛋白质	2500	1.40	13.9:1
			*半胱氨酸	

头发护理产品的 pH 范围一般为 2.0-10.0，虽然头发的洗涤、调理和处理产品的 pH 范围常见的为 3.5-10.0，更常见的为 3.5-8.0。当 pH 值大于 3.8 时，头发纤维表面具有大量的负电荷，从而使二价阳离子化合物更有效地帮助与头发蛋白质结合。在这方面，本发明组合物优选的 pH 值为 2.0-10.0，较好约为 3.5-10.0，更好约为 3.5-8.0。

本发明的组合物还含有二价阳离子化合物，例如二价无机阳离子，包括，

但不限于二价钙、铜、镁、锰、铁、镉、锌、镉、钡、银、镍、钴或汞。二价无机阳离子较好由离子盐得到。该离子盐包括,但不限于由羧酸、磺酸、磷酸、氢卤酸、碳酸、硅酸、硝酸或泛酸制得的盐。

另外,二价非无机化合物也可用于本发明中。这些化合物包括,但不限于含有至少两个阳离子氨基酸(如组氨酸、精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸、羟赖氨酸、它们各自的衍生物、类似物和混合物)的肽,使肽含净二价阳离子电荷。该二价阳离子电荷可由于存在一种或多种阳离子氨基酸而产生。这种肽可由至少2个至200个氨基酸(较好2-10个氨基酸)构成。二价非无机化合物与水解蛋白质的阴离子氨基酸的摩尔比至少为0.2:1-4:1,较好约为0.5:1-1:1,更好约为0.5:1。换言之,二价非无机化合物的阳离子氨基酸与水解蛋白质的阴离子氨基酸的摩尔比至少为0.4:1-8:1,较好约为1:1-2:1,更好为1:1。

另外,净阳离子电荷大于2的肽也可使用本发明中。这种肽包括,但不限于含有至少两个阳离子氨基酸(如组氨酸、精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸、羟赖氨酸、它们各自的衍生物、类似物和混合物)的肽。这种肽可由至少2个至200个氨基酸(较好2-10个氨基酸)构成。该肽的阳离子氨基酸与水解蛋白质的阴离子氨基酸的摩尔比至少为0.4:1-8:1,较好约为1:1-2:1,更好为1.0:1。

其它可用于本发明组合物中的二价非无机物质包括,但不限于具有如下通式的二氨基化合物:



式中 $n=1-6$, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 可以相同或不同,可以是氢或烷基(包括,但不限于甲基、乙基、异丙基、丁基或丙基),使该化合物具有净二价阳离子电荷。二氨基化合物与水解蛋白质的阴离子氨基酸的摩尔比至少为0.2:1-4:1,较好约为0.5:1-1:1,更好约为1:1。换言之,二氨基化合物的氨基与水解蛋白质的阴离子氨基酸的摩尔比至少为0.4:1-8:1,较好约为1:1-2:1,更好为1:1。

其它可用于本发明组合物中的阳离子多氨基化合物包括,但不限于含有至少三个氨基的化合物。这种阳离子多氨基化合物可包括具有如下通式的化合物:



- 5 式中 $n=1-6$ ， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 可以相同或不同，可以是含有一个或多个氨基或氢或烷基(包括，但不限于甲基、乙基、异丙基、丁基或丙基)的化合物。阳离子多氨基化合物的氨基与水解蛋白质的阴离子氨基酸的摩尔比为 0.4:1-8:1，较好约为 1:1-2:1，更好为 1:1。这些可用于本发明中的化合物的实例包括，但不限于聚乙烯亚胺， $(C_2H_5N)_n$ ，式中 $n=1-100$ 或更大。这种化合物的一个商标是由 BASF of New Jersey 出售的 POLYMINEPEI®。它的分子量约为 800-750000。另一种含有至少三个氨基并可用于本发明的化合物包括聚酰胺基胺(polyamidoamine)。这种化合物由 Dendritech, Inc. of Michigan 以商标 STARBURST PAMAMB 出售。

- 15 其它可用于本发明组合物中的多氨基阳离子化合物包括阳离子氨基酸化合物。本说明书和权利要求书中所用的术语“阳离子氨基酸化合物”定义为任何在可变侧链中含有氨基的氨基酸(如组氨酸、赖氨酸、精氨酸、羟赖氨酸、鸟氨酸、它们各自的衍生物、类似物、立体异构体或它们的混合物)。阳离子氨基酸化合物的衍生物可包括这些氨基酸的盐类。例如，本发明的阳离子氨基酸可含有选自盐酸盐、一水合盐酸盐、一盐酸盐、一水合盐、甲酯二盐酸盐、二盐酸盐、乙酯二盐酸盐或它们的混合物的盐。

适用于本发明的具体阳离子氨基酸化合物包括如下化合物:

精氨酸

精氨酸天冬氨酸盐	一水合 DL-精氨酸盐酸盐
精氨酸 PCA	D-精氨酸一盐酸盐
L-精氨酸	L-精氨酸一盐酸盐
DL-精氨酸	L-高精氨酸盐酸盐
水合 D-精氨酸	
D-精氨酸盐酸盐	
L-精氨酸盐酸盐	
L-精氨酸甲酯二盐酸盐	

组氨酸

D-组氨酸

L-组氨酸

DL-组氨酸

L-组氨酸甲酯二盐酸盐

一水合 D-组氨酸一盐酸盐

一水合 L-组氨酸一盐酸盐

一水合 DL-组氨酸一盐酸盐

赖氨酸

赖氨酸

DL-赖氨酸

L-赖氨酸

D-赖氨酸

L-赖氨酸二盐酸盐

一水合 L-赖氨酸

DL-赖氨酸二盐酸盐

L-赖氨酸乙酯二盐酸盐

赖氨酸天冬氨酸盐

赖氨酸 PCA

L-赖氨酸与 5-氧代-L-脯氨酸的复合物(1:1)

水合 D-赖氨酸

水合 L-赖氨酸

DL-赖氨酸一盐酸盐

D-赖氨酸一盐酸盐

L-赖氨酸一盐酸盐

羟赖氨酸

5 5-羟基-DL-赖氨酸盐酸盐

一水合 5-羟基-L-赖氨酸二盐酸盐

5-羟基赖氨酸盐酸盐

鸟氨酸

10 D-鸟氨酸盐酸盐

L-鸟氨酸盐酸盐

L-鸟氨酸二盐酸盐

D-鸟氨酸一盐酸盐

L-鸟氨酸一盐酸盐

15 阳离子氨基酸化合物与水解蛋白质的阴离子氨基酸的摩尔比至少为 0.2:1-4:1, 较好约为 0.5:1-1:1, 更好约为 0.5:1。换言之, 阳离子氨基酸化合物的氨

基与水解蛋白质的阴离子氨基酸的摩尔比至少为 0.4:1-8:1，较好约为 1:1-2:1，更好为 1:1。

- 5 二价化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比宜有效地将水解蛋白质“桥接”到头发上，形成水解蛋白质层，该层至少部分有效地保护头发免遭光损害、氧化和修饰有关的损害。在这一点上，二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的优选摩尔比约为 0.2:1-4:1，较好约为 0.5:1-1:1，更好约为 0.5:1。

如下的实施例 1-5 表明二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比与本发明组合物的保护效果之间的关系。

- 10 本发明的组合物还可含有约 0.01-5 % 重量维生素化合物或其各自的衍生物。它们用作抗氧化剂和/或吸收紫外线。优选的是，抗氧化剂维生素比头发更易于氧化。因此，使用时可延迟或阻止头发的氧化。维生素化合物或者还可吸收波长范围在 290-420 纳米内的紫外线，从而使本发明组合物中含有维生素时可保护头发免受光损害。

- 15 适用于本发明的维生素化合物及其各自衍生物包括，但不限于如下化合物：

维生素	衍生物
维生素 A(视黄醇)	棕榈酸视黄醇酯
前维生素 A(β -胡萝卜素)	
维生素 B ₁ (硫胺素)	硫胺素硝酸酯 硫胺素磷酸酯
维生素 B ₃ (烟酰胺)	烟酰胺抗坏血酸盐
维生素 B ₅ (泛酸)	
维生素 B ₆ (吡哆素)	吡哆素二月桂酸盐 吡哆素二辛烯酸盐 吡哆素二棕榈酸盐 吡哆素三棕榈酸盐
维生素 B ₁₂ (氰钴氨素)	
维生素 C(抗坏血酸)	抗坏血酸棕榈酸酯 抗坏血酸葡糖胺 抗坏血酸二棕榈酸酯 抗坏血酸硬脂酸酯

维生素 D₂(麦角钙化醇)

维生素 D₃(胆钙化醇)

维生素 E(生育酚)

乙酸生育酚酯

亚油酸生育酚酯

烟酸生育酚酯

丁二酸生育酚酯

维生素 F(亚油酸, 亚麻酸)

