



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102686715 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201080059055. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 10. 19

C11D 3/395(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/253, 709 2009. 10. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/053166 2010. 10. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02011/049932 EN 2011. 04. 28

(71) 申请人 斯特潘公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 董学敏 布兰科·萨伊奇

劳拉·李·惠特洛克

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限

公司 11243

代理人 金鲜英 冯云

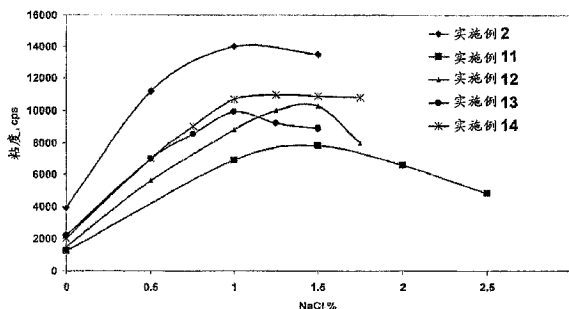
权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 1 页

(54) 发明名称

含有磺化脂肪酸、其酯或其盐以及甜菜碱或磺基甜菜碱的粘性液体清洁组合物

(57) 摘要

本申请记载了个人护理组合物和个人护理浓缩组合物的配方,其具有至少 1000cps 粘度,含有磺化脂肪酸酯的盐和 / 或磺化脂肪酸的盐、以及烷基甜菜碱或磺基甜菜碱。本技术的个人护理组合物包括液体洗手皂、浴液和沐浴露、洗发液、二合一或三合一洗发液、去头屑洗发液、面部清洁剂,除了别的以外。



官的改性剂、减少皮肤皱纹试剂、紫外线吸收剂、去角质剂、酶、pH 调节剂、防腐剂、抗菌剂或聚合物。

9. 一种粘性液体清洁组合物,其含有:

a) 大约 1%至大约 70%有效重量的 α -磺化脂肪酸、其酯、所述酸或所述酯的盐、或者它们的组合;

b) 大约 1%至大约 50%有效重量的烷基甜菜碱或磺基甜菜碱;

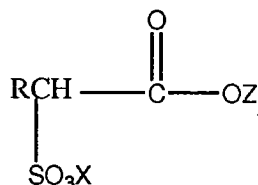
c) 大约 0%至大约 3%有效重量的有机盐或无机盐;和

d) 大约 0%至大约 50%有效重量的一种或多种其他表面活性剂;

e) 大约 0%至大约 50%有效重量的一种或多种添加剂;和

f) 水,其以使总组合物达到 100%的量存在。

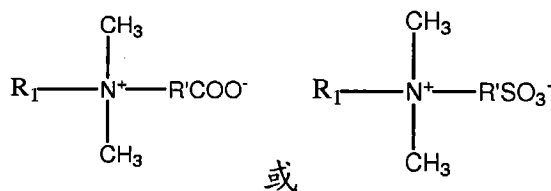
10. 根据权利要求 9 所述的清洁组合物,其中,所述促水溶的表面活性剂为具有通式 1 的结构 α -磺化脂肪酸、该 α -磺化脂肪酸的酯、所述酸或所述酯的盐,或者它们的组合:



通式 1

其中,R 为 C_6 - C_{20} 烷基,Z 是 $-\text{CH}_3$ 、乙基或 X,其中 X 是 H、Na、K、Ca、Mg、 NH_4 、单乙醇铵、二乙醇铵、三乙醇铵或它们的混合物。

11. 根据权利要求 9 所述的清洁组合物,其中,所述组合物含有至少一种具有通式 2 结构的烷基甜菜碱或至少一种具有通式 3 结构的烷基磺基甜菜碱,或者所述烷基甜菜碱和所述烷基磺基甜菜碱的混合物:



通式 2

通式 3

其中, R_1 是 C_8 - C_{22} 烷基, R' 是 C_1 - C_5 烷基、羟烷基、烷氧基化烷基或它们的组合。

12. 根据权利要求 9 所述的清洁组合物,其含有大约 3%至大约 30%有效重量的所述促水溶的表面活性剂。

13. 根据权利要求 9 所述的清洁组合物,其含有大约 2%至大约 20%有效重量的所述烷基甜菜碱或所述磺基甜菜碱。

14. 根据权利要求 9 所述的清洁组合物,其中,所述组合物是液体清洁产品、液体洗手皂、浴液、沐浴露、洗发液、面部清洁剂、液体餐具清洁剂或硬表面清洁剂。

15. 根据权利要求 11 所述的清洁组合物,其中,通式 2 的烷基甜菜碱或通式 3 的烷基磺基甜菜碱是具有不同烷基链长的甜菜碱或磺基甜菜碱的混合物。

16. 根据权利要求 15 所述的清洁组合物,其中,所述烷基甜菜碱或磺基甜菜碱由混合不同的烷基甜菜碱或磺基甜菜碱制得。

17. 根据权利要求 9 所述的清洁组合物,其中,所述的组合物含有具有不同烷基链长的烷基二甲基甜菜碱的甜菜碱混合物,其中所述的甜菜碱混合物通过把含有具有不同烷基链长的烷基叔胺的胺混合物与卤代羧酸组合制得的。

18. 根据权利要求 9 所述的清洁组合物,其中,当用量筒倒置泡沫测试法测试时,所述的组合物具有 200ml 或更大的泡沫体积。

19. 一种制备液体清洁组合物的方法,其包括以下步骤:

制备烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱或它们的混合物,其是通过把一种或多种烷基叔胺与其它试剂反应以形成所述的烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱或两者;和

把所述的烷基甜菜碱或所述烷基磺基甜菜碱或所述的混合物与促水溶的表面活性剂、电解质和水组合,来提供一种在 25°C 下具有至少大约 1,000 厘泊粘度的液体清洁组合物。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述的一种或多种烷基叔胺含有许多具有不同烷基链长的烷基叔胺。

含有磺化脂肪酸、其酯或其盐以及甜菜碱或磺基甜菜碱的 粘性液体清洁组合物

[0001] 发明背景

[0002] 提供具有例如良好的发泡、良好的清洁、良好的漂洗、增强的温和性和改善的皮肤触感的性能组合的挑战,促进了非限制性的,除了别的以外包括液体手洗皂 (liquid hand soap)、沐浴液 (body wash)、洗发液 (shampoo)、2 合 1 或 3 合 1 洗发液、浴液 (bath wash)、发泡头发调理剂 (foaming hair conditioner)、面部清洁剂 (facial cleaner) 的个人护理产品的开发。通常,在清洁组合物配方中一种组分的加入会增强一种特性的同时,会不利于所述组合物或进一步最终产品其他的所期望的特性。因此,在本领域中的那些人员已在寻找新的配方来有助于达到所期望性能特性的平衡。最近,在个人护理产品中已经有开发温和的产品的趋势,所述产品含有具有天然来源而非合成的成分。

[0003] α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐已用在洗涤剂中作为主要的表面活性剂。它们在液体餐具清洁剂 (liquid dishwashing detergent) 和重垢液体 (heavy duty liquid) 中具有良好的发泡和清洁性能。美国专利 5,616,781、5,637,758 和 5,945,394 提供了液体餐具清洁剂和重垢液体中所述促水溶的表面活性剂的记载和综述。然而,由于 α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐的促水溶性能,含有这些物质的产品通常在 25°C 下具有低于 1,000 厘泊 (cps) 的粘度。事实上,磺化脂肪酸盐在液体洗涤剂或膏剂中已被用作粘度降低剂 (美国专利 3,377,290)。基于 α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐的个人护理成品的粘度的建立,在表面活性剂工业中已成多年的挑战。

[0004] 在一些清洁应用中,较高粘度在产品处理或应用的容易性方面有需求。此外,较高粘度的个人护理产品从美学观点上更吸引消费者。例如,洗发液或沐浴液 (body wash) 的粘度在环境温度下通常高于 2,000cps。

[0005] 聚合增稠剂已用于建立基于 α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐的组合物的粘度。然而,使用聚合增稠剂会改变产品性能。它会使产品变细 (stringing)、变粘和变粘滑。在某些情况下,聚合物对配方产品的发泡和清洁性能具有负面影响。此外,聚合增稠剂比表面活性剂更昂贵,并且它们不具有清洁产品所期望的性价比 (cost/performance efficiency)。

[0006] 发明概述

[0007] 本技术涉及一种表面活性剂增稠剂的发现,其能够有效用于与电解质结合来增加含有 α -磺化脂肪酸酯和 / 或 α -磺化脂肪酸和 / 或它们的盐的清洁组合物的粘度。本技术还涉及能用作液体清洁消费产品的清洁组合物。本技术的表面活性剂增稠剂的使用进一步提高含有 α -磺化脂肪酸酯、 α -磺化脂肪酸或它们的盐的最终清洁产品的发泡、清洁和感性的皮肤感觉性能。

[0008] 根据本技术的一个方面,提供了一种粘性液体清洁组合物。该清洁组合物含有 a) 至少一种促水溶表面活性剂或者基本上由 a) 至少一种促水溶表面活性剂组成,例如 α -磺化脂肪酸酯的盐或 α -磺化脂肪酸的盐,优选 α -磺化脂肪酸酯单盐和 α -磺化脂肪酸二盐的混合物。优选所述 α -磺化脂肪酸酯和 / 或 α -磺化脂肪酸具有选定的烷基链长分布,

