[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
A61K 7/06
A61K 7/11

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99107271.5

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1203833C

[22] 申请日 1999.4.8 [21] 申请号 99107271.5

[30] 优先权

[32] 1998. 4. 9 [33] US [31] 09/057825

[32] 1999. 3.29 [33] US [31] 09/280734

[71] 专利权人 国家淀粉及化学投资控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 M·J·维塔勒 M·托尔钦斯基
G·T·马蒂诺 D·B·索拉雷克
I·W·科特雷尔

审查员 周 英

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳

权利要求书 1 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 美发组合物

[57] 摘要

本发明涉及低挥发性有机化合物非气溶胶型美发组合物，该组合物含有非离子化衍生淀粉，该淀粉可以被进一步水解，特别是酶促水解。另外，所述淀粉可以用离子取代基改性。并且，上述淀粉的应用是新的，其优越性在于提供一种粘度低并且喷雾特性良好的澄清溶液。此外，所得组合物提供一种无粘性、硬度良好和具有改进的防潮性能的透明膜。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1.一种美发组合物，该组合物含有：

a) 0.5-15%重量的非离子化改性淀粉；

b) 至多15%重量的有机溶剂；和

c) 水。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述淀粉是高级直链淀粉并且用氧化丙烯进行非离子化改性。

3.根据权利要求1的组合物，该组合物含有：

a) 定型有效量的、氧化丙烯改性的高级直链淀粉/聚乙烯吡咯烷酮混合物，该混合物是由改性淀粉和聚乙烯吡咯烷酮经过制浆、喷射熬煮和喷雾干燥制得；

b) 至多15%重量的有机溶剂；和

c) 水。

4. 根据权利要求1的组合物，其中所述淀粉是高级直链淀粉。

美发组合物

技术领域

本发明涉及新的含有非离子化衍生淀粉的非气溶胶型低挥发性有机化合物美发组合物，尤其是发型固定组合物，以及用所述组合物固定头发的方法。

背景技术

在其最基本的形式中，美发组合物含有作为美发成分的成膜聚合物以及传递体系，该体系通常是一种或多种醇类、醇水混合物或水。

头发定型或美发方法中普遍采用一种或多种成膜材料的水溶液或分散体，以便梳理经预先湿润的或打湿的头发，从而使被处理头发在卷曲处变形或定型并且变干燥。此外，可以将此类溶液或分散体涂敷在已定型且干燥的头发上。水溶液或分散体一旦干燥后，每根头发上沉积有膜，这种膜的存在将延长发卷或其它用户所期望的发型的保留时间。而且，这种膜的存在将赋予所希望的性质，例如饱满性和光滑性。

为了有效，优选美发组合物中的成膜组分符合多种要求。由这些组分形成的膜应有柔韧性，而且具有强度及弹性。所述组分应表现出良好的头发粘附性，从而避免随时间或头发受力时出现撒落或剥离；应不受到头发梳刷的干扰；应在湿润条件下保持不粘着或无粘性；应是澄清、透明和有光泽的，并且应在老化时仍保持澄明度。而且，该组分应保持良好的抗静电性，并且很容易通过水和肥皂或香波的洗涤除去。

业已有许多成膜剂被应用于美发组合物，例如含有树胶(例如黄耆胶)或树脂(例如紫胶)的胶体溶液。然而，由这些材料形成的膜易脆，并且在头发受到拨动时易使固定的发型破坏。这样不但减小了所述材料的头发定型力，而且导致不利的剥落。此外，一些成膜剂(特别是树脂)不溶于水，因此不易用水和肥皂或香波去除。

淀粉类通常比树脂更可取，这归因于它们的廉价和天然性。含有淀粉的美发组合物是已知的。例如GB 1,285,547公开了一种含有高度取代的淀粉并且直链淀粉含量在50%(重量)以上的头发定型组合物。EP 487 000公开的美容组合物中含

有任选性酶促降解的交联淀粉。但是，上述衍生物并不易溶于水。

为了符合控制排放到大气层中的挥发性有机化合物(VOC 类)的环境标准，有些州将 VOC 的排放限制在 80%，而加州近期将限制在 55%。VOC 是以基于美发组合物的重量/重量%(wt/wt%)计。在此，含有 1 至 10 个碳原子的挥发性有机化合物在 20℃时蒸气压至少为 0.1 毫米汞柱，并且还具有光化学活性。通常水可以代替至少一部分的挥发性有机化合物，并且已成为美发组合物中的主要成分。

水通常可以代替至少一部分挥发性有机化合物并且在美发组合物中成为主要组分。这种水基质的组合物不但符合低 VOC 的标准，也有益于环境并且一般成本较低。

由于多数淀粉不能完全溶解，因此它们与水不相容，致使淀粉沉淀阻塞泵阀门并使喷雾缺乏美容特性。令人惊奇的是，现已发现，非离子化衍生淀粉适用于非气溶胶型低 VOC 美发组合物，其中它们提供一种粘度低、喷雾美容特性良好、固定性能良好且具有改进的防湿性能的澄清溶液。

发明内容

本发明涉及一种非气溶胶型低 VOC 美发组合物，该组合物含有非离子化衍生的、特别是氧化烯衍生的淀粉。所述衍生淀粉可以被水解，尤其是被至少一种内酶酶促水解。另外，衍生淀粉可以被离子化改性，尤其是用辛烯基琥珀酸酐(OSA)改性。这种淀粉的应用是新的，其优越性在于它们可以提供粘度低且喷雾特性良好的澄清溶液。此外，所得组合物形成一种无粘性、硬度良好并且具有改进的防水性能的透明膜。