维生素 K₁(叶绿醌)

上述维生素化合物及其各自的衍生物吸收波长范围在 290-420 纳米内的紫外线。

维生素化合物及其各自的衍生物(例如包括维生素的盐或酯)可混合用于本
5 发明的组合物中。

如下实施例 6-11 表明在头发上涂抹包括含有含硫氨基酸的阴离子水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物的组合物提供很大的保护, 使头发免受光损害、化学损害和修饰引起的损害。

本发明的组合物含有约 1-99.89 % 重量的化妆品载体。本申请中所用的术语“化妆品载体”是指水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物以外常用
10 用于本发明化妆品组合物中的组分。这种化妆品组合物包括, 但不限于洗发香波、调理剂、头发处理膏、定型膏、摩丝、泵压喷发膏和气溶胶喷发膏和泡沫、定型液、吹发定型液、染发液、头发松弛组合物、烫发第一药剂和烫发第二药剂等。

具体地说, 本申请中所述的化妆品载体包括, 但不限于水、水溶液、洗涤剂、软化剂、表面活性剂、泡沫促进剂、增稠剂、脂肪酸酯、醚、醇、聚合物、
15 防腐剂、着色剂、颜料、香料以及本领域中熟练技术人员已知的其它成分。

本发明组合物的各种具体实例的美化效果和性能由熟练的理发师试验。在这些的基础上发现, 本发明组合物赋予头发很好的外观、光滑度、感觉和光泽,
20 而且在湿和干的条件下提供很好的梳理性(comability)。也已观察到, 本发明的组合物使头发更易于处理, 这表明这些组合物有效地用于湿润、软化和定型处理。

通过在头发上涂抹有效量的本发明组合物可以对头发进行处理。当本发明的组合物是洗发香波或调理剂时, 在施用它们之后通常接着用水漂洗头发, 最

后干燥头发。当本发明的组合物是调理剂、处理膏、发型膏或摩丝时，它可保留在头发上或漂洗掉。

另外，当用作烫发剂、直发剂和头发松散剂之类的产品时，通过在多个步骤中用本发明的组合物处理头发，可以将有效量的本发明组合物分别施用于头发上。例如，蛋白质和二价阳离子化合物可用于烫发溶液中，而维生素化合物可在中和头发前用于另一步骤中。

在如下描述说明性实施方式的过程中，可以清楚本发明的许多特征。这些实施方式用于说明本发明，但本发明并不局限于这些实施方式。

说明书和权利要求书中所引用的术语“多氨基阳离子剂”定义为含有多个带正电荷氨基的任何带正电荷的化合物包括在该术语的范围内。这些化合物包括，但不限于本说明书和权利要求书中所述的化合物。

实施例 1

二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的有效摩尔比

漂白的头发样品用氧化染料(邻氯对苯二胺硫酸盐/间苯二胺(“o-Cl-PPD/MPD”))染色，然后在 40 °C 用如下溶液之一处理 10 分钟：

a) 水

b) 3 % 重量小麦水解蛋白质(Cropeptide W);

c) 3 % 重量小麦水解蛋白质(Cropeptide W)，其中二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子酸性氨基酸的摩尔比分别为 0.1:1、0.5:1、1.0:1、2.0:1 或 4.0:1。

另外，漂白的头发样品用氧化染料(邻氯对苯二胺硫酸盐/4-乙氧基-间苯二胺硫酸盐(“o-Cl-PPD/DAPS”))染色，然后在 40 °C 用如下溶液之一处理 10 分钟：

a) 水

b) 4 % 重量牛奶水解蛋白质(Hydrolactin);

c) 4 % 重量牛奶水解蛋白质(Hydrolactin)，其中二价无机物质与水解蛋白质中阴离子酸性氨基酸的摩尔比分别为 0.1:1、0.5:1、1.0:1、2.0:1 或 4.0:1。

所用的二价阳离子化合物是来源于葡糖酸盐和泛酸盐的 Mg^{++} 、 Zn^{++} 、和 Ca^{++} 。二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子酸性氨基酸的摩尔比是根据溶液中所用盐的总摩尔数和水解蛋白质中酸性氨基酸的总摩尔数计算的。其余实施例中二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比按与上述相同的方法进行计算。

将在上述溶液中用 o-Cl-PPD/MPD 处理的头发样品放在老化试验机(用氙弧灯模拟的太阳光照射器)中照射 5 小时。将在上述溶液中用 o-Cl-PPD/DAPSD 处理的头发样品放在老化试验机照射 2 小时。然后按 CIE L*A*B 色差系统测量处理头发样品的“光亮度”(L 值的变化)和兰色(b 值的变化)的损失。

- 5 L 和 b 值的变化表明由于辐射处理引起的颜色损失。结果列于图 1a-d 中。保护头发免遭光损害的二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的有效摩尔比范围约为 0.2:1-4.0:1, 较好的为 0.5:1-1.0:1, 最好约为 0.5:1。与仅用水解蛋白质处理的头发相比, 用上述摩尔比的二价阳离子化合物和阴离子氨基酸处理的头发显示少得多颜色损失。

10

实施例 2

仅用水解蛋白质或与二价阳离子化合物

混合使用水解蛋白质处理的照射头发的机械强度

- 15 在 40 °C, 中性棕色头发样品用含 25 % 重量小麦水解蛋白质(Cropeptide W)的溶液或含 25 % 重量小麦水解蛋白质(Cropeptide W)和二价阳离子化合物葡萄糖酸锌(二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比约为 0.5:1)的溶液处理 10 分钟。

- 20 将各个处理头发样品放在老化试验机中照射 2 小时或 4 小时, 然后在 25 °C 和 50 % 相对湿度下平衡 24 小时。然后在相同条件下用 Instron 试验仪拉伸这些处理的头发, 由应力/应变曲线获得 Fc 值, 它表明头发的状况。Fc 值越高, 头发越牢。该技术记载在申请日为 1994 年 3 月 28 日, 申请号为 08/218,565 的美国专利申请中。该申请的全部内容参考引用于本发明中。

- 25 结果表示在图 2 中。用水解蛋白质和二价阳离子化合物处理的头发比仅用水解蛋白质处理的头发牢得多, 而且比未处理的头发牢固。强度的增加说明蛋白质和二价阳离子化合物在保护头发免遭光损害方面具有增效作用。

实施例 3

氯化的水对仅用水解蛋白质或用与二价阳离子化合物

混合使用的水解蛋白质处理的头发的影响

- 30 在 40 °C, 中性棕色头发用仅含 15 % 重量水解蛋白质(Cropeptide W)的溶液或含 15 % 重量水解蛋白质(Cropeptide W)和来源于葡萄糖酸镁、葡萄糖酸锌和泛酸钙盐的二价阳离子无机物质的溶液处理 10 分钟。二价阳离子无机物质与水解

蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比约为 0.5:1。摩尔比的计算方法与实施例 1 相同。

处理的头发试样按如下步骤处理三次(即三个循环): (a) 蛋白质处理; (b) 用水漂洗; (c) 室温下放在 1 % NaOCl 溶液中浸 10 分钟; (d) 用 10 % 十二烷基硫酸铵(“ALS”)溶液洗发; (e)用水漂洗。然后根据 “A Simple and Sensitive Technique, Based on Protein Loss Measurement, to Assess Surface Damage to Human Hair,” Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 44 卷, 163-175, (1993)中所述的方法测量头发上的蛋白质损失。

结果表示在图 3 中, 它表明在用水解蛋白质和二价阳离子化合物处理的头发中由氯化水引起的蛋白质损失比仅用水解蛋白质处理的头发要少。这种蛋白质损失的减少表明: 在保护头发免遭氯化水引起的氧化损害方面, 水解蛋白质和二价阳离子化合物间可能存在增效作用。

实施例 4

用水解蛋白质或用水解蛋白质和二价阳离子化合物处理的头发在长时间照射后的机械强度

在 40 °C, 中性棕色头发样品用含 25 % 重量小麦水解蛋白质(Cropeptide W)的溶液或含 25 % 重量小麦水解蛋白质(Cropeptide W)和来源于葡糖酸镁、葡糖酸锌和泛酸钙盐的二价阳离子无机物质的溶液处理 10 分钟。二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比约为 0.5:1。

将处理头发样品放在老化试验机中照射 8 小时至 3 天。然后照射后的头发在 25 °C 和 50 % 相对湿度下平衡 24 小时。然后在相同条件下用 Instron 试验仪进行拉伸。由应力/应变曲线获得 Fc 值, 并按实施例 2 所述的方法表示头发的状况。

结果表示在图 4 中。在水解蛋白质溶液中加入二价阳离子化合物明显提高了头发的机械强度, 这表明在水解蛋白质和二价阳离子化合物之间存在对光损害的长期保护效果的增效作用。

