

[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 200710185736.0

[51] Int. Cl.

A61K 8/898 (2006.01)

A45D 7/06 (2006.01)

A45D 7/00 (2006.01)

A61Q 5/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 9 月 10 日

[11] 公开号 CN 101259089A

[22] 申请日 2007.12.21

[21] 申请号 200710185736.0

[30] 优先权

[32] 2006.12.22 [33] FR [31] 0655931

[71] 申请人 欧莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 C·康潘 K·迪泰伊 - 古雷

G·珀蒂 F·热沃当

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 陈 宙

权利要求书 3 页 说明书 41 页

[54] 发明名称

包括施用低浓度还原组合物和中间干燥的步骤的永久性再成型角蛋白纤维的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种永久性再成型角蛋白纤维、特别是毛发角蛋白纤维的方法，其包括：将角蛋白纤维置于拉伸下的步骤，然后将还原组合物施用于所述角蛋白纤维上的步骤，从而还原角蛋白二硫键，所述还原组合物包含在化妆品可接受的介质中相对于所述还原组合物总重量为 0.1~3 重量%的至少一种还原剂，然后，在任选的漂洗操作后，干燥所述角蛋白纤维的步骤，然后氧化固定步骤，从而通过将氧化组合物施用在所述角蛋白纤维上而重新形成所述键。

1、一种永久性再成型角蛋白纤维、特别是毛发角蛋白纤维的方法，其包括：

- 将角蛋白纤维置于拉伸下的步骤，然后
- 将还原组合物施用于所述角蛋白纤维上的步骤，从而还原角蛋白二硫键，所述还原组合物包含在化妆品可接受的介质中相对于所述还原组合物总重量为 0.1~3 重量%的至少一种还原剂，然后，在任选的漂洗操作后，
- 干燥所述角蛋白纤维的步骤，然后
- 氧化固定步骤，从而通过将氧化组合物施用在所述角蛋白纤维上而重新形成所述键。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述角蛋白纤维的干燥是部分干燥或完全干燥。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述角蛋白纤维的干燥是完全干燥。

4、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于所述角蛋白纤维拉伸步骤通过郁金香形卷发器进行。

5、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于所述一种或多种还原剂选自亚硫酸盐类、亚硫酸氢盐类、硫醇类和膦类。

6、根据权利要求 1 至 4 任一项所述的方法，其特征在于所述一种或多种还原剂选自 L-半胱氨酸、D-半胱氨酸、L,D-半胱氨酸、和它们的盐、巯基乳酸、其盐及酯、巯基乙酸、其盐及酯、和它们的混合物。

7、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于相对于所述还原组合物的总重量，所述还原剂占 0.3 至 3 重量%。

8、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于使得所述还原组合物反应 2 至 50 分钟，优选 2 至 30 分钟，更优选 5 至 20 分钟。

9、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于所述还原组合物的 pH 值为 7.5 至 11，优选 8 至 9.5。

10、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于所述氧化组合物包含至少一种选自过氧化氢、过氧化脌、碱性溴酸盐、连多硫酸盐、过酸盐例如过硼酸盐、过碳酸盐和过硫酸盐的氧化剂。

11、根据权利要求10所述的方法，其特征在于相对于所述氧化组合物的总重量，所述氧化剂一般占0.1至10重量%，优选0.5至5重量%。

12、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于使得所述氧化组合物反应2至30分钟，优选2至15分钟，更优选2至7分钟。

13、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于所述氧化组合物的pH值为1.5至4.5，优选2至3.5。

14、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于其包括，在所述还原组合物施用步骤之后和/或在所述氧化固定步骤之后，用水漂洗所述角蛋白纤维的步骤。

15、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于所述还原组合物施用步骤在加热下进行或其后紧接着进行加热操作。

16、根据前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于所述还原组合物和所述氧化组合物分别以洗液、凝胶、增稠或未增稠的、泡沫或膏状物的形式存在。

17、根据前述任一项权利要求所述的永久性再成型毛发的方法，其特征在于将角蛋白纤维机械地置于拉伸下的步骤在毛发护理组合物施用步骤之后进行，所述毛发护理组合物包含阳离子聚合物和/或硅树脂，优选氨基硅树脂。

18、根据权利要求17所述的永久性再成型毛发的方法，其特征在于在所述毛发护理组合物施用步骤之后进行漂洗操作。

19、根据前述任一项权利要求所述的永久性再成型毛发的方法，其特征在于其包括施用含有固定聚合物的组合物的步骤。

20、根据权利要求16所述的永久性再成型毛发的方法，其特征在于在将角蛋白纤维置于机械拉伸下的步骤和施用所述还原组合物的步骤之间施用所述含有固定聚合物的组合物。

21、一种试剂盒，其包括：

- 至少一个第一室，其包含还原组合物，例如权利要求 1 所述的，和
- 至少一个第二室，其包含氧化组合物，例如权利要求 1 所述的。

22、根据权利要求 21 所述的试剂盒，其还包括将毛发置于机械拉伸下的装置。

包括施用低浓度还原组合物和中间干燥的步骤的 永久性再成型角蛋白纤维的方法

本发明涉及一种永久性再成型毛发的方法，所述方法特别地包括介于施用低浓度还原组合物步骤和施用氧化组合物步骤之间的毛发干燥步骤。

目前市场上销售了许多容易定型、调质和增加毛发重量的产品，尤其是针对薄的毛发，其中可以提及例如泡沫和定型凝胶或发胶。这些产品可使毛发成型，但会随洗发剂消除，因此需要每天使用。

用于使得毛发长久变形的最常用的技术包括，在第一步中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，一旦将如此处理的毛发漂洗，通常使用水，在第二步中通过将氧化组合物施用于先前已置于拉伸下（例如使用发卷等）的毛发上而重新形成所述二硫键（氧化步骤，也称为固定步骤（fixing step）），以最终赋予毛发所希望的造型。这些步骤通常通过将角蛋白纤维保持在机械应力下，例如使用卷发器。

与用于使用泡沫、定型凝胶或发胶使得毛发暂时再成型的常见简单方法相反，通过化学处理例如上述方法赋予毛发的新造型几乎是长效的，并且特别地能耐受用水或洗发剂的清洗。

然而，卷绕卷发器是一种技术性动作，但是缺乏经验的消费者会发现很难操作。因此已经开发出了旨在省略将毛发置于卷发器的拉伸下的步骤的方法，从而控制毛发的造型。

然而，由于所述方法不使用卷发器，它们不能为毛发提供强拉伸作用，因此使用这种方法得到的发型不仅相当缓和而且保持期相对较短。

如上所述的用于永久性再成型毛发的常见方法通常需要使用高含量的巯基乙酸或其盐，该方法的另一缺点是会影响经人工染色的毛发的颜色。

因此，例如当将上述永久性再成型方法应用于先前已经过人工染色的毛发时，它们会导致所述人工染色的退化或去色。

上述方法中没有任何一种能提供涉及上述问题的完全令人满意的永久性再成型方法。

因此，需要提供一种永久性再成型毛发的方法，其不会影响人工染发的颜色，并且可持久地实现毛发体积膨胀，不仅通过提升而在毛发的根部，而且沿着整个长度。此外，该方法应当对短发和薄发特别有效和提供易于分派物料的改善造型性。

这种需要在大众消费产品领域中尤为显著。

本申请人发现了一种永久性再成型角蛋白纤维的方法，其特别地包括介于施用低浓度还原组合物的步骤和氧化固定步骤之间的角蛋白纤维干燥步骤，其可实现上述目标。

因此，本发明的一个目的是提供一种永久性再成型角蛋白纤维、尤其是毛发角蛋白纤维的方法，其包括：

- 将角蛋白纤维置于拉伸下的步骤，然后
- 将还原组合物施用于所述角蛋白纤维上的步骤，从而还原角蛋白二硫键，所述还原组合物包含在化妆品可接受的介质中相对于所述还原组合物总重量为 0.1~3 重量%的至少一种还原剂，然后，在任选的漂洗操作后，
- 干燥所述角蛋白纤维的步骤，然后
- 氧化固定步骤，从而通过将氧化组合物施用在所述角蛋白纤维上而重新形成所述键。

将低浓度还原组合物施用在角蛋白纤维上可确保角蛋白纤维被保护，特别是在被染色的毛发上。特别地，在实施本发明方法的期间和此后用洗发剂反复漂洗时，均可观察到对人工染色毛发的保护作用。换言之，本发明的用于永久性再成型角蛋白纤维的方法不会损害人工毛发颜色。

将低浓度还原组合物施用在角蛋白纤维上还可以确保在相同的角蛋白纤维上短间隔地多次实施本发明的方法，而不会损伤角蛋白纤维，这对于使用较高浓度还原剂的方法而言是不可能的。

将低浓度还原组合物施用在角蛋白纤维上另外与传统成型方法相比可确保减少释放的异味。

将低浓度还原组合物施用在角蛋白纤维上最后还可以确保根据毛发的性质来改变所述组合物在该毛发上的反应时间，并且不需要根据待处理的毛发类型而改变所述还原组合物的类型。后一点对于普通消费者来说十分有利，因为不需要根据毛发的性质而在若干类型的还原组合物中进行选择，而只需改变其反应时间。

所述角蛋白纤维拉伸步骤可采用任何方式进行，例如束发绳、发夹、发梳、发卡、海绵架或“郁金香形”卷发器。

优选郁金香形卷发器。其由体成型（body-forming）延长棒组成，在其一端以具有至少一个孔的头终止。所述卷发器体由柔软的材料制成，从而使得其自由端可以被插入到所述头孔中，并通过弹性夹具牢固地保持在那里。特别适用于实施本发明方法的上述类型的卷发器例如在法国专利申请 FR2 602 650 中被描述。

与大多数圆柱形卷发器相对比，使用郁金香型卷发器可以控制施加在毛发上的拉伸作用，因此在处理时间内为发束赋予被卷绕的形式，而不会过分地拉扯毛发。郁金香形卷发器与传统的圆柱形卷发器相比，还具有容易设置和对于头皮而言更舒适的优势。根据毛发形状和预期的卷发体积，可对或厚或薄的发束进行卷绕。

上面定义的方法包括干燥角蛋白纤维的步骤。角蛋白纤维干燥可包括部分干燥或完全干燥，并可以通过例如家用干发器、或盔式干发器、或者发用加热帽实现，或者毛发还可以在小心地拧出水后使其风干。角蛋白纤维干燥优选完全干燥。优选使用加热装置来干燥所述毛发。

本发明方法中使用的还原组合物典型地包含，在化妆品可接受的介质中，至少一种选自亚硫酸盐类、亚硫酸氢盐类、硫醇类和膦类的还原剂。

所用的亚硫酸盐类和亚硫酸氢盐类的合适实例包括碱金属或碱土金属或铵亚硫酸盐类或亚硫酸氢盐类，尤其是钠、钾或单乙醇胺亚硫酸盐或亚硫酸氢盐。

优选地，在所述还原组合物中用作还原剂的硫醇类选自半胱氨酸及其衍生物，例如 N-乙酰基半胱氨酸，半胱胺及其衍生物，例如其 C1-C4 酰基衍生物，例如 N-乙酰基半胱胺和 N-丙酰基半胱胺，巯基乳酸（thiolactic acid）及其酯，例如单巯基乳酸甘油酯（glycerol monothirolactate），巯基乙酸及其酯，例如单巯基乙酸甘油酯或单巯基乙酸乙二醇酯，和硫甘油。

根据本发明所用的还原组合物中使用的硫醇类的合适实例还包括糖 N-巯基烷基酰胺类，例如 N-(巯基-2-乙基)葡萄糖胺， β -巯基丙酸及其衍生物，硫羟苹果酸、泛酰巯基乙胺（panthetine），N-(巯基烷基) ω -羟基烷基酰胺类，例如在欧洲专利申请 EP-A-354 835 中描述的那些，和 N-单-或 N,N-二烷基巯基 4-丁酰胺类，例如在欧洲专利申请 EP-A-368 763 中描述的那些，氨基巯基烷基酰胺类，例如在欧洲专利申请 EP-A-432 000 中描述的那些，和烷基氨基巯基烷基酰胺类，例如在欧洲专利申请 EP-A-514 282 中描述的那些，法国专利申请 FR-A-2 679 448 中描述的基于巯基乙酸(2/3)羟基-2 丙基酯和巯基乙酸羟基-2-甲基-1 乙基酯的混合物(67/33)。

