



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103068865 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201180038966. 9

C08F 285/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 07

A61K 8/91(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/362, 742 2010. 07. 09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/043151 2011. 07. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/006402 EN 2012. 01. 12

(73) 专利权人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 K·塔马雷塞尔维 D·S·菲拉

S·J·史密斯 D·L·达希尔

G·格雷 杨毅 J·J·马莱

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙悦

(51) Int. Cl.

C08F 265/06(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 0172909 A2, 2001. 10. 04, 全文.

US 5840789 A, 1998. 11. 24, 全文.

EP 0824914 A1, 1998. 11. 24, 全文.

CN 101568325 A, 2009. 10. 28, 全文.

审查员 陈琳

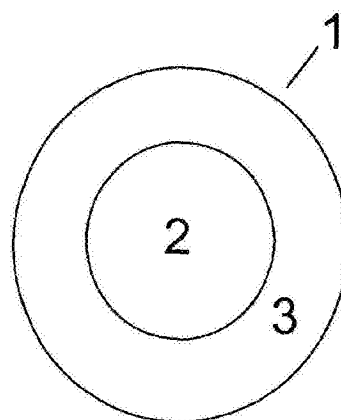
权利要求书5页 说明书82页 附图3页

(54) 发明名称

结构化的丙烯酸酯共聚物增稠剂

(57) 摘要

公开了基于丙烯酸类的多级芯壳聚合物,其包含直链芯聚合物和至少一种接续聚合的壳聚合物。至少一种该接续聚合的壳聚合物是交联的。该芯壳聚合物在含有该水性表面活性剂的组合物中令人惊奇地提供了期望的流变、清澈性、和美观性质,特别是在低 pH 下。



1. 一种表面活性剂组合物, 包含:

A) 至少一种选自阴离子型、两性型、阳离子型、或非离子型表面活性剂、和它们的组合的表面活性剂;

B) 至少一种基于丙烯酸类的芯壳聚合物; 和

C) 水; 其中所述基于丙烯酸类的芯壳聚合物包含 5wt% -60wt% 的基于丙烯酸类的直链芯聚合物和 95wt% -40wt% 的基于丙烯酸类的交联的壳聚合物, 其中

I) 所述直链芯聚合物由选自以下的单体聚合:

a) 10wt% -80wt% 的至少一种羧酸单体, 所述羧酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、或马来酸、或它们的组合;

b) 90wt% -20wt% 的丙烯酸或甲基丙烯酸的至少一种 C_1 - C_5 烷酯和 / 或至少一种 C_1 - C_5 羟基烷酯; 和任选的

c) 1wt% -35wt% 的选自下式表示的单体的至少一种 α , β -烯属不饱和单体:

i) $CH_2 = C(R)C(O)OR^1$,

其中 R 选自氢或甲基; 和 R^1 选自 C_6 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 羟基烷基、 $-(CH_2)_2OCH_2CH_3$ 、和 $-(CH_2)_2C(O)OH$ 及其盐;

ii) $CH_2 = C(R)X$,

其中 R 是氢或甲基; 和 X 选自 $-C_6H_5$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-NC_4H_9O$ 、 $-C(O)NHC(CH_3)_3$ 、 $-C(O)N(CH_3)_2$ 、 $-C(O)NHC(CH_3)_2(CH_2)_4CH_3$ 、和 $-C(O)NHC(CH_3)_2CH_2S(O)(O)OH$ 及其盐;

iii) $CH_2 = CHOC(O)R^1$,

其中 R^1 是直链或支化的 C_1 - C_{18} 烷基; 和

iv) $CH_2 = C(R)C(O)OAR^2$,

其中 A 是选自 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 和 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 的二价基团, R 选自氢或甲基, 并且 R^2 是直链或支化的、饱和或不饱和的 C_{10} - C_{22} 脂肪酸的酰基残基; 和其中

II) 所述交联的壳聚合物由选自以下的单体聚合:

a1) 10wt% -80wt% 的至少一种羧酸单体, 所述羧酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、马来酸、及其盐、和它们的组合;

b1) 90wt% -15wt% 的丙烯酸或甲基丙烯酸的至少一种 C_1 - C_5 烷酯和 / 或至少一种 C_1 - C_5 羟基烷酯;

c1) 0.01wt% -5wt% 的至少一种多不饱和的交联单体; 和任选的

d1) 1wt% -35wt% 的选自上述式 i)-iv) 的至少一种 α , β -烯属不饱和单体,

其中, 芯聚合物的单体 a)、b)、c) 的重量分数之和为 100%, 壳聚合物的单体 a1)、b1)、c1)、d1) 的重量分数之和为 100%。

2. 权利要求 1 的表面活性剂组合物, 其中所述组合物的 pH 范围在 0.5-14。

3. 权利要求 1 的表面活性剂组合物, 其中所述组合物的 pH 范围在 2-7。

4. 权利要求 1 的表面活性剂组合物, 其中所述组合物的 pH 范围在 3-6。

5. 权利要求 1 的表面活性剂组合物, 其中所述两性型表面活性剂为两性离子型表面活性剂。

6. 一种个人护理清洁组合物, 包含:

A) 至少一种选自阴离子型和两性型表面活性剂、和它们的组合的表面活性剂;

B) 至少一种基于丙烯酸类的分级的芯壳聚合物；

C) 至少一种基于酸的防腐剂；和

D) 水；其中所述分级的芯壳聚合物包含 5wt% -60wt% 的基于丙烯酸类的直链芯聚合物和 95wt% -40wt% 的基于丙烯酸类的交联的壳聚合物，其中

I) 所述直链芯聚合物由选自以下的单体聚合：

a) 10wt% -80wt% 的至少一种羧酸单体，所述羧酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、马来酸、及其盐、和它们的组合；

b) 90wt% -20wt% 的丙烯酸或甲基丙烯酸的至少一种 C₁-C₅ 烷酯和 / 或至少一种 C₁-C₅ 羟基烷酯；和任选的

c) 1wt% -35wt% 的选自下式表示的单体的至少一种 α , β - 烯属不饱和单体：

i) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$,

其中 R 选自氢或甲基；和 R¹ 选自 C₆-C₁₀ 烷基、C₆-C₁₀ 羟基烷基、 $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、和 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 及其盐；

ii) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{X}$,

其中 R 是氢或甲基；和 X 选自 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{NC}_4\text{H}_6\text{O}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、和 $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OH}$ 及其盐；

iii) $\text{CH}_2 = \text{CHOC}(\text{O})\text{R}^1$,

其中 R¹ 是直链或支化的 C₁-C₁₈ 烷基；和

iv) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{OAR}^2$,

其中 A 是选自 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ 的二价基团，R 选自氢或甲基，并且 R² 是直链或支化的、饱和或不饱和的 C₁₀-C₂₂ 脂肪酸的酰基残基；和其中

II) 所述交联的壳聚合物由选自以下的单体聚合：

a1) 10wt% -80wt% 的至少一种羧酸单体，所述羧酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、马来酸、及其盐、和它们的组合；

b1) 90wt% -15wt% 的丙烯酸或甲基丙烯酸的至少一种 C₁-C₅ 烷酯和 / 或至少一种 C₁-C₅ 羟基烷酯；

c1) 0.01wt% -5wt% 的至少一种交联单体；和任选的

d1) 1wt% -35wt% 的选自上述式 i)-iv) 的至少一种 α , β - 烯属不饱和单体，

其中，芯聚合物的单体 a)、b)、c) 的重量分数之和为 100%，壳聚合物的单体 a1)、b1)、c1)、d1) 的重量分数之和为 100%。

7. 权利要求 6 的个人护理清洁组合物，进一步包含选自至少一种碱度调节剂、至少一种酸度调节剂、和它们的组合的 pH 调节剂。

8. 权利要求 6 的个人护理清洁组合物，其中所述两性型表面活性剂为两性离子型表面活性剂。

9. 权利要求 7 的清洁组合物，其中所述组合物的 pH 范围在 0.5-6。

10. 权利要求 7 的清洁组合物，其中所述组合物的 pH 范围在 2-5.5。

11. 权利要求 7 的清洁组合物，其中所述组合物的 pH 范围在 3-5。

12. 一种个人护理组合物，包含：

A) 基于丙烯酸类的分级的芯壳聚合物，其包含 5wt% -60wt% 的基于丙烯酸类的直链

芯聚合物和 95wt% -40wt% 的基于丙烯酸类的交联的壳聚合物, 其中

I) 所述直链芯聚合物由选自以下的单体聚合:

a) 10wt% -80wt% 的至少一种羧酸单体, 所述羧酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、马来酸、及其盐、和它们的组合;

b) 90wt% -20wt% 的丙烯酸或甲基丙烯酸的至少一种 C_1-C_5 烷酯和 / 或至少一种 C_1-C_5 羟基烷酯; 和任选的

c) 1wt% -35wt% 的选自下式表示的单体的至少一种 α, β - 烯属不饱和单体:

i) $CH_2 = C(R)C(O)OR^1$,

其中 R 选自氢或甲基; 和 R^1 选自 C_6-C_{10} 烷基、 C_6-C_{10} 羟基烷基、 $-(CH_2)_2OCH_2CH_3$ 、和 $-(CH_2)_2C(O)OH$ 及其盐;

ii) $CH_2 = C(R)X$,

其中 R 是氢或甲基; 和 X 选自 $-C_6H_5$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-NC_4H_6O$ 、 $-C(O)NHC(CH_3)_3$ 、 $-C(O)N(CH_3)_2$ 、 $-C(O)NHC(CH_3)_2(CH_2)_4CH_3$ 、和 $-C(O)NHC(CH_3)_2CH_2S(O)(O)OH$ 及其盐;

iii) $CH_2 = CHOC(O)R^1$,

其中 R^1 是直链或支化的 C_1-C_{18} 烷基; 和

iv) $CH_2 = C(R)C(O)OAR^2$,

其中 A 是选自 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 和 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 的二价基团, R 选自氢或甲基, 并且 R^2 是直链或支化的、饱和或不饱和的 $C_{10}-C_{22}$ 脂肪酸的酰基残基; 和其中

II) 所述交联的壳聚合物由选自以下的单体聚合:

a1) 10wt% -80wt% 的至少一种羧酸单体, 所述羧酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、马来酸、及其盐、和它们的组合;

b1) 90wt% -15wt% 的丙烯酸或甲基丙烯酸的至少一种 C_1-C_5 烷酯和 / 或至少一种 C_1-C_5 羟基烷酯;

c1) 0.01wt% -5wt% 的至少一种交联单体; 和任选的

d1) 1wt% -35wt% 的选自上述式 i)-iv) 的至少一种 α, β - 烯属不饱和单体;

