



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101547681 B

(45) 授权公告日 2011.12.28

(21) 申请号 200780036476.9

A61K 8/23(2006.01)

(22) 申请日 2007.09.24

A61K 8/60(2006.01)

(30) 优先权数据

60/848,550 2006.09.29 US

60/898,567 2007.01.31 US

(56) 对比文件

CN 1421462 A, 2003.06.04, 权利要求 1-15.

CN 1469731 A, 2004.01.21, 权利要求

1, 2, 7.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.03.30

US 20020045684 A1, 2002.04.18, 权利要求

1-23.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/079302 2007.09.24

EP 1132407 A1, 2001.09.12, 权利要求 1.

CN 1169674 A, 1998.01.07, 权利要求 1-10.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/042635 EN 2008.04.10

审查员 张祥瑞

(73) 专利权人 联合碳化化学及塑料技术有限责
任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 张晓东 爱德华·F·黛安托尼奥
拉塞尔·L·克里格 温·K·李
塔蒂亚娜·V·德罗维特斯卡亚

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 陈桢

(51) Int. Cl.

A61K 8/73(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

用于个人护理产品的季铵化纤维素醚

(57) 摘要

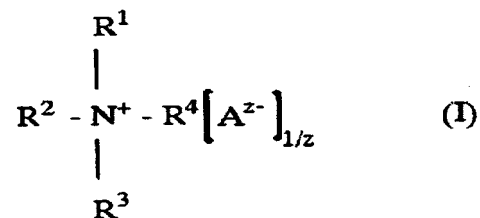
本发明描述了适用于个人护理产品的季铵化纤维素醚。

1. 一种个人护理组合物,其包含:

表面活性剂组合,所述表面活性剂组合包含月桂基聚氧乙烯醚硫酸铵、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠和椰油酰氨基丙基甜菜碱中的至少两种;以及

至少一种衍生的季铵化羟乙基纤维素醚,其中所述季铵化纤维素醚包含少于 4000 个葡糖酐重复单元,并且是被疏水性取代基和阳离子取代基衍生化的,所述疏水性取代基的平均取代度为每摩尔葡糖酐单元 0.005 至 0.3 摩尔疏水性取代基,包含 0.3 至 3.0 的氮百分数,条件是疏水性取代基的平均取代度小于阳离子取代基的平均取代度,

其中所述衍生的季铵化纤维素醚的疏水性取代基符合所述式 (I) 的结构:



其中:

R^1 和 R^2 各自独立地为甲基或乙基;

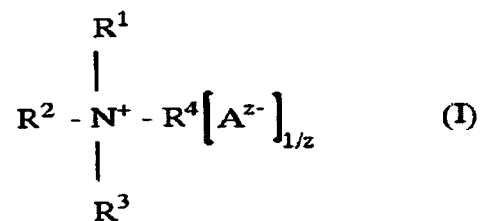
R^3 是 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

R^4 是具有 8 至 30 个碳原子的烷基、具有 8 至 30 个碳原子的烷基芳基或具有 8 至 30 个碳原子的芳基烷基;

A^{z-} 是阴离子,以及

z 是 1、2 或 3;以及

其中所述衍生的季铵化纤维素醚的阳离子取代基符合所述式 (I) 的结构:



其中:

R^1 和 R^2 各自独立地为甲基或乙基;

R^3 是 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

R^4 是甲基或乙基;

A^{z-} 是阴离子,以及

z 是 1、2 或 3。

2. 如权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中 R^4 是十二烷基。

3. 如权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中所述衍生的季铵化纤维素醚的疏水性取代基衍生自缩水甘油醚、 α -烯烃环氧化物、烷基卤化物,或上述物质的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中所述衍生的季铵化纤维素醚上的疏水性取代基的平均取代度为每摩尔葡糖酐单元 0.01 至 0.2 摩尔取代基。

5. 如权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中所述衍生的季铵化纤维素醚上的阳离子取代基的平均取代度为每摩尔葡糖酐单元 0.005 至 0.7 摩尔取代基。

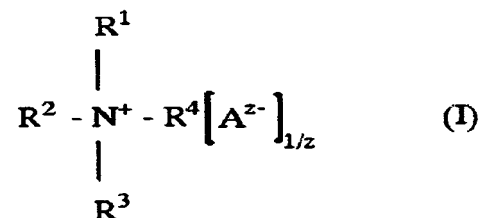
6. 如权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中所述衍生的季铵化纤维素醚上的阳离子取代基的平均取代度为每摩尔葡萄糖单元 0.025 至 0.2 摩尔取代基。

7. 如权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中相对于每摩尔葡萄糖单元,所述羟乙基纤维素的羟乙基的平均摩尔数为 2.0 至 2.2。

8. 如权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中所述组合物的 2 重量%的布氏粘度为大于 2000cps。

