



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104619309 B

(45)授权公告日 2017.09.08

(21)申请号 201380047790.2

(22)申请日 2013.09.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104619309 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(30)优先权数据

12184650.5 2012.09.17 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/068807 2013.09.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/041019 EN 2014.03.20

(73)专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
司

地址 荷兰海尔伦

(72)发明人 罗宾·伊丽莎白·玛利亚·雅克布
斯·达能

弗兰西斯克斯·约翰内斯·马莉

亚·德克斯

德克·韦伯 鲁迪格·维尔兹

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(51)Int.Cl.

A61K 8/88(2006.01)

A61K 8/73(2006.01)

A61K 8/81(2006.01)

A61Q 5/02(2006.01)

A61Q 5/06(2006.01)

A61Q 5/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 102065833 A,2011.05.18,

WO 2007098888 A1,2007.09.07,

WO 2007144189 A2,2007.12.21,

WO 2009153333 A1,2009.12.23,

审查员 杨德山

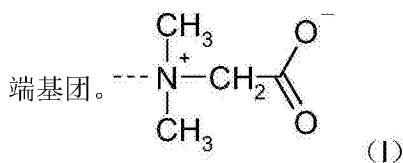
权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

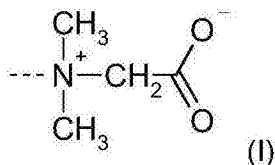
头发护理聚合物

(57)摘要

本发明涉及头发护理组合物,其包含至少一种选自聚季铵盐的组的阳离子型成膜聚合物和至少一种具有式(I)的末端基团的季化超支化聚合物,其特征在于:所述季化超支化聚合物能够通过以下获得:通过缩合2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺来制备具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物,随后将所述二甲氨基末端基团季化为式(I)的末



1. 头发护理组合物, 其包含至少一种选自聚季铵盐的组的阳离子型成膜聚合物, 所述聚季铵盐选自聚季铵盐-10、聚季铵盐-24、聚季铵盐-6和/或聚季铵盐-7, 和至少一种具有式(I)的末端基团的季化超支化聚合物,



其特征在于所述季化超支化聚合物能够通过以下获得:

(i) 通过缩合2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺来制备具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物, 随后

(ii) 将所述二甲氨基末端基团季化为式(I)的末端基团,

并且其中, 在0.2-1重量%的范围内选择所述至少一种阳离子型成膜聚合物的量, 在0.25-2重量%的范围内选择所述至少一种季化超支化聚合物的量。

2. 根据权利要求1所述的头发护理组合物, 其特征在于所述具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物能够通过缩合40-70重量-%的2-十二烯-1-基琥珀酸酐、5-20重量-%的二异丙醇胺和15-45重量-%的N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺获得, 前提条件是2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺的总量加起来为100重量-%。

3. 根据权利要求1或2所述的头发护理组合物, 其特征在于使用2-氯乙酸钠进行所述二甲氨基末端基团的季化。

4. 根据权利要求1或2所述的头发护理组合物, 其特征在于在50-100摩尔-%的范围内选择所述二甲氨基末端基团的季化程度。

5. 根据权利要求1或2所述的头发护理组合物, 其特征在于在4:1至0.5:1的范围内选择N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺与二异丙醇胺的重量/重量比率。

6. 根据权利要求1或2所述的头发护理组合物, 其特征在于在2.5:1至1.2:1的范围内选择N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺与二异丙醇胺的重量/重量比率。

7. 根据权利要求1或2所述的头发护理组合物, 其特征在于在3:1至1:3的范围内选择2-十二烯-1-基琥珀酸酐与胺总量的重量/重量比率。

8. 根据权利要求1或2所述的头发护理组合物, 其特征在于在1500至5000g/mol的范围内选择所述具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物的平均数分子量 M_n 。

9. 根据权利要求1或2所述的头发护理组合物, 其特征在于所述头发护理组合物是洗发制品。

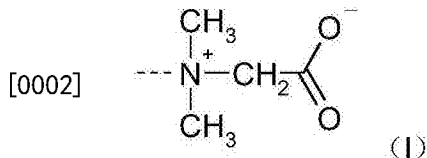
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的头发护理组合物用于改善头发的体积、弹性、湿润感觉、湿润梳理和定型的非治疗性用途。

11. 一种非治疗性的处理头发的方法, 所述方法包括下述步骤: 将根据权利要求1-9中任一项的头发护理组合物施加在头发上, 随后用水冲洗头发。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其特征在于对头发的处理是对头发的体积、弹性、湿润感觉、湿润梳理和定型的改善。

头发护理聚合物

[0001] 本发明涉及头发护理组合物,其包含至少一种选自聚季铵盐 (Polyquaternium) 的组的阳离子型成膜聚合物和至少一种具有式 (I) 的末端基团的季化超支化聚合物,

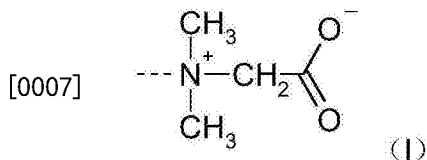


[0003] 其特征在于所述季化超支化聚合物能够通过以下获得:通过缩合2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺来制备具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物,随后将所述二甲氨基末端基团季化为式 (I) 的末端基团。