例如 C₁₂-C₁₈ 分布。该清洁组合物还含有 b) 至少一种烷基甜菜碱或磺基甜菜碱、或两种或多种烷基甜菜碱和 / 或烷基磺基甜菜碱的混合物或者基本上由 b) 至少一种烷基甜菜碱或磺基甜菜碱 (sultaine)、或两种或多种烷基甜菜碱和 / 或烷基磺基甜菜碱的混合物组成, 其中所述混合物具有选定的烷基链长分布。该清洁组合物还含有 c) 大约 0% 至 3% 电解质或盐 ;d) 水的含量为使组合物达到 100% ;和 e) 任选的一种或多种其它表面活性剂或添加剂, 或者基本上由 c) 大约 0% 至 3% 电解质或盐 ;d) 水以使总组合物达到 100% 的量存在 ;和 e) 任选的一种或多种其它表面活性剂或添加剂组成。该组合物在 25°C 下具有至少大约 1,000 厘泊 (cps) 的粘度。本技术还涉及来自前述解决方案中元素的组合或混合的任何产品。

[0009] 根据本技术的另一个方面, 提供了一种粘性液体清洁组合物, 其含有以下组分或基本上由以下组分组成 :

[0010] a) 大约 2% 至大约 70%, 更优选大约 3% 至大约 50%, 以及最优选大约 5% 至大约 30% 的促水溶的表面活性剂, 例如 α -磺化脂肪酸酯和 / 或 α -磺化脂肪酸, 或者一种或多种它们的盐 ;

[0011] b) 大约 1% 至大约 50%, 更优选大约 1% 至大约 30%, 以及最优选大约 2% 至大约 20% 的烷基甜菜碱或磺基甜菜碱 ;

[0012] c) 大约 0% 至大约 3% 有机或无机盐或者电解质 ;和

[0013] d) 大约 0% 至大约 50% 的其它表面活性剂和添加剂 ;和

[0014] e) 水以使总组合物达到 100% 的量存在。

[0015] 优选的该组合物具有大约 1.5% 至大约 80% 的活性浓度 (active concentration) 和在 25°C 下至少大约 1,000cps 的粘度。本技术还涉及来自前述解决方案中元素的组合或混合的任何产品。

[0016] 根据本技术的另一方面, 提供了一种制备粘性液体清洁组合物的方法。该方法包括以下组分组合或基本上由以下组分组合组成 :

[0017] a) 大约 2% 至大约 70%, 更优选大约 3% 至大约 50%, 以及最优选大约 5% 至大约 30% 的促水溶的表面活性剂, 例如 α -磺化脂肪酸酯和 / 或 α -磺化脂肪酸, 或者一种或多种它们的盐 ;

[0018] b) 大约 1% 至大约 50%, 更优选大约 1% 至大约 30%, 以及最优选大约 2% 至大约 20% 的烷基甜菜碱或磺基甜菜碱 ;

[0019] c) 大约 0% 至大约 3% 有机或无机盐 ;和

[0020] d) 大约 0% 至大约 50% 的其它表面活性剂和添加剂 ;和

[0021] e) 水以使总组合物达到 100% 的量存在。

[0022] 优选的所得组合物具有大约 1.5% 至大约 80% 的活性浓度和在 25°C 下至少大约 1,000cps 的粘度。本技术还涉及来自前述解决方案中元素的组合或混合的任何产品。

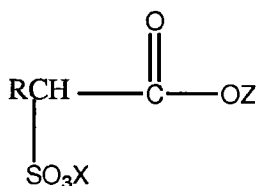
[0023] 根据本技术的又一方面, 提供了一种用于制备液体清洁组合物和 / 或用于制备烷基甜菜碱或磺基甜菜碱包含在所述液体清洁组合物中的方法。这样的方法可包括通过烷基叔胺与其它试剂反应来形成烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱, 制备具有不同烷基链长的烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱或它们的混合物。所述甜菜碱和 / 或磺基甜菜碱可在一种介质中制得, 所述介质中含有磺化烷基酸酯和 / 或 α -磺化脂肪酸或者二者任一的盐或两者的盐,

以使该反应产物适用用作液体清洁组合物,或者适用用作能够稀释并能够与其它表面活性剂和添加剂组合来形成液体清洁组合物的浓缩物。

[0024] 根据本技术的再一方面,提供了一种液体清洁组合物,其含有烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱、低于 20 重量%的阴离子表面活性剂和低于 3 重量%的盐或电解质或者基本上由烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱、低于 20 重量%的阴离子表面活性剂和低于 3 重量%的盐或电解质组成,其中该组合物具有在 25°C 下至少大约 1,000cps 的粘度。本技术还涉及来自前述解决方案中元素的组合或混合的任何产品。

[0025] 在本技术的各具体实施方式中,所述促水溶的表面活性剂是 α -磺化脂肪酸、其酯,或所述的酸或酯的盐,所述促水溶的表面活性剂具有通式 1 的结构:

[0026]

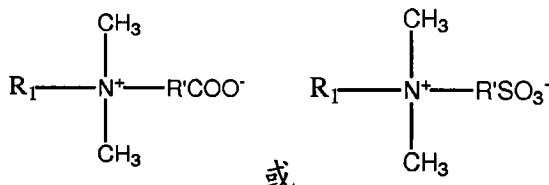


通式 1

[0027] 其中 R 为 C_6 - C_{20} 烃基,优选烷基或其它烃基、或它们的组合,Z 是 $-\text{CH}_3$ 、乙基或 X,其中 X 是 H、Na、K、Ca、Mg、 NH_4 、单乙醇铵、二乙醇铵、三乙醇铵、或它们的混合物。促水溶的表面活性剂可为所述的磺化脂肪酸、酯或盐的组合。R 代表烷基链长的分布。

[0028] 在本发明组合物和配方优选包含具有通式 2 结构的烷基甜菜碱或具有通式 3 结构的烷基磺基甜菜碱,或者所述烷基甜菜碱和 / 或所述烷基磺基甜菜碱的混合物:

[0029]



通式 2

通式 3

[0030] 其中 R_1 是 C_8 - C_{22} 烃基,优选烷基或烷基和其它烃基的组合, R' 是 C_1 - C_5 烷基、羟烷基、烷氧基化烷基或它们的组合。

[0031] 本发明组合物和配方优选含有选自一种或多种下列盐的电解质:氯化钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙、氯化铵、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、柠檬酸钠、乳酸钠、谷氨酸钠及它们的组合。该组合物和配方还可包括至少一种选自由阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、半极性非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂及其混合物所组成的组中的其它表面活性剂。本发明组合物和配方中任选含有的添加剂可以为润肤剂、皮肤或头发调理剂、珠光剂、乳化剂、悬浮剂、香料、颜料、草本提取物、维生素、助剂、酶、pH 调节剂、防腐剂、抗菌剂、聚合物和本领域公知其它组分。

附图说明

[0032] 图 1 表明了各种配方所得的高粘度,所述配方含有具有不同烷基链长分布的烷基

二甲基甜菜碱与 α -磺化脂肪酸酯的盐或 α -磺化脂肪酸的盐的混合物。

[0033] 图 2 表明了通过本发明组合物的具体实施方式证明了发泡性能的改进。实施例 11-14 显示了与实施例 2 相比含有或不含有油的情况下较大的泡沫体积。

[0034] 发明详述

[0035] 术语“促水溶的表面活性剂”是指同时地表现为 (1) 促水溶物 (hydrotrope), 一种具有增加特定微溶于水有机化合物和有机化合物的金属盐的溶解度能力的化合物, 和 (2) 表面活性剂, 能够降低液体表面张力或者降低两种液体之间或液体和固体之间界面张力的水溶性化合物。这些促水溶的表面活性剂还用作二价金属盐的多价螯合剂 (sequesterant) 和用于有机化合物金属盐的增溶剂。

[0036] 促水溶的表面活性剂可为 α -磺化脂肪酸、 α -磺化脂肪酸酯、 α -磺化脂肪酸的二价阳离子盐 (二盐)、脂肪酸的 α -磺化酯的单价阳离子盐 (单盐), 或上述任意酸、酯或盐的混合物。优选地, 该促水溶的表面活性剂包括脂肪酸的 α -磺化甲酯的单价阳离子盐 (单盐) 和 α -磺化脂肪酸的二价阳离子盐 (二盐), 单盐和二盐的比例为至少大约 1 : 1。这样的单价阳离子盐和二价阳离子盐可以包含在含水组合物中, 例如本文所述的个人护理组合物和配方。由于所述的盐会离解至某种程度, 除非另有说明, 含有所述盐的组合物可以理解为是指含有由所述的盐产生的离解离子的组合物。因此, 本技术包括获自以下组合的任何产物, 所述组合为 α -磺化脂肪酸的二价阳离子盐 (二盐)、脂肪酸的 α -磺化酯的单价阳离子盐 (单盐) 或它们的组合, 在水溶液中与此处所述的其它元素 (例如烷基甜菜碱或磺基甜菜碱和 / 或电解质) 的组合。

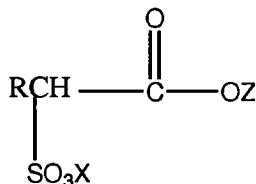
[0037] 本发明组合物中所述促水溶的表面活性剂存在的浓度按有效重量计 (by active weight) 为大约 1% 至大约 30%。优选的组合物含有按有效重量计大约 2.5 至大约 20% 的所述促水溶的表面活性剂。最优选的组合物含有按有效重量计大约 3.5 至大约 15% 的所述促水溶的表面活性剂。

[0038] 用于制备本发明组合物的 α -磺化烷基酯可为纯烷基酯; 或者 (1) 具有 8-20 碳原子的脂肪酸的 α -磺化烷基酯的单盐, 其中构成酯的烷基部分是 1-6 碳原子的直链或支链烷基, 与 (2) α -磺化脂肪酸的二盐的混合物, 所述单盐与二盐的比例为至少大约 1 : 1。用于本技术的 α -磺化烷基酯能够通过用例如 SO_3 的磺化剂磺化脂肪酸的烷基酯来制备。当通过该方式制备时, 所述 α -磺化烷基酯通常包括少量的、不超过 33 重量% 的 α -磺化脂肪酸二盐, 其源自该酯的水解。优选的 α -磺化烷基酯含有小于大约 10 重量% 的所述相对应的 α -磺化脂肪酸的二盐。

