

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

A61K 7/09

A61K 7/06



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96197747.7

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1119986C

[22] 申请日 1996.10.21 [21] 申请号 96197747.7

[30] 优先权

[32] 1995.10.20 [33] FR [31] 95/12399

[86] 国际申请 PCT/FR96/01643 1996.10.21

[87] 国际公布 WO97/15272 法 1997.5.1

[85] 进入国家阶段日期 1998.4.20

[71] 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 M·毛布鲁 D·布赖达-瓦勒里奥

[56] 参考文献

EP647617 1995.04.12 A61K7/02

FR2679770 1993.02.05 A61K7/06

审查员 周英姿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇红 张元忠

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 新型还原性组合物和头发永久变形的  
新方法

[57] 摘要

本发明涉及一种角质纤维永久变形方法中首先使用的无泡的新组合物，在适宜的化妆载体中含有至少一种特定量的神经酰胺类化合物和至少一种还原剂。本发明还涉及一种使用上述定义的组合物的角质纤维永久变形的新方法。

ISSN 1008-4274

1. 角质纤维永久变形方法首先用的一种组合物, 其特征在于在适宜的化妆介质中, 该组合物含有①至少一种神经酰胺类化合物和②至少一种满足下述的化学式(I)的还原剂:



式中 R 代表一种羧基、氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、或许由氨基取代的羧基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、脲基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 酰基氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 酰基氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基、单羟基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基、二羟基 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基、或许由氨基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、或许由氨基取代的单羟基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基, 或者或许由氨基取代的二羟基 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基,

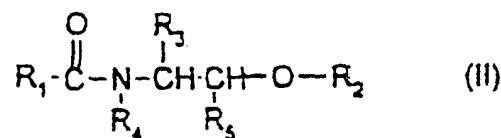
所述神经酰胺类化合物在该组合物中的含量是, 以该组合物总重量计为 0.005-10%, 所述组合物没有含有还原剂的泡。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述含量为 15 0.006-10%。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于所述含量为 0.008-4%。

4. 根据权利要求 1-3 中任一权利要求所述的组合物, 其特征在于神经酰胺类化合物是满足于下述化学式(II)的化合物:

20



式中:

-R<sub>1</sub> 代表:

25 -或者饱和或未饱和的、直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> 烃基, 这种基可以被一个或多个羟基取代, 该羟基或许被一种酸 R<sub>7</sub>COOH 酯化, R<sub>7</sub> 是或许单羟基化或多羟基化的、直链或支链的、饱和的或未饱和的 C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub> 烃基, R<sub>7</sub> 基中的一个羟基或多个羟基可以被一种或许单羟基化或多羟基化的、直链或支链的、饱和的或未饱和的 C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub> 脂肪酸酯化,

-或者 R''-(NR-CO)-R' 基, R 代表氢原子或单羟基化或多羟基化的

$C_1-C_{20}$  烷基,  $R'$  和  $R''$  是碳原子数之和为 9-30 的烷基,  $R'$  是二价基,

-或者  $R_8-O-CO-(CH_2)_p$  基,  $R_8$  代表  $C_1-C_{20}$  烷基,  $p$  是 1-12 中的一个整数;

- $R_2$  选自于氢原子、糖类基、硫酸盐或磷酸盐残基、磷酰基乙胺基和磷酰基乙铵基, 式中  $n$  是 1-4 中的一个整数,  $m$  是 1-8 中的一个整数;

- $R_3$  代表氢原子或羟基化的或未羟基化的、饱和的或未饱和的  $C_1-C_{33}$  烷基, 所述的一个羟基或多个羟基可以被一种无机酸或一种  $R_7COOH$  酸酯化,  $R_7$  具有如前面同样的意义, 所述的一个或多个羟基可以被一种(糖基) $_n$ 基、(半乳糖基) $_n$ 基或硫代半乳糖基、磷酰基乙胺基和磷酰基乙铵基醚化,  $R_3$  还可以被一个或多个  $C_1-C_{14}$  烷基取代;

- $R_4$  代表氢原子、甲基、乙基、或许羟基化的直链或支链的饱和的或未饱和的  $C_3-C_{50}$  烷基, 或代表  $-CH_2-CHOH-CH_2-O-R_6$  基, 式中  $R_6$  代表  $C_{10}-C_{26}$  烷基或  $R_8-O-CO(CH_2)_p$  基,  $R_8$  代表  $C_1-C_{20}$  烷基,  $p$  是 1-12 中的一个整数,