本申请人证实施用含半胱氨酸的还原组合物可使得在短发和薄发上获得毛发体积膨胀，其不仅通过提升而在毛发根部，而且沿着整个毛发长度。

更优选地，所述还原组合物选自 L-半胱氨酸、D-半胱氨酸、L,D-半胱氨酸、及其盐、巯基乳酸（thiolactic acid）及其盐和酯、巯基乙酸及其盐和酯、及它们的混合物。

更优选地，所述还原剂是半胱氨酸。

相对于所述还原组合物的总重量，所述还原剂优选地占 0.3~3 重量%。

根据一个优选实施方案，使得所述还原组合物反应 1~50 分钟，优选 1~30 分钟。所述还原组合物的反应时间根据发质而改变。

在施用所述还原组合物期间或之后，可以通过加热对所述角蛋白纤维进行热处理，例如就上述部分或全部反应时间而言加热至 30~250℃ 的温度。在实践中，该操作可借助盔式干发器、吹风机、圆形烫发器或扁形烫发器、IR-发射装置和其他加热装置进行，在某些情况下可使用塑料膜。

本发明的还原组合物的 pH 值优选为 7.5~11，更优选为 8~9.5。

本发明的还原组合物的 pH 值可通过传统方式得到和/或通过加入碱性试剂调节,例如铵、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、2-甲基-2-氨基-1-丙醇、1,3-丙二胺、碱性碳酸盐或碳酸氢盐或者碳酸铵或碳酸氢铵、碳酸钠和碳酸氢钠,有机碳酸盐,例如碳酸胍,或碱性氢氧化物,其中可以单独或组合地考虑所有这些化合物,或者加入酸化试剂调节,例如盐酸、醋酸、乳酸、硼酸、柠檬酸和磷酸。

为了改善毛发纤维的美容性质或者减少或防止它们受损,本发明方法中使用的还原组合物也可以包含一种或多种化妆活性试剂。

所述一种或多种活性试剂通常选自挥发性或非挥发性、线型或环状、胺型或非胺型硅树脂;阳离子型、阴离子型、非离子的或两性的聚合物、肽和它们的衍生物;蛋白质水解产物、天然和合成蜡、特别是脂肪醇、溶胀剂和渗透剂或者提高所述一种或多种还原剂的效率的试剂、以及其它活性化合物例如阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子型表面活性剂、防脱发剂、抗头皮屑剂、缔合的或非缔合的、天然或合成增稠剂、悬浮剂、螯合剂、乳浊剂、染色剂、滤光剂、填料、维他命或维他命原、矿物油、植物油或合成油、以及香料、防腐剂、稳定剂、和它们的混合物。

优选地,所述还原组合物包含阳离子聚合物和/或至少一种硅树脂。

如这里所用的,“阳离子聚合物”是指包含阳离子基团或可电离成阳离子基团的任何聚合物。

优选的阳离子聚合物选自包含含有伯、仲、叔和/或季胺基团的单元的那些,上述基团既可以属于所述聚合物主链,或者由直接连接至其上的侧取代基携带。

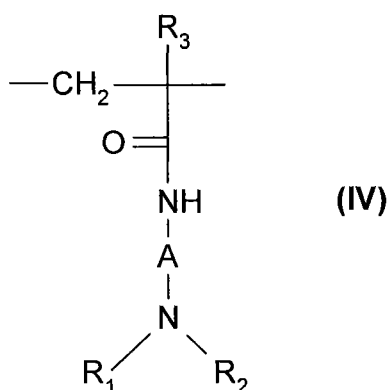
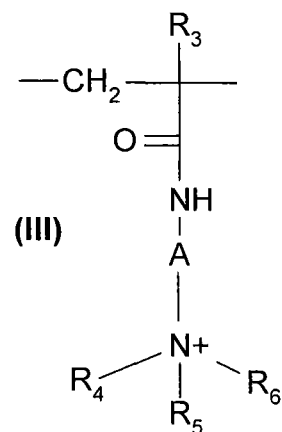
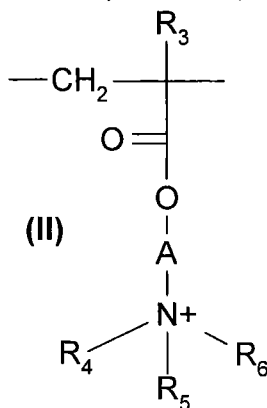
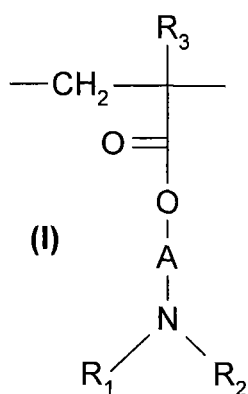
所用的阳离子聚合物的数均分子量为约 $500 \sim 5 \cdot 10^6$, 优选为约 $10^3 \sim 3 \cdot 10^6$ 。

阳离子聚合物更优选地包括聚胺、聚氨基酰胺和聚季铵型聚合物。

这些是已知的制品。它们特别地描述在法国专利 2 505 348 或 2 542 997 中。所述聚合物包括:

(1) 源自丙烯酸或甲基丙烯酸酯类或酰胺类和包括下式 (I)、(II)、

(III) 或 (IV) 所示的至少一种单元的均聚物或共聚物:



其中, R_3 , 相同或不同, 代表氢原子或 CH_3 基团;

A, 相同或不同, 代表线型或支化、具有 1~6 个碳原子、优选 2 至 3 个碳原子的烷基, 或具有 1~4 个碳原子的羟基烷基;

R_4 、 R_5 、 R_6 , 相同或不同, 代表具有 1~18 个碳原子的烷基或苄基, 优选具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

R_1 和 R_2 , 相同或不同, 代表氢或具有 1~6 个碳原子的烷基, 优选甲基或乙基;

X 代表源自无机酸或有机酸的阴离子, 例如硫酸甲酯阴离子或卤化物阴离子如氯离子或溴离子。

(1) 类聚合物可另外含有一种或多种源自可选自以下的共聚单体的单元: 丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、双丙酮类丙烯酰胺类 (diacetones acrylamides)、在氮原子上被低级 (C1-C4) 烷基取代的丙烯酰胺类和甲基丙烯酰胺类、丙烯酸或甲基丙烯酸类或者它们的酯、乙烯基内酰胺类例

如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基己内酰胺、乙烯基酯类。

因此，这些（1）类聚合物包括：

- 以硫酸二甲酯或二甲基卤化物季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯和丙烯酰胺的共聚物，如 HERCULES 以 HERCOFLOC[®] 出售的，

- 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵氯化物的共聚物，例如公开于欧洲专利申请 EP-A-080976 中的和 CIBA GEIGY 以 BINA QUAT P 100[®] 出售的。

- 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基硫酸甲酯铵（methacryloyloxyethyltrimethylammonium methosulfate）的共聚物，HERCULES 以 RETEN[®] 出售的，

- 乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸二烷基氨基烷基酯或甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯的共聚物，季铵化或非季铵化的，如 ISP 以 “GAFQUAT[®]” 出售的产品，例如 “GAFQUAT 734[®]” 或 “GAFQUAT755[®]” 或者名为 “COPOLYMER 845、958 和 937” 的产品。这些聚合物被法国专利 2077143 和 2393573 详细地描述了。

- 甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、乙烯基己内酰胺和乙烯基吡咯烷酮的三元共聚物，例如由 ISP 以 GAFFIX VC 713[®] 出售的产品，

- 乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酰氨基丙基二甲基胺的共聚物，由 ISP 特别地以 STYLEZE CC 10[®] 出售的产品，

- 和乙烯基吡咯烷酮和二甲基氨基丙基异丁烯酰胺的季铵化共聚物，例如由 ISP 以 “GAFQUAT HS 100[®]” 出售的产品。

（2）含有季铵基团的纤维素醚衍生物，如法国专利 1492597 所公开的，特别是 Union Carbide 公司以 “JR”（JR400，JR125，JR30M）或 “LR”（LR400，LR30M）出售的聚合物。这些聚合物在 CTFA 字典中也被定义为已与三甲基铵基团取代的环氧化物反应的羟基乙基纤维素季铵。

（3）阳离子纤维素衍生物如纤维素共聚物或接枝有季铵水溶性单体的纤维素衍生物，特别是被美国专利 4131576 所公开的，如羟基烷基纤维素，如特别地接枝有甲基丙烯酰基乙基三甲基铵盐、甲基丙烯酰亚氨基丙基三

甲基铵盐、二甲基-二烯丙基铵盐的羟甲基-、羟乙基-或羟丙基-纤维素。

根据此定义的商业产品特别是由 National Starch 以 “Celquat L 200[®]” 和 “Celquat H 100[®]” 出售的产品。

(4) 阳离子多聚糖，更特别地由美国专利 3589578 和 4031307 所公开的，如包含三烷基铵阳离子基团的瓜耳胶。例如使用由 2,3-环氧丙基三甲基铵的盐（如氯化物）改性的瓜耳胶。

这些产品特别地由 MEYHALL 以 JAGUAR C13 S[®]、JAGUAR C15[®]、JAGUAR C17[®] 或 JAGUAR C162[®] 销售。

(5) 由哌嗪基单元和直连或支链的亚烷基或羟基亚烷基二价基团组成的聚合物，其任选地被氧原子、硫原子、氮原子或者被芳族环或杂环间隔，以及这些聚合物的氧化和/或季铵化产物。这些聚合物特别地被法国专利 2162025 和 2280361 公开。

(6) 特别由酸化合物与多聚胺的缩聚制备的水溶性聚氨基酰胺类；这些聚氨基酰胺类可通过卤代环氧丙烷、二环氧化物、二酐、不饱和二酐、双不饱和衍生物、双卤代醇、双吡啶啉鎓（azetidinium）、双卤代酰基二胺、烷基双卤化物或另外通过低聚物交联，所述低聚物源自对双卤代醇、双吡啶啉鎓（azetidinium）、双卤代酰基二胺、烷基双卤化物、卤代环氧丙烷、二环氧化物或双不饱和衍生物呈反应性的双官能化合物的反应；以所述聚氨基酰胺的每氨基计所使用的交联剂比例为 0.025 至 0.35 摩尔；这些聚氨基酰胺可以被烷化，或者当它们具有一个或多个叔胺官能时被季铵化。这些聚合物特别地被法国专利 2252840 和 2368508 公开。

(7) 由聚亚烷基多聚胺与多聚羧酸缩合之后通过双官能试剂烷基化得到的聚氨基酰胺衍生物。例如可列举己二酸和二烷基氨基羟基烷基二亚烷基三胺的聚合物，其中所述烷基具有 1 至 4 个碳原子，优选为甲基、乙基、丙基。这些聚合物特别地被法国专利 1583363 公开。

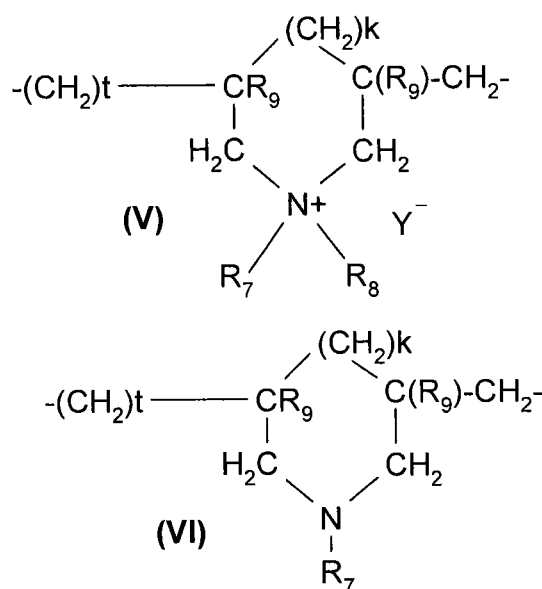
在这些衍生物中，更特别地可列举由 Sandoz 以 “Cartaretine[®] F, F4 或 F8” 销售的己二酸、二甲基氨基羟基丙基和二亚乙基三胺的聚合物。