9. 一种使含表面活性剂组合的个人护理组合物的粘度增加,而不同时增加纤维性和降低铺展性的方法,所述方法包括:将至少一种衍生的季铵化羟乙基纤维素醚与所述个人护理组合物进行组合,其中所述季铵化纤维素醚包含少于 4000 个葡萄糖重复单元,并且是被疏水性取代基和阳离子取代基衍生化的,所述疏水性取代基的平均取代度为每摩尔葡萄糖单元 0.005 至 0.3 摩尔疏水性取代基,包含 0.3 至 3.0 的氮百分数,条件是疏水性取代基的平均取代度小于阳离子取代基的平均取代度,

其中所述衍生的季铵化纤维素醚的疏水性取代基符合所述式 (I) 的结构:



其中:

R^1 和 R^2 各自独立地为甲基或乙基;

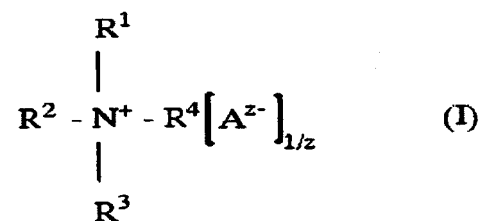
R^3 是 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

R^4 是具有 8 至 30 个碳原子的烷基、具有 8 至 30 个碳原子的烷基芳基或具有 8 至 30 个碳原子的芳基烷基;

A^{z-} 是阴离子,以及

z 是 1、2 或 3;以及

其中所述衍生的季铵化纤维素醚的阳离子取代基符合所述式 (I) 的结构:



其中:

R^1 和 R^2 各自独立地为甲基或乙基;

R^3 是 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

R^4 是甲基或乙基;

A^{z-} 是阴离子,以及

z 是 1、2 或 3。

用于个人护理产品的季铵化纤维素醚

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于对个人护理产品进行流变改性 (rheological modification) 的季铵化纤维素醚 (quaternized cellulose ether)。

背景技术

[0002] 通常,流变改性剂 (rheology modifier) 用于调节组合物的流变性质 (包括粘度、流速、粘度随时间推移或随温度升高的稳定性,以及组合物悬浮粒子的能力)。对于个人护理产品而言,制剂的流变能力会使得消费者对产品的感受产生显著的影响。已知的聚合物增稠剂经常表现出差的增稠效率 (thickening efficiency) 或差的表面活性剂相容性,而缔合性增稠剂 (associative thickener) 尽管不具有这些缺点,但却显示出铺展性 (spreadability) 降低、高温时粘度维持 (viscosity maintenance) 差和发泡 (lather)/泡沫 (foam) 降低等不希望的特性。

[0003] 因此,对新的流变改性剂存在持续的需要,所述新的流变改性剂能有效增稠用于个人护理产品的组合物,同时消除当前已知体系的典型缺点。而且,因为感官知觉 (sensory perception) 在个人护理产品鉴别中是关键的,所以所述流变改性剂维持或甚至改善该产品的所述感觉是重要的。

发明内容

[0004] 在一种实施方式中,本发明提供个人护理组合物,所述个人护理组合物包含表面活性剂组合和至少一种衍生的季铵化羟乙基纤维素醚 (derivatized quaternized hydroxyethyl cellulose ether),所述表面活性剂组合包含月桂基聚氧乙烯醚硫酸铵 (ammonium laureth sulfate)、月桂基硫酸铵 (ammonium lauryl sulfate)、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠 (sodium laureth sulfate)、月桂基硫酸钠 (sodium lauryl sulfate)、癸基葡糖苷 (decylglucoside) 和椰油酰氨基丙基甜菜碱 (cocamidopropyl betaine) 中的至少两种;其中所述季铵化纤维素醚包含少于 4000 个葡糖酐重复单元 (anhydroglucose repeating unit),包含的疏水性取代基的平均取代度 (average substitution level) 为每摩尔葡糖酐单元约 0.005 至约 0.3 摩尔疏水性取代基,包含约 0.3 至约 3.0 的氮百分数,条件是疏水性取代基的平均取代度小于阳离子取代基的平均取代度。

[0005] 在另一实施方式中,本发明提供了使含表面活性剂组合的个人护理组合物的粘度 (viscosity) 增加,而不同时增加纤维性 (stringiness) 和降低铺展性的方法,所述方法包括将至少一种衍生的季铵化羟乙基纤维素醚与所述个人护理组合物进行组合,其中所述季铵化纤维素醚包含少于 4000 个葡糖酐重复单元,包含的疏水性取代基的平均取代度为每摩尔葡糖酐单元约 0.005 至约 0.3 摩尔疏水性取代基,包含约 0.3 至约 3.0 的氮百分数,条件是疏水性取代基的平均取代度小于阳离子取代基的平均取代度。

具体实施方式

[0006] 在一种实施方式中,本发明提供个人护理组合物,所述个人护理组合物包含表面活性剂组合和至少一种衍生的季铵化羟乙基纤维素醚,所述表面活性剂组合包含月桂基聚氧乙烯醚硫酸铵、月桂基硫酸铵、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠、月桂基硫酸钠、癸基葡糖苷和椰油酰氨基丙基甜菜碱中的至少两种;其中所述季铵化纤维素醚包含少于 4000 个葡糖酐重复单元,包含的疏水性取代基的平均取代度为每摩尔葡糖酐单元约 0.005 至约 0.3 摩尔疏水性取代基,包含约 0.3 至约 3.0 的氮百分数,条件是疏水性取代基的平均取代度小于阳离子取代基的平均取代度。