[0039] α -磺化烷基酯, 也称为烷基酯磺酸盐表面活性剂, 包括 C_8 - C_{20} 的羧酸 (例如脂肪酸) 的线性酯, 其根据“美国油类化学家学会 (The Journal of American Oil Chemists Society)”52(1975), 第 323-329 页的记载用气体 SO_3 磺化。适用的起始物料包括源自椰子油、动物脂、棕榈油等的天然脂肪物质。

[0040] 优选的 α -磺化脂肪酸酯、 α -磺化脂肪酸及它们的盐具有通式 1 的结构:

[0041]

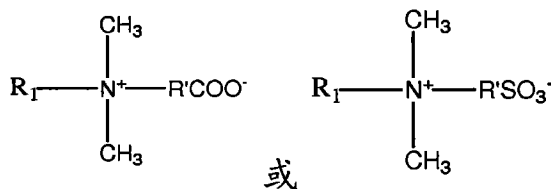


通式 1

[0042] 其中 R 为 C₆-C₂₀ 烃基, 优选烷基或者烷基和其它烃基的组合; Z 是直链或支链 C₁-C₆ 烃基, 优选烷基或 X, 其中 X 是 H、Na、K、Ca、Mg、NH₄、单乙醇铵、二乙醇铵、三乙醇铵或它们的混合物。该范围内的示范性的产品包括 ALPHA-STEP® PC-48、ALPHA-STEP® MC-48、ALPHA-STEP® BSS-45 和 ALPHA-STEP® P-65 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德 (Northfield) 的斯特潘 (Stepan) 公司。R 为烷基链长的分布, 例如根据以下烷基甜菜碱和烷基磺基甜菜碱陈述所述烷基链长分布之一。

[0043] 本发明的组合物和配方还包括烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱。术语“烷基甜菜碱”是指具有通式 2 一般结构的化合物, 而术语“烷基磺基甜菜碱”是指具有通式 3 一般结构的化合物:

[0044]



通式 2

通式 3

[0045] 其中 R₁ 为 C₈-C₂₂ 烃基, 优选烷基或烷基和其它烃基的组合; R' 是 C₁-C₅ 烷基、羟烷基、烷氧基化烷基或它们的组合。从前述通式 2 可以看出, 术语烷基甜菜碱不包括烷基酰胺基丙基甜菜碱, 而术语烷基磺基甜菜碱不包括烷基酰胺基丙基磺基甜菜碱。本技术部分地基于惊人的发现, 即含有烷基甜菜碱和 / 或烷基磺基甜菜碱的配方比含有椰油酰胺基丙基甜菜碱的对比配方具有更优良的特性。这是惊人的, 因为在许多现有技术的清洁组合物中, 椰油酰胺基丙基甜菜碱是优选的甜菜碱。

[0046] 本发明的组合物和配方优选包括两种或多种具有不同烷基链长的烷基甜菜碱和 / 或烷基磺基甜菜碱的混合物。例如, 可以含有两种或多种烷基甜菜碱和 / 或烷基磺基甜菜碱, 以便在所述组合物和配方中的烷基甜菜碱和 / 或烷基磺基甜菜碱中提供选定的烷基链长分布。如下详述, 令人惊讶的发现具有不同烷基链长的烷基甜菜碱的混合物能够改善粘度建立 (viscosity building) 和发泡性能。烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱的混合物可以具有选定的烷基链长分布, 例如 C8-C22 分布、C8-C20 分布、C8-C18 分布、C8-C16 分布、C8-C14 分布、C8-C12 分布、C8-C10 分布、C10-C22 分布、C10-C20 分布、C10-C18 分布、C10-C16 分布、C10-C14 分布、C10-C12 分布、C12-C22 分布、C12-C20 分布、C12-C18 分布、C12-C16 分布、C12-C14 分布、C14-C22 分布、C14-C20 分布、C14-C18 分布、C14-C16 分布、C16-C22 分布、C16-C20 分布、C16-C18 分布、C18-C22 分布、C18-C20 分布或 C20-C22 分布。优选烷基二甲基甜菜碱或烷基二甲基磺基甜菜碱的混合物具有 C8-C22 烷基链长分布, 更优选 C12-C18 分布; 最优选 C12-C16 分布。优选的烷基链长 C8, 或 C10, 或 C12, 或 C14, 或它们的任意组合与

C16, 或 C18, 或 C20 或 C22 或它们的任意组合的比例为大约 5/95 至大约 95/5。烷基甜菜碱的混合物可为, 例如, 两种或多种十六烷基二甲基甜菜碱、椰油基二甲基甜菜碱、十八烷基二甲基甜菜碱、二十二烷基甜菜碱和月桂基二甲基甜菜碱的混合物。

[0047] 根据本技术的另一方面, 提供了用于制备液体清洁组合物和 / 或用于制备所述清洁组合物中含有的烷基甜菜碱或磺基甜菜碱的方法。提供了一种方法, 其通过组合烷基叔胺 (例如, 十六烷基二甲基胺和椰油基二甲基胺) 的混合物, 并使所述烷基叔胺与其它试剂 (例如, 一氯乙酸) 反应, 用于制备含有一种或多种具有不同烷基链长的烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱的混合物。该方法的优点在于避免了具有超过 C_{14} 烷基链长的烷基甜菜碱或磺基甜菜碱的高粘度或凝胶化。提供了另一种方法, 其通过向含有水以及磺化脂肪酸酯和 / 或 α -磺化脂肪酸或两者之一的盐或两者的盐的稀释液中加入一种或多种烷基叔胺, 并使所述烷基叔胺与其它试剂 (例如卤代羧酸) 反应, 用于制备一种或多种烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱。用于制备烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱或者甜菜碱和 / 或磺基甜菜碱混合物的前述任一或两个方法都可包含在用于制备清洁组合物的方法中。例如, 一种用于制备液体清洁组合物的方法可包括通过组合 ALPHA-STEP[®] PC-48 中的椰油基二甲基胺和十六烷基二甲基胺来制备烷基二甲基甜菜碱的混合物, ALPHA-STEP[®] PC-48 中包括水和磺化脂肪酸、其酯及它们的盐, 并使叔胺与一氯乙酸反应来形成十六烷基二甲基甜菜碱、椰油基二甲基甜菜碱、磺化甲基 C_{12} - C_{18} 酯钠盐 (单) 和磺化 C_{12} - C_{18} 脂肪酸二钠盐构成的四组分体系。

[0048] 本技术还提供了用于液体清洁组合物的浓缩物。这样的浓缩物可以用水或其它溶剂稀释并任意地与其它表面活性剂、盐和 / 或添加剂混合来提供适于最终用途的液体清洁组合物。

[0049] 本发明的组合物和配方还可含有一种或多种电解质。术语“电解质”包括能够在水中或在本发明组合物和配方中、或当与它们接触时提供离子导电性的物质; 这样的物质可为固体或液体。术语“盐”包括当溶解在水中或与水接触时能够提供一种或多种电解质的离子化合物。所述盐可以是有机或无机的。优选的盐为氯化钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙、氯化铵、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、柠檬酸钠、乳酸钠、谷氨酸钠及它们的组合。优选的电解质是那些优选的盐的离解产物。所述盐在加入或掺入本发明的液体清洁组合物之前通常是固体, 但接着部分或全部离解从而在液体组合物中提供电解质。

[0050] 本技术的清洁组合物还可以含有其它任选适于使用的组分, 例如其它表面活性剂和添加剂。其他的表面活性剂可为阴离子的、非离子的、两性的、两性离子的、半极性非离子的、阳离子的及它们的混合物。

[0051] 适宜与本技术一起应用的阴离子表面活性剂的实例包括, 但不限于, 磺化烷基苯、磺化 α -烯烃、磺化烷烃 (paraffin sulfonated)、烷基硫酸盐、烷基烷氧基硫酸盐、烷基烷氧基羧酸盐、烷基磷酸盐、烷基烷氧基磷酸盐、烷基磺化和烷基烷氧基化硫酸盐、脂肪皂、酰基乳酸盐、烷基磺基乙酸酯盐 (alkyl sulfoacetate)、烷基磺基琥珀酸盐、烷基烷氧基磺基琥珀酸盐、酰基谷氨酸盐、烷基肌氨酸盐、酰基甲基牛磺酸盐、酰基羟乙基磺酸盐、酰基两性乙酸盐 (acyl amphoteric) 及其组合物或其混合物。更多的实例公开在“表面活性剂和洗涤剂 (Surface Active Agent and Detergents)” (Schwartz, Perry 和 Berch 编撰的第 I 和 II 卷) 中, 其内容并入本文作为参考。更多的适宜与本技术一起应用的阴离子表面活性剂的实例还广泛地公开在 Laughlin 等人 1975 年 12 月 30 日公开的美国专利 3, 929, 678

