

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810092049.9

[51] Int. Cl.

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 5/04 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01)

[43] 公开日 2008年9月3日

[11] 公开号 CN 101254162A

[22] 申请日 2008.2.13

[21] 申请号 200810092049.9

[30] 优先权

[32] 2007.2.13 [33] FR [31] 0753237

[71] 申请人 欧莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 F·索乌 A·萨巴格

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 张耀宏

权利要求书9页 说明书24页

[54] 发明名称

长效重塑角蛋白纤维的方法,包括施用含阳离子增稠聚合物的氧化组合物的步骤

[57] 摘要

本发明涉及一种长效重塑角蛋白纤维,特别是头发角蛋白纤维的方法,包括: - 在角蛋白纤维上施用还原组合物以还原角蛋白二硫键的步骤,所述角蛋白纤维在所述施用之前、之中或之后定型,然后 - 氧化固定步骤,通过在角蛋白纤维上施用包含至少一种氧化剂和至少一种阳离子增稠聚合物的氧化组合物以再形成所述键,所述阳离子增稠聚合物是包含下列单体混合物的聚合产物: a) 至少一种被至少一种胺基取代的乙烯基单体, b) 至少一种非离子疏水乙烯基单体, c) 至少一种缔合乙烯基单体,和 d) 至少一种半疏水乙烯基表面活性剂单体。

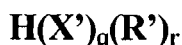
1、一种长效重塑角蛋白纤维，特别是头发角蛋白纤维的方法，包括：

-在角蛋白纤维上施用还原组合物以还原角蛋白二硫键的步骤，所述角蛋白纤维在所述施用之前、之中或之后定型，然后

-氧化固定步骤，通过在角蛋白纤维上施用包含至少一种氧化剂和至少一种阳离子增稠聚合物的氧化组合物以再形成所述键，所述阳离子增稠聚合物是包含下列单体混合物的聚合产物：

- a)至少一种被至少一种胺基取代的乙烯基单体，
- b)至少一种非离子疏水乙烯基单体，
- c)至少一种缔合乙烯基单体，和
- d)至少一种半疏水乙烯基表面活性剂单体。

2、根据权利要求1的方法，其中还原组合物在化妆可接受的介质中含有至少一种选自下式还原剂或者其与碱的盐的还原剂：



其中 X' 表示 P、S 或 SO<sub>2</sub>，q 是 0 或 1，r 是 1 或 2，且 R' 表示直链或支链、饱和或不饱和的 (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烃基，其非必要地被杂原子中断，且非必要地含有选自羟基部分、卤素基团、胺或羧基部分、((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烷氧基)羰基部分、酰氨基部分、((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烷基)氨基羰基部分、((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)酰基)氨基部分、单-或二烷基氨基部分、单-或二羟基氨基部分的取代基。

3、根据权利要求2的方法，其中还原剂选自硫代乙醇酸、硫代乳酸、单硫代乙醇酸甘油酯、巯基乙胺、N-乙酰基-巯基乙胺、N-丙酰基-巯基乙胺、半胱氨酸、N-乙酰基-半胱氨酸、硫代苹果酸、泛酰巯基乙胺、2,3-二巯基丁二酸、N-(巯基烷基)-ω-羟基烷基酰胺、N-单-或 N,N-二烷基巯基-4-丁酰胺、氨基巯基-烷基酰胺、N-(巯基烷基)琥珀酰胺酸及 N-(巯基烷基)琥珀酰亚胺衍生物，烷基氨基巯基烷基酰胺、2-羟丙基硫代葡萄糖酸酯和(2-羟基-1-甲基)乙基硫代乙醇酸酯的共沸混合物、巯基烷基氨基酰胺、N-巯基-烷基链烷二酰胺和甲脒亚磺酸衍生物，及其盐。

4、根据权利要求2或3的方法，其中还原剂相对于还原组合物总重量为 0.05

至 30%，优选 1 至 20%重量。

5、根据上述权利要求任一项的方法，其中所述单体混合物相对于单体混合物总重量含有：

- a) 10 至 70%重量的被至少一种胺基取代的乙烯基单体，
- b) 20 至 80%重量的非离子疏水乙烯基单体，
- c) 0.001 至 25%重量的缔合乙烯基单体，
- d) 0.01 至 25%重量的半疏水乙烯基表面活性剂单体，
- e) 0 至 10%重量的至少一种非离子羟基化乙烯基单体，
- f) 0 至 5%重量的至少一种交联单体，
- g) 0 至 10%重量的至少一种链转移剂，及
- h) 0 至 2%重量的至少一种聚合物稳定剂。

6、根据权利要求 5 的方法，其中单体混合物相对于单体混合物总重量含有：

- a) 20 至 60%重量的被至少一种胺基取代的乙烯基单体，
- b) 20 至 70%重量的非离子疏水乙烯基单体，
- c) 0.01 至 15%重量的缔合乙烯基单体，
- d) 0.1 至 10%重量的半疏水乙烯基表面活性剂单体，
- e) 0.01 至 10%重量的羟基化非离子乙烯基单体，
- f) 0.001 至 5%重量的交联单体，和
- g) 0.001 至 10%重量的链转移剂，
- h) 0 至 2%重量的聚合物稳定剂。

7、根据权利要求 5 或 6 的方法，其中单体混合物含有相对于单体混合物总重量为 1 至 5%重量的羟基化非离子乙烯基单体。

8、根据权利要求 5 至 7 中任一项的方法，其中单体混合物含有相对于单体混合物总重量为 0.001 至 5%重量的交联单体。

9、根据权利要求 5 至 8 中任一项的方法，其中单体混合物含有相对于单体混合物总重量为 0.1%至 5%重量的链转移剂。

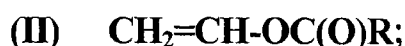
10、根据上述权利要求任一项的方法，其中被至少一种胺基取代的乙烯基单体选自：

-单-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯,  
 -二-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯, 优选二-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯,  
 -单-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基(甲基)丙烯酰胺,  
 -二-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基(甲基)丙烯酰胺,  
 -含有氮原子的杂环(甲基)丙烯酰胺,  
 -含有氮原子的杂环(甲基)丙烯酸酯,  
 及其组合。

11、根据权利要求10的方法, 其中被至少一种胺基取代的乙烯基单体选自:

-3-(N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酯,  
 -N'-(3-N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酰胺,  
 -2-(N,N-二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯,  
 -2-(N,N-二乙基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯,  
 -2-(叔丁基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯,  
 -2-(N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酰胺, 及  
 -2-(N,N-二甲基氨基)新戊基丙烯酸酯。

12、根据上述权利要求任一项的方法, 其中疏水非离子乙烯基单体选自式(I)  
 或(II)化合物:



其中, 在式(I)和(II)中:

X表示H或甲基;

Z表示-C(O)OR<sup>1</sup>、-C(O)NH<sub>2</sub>、-C(O)NHR<sup>1</sup>、-C(O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>1</sup>、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OR<sup>1</sup>、  
 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl、-CN、-NHC(O)CH<sub>3</sub>、-NHC(O)H、N-(2-吡咯烷酮基)、N-己内酰胺基、  
 -C(O)NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N-亚乙基脲、-SiR<sub>3</sub>、-C(O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>SiR<sub>3</sub>、  
 -C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>SiR<sub>3</sub>或-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>SiR<sub>3</sub>基团;

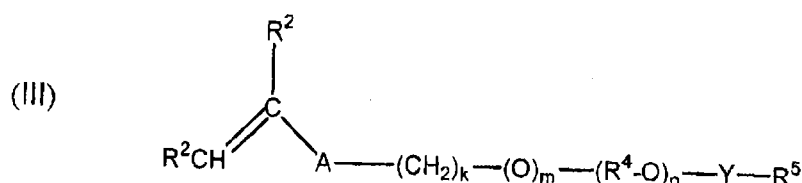
x是1至6的整数;

各个R独立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基;

各个  $R^1$  独立地表示  $C_1-C_{30}$  烷基、羟基化  $C_2-C_{30}$  烷基或卤代的  $C_1-C_{30}$  烷基。

13、根据权利要求 12 的方法，其中疏水非离子乙烯基单体选自丙烯酸  $C_1-C_{30}$  烷基酯、甲基丙烯酸  $C_1-C_{30}$  烷基酯及其混合物。

14、根据上述权利要求任一项的方法，其中缔合乙烯基单体选自式(III)化合物：



其中

各个  $R^2$  独立地表示 H、甲基、 $-C(O)OH$  或  $-C(O)OR^3$ ；

$R^3$  表示  $C_1-C_{30}$  烷基；

A 表示  $-CH_2C(O)O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-$ 、 $CH_2O$ 、 $-NHC(O)NH-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)O-$ 、 $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)NH-$  或  $-CH_2CH_2NHC(O)-$  基团；