- $R_5$  代表氢原子或或许被一个或多个羟基化的、直链或支链的饱和的或未饱和的  $C_1-C_{30}$  烷基, 所述的一个或多个羟基被一个(糖基) $_n$ 基、(半乳糖基) $_n$ 基或硫代半乳糖基、磷酰基乙胺基和磷酰基乙铵基醚化,

其条件是,  $R_3$  和  $R_5$  代表氢时或  $R_3$  代表氢和  $R_5$  代表甲基时, 则  $R_4$  不代表氢原子、甲基或乙基。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物, 其特征在于  $R_1$  代表或者饱和或未饱和的、直链或支链的  $C_5-C_{50}$  烷基。

6. 根据权利要求 4 所述的组合物, 其特征在于  $R$  代表单羟基化的  $C_1-C_{20}$  烷基。

7. 根据权利要求 4 所述的组合物, 其特征在于糖类基选自(糖基) $_n$ 基、(半乳糖基) $_n$ 基或硫代半乳糖基。

8. 根据权利要求 4 所述的组合物, 其特征在于神经酰胺类化合物是化学式 (II) 的化合物, 其中  $R_1$  代表由或许羟基化的  $C_{14}-C_{22}$  脂肪酸衍生的饱和或不饱和的烷基;  $R_2$  代表氢原子;  $R_3$  代表或许羟基化的  $C_{11}-C_{17}$  饱和直链基。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物, 其特征在于  $R_3$  代表或许羟基化的  $C_{13}-C_{15}$  饱和直链基。

10. 根据权利要求 8 所述的组合物, 其特征在于神经酰胺类化合物选自于:

- 2-N-亚油酰基氨基-十八烷-1, 3-二醇,
  - 2-N-油酰基氨基-十八烷-1, 3-二醇,
  - 5 -2-N-棕榈酰基氨基-十八烷-1, 3-二醇,
  - 2-N-硬脂酰基氨基-十八烷-1, 3-二醇,
  - 2-N-山嵛酰基氨基-十八烷-1, 3-二醇,
  - 2-N-(2-羟基-棕榈酰基)-氨基-十八烷-1, 3-二醇,
  - 2-N-硬脂酰基氨基-十八烷-1, 3, 4-三醇,
  - 10 -2-N-棕榈酰基氨基-十六烷-1, 3-二醇,
- 或这些化合物的混合物。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物, 其特征在于神经酰胺类化合物选自于 2-N-亚油酰基氨基-十八烷-1, 3-二醇、2-N-(2-羟基-棕榈酰基)-氨基-十八烷-1, 3-二醇和 N-硬脂酰基植物鞘氨醇。

15 12. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的组合物, 其特征在于还原剂选自巯基乙醇、半胱胺和半胱氨酸。

13. 根据权利要求 12 所述的组合物, 其特征在于还原剂是巯基乙酸。

20 14. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的组合物, 其特征在于还原剂在该组合物中的含量是, 以该组合物总重量计为 1-25% (重量)。

15. 根据权利要求 14 所述的组合物, 其特征在于所述含量是 3-15% (重量)。

25 16. 角质纤维的处理方法, 以便达到这些角质纤维永久变形, 该方法包括下述步骤: ①在待处理的角质物上涂一种如权利要求 1-15 中任一权利要求所述的组合物, 该角质物在所述涂敷之前、之中或之后机械绷紧, ②或许冲洗该角质物, ③在该角质物上涂敷一种氧化性组合物, 或可能在加热下静置该角质物, ④或许再冲洗该角质物。