的第 23 栏第 58 行到第 29 栏第 23 行的标题“阴离子洗涤剂 (Anionic Detergent)”下,其内容也并入本文作为参考。

[0052] 适宜与本技术一起应用的非离子表面活性剂的实例包括,但不限于,烷基葡糖苷、烷基聚葡糖苷、烷基醇、烷基醇乙氧基化合物 (alkyl alcohol ethoxylate)、烷基苯基乙氧基化合物 (alkyl phenyl ethoxylate)、丙二醇、丙二醇酯、乙二醇酯、乙氧基化乙二醇酯、聚丙烯乙二醇酯、蔗糖酯、蔗糖甘油三酯 (sucrotriglycerides)、烷基脂肪酸酯烷氧基化合物 (alkyl fatty ester alkoxlate)、烷基葡糖酰胺、山梨醇酯、蔗糖甘油三酯 (sucrose triglyceride)、聚甘油酯、脂肪酸酰胺、乙氧基化脂肪酸酰胺、烷基缩二乳酸及它们的混合物。更多的适宜与本技术一起应用的非离子表面活性剂的实例还广泛地公开在 Laughlin 等人 1975 年 12 月 30 日公开的美国专利 3,929,678 的第 13 栏第 14 行到第 16 栏第 6 行中,其内容也并入本文作为参考。

[0053] 适宜与本技术一起应用的阳离子表面活性剂的实例包括,但不限于,烷基二甲基卤代铵、季铵化纤维素、季铵化瓜尔胶、三乙醇胺酯胺基酯基季铵化合物、酰胺基季铵化合物、以及硬脂基酰胺基丙基二甲基胺季铵化合物及它们的组合。更多的适宜与本技术一起应用的阳离子表面活性剂的实例还广泛地公开在 Cambre 的 1980 年 10 月 14 日公开的美国专利 4,228,044 中,其内容也并入本文作为参考。

[0054] 适宜与本技术一起应用的两性离子表面活性剂的实例包括,但不限于,氧化胺、酰胺基丙基甜菜碱、酰胺基丙基磺基甜菜碱、两性乙酸酯和丙酸酯。更多的适宜与本技术一起应用的两性离子表面活性剂的实例还广泛地公开在 Laughlin 等人的 1975 年 12 月 30 日公开的美国专利 3,929,678 的第 19 栏第 38 行到第 22 栏第 48 行中,其内容也并入本文作为参考。

[0055] 适宜与本技术一起应用的聚合添加剂和流变学调节剂可为聚合物或共聚物,并可为阴离子、非离子、两性或阳离子形式。适宜与本技术一起应用的聚合物添加剂优选为水溶性或水可分散性的。本技术的聚合物添加剂的一些实例包括,但不限于,聚丙烯酸及其盐、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、丙烯酸酯和丙烯酰胺的共聚物、丙烯酸酯和羟酯丙烯酸酯的共聚物、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、羟乙基纤维素、羟甲基纤维素、改性淀粉、改性黄原胶 (xanthan pyrrorum)、阳离子纤维素、阳离子淀粉、改性瓜尔胶、乙烯基吡咯烷酮和二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的共聚物、乙烯基吡咯烷酮和醋酸乙烯酯的共聚物、羧化醋酸乙烯酯、聚乙二醇、聚乙二醇酯、它们的衍生物及它们的组合。

[0056] 其它任选的适宜与本技术一起应用的组分包括,例如,润肤剂、皮肤调理剂、乳化剂 / 悬浮剂、香料、颜料、草本提取物 (herbal extract)、维生素、助剂 (builder)、酶、pH 调节剂、螯合剂、氨基酸、感官的改性剂 (sensorial modifier)、减少皮肤皱纹试剂、紫外线吸收剂、去角质剂、防腐剂和抗菌剂。适宜与本技术一起应用的润肤剂的一些实例包括,但不限于,植物油、矿物油、硅油、矿脂、聚甘油甲酯、酯、甘油和游离脂肪酸。

[0057] 本技术的清洁组合物在 25℃ 下的粘度为至少大约 1,000cps, 可选地至少大约 1,500cps, 可选地至少大约 2,000cps, 可选地至少大约 2,500cps, 可选地至少大约 3,000cps, 可选地至少大约 3,500cps。优选的粘度范围为 1,000 至 50,000cps 之间。更优选的粘度为 2,500 至 20,000cps 之间。最优选的粘度范围为 3,500 至 15,000cps 之间。

[0058] 本技术的清洁组合物还显示了在发泡性能和皮肤感觉上优于现有组合物的

改进。这些有益效果将通过提供的实例来证明。

[0059] 此外,在本技术的另一具体实施方式中,令人惊讶的发现与“窄区切割 (narrow cut)”烷基甜菜碱或磺基甜菜碱相比,具有选定烷基链长分布的烷基甜菜碱或磺基甜菜碱显示较好的粘度建立和发泡性能。“窄区切割”是指窄的烷基链长分布例如月桂基甜菜碱或硬脂基甜菜碱。该选定的烷基链长分布还能改进长链甜菜碱或磺基甜菜碱,例如十六烷基甜菜碱、十八烷基甜菜碱、二十二烷基甜菜碱、十六烷基磺基甜菜碱、十八烷基磺基甜菜碱和二十二烷基磺基甜菜碱的可加工性。还发现具有选定烷基链长分布的烷基甜菜碱或磺基甜菜碱与常用的椰油酰胺基丙基甜菜碱相比在基于阴离子表面活性剂的组合物的粘度建立上更有效。烷基甜菜碱分布混合物的协同作用会在提供的实施例中得到证明。

[0060] 一些适当的本技术的含有促水溶的表面活性剂的液体清洁组合物包括,例如,个人皮肤护理清洁产品和头发护理产品。个人护理组合物可含有促水溶的表面活性剂,例如通式 1 中的所示的那些表面活性剂,例如含量为从大约 0.1% 至大约 99%, 可选地大约 0.5% 至大约 99%, 可选地大约 1.0% 至大约 99%, 可选地大约 1.0% 至大约 80%, 可选地大约 2% 至大约 70%, 可选地大约 2% 至大约 60%, 可选地大约 3% 至大约 50%, 可选地大约 5% 至大约 30%, 可选地大约 5% 至大约 20% 按占组合物的有效重量 (active weight) 百分比计算。本技术还涉及个人护理或清洁浓缩物,其含有至少大约 20%, 可选地至少大约 30%, 可选地至少大约 40%, 可选地至少大约 50%, 可选地至少大约 60%, 可选地至少大约 70% 的促水溶的表面活性剂,这些百分比是在浓缩物中的有效重量百分比。前述表述包括之间的任何范围或百分比。

[0061] 本技术的一些具体实施方式提供了一种个人护理产品的组合物,其含有占所述组合物有效重量的大约 1% 至大约 85% 的至少一种烷基甜菜碱或磺基甜菜碱,优选大约 1% 至大约 50%, 更优选大约 1% 至大约 30%, 最优选大约 2% 至大约 20% 按重量活性物 (weight actives) 计算的所述烷基甜菜碱或磺基甜菜碱。可选地,至少一种烷基甜菜碱或磺基甜菜碱可为从大约 1% 至大约 75%, 从大约 1% 至大约 60%, 从大约 1% 至大约 50%, 从大约 1% 至大约 40%, 从大约 1% 至大约 30%, 从大约 2% 至大约 20%, 从大约 2% 至大约 15%, 从大约 3% 至大约 10%, 或从大约 3% 至大约 5%。本技术还涉及个人护理或清洁浓缩物,其含有至少一种烷基甜菜碱或磺基甜菜碱含量为大约 5% 至大约 70%, 可选地为大约 5% 至大约 60%, 可选地为大约 5% 至大约 50%, 可选地为大约 5% 至大约 40%, 可选地为大约 5% 至大约 30%, 可选地大约 5% 至大约 20%, 可选地大约 5% 至大约 10%, 可选地为大约 10% 至大约 60%, 可选地为大约 10% 至大约 50%, 可选地为大约 10% 至大约 40%, 可选地为大约 10% 至大约 30%, 可选地为大约 10% 至大约 20%, 可选地为大约 15% 至大约 60%, 为大约 20% 至大约 40% 按该组合物的重量百分比计算,可选地大约为 1% 至大约 10%, 为大约 1% 至大约 20%, 可选地为大约 5% 至大约 30% 之间按该浓缩物的重量百分比计算。前述表述包括之间的任何百分比或范围。

[0062] 本技术的一些具体实施方式提供了一种液体清洁组合物,其含有大约 0% 至大约 3% 按所述组合物的有效重量计算的至少一种电解质,或者提供一种以下组分制得的液体清洁组合物,所述组分含有从大约 0.5% 至大约 2% 的按所述组合物的有效重量计算的至少一种盐。在本技术的一些具体实施方式中,如上所述的组合物进一步含有其他的表面活性剂。该其他的表面活性剂按个人护理组合物的有效重量计算可为大约 0.1% 至大

约 85%，优选地按个人护理组合物的有效重量计算大约 0.1% 至大约 50%，可选地按有效重量计为大约 0.1% 至大约 30%。可选地，该其他的表面活性剂可为按所述组合物的重量计算大约 0.1% 至大约 75%，从大约 0.1% 至大约 60%，从大约 0.1% 至大约 50%，从大约 0.1% 至大约 40%，从大约 0.1% 至 30%，从大约 0.1% 至大约 20%，从大约 0.1% 至 15%，从大约 0.1% 至大约 10%，从大约 0.1% 至大约 5%，可选地，从大约 1% 至大约 75%，从大约 1% 至大约 60%，从大约 1% 至大约 50%，从大约 1% 至大约 40%，从大约 1% 至大约 30%，从大约 1% 至大约 20%，从大约 1% 至大约 15%，从大约 1% 至大约 10%，从大约 1% 至大约 5%，可选地从大约 5% 至大约 70%，可选地从大约 5% 至大约 60%，可选地从大约 5% 至大约 50%，可选地从大约 5% 至大约 40%，可选地从大约 5% 至大约 30%，可选地从大约 5% 至大约 20%，可选地从大约 5% 至大约 10%，可选地从大约 10% 至大约 60%，可选地从大约 10% 至大约 50%，可选地从大约 10% 至大约 40%，可选地从大约 10% 至大约 30%，可选地从大约 10% 至大约 20%，可选地从大约 15% 至大约 60%，从大约 20% 至大约 40%，可选地按所述组合物的有效重量计算从大约 1% 至大约 10%，从大约 1% 至大约 20%，可选地在大约 5% 至大约 30% 之间，并包含之间的任何百分比或范围。