本发明美发组合物含有约 0.5 至约 15%(重量)所述淀粉、0 至约 15%的溶剂以及足够的水以使组合物达到 100%。

本发明的一个目的是提供一种新的非气溶胶型低 VOC 美发组合物，该组合物含有非离子化衍生淀粉。

本发明的另一目的是提供一种新的含有水解的非离子化衍生淀粉的美发组合物。

本发明的目的之一是提供一种新的含有用氧化丙烯衍生并经酶促水解的淀粉的美发组合物。

本发明的一个目的是提供一种新的含有经非离子化衍生、水解并经离子化改性的淀粉的美发组合物。

本发明的一个目的是提供一种新的含有用氧化丙烯衍生、酶促水解并且用辛烯基琥珀酸酐改性的淀粉的美发组合物。

本发明的一个目的是提供一种新的具有改善的防湿性能、优异的稳定性并含有低挥发性有机化合物的美发组合物。

本发明的一个目的是提供一种新的用氧化丙烯衍生并且用聚乙烯吡咯烷酮共处理的淀粉的护发组合物。

根据下文的描述及实施例，本领域专业人员将很容易理解本发明的上述及其它目的。

本发明涉及非气溶胶型美发组合物，该组合物含有非离子化衍生淀粉，并含有少量或不含挥发性有机化合物，特别是其低于护发组合物重量的15%。所述淀粉可再经水解，特别是经酶促水解。而且，可以用离子取代基使所述淀粉改性。这种淀粉的应用是新的，其优越性在于它们可以提供粘度低且喷雾特性良好的澄清溶液。此外，所得组合物形成一种无粘性、贮存性良好且具有改进的防湿性能的透明膜。

本发明美发组合物含有：约0.5至约15%的淀粉，优选约2至约10%(重量)；0至约15%的溶剂；和足以使组合物为100%的水。

所有淀粉和面粉(此后称作“淀粉”)均适合在本发明中使用，它们可来源于各种天然物。此处的天然淀粉或面粉可以是自然界中存在一种。适用的淀粉和面粉还可以来源于标准培育技术获得的植物，所述标准培育技术包括杂交、易位、反转、转化或其它所有涉及上述技术改变的基因或染色体技术法。此外，从上述基因组成经人工突变和变异而生长出的植物中获得的淀粉或面粉也适用于本发明，所述基因组成可以通过已知的标准突变培育方法生产。

通常，淀粉和面粉的来源是谷类、块茎、根、豆类和果实。天然物可以是玉米、豌豆、土豆、甜薯、香蕉、大麦、小麦、稻米、西米、苋属植物、木薯淀粉、竹芋、美人蕉属植物、高粱及其蜡状或高级直链淀粉变种。此处，术语“蜡状”包括了至少含有约95%(重量)直链淀粉的淀粉或面粉，术语“高级直链淀粉”包括了至少含有约45%(重量)直链淀粉的淀粉或面粉。

将所述淀粉首先用与上述体系、尤其是与溶剂相容的酯或醚进行非离子化衍生。非离子化衍生的方法是本领域所熟知的，并且可以在，例如淀粉化学和技术，2版，Whistler 等人编辑，学术出版社，奥兰多(1984)或改性的淀粉：性质及应用，

Wurzburg,O.B.,CRC 出版社，佛罗里达,(1986)中查到。

非离子化试剂包括但不限于氧化烯，例如氧化乙烯(环氧乙烷)、氧化丙烯(环氧丙烷)和氧化丁烯；乙酸酐和丁基乙烯酮二聚物。特别适合的非离子化试剂是氧化烯，更优选氧化丙烯。非离子化试剂的加入量是约 1 至 50%，优选约 5 至 25%，更优选约 7.5 至 18%。

例如，可以采用下列氧化丙烯衍生所述淀粉。制备含有约 5 至约 40%，优选 30 至 40%固体的含水淀粉浆。以所述淀粉重量计，加入约 20 至约 30%的硫酸钠。以所述淀粉重量计，加入约 40 至约 60%量的 3%氢氧化钠溶液，使 pH 调至约 11 至约 13。加入所需量的氧化丙烯。将温度控制在约 35 至 50℃，优选约 40℃的范围内，并且使该方法持续约 18 至约 24 小时。

一般，所述淀粉至少部分胶凝。若转化作用是在酶促条件下完成，胶凝作用一般是在转化作用前进行。采用本领域已知的技术，优选经蒸煮，更优选喷射熬煮来进行胶凝，随后进行转化(水解)。如果希望得到分子量减小的淀粉或粘度降低的淀粉溶液或分散体，例如当将淀粉用于发胶中时，该转化作用就十分重要。该转化作用是通过已知的方法，例如经酶、酸的作用、糊精化、man-ox 或氧化，优选用酶来完成。如果采用酸或氧化的方法进行转化反应，那么它可以在淀粉衍生反应之前或之后进行。

淀粉基质的酶促水解是已知技术。现有可以降解淀粉的任何酶或酶的混合物后可以被采用，优选内酶。适合本发明的酶包括但不限于：α-淀粉酶、β-淀粉酶、麦芽淀粉酶、葡糖淀粉酶、直链淀粉酶，优选α-淀粉酶和直链淀粉酶。酶的用量取决于酶的来源及活性、所用底物以及预定的水解量。通常，酶用量是约 0.01 至约 1.0%，优选约 0.01 至 0.3%，以淀粉的重量计。

酶活性的最佳参数将取决于所用的酶。酶降解率依赖于已知的因素，其中包括酶浓度、底物浓度、pH、温度、抑制剂的存在与否以及改性的程度和类型。调整这些参数可以使淀粉基质的消化率达到最佳。

一般的酶处理是在含水或缓冲的、淀粉固体量为约 10 至约 40%的浆中进行，这取决于被处理的基质淀粉。在本发明中，固体含量优选是约 15 至 35%，更优选约 18 至 25%。此外，所述处理中可以采用固定在固体载体上的酶。