[0004] 已知许多头发护理组合物。然而,目前很难配制展示出良好的湿润护理性质 (wet care properties) 而不改变或甚至改善干燥护理性质 (dry care properties) 的头发护理组合物。特别地,存在对下述洗发制品的需求,其在增加头发体积的同时展示出卓越的干燥和/或湿润护理性质,即干燥和/或湿润梳理、湿润感觉和定型。此外,洗发剂还应该使得干燥性质得到改善,即视觉体积和弹性得到改善。

[0005] 出乎意料地,已发现:包含与能够通过以下获得的特定季化超支化聚合物相组合的选自聚季铵盐的组的阳离子型成膜聚合物的洗发制品满足了上述需求:通过缩合2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺并随后利用2-氯乙酸钠季化所得超支化聚合物的二甲氨基末端基团。

[0006] 因此,在一个实施方式中,本发明涉及头发护理组合物,其包含至少一种选自聚季铵盐的组的阳离子型成膜聚合物和至少一种具有式 (I) 的末端基团的季化超支化聚合物,



[0008] 其特征在于所述季化超支化聚合物能够通过以下获得:

[0009] (1) 通过缩合2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺来制备具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物,随后

[0010] (2) 将所述二甲氨基末端基团季化为式 (I) 的末端基团。

[0011] 在本文件中,虚线指示与其它取代基的结合位点。

[0012] 在另一个实施方式中,本发明涉及根据本发明的头发护理组合物用于同时改善头发的体积、弹性、湿润感觉、湿润梳理和定型 (style setting) 的用途。

[0013] 此外,本发明涉及处理头发的方法,其中所述方法包括下述步骤:将根据本发明的头发护理组合物涂在头发上,随后用水冲洗头发。特别地,该方法涉及改善头发的体积、弹性、湿润感觉、湿润梳理和定型。在另一个优选的实施方式中,该方法还包括观察和/或鉴定效果的步骤。

[0014] 在一个具体的实施方式中,通过缩合40-70重量-%的2-十二烯-1-基琥珀酸酐、5-20重量-%的二异丙醇胺和15-45重量-%的N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺,特别地45-65重

量-%的2-十二烯-1-基琥珀酸酐、8-18重量-%的二异丙醇胺和20-40重量-%的N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺,最特别地55-65重量-%的2-十二烯-1-基琥珀酸酐、12-17重量-%的二异丙醇胺和20-30重量-%的N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺可获得具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物,前提条件是2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺的总量加起来为100重量-%。

[0015] 本文中使用的术语2-十二烯-1-基琥珀酸酐(CAS号[19780-11-1])、二异丙醇胺(CAS号[110-97-4])和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺(CAS号[6711-48-4])指的是纯的2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺以及它们的市售可得等级。这种市售可得等级可含有一定量的杂质(市售可得技术等级),所述杂质优选地不应超过15重量-%,更优选地10重量-%,最优选地5重量-%。

[0016] 适用于本发明目的的2-十二烯-1-基琥珀酸酐例如在Vertellus Chemiclas (Antwerpem,比利时)市售可得。

[0017] 适用于本发明目的的二异丙醇胺例如在BASF以二异丙醇胺市售可得。

[0018] 适用于本发明目的的N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺例如在Huntsman Holland (Rotterdam,荷兰,以四甲基亚氨基双丙胺)市售可得。

[0019] 在本发明的所有实施方式中,优选地,通过以下以本文给出的所有优选和定义获得具有式(I)的末端基团的季化超支化聚合物:

[0020] (i) 通过缩合2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺来制备具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物,随后

[0021] (ii) 将所述二甲氨基末端基团季化为式(I)的末端基团。

[0022] 在本发明的所有实施方式中,更优选地,使用2-氯乙酸钠(CAS号为[3926-62-3])进行季化。

[0023] 超支化聚合物中二甲氨基末端基团的量(摩尔%)取决于构建单元(即2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺)的比率,并且可以被本领域技术人员容易地计算和调整。根据构建单元的比率,具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物还可包含--OH或--COOH末端基团。优选地,选择构建单元的比率以使具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物的所有末端基团的50-100摩尔%是二甲氨基末端基团,更优选使得所有末端基团的70-100摩尔%是二甲氨基末端基团。

[0024] 根据本发明所使用的术语“末端基团”一般指的是位于超支化聚合物外围的基团。然而,由于超支化聚合物的复杂结构,这种基团有时也可位于聚合物内部。

[0025] 在本发明的所有实施方式中,优选地在50-100摩尔-%的范围内,更优选地在70-100摩尔-%的范围内,最优选地在80-100摩尔-%的范围内,特别地在85-100摩尔-%的范围内选择二甲氨基末端基团的季化程度