Ar 表示二价芳基；

E 是 H 或甲基；

z 是 0 或 1；

k 是 0 至 30 的整数；

m 是 0 或 1，条件是当  $k=0$  时  $m=0$ ，并且当  $k$  为 1 至 30 时， $m$  是 1；

$(R^4-O)_n$  表示聚氧亚烷基基团，其是均聚物、与  $C_2-C_4$  氧亚烷基单元的嵌段共聚物或无规共聚物基团，

$R^4$  表示  $C_2H_4$ 、 $C_3H_6$ 、 $C_4H_8$  或其混合，

n 是 5 至 250 的整数，

Y 表示  $-R^4O-$ 、 $-R^4NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $R^4NHC(O)NH-$  或  $-C(O)NHC(O)-$ ；

$R^5$  是取代或未取代的烷基，选自直链  $C_8-C_{40}$  烷基、带支链的  $C_8-C_{40}$  烷基、碳环  $C_8-C_{40}$  烷基、 $C_2-C_{40}$  烷基取代的苯基、芳基取代的  $C_2-C_{40}$  烷基及  $C_8-C_{80}$  复合酯基，

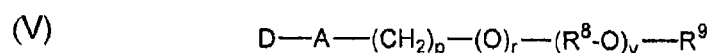
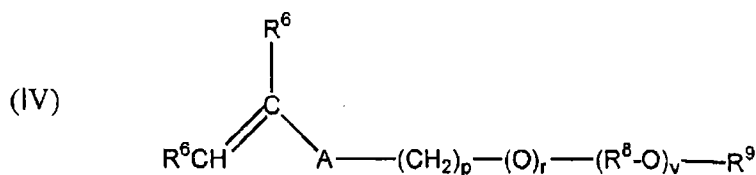
烷基  $R^5$  非必要地含有一个或多个选自羟基、烷氧基和卤素基团的取代基。

15、根据权利要求 14 的方法，其中缔合乙烯基单体选自聚乙氧基化鲸蜡基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化十六/十八烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化硬脂基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化山萘基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化月桂基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十六烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十九烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三十烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三十二烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三苯乙烯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、氢化蓖麻油聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、低芥酸菜籽聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、胆甾醇聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯及其混合物。

16、根据上述权利要求任一项的方法，其中半疏水的乙烯基表面活性剂单体含有可聚合的不饱和端基及共价结合到所述端基的聚氧亚烷基基团。

17、根据权利要求 16 的方法，其中所述聚氧亚烷基基团是含有 5 至 250 个 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 氧亚烷基单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物基团。

18、根据权利要求 16 或 17 的方法，其中半疏水乙烯基表面活性剂单体选自式(IV)或(V)的化合物：



其中在式(IV)或(V)中，

各个 R<sup>6</sup> 独立地表示 H、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、-C(O)OH 或 C(O)OR<sup>7</sup>；

R<sup>7</sup> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基；

A 表示 -CH<sub>2</sub>C(O)O-、-C(O)O-、-O-、-CH<sub>2</sub>O-、-NHC(O)NH-、-C(O)NH-、-Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)O-、-Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)NH- 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)- 基团；

Ar 表示二价芳基；

E 是 H 或甲基；

$z$  是 0 或 1;

$p$  是 0 至 30 的整数;

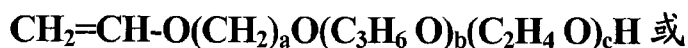
$r$  是 0 或 1, 条件是当  $p$  是 0 时,  $r$  是 0, 且当  $p$  为 1 至 30 时,  $r$  是 1,

$(R^8-O)_v$  表示聚氧亚烷基基团, 其是均聚物、与  $C_2-C_4$  氧亚烷基单元的嵌段共聚物或无规共聚物基团, 其中  $R^8$  表示  $C_2H_4$ 、 $C_3H_6$ 、 $C_4H_8$  或其混合, 且  $v$  是 5 至 250 的整数;

$R^9$  是 H 或  $C_1-C_4$  烷基;

$D$  表示  $C_8-C_{30}$  不饱和烷基或被羧基取代的  $C_8-C_{30}$  不饱和烷基。

19、根据权利要求 16 至 18 中任一项的方法, 其中单体混合物包含具有下式之一的半疏水乙烯基表面活性剂单体:



其中

$a$  是 2、3 或 4;

$b$  是 1 至 10 的整数;

$c$  是 5 至 50 的整数;

$d$  是 1 至 10 的整数; 且

$e$  是 5 至 50 的整数。

20、根据权利要求 5 至 19 中任一项的方法, 其中羟基化非离子乙烯基单体选自羟基化  $C_1-C_6$  烷基丙烯酸酯、优选羟基化  $C_1-C_4$  烷基丙烯酸酯, 羟基化  $C_1-C_6$  烷基甲基丙烯酸酯、优选羟基化  $C_1-C_4$  烷基甲基丙烯酸酯, 羟基化  $C_1-C_4$  烷基丙烯酰胺, 羟基化  $C_1-C_4$  烷基甲基丙烯酰胺及其混合物。

21、根据权利要求 20 的方法, 其中非离子羟基化乙烯基单体是 2-羟乙基甲基丙烯酸酯。

22、根据权利要求 5 至 21 中任一项的方法, 其中交联单体是具有至少 2 个丙烯酸酯基团的多元醇丙烯酸酯、具有至少 2 个甲基丙烯酸酯基团的多元醇甲基丙烯酸酯, 或其组合。

23、根据权利要求 5 至 22 中任一项的方法, 其中链转移剂选自硫醇化合物、

二硫化物、亚磷酸、次磷酸、卤代烷基化合物及其组合。

24、根据权利要求 5 至 23 中任一项的方法，其中所述单体混合物相对于单体混合物总重量含有：

a) 20 至 50%重量的至少一种被选自以下的至少一种胺基取代的乙烯基单体：

- 3-(N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酯，
- N<sup>2</sup>-(3-N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酰胺，
- 2-(N,N-二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯，
- 2-(N,N-二乙基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯，
- 2-(叔丁基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯，
- 2-(N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酰胺，和
- 2-(N,N-二甲基氨基)新戊基丙烯酸酯，

b) 50 至 65%重量的至少一种非离子疏水乙烯基单体，选自丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基酯、甲基丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基酯及其混合物，

c) 0.1 至 10%重量的至少一种缔合乙烯基单体，选自聚乙氧基化鲸蜡基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化十六/十八烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化硬脂基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化山嵛基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化月桂基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十六烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十九烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三十烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三十二烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三苯乙基苯酚(甲基)丙烯酸酯、氢化蓖麻油聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、低芥酸菜籽聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、胆甾醇聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯及其混合物，

d) 0.1 至 10%重量的至少一种半疏水乙烯基表面活性剂单体，其具有下式之一：



其中

a 是 2、3 或 4；

b 是 1 至 10 的整数；

c 是 5 至 50 的整数;

d 是 1 至 10 的整数; 以及

e 是 5 至 50 的整数。

e) 至多 10%重量的至少一种非离子羟基化乙烯基单体,

f) 至多 5%重量的至少一种交联单体,

g) 至多 10%重量的至少一种链转移剂, 和

h) 至多 2%重量的至少一种聚合物稳定剂。

25、根据上述权利要求任一项的方法, 其中所述单体混合物包含:

-二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基甲基丙烯酸酯,

-一种或多种(甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 简单酯,

-聚乙二醇(20-25) C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> 烷基醚甲基丙烯酸酯,

-聚乙二醇/聚丙二醇-30/5 烯丙基醚,

-羟基(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)烷基甲基丙烯酸酯,

-乙二醇二甲基丙烯酸酯。

26、根据上述权利要求任一项的方法, 其中本发明方法中所用的阳离子增稠聚合物相对于氧化组合物重量为 0.01 至 30%重量, 优选 0.1 至 10%重量, 更优选 0.5 至 3%重量。

27、根据上述权利要求任一项的方法, 其中所述氧化剂选自过氧化氢、碱金属溴酸盐、连多硫酸盐、过盐如过硼酸盐、过碳酸盐和过硫酸盐。

28、根据权利要求 27 的方法, 其中氧化剂相对于氧化组合物总重量通常为 0.1 至 50%重量, 优选 0.2 至 20%重量。

29、根据权利要求 27 或 28 的方法, 其中氧化组合物含有过氧化氢和至少一种过氧化氢稳定剂, 所述稳定剂选自碱金属或碱土金属焦磷酸盐如焦磷酸四钠, 碱金属或碱土金属锡酸盐, N-乙酰基对乙氧苯胺或酸和羟喹啉盐如羟喹啉硫酸盐。

