

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380108945.5

[51] Int. Cl.

A61K 8/40 (2006.01)

A61K 8/92 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年2月22日

[11] 公开号 CN 1738590A

[22] 申请日 2003.11.19

[21] 申请号 200380108945.5

[30] 优先权

[32] 2002.11.21 [33] US [31] 10/301,190

[86] 国际申请 PCT/US2003/036967 2003.11.19

[87] 国际公布 WO2004/054537 英 2004.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.18

[71] 申请人 高露洁-棕榄公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·K·佩恩 N·索利曼

S·乔普拉 J·巴克

C·A·比利

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛

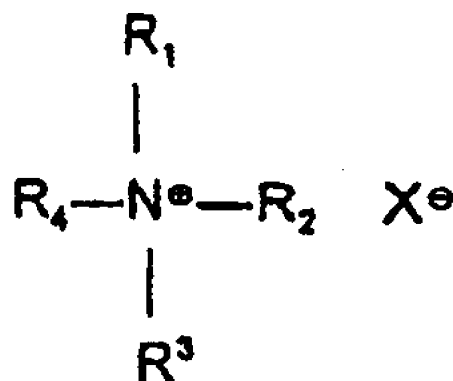
权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

用于个人护理、家居表面护理和织物护理的含道氏池花籽油衍生物的组合物

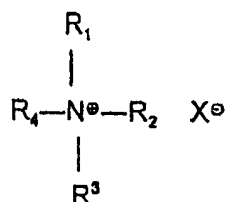
[57] 摘要

一种用于选自个人护理、家居表面护理和织物护理领域的组合物，所述组合物包含：(a) 其用量足以产生所需效果的活性剂；(b) 延长活性剂沉积和/或持久量的一种或多种下式材料。



1. 一种用于选自个人护理、家居表面护理和织物护理领域的组合物，所述组合物包含：

- 5 (a) 其用量足以产生所需效果的活性剂，
 (b) 延长活性剂沉积和/或持久量的一种或多种下式材料：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同，并且为：

R_5 ，其中 R_5 为 1-4 个碳原子的烷基，1 和 4 也包括在内；

- 10 R_6 ，其中 R_6 为 $(-CH_2CH_2(CH_2)_aO-)_bR_8$ ，其中 R_8 为氢或甲基， a 为 0 或 1， b 为 1、2 或 3；

R_9 ，其中 R_9 为与上式中氮有共价键的道氏池花籽油或道氏池花籽油衍生物；

并且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个但不超过两个为 R_5 ；

- 15 并且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个但不超过两个为 R_6 ；

并且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个但不超过两个为 R_9 ；

X 为带负电荷的抗衡离子；和

(c) 表面相容性载体。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述领域是个人护理。

- 20 3. 权利要求 1 的组合物，其中所述领域是家居表面护理。

4. 权利要求 1 的组合物，其中所述领域是织物护理。

5. 权利要求 2 的组合物，其中所述活性剂是香料。

6. 权利要求 3 的组合物，其中所述活性剂是香料。

7. 权利要求 4 的组合物，其中所述活性剂是香料。

- 25 8. 权利要求 5 的组合物，其中存在洗涤量的表面活性剂或表面活性剂混合物。

9. 权利要求 8 的组合物，其中所述组合物是固体。
10. 权利要求 8 的组合物，其中所述组合物是液体或凝胶。
11. 权利要求 9 的组合物，其中(b)组分占所述组合物重量的约 0.25%至约 4.0%。
- 5 12. 权利要求 10 的组合物，其中(b)组分占所述组合物重量的约 0.25%至约 4.0%。
13. 权利要求 11 的组合物，其中另外存在的是沉积有效量的阳离子聚合物或者是聚合物的混合物。
14. 权利要求 12 的组合物，其中另外存在的是沉积有效量的阳离子聚合物或者是聚合物的混合物。
- 10 15. 权利要求 13 的组合物，其中所述阳离子聚合物或聚合物的混合物占所述组合物重量的 0.01%至约 1.0%。
16. 权利要求 14 的组合物，其中所述阳离子聚合物或聚合物的混合物占所述组合物重量的 0.01%至约 1.0%。

15

用于个人护理、家居表面护理和织物护理的 含道氏池花籽油衍生物的组合物

5

发明背景

在接触皮肤的组合物中使用香料已有数百年历史。使用香料的人们希望自身散发出既悦己又宜人的芳香。用于接触皮肤组合物的香料，其第一个标准是香料能沉积在皮肤上，并且在皮肤上保持适当的
10 时间。尽管在“留在皮肤或人体某部位的(leave-on)”组合物中比较容易达到这一标准，例如乳液、乳霜等，但使用用后需冲洗干净的(rinse-off)组合物时，组合物与皮肤的接触时间相对较短，例如最长接触时间约2分钟，一般不超过约90秒，或者约60秒，或者约30秒，之后水将把组合物从皮肤上冲走，要达到上述标准则困难得多。
15 第二个标准是香料的香味不论何种原因都能从皮肤上释放出来，例如香料蒸汽压，即香料在皮肤上附着力的度量标准等，而且释放速率能使皮肤水平上方可观察点上的香味显著持久。因此，理想的香料是一种既有相当高的皮肤牢固性(substantivity)，其目的是使香料附着在皮肤上，又能在皮肤上方散发出可察觉的、理想的香味，并且
20 能持续相当长的时间。香料本质上较难同时兼备这两种效果，因为香料最重要的特性是其所需的“香味”或者“气味”，而不是这里关注的两个变量。因此，相当多的时间花在研究原料上，以改进上述至少一个，优选两个确定的标准。