实施例 5

比较小麦水解蛋白质和胶原水解蛋白质(丁二酰化或磺化)的保护效果
中性棕色头发分别用如下溶液处理: a) 含 24 % 重量小麦水解蛋白质(Cropeptide W)和来源于葡糖酸镁、葡糖酸锌和泛酸钙盐的二价阳离子化合物

的溶液； b) 含 25 % 重量丁二酰化胶原水解蛋白质和来源于葡糖酸镁、葡糖酸锌和泛酸钙盐的二价阳离子化合物的溶液； c) 含 30 % 重量磺化胶原水解蛋白质和来源于葡糖酸镁、葡糖酸锌和泛酸钙盐的二价阳离子化合物的溶液。二价阳离子化合物与上述蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比约为 0.2:1。适用于本发明的丁二酰化或磺化蛋白质的平均分子量可为 500-500000 道尔顿或更高。

将处理头发放在老化试验机中照射 4 小时，然后在 25 °C 和 50 % 相对湿度下用 Instron 试验仪进行试验。按实施例 2 所述的方法，基于应力-应变曲线，按 Fc 值确定头发的状况。结果表示在图 5 中。与小麦水解蛋白质相比，丁二酰化和磺化的胶原水解蛋白质都明显改善了头发的状况。

10

实施例 6

维生素化合物与水解蛋白质和二价阳离子化合物的混合在保护头发免受光损害方面的效果

漂白头发样品用氧化染料(o-Cl-PPD/MPD)着色，然后在 40 °C 用含 3 % 小麦水解蛋白质(Cropeptide W)和 1.8 % 二价无机物质(0.6 % 葡糖酸镁、 0.6 % 葡糖酸锌、 0.6 % 泛酸钙)的溶液处理 10 分钟。这些头发试样用含或不含 5 % 维生素 A 或 5 % 维生素 E 的上述溶液进行处理。上述组合物中二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比约为 0.5:1。

将处理的头发样品放在老化试验机中照射 2 小时。然后按 CIE L*A*B 色差系统测量处理头发样品的颜色(b 值的变化)和“光亮度”(L 值的变化)的损失。b 值或 L 值的最小变化表明可忽略的由照射处理引起的褪色。结果表示在表 2 中，它表明在水解蛋白质和二价阳离子化合物的混合物中加入维生素 A 或维生素 E 提供对褪色的额外保护。

20

表 2

照射头发的褪色

处理	b 的变化 (2 小时后)	b 的变化 (4 小时后)	L 值的变化 (2 小时后)
蛋白质 + 无机物质	--	--	51.1
蛋白质 + 无机物质 + 维生素 A	--	--	42.5
蛋白质 + 无机物质	6.12	9.49	--
蛋白质 + 无机物质 + 维生素 E	0.85	1.82	--

实施例 7

5

照射对用水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物处理的头发的影响

40 °C 用表 3 中所列的溶液对中性棕色头发处理 10 分钟。

表 3

小麦水解蛋白质	无机物质	维生素	% 残留胱氨酸	二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比
(1) 24.0 克	---	---	1.40	
(2) ---	---	5.0 克(维生素 E)		
(3) 23.0 克	5.1 克 (1.7 克葡萄糖酸锌 1.7 克葡萄糖酸镁 1.7 克泛酸钙)	---	1.34	0.6:1
(4) 7.2 克	5.1 克 (1.7 克葡萄糖酸锌 1.7 克葡萄糖酸镁 1.7 克泛酸钙)	5.0 克 (1.25 克维生素 A 1.25 克维生素 E 1.25 克维生素 B ₁ 1.25 克维生素 B ₆)	0.42	0.6:1

10 表 3 所示组合物的 pH 范围约为 4-6。

将处理头发放在老化试验机中照射 24 小时, 然后在 23 °C 和 50 % 相对湿度下用 Instron 试验仪试验照射过的头发试样。基于应力-应变曲线, 用实施例 2

所述的方法确定调理系数(Condition Factor)(Fc)值, 并计算百分损害率。

结果列于表 6 中。小麦水解蛋白质(平均分子量为 2500 道尔顿, 阴离子氨基酸与阳离子氨基酸的摩尔比约为 13.9:1.0, 胱氨酸含量约为 1.4 %)对保护头发免受光损害具有明显的作用。

5 另外, 在水解蛋白质中阳离子氨基酸与阴离子氨基酸的摩尔比约为 0.6:1 的蛋白质溶液(溶液(3))中加入二价阳离子化合物进一步降低了损害, 虽然该蛋白质具有较低的蛋白质含量(23 克)和较低的胱氨酸含量(1.34 %)。这些数据与本申请中所述的理论相一致, 即水解蛋白质通过二价阳离子化合物桥与头发结合。

10 另外, 当在二价阳离子化合物/水解蛋白质溶液中加入维生素化合物时, 在蛋白质含量仅为 7.2 克且该蛋白质仅含 0.42 % 胱氨酸的溶液(4)中获得了对光损害的更进一步的降低。这表明将二价阳离子化合物/水解蛋白质与维生素化合物混合的增效作用。这表明含有本发明中所述比例的水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素的组合物对防止头发光损害提供了很好的保护。

15

实施例 8

水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物

在防止头发蛋白质损失方面的效果

20 关于表 4 中所述的洗发香波、调理剂和处理组合物, 在室温下中性棕色头发用洗发香波洗涤 5 分钟, 然后在室温下用调理剂处理 5 分钟。40 °C 时, 在调理的头发涂抹处理组合物 10 分钟, 然后在室温下将其在 1 % NaOCl 溶液中浸 10 分钟。对处理的头发试样进行洗发香波、调理剂、处理组合物和 NaOCl 步骤达 8 次(即 8 个循环)。在 2、4 和 8 次循环后用实施例 3 中所述的步骤测量头发的蛋白质损失。

表 4

CFTA 名称	洗发香波	调理剂	处理组合物
自乳化的甘油酯		6.0%	6.0%
氯化十六烷基三甲基铵		3.5%	3.5%
氯化二(十六烷基)二甲基铵		3.0%	3.0%
小麦水解蛋白质	0.1%	0.1%	3.0%
C ₁₆ -C ₁₈ 烷醇混合物		2.0%	2.0%
Trimethylsilylamodimethicone		0.7%	0.7%
二价无机物质(总和)	(0.03%)	(0.03%)	(0.75%)
葡糖酸镁	0.01%	0.01%	0.25%
葡糖酸锌	0.01%	0.01%	0.25%
泛酸钙	0.01%	0.01%	0.25%
维生素(总和)	(0.03%)	(0.03%)	(0.03%)
硫胺素盐酸盐			0.1%
吡哆素盐酸盐			0.1%
乙酸生育酚酯	0.01%	0.01%	0.01%
棕榈酸视黄醇酯	0.01%	0.01%	0.01%
薄荷醇			0.1%
植脂质和透明质酸			0.1%
杏树种子(Alban Muellen, Inc. of Paris, France 生产的杏仁粉)			0.25%
十二烷基硫酸铵	25%		
椰油酰氨基丙基甜菜碱 (Cocamidopropyl Betaine)	10%		
月桂酰肌氨酸钠	5%		
珠光剂	0.8%		
葡糖甲苷聚氧乙烯(20)醚 (Methyl Gluceth-20)	0.25%		
聚季铵化合物-4 (Polyquaternium-4)	0.1%		

洗发香波和调理剂中二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩

尔比约为 1:1，处理组合物中的摩尔比约为 0.8:1。上述组合物的 pH 范围约为 4-6。

5 结果表示在图 7 中。8 次循环后，用水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物混合物处理的头发由氯化水引起的蛋白质损失比未处理的头发低约 25 %。

实施例 9

用水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物 处理的照射头发的机械强度

10 中性棕色头发用下述的处理膏处理，然后在老化试验机中照射 2 小时。将该处理和照射步骤重复 7 次(即 7 个循环)。每次循环后，在 23 °C 和 50 % 相对湿度下用实施例 2 中所述的 Instron 试验仪测量照射头发的 Fc 值。

处理膏含有如下组分：6.0% 自乳化的甘油酯、3.5 % 氯化十六烷基三甲基铵、3.0 % 氯化二(十六烷基)二甲基铵(dicetyldimonium chloride)、3.0 % 小麦水解蛋白质、2 % 十六烷醇与十八烷醇的混合物(cetearyl alcohol)、1.0 % Trimetylsilylamodimethicone、1.5 % 二价无机物质(0.5 % 葡糖酸镁、0.5 % 葡糖酸锌和 0.5 % 泛酸钙)、0.81 % 维生素化合物(0.1 % 硫胺素盐酸盐、0.5 % 吡哆素盐酸盐、0.2 % 乙酸生育酚酯、0.01 % 棕榈酸视黄醇酯)、0.1 % 薄荷醇、0.1 % 植脂质(phytolipid)和透明质酸。二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比约为 1.6:1。该组合物的 pH 范围约为 4-6。

