



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471734 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201080029557. 8

代理人 过晓东

(22) 申请日 2010. 07. 02

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/222, 685 2009. 07. 02 US

12/828, 853 2010. 07. 01 US

*C11D 3/37* (2006. 01)

*A61K 8/73* (2006. 01)

*A61K 8/81* (2006. 01)

*A61Q 5/02* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/040913 2010. 07. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02011/003068 EN 2011. 01. 06

(71) 申请人 赫尔克里士公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 P·比尔甘斯 P·埃拉索-马耶维兹

N·纳乌里

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图 2 页

(54) 发明名称

在表面活性剂基体系中具有改善的溶解性和性能的阳离子合成聚合物及其在个人护理和家用应用中的用途

(57) 摘要

本发明涉及表面活性剂基配制品,其包含聚电解质和所述聚电解质与非纤维素阳离子多糖聚合物的混合物。所述表面活性剂基配制品显示对得到的配制品的澄清度的改善,其改善角质基材、织物基材、和硬面基材的调理,其改善分散相材料在角质基材、织物基材、和硬面基材上的沉积,其改善发泡性能,以及其改善诸如个人护理和家用护理产品的应用以及织物应用的流变性。

1. 一种阳离子聚电解质配制品,其包括:
  - 1) 阳离子合成水溶性聚电解质,其包含(甲基)丙烯酰胺与一种或多种以下单体的聚合物:i) 阳离子(甲基)丙烯酰胺单体、ii) 阳离子(甲基)丙烯酸单体、和 iii) 水解稳定的阳离子单体,其中所述聚电解质的重均分子量小于2百万,电荷密度为0.001meg/g至4meg/g;以及未反应的丙烯酰胺单体的含量小于50ppm。
  - 2) 表面活性剂;和
  - 3) 溶剂。
2. 权利要求1的组合物,其中所述聚电解质是通过绝热凝胶聚合形成的。
3. 权利要求2的组合物,其还包括至少一种活性个人护理成分或有益试剂。
4. 权利要求1的组合物,其包含0.01-30wt%的聚电解质。
5. 权利要求1的组合物,其包含0.01-50%的表面活性剂。
6. 权利要求1的组合物,其包含0.01-99%的溶剂。
7. 权利要求5的组合物,其中所述表面活性剂选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂、二聚表面活性剂、及它们的组合。
8. 权利要求3的组合物,其还包含非纤维素阳离子多糖。
9. 权利要求8的组合物,其中多糖选自瓜尔胶、槐豆、塔拉胶、皂荚、肉桂胶、凤凰木、黄原胶、结冷胶、文莱胶、鼠李聚糖胶、魔芋、甘露聚糖、阿拉伯胶、大豆多糖、木果糖胶、藻酸盐、和罗望子果胶。
10. 权利要求8的组合物,其中所述活性个人护理成分或有益试剂包括调理剂。
11. 权利要求10的组合物,其中所述试剂是硅油、霍霍巴油、白芒花籽油、种子油、甘油、润肤剂、或补水剂。
12. 权利要求8的组合物,其中所述活性成分包括抗头屑剂。
13. 权利要求12的组合物,其中所述抗头屑剂是吡啶硫酮锌、硒、或抗菌化合物。
14. 一种阳离子聚电解质配制品,其包括:
  - 1) 阳离子合成水溶性聚电解质,其包含(甲基)丙烯酰胺与一种或多种以下单体的聚合物:i) 阳离子(甲基)丙烯酰胺单体、ii) 阳离子(甲基)丙烯酸单体、和 iii) 水解稳定的阳离子单体,其中所述聚电解质的重均分子量小于2百万,电荷密度为0.001meg/g至4meg/g;
  - 2) 表面活性剂;
  - 3) 溶剂;和
  - 4) 非纤维素阳离子多糖。
15. 权利要求14的组合物,以重量计,其具有5:95至95:5的合成水溶性聚电解质对多糖的比例。
16. 权利要求15的方法,其中所述活性成分包括有益试剂。
17. 权利要求14的方法,其中所述有益试剂是硅油、霍霍巴油、或白芒花籽油、种子油、植物油、甘油、润肤剂、或补水剂。
18. 一种将油沉积在表面上的方法,其包括在所述表面上施加组合物,所述组合物包含:

1) 阳离子合成水溶性聚电解质,其包含(甲基)丙烯酰胺与一种或多种以下单体的聚合物:i)阳离子(甲基)丙烯酰胺单体、ii)阳离子(甲基)丙烯酸单体、和iii)水解稳定的阳离子单体,其中所述聚电解质的重均分子量小于2百万,电荷密度为0.001meg/g至4meg/g;

2) 表面活性剂;

3) 溶剂;

4) 活性个人护理成分或有益试剂,和

5) 阳离子多糖;

用水稀释所述组合物,在所述表面上形成稀释溶液;和  
从所述表面冲洗所述稀释溶液。

## 在表面活性剂基体系中具有改善的溶解性和性能的阳离子合成聚合物及其在个人护理和家用应用中的用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及表面活性剂基配制品,特别是包含聚合物组合物的表面活性剂基配制品,尤其是表面活性剂基清洁组合物,包含表面活性剂、阳离子水溶性聚电解质,以及其在个人护理和用于处理角质基材、织物基材、和硬面基材的家用护理清洁组合物中的应用。

[0002] 本发明的包含聚电解质的表面活性剂基配制品,以及所述聚电解质与诸如阳离子聚半乳甘露聚糖聚合物和衍生的阳离子聚半乳甘露聚糖聚合物的非纤维素类阳离子多糖聚合物的混合物,对于改善所得到的配制品的澄清度、改善其对角质基材、织物基材和硬面基材的调理、改善其对角质基材、织物基材和硬面基材上的分散相材料的沉积、改善其发泡性能、和改善其在诸如个人护理和家用护理产品及织物应用的应用中的流变学是期望的。

### 背景技术

[0003] 已经发现含有阳离子水溶性聚电解质的表面活性剂基个人护理组合物对头发和皮肤基材提供良好的调理性能。阳离子水溶性聚电解质聚合物可以基于多糖骨架或基于合成聚合物骨架,如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或乙烯基吡咯烷酮。

[0004] 非纤维素阳离子多糖,如商标名为 N-Hance<sup>®</sup>或 Jaguar<sup>®</sup>的阳离子瓜尔胶,通常作为调理剂用于产品中,如香波、二合一或三合一调理香波和沐浴露、洗涤剂、和香波中,以提供头发调理、皮肤调理效果、或为织物提供调理、软化、和抗静电性能。

[0005] 含有阳离子氧化多糖的个人护理组合物,包括阳离子氧化瓜尔胶组合物,已被发现对头发和皮肤基材提供良好的调理性能,如在 W02004/091557 和 US Patent No. 7, 067, 499 中所述。阳离子瓜尔胶的分子量可以为低至 10000 的分子量至高达数百万,并具有作为调理剂的良好性能。在 W02004/091557 和 US Patent No. 7, 067, 499 中,以及在与阳离子瓜尔胶相关的诸如 W02006/026750 的其他文献中,描述了与诸如阳离子氧化瓜尔胶的阳离子氧化多糖混合使用的阳离子、阴离子、两性或疏水丙烯酰胺聚合物。

[0006] 基于合成聚合物骨架的阳离子聚电解质聚合物已被发现用作个人护理配制品中的调理剂和沉积剂。在 US 5, 221, 530 中,公开了交联四级丙烯酸酯 / 丙烯酰胺共聚物,当单独使用时,以及在 US Patent No. 5417965 中教导了与聚乙烯亚胺组合时,其为香波和清洁配制品提供良好的湿和干调理,以及高水平的泡沫。

[0007] 在 US Patent No. 5, 756, 436 中,描述了电荷密度  $> 4\text{meq/g}$  的基于合成聚合物骨架的非交联阳离子水溶性聚电解质,作为含有非水溶性调理剂的调理香波中的沉积聚合物使用。

[0008] 在 US Patent No. 6, 849, 584 中,描述了电荷密度  $> 2\text{meq/g}$  的基于合成聚合物骨架的非交联阳离子水溶性聚电解质,在含有非水溶性固体颗粒材料和相分离引发剂的个人清洁组合物中。

[0009] 在 US Patent No. 6, 495, 498 中,还描述了含有阳离子聚电解质聚合物的组合的清洁组合物,其中一个聚合物是阳离子聚半乳甘露聚糖,如阳离子瓜尔胶,而另一个聚合物可

以是在水溶性硅酮调理剂存在下的阳离子水溶性合成共聚物。

[0010] 在 W02007/065537 中,也描述了一种含有阳离子聚合物的组合的水性香波组合物,含有液滴直径 < 4 微米的非水溶性调理剂的分散相液滴,其中一个聚合物是阳离子聚半乳甘露聚糖,如阳离子瓜尔胶,而另一个聚合物可以是阳离子丙烯酰胺共聚物,电荷密度 < 1meq/g。

[0011] 在 W02008/129493 中,也描述了含有阳离子聚合物的组合的个人清洁组合物,其中一个聚合物是电荷密度 < 4meq/g 的阳离子聚合物,其与阴离子表面活性剂形成各向同性团聚体,而电荷密度 > 4meq/g 的第二阳离子聚合物与阴离子表面活性剂形成溶致液晶。

[0012] 尽管所述文献证明,基于合成聚合物骨架的阳离子聚电解质聚合物可以提供调理和增强硅酮和锌从表面活性剂基配制品中的沉积,但是目前可以从市场上购得的商业阳离子合成聚电解质聚合物是分子量高的,结果,致使表面活性剂基配制品具有“粘稠的”流变性。目前在市场上购得的较低 MW 的阳离子合成聚电解质聚合物具有某些缺点,如降低溶解性、降低澄清度和降低表面活性剂基配制品的沉积性能。市场上销售的阳离子、阴离子、和非离子合成聚电解质也含有高含量的残留单体,如丙烯酰胺单体。需要将所述组合物中的残余单体降至更低的含量。

[0013] 另外,诸如阳离子(甲基)丙烯酸酯聚合物的阳离子合成聚电解质的水解稳定性是其在水性配制品中的重要方面。在 DE 3544909 中,衍生自聚(甲基)丙烯酸酯的阳离子合成聚电解质聚合物在水溶液中容易发生酯官能性的水解,在 pH 值为 6-7.5 下,使用期为几小时至几天。另外,依据电荷密度,所述阳离子合成聚电解质聚合物具有高度急性的水生动物毒性。当酯官能团水解时,所述聚合物具有大大降低的生物毒性,参见 Chang 等人的“水科学技术(Water Science Technology)”,Vol. 44, No. 2-3, 461-468, 2001。

[0014] 在 US7375173 中,其公开在此全部并入作为参考,已经发现,可以由(甲基)丙烯酰胺、季铵化(甲基)丙烯酰胺衍生物、和(甲基)丙烯酸衍生物和/或水解稳定的阳离子单体的单体聚合制备改善了生物毒性的阳离子合成聚电解质三元共聚物。所述发现在此引入作为参考,其并入作为本公开的一部分。

[0015] 湿和干测量是用于测量香波和调理剂应用中的调理性能的典型测试法。有报道称,相对于不含聚合物的香波,目前在市场上销售的商业调理聚合物使在湿发梳理上体验的湿梳理力降低 30% -80%。

[0016] 还可以通过监测含有调理聚合物的透明香波或清洁配制品的透光率随着水的稀释倍数的增加而降低的程度来测量香波应用中的调理性能。随着水的稀释,透光率下降越大,沉积水平越高。配制品的透光率的下降或光学澄清度的降低与调理聚合物从香波或其他清洁配制品中的沉降有关。调理聚合物可以以与配制品中的表面活性剂的复合物或非复合物形式沉积。

[0017] 从香波、调理剂、或着色体系中沉积到头发或头皮上,或者从清洁或调理沐浴乳中沉积到皮肤上,或者从表面活性剂基洗衣配制品沉积到织物上的硅酮、其他调理油或功能性材料、锌、或其他活性或性能材料的量,也是调理或沉积聚合物的调理或沉积性能的量度。硅酮、其他调理油或护理材料、锌、香料、或其他“活性”材料的沉积的均匀性或非均匀性可以显著影响化妆品配制品的感官性能。沉积轮廓对基材尤其重要,所述基材例如为:  
1) 头发纤维,其中需要沿纤维从根部至尖端沉积,以改善面对头发纤维的尖端或末端的区

域上的损伤,和从着色配制品上均匀沉积色素并保持色素沿纤维的均匀性;2) 在皮肤上,尤其在皮肤的干燥或受损区域上,其中沉积油、其他调理剂、诸如抗菌剂的活性材料、遮光剂、或诸如防晒成分的色素,需要产生均匀性;和3) 在织物上,其中发生沉积,尤其在诸如羊毛、棉、聚酯的纤维的受损或磨损区域上。

[0018] 在皮肤护理应用中,皮肤润滑性或降低皮肤摩擦力或增加皮肤柔和感受、降低水蒸气透过率和改善皮肤弹性,都是用于测量皮肤调理的测试法。在表面活性剂基家用清洁产品配制品中,其中调理性能是期望的,如餐盘洗涤剂、洗衣粉、织物柔顺剂、和抗静电产品,调理指用液体餐盘洗涤皂赋予手柔和感受或用洗衣粉或织物柔顺剂赋予织物柔顺感受,并消除静电效应,消除织物纤维破损或称为起球的变形。赋予织物以色泽保持或色泽鲜艳性也是重要的,并可以测量。

[0019] 尽管商业阳离子水溶性合成聚电解质聚合物已经显示提供调理,并增强从表面活性剂基配制品中沉积硅酮和锌,但是市售的商业水溶性合成聚电解质聚合物具有高分子量,结果致使表面活性剂基配制品具有粘稠的流变性。在市场上,较低 MW 的阳离子水溶性合成聚电解质聚合物具有某些缺点,如降低表面活性剂基配制品的澄清度、降低表面活性剂基配制品的溶解性、和降低表面活性剂基配制品的沉积性能。

[0020] 尽管已知非纤维素阳离子改性多糖和基于合成骨架的阳离子水溶性聚电解质聚合物作为表面活性剂基清洁配制品中的调理聚合物,以及作为调理油的沉积助剂,和对头发和皮肤进行活性处理,但是所述聚合物的重复使用可以导致诸如硅酮或其他油的不期望的护理组分在头发和皮肤上的积累。所述积累明显增加了梳理干发需要的能量,并明显使头发具有粘滞感。另外,所述聚合物对头发纤维的根部提供更多的护理,而需要产生沿头发纤维的长度上均匀沉积硅酮或其他活性成分的聚合物组合物,从头发纤维的中部至尖端,在此的纤维破损更重,需要更多的调理。最后,在抗头屑区域和向头皮提供抗菌活性材料中,需要增加从诸如香波和洗手液表面活性剂体系中提供抗菌化合物的效率,以及更好的靶向提供至头皮和皮肤,并保持在合适的位置上以延长活性。