B) 至少一种选自以下的组分: 表面活性剂、头发和皮肤调理剂、柔顺剂、辅助流变改性剂、增稠剂、维生素、头发生长促进剂、自晒黑剂、防晒霜、皮肤增亮剂、抗老化化合物、抗皱化合物、去橘皮剂化合物、抗痤疮化合物、去头屑剂、消炎化合物、止痛剂、止汗剂、除臭剂、头发定型剂、微粒、研磨剂、抗氧化剂、去角质剂、抗静电剂、助水溶物、螯合剂、抗微生物剂、抗真菌剂、pH 调节剂、螯合剂、缓冲剂、植物剂、染发剂、氧化剂、还原剂、推进剂、不溶性组分、热变色染料、头发和皮肤漂色剂、颜料、防龋剂、防齿垢剂、去斑剂、溶剂、防腐剂; 和它们的组合; 和

C) 水,

其中, 芯聚合物的单体 a)、b)、c) 的重量分数之和为 100%, 壳聚合物的单体 a1)、b1)、c1)、d1) 的重量分数之和为 100%。

13. 权利要求 12 的个人护理组合物, 其中所述表面活性剂选自乳化剂、起泡剂和增溶剂。

14. 用于增稠包含分级的芯壳丙烯酸类聚合物的水性组合物的方法, 包括:

将选自酸性材料、碱性材料、和它们的混合物的 pH 调节剂添加到所述水性组合物,

其中所述芯壳丙烯酸类聚合物包含 :5wt% -60wt% 的基于丙烯酸类的直链芯聚合物和 95wt% -40wt% 的基于丙烯酸类的交联的壳聚合物, 其中

I) 所述直链芯聚合物由选自以下的单体聚合:

a) 10wt% -80wt% 的至少一种羧酸单体, 所述羧酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、马来酸、及其盐、和它们的组合;

b) 90wt% -20wt% 的丙烯酸或甲基丙烯酸的至少一种 C_1-C_5 烷酯和 / 或至少一种 C_1-C_5 羟基烷酯; 和任选的

c) 1wt% -35wt% 的选自下式表示的单体的至少一种 α, β - 烯属不饱和单体:

i) $CH_2 = C(R)C(O)OR^1$,

其中 R 选自氢或甲基; 和 R^1 选自 C_6-C_{10} 烷基、 C_6-C_{10} 羟基烷基、 $-(CH_2)_2OCH_2CH_3$, 和 $-(CH_2)_2C(O)OH$ 及其盐;

ii) $CH_2 = C(R)X$,

其中 R 是氢或甲基; 和 X 选自 $-C_6H_5$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-NC_4H_6O$ 、 $-C(O)NHC(CH_3)_3$ 、 $-C(O)N(CH_3)_2$ 、 $-C(O)NHC(CH_3)_2(CH_2)_4CH_3$ 、和 $-C(O)NHC(CH_3)_2CH_2S(O)(O)OH$ 及其盐;

iii) $CH_2 = CHOC(O)R^1$,

其中 R^1 是直链或支化的 C_1-C_{18} 烷基; 和

iv) $CH_2 = C(R)C(O)OAR^2$,

其中 A 是选自 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 和 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 的二价基团, R 选自氢或甲基, 和 R^2 是直链或支化的、饱和或不饱和的 $C_{10}-C_{22}$ 脂肪酸的酰基残基; 和其中

II) 所述交联的壳聚合物由选自以下的单体聚合:

a1) 10wt% -80wt% 的至少一种羧酸单体, 所述羧酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、马来酸、及其盐、和它们的组合;

b1) 90wt% -15wt% 的丙烯酸或甲基丙烯酸的至少一种 C_1-C_5 烷酯和 / 或至少一种 C_1-C_5 羟基烷酯;

c1) 0.01wt% -5wt% 的至少一种交联单体; 和任选的

d1) 1wt% -35wt% 的选自上述式 i)-iv) 的至少一种 α, β - 烯属不饱和单体,

其中, 芯聚合物的单体 a)、b)、c) 的重量分数之和为 100%, 壳聚合物的单体 a1)、b1)、c1)、d1) 的重量分数之和为 100%。

15. 权利要求 14 的方法, 其中所述水性组合物包括表面活性剂。

16. 权利要求 15 的方法, 其中所述表面活性剂选自阴离子型表面活性剂、两性型表面活性剂、非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、和它们的混合物。

17. 权利要求 15 的方法, 其中所述表面活性剂选自至少一种阴离子表面活性剂、至少一种两性型表面活性剂、和它们的混合物。

18. 权利要求 15、16、或 17 的方法, 其中将碱性 pH 调节剂加入所述组合物。

19. 权利要求 15、16、或 17 的方法, 其中将酸性 pH 调节剂加入所述组合物。

20. 权利要求 19 的方法, 其中将碱性和酸性 pH 调节剂加入所述组合物。

21. 权利要求 20 的方法, 其中将所述碱性 pH 调节剂加入所述组合物, 然后将所述酸性 pH 调节剂加入。

22. 权利要求 21 的方法, 其中所述组合物的 pH 用所述碱性 pH 调节剂调节到该组合物

的初始 pH 以上 0.5-2 个 pH 单位,接着通过以足以获得范围在 3.5-5.5 的最终 pH 值的量添加所述酸性 pH 调节剂来使该组合物的经碱性调节的 pH 降低。

23. 权利要求 22 的方法,其所述组合中初始 pH 为至少 5.0。

结构化的丙烯酸酯共聚物增稠剂

技术领域

[0001] 在一方面,本发明涉及基于丙烯酸类的分级的芯壳聚合物,其包含直链芯和至少一个交联的外壳。在另一方面,本发明涉及适用于水性体系中的基于丙烯酸类的分级的芯壳聚合物增稠剂。本发明的进一步方面涉及形成含有基于丙烯酸类的分级的芯壳聚物流变改性剂、表面活性剂、和任选的各种组分的稳定的、水性组合物,所述任选的各种组分是需要悬浮或稳定化的基本上不溶的材料。此外,本发明的进一步方面涉及形成在低 pH 范围配制的清澈的、流变学上和相稳定的表面活性剂组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 流变改性剂,也称作增稠剂或增粘剂,在含有表面活性剂的个人护理清洁制剂中是普遍存在的。基于表面活性剂的制剂中的流变性质(例如粘度和流动特性、发泡性、铺展性等),美观性质(例如清澈性、感观效果等),柔和性(皮肤的和眼睛的刺激减轻),和悬浮和稳定化可溶性和不溶性组分的能力经常通过添加增稠剂来改变。

[0004] 通常,增稠剂以固体形式加入表面活性剂制剂并在有效将增稠剂溶于液体表面活性剂组合物的条件下混合以进行粘度改善。经常地,混合必须在升高的温度下进行(热处理)以促进固体增稠剂的溶解和获得期望的粘度改进。此外,固体增稠剂(例如胶状基质(Carbomer)粉末)已知在与水基体系表面接触时抵抗“润湿(wet-out)”。因而,胶状基质作为细粉碎的粉末供应和/或必须筛分以降低粒度,这通过提高颗粒的相对表面积而有助于溶解。在处理期间,胶状基质粉末在它们从容器输送进出时可以变成静电带电,并往往粘附到带相反电荷的表面,包括空气中的灰尘,这又需要专门的除尘设备。这意味着水性分散体的制备是脏乱的和耗费时间的,除非采用特殊的注意和昂贵的设备。含有增稠的表面活性剂成分的组合物配制者期望能够在环境温度下配制他们的产品(冷处理)。因此,配制者们期望可以以液体形式而不是固体引入液体表面活性剂组合物的增稠剂。这为配制者提供将增稠剂引入液体表面活性剂组合物的更高的精确程度,能够在环境温度(冷处理)配制产品,和更好地方便自动化处理,无须特殊的安全性和取用设备。

[0005] 常用于增稠含有基于水性表面活性剂的制剂的一类重要的液体流变改性剂是碱可溶胀的或碱可溶性乳液(ASE)聚合物。ASE 聚合物是直链或交联的共聚物,其由(甲基)丙烯酸和烷基丙烯酸酯合成。交联的聚合物在用无机或有机碱中和后立即增稠。作为液体乳液,ASE 聚合物容易由产品配制者处理和配制到含有液体表面活性剂的制剂中。ASE 聚合物增稠的基于表面活性剂的制剂的实例在美国专利 6,635,702、国际申请公布 W001/19946、和欧洲专利 1690878B1 中给出,它们披露了将聚合物增稠剂用于含表面活性剂的水性组合物。虽然这些增稠剂在接近中性的 pH 值($\text{pH} \geq 6.0$)下的含有表面活性剂的制剂中提供良好的粘度,悬浮和清澈性性质,它们在酸性 pH 范围变雾浊,导致差的清澈性。

[0006] 在化妆品,化妆用具和个人护理产品中来自细菌、酵母和/或真菌的微生物污染是非常常见的并且多年来受到业界的主要关注。目前的含有表面活性剂的产品由防腐剂配制以保护产品不腐败、脱色、或变质并确保该产品对人类和动物的皮肤、头皮、和头发的局部施用的安全。常用于含有表面活性剂的产品三类防腐剂化合物是甲醛给体,

如脲缩醛、咪唑啉基脲、和 DMDM 乙内酰脲；卤化化合物，包括 2,4-二氯苯甲醇、氯二甲酚（4-氯-3,5-二甲基-酚）、溴硝丙二醇（2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇），和碘丙炔基丁基氨基甲酸酯；和对羟苯甲酸化合物包括，甲基-对羟苯甲酸、乙基-对羟苯甲酸、丙基-对羟苯甲酸、丁基-对羟苯甲酸、异丙基-对羟苯甲酸、和苄基-对羟苯甲酸。

[0007] 虽然这些防腐剂已成功用于个人护理产品多年，但科学家和公众近来仍然有关于这些化合物中的一些可能构成健康威胁的关注。因此，有利的是，在局部施用于人类皮肤、头皮或头发或与它们接触的含有表面活性剂的产品中代替上述化合物，同时保持良好的抗微生物效果、温和性并且不产生安全问题。

[0008] 有机酸（例如山梨酸、柠檬酸和苯甲酸），如在食品工业中用作防腐剂的那些，已受到越来越多的关注，作为在含有表面活性剂的制剂中对前述防腐剂体系的理想替代。有机酸的抗微生物活性与酸分子的缔合的或质子化的材料相关。随着含有有机酸的制剂的 pH 升高，发生质子的解离，形成酸式盐。有机酸（酸式盐）的解离形式在单独使用时没有抗微生物活性，这有效地将基于有机物的酸的使用限制到低于 6 的 pH 值（Weber, K. 2005. New alternatives to paraben-based preservative blends. *Cosmetics&Toiletries* 120(1):57-62）。