30 17. 根据权利要求 16 所述的组合物, 其特征在于该氧化性组合物含有一种神经酰胺类的化合物。

## 新型还原性组合物和头发永久 变形的新方法

5 本发明涉及一种角质纤维，具体是头发永久变形方法中首先用的化妆组合物，和涉及一种角质纤维，具体是头发的处理方法，以便达到头发永久变形，特别是呈烫发状。

人们知道，让头发永久变形最常用的技术中，首先用一种含有适宜还原剂的组合物打开角蛋白(胱氨酸)二硫键-S-S-(还原步骤)，然后，在  
10 冲洗如此处理的头发之后，还在于在预先绷紧(卷发夹子等)的头发上，涂一种氧化性组合物(氧化步骤，也称固定步骤)第二次重建所述的二硫化物键，以便最后头发达到所要求形状。这样，这种技术能够毫无差别地使头发卷曲、或者消除头发卷曲，或者除去头发卷曲。由如上述由化学处理赋予头发新的形式随着时间推移而完美地持久不变，特别能耐用水或用香波洗涤的作用，这与通常的简单暂时变形技术(如把头发做成波浪形)相反。  
15

进行烫发操作第一步可使用的还原性组合物一般含有亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、烷基膦或优选地硫醇作为还原剂。

关于进行固定步骤所必需的氧化性组合物，在实际中往往是指以过氧化氢或碱金属溴酸盐为主要成分的组合物。  
20

现在，已知烫发技术的问题是，在头发上涂这些组合物长时间就会引起头发质量的改变。这种头发质量改变的基本原因是如头发光泽之类的头发化妆性能降低，和头发机械性能的降低，尤其是当在还原步骤与氧化步骤之间进行冲洗时，因角质纤维溶胀所引起的机械强度的降低，  
25 这种溶胀还表现在头发孔隙度的增加。

这些头发脆弱，如清洗(brushing)之类的后处理时，这些头发还可能变脆。

为了解决头发质量发生改变的问题，曾提出将阳离子聚合物或者与还原剂，或者与氧化剂配合起来。

30 但是这些解决办法显得不能令人满意，它们没有完全解决头发机械性能降低的问题。特别是，在头发永久变形处理的情况下，这些头发手感不能令人满意而且卷曲稳定性也不够。

本发明主要一个目的是解决上述这些问题。

更确切地，本发明的目的是提出一种新的稳定的还原性组合物，特别是进行角质纤维永久变形操作时，首先使用的组合物，能够限制，甚至阻止这些角质纤维机械性能的降低更特别地是能够限制，甚至阻止头发变脆，这样能够达到可耐清洗的良好的卷曲和良好的稳定性。

本发明另一个目的是提出一种如上述的还原性组合物，角质纤维尤其经过永久变形处理时，这种组合物能够改善角质纤维如轻柔、易于梳理之类的化妆性质。

最后，本发明的一个目的是，提出一种使用本发明的还原性组合物，使角质纤维，特别是头发永久变形的新方法。

在 EP-A-0647617 和 FR-A-2673179 申请中以申请人名义提出使用类脂物相配合的特定神经酰胺，作为封装水溶性活性物质泡的包膜物，这些活性物质其中可以是保护所述活性物质的还原剂防止在这种组合物中可能存在的各种防变质反应化合物。

然而，本申请人非常惊奇地发现，在永久变形方法的还原性组合物中使用无封装还原剂泡的神经酰胺类化合物，在烫发方法之后能够达到极佳的毛发纤维状态。

因此，本发明的一个主题是角质纤维，特别是头发永久变形方法中首先用的一种新组合物，其特征在于在适宜的化妆介质中，该组合物含有①至少一种神经酰胺类化合物和②至少一种满足下述化学式(I)的还原剂：



式中 R 代表一种羧基、氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、或许由氨基取代的羧基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、脲基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 酰基氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 酰基氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基、单羟基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基、二羟基 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基、或许由氨基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、或许由氨基取代的单羟基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，或任选由氨基取代的二羟基 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，

所述神经酰胺类化合物在该组合物中的含量是，以该组合物总重量计为 0.005-10%，所述组合物没有含还原剂的泡。

本发明还有一个主题是角质物，特别是头发的处理新方法，该方法为的是达到这些头发永久变形，特别是呈永久发式，这种方法包括下述

步骤：①在待处理的角质物上涂一种如前面所定义的组合物，在所述涂敷之前、之中或之后机械绷紧该角质物，②或许冲洗该角质物，③在该角质物上涂一种氧化性组合物，或许在加热下可静置该角质物，④或许再冲洗该角质物。