[0021] 存在对材料的改善的沉积和沉积轮廓的需要,所述材料例如为硅酮、香料、锌、和其他活性材料,从表面活性剂基配制品中向头发和头皮上,不会通过所述配制品中使用的表面活性剂或聚合物而赋予配制品不期望的粘滞性。还存在对表面活性剂基配制品的需求,所述表面活性剂基配制品改善了诸如硅酮、香料油、矿物油的油相,和诸如吡啶硫酮锌、碳酸锌、和其他活性材料的颗粒材料的沉积的量,在此组合物的发泡和泡沫性能得到保持或改善。

[0022] 还需要含有较低含量的残留单体的聚合物组合物。

## 发明内容

[0023] 本发明涉及阳离子水溶性聚电解质组合物,尤其是表面活性剂基调理或清洁组合物,包含电荷密度  $> 0.001\text{meq/g}$  并小于  $4\text{meq/g}$  的阳离子水溶性聚电解质,和通过标准粘度测量法在 1.5wt% 的聚合物浓度下测量的溶液粘度为  $10\text{mPas}$ – $3000\text{mPas}$ ,所述标准粘度测量法中,使用 Brookfield 粘度计,4 号转子,在 30rpm 下的去离子水中测量聚合物。通过隔热凝胶聚合法或作为水中水分散液合成阳离子水溶性聚电解质,其包含(甲基)丙烯酰胺和基于(甲基)丙烯酰胺的阳离子单体、和/或水解稳定的阳离子单体、和/或基于阳离子

(甲基)丙烯酸酯的单体的共聚物和三元共聚物。阳离子水溶性聚电解质证明：

(1) 硅酮或调理剂从调理香波配制品或清洁配制品中到头发和角质基材、织物基材、和硬面基材上的增强的沉积，以及硅酮或调理剂对基材的受损区域的更加靶向地沉积，和硅酮或调理剂穿过基材（例如头发纤维的长度）的更加均匀的沉积，同时与现有技术中的具有高 MW 的阳离子水溶性聚电解质相关的弹性流变性相反，保持配制品中较少的“粘稠”流变性；

(2) 当与现有技术中的具有高 MW 的阳离子水溶性聚电解质相比时，诸如锌的抗头屑活性物质到头皮的增强的沉积，以及其他抗菌剂从抗菌配制品到皮肤或硬面基材上的增强的沉积，以及清洁体验的美学方面的改善，如起泡和纹理；和

(3) 当与现有技术中的具有高 MW 的阳离子水溶性聚电解质相比时，表面活性剂基体系具有增强的溶解性、澄清度、和改善的沉积轮廓。

(4) 当与现有技术中的其他合成聚电解质聚合物相比时，更低的残留单体含量。

[0024] 在本发明中，还发现包含选自 (A) 阳离子水溶性合成聚电解质聚合物，尤其是在 pH7 时阳离子电荷密度大于 0.001meq/g 并小于 4meq/g 的阳离子丙烯酰胺聚合物的阳离子聚合物和 (B) 一种或多种选自非纤维素阳离子改性多糖的阳离子聚合物，与酸或碱组分的组合的组合物，产生组合物，其 (1) 易于在水性配制品中分散而无需 pH 调节并不会成块，(2) 得到的水性组合物或聚合物共混组合物可以配制成表面活性剂组合物，如清洁组合物，以生产配制品，其表现出诸如硅酮、吡啶硫酮锌、香料、色素、和其他活性组分的分散相组分在诸如头发、皮肤、织物的基材上的增强的沉积，和 (3) 配制品显示降低的粘稠性和改善的美感，如发泡和泡沫产生。

[0025] 分散相材料的增强的沉积不依赖分散相材料的粒径。

[0026] 阳离子丙烯酰胺聚合物的水溶液粘度与阳离子丙烯酰胺的分子量相关。一旦阳离子丙烯酰胺聚合物的粘度降至低于 200mPas (1wt% 聚合物固含量；1 号转子，10rpm，20°C，在 10% NaCl 中，阳离子丙烯酰胺聚合物赋予表面活性剂基配制品的“粘稠”的流变性显著降低。

[0027] 以约 0.001-10 的阳离子丙烯酰胺 /wt 半乳甘露聚糖聚合物的比例的阳离子聚半乳甘露聚糖，和诸如柠檬酸、富马酸、己二酸、和其他中和酸的酸，以及诸如碳酸氢钠的碱的混合，产生干粉组合物，其易于分散在水中，形成流畅的聚合物水溶液。所述组合物或者在聚合物水溶液中，或者以干粉组合物形式，可以直接添加到个人护理或家用护理配制品中，如表面活性剂基配制品，产生的组合物表现出改善的硅酮沉积，但是降低了粘滞性，并改善了发泡性能。所述聚合物溶液或干粉组合物也可以在纺织品应用、油回收应用、纸张应用、和涂层应用中发现用途。

[0028] 所述组合物在配制化妆品或个人护理组合物中是有用的，特别是清洁组合物，如沐浴露、香波配制品和其他的调理剂组合物。所述组合物在配制家用护理组合物、织物护理组合物、纸张组合物、纸张涂层组合物、和涂层组合物中也是有用的。

[0029] 所述组合物比单独的聚合物的应用优势在于改善了分散相从表面活性剂基体系中的沉积，并改善了组合物赋予的，尤其是个人护理和家用护理组合物中的调理性能，而没有不期望的“粘稠”流变性的负面效果，并改善了发泡和泡沫性能。特定分子量和电荷密度的阳离子水溶性合成聚电解质与特定分子量和电荷密度的非纤维素阳离子多糖聚合物的

混合的其他优势在于,产生易于在水性配制品中分散而无需 pH 调节并不会结块的组合物。组合物不会赋予表面活性剂基配制品以弹性、“粘滞的”流变性。相反,高 MW 阳离子丙烯酸胺聚合物典型地溶解以赋予配制品“粘滞的”流变性。相反,本发明的组合物赋予配制品以更期望的流变性,并降低粘滞性。

[0030] 本发明的组合物可以配制成表面活性剂组合物,如清洁组合物,以产生配制品,其改善了活性组分的沉积,同时降低粘滞性并改善美感,如发泡和泡沫产生。本发明的组合物还可以配制成调理配制品,如头发调理剂,以在头发的湿润或干燥状态下梳理期间,赋予流畅并减少打结。

[0031] 包含本发明的阳离子水溶性聚电解质及所述阳离子水溶性聚电解质与非纤维素阳离子多糖或其衍生物的组的表面活性剂基调理或清洁组合物已经显示出硅酮在所有头发类型上沿头发纤维的改善的均一性和靶向提供,包括受损头发或漂白头发,提供改善头发的润滑性或柔顺,如通过干梳和摩擦测试测量的,改善梳理性能和改善清洁体验的美感方面,如发泡和纹理,当从硅酮或非硅酮清洁组合物中提供时,并增强诸如吡啶硫酮锌和碳酸锌的抗头屑剂对人造皮肤(作为头皮的模型)上的提供,同时保持更低的“粘稠”流变性,这与涉及现有技术的较高 MW 的阳离子水溶性聚电解质的弹性流变性相反。

[0032] 还已经发现,基于硼酸盐、铝盐、铜、铁、钙、和钠盐、乙二醛、以及基于钛和锆的金属盐的组的应用,如 US Publication Nos. 2008-0112907 A1 和 2008-0112906 A1 中所述,其公开在此并入作为参考,与作为阳离子水溶性聚电解质聚合物与非纤维素阳离子多糖或其衍生物的聚合物组合上的表面涂层应用的多元醇或多糖聚合物的组的应用,改善了本发明的组合物的分散性和溶解性能。

[0033] 还预期所述组合物改善其他有益的活性材料,如色素或染色剂,诸如硒和水杨酸的抗头屑剂、香料、抗菌材料、UV 保护剂、遮光剂、生发剂等,在头皮、头发、和头发、皮肤、其他胶质基材、织物基材、和硬面基材上的沉积。

## 附图说明

[0034] 图 1 是显示从调理香波上沉积的全部硅酮及在少女棕发上的分布的图。

[0035] 图 2 是显示从调理香波上沉积的全部硅酮及在少女棕发 SLES-3EO 预洗上的分布的图。

[0036] 图 3 是描述从抗头屑模型香波 Zn (Avg) ppm 沉积锌的图——硅酮粒径的影响(30  $\mu$  vs. 0.3  $\mu$  二甲基聚硅氧烷)。

## 具体实施方式

[0037] 本发明的表面活性剂基组合物包括结合了典型地包括在家用护理组合物、织物护理组合物或个人护理组合物中的表面活性剂和活性成分的阳离子水溶性聚电解质。在本发明的第二实施方案中,除了阳离子水溶性聚电解质和表面活性剂外,表面活性剂基体系还包括阳离子多糖,其中组合物在增加组合物的分散相的沉积上是特别有效的。

[0038] 阳离子水溶性聚电解质由 (1) (甲基) 丙烯酰胺和基于 (甲基) 丙烯酰胺的阳离子单体、和 / 或水解稳定的阳离子单体的共聚物、(2) (甲基) 丙烯酰胺、基于阳离子 (甲基) 丙烯酸酯的单体、和基于 (甲基) 丙烯酰胺的单体、和 / 或水解稳定的阳离子单体的三元聚



合物形成。在全部所述应用中,术语(甲基)丙烯酰胺表示甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0039] 阳离子水溶性合成聚电解质的总电荷密度为约 0.001-4meq/g, 优选约 1.0-2.5meq/g, 和更优选约 1.5-2.2meq/g, 作为去离子水中的 1% 溶液测量, 其溶液粘度为 10-3000mPas, 优选 80-2000mPas, 和更优选 90-1500mPas。另外, 通过体积排阻色谱测量的分子量为约 500000-2 百万, 通常为约 1 百万, 如随后所解释的。

[0040] 基于(甲基)丙烯酸酯的阳离子单体包括, 含有季 N 原子的(甲基)丙烯酸的阳离子化酯。优选使用在烷基和烯基上具有 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 的季铵化(甲基)丙烯酸二烷基胺烷基酯, 尤其是用氯甲烷季铵化的(甲基)丙烯酸二甲氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、和(甲基)丙烯酸二乙氨基丙酯的铵盐。特别优选丙烯酸二甲氨基乙酯, 用卤代烷季铵化, 尤其是用氯甲烷或苄基氯或硫酸二甲酯(ADAME-Quat)。

[0041] 基于(甲基)丙烯酰胺的阳离子单体包括在烷基和烯基上具有 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 的季铵化的二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺。特别优选二甲氨基丙基丙烯酰胺, 用卤代烷季铵化, 尤其是用氯甲烷或苄基氯或硫酸二甲酯。

[0042] 除了在前描述的二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺外, 水解稳定的阳离子单体可以是所有可以被认为对 OECD 水解测试稳定的单体。实例为二烯丙基二甲基氯化铵或水溶性阳离子苯乙烯衍生物。

[0043] 丙烯酰胺、用氯甲烷季铵化的(甲基)丙烯酸 2-二甲氨基乙酯(ADAME-Q) 和用氯甲烷季铵化的 3-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺(DIMAPA-Q) 特别优选作为依据本发明的阳离子聚电解质。另一个优选的聚电解质由丙烯酰胺和电荷密度为 1.0-3.0meq/g 的丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵形成。

[0044] 可以通已知的方法合成聚电解质, 如乳液、溶液、凝胶和悬浮聚合, 优选凝胶和溶液聚合。通过控制聚合方法, 在终产物中的未反应的残留单体的浓度可以被控制。通常, 期望存在于聚电解质中的残余单体小于约 0.04%, 优选小于 0.02%, 和最优选小于 0.01%。我们发现, 额外的聚合后加工步骤进一步降低聚电解质产品中的未反应残余单体至小于约 0.005%。

[0045] 优选的, 通过将基于(甲基)丙烯酸酯的阳离子单体和基于(甲基)丙烯酰胺的单体和/或水解稳定的阳离子单体和(甲基)丙烯酰胺的组合混合, 并引发聚合而合成所述聚电解质。在聚合期间, 由单体溶液形成固体凝胶, 随后压碎、干燥和粉碎。

[0046] 聚合优选作为隔热聚合实施, 并可以用氧化还原体系或光引发剂引发。而且, 两种引发方法的组合都是可以的。氧化还原引发剂体系包含至少两个组分——有机或无机氧化剂和有机或无机还原剂。在许多情况下, 含有过氧化单元的化合物被用于所述目的。实例为无机过氧化物, 如碱金属和铵的过硫酸盐、碱金属和铵的过磷酸盐、过氧化氢及其盐, 尤其是过氧化钠和过氧化钙, 或有机过氧化物, 如过氧化苯甲酰和氢过氧化丁基, 或过酸, 如过乙酸。然而, 另外, 也可以使用其他氧化剂, 如高锰酸钾、氯酸钠和氯酸钾、重铬酸钾等。作为还原剂, 可以使用含硫化合物, 如亚硫酸盐、硫代硫酸盐、磺酸和有机硫醇, 如乙硫醇和 2-羟基-乙硫醇、2-巯乙基氯化铵、巯基乙酸及其他。另外, 还可以使用抗坏血酸和低价金属盐, 优选铜(I)、锰(II)和铁(II)盐。还可以使用磷化合物, 如次磷酸钠。在光致聚合的

情况下,用UV光引发反应,这导致引发剂的分解。作为引发剂,可以使用苯偶姻和苯偶姻衍生物,如苯偶姻醚,苄基及其衍生物,如苄基酮,丙烯酰重氮盐,偶氮引发剂,如2,2"-偶氮二异丁腈和2,2"-偶氮双(2-脒基丙烷)盐酸盐或乙酰苯衍生物。相对于单体溶液,氧化和还原组分的量为0.00005-0.5wt%,优选0.001-0.1wt%,优选0.001-0.1wt%。对于光引发剂,其可以为0.001-0.1wt%,优选0.01-0.08wt%。

[0047] 聚合可以在聚合容器中,在水溶液中分批进行,或在例如在德国专利3544770中描述的环形带上连续进行。因此引入所述步骤作为参考步骤,并且并入作为公开的一部分。在-20~50℃,优选-10~10℃的温度下引发该过程,并在大气压下进行而不提供外部加热。由于聚合的热量,依据可聚合物质的含量,最大最终温度为50-150℃。