20 结果表示在图 8 中。这些结果表明，每次循环后发现处理头发的状况(由较高的 Fc 值反映)明显好于未处理的头发。由这些数据可观察到，用含水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物的处理膏处理头发时对头发提供显著的保护，以免光损害。

25

实施例 10

水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物 对保护头发免受吹干和烫发烙铁影响方面的效果

30 关于表 4 中所述的洗发香波、调理剂和处理组合物，每天在室温下中性棕色头发用洗发香波洗涤 5 分钟，然后在室温下用调理剂处理 5 分钟。40 °C 时，在该调理的头发涂抹处理组合物 10 分钟，每周二次。每天，头发吹干 5 分钟，然后在烫发烙铁卷压 50 次。这种操作进行两周，按照实施例 2 中所述的方法

在 23 °C 和 50 % 相对湿度下用 Instron 试验仪测试头发的机械性能。

洗发香波和调理剂中二价阳离子化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比约为 1:1，处理组合物中的摩尔比约为 0.8:1。上述组合物的 pH 范围约为 4-6。

- 5 现已观察到，在第一周后断裂用上述组合物处理过的头发所需的能量比断裂未处理的头发所需的能量高 8 %，第二周后高 11 %。这表明：含本发明所述比例的水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物的组合物使头发免受修饰器(如吹风干燥器、烫发烙铁等)的影响提供更大的保护。

10 实施例 11

用水解蛋白质、二价阳离子化合物和维生素化合物

处理的照射和梳理的中性、漂白和电烫头发的机械强度

- 关于表 4 中所述的洗发香波、调理剂和处理组合物，在室温下用洗发香波对漂白头发、电烫头发和未处理的(virgin)棕色头发处理 5 分钟，用水漂洗，
15 室温下用调理剂处理 5 分钟，用水漂洗，然后在 40 °C 用头发处理剂处理 10 分钟。按这种方法对上述的头发试样处理 14 天，每周二次。在这期间，每天将处理的头发放在老化试验机中照射 4 小时。这种在老化试验机中的照射相当于太阳光下照射 1 天。照射后每天在湿处理的头发上进行梳理(200 次)。按实施例 2 所述的方法在 23 °C 和 50 % 相对湿度下用 Instron 试验仪测试照射和梳理的头发，
20 确定 Fc 值(即头发的机械强度)。

结果表示在图 9 中。较高的 Fc 值表明，用表 4 中所述的洗发香波、调理剂和处理剂处理的头发状况比未处理的头发更牢固和状态更好。这表明，水解蛋白质/二价阳离子化合物/维生素化合物混合物能有效地保护漂白头发、烫发和中性头发免遭过度的梳理和阳光照射。

- 25 如果没有另作说明，上述的所有重量百分数表示按组合物总重量计算的化合物重量百分数。

虽然已参照具有实施例对本发明作了描述，但本领域中的熟练技术人员懂得在本发明的范围内可作各种改进。

本申请中引用的各种出版物的全部内容都参考引用于本发明中。

30

实施例 12

水解蛋白质中多氨基阳离子试剂与阴离子氨基酸的有效摩尔比

图 10 表示测量未处理头发和处理头发褪色时的试验结果。该处理头发用含不同摩尔比的带负电荷的水解蛋白质和多氨基阳离子试剂的组合物进行处理。反映在图 10 中的测试按如下方法进行：

(1) 漂白的头发样品用氧化染料(邻氯对苯二胺硫酸盐/间苯二胺(“o-Cl-PPD/MPD”))染色，然后在 40 °C 用如下溶液之一处理 10 分钟：

(a) 3 % 重量水解蛋白质(购自 soy Hydrosol 2000 SF)；

(b) 3 % 重量水解蛋白质(购自 soy Hydrosol 2000 SF)和阳离子氨基酸化合物。阳离子氨基酸化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比分别为 0.1:1、0.5:1、1.0:1、2.0:1 或 4.0:1。换言之，阳离子氨基酸化合物中的氨基与水解蛋白质中阴离子氨基酸之比分别为 0.2:1、1.0:1、2.0:1、4.0:1 或 8.0:1；和

(c) 含有阳离子氨基酸化合物的水，其含量相当于上述(b)中所述的每一种溶液中所用的量。

这些试验中所用的阳离子氨基酸化合物是精氨酸盐酸盐(商品名：Ajinomoto of Japan 出售的 L-精氨酸盐酸盐)。阳离子氨基酸化合物与水解蛋白质中阴离子氨基酸的摩尔比是根据该溶液中所用的精氨酸总摩尔数和水解蛋白质中阴离子氨基酸总摩尔数计算。

将在上述溶液中用 o-Cl-PPD/MPD 处理的头发样品放在老化试验机(用氙弧灯模拟的太阳光照射器)中照射 5 小时。根据处理头发和未处理头发(即仅用水处理的头发)的 L 值变化间的 CIE L*A*B 色差测量处理头发样品的“光亮度”(L 值的变化)的损失。

提高的百分数体现在 L 的变化上，它反映由照射处理引起的褪色。与用水解蛋白质和二价氨基酸处理的头发相比，用上述摩尔比的二价氨基酸化合物和阴离子氨基酸处理的头发显示小得多的褪色。

通过加和仅用蛋白质和二价氨基酸化合物处理头发的分别效果，确定预定的值。

图 10 中的实验数据表明用含上述摩尔比的阳离子氨基酸化合物和水解蛋白质的组合物处理头发产生意想不到的头发保护效果。

根据图 10 中的实验数据，仅用水解蛋白质处理头发对光损害产生不大的保护作用，而仅用多氨基阳离子剂处理头发产生很小的保护作用，甚至没有保护作用。因此，曾预料混合水解蛋白质和多氨基阳离子剂可能在仅用蛋白质处理时所得的效果之外产生很小或没有产生其它效果。

然而，如图 10 所示，用按权利要求书中所述摩尔比的蛋白质和多氨基阳离子剂处理头发时所得的保护效果大于仅用两种组分之一处理时所得的效果，而且也大于水解蛋白质和多氨基阳离子剂加和混合时预期的保护效果。

图 10 中的数据提供了一个合理的证明，即本说明书中揭示的多氨基阳离子剂和水解蛋白质当按规定的比例混合时产生与测试多氨基阳离子剂和水解蛋白质相同或相似的增效头发保护效果。

实施例 13
洗发香波

CFTA 名称	% W/W
水	67.700
羟丙基甲基纤维素	0.400
羟苯甲酸甲酯	0.100
羟苯甲酸乙酯	0.100
EDTA 二钠	0.100
牛磺酸	0.010
海藻糖	0.001
精氨酸盐酸盐	0.010
D&C Red	>0.001
FD&C Red	>0.001
Lauryldimonium 羟丙基水解大豆蛋白质	0.010
水解大豆蛋白质和小麦氨基酸	0.100
TEA-十二烷基硫酸盐	23.000
Cocamide MIPA	5.000
SLES 和 Clycol Distearate 和 Cocamide MEA, Laureth 10	1.500
柠檬酸钠	0.500
柠檬酸	0.400
苯氧基乙醇	0.500
香料	0.500

表 6
蛋白质头发处理剂

CFTA 名称	%W/W
水	68.00
羟基乙基纤维素	0.800
羟苯甲酸甲酯	0.200
羟苯甲酸乙酯	0.100
EDTA 二钠	0.100
精氨酸盐酸盐	3 克
牛磺酸	0.100
海藻糖	0.001
水解大豆蛋白质	25.00
Lauryldimonium 羟丙基水解大豆蛋白质	0.010
水解大豆蛋白质和小麦氨基酸	0.1000
聚季铵化合物 II(Polyquaternium II)	0.5000
Cetrimonium chloride	1.000
苯氧基乙醇	0.700
Laureth-23	0.150
磷酸	0.200

- 在这些组合物中，多氨基阳离子剂是精氨酸盐酸盐。上述洗发香波和蛋白质头发处理剂中，精氨酸盐酸盐与水解蛋白质中阴离子氨基酸之比约为 0.6:1-0.9:1。这些组合物的 pH 范围约为 4-6。上述组合物提供比仅含有水解蛋白质或多氨基阳离子剂的相同或相似组合物相加的单独效果更大的保护头发相加效果。