[0009] 该文献还提出，在天然 pH 范围（约 3-5）下配制产品 1) 通过改善防腐剂效果降低产品中需要的防腐剂量，2) 稳定化和提高许多化妆活性成分的有效性，3) 有益于修复和保持皮肤阻隔组织，和 4) 支持天然皮肤菌群排除有害微生物体的过度群聚（Wiechers, J. W. 2008. Formulating at pH4-5: How lower pH benefits the skin and formulations. *Cosmetics&Toiletries* 123(12):61-70）。

[0010] 由于工业上需要在酸性 pH 范围配制的增稠的基于表面活性剂的产品，对流变改性剂有着提升的需要，即当与表面活性剂组合使用时，在酸性 pH 条件下提供清澈性制剂，同时保持良好的粘度/流变性特征、悬浮（屈服值）、和改善的美观。

发明内容

[0011] 在一方面，本发明的实施方案涉及基于丙烯酸类的聚合物组合物，其包含分级的、结构化的、或芯壳聚合物形态。

[0012] 在一方面，本发明的实施方案涉及分级的芯壳聚合物，其包含基于丙烯酸类的直链（未交联的）芯级聚合物和基于丙烯酸类的交联的壳级聚合物。

[0013] 在一方面，本发明的实施方案涉及多级聚合物，其包含：包含基于丙烯酸类的直链聚合物的芯聚合物层，和至少一个包含基于丙烯酸类的交联的聚合物级的另一级。

[0014] 在一方面，本发明的实施方案涉及增稠的水性组合物，其包含本发明的分级的芯壳聚合物。

[0015] 在一方面，本发明的实施方案涉及增稠的水性组合物，其包含基于丙烯酸类的分级的芯壳聚合物，和选自阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型表面活性剂、和它们的混合物的表面活性剂。

[0016] 在本发明的一方面，实施方案涉及具有良好的流变和清澈性性质的低 pH 水性组合物，其包含基于丙烯酸类的分级的芯壳聚合物，阴离子型表面活性剂，两性型表面活性剂，pH 调节剂，和任选的选自阳离子型表面活性剂、非离子表面活性剂、和它们的混合物的

表面活性剂。

[0017] 在本发明的一方面,实施方案涉及具有良好的流变和清澈性性质的低 pH 水性组合物,其包含基于丙烯酸类的分级的芯壳聚合物,阴离子型表面活性剂,两性型表面活性剂,pH 调节剂,基于酸的防腐剂,和任选的选自阳离子型表面活性剂、非离子表面活性剂、和它们的混合物的表面活性剂。

[0018] 在一方面,本发明的实施方案涉及具有良好流变和清澈性性质的低 pH 稳定的水性个人护理、家庭护理、健康护理、和机构和工业护理组合物,其包含基于丙烯酸类的分级的芯壳聚合物,阴离子型表面活性剂,两性型表面活性剂, pH 调节剂,任选的基于酸的防腐剂,和任选的选自阳离子型表面活性剂、非离子表面活性剂、和它们的混合物的表面活性剂。

[0019] 在一方面,本发明的实施方案涉及具有良好的流变和清澈性性质的稳定的个人护理、家庭护理、健康护理、和机构和工业护理组合物,其包含基于丙烯酸类的分级的芯壳聚合物,阴离子型表面活性剂,两性型表面活性剂, pH 调节剂,在该组合物中稳定化或悬浮的不溶性组分和 / 或粒状材料,任选的基于酸的防腐剂,和任选的选自阳离子型表面活性剂、非离子表面活性剂、和它们的混合物的表面活性剂。

[0020] 在一方面,本发明的实施方案涉及配制成低 pH 的含有表面活性剂的水性组合物,其包含分级的芯壳聚合物,阴离子型表面活性剂,两性型表面活性剂, pH 调节剂,和任选的选自阳离子型表面活性剂、非离子表面活性剂、和它们的混合物的表面活性剂,该组合具有优异的清澈性和屈服值性质的组合。

[0021] 在进一步的方面,本发明涉及个人护理、家庭护理、健康护理、和工业和机构护理组合物,其包含本发明的分级的芯壳聚合物,并组合有益试剂、佐剂、和 / 或添加剂,含或不表面活性剂。

[0022] 这些稳定的组合物可以保持顺滑、可接受的流变性,不会显著提高或降低粘度,不会分离、沉淀、或析出 (creaming out),或长时间如在 45° C 至少一个月后丧失清澈性。

附图说明

[0023] 图 1 表示两级的芯壳聚合物,其包含直链芯聚合物,该直链芯聚合物被交联的壳聚合物包围或部分地包围。

[0024] 图 2 表示多级芯壳聚合物,其包含最内级的直链聚合物芯和交联的聚合物壳。邻接的聚合物级配置成交替顺序的直链和交联的聚合物类型。

[0025] 图 3 表示以随机级顺序聚合的多级芯壳聚合物。该聚合物配置成含有邻接的直链和交联的聚合物层。

[0026] 图 4 显示了本发明的分级的芯壳聚合物的透射电子显微 (TEM) 图像。

[0027] 示例性实施方案的说明

[0028] 描述根据本发明的示例性实施方案。本文所描述的这样的示例性实施方案的各种改型、调整或变型对于本领域的技术人员来说是显然的,如同它们也被公开了。要理解,依赖于本发明教导以及通过本发明这些教导促进本领域的所有这些改型、调整或变型被视为在本发明的范围和精神以内。

[0029] 本发明的聚合物和组合物可合适地包括本文所述的组分、要素和方法的描绘,由

它们组成,或者基本上由它们组成。可在没有任何在本文具体地公开的元素的情况下,合适地实践本文说明性公开的发明。

[0030] 除非另有说明,本文所述的所有百分数、份、和比以本发明组合物的总重量为基础。

[0031] 这里和整个说明书中所使用的术语“芯-壳形态”、“芯-壳结构”、“芯-壳聚合物”、“结构化的聚合物”、“分级的芯壳聚合物”和“分级的聚合物”可互换使用并表示接续的或分级的聚合过程制备的聚合物颗粒,其中单体重复单元的各顺序或级在重复单元的接下来的顺序或级聚合之前完成聚合。这些聚合物具有这样的结构,其中聚合物形成芯部分,聚合物的顺序或级形成壳部分,各顺序或级物理上和 / 或化学上彼此接合和 / 或吸引。本发明的共聚物颗粒的结构和 / 或化学组成 (例如单体组合物和 / 或量) 从颗粒的内部到外部变化,从而,这些梯度区也可以具有不同的物理和化学性质。这些改变可以是在某种程度上逐渐的,产生延其任何半径的聚合物结构或组成梯度的形态。或者,聚合物结构或组成的改变在沿颗粒半径从中心向外移动时可以是相对来说刻意限定的,产生具有包含一种聚合物组成的相对来说明显的芯部分,和包含不同聚合物组成的相对来说明显的壳部分的形态。分级的芯-壳形态可以包含不同聚合物组成的多个层或区,只要这里限定的芯聚合物是直链聚合物并且至少一个壳级包含交联的聚合物。颗粒的聚合物形态的改变比例不是特别关键的,只要该聚合物表现出本文所述的所需性质。因此,这里使用的术语“芯”和“壳”分别是指颗粒内部和外部的聚合物成分,和所述术语的使用不应解释为表示本发明的聚合物颗粒将必须具有在颗粒内部和外部聚合物之间的明显界面。

[0032] 理解的是,分级的芯壳聚合物颗粒可以不仅是其中芯部分被完全涂覆或包封在壳部分内的形式,而且还可以是其中芯部分只是部分地被涂覆或包封的形式。还应理解的是,在描述本发明的分级的芯壳聚合物的“芯聚合物”和“壳聚合物”时,可以有显著量的存留在聚合物颗粒的芯和壳上的聚合物互相渗透。因此,“芯聚合物”可以略微扩展到颗粒的壳中,在壳颗粒中形成畴,并且反之亦然。

[0033] 术语“芯聚合物”和“壳聚合物”和相似的术语在这里用于以通常的方式描述聚合物颗粒的所述部分中的聚合物材料,但不试图将任何聚合物严格地规定为“壳”或“芯”聚合物。

[0034] 这里使用的术语“(甲基)丙烯酸”是指包括丙烯酸和甲基丙烯酸。类似地,这里使用的术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”是指包括丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯。

[0035] 术语“低 pH”是指 pH 值在一方面为 6 以下,在另一方面约 0.5- 约 5.9,在进一步的方面约 2- 约 5.5,和在又一方面约 3.5- 约 5。

[0036] 术语“高清澈性”是指混浊度值在一方面 $\leq 40\text{NTU}$,在另一方面 $\leq 30\text{NTU}$,和在进一步的方面 $\leq 20\text{NTU}$,这在包含 2.4wt% 聚合物 (活性聚合物固体)、12.7wt% 的阴离子型和两性型表面活性剂共混物和余量水的增稠的水性聚合物 / 表面活性剂组合物中测量,其中阴离子型与两性型表面活性剂以约 4.5:1 的比例 (以活性表面活性剂的重量计) 存在,和其中该增稠的组合物的 pH 范围在约 4.5- 约 5。

[0037] 这里使用的术语“个人护理产品”包括,但不限于,使用于身体的化妆品、化妆用具、药妆、美容助剂、驱虫剂、个人卫生和清洁产品,所述身体包括人和动物的皮肤、头发、头皮、和指甲。

[0038] 这里使用的术语“家庭护理产品”包括,但不限于,在家庭中用于表面清洁或保持卫生条件的产品,如在厨房和浴室(例如硬表面清洁剂、手动和自动洗碗、马桶清洁剂和消毒剂),和用于织物护理和清洁的洗衣产品(例如去污剂、织物调理剂、预处理污渍去除剂)等。

[0039] 这里使用的术语“健康护理产品”包括,但不限于,药品(控释药品)、药妆,口腔护理(嘴和牙齿)产品,如口腔悬液、漱口水、牙膏、牙粉等,和非处方产品和用品(局部的和经皮肤的),如膏药、创可贴等,它们外部施用到身体,包括人和动物的皮肤、头皮、指甲和粘膜,用于改善与健康相关的或医学上的状况,用于总体上保持卫生或安宁等。