[0048] 在聚合完成时,将以凝胶形式得到的聚合产物压碎。

[0049] 在循环空气干燥烘箱中,将压碎的凝胶在70-150℃下分批干燥,优选80-130℃。可以在带状干燥器或流化床干燥器中,在相同温度下完成干燥。

[0050] 组合物可以包括0.001-50wt%,优选0.005-25wt%,和特别优选0.05-10wt%的阳离子低分子量聚电解质。

[0051] 在本发明中使用的阳离子水溶性合成聚电解质是组合物的一个组分。组合物的第二组分是表面活性剂。任选的组分为相容的溶剂,其也可以用于清洁组合物中,或者是单独溶剂,或者是溶剂的混合物。

[0052] 表面活性剂的实例是阴离子、非离子、两性离子、阳离子或两性型的表面活性剂,及其混合物。在本发明中,阴离子、非离子、两性离子、阳离子或两性表面活性剂可以是可溶或不可溶的,并且(当使用时),存在于组合物中的量为组合物重量的0.01-约50wt%。合成阳离子表面活性剂包括烷基和烷基醚硫酸酯、磷酸酯、和其他通常用于个人护理和家用配制品中的阳离子表面活性剂。

[0053] 非离子表面活性剂可以广泛地确定为含有疏水部分和非离子亲水部分的化合物。疏水部分的实例可以是烷基、烷基芳香类、二烷基硅氧烷、聚氧烯烃、和氟代烷基。亲水部分的实例为聚氧烯烃、氧化膦、亚砷、胺氧化物、和酰胺。在本发明中也可以使用例如购自Air Products and Chemicals, Inc., 商标名为Surfynol®的那些非离子表面活性剂。

[0054] 两性离子表面活性剂的实例是那些被广泛描述为脂族季铵、膦、和铈化合物的衍生物,其中脂族取代基可以是直链或支链以及其中脂族取代基之一含有约8-约18个碳原子,而另一个含有阴离子水溶性基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根、或膦酸根。

[0055] 可以在本发明的清洁组合物的载体体系中使用的两性表面活性剂的实例是被广泛描述为脂族仲胺和叔胺的那些,其中脂族取代基可以是直链或支链,以及其中脂族取代基之一含有约8-约18个碳原子,而一个含有阴离子水溶性基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根、或膦酸根。

[0056] 依据本发明,用于体系中的溶剂应当与清洁组合物的其他组合物相容。可以用于本发明的溶剂的实例是水、水-低级烷醇混合物、和具有3-6个碳原子和2-6个羟基的多元醇。优选的溶剂为水、丙二醇、水-甘油、山梨醇-水、和水-乙醇。(当使用时,)本发明中的溶剂以组合物重量的约0.1%-99%存在。

[0057] 还可以包括其他护理成分和非护理活性成分或有益试剂。溶解的合成聚电解质的作用为调理剂和沉积剂。实例为聚合物在水性溶液中的应用,作为头发或皮肤调理的调理

剂、作为纤维调理剂、或作为抗菌剂。然而，当需要其他活性成分或有益试剂时，必须为用户或用户的躯体提供某些益处。通常，组合物包括一个或多个调理和非调理剂活性成分，如下所讨论的。

[0058] 依据本发明，个人护理组合物、家用护理组合物或公共护理组合物可以是清洁组合物。当清洁组合物是含有至少一种活性个人护理成分或有益试剂的个人护理产品时，个人护理活性成分或有益试剂包括，但不限于，镇痛剂、麻醉剂、抗生素、抗真菌剂、防腐剂、抗头屑剂、抗菌剂、维生素、荷尔蒙、抗腹泻剂、皮质类固醇、抗炎剂、血管扩张剂、角质软化(kerolytic)剂、干眼组合物、伤口愈合剂、抗感染剂、UV吸收剂、以及溶剂、稀释剂、佐剂和其他成分，如水、乙醇、异丙醇、丙二醇、高级醇、甘油、山梨醇、矿物油、防腐剂、功能聚合物、表面活性剂、挥发剂、香料、精油、霍霍巴油、白芒花籽油或其他籽油、硅油或聚合物、润肤剂、和稠化剂。

[0059] 个人护理组合物包括头发护理、皮肤护理、防晒护理、指甲护理、和口腔护理组合物。依据本发明的个人护理产品中适合包括但不限于的活性个人护理成分或有益试剂的实例如下：

1) 香料，其以香味和除臭香料的形式引起感官反应，除了提供香味反应外，还可以减少体臭；

2) 皮肤冷却剂，如甲醇、乙酸薄荷酯、薄荷基吡咯烷酮羧酸酯N-乙基对薄荷烷-3-甲酰胺和其他薄荷醇的衍生物；

3) 润肤剂，如肉豆蔻酸异丙酯、硅酮材料、矿物油、种子油、和植物油，其以增加皮肤润滑性的形式引起触觉反应；

4) 非香料除臭剂，其功能是降低或消除皮肤表面上的微生物群落含量，尤其是那些导致体臭的微生物群落。也可以使用非香料除臭剂的前体；

5) 止汗剂活性成分，其功能是减少或消除皮肤表面上的汗水出现；

6) 润湿剂，其或者通过添加水分，或者防止水分从皮肤挥发，而保持皮肤湿润；

7) 防晒活性成分，其保护皮肤和头发抵抗来自阳光的UV和其他有害光线。依据本发明，临床有效量通常为组合物重量的0.01-10%，优选0.1-5%；

8) 头发处理剂，其调理头发，清洁头发，理顺头发，用作造型剂、丰盈和光泽剂、保色剂、抗头屑剂、头发生长促进剂、头发染料和颜料、发用香料、顺发剂、头发漂白剂、头发润湿剂、头发油处理剂、和抗起球剂；和

9) 口腔调理剂，如牙膏和漱口水，其清洁、美白、除臭并保护牙齿和牙龈。

[0060] 依据本发明，当清洁组合物是家用护理组合物时，所述家用护理组合物包括阳离子水溶性合成聚电解质组合物和至少一个活性家用护理成分或有益试剂。家用护理活性成分或有益试剂必须为用户提供某些益处。依据本发明适合包括但不限于的活性成分的实例如下：

1) 香料，其以香味和除臭香料的形式引起感官反应，除了提供香味反应外，还可以减少气味；

2) 杀虫剂，其功能为将昆虫排斥在特别区域外，或防止其攻击皮肤；

3) 起泡剂，如产生泡沫或肥皂泡的表面活性剂；

4) 宠物除臭剂或杀虫剂，如减少宠物气味的除虫菊酯；

- 5) 宠物香波和活性成分,其功能为从皮肤和头发表面上去污、除异物和除菌;
- 6) 工业级皂条、沐浴露、和液体肥皂活性成分,其从皮肤上除菌、去污、去油脂和油,清洁皮肤,和护理皮肤;
- 7) 消毒成分,其杀灭房间或公共设施中的细菌,或阻止其生长;
- 8) 洗衣软化剂活性成分,其减少静电并使纤维感觉更柔软;
- 9) 洗衣或清洁剂或纤维软化剂成分,其在纤维护理的洗涤、冲洗、和干燥循环期间,减少色彩损失;
- 10) 抽水马桶清洁剂,其去除污垢、杀菌、并除臭;
- 11) 洗衣预除污剂活性成分,其有助于从衣物上去除污垢;和
- 12) 纤维上浆剂,其强化纤维的外观。

[0061] 上述个人护理和家用护理活性成分或有益试剂的列表仅为实例,而不是可用的活性成分的完全列表。在所述类型的产品中使用的其他成分是工业上已知的。除了上述传统使用的成分外,依据本发明的组合物还可以任选地包括下列成分:色素、防腐剂、抗氧剂、营养补充剂、 $\alpha$  或  $\beta$  羟基酸、活性强化剂、乳化剂、功能性聚合物、稠化剂(如盐,例如 NaCl、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、和 KCl,水溶性聚合物,例如羟乙基纤维素和羟丙甲基纤维素,以及脂族醇,例如十六醇)、具有 1-6 个碳的醇、脂肪或脂族化合物、抗菌化合物、吡啶硫酮锌、硅酮材料、烃聚合物、润肤剂、油、表面活性剂、药剂、香料、香水、悬浮剂、及其混合物。

[0062] 依据本发明,可以使用的硅酮材料是聚有机硅氧烷,其可以是聚合物、低聚物、油、蜡、树脂、或胶的形式,或者是聚有机硅氧烷聚醚多元醇、氨基封端的二甲基硅氧烷(amodimethicone)、阳离子聚二甲基硅氧烷材料和任何其他用于个人护理组合物、家用护理组合物或公共护理组合物的硅酮材料。用于本发明的阳离子水溶性合成聚电解质可以用作二合一香波、调理剂、沐浴乳、防晒剂、抗起球和头发定型制品中的调理试剂。用于本发明的阳离子水溶性合成聚电解质还可以用于改善发量、易梳理性、头发修复、或保色、皮肤润湿和保湿、香料保留、头发、皮肤和纤维的防晒寿命、增香、和口腔护理应用中的抗菌性能,并改善家用应用中的纤维的耐磨性和色牢度。

[0063] 可以基于终端应用产品配制组合物。不同的配制品需要不同的添加顺序,以达到期望的终端产品期望的性质。

[0064] 依据本发明,阳离子水溶性合成聚电解质的调理益处表现为个人护理组合物中的调理剂,如护发和皮肤护理组合物。性能在口腔护理组合物中也有表现,如牙膏、漱口水、防龋齿漱口水、和抗菌漱口水,以及在家用护理组合物中也有表现,如用于织物基材和硬质表面清洁剂产品的洗衣清洁剂和软化剂。

[0065] 依据本发明,功能体系基材被确定为涉及个人护理和家用护理应用的材料。在个人护理中,基材可以是皮肤、头发、牙齿、和黏膜。在家用护理产品中,基材可以是硬面,如金属、大理石、陶瓷、花岗岩木材、硬质塑料、和墙板,或软质表面,如织物和纺织品。

[0066] 所述配制品特别有益于作为分散相组合物的沉积助剂,如在前所列的个人护理成分,用于沉积在受损头发或头皮和皮肤上。通过将包括本发明的合成阳离子聚电解质与诸如硅油或霍霍巴油、白芒花籽油的分散相组合物,或诸如吡啶硫酮锌的抗头屑活性成分混合,沉积在受损头发和头皮上的油的量和沉积在头皮上的抗头屑活性成分的量增加。所述组合物还包括表面活性剂和悬浮剂,其保持油或其他分散相作为小滴或颗粒悬浮在组合物

中。当在使用期间稀释时,所述颗粒或小滴沉积在基材上。具有合成阳离子聚电解质的本发明的配制品可以使油在受损头发上的沉积从 100ppm 增加至 1000ppm。

[0067] 本发明的一个特别实施方案还包括非纤维素阳离子改性多糖。合成聚电解质与非纤维素阳离子改性多糖的组合进一步改善调理剂和活性成分的沉积。

[0068] 在此实施方案中,组合物是阳离子水溶性合成聚电解质与非纤维素阳离子改性多糖的组合。非纤维素阳离子改性多糖可以含有不同量的蛋白质作为其组合物的一部分。依据本发明,非纤维素阳离子改性多糖,更特别的是聚半乳甘露聚糖组合物或聚葡甘露聚糖组合物,其含有季铵基团,共价连接在多糖骨架上,阳离子取代度(DS)下限为约 0.0005,上限为约 3.0。优选的,阳离子 DS 的下限为 0.001,更优选 0.002 和甚至更优选 0.01。优选的,阳离子 DS 的上限为 3.0,更优选 1.0,和甚至更优选 0.35。本发明的阳离子聚半乳甘露聚糖或其衍生物的分子量(MW)通常下限为约 10000,上限为约 2000000。优选的,分子量的下限为约 100000,更优选约 200000。优选的,分子量的上限为约 1500000,更优选约 1000000。

[0069] 依据本发明,非纤维素阳离子改性多糖,更优选阳离子聚半乳甘露聚糖或阳离子衍生的聚半乳甘露聚糖,可以具有交联剂,如硼、乙二醛、或其他处理剂,其使非纤维素阳离子改性多糖易于沉积而不会在水中结块。交联剂含量可以小于 5wt% 每克非纤维素阳离子改性多糖,和优选小于 1wt%。交联剂也可以是能够与本发明的聚合物形成不可逆共价交联的类型,产生的产品在水性体系中具有更强的膨胀性。

[0070] 衍生出本发明的非纤维素阳离子改性多糖的聚半乳甘露聚糖选自瓜尔胶、槐豆、塔拉胶(tara)、皂荚、肉桂、和凤凰木。其他可以用于本发明的非纤维素多糖包括黄原胶、结冷胶、文莱胶、鼠李聚糖胶、魔芋胶、阿拉伯胶、大豆多糖、木果糖胶和罗望子果胶。

[0071] 可以用已知的方法将非纤维素阳离子改性多糖的阳离子官能性添加到骨架上。例如,非纤维素多糖,如聚半乳甘露聚糖,可以在足够的时间和足够的温度下与第一季铵盐烷基化试剂反应,如 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、和 2,3-环氧-丙基三甲基氯化铵。优选的实例包括两种缩水甘油基三烷基铵盐的组合或 3-卤代-2-羟丙基三烷基铵盐,其中第一季铵盐试剂是缩水甘油基三甲基氯化铵、缩水甘油基三乙基氯化铵、缩水甘油基三丙基氯化铵、缩水甘油基乙基二甲基氯化铵、缩水甘油基二乙基甲基氯化铵、和其相应的溴化物和碘化物;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三乙基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三丙基氯化铵、3-氯-2-羟丙基乙基二甲基氯化铵、及其相应的溴化物和碘化物;以及诸如含有咪唑啉环化合物的卤化物的季铵化合物。

[0072] 非纤维素阳离子改性多糖还可以含有其他取代基团,如非离子取代基,即羟烷基,其中烷基代表直链或支化的烃部分,具有 1-30 个碳原子(例如羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基)、烷基、芳烷基、或芳基,其中烷基代表直链或支化的烃部分,具有 1-30 个碳原子,或阴离子取代基,如羧甲基基团、磺酸基团、或膦酸基团是任选的。这些任选的取代基通过与试剂反应而连接在非纤维素多糖上,所述试剂例如为(1)烯化氧(例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷),以得到羟乙基、羟丙基、或羟丁基,或(2)氯甲基乙酸,以得到羧甲基,或(3)氯乙磺酸,以得到磺酸基,或(4)氯乙基膦酸,以得到膦酸基。制备衍生的非纤维素多糖的方法是本领域内已知的。非纤维素阴离子改性多糖还可以含有一个或多个其他取代基的混合物,如非离子、阴离子和阳离子取代基。