[0007] 在另一实施方式中,本发明提供了使含表面活性剂组合的个人护理组合物的粘度增加,而不同时增加纤维性和降低铺展性的方法,所述方法包括将至少一种衍生的季铵化羟乙基纤维素醚与所述个人护理组合物进行组合,其中所述季铵化纤维素醚包含少于 4000 个葡糖酐重复单元,包含的疏水性取代基的平均取代度为每摩尔葡糖酐单元约 0.005 至约 0.3 摩尔疏水性取代基,包含约 0.3 至约 3.0 的氮百分数,条件是疏水性取代基的平均取代度小于阳离子取代基的平均取代度。

[0008] “季铵化纤维素醚”是指含季铵根 (quaternary ammonium groups) 的纤维素醚衍生物。通常,所述纤维素醚组分包含用某些醚而衍生的葡糖酐重复单元。例如,术语“M. S. (羟乙基)”表示每摩尔葡糖酐单元中经由醚键 (ether linkage) 连接的羟乙基的平均摩尔数。优选地,用于制备本发明季铵化纤维素醚的纤维素醚的 M. S. (羟乙基) 为 1.0 至 3.5,更优选为 1.5 至 2.5,更加优选为 1.8 至约 2.4,最优选为约 2.0 至约 2.2。在一种实施方式中,本发明季铵化纤维素醚的氮百分数 (% N- 每个葡糖酐重复单元中氮的平均重量百分数) 为约 0.3 至约 3.0。

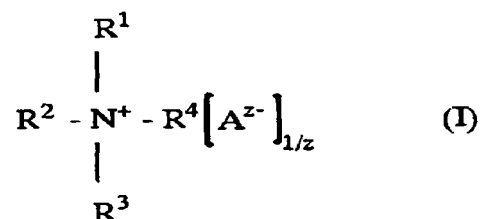
[0009] 用于制备本发明季铵化纤维素醚的纤维素醚通常具有至少 250,优选为至少 350 个葡糖酐重复单元。在另一实施方式中,所述纤维素醚具有少于 4000,优选为少于 3750,优选为少于 3500,优选为少于 3250,优选为少于 3000,优选为少于 2500 以及更优选为少于 2000 个葡糖酐重复单元。所述纤维素醚容易商购得到。可选择地,所述纤维素醚可以通过本领域技术人员已知的方法从纤维素制得。

[0010] 典型的纤维素醚包括例如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素或羟乙基羧甲基纤维素。优选的纤维素醚包括羟乙基纤维素和羟丙基纤维素。适用于制备所述季铵化纤维素醚的最优选纤维素醚包括羟乙基类。

[0011] 用疏水性取代基和阳离子含氮取代基 (cationic nitrogen-containing substituent) 对上述纤维素醚进行衍生化,形成形成本发明的季铵化纤维素醚。

[0012] 在一种实施方式中,所述疏水性取代基具有式 (I) 的结构:

[0013]



[0014] 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为甲基或乙基, R^3 是 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, R^4 是烷

基、烷基芳基或芳基烷基,所述烷基、烷基芳基和芳基烷基具有至少 8 个碳原子,优选为 8 至 30 个碳原子,优选为 10 至 30 个碳原子,更优选为 12 至 24 个碳原子以及最优选为 12 至 18 个碳原子, A^{z-} 是阴离子,以及 z 是 1、2 或 3。在一种实施方式中,所述疏水性取代基衍生自缩水甘油醚,例如壬基苯基缩水甘油醚(nonylphenyl glycidyl ether)或十二烷基苯基缩水甘油醚(dodecylphenyl glycidyl ether);或者 α -烯烃环氧化物,例如 1,2-环氧十六烷和它们相应的氯代醇(chlorohydrin);或者烷基卤化物,例如十二烷基溴,以及上述物质中两种或多种的混合物。优选地, R^1 和 R^2 均为甲基。优选地, R^3 是 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ 。优选地, R^4 是 $-\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}$,其中 n 为 8 至 30,更优选地, n 为 12。最优选的脂族 R^4 是十二烷基,其最优选为直链的。优选地, A^{z-} 是磷酸根、硝酸根、硫酸根或卤素离子(halide),最优选为氯离子(chloride)。优选地, z 是 1 或 2,最优选为 1。优选地,所述疏水性取代基的平均取代度为约 0.005 至约 0.3 摩尔取代基/摩尔葡萄糖酐单元,更优选为约 0.01 至约 0.2 摩尔取代基/摩尔葡萄糖酐单元,更优选为约 0.02 至约 0.15 摩尔取代基/摩尔葡萄糖酐单元或约 0.01 至约 0.1 摩尔取代基/摩尔葡萄糖酐单元。对纤维素醚进行衍生化以使其包含所述疏水性取代基的方法对本领域的技术人员而言是已知的,例如参见美国专利 4,228,277、4,663,159 和 4,845,175,在此将这些专利引入本申请作为参考。

