



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679916 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200880020004. 9

C11D 1/12(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/943, 487 2007. 06. 12 US

US 6566313 B1, 2003. 05. 20,

GB 2192194 A, 1988. 01. 06,

GB 2283755 A, 1995. 05. 17,

US 4321256 A, 1982. 03. 23,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 12. 14

审查员 陈伊诺

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/066626 2008. 06. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02008/157193 EN 2008. 12. 24

(73) 专利权人 罗迪亚公司

地址 美国新泽西

(72) 发明人 托比亚斯·约翰内斯·菲特雷尔

劳伦斯·艾伦·霍夫

罗伯特·李·里尔森

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 戚秋鹏

(51) Int. Cl.

C11D 3/37(2006. 01)

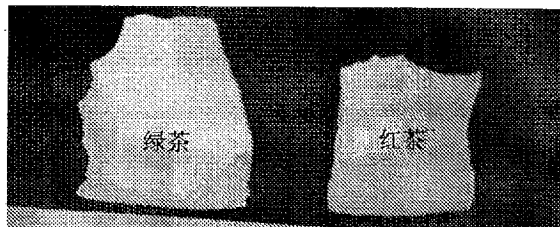
权利要求书 4 页 说明书 34 页 附图 2 页

(54) 发明名称

个人护理制剂中的磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯

(57) 摘要

本发明涉及一种经亲水化的个人护理制剂，其可以为洗手皂或沐浴皂（液体或棒体）、唇膏、沐浴液、卸妆剂、皮肤清洁剂、头发调理剂、皮肤或头发增湿剂的形式。所述制剂使用有机磷材料（例如磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯）或有机磷材料的混合物。

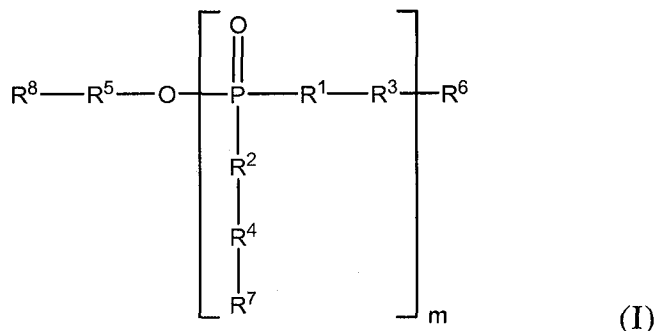


1. 一种个人护理组合物, 包含:

(a) 表面活性剂; 以及

(b) 亲水剂, 该亲水剂含有有机磷材料, 所述有机磷材料选自:

(b) (I) (1) 符合结构 (I) 的有机磷化合物:



其中:

各  $\text{R}^1$  和各  $\text{R}^2$  独立地不存在或为  $\text{O}$ , 条件是  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  中的至少一个为  $\text{O}$ ,

各  $\text{R}^3$  独立地为亚烷基氧基、多(亚烷基氧基), 所述亚烷基氧基、多(亚烷基氧基) 任选地在该亚烷基氧基或多(亚烷基氧基) 的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代,

$\text{R}^5$  和各  $\text{R}^4$  独立地不存在、或为亚烷基氧基、多(亚烷基氧基), 所述亚烷基氧基、多(亚烷基氧基) 任选地在该亚烷基氧基或多(亚烷基氧基) 的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代,

$\text{R}^6$ 、 $\text{R}^8$ 、和各  $\text{R}^7$  分别独立地为  $\text{H}$  或  $-\text{POR}^9\text{R}^{10}$ ,

$\text{R}^9$  和  $\text{R}^{10}$  各自独立地为羟基、烷氧基、芳氧基、或  $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$  烃, 所述的烃任选地在一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代, 和 / 或在一个或多个位点处插入  $\text{O}$ 、 $\text{N}$ 、或  $\text{S}$  杂原子, 以及

$m$  为 1 至 5 的整数,

(b) (I) (2) 符合结构 (I) 的有机磷化合物的盐,

(b) (I) (3) 一种或多种符合结构 (I) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物, 以及

(b) (I) (4) 包含 (b) (I) (1)、(b) (I) (2) 和 (b) (I) (3) 所述的化合物、盐、和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

2. 权利要求 1 所述的个人护理组合物, 其中所述亲水剂还包含乙烯醇材料, 所述乙烯醇材料选自:

(b) (II) (1) 包含符合结构 (I-a) 的单体单元的聚合物:



(b) (II) (2) 聚合物 (b) (II) (1) 的盐;

(b) (II) (3) 一种或多种聚合物 (b) (II) (1) 的两分子或多分子的反应产物。

3. 权利要求 1 所述的个人护理组合物, 还包含珠光剂、有机硅头发调理剂和去头屑成

分中的至少一种。

4. 权利要求 3 所述的个人护理组合物,其中所述组合物包含:

- a) 所述珠光剂;
- b) 非离子表面活性剂;
- c) 两性表面活性剂;
- d) 二醇类乳化剂;
- e) 水。

5. 权利要求 1 所述的个人护理组合物,包含珠光添加剂、两性表面活性剂、二醇类乳化剂和水中的一种或多种。

6. 权利要求 5 所述的个人护理组合物,还包含有机硅化合物和去污表面活性剂中的至少一种。

7. 权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中所述有机磷材料存在于液体载体中。

8. 权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中所述组合物用于清洁头发或皮肤,并且包含:

所述有机磷材料;

至少一种去污表面活性剂;以及

珠光剂、有机硅头发调理剂和去头屑成分中的至少一种,条件是 10% 的所述组合物水溶液的 pH 为 4 至 12。

9. 权利要求 8 所述的个人护理组合物,包含:

所述有机磷材料;

至少一种表面活性剂;以及

珠光剂、有机硅头发调理剂和去头屑成分中的至少一种。

10. 权利要求 9 所述的个人护理组合物,其中所述有机硅化合物是在 25°C 下的粘度为至少 25 厘斯并且小于 60,000 厘斯的  $\alpha, \omega$ -三甲基硅烷基-聚二甲基硅氧烷。

11. 一种用于清洁头发或皮肤的方法,该方法包括向需要清洁的头发或皮肤施加有效量的清洁组合物,所述清洁组合物包含权利要求 1 所述的有机磷材料和至少一种去污表面活性剂,条件是 10% 的所述组合物水溶液的 pH 为 4 至 9。

12. 权利要求 11 所述的方法,其中所述组合物还包含珠光剂、有机硅头发调理剂和去头屑成分中的至少一种。

13. 权利要求 12 所述的方法,其中所述组合物包含:

- a) 所述珠光剂;
- b) 非离子表面活性剂;
- c) 两性表面活性剂;
- d) 二醇类乳化剂;
- e) 水。

14. 权利要求 12 所述的方法,其中所述组合物包含至少一种两性表面活性剂,所述两性表面活性剂包括下列物质中的至少一种:

烷基两性二丙酸碱金属盐、烷基两性二乙酸碱金属盐、烷基两性甘氨酸碱金属盐、烷基两性丙基磺酸碱金属盐、和烷基两性丙酸碱金属盐,其中所述烷基表示具有 6 至 20 个碳原

子的烷基。

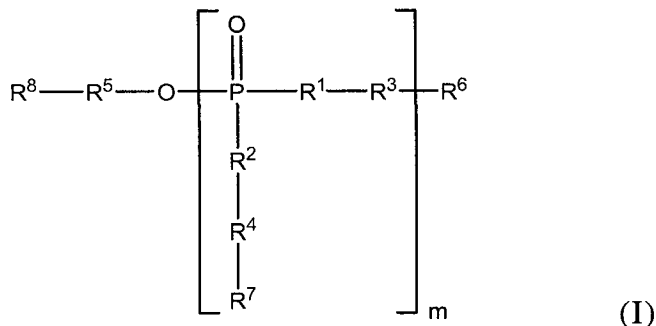
15. 权利要求 14 所述的方法,其中在所述至少一种两性表面活性剂中,所述烷基为月桂基,或者所述至少一种两性表面活性剂选自椰油基两性二丙酸盐、椰油基两性乙酸盐、椰油基两性丙酸盐、椰油基两性二乙酸盐、椰油基两性丙基磺酸盐、椰油基酰氨基丙基甜菜碱、椰油基二甲基羧甲基甜菜碱、以及椰油基二甲基磺丙基甜菜碱。

16. 一种用于清洁头发或皮肤的方法,该方法包括向需要清洁的头发或皮肤施加有效量的清洁组合物,所述清洁组合物包含权利要求 1 所述的有机磷材料和至少一种表面活性剂。

17. 一种处理人体的方法,该方法包括向需要处理的人体施加有效量的权利要求 1 所述的个人护理组合物。

18. 一种用于从皮肤和 / 或眼睛上卸妆、和 / 或用于清洁皮肤和 / 或眼睛的化妆组合物,其包含:

- (a) 化妆学上可接受的赋形剂或载体,其包含脂肪相和水相,
- (b) 亲水剂,该亲水剂含有有机磷材料,所述有机磷材料选自:
  - (b) (I) (1) 符合结构 (I) 的有机磷化合物:



其中:

各  $R^1$  和各  $R^2$  独立地不存在或为 O,条件是  $R^1$  和  $R^2$  中的至少一个为 O,

各  $R^3$  独立地为亚烷基氧基、多(亚烷基氧基),所述亚烷基氧基、多(亚烷基氧基)任选地在该亚烷基氧基或多(亚烷基氧基)的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代,

$R^5$  和各  $R^4$  独立地不存在、或为亚烷基氧基、多(亚烷基氧基),所述亚烷基氧基、多(亚烷基氧基)任选地在该亚烷基氧基或多(亚烷基氧基)的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代,

$R^6$ 、 $R^8$ 、和各  $R^7$  分别独立地为 H、或  $(C_1-C_{30})$  烃、或  $-POR^9R^{10}$ ,所述的烃任选地在一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代,和 / 或在一个或多个位点处插入 O、N、或 S 杂原子,

$R^9$  和  $R^{10}$  各自独立地为羟基、烷氧基、芳氧基、或  $(C_1-C_{30})$  烃,所述的烃任选地在一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代,和 / 或在一个或多个位点处插入 O、N、或 S 杂原子,以及

$m$  为 1 至 5 的整数,

(b) (I) (2) 符合结构 (I) 的有机磷化合物的盐,

(b) (I) (3) 一种或多种符合结构 (I) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产

物,以及

(b) (I) (4) 包含 (b) (I) (1)、(b) (I) (2) 和 (b) (I) (3) 所述的化合物、盐、和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物 ; 以及

(c) 聚乙二醇二酯。

19. 权利要求 18 所述的化妆组合物, 其中所述化妆学上可接受的赋形剂包含脂肪相和水相, 并且

所述组合物包含 :

1 重量%至 5 重量%的聚乙二醇二酯, 所述聚乙二醇二酯选自聚乙二醇二硬脂酸酯、聚乙二醇二棕榈酸酯、聚乙二醇二油酸酯和聚乙二醇二山嵛酸酯 ; 以及

0.5 重量%至 5 重量%的所述有机磷材料。

20. 权利要求 18 所述的化妆组合物, 相对于所述组合物的总重量, 其包含 1 重量%至 2 重量%的所述聚乙二醇二酯。

21. 权利要求 18 所述的化妆组合物, 所述水相为所述组合物的至少 90 重量%。

22. 权利要求 18 所述的化妆组合物, 所述水相为所述组合物的至少 95 重量%。

23. 权利要求 18 所述的化妆组合物, 包含乳剂、凝胶剂、膏剂、洗剂或泡沫剂。

24. 权利要求 18 所述的化妆组合物, 还包含至少一种香精。

25. 一种用于从上妆的皮肤和 / 或眼睛上卸妆的方法, 该方法包括向所述皮肤和 / 或眼睛施加有效量的权利要求 18 所述的化妆组合物。

26. 一种清洁需要这种处理的皮肤和 / 或眼睛的方法, 该方法包括向所述皮肤和 / 或眼睛施加有效量的权利要求 18 所述的化妆组合物。

## 个人护理制剂中的磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2007 年 6 月 12 日提交的美国临时专利申请 No. 60/943, 487 的优先权, 其全部内容以引用方式并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及一种经亲水化的个人护理制剂, 其可以为洗手皂或沐浴皂 (液体或棒体)、唇膏、沐浴液、卸妆剂、皮肤清洁剂、头发调理剂、皮肤或头发增湿剂的形式。本发明使用磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯 (例如磷酸聚乙二醇酯、磷酸聚丙二醇酯、磷酸甘油酯)。

### 背景技术

[0004] 在个人护理应用中, 消费者日渐需要提供多种优点的制剂。本发明公开了磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯的应用, 所述磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯在用于个人护理制剂中时, 可以提供较多的优点, 例如 (但不限于) 独特的感官体验、改善的增湿性、增强的调理性、活性成分的递送得到改善、以及相容性。这些分子可以本身提供上述罗列的多种优点, 或在某些情况下可以和主要的功能性试剂具有协同作用, 从而导致效果增强或试剂的使用量减少。这些分子可以在使用中和 / 或清洗后提供这些优点, 这使得它们非常独特并且使得在“滞留型” (leave on) 和“洗落型” (rinse off) 产品中的应用成为可能。

[0005] 目前已采用利用下列物质的方法来克服产生多种优点的过程中所出现的一些问题: 用于发泡、清洁和起泡的两亲性分子 (例如表面活性剂)、赋予增湿性的油和润湿剂 (例如甘油)、用于帮助活性成分或相关材料沉积的聚合物 (例如有机硅)。

[0006] 具有低表面能的材料 (例如聚烯烃聚合物) 具有疏水性表面。这些材料的疏水性在一些应用中是不期望的, 并且已知一些用于使低表面能基体亲水化的方法, 包括使用表面活性剂处理和 / 或高能处理。这些方法中的每种都有明显的限制性。当处理的基体暴露于水时, 表面活性剂处理剂容易被洗掉, 并且通过高能处理赋予处理的基体表面的电荷容易消耗, 在热塑性聚合物基体的情况下尤其是这样。因此, 这种表面活性剂处理的基体和高能处理的基体的亲水性容易表现出有限的耐受性。另外, 通过暴露于水而从处理的基体上洗落的表面活性剂改变水的性能 (例如降低表面张力), 这也可能是不期望的。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明使用磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯 (例如 PEG 磷酸酯、PPG 磷酸酯、和磷酸甘油酯) 以赋予典型的个人护理制剂多种优点。预期这些分子在它们被施用时会从制剂中吸附到皮肤上, 并且提供本公开中所罗列的那些优点。它们可以使用的浓度能够随着预期的目的以及所需优点多少的不同而改变。预期这些分子会保持吸附在皮肤、头皮、或施加的任何其他机体部位, 并且具有降低的被洗涤掉或漂洗掉的倾向。下列方面是真正独特的: 在水性主体 (bulk) 中, 这些具有低分子量和亲水性的分子将优选保持吸附在界面处而不是被洗掉。这些分子吸附在皮肤、头皮、或任何其他机体部位以及它们所提供的优点可以

容易地进行测定。例如,诸如外观干燥程度 (visual dryness)、Corneometry、TEWL (透皮水分损失) 之类的测量可以提供关于皮肤干燥 / 湿润的信息。感官组评定 (panel test) 可以证实提供的独特的感官优点, 并且模型表面可被用于确定这些分子的吸附以及活性成分和某些主要的功能性试剂的吸附的改善。

[0009] 在第一方面, 本发明涉及一种口腔护理组合物, 其包含:

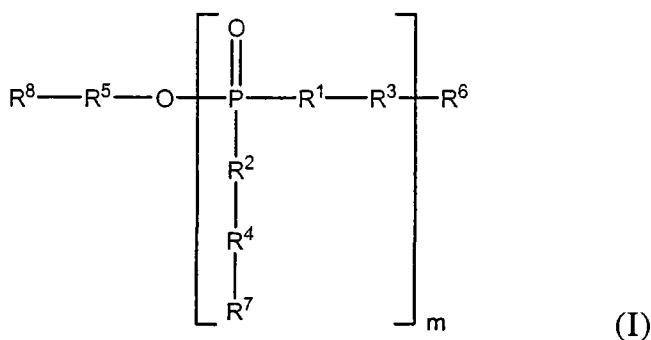
[0010] (a), 可接受的赋形剂; 以及

[0011] (b) 离子型亲水剂, 其包含:

[0012] (b) (I) 有机磷材料 (organophosphorus material), 其选自:

[0013] (b) (I) (1) 符合结构 (I) 的有机磷化合物:

[0014]



[0015] 其中:

[0016] 各  $\text{R}^1$  和各  $\text{R}^2$  独立地不存在或为 0, 条件是  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  中的至少一个为 0,

[0017] 各  $\text{R}^3$  独立地为亚烷基氧基、多 (亚烷基氧基), 所述亚烷基氧基、多 (亚烷基氧基) 可以任选地在该亚烷基氧基或多 (亚烷基氧基) 的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代,

[0018]  $\text{R}^5$  和各  $\text{R}^4$  独立地不存在、或为亚烷基氧基、多 (亚烷基氧基), 所述亚烷基氧基、多 (亚烷基氧基) 可以任选地在该亚烷基氧基或多 (亚烷基氧基) 的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代,

[0019]  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^8$ 、和各  $\text{R}^7$  分别独立地为 H、或  $(\text{C}_1 - \text{C}_{30})$  烃、或  $-\text{POR}^9\text{R}^{10}$ , 所述的烃可以任选地在 一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代, 和 / 或在一个或多个位点处插入 O、N、或 S 杂原子,

[0020]  $\text{R}^9$  和  $\text{R}^{10}$  各自独立地为羟基、烷氧基、芳氧基、或  $(\text{C}_1 - \text{C}_{30})$  烃, 所述的烃可以任选地在 一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代, 和 / 或在一个或多个位点处插入 O、N、或 S 杂原子, 以及

[0021]  $m$  为 1 至 5 的整数,

[0022] (b) (I) (2) 符合结构 (I) 的有机磷化合物的盐,

[0023] (b) (I) (3) 一种或多种符合结构 (I) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物, 以及

[0024] (b) (I) (4) 包含 (b) (I) (1)、(b) (I) (2) 和 (b) (I) (3) 所述的化合物、盐、和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0025] 如果需要, 所述组合物还可包含:

[0026] (b) (II) 乙烯醇材料, 其选自:

[0027] (b) (II) (1) 包含符合结构 (I-a) 的单体单元的聚合物：

[0028]



[0029] (b) (II) (2) 聚合物 (b) (II) (1) 的盐，

[0030] (b) (II) (3) 一种或多种聚合物 (b) (II) (1) 的两分子或多分子的反应产物，以及

[0031] (b) (II) (4) 包含 (b) (II) (1)、(b) (II) (2) 和 (b) (II) (3) 所述的聚合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0032] 独特的感官体验：在使用含有所述分子的产品时，消费者应该注意到某些独特的感官优点。这些独特的感官优点可包括：质地平滑以及更具丝质感和光滑感而没有粘着性或胶粘性。当与可以提供润湿性但容易赋予消费者胶粘的感觉的湿润剂（例如甘油）相比时，这种独特的感官优点可以是有区别的。类似地，生物聚合物在改善沉积的同时可能导致残留粘着的感觉，这可以通过使用这些分子来克服。基于硫酸盐的表面活性剂容易刺激皮肤，而这些分子是柔和并没有刺激性的。独特的感官体验还可用于许多个人护理应用中，例如（但不限于）沐浴液、洗手液、面霜、洗剂、洗发液、头发设计产品 (hair styling product)、抗衰老剂和遮光剂的应用。在一些应用（例如婴儿产品）中，非刺激性和准两亲性也是合适的。

[0033] 改善的增湿性：使用这些分子应该使皮肤更加湿润并降低干燥程度。尽管通常使用油和甘油来改善湿润性，但是真正令人吃惊的是诸如这些分子之类的分子本身可以提供润湿性。此外，当与常规润湿剂合用时，这些分子可以提供协同作用，从而导致降低干燥程度。使用这些分子还可以改善皮肤或头皮的天然润湿性的调节。在诸如沐浴液或剃须膏之类的产品中可产生这些效果，其中良好润湿的皮肤可对消费者来说具有明显的优点。

[0034] 改善皮肤性能：使用这些分子可通过改善皮肤的水合作用来潜在地改善皮肤的外观。它们还可以形成能够帮助减少环境损失的阻挡层或保护层。特别当这些分子用于面部洗剂或产品中时，人们还可预期皮肤脱落情况的改善。

[0035] 活性成分的沉积：人们预期加入这些分子来增加活性成分和主要的功能性试剂的沉积。例如，在洗发液中使用这些分子可改善有机硅或其他调理和设计剂的沉积，在抗衰老霜中由于营养和水合作用良好的皮肤和活性成分之间的协同作用，总的效果可得到改善。在一些情况下，分子本身可能提供一定程度的抗衰老和防脱落的优点。

[0036] 增强的相容性：该体系的优点之一是它们可以具有下列能力：它们在多种物理化学条件下用于多种制剂类型（水溶液、乳液、霜剂、洗剂、凝胶剂等），并且使用多种添加剂、香料和活性成分，以及仍提供上述多种优点。

[0037] 相对于用于表面处理的许多聚合物，这些分子相对廉价并且易于生产。它们被认为是无毒性、对皮肤无刺激性、和可生物降解的。

[0038] 附图简要说明

[0039] 图 1 示出了用市售牙膏进行刷拭、然后用绿茶（左）和红茶（右）进行染色、随后再次用市售牙膏进行刷拭后的蛋壳的照片。

[0040] 图 2 示出了用市售牙膏加 20% 的 PEG400 磷酸酯（聚乙二醇 400 磷酸酯）进行刷



拭、然后用绿茶（左）和红茶（右）进行染色、随后再次用市售牙膏加 20% 的 PEG400 磷酸酯进行刷拭后的蛋壳的照片。

[0041] 图 3 示出了用市售牙膏加 20% 的 SDS 进行刷拭、然后用绿茶（左）和红茶（右）进行染色、随后再次用市售牙膏加 20% 的 SDS 进行刷拭后的蛋壳的照片。

[0042] 图 4 示出了用市售牙膏加 20% 的 PEG1000 磷酸酯进行刷拭、然后用绿茶（左）和红茶（右）进行染色、随后再次用市售牙膏加 20% 的 PEG1000 磷酸酯进行刷拭后的蛋壳的照片。

[0043] 发明详述

[0044] 本文中所述的术语“疏水性表面”是指显示出排斥水的趋势、由此表现为不会被水润湿的表面，这由水接触角大于或等于  $70^\circ$ 、更典型为大于或等于  $90^\circ$ 、和 / 或表面自由能小于或等于约 40 达因 / 厘米来证实。

[0045] 本文中所述的术语“亲水性表面”是指显示出对水的亲和性、由此表现为可被水润湿的表面，这由水接触角小于  $70^\circ$ 、更典型为小于  $60^\circ$ 、和 / 或表面自由能大于约 40 达因 / 厘米、更典型为大于或等于约 50 达因 / 厘米来证实。

[0046] 本文中涉及疏水性表面而使用的术语“亲水化”是指赋予这种表面以更强的亲水性，由此使疏水性减弱，这由水接触角减小来表明。一种表明处理后疏水性表面的亲水性得到增强的方式为：与未经处理的表面的水接触角相比，经处理的表面的水接触角减小。

[0047] 本文中涉及基体而使用的术语“水接触角”是指由位于表面上的水滴所表现出的接触角，这通过常规的图像分析方法来测量，所述常规的图像分析方法为：在  $25^\circ\text{C}$  下，将水滴置于表面（通常为基本上平坦的表面）上，对液滴进行拍照，并测量照片图像中所显示的接触角。

[0048] 利用杨氏方程来评价表面能：

$$[0049] \quad \cos(\theta) * \gamma_{lv} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

[0050] 其中  $\theta$  为接触角， $\gamma_{sv}$  为固相与气相间的界面能， $\gamma_{sl}$  为固相与液相间的界面能，且  $\gamma_{lv}$  为液相与气相间的界面能，并且  $\gamma_{sv}$  表示固体的表面能。

[0051] 本文中涉及聚合物或其任何部分而使用的术语“分子量”是指所述聚合物或其所述部分的重均分子量（“ $M_w$ ”），其中聚合物的  $M_w$  为通过凝胶渗透色谱法、静态光散射法、粘度测定法、或一些其他标准技术来测得的值，聚合物的某一部分的  $M_w$  为根据已知技术由用于形成所述部分的单体、聚合物、引发剂和 / 或转移剂的量而计算得到的值。

[0052] 本文中涉及有机基团或化合物而使用的符号“ $(C_n-C_m)$ ”（其中  $n$  和  $m$  均为整数）是指这样的基团或化合物，其中每个所述基团或化合物含有  $n$  个碳原子至  $m$  个碳原子。

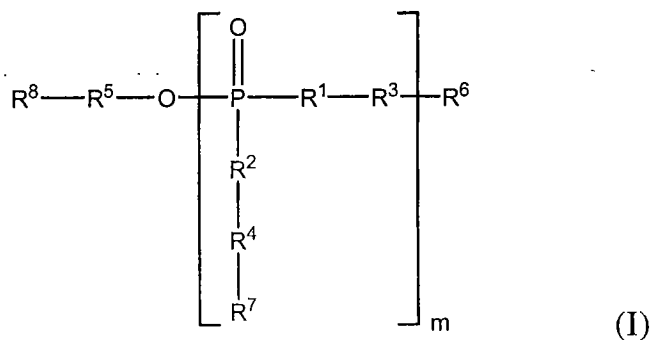
[0053] 用于美容和个人护理的组合物包括多种产品，例如洗发液和用于手部的制剂、和 / 或沐浴液、头发和皮肤调理剂、手霜、和卸妆产品。多种个人护理组合物由美国专利 No. 6, 864, 314 所披露，其全部内容以引用方式并入本文。

[0054] 有机磷材料

[0055] 本发明包括个人护理组合物，其包含表面活性剂和亲水剂，该亲水剂含有有机磷材料，所述有机磷材料选自：

[0056] (1) 符合结构 (I) 的有机磷化合物：

[0057]



[0058] 其中：

[0059] 各  $\text{R}^1$  和各  $\text{R}^2$  独立地不存在或为 O，条件是  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  中的至少一个为 O，

[0060] 各  $\text{R}^3$  独立地为亚烷基氧基、多（亚烷基氧基），所述亚烷基氧基、多（亚烷基氧基）可以任选地在该亚烷基氧基或多（亚烷基氧基）的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代，

[0061]  $\text{R}^5$  和各  $\text{R}^4$  独立地不存在、或为亚烷基氧基、多（亚烷基氧基），所述亚烷基氧基、多（亚烷基氧基）可以任选地在该亚烷基氧基或多（亚烷基氧基）的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代，

[0062]  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^8$ 、和各  $\text{R}^7$  分别独立地为 H、或  $(\text{C}_1 - \text{C}_{30})$  烃、或  $-\text{POR}^9\text{R}^{10}$ ，所述的烃可以任选地在在一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代，和 / 或在一个或多个位点处插入 O、N、或 S 杂原子，

[0063]  $\text{R}^9$  和  $\text{R}^{10}$  各自独立地为羟基、烷氧基、芳氧基、或  $(\text{C}_1 - \text{C}_{30})$  烃，所述的烃可以任选地在在一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代，和 / 或在一个或多个位点处插入 O、N、或 S 杂原子，以及

[0064]  $m$  为 1 至 5 的整数，

[0065] (2) 符合结构 (I) 的有机磷化合物的盐，

[0066] (3) 一种或多种符合结构 (I) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物，以及

[0067] (4) 包含 (1)、(2) 和 (3) 所述的化合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0068] 合适的有机磷材料还在 2006 年 9 月 5 日提交的美国临时专利申请 No. 60/842, 265 以及 2006 年 6 月 12 日提交的美国临时专利申请 No. 60/812, 819 中有所描述，这两个专利申请以引用方式并入本文。

[0069] 本文中所述的术语“烷基”是指一价饱和直链或支化的烃基，典型为一价饱和  $(\text{C}_1 - \text{C}_{30})$  烃基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、或正己基，所述烷基可以任选地在其一个或多个碳原子上被取代。在一个实施方案中，烷基在其一个或多个碳原子上被烷氧基、氨基、卤素、羧基、或磷酰基取代，如羟甲基、羟基乙基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、异丙氧基乙基、氨基甲基、氯代甲基、或三氯甲基、羧乙基、或磷酰甲基 (phosphonomethyl)。

[0070] 本文中所述的术语“羟烷基”是指在其一个碳原子上被羟基取代的烷基。

[0071] 本文中所述的术语“烷氧基”是指被烷基取代的氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、或丁氧基，所述烷氧基可以任选地在其一个或多个碳原子上被进一步取代。

[0072] 本文中所述的术语“环烷基”是指饱和环烷基,典型为(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)饱和环烷基,例如环己基或环辛基,所述环烷基可以任选地在其一个或多个碳原子上被取代。

[0073] 本文中所述的术语“烯基”是指含有一个或多个碳-碳双键的不饱和直链、支链、或环状的烃基,例如乙烯基、1-丙烯基、或2-丙烯基,所述烯基可以任选地在其一个或多个碳原子上被取代。

[0074] 本文中所述的术语“芳基”是指含有一个或多个六元碳环(该六元碳环的不饱和度可由3个共轭双键来表示)的一价不饱和烃基,例如苯基、萘基、蒽基、菲基、或联苯基,所述芳基可以任选地在该环的一个或多个碳原子上被取代。在一个实施方案中,芳基在其一个或多个碳原子上被羟基、烯基、卤素、卤代烷基或氨基取代,例如甲基苯基、二甲基苯基、羟苯基、氯苯基、三氯甲基苯基或氨基苯基。

[0075] 本文中所述的术语“芳氧基”是指被芳基取代的氧基,如苯氧基、甲基苯氧基、异丙基甲基苯氧基。

[0076] 除非另有明确地限定或者被上下文限定,否则本文中所述的表述,基团可以“任选地被取代”或者“任选地被进一步取代”通常是指该基团可被一个或多个无机或有机取代基(例如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基、杂原子、或杂环基)、或一个或多个能够与金属离子配位的官能团(例如羟基、羰基、羧基、氨基、亚氨基、酰氨基、膦酸、磺酸、或砷酸盐、或其无机酯和有机酯(例如硫酸酯或磷酸酯)、或其盐)取代。

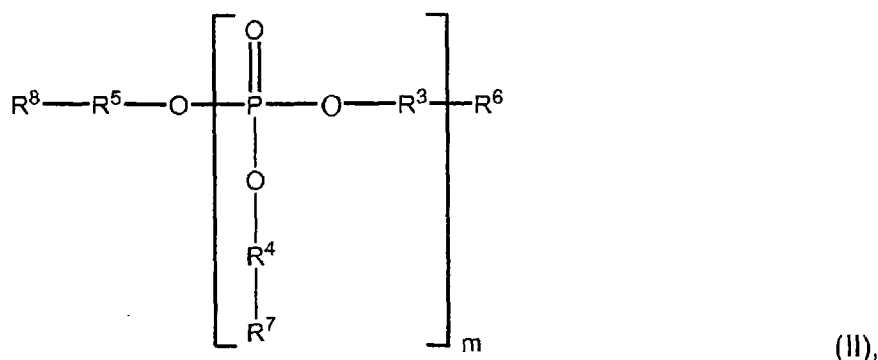
[0077] 本文中涉及有机基团而使用的术语“(C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>)”(其中x和y均为整数)表示这样的基团,每个所述基团可含有x个碳原子至y个碳原子。

[0078] 在一个实施方案中,R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>和各R<sup>7</sup>分别独立地为H、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烯基、或(C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>)烷芳基。

[0079] 在一个实施方案中,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>均为0,并且有机磷化合物选自:

[0080] (II) (1) 符合结构(II)的有机磷酸酯:

[0081]



[0082] 其中R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>和m均如上所述,

[0083] (II) (2) 符合结构(II)的有机磷化合物的盐:

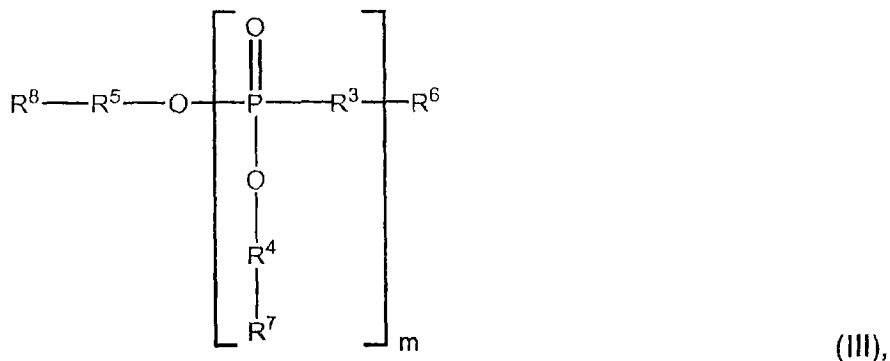
[0084] (II) (3) 一种或多种符合结构(II)的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物,以及

[0085] (II) (4) 包含(II) (1)、(II) (2)和(II) (3)所述的化合物、盐和/或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0086] 在一个实施方案中,R<sup>1</sup>均不存在,R<sup>2</sup>均为0,并且有机磷化合物选自:

[0087] (III) (1) 符合结构(III)的有机磷酸酯:

[0088]

[0089] 其中  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  和  $m$  均如上所述,

[0090] (III) (2) 符合结构 (III) 的有机磷化合物的盐:

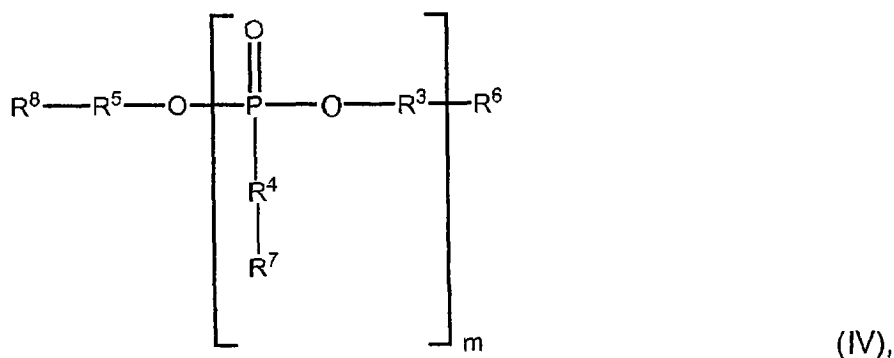
[0091] (III) (3) 一种或多种符合结构 (III) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物, 以及

[0092] (III) (4) 包含 (III) (1)、(III) (2) 和 (III) (3) 所述的化合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0093] 在一个实施方案中,  $\text{R}^1$  均为 0, 各  $\text{R}^2$  均不存在, 并且有机磷化合物选自:

[0094] (IV) (1) 符合结构 (IV) 的有机磷酸酯:

[0095]

[0096] 其中  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  和  $m$  均如上所述,

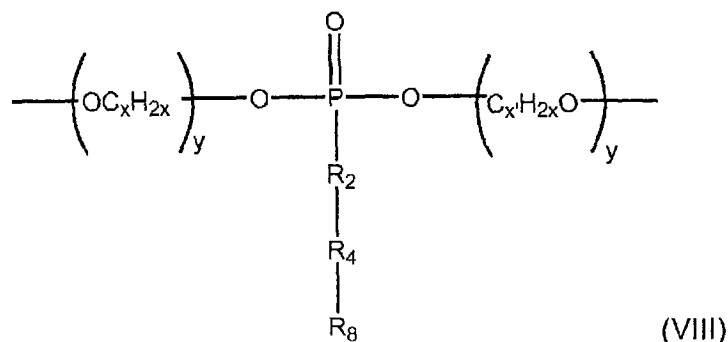
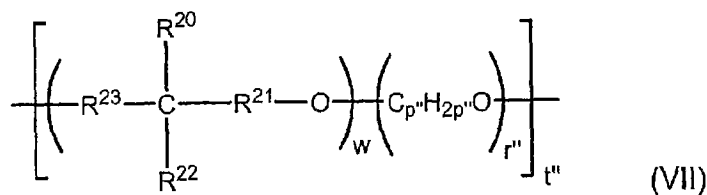
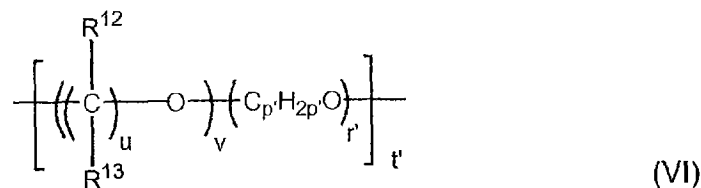
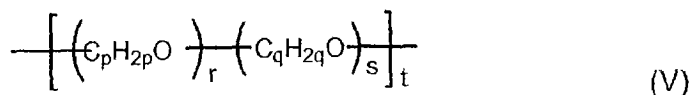
[0097] (IV) (2) 符合结构 (IV) 的有机磷化合物的盐:

[0098] (IV) (3) 一种或多种符合结构 (IV) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物, 以及

[0099] (IV) (4) 包含 (IV) (1)、(IV) (2) 和 (IV) (3) 所述的化合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0100] 在一个实施方案中, 各  $\text{R}^3$  为符合结构 (V)、(VI)、(VII) 或 (VIII) 的二价基团:

[0101]



[0102] 其中：

[0103] 各  $\text{R}^{12}$  和各  $\text{R}^{13}$  独立地为 H、羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、芳氧基，或者与相邻的碳原子连接的两个  $\text{R}^{12}$  基团、以及与这两个  $\text{R}^{12}$  基团连接的碳原子可以一同耦合形成 ( $\text{C}_6\text{-C}_8$ ) 烃环，

[0104]  $\text{R}^{20}$  为 H、羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基，

[0105]  $\text{R}^{22}$  为羟基或羟烷基，条件是  $\text{R}^{20}$  和  $\text{R}^{22}$  不均为羟基，

[0106]  $\text{R}^{23}$  和  $\text{R}^{21}$  各自独立地为亚甲基或多（亚甲基），

[0107]  $p$ 、 $p'$ 、 $p''$ 、 $q$ 、和  $x$  各自独立地为 2 至 5 的整数，

[0108]  $r$ 、 $s$ 、 $r'$ 、 $r''$  和  $y$  各自独立地为 0 至 25 的数，条件是  $r$  和  $s$  中的至少一个不为 0，

[0109]  $u$  为 2 至 10 的整数，

[0110]  $v$  和  $w$  各自为 1 至 25 的数，

[0111]  $t$ 、 $t'$  和  $t''$  各自为 1 至 25 的数，

[0112] 条件是  $(r+s)$  的值与倍数  $t$  的乘积小于或等于约 100， $(v+r')$  的值与倍数  $t'$  的乘积小于或等于约 100，并且  $(w+r'')$  的值与倍数  $t''$  的乘积小于或等于约 100。

[0113] 在一个实施方案中，各  $\text{R}^4$  和各  $\text{R}^5$  独立地不存在或者为符合结构 (V)、(VI) 或 (VII) 的二价基团，其中  $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $p$ 、 $p'$ 、 $p''$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $r'$ 、 $r''$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $t'$ 、 $t''$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $w$ 、 $x$  和  $y$  如上所述。

[0114] 在一个实施方案中，各  $\text{R}^3$  独立地为符合结构 (V)、(VI) 或 (VII) 的二价基团，其中  $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $p$ 、 $p'$ 、 $p''$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $r'$ 、 $r''$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $t'$ 、 $t''$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $w$ 、 $x$  和  $y$  如上所述，

并且  $R^4$  和  $R^5$  各自独立地不存在或者为  $R^3$ 。

[0115] 在一个实施方案中,各  $R^3$  独立地为符合结构 (V) 的二价基团,其中  $p$  为 2、3 或 4,  $r$  为 1 至 25 的整数,  $s$  为 0,  $t$  为 1 至 2 的整数,并且  $R^4$  和  $R^5$  各自独立地不存在或者为  $R^3$ 。

[0116] 在一个实施方案中,各  $R^3$  独立地为符合结构 (V) 的二价基团,其中  $p$  为 2、3 或 4,  $r$  为 1 至 25 的整数,  $s$  为 0,  $t$  为 1 至 2 的整数,并且  $R^4$  和  $R^5$  各自独立地不存在或者为  $R^3$ 。

[0117] 在一个实施方案中,各  $R^3$  独立地为符合结构 (VI) 的二价基团,其中  $R^{12}$  基团、包括与它们连接的碳原子一同稠合形成 ( $C_6-C_8$ ) 烃环,  $R^{13}$  均为 H,  $p'$  为 2 或 3,  $u$  为 2,  $v$  为 1 至 3 的整数,  $r'$  为 1 至 25 的整数,  $t'$  为 1 至 25 的整数, ( $v+r'$ ) 的值与倍数  $t'$  的乘积小于或等于约 100、更典型为小于或等于约 50, 并且  $R^4$  和  $R^5$  各自独立地不存在或者为  $R^3$ 。

[0118] 在一个实施方案中,各  $R^3$  独立地为符合结构 (VII) 的二价基团,其中  $R^{20}$  为羟基或羟烷基,  $R^{22}$  为 H、烷基、羟基或羟烷基, 条件是  $R^{20}$  和  $R^{22}$  不均为羟基,  $R^{21}$  和  $R^{23}$  各自独立地为亚甲基、二(亚甲基)或三(亚甲基),  $w$  为 1 或 2,  $p''$  为 2 或 3,  $r''$  为 1 至 25 的整数,  $t''$  为 1 至 25 的整数, ( $w+r''$ ) 的值与倍数  $t''$  的乘积小于或等于约 100、更典型为小于或等于约 50, 并且  $R^4$  和  $R^5$  各自独立地不存在或者为  $R^3$ 。

[0119] 在符合结构 (II) 的有机磷化合物的一个实施方案中:

[0120]  $R^6$ 、 $R^8$  以及各  $R^7$  分别独立地为 H、或 ( $C_1-C_{30}$ ) 烃、或  $-POR^9R^{10}$ , 所述的烃可以任选地在 一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代, 和 / 或在 一个或多个位点处插入 O、N、或 S 杂原子, 更典型地,  $R^6$ 、 $R^8$  和  $R^7$  均为 H,

[0121]  $R^4$  和  $R^5$  均不存在,

[0122] 各  $R^3$  独立地为符合结构 (V)、(VI) 或 (VII) 的二价基团, 以及

[0123]  $m$  为 1 至 5 的整数。

[0124] 在符合结构 (II) 的有机磷化合物的一个实施方案中:

[0125]  $R^6$ 、 $R^8$  以及各  $R^7$  分别为 H,

[0126]  $R^4$  和  $R^5$  均不存在,

[0127] 各  $R^3$  独立地为符合结构 (V) 的二价基团,

[0128]  $P$  各自独立地为 2、3 或 4, 更典型为 2 或 3,

[0129]  $r$  各自独立地为 1 至约 100 的数, 更典型为 2 至约 50 的数,

[0130]  $s$  均为 0,

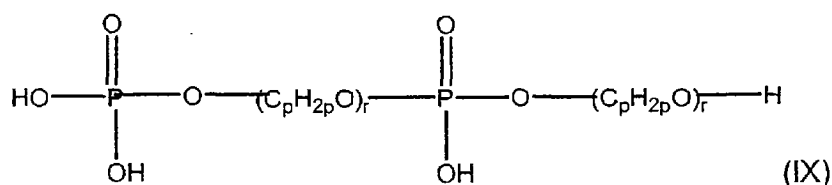
[0131]  $t$  均为 1, 以及

[0132]  $m$  为 1 至 5 的整数。

[0133] 在一个实施方案中, 有机磷材料选自:

[0134] (X) (1) 符合结构 (IX) 的有机磷化合物:

[0135]

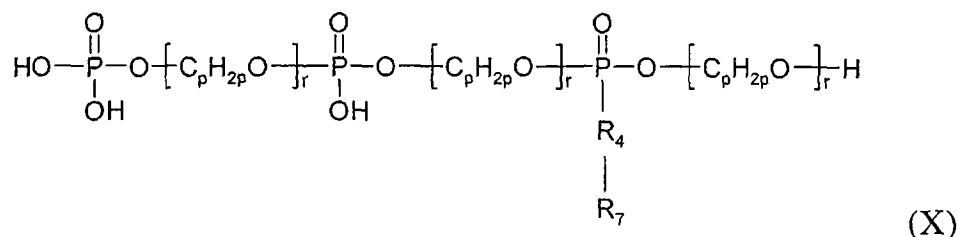


[0136] 其中:

[0137]  $p$  为 2、3 或 4, 更典型为 2 或 3,

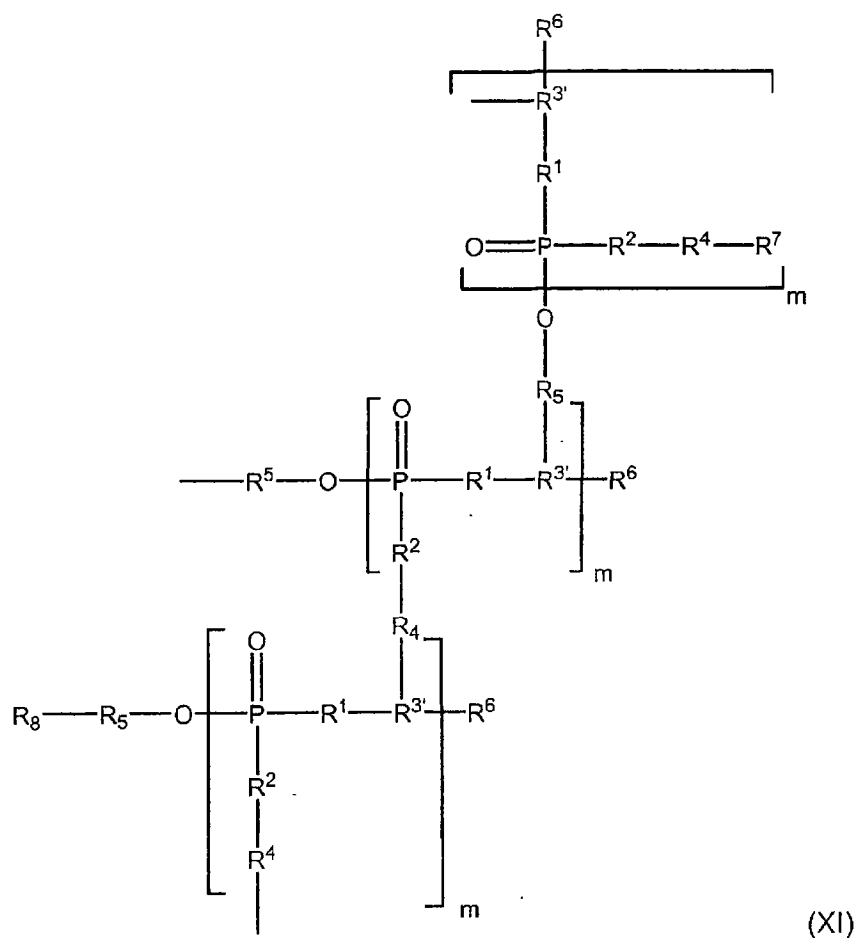
- [0138]  $r$  为 4 至约 50 的数,
- [0139] (IX) (2) 符合结构 (IX) 的有机磷化合物的盐, 以及
- [0140] (IX) (3) 包含 (IX) (1) 和 (IX) (2) 所述的化合物和 / 或盐中的两种或多种的混合物。
- [0141] 在符合结构 (II) 的有机磷化合物的一个实施方案中 :
- [0142]  $R^6$ 、 $R^8$  以及各  $R^7$  分别为 H,
- [0143]  $R^4$  和  $R^5$  均不存在,
- [0144] 各  $R^3$  独立地为符合结构 (VI) 的二价基团,
- [0145]  $R^{12}$  基团、包括与它们连接的碳原子一同稠合形成 ( $C_6$ - $C_8$ ) 烃环,
- [0146]  $R^{13}$  均为 H,
- [0147]  $p'$  为 2 或 3,
- [0148]  $u$  为 2,
- [0149]  $v$  为 1,
- [0150]  $r'$  为 1 至 25 的数,
- [0151]  $t'$  为 1 至 25 的数,
- [0152] ( $v+r'$ ) 的值与倍数  $t'$  的乘积小于或等于约 100, 以及
- [0153]  $m$  为 1 至 5 的整数。
- [0154] 在符合结构 (II) 的有机磷化合物的一个实施方案中 :
- [0155]  $R^6$ 、 $R^8$  以及各  $R^7$  分别为 H,
- [0156]  $R^4$  和  $R^5$  均不存在,
- [0157] 各  $R^3$  独立地为符合结构 (VII) 的二价基团,
- [0158]  $R^{20}$  为羟基或羟烷基,
- [0159]  $R^{22}$  为 H、烷基、羟基或羟烷基,
- [0160]  $R^{23}$  和  $R^{21}$  各自独立地为亚甲基、二 (亚甲基) 或三 (亚甲基),
- [0161]  $w$  为 1 或 2,
- [0162]  $p''$  为 2 或 3,
- [0163]  $r''$  为 1 至 25 的数,
- [0164]  $t''$  为 1 至 25 的数,
- [0165] ( $w+r''$ ) 的值与倍数  $t''$  的乘积小于或等于约 100, 以及
- [0166]  $m$  为 1 至 5 的整数。
- [0167] 在一个实施方案中, 有机磷化合物符合结构 (III),  $R^3$  均为符合结构 (V) 的二价基团, 其中  $s = 0$  并且  $t = 1$ ,  $R^4$  和  $R^5$  均不存在, 并且  $R^6$ 、 $R^7$  以及  $R^8$  均为 H。
- [0168] 在一个实施方案中, 有机磷化合物符合结构 (IV), 其中  $R^3$  和  $R^5$  均符合结构 (V), 其中  $s = 0$  并且  $t = 1$ , 且  $R^6$  和  $R^8$  均为 H。
- [0169] 在一个实施方案中, 有机磷材料 (b) (I) 包含符合结构 (I) 的两个或多个分子的缩合反应产物。
- [0170] 在一个实施方案中, 有机磷材料 (b) (I) 包含呈线型分子形式的、符合结构 (I) 的两个或多个分子的缩合反应产物, 例如通过符合结构 (II) 的分子与符合结构 (IV) 的分子的缩合而形成的符合结构 (X) 的线型缩合反应产物 :