酶水解通常是在不使反应速率降低的可行最高固体含量下进行，以有助于淀粉组分所需的后续干燥。当搅拌变得困难或不十分有效时，反应速率可因高含量

固体而降低，并且淀粉分散体变得更加难以处理。

淀粉浆的 pH 和温度应被调整到适于有效酶促水解。这些参数取决于所用的酶并且是已知的。一般，温度采用约 22 至约 65℃，尤其是约 50 至约 62℃。通常，利用已知的技术将 pH 被调节到约 3.5 至约 7.5，优选约 4.0 至约 6.0。

通常，该酶促反应将需要进行约 0.5 至约 24 小时，优选约 0.5 至约 4 小时。反应的时间取决于所用淀粉的种类、酶用量以及固体部分的反应参数、pH 和温度。

随后，利用所属领域已知的方法，例如酸或碱灭活、热灭活、离子交换和溶剂提取来终止该酶降解作用。例如，酸灭活是在至少 30 分钟内将 pH 调至 2.0 以下，或所述热灭活是使温度升至约 85 至约 95℃并至少保持 10 分钟，从而使酶完全失活。如果希望得到颗粒物，则不适合采用热灭活，因为灭活时必需加热，酶一般也将使淀粉胶凝。

所述转化反应将持续至淀粉被充分降解以具有适当的喷涂特性，尤其是具有约 7 至约 80 秒，更优选约 10 至约 60 秒的粘度，该粘度是在室温下利用标准漏斗法(standard funnel method)在固体浓度为 19%w/w 时测定的。所得产物的特征还在于约 2 至约 40 的葡萄糖当量(DE)和/或约 60 至 80 的水流度。

此处的漏斗粘度是由下列方法定义的。将被测的淀粉分散体调至 19%(w/w)并用折射计测定。分散体的温度被控制在 22℃。将总共 100ml 的淀粉分散体定量加入到刻度量筒中。随后，将其倾入校准漏斗中而且同时用一个手指堵住开孔。使少量流入量筒以除去液体内空气，并且将余量倒回漏斗中。随后，将有刻度的量筒反转在漏斗上面以使内容物向下(流)入漏斗中，此时样品也在流动。用计时器记录下 100ml 样品经过漏斗尖端所需的时间。

该漏斗的玻璃部分是 58^0、厚壁的阻力玻璃漏斗，其顶端直径约 9 至约 10cm 并且漏斗颈的内径约是 0.381cm。将漏斗的玻璃颈自距尖端约 2.86cm 长处切割、小心地用火抛光并再安装上不锈钢长管，该不锈钢长管约长 5.08cm 并且外径约为 0.9525cm。该钢管在与玻璃颈连接的上端处的内径约为 0.5952cm，而且出口端处的内径为 0.4445cm，并且钢管所限制的两端间的宽度约为 2.54cm。钢管是通过聚四氟乙烯管与玻璃两端连接。将该漏斗刻上刻度以通过上述方式在 6 秒内能注入 100ml 水。

最后，所述淀粉可以被离子化改性，即阳离子、阴离子或两性离子化。淀粉改性技术是本领域所熟知的并且可以在，例如淀粉化学和技术,2 版,Whistler 等

人编辑，学术出版社，奥兰多(1984)或改性的淀粉：性质及应用，Wurzburg,O.B.,CRC出版社，佛罗里达,(1986)中查到。

进行阴离子化改性时可以采用已知的试剂，例如烯基琥珀酸酐、无机磷酸盐、硫酸盐、膦酸盐、磺酸盐及氯乙酸钠。特别适用的阴离子化试剂是烯基琥珀酸酐和氯乙酸钠，更优选辛烯基琥珀酸酐。

采用辛烯基琥珀酸酐进行的淀粉改性可以通过将预选的淀粉与足够量的辛烯基琥珀酸酐试剂反应来完成，以使所得淀粉充分溶解或分散在水或水溶剂传递体系中。特别是，使淀粉在改性后具有约0.2至约3.0，优选约0.3至约1.6的取代度。此处所用的取代度(DS)是指每个淀粉分子的葡糖酐单位上所具有的酯取代基的数量。

阳离子化改性须是低取代度的，优选每100克淀粉低于约0.3当量。阳离子化改性可以采用任意的已知试剂，其中包括那些含有氨基、亚氨基、铵基、硫鎓基或磷鎓基团的试剂。此类阳离子衍生物包括：那些具有含氮基团的物质，包括伯胺、仲胺、叔胺和季胺；和通过醚键或酯键连接的硫鎓或磷鎓基。淀粉的阳离子化改性，尤其是其叔氨基或季铵型醚化作用，一般是用3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、2-二乙基氨基氯化铵、环氧丙基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基二甲基十二烷基氯化铵和4-氯-2-丁烯基三甲基氯化铵进行处理。