[0063] 本文所述的液体清洁组合物优选呈液态，其中水是主要的载体 / 媒介 / 稀释剂。可选地，尽管不是优选的，其它溶剂例如醇也可与水组合使用。液体清洁组合物中水的量按所述组合物的重量计算，优选为大约 3% 至大约 99%。可以加入足够量的水使总组合物至 100%。

[0064] 此外，可以至少被本领域的技术人员所意识到，多种的载体、媒介、稀释剂等等非穷举方式的适宜与本技术一起应用的实践中。因此，也会意识到术语载体、媒介和稀释剂被认为对于本技术而言以及在描述各种配方、应用、组合等等中是非穷举和可替换的。

[0065] 在本发明的一些实施方式中，通式 1 所示的组合物可以包含在个人护理产品或头发护理产品中以助于溶解水不溶性成分，降低粘度并提高或降低发泡性能。本技术的个人护理组合物可根据应用配制以提供希望的粘度和发泡性能。例如，可泵送或指压发泡手用清洁剂可期望具有令人感觉愉悦的粘度，除了允许适量的配方易于通过适当大小的孔径的手泵输送装置。

[0066] 在本技术的一些具体实施方式中，符合通式 1 的 α -磺化脂肪酸酯的盐或 α -磺化脂肪酸的盐的加入可用于调节产品的粘度来满足所希望的使用或使用个人护理组合物的地区或国家的规范。例如，具有大约 1,000cPs (即厘泊) 至大约 3,000cPs 粘度的配方预计用于某些应用，而大约 2,000cPs 至大约 20,000cPs 的粘度预计用于其它应用，所述粘度在 25°C 下用型号 RVT 的布氏粘度计 (Brookfield Viscometer model RVT)，#4 或 #5 锭子测量，具有大约 20rpm 的速度。

[0067] 目前所述技术的配方可单独用作液体清洁组合物，优选作为沐浴液 (body wash)、洗手液、面部清洁剂、洗发液、泡沫头发调理剂等。可选地，其它任选成分可以添加用以使本发明组合物更适于用于大量不同应用例如泵压液体洗手液、二合一洗发液、身体洁肤凝胶 (gel body wash)、浴液 (bath wash)、液体餐具洗涤剂 (liquid dish wash)、液体清洁剂 (liquid detergent) 除了其它最终产品之外。

[0068] 任选地，个人护理产品组合物能包含至少一种添加剂。适用的添加剂包括，但不局限于，例如，粘度调节剂、电解质、增稠剂、润肤剂、皮肤调理剂、乳化剂 / 悬浮剂、香料、颜

料、草本提取物、维生素、助剂、酶、pH 调节剂、螯合剂、氨基酸、感官的改性剂、减少皮肤皱纹试剂、紫外线吸收剂、去角质剂、防腐剂、抗微生物剂（例如，抗菌剂、抗病毒剂、抗真菌剂、抗原虫药、驱虫剂（antihelmenthic agent）及它们的组合，除了别的以外）、去头屑剂和本领域公知的其它成分。

[0069] 例如，如果需要还可以添加另外的增稠剂来实现特定清洁组合物所期望的粘度。这样的增稠剂会含有，例如，单体增稠剂例如酯基季铵、酰胺基季铵、硬脂基酰胺基丙基二甲基胺季铵化合物，或聚合增稠剂例如纤维素聚合物和丙烯酸聚合物和共聚物。可选地，该清洁产品可以通过使用聚合添加剂与水化合、膨胀或分子结合来提供主体，例如羟丙基瓜尔豆胶来增稠。其它适用的增稠剂可包括，但不限于，那些列在 1980 年纽约的 McGraw-Hill 图书有限公司出版 Robert L. Davidson 编撰的水溶性树胶和树脂手册（Handbook of Water-Soluble Gums and Resins）的术语表和第 3, 4, 12 和 13 章节中的增稠剂，其全部内容并入本文。可以加入脂肪酸皂、助剂和其他的表面活性剂以助于清洁能力。润肤剂（包括，但不限于，植物油、矿物油、硅油、矿脂、聚甘油甲酯和酯）、皮肤调理剂（例如甘油和游离脂肪酸）、维生素和中草药提取物可以加入进一步提高调理性能。香料、染料、遮光剂和珠光剂也可加入进一步增强最终配方的外观和嗅觉特性。

[0070] 适用于本发明实践的助剂是，例如，那些用于清洁组合物的试剂其主要作用是抵消多价阳离子例如钙和镁对洗涤的有害作用。此外，助剂用来提高表面活性剂的洗涤效率和效能并补充其对去污有益效果。适用于本技术实践的助剂的实例包括，但不限于，柠檬酸钠、聚羧酸盐、碳酸钠、硅铝酸钠（例如沸石 A，宾夕法尼亚州福吉谷的 PQ 公司市售），除了别的以外。适于在本技术实践中应用的另外的助剂公开在 2004 新泽西霍波肯市 John Wiley & Sons 有限公司出版的由 Milton J. Rosen 编撰的第三版“表面活性剂和界面现象（Surfactants and Interfacial Phenomena）”中，这些实例并入本文作为参考。

[0071] 用于本技术配方中的防腐剂为任何适用于个人护理产品的防腐剂并包括，但不限于，酸类和酚类，例如苯甲酸及其盐、山梨酸及其盐、丙酸及其盐、硼酸及其盐、脱氢乙酸、亚硫酸和香草酸、Ottasept[®]（获自渥太华（Ottawa）化学公司（俄亥俄州托莱多市））、Irgasan DP 300[®]（获自嘉基（Geigy）化学公司（纽约州阿兹利市））。适用于个人护理产品的其它适用防腐剂可在 2006 年由 David S. Steinbens 编撰的第二版的化妆品防腐剂手册（Preservative for Cosmetics Manual）中找到，其全部并入作为参考。

[0072] 适于在本技术实践中应用的抗微生物剂包括，但不限于，一种或多种抗菌剂、抗病毒剂、抗原虫药、驱虫剂、抗真菌剂、它们的衍生物，或它们的组合。例如，适用的抗微生物剂可在 2009 年的 McCutcheons' 2009 Functional Materials of North American Edition（功能材料 - 北美版）第二卷的 239-246 页中找到，其全部并入作为参考。

[0073] 其它适用的抗微生物剂包括，但不限于，LDL 抗微生物组分、三氯生、正烷基二甲基苄基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵、二癸基二甲基氯化铵、二辛基二甲基氯化铵、酚类、碘消灵、松油、水杨酸甲酯、吗啉、银、铜、溴和季铵化合物、它们的衍生物，及它们的组合，包括但不限于，如 US 6,605,579 中公开的，用在洗手皂配方中的聚季铵盐系列和 3,4,4'-三氯二苯脲。

[0074] 此外，硅酮衍生物，例如，二甲基聚硅氧烷可用于增强皮肤感觉和对头发的调理特性。而且，去头屑剂用于控制人的头皮上的头屑。

[0075] 本文组合物和制备所述组合物的方法这里可以配制,并实现从而其具有的 pH 为大约 4.0 至大约 8.5 之间,优选的大约 5.0 至大约 7.0 之间,可选地 5.0 至大约 6.5 之间,可选地 5.0 至大约 6.0 之间。用于控制 pH 在推荐使用水平上的技术包括缓冲剂、碱、酸等的使用,且都是本领域技术人员已知的。任选的 pH 调节剂包括,但不限于,柠檬酸、琥珀酸、磷酸、氢氧化钠、碳酸钠等等。

实施例

[0076] 下面的实施例将会进一步详细的阐明本发明。这些实施例并不意味着限制了本发明的范围,因为变化对本领域技术人员是显而易见的。

[0077] 性能评价

[0078] 表 A 提供了用于本技术的示范性组合中各组分商品名和说明。

[0079] 表 A

[0080] 商品名和缩写

[0081]

ALPHA-STEP [®] PC-48 ALPHA-STEP [®] MC-48	磺化甲基 C ₁₂ -C ₁₈ 酯(单)钠盐和磺化 C ₁₂₋₁₈ 脂肪酸(二)二钠盐具有单盐与二盐的平均比例为大约 7:1, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
ALPHA-STEP [®] P-65	磺化甲基 C ₁₄ -C ₁₈ 酯(单)钠盐和磺化 C ₁₄₋₁₈ 脂肪酸(二)二钠盐具有单盐与二盐的平均比例为大约 10:1, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
STEOL [®] CS-230	具有每摩尔分子的醇 2 摩尔环氧乙烷的 C ₁₂ -C ₁₄ 烷基乙氧基硫酸酯的钠盐, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
AMPHOSOL [®] CDB Special	C ₁₂ -C ₁₆ 烷基二甲基甜菜碱
AMPHOSOL [®] HCG	椰油酰胺基丙基甜菜碱, 从椰油甘油三酸酯制得, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
AMPHOSOL [®] HCA	椰油酰胺基丙基甜菜碱, 从椰油甲酯制得, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
AMPHOSOL [®] LB	月桂基酰胺基丙基甜菜碱, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
AMPHOSOL [®] 2C	椰油两性二乙酸二钠, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
AMPHOSOL [®] 1C	椰油两性乙酸钠, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
STEPAN-MILD [®] L3	月桂基乳酰乳酸酯, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
STEPAN-MILD [®] SL3BA	月桂醇聚醚磺基琥珀酸酯二钠盐, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
BIOTERGE [®] AS-40	C ₁₄ -C ₁₆ 烯烃磺酸钠, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
CEDAPAL [®] TD-403	十三烷醇聚醚硫酸钠, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司