已经发现了一系列显著增加香料香味的牢固性和持久性的原料。
25 当更多同族原料也存在时可显著加强所述效果。用于接触皮肤的留在皮肤或人体某部位的组合物以及用后需冲洗干净的组合物中也存在上述效果。此类用后需冲洗干净的组合物可另外含有皮肤清洁水平的表面活性剂或者表面活性剂混合物。除非呈固体形式，否

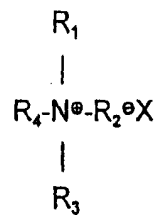
则绝大多数、优选大多数的用后需冲洗干净的组合物是含水的。

所述同族原料的益处同样也可有效用于其它疏水活性剂，例如抗菌剂、硅氧烷、抗真菌剂等。该技术对皮肤护理以外的系统也有裨益，其中效果的沉积和持久对例如家居表面护理用品(水槽、洗手间、炉灶台面、地板和柜台面)以及织物护理用品(洗涤剂 and 柔软剂)也是需要的。它们也可用于香料、抗菌剂、气味控制剂等的沉积和持久。

发明概述

10 本发明的组合物用于选自个人护理、家居表面护理和织物护理的领域，所述组合物包含：

- (a) 其用量足以产生所需效果的活性剂；
- (b) 延长沉积和/或持久量的一种或多种下式材料；



15 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同，并且为：

R_5 ，其中 R_5 为 1-4 个碳原子的烷基，1 和 4 也包括在内；

R_6 ，其中 R_6 为 $(-CH_2CH_2(CH_2)_aO-)_bR_8$ ，其中 R_8 为氢或甲基， a 为 0 或 1， b 为 1、2 或 3；

20 R_9 ，其中 R_9 为与上式中氮有共价键的道氏池花籽油(meadowfoam seed oil)或道氏池花籽油衍生物；

并且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个但不超过两个为 R_5 ；

并且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个但不超过两个为 R_6 ；

并且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个但不超过两个为 R_9 ；

X 为带负电荷的抗衡离子；

25 (c) 表面相容性载体。

现已发现，额外使用选自阳离子聚合物或其混合物的阳离子原料，可使原料、尤其是香料沉积和/或持久时间甚至更多的加强或延长。

5

发明详述

使用本发明的(b)组分可使任何组合物中香料香味效力的牢固性更为加强，并使其持久性更为延长，而香料香味的牢固性和持久性正是所需要的。正如之前所公开的，这些组合物基本上是所有含有香料的组合物，其中香料可沉积在表面上。该公开说明书中列举了
10 这些组合物的非限制性实例。其它非限制性的说明性实例还包括了头发、衣物、毛巾和无活性的表面，例如地板和柜台面。

正如之前所注意到的，除香料之外，还考虑了其它类型的活性剂。这类活性剂的牢固性同样因使用本发明的(b)组分而增强。

通常，这些组合物可分为与表面接触时间相对较长的组合物和在一般用水冲洗表面前与表面接触时间相对较短的组合物。一般而言，个人护理液或护理霜类的“留在皮肤或人体某部位的”用品在皮肤上的停留时间至少约为 2 分钟，而“用后需冲洗干净的”用品停留在皮肤上的时间少于约 2 分钟，优选不超过约 90 秒、60 秒或 30
15 秒。后者的实例是洗手液和沐浴液。(b)组分的效果在用于个人护理领域有关的组合物中尤为显著，特别是皮肤清洁、皮肤护理、头发清洁和头发护理，以及抑汗祛臭用品领域。在这些领域，增强香料牢固性及效果持久性的能力对留在皮肤或人体某部位的组合物和用
20 后需冲洗干净的组合物都非常重要。液体和凝胶的粘度可能约 100cps 至约 10,000cps 或者更高。为了肤感、保湿等目的，还可能有润肤剂存在。这类润肤剂的说明性实例包括长链烷基或烯基脂肪酸、脂肪酸酯、含长链醇的短链酸，例如丙酸十四烷酯、矿物油、凡士林、
25 硅氧烷等等。可以使用凝胶剂，例如硅氧烷高弹体(即 Dow 9040)、硅氧烷聚酰胺、二亚苄基山梨糖醇、黄原胶和羧甲基纤维素。如前

所述的组合物，尤其是液体和凝胶不一定在清洁表面方面有效，但仍可以通过调理和/或湿润而用来调理表面，例如皮肤或头发。可使用护发剂、护肤液和护肤霜。在这些护肤液和护肤霜中，组合物可以含有较低水平的乳化表面活性剂，因其与不同油性材料的乳化特性而使组合物成为“乳液”或“乳霜”。

其中含有表面活性剂并且产生清洁例如皮肤、硬表面或衣物表面作用的组合物相当重要。在上述各种情况下，相容性载体(c)组分通常是水或者包含水分。一些载体含水分但呈固体，例如清洁皮肤用的“肥皂”块及洗涤衣物用的“肥皂”片或“肥皂”颗粒。

可使用的清洁用表面活性剂包括肥皂，即一种长链烷基或烯基(支链或直链)羧酸盐，例如钠盐、钾盐、铵盐或取代铵盐，其可作为阴离子表面活性剂的一个实例存在于组合物中。示例性的长链烷基或烯基的长度约8个至约22个碳原子，准确地讲长度约10个至约20个碳原子，更准确地讲为烷基，最准确地讲为直链或者只有极少支链的直链烷基。在主要为烷基的各部分中可以含有少量烯键，如果“烷基”来源于例如牛油、椰子油等天然产品时尤其如此。由于其潜在的粗糙感，肥皂并不是优选的表面活性剂，组合物中可不含这种物质。