[0073] 依据本发明,可以在与本发明的非纤维素阳离子改性多糖的混合物中使用的功能

性聚合物的实例包括水溶性聚合物,如丙烯酸均聚物,如 Carbopol®产品和阴离子及两性丙烯酸共聚物,乙烯基吡咯烷酮均聚物和阳离子乙烯基吡咯烷酮共聚物;非离子、阳离子、阴离子、和两性纤维素聚合物,如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙甲基纤维素、阳离子羟乙基纤维素、阳离子羧甲基羟乙基纤维素、和阳离子羟丙基纤维素;丙烯酰胺均聚物和阳离子、两性、以及疏水丙烯酰胺共聚物,聚乙二醇聚合物和共聚物,疏水聚醚,疏水聚醚酮,疏水改性聚醚氨基甲酸酯和其他被称为缔合聚合物的聚合物,疏水纤维素聚合物,聚环氧乙烷-环氧丙烷共聚物,和非离子、阴离子、疏水、两性、和阳离子多糖,如黄原胶、壳聚糖、羧甲基瓜尔胶、海藻酸盐、阿拉伯胶,非离子、阳离子、阴离子、和两性瓜尔胶聚合物,如羟丙基瓜尔胶、疏水瓜尔胶聚合物、羧甲基瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵、瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵、和羟丙基瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵。

[0074] 以重量计,合成的聚电解质对非纤维素多糖的比例为 99 : 1 多糖 : 合成聚电解质 -1 : 99 多糖 : 合成聚电解质。通常,多糖和合成聚电解质的组合物为 5-30wt% 的合成聚电解质与 95-70wt% 的多糖。所述组合可以与在先讨论的表面活性剂、溶剂和活性成分混合,以配制改善的家用护理组合物或个人护理组合物。

[0075] 具有合成阳离子聚电解质和阳离子多糖的组合物特别适用于油性组分沉积在除了受损头发的其他基材上。例如,使用所述与油性组合物的组合,可以使油相的沉积从约 500ppm 增加至约 1200-1500ppm。这使配制品使用较少的油,因为实际上在配制品中有更多的油沉积。

[0076] 所述组合物可以与任意的在先讨论的调理油或其他调理剂混合,当然,可以与任何在先讨论的非调理有益试剂一起使用,以配制清洁组合物、个人护理产品组合物、家用护理产品组合物、或公共护理产品组合物,如在先所讨论的。

[0077] 为了更详细地理解本发明,可以参考随后的实施例,所述实施例用于进一步解释说明本发明,但不限制本发明于有限的概念。除非另外陈述,所有分数和百分数均以重量计。

### 实施例

[0078] 为了达到改善的美感性,包括降低粘稠性、和改善沉积性,通过在 US 专利号 7, 375, 173 中所列的绝热凝胶聚合制备了一系列低分子量阳离子聚丙烯酰胺聚合物,所述文献在此并入作为参考。

### 制备混合物的方法

[0079] 使用下列通用方法制备表 1 中的实施例 10、11 和 12 中的混合物材料。所述相同的方法还用于制备实施例部分中所描述的全部混合物材料。

[0080] 阳离子瓜尔胶聚合物即收即用。通过配备了 0.2 微米 Connidur 筛和鼓风机转子的 Netzsch Condux CUM 150 万能轧机,在 8000RPM 下操作,将本发明的阳离子合成聚电解质粉碎得到 50-60  $\mu\text{m}$  的粉末。通过在方法部分描述的液相色谱法测量,研磨形式的阳离子聚丙烯酰胺的残留丙烯酰胺单体含量 (12ppm) 比初始的未研磨样品 (183ppm) 低。

[0081] 而后使用带式掺合器或 Long Roll 罐式磨机混合干燥的聚合物粉末。使用模拟喷射混合器 (Cuisinart 14 杯食品处理器, Tuthill 泵, 喷枪, 和刻度天平) 将 25-50wt% 的柠檬酸水溶液喷射在掺合的混合物上。为了得到期望的湿度 (6-8% 湿度), 使用流化床干燥器干燥混合物。

[0082] 使用标准 NMR 方法测试混合物的均匀性。

#### 实施例 1-14

[0083] 在含有 12% 的十二烷基醚硫酸钠 /2% 椰油酰胺丙基甜菜碱表面活性剂体系掺混物的香波配制品中,如在表 1 中的实施例 2-3 中所示,含有高分子量、更高粘度的阳离子丙烯酸酯聚合物的香波配制品在长的溶解时间之后,仍然含有残留的未溶解凝胶。

[0084] 通过绝热凝胶聚合法制备的较低分子量的阳离子丙烯酸酯聚合物的溶解性显著改善,如在得到的用于实施例 8 和 9 中的本发明的聚合物的香波配制品中所示,其不含凝胶,并且没有浑浊(更高的澄清度)。实施例 8 和 9 中的本发明的聚合物显示在香波配制品中的改善的溶解性和澄清度,甚至当与通过溶剂聚合(实施例 5)或乳液聚合法(实施例 4)制备的较低 MW 阳离子丙烯酸酯聚合物相比时。

[0085] 重要的是要注意,实施例 5 中的香波含有未溶解的凝胶,甚至在长的溶解时间之后,尽管所述聚合物具有低的水中粘度或分子量。已经确定,所述聚合物是通过溶剂聚合法制备的,而不是用于实施例 1-3、和 6-9 中的聚合物的绝热凝胶聚合法。

[0086] 为了香波中的改善的溶解性,以及为了改善性能,在实施例 8 和 9 中,目标分子量被确定为聚合物的粘度。实施例 8 和 9 的聚合物具有与表 1 中的实施例 4 和 5 中的聚合物类似的粘度,然而,如在表 1 和 2 中所示,在表面活性剂基配制品中,如香波和沐浴露配制品中,实施例 8 和 9 中的本发明的聚合物具有更好的澄清度和溶解性,如在表 1 和 2 中所示的那些。

[0087] 表 1 中的聚合物溶液的粘度数据用于比较聚合物的分子量。如在上提及的,尽管实施例 4 和 5 的聚合物具有与实施例 8 和 9 中的本发明的聚合物相似的粘度,但是其与本发明的聚合物的差别在于其在表面活性剂基体系中的溶解性,表示为香波的澄清度值,在表 1 和 2 中作为 %透光率 (% T)@600nm 表达。

[0088] 本发明的聚合物和实施例 5 的聚合物间的其他差别在颗粒形状和球形颗粒含量的测量上是显著的,这进一步区别所述聚合物。通过使用 PartAn 2001L 光学成像分析系统,测量非球形参数 (NSP),所述聚合物颗粒的形状因子。所述测量显示,对于实施例 5 的聚合物颗粒,NSP 与理想球形的偏差约为 14%,对于本发明的聚合物(实施例 7 和 9),偏差为约 76%。

[0089] 对于每个香波,使用流变仪测量的串破裂处间隙读数,被用作每个香波的“粘稠”流变性的量度。与表 1 中的实施例 5-12 的间隙读数相比,可以推断,间隙读数,以及相关的香波的“粘稠性”,对于实施例 6 中的最高分子量的阳离子丙烯酸酯而言较大,而对于实施例 8 和 9 中的较低粘度的阳离子丙烯酸酯而言较低。阳离子瓜尔胶与所属丙烯酸酯的混合物的“粘稠”性质也随着阳离子丙烯酸酯的分子量的降低而下降,顺序为实施例 10 > 11 > 12。对于低和中等 MW 的聚合物而言,表 1 中,如 US7375173 所述的实施例 13 和 14 中的本发明的聚合物也显示表 1 中使用的香波配制品中的低的粘性值。所述聚合物给出澄清的水溶液,并在所述配制品中给出不透明的香波。

[0090] 相对于对比实施例 1-7,表 1 中的实施例 9-12 中的本发明的聚合物也具有非常低的未反应丙烯酸酯单体。

| 实施例 | 聚合物 <sup>1</sup> | 来源: 阳离子丙烯酸酯 <sup>2</sup> 聚合物 | Mw (SEC法) | meq/克电荷密度@ pH5/pH7 | 1.5% 聚合物粘度(cps) 30 rpm, 4号转子 | 香波粘度/ cps 30 rpm, 4号转子 | 香波相行为   | 串破裂处<br>间隙读数 <sup>4</sup> | 香波的<br>粘性等<br>级 | 未反应的丙<br>烯酰胺单体<br>/ ppm |
|-----|------------------|------------------------------|-----------|--------------------|------------------------------|------------------------|---|---------------------------|-----------------|-------------------------|
| 1   | APTAC-Acm        | Ashland Inc.                 | 1.04E6    | 1                  | 2960                         | 5100                   | 澄清, 无凝胶   |                           |                 | 193                     |
| 2   | APTAC-Acm        | Ashland Inc                  |           | 2.05               | 3300                         | 6900                   | 在香波底部有大的浑浊凝胶  |                           |                 | 464                     |
| 3   | APTAC-Acm        | Ashland Inc.                 | 1.18E6    | 2.                 | 4700                         | 5960                   | 在香波底部有大的浑浊凝胶  |                           |                 | 245                     |
| 4   | MAPIAC-Acm       | Kemira                       |           | 0.5                | 1720                         | 1840                   | 浑浊, 无明显凝胶   |                           |                 | 36                      |
| 5   | APTAC-Acm        | Ciba                         | 1.21E6    | 1.98               | 1360                         | 5980                   | 轻微浑浊。需要延长混合施加*以减少/消除凝胶。在香波的底部发现若干凝胶<br>*在300 rpm下混合-8 hrs |                           | 4               | 311                     |
| 6   | APTAC-Acm        | Developmental                | 1.41 E6   | -                  | 2800                         |                        | 大凝胶   | 6335                      | 1 最粘            |                         |
| 7   | APTAC-Acm        | Developmental                | 1.18E6    | -                  | 1800                         |                        | 一些凝胶  | 6306                      | 2               |                         |
| 8   | APTAC-Acm        | 本发明的聚合物                      | 1.14E6    | 1.88               | 1400                         |                        | 无凝胶   | 6183                      | 3               |                         |
| 9   | APTAC-Acm        | 本发明的聚合物                      | 1.14 E6   | 1.92               | 800                          |                        | 无凝胶   | 5976                      | 4               | 4                       |

<sup>1</sup> APTAC- Acm=丙烯酸酯丙基三甲基氯化铵/丙烯酸酯共聚物、MAPTAC=甲基丙烯酸酯丙基三甲基氯化铵

<sup>2</sup> 实施例1-3: Praestol<sup>®</sup>由Ashland Inc提供, 实施例4: Callaway<sup>®</sup>由Kemira提供, 实施例5: Salcare<sup>®</sup>SC60由Ciba提供

<sup>3</sup> 12%十二烷基聚硫酸钠(SLES)(2EO)/2%椰油酰胺丙基甜菜碱,CAPB; 1%氯化钠; 0.2wt%聚合物

<sup>4</sup> “粘性”测量: 来自TA Instruments的 AR-G2流变仪。平行板几何, 60mm直径。以10u/min拉伸。



|    |                                   |          |         |      |         |      |  |  |     |      |      |   |
|----|-----------------------------------|----------|---------|------|---------|------|--|--|-----|------|------|---|
| 10 | 阳离子瓜尔胶 <sup>5</sup> /实施例2的聚合物的参混物 | 实施例2的聚合物 |         |      |         |      |  |  | 无凝胶 | 5855 | 5    | 2 |
| 11 | 阳离子瓜尔胶/实施例8的聚合物的参混物               | 本发明的聚合物  | 1.01 E6 | 1.14 |         |      |  |  | 无凝胶 | 5803 | 6    | 2 |
| 12 | 阳离子瓜尔胶/实施例9的聚合物的参混物               | 本发明的聚合物  | 1.01 E6 |      |         |      |  |  | 无凝胶 | 5706 | 7low | 2 |
| 13 | APTAC-AETAC-Acm                   | 本发明的聚合物  |         | 2.44 | 3600@2% | 3820 |  |  | 不透明 | 5165 | 9 最低 |   |
| 14 | APTAC-AETAC-Acm                   | 本发明的聚合物  |         | 2.44 | 3600@2% | 4360 |  |  | 不透明 | 5465 | 8 较低 |   |

<sup>5</sup> N-Hance® BF.1.3阳离子瓜尔胶由Ashland Inc, Ashland Aqualon Functional Ingredients Group提供, 还在实施例11、12中。

**表2. 香波澄清度, 表示为%透光率@ 600nm**

| 实施<br>例 | 聚合物 <sup>6</sup> | 阳离子丙烯酰胺<br>聚合物或与阳离<br>子瓜尔胶的掺混<br>物 | meq/<br>克<br>电<br>荷<br>密<br>度 | 1.5% 聚<br>合物<br>粘<br>度<br>/<br>cps<br>30<br>rpm, 4号<br>转子 | 12%SLES/<br>2%CAPB <sup>7</sup><br>香<br>波<br>%T @600nm | %T@600nm<br>表面<br>活性<br>剂<br>香<br>波 <sup>8</sup> | %T@600nm<br>ALS/ALES<br>表面<br>活性<br>剂<br>香<br>波 <sup>9</sup> | VISC./CPS<br>&<br>外<br>观<br>ALS/ALES<br>配<br>制<br>品<br>SP4<br>BF LVT 30RPM |
|---------|------------------|------------------------------------|-------------------------------|---|--|--|--|--|
| 15      | APTAC-AcM        | 实施例2的聚合物                           | 2                             | 3300  | 93.3   | 98.45  | 94.67  | 4760/澄清/存在许多凝胶   |
| 16      | MAPTAC-AcM       | 实施例4的聚合物                           | 0.5                           | 1720  | 43.54  |  |  |  |
| 17      | APTAC-AcM        | 实施例5的聚合物                           | 2                             | 1360  | 87.51  | 93.83  | 81.57  | 4240/浑浊/一些凝胶   |
| 18      | APTAC-AcM        | 实施例8的本发明<br>的聚合物                   | 2                             | 1400  | 95.37  | 97.66  | 97.02  | 4300/澄清/少量凝胶   |
| 19      | APTAC-AcM        | 实施例9的本发明<br>的聚合物                   | 2                             | 800   | 95.91  | 98.13  | 95.63  | 3880/澄清/一些凝胶   |

<sup>6</sup> APTAC-AcM=内烯酰胺丙基三甲基氯化铵/内烯酰胺共聚物, MAPTAC=甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵

<sup>7</sup> 12% SLES(2EO)/2% CAPB ; 1%氯化钠; 0.2wt%聚合物

<sup>8</sup> 烷基糖苷表面活性剂配方; 0.2wt%聚合物

<sup>9</sup> 十二烷基硫酸铵/ 十二烷基聚醚硫酸钠表面活性剂配方; 0.3wt%聚合物

实施例 15-19

[0091] 表 2 中的实施例进一步证明了本发明的聚合物的改善的香波澄清度。实施例 18

和 19 中的本发明的聚合物显示最好的澄清度,表现为在三个表面活性剂体系中,%透光率值 > 95%,具有少量到没有凝胶。实施例 15 中的对比聚合物显示显著的凝胶。实施例 16 和 17 中的对比聚合物显示显著的凝胶,降低的澄清度,表现为在三个表面活性剂体系的两个中,%透光率值小于 90%。

