

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A61K 7/09

A61K 7/13 C07B 33/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98808372.8

[43]公开日 2000 年 9 月 20 日

[11]公开号 CN 1267212A

[22]申请日 1998.8.18 [21]申请号 98808372.8

[30]优先权

[32]1997.8.20 [33]US [31]08/915,320

[86]国际申请 PCT/IB98/01529 1998.8.18

[87]国际公布 WO99/08650 英 1999.2.25

[85]进入国家阶段日期 2000.2.21

[71]申请人 欧莱雅股份有限公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 T·舒尔茨 N·法捷耶夫

D·W·坎内尔

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

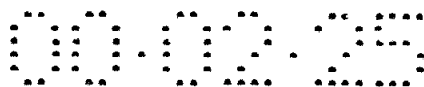
[54]发明名称 抗坏血酸在烫发和染发组合物中的用途

[57]摘要

一种新的氧化系统,它包含抗坏血酸、至少一种金属离子和能在 pH 约为 2 至 10 的范围内产生大约 100 至 500 毫伏氧化电位的氧化剂。该氧化系统可用于淬灭或中和烫发过程并用于显示氧化性头发颜色。

ISSN 1000-8-4274

1. 一种氧化系统，它包含：
抗坏血酸、
5 至少一种金属离子和
能产生 100 至 500 毫伏氧化电位的氧化剂，其中所述系统的 pH 范围为 2 至 10。
2. 根据权利要求 1 所述的氧化系统，其中所述氧化剂是过硼酸、过碳酸、过硫酸以及过氧化物的碱金属盐、铵盐、磷酸盐，或它们的混合物。
3. 根据权利要求 2 所述的氧化系统，其中所述氧化剂是过硼酸钠、过碳酸钠、
10 过硼酸钾或过氧化脲。
4. 根据权利要求 3 所述的氧化系统，其中所述氧化剂是过硼酸钠。
5. 根据权利要求 1 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子选自铜离子、铁离子、锰离子、镁离子，以及它们的混合物。
6. 根据权利要求 5 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子是
15 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 或 Mg^{2+} 。
7. 根据权利要求 6 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子是 Cu^{2+} 。
8. 根据权利要求 1 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子的来源是金属离子和至少一种能与该金属离子络合的试剂的络合物。
9. 根据权利要求 8 所述的氧化系统，其中所述至少一种试剂是糖、肽、氨基酸
20 或蛋白质。
10. 根据权利要求 9 所述的氧化系统，其中所述糖是葡萄糖、蔗糖、乳糖或麦芽糖。
11. 根据权利要求 10 所述的氧化系统，其中所述络合物是选自葡糖酸铜(II)、葡糖酸铁(III)、葡糖酸锰(II)、和葡糖酸镁(II)的金属-糖络合物。
- 25 12. 根据权利要求 11 所述的氧化系统，其中所述金属-糖络合物是葡糖酸铜(II)。
13. 根据权利要求 4 所述的氧化系统，其中所述抗坏血酸和所述过硼酸钠存在的摩尔/摩尔比为 1:2 至 1:10。
14. 根据权利要求 13 所述的氧化系统，其中所述抗坏血酸和所述过硼酸钠存在的摩尔/摩尔比为 1:4。
- 30 15. 根据权利要求 1 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子存在的量为 3 至 30ppm。
16. 根据权利要求 15 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子存在的量为



15-20ppm。

17. 根据权利要求 1 所述的氧化系统，其中所述氧化系统的 pH 范围为 5 至 10。

18. 根据权利要求 17 所述的氧化系统，其中所述氧化系统的 pH 范围为 7.5 至 10。

5 19. 根据权利要求 1 所述的氧化系统，其中所述氧化电位至少为 150 毫伏。

20. 一种氧化染发而不会脱色的方法，所述方法包括：

向所述头发施加一种染发组合物；

在酸性、中性或碱性 pH 下用氧化系统来显色，该系统包含抗坏血酸、至少一种金属离子、以及能在 pH2 至 10 的范围内产生 100 至 500 毫伏氧化电位的氧化剂，

10 其中在使用时向染发组合物施加所述氧化系统的方法是：

(i)在所述染发组合物施加到所述头发的同时与染发组合物分开施加；或

(ii)和染发组合物按次序施加。

21. 一种淬灭已经施加到人头发上的烫发组合物方法，所述方法包括：

向所述头发施加能还原所述头发角蛋白二硫键的水性烫发组合物；

15 随后向所述头发施加一种氧化系统，该系统包含抗坏血酸、至少一种金属离子、和能在 pH 为 2 至 10 的范围内产生 100 至 500 毫伏氧化电位的氧化剂，其中所述氧化系统使角蛋白二硫键重新氧化，从而使头发长久地定形。