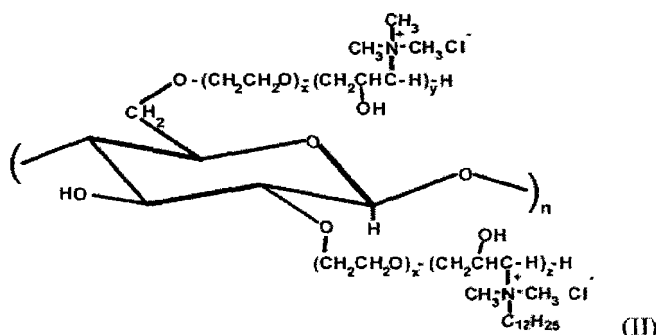
[0015] 所述阳离子含氮取代基基本上具有上式(I)的结构,不同的是 R^4 现在是甲基或乙基而不是疏水性基团。在一种实施方式中,所述阳离子取代基的平均取代度为约 0.005 至约 0.7 摩尔取代基/摩尔葡萄糖酐单元,优选为约 0.01 至约 0.5 摩尔取代基/摩尔葡萄糖酐单元,更优选为约 0.02 至约 0.35 摩尔取代基/摩尔葡萄糖酐单元,最优选为约 0.025 至约 0.2 摩尔取代基/摩尔葡萄糖酐单元。对将纤维素醚进行衍生化以使其包含所述阳离子取代基的方法对本领域技术人员而言是已知的,例如参见美国专利 4,663,159。

[0016] 在一种实施方式中,所述季铵化纤维素醚是羟乙基纤维素醚。优选地,所述羟乙基纤维素醚的 2 重量%布氏粘度(Brookfield viscosity)为大于 500cps,更优选为大于 1000cps,更优选为大于 2000cps,更优选为大于 3000cps,并且最优选为大于 4000cps。优选地,这种衍生的季铵化羟乙基纤维素醚包含少于 4000 个葡萄糖酐重复单元,所包含的疏水性取代基的平均取代度为每摩尔葡萄糖酐单元约 0.005 至约 0.3 摩尔取代基,以及所包含的氮百分数为约 0.3 至约 3.0,条件是疏水性取代基的平均取代度小于阳离子取代基的平均取代度。

[0017] 所述季铵化羟乙基纤维素醚具有相对高的分子量。本领域公知的是,较高分子量的纤维素醚倾向于具有纤维性(stringy)。

[0018] 在优选的实施方式中,所述季铵化纤维素醚具有式(II)的结构:

[0019]



[0020] 其中 n 为约 500 至约 2000, 对 x 进行选择, 使得疏水性取代 M. S. (羟乙基) 为约 2.1, 以及对 y 和 z 进行选择, 使得季铵化纤维素醚的氮百分数为约 0.05 至约 3.5。

[0021] 本发明季铵化纤维素醚用于个人护理产品时的适当浓度将取决于多种参数, 包括所配制的具体个人护理产品以及希望的粘度。然而, 从以下实施例可以看出, 与先前的组合物相比, 本发明的组合物能够提供更高的增稠效率。优选地, 基于所述个人护理组合物的总重量, 所使用的本发明季铵化纤维素醚的浓度为约 0.02 重量%至约 1.0 重量%, 更优选为约 0.05 重量%至约 0.5 重量%。

[0022] “个人护理组合物”是指局部施用于个人的组合物。个人护理组合物的例子包括护肤和化妆产品 (例如, 面霜 (facial cream)、保湿剂 (moisturizer)、清洁剂、洗剂 (lotion)、晚霜、防晒剂 (sunscreen)、晒黑剂 (tanning)、粉底 (foundation)、睫毛油、眼线膏 (eye-liner)、唇膏 (lipstick) 等)、指甲护理产品 (例如擦亮剂 (polish) 和调理剂 (conditioner))、牙齿护理产品 (例如, 牙膏和漱口剂 (rinse)) 和毛发护理产品 (包括定型胶 (styling gel) 和毛发喷剂 (hairspray))。“个人护理活性物”是对个人护理组合物赋予特定性能性质 (specific performance property) 的组分。个人护理活性物的例子包括维生素、硅油、防晒剂, 以及溶剂、稀释剂和辅料, 例如水、乙醇、异丙醇、高级醇、甘油、丙二醇、山梨醇、防腐剂、表面活性剂、薄荷醇、桉油 (eucalyptus oil)、其它精油 (essential oil)、香料 (fragrance) 或粘度调节剂 (viscosity adjuster)。所述个人护理产品是可商购得到的并且对本领域技术人员而言是已知的。