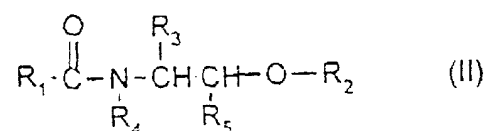
5 本发明的方法对达到烫发而又没有角质纤维降解危险是特别适合的。特别地，本发明的方法限制头发变脆，得到一种良好均匀的卷曲，以及较好的发型稳定性。本发明已处理的头发润湿，手感令人愉快，梳理容易。经本发明永久变形处理的头发所达到的形状在洗涤时还具有良好的变形。

10 本发明的其他特点、方面和优点将在下面的详细说明中以及具体但非限制性地用于说明的实施例中 will 更清楚地体现出来。

尽管该说明书涉及的是主要围绕头发处理的特定情况，但这里将看到到本发明的方法一般可用于任何的角质物，具体的是睫毛、胡须、汗毛、绒毛等。

15 在下文中，泡应当理解为由包裹已封装含水相的有机分子层构成的类脂物小球，这些层由至少一种神经酰胺类的化合物以及至少一种其他的类脂物化合物所组成。

根据本发明，神经酰胺类化合物应当理解为神经酰胺和/或葡糖神经酰胺和/或假神经酰胺。它们优选地选自于满足于下述化学式(II)的天然  
20 或合成的分子：



25

式中：

-R<sub>1</sub> 代表：

-或者 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>，优选的是饱和或未饱和的、直链或支链的 C<sub>5</sub>-C<sub>50</sub> 烃基，这种基可以被一个或多个羟基取代，其羟基或许被一种酸 R<sub>7</sub>COOH  
30 酯化，R<sub>7</sub> 是或许单羟基化或多羟基化的、直链或支链的、饱和的或未饱和的 C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub> 烃基。R<sub>7</sub> 基中的一个羟基或多个羟基可以被一种或许单羟基化或多羟基化的、直链或支链的、饱和的或未饱和的 C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub> 脂肪酸

酯化,

-或者  $R''-(NR-CO)-R'$  基,  $R$  代表氢原子或单羟基化或多羟基化的, 优选的是单羟基化的  $C_1-C_{20}$  烷基,  $R'$  和  $R''$  是碳原子数之和为 9-30 的烷基,  $R'$  是二价基,

5       -或者  $R_8-O-CO-(CH_2)_p$ ,  $R_8$  代表  $C_1-C_{20}$  烷基,  $p$  是 1-12 中的一个整数;

- $R_2$  选自于氢原子、糖类基, 具体是(糖基) $_n$ 基、(半乳糖基) $_m$ 基或硫代半乳糖基、硫酸盐或磷酸盐残基、磷酰基乙胺基和磷酰基乙铵基, 式中  $n$  是 1-4 中的一个整数,  $m$  是 1-8 中的一个整数;

10       - $R_3$  代表氢原子或羟基化的或未羟基化的、饱和的或未饱和的  $C_1-C_{33}$  烷基, 所述一个羟基或多个羟基可以被一种无机酸或一种  $R_7COOH$  酸酯化,  $R_7$  具有如前面同样的意义, 一个或多个羟基可以被一种(糖基) $_n$ 基、(半乳糖基) $_m$ 基或硫代半乳糖基、磷酰基乙胺基和磷酰基乙铵基醚化,  $R_3$  还可以被一个或多个  $C_1-C_{14}$  烷基取代; 优选地,  $R_3$  代表  $C_{15}-C_{26}$   
15        $\alpha$ -羟烷基, 该羟基或许被  $C_{16}-C_{30}$   $\alpha$ -羟基酸酯化;

- $R_4$  代表氢原子、甲基、乙基、或许羟基化的直链或支链的、饱和的或未饱和的  $C_3-C_{50}$  烷基, 或  $-CH_2-CHOH-CH_2-O-R_6$  基, 式中  $R_6$  代表  $C_{10}-C_{26}$  烷基或  $R_8-O-CO(CH_2)_p$  基,  $R_8$  代表  $C_1-C_{20}$  烷基,  $p$  是 1-12 中的一个整数,

20       - $R_5$  代表氢原子或可能一个或多个羟基化的、直链或支链的、饱和的或未饱和的  $C_1-C_{30}$  烷基, 所述一个或多个羟基可能被一个(糖基) $_n$ 基、(半乳糖基) $_m$ 基、硫代半乳糖基、磷酰基乙胺基和磷酰基乙铵基醚化,