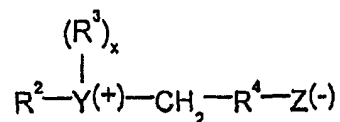
在组合物中也可以存在其它清洁用表面活性剂。此类表面活性剂的实例为阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例包括但不限于皂类、烷基硫酸盐、阴离子酰基肌氨酸盐、甲基酰基牛磺酸盐、N-酰基谷氨酸盐、酰基羟乙基磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基磷酸酯、乙氧基化烷基磷酸酯、十三烷基聚氧乙烯醚硫酸酯、蛋白质缩合物、乙氧基化烷基硫酸盐等等。

这些表面活性剂中的烷基链为 C_8-C_{22} ，优选为 $C_{10}-C_{18}$ ，更优选为 $C_{12}-C_{14}$ 。

非皂类的阴离子表面活性剂可以有有机硫酸的碱金属盐为例，在

其分子结构中含有约 8 个至约 12 个碳原子的烷基和磺酸酯基或硫酸酯基(术语烷基包括高级酰基中的烷基部分)。优选烷基硫酸钠、烷基硫酸铵、烷基硫酸钾或烷基硫酸三乙醇胺,特别是对高级醇(C₈-C₁₈ 个碳原子)进行硫酸化处理得到的硫酸盐;椰子油脂肪酸单甘油酯硫酸钠和磺酸钠;1 摩尔高级脂肪醇(例如牛油醇或椰子油醇)与 1-12 摩尔环氧乙烷的反应产物的硫酸酯钠盐或钾盐;烷基酚环氧乙烷醚硫酸钠盐或钾盐,其中每分子含有 1-10 单元的环氧乙烷,并且其中烷基含有 8-12 个碳原子;烷基甘油醚磺酸钠;含 10-22 个碳原子的脂肪酸与羟乙磺酸酯化并用氢氧化钠中和的反应产物;脂肪酸与肌氨酸的缩合产物的水溶性盐;以及本领域已知的其它阴离子表面活性剂。

两性表面活性剂的实例有那些可以泛称为脂族季铵化合物、季磷化合物和季砷化合物的衍生物,这些化合物中的脂族基团既可为直链也可为支链,并且其中一个脂族取代基含有约 8-18 个碳原子,另一个含有阴离子水增溶性基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。这类化合物的通式为:



其中 R² 含有约 8 个至约 18 个碳原子的烷基、烯基或羟基烷基,0 至约 10 个环氧乙烷部分及 0-1 个甘油基部分;Y 选自氮原子、磷原子和硫原子;R³ 为含有 1 个至约 3 个碳原子的烷基或一羟基烷基;X 当 Y 为硫原子时为 1,当 Y 为氮原子或磷原子时为 2;R⁴ 为含有 0 至约 4 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基;Z 选自羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根和磷酸根。

实例包括:4-[N,N-二(2-羟乙基)-N-十八烷基铵基]-丁烷-1-羧酸盐、5-[S-3-羟丙基-S-十六烷基砷基]-3-羟基戊烷-1-硫酸盐、3-[P,P-P-二乙基-P-3,6,9-三氧杂十四烷基磷基]-2-羟基丙烷-1-磷酸盐、3-[N,N-二丙基-N-3-十二烷氧基-2-羟丙基铵基]-丙烷-1-膦酸盐、3-(N,N-二甲

基-N-十六烷基铵基)丙烷-1-磺酸盐、3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵基)-2-羟基丙烷-1-磺酸盐、4-[N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟基十二烷基)铵基]-丁烷-1-羧酸盐、3-[S-乙基-S-(3-十二烷基氧基-2-羟丙基)脬基]-丙烷-1-磷酸盐、3-(P,P-二甲基-P-十二烷基磷基)-丙烷-1-膦酸盐和5-[N,N-二(3-羟丙基)-N-十六烷基铵基]-2-羟基-戊烷-1-硫酸盐。

用于本发明组合物的两性表面活性剂的实例是那些可泛称为脂族仲胺和脂族叔胺的衍生物，这些化合物中的脂族基团既可为直链也可为支链，并且其中一个脂族取代基含有约8个至约18个碳原子，另一个含有阴离子水增溶基团，例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。属于此定义范围内的化合物的实例为3-十二烷基氨基丙酸钠、3-十二烷基氨基丙烷磺酸钠、N-烷基牛磺酸(例如按美国专利号2,658,072的方法用十二烷基胺与羟乙磺酸钠反应制备而得)、N-高级烷基天冬氨酸(例如按美国专利号2,438,091的方法制备的产物)和以“Miranol”商品名销售的且在美国专利号2,528,378中所描述的产品。本组合物中也可使用其它两性表面活性剂，例如甜菜碱。

本文所用的甜菜碱实例包括高级烷基甜菜碱，例如椰油基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二甲基- α -羧乙基甜菜碱、鲸蜡基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基-双-(2-羟乙基)羧甲基甜菜碱、硬脂基-双-(2-羟丙基)羧甲基甜菜碱、油基二甲基- γ -羧丙基甜菜碱、月桂基-双-(2-羟丙基)- α -羧乙基甜菜碱等。磺基甜菜碱可以椰油基二甲基磺丙基甜菜碱、硬脂基二甲基磺丙基甜菜碱、酰胺基甜菜碱、酰胺基磺基甜菜碱等等为代表。