[0082]

STEPANOL [®] WA-EXTRA	月桂基硫酸钠, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
BIOSOFT [®] N25-7	基于具有 7 摩尔环氧乙烷的合成 C ₁₂ -C ₁₅ 醇基的脂肪醇乙氧基化合物, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
POLYSTEP [®] OPA	磺化脂肪酸, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
PEG 6000 DS	PEG-150 二硬脂酸酯
AMMONYX [®] CO	氧化牛油胺 (Cetamine Oxide), 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
Glucopon 625 UP	烷基多聚葡萄糖苷, 获自俄亥俄州辛辛那提市的科宁 (Cognis) 公司
MAPROSYL [®] 30	月桂酰肌氨酸钠, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
STEPAN [®] SLL-FB	月桂酰乳酸钠, 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司
Hostapon CT	椰油酰甲基牛磺酸钠, 获自北卡罗来纳州夏洛特的科莱恩 (Clariant)
Hostapon SCI-85C	椰油酰羟乙基磺酸钠, 获自北卡罗来纳州夏洛特的科莱恩 (Clariant)
Perlastan SC	椰油酰谷氨酸钠, 获自美国俄亥俄州斯托市嘉拓 (Struktol) 公司
NINOL [®] COMF	椰油酰胺单乙醇胺 (MEA), 获自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯特潘公司

[0083] 各示范性组合物和标注为“对比组合物”的任何组合物都用去离子水制得。所有实施例中使用的材料都用活性物质的百分比表示。各组合物的最终的 pH 用 25% 氢氧化钠或柠檬酸溶液调节至 5-6。

[0084] 粘度测定方法：

[0085] 粘度用型号 RVT 的布氏粘度计在速度为 10 或 20 转 / 分 (rpm) 下使用 #4 或 #5 转子测定。某些配方的粘度也可用流变学家 AR2000 流变仪 (Rheologist AR 2000 rheometer) (获自 TA 仪表) 在 25°C 和 1 1/s (秒倒数) 剪切速率下使用 4cm 锥形板几何体测定。

[0086] 量筒倒置泡沫测试法：

[0087] 1、在 25°C 的自来水中制备 0.2% 活性样品溶液。

[0088] 2、把 100.0g 的 0.2% 样品溶液加到 500ml 的量筒。保持泡沫最小化。

[0089] 3、把 2.0g 的蓖麻油加到量筒中并塞住量筒。

[0090] 4、将量筒放入机械震动的发泡机。颠倒量筒 10 次。

[0091] 5、使泡沫稳定 15 秒。记录初始泡沫总高。5 分钟后再次记录泡沫高度。

[0092] 人类评审团测试法：

[0093] 对于实施例的皮肤感觉评价使用活体的专家评审团测试进行。3-12 个具有不同皮肤类型（干燥、正常和湿润）的培训过的评审员被选来进行各测试。评审员皮肤的类型使用获自新罕布什尔州朴次茅斯市的新星技术公司 (Nova Technology Corporation) 的湿度计本文称为 Nova 表确定。Nova 表低于 100 的读数表示干燥皮肤,110-130 正常皮肤,和 130 或以上湿润皮肤。评审员用 1-5 等级给各组合物的性能打分,1 最差而 5 最好。评审员对各测试组合物的各评分被求平均值并被记录。

[0094] 在使用对比组合物的测试中,其结果显示在下面提供的表 6 中,对比组合物的平均分要从各测试组合物的评分中减去来得到相对比较值。对比样品的各特征的得分是零,而测试的组合物的得分是正数、负数或零。这样正数表明所测试的配方表现优于对比比例。负数就表明配方表现对比比例差,而零表明样品和对比比例的性能相同。

[0095] 在测试中,评审员根据下述程序洗手,并在洗涤或干燥过程中评价下列特性:泡沫闪现 (flash foam)、泡沫感觉、泡沫体积和粘着性。在皮肤完全干燥之后评价皮肤柔软度、皮肤干燥度和皮肤紧绷度。为了确定干燥过程中的粘着性,评审员被教导到某些产品会影响皮肤上的粘性/粘着感在从湿到干的转换中。可通过一起触摸同一只手的手指或需要分开手指所需的力度来评价粘着性。为了确定干燥时皮肤的紧绷度,评审员被教导到某些产品会使皮肤感到发紧或拉紧在皮肤完全干燥之后。评审员被教导到该特性直到评审员确信手是完全干燥再评价。相似地,一旦手是完全干燥的皮肤干燥度被评价。为了确定皮肤的柔软度,评审员被教导到描述所触摸的皮肤是如何柔软和光滑。产品常能使皮肤感觉干燥,并且光滑。良性极端是平滑如天鹅绒般,而相反的就是具有某种多砂感的粗糙感皮肤。所有的样品被编码从而获得公平公正的对比。

[0096] 对于各组合物：

[0097] 1、评审员被要求先用所述组合物预洗手,来除去皮肤上的残留物并在评价之前建立基线。

[0098] 2、用微温 (95 °F 和 105 °F) 的自来水进行测试。

[0099] 3、用注射器,1ml 的 15% 的液体清洁产品分散在评审员的湿手掌中,接着再用 1ml 的水。

[0100] 4、评审员被要求通过轻微的揉搓 30 秒之后在流水下冲洗 15 秒来完成洗手。

[0101] 5、洗手过程中产生的泡沫被收集并转移到量杯中。泡沫的体积被测量和记录。

[0102] 6、在室温 (25°C) 下进行皮肤感觉的评价。

[0103] 沙龙半头测试法：

[0104] 1、梳理干燥的头发并分成两部分 (半头)。彻底地弄湿头发。

[0105] 2、用一次性注射器,施用 4ml 各种洗发液,对比比例一边,测试例一边。

[0106] 3、用 8 个圆周运动发泡来清洗每部分。

[0107] 4、评价对比洗发液和测试洗发液的泡沫体积、密度、稳定性和漂洗性。

[0108] 5、用自来水冲洗头发 10 秒。用 2ml 各种洗发液重复步骤 1-4。然后漂洗 10 秒。

[0109] 6、评价对比洗发液和测试洗发液的泡沫体积、密度、稳定性和漂洗性。

[0110] 7、经过第二次洗发后,使用塑料梳子评价头发的柔顺度(detangling)和湿梳理能力特性。

[0111] 8、吹干头发并评价干梳能力、静电、形态和光泽度。

[0112] 相对于对比例,用0-3的分数评价各组合物的性能,0表示性能相同,1表示略优于,2表示可注意到优于,和3表示明显优于。然后对于各个测试的组合物平均各个评审员的各自的评价并记录下来。

[0113] 表1中的实施例1-10表明本技术的含有 α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐与烷基二甲基甜菜碱的组合的高粘度清洁组合物。对比例1和2具有烷基酰胺基丙基甜菜碱与 α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐的组合的配方。实施例7和对比例1源自同样的椰油(C8-18)烷基链来源;实施例8和对比例2源自同样的月桂基(C12)烷基链来源。然而,配方的不同在于,实施例7和8含有烷基甜菜碱,而对比例1和2含有烷基酰胺基丙基甜菜碱。在同一测试条件下,实施例7和实施例8具有大于3,000cps的粘度,而对比例1和2具有200cps或更低的粘度。这些结果表明没有酰胺基联接的烷基二甲基甜菜碱是建立基于 α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐的组合物的粘度的重要分子结构。

[0114] 表2中的实施例11-19表明具有不同烷基链长的烷基二甲基甜菜碱的混合物作为用于具有 α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐的组合物的增稠剂。这些烷基二甲基甜菜碱的混合物能够有效的建立基于 α -磺化脂肪酸酯的盐或 α -磺化脂肪酸的盐的配方的粘度。比较实施例19和对比例3,进一步证明烷基二甲基结构是建立基于 α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐的混合物的粘度的关键。通过加入适当浓度的盐,对于某些实施例配方超过10,000cps的粘度可以实现。实施例2和实施例11-14的粘度盐应答曲线在图1中阐明。实施例17和18是个人护理浓缩物的实施例。

[0115] 此外,令人惊讶的发现,当与“单纯切割”的烷基二甲基甜菜碱,例如十六烷基(C16)甜菜碱相比时,烷基二甲基甜菜碱混合物中烷基链长的选定分布能够提高含有 α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐的组合物的发泡性能。图2显示了发泡性能的提高。与实施例2相比实施例11-14表明了有或没有蓖麻油条件下较大的发泡体积。实施例11-14还具有相同的发泡性能与对比例4配方相比,其为现在的个人护理应用中的最常用清洁配方。

[0116] 含有 α -磺化脂肪酸酯的盐和/或 α -磺化脂肪酸的盐的粘稠液体清洁组合物还可以与其它表面活性剂和添加剂结合使用。表3和表4中的实施例20-40表明了把本发明与其它表面活性剂和添加剂结合使用的理念。

[0117] 实施例41和42公开在表5中,并且其表明烷基二甲基磺基甜菜碱在基于 α -磺化脂肪酸酯的盐和/或 α -磺化脂肪酸的盐的组合物的粘度建立上提供了与烷基二甲基甜菜碱相似的优越性。然而,对比例5和对比例6表明烷基酰胺丙基磺基甜菜碱没有与烷基二甲基磺基甜菜碱相同的粘度建立优点。这些结果再次表明烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱与烷基酰胺基丙基甜菜碱或烷基酰胺基丙基磺基甜菜碱相比,在基于促水溶的表面活性剂的清洁组合物的粘度建立上明显而惊人的不同。