30、根据权利要求 29 的方法, 其中过氧化氢稳定剂相对于氧化组合物总重量为 0.0001%至 5%重量, 优选 0.01 至 2%重量。

31、根据上述权利要求任一项的方法, 其中氧化组合物在 25°C和 1s<sup>-1</sup>的剪切

速率下测量的动力粘度为 50 厘泊至 1000 泊，优选 75 厘泊至 100 泊。

32、根据上述权利要求任一项的方法，其中氧化组合物的 pH 值为 1-13，优选 1.5-12。

33、根据上述权利要求任一项的方法，其中允许还原组合物反应 5 至 60 分钟，优选 10 至 45 分钟。

34、根据上述权利要求任一项的方法，包括在头发上施用还原组合物的步骤和固定步骤之间，使用加热烫棒在 60 至 220℃，优选 120 至 200℃ 下加热头发的步骤。

35、根据上述权利要求任一项的方法，其中允许氧化组合物反应 2 至 20 分钟。

36、如权利要求 1 或 5 至 25 任一项中定义阳离子增稠聚合物在含有过氧化氢或可释放过氧化氢的任何氧化化合物的氧化组合物中以制备储存稳定的组合物的用途。

## 长效重塑角蛋白纤维的方法，包括施用 含阳离子增稠聚合物的氧化组合物的步骤

### 技术领域

本发明涉及一种长效重塑角蛋白纤维，特别是头发角蛋白纤维的方法，包括还原步骤和氧化步骤，由此所述氧化步骤使用含有特定阳离子聚合物的凝胶氧化组合物来进行。

### 背景技术

获得头发长效变形的最常用技术包括，第一步，使用包含合适还原剂的组合物打开角蛋白 S-S 二硫键(胱氨酸)(还原步骤)，然后，一旦将由此处理的头发漂洗之后，在第二步中，通过向已经预先拉紧(用卷发夹或等同物)或梳理好或拉直的头发上施用氧化组合物再形成所述二硫键(氧化步骤，也称为固定步骤)，以便最后得到期望形式的头发。这种方法因此可以或使头发呈波浪形(烫发方法)或者去卷或者拉直头发(烫平方法)。与通常如使用定型剂的暂时重塑头发的简单方法相反，通过如上述的化学处理强加在头发上的新样式基本上是长效的，且尤其耐受水或洗发剂的清洗操作。

用于完成烫发操作第一步的还原组合物通常包含亚硫酸盐、重亚硫酸盐、烷基-膦或者优选硫醇作为还原剂。在后者中，传统使用的那些包括半胱氨酸及其各种衍生物、巯基乙胺及其衍生物、硫代乳酸或硫代乙醇酸，以及它们的盐和酯，特别是硫代乙醇酸甘油酯。

用于完成固定步骤的氧化组合物主要是基于过氧化氢或碱金属溴酸盐的组合物。

在长效重塑头发的方法，特别是烫发方法中，氧化组合物最常见是液体形式。作为缺点，这样的组合物一旦施用于头发，令使用者烦恼的是遭受流到前额、颈

背、脸或进入眼睛的痛苦。

很多年来，因此研究集中在作为凝胶的增稠化妆品制剂。这种类型的制剂受到使用者的高度赞赏，因为其非常容易和方便操作。

凝胶形式最常见地解决了配剂师必须处理的实际担心问题：如何容易地将产品从其包装中取出而没有任何显著的损失，如何限制产品分布到局部处理的头皮区域，同时能够以足够的量使用它以获得期望的化妆效果。对于长效重塑头发用的氧化制剂重要的是达到这样的目的。这些制剂必须正确地散开并沿着角蛋白纤维均匀分布，并且不应该流到前额、颈背、脸，也不进入眼睛。

在长效重塑头发的方法，特别是拉直方法中，已知的是使用增稠的氧化组合物。然而，这种增稠的助剂导致活性成分，特别是氧化剂的渗透减慢，从而限制了长效重塑的效率。

此外，通常难以获得基于过氧化物如过氧化氢的增稠组合物，这种增稠组合物通过使用常规水溶性增稠剂和/或胶凝剂而储存稳定，例如交联的丙烯酸聚合物类型的那些，如 GOODRICH 公司按商品名 CARBOPOL 销售的那些。出于储存稳定的原因，过氧化物以酸性水溶液的形式用于化妆品中。在常规胶凝剂的存在下，它们最常见地导致在储存过程中凝胶粘度发生明显变化。

从法国文献 FR 2 818 543 中已知预期用于处理角蛋白物质，尤其是用于长效重塑头发的凝胶氧化化妆组合物，其包含两亲性聚合物，所述聚合物含有至少一种游离形式，或部分或完全中和的烯键式不饱和的含磺酸基单体以及至少一种疏水部分。

这样的组合物无法完全令人满意。

## 发明内容

申请人令人惊讶地发现，在组合物中使用阳离子增稠聚合物能够获得不会流下而是停留在恰好施用部位的位置，同时易于散开且沿着角蛋白纤维均匀分布，并且特别是在拉直方法中不会降低活性成分渗透的组合物，该阳离子增稠聚合物是包含至少一种被至少一种胺基取代的乙烯基单体、至少一种非离子疏水乙烯基单体、至少一种缔合乙烯基单体以及至少一种半疏水的乙烯基表面活性剂单体的

单体混合物的聚合产物。

申请人还发现在优选含有过氧化氢或可能释放过氧化氢作为氧化剂的氧化化合物的氧化组合物中使用这样的阳离子增稠聚合物能够获得储存稳定的组合物。

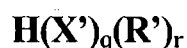
因此本发明的一个目标是提供一种长效重塑角蛋白纤维，特别是头发角蛋白纤维的方法，包括：

-在角蛋白纤维上施用还原组合物以还原角蛋白二硫键的步骤，所述角蛋白纤维在所述施用之前、之中或之后定型，然后

-氧化固定步骤，通过在角蛋白纤维上施用含有至少一种氧化剂和至少一种阳离子增稠聚合物的氧化组合物以便再形成所述键，所述阳离子增稠聚合物是包含下列的单体混合物的聚合产物：

- a) 至少一种被至少一种胺基取代的乙烯基单体，
- b) 至少一种非离子疏水乙烯基单体，
- c) 至少一种缔合乙烯基单体，和
- d) 至少一种半疏水的乙烯基表面活性剂单体。

用于本发明方法的还原组合物通常在化妆可接受的介质中含有至少一种选自下式还原剂或者其与碱结合的盐的还原剂：



其中 X' 表示 P、S 或 SO<sub>2</sub>，q 是 0 或 1，r 是 1 或 2，R' 表示直链或带支链、饱和或不饱和的 (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烃基，任选地被杂原子中断，而且任选地含有选自羟基部分、卤素部分、胺或羧基部分、((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷氧基) 羰基部分、酰氨基部分、((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基) 氨基羰基部分、((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 酰基) 氨基部分、单-或二烷基氨基部分、单-或二羟基氨基部分的取代基。

优选地，还原剂选自硫代乙醇酸、硫代乳酸、单硫代乙醇酸甘油酯、巯基乙胺、N-乙酰基-巯基乙胺、N-丙酰基-巯基乙胺、半胱氨酸、N-乙酰基-半胱氨酸、硫代苹果酸、泛酰巯基乙胺、2,3-二巯基丁二酸、N-(巯基烷基)-ω-羟基烷基酰胺、N-单-或 N,N-二烷基巯基-4-丁酰胺、氨基巯基-烷基酰胺、N-(巯基烷基)琥珀酰胺酸及 N-(巯基烷基)琥珀酰亚胺衍生物，烷基氨基巯基烷基酰胺、2-羟丙基硫代葡

糖酸酯和(2-羟基-1-甲基)乙基硫代乙醇酸酯的共沸混合物、巯基烷基氨基酰胺、N-巯基-烷基链烷二酰胺和甲脒亚磺酸衍生物，及其盐。

还原剂相对于还原组合物总重量通常为 0.05 至 30 重量%，优选 1 至 20 重量%。

为了改善头发纤维的化妆性质或者减少或防止其损伤，本发明方法中所用的还原组合物还可以包含一种或多种化妆活性剂。

这种或这些活性剂通常选自：由直链或环状硅氧烷，阳离子、阴离子、非离子或两性聚合物，肽及其衍生物，蛋白质水解产物，蜡，溶胀剂及渗透剂，阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子的表面活性剂，抗脱发剂，防头皮屑剂，天然或合成的增稠剂，悬浮剂，螯合剂，不透明剂，防晒剂，维生素或维生素原，矿物，植物或合成油，以及芳香剂，防腐剂及其混合物组成的组。