[0023] 当将本申请所述的季铵化纤维素醚配制在个人护理产品中时, 本申请所述的季铵化纤维素醚能够提供有利的流变改性性质, 包括低浓度时的高增稠效率, 同时随温度升高的粘度损失 (viscosity loss) 降低。与其它缔合性增稠剂相比, 含这些季铵化纤维素醚的制剂还显示出降低的纤维性和改善的铺展性。所述季铵化纤维素醚还使个人护理产品具有改善的皮肤和毛发感官吸引力 (sensory appeal) 和发泡性能 (例如, 泡沫增加)。改善的性质包括改善的柔软性 (softness)、光滑性 (smoothness)、柔滑性 (silkeness)、保湿性 (moisturizing) 和 / 或湿梳性能和干梳性能 (wet and dry combing properties)。

[0024] 应理解的是, 本发明季铵化纤维素醚是化妆可接受的, 即, 当本发明季铵化纤维素醚在个人护理组合物中以常用量存在时, 本发明季铵化纤维素醚比任何其它典型的个人护理成分不会有更多的毒性、刺激性或令人不愉快的气味。

[0025] 有利地, 本发明季铵化纤维素醚同时包含上述优选重量范围内的疏水性取代基和阳离子取代基。可以用已知方法, 以任何次序或同时地使所述疏水性取代基和阳离子取代基与所述纤维素醚进行反应。优选地, 如美国专利 5,407,919 或 WO 2005/000903 中所述进

行反应,同时调节所述纤维素醚和疏水性取代基和阳离子取代基之间的摩尔比至期望的取代度。优选地,所述纤维素醚的疏水性取代基和葡萄糖酐单元之间的摩尔比为 0.002 至 0.4,更优选为 0.02 至 0.2。优选地,所述纤维素醚的阳离子取代基和葡萄糖酐单元之间的摩尔比为 0.05 至 2.0,更优选为 0.2 至 0.7。

[0026] 应注意的是,与可商购得到的季铵化纤维素醚相比,在本发明组合物和方法中使用的季铵化纤维素醚,即,衍生的季铵化羟乙基纤维素醚(其中所述季铵化纤维素醚包含少于 4000 个葡萄糖酐重复单元,并且疏水性取代基的平均取代度小于阳离子取代基的平均取代度)具有不同的结构。例如,可得自 Amerchol Corporation 的 SOFTCAT™ Polyquaternium-67 具有超过 4000 个葡萄糖酐重复单元。这种季铵化纤维素醚在过去作为调理剂已经成功地用于个人护理产品中,然而,它还没有显示出任何的流变改性性质。

[0027] 美国专利 6,673,124 中披露的阳离子缩合性聚合物,具体地 Amerchol Corporation 以名称 QUATRISOFT LM 200 销售的季铵化月桂基羟乙基纤维素是具有少于 4000 个葡萄糖酐重复单元的季铵化纤维素醚,然而,它的疏水性取代基平均取代度等于或多于阳离子取代基的平均取代度。如随附的实施例中所示,对于这种聚合物没有观察到流变改性性质。

[0028] 用于本发明中的季铵化纤维素醚通常是水溶性的。本申请使用的术语“水溶性”意思是在 25℃和 1 个大气压的条件下,至少 1 克,优选为至少 2 克纤维素醚衍生物可溶于 100 克蒸馏水中。可以通过调节纤维素醚的醚取代程度以及调节所述疏水性取代基和阳离子取代基的取代度来改变水溶性程度。改变纤维素醚水溶性的技术对本领域技术人员而言是已知的。

[0029] 以下实施例是用于说明本发明,不应将这些实施例理解为限制本发明。除非另作说明,所有百分数、份数和比率均以重量计。

[0030] 实施例

[0031] 实施例 1

[0032] 结合下表 1 中列出的各种组分得到了本发明的季铵化纤维素醚:

[0033] 表 1

[0034]

	批次 1	批次 2	批次 3 (对比)	批次 4	批次 5 (对比)	批次 6	批次 7
HEC 1	60	--	--	--	--	--	--
HEC 2	--	80	40	--	300	40*	80
HEC 3	--	--	--	60	--	--	--
丙酮	360	480	240	--	--	--	460
6%的异丙醇(IPA)水溶液	--	--	--	--	1805	--	--
0%的 IPA 水溶液	--	--	--	--	--	241	--
2%的 IPA 水溶液	--	--	--	360	--	--	--

25 重量%的氢氧化钠 (NaOH) (作为干重计算) 水溶液	4.9	9.25	5.2	2.85	27	2.45	7.2
QUAB 342	28	60	35	10	150	10	40
QUAB 151	3.0	15	0	12	0	5	4

[0035] * 使用批次 5 化合物代替 HEC

[0036] 上面的缩写如下定义：

[0037] HEC-1：羟乙基纤维素，其粘度为约 200cps (mPas)，具有约 500 个葡萄糖酐重复单元，以及羟乙基的平均摩尔数相对于摩尔葡萄糖酐单元以 M. S. (羟乙基) 表示为约 2.2。以下将羟乙基纤维素的分子量以粘度的形式给出，所述粘度是使用布氏 LVT 型粘度计 (Brookfield LVT viscometer) 在 25℃ 以 5 重量%水溶液测得的。这种羟乙基纤维素可以从 The Dow Chemical Company 以商品名 CELLOSIZE™ QP-3L 羟乙基纤维素 (HEC) 商购得到。