[0026] 在本发明的语境中很好理解的是:可以使用相应二酸(di-acid)即2-十二烯-1-基琥珀酸或酸酐和二酸的混合物代替2-十二烯-1-基琥珀酸酐。然而,必须对所给出的量和比率进行相应调整。然而,在本发明的所有实施方式中,使用2-十二烯-1-基琥珀酸酐是优选的。

[0027] 可如例如WO 2007/098888 A1中所述或本发明实施例中所阐释来合成根据本发明的季化超支化聚合物。

[0028] 可通过所使用的不同构建单元的比率,特别地通过二异丙醇胺(分支单元)与2-十二烯-1-基琥珀酸酐的比率调整(季化前)超支化聚合物的(理论)分子量,其能被本领域技术人员容易地选择。本领域技术人员还能够计算N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺(链终止剂)对所得聚合物的分子量的影响。

[0029] 有利地,选择比率使得具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物展示出在1000至150'000g/mol范围内,更有利地在1000至50'000g/mol范围内,最有利地在1500-5000g/mol范围内的理论(即计算)平均数分子量 M_n 。

[0030] 因此,在本发明的所有实施方式中,在4:1至0.5:1的范围内,更优选地在3:1至1:1的范围内选择N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺与二异丙醇胺的比率(重量/重量)。最优选地,使用基于二异丙醇胺摩尔过量的N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺。因此,最优选地,在2.5:1至1.2:1的范围内,例如在2.2:1至1.2:1的范围内选择N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺与二异丙醇胺的比率(重量/重量)。

[0031] 另外,在本发明的所有实施方式中,优选地,在3:1至1:3的范围内,优选地在2:1至0.5:1的范围内选择2-十二烯-1-基琥珀酸酐与胺(即N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺和二异丙醇胺)总量的比率(重量/重量)。最优选地,在本发明的所有实施方式中,使用基于胺总量(即N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺和二异丙醇胺的总和)过量(重量/重量)的2-十二烯-1-基琥珀酸酐,例如选自2:1至1.2:1范围内的比率(重量/重量)。

[0032] 有利地,以一锅法进行生成具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物的2-十二烯-1-基琥珀酸酐、二异丙醇胺和N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺的缩合反应。优选地,逐步将构建单元装入反应器中,例如W02007/098888A1的实施例1至3中所示例的。可在室温或提高的温度下进行缩合反应。优选地,在选自约100-250℃范围内,更优选地在120-200℃范围内,最优选地在140-180℃范围内的温度下进行缩合反应,其中水被除去,优选地通过蒸馏被除去。可利用或不利用溶剂进行一锅法。合适的溶剂是有机溶剂,例如甲基-异丁基酮、乙酸丁酯、环己烷、甲基环己烷、甲苯或二甲苯。优选地,不使用溶剂。可通过在减压下蒸馏除去水,或者,可替代地,可共沸除去水。优选地,利用真空(即减压(<1013mbar))除去缩合反应期间所释放的水。有利地,进行缩合反应直至>90重量%,优选地>95重量%或>98重量%的所用构建单元被消耗。

[0033] 一般在水或任何其它合适溶剂中进行具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物的季化。优选地,在水中进行季化。因此,根据本发明的一个有利方法包括:将具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物溶解在水中,随后加入季化试剂,并将反应混合物加热至选自50-120℃范围内的温度。优选地,2-氯乙酸钠被用作季化试剂。季化程度取决于所用季化试剂的量,其能够被本领域技术人员根据期望的季化程度容易地计算。有利地,在5:1至1:5的范围内,更优选地在3:1至1:2的范围内,最优选地在2:1至1:1的范围内选择水与具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物的比率(重量/重量)。

[0034] 季化反应所产生的水性溶液的聚合物含量经常地为5-70重量-%,通常为20-60重量-%或30-50重量-%,本领域技术人员能够通过加入或除去水容易地对其进行调整。

[0035] 获得自季化反应的水性溶液可被直接被掺入任何水性、水-醇性或醇性美容制品(例如洗发制品)中,或者进行溶液的干燥(例如喷雾干燥或冷冻干燥)以使超支化聚合物能够以纯净聚合物的形式被使用和加工。

[0036] 优选地,根据本发明的季化超支化聚合物被用作水性溶液,其具有选自5-70重量-%范围内,更优选地选自20-60重量-%范围内,最优选地选自30-50重量-%范围内的聚合物含量。

[0037] 基于头发护理组合物的总重量,优选地在0.01-20重量-%范围内,更优选地在0.05-10重量-%范围内,最优选地在0.10-5重量-%范围内,例如在0.25-2重量-%范围内选择根据本发明的头发护理组合物中至少一种季化超支化聚合物的量。

[0038] 术语聚季铵盐(INCI名称)指的是聚合物中具有季铵中心的聚阳离子聚合物,其被用于个人护理工业。用于本发明的目的的特别合适的聚季铵盐是阳离子型纤维素衍生物,包括与三甲基或十二烷基二甲基铵取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素的聚季铵盐,其在工业(CTFA)中被称为聚季铵盐-10和聚季铵盐-24,它们例如可从Amerchol公司获得,例如商标名称为Ucare™ Polymer JR或Ucare™ Polymer LM;或含有阳离子型二烯丙基季铵的聚合物,包括例如,二甲基二烯丙基氯化铵均聚物以及丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物,其在工业(CTFA)中分别被称为聚季铵盐-6和聚季铵盐-7。