许多阳离子表面活性剂为本领域所知。作为实例，可以提及下列物质：

- 25 - 硬脂基二甲基苄基氯化铵；
- 十二烷基三甲基氯化铵；
- 壬基苄基乙基二甲基硝酸铵；
- 十四烷基溴化吡啶鎓；

- 月桂基氯化吡啶鎓;
- 鲸蜡基氯化吡啶鎓;
- 月桂基氯化吡啶鎓;
- 月桂基溴化异喹啉鎓;
- 5 - 二牛油基(氯化)二甲基氯化铵;
- 二月桂基二甲基氯化铵; 和
- 硬脂基二甲基苄基氯化铵。

美国专利 4,303,543 公开了另外的阳离子表面活性剂, 参见第 4 栏第 58 行和第 5 栏第 1-42 行, 该专利通过引用结合到本文中。各种
10 长链烷基阳离子表面活性剂也可参见 CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary, 1995 年第 6 版第 795-799 页, 该文献通过引用结合到本文中。

非离子表面活性剂包括那些由环氧乙烷基团(亲水性质)与有机疏水化合物(可能具脂族性质或烷基芳香性质)缩合所产生的在广义上定义的化合物。非离子表面活性剂优选种类的实例为:

15

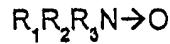
1. 聚环氧乙烷与烷基酚的缩合物, 如烷基酚与环氧乙烷的缩合产物, 其中所述烷基酚中的烷基为含有约 6-12 个碳原子的直链或支链烷基, 所述环氧乙烷的用量为每摩尔烷基酚 10-60 摩尔环氧乙烷。例如, 这些化合物中的烷基取代基可衍生自聚合的丙烯、二异丁烯、
20 辛烷或壬烷。

2. 环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺的反应产物的缩合产物, 所述缩合产物的组成可根据所需的疏水性和亲水性成分之间的平衡而变化。例如, 环氧乙烷基团与疏水性碱反应得到的含有约 40%至约 80% (重量)的聚氧乙烯且分子量为约 5,000 至约 11,000 的化合物较好, 其中所述疏水性碱由乙二胺与过量的环氧丙烷的反应产物组成, 且分子
25 量大约为 2,500-3,000。

3. 含有 8-18 个碳原子的直链或支链脂族醇与环氧乙烷的缩合产物, 如椰子醇环氧乙烷缩合物, 其中每摩尔椰子醇 10-30 摩尔环氧乙

烷，且椰子醇部分含有 10-14 个碳原子。其它的环氧乙烷缩合产物有多元醇的乙氧基化脂肪酸酯(例如吐温 20——聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇单月桂酸酯)。

4. 符合下列通式的长链氧化叔胺：



5

其中 R_1 含有约 8 个至约 18 个碳原子的烷基、烯基或者一羟基烷基，0 至约 10 个环氧乙烷部分和 0 至 1 个甘油基部分； R_2 和 R_3 含有 1 个至约 3 个碳原子及 0 至约 1 个羟基，例如，甲基、乙基、丙基、羟乙基或羟丙基。式中箭头是半极性键的惯用表示法。适用于

10 本发明氧化胺的实例包括二甲基十二烷基氧化胺、油基-二(2-羟乙基)氧化胺、二甲基辛基氧化胺、二甲基癸基氧化胺、二甲基十四烷基氧化胺、3,6,9-三氧杂十七烷基二乙基氧化胺、二(2-羟乙基)-十四烷基氧化胺、2-十二烷氧基乙基二甲基氧化胺、3-十二烷氧基-2-羟丙基二(3-羟丙基)氧化胺、二甲基十六烷基氧化胺。

15

5. 符合下列通式的长链氧化叔磷：



20

其中 R 含有链长范围为 8-20 个碳原子的烷基、烯基或一羟基烷基，0 至约 10 个环氧乙烷部分和 0 -1 个甘油基部分，并且 R'和 R''各为含有 1-3 个碳原子的烷基或一羟基烷基。式中箭头是半极性键的惯用表示法。合适氧化磷的实例包括：十二烷基二甲基氧化磷、十四烷基甲基乙基氧化磷、3,6,9-三氧杂十八烷基二甲基氧化磷、鲸蜡基二甲基氧化磷、3-十二烷氧基-2-羟丙基二(2-羟乙基)氧化磷、硬脂基二甲基氧化磷、鲸蜡基乙基丙基氧化磷、油基二乙基氧化磷、十二烷基二乙基氧化磷、十四烷基二乙基氧化磷、十二烷基二丙基氧化磷、十二烷基二(羟甲基)氧化磷、十二烷基二(2-羟乙基)氧化磷、十四烷基甲基-2-羟丙基氧化磷、油基二甲基氧化磷、2-羟基十二烷基二甲基氧化磷。

25

6. 长链二烷基亚砷，包含一条烷基或羟烷基短链以及一条疏水

长链,所述烷基或羟烷基短链含有1个至约3个碳原子(通常为甲基),所述疏水长链含有约8个至约20个碳原子的烷基、烯基、羟烷基或酮烷基,含有0至约10个环氧乙烷部分和0-1个甘油基部分。实例包括:十八烷基甲基亚砷、2-酮基十三烷基甲基亚砷、3,6,9-三氧杂十八烷基-2-羟乙基亚砷、十二烷基甲基亚砷、油基-3-羟丙基亚砷、十四烷基甲基亚砷、3-甲氧基十三烷基甲基亚砷、3-羟基十三烷基甲基亚砷、3-羟基-4-十二烷氧基丁基甲基亚砷。