其条件是,  $R_3$  和  $R_5$  代表氢时, 或  $R_3$  代表氢和  $R_5$  代表甲基时, 而  $R_4$  不代表氢原子、甲基或乙基。

25       在上述化学式 (II) 的化合物中, DOWNING 在 *Journal of Lipid Research*, 第 35 卷, 第 2060 页 (1994) 中描述的神经营酰胺和 / 或葡糖神经酰胺, 或 FR-2673179 法国专利申请中所描述的上述化合物是更可取的, 其说明作为参考文献列于本文中。

30       本发明特别优选的神经营酰胺类化合物是化学式 (II) 的化合物, 其中  $R_1$  代表由或许羟基化的  $C_{14}-C_{22}$  脂肪酸衍生的饱和或不饱和的烷基;  $R_2$  代表氢原子;  $R_3$  代表或许羟基化的  $C_{11}-C_{17}$  饱和直链基, 优选为或许羟基化的  $C_{13}-C_{15}$  饱和直链基。

这样一些化合物例如是：

-2-N-亚油酰基氨基-十八烷-1,3-二醇，

-2-N-油酰基氨基-十八烷-1,3-二醇，

-2-N-棕榈酰基氨基-十八烷-1,3-二醇，

5 -2-N-硬脂酰基氨基-十八烷-1,3-二醇，

-2-N-山嵛酰基氨基-十八烷-1,3-二醇，

-2-N-(2-羟基-棕榈酰基)-氨基-十八烷-1,3-二醇，

-2-N-硬脂酰基氨基-十八烷-1,3,4-三醇和特别是 N-硬脂酰基植物鞘  
氨醇，

10 -2-N-棕榈酰基氨基-十六烷-1,3-二醇，

或这些化合物的混合物。

还可以使用例如像按照 DOWNING 分类的一种和多种神经酰胺 2  
和一种和多种神经酰胺 5 的混合物之类的特定混合物。

还可以使用化学式(II)的化合物，其中  $R_1$  代表由脂肪酸衍生的饱和  
15 的或未饱和的烷基；  $R_2$  代表半乳糖基或硫代半乳糖基；  $R_3$  代表饱和和  
未饱和的  $C_{12}$ - $C_{22}$  烃基，优选- $CH=CH-(CH_2)_{12}-CH_3$  基。

例如在 DE4424530、DE4424533、DE4402929、DE4420736、  
WO95/23807、WO94/07844、EP-A-0646572、WO95/16665、FR-  
2673179、EP-A-0227994 和 WO94/07844、WO94/24097、  
20 WO94/10131 专利申请中描述了神经酰胺类化合物，其说明作为参考文  
献列于本文。

作为实例，可列举由 WAITAKI INTERNATIONAL BIOSCIENCES  
公司以商品名 GLYCOCER 销售的葡糖神经酰胺混合物构成的产品。

还可以使用在 EP-A-0227994、EP-A-0647617、EP-A-0736522 和  
25 WO94/07844 专利申请中描述的化合物。

这样一些化合物例如是 QUESTAMIDEH，也称之为双-(N-羟乙基-N-  
鲸蜡基)丙二酰胺，由 QUEST 公司销售，和鲸蜡酸的 N-(2-羟乙基)-N-(3-  
鲸蜡氧基-2-羟丙基)酰胺。

还可以使用如在 WO94/24097 专利申请中所描述的 N-二十二烷酰  
30 基-N-甲基-D-葡糖胺。

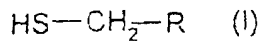
优选地，在本发明中可使用的神经酰胺类化合物选自 2-N-油酰基氨  
基-十八烷-1,3-二醇、2-N-(2-羟基-棕榈酰基)-氨基-十八烷-1,3-二醇和

### N-硬脂酰基植物鞘氨醇.

神经酰胺类的一种或多种化合物在本发明组合中的含量是 0.005-10 % , 优选的是 0.006-10 % , 更优选的是 0.008-4 % .