本申请中引用的各种出版物及其内容都参考引用于本发明中。

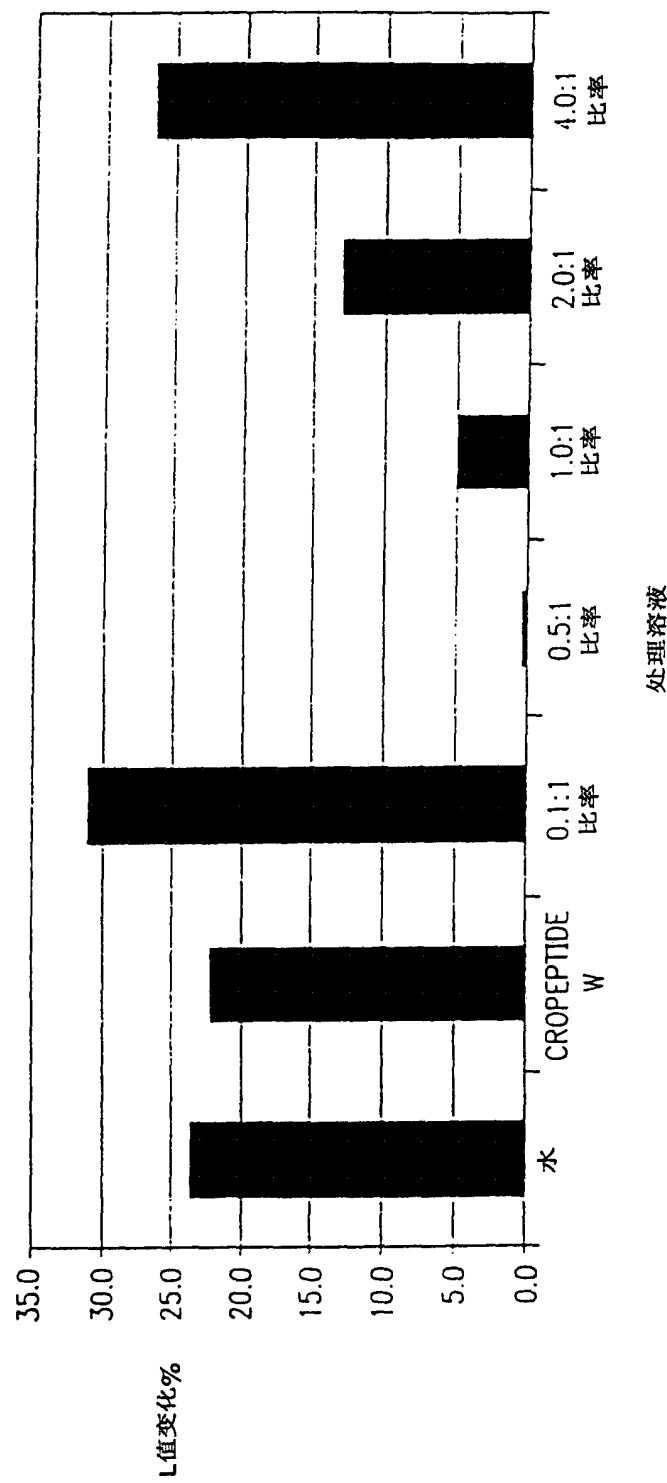


图 1A

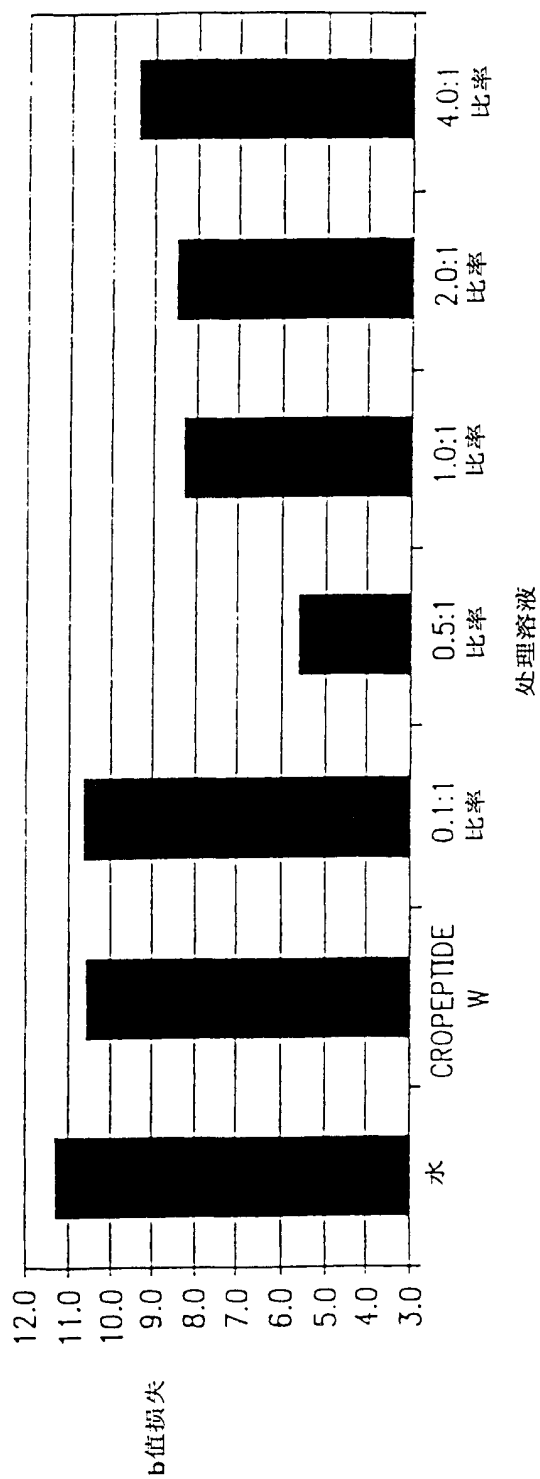
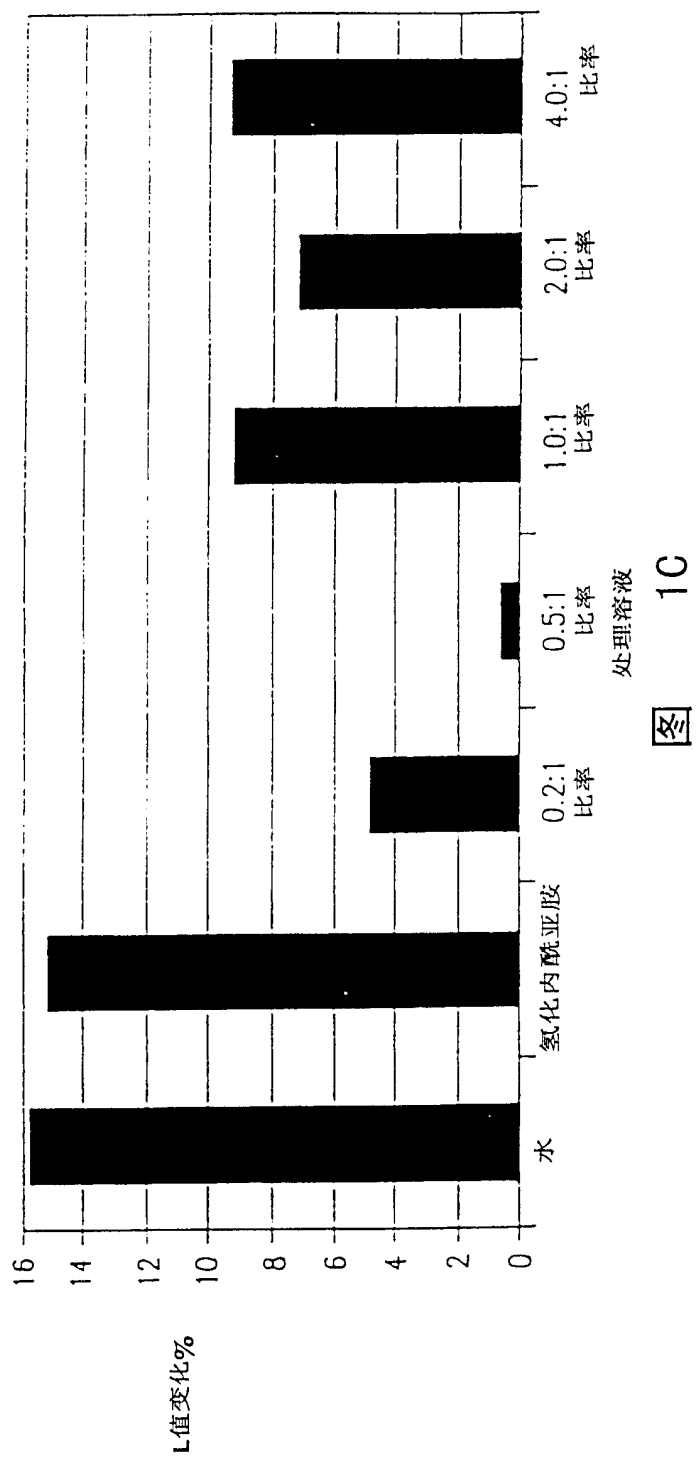