22. 一种多区室装置或多区室烫发试剂盒，它包含的第一个区室含有烫发组合物，第二个区室含有权利要求 1 所述的氧化系统。

20 23. 一种多区室装置或多区室染发试剂盒，它包含的第一个区室含有染发组合物，第二个区室含有权利要求 1 所述的氧化系统。



说明书

抗坏血酸在烫发和染发组合物中的用途

5

发明领域

本发明涉及抗坏血酸在护发组合物、尤其是烫发和染发组合物中的用途。更具体地说，本发明涉及一种含有抗坏血酸、至少一种金属离子、以及氧化剂的氧化系统，当该氧化剂用于本发明的组合物中时，它能在 pH 约为 2 至 10 的范围内产生约 10 100 至 500 毫伏氧化电位。本发明还涉及烫发和染发试剂盒。

发明背景

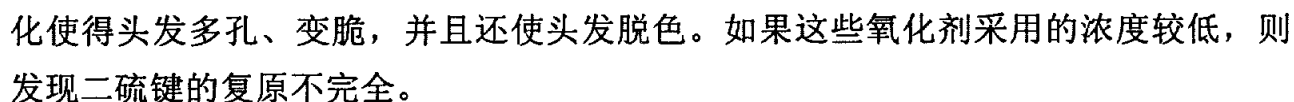
在烫发时，首先用能破坏头发角蛋白二硫键(S-S)并形成巯基(-SH)的还原性组合物处理头发。换句话说，将头发中的氨基酸胱氨酸转变成半胱氨酸。然后通过缠绕 15 在棒上(烫发)或梳直(矫直)，使头发在所施加机械张力的作用下重新形成新的形状。然后，使仍处于机械张力下的头发经受中和步骤，即用氧化性组合物处理头发。此氧化性组合物导致头发角蛋白的二硫键复原，即重新形成氨基酸胱氨酸，现在，头发就能长久地维持新的形状。

如果头发在中和步骤中经受的氧化剂太强，那么头发可能会受损。过度氧化产生了磺丙氨酸，而不是复原成氨基酸胱氨酸。因此，不希望有磺丙氨酸存在，因为它不能重新形成二硫键，从而产生了脆弱的、受损的头发。

在烫发领域中，用来淬灭(quench)或中和烫发过程的两种最常用的材料是过氧化氢和溴酸盐。两者各有其缺点。在烫发中，第一步通常在碱性 pH7.5-10.0 下发生。采用通常相当酸性(pH2.5-5.0)的过氧化氢会对头发产生应激。另外，过氧化氢还可能 25 使自然发色“变浅”(lift)，并显现出不希望的淡红色。在一些亚洲国家，使用的是溴酸盐，因为它们不会象过氧化氢那样使头发变红。然而，溴酸盐是一种危险的化合物，因为它们是易燃易爆的。

抗坏血酸(也称为维生素 C)因其生物活性而被广泛用于制药工业和化妆品工业。也曾有人试图将抗坏血酸用于烫发来破坏和恢复二硫键。

30 例如，在美国专利 No. 2,780,579(授予 Schwartz 等人)中，指出用抗坏血酸的氧化形式、即脱氢抗坏血酸(DHA)作为烫发(perm)中和剂。Schwartz 等人的专利指出，常用于烫发的强氧化剂，如过氧化氢、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐，会使还原的头发过度氧化。结果，氧化作用超过了胱氨酸阶段，导致头发不可逆地受损。过度氧



5

另外，不论 Schwartz 等人中关于 DHA 效果的说明如何，其中采用的反应与单用过氧化物没有很大分别。Schwartz 的实施例中建议的抗坏血酸和过氧化氢的摩尔比非常高。Schwartz 是如以下方式确定该比例的：

10

*20 体积过氧化氢=在水中 6%(重量)

比值=0.1 摩尔过氧化氢/0.0014 摩尔抗坏血酸=72:1。

15

Graf 的发明主要用作食物防腐剂。而且，Graf 专利中指出的铜催化过氧化物降解并没有解决本领域中在寻找有效的无过氧化物烫发中和剂和/或氧化性染发系统的难题。

25

因此，令人惊奇和出乎意料的是，本发明的系统含有抗坏血酸、至少一种金属离子催化剂以及能在 pH 为 2 至 10 的范围内产生 100 至 500 毫伏氧化电位的氧化剂，该系统是一种有效的组合物，可用来代替过氧化物应用于头发护理。