#### 实施例 20-26

[0092] 抗菌活性物质和抗真菌活性化合物,如三氯生、吡啶硫酮锌和其他锌化合物,在皮肤、头发和纤维基材上的增强的沉积是令人感兴趣的。另外,硅酮和其他调理油和香料在所述基材上的改善的沉积效率也是令人感兴趣的。如在表 3A 中所示,含有硅酮乳液(表 3B)和实施例 22 中的本发明的聚合物的模型抗头屑香波比实施例 20 中的市售抗头屑香波产品,在人造皮肤基材上沉积更多的锌。另外,含有实施例 22 的本发明的聚合物的香波与含有实施例 21 的更高 MW 的阳离子丙烯酰胺的香波相比,改善了干燥头发的护理感受,并减少了香波的“粘滞”感。而且,实施例 23 中的本发明的聚合物向体外皮肤基材上提供更高的组合锌和硅酮。比较实施例 25 与 26 表明,对于本发明的所述三元共聚物,在实施例 25 中使用的实施例 13 的较低 MW 的聚合物为体外皮肤基材提供更高的组合锌和硅酮。

#### 实施例 27-33

[0093] 表 4 中的实施例表明,相对于单独的阳离子瓜尔胶聚合物,含有阳离子瓜尔胶与阳离子丙烯酰胺的混合物的香波可以改善硅酮在头发上的沉积。当香波中的硅酮浓度降低时,所述改善尤其显著。如在表 4 中所示,实施例 30 和 31 的混合物组合物比实施例 29 中单独的阳离子瓜尔胶聚合物,在 1.5wt% 的硅酮浓度下,向头发上提供显著更多的硅酮,同时保持与实施例 29 的阳离子瓜尔胶相当的湿和干梳理性能。

[0094] 硅酮在发辫上的分布也是令人感兴趣的,因为通常,硅酮在头发纤维的根部更显著地沉积,而较少沉积在发辫的中部和末端,而这些部位更需要护理。如在表 5 中的实施例 32 中所示,与含有实施例 29 的阳离子瓜尔胶香波组合物的实施例 30 中的香波相比,实施例 30 的香波提供对树脂沿头发纤维的更期望的分布,较少沉积在纤维的根部,而更多硅酮沉积在受损头发的末端。

[0095] 依据方法部分中描述的“硅酮绘图”程序测量硅酮沿发辫长度的分布。

表3A. 模型香波配制品中的护理改善<sup>10</sup>

| 实施例 | 聚合物或配制品                           | 沉积在体表皮上的锌/Ppm<br>(模型香波表3B.) | 干发<br>感觉评价(模型香<br>波表3B.) | 湿发香波评价(模<br>型香波表3B.) | 沉积在体表皮上的锌/Ppm<br>(模型香波表3C.) | 沉积在体表皮上的硅酮/Ppm<br>(模型香波表3C.) |
|-----|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 20  | Head& Shoulders® 香波 <sup>11</sup> | 115                         | 无护理                      | 无评价                  |                             | 642                          |
| 21  | 实施例2的聚合物-对比实施例                    | 904                         | 非常具有调理性                  | 非常粘                  |                             |                              |
| 22  | 实施例9的本发明的聚合物                      | 1022                        | 比实施例18护理和<br>软化强一点       | 有些粘                  |                             |                              |
| 23  | 实施例9的本发明的聚合物                      |                             |                          |                      | 447                         | 1051                         |
| 24  | 对比的Hi MW Cat丙烯酰胺聚<br>合物(实施例2)     |                             |                          |                      | 642                         | 748                          |
| 25  | 实施例13的本发明的聚合物                     |                             |                          |                      | 585                         | 904                          |
| 26  | 实施例14的本发明的中等MW<br>聚合物             |                             |                          |                      | 225                         | 908                          |

<sup>10</sup> 实施例21至26由US2007/0128147中所述配方制备; DC 21491硅树脂源自表3B的Dow Corning; DC1784源自Dow Corning; 聚合物以0.5wt%存在。

<sup>11</sup> 源自Procter & Gamble的市售产品

表3B. 模型硅酮抗头屑香波

|                |                      | 活性成分 % | 香波%基础 | 100g香波 | 预混料制备的添加顺序 |
|----------------|----------------------|--------|-------|--------|------------|
| 水              |                      | 100%   | 74.39 | 0.63   | 1          |
| SLES           | Standapol® ES2       | 25.5%  | 10.00 | 39.22  | 2          |
| SLS            | Rhodapon® LCP        | 29.7%  | 6.00  | 20.20  | 3          |
| 十六醇            | Crodacol® C-95 NF    | 100%   | 0.60  | 0.60   | 5          |
| 椰油酰胺 MEA       | Ninol® CMP           | 100%   | 0.80  | 0.80   | 6          |
| 乙二醇二硬脂酸酯       | Lexemul® EGDS        | 100%   | 1.50  | 1.50   | 7          |
| 聚二甲基硅氧烷<br>预乳化 | DC 2-1491            | 40%    | 1.49  | 3.73   | 11         |
| ZPT            | Zinc Omadine® FPS    | 48%    | 1.00  | 2.08   | 10         |
| 碳酸锌            | Brueggeman Chemicals | 100%   | 1.61  | 1.61   | 13         |
| 盐酸(6N)         |                      | 100%   | 0.18  | 0.18   | 4          |
| 硫酸镁            |                      | 100%   | 0.28  | 0.28   | 9          |
| 25% 氯化钠<br>聚合物 |                      | 25%    | 1.00  | 4.00   | 14         |
|                |                      | 2%     | 0.50  | 25.00  | 12         |
| Germaben II    | Germaben II          | 100%   | 0.66  | 0.66   | 8          |

表3C. 模型硅酮微乳液抗头屑香波

|                |                      | 活性成分 % | 香波%基础 | 100g香波 | 预混料制备的添加顺序 |
|----------------|----------------------|--------|-------|--------|------------|
| 水              |                      | 100%   | 74.39 | 0.63   | 1          |
| SLES           | Standapol® ES2       | 25.5%  | 10.00 | 39.22  | 2          |
| SLS            | Rhodapon® LCP        | 29.7%  | 6.00  | 20.20  | 3          |
| 十六醇            | Crodacol® C-95 NF    | 100%   | 0.60  | 0.60   | 5          |
| 椰油酰胺 MEA       | Ninol® CMP           | 100%   | 0.80  | 0.80   | 6          |
| 乙二醇二硬脂酸酯       | Lexemul® EGDS        | 100%   | 1.50  | 1.50   | 7          |
| 二甲基聚硅氧烷<br>预乳化 | DC 1784              | 40%    | 1.49  | 3.73   | 11         |
| ZPT            | Zinc Omadine® FPS    | 48%    | 1.00  | 2.08   | 10         |
| 碳酸锌            | Brueggeman Chemicals | 100%   | 1.61  | 1.61   | 13         |
| 盐酸(6N)         |                      | 100%   | 0.18  | 0.18   | 4          |
| 硫酸镁            |                      | 100%   | 0.28  | 0.28   | 9          |
| 25% 氯化钠        |                      | 25%    | 1.00  | 4.00   | 14         |
| 聚合物            |                      | 2%     | 0.50  | 25.00  | 12         |
| Germaben II    | Germaben II          | 100%   | 0.66  | 0.66   | 8          |

| 表4. 聚合物混合物在梳理性能和硅酮沉积效率上的影响 <sup>12</sup> |   | 1.5%硅酮在香波中        |                   | 0.75%硅酮在香波中    |                | 1.5%硅酮在香波中     |                | 0.75%硅酮在香波中    |                |
|--|---|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 实施<br>例                                  | 聚合物类型   | 沉积在头发上的硅<br>酮/ppm | 沉积在头发上的硅<br>酮/ppm | 梳理能量/<br>gf-mm | 梳理能量/<br>gf-mm | 梳理能量/<br>gf-mm | 梳理能量/<br>gf-mm | 梳理能量/<br>gf-mm | 梳理能量/<br>gf-mm |
| 27                                       | 没有聚合物对照                                       |                   |                   |                |                |                |                |                |                |
| 28                                       | 阳离子瓜尔胶 <sup>13</sup><br>Ashland Inc.          | 534               |                   | 4441           | 6659           | 3447           |                | 3327           |                |
| 29                                       | 阳离子瓜尔胶 <sup>14</sup><br>Ashland Inc.          | 775               |                   | 3635           | 3202           | 3125           |                | 3929           |                |
| 30                                       | 实施例8的阳离子瓜尔胶聚合物与实施例23的聚合<br>物的混合物; Mw = 1.05E6 | 1390              | 423               | 3447           | 3327           | 3125           |                | 3929           |                |
| 31                                       | 实施例8的阳离子瓜尔胶聚合物与实施例23的聚合<br>物的混合物; Mw = 1.05E6 | 3642              | 1370              | 2536           | 1840           | 2822           |                | 2548           |                |

<sup>12</sup> 12% 月桂醇聚醚2EO硫酸钠/2%椰油酰胺丙基甜菜碱, 1%氯化钠, DC-1784 聚二甲基硅氧烷醇; 0.2wt%聚合物

<sup>13</sup> N-Hance® 3196阳离子瓜尔胶, 由Ashland Inc. 提供

<sup>14</sup> N-Hance® 3215阳离子瓜尔胶, 由Ashland Inc. 提供

| 实施例 | 聚合物               | 棕色头发上沉积的硅酮/ppm | 根部   | 中部   | 末端   |
|-----|-------------------|----------------|------|------|------|
| 32  | 实施例30的本发明的配制品的聚合物 | 1390           | 0.45 | 0.6  | 0.45 |
| 33  | 实施例29的配制品         | 775            | 0.2  | 0.11 | 0.07 |



表6. 聚合物对从表面活性剂体系中提取沉积物的重量的影响<sup>15</sup>

| 实施例 | 配制品聚合物                     | 霍霍巴油在少女棕色发辫上<br>平均溶解重量<br>(g) | Stdev   | 白芒花籽油在少女棕色发边上<br>平均溶解重量<br>(g) | Stdev   | 霍霍巴油在体外皮肤上<br>ppm |
|-----|----------------------------|-------------------------------|---------|--------------------------------|---------|-------------------|
| 34  | 对照聚合物                      | 0.0011                        | 0.0001  | 0.0009                         |         | 0                 |
| 35  | 香波-不含聚合物                   | 0.0011                        | 0.00015 | 0.00075                        | 0.00005 | 0                 |
| 36  | PQ-10 <sup>16</sup>        | 0.0016                        | 5E-05   | 0.00375                        | 0.00015 | 0                 |
| 37  | PQ-67 <sup>17</sup>        | 0.0049                        | 0.00125 | 0.00325                        | 0.00155 | 0                 |
| 38  | 阳离子瓜尔胶 <sup>18</sup>       | 0.0043                        | 0.00125 | 0.004                          | 0.001   | 0                 |
| 39  | 阳离子瓜尔胶 <sup>19</sup>       | 0.0044                        | 0.0001  | 0.0056                         | 0.0004  | 200               |
| 40  | 实施例30的聚合物<br>本发明的聚合物       | 0.0081                        | 0.0002  | 0.01115                        | 0.00085 | 0                 |
| 41  | 实施例30的聚合物(含有比实施例40少30%的香波) | 0.0037                        | 0.0004  |                                |         | 0                 |

<sup>15</sup> 12%月桂醇聚醚硫酸酸钠(2EO)/2%椰油酰胺丙基甜菜碱/0.2wt% Carbomer® 980/1.5wt%油相或如表中所确定的

<sup>16</sup> Polymer® JR30M由 Dow Chemical Company提供

<sup>17</sup> Softcat SX1300H由 Dow Chemical Company提供

<sup>18</sup> NHance® 3196阳离子瓜尔胶, 由Ashland Inc.提供

<sup>19</sup> NHance® 3215阳离子瓜尔胶, 由Ashland Inc.提供

|    |  |         |        |        |         |         |     |
|----|--|---------|--------|--------|---------|---------|-----|
| 42 | PQ-7 <sup>20</sup>                                 |         | 0.0011 | 0      | 0.00395 | 5E-05   | 0   |
|    | 丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵/<br>丙稀酰胺共聚物 <sup>21</sup>             | 本发明的聚合物 |        |        |         |         |     |
| 43 | 丙烯酰胺共聚物 <sup>21</sup>                              |         | 0.008  | 0.0003 | 0.00725 | 0.00195 | 168 |
|    | 实施例43 (含有比实施例43少<br>70%的油的香波)                      | 本发明的聚合物 |        |        |         |         |     |
| 44 | 丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵/<br>丙稀酰胺共聚物 <sup>22</sup> (精炼霍<br>巴油) | 本发明的聚合物 | 0.0031 | 0.0005 | 0.007   | 0.0006  | 0   |
| 45 |  |         | 0.0048 | 0.0002 |         |         | 0   |

### 实施例 34-45

[0096] 对于含有霍霍巴油或白芒花籽油的调理表面活性剂组合物,本发明的阳离子合成

<sup>20</sup> Merquat® 550由Nalco.提供

<sup>21</sup> N-Hance SP-100聚合物; Mw= 8.75E5由Ashland Inc.提供; 电荷密度 1.85meq/g

<sup>22</sup> N-Hance SP-100 聚合物; Mw=8.75E5由Ashland Inc.提供; 电荷密度1.85meq/g;

聚电解质聚合物的独特的增强的沉积进一步通过表 6 中的结果证明。如在实施例 40 中所示,在表 6 中的所有调理聚合物中,本发明的聚合物(与实施例 30 中相同的聚合物)向头发上提供最多的霍霍巴油和白芒花籽油。实施例 43 中的本发明的合成聚电解质聚合物也提供大量的霍霍巴油,以及几乎与实施例 43 中的聚合物相同大量的白芒花籽油。

[0097] 如在表 6 中实施例 44 与实施例 43 的对比结果显示,本发明的合成聚电解质聚合物还向发辫提供相同大量的白芒花籽油,甚至在香波中的白芒花籽油减少 30% 后。

[0098] 如在表 6 中所示,实施例 44,含有本发明的合成聚电解质聚合物的表面活性剂体系,在洗涤程序后,还向合成皮肤模型提供显著量的霍霍巴油。仅有实施例 39 中的阳离子瓜尔胶才能从所述表面活性剂中向皮肤模型基材上提供类似量的霍霍巴油。