[0040] 这里使用的术语“机构和工业护理”(“I&I”)包括,但不限于,在机构和工业环境中用于表面清洁或保持卫生条件的产品,例如纺织品处理(例如纺织品调理剂,地毯和室内装饰品清洁剂),汽车护理(例如手动和自动洗车去污迹、轮胎增光剂、皮革调理剂、液体汽车抛光剂、塑料抛光剂和调理剂)、油漆和涂料等。

[0041] 这里使用的术语“流变性质”和其语法变体,包括但不限于以下性质,如 Brookfield 粘度,响应于剪切应力的粘度提高或下降,流动特性,凝胶性质如韧性、回弹性、流动性等,泡沫性质如泡沫稳定性、泡沫密度、保持峰的能力等,悬浮性质如屈服值,和气溶胶性质如当从基于推进剂的或机械泵型气溶胶分配器分配时形成气溶胶液滴的形式。

[0042] 适用于组合物的术语“美观性质”和其语法变体是指视觉和触觉心理感知的产品性质,如颜色、清澈性、光滑度、黏性、润滑性、纹理、调理和感觉等。

[0043] 这里,以及说明书和权利要求书的其它地方,单独的数值(包括碳原子数值),或限制,可以组合形成未披露和/或未表述的范围。

[0044] 这里提供的内容用于展示,但不通过任何方式或方法限制本发明。

[0045] 芯-壳聚合物

[0046] 本发明的范围涵盖的分级的芯壳聚合物包括,但不限于,附图中所示的那些实施方案。本发明的分级的芯壳聚合物是基于丙烯酸类的共聚物,其包含直链芯聚合物和至少一种交联的壳聚合物。如图1中所示,芯壳聚合物1包含乳液中接续制备的至少两层,最内级的芯或第一级2包含未交联的或直链的基于丙烯酸类的共聚物,和最外层的壳或最后一级3包含交联的基于丙烯酸类的共聚物。如图2中所示,具有直链聚合物4'和交联的聚合物5'的中间层的芯壳聚合物1可以依次聚合并位于最内级的直链芯级聚合物4和最外面的交联的壳级聚合物5之间。各直链和交联的聚合物层就聚合物骨架中的重复单元组成和单体重复单元的相对量而言可以相同或不同。在多级芯壳聚合物(芯壳聚合物包含多于两层)中,依次聚合的层的构造可以是有序的,例如邻接的层如图2所示在直链聚合物和交联的聚合物之间交替,如图3中所示芯壳聚合物1的层构造可以说随机的,例如两个或更多的邻接的层可以是直链6,6'或交联的7,7',7'',条件是最内级的芯级6是直链聚合物(未交联的)并且至少一个外壳,例如级7''是交联的聚合物。

[0047] 在一方面,分级的芯壳聚合物包含约5wt%-约95wt%的基于丙烯酸类的直链芯聚合物和约95wt%-约5wt%的基于丙烯酸类的交联的壳聚合物,基于分级的芯壳聚合物的总重量计。在另一方面,分级的芯壳聚合物包含约20wt%-约80的基于丙烯酸类的直链芯聚合物和约80wt%-约20的基于丙烯酸类的交联的壳聚合物,基于分级的芯壳聚合物的总重量计。在再另一方面,分级的芯壳聚合物包含约60wt%-约40的基于丙烯酸类的直链芯聚

合物和约 40wt%- 约 60 的基于丙烯酸类的交联的壳聚合物,基于分级的芯壳聚合物的总重量计。

[0048] 芯聚合物组分

[0049] 直链芯聚合物是基于丙烯酸类的直链聚合物,其在没有交联单体的存在下聚合。在一种实施方案中,芯聚合物由单体混合物聚合,该混合物包含 a) 选自以下一种或多种含至少一个羧酸基团的烯属不饱和单体组分的第一单体;b) 第二烯属不饱和单体组分,其选自至少一种(甲基)丙烯酸的直链或支化的 C₁-C₅烷基酯、至少一种(甲基)丙烯酸的 C₁-C₅羟基烷基酯,和它们的混合物;和 c) 任选的至少一种选自下式表示的单体的单体组分:

[0050] i) CH₂=C(R)C(O)OR¹,

[0051] 其中 R 选自氢或甲基;和 R¹选自 C₆-C₁₀烷基、C₆-C₁₀羟基烷基、-(CH₂)₂OCH₂CH₃、和 -(CH₂)₂C(O)OH 及其盐;

[0052] ii) CH₂=C(R)X,

[0053] 其中 R 是氢或甲基;和 X 选自 -C₆H₅、-CN、-C(O)NH₂、-NC₄H₆O、-C(O)NHC(CH₃)₃、-C(O)N(CH₃)₂、-C(O)NHC(CH₃)₂(CH₂)₄CH₃、和 -C(O)NHC(CH₃)₂CH₂S(O)(O)OH 及其盐;

[0054] iii) CH₂=CHOC(O)R¹,

[0055] 其中 R¹是直链或支化的 C₁-C₁₈烷基;和

[0056] iv) CH₂=C(R)C(O)OAR²,

[0057] 其中 A 是选自 -CH₂CH(OH)CH₂- 和 -CH₂CH(CH₂OH)- 的二价基团,R 选自氢或甲基,和 R²是直链或支化的、饱和或不饱和的 C₁₀-C₂₂脂肪酸的酰基残基。

[0058] 示例的单体组分 a) 中的含至少一个羧酸基团烯属不饱和单体包括(甲基)丙烯酸、衣康酸、柠康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、及其盐、和它们的混合物。

[0059] 在本发明的一方面,第一单体组分 a) 中的含至少一个羧酸基团的单体的量范围在约 10%-80wt%,在另一方面约 20wt%- 约 70wt%,和在进一步的方面约 35wt%- 约 65wt%,基于单体的总重量。

[0060] 示例的单体组分 b) 中的(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸羟基烷基酯单体包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁基酯、(甲基)丙烯酸异丁基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊基酯、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、(甲基)丙烯酸羟丁基酯(丁烷二醇单(甲基)丙烯酸酯)、和它们的混合物。

[0061] 在本发明的一方面,单体组分 b) 中的(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸羟基烷基酯单体以范围在约 90wt%- 约 20wt%,在另一方面约 80wt%- 约 25wt%,和在再另一方面约 65wt%- 约 35wt% 的量使用,基于单体的总重量。

[0062] 任选的单体组分 c) 的式 i)-iv) 的示例烯属不饱和单体包括乙基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-羧乙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸 6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸 10-羟基癸酯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N'-二甲基氨基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、十一酸乙烯酯、十二酸乙烯酯、ACETM和 (M)ACETM

单体,可购自 Hexion Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH;和它们的混合物。

[0063] 前述单体是市售的和 / 或可以本领域已知的工艺合成。

[0064] ACE 单体 (CAS No. 94624-09-06) 是叔癸酸缩水甘油酯 (CAS No. 71206-09-2) 和丙烯酸的反应产物。(M)ACE 单体通过使叔癸酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸反应来合成。

[0065] 任选的单体组分 c) 的式 iv) 的单体可以通过使缩水甘油与 C_{10} - C_{22} 脂肪酸反应以获得各脂肪酸的缩水甘油酯的酯化来合成。这样形成的缩水甘油酯既而可以通过其环氧基官能度与 (甲基) 丙烯酸的羧基部分反应以获得预形成的单体。或者,可以将脂肪酸的缩水甘油酯加入包含前述单体的聚合混合物并在原位与单体组分 a) 中所述的一种或多种含至少一种羧酸基团的烯属不饱和单体的部分反应,条件是反应物化学计量设计成使得一部分羧基被反应。换言之,必须保持足够的酸官能度以用于本发明的目的。

[0066] 在本发明的一方面,用于形成式 iv) 中所述的预形成的和原位形成的单体组分的合适的缩水甘油酯披露于美国专利 5,179,157 (第 13 栏)。其相关公开内容在此通过引用纳入。新癸酸和其异构体的缩水甘油酯可以商品名 Cardura™E10P 购自 Hexion Specialty Chemicals, Inc。

[0067] 在本发明的一方面,任选的单体组分 c) 的式 i)-iv) 给出的单体以范围在约 0wt%- 约 35wt%,在另一方面约 1wt%- 约 30wt%,在再另一方面约 2wt%- 约 15wt%,和在进一步的方面约 5wt%- 约 10wt% 的量存在,基于单体的总重量。

[0068] 在本发明的另一方面,未交联的芯聚合物由包含以下的单体组合物聚合:

[0069] a) 约 10wt%- 约 80wt% 的包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、马来酸、或它们的组合的至少一种羧酸单体;

[0070] b) 约 90wt%- 约 20wt% 的丙烯酸或甲基丙烯酸的至少一种 C_1 - C_5 烷酯和 / 或至少一种 C_1 - C_5 羟基烷酯;和

[0071] c) 约 0- 约 35wt% 的至少一种选自下式表示的单体的 α , β - 烯属不饱和单体:

[0072] i) $CH_2=C(R)C(O)OR^1$,

[0073] 其中 R 选自氢或甲基;和 R^1 选自 C_6 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 羟基烷基、 $-(CH_2)_2OCH_2CH_3$ 、和 $-(CH_2)_2C(O)OH$;

[0074] ii) $CH_2=C(R)X$,

[0075] 其中 R 是氢或甲基;和 X 选自 $-C_6H_5$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-NC_4H_9O$ 、 $-C(O)NHC(CH_3)_3$ 、 $-C(O)N(CH_3)_2$ 、 $-C(O)NHC(CH_3)_2(CH_2)_4CH_3$ 、和 $-C(O)NHC(CH_3)_2CH_2S(O)(O)OH$;

[0076] iii) $CH_2=CHOC(O)R^1$,

[0077] 其中 R^1 是直链或支化的 C_1 - C_{18} 烷基;和

[0078] iv) $CH_2=C(R)C(O)OAOR^2$,

[0079] 其中 A 是选自的二价基团 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 和 $-CH_2CH(CH_2OH)-$, R 选自氢或甲基,和 R^2 是酰基残基直链或支化的、饱和或不饱和的 C_{10} - C_{22} 脂肪酸。

[0080] 在一方面,未交联的直链聚合物组分的粘度值为大于 500mPa·s (Brookfield RVT, 20rpm, 1 号纺锤体),这以在去离子水中 5wt% 聚合物固体浓度并用 18wt%NaOH 溶液中和到 pH7 来测量。

[0081] 在另一方面,芯级的未交联的直链的聚合物的数均分子量 (M_n) 为大于 100,000 道尔顿,这通过用聚(甲基甲基丙烯酸酯) (PMMA) 标准校正的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量。在