本发明组合物的还原剂选自于满足下述化学式(I)的化合物:

5



式中 R 代表羧基、氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、或许被一个氨基取代的羧基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、脲基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 酰基氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 酰基氨基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基、单羟基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基、二羟基 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基、或许被一个氨基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、或许被一个氨基取代的单羟基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或可能被一个氨基取代的二羟基 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基羰基 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基。

具体地, R 选自于下述的基: -CO<sub>2</sub>H、-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>、-CH(NH<sub>2</sub>)-CO<sub>2</sub>H、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H、-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H、-CH<sub>2</sub>-NH-CONH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-NH-COCH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-NH-CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-NH-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-NH-CO-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-NH-CO-CH(CH<sub>3</sub>)-NH<sub>2</sub>、-(CO)O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>OH、-CH(NH<sub>2</sub>)-COOR' , 其中 R' 是单羟基或二羟基化的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基。

20 优选地, 本发明组合物的还原剂选自于由巯基乙酸、半胱胺和半胱氨酸组成的组中。更优选地, 本发明组合物的还原剂是巯基乙酸。

该还原剂在本发明组合物中的含量是 1-25% , 优选地是 3-15% .

整个还原性组合物的 pH 优选地是 5-11 , 更优选地是 6.5-10 .

25 通常可以通过添加如下碱化剂达到和/或调节该 pH : 氨、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、丙-1,3-二胺、碱金属或铵的碳酸盐或碱金属或铵的碳酸氢盐、如碳酸脲之类的有机碳酸盐, 或碱金属氢氧化物, 所有这些化合物当然可以单一或混合使用, 或者通过添加例如像盐酸、乙酸、乳酸或硼酸之类的酸化剂达到和/或调节该 pH .

30 该还原性组合物可以呈稠的或不稠的洗涤剂、膏、凝胶或任何适宜形式, 可以含有在这些头发永久变形还原性组合物中使用的已知添加剂。

该还原性组合物还可以是放热类型的, 即涂在头发上时有些发热,

这给进行烫发或消除卷曲的人带来快感。

该还原性组合物还可以含有例如像乙醇、丙醇、异丙醇或甘油之类的溶剂，其最大浓度以该组合物总重量计为 20 %。

当这些组合物用于头发消除卷曲或去卷曲操作时，该还原性组合物  
5 优选地呈稠膏状，以便尽可能地保持头发纹路。制备以硬脂酸甘油酯、硬脂酸乙二酯、可自动-乳化蜡、脂肪醇等为主要成分的、呈“重”乳化液形式的这些膏。

还可以使用含有如羧乙烯基聚合物或共聚物之类增稠剂的液体或凝胶，它们“粘住”头发，并在头发上时使头发保持光滑状态。

10 最后，这些组合物还可以呈所述“自动-中和”或“自动-调节”状，在这种情况下，本发明使用的这些还原剂与在自动-中和烫发的还原性组合物中使用的至少一种已知的二硫化物相配合。

在这样一些已知二硫化物中，具体可以提及在 EP-A-354835 专利申请中描述的二巯基乙酸、二硫甘油、半胱胺、N,N'-二乙酰基-半胱胺、  
15 半胱胺酸、双泛酰硫乙胺，和 N-(巯基-烷基)- $\omega$ -羟烷基酰胺的二硫化物，在 EP-A-368763 专利申请中描述的 N-单或 N,N-二烷基巯基-4-丁酰胺的二硫化物、在 EP-A-432000 专利申请中描述的氨基巯基-烷基酰胺的二硫化物、在 EP-A-465342 专利申请中描述的 N-(巯基烷基)-琥珀酰胺酸的或 N-(巯基烷基)-琥珀酰亚胺的衍生的二硫化物、在 EP-A-514282 专  
20 利申请中描述的烷基氨基巯基烷基酰胺的二硫化物，和在 EP-A-653202 专利申请中描述的 N-巯基烷基链烷二酰胺的二硫化物。以还原剂计，这些二硫化物一般的摩尔比为 0.5-2.5，优选地为 1-2(参见 US3768490)。

本发明的第二个主题是一种使用上面定义的组合物作为还原性组合物处理角质纤维的方法。在头发上涂这种组合物一般构成本方法的第一  
25 步骤。一绺一绺涂或全部涂。

使用保持头发绷紧所适合的并本身已知的任何器具，特别是机械的器具，可以实施通常的头发绷紧步骤，使其形状相应于所要求这些头发的形状(例如卷发夹子)。

这些头发还可以不另外用器具，而只用手指成形。

30 在进行随意的下面冲洗步骤之前，通常地让涂了还原性组合物的头发保留几分钟，一般地为 10 分钟至 1 小时，优选地为 20 至 40 分钟是合适的，这样以便适当地留下还原剂与头发有效作用的时间。