两性离子化改性可以采用任何已知试剂，例如N-(2-氯乙基)-亚氨基双(亚甲基)二膦酸和2-氯乙氨基二丙酸(CEPA)。

通常，当淀粉未经离子化改性时所需的非离子化衍生程度应比淀粉离子化改性时的要高。

任选性地，随后可通过将溶液pH升高至约5至约9来中和所述淀粉。也可以采用其他已知方法来中和，尤其是加入氨甲基丙醇、氢氧化钠、氢氧化钾或其他已知碱。

通常，将淀粉溶液过滤以除去杂质，尤其是除去淀粉碎片。过滤可采用已知方法，特别是硅藻土过滤的方法来完成。

所用淀粉可以是溶液，也可以利用常规技术，例如鼓式干燥法或喷干法将其复原为粉末。

改性的淀粉也可以进一步与其他固定剂或调理聚合物混合或共处理。此类聚合物可以选自本领域已知的聚合物，例如醋酸乙烯酯/丁烯酸酯/新癸酸乙烯酯共

聚物、辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯共聚物、醋酸乙烯酯/丁烯酸酯、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物、PVP 丙烯酸酯共聚物、醋酸乙烯酯/丁烯酸/丙酸乙烯酯、丙烯酸酯/丙烯酰胺、丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺、丙烯酸酯共聚物、丙烯酸酯/羟基丙烯酸酯共聚物、聚乙烯基甲基醚/马来酸酐的烷基酯、二甘醇/环己烷二甲醇/间苯二甲酸酯/磺基间苯二甲酸酯的共聚物、醋酸乙烯酯/马来酸丁酯和丙烯酸异龙脑酯共聚物、乙烯基己内酰胺/PVP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、醋酸乙烯酯/马来酸半烷基酯/N-取代丙烯酰胺的三元共聚物、乙烯基己内酰胺/乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵的三元共聚物、甲基丙烯酸酯/丙烯酸酯共聚物/胺盐、聚乙烯己内酰胺、聚氨酯、季化羟乙基纤维素-4、季化羟乙基纤维素-10、季化羟乙基纤维素-11、季化羟乙基纤维素-46、羟丙基瓜尔胶、羟丙基瓜尔羟丙基三甲基氯化铵(trimmonium)、聚乙烯甲酰胺、季化羟乙基纤维素-7 以及羟丙基三甲基氯化铵(trimmonium)瓜尔胶，优选聚乙烯吡咯烷酮。

在共处理淀粉和聚合物时，将聚合物溶解在水中。随后将改性的淀粉掺入到分散的聚合物中并且处理该料浆。处理包括熬煮和干燥，优选喷雾熬煮和喷干，并且包括公开在US 5,149,799、4,280,851、5,188,674 和 5,571,552 中的已知方法，这些专利在此引入作为参考。

本发明发胶组合物中还可以加入选择性常规添加剂，以使组合物具有某些改性特性。在所述添加剂中，包括：所述添加剂可以是增塑剂，例如甘油、乙二醇和邻苯二甲酸酯；润肤剂、润滑剂和渗透剂，例如羊毛脂类化合物；香料和香精；紫外吸收剂；染料和其他着色剂；增稠剂；防蚀剂；脱粘剂；梳理助剂和调理剂；抗静电剂；中和剂；光泽剂；防腐剂；乳化剂；表面活性剂；粘度改良剂；胶凝剂；遮光剂；稳定剂；多价螯合剂；络合剂；珠光剂和澄清剂。上述添加剂常用于美发组合物中。添加剂以能达到其功效的较小的有效量存在，而且通常每种添加剂占组合物重量的约 0.1 至 10%，同时它们的总重量约是 0.1 至 20%。

本发明的含淀粉护发组合物还可以与其他可以提供有益功能的改性或未改性淀粉相结合。例如，在头发定型液和膏霜中，含有土豆淀粉的 2-氯乙氨基丙酸衍生物或磷酸羟丙基淀粉的制剂可以与增稠剂或流变学调节剂相混合，并且淀粉，例如木薯淀粉、玉米淀粉、辛烯基琥珀酸铝淀粉或改性玉米淀粉均可以作为美容特性增强剂用于护发组合物以提供更柔滑的的制剂。此处，改性淀粉包括但不限

于：转化淀粉、交联淀粉、乙酰化和有机酯化淀粉、羟丙基化和羟乙基化淀粉、磷酰化和无机酯化淀粉、阳离子、阴离子或两性离子改性的淀粉以及琥珀酰化和取代琥珀酰化的淀粉。这些改性淀粉是已知的，例如公开在Wurzburg所著的改性淀粉：性质及用途。特别适用的改性淀粉包括羟丙基化淀粉、辛烯基琥珀酸衍生物和2-氯乙氨基二丙酸衍生物。

在多数情况下，所用传递体系应是水。然而，可以采用有少量(低于 15%)的溶剂。一般地，所述溶剂应是低级(C_{1-4})醇、优选甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇。

为制备非气溶胶型美发组合物，需制得处于水或水/溶剂混合物中的淀粉溶液。随后可以加入任选性添加剂。

美发组合物含有但不限于：头发定型组分和美发助剂，例如喷发胶、凝胶、摩丝和发液。

本发明所述含淀粉护发组合物的优越性之一是所用淀粉基本上溶于水。由此可以配制出基本不含溶剂的组合物。溶解度十分重要，这是因为颗粒物的存在(即未溶解淀粉)可能堵塞泵的阀门，干扰泵对组合物的释放。