[0038] HEC-2：羟乙基纤维素，其粘度为约 500cps (mPas)，具有约 1500 个葡萄糖酐重复单元，以及羟乙基的平均摩尔数相对于摩尔葡萄糖酐单元以 M. S. (羟乙基) 表示为约 2.0。以下将羟乙基纤维素的分子量以粘度给出，所述粘度是使用布氏 LVT 型粘度计在 25℃ 以 2 重量%水溶液测得的。这种羟乙基纤维素可以从 The Dow Chemical Company 以 CELLOSIZE™ QP-300 羟乙基纤维素 (HEC) 商购得到。

[0039] HEC-3：羟乙基纤维素，其粘度为约 5000cps (mPas)，具有约 2000 个葡萄糖酐重复单元，以及羟乙基的平均摩尔数相对于摩尔葡萄糖酐单元以 M. S. (羟乙基) 表示为约 2.0。以下将羟乙基纤维素的分子量以粘度给出，所述粘度是使用布氏 LVT 型粘度计在 25℃ 以 2 重量%水溶液测得的。这种羟乙基纤维素可以从 The Dow Chemical Company 以商品名 CELLOSIZE™ QP-4400 羟乙基纤维素 (HEC) 商购得到。

[0040] 阳离子取代基：70 重量%的 2,3- 环氧丙基三甲基氯化铵水溶液，可以从 Degussa Corporation 以商品名 QUAB™ 151 商购得到。它给予所述纤维素醚阳离子部分。

[0041] 疏水性取代基：40 重量%的 3- 氯 -2- 羟基丙基十二烷基二甲基氯化铵水溶液，可以从 Degussa Corporation 以商品名 QUAB™ 342 商购得到。它给予所述纤维素醚一个疏水性部分和一个阳离子部分。

[0042] 向配有搅拌器、冷凝器、加料漏斗 (addition funnel) 和供氮装置 (nitrogen supply) 的反应容器装入羟乙基纤维素 (HEC) (如列出的) 和丙酮或 IPA。用氮气吹扫所述系统。用注射器滴加氢氧化钠水溶液 (对于批次 1, 4.9g 干燥氢氧化钠 / 0.12mol)。在环境温度搅拌 30 分钟之后，滴加 QUAB 342。然后，滴加 QUAB 151。历经 30 分钟将所述浆液加热至 55℃。在保持 3 小时之后，将所述浆液冷却至低于 40℃ 并用 2.7g 乙酸进行中和。将所述浆液转移，并用 80 重量%丙酮和 20 重量%水的混合物洗涤 3 遍，用 90 重量%异丙醇和 10 重量%水的混合物洗涤 1 遍，用含少量乙二醛 (glyoxal) 和乙酸的丙酮洗涤 1 遍。在真空烘箱中于约 30-35℃ 干燥之后，使所得产物通过 30- 目筛网 (sieve screen) 并分析。

[0043] 实施例 2

[0044] 基本上遵循实施例 1 的规程，制备表 1 中所列的批次并表征。结果列在表 2 中：

[0045] 表 2

[0046]

批次	氮百分数 (% N)	疏水性取代	QUAB 151 对阳离子的贡献 (cationic contribution)	总的阳离子取代	粘度 (%)
1	0.83	0.12	0.05	0.17	7400 (5)
2	1.09	0.07	0.15	0.22	360 (2)
3 (对比)	0.42	0.09	0	0.09	2300 (2)
4	1.02	0.02	0.18	0.20	5100 (2)
5 (对比)	0.21	0.04	0	0.04	590 (2)
6	1.00	0.06	0.14	0.20	685 (2)
7	0.47	0.04	0.05	0.09	240 (2)

[0047] 批次 1-7 的化合物可以用上面的式 (II) 表示, 其中 n 为约 500-2000, 选择 x, 使得羟乙基取代 M. S. 为约 2.0 至 2.4, 以及选择 y 和 z, 使得所述批次化合物具有表 2 中所列的氮百分数和疏水性取代 (HS) 的水平。氮含量, % N: 通过使用自动 Buchi Kieldahl 蒸馏单元 (automated Buchi Kieldahl distillation unit) 并用自动滴定计 (automated titrimeter) 进行滴定所测定的每葡萄糖酐重复单元中氮的平均重量百分比。疏水性取代基相对于每摩尔葡萄糖酐单元的平均摩尔数表示为疏水性取代 (hydrophobic substitution, HS)。使用核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$, 400MHz, 使用三甲基甲硅烷基丙酸钠作为标准物以及重水作为溶剂, 在室温进行测量) 测量 HS。阳离子取代基相对于每摩尔葡萄糖酐单元的平均摩尔数表示为阳离子取代 (cationic substitution, CS), 并使用核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$, 400MHz, 使用三甲基甲硅烷基丙酸钠作为标准物以及重水作为溶剂, 在室温进行测量) 测量阳离子取代, 和 / 或计算所述总的氮含量和归于 HS 的氮含量之间的差来测量阳离子取代。例如, 对于仅使用 QUAB 342 的那些实施例, 通过 % N 确定 HS, 以及对于同时使用了 QUAB 342 和 QUAB151 的其它实施例, 这些实施例首先仅使用 QUAB 342 来确定 % N 结合率 (% N incorporation) 和 HS, 然后这些实施例同时使用 QUAB 342 和 QUAB 151 进行。从总的氮含量减去来自参考试验 (reference run) 的归于 QUAB 342 的 % N, 由此计算来自 QUAB 151 的 % N 和 CS。2% 或 5% 的粘度: 使用布氏 LVT 型粘度计以 30rpm (每分钟转数) 的转速和 2、3 或 4 号芯轴在 25°C 测量 2 重量 % 水溶液的粘度或 5 重量 % 水溶液的粘度。除非另外指明, 给出的粘度单位为厘泊 (cps)。