[0171]

[0172] 其中  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^7$ 、 $p$ 、 $r$  均如上所述。

[0173] 在一个实施方案中,有机磷材料 (b) (I) 包含呈交联网络形式的、符合结构 (I) 的两个或多个分子的缩合反应产物。示例性的交联缩合反应产物网络的一部分以结构 (XI) 示出:

[0174]



[0175] 其中

[0176]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  和  $m$  均如上所述,并且

[0177] 各  $\text{R}^{3'}$  独立地为上述符合结构 (I) 的化合物中的  $\text{R}^3$  基团的残基,其中  $\text{R}^3$  基团为亚烷基氧基或多(亚烷基氧基)部分,该亚烷基氧基或多(亚烷基氧基)部分在所述亚烷基氧基或多(亚烷基氧基)部分的一个或多个碳原子上被羟基、羟烷基、羟基亚烷基氧基或羟基多(亚烷基氧基)取代,并且  $\text{---R}^{3'}$ 、 $\text{---R}^4$  和  $\text{---R}^{3'}$ 、 $\text{---R}^5$  分别表示该  $\text{R}^3$  基团与另外的符合结构 (I) 的化合物分子中的  $\text{---R}^{3'}$ 、 $\text{---R}^5$  或  $\text{R}^8$ 、 $\text{---R}^5$  基团缩合而形成的连接。

[0178] 在一个实施方案中,有机磷材料 (b) (I) 包含符合结构 (I) 的两个或多个分子的缩



合反应产物,并且该缩合反应产物形成共价交联的有机磷网络。通常而言,共价交联的有机磷网络在水中的溶解度小于符合结构(I)的有机磷化合物在水中的溶解度,更典型地,共价交联的有机磷网络基本上不溶于水。

[0179] 本文中所述的术语“盐”是指由碱(包括无机碱或有机碱)或酸(包括无机酸或有机酸)制得的盐。

[0180] 在一个实施方案中,有机磷材料(b)(I)以盐的形式存在,其包含:衍生自符合结构(I)的有机磷化合物的阴离子(例如,通过羟基或羟烷基取代基的去质子化而得到的阴离子);以及衍生自碱的带一个或多个正电荷的反离子。

[0181] 合适的带正电荷的反离子包括无机阳离子和有机阳离子,如钠阳离子、钾阳离子、钙阳离子、镁阳离子、铜阳离子、锌阳离子、铵阳离子、四烷基铵阳离子、和衍生自伯胺、仲胺和叔胺以及取代的胺的阳离子。

[0182] 在一个实施方案中,阳离子为一价阳离子,例如 $\text{Na}^+$ 或 $\text{K}^+$ 。

[0183] 在一个实施方案中,阳离子为多价阳离子,例如 $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ 、 $\text{Zn}^{+2}$ 、 $\text{Mn}^{+2}$ 、 $\text{Cu}^{+2}$ 、 $\text{Al}^{+3}$ 、 $\text{Fe}^{+2}$ 、 $\text{Fe}^{+3}$ 、 $\text{Ti}^{+4}$ 、 $\text{Zr}^{+4}$ ,其中存在下列情况:有机磷化合物可以呈“盐络合物”的形式,所述盐络合物由有机磷化合物和多价阳离子形成。对于每分子中具有两个或多个阴离子位点(例如去质子化的羟基取代基)的有机磷化合物,有机磷化合物-多价阳离子络合物可形成离子型交联网络结构。通常而言,离子型交联有机磷网络在水中的溶解度小于符合结构(I)的有机磷化合物在水中的溶解度,更典型地,离子型交联有机磷网络基本上不溶于水。

[0184] 可通过已知的合成方法来制备合适的有机磷化合物,例如,通过(例如)美国专利 No. 5, 550, 274、5, 554, 781 和 6, 136, 221 中所披露的方法,由一种或多种每分子中具有两个或多个羟基的化合物与磷酸、多磷酸、和/或磷酸酐的反应而获得。

[0185] 在一个实施方案中,阳离子固定于水不溶性基体上,从而形成水不溶性阳离子颗粒,并且亲水化层还含有阳离子颗粒。合适的基体包括无机氧化物颗粒,所述无机氧化物包括(例如):单一元素的氧化物(如氧化铈、氧化钛、氧化锆、氧化钪、氧化钽、氧化钨、二氧化硅、氧化铋、氧化锌、氧化镉、和氧化锡)和这些氧化物的混合物;以及这些元素混合物的氧化物,如铈-锆氧化物。通过动态光散射或光学显微镜测定,这种颗粒的平均粒径( $D_{50}$ )可为约1纳米(“nm”)至约50微米(“ $\mu\text{m}$ ”)、更典型为约5nm至约1000nm、甚至更典型为约10nm至约800nm、还更典型为约20nm至约500nm。在一个实施方案中,铝阳离子固定于二氧化硅颗粒上。

[0186] 乙烯醇材料

[0187] 在一个实施方案中,个人护理产品包含乙烯醇材料(b)(II)。

[0188] 在一个赋予改善的水溶解性和改善的加工性的实施方案中,乙烯醇材料(b)(II)包括这样的聚合物,该聚合物包含符合结构(I-a)的单体单元(“乙烯醇聚合物”)。

[0189] 在一个实施方案中,乙烯醇聚合物的重均分子量大于或等于约10,000、更典型为约10,000至约100,000、甚至更典型为约10,000至约30,000。在另一可供选择的实施方案(其赋予改善的耐久性)中,乙烯醇聚合物的重均分子量大于或等于约100,000、更典型为约100,000至约200,000。在另一使加工性和耐久性二者平衡的实施方案中,乙烯醇聚合物的重均分子量大于或等于约50,000、更典型为约50,000至约150,000、甚至更典型为约80,000至约120,000。

[0190] 在一个实施方案中,通过如下方式制备乙烯醇聚合物:使乙烯基酯单体(例如乙酸乙烯酯)聚合,从而形成具有烃骨架和酯取代基的聚合物(例如包含衍生自乙酸乙烯酯的单体单元的聚(乙酸乙烯酯)均聚物或共聚物),然后使聚合物的酯取代基的至少一部分水解,从而形成符合结构(I-a)的羟基取代的单体单元。在一个赋予改善的水溶解性以及改善的加工性的实施方案中,乙烯醇聚合物的水解度大于或等于约88%、更典型为大于或等于约88%至约95%。在本文中涉及乙烯醇聚合物(其通过使最初具有烃骨架和酯取代基的聚合物水解而制得)而使用的术语“水解度”是指被水解而形成羟基取代的单体单元的乙烯基酯取代的单体单元的相对含量,其以百分比表示。在另一个赋予改善的水溶解性以及改善的耐久性的实施方案中,乙烯醇聚合物的水解度大于或等于约99%。在又一个使水溶解性和耐久性二者折衷的实施方案中,该聚合物的水解度为约92%至约99%。

[0191] 在一个实施方案中,乙烯醇聚合物具有直链聚合结构。在另一可供选择的实施方案中,乙烯醇聚合物具有支化的聚合结构。

[0192] 在一个实施方案中,乙烯醇聚合物为仅由符合结构(I-a)的单体单元构成的乙烯醇均聚物。

[0193] 在一个实施方案中,乙烯醇聚合物为这样的乙烯醇共聚物,其含有结构符合结构(I-a)的单体单元,并且还含有结构不同于结构(I-a)的共聚单体单元。在一个实施方案中,乙烯醇聚合物为含有符合(I-a)的羟基取代的单体单元并含有酯取代的单体单元的共聚物,并且其通过对乙烯基酯均聚物进行不完全水解而制得。

[0194] 在一个实施方案中,乙烯醇共聚物中的符合结构(I-a)的单体单元的含量大于或等于约50摩尔% (“mol%”)、更典型为大于或等于约80摩尔%,而结构不同于结构(I-a)的共聚单体单元的含量小于约50摩尔%、更典型小于约20摩尔%。

[0195] 如上所述,具有符合结构(I-a)的单体单元的乙烯醇聚合物通常是通过如下方式得到的:使乙烯基酯单体聚合,然后使聚合物的乙烯基酯取代的单体单元水解。合适的乙烯醇共聚物通常是通过如下方式得到的:使乙烯基酯单体与任何可与该乙烯基酯单体共聚的烯属不饱和单体(包括(例如)其他乙烯基单体、烯丙基单体、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、丙烯酰胺单体)共聚,随后使该酯取代的单体单元的至少一部分水解,从而形成符合结构(I-a)的羟基取代的单体单元。

[0196] 在一个实施方案中,乙烯醇聚合物包含符合结构(I-a)的单体单元,并且还包含不同于符合结构(I-a)的单体单元的亲水性单体单元。本文中所用的术语“亲水性单体单元”是指这样的单体单元,其中在25°C下,这种单体单元的均聚物在均聚物浓度为1重量%的条件下可溶于水;所述亲水性单体单元包括(例如)衍生自(例如)如下物质的单体单元:羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烷基-丙烯酰胺、烷氧基化(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-单甲基丙烯酸酯和聚乙二醇-单甲醚甲基丙烯酸酯、羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基乙烯基醚、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶和4-乙烯基吡啶、碳原子总数为3至5的烯属不饱和羧酸、氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯、单(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯和二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯、丙烯醇、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺。

[0197] 在一个实施方案中,乙烯醇聚合物包含符合结构(I-a)的单体单元,并且还包含

疏水性单体单元。本文中所用的术语“疏水性单体单元”是指这样的单体单元,其中在 25℃ 下,这种单体单元的均聚物在均聚物浓度为 1 重量%的条件下不溶于水;所述疏水性单体单元包括(例如)衍生自(例如)如下物质的单体单元:(甲基)丙烯酸(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烷基酯和(甲基)丙烯酸(C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>)环烷基酯、(C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>)烷基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、乙烯基(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烷酸酯、(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)烯烃、(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)卤代烯烃、苯乙烯、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基苯乙烯、(C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>)烷基乙烯基醚、氟化(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)烷基(甲基)丙烯酸酯、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)全氟烷基乙基硫代羰基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰氧烷基硅氧烷、N-乙烯吡唑、马来酸(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基酯、富马酸(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基酯、衣康酸(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基酯和中康酸(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、氯丁二烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基乙基醚、全氟己基乙基硫代羰基氨基乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸六氟异丙酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、三(三甲基硅氧基甲硅烷基丙基)甲基丙烯酸酯、和 3-甲基丙烯酰氧丙基五甲基二硅氧烷。

[0198] 本文中所用的术语“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或者丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,并且术语“(甲基)丙烯酰胺”表示丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、或者丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0199] 在一个实施方案中,包含符合结构(I-a)的单体单元的聚合物为无规共聚物。在另一个实施方案中,包含符合结构(I-a)的单体单元的共聚物为嵌段共聚物。

[0200] 制备合适的乙烯醇聚合物的方法是本领域已知的。在一个实施方案中,包含符合结构(I-a)的单体单元的聚合物通过下列方式来制备:通过已知的自由基聚合方法使一种或多种烯属不饱和单体(其至少包含一种乙烯基酯单体,如乙酸乙烯酯)聚合,然后使聚合物的至少一部分乙烯基酯单体单元水解,从而制得具有所需水解度的聚合物。在另一个实施方案中,包含符合结构(I-a)的单体单元的聚合物是通过已知的受控自由基聚合技术(诸如可逆加成断裂链转移(RAFT)、黄原酸酯交换法设计大分子(MADIX)、或原子转移可逆聚合(ATRP))来制备的。

[0201] 在一个实施方案中,通常在脂肪醇反应介质内通过已知的溶液聚合技术来制备乙烯醇聚合物。

[0202] 在另一个实施方案中,在水性反应介质内,在一种或多种表面活性剂的存在下通过已知的乳液聚合技术来制备乙烯醇聚合物。

[0203] 在一个实施方案中,乙烯醇材料包括通过使乙烯醇聚合物分子交联而制得的微凝胶。

[0204] 在一个实施方案中,乙烯醇材料包括乙烯醇聚合物的盐,如钠盐或钾盐。

[0205] 在一个实施方案中,亲水化层包含一种或多种聚乙烯醇聚合物。聚乙烯醇聚合物是通过聚(醋酸乙烯酯)的水解而商业化生产的。在一个实施方案中,聚乙烯醇的分子量大于或等于约 10,000(其大致对应于聚合度大于或等于约 200),更典型地为从约 20,000 到约 200,000(其大致对应于聚合度为从约 400 到约 4000),其中术语“聚合度”是指聚乙烯醇聚合物中的乙烯醇单元的数量。在一个实施方案中,聚乙烯醇的水解度大于或等于约 50%,更典型地为大于或等于约 88%。

[0206] 在一个实施方案中,亲水化层包含有机磷材料(b)(I)和乙烯醇材料(b)(II),更典型地,基于 100 重量份(pbw)的亲水化层,亲水化层包含从大于 0pbw 到小于 100pbw、更典

型地从约 0.1pbw 到约 99.9pbw、甚至更典型地从约 1pbw 到约 99pbw 的有机磷材料 (b) (I)，和从大于 0pbw 到小于 100pbw、更典型地从约 0.1pbw 到约 99.9pbw、甚至更典型地从约 1pbw 到约 99pbw 的乙烯醇材料 (b) (II)。

#### [0207] 液体载体

[0208] 在一个实施方案中，本发明的处理组合物包含有机磷材料 (b) (I) 和液体载体。

[0209] 在一个实施方案中，液体载体为包含水的水性载体，并且处理液为有机磷材料和添加剂的溶液、乳剂或分散体的形式。在一个实施方案中，液体载体包含水和水混溶性有机液体。合适的水混溶性有机液体包括饱和或不饱和一元醇和多元醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇、十六醇、苯甲醇、油醇、2-丁氧基乙醇和乙二醇，以及烷基醚二醇（例如乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚以及二乙二醇单乙醚）。

[0210] 本文中所述的术语“水性介质”是指任何以水为主要组分的液体介质。因此，该术语包括水本身以及水性溶液和分散体。

#### [0211] 组合物

[0212] 在一个实施方案中，基于 100 重量份（“pbw”）的组合物，个人护理组合物包含从约 0.1 到约 20pbw、更典型地从约 1 到约 5pbw 的有机磷材料，以及从约 80 到 99pbw、更典型地从约 90 到约 98pbw 的液体载体。