发明概述

为了实现这些和其它优点，并且根据本文描述以及广义上描述的本发明的目的，本发明一方面提供一种氧化系统，该系统以抗坏血酸为基础，并能在烫发过程中有效地恢复已还原头发中的二硫键。本发明还提供了在氧化染色系统中能显色的氧化系统。另外，本发明提供了在烫发和/或染发过程中不会对头发产生氧化性损伤的氧化系统。

因此，本发明涉及一种应用于角蛋白类物质、尤其是人头发的氧化系统，该系统含有抗坏血酸、至少一种金属离子，以及能产生大约 100 至 500 毫伏氧化电位的氧化剂，其中该系统的 pH 范围约为 2 至 10。

本发明还涉及一种用此氧化系统来中和或“淬灭”已施加到头发上的烫发组合物的方法。本发明的氧化系统在向头发施加水性组合物之后使用，该水性组合物的作用是通过有机硫醇(如巯基乙酸或硫羟乳酸或其盐)或亚硫酸氢盐或磷化氢的作用来还原头发中的二硫键。随后使用本发明的抗坏血酸组合物，使角蛋白二硫键重新氧化，从而长久地改变头发的形状。

本发明的另一方面是用本发明的氧化系统进行氧化性染发而不会脱色的方法。如下进行染发：向头发施加染发组合物，然后在酸性、中性或碱性 pH 下用本发明的氧化系统来显现氧化剂颜色而不脱色，其中使用时将氧化系统加至染发组合物中的方式是：(i)在染发组合物施加到头发上的同一时间，与染料组合物分开施加；或(ii)和染发组合物按次序施加。

本发明还有一方面是一种多区室装置或烫发或染发试剂盒或其它任何多区室包装系统，其第一个区室含有烫发组合物或染发组合物，第二个区室含有上述的氧化系统。

本发明的其它目的和优点一部分将在下文描述中提出，一部分可以从这些描述明显看出，或可通过实施本发明得知。本发明的目的和优点可以利用所附权利要求中特别指出的要素和组合物来实现和获得。

应当理解，上文的概述以及下文的详细描述仅仅是代表性的，描述性的，并非限制权利要求的本发明范围。

详细描述

现在将详细参照本发明目前较佳的实施方案。

本发明的氧化系统可用来烫发时的中和以及显现氧化作用的发色，因为它在淬灭烫发过程或使染发组合物显色的同时不会使头发变红或脱色。发型设计师能更好

地控制最终的结果。

利用本发明的系统，可以使角蛋白硫化物有效地转化成角蛋白二硫化物，而不会增加使用过氧化氢或溴酸盐时产生的磺丙氨酸。在采用本发明的氧化系统后，就不会象过氧化氢接触头发时那样，由于角蛋白中的黑色素被破坏而发生脱色。这些观察表明，本发明系统中形成了无过氧化物的氧化剂。

总地来说，当用于烫发时，新的氧化系统与常规的过氧化氢(2% H_2O_2 ，pH3)相比，具有以下优点：

- 二硫键的复原更多
- 防止过度形成磺丙氨酸
- 维持经加工的头发的拉伸强度
- 保留了天然的头发色素
- 在烫发过程中保护了氧化剂发色。

当用于氧化性染发时，本发明能显示出没有变浅的发色，对头发的氧化性损伤也很小。

本发明的另一个方面是氧化系统能随意产生超氧合(superoxygenated)的水溶液。不希望受理论的束缚，本发明者已发现，当将本发明权利要求的抗坏血酸和金属离子组分混合入水中然后加入氧化剂时，水中的所有氧明显消失了，随后溶氧大大增加，超过了水中通常的溶氧水平，且该过量的氧不会在水中冒泡。超氧合的水的出现以及不冒泡表明，本发明系统的作用不是金属催化过氧化物分解的化学作用，而是本发明系统的组分组合在一起时存在的另一种因素。

尽管本发明的最佳用途是用于染发和烫发组合物，但是上述超氧合的溶液还可用于个人护理时向皮肤供氧或作为一种针对厌氧菌的抗菌药。

因此，本发明涉及一种氧化系统，该系统包含：抗坏血酸、至少一种金属离子，以及能在 pH 约为 2 至 10 的范围内产生大约 100 至 500 毫伏氧化电位的氧化剂。较佳的是，该氧化剂能在 pH 约为 7 至 9 的范围内产生至少大约 150 毫伏的氧化电位。抗坏血酸和氧化剂的摩尔比宜为大约 1:2 至的 1:10，更佳的为约 1:4 摩尔/摩尔的摩尔比。