[0048] 实施例 3

[0049] 本发明个人护理组合物包含来自实施例 1 的季铵化纤维素醚, 具有表 3 中列出的组分:

[0050] 表 3

[0051]

	批次 A	批次 B	批次 D
月桂基聚氧乙烯醚硫酸铵 (ALS) (28%活性物)	20.9%	20.9%	20.9%
月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠, 2 摩尔氧乙烯 (ES-2) (26%) 活性物	10.1%	10.1%	10.1%
椰油酰氨基丙基甜菜碱 (CAPB) (35%活性物)	6.7%	6.7%	6.7%
盐	0.5%	0.5%	0.5%
批次 1 化合物	0.2%	—	—
批次 2 化合物	—	0.2%	—
批次 6 化合物	—	—	0.2%
水	余量	余量	余量

[0052] 实施例 4 (对比)

[0053] 对比个人护理组合物具有表 4 中列出的组分：

[0054] 表 4

[0055]

	批次 C	批次 E
月桂基聚氧乙烯醚硫酸铵 (ALS) (28%活性物)	20.9%	20.9%
月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠, 2 摩尔氧乙烯 (ES-2) (26%) 活性物	10.1%	10.1%
椰油酰氨基丙基甜菜碱 (CAPB) (35%活性物)	6.7%	6.7%
盐	0.5%	0.5%
GLUCAMATE™ DOE-120 (聚氧乙烯 (120) 甲基葡萄糖 醚二油酸酯) (Noveon)	—	1%
批次 3 化合物 (对比)	0.2%	—

水	余量	余量
---	----	----

[0056] 实施例 5

[0057] 个人护理组合物基本上根据实施例 3 和 4 的规程制备,并如上所述进行测试。

[0058] 所有粘度测量均是使用布氏 LVT 型粘度计在 22℃进行的。结果总结在表 5 中。

[0059] 表 5

[0060]

	HS	N%	粘度 (cps)
批次 A	0.12	0.83	55,000
批次 B	0.07	1	55,000
批次 C(对比)	0.086	0.42	100,000
批次 D	0.04	0.94	12,800
批次 E(对比)	--	--	7,000

[0061] 从上表中的数据可以清楚地看出,即使使用了 5 倍的 DOE-120,疏水性改性的阳离子 HEC 仍比 DOE-120 物质提供好得多的增稠效率。

[0062] 身体洗涤评审小组研究 (body wash panel study) 利用 10 位评审成员 (panelist) 进行。对每一标准更喜欢特定制剂的评审成员的百分数记录在表 6 中:

[0063] 表 6

[0064]

	批次 A	批次 E(对比)
泡沫体积 (foam volume)	70	30
泡沫感觉 (foam feel)	70	30
湿润感觉 (wet feel)	80	20
干燥感觉 (dry feel)	100	0

[0065] 所述数据清楚地表明,本发明个人护理组合物提供明显更好的皮肤感觉性质 (skin feel properties)。

[0066] 实施例 6

[0067] 个人护理组合物基本上根据上述规程制备,并具有表 7 中所列的组分:

[0068] 表 7

[0069]

	批次 F	批次 G (对比)
月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠, 2 摩尔氧乙烯 (ES-2) (26%) 活性物	42.3%	42.3%
椰油酰氨基丙基甜菜碱 (CAPB) (35% 活性物)	11.4%	11.4%
批次 1 化合物	0.2%	--
GLUCAMATE™ DOE-120 (聚氧乙烯 (120) 甲基葡萄糖 醚二油酸酯) (Noveon)	--	1%
水	余量	余量

[0070] 以 0.5 秒^{-1} 的剪切速率, 利用库埃特几何 (Couette geometry) 原理的 CA Instruments Rheometer 测量所有粘度。数据总结在表 8 中:

[0071] 表 8

[0072]