#### 实施例 46-60

[0099] 在表 7 和 8 中显示,通过本发明的合成聚电解质增强对树脂在漂白 / 受损头发上的沉积。用于表 7 中的实施例的香波配制品与表 6 中的实施例所用的配制品相同,含有羟基端基硅酮微乳液。实施例 49 中的本发明的聚合物在漂白的头发基材上沉积 500-700ppm 的硅酮。在实施例 50 和 51 中的本发明的聚合物混合物在漂白的头发基材上沉积 200-300ppm 的硅酮。在对比实施例 48 中的阳离子瓜尔胶聚合物在漂白的头发基材上沉积最大值为 100ppm 的硅酮。在对比实施例 47 中的阳离子羟乙基纤维素在漂白的头发基材上沉积最大值为 28ppm 的硅酮。对照香波在漂白的头发基材上沉积低于 10ppm 的硅酮。所述结果证明了本发明的聚合物的改善的护理和沉积性能。

表7. 二合一香波中的硅油在漂白和少女棕色头发基材上的增强的沉积<sup>23</sup>

| 实施例              | 46  | 47                  | 48                  | 49                    | 50                             | 51                             | 49                    |
|------------------|-----|---------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
|                  | 对照  | 对比实施例 <sup>24</sup> | 对比实施例 <sup>25</sup> | 本发明的聚合物 <sup>26</sup> | 本发明的聚合物 <sup>27</sup>          | 本发明的聚合物 <sup>28</sup>          | 本发明的聚合物 <sup>29</sup> |
| 硅油/平均ppm<br>中等棕发 | 30  | 29                  | 1382                | 1545                  | 1688                           | 1626                           |                       |
| 聚合物              | 无   | 聚季铵盐-10             | 阳离子瓜尔胶              | 丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物  | 阳离子羟丙基瓜尔胶/丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物 | 阳离子羟丙基瓜尔胶/丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物 | 丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物  |
| 硅油/平均ppm<br>漂白头发 | <10 | 27                  | 97                  | 562                   | 195                            | 291                            |                       |

<sup>23</sup> 12%月桂醇聚醚硫酸钠(2EO)/2%椰油酰胺丙基甜菜碱/0.4wt% Carbomer® 980/1.5wt% Dow Corning 1784硅树脂微乳液

<sup>24</sup> 聚季铵盐-10; Polymer® LR400, 由 Dow Chemical Company提供

<sup>25</sup> 阳离子瓜尔胶, 由 Rhodia Inc.提供的Jaguar®, 电荷密度1.3meq/g; 1%聚合物的水中粘度 = cps

<sup>26</sup> APTAC/Acm共聚物; 由 Ashland Inc.提供的N-Hance; 电荷密度1.85meq/g; Mw= 8.75E5

<sup>27</sup> 混合物 APTAC/Acm共聚物; 实施例52的阳离子羟丙基瓜尔胶; Mw=1.27E6

<sup>28</sup> 混合物 APTAC/Acm共聚物, 实施例52的阳离子羟丙基瓜尔胶; Mw=8.07E5。由 Ashland Inc.提供的N-Hance® HPCG。

<sup>29</sup> APTAC/Acm共聚物, 由 Ashland Inc.提供的; 电荷密度 2.1meq/g; Mw= 1.14E6

[0100] 表 8B 中的实施例是用表 8A 中的成分制备的。用含有实施例 56 和 57 的本发明的聚合物的香波处理的棕发的改善的调理状态, 以及通过所述配制品在漂白的头发上的改善

的硅酮沉积,与表 8B 中的对比实施例相比较,证明了本发明的。

|             |  | 活性成分% | 香波%基础 | 添加次序          |
|-------------|--|-------|-------|---------------|
| 水           |  | 100%  | 76.78 | 1             |
| SLES        | Standapol® ES2   | 25.5% | 10.00 | 2             |
| SLS         | Rhodapon® LCP  | 29.7% | 6.00  | 3             |
| 椰油酰胺丙基甜菜碱   | Amphosol® CA   | 30%   | 2.0   | 4             |
| 椰油酰胺 MEA    | Ninol® CMP   | 100%  | 0.50  | 7             |
| 乙二醇二硬脂酸酯    | Lexemul® EGDS  | 100%  | 1.50  | 8 (在74°C下添加)  |
| 二甲硅油预乳化     | 40/60混合的Path硅酮TBF-300K/TBF-350, 作为SLS表面活性剂+NaCl中的63%活性成分乳液(用IKA高剪切搅拌器混合) | 63%   | 1.0   | 10 (在30°C下添加) |
| 柠檬酸钠        |  | 100%  | 0.2   | 5             |
| 柠檬酸         |  | 25%   | 0.1   | 6             |
| 氢氧化钠        |  | 10%   | 视需要   | 6a            |
| 25%氯化钠      |  | 25%   | 1.00  | 11            |
| 聚合物         |  | 1.5%  | 0.25  | 12            |
| Germaben II | Germaben II  | 100%  | 0.66  | 9             |

表8B. 珠光二合一香波的调理性能: 硅酮在头发上的沉积<sup>30</sup>

| 实施例   | 53   | 54                   | 55   | 56                              | 57   | 58                | 59                   | 60                |
|---|--|----------------------|--|---------------------------------|--|-------------------|----------------------|-------------------|
|   | 对比实施例  | 对比实施例                | 对比实施例  | 本发明的聚合物                         | 本发明的聚合物                                    | 对比实施例             | 对比实施例                | 对比实施例             |
|   | 0.125%<br>AETAC-Acm <sup>31</sup><br>聚季铵盐-33 | 阳离子瓜尔胶 <sup>32</sup> | 0.2% 对比实施<br>例: 聚合物水溶<br>液的混合物 <sup>33</sup> | 阳离子瓜尔胶<br>/AETAC-Acm<br>聚季铵盐-33 | 0.2%混合物阳<br>离子瓜尔胶<br>/AETAC-Acm<br>聚季铵盐-34 | 实施例48中的阳<br>离子瓜尔胶 | 阳离子瓜尔胶 <sup>35</sup> | 实施例38中的阳<br>离子瓜尔胶 |
| 香波pH@24hr   | 5.73   | 5.76                 | 5.73   | 5.81                            | 5.84                                       | 5.79              | 5.84                 | 5.77              |
| 香波粘度 @<br>24hr; (Brookfield<br>LVT sp. 4/30ppm<br>2min., 在广口瓶<br>中) | 5280   | 4200                 | 5340   | 4680                            | 5080                                       | 7700              | 5940                 | 5840              |
| 香波评价  | 稠/富有泡沫, 有<br>弹性                              | 几乎无任何泡沫              | 非常少的泡沫,<br>稠, 很少弹性                           | 有弹性, 几乎无<br>任何泡沫                | 稠/富有泡沫, 有<br>弹性                            | 非常少的泡沫,<br>稠      | 较少泡沫, 稠              | 几乎无任何泡沫           |
| 干燥的标发评价   | 没有多少调理性                                      | 没有多少调理性              | 没有多少调理性                                      | 调理性                             | 调理性  | 调理性               | 调理性                  | 调理性               |

<sup>30</sup> 所有聚合物浓度 @ 0.25wt%, 除了所显示的<sup>31</sup> AETAC/Acm: 丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物, 由SNF 提供的Flopam® FO 4190SH<sup>32</sup> N-Hance®阳离子瓜尔胶, 由Ashland Inc. 提供, 0.8meq/g; 1%水中粘度=45cps<sup>33</sup> 水溶液混合物: 67份 (实施例51的聚合物)/33份 (丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物, 由SNF 提供的Flopam® FO 4190SH<sup>34</sup> 固体混合物: 57份丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物, 由SNF 提供的Flopam® FO 4190SH/43份 N-Hance 3270阳离子瓜尔胶, 由Ashland 提供<sup>35</sup> 阳离子瓜尔胶, 由Ashland Inc. 提供的N-Hance BF17

|                            |     |     |     |     |     |    |     |     |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| 在白种人少女棕<br>发上沉积的硅酮<br>/ppm | 182 | 128 | 238 | 217 | 194 | 89 | 218 | 120 |
| 在漂白的头发上<br>沉积的硅酮/ppm       | 24  | 9   | 44  | 65  | 56  | 30 | 27  | 40  |

### 实施例 61-63

[0101] 通过本发明的聚合物,二合一香波中的硅酮在少女棕发上独特的沉积轮廓显示于图 1 和 2 中。在图 1 中,在用硅酮二合一调理香波处理之前,预先用月桂醇聚醚硫酸钠 (2EO) 表面活性剂洗涤头发。在图 2 中,在用硅酮二合一调理香波处理之前,预先用月桂醇聚醚硫

酸钠 (3EO) 表面活性剂洗涤头发。实施例 61 含有实施例 9 的本发明的聚合物。实施例 62 含有在实施例 10 中使用的阳离子瓜尔胶聚合物, 而实施例 63 含有实施例 12 中的本发明的聚合物。图 1 中的结果证明, 相比于实施例 9 和 10 的聚合物, 实施例 12 中的本发明的聚合物在少女棕色发辫上沉积两倍量的硅酮, 较多的硅酮沿头发纤维扩展, 直到发辫的中段和根部。然而, 在实施例 61 中, 硅酮更均匀地沿发辫的长度沉积, 延展到发辫的受损末端。

表 9. 聚合物 / 香波处理对少女棕发的前进后退接触角的影响

| 实施例 | 纤维根部的相对硅酮   | 纤维直径/微米 |      | 接触角前进/度      |              | 接触角后退/度      |              |
|-----|-------------|---------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|     |             | 纤维 1    | 纤维 2 | 纤维 1         | 纤维 2         | 纤维 1         | 纤维 2         |
| 62  | <b>0.3</b>  | 256     | 166  | <b>86.92</b> | <b>86.97</b> | <b>71.88</b> | <b>70.46</b> |
| 61  | <b>0.55</b> | 291     | 316  | <b>87.25</b> | <b>90.62</b> | <b>75.15</b> | <b>74.27</b> |

#### 单纤维接触角测量

[0102] 如表 9 中所示, 相比于用实施例 62 的香波处理的, 在用实施例 61 的香波处理的头发纤维的末梢观察到较高的接触角。所示结果与实施例 61 中的头发纤维的末梢一致, 比实施例 62 中的头发纤维的末梢更疏水。所示数据支持图 1 和 2 中的结果, 其表明通过实施例 61 的香波, 更多的硅酮被提供到头发纤维的末梢, 实施例 61 含有本发明的聚合物。



| 表 10. 含有本发明的聚合物的洗护产品的梳理性能  |                |     |       |           |           |          |           |                             |  |
|----------------------------|----------------|-----|-------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------------------------|--|
| 组分                         | 重量百分数          | 实施例 | 64    | 65        | 66        | 67       | 68        | 69                          |  |
| 去离子水                       | 补充至100         |     | 对照    | 本发明的聚合物   | 本发明的聚合物   | 本发明的聚合物  | 对比实施例     | 对比实施例                       |  |
| 聚合物 (变量)                   | 1              |     | 没有聚合物 | 实施例11的聚合物 | 实施例30的聚合物 | 实施例9的聚合物 | 实施例29的聚合物 | EIVIVE® <sup>36</sup> 强效柔顺剂 |  |
| Natrosol plus 330S (2% 溶液) |                |     |       |           |           |          |           |                             |  |
| Ceteareth-20               | 0.5            |     |       |           |           |          |           |                             |  |
| 十六醇                        | 4              |     |       |           |           |          |           |                             |  |
| 氨基二甲聚硅氧烷                   | 1              |     |       |           |           |          |           |                             |  |
| Euxyl PE9010               | 0.5            |     |       |           |           |          |           |                             |  |
| 乳酸钠/乳酸                     | q.s.           |     |       |           |           |          |           |                             |  |
| 漂白的头发                      | 湿梳理能量<br>gf-mm |     | 21787 | 1791      | 1570      | 1808     | 2953      | 1759                        |  |
| 漂白的头发                      | 干梳理能量<br>gf-mm |     | 1025  | 814       | 836       | 863      | 1245      | 1394                        |  |

实施例 64-69

[0103] 如在表 10 中所示,与对照漂洗(没有聚合物)、实施例 68 中的阳离子瓜尔胶漂洗、

<sup>36</sup> 由L'Oreal提供的产品

以及实施例 69 中的市售洗护产品相比,使用含有所述聚合物的洗护产品处理漂白头发,实施例 65、66、和 67 中的本发明的聚合物显著降低了漂白头发的湿和干梳理能量。

#### 实施例 70-80

[0104] 如表 11 中所示,本发明的聚合物从二合一调理香波中向漂白头发提供氨基二甲聚硅氧烷调理剂。用含有实施例 76、77、79、和 80 的本发明的聚合物的香波处理头发,与用含有实施例 70 的阳离子硅酮和实施例 71 的氨基二甲聚硅氧烷的没有聚合物的对照处理的头发相比,在漂白头发上的较低的湿梳理能量值证明,调理剂为发辫提供氨基二甲聚硅氧烷和本发明的聚合物的组合。用氨基二甲聚硅氧烷调理剂,实施例 76、77、79、和 80 的本发明的聚合物提供比实施例 72 和 73 的阳离子纤维素聚合物更强的对漂白头发的调理。

[0105] 实施例 74 和 75 中的阳离子瓜尔胶聚合物也提供对漂白头发的好调理,通过所述聚合物所观察到的低湿梳理能量证明。

[0106] 氨基二甲聚硅氧烷含量减少 50% (实施例 79 与 80 相比,以及实施例 77 与 78 相比),显示相对于实施例 79,实施例 80 的聚合物降低了梳理能量,甚至在将氨基二甲聚硅氧烷含量减少 50% 后。所述结果表明,用实施例 80 的聚合物甚至可以进一步减少氨基二甲聚硅氧烷,而保持良好的调理性能。

#### 实施例 81-101

[0107] 本发明的其他聚合物可以如表 12 所示制备。对于挑选的系列所述组合物,使用表 3A 中所示的配制品的修改版本检测锌在体外皮肤基材上的沉积。

[0108] 如在表 12 中所示,相比于市售对照抗头屑香波,以及相比于市售用于沉积的阳离子瓜尔胶聚合物,实施例 104-106 的本发明的聚合物在体外皮肤基材上沉积的锌的量多两倍。在配制品中,降低硅酮的粒径确实影响锌在体外皮肤上沉积的量,然而,本发明的聚合物仍旧胜过市售香波和阳离子瓜尔胶基准聚合物。