如先前说明的，本发明方法中所用的氧化组合物包含至少一种可以通过聚合特定的单体混合物获得的阳离子增稠聚合物。

根据本发明方法在氧化组合物中所用的阳离子增稠聚合物及其制备方法描述在国际申请 WO 2004/024779 中。

根据优选的实施方案，单体混合物相对于单体混合物总重量含有：

- a) 10 至 70%重量的被至少一种胺基取代的乙烯基单体，
- b) 20 至 80%重量的非离子疏水乙烯基单体，
- c) 0.001 至 25%重量的缔合乙烯基单体，
- d) 0 至 25%重量的半疏水乙烯基表面活性剂单体，
- e) 0 至 10%重量的至少一种非离子羟基化乙烯基单体，
- f) 0 至 5%重量的至少一种交联单体，
- g) 0 至 10%重量的至少一种链转移剂，及
- h) 0 至 2%重量的至少一种聚合物稳定剂。

如在此所用的，乙烯基单体是指含有至少一个 $-R_0CH=C(R_0)-$ 基团的单体，其中各个  $R_0$  独立地表示 H、 $C_1-C_{30}$  烷基、 $-C(O)OH$  或  $C(O)OR_0'$ ， $R_0'$  是  $C_1-C_{30}$  烷基。

因此，例如，在本发明的全文中，(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺是乙烯基

单体。

甚至更优选地，单体混合物相对于单体混合物总重量含有：

- a) 20 至 60%重量的被至少一种胺基取代的乙烯基单体，
- b) 20 至 70%重量的非离子疏水乙烯基单体，
- c) 0.01 至 15%重量的缔合乙烯基单体，
- d) 0.1 至 10%重量的半疏水乙烯基表面活性剂单体，
- e) 0.01 至 10%重量的羟基化非离子乙烯基单体，
- f) 0.001 至 5%重量的交联单体，和
- g) 0.001 至 10%重量的链转移剂，
- h) 0 至 2%重量的聚合物稳定剂。

当存在于单体混合物中时，羟基化非离子乙烯基单体甚至更优选单体混合物总重量的 1 至 5%重量。

当存在于单体混合物中时，交联单体优选单体混合物总重量的 0.001 至 5%重量。

当存在于单体混合物中时，链转移剂优选单体混合物总重量的 0.1%至 10%重量，更优选 0.1%至 5%重量。

如先前说明的，制备用于本发明方法中的增稠阳离子聚合物的单体混合物含有至少一种被至少一种胺基取代的乙烯基单体。

适用于制备本发明方法中所用的阳离子聚合物的被至少一种胺基取代的乙烯基单体是碱性、可聚合的烯键式不饱和单体。胺基可以衍生自单-、二-或多胺烷基，或者衍生自含有氮原子的杂芳基。胺基可以是伯胺、仲胺或叔胺。这些单体可以胺或盐的形式使用。

优选地，被至少一种胺基取代的乙烯基单体选自：

- 单-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯，
- 二-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯，优选二-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯，
- 单-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基(甲基)丙烯酰胺，
- 二-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基(甲基)丙烯酰胺，

-含有氮原子的杂环(甲基)丙烯酸酰胺,  
-含有氮原子的杂环(甲基)丙烯酸酯,  
及其组合。

优选的被至少一种胺基取代的乙烯基单体的合适例子包括: 单-或二-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯, 例如 2-(N,N-二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、3-(N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酯、4-(N,N-二甲基氨基)丁基(甲基)丙烯酸酯、(N,N-二甲基氨基)叔丁基(甲基)丙烯酸酯、2-(N,N-二乙基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、3-(N,N-二乙基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酯、4-(N,N-二乙基氨基)丁基(甲基)丙烯酸酯、2-(N,N-二丙基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、3-(N,N-二丙基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酯、4-(N,N-二丙基氨基)丁基(甲基)丙烯酸酯; 单-或二-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酰胺, 例如 N'-(2-N,N-二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酰胺、N'-(3-N,N-二甲基氨基)丙基丙烯酸酰胺; 及含有氮原子的杂环(甲基)丙烯酸酰胺或(甲基)丙烯酸酯, 例如 N-(2-吡啶基)丙烯酸酰胺、N-(2-咪唑基)甲基丙烯酸酰胺、2-(4-吗啉基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(4-吗啉基)乙基丙烯酸酯、N-(4-吗啉基)甲基丙烯酸酰胺、N-(4-吗啉基)丙烯酸酰胺、2-乙烯基吡啶和 4-乙烯基吡啶。

当以盐的形式存在时, 所述单体可以是无机盐, 例如盐酸盐、硫酸盐和磷酸盐; 或有机酸盐, 例如乙酸盐、马来酸盐和富马酸盐。

特别优选的被至少一种胺基取代的乙烯基单体包括:

-3-(N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酯,  
-N'-(3-N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酰胺,  
-2-(N,N-二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯,  
-2-(N,N-二乙基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯,  
-2-(叔丁基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯,  
-2-(N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酰胺, 及  
-2-(N,N-二甲基氨基)新戊基丙烯酸酯。

被至少一种胺基取代的乙烯基单体相对于单体混合物总重量, 通常为 10 至 70%重量, 优选 20 至 60%重量, 更优选 30 至 40%重量,

如先前说明的, 适合制备用于本发明方法中的增稠阳离子聚合物的单体混合

物还含有至少一种非离子疏水乙烯基单体。

适合制备用于本发明方法中的阳离子聚合物的疏水非离子乙烯基单体通常选自式(I)或(II)化合物:



其中, 在式(I)和(II)中:

X表示H或甲基;

Z表示 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^1$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{H}$ 、N-(2-吡咯烷酮基)、N-己内酰胺基、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{-N-亚乙基脲}$ 、 $-\text{SiR}_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{SiR}_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{SiR}_3$ 或 $-(\text{CH}_2)_x\text{SiR}_3$ 基团;

x是1至6的整数;

各个R独立地表示 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ 烷基;

各个 $\text{R}^1$ 独立地表示 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ 烷基、羟基化 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ 烷基或卤代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ 烷基。

特别值得一提的是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ 烷基(甲基)丙烯酸酯;  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ 烷基(甲基)丙烯酰胺; 苯乙烯、取代的苯乙烯, 例如乙烯基甲苯(2-甲基苯乙烯)、丁基苯乙烯、异丙基苯乙烯、对氯苯乙烯; 乙烯基酯, 例如乙酸乙烯基酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯(vinyl caprolate)、新戊酸乙烯酯和新癸酸乙烯酯; 不饱和的腈, 例如(甲基)丙烯腈和丙腈; 及不饱和的硅烷, 例如三甲基乙烯基硅烷、二甲基乙基乙烯基硅烷、烯丙基二甲基苯基硅烷、烯丙基三甲基硅烷、3-丙烯酰基酰氨基丙基三甲基硅烷、3-三甲基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯。

优选地, 疏水非离子乙烯基单体选自丙烯酸 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ 烷基酯、甲基丙烯酸 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ 烷基酯及其混合物, 如丙烯酸乙酯、甲基丙酸甲酯、3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯, 及其混合物。

疏水非离子乙烯基单体相对于单体混合物总重量, 通常为20至80%重量, 优选20至70%重量, 更优选50至65%重量。

如先前说明的, 适合制备用于本发明方法中的增稠阳离子聚合物的单体混合物还包含至少一种缔合乙烯基单体。

适合制备用于本发明中的阳离子聚合物的缔合乙烯基单体通常选自具有与其他体系单体聚合加成的烯键式不饱和端基(i), 给聚合物带来选择性亲水性质的聚氧亚烷基中心部分(ii), 和赋予聚合物选择性疏水性质的疏水端基(iii) 的化合物。

缔合乙烯基单体的烯键式不饱和端基(i) 优选衍生自  $\alpha,\beta$ -烯键式不饱和单-或二羧酸或酸酐, 优选  $C_3$  或者  $C_4$  单-或二羧酸或酸酐。可替换地, 缔合单体端基(i) 可以衍生自烯丙基醚或乙烯基醚; 被乙烯基取代的尿烷型非离子单体, 如在再公告美国专利 33,156 或在美国专利 5,294,692 中公开的; 或者衍生自被乙烯基取代的脲反应产物, 例如在美国专利 5,011,978 中公开的。

缔合乙烯基单体的中心部分(ii) 优选具有 5 至 250, 更优选 10 至 120, 甚至更优选 15 至 60 个  $C_2$ - $C_7$  氧亚烷基单元的聚氧亚烷基片段。优选的中心部分(ii) 是聚氧亚乙基、聚氧亚丙基和聚氧亚丁基片段, 其具有 5 至 150 个, 优选 10 至 100 个, 甚至更优选 15 至 60 个氧亚乙基、氧亚丙基或氧亚丁基单元, 以及无规序列或非无规序列的氧亚乙基、氧亚丙基或氧亚丁基单元。

缔合单体的疏水端基(iii) 优选属于以下烃类其中之一的烃片段: 直链  $C_8$ - $C_{40}$  烷基、芳基取代的  $C_2$ - $C_{40}$  烷基、 $C_2$ - $C_{40}$  烷基取代的苯基、带支链的  $C_8$ - $C_{40}$  烷基、 $C_8$ - $C_{40}$  烷基羧基及复合的  $C_8$ - $C_{80}$  酯。