[0039] 在本发明的所有实施方式中,聚季铵盐优选地选自阳离子型纤维素衍生物和含有阳离子型二烯丙基季铵的聚合物以及它们的混合物,更优选地选自与三甲基或十二烷基二甲基铵取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素的聚季铵盐、二甲基二烯丙基氯化铵均聚物和丙烯酰胺&二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物以及它们的混合物,例如最优选地选自季铵盐-7和聚季铵盐-10以及它们的混合物。

[0040] 基于头发护理组合物的总重量,优选地在0.01-5重量-%范围内,更优选地在0.05-3重量-%范围内,最优选地在0.2-1重量-%范围内选择本发明头发护理组合物中的至少一种选自聚季铵盐的组的阳离子型成膜聚合物的量。

[0041] 在本发明的所有实施方式中,头发护理组合物优选地是洗发制品。术语洗发制品指的是头发清洗制品,其被施用在头发上,然后被冲洗掉。

[0042] 基于洗发制品的总重量,根据本发明的洗发制品优选地包含50-98重量-%,更优选地60-90重量-%的水。此外,根据本发明的洗发制品优选地还包含阴离子型表面活性剂。

[0043] 因此,在一个具体实施方式中,本发明还涉及洗发制品,除了至少一种季化超支化聚合物和至少一种选自聚季铵盐的组的阳离子型成膜聚合物之外,其还包含水和阴离子型表面活性剂。容易理解:本文中所给出的关于季化超支化聚合物和至少一种选自聚季铵盐的组的阳离子型成膜聚合物的所有优选和定义同样适用于包含这些的洗发制品。

[0044] 优选地在20:1至1:1的范围内,特别地在10:1至5:1的范围内(例如特别地8:1)选择本发明的洗发制品中的阴离子型表面活性剂与季化超支化聚合物的比率。

[0045] 示例性阴离子型表面活性剂包括烷基硫酸盐/酯、烷基醚硫酸盐/酯、烷基磺酸盐/酯、烷基芳基磺酸盐/酯、烷基琥珀酸盐/酯、烷基磺基琥珀酸盐/酯、N-烷氧基肌氨酸盐/酯、酰基牛磺酸盐/酯、酰基羟乙基磺酸盐/酯(acylisethionate)、烷基磷酸盐/酯、烷基醚磷酸盐/酯、烷基醚羧酸盐/酯、 α -烯基磺酸盐/酯,尤其是碱金属盐和碱土金属盐,例如钠盐、钾盐、镁盐、钙盐以及铵盐和三乙醇胺盐。烷基醚硫酸盐/酯、烷基醚磷酸盐/酯和烷基醚羧酸盐/酯可包含1-10个环氧乙烷或环氧丙烷单元,优选地1-4个环氧乙烷单元/分子。合适的阴离子型表面活性剂例如,十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、十二烷基醚硫酸钠(也被称为月桂醇醚硫酸钠(sodium laureth sulfate))、十二烷基醚硫酸铵(也被称为月桂醇醚硫酸

铵)、月桂酰肌氨酸钠、油烯基琥珀酸钠、十二烷基磺基琥珀酸钠、十二烷基苯磺酸钠、三乙醇氨基癸基苯磺酸盐或月桂醇醚羧酸钠。将被用于根据本发明的洗发制品中的特别优选的阴离子型表面活性剂是十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、十二烷基醚硫酸钠和十二烷基醚硫酸铵以及它们的混合物。

[0046] 基于洗发制品的总重量,优选地在0.1-50重量-%范围内,更优选地在5-20重量-%范围内选择根据本发明的洗发制品中阴离子型表面活性剂(作为活性成分)的总量。

[0047] 根据本发明的洗发制品可含有其它成分以增强性能和/或消费者接受度,例如防腐剂,抗氧化剂,脂肪物质/油,硅酮,增稠剂,软化剂,乳化剂,遮光剂,消泡剂,保湿剂,芳香剂,助表面活性剂,填充剂,螯合剂,阳离子型、非离子型或两性聚合物或者它们的混合物,酸化或碱化剂,染料、着色剂、颜料或纳米颜料,珠光剂或不透明剂,有机或无机颗粒、粘度调节剂和天然的头发营养物,例如植物性材料、水果提取物、糖衍生物和/或氨基酸或通常被配制入冲洗型组合物的任何其它成分。基于期望的产品,本领域技术人员能够容易地选择佐剂和添加剂的必需量,实施例中将对其进行阐述,但不限于此。