另一方面,芯聚合物的 M_n 范围在约 100,000 道尔顿以上-约 500,000 道尔顿,在另一方面约 105,000 道尔顿-约 250,000 道尔顿,在再另一方面 110,000 道尔顿-约 200,000 道尔顿,和在进一步的方面 115,000 道尔顿-约 150,000 道尔顿。

[0082] 壳聚合物组分

[0083] 交联的壳聚合物是基于丙烯酸类的交联的聚合物,其由包含交联单体的单体组合物聚合。在一种实施方案中,壳聚合物由单体混合物聚合,该单体混合物包含 a1) 选自一种或多种含至少一个羧酸基团的烯属不饱和单体的第一单体组分;b1) 选自至少一种(甲基)丙烯酸的直链或支化的 C_1 - C_5 烷基酯、至少一种(甲基)丙烯酸的 C_1 - C_5 羟基烷基酯、和它们的混合物的第二烯属不饱和单体组分;c1) 选自至少一种具有能够使壳聚合物交联的反应性基团的化合物的第三单体组分,和任选的 d1) 选自下式表示的单体的至少一种单体组分:

[0084] i) $CH_2=C(R)C(O)OR^1$,

[0085] 其中 R 选自氢或甲基;和 R^1 选自 C_6 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 羟基烷基、 $-(CH_2)_2OCH_2CH_3$ 、和 $-(CH_2)_2C(O)OH$ 及其盐;

[0086] ii) $CH_2=C(R)X$,

[0087] 其中 R 是氢或甲基;和 X 选自 $-C_6H_5$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-NC_4H_6O$ 、 $-C(O)NHC(CH_3)_3$ 、 $-C(O)N(CH_3)_2$ 、 $-C(O)NHC(CH_3)_2(CH_2)_4CH_3$ 、和 $-C(O)NHC(CH_3)_2CH_2S(O)(O)OH$ 及其盐;

[0088] iii) $CH_2=CHOC(O)R^1$,

[0089] 其中 R^1 是直链或支化的 C_1 - C_{18} 烷基;和

[0090] iv) $CH_2=C(R)C(O)OAR^2$,

[0091] 其中 A 是选自 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 和 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 的二价基团,R 选自氢或甲基,和 R^2 是酰基残基直链或支化的、饱和或不饱和的 C_{10} - C_{22} 脂肪酸。

[0092] 单体组分 a1) 中的示例的含至少一个羧酸基团的烯属不饱和单体包括(甲基)丙烯酸、衣康酸、柠康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、及其盐、和它们的混合物。

[0093] 在本发明的一方面,第一单体组分 a) 中的含至少一个羧酸基团的单体的量范围在约 10%-80wt%,在另一方面约 20wt%-约 70wt%,和在进一步的方面约 35wt%-约 65wt%,基于单体的总重量。

[0094] 单体组分 b) 中的示例的(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸羟基烷基酯单体包括甲酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯(丁烷二醇单(甲基)丙烯酸酯)、和它们的混合物。

[0095] 在本发明的一方面,第二单体组分 b1) 中的(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸羟基烷基酯单体以范围在约 90wt%-约 15wt%,在另一方面约 80wt%-约 25wt%,和在再另一方面约 65wt%-约 35wt% 的量使用,基于单体的总重量。

[0096] 在本发明的一方面,第三单体组分 c1) 选自至少一种交联单体。交联单体用于产生具有部分地或基本上交联的三维网络的聚合物。在一方面,交联单体是多不饱和的化合物。示例的多不饱和的化合物包括二(甲基)丙烯酸酯化合物,如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二

(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2'-双(4-(丙烯酰基-丙氧基苯基)丙烷、2,2'-双(4-(丙烯酰基二乙氧基-苯基)丙烷、和丙烯酸锌(即, $2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)\text{Zn}^{++}$) ;三(甲基)丙烯酸酯化合物如,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯,和四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯 ;四(甲基)丙烯酸酯化合物,如二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯,和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯 ;六(甲基)丙烯酸酯化合物,如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯 ;烯丙基化合物,如烯丙基(甲基)丙烯酸酯,邻苯二甲酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、马酸二烯丙基富酯、和马来酸二烯丙酯 ;具有每分子 2-8 个烯丙基的蔗糖的聚烯丙基醚,季戊四醇的聚烯丙基醚,如季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、和季戊四醇四烯丙基醚 ;三羟甲基丙烷的聚烯丙基醚,如三羟甲基丙烷二烯丙基醚和三羟甲基丙烷三烯丙基醚。其它合适的多不饱和的化合物包括二乙烯基二醇、二乙烯基苯、和亚甲基二丙烯酰胺。

[0097] 在另一方面,合适的多不饱和单体可以通过以下方式合成 :由环氧乙烷或环氧丙烷或它们的组合制成的多元醇与不饱和酸酐如马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐的酯化反应,与不饱和异氰酸酯如 3-异丙烯基- α - α -二甲基苯异氰酸酯的加成反应。

[0098] 此外,以下不饱和化合物可以用作与聚合物骨架上的悬垂羧基有反应性的交联剂 :多卤代烷醇,如 1,3-二氯异丙醇和 1,3-二溴异丙醇 ;镧两性离子,如酚醛清漆树脂的四氢噻吩加合物 ;卤代环氧基烷烃,如环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、2-甲基环氧氯丙烷、和环氧碘丙烷 ;聚缩水甘油醚,如 1,4-丁烷二醇二缩水甘油醚,甘油-1,3-二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、双酚 A-环氧氯丙烷环氧基树脂和前述的混合物。两种或更多种前述多不饱和的化合物的混合物也可以用于使本发明的壳聚合物组分交联。

[0099] 交联单体组分可以以范围在一方面在约 0.01-约 5wt%,在另一方面约 0.03-约 3wt%,和在进一步的方面约 0.05-约 1wt% 的量使用,基于形成该基于的丙烯酸酯壳聚合物组分的所有单体的总重量。

[0100] 任选的单体组分 d1) 的式 i)-iv) 中的示例的烯属不饱和单体包括乙基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-羧乙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸 6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸 10-羟基癸酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N'-二甲基氨基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、十一酸乙烯酯、十二酸乙烯酯、ACETM和(M)ACETM单体(可购自 Hexion Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH) ;和它们的混合物。

[0101] 前述单体可商购和 / 或可以用本领域已知的或本文所述的工艺合成。

[0102] 如前所述的式 c) (iv) 的单体,符合任选的单体组分 d1) 的式 iv) 的单体可以通过使缩水甘油与 C_{10} - C_{22} 脂肪酸反应以获得缩水甘油酯中间体,该中间体既而可以通过其环氧基官能度与(甲基)丙烯酸的羧基部分反应以获得预形成的单体。或者,缩水甘油酯中间体可以加入包含前述单体的聚合混合物中并与单体组分 a) 中所述的一种或多种含至少一个羧基基团的烯属不饱和单体的一部分原位反应,条件是反应物化学计量设计成使得只有一部分羧基被反应。

[0103] 在本发明的一方面,任选的单体组分 d1) 的式 i)-iv) 中的单体以范围在约 0wt%- 约 35wt%,在另一方面约 1wt%- 约 30wt%,在再另一方面约 2wt%- 约 15wt%,和在进一步的方面约 5wt%- 约 10wt% 的量使用,基于单体的总重量。

[0104] 没有一种用于聚合本发明的芯和壳聚合物的单体是缔合单体。缔合单体是烯属可聚合单体,其含有用疏水基团封端的聚烷氧化物亲水性链段。聚烷氧化物链段通常由位于该分子的一个端位的烯属不饱和度和位于另一端位的端位疏水物之间的聚环氧乙烷单元或聚环氧丙烷单元或它们的组合组成。该疏水物可以选自含有 8-30 个碳原子的长链烷基。引入缔合单体的聚合物在本领域中被称为疏水改性的直链乳液 (HASE) 聚合物。

[0105] 芯-壳聚合物制备

[0106] 本发明的分级的芯壳聚合物包含直链芯,和与所述芯连接和 / 或缔合的交联的壳。在用碱中和芯聚合物后,芯聚合物保持与壳聚合物连接或缔合。本发明的分级的芯壳聚合物包含至少两个依次通过本领域已知的分级的自由基乳液聚合技术合成的聚合物级。

[0107] 芯聚合物或级在来自包含上述芯单体 a)、b) 和任选的 c) 的水相中乳化的单体混合物的第一乳液聚合阶段中合成。用于形成芯的单体混合物没有交联单体。乳化的芯单体在合适的自由基形成引发剂的存在下聚合以提供未交联的直链芯级聚合物的乳液。相应地,壳级聚合物在第二乳液聚合阶段中形成。在该第二级中,包含壳单体 a1)、b1)、交联单体 c1)、和任选的单体 d1) (如前所述) 的乳化的单体混合物在之前制备芯级聚合物的第一级胶乳和额外的自由基形成引发剂的存在下聚合。最终产物是两层的聚合物,其包含被交联的壳包围或部分地包围的直链未交联的芯。或者,预形成的直链种子乳液聚合物可以用作芯聚合物,然后在上述第二级中形成壳聚合物。

[0108] 在本发明的另一方面,芯聚合物可以通过接续的自由基乳液聚合层来合成,以获得多层或多级芯聚合物。用于聚合各接续层或级的芯单体混合物可以与紧随其后的聚合层或级中使用的相同或不同。类似地,壳聚合物可以通过接续的自由基乳液聚合层来合成以获得多层或多级壳聚合物。对于芯单体混合物来说,用于聚合接续的壳层或级的壳单体混合物可以与紧随其后的聚合层或级中使用的相同或不同。

[0109] 或者,接续的自由基乳液聚合层可以获得多级聚合物形态,使得接续的聚合物级的聚合物类型不同 (即,直链的或交联的),条件是该芯或第一级聚合物必须是直链并且至少一个壳聚合物级必须是交联的。在期望具有直链聚合物的级中,乳液可聚合单体混合物不含交联单体,在期望具有交联的聚合物的级中,乳液可聚合单体混合物包含交联单体。

[0110] 本发明芯壳聚合物的各级可以由包含一种或多种链转移试剂的单体混合物制成。链转移试剂可以是降低本发明的分级聚合物的分子量的任何链转移试剂。合适的链转移试剂包括,但不限于,含硫代和二硫化物的化合物,如 C_1-C_{18} 烷基硫醇、巯基羧酸、巯基羧酸酯、硫酯、 C_1-C_{18} 烷基二硫化物、芳基二硫化物,多官能硫醇,如三羟甲基丙烷-三 (3- 巯基丙酸酯),季戊四醇-四 (3- 巯基丙酸酯),季戊四醇-四 (巯基乙酸酯),和季戊四醇-四 (巯基乳酸酯),二季戊四醇-六 (巯基乙酸酯) 等;亚磷酸盐和焦亚磷酸盐;卤代烷基化合物,如四氯化碳,溴三氯甲烷等;和催化性链转移试剂,例如,钴络合物 (例如钴 (II) 螯合物)。