(8) 由含有两个伯胺基团和至少一个仲胺基团的聚亚烷基多聚胺与选

自二甘醇酸和具有 3 至 8 个碳原子的饱和脂族二羧酸的二羧酸反应制得的聚合物。所述聚亚烷基多聚胺与所述二羧酸的摩尔比为 0.8:1 至 1.4:1；将所得的聚氨基酰胺与表氯醇反应，表氯醇与所述聚氨基酰胺的仲胺基的摩尔比为 0.5:1 至 1.8:1。这些聚合物特别地被美国专利 3227615 和 2961347 公开。

这种聚合物特别地就己二酸、环氧丙基和二亚乙基-三胺的共聚物而言由 Hercules Inc. 以“PD 170®”或“Delsette 101®”销售，或者由 Hercules Inc. 以“Hercosett 57®”销售。

(9) 烷基二烯丙基胺或二烷基二烯丙基铵环状共聚物如具有作为主链成分的式(V)或(VI)单元的均聚物或共聚物:

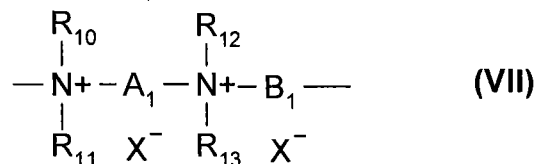


其中 k 和 t 等于 0 或 1, k 和 t 之和等于 1; R₉ 为氢原子或甲基; R₇ 和 R₈, 各自独立地为具有 1 至 22 个碳原子的烷基、其中所述烷基优选具有 1 至 5 个碳原子的羟基烷基、低级酰氨基 (C₁-C₄) 烷基、或 R₇ 和 R₈ 可与其相连的氮一起表示杂环基团, 如哌啶基或吗啉基; R₇ 和 R₈ 各自独立地优选为具有 1 至 4 个碳原子的烷基; Y 为阴离子, 如溴离子、氯离子、醋酸根、硼酸根、柠檬酸根、酒石酸根、硫酸氢根、亚硫酸氢根、硫酸根、磷酸根。这些聚合物特别地被法国专利 2080759 及其证书 2190406 公开。

以上定义的聚合物还更特别地包括由 Calgon 以 “Merquat 100®” 出售

的二甲基二烯丙基氯化铵均聚物（和其低重均分子量同系物）和以“MERQUAT 550®”出售的二烯丙基二甲基氯化铵和丙烯酰胺的共聚物。

(10) 含有式 (VII) 重复单元的二季铵聚合物:



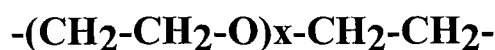
其中, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} , 相同或不同, 代表含有 1 至 20 个碳原子的脂族、脂环族或芳基脂族基团或低级羟基烷基脂族基团, 或者另外地 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} , 一起或者分别地与其连接的氮原子形成杂环, 该杂环任选地含有除氮之外的其它杂原子, 或者 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 代表被腈基、酯基、酰基、酰氨基或 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{14}-\text{D}$ 或 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{14}-\text{D}$ 基团取代的线型或支化 C_1-C_6 烷基, 其中 R_{14} 为亚烷基, D 为季铵基团;

A_1 和 B_1 为含有 2 至 20 个碳原子的可为线型或支化、饱和或不饱和的聚亚甲基, 和可能含有连接至所述主链上或散布于所述主链中的一个或多个芳族环、一个或多个氧原子、硫原子或者亚砷基团、砷基团、二硫化物基团、氨基、烷基氨基、羟基、季铵、脲基、酰胺或酯基团, 和

X^- 代表源自无机酸或有机酸的阴离子;

A_1 、 R_{10} 和 R_{12} 可与其连接的所述两个氮原子形成哌嗪环; 此外如果 A_1 代表线型或支化、饱和或不饱和的亚烷基或羟基亚烷基时, B_1 也可以是 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{D}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$ 基团, 其中 D 为:

a) 式 $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ 的二醇残余部分, 其中 Z 代表线型或支化的烃基或具有下述各式之一的基团:



其中 x 和 y 是 1 至 4 的整数, 代表指定的唯一聚合度, 或者为 1 至 4 的任何数值, 代表平均聚合度;

b) 双-仲二胺残余部分例如哌嗪衍生物;

c) 式 $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ 的双-伯二胺残余部分, 或 Y 是线型或支化烃基, 或

者二价基团

-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-;

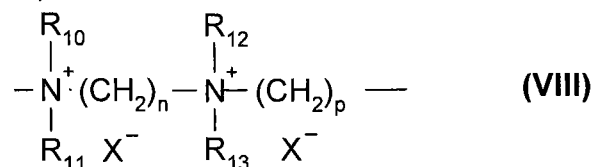
d) 式-NH-CO-NH-的亚脲基。

优选地, X⁻是阴离子例如氯离子或溴离子。

这些聚合物的平均分子量一般为 1000 至 100000。

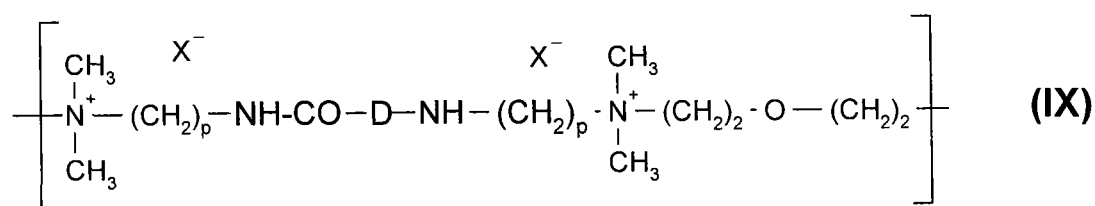
这种聚合物特别地被法国专利 2320330、2270846、2316271、2336434、2413907 和美国专利 2273780、2375853、2388614、2454547、3206462、2261002、2271378、3874870、4001432、3929990、3966904、4005193、4025617、4025627、4025653、4026945 和 4027020 公开。

特别地可使用含有由式 (VIII) 所示的重复单元的所述聚合物:



其中 R₁₀、R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃, 相同或不同, 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基或羟基烷基, n 和 p 是约 2 至 20 的整数, X⁻是源自无机酸或有机酸的阴离子。可更特别地列举海美氯铵 (Hexadimethrine chloride, INCI 命名), 由 CHIMEX 销售的 MEXOMERE POLYMER D'OLEFIN。

(11) 含有式 (IX) 的重复单元的聚季铵化合物:



其中 p 是约 1 至 6 的整数, D 可以为零或者可以是-(CH₂)_r-CO-基团, 其中 r 代表等于 4 或 7 的数值, X⁻是阴离子;

这些聚合物可通过美国专利 4157388、4702906、4719282 所公开的方法制备。它们特别地被专利申请 EP-A-122324 公开。

其中合适的实例为由 Miranol 销售的产品“Mirapol A 15”、“Mirapol AD1[®]”、“Mirapol AZ1[®]”和“Mirapol 175[®]”。

(12) 乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的四元聚合物 (quaternary

polymer)，如 B.A.S.F.的以 Luviquat[®] FC 905、FC550 和 FC370 商品名销售的产品。

(13) 聚胺例如由 HENKEL 销售的 Polyquart[®] H，在 CTFA 字典中被称为“聚乙二醇(15)牛油聚胺”。

(14) 甲基丙烯酰氧基烷基 (C_1 - C_4) 三烷基 (C_1 - C_4) 铵盐的交联聚合物，如通过以甲基氯季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯的均聚得到的聚合物，或通过丙烯酰胺与以甲基氯季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯的共聚得到的聚合物，均聚或共聚后用烯键式不饱和化合物交联，特别是亚甲基双丙烯酰胺。更特别地可使用丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵（重量比 20/80）的交联共聚物，其形式为在矿物油中含有 50 重量%的所述共聚物的分散体。这种分散体由 ALLIED COLLOIDS 以“SALCARE[®] SC 92”出售。也可以使用在矿物油或液体酯中含有大约 50 重量%均聚物的甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的交联均聚物。这些分散体由 ALLIED COLLOIDS 以“SALCARE[®] SC 95”和“SALCARE[®] SC 96”出售。

可用于本发明的其它阳离子聚合物是聚烯亚胺 (polyalkyleneimine)，特别是聚乙烯亚胺，包含乙烯基吡啶或乙烯基吡啶鎓单元的聚合物，聚胺和表氯醇的缩合物，季铵化的聚脲撑和甲壳质 (chitine) 衍生物。

在可用于本发明的所有阳离子聚合物中，优选使用属于 (10)类的阳离子聚合物，例如 CHIMEX 以 MEXOMERE PO 销售的海美氯胺 (INCI 命名)。

本发明组合物中所述阳离子聚合物的含量相对于所述组合物总重量可以为 0.01~10 重量%，优选 0.05~5 重量%，更优选 0.1~3 重量%。

如前面所说明，可用于本发明组合物中的化妆活性试剂还可以选自硅树脂类。

任选存在于本发明的还原组合物中的硅树脂特别是不溶于所述组合物的聚有机硅氧烷，其可为油、蜡、树脂或胶的形式。

在 Academie 出版社出版的 Walter Noll 著的“Chemistry and

Technology of Silicones” (1968)中更详细地描述了有机聚硅氧烷。

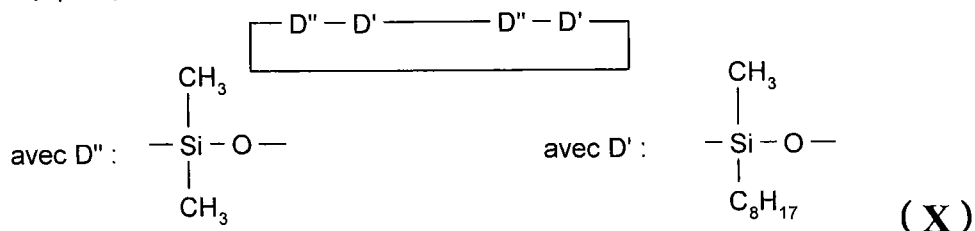
硅树脂可以是挥发性的或非挥发性的。

当硅树脂为挥发性时，所述硅树脂更特别地选自沸点为 60 至 260℃ 的硅树脂，更特别地选自：

(i) 具有 3 至 7 个、优选 4 至 5 个硅原子的环状硅树脂。

其合适的实例包括八甲基环四硅氧烷，由 UNION CARBIDE 以 “VOLATILEE SILICONE 7207” 销售的，或由 RHONE POULENC 以 “SILBIONE 70045 V 2” 销售的，十甲基环五硅氧烷，由 UNION CARBIDE 以 “VOLATILEE SILICONE 7158” 销售的，或由 RHONE POULENC 销售的 “SILBIONE 70045 V 5”，以及它们的混合物。

也可例举具有如下化学结构 (X) 的二甲基硅氧烷/甲基烷基硅氧烷类型的环状共聚物，例如由 UNION CARBIDE 以 “SILICONE VOLATILEE FZ 3109” 销售的：



avec 表示具有

也可例举环状硅氧烷和源自硅的有机化合物的混合物，如八甲基环四硅氧烷和四三甲基甲硅烷基季戊四醇 (50/50) 的混合物和八甲基环四硅氧烷和氧代-1,1' (六-2,2,2',2',3,3'-三甲基甲硅烷基氧基) 双-新戊烷的混合物；

(ii) 粘度在 25℃ 下低于或等于 $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 的具有 2 至 9 个硅原子的挥发性线型硅树脂，例如，十甲基四硅氧烷，特别地由 TORAY SILICONE 以 “SH 200” 销售的。这种硅树脂也同样在 Cosmetics and toiletries 刊登的文章中被公开，Vol.91, Jan.76, P. 27-32-TODD&BYERS “Volatile Silicone fluids for cosmetics”。

优选地使用非挥发性硅树脂，更特别地以有机官能团改性的聚有机硅氧烷、聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、硅树脂胶和树

脂、和其混合物。

这些硅树脂更特别地选自聚烷基硅氧烷，其中可主要例举在 25℃ 粘度为 $5 \cdot 10^{-6}$ 至 $2.5 \text{ m}^2/\text{s}$ 、优选 $1 \cdot 10^{-5}$ 至 $1 \text{ m}^2/\text{s}$ 的具有三甲基甲硅烷基端基的聚二甲基硅氧烷。所述硅树脂粘度是例如在 25℃ 下根据标准 ASTM 445 附录 C 测量的。