图 1B



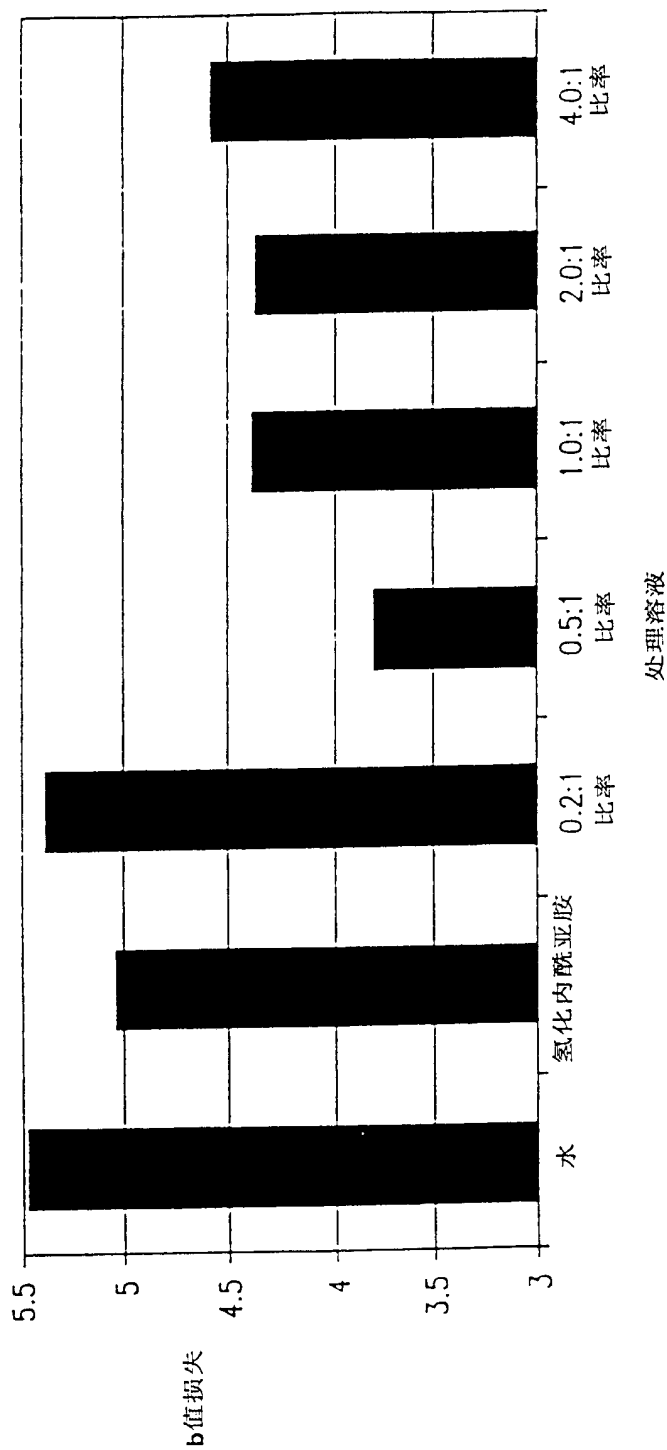


图 1D

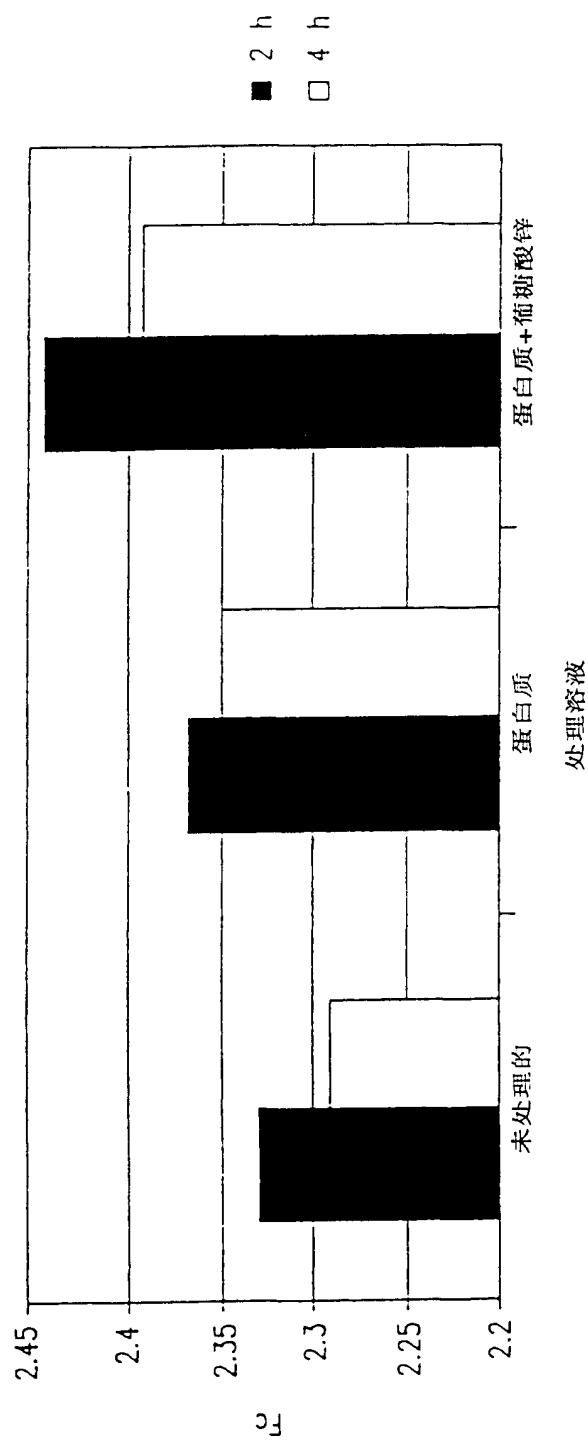


图 2

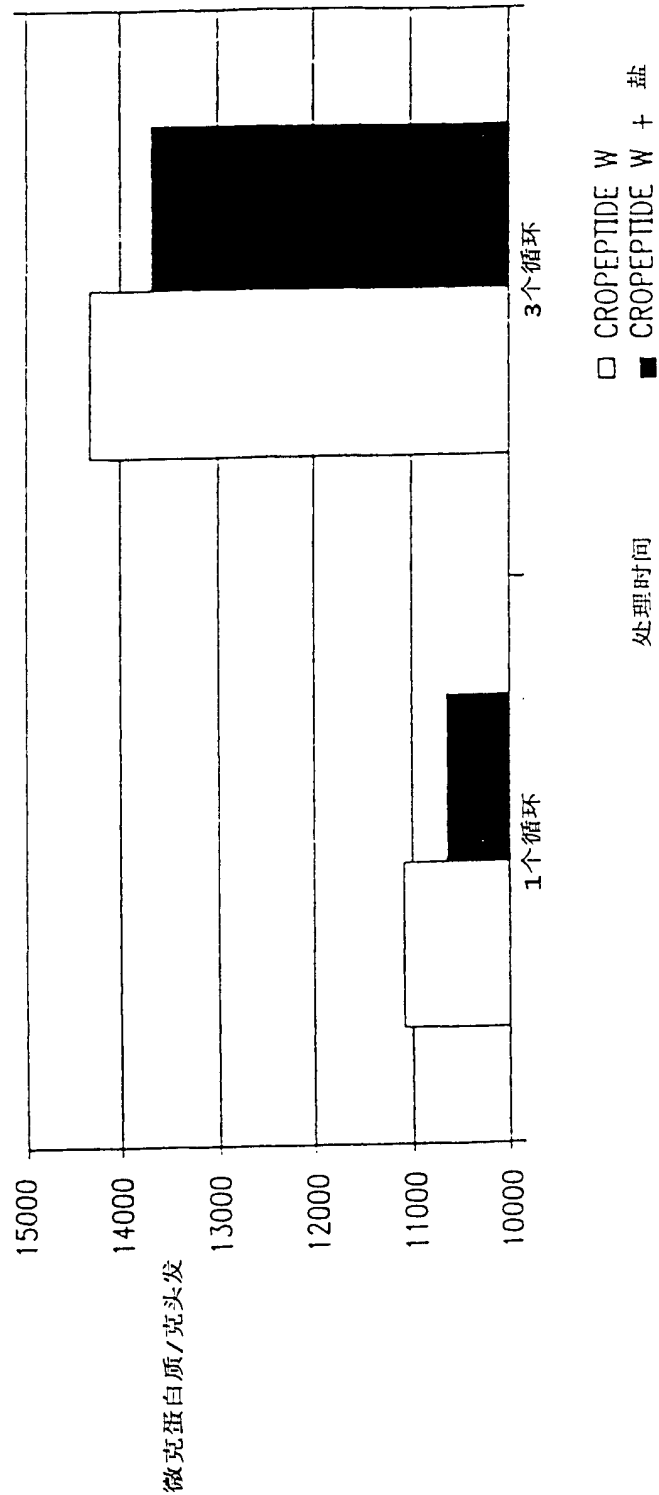