7. 烷基化聚糖苷,其中烷基含有约8个至约20个碳原子,优选约10个至约18个碳原子且糖苷聚合度为约1至约3,优选约1.3至约2.0。

香料包括任何在表面提供香味的材料。通常是由于其内部含有挥发性香精成分所致。

本发明中用于个人清洁、硬表面清洁和织物清洁组合物的挥发性香精成分是本领域已知的常用香精成分。本发明中液体个人清洁沐浴凝胶组合物所用的香精成分是根据组合物所需香味的特征进行选择的。

合适的香料化合物及组合物可参见本领域有关文献,包括美国专利号:4,145,184, Brain and Cummins, 1979年3月20日授权;4,209,417, Whyte, 1980年6月24日授权;4,515,705, Moeddel, 1985年5月7日授权;和4,152,272, Young, 1979年5月1日授权,上述所有专利都通过引用结合到本文中。

可根据挥发性对香精进行分类。就本发明而言,“挥发性”香精的沸点低于约500°C。高挥发性、低沸点香精成分的沸点通常约250°C或者更低。中等挥发性香精成分的沸点约250°C至约300°C。低挥发性、高沸点香精成分的沸点约300°C至约500°C。下文讨论了许多香精成分及其气味/香味特性和其理化性质,例如沸点和分子量,可参见“Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals)”, Steffen Arctander, 作者发表于1969,该文献通过引用结合到本文中。本文

所述用品特别是液体或者凝胶个人清洁用品，以总香料计，优选包括至少约 5%，更优选约 25%，最优选至少约 50%的沸点为 250℃或者更低的高挥发性香精成分。

5 高挥发性、低沸点香精成分的实例有：茴香脑、苯甲醛、乙酸苜酯、苜醇、甲酸苜酯、乙酸异冰片酯、茨烯、顺-柠檬醛(橙花醛)、香茅醛、香茅醇、乙酸香茅酯、对伞花炔、dicenal、二氢里哪醇、二氢月桂烯醇、二甲基苯甲醇、桉树脑、牻牛儿醛、牻牛儿醇、乙酸牻牛儿醇酯、牻牛儿腴、顺-3-乙烯基乙酸酯、羟基香茅醛、二苧烯、里哪醇、氧化芳樟醇乙酸里哪酯、丙酸芳樟酯、氨基酸甲酯、 α -甲基紫罗兰酮、甲基壬乙醛、乙酸甲基苯基甲酯、左旋乙酸盖酯、薄荷酮、异薄荷酮、月桂烯、乙酸月桂烯酯、月桂烯醇、橙花醇、乙酸橙花酯、乙酸壬酯、苯乙醇、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -萜品烯、 α -萜品醇、 β -萜品醇、乙酸萜品酯和乙酸对叔丁基环己酯。一些天然油类中也包含了较高比例的高挥发性香精成分。例如，杂薰衣草油包含大量下
10 述成分：里哪醇、乙酸里哪酯、牻牛儿醇和香茅醇。柠檬油和橙萜皆含有约 95%的 d-苧烯。
15

中等挥发性香精成分的实例有：戊基肉桂醛、水杨酸异戊酯、 β -石竹烯、柏木烯、肉桂醇、香豆素、乙酸二甲基苜基甲酯、乙基香兰素、丁子香酚、异丁子香酚、flor acetate、天芥菜精、水杨酸顺式
20 3-己烯酯、水杨酸己酯、铃兰醛(对叔丁基- α -甲基氢化肉桂醛)、 γ -甲基紫罗兰酮、橙花叔醇、绿叶醇、苯乙醇、 β -selicarb、乙酸三氯甲基苯基甲酯、柠檬酸三乙酯、香兰素和藜芦醛。柏木萜烯主要由 α -柏木烯、 β -柏木烯和其它 $C_{15}H_{24}$ 倍半萜烯构成。

低挥发性、高沸点香精成分的实例有：二苯酮、水杨酸苜酯、
25 巴西酸亚乙酯、佳乐麝香(1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基-环戊- γ -2-苯并吡喃)、己基肉桂醛、新铃兰醛(4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-10-甲醛)、甲基柏木酮、甲基二氢茉莉酮酸酯、甲基- β -萘基酮、麝香茛满酮、麝香酮、西藏麝香和苯乙酸苯乙酯。

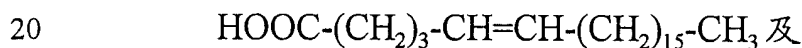
增强香料牢固性和持久性的原料是道氏池花籽油或者其任何相关衍生物，这类材料能与上式中(b)组分的氮形成共价键。道氏池花籽油及其衍生物尤其能够促进沉积。天然状态的道氏池花籽油通常以甘油三酯和脂肪酸形成链烯脂肪酸的混合物存在于池花属植物 (Limnanthes Alba) 中，多为 C_{20} ，即 5-二十碳烯酸，其它为 C_{21} ，即 5,13-二十一碳烯酸，还有一些为 C_{22} 即 5-二十二碳烯酸和 C_{22} 即 13-二十二碳烯酸的混合物。