这些聚烷基硅氧烷包括作为非限制性实例的下述商品：

- 由 RHONE POULENC 销售的 MIRASIL 油，或 47 和 70 047 系列 SILBIONE 油，例如 70 047 V500 000 油；

- 由 RHONE POULENC 销售的 MIRASIL 系列油；

- 由 DOW CORNING 提供的 200 系列油，例如更特别地 DC200（粘度 60000Cst）；

- GENERAL ELECTRIC 的 VISCASIL 油和 GENERAL ELECTRIC 的 SF（SF96, SF18）系列的一些油。

也可例举含有二甲基硅烷醇端基（根据 CTFA 名称的聚二甲基硅氧烷醇 Dimethiconol）的聚二甲基硅氧烷，如 RHONE POULENC 的 48 系列的油。

这类聚烷基硅氧烷还包括 GOLDSCHMIDT 以“ABIL WAX 9800 和 9801”销售的产品，它们是聚烷基（ $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ）硅氧烷。

所述聚烷基芳基硅氧烷特别地选自线型或支化的聚二甲基二苯基硅氧烷。聚二甲基甲基苯基硅氧烷，其在 25℃ 下粘度为 $1 \cdot 10^{-5}$ 至 $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

这些聚烷基芳基硅氧烷的合适实例还包括以下述商品名销售的产品：

RHONE POULENC 的 70 641 系列的 SILBIONE 油；

RHONE POULENC 的 70 633 和 763 系列的 RHODORSIL 油；

DOW CORNING 的 DOW CORNING 556 COSMETZC GRAD FLUID 油；

BAYER 的 PK 系列硅树脂如产品 PK20；

BAYER 的 PN, PH 系列硅树脂如产品 PN1000 和 PH1000；

GENERAL ELECTRIC 的 SF 系列的一些油，如 SF 1023, SF 1154, SF

1250, SF 1265。

可能存在于本发明方法的还原组合物中的硅树脂胶特别地是具有 200000 至 1000000 高数均分子量的聚二有机硅氧烷，单独地或以与溶剂的混合物使用。这种溶剂可选自挥发性硅树脂、聚二甲基硅氧烷油 (PDMS)、聚苯基甲基硅氧烷油 (PPMS)、异构烷烃、聚异丁烯类、二氯甲烷，戊烷、十二烷类、十三烷类或它们的混合物。

更特别地可例举下述制品：

聚二甲基硅氧烷，

聚二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷胶，

聚二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷，

聚二甲基硅氧烷/苯基甲基硅氧烷，

聚二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷。

更特别地可用的制品是下述混合物：

- 由链末端被羟基化的聚二甲基硅氧烷（根据 CTFA 字典命名为聚二甲基硅氧烷醇）和环状聚二甲基硅氧烷（根据 CTFA 字典命名法命名）形成的混合物，例如 DOW CORNING 销售的 Q2 1401；

- 由聚二甲基硅氧烷胶和环状硅树脂形成的混合物，例如该产品为 GENERAL ELECTRIC 的产品 SF 1214 硅树脂，该产品是溶于相应于十甲基环戊硅氧烷 SF 1202 Silicone Fluid 油中的对应于数均分子量 500000 的聚二甲基硅氧烷的 SF 30 胶；

- 两种具有不同粘度的 PDMS 的混合物，更特别地 PDMS 胶和 PDMS 油，例如 GENERAL ELECTRIC 的产品 SF1236。产品 SF1236 是如上定义的粘度为 $20\text{m}^2/\text{s}$ 的 SE30 胶和粘度为 $5.10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ 的 SF96 油的混合物。这种产品优选含有 15%SE30 胶和 85%SF96 油。

任选地存在于本发明方法的还原组合物中的有机聚硅氧烷树脂是含有单元： $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 和 $\text{SiO}_{4/2}$ 的基于硅氧烷的交联体系，其中 R 是具有 1 至 16 个碳原子的烷基或苯基类。在这些产品中，特别优选的是其中 R 是低级 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、更特别地甲基或者苯基类的那些。

这些树脂还包括“DOW CORNING 593”销售的产品或 GENERAL ELECTRIC 以“SILICONE FLUID SS 4230 和 SS4267”销售的产品，其为具有二甲基/三甲基硅氧烷结构的硅树脂。

也可例举三甲基甲硅氧基硅酸酯(盐)型树脂，特别是 SHIN-ETSU 以 X22-4914、X21-5034 和 X21-5037 销售的产品。

任选地存在于本发明方法的还原组合物中的有机改性的硅树脂是例如上述定义的和在它们的结构中含有一个或多个通过烃基连接的有机官能团的硅树脂。

有机改性的硅树脂包括以下的聚有机硅氧烷：

- 任选地含有 C_6-C_{24} 烷基的聚乙烯氧基和/或聚丙烯氧基基团，例如 DOW CORNING 的以 DC 1248 销售的名为聚二甲基硅氧烷共聚醇的产品或 UNION CARBIDE 以 SILWET L 722、L7500、L77、L711 销售的油和 DOW CORNING 以 Q2 5200 销售的烷基 (C_{12}) 甲基硅氧烷共聚醇。

- 取代或未取代的胺基团例如 GENESEE 以 GP 4 Silicone Fluid、GENERAL ELECTRIC 的产品 176-12096G，SHINETSU 的产品 KF-860、861 和 864，DOW CORNING 以商品名 Q2 8220 或 DCZ-8566 和 DOW CORNING 929 或 939 或 DCZ-8299 或 QZ7224 销售的产品。取代的胺基团尤其是 C_1-C_4 氨基烷基；包含烷氧基的氨基硅树脂，例如 WACKER 销售的 BELSIL ADM LOG 1 硅树脂；

- 硫醇基团例如 GENESEE 以“GP 72 A”和“GP 71”销售的产品；

- 烷氧基基团例如 SWS SILICONES 以“SILICONE COPOLYMER F-755”销售的产品和 GOLDSCHMIDT 以 ABIL WAX 2428, 2434 和 2440 销售的产品；

- 羟基基团例如在法国专利申请 FR-A-85 16334 中公开的含有羟基烷基官能的聚有机硅氧烷；

- 酰氧基烷基基团例如专利 US-A-4957732 公开的聚有机硅氧烷；

- 羧酸类型阴离子基团例如在 CHISSO CORPORATION 的专利 EP 186 507 中公开的产品，或烷基羧酸类例如存在于 SHIN-ETSU 的产品

X-22-3701E 中的那些；2-羟基烷基磺酸盐；2-羟基烷基硫代硫酸盐例如 GOLDSCHMIDT 以“ABIL S201”和“ABIL S255”销售的产品；

- 羟基酰基氨基基团，例如在申请 EP 342 834 中公开的聚有机硅氧烷。可例举例如 DOW CORNING 的产品 Q2-8413。

所述硅树脂优选为氨基硅树脂。

如前面所说明，本发明方法包括施用氧化组合物的步骤。

所述氧化组合物通常包含至少一种选自过氧化氢、过氧化脲、碱性溴酸盐例如碱金属溴酸盐、连多硫酸盐、过酸盐例如过硼酸盐、过碳酸盐和过硫酸盐的氧化剂。

所述氧化剂优选为过氧化氢。

相对于所述氧化组合物的总重量，所述氧化剂一般占 0.1 至 10 重量%，优选 0.5 至 5 重量%。

优选地，当所述氧化剂为过氧化氢水溶液时，用于本发明方法中的氧化组合物包含至少一种过氧化氢稳定剂。

可例举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，非那西汀或者酸类和羟基喹啉的盐，如羟基喹啉硫酸盐。更有利地，使用与至少一种焦磷酸盐组合的或不与其组合的至少一种锡酸盐。

基于所述氧化组合物的总重量，所述过氧化氢稳定剂通常占 0.0001-5 重量%，优选 0.01-2 重量%。

为了改善毛发纤维的美容性质或者减少或防止其受到损害，用于本发明方法中的氧化组合物也可以包含一种或多种化妆活性试剂，例如前文关于所述还原组合物提及的那些。

通常地，所述氧化组合物的 pH 值可以为 1.5 至 4.5，优选 2 至 3.5。

优选地，使得所述氧化组合物反应 2 至 30 分钟，优选 2 至 15 分钟，更优选 2 至 7 分钟。

优选地，本发明的方法包括施用含阳离子聚合物的护发组合物的步骤。

前述的涉及所述还原组合物的所有阳离子聚合物均可用于所述护发组合物中。

在可用于本发明中的所有阳离子聚合物中，优选包括在所述还原组合物中的环状聚合物，尤其是 MERCK 以商品名“MERQUAT® 100”销售的二甲基二烯丙基氯化铵均聚物，式(VIII)或式(IX)中的二季铵聚合物，以及尤其是 MEXOMERE PO。

WACKER BELSIL ADM LOG 1 硅树脂是最优选的硅树脂。

施用护发组合物的步骤可限制或防止在根据本发明将毛发永久性再成型的方法期间由所述还原剂和氧化剂进行毛发处理所引起的毛发敏化。例护发组合物，例如上文所述的，还可以保护毛发的人工染色。

用于本发明方法中的所述氧化组合物和所述护发组合物还可以包含一种或多种化妆活性试剂，例如前面提到的与所述还原组合物有关的那些。

用于本发明方法中的所述还原、氧化和护发组合物的载体优选为包含水的含水介质，并可有利地包含一些化妆品可接受的有机溶剂，其更特别地包括醇类如乙醇、异丙醇、苄醇和苯乙醇，或者多元醇或多元醇醚如乙二醇的单甲醚、单乙醚和单丁醚，丙二醇或其醚、如丙二醇单甲醚，丁二醇，二丙二醇，以及二甘醇烷基醚，如二甘醇的单乙醚或单丁醚。基于所述组合物的总重量，所述有机溶剂的浓度可以为约 0.1-20 重量%，优选约 1-10 重量%。

用于本发明方法中的还原组合物、氧化组合物和护发组合物的 pH 值可通过传统地添加碱性试剂或酸化试剂来获得和/或调节，碱性试剂如氨、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、2-甲基-2-氨基-1-丙醇、1,3-丙烷二胺、碱性或铵的碳酸盐或碳酸氢盐、有机碳酸盐如碳酸胍、或碱性氢氧化物，所有这些化合物当然可以单独或者组合考虑，酸化试剂如氢氯酸、醋酸、乳酸、硼酸、柠檬酸和磷酸。

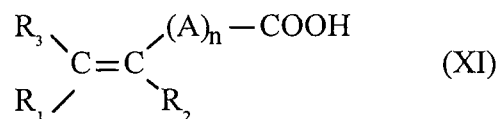
用于本发明方法中的还原组合物、氧化组合物和护发组合物可分别以洗液、凝胶、增稠或未增稠的、泡沫或膏状物的形式存在。

本发明的方法可以包括施用含有固定聚合物的组合物的步骤，优选介于将所述角蛋白纤维置于机械拉伸下的步骤和施用所述还原组合物的步骤之间。

为了使用上文刚定义的组合物，理论上可使用赋予毛发造型或改变所述毛发造型的任何天然或合成的固定聚合物。优选地，所用的固定聚合物为阴离子或两性性质的；还可以使用阴离子和两性聚合物的混合物。

通常使用的阴离子聚合物为含源自羧酸、磺酸或磷酸的基团的聚合物，并且重均分子量范围为 500 至 5 000 000。

羧基由不饱和的单羧酸或二羧酸单体带来，例如具有下述式(XI)的那些：



其中 n 为 0~10 的整数，A 代表亚甲基，当 n 大于 1 时任选地被结合至所述不饱和基团的碳原子上或所述相邻的亚甲基上，通过杂原子例如氧或硫，R1 代表氢原子、苯基或苄基，R2 代表氢原子、低级烷基或羧基，R3 代表氢原子、低级烷基、-CH₂-COOH、苯基或苄基。

在上述式(XI)中，低级烷基优选包含 1~4 个碳原子，并特别地代表甲基和乙基。

下述为优选的含羧基或磺基的阴离子聚合物：

A) 丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物或共聚物或其盐，包括丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物，和甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸乙基酯/甲基丙烯酸甲酯的共聚物，尤其是 AMERCHOL 市售的 AMERHOLD DR 25，和聚羧基羧酸钠盐。还可以提及甲基丙烯酸和丙烯酸乙基酯的共聚物，特别是水分散体，例如 BASF 市售的 LUVIFLEX SOFT 和 LUVIMER MAE。