[0048] 根据本发明的洗发制品优选地包括助表面活性剂以帮助赋予组合物美学、物理或清洁性质。

[0049] 助表面活性剂的实例是非离子型表面活性剂,基于制品的总重量,其可以在0.5-8重量-%范围内,优选地在2-5重量-%范围内的量被包括在内。例如,可被包括在根据本发明的洗发制品中的代表性非离子型表面活性剂包括脂肪族(C₈-C₁₈)初级或次级的线型或支链醇与环氧烷(通常为环氧乙烷)的缩合产物,其一般具有6-30个环氧乙烷基团。另一些代表性非离子型表面活性剂包括单-或二-烷基烷醇酰胺,例如椰油单-或二-烷基乙醇酰胺和椰油单-异丙醇酰胺。可被包括在根据本发明的洗发制品中的另一些非离子型表面活性剂是烷基多糖苷(APG)。典型地,APG包含连接至(任选地经由桥接基团)一批一种或多种糖基基团的烷基基团,例如Oramix NS10 ex Seppic;Plantacare 818UP,Plantacare 1200和Plantacare 2000ex Cognis。

[0050] 助表面活性剂的另一实例是两性或两性离子表面活性剂,基于洗发制品的总重量,其可以在0.5至约8重量-%范围内,优选地在1-4重量-%范围内的量(作为活性成分)被包括在内。两性或两性离子表面活性剂的实例包括烷基氧化胺、烷基甜菜碱、烷基氨基甜菜碱、烷基磺基甜菜碱(磺基甜菜碱(sultaines))、烷基甘氨酸盐、烷基羧基甘氨酸盐、烷基两性乙酸盐、烷基两性丙酸盐、烷基两性甘氨酸盐、烷基氨基羟基磺基甜菜碱、酰基牛磺酸盐和酰基谷氨酸盐,其中烷基基团和酰基基团具有8-19个碳原子。用于根据本发明的洗发制品中的典型两性或两性离子表面活性剂包括十二烷基氧化胺、椰油基二甲基磺丙基甜菜碱、十二烷基甜菜碱、椰油酰胺丙基甜菜碱(CAPB)、椰油酰两性基乙酸钠和椰油酰两性基二乙酸二钠。可被用于本发明的洗发制品中的特别优选的两性或两性离子表面活性剂是椰油酰胺丙基甜菜碱和椰油酰两性基二乙酸二钠以及它们的混合物。

[0051] 因此,在一个更有利的实施方式中,本发明涉及洗发制品,其包含至少一种具有如以上所给出的所有定义和优选的季化超支化聚合物和至少一种具有如以上所给出的所有定义和优选的选自聚季铵盐的组的阳离子型成膜聚合物,其还包含水、阴离子型表面活性剂和两性或两性离子表面活性剂。

[0052] 在一个甚至更有利的实施方式中,阴离子型表面活性剂选自十二烷基硫酸钠、十

二烷基硫酸铵、十二烷基醚硫酸钠和十二烷基醚硫酸铵以及它们的混合物,两性或两性离子表面活性剂选自椰油酰胺丙基甜菜碱和椰油酰两性基二乙酸二钠以及它们的混合物。

[0053] 在一个特别优选的实施方式中,根据本发明的洗发制品仅含有选自十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、十二烷基醚硫酸钠和十二烷基醚硫酸铵以及它们的混合物的阴离子型表面活性剂和选自椰油酰胺丙基甜菜碱和椰油酰两性基二乙酸二钠以及它们的混合物的两性或两性离子表面活性剂作为表面活性剂。

[0054] 在本发明的所有实施方式中,基于洗发制品的总重量,一般在1-50重量-%范围内,优选地在2-40重量-%范围内,更优选地在5-25重量-%范围内,例如特别地在9-15重量-%范围内选择根据本发明的洗发制品中的表面活性剂的总量(包括任何助表面活性剂/基于活性含量)。

[0055] 根据本发明的组合物还可包含助水溶物。助水溶物是提高表面活性剂在水中的溶解度的物质。助水溶物的实例是二甲苯磺酸钠、二甲苯磺化铵、对甲苯磺酸钠、氯苯磺酸钠、水杨酸钠、脯氨酸、焦磷酸、间苯二酚和尿素。如果使用助水溶物,则优选地使用二甲苯磺酸钠作为助水溶物。基于洗发制品的总重量,根据本发明的洗发制品中的助水溶物的总量优选地在0.1-30重量-%范围内,优选地在0.5-20重量-%范围内,特别地在1-5重量-%范围内。

[0056] 本发明的洗发制品还可包含悬浮剂。合适的悬浮剂选自丙烯酸的交联聚合物、丙烯酸与疏水性单体的共聚物、含羧酸单体与丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸与丙烯酸酯的交联共聚物、杂多糖胶和结晶长链酰基衍生物。期望地,长链酰基衍生物选自乙二醇硬脂酸酯、具有16-22个碳原子的脂肪酸的烷醇酰胺和它们的混合物。乙二醇二硬脂酸酯和聚乙二醇3二硬脂酸酯是优选的长链酰基衍生物,因为它们赋予组合物珠光。还可以使用与多官能剂交联的丙烯酸的聚合物;它们作为Carbopol 934、Carbopol 941、Carbopol 980和Carbopol Ultrez 10聚合物市售。含羧酸单体与丙烯酸酯的共聚物的合适实例是Carbopol 1342、Carbopol Ultrez 20或Carbopol Ultrez 21、Pemulen TR1或Pemulen TR2。所有Carbopol或Pemulen(商标)材料可从Lubrizol Advanced Materials获得。