至少一种金属离子的量宜为大约 3ppm 至 30ppm。较佳的，至少一种金属离子的量约为 15ppm 至 20ppm。

在本发明的氧化系统中用作催化剂的金属离子包括铜、铁、锰、镁和它们的混合物。较佳的，这些金属离子是 Cu^{2+} ， Fe^{3+} ， Mn^{2+} 或 Mg^{2+} 。更佳的，至少一种金属离子是 Cu^{2+} 。

关于烫发过程，可以采用本领域技术人员已知的任何烫发液。例如，本领域中已知的烫发液是 pH 在 5 至 11 范围内的巯基乙酸铵、巯基乳酸铵、甘油单巯基乙酸酯或其组合，其中还可含有巯基乳酸或巯基乙酸。这些洗液在《头发研究现状和未来(Hair Research: Status and Future Aspects)》(C.E. Orfanos, W. Montagna 和 G. Stuttgen 编辑, Springer-Verlag 出版, 德国, 1981 年)中 L.J. Wolfram 的"人头发反应性综述"中有所描述。

下面将通过下列实施例来描述，但并不意味着本发明局限于这些实施例。

实施例 1: 对比例

制备下列溶液。

溶液 A(发明例)	Cu ²⁺	20ppm
	抗坏血酸	2 克
	过硼酸钠一水合物	4 克
	水	q.s. 100%
溶液 B(对比例)	Cu ²⁺	20ppm
	抗坏血酸	2 克
	过硼酸钠一水合物	0 克
	水	q.s. 100%

比较溶液 A 和 B，获得下列结果：

表 1

	溶液 A(发明例)	溶液 B(对比例)
氧化电位	+147.2mv	-300mv
pO ₂	90.3 毫克/升	0

很明显，含有氧化剂过硼酸钠的溶液表现出高得多的氧化电位(Emv)和溶氧量(pO₂)。

实施例 2: 卷曲测试管测试(TTTC)测定

将 12 根正常棕色头发的头发纤维与 12 根染成棕色头发的纤维的根端胶粘在一起。用自来水润湿每份样品，在适中张力下缠绕在 7 毫米烫发棒上。将巯基乙酸铵(ATG)用作烫发组合物。

每次测试在聚苯乙烯槽(13 厘米×13 厘米)加工 6 份正常头发样品和 6 份染发样品。用 5 毫升聚乙烯一次性移液管施加重整液(reforming lotion)，每根棒 2 毫升。每

组样品中一半用含有本发明氧化系统的重整液处理。另一半用含有常规氧化剂过氧化氢(即 2% H_2O_2 , pH3)的重整液处理。

在每份样品都被溶液充分饱和后,从槽中除去所有过量的重整液;用 Reynolds 910 薄膜将槽覆盖,并在室温下放置 20 分钟。清洗步骤是向样品加入 150 毫升去离子水,放置 5 分钟;从槽中倒出清洗水,用纸将每份样品吸干。用聚乙烯移液管向每份样品加入中和(结合)洗液放置 5 分钟,每根棒 2 毫升溶液。最后的清洗步骤是,向样品加入另 150 毫升去离子水放置 5 分钟,倒出水,用纸将每份样品吸干。

在处理,从棒上解下各样品,测定潮湿卷曲物的长度和直径。这些数据加上干燥卷曲物的长度。对 6 份样品的结果取平均值并以表格形式表示。用 One Way Anova/Jandel Sigma Stat 2.0 版分析结果的统计显著性。

表 2 中示出了正常棕色头发和受氧化性损伤后头发的结果。在所有情况下,新的抗坏血酸中和剂形成的卷曲方式与用常规的过氧化氢(2% H_2O_2 , pH3)获得的卷曲方式相当。

表 2

头发类型/处理	卷曲长度, 厘米	卷曲直径, 毫米
1. 电烫发前的正常棕色头发(15.8 厘米)		
烫发液: 10%ATG, pH8.5(NH_4OH), 30 分钟, 中和 5 分钟		
烫发中和剂:		
2% H_2O_2 , pH3	6.13±0.14cm	9.60±0.70mm
2% H_2O_2 , pH9	6.46±0.23cm	10.10±0.10mm
2%抗坏血酸,	5.51±0.23cm	8.50±0.49mm
4% $NaBO_3 \cdot H_2O$, 20ppm Cu, pH8.7		
2. 烫发前用 Color Gel Clear/20 体积处理的棕色头发(15.8 厘米)		
烫发液: 8%ATG, pH8.5 (NH_4OH), 30 分钟, 中和 5 分钟		
烫发中和剂:		
2% H_2O_2 , pH3	6.58±0.18cm	10.00±0.11mm
2% H_2O_2 , pH9	7.28±0.22cm	11.00±0.10mm
2%抗坏血酸,	6.50±0.40cm	10.50±0.50mm
4% $NaBO_3 \cdot H_2O$, 20ppm Cu, pH8.7		