温度 (°C)	批次 F	批次 G (对比)
25	38000	30000
30	22000	12000
35	11000	4800
40	5500	1100

[0073] 这些数据显示, 与含 DOE-120 的制剂相比, 含疏水改性的阳离子 HEC 的制剂在高温如 40°C 能够维持好得多的粘度。

[0074] 通过评审小组研究对所述制剂的产品美学 (product aesthetics) 进行了测试。要求四位评审成员对这两种制剂按照 1-5 的等级 (5 为最佳) 给出产品美学得分。易于铺展性 (ease-of-spreading) 和纤维性等性质是产品美学评定的一部分。批次 F 的平均得分是 4, 而对比批次 G 的平均得分是 2, 同时批次 F 尤其在易于铺展性方面显示出明显优势。

[0075] 实施例 7

[0076] 本发明个人护理组合物 (氧化染料组合物) 具有表 9 中列出的组分:

[0077] 表 9

[0078]

		批次 H (对照)	批次 I (对比)	批次 J (对比)	批次 K
氧化染料前 体(g)	去离子水	47.34	27.34	37.34	27.34
	EMULGEN BL-309 (癸基聚氧乙烯(3) 醚, Deceth-3)	9.00	9.00	9.00	9.00
	JEECOL O (油醇)	6.00	6.00	6.00	6.00
	EMERSOL 213 (油酸)	3.00	3.00	3.00	3.00
	PLANTAREN 1200 (烷基聚葡萄糖苷, alkyl polyglucoside)	6.90	6.90	6.90	6.90
	乙醇(100%)	6.50	6.50	6.50	6.50
	EGMBE (乙二醇单丁醚)	10.00	10.00	10.00	10.00
	GLUCAMATE LT(2%水溶液)	--	10.00	--	--
	QUATRISOFT LM-200(2%水溶液)	--	--	10.00	--
	来自实施例 1 的批次 7(2%水溶液)	--	--	--	10.00
	氨(20%水溶液)	10.00	10.00	10.00	10.00
	RODOL RS TECH-3 (二羟基苯)	0.40	0.40	0.40	0.40
	RODOL EG 3 (氯基苯酚)	0.07	0.07	0.07	0.07
	RODOL 24 DAPE 1 ((β-羟基乙氧 基)-2,4-二氯基苯二氯水合物)	0.01	0.01	0.01	0.01
	RODOL MRP (1,3-二羟基-2-甲基苯)	0.15	0.15	0.15	0.15
	RODOL D (对苯二胺)	0.63	0.63	0.63	0.63
氧化显色剂 (g)	过氧化氢(6%水溶液)	100	100	100	100

[0079] “Deceth-3”是癸醇的聚乙二醇醚,符合式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (其中 n 的平均值为 3),可得自 Sidobre Sinnova。通过将所述氧化显色剂 (oxidative developer) 添加至氧化染料前体中并剧烈摇晃,由此制备所述氧化染料组合物。

[0080] 所得染色组合物的粘度使用布氏 LVT 型粘度计以 10rpm (每分钟转数) 转速和 4 号芯轴在 25°C 测量。结果说明,本发明聚合物 (批次 K) 对氧化染料组合物提供优良的增稠效率 (粘度为 9600cps),而 GLUCAMATE LT (“LT”) 没有显示出增稠益处 (粘度为 1400cps,而相比之下,对照物的粘度为 2200cps)。QUATRISOFT LM-200 (“LM-200”) 明显地效率较低 (6200cps)。有效的增稠 (efficient thickening) 是氧化染料组合物的本质属性,因为它使着色剂产品 (colorant product) 保留在施用区域,并防止所述着色产品转移到面部或转移到希望的着色区域以外。

[0081] 实施例 8

[0082] 本发明个人护理组合物（氧化染料组合物）具有表 10 中所列的组分：

[0083] 表 10

[0084]

	批次 L(重量%)	批次 M(重量%)(对比)
月桂基聚氧乙烯醚硫酸铵 (ALS)	20.9	20.9
SLES-2 月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠	10.1	10.1
椰油酰氨基丙基甜菜碱 (CAPB)	6.7	6.7
NaCl 溶液	2.5	2.5
GLYDANT(二甲基二羟甲基乙内酰脲)	0.4	0.4
批次 2 化合物	20	0
QP-100M(羟乙基纤维素聚合物)	0	20
水	39.4	39.4
制剂粘度 (cp)	74370	80120
纤维性	1	2

[0085] QP-100M 是可商购得到的羟乙基纤维素聚合物，其含至少 5000 个葡糖酐单元。对于 1% 的溶液，QP-100MH 的粘度通常为约 5,500cps。% N 是 1。所述疏水性取代度为 0.04。

[0086] 尽管所得到的粘度是可比的，但是本发明的批次显示出更少的纤维性。根据 1 至 5 的等级评定每种制剂的相对纤维性，5 为纤维性最好，以及 1 为纤维性最差。

[0087] 应理解的是，本发明不限于本申请具体披露和示例的实施方式。对本发明作出各种修改对于本领域技术人员而言是明显的。在不违背所附权利要求的范围的情况下，可对本发明作出改变和修饰。

[0088] 而且，每个列出的范围包括这些范围的组合和亚组合，以及包括其中所含有的具体数值。另外，在此将本申请中引用或描述的每个专利、专利公开和出版物的公开内容整体引入作为参考。