[0057] 合适的杂多糖胶是黄原胶,例如来自Kelco的Keltrol类型或Kelzan类型、来自RT Vanderbilt公司的Vanzan NF或来自Rhodia的Rhodicare类型。

[0058] 任何以上悬浮剂的混合物可被使用。优选的是丙烯酸的交联聚合物与结晶长链酰基衍生物的混合物。

[0059] 如果存在悬浮剂,则基于组合物的总重量,优选地在0.1-10重量-%范围内,更优选地在0.5-6重量-%范围内,最优选地在0.9-4重量-%范围内选择其总量。

[0060] 本发明的洗发制品还可包含调节剂(conditioning agent)以进一步优化湿润和干燥调节益处。

[0061] 特别优选的另外的调节剂是硅酮乳液。合适的硅酮乳液包括由硅酮例如聚二有机硅氧烷,特别是具有CTFA命名二甲聚硅氧烷的聚二甲基硅氧烷、具有CTFA命名聚二甲基硅氧烷醇的具有羟基末端基团的聚二甲基硅氧烷和具有CTFA命名氨基端聚二甲基硅氧烷的氨基-官能聚二甲基硅氧烷形成的那些。用于本发明组合物中的合适硅酮乳液可获自硅酮的供应商,例如Dow Corning、Momentive Performance Materials、KCC或Wacker。

[0062] 如果使用硅酮(作为活性成分),则基于洗发制品的总重量,优选地在0.05-10重

量-%范围内,更优选地在0.05-5重量-%范围内,最优选地在0.5-2重量-%范围内选择其总量。

[0063] 根据本发明的洗发制品可还含有去屑剂。可被使用的去屑剂的实例是cimbazole、吡啶酮乙醇胺盐(octopirox)和吡硫锌。常用的成膜剂包括例如壳聚糖,微晶壳聚糖,季化壳聚糖,聚乙烯吡咯烷酮,乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物,含高比例丙烯酸的季纤维素衍生物的聚合物、胶原、透明质酸及其盐和类似化合物。

[0064] 根据本发明的洗发制品还可含有UV-过滤物质。适用于掺入根据本发明的组合物中的UV-过滤物质的实例包括二苯甲酮,例如二苯甲酮-4或二苯甲酮-3;丙烯酸酯,例如2-乙基己基2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯(奥克立林,PARSOL[®]340);肉桂酸酯衍生物,例如乙基己基甲氧基肉桂酸酯(PARSOL[®]MCX);与硅氧烷结合的苯亚甲基丙二酸酯衍生物,例如聚硅酮-15(PARSOL[®]SLX);水杨酸酯衍生物,例如水杨酸异丙基苄酯、水杨酸苄酯、水杨酸丁酯、水杨酸乙基己酯(PARSOL[®]EHS,Neo Heliopan OS)、水杨酸异辛酯或水杨酸高锰酯(homomenthyl salicylate)(胡莫柳酯,PARSOL[®]HMS,Neo Heliopan HMS);苯并三唑衍生物,例如苯并三唑基丁基苯酚磺酸钠;咪唑衍生物,例如2-苯基苯并咪唑磺酸及其盐(PARSOL[®]HS);二苯甲酰甲烷衍生物,例如(阿伏苯宗,Parsol[®]1789),但不限于此。

[0065] 参考下列非限制性实施例进一步阐释本发明,其中除非另有说明,所有百分比均以基于总重量的重量计。

[0066] 实施例1a:制备根据本发明的超支化聚合物(PoE-1a)

[0067] 将232g N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺和109.9g熔化的二异丙醇胺加入到配备有搅拌器和冷凝器的玻璃反应器中,其可利用油加热。向该混合物中加入458.1g熔化的2-十二烯-1-基琥珀酸酐。加入之后,缓慢加热混合物至160℃,1小时后施加真空除去反应水。5小时后,冷却混合物,获得了具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物,M_n为2200。

[0068] 随后将50g具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物溶解在66.3g水中,然后向该混合物中加入16.3g 2-氯乙酸钠(SMCA)。使该混合物在80℃下反应约10小时,同时搅拌,之后季化的聚合物溶液已准备就绪,可以使用(聚合物含量为50重量-%)。计算出的季化二甲氨基末端基团的水平:90%。

[0069] 实施例1b:制备根据本发明的超支化聚合物(PoE-1b)

[0070] 将235g N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺和160g熔化的二异丙醇胺加入到配备有搅拌器和冷凝器的玻璃反应器中,其可利用油加热。向该混合物中加入639g熔化的2-十二烯-1-基琥珀酸酐。加入之后,缓慢加热混合物至160℃,1小时后施加真空除去反应水。5小时后,冷却混合物,获得了具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物,M_n为17400。