本发明组合物的另一优越性是，它们的粘度较低。这有助于消除许多常见美发组合物所具有的不利的粘性和稠厚感。

本发明美发组合物的一个优越性还在于，它们在相对湿度(RH)较高时也不变粘，这与许多常见水基质型含淀粉美发组合物不同。

本发明所述淀粉适合皮肤、口腔及其它护发应用，例如洗液、膏霜、防晒剂、唇膏、晒黑产品、含漱剂、抑汗剂、香波和调理剂。

特别适用的例子包括：

1.一种美发组合物，该组合物含有：

a)定型有效量的非离子化衍生淀粉；

b)至多约15%的溶剂；和

c)水

2.1所述的组合物，其中所述淀粉的含量是组合物重量的约0.5至15%。

3.1所述的组合物，其中所述淀粉的含量是组合物重量的约2至10%。

4.1所述的组合物，其中所述淀粉是蜡状淀粉。

5.1所述的组合物，其中所述淀粉是高级直链淀粉。

6.1 所述的组合物，其中所述淀粉采用约 1 至约 50%非离子改性剂进行非离子化衍生。

7.6 所述的组合物，其中所述淀粉采用约 5 至约 25%非离子改性剂进行非离子化衍生。

8.1 所述的组合物，其中所述淀粉在非离子化衍生时采用的试剂选自有氧化烯、乙酸酐和丁基烯酮二聚物。

9.8 所述的组合物，其中所述淀粉采用氧化烯进行非离子化衍生。

10.9 所述的组合物，其中所述淀粉采用氧化丙烯进行非离子化衍生。

11.1 所述的组合物，其中所述淀粉至少再部分水解。

12.1 所述的组合物，其中所述淀粉被进一步阴离子化或两性离子化改性。

13.1 所述的组合物，其中所述淀粉以每 100 克淀粉约低于 0.03 当量的水平进行阳离子化改性。

14.12 所述的组合物，其中所述淀粉的阴离子化改性所采用的试剂选自由烯基琥珀酸酐、无机磷酸盐、硫酸盐、膦酸盐、磺酸盐和氯乙酸钠组成的物质。

15.14 所述的组合物，其中所述淀粉采用辛烯基琥珀酸酐作为试剂进行阴离子化改性。

16.12 所述的组合物，其中所述淀粉的两性离子化改性所采用的试剂选自 N-(2-氯乙基)-亚氨基双(亚甲基)二膦酸和 2-氯乙氨基二丙酸。

17.13 所述的组合物，其中所述淀粉采用含有一种选自氨基、亚氨基、铵、硫鎓基或磷鎓的基团的试剂进行阳离子改性。

18.17 所述的组合物，其中所述淀粉的阳离子改性所采用的试剂选自 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、2-二乙基氨基乙基氯化物、环氧丙基三甲基氯化铵和 4-氯-2-丁烯基三甲基氯化铵。

19.1 所述的组合物，其中还含有定型或调理聚合物。

20.1 所述的组合物，该组合物还含有聚合物，该聚合物选自由醋酸乙烯酯/丁烯酸酯/新癸酸乙烯酯共聚物、辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯共聚物、醋酸乙烯酯/丁烯酸酯、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物、PVP 丙烯酸酯共聚物、醋酸乙烯酯/丁烯酸/丙酸乙烯酯、丙烯酸酯/丙烯酰胺、丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺、丙烯酸酯共聚物、丙烯酸酯/羟基丙烯酸酯共聚物、聚乙烯基甲基醚/马来酸酐的烷基酯、二甘醇/环已烷二甲醇/间苯二甲酸

酯/磺基间苯二甲酸酯共聚物、醋酸乙烯酯/马来酸丁酯和丙烯酸异龙脑酯的共聚物、乙烯基己内酰胺/PVP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、醋酸乙烯酯/马来酸半烷基酯/N-取代丙烯酰胺的三元共聚物、乙烯基己内酰胺/乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵的三元共聚物、甲基丙烯酸酯/丙烯酸酯共聚物/胺盐、聚乙烯己内酰胺、聚氨酯、季化羟乙基纤维素-4、季化羟乙基纤维素-10、季化羟乙基纤维素-11、季化羟乙基纤维素-46、羟丙基瓜尔胶、羟丙基瓜尔羟丙基三甲基氯化铵(trimmonium)、聚乙烯甲酰胺、季化羟乙基纤维素-7 以及羟丙基三甲基氯化铵瓜尔胶组成的物质。

21. 20 所述的组合物，其中所述聚合物是聚乙烯吡咯烷酮。

22. 20 所述的组合物，其中所述淀粉和聚合物被共匀浆、熬煮和干燥。

23. 一种美发组合物，该组合物含有：

a) 定型有效量的氧化丙烯改性的高级直链淀粉/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)混合物，所述混合物是通过使用 PVP 改性的淀粉制浆、喷射熬煮和喷雾干燥来制备；

b) 至多约 15%的溶剂；和

c) 水。

24. 1 所述的组合物，其中该组合物基本不含有溶剂。

25. 23 所述的组合物，其中该组合物基本不含有溶剂。

26. 1 所述的组合物，其中该组合物还含有至少一种附加的改性或未改性淀粉。

27. 26 所述的组合物，其中附加淀粉选自羟丙基化淀粉、琥珀酸辛烯基酯衍生物和 2-氯乙氨基二丙酸衍生物。

28. 23 所述的组合物，该组合物还含有至少一种附加的改性或未改性淀粉。

29. 28 所述的组合物，其中附加淀粉选自羟丙基化淀粉、琥珀酸辛烯基酯衍生物和 2-氯乙氨基二丙酸衍生物。

30. 一种美发方法，该方法包括将 1 所述的组合物涂敷在头发上。

31. 一种美发方法，该方法包括将 23 所述的组合物涂敷在头发上。

32. 一种美发方法，该方法包括将 24 所述的组合物涂敷在头发上。

33. 一种美发方法，该方法包括将 25 所述的组合物涂敷在头发上。

具体实施方式

下列实施例将详细说明并解释本发明，但对本发明不构成任何限制。

实施例

实施例中所有百分比都基于重量/重量。下列试验方法在实施例中贯穿始终。

A.测定发胶在高湿条件下的卷发保持作用

发胶淀粉的定型性质是在72℉/90%的相对湿度下及24小时内测定。

仪器:

8” RemiBlue String欧洲人种的棕色头发

理发剪刀

尼龙梳

白棉绳(#8号)

3”×1/2”聚四氟乙烯轴

迫风烘箱@120℉

有机玻璃定型板(retention board)

环境条件室(精密至±2R.H.在72℉)

Prell香波

方法:

卷发样品的制备

1. 将头发分成约2克重的少量发束样品。
2. 自发根3/4”处用棉线缠绕以将头发样品固定
3. 在发根处折叠并用线将头发固定成小卷环。留下约 6”的松弛线用于栓住标签。
4. 为防止各个发卷轴在梳理时松懈，将绕线的发根用环氧胶粘接，令环氧胶变干。
5. 在10%的香波溶液中洗涤头发样品。随后用热自来水彻底漂洗。
6. 梳理开发轴。
7. 自发束样品的卷曲根处剪下6”的头发样品进行测定，在 120℉干燥。