实施例 3: 拉伸强度

用 Instron 1122 测定头发的拉伸强度。拉伸强度测定成“作功 20%”,即使头发

伸长其长度 20% 所需的功。测定在 20℃ 和 50% 相对湿度下进行，速度为 100 毫米/分钟。对于每一处理方案的 32 根纤维进行测试。用以 Student-Newman-Keuls 方法或 Kruskal-Wallis 秩次方差单向分析(One Way Analysis of Variance on Ranks)为基础的两两多元比较程序(One Way Anova for SigmaStat 2.0 版)比较处理之间的平均结果。

- 5 表 3(见下文，实施例 4 后)中列出了正常头发以及氧化损伤的头发在连续三次烫发后的拉伸强度数据。在用新的中和剂烫发 3 次后，正常头发的拉伸强度减少 1.4%，氧化损伤的头发减少 8%。相反，当用常规的过氧化氢对头发烫发三次后，正常头发的拉伸强度下降 40%，而氧化损伤的头发下降 50%。

10 实施例 4：头发水解产物的氨基酸分析

在 Mettler AT 20 微量天平上称取特定量(0.500-0.900 毫克)的头发。将称重的样品置于 6 毫升预先划线的玻璃管中，加入 2 毫升 6N HCl。真空下密封试管并在多区加热器(Lab-Line Instruments, Inc.)中 110℃ 下放置 24 小时。然后，用装有制冷冷凝阀(Savant)的 Speed Vac Plus SC 210(Savant)除去盐酸。

- 15 将干的水解产物溶于 Na-S 高性能氨基酸样品稀释缓冲液(Beckman)中，比例为每 0.1 毫克干头发 0.38 毫升 Na-S 缓冲液。为了除去颗粒污染物，用联锁在 Swinney 夹具上的 10 毫升一次性金属注射器(Plastipak)和 0.2 微米滤纸将溶解的水解产物过滤到 10 毫升带盖塑料试管中。将过滤的水解产物加入样品盘管内，根据高性能氨基酸分析仪(Beckman, 6300 系列)的指导手册进行分析。

- 20 表 3 中列出了正常头发和氧化损伤头发在连续三次烫发后的氨基酸组成。胱氨酸含量的半数表明连续三次烫发后复原的二硫键的数量。磺丙氨酸的含量暗示头发由于过度氧化而受到不可逆的损伤。磺丙氨酸含量越高，受到的损伤就越多。

在正常头发和氧化受损的头发中，采用新的抗坏血酸盐中和剂均使得二硫键的复原率较高，磺丙氨酸的形成较少。

表3 头发在连续3次烫发后的拉伸强度和氨基酸分析

头发类型/处理	做功 20% 10, MJ/m ²	胱氨酸半数 摩尔%	磺丙氨酸 摩尔%
1. 正常棕色头发, 没有烫发	11.1±2.16	16.03±0.24	0.28±0.06
烫发液: 8%ATG, pH8.5 (NH ₄ OH), 30 分钟, 中和 5 分钟			
烫发中和剂:			
2%H ₂ O ₂ , pH3	6.77±1.32	12.79±0.02	1.61±0.05
2%H ₂ O ₂ , pH9	6.90±1.21	12.30±0.01	3.03±0.01
2%抗坏血酸, 4%	11.03±1.82	14.13±0.03	1.04±0.01
4%NaBO ₃ H ₂ O, 20ppm Cu, pH8.7			
2. 经 Color Gel Clear/20 体积处理过的棕色头发(15.8 厘米)			
没有烫发-对照	10.92±2.69	14.52±0.13	1.35±0.03
烫发液: 8%ATG, pH8.5 (NH ₄ OH), 30 分钟, 中和 5 分钟			
烫发中和剂:			
2%H ₂ O ₂ , pH3	5.89±0.80	11.50±0.13	2.25±0.01
2%H ₂ O ₂ , pH9	5.35±0.95	11.14±0.03	3.07±0.01
2%抗坏血酸, 4%	10.12±2.19	12.96±0.02	1.37±0.01
NaBO ₃ H ₂ O, 20ppm Cu, pH8.7			

实施例 5: 对有天然色素的头发颜色的影响

有天然颜色的头发经受反应性化学处理(如烫发、染发或脱色)可能会发生脱色。

- 5 在由烫发和脱色引起的天然色头发(分别为深褐色、浅褐色和金色)中脱色上, 将新的抗坏血酸盐/过硼酸盐/铜的氧化性系统与过氧化氢作比较。

在有色头发的烫发中, 将下列氧化性溶液用作中和剂: 1)2%抗坏血酸、5%过硼酸钠一水合物、20ppmCu; 2)2%过氧化物, pH3; 和 3)2%过氧化物, pH9。为了更清楚地区分不同系统所观察到的脱色程度, 在相同头发样品上重复进行烫发试验 5 次(表 4)。