图 3

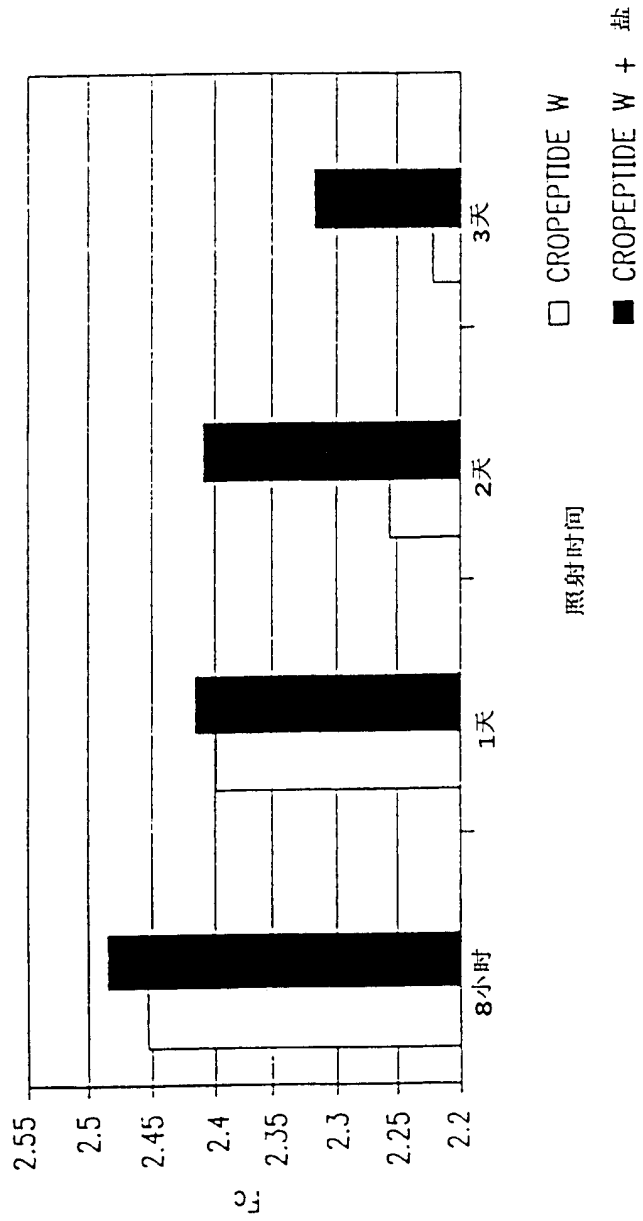


图 4

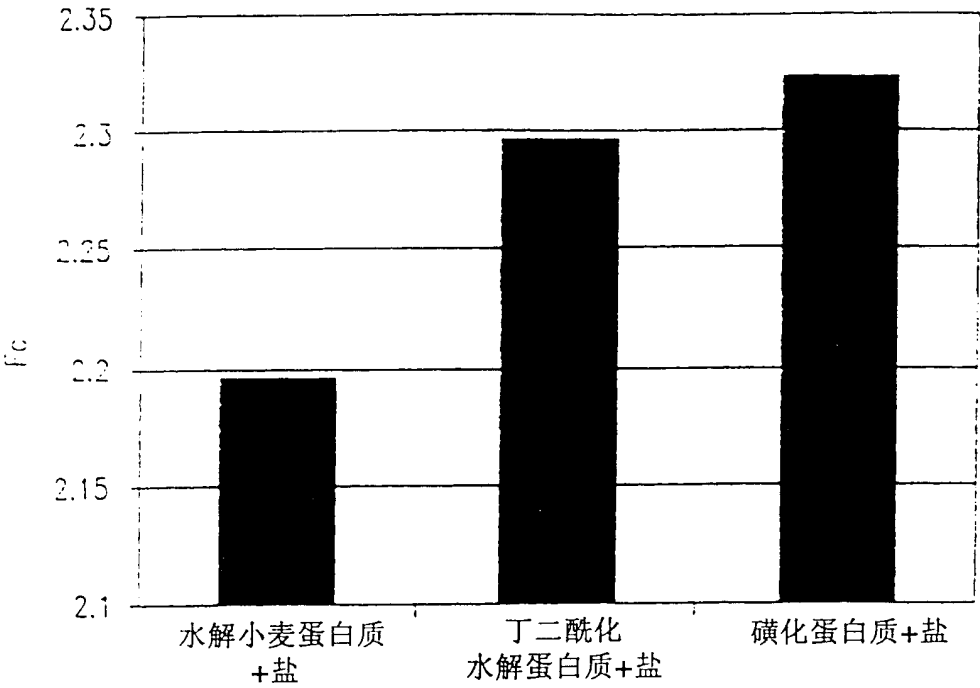


图 5

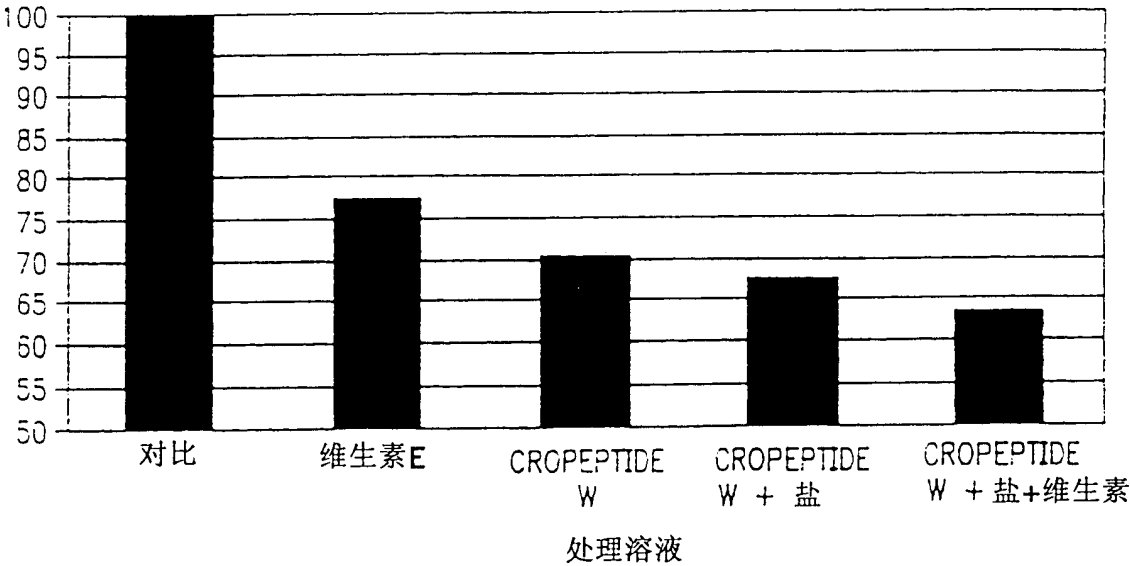