B) 丙烯酸或甲基丙烯酸与单烯属单体的共聚物，所述单烯属单体例如乙烯、苯乙烯、乙烯基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的酯类，其任选地被接枝在聚亚烷基二醇例如聚乙二醇上和任选地被交联。这些聚合物特别在法国专利 1222944 和德国申请 2330956 中被公开，在它们的链中含有任选地被 N-烷基化和/或羟基烷基化的丙烯酰胺单元的这种共聚物，例如在卢森堡专利申请 75370 和 75371 公开的那些。还可以提及丙烯酸和甲基丙烯酸 C1-C4 烷基酯的共聚物。

C) 源自巴豆酸的共聚物,例如那些在它们的链中含有乙酸乙烯酯或丙烯酸乙烯酯单元,和任选地其它单体如烯丙基酯或甲基烯丙基酯、饱和的线型或支化的烃长链(例如那些含有至少5个碳原子的)羧酸的乙烯基醚或乙烯基酯,其中这些聚合物可任选地被接枝和交联,或者 α 或 β 环羧酸的乙烯基酯、烯丙基酯或甲基烯丙基酯。这些聚合物尤其已经被法国专利1222944、1580545、2265782、2265781、1564110和2439798公开。属于这类的商品是 NATIONAL STARCH 销售的 28-29-30、26-13-14 和 28-13-10 树脂。

作为源自巴豆酸的共聚物的实例,还可以提及巴豆酸/乙酸乙烯酯/叔丁基苯甲酸乙烯基酯的三元共聚物,尤其是 CHIMEX 市售的 MEXOMERE PW。

D) 源自马来酸、富马酸、衣康酸或酸酐与乙烯基酯、乙烯基醚、乙烯基卤化物、苯基乙烯基衍生物、丙烯酸和其酯的聚合物;这些聚合物可被酯化。这些聚合物特别在美国专利 2047398、2723248、2102113, GB 专利 839805 中公开,和特别地由 ISP 以 GANTREZ[®] AN 或 ES 销售的那些。

同样属于这类的聚合物是马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐和任选地含有丙烯酰胺基团或甲基丙烯酰胺基团、 α -烯烃、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯酸或甲基丙烯酸或乙烯基吡咯烷酮的烯丙基酯或甲基烯丙基酯在它们的链中的共聚物,所述酸酐官能可被单酯化或单酰胺化。这些聚合物例如在本申请人的法国专利 2350384 和 2357241 中公开。

E) 含有羧酸基团(carboxylate group)的聚丙烯酰胺类。

F) 包含磺基的聚合物。这些聚合物可以是包含乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、萘磺酸、丙烯酰胺烷基磺酸、磺基间苯二甲酸(盐)单元的聚合物。

这些聚合物可特别选自:

-具有约 1000-100000 的分子量的聚乙烯基磺酸盐,以及与不饱和共聚单体如丙烯酸或甲基丙烯酸、它们的酯、以及其丙烯酰胺或衍生物、乙烯基醚和乙烯基吡咯烷酮的共聚物;

- 聚苯乙烯磺酸盐、钠盐、分子量为约 500000 和约 100000。这些化合

物在专利 FR 2198719 中公开。

- 聚丙烯酰胺磺酸盐，例如专利 US4128631 中提及的那些。

G) 硅树脂阴离子接枝聚合物；

所用的硅树脂接枝聚合物优选选自具有有机非硅树脂骨架并接枝有含聚硅氧烷的单体的聚合物、接枝有非硅树脂有机单体的聚硅氧烷骨架聚合物、及其混合物。

在下列或先前描述中，硅树脂或聚硅氧烷与通常接受的定义相符，其意指任何具有线型或环状、支化或交联结构的有机硅化的低聚聚合物，其具有不同的分子量，通过适当官能化的硅烷的聚合和/或缩聚得到，以及本质上由重复的主单元组成，其中硅原子通过氧原子被相互结合（硅氧烷键 $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ ），任选被取代的烃基通过所述硅原子上的碳原子直接结合。最常用的烃基是烷基，特别是 C1-C10 烷基、尤其是甲基、氟化烷基，芳基、尤其是苯基，和烯基、尤其是乙烯基；其他类型的可被直接结合到所述硅氧烷链上（例如通过烃基）的基团特别是氢、卤素特别是氯、溴或氟、硫醇、烷氧基、聚氧化烯（或聚醚），尤其是聚氧乙烯和/或聚氧丙烯、羟基或羟烷基，取代的或未取代的胺基、酰氨基、酰基氧基或酰基氧基烷基、羟基烷基氨基或氨基烷基、季铵基团、两性或甜菜碱基、阴离子基团例如羧酸盐基团、巯基乙酸盐基团、磺基琥珀酸盐基团、硫代硫酸盐基团、磷酸盐基团和硫酸盐基团，这里所列没有限制性（所述硅树脂成为“有机改性的”）。

此处所用的“聚硅氧烷大分子单体”与通常接受的定义相符，其意指任何在其结构内包含聚硅氧烷型聚合物链的单体。

根据本发明所用的具有有机非硅树脂骨架并接枝有含聚硅氧烷的单体的聚合物包含由不含任何硅树脂的有机单体形成的有机主链，在其上至少一个聚硅氧烷大分子单体被接枝在所述链中，以及任选地接枝到其至少一端上。

形成所述硅树脂接枝聚合物的主链的非硅树脂有机单体可选自烯属不饱和的可自由基聚合的单体、可缩聚聚合的单体，例如那些形成聚酰氨、

聚酯、聚氨酯的单体，开环单体，例如那些噁唑啉或己内酯型的开环单体。

所用的具有有机非硅树脂骨架并接枝有含聚硅氧烷的单体的聚合物可根据本领域技术人员知道的任何方法得到，尤其是通过将(i)在所述聚硅氧烷链上被适当官能化的初始聚硅氧烷大分子单体与(ii)其反过来被适当官能化有可与所述硅树脂携带的所述官能团通过形成共价键而反应的官能团的一种或多种非硅树脂有机化合物反应；这种反应的一个常见实例是在所述硅树脂末端之一上携带的乙烯基与所述主链的烯属不饱和单体的双键之间的自由基反应。

根据本发明具有有机非硅树脂骨架并接枝有含聚硅氧烷的单体的聚合物更优选选自在美国专利 US 4,693,935、US 4,728,571 和 US 4,972,037 和专利申请 EP-A-0412704、EP-A-0412707、EP-A-0640105 和 WO 95/00578 中描述的那些。它们是通过烯属不饱和单体和具有乙烯基端基的硅树脂大分子单体的自由基聚合反应得到的共聚物，或通过包含官能化基团的聚烯烃与具有能与上述官能化基团反应的末端官能团的聚硅氧烷大分子单体反应得到的聚合物。

可适合用于本发明的一种特殊的硅树脂接枝聚合物类包括含有下列的硅树脂接枝共聚物：

a) 0~98 重量%的至少一种亲油性、烯属不饱和、可自由基聚合的(A')低极性单体；

b) 1~98 重量%的至少一种亲水性、极性、烯属不饱和、可与(A)型单体共聚的单体(B')；

c) 0.01~50 重量%的至少一种具有通式(XII)的聚硅氧烷大分子单体(C')：



其中：

X 代表可与单体(A')和(B')共聚的乙烯基；

Y 代表二价连接基团；

R 代表氢原子、C1-C6 烷基或烷氧基、C6-C12 芳基；

Z 代表数均分子量为至少 500 的单价聚硅氧烷单元;

n 为 0 或 1, 和 m 为 1~3 的整数; 百分比相对于(A')、(B')和(C')的总重量计算。

所述聚合物及其制备方法在美国专利 US 4,963,935、US 4,728,571 和 US 4,972,037 和欧洲专利申请 EP-A-0412704、EP-A-0412707、EP-A-0640105 中被描述。它们的数均分子量范围优选 10 000 至 2 000 000, 优选玻璃化转变温度 T_g 或晶体熔点 T_m 为至少 -20℃。

亲油性单体(A')的合适实例包括 C1-C8 醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯; 苯乙烯; 聚苯乙烯大分子单体; 乙酸乙烯酯; 丙酸乙烯酯; α -甲基苯乙烯; 叔-丁基苯乙烯; 丁二烯; 环己二烯; 乙烯; 丙烯; 乙烯基甲苯; 丙烯酸或甲基丙烯酸和 1,1-二氢全氟烷醇或其同系物的酯; 丙烯酸或甲基丙烯酸与 ω -氢氟烷醇的酯; 丙烯酸或甲基丙烯酸与氟烷基磺酰氨基醇的酯; 丙烯酸或甲基丙烯酸与氟烷基醇的酯; 丙烯酸或甲基丙烯酸与醇氟醚的酯; 或其混合物。

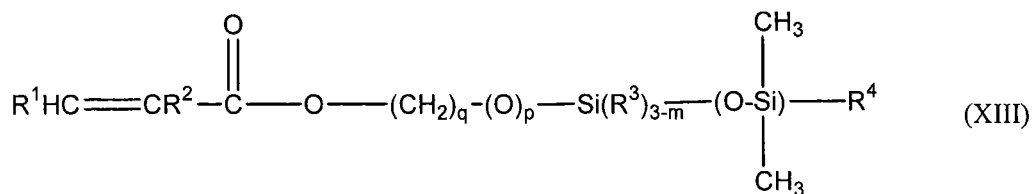
优选的单体(A')选自异丁烯酸正丁基酯、异丁烯酸异丁基酯、丙烯酸叔-丁基酯、异丁烯酸叔-丁基酯、异丁烯酸 2-乙基己基酯、异丁烯酸甲基酯、2-(N-甲基全氟辛烷磺酰氨基)乙基丙烯酸酯; 2-(N-丁基全氟辛烷磺酰氨基)乙基丙烯酸酯及其混合物。

极性单体(B')的合适实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、季铵化甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐和其半酯、羟烷基化的(甲基)丙烯酸酯、二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醚类、马来酰亚胺类、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、杂环乙烯基极性化合物、苯乙烯磺酸盐、烯丙基醇、乙烯基醇、乙烯基己内酰胺或其混合物。优选的单体(B')选自丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、季铵化甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、乙烯基吡咯烷酮及其混合物。

作为极性单体(B'), 根据本发明使用的阴离子硅树脂接枝聚合物包含

至少一种阴离子单体。

优选的式(XII)的聚硅氧烷大分子单体(C')选自具有下列通式(XIII)的那些:



其中:

R1 代表氢或-COOH (优选氢);

R2 代表氢、甲基或-CH₂COOH (优选甲基);

R3 为 C1-C6 烷基、烷氧基或烷基氨基、C1-C12 芳基或羟基 (优选甲基);

R4 为 C1-C6 烷基、烷氧基或烷基氨基、C1-C12 芳基或羟基 (优选甲基);

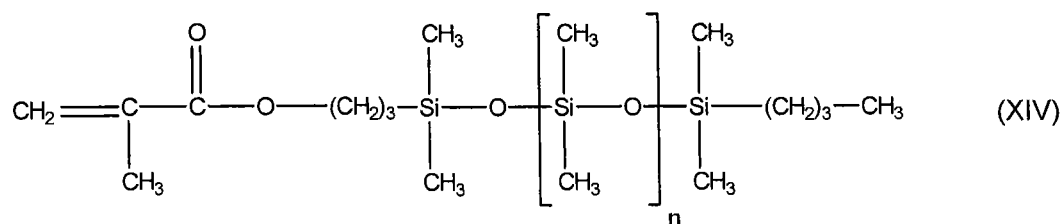
q 为 2 至 6 的整数 (优选 3);

p 为 0 或 1;

r 为 5 至 700 的整数;

m 为 1 至 3 的整数 (优选 1);

更特别地, 使用具有下列通式的聚硅氧烷大分子单体:



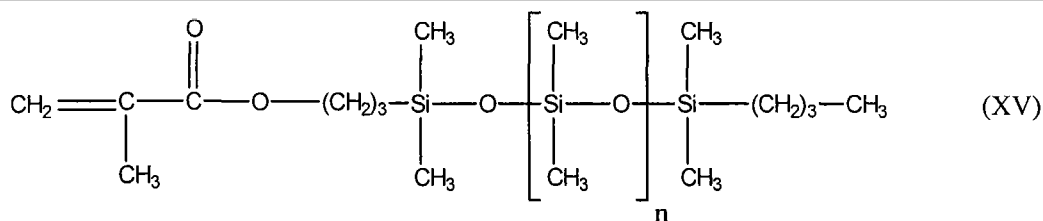
n 为 5 至 700 的整数。

本发明的一个特别的实施方案涉及使用可以通过含有下列的单体的混合物的自由基聚合得到的共聚物:

60 重量%丙烯酸叔丁基酯;

20 重量%丙烯酸;

20 重量%具有下式的硅树脂大分子单体:



n 为 5 至 700 的整数；重量百分比相对于单体总重量来计算。

另一适合实施本发明的特殊硅树脂聚合物类包括可通过以下方式得到的硅树脂接枝共聚物：将具有反应性末端官能团的聚硅氧烷大分子单体反应挤出到含有可与所述聚硅氧烷大分子单体的末端官能团反应以形成能将所述硅树脂接枝到所述聚烯烃主链上的共价键的反应性基团的聚烯烃型聚合物上而获得。

这些聚合物以及它们的制备方法在专利申请 WO 95/00578 中有述。

反应性聚烯烃优选选自聚乙烯类或源自乙烯的单体的聚合物，例如丙烯、苯乙烯、烷基苯乙烯类、丁烯、丁二烯、(甲基)丙烯酸酯类、乙烯基酯类或等价物，其包含可与所述聚硅氧烷大分子单体的末端官能团反应的反应性官能团。它们更特别地选自乙烯或乙烯衍生物和选自以下的单体的共聚物：包含羧基官能团的那些，例如(甲基)丙烯酸；包含酸酐官能团的那些，例如马来酸酐；包含酰氯官能团的那些，例如(甲基)丙烯酰氯；包含酯官能团的那些，例如(甲基)丙烯酸酯；包含异氰酸酯官能团的那些。

硅树脂大分子单体优选选自在所述聚硅氧烷链的末端或接近所述链末端处的包含官能团的聚硅氧烷，所述官能团选自醇、巯基、环氧、伯和仲胺，更特别地选自具有下列通式(XVI)的那些：



其中，T 选自 NH_2 、 NHR' 、环氧官能团、 OH 、 SH ； R_5 、 R_6 、 R_7 和 R' 分别代表 C_1 - C_6 烷基、苯基、苄基，或 C_6 - C_{12} 烷基苯基、氢； s 为 2 至 100 的数； t 为 0 至 1000 的数， y 为 1 至 3 的数。它们的数均分子量优选为 5 000 至 300 000，更优选为 8 000 至 200 000，甚至更优选为 9 000 至 40 000。

根据本发明，所述具有聚硅氧烷骨架并接枝有非硅树脂有机单体的接

枝硅树脂聚合物包含硅树脂主链（或聚硅氧烷($\equiv\text{Si-O-}$) n ），其上至少一个不含硅树脂的有机基团已被接枝在所述主链中以及任选地与其至少一个末端接枝。

根据本发明，接枝有非硅树脂有机单体的聚硅氧烷骨架聚合物可以是已有的商品，它们也可以通过本领域技术人员知道的任何方式得到，特别是通过使(i)在其一个或多个硅原子上被适当官能化的起始硅树脂与(ii)自身被适合官能化有可通过形成共价键与上述硅树脂携带的官能团反应的官能团的非硅树脂有机化合物反应；这类反应的一个常见实例是 $\equiv\text{Si-H}$ 基团和 $\text{CH}_2=\text{CH-}$ 乙烯基之间的硅氢化反应，或 $-\text{SH}$ 硫醇官能团与所述乙烯基之间的反应。

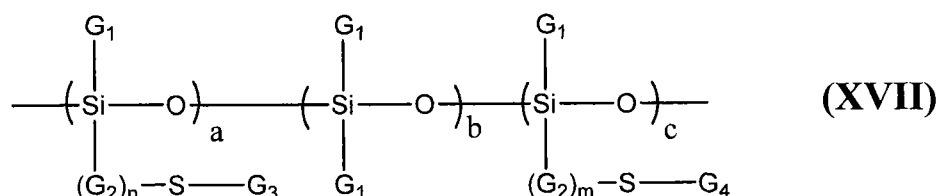
可适合用来实施本发明的接枝有非硅树脂有机单体的聚硅氧烷骨架聚合物的实例以及它们特殊的制备过程特别地在专利申请 EP-A-0582152、WO 93/23009 和 WO 95/03776 中有述，其全部在此通过非限制性引用并入本发明。

根据本发明一个特殊的优选实施方案，所用的接枝有非硅树脂有机单体的聚硅氧烷骨架硅树脂聚合物包含一方面至少一种烯属不饱和有机阴离子非硅树脂单体和/或烯属不饱和有机疏水性非硅树脂单体和另一方面在其链中包含至少一种可通过形成共价键与上述非硅树脂单体的所述烯属不饱和度反应的官能团（尤其是硫醇官能团）的硅树脂之间的自由基共聚的结果。

根据本发明，所述阴离子烯属不饱和单体优选单独地或组合地选自线型或支化的不饱和羧酸，其任选地被部分或全部以盐的形式被中和，其中这个或这些不饱和羧酸可以更特别地是丙烯酸、异丁烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、富马酸和巴豆酸。合适的盐特别是碱金属、碱土金属和铵盐。必须注意的是，相同地，在最终的硅树脂接枝聚合物中，包含至少一种所述不饱和羧酸型的阴离子单体的自由基（均）聚合的结果的阴离子型有机类（基团）可以在反应后用碱（碳酸钠、氨等）进行后中和而转化为盐。

根据本发明, 疏水性烯属不饱和单体优选单独地或组合地选自烷醇丙烯酸酯和/或烷醇异丁烯酸酯。烷醇优选为 C1-C18 烷醇, 更特别地是 C1-C12 烷醇。优选的单体选自 (甲基)丙烯酸异辛基酯、(甲基)丙烯酸异壬基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸异戊基酯、(甲基)丙烯酸正丁基酯、(甲基)丙烯酸异丁基酯、(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸三癸基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯或其混合物。

特别适合于实施本发明的具有聚硅氧烷骨架并接枝有非硅树脂有机单体的一类硅树脂聚合物包括在其结构中含有下列式(XVII)单元的硅树脂聚合物:



其中, G1 基团相同或不同, 代表氢或 C1-C10 烷基或苯基; G2 基团相同或不同, 代表 C1-C10 烷基; G3 代表源自至少一种烯属不饱和阴离子单体的 (均) 聚合的聚合物残基; G4 代表源自至少一种烯属不饱和叔水性单体的 (均) 聚合得到的聚合物残基; m 和 n 为 0 或 1; a 为 0 至 50 的整数; b 为 10 至 350 的整数, c 为 0 至 50 的整数; 条件是这些参数 a 和 c 中的一个不为 0。

优选地, 上述式(XVII)单元优选具有下列特征中的至少一个, 优选全部:

G1 基团代表烷基, 优选甲基;

n 不为 0, 和 G2 基团代表 C1-C3 二价基团, 优选亚丙基;

G3 代表源自至少一种所述烯属不饱和羧酸型单体、优选丙烯酸和/或异丁烯酸的 (均) 聚合的聚合物基团;

G4 代表源自至少一种 (甲基)丙烯酸(C1-C10)烷基酯型单体、优选(甲基)丙烯酸异丁基酯或(甲基)丙烯酸甲基酯的 (均) 聚合的聚合物基团;

具有下式(XVII)的硅树脂接枝聚合物的实例特别是聚二甲基硅氧烷

(PDMS)，其上通过硫代亚丙基(thiopropylene)型键接枝有聚(甲基)丙烯酸型和甲基聚(甲基)丙烯酸酯型的混合聚合物单元。

优选地，本发明的所述具有聚硅氧烷骨架并接枝有非硅树脂有机单体接枝的硅树脂聚合物的数均分子量为约 10 000 至 1 000 000，更优选为约 10 000 至 100 000。

根据本发明使用的合适的硅树脂接枝聚合物包括 3M 以 VS80 市售的产品。

H) 阴离子聚氨酯。

根据本发明优选使用的聚氨酯具有下式(XVIII)的碱性重复单元：



其中

X'代表 O 和/或 NH，

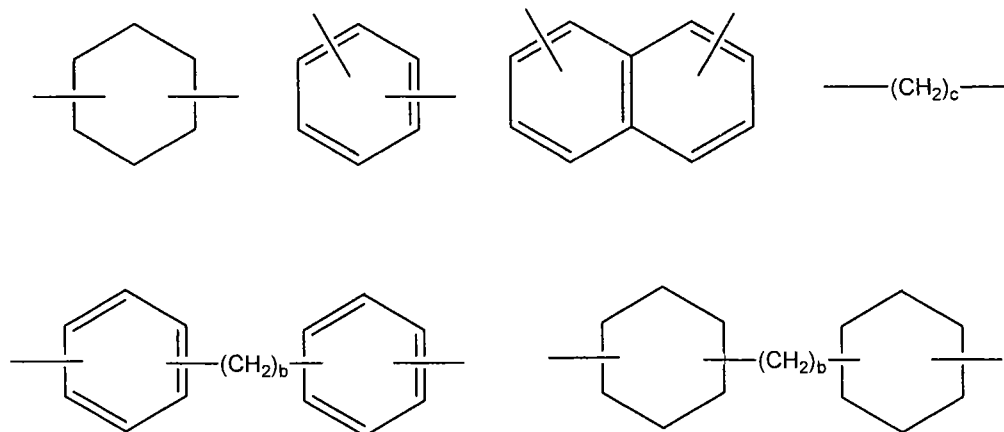
B''是二价烃基，该基团为取代的或未取代的，

和

R 是二价基团，其选自 C6-C20 芳香族型、C1-C20 脂肪族型、优选 C1-C6、C1-C20 环状脂肪族型、优选 C1-C6 的支化或非支化的亚烃基，这些基团是未取代的或者被一个或多个卤素、C1-C4 烷氧基、C6-C30 芳基、尤其是苯基取代的。

优选地，B''基团为 C1-C30 二价基团，优选 C2-C10，并携带具有一个或多个羧基官能团和/或一个或多个磺基官能团的基团，所述羧基和/或磺基官能团为游离形式，或者部分或全部被无机或有机碱中和，例如碱金属或碱土金属氢氧化物、氨和烷基胺或烷醇胺、有机氨基酸。优选地，B''为源自二羟甲基丙酸的二价基团。

R 基团有利地选自具有下式的基团：



其中 b 为 0 至 3 的整数, 和 c 为 1 至 20 的整数, 优选 2 至 12。

特别地, R 基团选自亚己基、4,4'-二亚苯基甲烷、2,4-和/或 2,6-亚甲基苯基、1,5-亚萘基、对-亚苯基、亚甲基-4,4'-双-环己基和异佛尔酮二价基团衍生物。

所用的固定聚氨酯可包含硅树脂接枝类和烃基硅树脂接枝类。

所用的聚氨酯可有利地还包含至少一种聚硅氧烷序列和其碱性重复单元具有例如下列通式(XIX):



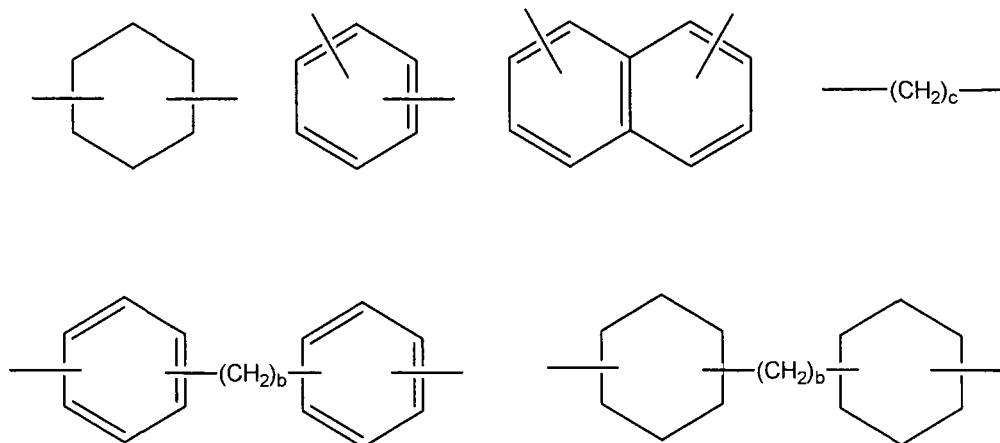
其中:

P 是聚硅氧烷片段,

X' 代表 O 和/或 NH , 和

R 是二价基团, 其选自 C_6 - C_{20} 芳香族型、 C_1 - C_{20} 脂肪族型、优选 C_1 - C_6 、 C_1 - C_{20} 环状脂肪族型、优选 C_1 - C_6 的支化或非支化的亚烷基, 这些基团是未取代的或者被一个或多个卤素、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_{30} 芳基、特别是苯基取代的。

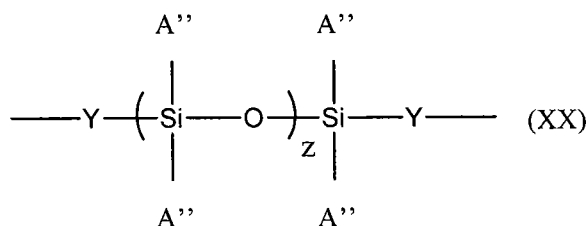
R 基团有利地选自具有下式的基团:



其中 b 为 0 至 3 的整数, 和 c 为 1 至 20 的整数, 优选 2 至 12。

特别地, R 基团选自亚己基、4,4'-二亚苯基甲烷、2,4-和/或 2,6-亚甲基、1,5-亚萘基、对-亚苯基、亚甲基-4,4-双-环己基和异佛尔酮衍生的二价基团。

有利地, P 聚硅氧烷片段具有下列通式 (XX):



其中:

A'' 基团可以相同或不同, 选自一方面, 单价的、基本上不含任何烯属不饱和度的 $C1-C20$ 烷基, 另一方面, 芳香族基团,

Y 代表二价烷基, 和

Z 代表整数, Z 的选择使得聚硅氧烷片段的平均分子量为 300-10 000。

通常, Y 二价基团选自具有式 $-(CH_2)_a-$ 的亚烷基, 其中 a 代表可以为 1 至 10 的整数。

A'' 基团可选自 $C1-C18$ 烷基, 尤其是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基和十八烷基; 环烷基, 尤其是环己基; 芳基, 特别是苯基和萘基; 芳基烷基, 特别是苄基和苯乙基, 以及甲基苯基和二甲基苯基。

固定聚氨酯的合适实例包括, 特别是由 BASF 以商品名 Luviset® PUR

销售的二羟甲基丙酸/异佛尔酮二异氰酸酯/新戊二醇/聚酯二醇的共聚物（商品名又为 polyurethane-1, INCI 名称），由 BASF 以商品名 Luviset® if PUR A 销售的二羟甲基丙酸、异佛尔酮二异氰酸酯、新戊二醇、聚酯二醇、硅树脂二胺的共聚物（商品名又为 polyurethane-6, INCI 名称）。

AVALURE UR 450 为另一种适合使用的阴离子聚氨酯。

还可以使用含磺基间苯二甲酸酯基团的聚合物，例如 EASTMAN 市售的 AQ 55 和 AQ 48 聚合物。

根据本发明，阴离子聚合物优选选自丙烯酸共聚物，例如 BASF 以名称 ULTRAHOLD STRONG®销售的丙烯酸/丙烯酸乙基酯/N-叔丁基丙烯酰胺的三元共聚物，异丁烯酸和丙烯酸乙基酯的共聚物，特别是水分散体，例如 BASF 销售的 LUVIFLEX SOFT 和 LUVIMER MAE。源自巴豆酸的共聚物，例如 NATIONAL STARCH 以名称 Resin 28-29-30 销售的乙酸乙烯酯/乙烯基叔丁基苯甲酸酯/巴豆酸的三元共聚物和巴豆酸/乙酸乙烯酯/新十二烷酸乙烯基酯的三元共聚物，源自马来酸、富马酸、衣康酸或酸酐与乙烯基酯、乙烯基醚、乙烯基卤化物、苯基乙烯基衍生物、丙烯酸及其酯的聚合物，例如 ISP 以名称 GANTREZ® ES 425 销售的甲基乙烯基醚和单酯化马来酸酐的共聚物，LUVISET SI PUR、MEXOMERE PW、弹性体或非弹性体、阴离子聚氨酯、含磺基间苯二甲酸酯基团的聚合物、阴离子接枝硅树脂聚合物，以及 AMERHOLD DR 25 和 VS 80。

根据本发明所使用的两性聚合物可选自包含在聚合物链中统计学分布的 B'''和 C'''单元的聚合物，其中 B'''代表源自含有至少一个碱性氮原子的单体的单元，C'''代表源自含有一个或多个羧基或磺基的酸单体的单元，或者 B'''和 C'''可代表源自羧基甜菜碱或磺基甜菜碱两性单体的基团；B'''和 C'''还可代表包含伯、仲、叔或季胺基团的阳离子聚合物链，其中至少一个胺基携带通过烃基结合的羧基或磺基，或者 B'''和 C'''是含乙烯二羧基单元的聚合物链的一部分，其中的一个羧基与含有一个或多个伯胺或仲胺基团的聚胺反应。

更特别优选的对应上述所给定义的两性聚合物选自下列聚合物：

(1)由源自具有羧基的乙烯基化合物的单体(更特别如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、 α -氯代丙烯酸)和源自含有至少一个碱性原子的取代乙烯基化合物的碱性单体(更特别如甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯和丙烯酸二烷基氨基烷基酯、二烷基氨基烷基异丁烯酰胺和二烷基氨基烷基丙烯酰胺)的共聚制得的聚合物。这些化合物被公开在美国专利 3836537 中。

所述乙烯基化合物也可以是二烷基二烯丙基铵盐如二乙基二烯丙基氯化铵。

(2) 含有源自下述的单元的聚合物:

a) 选自在氮原子上被烷基取代的丙烯酰胺类或甲基丙烯酰胺类的至少一种单体,

b) 至少一种含有一个或多个反应性羧基的酸性共聚单体,

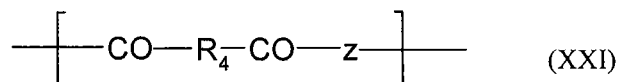
至少一种碱性单体例如丙烯酸和甲基丙烯酸的含有伯、仲、叔和季胺取代基的酯, 和甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯与二甲基或二乙基硫酸酯的季铵化产物。

本发明的更特别优选的 N-取代的丙烯酰胺类或甲基丙烯酰胺类是其烷基具有 2 至 12 个碳原子的类型, 更特别地 N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基-丙烯酰胺、N-叔辛基-丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-癸基丙烯酰胺、N-十二烷基丙烯酰胺和相应的甲基丙烯酰胺类。

酸性共聚单体更具体地选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸和富马酸以及选自马来酸或富马酸或其酸酐的具有 1 至 4 个碳原子的烷基单酯。优选的碱性共聚单体是甲基丙烯酸氨基乙基酯、甲基丙烯酸丁基氨基乙基酯、甲基丙烯酸 N,N'-二甲基氨基乙基酯、和甲基丙烯酸 N-叔丁基氨基乙基酯。

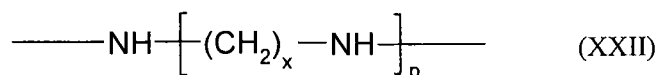
特别地使用其 CTFA (第 4 版, 1991)名称是辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基-氨基乙基酯共聚物的共聚物, 如 NATIONAL STARCH 以 AMPHOMER[®]或 LOVOCRYL[®] 47 销售的产品。

(3) 源自下列通式的聚氨基酰胺类的交联和部分或全部烷基化的聚氨基酰胺:



其中, R_4 代表源自饱和的二羧酸、具有烯属双键的单或双脂族羧酸、这些酸与具有 1-6 个碳原子的低级烷醇的酯的二价基团, 或者源自将所述酸中的任何一种与双-伯胺或双-仲衍生胺加成的基团, 和 Z 代表双-伯、单或双-仲聚亚烷基多胺 (例如聚亚烷基多胺) 的基团和优选地代表:

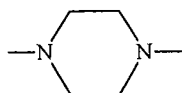
a) 占 60-100 摩尔%的比例, 基团



其中 $x=2$, $p=2$ 或 3, 或 $x=3$ 和 $p=2$

该基团源自二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或二亚丙基三胺;

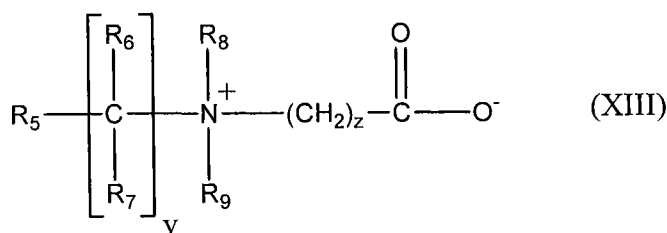
b) 占 0-40 摩尔%的比例, 上述基团 (XXII), 其中 $x=2$ 和 $p=1$ 并源自乙二胺, 或源自哌嗪的基团:



c) 占 0-20 摩尔%的比例, 源自己二胺的基团 $\text{---NH---(CH}_2)_6\text{---NH---}$, 这些聚氨基胺通过添加选自于卤代环氧丙烷、二环氧化物、二酐、双不饱和衍生物的双官能交联剂而交联, 以所述聚氨基酰胺的每胺基计使用 0.025~0.35 摩尔的交联剂, 通过与丙烯酸、氯乙酸或链烷磺内酯或它们的盐反应而烷基化。

饱和的羧酸优选选自具有 6 至 10 个碳原子的酸类, 如己二酸、2,2,4-三甲基-己二酸和 2,4,4-三甲基-己二酸、对苯二酸, 具有烯属双键的酸类, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸。用于所述烷基化中的链烷磺内酯优选为丙烷或丁烷磺内酯, 所述烷基化试剂的盐优选为所述钠盐或钾盐。

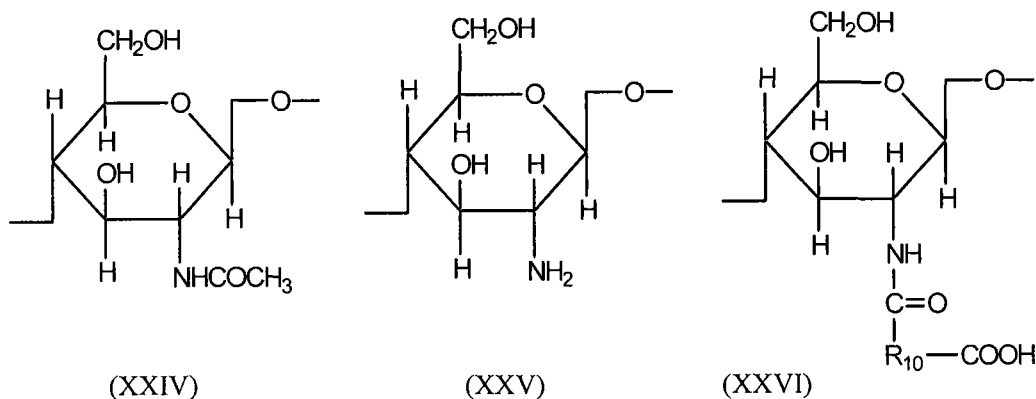
(4) 含有下式的两性离子单元的聚合物:



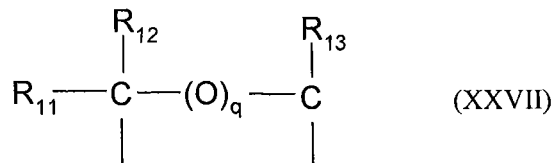
其中 R_5 是可聚合的不饱和基团, 例如丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、丙烯酰胺类或甲基丙烯酰胺类基团, y 和 z 各自是 1 至 3 的整数, R_6 和 R_7 是氢原子、甲基、乙基或丙基, R_8 和 R_9 是氢原子或烷基以使得 R_{10} 和 R_{11} 中的碳原子之和不超过 10。

所述包含这些单元的聚合物也可以含有源自非两性离子单体的单元, 例如二甲基或二乙基氨基乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、或烷基丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类、丙烯酰胺类或甲基丙烯酰胺类或者乙酸乙烯酯。