为了研究脱色效果, 分别用下列物质处理有天然色的头发 18 小时: 1)2%抗坏血酸/5%NaBO₃/20ppm Cu、2)2%过氧化物, pH3; 和 3)2%过氧化物, pH9(表 5)。

根据用 Datacolor International 分光光度计测得的 L,a,b 数值评价发色中的变化。这里, L 值对应于头发黑色水平(较高的 L 值对应于较浅的头发); a 值对应于红色色

调, b 对应于黄色色调。

对于所有三种头发, 过氧化氢处理后导致显示出明显较高的 a 和 b 值, 在 pH9 和 pH3 下的脱色更为显著。头发脱色包括形成黄色, 因此经过氧化氢处理的头发的 b 值增加。黑色头发也发生红色增加, 因此经过氧化氢处理过的头发(尤其是深褐色和浅褐色头发)的 a 值增加。抗坏血酸为基础的溶液使三种头发几乎不脱色。

表 4 多次烫发处理对天然头发颜色的影响

烫发液 10%ATG, pH10, 20 分钟; 中和-5 分钟

头发类型/烫发处理次数	L	a	b
1. 深褐色头发水平 3			
没有烫发-对照	19.95±0.14	2.58±0.26	2.18±0.33
中和剂-2% H_2O_2 , pH3			
1 次烫发	21.03±0.24	2.83±0.45	2.36±0.22
3 次烫发	20.38±0.38	3.50±0.20	2.86±0.17
5 次烫发	21.92±0.88	4.28±0.48	4.06±0.13
中和剂-2% H_2O_2 , pH9			
1 次烫发	20.43±0.91	3.81±0.03	3.45±0.15
3 次烫发	20.84±0.77	4.39±0.26	4.10±0.30
5 次烫发	21.98±0.40	5.09±0.12	4.94±0.20
中和剂-2%抗坏血酸 5% $NaBO_3$ H_2O , 20ppm Cu, pH8.7			
1 次烫发	22.12±0.74	2.47±0.25	1.64±0.28
3 次烫发	21.57±0.58	2.48±0.25	1.49±0.10
5 次烫发	22.37±1.37	2.68±0.23	1.93±0.25

2. 浅褐色头发, 水平 5

没有烫发-对照	25.81±0.65	5.56±0.36	8.32±0.90
中和剂-2% H_2O_2 , pH3			
1 次烫发	26.20±1.31	5.76±0.11	8.45±0.27
3 次烫发	28.22±0.80	6.59±0.12	9.93±0.49
5 次烫发	28.60±1.41	6.89±0.02	10.63±0.33
中和剂-2% H_2O_2 , pH9			
1 次烫发	26.80±0.41	6.50±0.11	9.80±0.19
3 次烫发	28.09±.51	7.24±0.06	11.60±0.19
5 次烫发	29.70±1.58	8.29±0.14	13.32±0.34
中和剂-2%抗坏血酸 5% NaBO_3 H_2O , 20ppm Cu, pH8.7			
1 次烫发	28.13±0.69	5.50±0.87	8.06±0.32
3 次烫发	28.42±1.44	5.87±0.83	8.23±0.56
5 次烫发	29.37±0.32	5.91±0.06	8.64±0.29

3. 金黄色头发, 水平 7

没有烫发-对照	36.77±1.52	7.06±0.32	15.17±0.17
中和剂-2% H_2O_2 , pH3			
1 次烫发	36.12±0.69	7.02±0.08	15.43±0.43
3 次烫发	38.27±1.01	8.03±0.09	17.31±0.08
5 次烫发	39.34±0.78	8.30±0.49	18.22±0.40
中和剂-2% H_2O_2 , pH9			
1 次烫发	37.55±0.24	7.43±0.20	17.07±0.24
3 次烫发	39.30±1.13	8.34±0.45	18.29±0.18
5 次烫发	39.95±1.21	9.53±0.36	19.63±0.30
中和剂-2%抗坏血酸 5% NaBO_3 H_2O , 20ppm Cu, pH8.7			
1 次烫发	36.06±0.64	6.73±0.36	13.91±0.50
3 次烫发	36.54±0.31	7.31±0.14	15.03±0.35
5 次烫发	37.18±0.75	7.34±0.11	15.06±0.81