这个等待阶段的温度优选地是 35-45 °C，同时优选地还用罩保护头发。

在该方法第二个(随意)步骤(步骤②)中，浸渍还原性组合物的头发因此然后用一种含水组合物仔细地冲洗。

5 然后，在也是随意的第三步骤(步骤③)中，在如此冲洗的头发上涂一种氧化性组合物，即固定剂，其目的是使头发固定新的形状。这第三步骤同样可以是角质纤维或许在加热下的静置步骤。

该氧化性组合物含有一种氧化剂，它可以选自于过氧化氢、碱金属溴酸盐、过酸盐或连多硫酸盐或它们的混合物，如一种碱金属溴酸盐与过酸盐的混合物。

10 这种固定剂还可以呈一种香波的形式。

这种氧化性组合物还可以含有人们熟知的这类组合物的化妆添加剂，如碱化剂或酸化剂、防腐剂、多价螯合剂、阳离子、遮光剂和或许一种阳离子聚合物。

15 该氧化性组合物还可以含有一种如前面所定义的神经营酰胺和/或葡糖神经酰胺。

如同在涂该还原性组合物的情况下一样，涂氧化性组合物的头发然后通常地处于静置阶段，即等待段，其时间是几分钟，一般地是 3-30 分钟，优选地是 5-15 分钟。

20 本发明使用的还原性和氧化性组合物载体优选地是水或一种低级醇如乙醇、异丙醇或丁醇的稀醇溶液。

例如可以用非那西丁、乙酰替苯胺、磷酸一钠和磷酸三钠或用 8-羟基喹啉硫酸盐使过氧化氢稳定。

如果另外用器具保持头发绷紧，可以在固定步骤之前或之后将这些器具(卷、卷发夹子等)从头发上取下。

25 最后，在本发明方法也是随意的最后步骤(步骤④)中，浸渍该氧化性组合物的头发一般用水仔细冲洗。

最后得到一种易于梳理、柔软的头发的。这些头发是波浪形的。

现在给出说明本发明的具体实施例。

在下面或前面除非另外指明，百分数都是以重量表示的。

30 实施例 1:

本申请人进行了一个对比试验，为的是证明在一种角质纤维永久变形处理方法所使用的还原性组合物中，添加神经酰胺给角质纤维的机械

强度水平带来改善的情况。

根据本发明制备了下述还原性组合物 A：

还原剂 A：

	-2-N-油酰基氨基-十八烷-1,3-二醇(神经酰胺)1 %	
5	-椰子基酰胺丙基甜菜碱/单月桂酸甘油酯	
	混合物, 30 % MA	2 %
	-巯基乙酸	6.7%
	-碳酸氢铵	5.1%
	-多价螯合剂	0.2%
10	-20 % 氨水	6.2%
	-软化水适量至	100 %

还制备了一种与 A 组成相同, 但不含 N-油基二氢鞘氨醇的还原性组合物 B。

上述这些组合物都是将神经酰胺经溶解或分散和加热后采用简单混合制备的。

为了比较在头发永久变形处理时使用的两种还原性组合物, 制备了一种具有下述组成的氧化性组合物, 或固定剂:

固定剂:

	-稀释 200 体积的过氧化氢 4.8%	
20	-月桂基二甲基胺氧化物	
	水溶液, 30 % MA	实际上 2.15%
	-柠檬酸	适量至 pH = 3
	-软化水	适量至 100 %

该氧化性组合物是采用简单混合制备的。

以 2 克涂液/克头发的比例, 将组合物 A 和 B 各涂在多绺敏感头发上。敏感头发应当理解为因大气因素和/或机械或化学的毛发处理的作用如染色、脱色和/或烫发不同程度地受到损伤的头发。在静置 10 分钟后, 再用水冲洗。

然后, 以 2 克涂液/克头发的比例, 在已冲洗的头发上涂固定剂。在静置 5 分钟后, 冲洗头发后再干燥。

根据下述方案评价每种组合物限制角质纤维损坏的能力: 对于以上面指出的方式用组合物 A 和 B 预先处理的每绺头发, 润湿三绺头发, 然

后将在这此头发放在一种金属夹上，以便在其根保持住这些头发。然后用一种注册商标为《Babylliss》的吹干刷，以尽可能规律的方式吹干，这种刷子已经用过50次以上。