缔合单体疏水端基(iii) 的合适例子包括具有 8 至 40 个碳原子的直链或带支链烷基, 如辛基( $C_8$ )、异辛基( $C_8$  支链)、癸基( $C_{10}$ )、月桂基( $C_{12}$ )、肉豆蔻基( $C_{14}$ )、鲸蜡基( $C_{16}$ )、十六/十八烷基(cetearyl,  $C_{16}$ - $C_{18}$ )、硬脂基( $C_{18}$ )、异硬脂基( $C_{18}$  带支链)、二十烷基( $C_{20}$ )、山嵛基( $C_{22}$ )、二十四烷基( $C_{24}$ )、二十六烷基 ( $C_{26}$ )、二十八烷基 ( $C_{28}$ )、三十烷基 ( $C_{30}$ ) 和三十二烷基 ( $C_{32}$ )。

具有 8 至 40 个碳原子并衍生自天然来源的直链或带支链烷基的合适例子尤其包括衍生自氢化的花生油、大豆油和低芥酸菜籽油(主要是  $C_{18}$ ), 氢化的  $C_{16}$ - $C_{18}$  牛油; 和氢化的  $C_{10}$ - $C_{30}$  萜烯醇, 例如氢化的香叶醇( $C_{10}$  带支链)、氢化的法呢醇 ( $C_{15}$  带支链)、氢化的叶绿醇( $C_{20}$  带支链) 的烷基。

$C_2$ - $C_{40}$  烷基取代的苯基的合适例子包括辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二烷基苯基、十六烷基苯基、十八烷基苯基、异辛基苯基和仲丁基苯基。

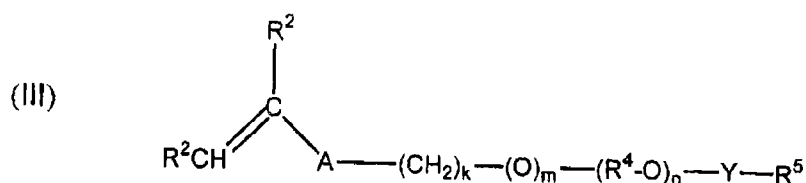
C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> 烷基羧基例如可以是衍生自基于动物的甾醇, 例如胆甾醇、羊毛甾醇、7-脱氢胆甾醇; 或者基于植物的衍生物, 例如植物甾醇、豆甾醇、菜油甾醇; 或者基于微生物的衍生物, 例如麦角甾醇和真菌甾醇 (mycrosterol) 的基团。其他适用于本发明的烷基羧基疏水基团包括例如环辛基、环十二烷基、金刚烷基 (adamantyl)、十氢萘基及衍生自天然羧酸物质, 例如蒎烯、氢化的视黄醇、樟脑和异冰片醇的基团。

芳基取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 烷基例如可以是苯乙烯基(例如, 2-苯乙基)、二苯乙烯基(例如, 2,4-二苯基丁基)、三苯乙烯基(例如, 2,4,6-三苯基己基)、4-苯基丁基、2-甲基-2-苯基乙基、三苯乙烯基酚基。

作为在本文中适用作端基(iii)的 C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> 复合酯, 可以提到氢化蓖麻油(主要是 12-羟基硬脂酸甘油三酯); 1,2-二酰基丙三醇如 1,2-二硬脂基丙三醇、1,2-二棕榈基丙三醇、1,2-二肉豆蔻基丙三醇; 糖二、三-或多元酯, 例如 3,4,6-三硬脂基葡萄糖、2,3-二月桂基果糖; 和脱水山梨糖醇酯, 例如在美国专利 4,600,761 中公开的那些。

根据本发明适用的缔合单体可以通过现有技术已知的任何方法制得。例如, 可以参照美国专利 US 4,421,902、US 4,384,096、US 4,514,552、US 4,600,761、US 4,616,074、US 5,294,692、US 5,292,843; US 5,770,760 和 US 5,412,142。

优选地, 根据本发明适用的缔合乙烯基单体选自式(III)化合物:



其中

各个 R<sup>2</sup> 独立地表示 H、甲基、-C(O)OH 或 -C(O)OR<sup>3</sup>;

R<sup>3</sup> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基;

A 表示 -CH<sub>2</sub>C(O)O-、-C(O)O-、-O-、CH<sub>2</sub>O、-NHC(O)NH-、-C(O)NH-、-Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)O-、-Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)NH- 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)- 基团;

Ar 表示二价芳基;

E 是 H 或甲基;

z 是 0 或 1;

k 是 0 至 30 的整数;

m 是 0 或 1, 条件是当  $k=0$  时  $m=0$ , 并且当  $k$  为 1 至 30 时,  $m$  是 1;

$(R^4-O)_n$  表示聚氧亚烷基基团, 其是均聚物、与  $C_2-C_4$  氧亚烷基单元的嵌段共聚物或无规共聚物基团,

$R^4$  表示  $C_2H_4$ 、 $C_3H_6$ 、 $C_4H_8$  或其混合,

n 是 5 至 250 的整数,

Y 表示  $-R^4O-$ 、 $-R^4NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $R^4NHC(O)NH-$  或  $-C(O)NHC(O)-$ ;

$R^5$  是取代或未取代的烷基, 选自直链  $C_8-C_{40}$  烷基、带支链的  $C_8-C_{40}$  烷基、碳环  $C_8-C_{40}$  烷基、 $C_2-C_{40}$  烷基取代的苯基、芳基取代的  $C_2-C_{40}$  烷基及  $C_8-C_{80}$  复合酯基, 烷基  $R^5$  任选地含有一个或多个选自羟基、烷氧基和卤素基团的取代基。

优选地, 缔合乙烯基单体选自聚乙氧基化鲸蜡基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化十六/十八烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化硬脂基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化山嵛基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化月桂基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十六烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十九烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三十烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三十二烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三苯乙烯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、氢化蓖麻油聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、低芥酸菜籽聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、胆甾醇聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯及其混合物, 其中单体聚乙氧基化部分含有 5 至 100 个, 优选 10 至 80 个, 更优选 15 至 60 个氧亚乙基单元。

优选地, 缔合乙烯基单体占单体混合物的 0.001 至 25% 重量, 优选 0.01 至 15% 重量, 更优选 0.1 至 10% 重量。

如先前说明的, 适合制备用于本发明方法的增稠阳离子聚合物的单体混合物含有至少一种半疏水的乙烯基表面活性剂单体。

含有聚氧亚烷基链的半疏水乙烯基表面活性剂单体可以调节其中所含的阳离子缔合聚合物的缔合性质, 由此产生具有非常令人满意的质地和非常好的流变学性质的水性凝胶。

半疏水的乙烯基表面活性剂单体通常是具有下面两部分的化合物:

(i) 能够与反应混合物的其他单体聚合加成的不饱和端基, 和

(ii) 使聚合物的疏水基团之间的缔合或任选存在于含聚合物的组合物中的其他物质的疏水基团之间的缔合达到最低程度的聚氧亚烷基基团。

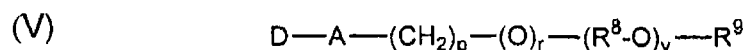
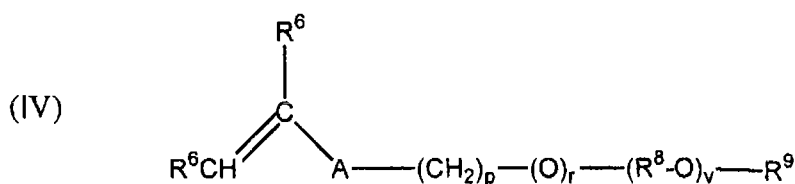
半疏水的乙烯基表面活性剂单体具有类似于缔合单体的结构, 但是其具有基本上不疏水的端基, 因此不会提供给聚合物任何缔合性质。

提供用于聚合加成的乙烯基或乙烯不饱和基的端基优选衍生自  $\alpha,\beta$ -烯键式不饱和单-或二-羧酸或酸酐, 优选  $C_3$ - $C_4$  单-或二-羧酸或其酸酐。可替换地, 端基(i)可以衍生自烯丙基醚、乙烯基醚或非离子不饱和尿烷。

可聚合的不饱和端基(i)还可以衍生自包含至少一个游离羧基官能团的不饱和  $C_8$ - $C_{30}$  脂肪酸。这样的  $C_8$ - $C_{30}$  基团构成不饱和端基(i)的部分, 且不同于通过亲水间隔基团与缔合单体不饱和端基隔开的缔合单体疏水侧基。