(5) 源自含有下式 (XXIV)、(XXV)、(XXVI) 的单体单元的壳聚糖的聚合物:



单元(XXIV)存在的比例为 0-30%, 单元(XXV)存在的比例为 5-50%, 单元(XXVI)存在的比例为 30-90%, 应当理解在该 F 单元中, R_{10} 表示下式的基团:

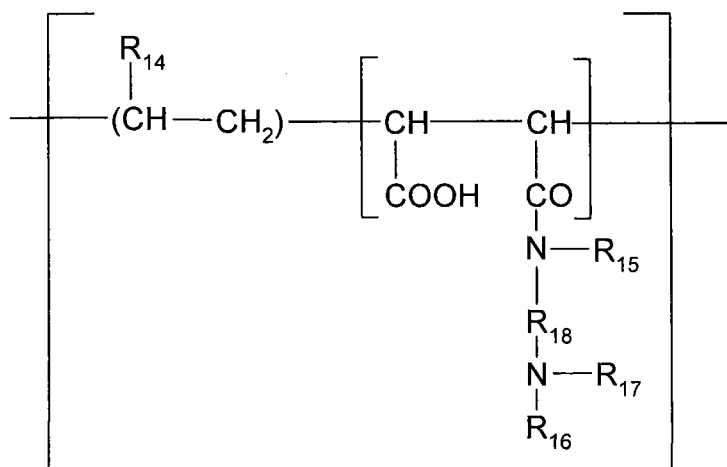


其中, 当 $q = 0$ 时, R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} , 相同或不同, 各自代表氢原子, 甲基、羟基、乙酰氧基或氨基残基, 任选被一个或多个氮原子间隔和/或任选被一个或多个胺基、羟基、羧基、烷硫基、磺酸基取代的单烷基胺或二烷基胺残基, 其烷基具有氨基残基的烷硫基残基, 在该情况下 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 基团中的至少一个为氢原子;

或当 $q = 1$ 时, R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 各自代表氢原子, 和这些化合物与碱或酸形成的盐。

(6) 源自壳聚糖的 N-羧基烷基化的聚合物。

(7) 通式 (XXVIII) 的单体的聚合物如法国专利 1400366 公开的那些:



(XXVIII)

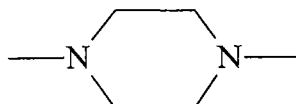
其中 R_{14} 代表氢原子、 CH_3O 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 、苯基, R_{15} 代表氢或低级烷基如甲基、乙基, R_{16} 代表氢或低级烷基如甲基、乙基, R_{17} 代表低级烷基如甲基、乙基或式 $-\text{R}_{18}-\text{N}(\text{R}_{16})_2$ 所示的基团, R_{18} 代表 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基团, R_{16} 具有上述定义,

以及这些基团的高级类似物并含有至多 6 个碳原子。

(8) 选自以下的 -D-X-D-X-型两性聚合物:

a) 通过将氯乙酸或氯乙酸钠在含有至少一个式 -D-X''-D-X''-D- (XXIX) 单元的化合物上反应得到的聚合物:

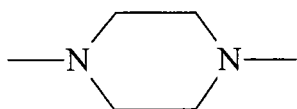
其中 D 是基团



和 X'' 是 E 或 E', 其中 E 或 E', 相同或不同, 是指作为主链中具有至多 7 个碳原子的直链或支链亚烷基的二价基团, 其未取代或被羟基取代, 并可进一步含有氧、氮、硫原子、1 至 3 个芳族环和/或杂环; 所述氧、氮和硫原子以醚、硫醚、亚砷、砷、铈、烷基胺、烯基胺、羟基、苄基胺、氧化胺、季铵、酰胺、酰亚胺、醇、酯和/或氨基甲酸酯基团的形式存在。

b) 式 -D-X''-D-X''- (XXX) 所示的聚合物:

其中 D 是基团



和 X'' 是 E 或 E' 和至少一个 E'; E 具有上述定义, E' 是作为具有在主链中带有至多 7 个碳原子的直链或支链的亚烷基的二价基团, 其未取代或被一个或多个羟基取代和含有一个或多个氮原子, 所述氮原子被烷基链取代, 所述烷基链任选地以氧原子间隔和必要地含有一个或多个羧基官能或者一个或多个羟基官能和通过与氯乙酸或氯乙酸钠的反应而甜菜碱化。

(9) 通过以 N,N-二烷基氨基烷基胺如 N,N-二甲基-氨基丙基胺半酰胺化或通过以 N,N-二烷醇胺半酯化而部分改性的烷基 (C₁-C₅) 乙烯基醚和马来酸酐的共聚物。这些共聚物也可包含其它乙烯基共聚单体, 例如乙烯基己内酰胺。

根据本发明的一个优选实施方案, 本发明方法中使用的固定两性聚合物可选自支化的、嵌段共聚物, 其包含:

(a) 源自至少一种选自 (甲基)丙烯酸 C1-C20 烷基酯、N-单-(C2-C12 烷基)-(甲基)丙烯酰胺和 N,N-二-(C2-C12 烷基)-(甲基)丙烯酰胺的单体的非离子单元,

(b) 源自至少一种选自丙烯酸和甲基丙烯酸的单体的阴离子单元, 和

(c) 源自至少一种包含至少两个可聚合不饱和官能团的单体的多官能单元,

和优选具有由疏水性嵌段形成的一种结构, 其上通过多官能单元(c)固定有若干更亲水性嵌段。

优选地, 两性聚合物具有至少两个玻璃化转变温度 (T_g), 其中一个至少高于 20℃, 另一个低于 20℃。

优选的两性聚合物是包含源自以下的单元的聚合物:

(a) 至少一种选自氮原子被烷基取代的丙烯酰胺类或甲基丙烯酰胺类的单体,

(b) 至少一种包含一个或多个反应性羧基的酸性共聚单体, 和

(c) 至少一种碱性共聚单体，例如丙烯酸和甲基丙烯酸的伯、仲、叔和季胺取代基酯，和二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯与二甲基或二乙基硫酸酯的季铵化产物。

合适的实例尤其包括 NATIONAL STARCH 以名称 “AMPHOMER” 销售的聚合物。

包含所述固定聚合物的组合物介质为含水的、醇或水醇的化妆品可接受介质。化妆品可接受的有机溶剂优选是一元醇、多元醇或这些醇或多元醇的醚。可以提及例如乙醇、异丙醇、丙三醇、丙二醇、丙二醇单甲醚。乙醇是一种特别优选的溶剂。

通常地，所述固定组合物占所述组合物总重量的 0.1 至 20 重量%，优选 1 至 15 重量%。含所述固定聚合物的组合物可通过例如喷雾来使用，也就是说气溶胶装置或分配溶液的泡沫或小液滴的泵式容器。

根据本发明的一个特殊实施方案，所述施用还原组合物步骤和/或所述固定步骤在加热下进行，或者在其后立即加热。

一般地，本发明的方法包括在所述还原组合物施用步骤之后，和/或在所述氧化固定步骤之后，用水漂洗所述角蛋白纤维的步骤。

也可以在将毛发卷绕时施用所述还原组合物。通常，于是使得所述还原组合物反应达 1 至 50 分钟，优选 1 至 30 分钟。

也可以在施用所述还原组合物之后通过就全部或部分所述反应时间而言加热至 30~250℃ 的温度而对毛发进行热处理。实践中，该操作可通过盥式干发器、吹风机、圆形烫发器或扁形烫发器、IR-发射装置和其他加热装置进行，在某些情况下可使用塑料膜。

然后任选地用水进行所述角蛋白纤维的漂洗操作，和然后进行干燥操作。

干燥步骤可以是完全的或部分的，其可通过例如家用吹风机或盥式干发器或加热发帽进行，或者通过小心地扭拧毛发来实现。优选使用加热系统。所述干燥优选是完全的。

然后，在被干燥或扭拧的毛发上施用可再形成角蛋白二硫键的氧化组

合物，通常反应时间为2至30分钟。接着充分漂洗毛发，优选用水，然后去除任选存在的拉伸材料。

如前面所说明的，本发明的方法可以包括施用含有阳离子聚合物和/或硅树脂、优选胺硅树脂的毛发护理组合物的步骤。例如，所述毛发护理组合物可以在本发明方法的下列步骤中施用：

- 在将毛发置于拉伸下之前，
- 在所述毛发拉伸步骤和所述施用还原组合物步骤之间，
- 在所述施用还原组合物后用水漂洗步骤之后和在所述氧化固定步骤之前，和/或
- 在所述氧化固定步骤后用水漂洗步骤之后。

优选地，在将所述角蛋白纤维机械地置于拉伸下的步骤之前施用所述毛发护理组合物。

优选地，在施用所述毛发护理组合物步骤之后进行漂洗，优选用水漂洗。

在洗去还原剂后，良好地干燥毛发或拧干毛发，然后用所述固定剂固定。

根据本发明的永久性再成型方法，特别地由于在所述还原步骤和所述氧化步骤之间使用的简单中间干燥步骤，其可以持久地为毛发增添一定的质地、重量和体积，并可提供造型性和特殊的毛发根部体积，尤其是为短和薄的毛发，持续达数周。

毛发颜色紧接着上述处理之后几乎没有变化。

此外，还观察到当用洗发剂重复漂洗时对人工染色的毛发的保护作用。换言之，本发明的永久性再成型角蛋白纤维的方法对人工毛发颜色几乎没有损伤或根本没有损伤。

最后，本发明方法中进行施用还原组合物和氧化组合物的步骤使得能够以类似于常见的永久性再成型方法所观察到的方式将所述角蛋白纤维持久地再成型。

本发明的另一个目的是提供一种试剂盒，其包括：

- 包含还原组合物的至少一个第一室，例如上文所述的，和
- 包含氧化组合物的至少一个第二室，例如上文所述的。

优选地，所述试剂盒还包括将毛发机械地置于拉伸下的装置，尤其是郁金香形卷发器。

通过下列非限制性的实施例对本发明进行说明。

实施例 1

制备还原组合物和氧化组合物，以实施本发明的永久性再成型毛发的方法。

配方如下：

组合物实施例

在下列的组合物实施例中，百分比通过相对于组合物总重量的重量来表述。

还原组合物(1):

半胱氨酸	2%
71%巯基乙酸铵水溶液	0.7%
单乙醇胺	1.4%
碳酸氢铵	1.3%
椰油两性丙酸钠	0.7%
Mexomer PO (60%活性物质)	0.8%
软化水	适量至 100%
pH 值 8.8	

氧化组合物(2)

50%过氧化氢	2.4%
稳定剂	0.01%
柠檬酸	0.05%
Merquat 100 (聚(二甲基二烯丙基氯化铵))	0.6%

月桂基胺氧化物	1.1%
软化水	适量至 100%
pH 值 3	

喷雾组合物(3)

LUVISET Si PUR A	5.13%
AQ 48	6.15%
乙醇	28.95%
水	适量至 100%
气溶胶含 65 g 组合物(3)和 35 g 二甲基醚推进剂。	

毛发护理组合物 4

Wacker Belsil ADM LOG 1	10%
水	适量至 100%

实施例 2 根据本发明的永久性再成型毛发的方法

使用喷雾剂 3 的步骤

用洗发剂洗涤毛发并扭拧。

将毛发卷绕到郁金香形卷发器上。

将气溶胶组合物(3)全面喷洒到所有毛发上。

将还原组合物(1)施用于毛发上。使得所述组合物反应 15 分钟，然后漂洗毛发。

然后在加热盥式干发器下干燥毛发。

接着施用氧化组合物(2)。

5 分钟后，漂洗毛发，并去除郁金香形卷发器。

可观察到根部被提起，并且毛发显得更浓密。

使用若干次洗发剂后，仍然保持这些优点。

使用毛发护理组合物 4 的步骤

用洗发剂洗涤毛发并扭拧。

施用毛发护理组合物(4)。

将毛发卷绕到郁金香形卷发器上。

然后在毛发上施用还原组合物(1)。使得该组合物反应 15 分钟，然后漂洗毛发。

然后用吹风机干燥毛发。

然后施用氧化组合物(2)。

5 分钟后，漂洗毛发，并去除郁金香形卷发器。

可观察到根部被提起，并且毛发显得更浓密。

使用若干次洗发剂后，仍然保持这些优点。