5 刷时所损坏的头发仔细地收集在该刷子上，并将这些头发放到一个Petri盒中，然后在相对湿度 $50 \pm 2\%$ 、温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 下调节12小时后称量。

得到的结果汇集在下表(I)

表(I)

配方	损坏头发的量, 毫克/克
组合物 A (本发明)	$14.7 \pm 1.3$
组合物 B (对比)	$30.3 \pm 2.6$

10 这些结果清楚地表明，在永久变形方法的还原性组合物中加入一种神经酰胺大大地限制了角质纤维损坏。

#### 实施例 2:

头发永久变形方法的还原性组合物的具体实施例如下:

-2-N-油酰基-十八烷-1,3-二醇	0.01%
-椰子酰基甜菜碱	2 %
15 -巯基乙酸	7 %
-碳酸氢铵	5.5%
-20 % 氨水	6.6%
-多价螯合剂	0.4%
-软化水	适量至 100 %

#### 20 实施例 3:

头发永久变形方法的还原性组合物的具体实施例如下:

-N-2-羟基-十六烷酰基-2-氨基-十八烷-1,3-二醇	0.01%
-L-半胱氨酸	5.5%
-椰子基甜菜碱	1 %
25 -单乙醇胺	6 %
-多价螯合剂	0.4%
-软化水	适量至 100 %

#### 实施例 4:

头发永久变形方法的还原性组合物的具体实施例如下:

	-2-N-油酰基-十八烷-1,3-二醇	0.15%
	-20 % 氨水	4.9%
	-半胱胺氢氯化物	9.5%
	-多价螯合剂	0.4%
5	-软化水	适量至 100 %

#### 实施例 5:

申请人进行了一个对比试验, 以便证明在角质纤维永久变形的处理方法中使用的本发明这些还原性组合物中神经酰胺类化合物的含量的重要性。

10 制备了本发明的下述还原性组合物 C:

#### 还原剂 C:

	-2-N-油酰基-十八烷-1,3-二醇(神经酰胺)	0.006%
	-椰子酰胺基丙基甜菜碱/单月桂酸甘油酯混合物, 30 % MA	2 % MA
15	-巯基乙酸	6.7 %
	-碳酸氢铵	5.1%
	-多价螯合剂	0.2%
	-20 % 氨水	6.2%
	-软化水	适量至 100 %

20 上述这些还原性组合物可在神经酰胺溶解或分散和加热后经简单混合制备得到。

为了比较头发永久变形处理时两种还原性组合物, 制备了一种具有下述组成的氧化性组合物, 即固定剂:

#### 固定剂:

25	-稀释 200 体积的过氧化氢	4.8%
	-月桂基二甲基胺氧化物含水溶液, 30 % MA	实际上 2.15%
	-柠檬酸	适量至 pH = 3
	-软化水	适量至 100 %

采用简单混合制备该氧化性组合物。

30 以 2 克涂液/克头发的比例, 将组合物 C 和 D 各涂在多络敏感头发上。敏感头发应当理解为因大气因素和/或机械或化学的毛发处理的作用, 如染色、脱色和/或烫发不同程度地受到损伤的头发。在静置 10 分

钟后，再用水冲洗。

然后，以 2 克涂液/克头发的比例，在已冲洗的头发上涂固定剂。在静置 5 分钟后，冲洗头发后再干燥。

5 根据下述方案评价每种组合物限制角质纤维损坏的能力：对于以上面指出的方式用组合物 C 或 D 预先处理的每绺头发，润湿四绺头发，然后将其放在一个金属夹上，以便在其根保持这些头发。然后采用一种注册商标为《Delorme》的吹干刷，以尽可能规律的方式刷，这种刷子已经用过 4 次以上。

10 刷时所损坏的头发仔细地收集在该刷子上，并将这些头发放到一个 Petri 盒中，然后在相对湿度  $50 \pm 2\%$ 、温度  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  下调节 12 小时后称量。

得到的结果汇集在下表(II)

表(II)

配方	损坏头发的量, 毫克/克
组合物 C(本发明)	$55 \pm 9$
组合物 D(对比)	$74 \pm 10$