表 11. 具有氨基二甲聚硅氧烷二合一调理香波的本发明的聚合物的调理性能: 在漂白头发上的梳理能量降低

| 实施例 | 聚合物                      | wt% 氨基二甲聚硅氧烷 DC 2-8194 | 湿梳理漂白 | 标准偏差<br>湿梳理漂白 |
|-----|--------------------------|------------------------|-------|---------------|
| 70  | 无硅酮季铵盐 DC 5-7113 Control | 1.5                    | 10163 | 987           |
| 71  | 无氨基二甲聚硅氧烷 DC 2-8194      | 1.5                    | 11750 | 2225          |
| 72  | 实施例36的PQ-10-聚合物          | 1.5                    | 5235  | 497           |
| 73  | 实施例37的PQ-67聚合物           | 1.5                    | 6732  | 1427          |
| 74  | 实施例38的阳离子瓜尔胶聚合物          | 1.5                    | 2320  | 179           |
| 75  | 实施例39的阳离子瓜尔胶聚合物          | 1.5                    | 2604  | 337           |
| 76  | 实施例30的本发明的聚合物            | 1.5                    | 2776  | 357           |
| 77  | 实施例30的本发明的聚合物            | 0.75                   | 3609  | 245           |
| 78  | 实施例42的PQ-7               | 1.5                    | 4169  | 975           |
| 79  | 实施例43的本发明的聚合物            | 1.5                    | 3400  | 691           |
| 80  | 本发明的聚合物                  | 0.75                   | 3166  | 410           |

表12. 本发明的掺混物组合物

| 实施例 | 掺混物组合物     | 每100份实施例49的聚合物中的份数 | 阳离子瓜尔胶聚合物, 实施例54=X                          | wt. 聚合物 (g) | wt. 水 (g) | 搅拌2小时后的pH | 添加酸后24小时时的pH | Brookfield LVT粘度/ cps sp. 3, 30 rpm 25C | 克 25% 柠檬酸 /100 克 混合物 | 平均 CD, pH5 meq/g 固体 <sup>37</sup> | 平均丙烯酰胺 <sup>38</sup> 单体 / ppm | 平均残留 APTAC <sup>39</sup> 单体 / ppm |
|-----|------------|--------------------|---|-------------|-----------|-----------|--------------|---|----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 81  | 本发明的掺混物组合物 | 20                 | 阳离子瓜尔胶 Mw=3.35e <sup>5</sup> 电荷密度 0.8 meq/g | 1.0         | 99.0      | 9.7       | 5.4          | 72                                      | 9.7                  | 1.15                              | 10.5                          | 42                                |
| 82  | 本发明的掺混物组合物 | 15                 | 阳离子瓜尔胶 Mw=3.35e <sup>5</sup> 电荷密度 0.8 meq/g | 1.0         | 99.0      | 10.6      | 5.4          | 55.00                                   | 10.6                 | 1.13                              | 4                             | 43                                |
| 83  | 本发明的掺混物组合物 | 10                 | 阳离子瓜尔胶 Mw=3.35e <sup>5</sup> 电荷密度 0.8 meq/g | 1.0         | 99.0      | 11.4      | 5.40         | 49.00                                   | 11.4                 | 1.03                              | 3.5                           | 13                                |
| 84  | 本发明的掺混物组合物 | 5                  | 阳离子瓜尔胶 Mw=3.35e <sup>5</sup> 电荷密度 0.8 meq/g | 1.0         | 99.0      | 11.90     | 5.00         | 37.00                                   | 11.9                 | 0.97                              | 2.5                           | 43                                |
| 85  | 本发明的掺混物组合物 | 30                 | 阳离子瓜尔胶 Mw=3.35e <sup>5</sup> 电荷密度 0.8 meq/g | 1.0         | 99.0      | 89.00     | 5.4          | 89.00                                   |                      | 1.27                              | 15.5                          | 59                                |
| 86  | 本发明的掺混物组合物 | 30                 | X   | 1.0         | 99.0      | 84.00     |              | 84.00                                   |                      |                                   |                               |                                   |
| 87  | 本发明的掺混物组合物 | 50(实施例9的聚合物)       | X   | 1.0         | 99.0      | 8.26      | 5.52         | 232                                     | 0.00                 |                                   |                               |                                   |
| 88  | 本发明的掺混物组合物 | 30                 | X   | 1.0         | 99.0      | 8.72      | 5.51         | 120.0                                   | 0.03                 |                                   |                               |                                   |

<sup>37</sup> 通过Mutek滴定法, 用聚乙烯磺酸测量  
<sup>38</sup> 用液相色谱法测量, 用甲醇提取固体材料。  
<sup>39</sup> 用液相色谱法测量

|     |             |    |   |     |      |      |      |      |      |  |  |  |
|-----|-------------|----|---|-----|------|------|------|------|------|--|--|--|
| 89  | 本发明的<br>聚合物 | 25 | X | 1.0 | 99.0 | 8.87 | 5.52 | 92.0 | 0.00 |  |  |  |
| 90  | 本发明的<br>聚合物 | 20 | X | 1.0 | 99.0 | 8.95 | 5.54 | 72.0 | 0.04 |  |  |  |
| 91  | 本发明的<br>聚合物 | 15 | X | 1.0 | 99.0 | 9.02 | 5.58 | 52.0 | 0.10 |  |  |  |
| 92  | 本发明的<br>聚合物 | 10 | X | 1.0 | 99.0 | 9.11 | 5.47 | 40.0 | 0.00 |  |  |  |
| 93  | 本发明的<br>聚合物 | 5  | X | 1.0 | 99.0 | 9.13 | 5.58 | 40.0 | 0.03 |  |  |  |
| 94  | 本发明的<br>聚合物 | 50 | X | 1.0 | 99.0 | 8.26 | 5.52 | 232  |      |  |  |  |
| 95  | 本发明的<br>聚合物 | 70 | X | 1.0 | 99.0 | 7.16 | 5.50 | 412  |      |  |  |  |
| 96  | 本发明的<br>聚合物 | 75 | X | 1.0 | 99.0 | 6.72 | 5.49 | 472  |      |  |  |  |
| 97  | 本发明的<br>聚合物 | 80 | X | 1.0 | 99.0 | 6.30 | 5.32 | 512  |      |  |  |  |
| 98  | 本发明的<br>聚合物 | 85 | X | 1.0 | 99.0 | 5.52 | no   | 560  |      |  |  |  |
| 99  | 本发明的<br>聚合物 | 90 | X | 1.0 | 99.0 | 4.81 | no   | 604  |      |  |  |  |
| 100 | 本发明的<br>聚合物 | 95 | X | 1.0 | 99.0 | 4.22 | no   | 624  |      |  |  |  |

| 实施<br>例 | 聚合物                    | Zn(平均)/ppm-30u 二<br>甲硅油 | 标准偏<br>差 | 中<br>值 | Zn(平均)/ppm-0.3u 二<br>甲硅油 |
|---------|------------------------|-------------------------|----------|--------|--------------------------|
| 101     | 市售Head&Shoulders       | 115.4                   | 52.51    | 86     |                          |
| 102     | 实施例9的聚合物               | 135                     |          | 120    |                          |
| 103     | 阳离子瓜尔胶 <sup>xi</sup>   | 150                     |          |        | 105                      |
| 104     | 实施例88的本发明的<br>聚合物      | 250                     |          |        |                          |
| 105     | 本发明的聚合物 <sup>xii</sup> | 415                     |          |        | 148                      |
| 106     | 实施例8的本发明的聚<br>合物       | 1022                    |          |        | 235                      |

### 标准测试程序

[0109] 湿发和干发梳理测量是典型地用于测量香波和调理剂应用中的调理性能的测试方法。在皮肤护理应用中,皮肤润滑或减少摩擦力或皮肤的软化感受、减少水蒸气转播和改善皮肤弹性是用于测试皮肤护理的测试方法。在需要调理性能的表面活性剂基家用清洁产品配制品中,如餐盘清洁剂、织物柔软剂、和抗静电产品,护理指赋予织物柔软感受并消除静电效应、消除织物纤维破损或被称为起球的变形。赋予织物保色性能也是重要的,并可以测量。

[0110] 香波中的硅酮在发辫上的沉积,以及锌在人造皮肤上的沉积,可以通过若干技术测量。以下描述了一种用于对沉积在头发上的硅酮进行量化的技术和一种对锌在诸如人造皮肤的固体基材上沉积进行量化的技术。

### 硅酮沉积测量

[0111] 当去除样品支持器后,称取每个为 2-5 克的发辫样品,精确到 mg,并置于具有约 150ml 二氯甲烷的清洁的 8oz 广口瓶中。在室温下振摇样品 1.5 小时。用 Whatman#41 滤纸过滤二氯甲烷上清液,并定量转移至清洁的 8oz 广口瓶中,用温热和氮气喷射挥发至干。而后将每个样品溶解在 2ml 氘代氯仿中,定量转移至 5ml 容量瓶中。使用氘代氯仿冲洗三次,以将每个样品转移至 5ml 容量瓶中。用溶剂将所有容量瓶稀释至刻度并倒置。在 NICOLET MAGNA 550FT-IR 中,使用 150 共添加 (co-added) 扫描,在  $4\text{cm}^{-1}$  的分辨率和 0.4747 周转率下,用 0.1cm 固定通道盐池测量每个样品。使用氘代氯仿参比光谱扣去溶剂谱带 ( $\text{diff} = 1.0$ )。通过测量  $1260\text{cm}^{-1}$  处的 Si-CH<sub>3</sub> 伸缩 (基线  $1286$  和  $1227\text{cm}^{-1}$ ) 的峰高,随后用延展至 10-300ppm 的低水晶校正曲线转换成 mg/ml 的硅酮,以测量硅酮水晶。对每个样品校正稀释体积和样品重量。所有值报告为精确到 ppm。

### 沿发辫长度的硅酮绘图

[0112] 使用表面红外线技术、衰减全反射红外光谱 (ATR-IR) 绘制硅酮沉积的相对浓度。所述技术可以用于定量绘制硅酮沿头发纤维的表面沉积。ATR 附件最通常与傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱一起使用,被称为 FTIR/ATR。所述技术是一种表面分析法,依据包括 ATR 晶体角、ATR 晶体的折射率、和样品的折射率的若干因素,其所研究的分析物深度为  $\sim 0.3\mu\text{m}$  至 4 或  $5\mu\text{m}$ 。所述技术测量硅酮在表面层至  $3\mu\text{m}$  深度上的硅酮的量。用于所述研究的 ATR-IR 技术使用  $796.5\text{cm}^{-1}$  附近 (正切基线) 的硅酮带的峰高对  $940.1\text{cm}^{-1}$  至  $919.9\text{cm}^{-1}$  (正切基线) 的头发参比带的面积切片的比例,依据等式 1 确定相对表面硅酮含量。所述表面

硅酮测量方法显示与 300ppm-4000ppm 范围内的总提取硅酮含量相关。

比率： $796.5\text{cm}^{-1}$  的峰高 / 峰面积 ( $940.1\text{cm}^{-1}$  至  $919.9\text{cm}^{-1}$ ) = 相对表面硅酮含量 (检测限 = 0.05) (等式 1)

[0113] 所述技术可以用于在一次测量中,用 1mm 圆斑测量约 10-20 束头发。将每个发辫的一束纤维置于 Thermo-Nicolet MAGNA\*760FTIR 光谱仪的 Golden Gate\* 金刚石 ART 附件上,光谱仪配有氘代硫酸三甘肽 (DTGS) 检测器。在发辫上从末梢开始,向发辫的底部运行,在 12 个不同位置上收集红外光谱。

#### 锌和调理油沉积

##### 锌在体外皮肤样品上的测量

[0114] 在 30ml 玻璃广口瓶中,将一克香波分层堆积在二十克水的顶部。用磁力搅拌棒将所述混合物搅拌 10 秒。将混合物倒进 2.5cm 见方的 Vitro-Skin® (IMS Inc., Portland, ME) 的中心,将其 (按照制造商的说明) 预水化,而后在布氏漏斗上用去离子水预润湿。在重力过滤下通过 Vitro-Skin 过滤液体。在重力过滤下用三次去离子水冲洗 (50ml, 40°C) Vitro-Skin,在抽吸器真空下冲洗三次。而后从漏斗中移出 Vitro-Skin 样品,在室温下空气干燥过夜。而后用 X 射线荧光光谱分析 Vitro-Skin 样品中的锌。

##### 霍霍巴油和白芒花籽油沉积——定量

[0115] 称取发辫或体外皮肤样品,用 100ml 庚烷提取两次。合并两个提取溶液,蒸发至干,记录重量。

##### 单独纤维张力计测量

[0116] 使用 Kruss<sup>xlii</sup> K100SF 单独纤维张力计测定用二合一调理香波处理的头发的末梢的疏水性,以测量浸没在水中的头发末梢的润湿性。

##### 湿 / 干梳理性能测量——少女中褐色欧洲头发和轻度漂白欧洲中褐色头发护理:

[0117] 在恒定的温度和湿度下测量 (72 °F 和 50% 相对湿度)。

##### 仪器:

Instron 1122 (2 磅载荷池, 500g 使用范围)

##### 预洗程序:

[0118] 用月桂基硫酸钠、SLS、或其他阴离子表面活性剂,例如月桂基醚硫酸钠 (SLES) 洗涤每个发辫两次,使用 0.1g-5g 表面活性剂 / 克发辫,洗涤两次,而后在 73 °F 和 50% 相对湿度下空气干燥过夜。两次洗涤的发辫用大齿梳手梳 5 次,并用小齿梳手梳 5 次。(共 10 次)。

[0119] 对于漂白和少女头发,使用下列梳理方案。使用两个或三个发辫,每个发辫梳理 8 次,由两到三个发辫得出平均值,在上述测量之前,对发辫进行多次预梳理。

##### 洗发程序

1. 每个发辫被洗发两次,用量为 0.1g 香波每 1g 发辫 (所有发辫为 3.0g)
2. 每个洗涤的发辫用大齿梳手梳两次。
3. 将手梳过的发辫加载到 Instron 仪器中,将十字头降低至下死点。用小齿梳梳理发辫两次,并置于双梳中。

在标准条件下运行 Instron。

当进行测试后,用 DI 水喷射头发,以保湿。

4. 当完成八次测试后,将发辫悬挂过夜。
5. 次日,对每个发辫进行八次干梳理测试。未对干燥发辫进行手梳。
6. 对 16 次 Instron 运行的湿梳理能量进行平均,用标准偏差报道平均值。
7. 对 16 次 Instron 运行的干梳理能量进行平均,用标准偏差报道平均值。

#### 用 HPLC 离子排阻法测量阳离子聚丙烯酰胺聚合物中残留的丙烯酰胺单体

本方法用于测定阳离子聚丙烯酰胺聚合物中残留的未反应丙烯酰胺。本方法使用 Bio-Rad Aminex HPX 87H 柱和等度流动相 (0.1N 硫酸水溶液)。使用 UV 检测器在 200nm 下完成检测。