表 5 氧化溶液对天然头发颜色的影响

室温下浸泡在过量氧化溶液中 90 分钟

头发类型/氧化溶液	L	a	b
深褐色头发水平 3			
未处理-对照	19.95±0.14	2.58±0.26	2.18±0.33
在下列溶液中浸泡 90 分钟:			
2% H_2O_2 , pH3	21.88±0.64	3.61±0.15	3.10±0.36
2% H_2O_2 , pH9	23.73±0.45	6.54±0.25	7.40±0.36
2 % 抗坏血酸, 5 % $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 20ppm Cu, pH8.7	21.06±0.64	3.01±0.15	2.38±0.23
浅褐色头发水平 5			
未处理-对照	25.81±0.65	5.56±0.6	8.32±0.90
在下列溶液中浸泡 90 分钟:			
2% H_2O_2 , pH3	27.21±0.54	6.95±0.25	10.29±0.60
2% H_2O_2 , pH9	32.05±1.11	8.67±0.51	14.48±0.21
2 % 抗坏血酸, 5 % $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 20ppm Cu, pH8.7	28.30±0.36	6.27±0.19	9.21±0.65
金黄色头发水平 7			
未处理-对照	36.77±1.52	7.06±0.32	15.17±0.17
在下列溶液中浸泡 90 分钟:			
2% H_2O_2 , pH3	38.55±0.88	7.75±0.24	16.74±0.46
2% H_2O_2 , pH9	42.78±0.44	9.16±0.26	21.54±0.56
2 % 抗坏血酸, 5 % $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 20ppm Cu, pH8.7	38.85±0.93	7.34±0.63	15.58±0.48

5

实施例 6: 烫发过程中头发氧化性颜色的保护

用 8%ATG 烫发液处理染成金黄色的头发, 并分别用 2%过氧化氢(pH3)、或本发明的溶液(2%抗坏血酸, 4% $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 20ppm Cu)中和。

一方面根据 L, a, b 数值, 另一方面由一组受过训练的着色师通过肉眼来评价烫发后头发的保色程度。结果显示在表 6 和 6a 中。与过氧化氢处理过的样品相比, 经

本发明组合物处理过的样品的 L 值和 b 值改变较少。在视觉上, 经本发明组合物处理过的样品保留了比经过氧化氢中和过的样品看上去更接近未处理对照的更具活力的颜色。

表 6 染成天然金黄色头发的保色: L, a, b 值

重整液: 20 分钟; 中和剂: 7 分钟

中和剂	L	a	b
对照-没有烫发	29.00±0.93	15.89±0.65	13.96±1.09
本发明氧化系统	30.45±0.88	14.96±0.08	14.11±0.6
2% H_2O_2 , pH3	33.10±0.95	15.84±0.46	16.97±0.56

表 6a 染成天然金黄色头发的保色: 评价组评价

着色师编号	对照	本发明	2% H_2O_2 , pH3
1	.64	.46*	.43
2	.64	.45*	.43
3	.54	.45*	.34
4	.54	.45*	.34
5	.64	.43*	.34

*-经肉眼评价色调最接近对照的样品

.xy—x 主要反映色调; y—次要反映色调

3—金色; 4—铜色; 5—赤褐色; 6—红色

实施例 7: 在天然白发中显示氧化性染料颜色

用本发明最佳的组合物(即 2% 抗坏血酸、4% $NaBO_3 \cdot H_2O$, 20ppm Cu)在天然白发中显示几种基本/联合组合(表 7)剂的氧化剂颜色。

表 7 以新的氧化系统作为显色剂，在天然白发中显示一些氧化性染料颜色。

染料溶液：氧化系统=1:1, v/v

基本剂/联合剂	L	a	b
1:1 摩尔/摩尔, $5 \times 10^3 \text{M}(1.5\% \text{NH}_3)$			
PPD*/间苯二酚	52.93	5.82	17.53
PPD/MAP	0.47	12.99	1.04
PPD/OAJ	29.88	-0.75	-12.28
PPD/PAOC	37.53	19.88	5.41
*PPD=对苯二胺			
MAP=间氨基苯酚			
OAJ=2-甲基-5-羟乙氨基苯酚			
PAOC=4-氨基-邻-甲酚			

实施例 8：较佳的组分比例的测定

- 5 表 8 显示了用不同组分比例制得的系统的化学性质及其对应的电化学参数。表中还示出了用这些组合物作为烫发中和剂烫发三次的头发的二硫键复原率和拉伸强度。这些实验的结果确定用于烫发过程的氧化系统的较佳组成是 2% 抗坏血酸、4% 过硼酸钠一水合物以及 20ppm Cu。