待测样品的准备和暴露

1. 弄湿头发并彻底梳理以去除缠结。
2. 用拇指和食指捏住并运动，以将发束样品中多余的水挤出。
3. 将卷发缠在直径 1/2’的聚四氟乙烯轴上使其成形。用塑料夹将头发固定在轴上。

4. 在120°F下弄干带有轴和夹子的头发。

5. 当头发变干并冷却后，小心地除去夹子，并且取下轴上的发卷。

6. 将发卷自捆绑端悬垂。以可控方式喷涂上控制量的发胶。在评估非气溶胶型发胶时，从6”长的地方向发卷的前面和后面水平喷涂2秒。

7. 将刚喷发胶的卷发置于水平表面上并且风干1小时。

8. 在有刻度、洁净、透明的有机玻璃卷发定型板中，令干燥的卷发以随意方式悬垂。

9. 读取卷发的初始长度(L_o)并且将卷发定型板置于环境条件室内。

10. 在15、30、60和90分钟、2、3、4、5和24小时的间隔时测定卷发长度(L_t)。

计算:

计算卷发定型百分率:

$$\text{卷发保持}\% = \frac{L - L_t}{L - L_o} \times 100$$

其中：L 头发伸展的总长度

L_o 接触前头发的长度

L_t 接触后头发的长度

B.即时卷发下垂

范围

即时卷发下垂(ICD)是指，当将含水制剂喷洒在悬垂的干燥卷发上时，卷发整体的即时损失。

仪器

6”棕色头发(每个样品有9个卷发束样品)

有机玻璃定型板

数字式计数器或停表

方法:

1.在试验前测定各非气溶胶样品的喷涂速率和聚合物沉积

2.将发带缠绕在聚四氟乙烯轴上。

3.使卷曲的头发冷却并在50%R.H.,72°F 下至少稳定3小时，随后除去卷发轴。

4.用固定夹将发卷自捆绑端悬垂在定型板上。确保卷发低端与定型板的“0”刻度

处平齐。

5. 从左向右喷洒卷发的一侧，并且通过记录总的喷洒时间以将时间设定在能够保持均匀的聚合物沉积的时间段。用夹子将发卷转动 180 度并在另一侧喷洒，从而与首侧形成一个喷涂圈，随后将头发转回原位。喷涂过程均应在距离 6 英寸处进行(喷嘴至头发)。

6. 在喷洒后第 30、60 和 90 秒以及 2、4 和 6 分钟时利用定型板上的标记记录下卷发的长度。

7. 为了每次均同时得到一个以上的发卷，在喷涂第一个发卷 2 至 4 分钟后开始喷涂第二个发卷。利用另一个计数器，重复上述过程。但应小心，喷洒时不要与第一个发卷相接触。在第一个发卷开始 6 分钟后重复该过程。

结果

在各个时间间隔计算发卷保持百分率。

C. Taber 硬度试验方法

在三个 $4\frac{1}{4}$" 的棕色欧洲女性发束样品上进行非气溶胶型发胶制剂的硬度试验，将结果加和并且求平均值。先将发束样品在 110°F 的烘箱中干燥 30 分钟以除去水分，在干燥器内干燥 15 分钟。称重所得发束样品并且将重量记录为 W_1。用发胶制剂在各样品上喷洒 1 秒，随后用夹子固定在板上，在 110°F 的烘箱中干燥 15 分钟。在干燥器中冷却发束样品并且再次称重。该重量记录为 W_2。此后，将发束样品在 50%相对湿度和 23℃的条件下放置过夜以达到稳定。

用专用于评估纸张、薄纸板及其它变形材料硬度和回弹性的 Taber V-5 硬度检验器(购自 North Tonawanda 的 Taber 公司，NY)进行试验。对头发样品采用下列操作和计算方法。

当首先启动仪器时，将装置内的光编码器定向并且使摆锤按照制造说明达到平衡。

将发束样品插到夹钳槽内，使其下末梢轻微地置于计量器底部。旋转夹钳两侧上的螺丝，使夹钳紧密咬合。

将发束样品置于底辊中间。用一个手指向控制杠杆开关施加轻微的压力并且使传动盘偏斜至左边直至摆锤上的线在 15^0 偏转标记以下。确保在移动样品时是均匀和连贯的，没有突然的启动和停止。

记录下在外刻度上的硬度读数，该读数是与传动盘零刻度线相反方向的下降

值(LS)。现在，使同一发束样品向右偏转 15°并且读取硬度读数(RS)。计算出左右读数的平均值并且乘 5。所得结果是该发束样品的硬度值。

D. 可除去性试验法

采用非气溶胶型配方，将被测制剂和对照制剂分别喷洒在 8 个发束样品上并在室温下干燥 1 小时。对于各发束样品，在自来水下漂洗 1 分钟，并且将手指伸入头发内进行漂洗。将湿发束样品置于 110°F 烘箱内直至干燥为止。将被测发束样品和对照发束样品配对，主观评估它们的残余硬度、毛鳞片翘起的情况和感觉性质。分析数据的显著性差异在 95%置信度水平。

E. 胶粘及干燥时间的试验方法

分别悬垂 8 组由两条未处理发束样品组成的样品。将每组中的一个发束样品上喷洒被测制剂，同时在另一发束样品上喷洒对照制剂。立刻感知其胶粘及干燥时间。记录下胶粘开始、胶粘结束以及各发束样品干燥时的时间。从胶粘结束的总时间中减去胶粘开始的时间，得到总的胶粘时间。胶凝时间和干燥时间越短，产品性能越佳。分析结果的显著性差异在 95%置信度水平。