已授权的多个专利以更为详细的方式公开了道氏池花籽油的成分及其衍生物，例如美国专利 5,646,321、5,741,915、5,741,916 和 5,741,919，所述专利通过引用结合到下述所提及的结构及数量中。

所述油的脂肪分布范围介于 20-22 个碳原子间，而且在特定位置是不饱和的。所述油包含 97% (重量) 的高级不饱和烷基。通常认为道氏池花油含有 60-65% 的二十碳末端一元羧酸，在碳 5 和碳 6 间有一不饱和键。此外，其含有 12-20% 的二十二碳末端一元羧酸，在碳 5 和碳 6 间有一不饱和键，还有 15-28% 的二十二碳末端一元羧酸，在碳 5 和碳 6 有一不饱和键，在碳 13 与碳 14 间另有一不饱和键。其结构显示如下：



12-20% (重量) 下式混合物：



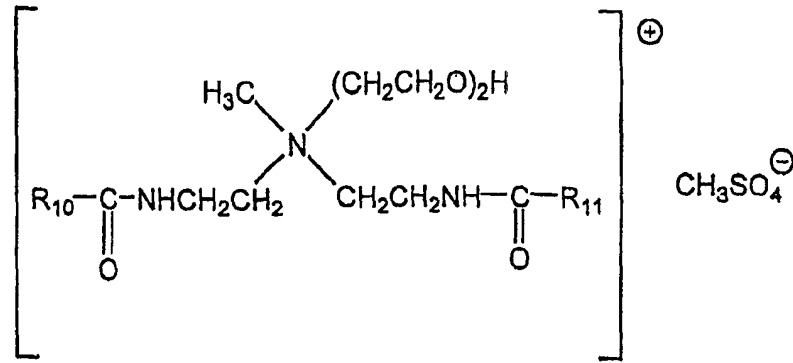
15-28% (重量)



道氏池花籽油也可以其甘油酯的形式存在。

25 道氏池花油羧酸衍生物可用于本发明的组合物以及前面所述的长链羧酸中。这些衍生物在维持不饱和现象不改变或者至少基本上不改变时在羧基中发挥标准化学作用。此类衍生物的实例有例如在美国专利 5,741,919 和 5,646,321 所公开的酯类、例如在 5,741,916 所

公开的链烷醇酰胺以及在 5,741,915 所公开的甜菜碱衍生物。另外，道氏池花籽油衍生物包括某些原料，其中通过加大一个或多个不饱和和烷基一元羧酸的量可改变道氏池花籽油的正态分布。例如，道氏池花油组合物中芥酸(一种 C_{22} 不饱和一元羧酸)的总浓度可增至 80% (wt.)或者更高。这类基于道氏池花油的季铵原料在下列地址有售：The Fanning Corporation, 2450 West Hubbard Street, Chicago, Illinois 60612。再一实例是容易制备的烯基类。所有这些原料都可与(b)组分中的季氮原子以共价键键合在一起。一个特殊的实例称为 Meadowquat[®]HG 的(b)组分原料也可从 Fanning 公司获取。其结构为：



10

(b)组分的示意结构式中：X 为甲氧基硫酸根， R_1 为甲基， R_2 为乙氧基(其中 a 为 0，b 为 2， R_8 为氢， R_{10} 和 R_{11} 相同且为道氏池花籽油的长链烃取代基，道氏池花籽油与酰氨基乙基键合在一起，而酰氨基乙基中的乙基最后一个碳原子与季氮连接。该分子由 Fanning 公司以 Meadowquat[®]HG 出售，在 INCI 命名中也可称为 PEG-2 二道氏池花酰氨基乙基甲基硫酸甲酯铵(PEG-2 dimeadowfoam amido ethyl imonium methosulfate)。

15

道氏池花油羧酸或其衍生物可按延长沉积量用于组合物中，通常最少约 0.25% (重量)、0.5% (重量)或约 1.0%或 2.0% (重量)。最多用量通常不高于约 6% (重量)，或者优选约占组合物的 5%、4%或 3% (重量)。

20

季铵原料的抗衡离子是任何阴离子物质，例如氯离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根、甲氧基硫酸根等。

季铵原料增强香料牢固性和持久性的效力由于第二阳离子原料的存在而明显提高，第二阳离子原料为阳离子聚合物。此类阳离子原料的实例包括本领域已知的各种聚季铵盐(polyquats)，包括但不限于聚季铵盐-2 (Polyquaternium-2) (由季铵化紫罗烯形成的聚合电解质)、聚季铵盐-4 (羟基纤维素/二烯丙基二甲基氯化铵共聚物)、聚季铵盐-5 (丙烯酰胺/ β -甲基丙烯酰氧基乙基三甲基硫酸甲酯铵共聚物)、聚季铵盐-6 和 7 (二甲基二烯丙基氯化铵的均聚物和二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物)、聚季铵盐-8 (甲基和硬脂基二甲基氨基甲基丙烯酸酯与二甲基硫酸酯的聚季铵盐)、聚季铵盐-10 (羟乙基纤维素的 1-羟丙基三甲基氯化铵醚)、聚季铵盐-11 (PVP 和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的聚季铵盐)、聚季铵盐-16 (PVP/甲基乙烯基咪唑啉鎓共聚物)、聚季铵盐-17 和 18 (由季铵化紫罗烯形成的聚合电解质)、聚季铵盐-19 (乙烯基醇羟丙基胺盐)、聚季铵盐-24 (羟甲基纤维素和月桂基二甲基铵取代环氧化物的聚季铵盐)、聚季铵盐-27 (由季铵化紫罗烯形成的聚合电解质)。其它阳离子原料包括 Polycare 133 (Rhône-Poulenc 公司生产的聚甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵)。已知这些原料属于中和负电荷(例如皮肤上的负电荷)的类型。