[0213] 在一个实施方案中，基于 100 重量份（“pbw”）的组合物，个人护理组合物还包含从约 0.01 到约 10pbw、更典型地从约 0.1 到约 5pbw 的胶体无机颗粒。

[0214] 在一个实施方案中，基于 100 重量份（“pbw”）的组合物，个人护理组合物还包含从约 0.01 到约 2pbw、更典型地从约 0.1 到约 0.5pbw 的聚乙烯醇。

[0215] 在一个实施方案中，个人护理组合物还包含从约 0.0001 到约 1pbw、更典型地从约 0.001 到约 0.1pbw 的多价阳离子颗粒。

[0216] 在一个实施方案中，基于 100 重量份（“pbw”）的组合物，个人护理组合物包含从约 0.1 到约 20pbw、更典型地从约 1 到约 5pbw 的乙烯醇材料 (b) (II)，以及从约 80 到 99pbw、更典型地从约 90 到约 98pbw 的液体载体。

[0217] 在一个实施方案中，本发明的个人护理组合物包含有机磷材料 (b) (I) 和乙烯醇材料 (b) (II) 以及液体载体。

[0218] 在一个实施方案中，基于 100 重量份（“pbw”）的组合物，个人护理组合物包含：从约 0.1 到约 20pbw、更典型地从约 1 到约 5pbw 的有机磷材料 (b) (I)；从约 0.1 到约 20pbw、更典型地从约 1 到约 5pbw 的乙烯醇材料 (b) (II)；以及从约 80 到 99pbw、更典型地从约 90 到约 98pbw 的液体载体。

[0219] 本发明的组合物可以设置为多种形式，并且可以多种方式使用。

[0220] 因此，其可以为粘弹性或粘性介质的形式以同样地沉积，在通过下列施加的情况下更是如此：

[0221] - 直接施加在待清洁或待漂洗的表面上，或

[0222] - 在施加至待处理的表面之前，施加在海绵或另外的基体（例如由纤维素制得的织造或非织造制品）。

[0223] 其可以是下列形式：

[0224] - 在施加至机体之前的待在水中稀释的粘弹性或粘性介质（可任选地加入另外的

溶剂)；

[0225] - 装置于水溶性袋中的粘弹性或粘性介质；

[0226] - 泡沫；

[0227] - 气溶胶；

[0228] - 吸附在吸附剂基体上的粘弹性或粘性介质，所述基体特别是由织造或非织造制品(管)制得；

[0229] - 固体，例如片剂或颗粒剂，其可任选地置于水溶性袋中，所述组合物可以表示所有或部分的片剂或颗粒剂。

[0230] 取决于应用，形成本发明的主题的组合物的重量可以包含其重量的 0.001% 至 10% 的至少一种磷酸酯。

[0231] 本发明的组合物的 pH 值或使用所述组合物时的 pH 值可随用途和待处理的特定机体部位的不同而改变。该组合物的 pH 值并不是关键的，其可为约 2 至约 12、优选为约 4 至约 10、最优选为约 6 至约 8。可利用诸如(但不限于)柠檬酸之类的缓冲剂来调节 pH 值。

[0232] 该组合物可以以这样的量使用，使得在可任选的漂洗和在干燥后，沉积于表面上的磷酸酯的量相对于被处理的表面通常为  $0.0001\text{mg}/\text{m}^2$  至  $10\text{mg}/\text{m}^2$ ，例如为  $0.001\text{mg}/\text{m}^2$  至  $5\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0233] 除非另有说明，否则摩尔质量是指重均摩尔质量，单位为  $\text{g}/\text{mol}$ 。根据聚合物的组成，可利用水性洗脱液或有机洗脱液(例如二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等)通过水性凝胶渗透色谱法(GPC)、光散射法(DLS 或 MALLS)、或许多其他标准技术来测定重均摩尔质量。

[0234] 附加成分

[0235] 除了本发明的有机磷材料以外，美容护理和个人护理产品(例如本发明的皮肤和头发调理剂、洗发液和洗手皂、和/或沐浴液)还可含有辅助成分。对于这些产品的附加背景技术由 1998 年 3 月 6 日提交的 PCT 申请 No. PCT/US98/04474 和公开 No. WO 98/38973、以及美国专利 No. 6,864,314 所披露，这些专利中的每一件的全部内容以引用方式并入本文。

[0236] 本文中所述的有机磷材料还可用于其他个人护理产品(其也具有附加成分)中。例如，所述材料可用于替换手霜(由美国专利申请公开 No. 2003/0044469 所述)、卸妆剂或皮肤清洁剂(由美国专利 No. 5,607,680 所述)、或洗手皂(由美国专利申请公开 NO. 2006/0135384)中的类似材料。在本章节中所讨论的专利中的每一件的全部内容以引用方式明确地并入本文。

[0237] 珠光添加剂

[0238] 珠光添加剂(也称为珠光剂)经常加入美容和个人护理产品(例如头发和皮肤护理产品)以赋予产品珠光外观。微细(微米级)针状或板状化学品通常表现出这种珠光外观。表现这种效果的材料为乙二醇单硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯、涂敷  $\text{TiO}_2$  的云母、氢氧化铋、和珍珠的天然母体。许多有机材料表现出这种珠光性，前提是它们可以制成合适的针状或板状。乙二醇二硬脂酸酯(EGDS)或乙二醇单硬脂酸酯(EGMS)是最常用的珠光剂。

[0239] 稳定、柔和和自由流动的冷珠光浓缩物通常使用下列材料来制备：i) 本发明的珠光剂，优选为乙二醇硬脂酸酯；ii) 非离子表面活性剂；iii) 两性表面活性剂乳化剂和稳定剂；iv) 二醇类乳化剂；和 v) 水，从而避免使用椰子基二乙醇胺(cocodiethanolamide)并提供和任何离子表面活性剂的优异的相容性。所述浓缩物通常基本上不含阴离子表面活性

剂,使得所述所述浓缩物基本上和任何可用于个人护理产品(其中加入该浓缩物)中的离子表面活性剂相容。

[0240] 所述珠光剂为所述浓缩物的总重量的约 5 重量%至约 40 重量%,优选约 10 重量%至约 30 重量%,最优选约 15 重量%至约 25 重量%。

[0241] 所述珠光剂可选自:羟基硬脂酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯和聚乙二醇二硬脂酸酯、乙二醇单硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯、硬脂酰单乙醇胺、及其混合物。所用的最优选的珠光剂为乙二醇单硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯。

[0242] 基于脂肪酸的成分必须衍生自由至少约 90 重量%的十八烷酸(即具有一个羧基(或其衍生基团)和与其共价连接的十七碳烷基末端的饱和脂肪酸)构成的脂肪酸进料(其包括游离脂肪酸、羧酸盐、脂肪酸单甘油酯、脂肪酸二甘油酯和/或脂肪酸三甘油酯)。市售的硬脂酸有不同的级别,其通常含义至少一部分的棕榈酸(即具有一个羧基和与其共价连接的十五碳烷基的末端的饱和脂肪酸)。例如,可获得下列级别的硬脂酸:纯度为 37.5%(规格)的硬脂酸和纯度为 42.5%(规格)的硬脂酸。因此,在制备本文中使用的基于脂肪酸的成分中,少于约 90%的脂肪酸链是十八烷酸的那些级别的硬脂酸是没用的,除非首先将硬脂酸纯化以除去足够数量的不衍生自十八烷酸的物质。有用级别的硬脂酸是 95%(规格)级,其 CTFA 说明为 92.5%至 97.5%的硬脂酸和最多 5%的棕榈酸。包含 90%的硬脂酸和 10%的棕榈酸的脂肪酸应该也是有用的。

[0243] 珠光剂最常以浓缩物的形式和其他组分一起使用,例如在 1998 年 9 月 11 日公开的 PCT 申请 WO 98/38973 中所述的那些其他组分,该公开的全部内容以引用方式并入本文。

#### [0244] 非离子表面活性剂

[0245] 美容和个人护理产品的第二潜在的组分是非离子表面活性剂,其也包括本发明的有机磷材料。该表面活性剂在制剂中可起到乳化剂和稳定剂的作用。本文中所用的术语“非离子表面活性剂”包括非离子表面活性剂的混合物。

[0246] 有用的非离子表面活性剂的例子还包括环氧乙烷和疏水性部分的缩合物,其中所述疏水性部分的平均亲水亲油平衡值(HLB)在约 8 至约 16 之间,更优选在约 10 至约 12.5 之间。这些表面活性剂包括具有约 8 至约 24 个碳原子的直链或支链构型的脂族伯醇或仲醇和环氧乙烷的缩合产物,其中相对于每摩尔醇,环氧乙烷为约 2 摩尔至约 40 摩尔,优选约 2 摩尔至约 9 摩尔。

[0247] 在优选的实施方案中,所述脂族醇包含约 9 至约 18 个碳原子,并且每摩尔脂族醇与约 3 摩尔至约 12 摩尔的环氧乙烷乙氧基化。特别优选的是具有约 12 至约 15 个碳原子的伯醇和约 5 摩尔至约 9 摩尔/摩尔醇的环氧乙烷乙氧基化。一种这类的材料由 Shell Chemical Company 公司以商品名 Neodol 25-9 来销售。其他市售非离子表面活性剂由 Shell Chemical Company 公司销售的 Neodol 25-6.5 和 Neodol 25-7。

[0248] 其他合适的非离子表面活性剂包括具有约 6 至约 12 个碳原子的烷基酚和约 3 摩尔至约 30 摩尔、优选约 5 摩尔至约 14 摩尔的环氧乙烷的缩合产物。这种表面活性剂的例子由 Rhodia, Inc. 公司以商品名 IGEPAL CO 530、IGEPAL CO 630、IGEPAL CO720 和 IGEPAL CO730 销售。其他合适的非离子表面活性剂在美国专利 No. 3, 976, 586 中有所描述。根据需要,该专利通过引用的方式明确地并入本文。

[0249] 最优选使用的非离子表面活性剂是混合的线性醇的乙氧基化物,例如由 Rhodia,

Inc. 公司以商品名 RHODASURF L-790 销售的 Laureth-7。

[0250] 基于所述浓缩物总重量,所述非离子表面活性剂在所述冷珠光浓缩物中的加入量为约 3%至约 30%,优选约 8%至约 25%,最优选约 10%至 20%。

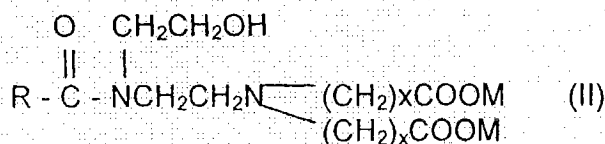
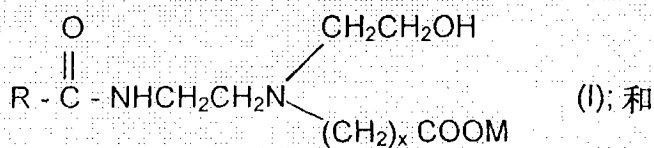
[0251] 两性表面活性剂

[0252] 本发明的个人护理产品的第三潜在组分包括两性表面活性剂。本文中所述的术语“两性表面活性剂”包括一种或多种两性表面活性剂(例如两性表面活性剂的混合物)。优选地,加入两性表面活性剂(又称为甜菜碱类)、它们的衍生物和它们的混合物以提供改善的珠光效果。

[0253] 合适的两性表面活性剂的例子包括烷基两性羧基甘氨酸和烷基两性羧基丙酸、烷基两性二丙酸、烷基两性二乙酸、烷基两性甘氨酸、以及烷基两性丙酸的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或取代铵盐,其中所述烷基表示具有 6 至 20 个碳原子的烷基。其他合适的两性表面活性剂包括具有 12 至 18 个碳原子的烷基亚氨基丙酸盐、烷基亚氨基二丙酸盐和烷基两性丙基磺酸盐、烷基甜菜碱、和酰氨基丙基甜菜碱、和烷基磺基甜菜碱(alkyl sultaine)、以及烷基酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱,其中所述烷基表示具有 6 至 20 个碳原子的烷基。

[0254] 特别有用的两性表面活性剂包括(例如)具有下列分子式的单羧酸盐和二羧酸盐:

[0255]



[0256] 其中 R 为具有 6 至 20 个碳原子的烷基, x 为 1 或 2, 并且 M 为氢或钠。上述结构的混合物是特别优选的。

[0257] 上述两性表面活性剂的其他分子式包括:

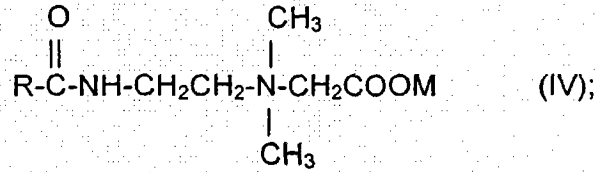
[0258] 烷基甜菜碱

[0259]



[0260] 酰氨基丙基甜菜碱

[0261]



[0262] 烷基磺基甜菜碱

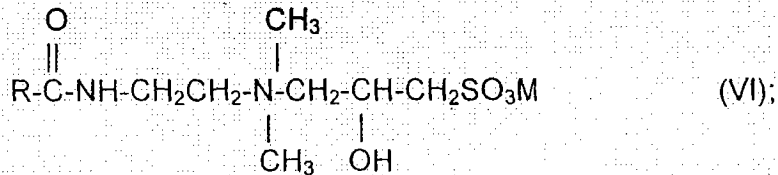
[0263]



和

[0264] 烷基酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱

[0265]



[0266] 其中 R 为具有 6 至 20 个碳原子的烷基, M 为钾、钠或一价阳离子。

[0267] 在上述两性表面活性剂中,特别优选的是烷基两性二丙酸、烷基两性二乙酸、烷基两性甘氨酸、烷基两性丙基磺酸、和烷基两性丙酸的碱金属盐,其中所述烷基表示具有 6 至 20 个碳原子的烷基。更优选的是所述烷基衍生自椰油或为月桂基的化合物,例如椰油基两性二丙酸盐。这种椰油基两性二丙酸盐表面活性剂由 Rhodia, Inc. 公司以商标 Miranol C2M-SF CONC. 和 Miranol FBS 来销售。

[0268] 其他市售有用的两性表面活性剂包括:

[0269] • 椰油基两性乙酸盐(以商标 MIRANOL ULTRA C-32 和 MIRAPON FA 来销售);

[0270] • 椰油基两性丙酸盐(以商标 MIRANOL CMSF CONC. 和 MIRAPON FAS 来销售);

[0271] • 椰油基两性二乙酸盐(以商标 MIRANOL C2M CONC. 和 MIRAPON FB 来销售);

[0272] • 月桂酰两性乙酸盐(以商标 MIRANOL HM CONC. 和 MIRAPONLA 来销售);

[0273] • 月桂酰两性二乙酸盐(以商标 MIRANOL H2M CONC. 和 MIRAPON LB 来销售);

[0274] • 月桂酰两性二丙酸盐(以商标 MIRANOL H2M-SF CONC. 和 MIRAPON LBS 来销售);

[0275] • 由月桂酸和肉豆蔻酸的混合物获得的月桂酰两性二乙酸盐(以商标 MIRANOL BM CONC. 来销售);和

[0276] • 椰油基两性丙基磺酸盐(以商标 Miranol CS CONC. 来销售);

[0277] • 己酰基两性二乙酸盐(以商标 MIRANOL S2M CONC. 来销售);

[0278] • 己酰基两性乙酸盐(以商标 MIRANOL SM CONC. 来销售);

[0279] • 己酰基两性二丙酸盐(以商标 MIRANOL S2M-SF CONC. 来销售);以及

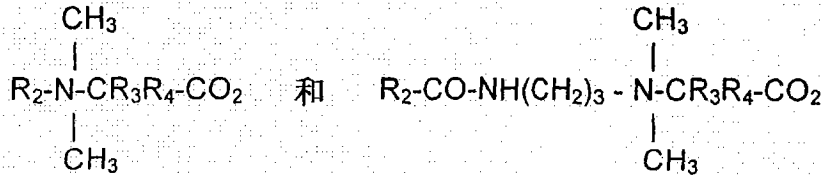


[0280] • 硬脂酰基两性乙酸盐（以商标 MIRANOL DM 来销售）。

[0281] 使用的最优选的两性表面活性剂是椰油基两性乙酸盐。其可以为所述浓缩物的总重量的 0% 至 10%。优选地，椰油基两性乙酸盐为所述浓缩物的约 1% 至约 7%，最优选为约 2% 至约 4%。