[0118] 在上述的实施例中已经对烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱的增稠效果进行了非常

详细的说明。此外,惊人的发现,基于活体的专家评审的洗手测试,含有具有选定链长分布的烷基甜菜碱的 α -磺化脂肪酸酯的盐和 α -磺化脂肪酸的盐的粘的液体清洁组合物改进了发泡性能和皮肤后感 (skin after-feel)。用于体内专家评审的实施例 13 和 23 的性能与对比例 4 相比。这个研究的结果如表 6 所示。

[0119] 表 6 中给出的分数代表 12 个评审员的平均分。该结果表明就发泡和皮肤后感而言与对比例相比评审员更喜欢测试配方。本发明的测试配方的泡沫闪现 (flash foam) 和泡沫体积明显的优于对比例。实施例 13 和 23 的泡沫体积分别高于对比例 4 的泡沫体积 55% 和 65%。

[0120] 作为洗发液的本发明的实施例 23 用半头沙龙测试法对照对比例 4 和主要市售洗发液进行测试。3 个评审员的平均结果列于表 7 中。表 7 的结果表明本发明的组合物 (实施例 23) 比对比例 4 和主要市售洗发液具有更好的发泡性。

[0121]

表 1 基于 α -磺化脂肪酸酯和 α -磺化脂肪酸的盐 (ALPHA-STEP® PC-48) 和烷基二甲基甜菜碱的增稠的清洁组合物的实施例

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	对比例 1	对比例 2
	%有效重量 (Act..)	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..
ALPHA-STEP® PC-48	11.25	10	9	7.5	5	8	10	10	2	1	10	10
十六烷基二甲基甜菜碱	3.75	5	6	7.5	10	4			3	1		
椰油基二甲基甜菜碱							5					
月桂基二甲基甜菜碱								5				
AMPHOSOL® HCG											5	
AMPHOSOL® LB												5
NaCl	2.5	0	0	0	0	1	2	2	1	1	2	2
总活性	15	15	15	15	15	12	15	15	5	2	15	15
粘度 (cps) 在 25°C 下	2,500	3,900	21,200	16,500	4,900	5,800	3,000	3,300	3,200	1,300	<100	200

[0122]

表 2 基于 α -磺化脂肪酸酯和 α -磺化脂肪酸的盐 (ALPHA-STEP® PC-48) 和烷基二甲基甜菜碱混合物的增稠的清洁剂组合物的实施例

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	对比例 3	对比例 4
	% Act..	% Act..	% Act..	% Act..	% Act..	% Act..	% Act..	% Act..	% Act..	% Act..	% Act..
ALPHA-STEP® PC-48	10	10	10	10	10	10	34.9	24.4	16.7	16.7	
十六烷基二甲基甜菜碱	2.5	3	3.5	4	1.28		12.2	8.5	5.8		
椰油基二甲基甜菜碱	2.5	2	1.5	1	0.57	1.5	5.3	3.7	2.5		
硬脂基二甲基甜菜碱					3.15	3.5					
STEOL® CS-230											12
AMPHOSOL® HCG										8.3	3
NaCl	2	1	1	1	1.5	2	0	0	0	0	1.5
总活性	15	15	15	15	15	15	52.4	36.6	25	25	15
粘度 (cps) 在 25°C 下	5,600	8,800	9,900	10,700	9,700	7,400	3,700	6,000	20,800	100	9,000

[0123]

表 3 基于 α -磺化脂肪酸酯和 α -磺化脂肪酸的盐 (ALPHA-STEP® PC-48), 烷基二甲基甜菜碱和其它添加剂的增稠的清洁组合物的实施例

	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..
ALPHA-STEP® PC-48	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
十六烷基二甲基甜菜碱	3.5	3.15	3.15	3.15	5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.5
碱											
椰油基二甲基甜菜碱	1.5	1.35	1.35	1.35							
STEPAN-MILD® L3	0.5					1.5					
椰油酰羟乙基磺酸钠		0.5									
Glucopon® 625 UP			0.5								
STEPAN® SLL-FB				0.5							
聚季铵盐 7					0.3						
AMPHOSOL® 1C								1.5			
AMPHOSOL® 2C									1.5		
AMPHOSOL® SL3-BA						1.5				1.5	
AMPHOSOL® HCG											2.5
NaCl	0	2	2	2	0.25	2.5	1	2.5	1	2.5	2
总活性	15.5	15	15	15	15.3	15	15	15	15	15	15
粘度 (cps) 在 25°C 下	6,600	4,400	5,800	5,500	7,800	3,900	4,300	7,400	3,800	1,700	2,200

[0124]

表 4 基于 α -磺化脂肪酸酯和 α -磺化脂肪酸的盐 (ALPHA-STEP® PC-48), 烷基二甲基甜菜碱和其它添加剂的增稠剂的清洁组合物的实施例

	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40
	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..	%Act..
ALPHA-STEP® PC-48	10	10	10	8	8	9	9	9	10	10
十六烷基二甲基甜菜碱	3.5	3.5	3	2.8	2.1	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15
椰油基二甲基甜菜碱	1.5	1.5	2	1.2	0.9	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
月桂基醇			0.5							
CEDAPAL® TD-403				3						
STEPANOL® WA-100					4					
BIO-TERGE® AS-40						1.5				
BIOSOFT® N-25							1.5			
POLYSTEP® OPA								1		
STEPAN® PEG 6000 DS								0.5		
AMMONYX® CO									0.5	
NINOL® COMF										0.5
Na ₂ S ₀ ₄	2									
MgS ₀ ₄		1.5								
NaCl										
总活性	15	15	15.5	15	15	1.5	2.5	1.5	1.5	1.5
粘度 (cps) 在 25°C 下	3,400	5,400	8,700	2,700	1,500	4,200	2,000	2,700	4,800	3,600

[0125] 表 5 基于 α -磺化脂肪酸酯和 α -磺化脂肪酸的盐 (ALPHA-STEP® PC-48) 和烷基二甲基磺基甜菜碱增稠的清洁组合物的实施例

[0126]

	实施例 41 %Act.	实施例 42 %Act.	对比例 5 %Act.	对比例 6 %Act.
ALPHA-STEP® PC-48	10	7.5	10	10
月桂基二甲基磺基甜菜碱	5	7.5		
椰油酰胺丙基磺基甜菜碱			5	
十六烷基酰胺丙基磺基甜菜碱				5
NaCl	2	0	2	2
总活性%	15	15	15	15
粘度 (cps) 在 25°C 下	3,000	13,300	<100	<100

[0127] 表 6 活体的洗手性能结果 (12 个评审员)

[0128]

配方	泡沫 闪现	泡沫 体积 (ml)	泡沫 感觉	泡沫 整体 印象	干燥过 程中的 粘着性	皮肤 紧绷 度	皮肤 干燥 度	皮肤 柔软 度	皮肤感 觉整体 印象
对比 例 4	0	70	0	0	0	0	0	0	0
实施 例 23	0.75	116	0.17	0.75	0.33	0.25	0.17	0.25	0.42
实施 例 13	0.58	110	0.17	0.83	0.25	0.17	0.33	0.25	0.33

[0129] 表 7 活体的沙龙半头沙龙测试结果 (3 个评审员)

[0130]

	对比例 4	实施例 23	主要市售的无硫酸盐洗发液	实施例 23
首次施用	0	0	0	0
泡沫闪现	0	0	0	0
体积	0.3	1	0	1
稳定性	0	0	0	0
密度	0	0	0	0
可漂洗性	0	0	0	0
第二次施用	0	0	0	0
泡沫闪现	0	0	0	0
体积	0.3	1.3	0	2.3
稳定性	0	0	0	0
密度	0	0	0	0
可漂洗性	0	0	0	0
洗发液调理后	0	0	0	0
柔顺度	0	0	0	0
湿梳理能力	0	0	0	0
干梳理能力	0	0	0	0
有无静电	0	0	0	0
形态和光泽度	0	0	0	0

[0131] 本发明的另一优点还在于含有较高浓度的十六烷基 (C_{16}) 和硬脂基 (C_{18}) 链长的烷基甜菜碱的生产方便。

[0132] “单纯切割 (pure cut)”十六烷基甜菜碱或硬脂基甜菜碱难于处理由于特别高的粘度和其拉伸特性。令人惊讶的发现, 烷基甜菜碱的混合物中烷基链长的选定分布能够明显的改善这些产品的加工性能和处理性能, 由于粘度降低。优选烷基甜菜碱的混合物并且可优选的从混合的烷基叔胺原料直接制备来避免十六烷基甜菜碱或硬脂基甜菜碱的高粘度 (胶凝)。表 8 中的实施例 44-46 表明了与“单纯切割”十六烷基甜菜碱实施例 43 相比具有较宽碳分布的烷基甜菜碱的混合物的有益效果。优选的烷基链长分布为在 C_8 、或 C_{10} 、或 C_{12} 、或 C_{14} 或它们的组合与 C_{16} 、或 C_{18} 、或 C_{20} 、或 C_{22} 或它们组合之间比例为大约 1/10- 大约 10/1。

[0133] 与具有单个烷基链长或“单纯切割”烷基链长分布超过 C_{14} 的甜菜碱或磺基甜菜碱

相比,烷基甜菜碱或磺基甜菜碱的混合物已经提高了发泡性。与具有单个烷基链长或“单纯切割”烷基链长分布低于或等于 C₁₄ 的甜菜碱或磺基甜菜碱相比,烷基甜菜碱或磺基甜菜碱的混合物还提高了增稠性能。