组合物的物理形态可以是固体、液体或凝胶。固体的实例可为粉末、颗粒、块，沉淀于例如织物软化剂底料等的载体上。

当表面需要洗涤作用而使用本发明的组合物时，表面活性剂或表面活性剂混合物的量就是洗涤有效量。根据所洗涤的表面以及组合物的物理形态，液体或凝胶组合物中所使用的表面活性剂最小量约为 1%、2%、3%、4%、5%或 6% (重量)。一般而言，对于液体或凝胶来说，表面活性剂的最大量约为 5-40% (重量)，优选占组合物的约 25%、20%或 15% (重量)。对固体例如块、颗粒等而言，所用表面活性剂的最大量和最小量较高。组合物所用表面活性剂的最小量一般约 40% (重量)，优选约 45%、50%、55%或 60% (重量)。固体中所用表面活性剂的最大量一般不超过组合物的约 90% (重量)，优选不

超过约 85%、80%或 75% (重量)。洗涤液或凝胶的最小含水量为组合物的约 40% (重量), 优选至少约 50%、60%或 70% (重量)。对例如洁肤块皂一类的固体, 水的最小量为组合物的约 5% (重量), 最好约 7%、10%或 15% (重量) 为水。

5 挥发性香料的总含量应足于提供香味。通常, 使用的最小量为组合物的约 0.01% (重量), 优选 0.05%、0.1%、0.2%或 0.4% (重量)。一般使用的最大量不超过组合物的约 3% (重量), 优选约 2%、1%或 0.5% (重量)。

当另外的阳离子沉积原料存在时, 其最小量为组合物的约 10 0.05%、0.1%或 0.2% (重量)。最大量一般不超过组合物的约 1.0% (重量), 甚至更小, 约 0.8%、0.6%或 0.5% (重量)。

本发明的组合物通过本领域通常已知技术的标准方法制备。为了确保组合物中有关活性剂的适当稳定性和操作性能, 特别是香料的沉积和/或持久的性能, 最好在组合物中加入香料或者其它活性剂以及阳离子聚合物(如果使用阳离子聚合物)之前加入(b)组分原料, 最好也使用阳离子聚合物。

当使用(b)组分原料时, 观察到香料或者其它活性剂在表面的沉积和/或其活性的持久性增强。当存在附加阳离子聚合物时, 效果甚至更加明显。使用例如香料、抗微生物剂、抗真菌剂和润肤剂等活性剂时, 表面沉积性(牢固性)和/或活性持久性得到显著增加。

20 通过体外试验对结果进行评估, 所得结果是经过多组受训试验人员对香料进行验证而得出的。

分析方法

25 体外方法使用的是将羊毛织品(精纺织品)污样在试验用品溶液中洗涤, 用总硬度($\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$)为 100ppm 的水冲洗, 然后用纸巾吸干。随后将样品移至顶空样品瓶中, 保持在 32°C 恒温下, 该温度被视为平均皮肤温度。使用含有聚合物吸附剂(Tenax™ TA (2,6-二苯并咪喃

5 聚合物) 60/80 目)的试管俘获样品瓶中存在的挥发性香料物质。用相当于总体积 3 公升的 99.99%纯氮以 50ml/min 的流速清洗羊毛织品污
 10 样。1 小时后, 停止清洗流, 移开试管并加塞。将新的预处理过的试管与样品瓶相连接, 重复清洗步骤直到收集 5 支试管(5 小时内)。然
 后, 用自动热解吸塔(ATD)通过熔融石英传送管与 GC 柱(GC 炉内)相
 连接, 使试管热脱附。香料成分经 GC 柱后被分离, 并用离子阱质谱
 仪对其进行检测, 通过控制电脑系统对峰面积进行积分。每个样本(或
 时间点)的峰面积数据被转换成 ASCII 文档, 5 小时内所采集的所有
 香料成分经处理后生成表格。仅对每个采样时间的香料成分峰面积
 进行总计, 并对时间作图。

以块皂及沐浴凝胶中香料的多组人体试验的有效性分析证实了
体外试验方法的有效性。

15 以下为相同配方加入或者不加入 Fanning 公司出售的特定量的
 Meadowquat HG[®] (PEG-2-二道氏池花油酰氨基乙基甲基硫酸甲酯铵)
 (CTFA 命名)的实验。另外的样品含有所述道氏池花籽油衍生物及占
 组合物 0.2% (重量)的阳离子沉积聚合物聚季铵盐-7。下表为用于本
 实验包含表面活性剂的组合物(沐浴凝胶基料):

表 1
 沐液凝胶基料

成分	% (重量/重量)
月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠	8.20
椰油酰胺基丙基甜菜碱	3.00
烷基多葡糖苷	1.12
香料	1.00
防腐剂	0.30
柠檬酸	0.06
水、盐和阳离子原料	适量
合计	100.00

实验

对照	0% Meadowquat HG/0%聚季铵盐-7
实验 1	1% Meadowquat HG/0%聚季铵盐-7
实验 2	2% Meadowquat HG/0%聚季铵盐-7
实验 3	3% Meadowquat HG/0%聚季铵盐-7
实验 4	2% Meadowquat HG/0.20%聚季铵盐-7 (无优选添加顺序)
实验 5	1% Meadowquat HG/0.20%聚季铵盐-7 (优选添加顺序)