[0071] 随后将80g具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物溶解在99.6g水中,然后向该混合物中加入19.6g 2-氯乙酸钠(SMCA)。使该混合物在80℃下反应约10小时,同时搅拌,之后季化的聚合物溶液已准备就绪,可以使用(聚合物含量为50重量-%)。计算出的季化二甲氨基末端基团的水平:90%。

[0072] 实施例1c:制备参照超支化聚合物(甲基季化)(PoE-1c)

[0073] 将235g N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺和160g熔化的二异丙醇胺加入到配备有搅拌器和冷凝器的玻璃反应器中,其可利用油加热。向该混合物中加入639g熔化的2-十二烯-

1-基琥珀酸酐。加入之后,缓慢加热混合物至160℃,1小时后施加真空除去反应水。5小时后,冷却混合物,获得了具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物, M_n 为17400。

[0074] 随后将25g具有二甲氨基末端基团的超支化聚合物溶解在50g水中,然后向该混合物中缓慢加入7.3g硫酸二甲酯。24小时后,季化的聚合物溶液已准备就绪,可以使用(聚合物含量为33重量-%)。计算出的季化二甲氨基末端基团的水平:95%。

[0075] 实施例2:湿润梳理性质

[0076] 通过以下制备如表1中所示的标准洗发剂:将聚合物溶解在水中,加入表面活性剂,随后加入防腐剂。利用柠檬酸调节pH至pH=5.0-5.1并通过加入氯化钠水溶液控制粘度。

[0077] 表1:标准洗发剂

[0078]

成分 (INCI)	重量-%*
实施例1a的聚合物 (PoE-1a)	参见表2
聚季铵盐-7 (Polyquat-7)	参见表2
羟苯基瓜尔胶 (HPG) (参照)	参见表2
十二烷基醚硫酸钠28%/水72%	35.0%
椰油酰胺丙基甜菜碱40%/水60%	5.0%
苯甲酸钠	0.5%
柠檬酸	0.15%
氯化钠	1.5%
水	q.a.

[0079] *所有给出的浓度均基于活性成分

[0080] 根据SGS Fresenius标准化研究设置检测潮湿梳理性质:每种洗发剂样品5种头发样本(欧洲头发,重量:2±0.3g,长度:21cm,颜色:4/0中褐色,Kerling International Art.-Nr.826530)被用于测定梳理力量。所有样本被定义为被专业头发漂白剂损伤。在水中预处理头发样本并用14%的十二烷基醚硫酸钠(SLES)溶液洗涤。洗涤之后,立即测量湿润梳理力量。使用张力试验机(Zwick Z 1.0/TN1SS0)测量头发的梳理力量,从而产生未被处理样本的值。

[0081] 然后,利用试验项(洗发剂:0.5ml/g头发)处理样本2次,使其起泡持续1分钟并保持静置额外2分钟。每个起泡阶段之后,用水冲洗试验产品1分钟。同样,洗涤之后,立即测量湿润梳理力量。

[0082] 从20-120mm之间的测量间距的力量-路径图下方的表面计算平均功(work)。由未被处理样本的值 W_0 和被处理样本的值 W_1 ,根据下列表达式: $RCF[\%] = (W_0 - W_1) / W_0$ 计算相对梳理力量(RCF)。负值显示梳理力量减小,正值显示梳理力量增加。

[0083] 表2:湿润梳理试验的结果

[0084]	PoE-1a	Polyquat-7	HPG	测量的 RCF	预期的 RCF	Δ^*
	0.5重量-%	—	—	-7.0%	—	—
	1.0重量-%	—	—	-7.0%	—	—
		0.2重量%	—	-6.0%	—	—
	0.5重量-%	0.2重量-%	—	-28.0%	-13%	+15%
	1.0重量-%	0.2重量-%	—	-20.0%	-13%	+7%
		—	0.25重量-%	-24%	—	—
	0.5重量-%	—	0.25重量-%	-26%	-31%	-5%
	1.0重量-%	—	0.25重量-%	-26%	-31%	-5%

[0085] * $\Delta = -[(\text{测量的RCF}) - (\text{预期的RCF})]$

[0086] 如从以上所示结果中可得出,仅本发明组合导致湿润梳理性质的协同改善,而与另一种成膜聚合物(即羟丙基瓜尔胶(HPG))的组合甚至导致与未被处理的样本相比下降的湿润梳理性(combability)。

[0087] 实施例2造型师沙龙试验

[0088] 在AR Hair Cosmetics (Impasse du Nouveau-Marché, CH-1723 Marly) 进行造型师沙龙试验。利用半头比较试验对比仅包含各聚季铵盐的参照物检测所有产品。使试验对盲化,使顺序和头侧随机化。

[0089] 被检测的产品

[0090] 以如表3中所示的标准洗发制剂检测实施例1的聚合物分别与聚季铵盐-7和聚季铵盐-10的组合效果。

[0091] 表3用于半侧试验的洗发制剂

[0092]	成分 (INCI)	A	A' (参照物)	B	B' (参照物)
		重量-%*			
	实施例1的聚合物	0.5	—	1.0	—
	聚季铵盐-7	0.2	0.2	-	—
	聚季铵盐-10	—	—	0.4	0.4
	十二烷基醚硫酸钠28% / 水72%	35.0	35.0	35.0	35.0
	椰油酰胺丙基甜菜碱 40% / 水60%	5.0	5.0	5.0	5.0
	苯甲酸钠	0.5	0.5	0.5	0.5
	柠檬酸	0.15	0.15	0.15	0.15
	氯化钠	1.5	1.5	1.5	1.5
	水	q.a.	q.a.	q.a.	q.a.