[0282] 此外，本文中还可能使用分别具有下列通式的甜菜碱和酰氨基甜菜碱：

[0283]



[0284] 其中  $\text{R}_2$  是  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$  烷基或烯基； $\text{R}_3$  为 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基；以及  $\text{R}_4$  为 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基。

[0285] 本文中所述的甜菜碱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  $\alpha$ -羧乙基甜菜碱、鲸蜡基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基双-(2-羟基-乙基)羧甲基甜菜碱、硬脂基双-(2-羟基-丙基)羧甲基甜菜碱、油基二甲基  $\gamma$ -羧丙基甜菜碱、和月桂基双-(2-羟基丙基)  $\alpha$ -羧乙基甜菜碱。磺基甜菜碱也是优选的，并且可由下列物质来代表：椰油基二甲基磺丙基甜菜碱、硬脂基二甲基磺丙基甜菜碱、月桂基二甲基磺乙基甜菜碱、月桂基双-(2-羟基-乙基)磺丙基甜菜碱、及其混合物。特别优选的组合物使用椰油基酰氨基丙基甜菜碱。

[0286] 最优选的，两性表面活性剂可以是椰油基两性乙酸盐和椰油基酰氨基丙基甜菜碱，它们起到两性共乳化剂 (amphoteric-emulsifier) 的作用。

[0287] 所述两性表面活性剂可以为所述珠光浓缩物的总重量的约 2 重量% 至约 20 重量%。所述两性表面活性剂优选为所述珠光浓缩物的约 4% 至约 16%，最优选为约 6% 至约 10%。

#### [0288] 二醇类乳化剂

[0289] 第四潜在的组分包括二醇类乳化剂。聚丙二醇 (1,2-聚丙二醇和 1,3-聚丙二醇) 和其他醇 (例如 1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、乙二醇、及其混合物) 是有用的乳化剂。所述二醇类乳化剂可以为 0% 至约 15%，优选为约 1% 至约 10%，最优选为约 2% 至约 5%。

#### [0290] 水

[0291] 对于第五组分，剩余物为水，优选去离子水。通常，水的加入量为所述浓缩物的总重量的约 20% 至约 70%，优选约 30% 至约 60%，最优选约 40% 至约 55%。

#### [0292] 附加组分

[0293] 可以将非必要的、可任选的组分作为结合在美容和个人护理产品中的便捷方式而应用于本发明的浓缩物中。这种常规的可任选的组分是本领域技术人员公知的，例如防腐剂，如苯甲醇、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯和咪唑烷基脲；增稠剂和粘度调节剂，如环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物 (如 Antarox F-88 (Rhodia, Inc.))、氯化钠、硫酸钠、聚乙烯醇和乙醇；pH 调节剂，如柠檬酸、琥珀酸、磷酸、氢氧化钠、碳酸钠；香精；原油和石油

衍生物；染料；和多价螯合剂，如乙二胺四乙酸二钠。这些试剂通常以所述浓缩物的 0 重量%至约 2 重量%、优选 0.01 重量%至约 1.0 重量%的量单独使用。

[0294] 所述浓缩物组合物的 pH 不是关键的，其可以在约 2 至约 12、优选约 4 至约 10、最优选约 6 至约 8 的范围内。可以使用缓冲剂（例如（但不限于）柠檬酸）来调节 pH。

[0295] 将所述浓缩物的各组分加入混合箱中的顺序不是关键的，并且适当提高温度也不是关键的，然而，水和珠光剂优选在约 50°C 至约 90°C、更优选在约 70°C 至约 80°C、在搅拌程度较高的条件下紧密地混合，直到珠光剂乳化为止。然后，将非离子表面活性剂和两性表面活性剂在混合物中混合，直到所述混合物澄清为止。之后使混合物冷却至室温。通常，为了完全显示出其珠光特性，所述浓缩物可以在约 0°C 至约 45°C、优选约 15°C 至约 35°C 的温度下储存至少一天、优选两天。

#### [0296] 有机硅化合物

[0297] 所述个人护理组合物还可包含有机硅化合物。本文中所涉及的有机硅化合物是在 25°C 下粘度为约 5 至约 600,000cs（厘斯，centistoke）、优选约 350 至约 10,000cs 的非功能性硅氧烷。所述“刚性有机硅”也是有用的，其在美国专利 No. 4,902,499 中有所描述，该专利通过引用方式并入本文，所述“刚性有机硅”在 20°C 下的粘度高于 600,000cs（例如 700,000cs），并且重均分子量至少为约 500,000。所述有机硅化合物通常是在两端用三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、通常为线性聚二甲基硅氧烷。所述有机硅化合物可以由 C1FA 指定的二甲聚硅氧烷，即在 25°C 下粘度至少为 25 厘斯并且小于 60,000 厘斯的  $\alpha$ ， $\omega$ -三甲基硅烷基-聚二甲基硅氧烷。有机硅化合物通常在使用洗发液前后利用，并且其在所述组合物中的加入量足以在洗发后赋予头发改善的梳发性（combing）和改善的感觉，例如柔软感。

[0298] 本文中所用的有机硅头发调理剂在 25°C 下的粘度优选为约 1,000 厘斯至约 2,000,000 厘斯，更优选为约 10,000 厘斯至约 1,800,000 厘斯，甚至更优选为约 100,000 厘斯至约 1,500,000 厘斯。粘度可以如 Dow Corning Corporate Test Method CTM0004 (July 20, 1970) 所阐述的那样通过玻璃毛细管粘度计来测定，也可以通过常规流变仪或粘度计来测定。

[0299] 洗发液组合物中使用的有机硅头发调理剂为所述组合物的约 0.1% 至约 10 重量%，优选约 0.5% 至约 8%，更优选约 1% 至约 5%。

[0300] 合适的不溶性、非挥发性有机硅流体包括聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、聚醚硅氧烷共聚物、及其混合物。然而，还可以使用其他具有头发调理性能的不溶性、非挥发性有机硅流体。本文中所用的术语“非挥发性”是指有机硅材料在室温下表现出非常小、或没有明显的蒸汽压，这是本领域所熟知的。术语“有机硅流体”是指在 25°C 下粘度小于 1,000,000 厘斯的可流动的有机硅材料。通常，所述流体在 25°C 下粘度在约 5 厘斯和 1,000,000 厘斯之间，优选在约 10 厘斯和约 100,000 厘斯之间。本文中所用的术语“有机硅”与术语“聚硅氧烷”是同义的。

[0301] 可使用的非挥发性聚烷基硅氧烷流体包括（例如）聚二甲基硅氧烷。例如，这些硅氧烷可得自 General Electric Company 公司的 Viscasil 系列和得自 Dow Corning 公司的 Dow Corning 200 系列。

[0302] 可使用的聚烷基芳基硅氧烷流体还包括（例如）聚甲基苯基硅氧烷。例如，这些硅

氧烷可得自 General Electric Company 公司的 SF1075 甲基苯基流体或得自 Dow Corning 公司的 556 化妆级流体。

[0303] 可使用的聚醚硅氧烷共聚物包括(例如)聚环氧丙烷改性的二甲基聚硅氧烷(例如 Dow Corning DC-1248),尽管还可以使用环氧乙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物。环氧乙烷和聚环氧丙烷的含量必须低至足以防止在水及其组合物中溶解。

[0304] 有机硅流体还包括聚烷基硅氧烷或聚芳基硅氧烷,其结构在美国专利 No. 5, 573, 709 中示出,该专利以引用的方式并入本文,可以使用的有机硅流体中的 R 为烷基或芳基,并且 x 为约 7 至约 8,000 之间的整数。“A”表示阻断有机硅链的末端的基团。

[0305] 在有机硅链上取代的烷基或芳基(R)在有机硅链末端处的基团(A)可以具有任何结构,只要所得有机硅在室温下保持为液体、是疏水性的、当施加至头发时既没有刺激性、毒性也没有其他毒性、与组合物的其他组分是相容的、在通常使用和储存条件下是化学稳定的、以及能够在调理用头发上沉积并除去。

[0306] 合适的 A 基团包括甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和芳氧基。有机硅原子上的两个 R 基团可以表示相同的基团或不同的基团。优选地,两个 R 基团表示相同的基团。合适的 R 基团包括甲基、乙基、丙基、苯基、甲基苯基和苯基甲基。优选的有机硅为聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、和聚甲基苯基硅氧烷。聚二甲基硅氧烷是特别优选的。公开合适的有机硅流体的参考文献包括美国专利 No. 2, 826, 551 (Geen)、1976 年 6 月 22 日授权的美国专利 No. 3, 964, 500 (Drakoff)、美国专利 No. 4, 364, 837 (Pader) 和英国专利 849, 433 (Woolston)。所有这些专利都以引用方式并入本文。此外,以引用方式并入本文的还有 Petrarch Systems, Inc. 公司在 1984 年公开的硅化合物。该参考文献提供广泛的(尽管是非排他性的)合适的有机硅流体的罗列。

[0307] 另外的可特别用于有机硅调理剂的有机硅材料是不溶性硅橡胶胶料。本文中所述的术语“硅橡胶胶料”是指在 25°C 下的粘度大于或等于 1,000,000 厘斯的聚有机硅氧烷材料。硅橡胶胶料由 Petrarch 公司和其他文献所公开,所述其他文献包括美国专利 No. 4, 152, 416 (Spitzer et al., 1979 年 5 月 1 日授权) 和 Noll, Walter, Chemistry and Technology of Silicones, New York: Academic Press 1968。此外公开硅橡胶胶料的有 General Electric Silicone Rubber Product Data Sheets SE30、SE 33、SE 54 和 SE 76。所有这些描述的文献都以引用的方式并入本文。“硅橡胶胶料”的质量分子量 (mass molecular weight) 典型地大于约 200,000,通常在约 200,000 和约 1,000,000 之间。特定的例子包括聚二甲基硅氧烷、(聚二甲基硅氧烷)(甲基乙烯基硅氧烷)共聚物、聚(二甲基硅氧烷)(二苯基硅氧烷)(甲基乙烯基硅氧烷)共聚物、及其混合物。

[0308] 所述有机硅头发调理剂优选包含粘度大于约 1,000,000 厘斯的聚二甲基硅氧烷胶料和粘度为约 10 厘斯至约 100,000 厘斯的聚二甲基硅氧烷流体的混合物,其中所述胶料和流体的比率为约 30 : 70 至约 70 : 30,优选为约 40 : 60 至约 60 : 40。

[0309] 有机硅调理剂中可包含的另外可任选的成分是有机硅树脂。有机硅树脂是高度交联的聚合硅氧烷体系。所述交联是通过在有机硅树脂的制备过程中将三功能和四功能硅烷单体单元与单功能和双功能硅烷单体单元中的一种或两种一起加入而引入的。如本领域技术人员所熟知的,为了形成有机硅树脂而需要的交联度随着引入有机硅树脂中的特定硅烷单元的不同而改变。通常,具有足够含量的三功能和四功能硅氧烷单体单元(因此具有足

够的交联水平)、使得在被干燥时形成刚性或硬的膜的有机硅材料被认为是有机硅树脂。氧原子和硅原子的比率是特定有机硅材料的交联水平的指征。本文中所述的有机硅树脂通常是每一硅原子具有至少约 1.1 氧原子的有机硅材料。优选地,氧原子和硅原子的比率为至少约 1.2 : 1.0。在有机硅树脂的制备中使用的硅烷包括单甲基-、二甲基-、单苯基-、二苯基-、甲基苯基-、单乙烯基-、和甲基乙烯基-氯硅烷以及四氯硅烷,其中最常使用甲基取代的硅烷。所提供的优选的树脂为 General Electric 公司的 GE SS4230 和 SS4267。市售的有机硅树脂通常以在低粘度挥发性或非挥发性有机硅流体中未硬化的形式来供应。本文中所述的有机硅树脂应该以未硬化的形式供应并加入本发明的组合物中,这是本领域技术人员容易显而易见的。

[0310] 关于有机硅的背景材料包括讨论有机硅流体、胶料和树脂以及有机硅的制备的章节,这些材料可在 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 15, Second Edition, 第 204-308 页, John Wiley & Sons, Inc., 1989 中找到,其以引用方式并入本文。

[0311] 特别地有机硅材料和有机硅树脂可根据本领域技术人员熟知的称为“MDTQ”命名法的速记命名体系来便捷地确认。在该系统下,根据所存在的组成有机硅的各种硅氧烷单体单元来描述有机硅。简言之,符号 M 表示单功能单元  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ , D 表示双功能单元  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ , T 表示三功能单元  $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1.5}$ , 以及 Q 表示季或四功能单元  $\text{SiO}_2$ 。具有右上角标记的单元符号(例如 M'、D'、T' 和 Q')表示除了甲基以外的取代基,并且必须针对每一种情况具体限定。典型替换的取代基包括诸如乙烯基、苯基、胺、羟基之类的基团。在 MDTQ 系统下,或者作为符号下标表示有机硅中每类单元的总数(或其平均数),或者作为与分子量组合的特定指示比率,各个单元的摩尔比完善了有机硅材料的描述。在有机硅树脂中,相对于 D、D'、M 和 / 或 M', 较高摩尔量的 T、Q、T' 和 / 或 Q' 表示更高的交联水平。然而,如上文所讨论的,总交联水平还可以通过氧与硅的比率来表示。

[0312] 本文中所述的有机硅树脂优选为 MQ、MT、MTQ、MQ 和 MDTQ 树脂。因此,优选的有机硅取代基是甲基。特别优选 MQ 树脂,其中 M : Q 的比率为约 0.5 : 1.0 至约 1.5 : 1.0, 并且树脂的平均分子量为约 1000 至约 10,000。

[0313] 特别地,如上所述当有机硅流体组分是聚二甲基硅氧烷流体或聚二甲基硅氧烷流体和聚二甲基硅氧烷胶料的混合物时,非挥发性有机硅流体组分与有机硅树脂组分的重量比为约 4 : 1 至约 400 : 1, 该比率优选为约 9 : 1 至约 200 : 1, 更优选为约 19 : 1 至约 100 : 1。

#### [0314] 流变调节剂

[0315] 基于 100pbw 的组合物,所述处理组合物还可以可任选地含有至多约 10pbw 的其他组分,例如盐、糖、表面活性剂、和流变调节剂。合适的盐包括(例如) NaCl、KCl、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 。合适的糖包括单糖和多糖,例如葡萄糖或瓜耳胶。例如,合适的流变调节剂包含(但不限于)碱溶胀性聚合物(例如丙烯酸聚合物)、氢桥型(hydrogen bridging)流变调节剂(例如羧甲基纤维素或羟基乙基纤维素)、以及疏水性缔合增稠剂(例如疏水改性的纤维素衍生物和疏水改性的烷氧基化聚氨酯聚合物)。

#### [0316] 洗发液用表面活性剂

[0317] 当在洗发液中使用所述有机磷材料时,所述洗发液含有去污表面活性剂。这些表面活性剂包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性

剂、两性离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的例子在美国专利 No. 5, 573, 709 中有所描述, 其全部公开以引用方式并入本文。然而, 洗发液通常不含阴离子表面活性剂, 例如含有小于 0.5 重量% 的可以被合适表征为阴离子表面活性剂的那种物质。如果制剂不包含阴离子表面活性剂, 则还可以使用阳离子去污表面活性剂。

[0318] 可以使用的非离子去污表面活性剂包括广义定义的那些化合物, 所述化合物是通过环氧烷烃基团 (其本质上是亲水性的) 和有机疏水性化合物 (其本质上是脂肪族的或烷基芳族的) 的缩合而制得的。优选种类的非离子去污表面活性剂的例子为:

[0319] 1. 烷基酚的聚环氧乙烷缩合物, 例如烷基酚 (所述烷基具有约 6 至约 20 个碳原子并且为直链或支链构型) 和环氧乙烷的缩合产物, 所述环氧乙烷的存在量为: 相对于每摩尔烷基酚, 环氧乙烷等于约 10 至约 60 摩尔。这种化合物中的烷基取代基可衍生自 (例如) 聚丙烯、二异丁烯、辛烷或壬烷。