[0134] 具有选定烷基链长分布的烷基甜菜碱的混合物作为增稠剂使用优于液体清洁体系中使用的传统的烷基酰胺基丙基甜菜碱。作为增稠剂的烷基甜菜碱的混合物的效率通过表 9 中的实施例 47-58 来说明。这些实施例将以下列方式成对比较:实施例 47 对实施例 48;实施例 49 对实施例 50;实施例 51 对实施例 52;实施例 53 对实施例 54;实施例 55 对实施例 56;和实施例 57 对实施例 58。使用同样的浓度,在增稠表面活性剂溶液上烷基二甲基甜菜碱混合物明显的比烷基酰胺基丙基甜菜碱有效。

[0135] 实施例 59 和 60 表明含有表面活性剂和其它添加剂例如皮肤和头发调理剂、泡沫增强剂 (foam booster)、保湿剂、聚合物、颜料、香料、珠光剂、pH 调剂剂、防腐剂和其它希望的添加物或功能性物质的液体清洁配方。这些配制的实施例显示期望的粘度而没有额外的盐。

[0136] 实施例 61、62 和 63 表明含有具有不同烷基链长分布的 α -磺化脂肪酸酯和 α -磺化脂肪酸的盐以及一种烷基甜菜碱的液体清洁配方。这些配制的实施例提供了另一实证即本技术提供了具有良好发泡性能的增稠清洁组合物。

[0137] 表 8 烷基二甲基甜菜碱的混合物与具有窄碳分布的十六烷基甜菜碱操作的对比

[0138]

	实施例 43 % Act..	实施例 44 % Act..	实施例 45 % Act..	实施例 46 % Act..
十六烷基二甲基甜菜碱	29.2	22.4	23	25.6
椰油二甲基甜菜碱		9.6	5.8	11.4
硬脂基二甲基甜菜碱				62.9
总活性	29.2	32	28.8	25.3
粘度 (cps) 在 25°C 下	31,600	200	200	100
外观	非常粘稠	可流动清液	可流动清液	低粘度浆体

[0139]

表 9 对于不同的阴离子表面活性剂作为增稠剂的烷基甜菜碱与烷基酰胺基丙基甜菜碱的对比

	实施例 47	实施例 48	实施例 49	实施例 50	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56	实施例 57	实施例 58
	%Act.	%Act.	%Act.	%Act.	%Act.	%Act.	%Act.	%Act.	%Act.	%Act.	%Act.	%Act.
STEOL® CS-230	8.8	8.8										
STEPANOL® WA- EXTRA			7.2	7.2								
BIO-TERGE® AS-40					8.8	8.8						
Hostapon CT							10	10				
Maprosyl 30B									9	9		
Perlastan SC											10	10
十六烷基二甲基甜菜碱	2.2		1.3		2.2		3.5		4.2		3.5	
椰油二甲基甜菜碱	1.0		0.5		1.0		1.5		1.8		1.5	
AMPHOSOL® HCA								5		6		5
AMPHOSOL® HCG		3.2		1.8		3.2						
NaCl	1.5	1.5	2	2	2	2	1.5	1.5	0.5	0.5	1	1
总活性	12	12	9	9	12	12	15	15	15	15	15	15
粘度 (cps) 在 25°C 下	4,200	410	7,580	1,070	3,510	1	6,110	270	4,780	120	3,820	60

[0140] 表 10 具有添加剂的液体清洁实施例

[0141]

成分	实施例 59 %Act.	实施例 60 %Act.
ALPHA-STEP® PC-48	10.00	6.00
AMPHOSOL® CDB Special (专门)	5.00	4.40
STEPAN-MILD® L3	0.50	
STEPAN® SLL-FB	0.50	
Hydrocoll EN-55 (雅思化工, 水解胶原质)	0.25	
Flax Extract 130 (亚麻提取物) (Naturanola, LINIUMUSITATISSIUM Extract)	0.25	
Mackernium 007(The McINTYRE Group, 聚季铵盐 7)	0.25	0.25
泛酰醇 (50%) (DSM, 泛酰醇)	0.25	
硬脂酸乙二醇酯 (Hallstar, EGDS)	0.25	
甘油		1.5
香料	0.10	0.1
染料 (颜料)	适量	适量
Kathon CG (卡松 CG)	0.05	0.05
柠檬酸 (25%)	适量	适量
水	适量至 100	适量至 100
pH	5.56	5.52
粘度 (cps)	5,800	8,310

[0142] 表 11 含有不同烷基链长的 α -磺化脂肪酸酯和 α -磺化脂肪酸的液体清洁组合

[0143]

	实施例 61 %Act.	实施例 62 %Act.	实施例 63 %Act.
ALPHA-STEP P-65	3.75	3.0	3.0
ALPHA-STEP PC-48	0	3.0	1.5
椰油二甲基甜菜碱	3.75	3.0	3.0
柠檬酸 (25%)	适量	适量	适量
氯化钠	0	1.5	0.5
水	适量至 100	适量至 100	适量至 100
总活性	7.5	9.0	7.5
外观	透亮粘稠凝胶	透亮粘稠液体	透亮粘稠液体
pH	5.30	5.46	5.35
粘度 (cps)	凝胶	11,400	13,750
没有蓖麻油的泡沫体积 (ml)	330	410	375
含 2%蓖麻油的泡沫体积 (ml)	240	335	305

[0144] 结论

[0145] 本文所述的实施方式和实施例都是举例说明,并不是以任何方式来限制本发明。该说明书中所述的本发明的范围都是权利要求所定义或默认的范围。在说明书和权利要求中,单数的应用包括复数除非另有说明。此外,本说明书中记录的任何参考文献都全部并入本说明书,除非另有记录。

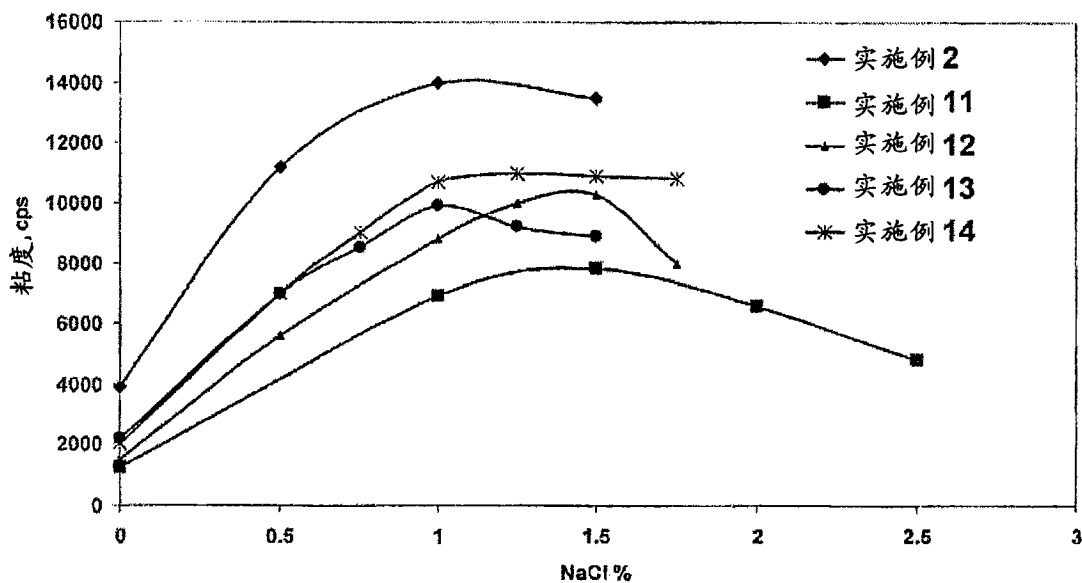


图 1

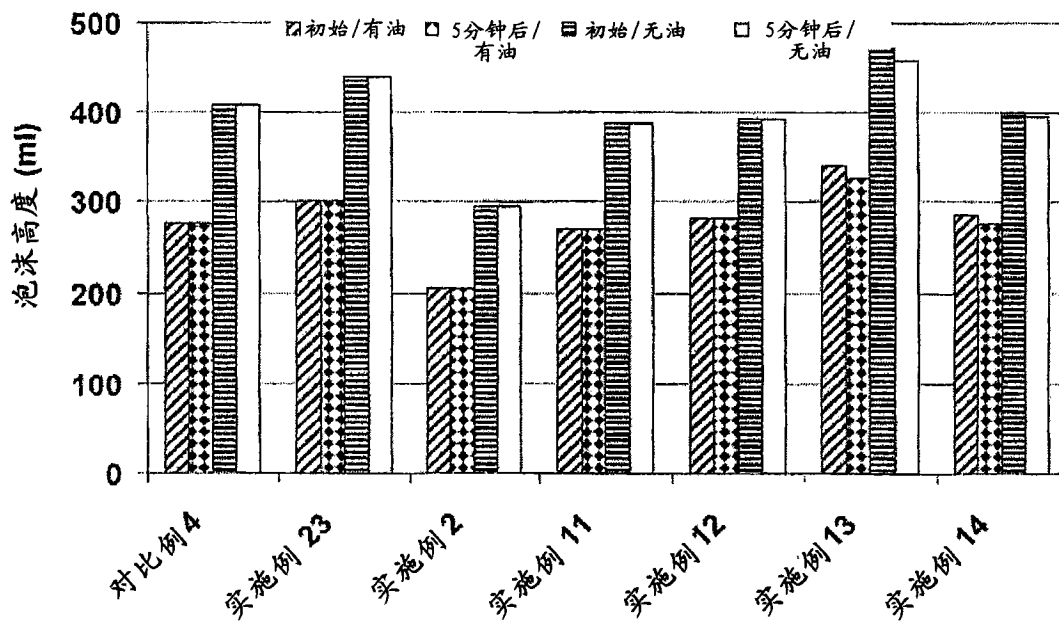


图 2