#### 设备

(1) 液相色谱——Agilent 1200 系列四元 LC 系统,二极管阵列检测器,自动进样器,恒温柱箱和 ChemStation 软件或等价物,购自 Agilent Technologies,2850 Centerville Road BU3-2, Wilmington, DE 19808-1610, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)。

(2) Bio-Rad Aminex HPX-87H, 300mm×7.8mm, 购自 Bio-Rad Laboratories, Inc., 2000 Alfred Nobel Drive, Hercules, CA 94547, [www.bio-rad.com](http://www.bio-rad.com), Cat. No. 125-0140。

(3) Branson 220 超声波浴, 购自 Branson Cleaning Equipment Company, Parrott Drive, Shelton, CT 或等价物。

(5) 自动进样器小瓶, 2mL, 购自 VWR International, Cat. No. 5182-0555 或等价物。

(6) 漩涡振荡器, 型号 G-560Genie 2- 同前或等价物。

(7) 分析天平, 量程为 0.1g 至精确到 0.00001g (100 毫克至精确到 0.01 毫克), Mettler-Toledo AX205 或等价物。

#### 试剂

(1) 去离子水, 高纯——使用可购得的最高纯度的水。可以通过离子交换净化器制备去离子水, 例如 Milli-Q 试剂水系统, Millipore Corporation, 290 Concord Rd., Billerica, MA 01821。必须避免细菌生长。

(2) Burdick & Jackson HPLC 级乙腈——购自 Honeywell Burdick & Jackson, 101 Columbia Road, Morristown, NJ 07962, Cat. No. 015-4。

(3) 丙烯酰胺——99+%, 电泳级——购自 Sigma-Aldrich, [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com), Cat. No. 148660-500G。

(4) 磷酸, 85%, ACS 试剂级 ( $H_3PO_4$ , CAS 7664-38-2)——同前, Cat. No. 466123-25G 或等价物。

(5) 提取液——800mL 的 Burdick & Jackson 级乙腈与 200mL 的高纯去离子水混合。调节溶液至室温。

#### 仪器操作参数

|      |  |
|------|--|
| 色谱柱  | Bio-Rad Aminex HPX-87H, 300mm X 7.8mm      |
| 流动相  | 等度, 0.01N 硫酸水溶液                            |
| 流速   | 0.5 mL/min.                                |
| 柱温   | 50°C                                       |
| 进样体积 | 50 µL                                      |
| 检测器  | 二极管阵列, 检测波长: 200nm, 参比波长: 550nm, 带宽 100nm。 |

标定

- (1) 称取约 0.02g 丙烯酰胺, 精确到 0.0001g, 置于 100ml 容量瓶中。
- (2) 用提取溶液 (试剂 5) 80/20 乙腈 / 水定容至刻度。
- (3) 振摇使丙烯酰胺溶解。这样得到约 0.2mg/ml 的丙烯酰胺溶液。
- (4) 吸取 1ml 上述溶液至 100ml 容量瓶中。
- (5) 用提取溶液 (试剂 5) 80/20 乙腈 / 水定容至刻度。
- (6) 振摇混合溶液。这样得到约 0.002mg/ml 的丙烯酰胺溶液。
- (7) 在操作条件下使用色谱, 注射空白 (试剂 5)。
- (8) 在操作条件下使用色谱, 注射丙烯酰胺标准溶液。
- (9) 在标准溶液的色谱中测定丙烯酰胺的峰面积。标准溶液的色谱见图 1。

程序

- (1) 称取约 0.1g 样品, 精确到 0.0001g, 置于 17ml 小瓶中。
- (2) 吸取 5ml 的 80/20 乙腈 / 水 (试剂 5) 至小瓶中。
- (3) 将样品置于超声浴中 15 分钟。
- (4) 使用漩涡振荡器混合, 使样品在室温下平衡。
- (5) 将液体移入 HPLC 自动进样小瓶中 (如果必要的话, 过滤)。
- (6) 在操作条件下使用色谱, 注射样品溶液。
- (7) 在色谱中确定丙烯酰胺相应的峰, 并测定峰面积。样品的色谱见图 2。

计算

$$\frac{A_s \times C_{rs}}{A_{rs} \times C_s} \times 100\% = \text{Wt \% 丙烯酰胺}$$

其中:

$A_s$  = 在样品色谱中发现的丙烯酰胺峰的面积

$C_{rs}$  = 参比标准溶液中的丙烯酰胺的浓度 (mg/ml)

$A_{rs}$  = 参比标准色谱中发现的丙烯酰胺峰的面积

$C_s$  = 样品的浓度 (mg/ml)

报告

报告样品中的丙烯酰胺的 Wt%, 精确到 0.0001%。

[0120] 在香波配制品 I, 表 1 中的下列实施例 1-6 中, 使用漂白头发和少女棕发上的标准



梳理方案,展示了上述技术的若干实施例。所述配制品仅显示用于实施例,可以包括其他含有其他硅酮,或其他油的配制品,例如矿物油,或任何通常用于调理油的其他物质,如甘油,或护理成分,如泛酸或衍生物。

#### 分子量

[0121] 使用水体积排阻色谱测定重均分子量。

用于阳离子聚合物的体积排阻分析条件

将聚合物溶解在流动相中,浓度为约 2mg/ml,将 0.15ml 体积注入色谱柱中。

流动相:0.2M 氯化钠 /0.1%三氟乙酸, pH 2

流速:0.8ml/min

色谱柱:Suprema Max预柱+3000Å+100Å (8.0mmx300mm, 10 μ m) 色谱柱串联

柱温:35°C

DRI 检测器温度:35°C

光散射光度计:灵敏度 ×100

样品浓度:典型地为 2mg/ml (0.2%, 除非另外注明),在流动相中

样品制备:在流动相中搅拌至少 1-2 小时

样品溶液外观:澄清;如果浑浊,注明

过滤:0.45 μ m PVDF 膜过滤器;如果过滤困难,注明

[0122] 阳离子水溶性合成聚电解质组合物可以高效地沉积在基材上,如头发、皮肤、牙齿、口腔黏膜、或织物纤维,并可以赋予基材益处。通过沉积在基材上,阳离子水溶性合成聚电解质组合物也可以沉积其他成分,其改善调理或增强基材的特性。在本发明中使用的阳离子水溶性合成聚电解质组合物还有能力从清洁配制品或补水配制品中调理皮肤,因为所述聚合物也可以更好地提供油相,尤其是用于面霜和洗液中。

[0123] 令人惊奇的是,已经发现,阳离子水溶性合成聚电解质组合物可以用作沉积剂而不会赋予表面活性剂基配制品以不可接受的“粘滞”特征。当从硅酮或非硅酮香波中提供时,阳离子水溶性合成聚电解质配制品作为沉积剂,降低了表面活性剂体系在头发上的积累,改善了硅酮沿所有头发类型的头发纤维上沉积的均匀性,包括受损头发或漂白头发,改善了头发的润滑性或柔顺性,这可以通过干梳和摩擦力测试测量,并用于改善其他活性材料在头皮和头发上的沉积,如色素或染发剂、吡啶硫酮锌、香料、抗菌材料等。阳离子水溶性合成聚电解质组合物可以与作为其组合物的一部分的非纤维素阳离子改性多糖组合。所述组合聚合物组合物可以高效地沉积,并赋予施加在头发 / 皮肤上的沉积物以均匀性,并可以赋予角质基材巨大的调理益处。所述聚合物赋予头发定型、润肤乳和防晒霜其他益处。

[0124] 尽管本发明已经参考优选实施方案进行了描述,但是应当理解的是,可以在其形式和细节上变化和修改而不背离本发明所要求的精神和范围。所述变化和修改被认为是包含在附加的权利要求的权限和范围内。

从调理香波上沉积的全部硅酮及在少女棕发上的分布

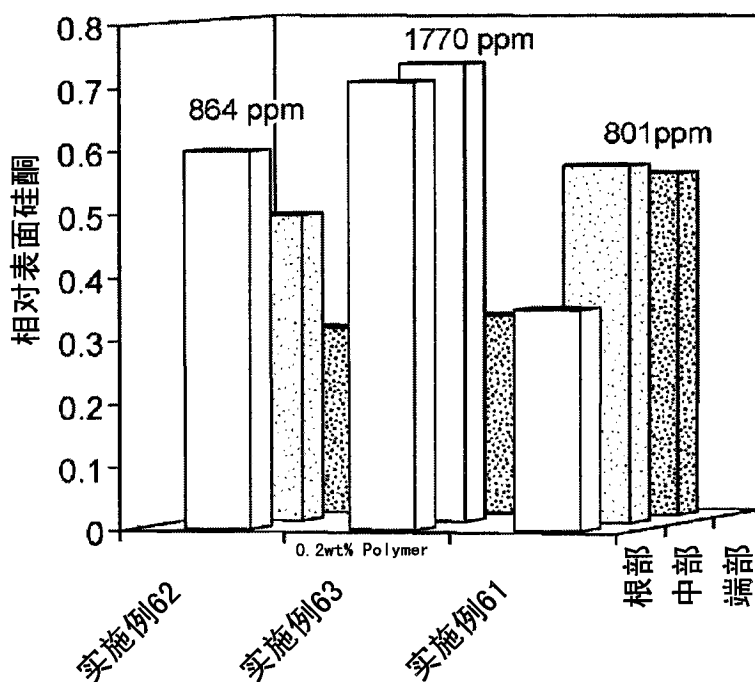


图 1

从调理香波上沉积的全部硅酮及在少女棕发SLES-3E0预洗上的分布

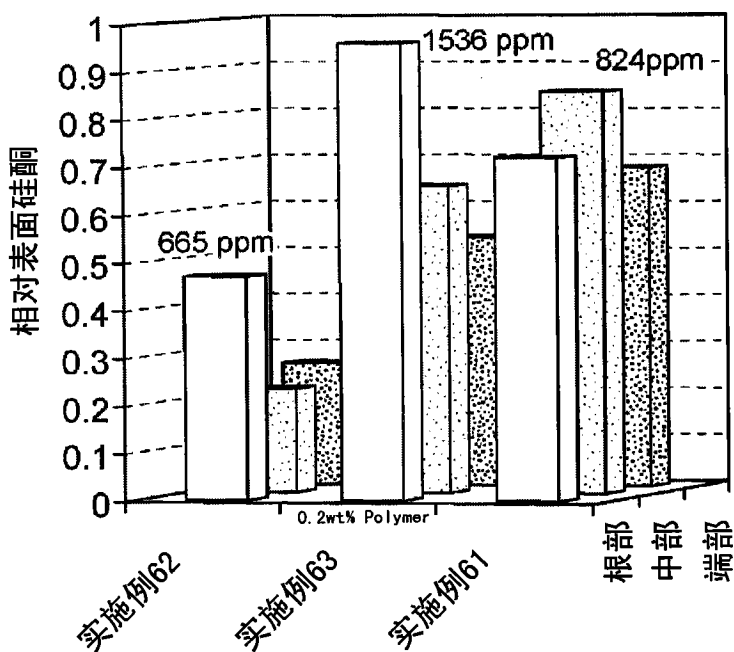


图 2

从抗头屑模型香波沉积锌  
Zn(Avg) ppm - (30 $\mu$  vs. 0.3 $\mu$ 二甲基聚硅氧烷)  
配方表3

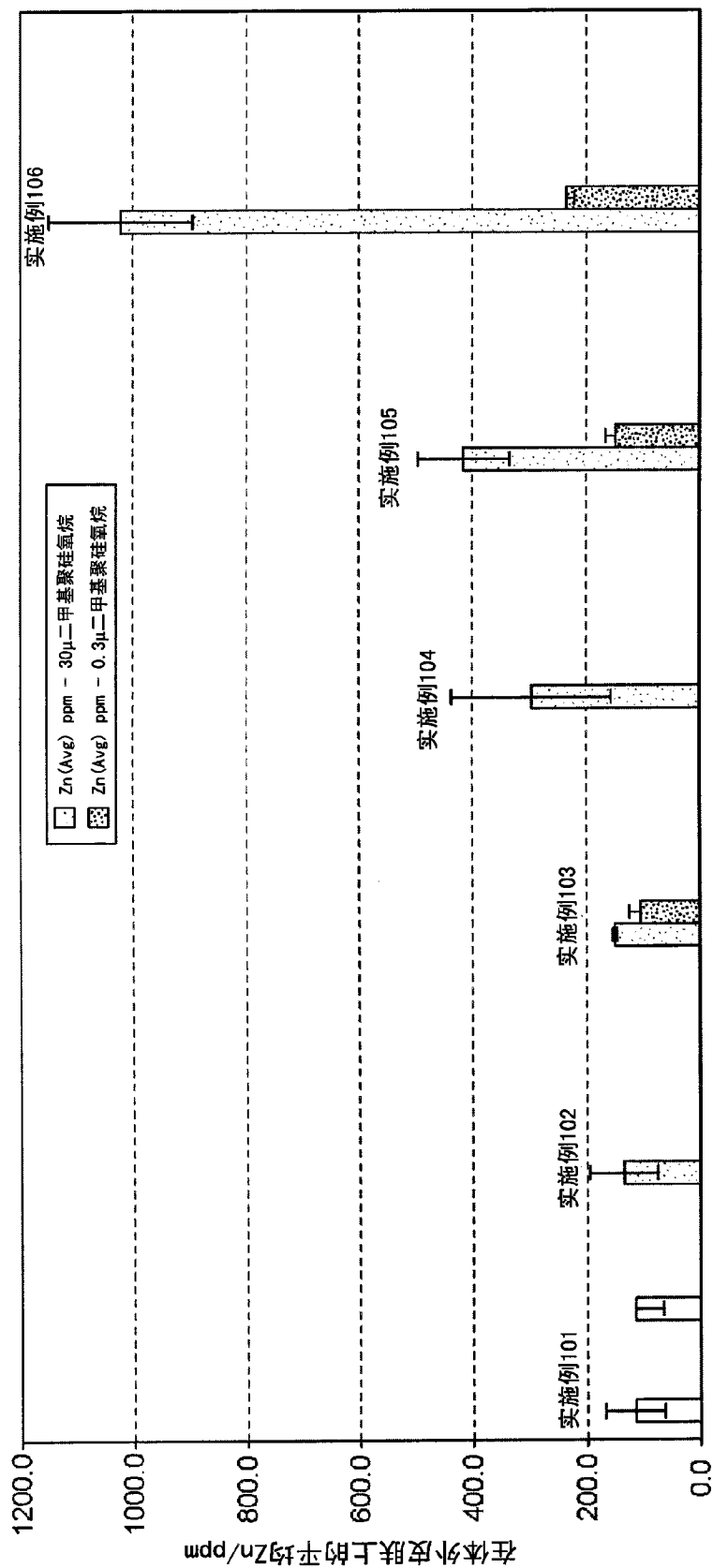


图 3