[0320] 2. 衍生自环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺产物 (其在组合物中可根据所需要的疏水性成分和亲水性成分的平衡的改变而改变) 的反应产物的那些表面活性剂。例如, 这样的化合物是令人满意的, 该化合物含有约 40 重量% 至约 80 重量% 的聚氧乙烯, 分子量为约 5, 000 至约 11, 000, 并且源自环氧乙烷和疏水基的反应, 所述疏水基由乙二胺和过量的环氧丙烷的反应产物构成, 并且其分子量为约 2, 500 至约 3, 000 级。

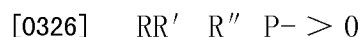
[0321] 3. 具有约 8 至约 18 个碳原子并且为直链或支链构型的脂肪醇和环氧乙烷的反应产物, 例如椰油醇环氧乙烷缩合物, 其中相对于每摩尔的椰油醇, 环氧乙烷为约 10 至约 30 摩尔, 所述椰油醇部分具有约 10 至约 14 个碳原子。

[0322] 4. 对应于下列通式的长链叔胺氧化物:



[0324] 其中  $R^1$  含有具有约 8 至约 18 个碳原子的烷基、烯基或单羟基烷基、0 至约 10 个环氧乙烷部分和 0 至约 1 个甘油基部分,  $R^2$  和  $R^3$  含有约 1 至约 3 个碳原子和 0 至约 1 个羟基, 例如甲基、乙基、丙基、羟基乙基、或羟基丙基。式中的箭头为半极性键的常规表示方式。适用于本发明的胺氧化物的例子包括二甲基十二烷基胺氧化物、油基二 (2-羟基乙基) 胺氧化物、二甲基辛基胺氧化物、二甲基癸基胺氧化物、二甲基十四烷基胺氧化物、3,6,9-三噁十七烷基二乙基胺氧化物、二 (2-羟基乙基) 十四烷基胺氧化物、2-十二烷氧基乙基二甲基胺氧化物、3-十二烷氧基-2-羟基丙基二 (3-羟基丙基) 胺氧化物、二甲基十六烷基胺氧化物。

[0325] 5. 对应于下列通式的长链叔膦氧化物:



[0327] 其中 R 含有链长为约 8 至约 18 个碳原子的烷基、烯基或单羟基烷基、0 至约 10 个环氧乙烷部分和 0 至约 1 个甘油基部分,  $R'$  和  $R''$  各自为含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基或单羟基烷基。式中的箭头为半极性键的常规表示方式。合适的膦氧化物的例子为: 十二烷基二甲基膦氧化物、十四烷基二甲基膦氧化物、十四烷基甲基乙基膦氧化物、3,6,9-三噁十八烷基二甲基膦氧化物、鲸蜡基二甲基膦氧化物、3-十二烷氧基-2-羟基丙基二 (2-羟基乙基) 膦氧化物、硬脂基二甲基膦氧化物、鲸蜡基乙基丙基膦氧化物、油基二乙基膦氧化物、十二烷基二乙基膦氧化物、十四烷基二乙基膦氧化物、十二烷基二丙基膦氧化物、十二烷基二 (羟基甲基) 膦氧化物、十二烷基二 (2-羟基乙基) 膦氧化物、十四烷基甲基-2-羟

基丙基膦氧化物、油基二甲基膦氧化物、2-羟基十二烷基二甲基膦氧化物。

[0328] 6. 长链二烷基亚砷,其包含一个具有约 1 至约 3 个碳原子的烷基或羟基烷基(通常为甲基)短链;和一个疏水性长链,其包括具有约 8 至约 20 个碳原子的烷基、烯基、羟基烷基、或酮烷基、0 至约 10 个环氧乙烷部分和 0 至约 1 个甘油基部分。其例子包括:十八烷基甲基亚砷、2-酮十三烷基基甲基亚砷、3,6,9-三噁十八烷基 2-羟基乙基亚砷、十二烷基甲基亚砷、油基 3-羟基丙基亚砷、十四烷基甲基亚砷、3-甲氧基十三烷基基甲基亚砷、3-羟基十三烷基基甲基亚砷、3-羟基-4-十二烷氧基丁基甲基亚砷。

[0329] 两性离子去污表面活性剂例如可广义描述为脂肪族季铵、磷鎓、和硫鎓化合物的衍生物,其中所述脂肪族基团可以是直链或支链的,并且所述脂肪族取代基中的一种含有约 8 至约 18 个碳原子并且一种含有阴离子基团(例如羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根)。这些化合物的通式在美国专利 No. 5, 573, 709 中找到,其通过引用方式并入本文,其中 R<sup>2</sup> 含有具有约 8 至约 18 个碳原子的烷基、烯基或羟基烷基、0 至约 10 个环氧乙烷部分和 0 至约 1 个甘油基部分;Y 选自氮、磷和硫原子;R<sup>3</sup> 为含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基或单羟基烷基;当 Y 为硫原子的时候 X 为 1,并且当 Y 为氮或磷原子的时候 X 为 2;R<sup>4</sup> 为具有约 1 至约 4 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基;以及 Z 为选自羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根和磷酸根的基团。

[0330] 这种表面活性剂的例子包括:

[0331] 4-[N,N-二(2-羟基乙基)-N-十八烷基铵基]-丁烷-1-所酸盐;

[0332] 5-[S-3-羟基丙基-S-十六烷基硫鎓]-3-羟基戊烷-1-硫酸盐;

[0333] 3-[P,P-二乙基-P-3,6,9-三噁十四烷基磷鎓]-2-羟基丙烷-1-磷酸盐;

[0334] 3-[N,N-二丙基-N-3-十二烷氧基-2-羟基丙基铵基]-丙烷-1-膦酸盐;

[0335] 3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵基)丙烷-1-磺酸盐;

[0336] 3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵基)-2-羟基丙烷-1-磺酸盐;

[0337] 4-[N,N-二(2-羟基乙基)-N-(2-羟基十二烷基)铵基]-丁烷-1-所酸盐;

[0338] 3-[S-乙基-S-(3-十二烷氧基-2-羟基丙基)硫鎓]-丙烷-1-磷酸盐;

[0339] 3-[P,P-二甲基-P-十二烷基磷鎓]-丙烷-1-膦酸盐;以及

[0340] 5-[N,N-二(3-羟基丙基)-N-十六烷基铵基]-2-羟基-p 丙烷-1-硫酸盐。

[0341] 其他两性离子表面活性剂(例如甜菜碱)也可用于本发明。本文中所用的甜菜碱的例子包括高级烷基甜菜碱,例如椰油基二甲基羧甲基甜菜碱、椰油基酰氨基丙基甜菜碱、椰油基甜菜碱、月桂基酰氨基丙基甜菜碱、油基甜菜碱、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-羟基乙基)羧甲基甜菜碱、硬脂基双-(2-羟基丙基)羧甲基甜菜碱、油基二甲基 γ-羧丙基甜菜碱、和月桂基双-(2-羟基丙基) α-羧乙基甜菜碱。磺基甜菜碱可由椰油基二甲基磺基丙基甜菜碱、硬脂基二甲基磺基丙基甜菜碱、月桂基二甲基磺基乙基甜菜碱、月桂基双-(2-羟基乙基)磺基丙基甜菜碱等来表示;酰氨基甜菜碱和酰氨基磺基甜菜碱(其中 RCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>基团与甜菜碱的氮原子连接)也可同于本发明。本发明的组合物中使用的优选的甜菜碱为椰油基酰氨基丙基甜菜碱、椰油基甜菜碱、月桂基酰氨基丙基甜菜碱和油基甜菜碱。

[0342] 可用于本发明组合物两性去污表面活性剂的例子为广义描述为脂肪族仲胺和叔胺的衍生物的那些,其中脂肪族基团可以是直链或支链的,并且所述脂肪族取代基中的

一种含有约 8 至约 18 个碳原子并且一种含有阴离子水溶性基团（例如羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根）。落在该定义范围内的化合物的例子为 3- 十二烷基 - 氨基丙酸钠、3- 十二烷基氨基丙烷磺酸钠、月桂基肌氨酸钠、N- 烷基牛磺酸（例如根据美国专利 No. 2, 658, 072 的教导使十二烷基胺和羟乙基磺酸钠反应而制得的化合物）、N- 高级烷基天冬氨酸（例如根据美国专利 No. 2, 438, 091 的教导制得的那些）、以及以商标“MIRANOL”™ 销售并在美国专利 No. 2, 528, 378 中有所描述的产品。其他可任选地用于本发明的组合物的去污表面活性剂是椰油基两性羧基甘氨酸盐。

[0343] 本发明的最优选的洗发液含有两性表面活性剂、两性离子表面活性剂和非离子表面活性剂的组合，并且基本上不含阴离子表面活性剂。所述洗发液通常含有约 0% 至约 6% 的两性表面活性剂、约 0% 至约 8% 的两性离子表面活性剂、0% 至约 14% 的乙氧基化烷基硫酸盐、和约 0% 至约 10% 的可任选的阴离子表面活性剂（例如约 3% 至约 7% 的烷基硫酸盐），表面活性剂的总含量为约 10% 至约 25%。

#### [0344] 附加洗发液和肥皂成分

[0345] 本发明配制的洗发液和肥皂体系可含有许多适用于使该组合物更容易被接受的非必要的、可任选的组分。这种常规的可任选的成分是本领域技术人员公知的，例如防腐剂，如苯甲醇、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯和咪唑烷基脲；阳离子表面活性剂，如鲸蜡基三甲基氯化铵、月桂基三甲基氯化铵、三鲸蜡基甲基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵、和二（部分氢化的牛油）二甲基氯化铵；增稠剂和粘度调节剂，如（但不限于）环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物（如 Antarox F-88 (Rhodia, Inc.)）、氯化钠、硫酸钠、聚乙烯醇和乙醇；pH 调节剂，如柠檬酸、琥珀酸、磷酸、氢氧化钠、碳酸钠；香精；染料；和多价螯合剂，如乙二胺四乙酸二钠。这些试剂通常以所述浓缩物的约 0.01 重量% 至约 10 重量%、优选 0.5 重量% 至约 5.0 重量% 的量单独使用。

[0346] 洗发液还可包含去头屑剂，例如羟基吡啶硫酮盐，优选羟基吡啶硫酮锌，这由在 1998 年 3 月 4 日提交的 PCT 申请 No. PCT/US98/04139（公开 No. WO 98/41505）所披露，其全部内容以引用方式并入本文。

#### [0347] 去发个人护理产品

[0348] 本发明的含有有机磷材料的组合物还可用于起泡型剃须凝胶和剃须霜。典型的起泡型剃须凝胶由美国专利 No. 5, 902, 778 (Hartmann, et al)、美国专利 No. 5, 858, 343 (Szymczak)、和美国专利 No. 5, 853, 710 (Dehan, et al) 所披露，所有这些专利的全部内容以引用方式并入本文。典型的起泡型剃须霜由美国专利 No. 5, 686, 024 (Dahanayake, et al)、美国专利 No. 5, 415, 860 (Beucherie, et al)、美国专利 No. 5, 902, 574 (Stoner, et al) 和美国专利 No. 5, 104, 643 (Grollier, et al) 所披露，所有这些专利的全部内容以引用方式并入本文。

[0349] 本发明的有机磷材料还可用于脱毛剂。脱毛剂的例子在美国专利 No. 4, 734, 099 (Cyprien) 中有所描述，其全部内容以引用方式并入本文。

#### [0350] 卸妆剂

[0351] 本发明的有机磷材料还可包含在卸妆剂中。典型的卸妆剂由美国专利 No. 5, 607, 680 所披露，其全部内容以引用方式并入本文。更特别地，根据本发明，本组合物使皮肤和 / 或眼睛被清洁、和 / 或有效地从其上卸妆，而不会引起服务者任何的不满或引起

使用者任何的不适。

[0352] 本发明的该组合物具有在不需漂洗步骤的情况下进行有效的卸妆的优点；这在应用于皮肤患有某些皮肤不适或症状的情况下、或应用于皮肤处于不益于用水漂洗的条件（例如旅途时）的情况下是特别有利的。

[0353] 本发明的组合物的另一个优点是它们非常适于去除任何类型的化妆产品，包括用于眼睛的防水型化妆产品或具有富脂型质地的化妆产品，例如特别适于男演员化妆的粉底、粉末和唇膏。

[0354] 本发明的组合物的另一个显著的优点是下列事实：所述组合物可用于热带国家，在这些国家过量富脂型卸妆剂的使用使得在皮肤上产生重量或沉重的感觉，这通常是难以承受的。

[0355] 相对于所述组合物的总重量，这种类型的制剂配制在本组合物中的含量有利地为 0.5 重量% 至 5 重量%，优选在 1 重量% 至 2 重量% 的含量范围内。

[0356] 有利地用于制备本发明的组合物的二酯为通过使具有 16 至 22 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸与聚乙二醇（其中重复结构单元的氧乙烯的数目为 150 至 175）反应而获得。

[0357] 更优选地，在本组合物中配制的二酯选自聚乙二醇二硬脂酸酯、聚乙二醇二棕榈酸酯、聚乙二醇二油酸酯和聚乙二醇二山嵛酸酯。

[0358] 相对于所述组合物的总重量，本组合物包含的二酯有利地以 1 重量% 至 5 重量%、优选 1 重量% 至 2 重量% 的量存在。

[0359] 另外，本发明的组合物包含至少一种由脂肪构成的脂肪相，其优选选自脂肪醇和熔点高于 30°C 的油。

[0360] 更优选地，使用的脂肪醇选自鲸蜡醇、硬脂醇、及其混合物。在熔点高于 30°C 的油中，特别具有代表性的是牛油果油、马府油和可可脂。

[0361] 在本发明的另一个特别优选的实施方案中，本发明的组合物含有的水相为所述组合物的至少 90 重量%，优选至少 95 重量%，更优选至少 97 重量%。

[0362] 本发明的组合物的水相优选包含水，其中至少存在一种本发明的有机磷化合物。

[0363] 另外，本组合物可任选地包含至少一种香精和至少一种防腐剂，相对于所述组合物的总重量，它们的量为 0.1 重量% 至 1 重量%。

[0364] 本发明的组合物可配制为乳剂（水包油型、油包水型）、分散液、凝胶剂、霜剂、洗剂或起泡剂、或任何其他通常用于美容领域中的形式。

[0365] 本发明的特征还在于具有从皮肤上卸妆的技术，该技术包括将上述组合物施加至上妆的皮肤和 / 或眼睛。如上所述，该组合物施加至皮肤不会导致产生泡沫。

[0366] 该技术可任选地包括漂洗步骤，这不是必须的。

### [0367] 洗手皂

[0368] 本发明的有机磷材料还可包含在洗手皂中。典型的洗手皂由美国专利申请公开 No. 2006/0135384 所描述，其全部内容以引用方式并入本文。这种肥皂组合物包含：(a) 水；(b) 基本洗手皂组合物；(c) 抗微生物剂；以及 (d) 作为表面活性剂的本发明的有机磷材料，使得相对于基本洗手皂组合物，水的相对接触角为至少约 +10°。

[0369] “基本洗手皂组合物”是指本发明的肥皂组合物除了表面活性剂组分之外的所有成分，其可任选地包括抗微生物剂。所述基本肥皂制剂可以是指湿重或干重。基本洗手皂



组合物通常包含作为组合物的基本表面活性剂的一种或多种表面活性剂、以及防腐剂、香料等。基本洗手皂组合物可含有阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂等。合适的常规阴离子表面活性剂的例子通常包括（但不必须限于）脂肪酸肥皂以及具有疏水性部分的硫酸盐、羧酸盐、磺酸盐、磺基丁二酸盐、膦酸盐、磷酸盐、肌氨酸盐和羟乙基磺酸盐。其他适于基本洗手皂组合物的表面活性剂为选自胺氧化物、磷脂、部分中和的羧酸和二酸、甜菜碱、乙氧基化甲基葡萄糖苷、及其混合物中的表面活性剂。加入本发明的组合物中的基本表面活性剂的量稍微取决于加入的基本表面活性剂的数量。然而，所有基本表面活性剂的量通常不超过包含水在内的组合物的约 20 重量%至 25 重量%。