图 6

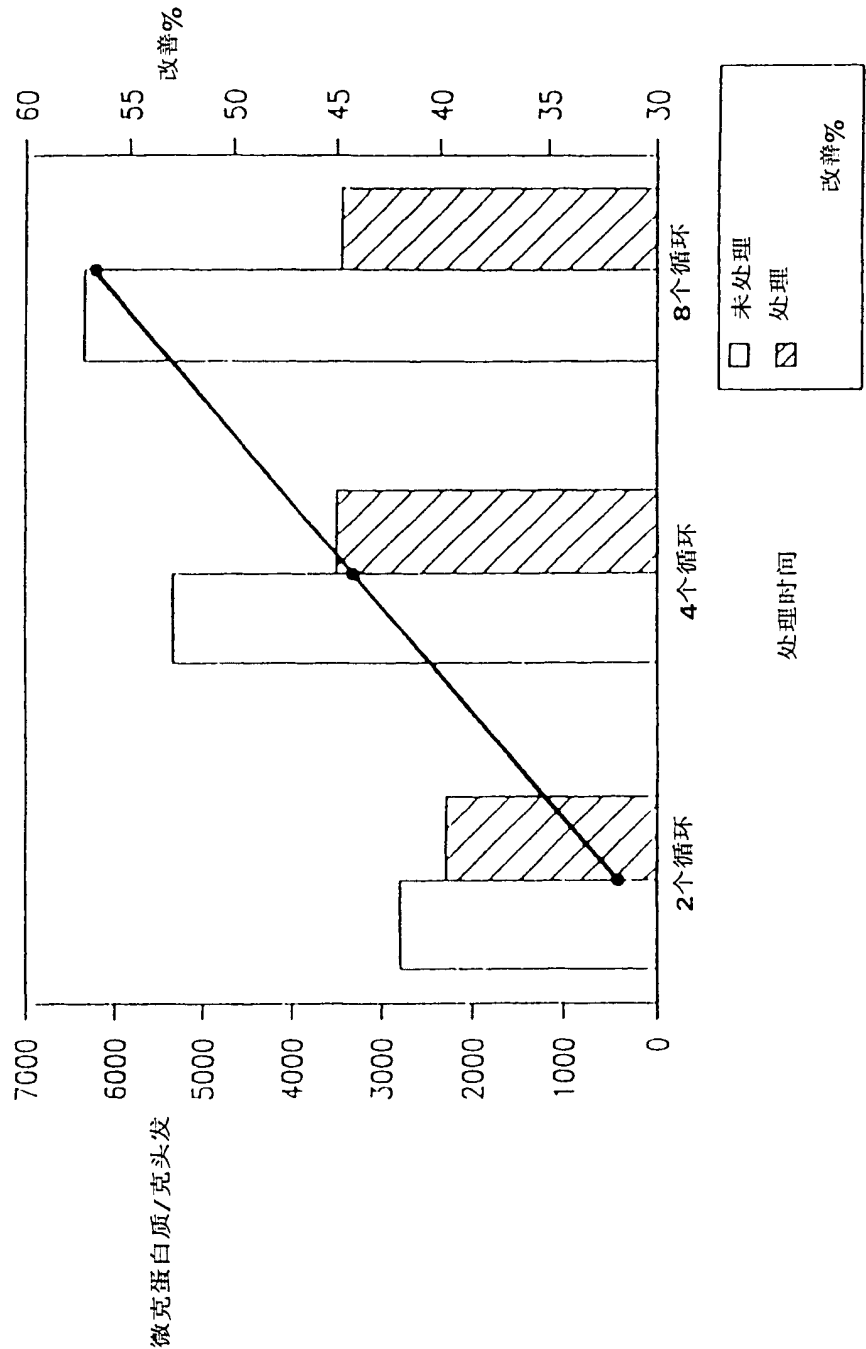


图 7

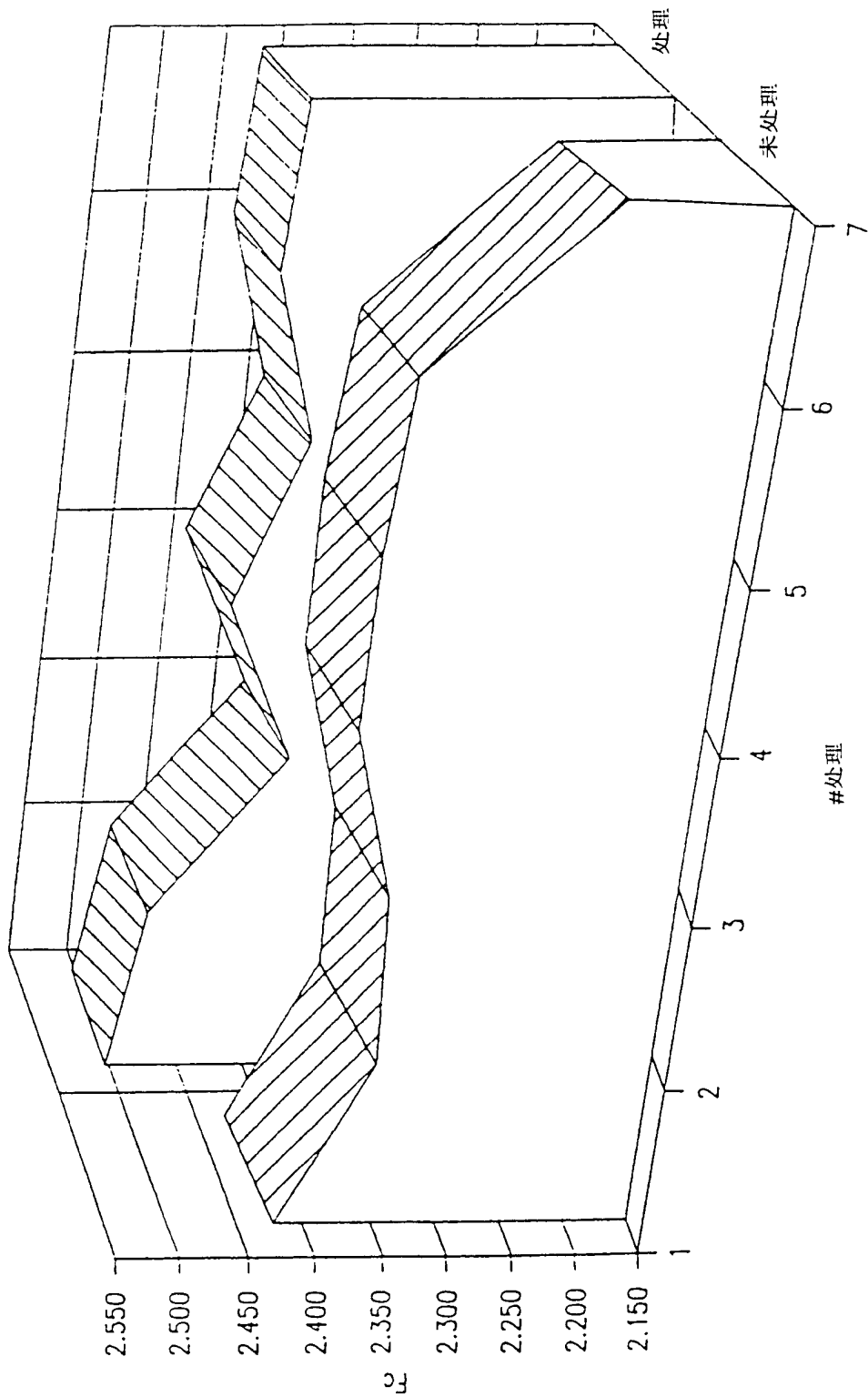


图 8

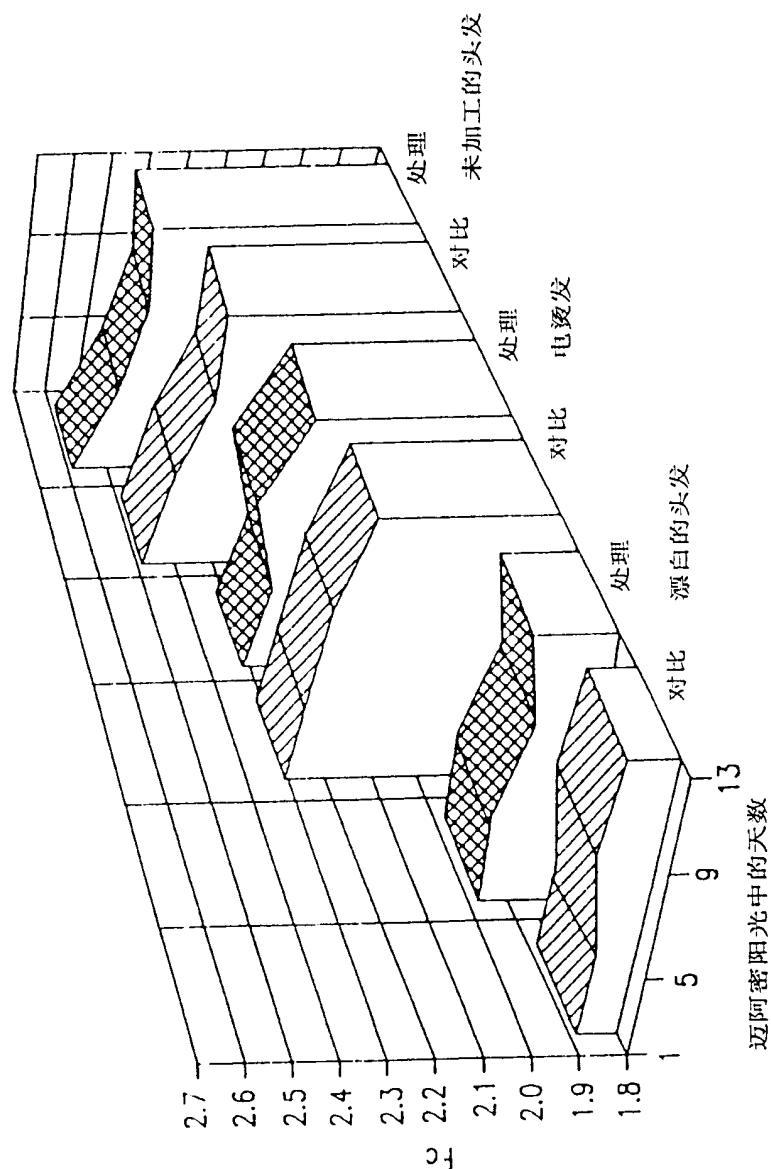


图 9