聚氧亚烷基部分(ii)含有长链-聚氧亚烷基片段, 其基本上类似于缔合单体的亲水部分。优选的聚氧亚烷基部分(ii)包括含有 5 至 250、优选 10 至 100 个氧亚烷基单元的  $C_2$ - $C_4$  聚氧亚乙基、聚氧亚丙基和聚氧亚丁基单元。当半疏水的乙烯基表面活性剂单体包含一种以上的氧亚烷基单元时, 这些单元可以以无规序列、非无规序列或嵌段序列排列。

优选地, 半疏水的乙烯基表面活性剂单体选自式(IV)或(V)的化合物:



其中在式(IV)或(V)中,

各个  $R^6$  独立地表示 H、 $C_1$ - $C_{30}$  烷基、 $-C(O)OH$  或  $C(O)OR^7$ ;

$R^7$  表示  $C_1$ - $C_{30}$  烷基;

A 表示  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$  基团;

Ar 表示二价芳基;

E 是 H 或甲基;

z 是 0 或 1;

p 是 0 至 30 的整数;

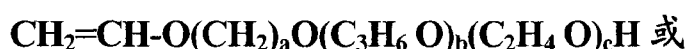
r 是 0 或 1, 条件是当 p 是 0 时, r 是 0, 且当 p 为 1 至 30 时, r 是 1,

$(R_8-O)_v$  表示聚氧亚烷基基团, 其是均聚物、与  $C_2$ - $C_4$  氧亚烷基单元的嵌段共聚物或无规共聚物基团, 其中  $R^8$  表示  $C_2H_4$ 、 $C_3H_6$ 、 $C_4H_8$  或其混合物, 且 v 是 5 至 250 的整数;

$R^9$  是 H 或  $C_1$ - $C_4$  烷基;

D 表示  $C_8$ - $C_{30}$  不饱和烷基或被羧基取代的  $C_8$ - $C_{30}$  不饱和烷基。

最优选地, 单体混合物包含具有下式之一的半疏水乙烯基表面活性剂单体:



其中

a 是 2、3 或 4;

b 是 1 至 10 的整数;

c 是 5 至 50 的整数;

d 是 1 至 10 的整数; 且

e 是 5 至 50 的整数。

优选的半疏水乙烯基表面活性剂单体包括例如 CLARIANT company 以标号 EMULSOGEN<sup>®</sup> R109、R208、R307、RAL109、RAL208 和 RAL307 销售的可聚合乳化剂; 由 BIMAX company 销售的 BX-AA-E5P5; 由 UNIQEMA company 销售的 MAXEMUL<sup>®</sup> 5010 和 5011。特别优选的单体是 EMULSOGEN<sup>®</sup> R208、R307 和 RAL307。

根据生产商:

EMULSOGEN<sup>®</sup> R109, 其是具有以下经验式的无规乙氧基化/丙氧基化乙烯基醚 1,4-丁二醇:



EMULSOGEN<sup>®</sup> R208, 其是以下经验式的无规乙氧基化/丙氧基化乙烯基醚 1,4-丁二醇:



EMULSOGEN<sup>®</sup> R307, 其是以下经验式的无规乙氧基化/丙氧基化乙烯基醚 1,4-丁二醇:



EMULSOGEN<sup>®</sup> RAL 109, 其是以下经验式的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙基醚:



EMULSOGEN<sup>®</sup> RAL 208, 其是以下经验式的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙基醚:



EMULSOGEN<sup>®</sup> RAL 307, 其是以下经验式的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙基醚:



MAXEMUL<sup>®</sup> 5010, 其是疏水羧基化 C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> 烯基 (alcenyl), 被 24 个氧亚乙基单元乙氧基化,

MAXEMUL<sup>®</sup> 5011, 其是疏水羧基化 C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> 烯基 (alcenyl), 被 34 个氧亚乙基单元乙氧基化;

以及 BX-AA-E5P5, 其是以下经验式的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙基醚:



用于制备本发明方法中所用的阳离子增稠聚合物的半疏水乙烯基表面活性剂单体的量可以在宽范围内变化, 且尤其取决于对聚合物所期望的最终流变学性质。单体反应混合物通常含有相对于单体混合物总重量至少 0.01% 重量的一种或多种半疏水乙烯基表面活性剂单体, 优选至少 0.1% 重量。单体混合物优选含有

相对于单体混合物的总重量至多 25%重量, 甚至更优选至多 10%重量的半疏水乙烯基表面活性剂单体。

如先前说明的, 本发明方法中所用的阳离子增稠聚合物由可含有至少一种非离子羟基化乙烯基单体的单体混合物制得。

这些单体是含有一个或多个羟基取代基的烯键式不饱和单体。

羟基化的非离子乙烯基单体的合适例子包括羟基化  $C_1$ - $C_6$  烷基(甲基)丙烯酸酯, 优选羟基化  $C_1$ - $C_4$  烷基(甲基)丙烯酸酯, 如 2-羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)、2-羟乙基丙烯酸酯(2-HEA)、3-羟丙基丙烯酸酯; 羟基化  $C_1$ - $C_4$  烷基(甲基)丙烯酰胺, 如 N-(2-羟乙基)甲基丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)丙烯酰胺、N-(3-羟丙基)丙烯酰胺、N-(2,3-二羟丙基)丙烯酰胺; 及其混合物。烯丙基醇、丙三醇单烯丙基醚、3-甲基-3-丁烯-1-醇、乙烯基醇前体及其等同物, 如醋酸乙烯酯也可提及。

当存在时, 羟基化的非离子乙烯基单体通常为至多单体混合物总重量的 10%重量。优选地, 羟基化的非离子乙烯基单体为单体混合物总重量的 0.01 至 10%重量, 更优选 1 至 8%, 甚至更优选 1 至 5%重量。

如先前说明的, 本发明方法中所用的阳离子增稠聚合物由可含有一种或多种交联单体以在其中引入分支并控制分子量的单体混合物制得。

适用的多不饱和交联剂是现有技术已知的。也可以使用具有反应基团的单不饱和化合物, 所述反应基团可以交联在聚合之前、期间或之后形成的共聚物。适用的其他交联单体可以是具有多个反应性基团, 例如环氧基团或异氰酸酯基团和可水解的硅烷基团的多官能单体。很多多不饱和化合物可以用于形成部分或全部交联的三维晶格。

适用的多不饱和交联单体的例子包括芳族的多不饱和单体, 例如二乙烯基苯、二乙烯基萘和三乙烯基苯; 脂环族的多不饱和单体, 例如 1,2,4-三乙烯基环己烷; 邻苯二甲酸双官能酯, 例如二烯丙基邻苯二甲酸酯; 多不饱和脂族单体, 例如二烯、三烯和四烯, 尤其是异戊二烯、丁二烯、1,5-己二烯、1,5,9-癸三烯、1,9-癸二烯和 1,5-庚二烯。

适用的其他多不饱和交联单体包括例如多烯基 (alcenyl) 醚, 例如三烯丙基季戊四醇、二烯丙基季戊四醇、二烯丙基蔗糖、八烯丙基蔗糖和三羟甲基丙烷二

烯丙基醚；多元醇或多元酸多不饱和酯，例如 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基三(甲基)丙烯酸酯、烯丙基丙烯酸酯、二烯丙基衣康酸酯、二烯丙基富马酸酯、二烯丙基马来酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯及聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯；亚烷基二丙烯酰胺，例如亚甲基二丙烯酰胺、亚丙基二丙烯酰胺；亚甲基二丙烯酰胺羟基化及羧基化衍生物，例如 N,N'-二羟甲基亚甲基二丙烯酰胺；聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯；多不饱和硅烷，例如二甲基二乙烯基硅烷、甲基三乙烯基硅烷、烯丙基二甲基乙烯基硅烷、二烯丙基二甲基硅烷及四乙烯基硅烷；多不饱和锡烷，如四烯丙基锡及二烯丙基二甲基锡。

适用并带有反应基团的单不饱和交联单体可以是 N-羟甲基丙烯酰胺；N-烷氧基(甲基)丙烯酰胺，其中烷氧基表示 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 基团；和不饱和可水解的硅烷，例如三乙氧基乙烯基硅烷、三异丙氧基乙烯基硅烷，以及 3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯。

适用并带有多个反应基团的多官能交联单体可以是例如可水解的硅烷，例如乙基三乙氧基硅烷和乙基三甲氧基硅烷；可水解的环氧基硅烷，例如 2-(3,4-环氧基环己基)乙基三乙氧基硅烷和 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷；多异氰酸酯，例如 1,4-二异氰酸基丁烷、1,6-二异氰酸基己烷、1,4-亚苯基二异氰酸酯及 4,4'-氧二(苯基异氰酸酯)；不饱和环氧化物，例如缩水甘油基甲基丙烯酸酯及烯丙基缩水甘油基醚；聚环氧化物，例如二缩水甘油基醚、1,2,5,6-二环氧己烷及乙二醇二缩水甘油基醚。