结果:

上述基料配方的制备是通过在水中加入阴离子表面活性剂、两性表面活性剂和非离子表面活性剂，混合直到澄清。澄清后加入防腐剂，然后用柠檬酸水溶液调节制剂的 pH 值至介于 5.0 和 6.5 之间。在对照配方中，加入香料并混合至澄清，然后用无水氯化钠将配方粘度调至介于 4000 cps (厘泊)和 10000 cps 间。最后用足量的水使配方为 100% (重量/重量)。

实验配方 1-3 除阳离子原料(Meadowquat HG)和香料同时加入使之混合直到澄清外，其它则按照上述方法制备。然后按上述方法调节粘度并加足量水使之成为 100% (重量/重量)。

实验配方 4 的制备方法除混合阳离子原料(聚季铵盐-7/Meadowquat HG)和香料同时加入使之混合直到澄清外，其它同实验配方 1-3。然后按上述方法调节粘度并加足量水使之成为 100% (重量/重量)。

实验配方 5 制备成沐浴凝胶基料，只是阳离子原料和香料以特定顺序加入并使之混合直到澄清。首先在沐浴凝胶基料中加入 Meadowquat HG，混合直到产物完全透明。加入香料时也重复这一过程，然后加入聚季铵盐-7。在香料和聚季铵盐-7 之前加入 Meadowquat

HG 非常重要，这样可获得所增强的相稳定性。加入阳离子原料和香料后，按上述方法调节粘度，然后在配方中加足量水使之成为 100% (重量/重量)。

5 实验配方 2-5 中香料持久性的测量结果见表 2。表中计算出实验配方(相对于对照配方)总峰面积增加的百分比。

表 2
根据对实验配方与对照配方的峰面积积分所测量的
香料强度增加百分比

实验配方	1 小时	2 小时	3 小时	4 小时	5 小时
实验 1 (1% Meadowquat HG/ 0%聚季铵盐-7)	29	160	96	102	90
实验 2 (2% Meadowquat HG/ 0%聚季铵盐-7)	95	235	266	312	307
实验 3 (3% Meadowquat HG/ 0%聚季铵盐-7)	188	278	187	164	193
实验 4 (2% Meadowquat HG/ 0.20%聚季铵盐-7)	144	536	2647	4100	3887
实验 5 (1% Meadowquat HG/ 0.20%聚季铵盐-7)	-13	190	344	599	526

10

与对照配方相比，在基料配方中加入 Meadowquat HG 显示香味强度随时间加强(表 2)。在 2% Meadowquat HG 的配方(实验配方 4)中加入第二种阳离子原料(聚季铵盐-7)，与实验配方 3 (未加入聚季铵盐-7)相比，香味强度的百分比的显著增加。实验配方 1-4 的耐热性和耐冻/耐融性显示出，在 120°F 温度下，3-6 周后才出现一些絮凝物，

15 而经 32°F 至 72°F 循环冻/融，4 周后才出现一些絮凝物。

实验配方 5 用较低水平的阳离子原料(1% Meadowquat HG/0.2%

聚季铵盐-7)以及不同的制备方法制备, 优选使用上述方法。结果发现实验配方 5 在 120°F 温度下, 13 周后仍处于稳定状态, 而且经 32°F 至 72°F 循环冻/融, 13 周后处于稳定状态。该配方香味增加的百分比 2 小时为 190%, 4 小时后为 600%。

- 5 以下表示的是其它不同的液体配方, 其中例如抗微生物剂或香料等活性剂与道氏池花籽油季铵原料同时存在, 优选存在使活性剂活性的沉积和/或持久增加的阳离子沉积聚合物。

表 3
液体洗手皂

10

成分	% (重量/重量)
水	74.85
聚氧乙烯甘油醚单椰油酸酯	1.5
月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠(2 EO)	5.37
月桂基硫酸钠	10.00
椰油酰胺基丙基甜菜碱	5.00
烷基多葡糖苷	1.13
玉洁纯	0.15
聚季铵盐-7	0.2
Meadowquat HG (Fanning 公司)	1.0
香料	1.0
二甲基二羟甲基乙内酰脲	0.4
柠檬酸-无水	0.1

表 4
液体洁身剂

成分	% (重量/重量)
水	83.14
月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠	8.20
椰油酰胺基丙基甜菜碱	3.00
氯化钠	1.44
烷基多葡萄糖苷	1.13
Meadowquat HG	1.00
香料	1.00
柠檬酸	0.60
防腐剂	0.29
聚季铵盐-7	0.20

5

表 5
液体洗涤剂

成分	% (重量/重量)
水	70.98
十二烷基苯磺酸盐	12.36
C ₁₂ -C ₁₄ 烷基聚氧乙烯醚	9.50
硅酸盐	4.56
Meadowquat HG	1.00
防腐剂	0.77
香料	0.50
聚季铵盐-7	0.20
色素	0.13

表 6
洗碟液

成分	% (重量/重量)
水	57.89
烷基聚氧乙烯醚硫酸钠盐	25.86
十二烷基苯磺酸镁盐	6.30
烷基多葡糖苷	3.00
月桂基一甲基乙醇胺/二甲苯磺酸钠	2.56
氯化钠	1.99
Meadowquat HG	1.00
硫酸镁	0.50
色素	0.30
香料	0.25
聚季铵盐-7	0.20
防腐剂	0.153