[0370] “基本表面活性剂”是指基本洗手皂组合物中包含的表面活性剂。

[0371] 所述组合物还可包含其他添加剂，例如增稠剂、润肤剂、螯合剂、多价螯合剂、香料、着色剂、遮光剂、珠光剂、维生素等。例如，所述组合物可包含聚合物增粘剂或增稠剂（例如羟乙基纤维素）以使组合物更具美学上的愉悦感。其他合适的聚合物增粘剂的例子包括（但不必须限于）羟丙基纤维素、甲基纤维素和羧甲基纤维素。用于本发明的合适的螯合剂的例子为乙二胺四乙酸 (EDTA) 及其盐，例如乙二胺四乙酸四钠。具体珠光剂的例子为乙二醇二硬脂酸酯。通常，相对于所述组合物的抗菌性能，这些添加剂的使用量不会影响所述组合物的基本性质。

[0372] 实施例 1 蛋壳试验

[0373] 在该实施例中，蛋壳被绿茶 / 红茶茶渍染色。

[0374] 图 1 示出了用市售牙膏进行刷拭、然后用绿茶（左）和红茶（右）进行染色、随后再次用市售牙膏进行刷拭后的蛋壳的照片。结果，茶渍未被除去。

[0375] 在另一个实验中，将 PEG400 磷酸酯（聚乙二醇磷酸酯）直接混入所述牙膏中而无需进行中和。用市售牙膏加 20% 的 PEG400 磷酸酯刷拭蛋壳，然后用绿茶和红茶进行染色，随后再次用市售牙膏加 20% 的 PEG400 磷酸酯进行刷拭。图 2 示出了用市售牙膏加 20% 的 PEG400 磷酸酯进行刷拭、然后用绿茶（左）和红茶（右）进行染色、随后再次用市售牙膏加 20% 的 PEG400 磷酸酯进行刷拭后的蛋壳的照片。结果，除茶渍效果好。

[0376] 在另一个实验中，将 20% 的十二烷基硫酸钠 (SDS) 混入市售牙膏中。20% 的 SDS 以 100% 粉末的形式来使用。图 3 示出了用市售牙膏加 20% 的 SDS 进行刷拭、然后用绿茶（左）和红茶（右）进行染色、随后再次用市售牙膏加 20% 的 SDS 进行刷拭后的蛋壳的照片。结果，没有 / 稍微除去茶渍。

[0377] 在另一个实验中，将 PEG1000 磷酸酯（聚乙二醇磷酸酯）直接混入牙膏中而无需进行中和。图 4 示出了用市售牙膏加 20% 的 PEG1000 磷酸酯（聚乙二醇磷酸酯）进行刷拭、然后用绿茶（左）和红茶（右）进行染色、随后再次用市售牙膏加 20% 的 PEG1000 磷酸酯进行刷拭后的蛋壳的照片。结果，除茶渍效果好。

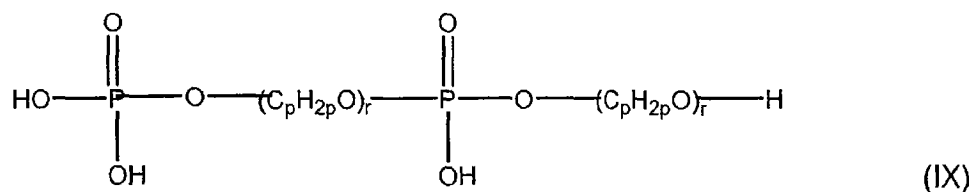
[0378] 在另外的试验中注意到：与未经处理的蛋壳相比，用 SDS 或 PEG 磷酸酯处理蛋壳、然后染色、接着进行简单的漂洗，无法改善污迹的去除效果。这表明，清洁情况的改善不是由于形成了抗污层、而是由清洁能力的提高所带来的。

[0379] 实施例 F1-F20 以及比较例 F-C1

[0380] 在织物上测试一些有机磷材料，以研究它们的表面作用。实施例 F1 至 F5 的处理的织物基体按照下列方式制备。

[0381] 采用符合上述结构 (IX) 的磷酸酯 P1-P5 来制备处理组合物 T1-T15 :

[0382]



[0383] 其中各种情况下的 p 和 r 如下表 I 所列。

[0384] 表 I :符合结构 (IX) 的磷酸酯

[0385]

磷酸酯 #	p	r
P1	2	4.5
P2	2	9
P3	2	13.5
P4	2	22.5
P5	3	7.3

[0386] 处理组合物 T1-T15 分别为包含水、磷酸酯 P1-P5 中的某一种和其他成分 (在某些情况下) 的水溶液。各种处理组合物中所含的磷酸酯 P1-P5 的量、任意其他成分的种类、以及这些磷酸酯和其他成分的量总结在下表 II 中。处理组合物 T16、T17、T18、T19 和 T20 均为水溶液, 该水溶液包含含水的聚乙烯醇聚合物, 但不包含任何有机磷化合物。所用的各种聚乙烯醇聚合物在下表 II 的脚注处注明。

[0387] 表 II :处理组合物

[0388]

处理组合物# <sup>1</sup>	磷酸酯		其他成分	
	#	量 (重量%)	成分	量
T1	P1	1	--	--
T2	P2	0.1	--	--
T3	P2	1	--	--
T4	P2	5	--	--
T5	P3	1	--	--
T6	P3	5	--	--
T7	P4	1	--	--
T8	P2	5	Ca(OH) <sub>2</sub>	至 pH 5.21
T9	P2	5	AlCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.1 重量%
T10	P2	5	LUDOX 颗粒 <sup>2</sup>	5 重量%
T11	P3	0.3	pvOH <sup>3</sup>	0.2 重量%
T12	P3	0.5	pvOH <sup>3</sup>	0.1 重量%
T13	P3	1	pvOH <sup>3</sup>	0.1 重量%
T14	P5	1	--	--
T15	P5	5	--	--
T-16	--	--	pvOH <sup>3</sup>	0.1 重量%
T-17	--	--	pvOH <sup>4</sup>	0.1 重量%
T-18	--	--	pvOH <sup>4</sup>	1.0 重量%
T-19	--	--	pvOH <sup>5</sup>	0.1 重量%
T-20	--	--	pvOH <sup>5</sup>	1.0 重量%

[0389]

- 1 在各种情况下，使用 NaOH 将溶液中和至 PH 值为 7
- 2 涂敷铝的二氧化硅纳米颗粒，其比表面积为 230 m<sup>2</sup>/g，（LUDOX CL 颗粒，WR Grace 公司出品）
- 3 分子量为约 150,000 g/mol 并且水解度等于约 88%的聚乙烯醇，（Erkol<sup>TM</sup> 聚乙烯醇，Rhodia 公司出品）
- 4 分子量为约 31,000 g/mol 到约 50,000 g/mol 并且水解度等于约 98%的聚乙烯醇（#363138，Aldrich 公司出品）
- 5 分子量为约 146,000 g/mol 到约 186,000 g/mol 并且水解度等于约 98%的聚乙烯醇（#363162，Aldrich 公司出品）

[0390] 用非织造聚丙烯织物来表明前面所述的样品作用于低能表面的可行性。切得非织造聚丙烯织物样品（均为 30cm×20cm、重量为约 17 克 / 平方米的织物、且平均厚度为约 0.12 毫米（“mm”）），做标记以区别待处理的上侧，称重并靠着铝箔放置。在全部处理织物的过程中都佩戴手套。通过下述步骤来使用处理组合物 T1 到 T20 中的某一种对 F1-F20 的织物样品分别进行处理：将织物样品浸入组合物中，从组合物中取出织物样品，然后从织物中挤出过量的组合物。对比例 F-C1 的织物样品保持未受处理。然后将湿润的织物在烘箱

中在 60℃干燥一小时,并冷却至室温。处理后的织物重量和处理前的织物重量之间的差异通常为约 5 重量%到约 30 重量%,对应于约 0.85-5 克磷酸酯/平方米 (“m<sup>2</sup>”)的被处理织物。

[0391] 通过根据 ASTM 1331 在水中漂洗并测量漂洗水的表面张力来评价经处理的织物样品(除非以下特别指出)。在每种情况下,从处理后的织物上切下 20×18cm(总面积为 360cm<sup>2</sup>)的样品。将织物样品置于 40 毫升 (“mL”)的 0.909 重量%的 NaCl 水溶液上,将织物在溶液中搅动 10 秒钟,然后使织物在没有任何搅动的条件下放置 5 分钟,然后搅动 10 秒钟,随后将其从溶液中取出。使溶液静置 10 分钟,然后使用 Wilhemy 板(Kruss Instruments 公司出品)来测定表面张力。针对各实施例 F1 到 F20 和比较例 F-C1 的经处理织物的表面张力结果以毫牛顿/米 (mN/m) 为单位列于下表 II 中。

[0392] 经测定,0.909 重量%的对照用 NaCl 水溶液的表面张力为约 72mN/m。用于漂洗经处理的织物样品的溶液其表面张力的降低程度提供了与比较例 F-C1 相比而言、通过漂洗步骤从实施例 F1 到 F20 的织物样品上洗掉的磷化合物的量的粗略指示。漂洗液的表面张力接近于对照盐溶液的表面张力表明了漂洗掉的磷化合物的量最低,漂洗液的表面张力与对照盐溶液的表面张力之差越大,表明漂洗掉的磷化合物的量越多。

[0393] 此外,根据 EDANA 试验 150.3-96 通过“渗透”试验来评价实施例 F1 到 F20 和比较例 F-C1 的经处理的织物样品(除非以下特别指出)。在各种情况下,将 12×12cm 的经处理的织物样品置于 10 张滤纸(ERT-FF3)的叠堆上,并且置于 50mL 的分液漏斗下。将由不锈钢制得的电导电极置于滤纸叠堆上和经处理的织物下。向滴定管中装入 0.909 重量%的 NaCl(盐溶液)至 50mL。确保分液漏斗的旋塞阀是关闭的,将 5mL 等分部分的盐溶液从滴定管转移至漏斗中。打开分液漏斗的旋塞阀,测量从液体接触织物的时刻起直到所有液体消失于滤纸叠堆中的时间 (“渗透时间”)。60 秒钟后,将第二份 5mL 等分部分的盐溶液加入到织物样品中。对每种经处理的织物均测量三个样品,对每个经处理的织物样品均使用五份“流出液”(即单独的 5mL 等分部分的盐溶液)。分别对实施例 F1 到 F20 和比较例 F-C1 的各种经处理织物的三个样品的结果取算术平均值,将其作为实施例 F1 到 F20 和比较例 F-C1 的经处理织物的结果(以秒 (s) 为单位)列于下表 III 中。

[0394] 表 III:经处理的织物的漂洗和渗透结果

[0395]

经处理的织 物 EX#	处理组合物 #	漂洗 表面张力 (mN/m)	渗透	
			流出液#	平均渗透时间 (s)
F1	T1	55.4	1	17.35
			2	18.73
			3	18.21
			4	14.5
			5	13.49
F2	T2	55.0	1	>60
			2	>60
			3	>60
			4	>60
			5	>60
F3	T3	52.5	1	4.77
			2	17.9
			3	18.1
			4	16.01
			5	13.92
F4	T4	50.1	1	3.39
			2	10.11
			3	10.37
			4	8.52
			5	7.46
F5	T5	48.6	1	2.70
			2	5.13
			3	5.62
			4	5.21
			5	5.50
F6	T6	48.3	1	2.94
			2	5.12
			3	5.92
			4	5.01
			5	5.94
F7	T7	51.0	1	11.36
			2	23.04
			3	34.64
			4	>60
			5	>60
F8	T8	53.0	1	2.15
			2	4.78
			3	6.2
			4	4.93
			5	4.4

[0396] 表 III(续)

[0397]

经处理的织物 EX#	处理组合物#	漂洗 表面张力 (mN/m)	渗透	
			流出液#	平均渗透时间(s)
F9	T9	50.9	1	3.52
			2	4.67
			3	5.1
			4	5.4
			5	4.5
F10	T10	50.2	1	2.97
			2	2.72
			3	3.51
			4	5.17
			5	4.77
F11	T11	53.1	1	2.890
			2	3.660
			3	4
			4	3.8
			5	3.94
F12	T12	48.3	1	3.17
			2	3.96
			3	4.09
			4	4.74
			5	3.95
F13	T13	52.5	1	2
			2	3.18
			3	3.14
			4	3.23
			5	3.49
F14	T14	48.6	1	3.14
			2	11.48
			3	25.49
			4	21.01
			5	9.82

[0398] 表 III(续)

[0399]

经处理的织物 EX#	处理组合物#	漂洗 表面张力 (mN/m)	渗透	
			流出液#	平均渗透时间 (s)
F15	T15	45.8	1	2.55
			2	12.15
			3	31.82
			4	29.41
			5	19.02
F16	T16	45.4	1	5.79
			2	4.9
			3	5.01
			4	5.75
			5	5.59
F17	T17	51.06	1	3.33
			2	4.22
			3	3.66
			4	3.24
			5	3.1
F18	T18	53.08	1	3.05
			2	12.14
			3	8.43
			4	6.58
			5	6.71
F19	T19	54.48	1	1.93
			2	3.16
			3	3.16
			4	3.2
			5	3.18
F20	T20	50.16	1	2.73
			2	3.2
			3	3.15
			4	2.79
			5	3
F-C1	未经处理	66	1	>360
			2	>360
			3	>360
			4	>360
			5	>360

[0400] 显而易见的是,除了上面明确描述的实施方案之外的其他实施方案也落入本发明专利要求的精神和范围之内。因此,本发明不受限于上述说明,而是由本发明所附权利要求进行限定。

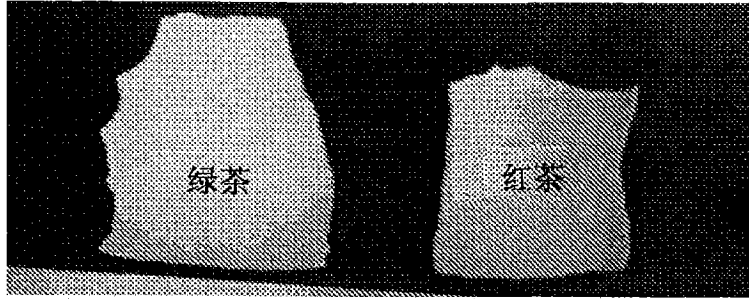


图 1

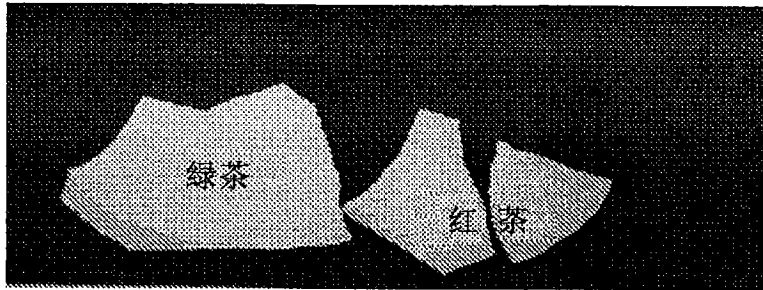


图 2

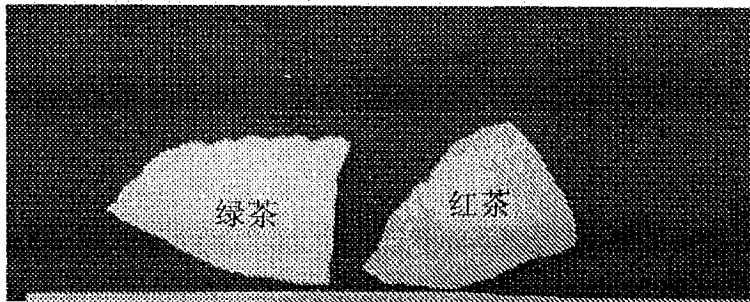


图 3



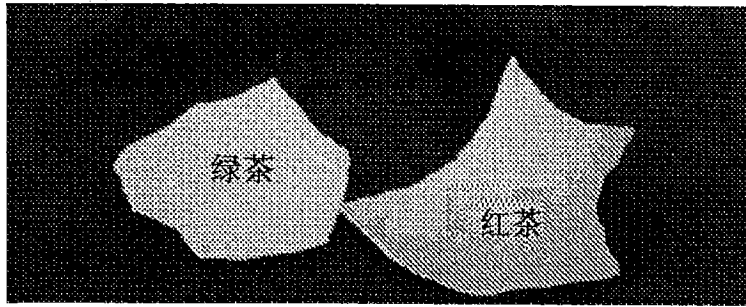


图 4