特别适用的多不饱和交联单体是乙氧基化的多元醇，如二醇、三醇和双酚，对于每摩尔羟基官能团用 2 至 100 摩尔环氧乙烷乙氧基化并由可聚合的不饱和基团，例如乙烯基醚、烯丙基醚、丙烯酸酯类型的酯或甲基丙烯酸酯类型的酯封端。这样的交联单体可以是例如双酚 A 乙氧基化二甲基丙烯酸酯、双酚 F 乙氧基化二甲基丙烯酸酯及乙氧基化三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

适用于本发明的其他乙氧基化交联单体例如为衍生自乙氧基化多元醇的交联剂，如美国专利 6,140,435 公开的那些。

交联单体的特别优选的例子包括具有至少两个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的多元醇丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)及乙氧基化(30)双酚 A 二甲基丙烯酸酯(EOBDMA)。

当交联单体存在时，其优选相对于单体混合物的重量为至多 5%重量。根据优选的实施方案，交联单体相对于单体混合物总重量为 0.001 至 5%重量，优选 0.05 至 2%重量，更优选 0.1 至 1%重量。

如先前说明的，单体混合物可以含有一种或多种链转移剂。所述链转移剂是现有技术已知的化合物。

可以特别提及的是硫醇化合物、二硫化物，例如 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 硫醇、巯基羧酸、巯基羧酸酯、硫代酸酯、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基二硫化物，芳基二硫化物、多官能硫醇；亚磷酸酯和次磷酸酯；卤代烷基化合物，例如四氯化碳、溴代三氯甲烷；以及不饱和链转移剂，例如  $\alpha$  甲基苯乙烯。

多官能硫醇例如是三官能硫醇如三羟甲基丙烷-三-(3-巯基丙酸酯)，四官能硫醇如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(硫代乙醇酸酯)及季戊四醇四(硫代乳酸酯)，六官能硫醇如季戊四醇六(硫代葡萄糖酸酯)。

可替换地，链转移剂可以是使在乙烯基单体的自由基聚合期间加成聚合物的分子量最小化的催化链转移剂。可提及的是例如基于钴的络合物，尤其是钴(II)螯合物。催化链转移剂可以常常相对于硫醇类型的链转移剂以低浓度使用。

更优选地，链转移剂的合适例子包括辛基硫醇、N-十二烷基硫醇、叔-十二烷基硫醇、十六烷基硫醇、十八烷基硫醇(ODM)、3-巯基丙酸异辛酯(IMP)、3-巯基丙酸丁酯、3-巯基丙酸、硫代乙醇酸丁酯、硫代乙醇酸异辛酯及硫代乙醇酸十二烷基酯。

当存在时，链转移剂优选以相对于单体混合物总重量至多 10%重量加入单体混合物。优选地，链转移剂相对于单体总重量为 0.1%至 5%重量。

如先前说明的，适合制备本发明方法中所用的阳离子增稠聚合物的单体混合物可以含有一种或多种聚合物稳定剂。优选地，聚合物是水溶性的。例如可提及的是合成聚合物，如聚乙烯醇、部分水解的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚

丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、羧基化的加成聚合物、聚烷基乙烯基醚；水溶性天然聚合物如明胶、肽 (peptine)、藻酸盐/酯、酪蛋白、淀粉；改性天然聚合物，如甲基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、烯丙基羟乙基纤维素。

适合的聚合物稳定剂以相对于乳液总重量至多 2% 重量的量使用，优选相对于乳液总重量为 0.0001 至 1% 重量，甚至更优选 0.01 至 0.5% 重量。

根据特别优选的实施方案，适于制备本发明方法中所用的阳离子增稠聚合物的单体混合物相对于单体混合物总重量包含：

a) 20 至 50% 重量的至少一种被选自以下的至少一种胺基取代的乙烯基单体：

- 3-(N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酯，
- N<sup>2</sup>-(3-N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酰胺，
- 2-(N,N-二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯，
- 2-(N,N-二乙基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯，
- 2-(叔丁基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯，
- 2-(N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酰胺，和
- 2-(N,N-二甲基氨基)新戊基丙烯酸酯，

b) 50 至 65% 重量的至少一种非离子疏水乙烯基单体，选自丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基酯、甲基丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基酯及其混合物，

c) 0.1 至 10% 重量的至少一种缔合乙烯基单体，选自聚乙氧基化鲸蜡基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化十六/十八烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化硬脂基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化山嵛基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化月桂基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十六烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化二十九烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三十烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三十二烷基(甲基)丙烯酸酯、聚乙氧基化三苯乙基苯酚(甲基)丙烯酸酯、氢化蓖麻油聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、低芥酸菜籽聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、胆甾醇聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯及其混合物，

d) 0.1 至 10% 重量的至少一种半疏水乙烯基表面活性剂单体，其具有下式之一：





其中

a 是 2、3 或 4;

b 是 1 至 10 的整数;

c 是 5 至 50 的整数;

d 是 1 至 10 的整数; 以及

e 是 5 至 50 的整数。

e) 至多 10%重量的至少一种非离子羟基化乙烯基单体,

f) 至多 5%重量的至少一种交联单体,

g) 至多 10%重量的至少一种链转移剂, 和

h) 至多 2%重量的至少一种聚合物稳定剂。

在本发明方法中所用的阳离子增稠聚合物可以通过使用常规的聚合方法, 如乳液聚合制得, 这是聚合物领域已知的。聚合可以通过受控的加成方法以简单的间歇工艺进行, 或者在小型反应器中引发反应, 然后单体物质以受控的方式加入反应器(接种聚合工艺)。虽然可以使用较高或较低的温度, 但通常聚合在 20 至 80°C 的反应温度下进行。为了增强单体混合物的乳化, 乳液聚合在表面活性剂存在下进行, 表面活性剂存在量相对于乳液总重量为 1 至 10%重量, 优选 3 至 8%重量, 更优选 5 至 7%重量。乳液聚合的反应介质还包含一种或多种自由基引发剂, 其量相对于单体混合物总重量优选 0.01 至 3%重量。聚合可以在中性或轻微碱性 pH 值条件下的水性介质中或氢醇 (hydroalcoholic) 介质中进行。

在典型的聚合中, 单体混合物在搅拌下加入合适反应器内的适合量水中的乳化表面活性剂溶液中以制备单体乳液, 所述乳化表面活性剂是例如非离子表面活性剂, 优选直链或支链的醇乙氧基化物或非离子及阴离子表面活性剂的组合, 如脂肪醇硫酸酯或脂肪醇烷基磺酸酯。将所述乳液通过任何已知方法脱氧, 然后加入聚合催化剂(引发剂), 如过硫酸钠, 或聚合物领域已知的任何其他适合的聚合加成催化剂引发聚合反应。搅拌反应混合物直至聚合完成, 时间通常为 4 至 16 小时。如果需要, 加入引发剂之前, 可以将单体乳液加热至 20 至 80°C 的温度。未反应单体的量可以通过加入额外量的催化剂来除去。得到的聚合物乳液可以从

反应器中移出，并调节用于储存或使用。任选地，在从反应器中移出乳液之前可以调节乳液的 pH 值或者其他物理或化学特性。通常，得到的乳液含有 10 至 40% 重量的全部固体物质。通常，得到的乳液中聚合物总量是 15 至 35% 重量，一般为至多 25% 重量。

促进乳液聚合的合适表面活性剂可以是非离子、阴离子、两性或阳离子表面活性剂，或其混合物。更常见地使用非离子或阴离子表面活性剂，或其混合物。

可以使用乳液聚合法中常规使用的任何类型的非离子、阴离子、两性或阳离子表面活性剂。

如先前说明的，所述聚合可以在一种或多种自由基引发剂存在下进行。那些可以选自无机不溶性过硫酸盐化合物，例如过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠；过氧化物，例如过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰和过氧化月桂酰；有机氢过氧化物，例如氢过氧化异丙苯和过氧化氢叔丁基；有机过酸，例如过乙酸；及脂溶性的自由基生成剂，例如 2,2'-偶氮二异丁腈，及其混合物。过氧化物和过酸可以任选地用还原剂如重亚硫酸钠或抗坏血酸、过渡金属、胂活化。特别适合的自由基引发剂包括水溶性偶氮型聚合引发剂，例如在烷基上具有水溶性取代基的 2,2'-偶氮二(叔烷基)化合物。优选的偶氮型聚合催化剂包括由 DuPont 公司销售的自由基引发剂 VAZO<sup>®</sup>，例如 VAZO<sup>®</sup>44 (2,2'-偶氮二(2-4,5-二氢咪唑基)丙烷)、VAZO<sup>®</sup>56 (2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二氯化物)，及 VAZO<sup>®</sup>68 (4,4'-偶氮二(4-氰戊酸))。

在本发明方法所用的阳离子增稠聚合物中，特别值得一提的是由 NOVEON 公司以商品名 AQUA CC 销售的化合物，其对应于 INCI 名：聚丙烯酸酯-1 交联聚合物 (POLYACRYLATE-1 CROSSPOLYMER)。