[0111] 在本发明的一方面,链转移试剂选自辛基硫醇、正十二基硫醇、叔十二基硫醇、十六基硫醇、十八基硫醇 (ODM)、异辛基 3- 巯基丙酸酯 (IMP)、丁基 3- 巯基丙酸酯、3- 巯基丙酸、巯基乙酸丁酯、巯基乙酸异辛酯、和巯基乙酸十二酯。

[0112] 当使用时,链转移试剂可以以约 0.1%-10wt% 的量存在,基于单体混合物的总重量。

[0113] 乳液聚合可以以分级的间歇过程、分级的计量单体添加过程进行,或者聚合可以作为间歇过程启动,然后整个单体可以连续地分级加入反应器(种子过程)。典型地,聚合过程在范围在约 20-约 99°C 的反应温度下进行,然而,可以使用更高或更低的温度。为了便于单体混合物的乳化,乳液聚合在至少一种表面活性剂的存在下进行。在一种实施方案中,乳液聚合在范围在一方面约 1wt%-约 10wt%,在另一方面约 3%-约 8%,和在进一步的方面约 3.5wt%-约 7wt% 的表面活性剂存在下进行,基于乳液总重量计。乳液聚合反应混合物还包括一种或多种自由基引发剂,其以基于单体的总重量范围在约 0.01wt%-约 3wt% 存在。聚合可以在水性或水性醇介质中进行。

[0114] 用于辅助乳液聚合的表面活性剂包括阴离子型、非离子型、两性型、和阳离子型表面活性剂,以及它们的混合物。最常见地,可以使用阴离子和非离子型表面活性剂,以及它们的混合物。

[0115] 用于辅助乳液聚合的合适的阴离子型表面活性剂是本领域熟知的并包括,但不限于,月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、(C₆-C₁₆) 烷基苯氧基苯磺酸钠、(C₆-C₁₆) 烷基苯氧基苯磺酸二钠、(C₆-C₁₆) 二烷基苯氧基苯磺酸二钠、月桂醇聚乙氧基醚-3-磺基琥珀酸二钠、二辛基磺基琥珀酸钠、二叔丁基萘磺酸钠、十二基二苯基醚磺酸二钠、正十八基磺基琥珀酸二钠、支化的醇乙氧基化物的磷酸酯等。

[0116] 合适用于辅助乳液聚合的非离子型表面活性剂是聚合物领域熟知的,和包括,不限于,直链或支化的 C₈-C₃₀ 脂肪醇乙氧基化物,如辛醇乙氧基化物、月桂醇乙氧基化物、肉豆蔻醇乙氧基化物、鲸蜡醇乙氧基化物、硬脂醇乙氧基化物、鲸蜡硬脂醇乙氧基化物、甾醇乙氧基化物、油醇乙氧基化物、和山萘醇乙氧基化物;烷基酚烷氧基化物,如辛基酚乙氧基化物;和聚氧亚乙基聚氧亚丙基嵌段共聚物等。合适作为非离子表面活性剂的额外的脂肪醇乙氧基化物如下所述。其它可用的非离子型表面活性剂包括聚氧乙烯二醇的 C₈-C₂₂ 脂肪酸酯,乙氧基化的单和二甘油酯,山梨聚糖酯和乙氧基化的山梨聚糖酯, C₈-C₂₂ 脂肪酸二醇酯,环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,和它们的组合。各前述乙氧基化物中环氧乙烷单元的数量可以在一方面范围在 2 以上,和在另一方面 2-约 150。

[0117] 示例的自由基引发剂包括,但不限于,水溶性无机过硫酸盐化合物,如过硫酸铵、过硫酸钾、和过硫酸钠;过氧化物如过氧化氢、苯甲酰过氧化物、乙酰基过氧化物、和月桂基过氧化物;有机氢过氧化物,如枯烯氢过氧化物和叔丁基氢过氧化物;有机过酸,如过乙酸;和油溶性自由基产生试剂,如 2,2'-偶氮二异丁腈等,和它们的混合物。过氧化物和过酸任选地用还原试剂如亚硫酸氢钠、甲醛钠、或抗坏血酸、过渡金属、胂等活化。特别合适的自由基聚合引发剂包括水可溶性偶氮聚合引发剂,如具有在烷基上的水溶性取代基的 2,2'-偶氮双(叔烷基)化合物。优选的偶氮聚合催化剂包括 **VAZO**[®] 自由基聚合引发剂,可购自 DuPont,如 **VAZO**[®] 44(2,2'-偶氮双(2-(4,5-二氢咪唑基)丙烷), **VAZO**[®] 56(2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸化物),和 **VAZO**[®] 68(4,4'-偶氮双(4-氰戊酸))。

[0118] 任选地,聚合体系中还可以包括乳液聚合领域熟知的其它乳液聚合添加剂和加工助剂,如辅助乳化剂、溶剂、缓冲试剂、螯合试剂、无机电解质、聚合物稳定剂、和 pH 调节剂。

[0119] 在一方面,选自乙氧基化的 C_{10} - C_{22} 脂肪醇(或它们的混合物)的辅助乳化助剂可以加入聚合介质。在一方面,脂肪醇含有约 5-约 250 摩尔的乙氧基化度,在另一方面约 8-100 摩尔,和在进一步的方面约 10-50 摩尔。示例的乙氧基化的脂肪醇包括月桂醇乙氧基化物、肉豆蔻醇乙氧基化物、鲸蜡醇乙氧基化物、硬脂醇乙氧基化物、鲸蜡硬脂醇乙氧基化物、甾醇乙氧基化物、油醇乙氧基化物、和山萘醇乙氧基化物。在另一方面,合适的乙氧基化的脂肪醇包括鲸蜡醇乙氧基化物-20,鲸蜡硬脂醇乙氧基化物-20,和硬脂醇乙氧基化物-20,山萘醇乙氧基化物-25,和它们的混合物。

[0120] 如使用,乙氧基化的脂肪醇的范围可以在一方面范围以约 0.1%-10wt%,在另一方面约 0.5wt%-约 8wt%,和在进一步的方面约 1wt%-约 5wt% 的量存在,基于聚合介质中存在的单体的总 wt%。

[0121] 在典型的两级聚合中,将芯级单体的混合物在惰性气氛下加入第一反应器的在水中的乳化表面活性剂(例如阴离子表面活性剂)的溶液中。任选的加工助剂可以根据需要加入(例如辅助乳化剂)。搅拌反应器内容物以制备单体乳液。在惰性气氛下向配有搅拌器、惰性气体入口、和进料泵的第二反应器加入期望量的水和额外的阴离子型表面活性剂和任选的加工助剂。将第二反应器内容物在混合搅拌下加热。在第二反应器的内容物达到范围在约 55-98°C 的温度时,将自由基引发剂注入在第二反应器中如此形成的水性表面活性剂溶液,和将来自第一反应器的单体乳液的一部分在典型地约一个半-约 4 个小时的期间内逐渐地计量加入第二反应器。将反应温度控制在约 45-约 95°C 的范围。在芯单体添加完成后,如需要可以将额外量的自由基引发剂任选地加入第二反应器,将所得反应混合物典型地保持在约 45-95°C 的温度足以完成聚合反应和获得第一级芯聚合物颗粒乳液的时间。

[0122] 向含有芯级单体的剩余乳液的第一反应器加入多不饱和的交联单体并与其乳化以形成壳级或第二级单体乳液。如需要,额外的壳级单体可以乳化到混合物中。或者,含有期望的补足壳级单体(包括不饱和的交联单体)的壳级单体乳液可以在分开的反应器中依照与配制芯级单体乳液相同的工序形成。将壳级或第二级单体与交联剂以恒定速率计量加入第二反应器并与芯聚合物乳液混合。与壳级单体进料同时,将足以引发聚合的量的自由基引发剂计量加入其中壳级或第二级单体在芯级或第一级聚合物存在下聚合的反应混合物。将温度保持在约 85°C 约 2.5 小时或直到聚合完成。可以通过添加更多引发剂将未反应的单体消耗,这是乳液聚合领域熟知的。典型地,该分级的芯壳聚合物或分级的聚合物乳液产物的总聚合物固体含量范围在约 10-约 45wt%。虽然该聚合物在乳液中合成,应认识到,如需要,该分级的芯壳聚合物可以以干燥粉末的形式供应。

[0123] 虽然上文描述了典型的两级聚合物过程,多级或多层聚合物可以通过单体进料在之前形成的乳液聚合物的聚合物颗粒存在下的接续的乳液聚合来形成。

[0124] 表面活性剂

[0125] 在一方面,本发明的实施方案涉及稳定的水性组合物,其包含基于丙烯酸类的分级的芯-壳,流变改性剂和表面活性剂。合适的表面活性剂包括阴离子型、阳离子型、两性型、和非离子型表面活性剂,以及它们的混合物。这样的组合物可用于含各种组分的个人护理清洁组合物中,所述各种组分如需要悬浮或稳定化的基本上不溶的材料(例如硅酮,油状材料,珠光材料,美观和药妆珠粒和颗粒,气泡,去角质剂等)。本发明进一步涉及在添

加碱性材料之前或之后引入酸性材料以降低组合物的 pH 但不会不利地影响该组合物的粘度、流变性、和清澈性性质。

[0126] 阴离子型表面活性剂可以是在水性表面活性剂组合物领域中已知或之前使用的任何阴离子型表面活性剂。合适的阴离子型表面活性剂包括但不限于烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷芳基磺酸盐、 α -烯炔磺酸盐、烷基酰胺磺酸盐、烷芳基聚醚硫酸盐、烷基酰氨基醚硫酸盐、烷基单甘油基醚硫酸盐、烷基单甘油酯硫酸盐、烷基单甘油酯磺酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基醚硫代琥珀酸盐、烷基酰氨基磺基琥珀酸盐；烷基硫代乙酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐、烷基酰氨基醚羧酸盐、N-烷基氨基酸、N-酰基氨基酸、烷基肽、N-酰基牛黄酸盐、烷基羟乙磺酸盐、羧酸盐，其中酰基得自脂肪酸；和碱金属、碱土金属、铵、胺、和其三乙醇胺盐。