[0093] *所有给出浓度均基于活性成分

[0094] 评估中差异的定义

[0095] 表4中所给出的值是A与A' 和B与B' 的直接比较试验的结果,其中参照物A' 和B' 已根据标准操作被设置为0。

[0096] 相似,0 无差异

[0097] 轻微,+/-1 不利用直接比较不能检测到差异。因此,这在日常实践中无关联性。未被预料到有后果。

[0098] 显著,+/-2 差异如此巨大以至于不利用直接比较也可以检测到。

[0099] 表4:半侧试验的结果

属性 样品	体积	弹性	湿润感觉	湿润梳理	定型
A	1.5	1.4	1.0	0.9	1.1
B	1.5	2.0	1.6	1.8	1.0

[0101] 包含根据本发明的特定聚合物组合的洗发剂的使用在两种情况下均导致更好的护理性质。此外,利用这些洗发剂更容易定型,因为头发良好地获得期望形状且保持得更好。此外,这些洗发剂赋予水波发型更好的弹力(弹性)和轮廓更分明的卷曲。

[0102] 实施例4对比试验

[0103] 通过下述制备如表5中所示的标准洗发剂:将聚合物溶解在水中,加入表面活性剂,随后加入防腐剂。将氯化钠溶解在4份水中,然后再加入。利用柠檬酸将pH调节至pH=4.8-5.1。

[0104] 表5:标准洗发剂

成分 (INCI)	重量-%*	重量-%*
实施例1b的聚合物 (PoE-1b) (发明物)	1.0%	-
实施例1c的聚合物(PoE-1c) (参照物)	-	1.0%
十二烷基醚硫酸钠28% / 水72%	35.0%	35.0%
椰油酰胺丙基甜菜碱 40% / 水60%	5.0%	5.0%
苯甲酸钠	0.5%	0.5%
柠檬酸	0.5%	0.5%
氯化钠	1.5%	1.5%
去离子水 (water demin.)	加至100	加至100

[0106] *所有给出浓度均基于活性成分

[0107] 制备样本

[0108] 将发络(白种人,深金色,未处理头发,23cm长,Kerling International Art.编号826500)切割成2.0cm宽的样本。洗涤头发样本之前,将其浸泡在2-丙醇中1/2小时。然后,利用如在施加产品下方所示的清洗洗发剂(35重量-%的十二烷基醚硫酸钠28%/水72%;4%的氯化钠;59.8重量-%的去离子水;0.5重量-%的苯甲酸钠)洗涤样本。

[0109] 洗涤之后,梳理、空气干燥并在20℃、60%相对湿度的恒温箱中过夜处理头发。头发样本的重量在这些条件下被标准化为2.4+/-0.2g(代表≈2.2g不含橡胶涂层的头发)。

[0110] 测量未施加产品的头发样本(参见下文),并将其分成具有相似平均梳理力量的组。

[0111] 施加产品

[0112] 用温自来水湿润每种样本(约2g头发)。利用注射器从发根至发梢施加0.5ml根据表5的洗发剂(0.25mL/g头发),用手指使洗发剂起泡持续30秒。然后,在温暖的流动自来水(38℃,约5l/min)下冲洗样本30秒,在冲洗期间,用手指仔细除去洗发剂。进行上述程序2次。

[0113] 测量干燥梳理性质

[0114] 在湿润阶段梳理头发,然后无吹干地在实验室中悬挂干燥3小时。然后将头发贮存在20℃、60%相对湿度的恒温箱中至少8小时。之后,使用配备有的气动夹具的INSTRON 5542测量干燥梳理力量。为了测量梳理力量,将梳理齿条连接在机器上。将头发样本固定在夹具中,然后穿过在架上固定的梳子以500cm/min的速率拉头发样本10次。

[0115] 从以20-120mm之间的测量间距的力量-路径图下方的表面计算平均功(work)。由未被处理样本的值 W_0 和被处理样本的值 W_1 ,根据下列表达式: $RCF[\%] = (W_0 - W_1) / W_0$ 计算相对梳理力量(RCF)。负值显示梳理力量减小,正值显示梳理力量增加。

[0116] 表6

[0117]

PoE-1b	聚季铵盐-7	PoE-1c	测量的RCF
1.0重量-%	-	-	-10%
1.0重量-%	0.4重量%	-	-27%
	-	1.0重量-%	-10%
	0.4重量-%	1.0重量-%	-8%

[0118] 如从以上所示结果中可得,仅本发明组合导致干燥梳理性质的协同改善,而相应的甲基季化超支化聚合物(即PoE-1c)的组合甚至导致与未被处理的样本相比下降的干燥梳理性(combability)。