实施例 1-氧化烯改性淀粉的制备

a. 制备 40%的蜡状淀粉水溶液并且加入 25%硫酸钠。用 3%氢氧化钠溶液将 pH 调至约 11.5。用 7.5%氧化丙烯处理该淀粉。随后用稀硫酸稀将 pH 调至 5.5。

b. 用 15%的氧化丙烯重复进行实施例 1a。

c. 用 3%的氧化丙烯重复进行实施例 1a。

d. 用 9%的氧化丙烯重复进行实施例 1a。

e. 用土豆淀粉重复进行实施例 1d。

f. 用 50%的直链玉米淀粉重复进行实施例 1a。

g. 用 70%的直链玉米淀粉重复进行实施例 1b。

h. 用木薯淀粉重复进行实施例 1b。

i. 用 14.4%氧化丁烯重复进行实施例 1a。

j. 用土豆淀粉重复进行实施例 1b。

实施例 2-氧化烯改性水解淀粉的制备

a. 将实施例 1a 的淀粉浆用硫酸调至 pH 为 5.5 并且将其熬煮直至完全胶凝为止。随后用α-直链淀粉将上述淀粉水解至其漏斗粘度约为 30 秒。

b. 用 70%直链淀粉重复进行实施例 2a。

c. 重复实施例 2a，以使水解后的漏斗粘度为 10 秒。

d. 重复实施例 2a 中，以使水解后的漏斗粘度为 60 秒。

实施例 3-用氧化烯和辛烯基琥珀酸酐改性的水解淀粉的制备

a. 制备 40%Amioca™淀粉水浆液。加入 25%硫酸钠。加入 3%氢氧化钠溶液以使 pH 调至约 11.50。此后用 7.5%的氧化丙烯处理该淀粉。反应后，用硫酸将 pH 调至 3.5。将该溶液搅拌 1 小时并且再用 3%氢氧化钠将 pH 调至 5.5。随后，熬煮该淀粉直至完全胶凝，用α-直链淀粉水解至漏斗粘度为 30 秒。将该淀粉在室温下冷却。进而加入 6%的辛烯基琥珀酸酐，同时用 25%氢氧化钠溶液将 pH 保持在 7.5。使该淀粉反应，直至不再消耗上述碱。随后用稀盐酸溶液将 pH 调至 5.5。经 Celite(Celite 512 是 Celite 公司出售的一种硅藻土)过滤该淀粉。

b. 用 15%的氧化丙烯重复进行实施例 3a。

c. 用 3%的氧化丙烯重复进行实施例 3a。

d. 重复实施例 3a 以使淀粉水解后的漏斗粘度少于 10 秒。

e. 重复实施例 3a 以使淀粉水解后的漏斗粘度为 15 秒。

f. 重复实施例 3a 以使淀粉水解后的漏斗粘度为 60 秒。

g. 重复实施例 3a，用浓盐酸将淀粉水解 16 小时，随后加入碳酸钠和氢氧化钠中和。

h. 重复实施例 3a，将淀粉用次氯酸钠溶液水解 16 小时。加入 10%亚硫酸氢钠溶液以除去采用的次氯酸盐，用盐酸中和。

i. 重复实施例 3a，用土豆淀粉代替 Amioca 淀粉。

j. 用 8%的乙酸酐代替辛烯基琥珀酸酐重复进行实施例 3a。

k. 用 2.5%丁基烯酮二元聚合物代替辛烯基琥珀酸酐重复进行实施例 3a。

l. 用 8%的丙酸酐代替辛烯基琥珀酸酐重复进行实施例 3a。

m. 用 6%的十二碳烯基琥珀酸酐代替辛烯基琥珀酸酐重复进行实施例 3a。

实施例 4-其它改性水解淀粉的制备

a. 制备 40%Amioca™ 淀粉水浆液。用 3%氢氧化钠将 pH 调至 11.5。该浆液用 5%的 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵处理。该浆液在用 3%氢氧化钠保持 pH＝11.5 的条件下反应 10 至 12 小时。随后用稀盐酸溶液将该淀粉调至 pH＝5.5。此后，将该淀粉熬煮直至完全胶凝，用α直链淀粉水解至漏斗粘度为 30 秒。在室温下冷却高淀粉熬煮物。随后加入 6%的辛烯基琥珀酸酐。用 25%氢氧化钠溶液将 pH 维

持在7.5。使该淀粉反应至不再消耗碱。进而用稀盐酸溶液将pH调至5.5。随后，将淀粉经Celite(Celite 512是Celite公司出售的一种硅藻土)过滤。

b. 用10%3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵重复实施例4a。

c. 用5%的2-氯乙氨基二丙酸代替3-氯-2-羟丙基三甲基重复实施例4a。

d. 制备40%Amioca™淀粉水浆液。加入25%硫酸钠。加入3%氢氧化钠溶液以使pH调至约11.50。此后用7.5%的氧化丙烯处理该淀粉。反应后，用硫酸将pH调至3.5。将该溶液搅拌1小时并且再用3%氢氧化钠将pH调至5.5。随后，熬煮该淀粉直至完全胶凝，用α-直链淀粉水解至漏斗粘度为30秒。将该淀粉熬煮物在室温下冷却。加入7.5%的乙酸酐，同时用25%氢氧化钠溶液将pH保持在7.5。使该淀粉反应，直至不再消耗上述碱。随后用稀盐酸溶液将pH调至5.5。经Celite(Celite 512是Celite公司出售的一种硅藻土)过滤该淀粉。

e. 制备40%Amioca™淀粉水浆液。加入25%硫酸钠。加入3%氢氧化钠溶液以使pH调至约11.50。此后用7.5%的氧化丙烯处理该淀粉。反应后，用硫酸将pH调至3.5。将该溶液搅拌1小时并且再用3%氢氧化钠将pH调至5.5。随后，熬煮该淀粉直至完全胶凝，用α-直链淀粉水解至漏斗粘度为30秒。将该淀粉熬煮物在室温下冷却。加入7.5%的乙酸酐，同时用25%氢氧化钠溶液将pH保持在7.5。进而在用25%氢氧化钠将pH维持在7.5的条件下加入6%辛烯基琥珀酸酐。使该淀粉反应至不再消耗上述碱。随后用稀盐酸溶液将pH调至5.5。经Celite(Celite 512是Celite公司出售的一种硅藻土)过滤该淀粉。