[0127] 在一方面，前述盐的阳离子部分选自钠、钾、镁、铵、单、二和三乙醇胺盐，和单、二和三异丙基胺盐。前述表面活性剂的烷基和酰基含在一方面约 6- 约 24 个碳原子，在另一方面 8-22 个碳原子和在进一步的方面约 12-18 个碳原子并且可以是不饱和的。表面活性剂中的芳基选自苯基或苄基。上述含醚表面活性剂可以含有在一方面 1-10 个环氧乙烷和 / 或环氧丙烷单元 / 表面活性剂分子，和在另一方面 1-3 个环氧乙烷单元 / 表面活性剂分子。

[0128] 合适的阴离子型表面活性剂的实例包括月桂醇聚乙氧基醚硫酸酯、十三烷醇聚醚硫酸酯、肉豆蔻醇聚醚硫酸酯、 C_{12} - C_{13} 棕榈醇聚醚硫酸酯、 C_{12} - C_{14} 棕榈醇聚醚硫酸酯、和 C_{12} - C_{15} 棕榈醇聚醚硫酸酯的钠、钾、锂、镁、和铵盐，其中被 1、2、和 3 摩尔的环氧乙烷乙氧基化；月桂基硫酸酯、椰油硫酸酯、十三烷基硫酸酯、肉豆蔻基硫酸酯、鲸蜡基硫酸酯、鲸蜡硬脂基硫酸酯、硬脂基硫酸酯、油基硫酸酯、和牛油硫酸酯的钠、钾、锂、镁、铵、和三乙醇胺盐，月桂基磺基琥珀酸二钠，月桂醇聚乙氧基醚磺基琥珀酸二钠，椰油酰基羟乙基磺酸钠， C_{12} - C_{14} 烯炔磺酸钠，月桂醇聚乙氧基醚-6 羧酸钠，甲基椰油酰基牛黄酸钠，椰油酰基甘油酸钠，钠肉豆蔻基肌氨酸，十二烷基苯磺酸钠，椰油酰基肌氨酸钠，椰油酰基谷氨酸钠，肉豆蔻酰基谷氨酸钾，单月桂基磷酸三乙醇胺，和脂肪酸皂，包括含约 8- 约 22 个碳原子的饱和和不饱和脂肪酸的钠、钾、铵、和三乙醇胺盐。

[0129] 阳离子型表面活性剂可以是在水性表面活性剂组合物领域中已知的或之前使用的任何阳离子型表面活性剂。合适类别的阳离子型表面活性剂包括但不限于烷基胺、烷基咪唑啉、乙氧基化的胺、季化合物、和季化的酯。此外，烷基胺氧化物可以在低 pH 下起到阳离子型表面活性剂的作用。

[0130] 烷基胺表面活性剂可以是伯、仲和叔取代的或未取代的脂肪 C_{12} - C_{22} 烷基胺的盐，和有时被称作“酰氨基胺”的材料。烷基胺及其盐的非限制性实例包括二甲基椰油胺、二甲基棕榈胺、二辛胺、二甲基硬脂胺、二甲基大豆胺、大豆胺、肉豆蔻基胺、十三烷基胺、乙基硬脂基胺、N-牛脂丙烷二胺、乙氧基化的硬脂基胺、二羟基乙基硬脂基胺、花生基山萮胺、二甲基月桂胺、盐酸硬脂基胺、大豆胺氯化物、硬脂基胺甲酸酯、N-牛脂丙烷二胺二氯化物、和氨端聚二甲基硅氧烷（由氨基官能团封端的硅酮聚合物的 INCI 名称，如氨基乙基氨基丙基硅氧烷）。

[0131] 酰氨基胺及其盐的非限制性实例包括硬脂酰氨基丙基二甲基胺、硬脂酰氨基丙基二甲基胺柠檬酸盐、棕榈酰氨基丙基二乙基胺、和椰油酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐。

[0132] 烷基咪唑啉表面活性剂的非限制性实例包括烷基羟乙基咪唑啉，如硬脂基羟乙基

咪唑啉、椰油羟乙基咪唑啉、乙基羟基甲基油基噁唑啉等。

[0133] 乙氧基化胺非限制性实例包括 PEG-椰油多胺、PEG-15 牛油胺、季铵 -52 等。

[0134] 可用作阳离子型表面活性剂的季铵化合物中，一些对应于通式： $(R^5R^6R^7R^8N^+)E^-$ ，其中 R^5 、 R^6 、 R^7 、和 R^8 独立地选自具有 1-约 22 个碳原子的脂族基团，或芳族，烷氧基，聚氧亚烷基，烷基酰氨基，羟基烷基，芳基或在烷基链中具有 1-约 22 个碳原子的烷基芳基；和 E^- 是形成阴离子的盐，如选自卤素（例如氯离子、溴离子）、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、甘油酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根、和烷基硫酸根。脂族基团除了碳和氢原子外可以含有醚连接基、酯连接基、和其它基团如氨基。长链脂族基团，例如约 12 个以上碳的那些，可以是饱和或不饱和的。在一方面，芳基选自苯基和苄基。

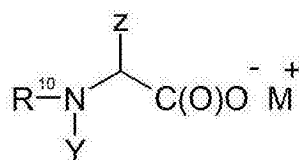
[0135] 示例的季铵表面活性剂包括，但不限于鲸蜡基三甲基氯化铵、鲸蜡基吡啶鎓氯化物、二鲸蜡基二甲基氯化铵、双十六基二甲基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵、双十八基二甲基氯化铵、双二十基二甲基氯化铵、双二十二基二甲基氯化铵、双十六基二甲基氯化铵、双十六基二甲基乙酸铵、山箭三甲基氯化铵、苄烷铵氯化物、苄索氯铵、和二（椰子烷基）二甲基氯化铵、二牛脂二甲基氯化铵、二（氢化牛油）二甲基氯化铵、二（氢化牛油）二甲基乙酸铵、二牛脂二甲基铵甲基硫酸盐、二牛脂二丙基铵磷酸盐、和二牛脂二甲基铵硝酸盐。

[0136] 在低 pH 下，胺氧化物可以质子化并且具有类似 N-烷基胺的性质。实例包括，但不限于，二甲基-十二烷基胺氧化物、油基二（2-羟基乙基）胺氧化物、二甲基十四烷基胺氧化物、二（2-羟基乙基）-十四烷基胺氧化物、二甲基十六烷基胺氧化物、山箭胺氧化物、椰油胺氧化物、癸基十四烷基胺氧化物、二羟乙基 C12-15 烷氧基丙基胺氧化物、二羟乙基椰油胺氧化物、二羟乙基月桂胺氧化物、二羟乙基硬脂胺氧化物、二羟乙基牛脂胺氧化物、氢化棕榈仁胺氧化物、氢化牛油胺氧化物、羟乙基羟丙基 C₁₂-C₁₅ 烷氧基丙基胺氧化物、月桂胺氧化物、肉豆蔻胺氧化物、鲸蜡胺氧化物、油酰氨基丙基胺氧化物、油胺氧化物、棕榈胺氧化物、PEG-3 月桂胺氧化物、二甲基月桂胺氧化物、三磷酸基甲基胺氧化钾、大豆酰氨基丙基胺氧化物、椰油酰氨基丙基胺氧化物、硬脂胺氧化物、牛脂胺氧化物、和它们的混合物。

[0137] 两性型或两性离子型表面活性剂是含酸性和碱性部分并具有酸或碱的性质的能力的分子。合适的表面活性剂可以是任何在水性表面活性剂组合领域中已知的或之前使用的两性型表面活性剂。示例的两性型表面活性剂类别包括但不限于氨基酸（例如 N-烷基氨基酸和 N-酰基氨基酸）、甜菜碱、磺基甜菜碱、和烷基两性羧酸盐。

[0138] 适用于本发明的基于氨基酸的表面活性剂包括下式表示的表面活性剂：

[0139]



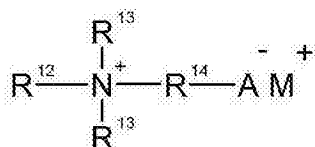
[0140] 其中 R^{10} 表示具有 10-22 个碳原子的饱和或不饱和的烃基或含有具有 9-22 个碳原子的饱和或不饱和的烃基的酰基，Y 是氢或甲基，Z 选自氢、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O} \text{M}^+$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O} \text{M}^+$ 。M 是形成阳离子的盐。在一方面， R^{10} 表示选自直链或

支化的 C_{10} - C_{22} 烷基、直链或支化的 C_{10} - C_{22} 烯基、 $R^{11}C(O)-$ 表示的酰基（其中 R^{11} 选自直链或支化的 C_9 - C_{22} 烷基、直链或支化的 C_9 - C_{22} 烯基）的基团。在一方面， M^+ 选自钠、钾、铵、和三乙醇胺（TEA）。

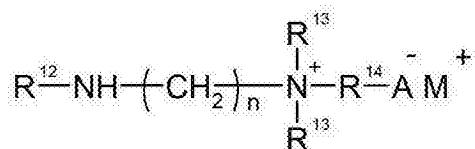
[0141] 氨基酸表面活性剂可以得自 α -氨基酸的烷基化和酰基化， α -氨基酸例如，丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、苯基丙氨酸、丝氨酸、酪氨酸、和缬氨酸。代表性的正酰基氨基酸表面活性剂是，但不限于 N-丙烯酰化谷氨酸的单和二羧酸盐（例如钠、钾、铵和 TEA），例如，椰油酰基谷氨酸钠、月桂酰基谷氨酸钠、肉豆蔻酰基谷氨酸钠、棕榈酰基谷氨酸钠、硬脂酰基谷氨酸钠、椰油酰基谷氨酸二钠、硬脂酰基谷氨酸二钠、椰油酰基谷氨酸钾、月桂酰基谷氨酸钾、和肉豆蔻酰基谷氨酸钾；N-丙烯酰化丙氨酸的羧酸盐（例如钠、钾、铵和 TEA），例如，椰油酰基丙氨酸钠、和月桂酰基丙氨酸 TEA；N-丙烯酰化甘氨酸的羧酸盐（例如钠、钾、铵和 TEA），例如，椰油酰基甘油酸钠、和椰油酰基甘油酸钾；肌氨酸的 N-丙烯酰化羧酸盐（例如钠、钾、铵和 TEA），例如，月桂酰基肌氨酸钠、椰油酰基肌氨酸钠、肉豆蔻酰基肌氨酸钠、油酰基肌氨酸钠、和月桂酰基肌氨酸铵；和前述表面活性剂的混合物。