表 8

反应 5 分钟

烫发 3 次后头发的胱
氨酸半值的摩尔 %作功 $20\% \times 10$, MJ/m²

天然头发-未烫发

16.03±0.24

11.18±2.16

- 10 1. 铜浓度的影响：2% 抗坏血酸，4% 过硼酸钠一水合物以及下列浓度的铜：

	pH	Emv	pO ₂ , mg/L	T °C	烫发 3 次后头发的胱 氨酸半值的摩尔 %	作功 $20\% \times$ 10, MJ/m ²
0 ppm Cu	8.9	-75.2	0.12	23.2	12.83±0.05	6.97±1.53
5 ppm Cu	8.6	+145.1	30.2	33.5	13.63±0.09	8.91±1.88
10 ppm Cu	8.6	+146.3	55.6	34.1	13.68±0.08	10.21±1.95
20 ppm Cu	8.6	+147.2	90.3	35.3	14.13±0.03	11.03±1.82

2. 过硼酸钠一水合物浓度的影响：2%抗坏血酸，20ppm Cu 以及下列浓度的过硼酸钠一水合物：

NaBO ₃ ·H ₂ O	pH	Emv	pO ₂ , mg/L	T °C	烫发 3 次后头发的胱氨酸半值的摩尔%	作功 20% × 10, MJ/m ²
2%	8.9	+147.2	2.2	32.1	12.60±0.56	7.89±2.21
3%	8.7	+148.1	72.3	33.2	13.29±0.14	8.71±2.77
4%	8.6	+149.2	85.7	34.5	14.13±0.03	11.03±1.82
5%	8.5	+150.3	84.5	34.5	12.85±0.01	7.63±1.39
6%	8.4	±151.2	90.1	34.5	12.63±0.01	6.71±1.37

实施例 9：超氧合溶液

5 将 2 克抗坏血酸、4 克过硼酸钠一水合物和 0.014 克葡萄糖酸铜(20ppm Cu²⁺)溶于 93.89 克去离子水中，产生一溶液，该溶液反应 5 分钟后产生溶氧浓度达 90 毫克/升。该溶液维持此溶氧浓度至少 30 分钟。

10 本领域技术人员显然能在不脱离本发明的精神或范围内对本发明的组合物和方法作各种变化和改动。因此，本文的描述覆盖了对本发明所作的改动和变化，只要它们在所附权利要求范围内或是与其等价。

权 利 要 求 书
按照条约第 19 条的修改

1. 一种用于在角蛋白纤维中重新形成胱氨酸以及用于在角蛋白物质中显示氧化性颜色的氧化系统，它包含：

5 抗坏血酸、
 至少一种金属离子和
 能产生 100 至 500 毫伏氧化电位的氧化剂，其中所述系统的 pH 范围为 2 至 10。

2. 根据权利要求 1 所述的氧化系统，其中所述氧化剂是过硼酸、过碳酸、过硫酸以及过氧化物的碱金属盐、铵盐、磷酸盐，或它们的混合物。

10 3. 根据权利要求 2 所述的氧化系统，其中所述氧化剂是过硼酸钠、过碳酸钠、过硼酸钾或过氧化脲。

 4. 根据权利要求 3 所述的氧化系统，其中所述氧化剂是过硼酸钠。

 5. 根据权利要求 1 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子选自铜离子、铁离子、锰离子、镁离子，以及它们的混合物。

15 6. 根据权利要求 5 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子是 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 或 Mg^{2+} 。

 7. 根据权利要求 6 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子是 Cu^{2+} 。

 8. 根据权利要求 1 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子的来源是金属离子和至少一种能与该金属离子络合的试剂的络合物。

20 9. 根据权利要求 8 所述的氧化系统，其中所述至少一种试剂是糖、肽、氨基酸或蛋白质。

 10. 根据权利要求 9 所述的氧化系统，其中所述糖是葡萄糖、蔗糖、乳糖或麦芽糖。

25 11. 根据权利要求 10 所述的氧化系统，其中所述络合物是选自葡萄糖酸铜(II)、葡萄糖酸铁(III)、葡萄糖酸锰(II)、和葡萄糖酸镁(II)的金属-糖络合物。

 12. 根据权利要求 11 所述的氧化系统，其中所述金属-糖络合物是葡萄糖酸铜(II)。

 13. 根据权利要求 4 所述的氧化系统，其中所述抗坏血酸和所述过硼酸钠存在的摩尔/摩尔比为 1:2 至 1:10。

30 14. 根据权利要求 13 所述的氧化系统，其中所述抗坏血酸和所述过硼酸钠存在的摩尔/摩尔比为 1:4。

 15. 根据权利要求 1 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子存在的量为 3 至 30ppm。

 16. 根据权利要求 15 所述的氧化系统，其中所述至少一种金属离子存在的量为