实施例5-淀粉与聚合物的共处理

将5g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解在900g水中。随后将100g实施例1g制得的淀粉在聚合物溶液中制浆。在150-155℃下将该浆液喷射熬煮，并且在压力条件下直接输送到喷雾干燥机中以防止逆反应。在入口温度为230℃并且出口温度为120℃的条件下，喷雾干燥该熬煮浆。

实施例6-所述淀粉的中和

通过加入2-氨基-2-甲基1-丙醇来来中和实施例1至5中的淀粉。

实施例7-发胶溶液的制备

a) 利用下列方法分别将实施例1至6中的淀粉制成喷发溶液。用水将上述淀粉稀释为含5%固体的溶液，并且将该溶液罐装到非气溶胶用的瓶中。

实施例8-淀粉在模型发胶中的性能

将实施例 7 中的发胶溶液与对照物进行比较，所述对照物是通过将 94.5 克乙醇和 0.5 克 2-氨基-2-甲基-1-丙醇混合、随后撒至 5 克醋酸乙烯酯/丁烯酸/新癸酸乙烯酯共聚物中而制得。高湿度卷发保留性和主观硬度的结果如下表 1 所示。

表 1

聚合物	15min	30min	60min	90min	2hrs	3hrs	4hrs	5hrs	24hrs
3a	94.44	93.78	92.55	91.33	89.39	87.53	85.09	84.48	72.66
3j	91.65	86.37	82.28	80.83	78.20	73.59	72.93	71.69	49.03
3k	96.84	96.22	93.06	90.56	89.33	85.55	83.04	82.43	61.77
3l	92.36	89.69	85.97	85.23	80.28	78.27	77.06	75.12	56.43
3m	96.68	93.48	90.26	88.91	87.63	84.34	83.73	83.07	46.52
2a	93.31	92.66	83.19	77.21	65.86	58.53	53.28	51.20	20.19
Control[a]	79.31	71.25	60.51	53.79	49.86	43.21	41.25	38.54	27.89

a 对照物=醋酸乙烯酯/丁烯酸/新癸酸乙烯酯共聚物

所有样品均被认为具有比对照物更好的湿度保持性能。

实施例 9-淀粉在非气溶胶型发胶中的性能

按照下列配方将实施例 3a 和 3b 的淀粉配制成低 VOC 的非气溶胶型发胶体系。数值均以重量份计，并且基于发胶组合物的总重量。

组分	重量份(基于干物)
淀粉聚合物	5.0
去离子水	95.0

搅拌下，将淀粉聚合物转移至去离子水中直至达到均匀。过滤该溶液并灌入非气溶胶容器中。上述制剂进行下列比较：

对照物 A(二甘醇/CHDM/间苯二甲酸酯/SIP 共聚物，以含 5%固体的含水非气溶胶形式，购自 Eastman 化学品公司，Kingsport,Tennessee)；

对照物 B(VA/丁烯酸酯/新癸酸乙烯酯共聚物，以含 5%固体的无水非气溶胶形式，购自国家淀粉和化学品公司，Bridgewater,新泽西)。

对照物C(丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺共聚物，以含5%固体的无水非气溶胶形式，购自购自国家淀粉和化学品公司，Bridgewater,新泽西)；和/或

对照物D(辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯共聚物，以含5%固体的无水非气溶胶形式，购自国家淀粉和化学品公司，Bridgewater,新泽西)。

香波去除性的评估

与对照物C相比的香波去除性列在下表II中。

表II：

聚合物	硬度	薄片
实施例3a	=	=

该结果在统计学意义上是与对照物等同。

Taber硬度

表III：

聚合物	%对照物D的硬度
实施例3a	65%
对照物A	72%

胶粘和干燥时间

与对照物D进行胶粘及干燥时间的比较。

表IV：

聚合物	总胶粘时间	干燥时间
实施例3a	+	+

实施例3a在统计学意义上比对照物优越(胶粘时间短，干燥快)。

即时卷发下垂

所述组合物是在50%的相对湿度下(RH)进行试验。各样品9个时刻的平均%卷发保留值列在下表V中。

表V

淀粉↓	30秒	60秒	90秒	2分钟	4分钟	6分钟
实施例3a	93.46	91.98	91.98	88.42	86.99	84.76

实施例 10-全部天然组成的固定液的制备

	组分	%重量
	相A:	
	去离子水	55.85
(1)	改性的土豆淀粉	1.75
(2)	Brji 78	2.00
	相B:	
(3)	DC 345	7.50
(4)	DC 200	2.50
	相C:	
(5)	Lanette O	1.40
(6)	Germall II	1.00
	相D:	
	丙二醇	5.00
	实施例 1g	3.00
	相E:	
	去离子水	20.00
		100.00

INCI 命名:

(1) 改性土豆淀粉(National Starch and Chemical)

(2) Steareth(硬脂基醚)-20(ICI 表面活性剂)

(3) 环(二)甲基硅酮(Dow Corning)

(4) 聚二甲基硅氧烷(Dow Corning)

(5) 鲸蜡基硬脂基醇(Henkel)

(6) 二偶氮烷基脲(Sutton Labs)

方法:

将改性的土豆淀粉加入到冷水中并且混合 2 分钟。将该淀粉溶液在适中的搅

拌速度下加入到80℃。在80℃下持续混合25分钟。加入Brij 78并且混合至其溶解。将预混的B相在高速(8,000-10,000RPM)条件下加入到A相中，进而在80℃下加入Lanette O并且混合，随后加入Germall II。预混得到D相，将E相加入到D相中并且完全混合。将DE相加入到ABC相中，持续混合约10至15分钟。