所述聚丙烯酸酯-1 交联聚合物是包含以下的单体混合物聚合的反应产物：

- 二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基甲基丙烯酸酯，
- 一种或多种(甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 简单酯，
- 聚乙二醇(20-25) C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> 烷基醚甲基丙烯酸酯，
- 聚乙二醇/聚丙二醇-30/5 烯丙基醚，
- 羟基(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)烷基甲基丙烯酸酯，

-乙二醇二甲基丙烯酸酯。

本发明方法中所用的阳离子增稠聚合物相对于氧化组合物重量通常为 0.01 至 30%重量，优选 0.1 至 10%重量，更优选 0.5 至 3%重量。

除了上述阳离子增稠聚合物之外，在本发明的头发长效重塑方法中所用的氧化组合物包含至少一种氧化剂。这优选选自过氧化氢、碱金属的溴酸盐、连多硫酸盐、过盐如过硼酸盐、过碳酸盐和过硫酸盐。

优选地，氧化剂是过氧化氢。

氧化剂相对于氧化组合物总重量一般表示为 0.1 至 50%，优选 0.2 至 20%重量。

优选地，当氧化剂是过氧化氢时，本发明方法中所用的氧化组合物包含至少一种过氧化氢稳定剂。

特别提及的是碱金属或碱土金属焦磷酸盐如焦磷酸四钠，碱金属或碱土金属锡酸盐，N-乙酰基对乙氧苯胺或酸和羟喹啉盐如羟喹啉硫酸盐。甚至更有利地，至少一种锡酸盐与至少一种焦磷酸盐联合或不联合使用。

过氧化氢稳定剂相对于氧化组合物总重量通常为 0.0001%至 5%重量，优选 0.01 至 2%重量。

为了改善头发纤维的化妆性质或减少或防止头发损伤，本发明方法所用的氧化组合物还可以含有一种或多种化妆活性剂。

这种或这些活性剂通常选自硅氧烷，不同于本发明使用的及先前描述的阳离子增稠聚合物的阳离子聚合物，阴离子、非离子或两性聚合物，肽及其衍生物，蛋白质水解产物，蜡，溶胀剂和渗透剂，阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子表面活性剂，抗脱发剂，防头皮屑剂，不同于本发明所用的及先前描述的阳离子增稠聚合物的天然或合成的增稠剂，悬浮剂，螯合剂，不透明剂，防晒剂，维生素或维生素原，矿物，植物或合成油，以及芳香剂，防腐剂及其混合物。

本发明方法中所用的氧化组合物优选还含有一种或多种硅氧烷。

如先前说明的，本发明方法中所用的氧化组合物可以含有一种或多种螯合剂。

螯合剂可以特别选自 EDTA(乙二胺四乙酸)及其盐如 EDTA 二钠和 EDTA

二钾，磷酸盐型化合物如偏磷酸钠、六偏磷酸钠，焦磷酸四钾，磷酸及其盐如乙二胺四亚甲基膦酸盐和羟基亚乙基二膦酸四钠。

如先前说明的，本发明方法所用的氧化组合物可以含有一种或多种防腐剂。可以使用化妆组合物中常规使用的任何类型的防腐剂。特别可使用的是水杨酸钠。

通常，氧化或还原组合物的 pH 值在 1 至 13 之间变化，优选 1.5 至 12。

优选地，当所述氧化剂是过氧化氢(过氧化氢水溶液)时，氧化组合物的 pH 值在 1.5 至 7 之间变化，甚至更优选 1.5 至 5。

优选地，还原组合物的 pH 值在 6 至 12 之间变化，甚至更优选 7 至 11，最优选 8 至 10。

根据本发明的水性氧化或还原组合物的 pH 值通常可以通过加入碱性剂，如氨水、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、1,3-丙二胺、碱金属或铵的碳酸盐或碳酸氢盐、有机碳酸盐如碳酸胍或碱金属氢氧化物(所有这些化合物当然可以单独或组合考虑)，或者酸化剂，如盐酸、乙酸、乳酸或硼酸来获得和/或调节。

本发明方法中所用的还原和氧化组合物的载体优选由水制得的水性介质，并且可以有利地包含化妆上可接受的有机溶剂，在这些有机溶剂中最特别地是醇，如乙醇、异丙醇、苯甲醇和苯乙醇，或者多元醇或多元醇醚，如乙二醇单甲基醚、单乙基醚和单丁基醚，丙二醇或其醚如丙二醇单甲基醚、丁二醇、二丙二醇以及二乙二醇烷基醚，如二乙二醇单乙基醚或单丁基醚。溶剂存在量可以相对于组合物总重量为约 0.5 至 20%，优选约 2 至 10% 重量。

优选地，本发明方法的氧化组合物在 25°C 和  $1\text{s}^{-1}$  的剪切速率下具有 50 厘泊至 1000 泊的动力粘度，优选 75 厘泊至 100 泊。

如先前说明的，本发明的方法包括在角蛋白纤维尤其是在头发上施用还原组合物的步骤，然后施用氧化组合物的步骤。

使用本领域技术人员已知的机械装置将头发定型。

当必须进行烫发操作(烫发法)时，优选使用卷发夹，在所述头发重塑装置之前、之中或之后施用还原组合物，固定，在还原组合物之后施用氧化组合物，其

中采用或没有采用任何中间或随后的漂洗或施用任何中间组合物的步骤。

优选地，还原组合物施用到先前卷在 2-30mm 直径的卷发夹上的湿头发上。也可以正在卷头发时施用组合物。通常，接着允许还原组合物反应 5 至 60 分钟，优选 10 至 45 分钟，然后充分漂洗头发。此后，在卷曲的头发上施用氧化组合物以再形成角蛋白二硫键，反应时间通常为 2 至 20 分钟。移去卷发夹之后，充分漂洗头发。

一旦还原组合物已经施用，头发还可以经历热处理，通过在整个反应时间或其部分内加热至 30 至 220°C 的温度。实际中，这种操作可以使用兜帽干发器、电吹风、IR-发射设备及其他常用加热设备来完成。

也可以使用加热烫棒作为加热工具和头发重塑工具，温度为 60 至 220°C，优选 120 至 200°C，其中在还原组合物施用步骤和固定步骤之间使用加热烫棒。

就去卷或拉直头发(拉直方法)而言，将还原组合物施用于头发上，然后头发经过机械变形以通过头发拉直操作使其新样式固定，例如使用宽齿梳、梳子的背部或手背。在反应时间，一般是 5 至 60 分钟，优选是 10 至 45 分钟之后，可以再进行另一次拉直，然后彻底漂洗头发，接着施用如上定义的氧化组合物，且一般保持约 2 至 20 分钟，此后充分漂洗头发。

头发拉直也可以在整个过程或其部分中使用温度为 60 至 220°C，优选 120 至 200°C 的加热烫棒完成。

本发明还涉及阳离子增稠聚合物在含有过氧化氢或者可以释放过氧化氢的氧化化合物的氧化组合物中以得到储存稳定的组合物的用途。

本发明将通过以下实施例说明。

## 具体实施方式

### 实施例 1

制备还原组合物和氧化组合物，以实现根据本发明的长效重塑头发的方法。

还原组合物是含有 6% 重量的硫代乙醇酸的水性组合物。

氧化组合物的配方如下：

过氧化氢	4.8 g
------	-------

羟基亚乙基二膦酸四钠	0.2 g
焦磷酸四钠	0.04 g
水杨酸钠	0.035 g
NOVEON 的 AQUA CC (聚丙烯酸酯-1 交联聚合物)	1% AM (重量)
磷酸	qs pH 3
去矿物质水	qsp 100 g

将还原组合物施用于先前卷在卷发夹上的湿头发上。还原组合物在头发上停留 15 分钟，然后彻底漂洗头发。

然后将氧化组合物施用在头发上，并使其反应一段时间。

## 实施例 2

制备还原组合物和氧化组合物，以实现根据本发明的长效重塑头发的方法。

还原组合物是含有 5.1% 重量的硫代乙醇酸和 2.5% 重量的二硫代乙醇酸二铵的水性组合物。

氧化组合物的配方如下：

过氧化氢	4.8 g
羟基亚乙基二膦酸四钠	0.2 g
焦磷酸四钠	0.04 g
水杨酸钠	0.035 g
NOVEON 的 AQUA CC (聚丙烯酸酯-1 交联聚合物)	2% AM (重量)
Salcare SC96	1% AM (重量)
磷酸	qs pH 3
去矿物质水	qsp 100 g

---

将还原组合物施用于先前卷在卷发夹上的湿头发上。还原组合物在头发上停留 15 分钟，然后彻底漂洗头发。

然后将氧化组合物施用在头发上，并使其反应一段时间。