[0142] 可用于本发明的甜菜碱和磺基甜菜碱选自下式表示的烷基甜菜碱烷基氨基甜菜碱和烷基酰氨基甜菜碱，以及相应的磺基甜菜碱（磺基甜菜碱）：

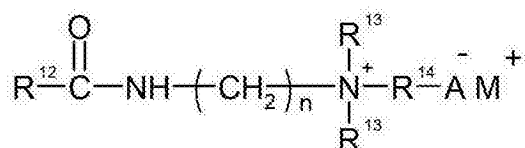
[0143]



[0144]



[0145]

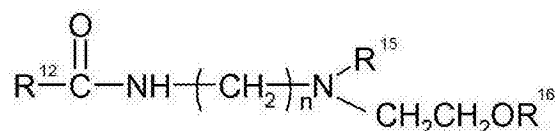


[0146] 其中 R^{12} 是 C_7 - C_{22} 烷基或烯基，各 R^{13} 独立地是 C_1 - C_4 烷基， R^{14} 是 C_1 - C_5 亚烷基或羟基取代的 C_1 - C_5 亚烷基， n 是 2-6 的整数， A 是羧酸或磺酸基，和 M 是形成阳离子的盐。在一方面， R^{12} 是 C_{11} - C_{18} 烷基或 C_{11} - C_{18} 烯基。在一方面， R^{13} 是甲基。在一方面， R^{14} 亚甲基，亚乙基或羟基亚丙基。在一方面， n 是 3。在进一步的方面， M 选自钠、钾、镁、铵、和单、二和三乙醇胺阳离子。

[0147] 合适的甜菜碱的实例包括，但不限于，月桂基甜菜碱、椰油甜菜碱、油基甜菜碱、椰油十六基二甲基甜菜碱、月桂基酰氨基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、和椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱。

[0148] 烷基两性羧酸盐如烷基两性乙酸盐和烷基两性丙酸盐（单和二取代的羧酸盐）可以由下式表示：

[0149]



[0150] 其中 R^{12} 是 C_7 - C_{22} 烷基或烯基, R^{15} 是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O M}^+$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O M}^+$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3 \text{M}^+$, R^{16} 是氢或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O M}^+$, 和 M 是选自钠、钾、镁、铵、和单、二和三乙醇胺的阳离子。

[0151] 示例的烷基两性羧酸盐包括,但不限于,椰油两性乙酸钠、月桂两性乙酸钠、辛基两性乙酸钠、椰油两性而乙酸二钠、月桂两性二乙酸二钠、辛基两性二乙酸二钠、辛基两性二乙酸二钠、椰油两性二丙酸二钠、月桂两性二丙酸二钠、辛基两性二丙酸二钠、和辛基两性二丙酸二钠。

[0152] 非离子型表面活性剂可以是任何在水性表面活性剂组合物领域中已知或之前使用的非离子型表面活性剂。合适的非离子型表面活性剂包括,但不限于,脂族 (C_6 - C_{18}) 伯或仲直链或支化的链酸、醇或酚;烷基乙氧基化物;烷基酚烷氧基化物(特别是乙氧基化物和混合的乙氧基/丙氧基部分);烷基酚的嵌段氧化亚烷基缩合物;烷醇的氧化亚烷基缩合物;和环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物。其它合适的非离子型表面活性剂包括单或二烷基烷醇酰胺;烷基聚葡萄糖苷(APGs);山梨聚糖脂肪酸酯;聚氧亚乙基山梨聚糖脂肪酸酯;聚氧亚乙基山梨糖醇酯;聚氧亚乙基酸,和聚氧亚乙醇。合适的非离子型表面活性剂的其它实例包括椰油单或二乙醇酰胺,椰油葡萄糖苷,癸基二葡萄糖苷,月桂基二葡萄糖苷,椰油二葡萄糖苷,聚山梨醇酯 20、40、60、和 80,乙氧基化的直链醇,鲸蜡硬脂醇,羊毛醇,硬脂酸,甘油基硬脂酯,PEG-100 硬脂酯,月桂醇聚乙氧基醚 7,和油醇聚醚 20。

[0153] 在另一实施方案中,非离子型表面活性剂包括,但不限于,烷氧基化的甲基葡萄糖苷,例如甲基葡萄糖醇聚醚-10、甲基葡萄糖醇聚醚-20、PPG-10 甲基葡萄糖醚、和 PPG-20 甲基葡萄糖醚,可分别以商品名 **Glucam[®]** E10、**Glucam[®]** E20、**Glucam[®]** P10、和 **Glucam[®]** P20 购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.;和疏水改性的烷氧基化的甲基葡萄糖苷,如 PEG120 甲基葡萄糖二酯,PEG-120 甲基葡萄糖三油酯,和 PEG-20 甲基葡萄糖倍半硬脂酯,可分别以商品名 **Glucamate[®]** DOE-120, **Glucamate[™]** LT, 和 **Glucamate[™]** SSE-20 购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc. 也是合适的。其它示例性疏水改性的烷氧基化的甲基葡萄糖苷披露于美国专利 6,573,375 和 6,727,357,其公开内容在此以其全部内容通过引用纳入。

[0154] 可以用与本发明其它表面活性剂在 W099/21530、美国专利 3,929,678、美国专利 4,565,647、美国专利 5,720,964、和美国专利 5,858,948 中详细给出。此外,合适的表面活性剂还描述于 McCutcheon's Emulsifiers and Detergents (North American and International Editions, Schwartz, Perry and Berch), 它们全部通过引用纳入。

[0155] 虽然包含本发明的分级的芯壳聚合物的组合物中使用的表面活性剂量可以根据期望的应用宽范围变化,常用的量通常在一方面范围在约 1wt%-约 80wt%,在另一方面约 3wt%-约 65% 重量,在再其它方面约 5wt%-约 30wt%,在进一步的方面约 6wt%-约 20wt%,和约 8wt%-约 16wt%,基于包含它的个人护理、家庭护理、健康护理、和机构和工业护理组合物的总重量。

[0156] 在本发明的一方面,本发明的个人护理、家庭护理、健康护理和 I&I 护理组合物包

含与至少一种阴离子表面活性剂组合的分级的芯壳聚合物。在本发明的另一方面,该组合物包含与至少一种阴离子表面活性剂和至少一种两性型表面活性剂组合的分级的芯壳聚合物。在一方面,该阴离子型表面活性剂选自烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷芳基磺酸盐、烷芳基聚醚硫酸盐,和它们的混合物,其中所述烷基含有 10-18 个碳原子,所述芳基是苯基,和所述醚基含有 1-10 摩尔的环氧乙烷。代表性的阴离子型表面活性剂包括,但不限于,月桂基醚硫酸钠和铵(用 1、2、和 3 摩尔的环氧乙烷乙氧基化),月桂基硫酸的钠、铵、和三乙醇胺盐。

[0157] 在一方面,所述两性型表面活性剂选自烷基甜菜碱、烷基氨基甜菜碱、烷基酰氨基甜菜碱、和它们的混合物。代表性的甜菜碱包括但不限于月桂基甜菜碱、椰油甜菜碱、椰油十六基二甲基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱、和它们的混合物。

[0158] 包含本发明的分级的芯壳聚合物的个人护理、家庭护理、健康护理和 I&I 护理组合物可以在范围约 0.5- 约 12 的 pH 下配制。本发明组合物的期望的 pH 显然根据最终产品应用来确定。通常,个人护理应用的期望的 pH 范围在一方面在约 3- 约 7.5,和在另一方面约 3.5- 约 6。令人惊奇地,本发明的分级的芯-壳/表面活性剂组合物当在低 pH 值下配制时得到清澈的制剂,同时保持期望的流变性性质(例如粘度和屈服值)。在另一方面,本发明的分级的芯壳聚合物/表面活性剂组合物当在约 6 和以下的 pH 值下配制时得到清澈的制剂,同时保持包含它们的组合物的期望的流变性性质。在再另一方面,本发明的分级的芯-壳/表面活性剂组合物当在约 5.0 和以下的 pH 值下配制时得到清澈的制剂,同时保持包含它们的组合物的期望的流变性性质。在进一步的方面,本发明的分级的芯-壳/表面活性剂组合物当在约 3.5- 约 4.5 的 pH 值下配制时得到清澈的制剂,保持包含它们的组合物的期望的流变性性质。

[0159] 通常,家庭护理应用的期望的 pH 范围在一方面在约 1- 约 12,和在另一方面约 3- 约 10,取决于期望的最终使用应用。

[0160] 本发明的组合物的 pH 可以用本领域已知的酸性和/或碱性 pH 调节剂的任何组合来调节。本发明的分级的芯壳聚物流变改性剂通常以它们的酸性形式供应。这些聚合物通过用碱性材料中和聚合物上的羧基来改性制剂的流变性。不希望束缚于理论,这导致沿聚合物骨架的相同带电部分之间的离子性排斥和聚合物网络的三维膨胀,导致粘度和其它流变性性质的提高。与 HASE 聚合物的缔合增稠机理相比,这种现象在文献中被称作“空间填充(space filling)”机理。

[0161] 在一种实施方案中,包含本发明的分级的芯壳聚合物的组合物可以被酸化(pH 下降)而不中和聚合物。在另一实施方案中,包含该分级的芯壳聚合物的组合物可以被碱性材料中和。在进一步的实施方案中,包含该芯壳聚合物的组合物可以在被酸化后中和。在再进一步的实施方案中,包含该分级的芯壳聚合物的组合物可以在中和后被酸化。

[0162] 碱性材料可以引入以中和该聚合物并可称作中和试剂或 pH 调节剂。许多类型的中和试剂可以用与本发明,包括无机和有机碱,和它们的组合。无机碱的实例包括但不限于碱金属氢氧化物(特别是钠、钾、和铵),和无机酸的碱金属盐,如硼酸钠(borax),磷酸钠,焦磷酸钠等;和它们的混合物。有机碱的实例包括但不限于三乙醇胺(TEA)、二异丙醇胺、三异丙醇胺、氨基甲基丙醇、十二基胺、椰油胺、油胺、吗啉、三戊基胺、三乙基胺、四(羟基

丙基)亚乙基二胺、L-精氨酸、氨基甲基丙醇、氨丁三醇(2-氨基-2-羟基甲基-1,3-丙烷二醇)、和 PEG-15 椰油胺。或者,其它碱性材料可以单独或与上述无机和有机碱组合使用。这样的材料包括当与含有本发明的分级的芯壳聚合物的组合物组合时能够中和或部分地中和分级的芯壳聚合物骨架的羧基的表面活性剂、表面活性剂混合物、预中和的表面活性剂或材料。能够提高该组合物的 pH 的任何材料都是合适的。

[0163] 各种酸性材料可以在本发明中用作 pH 调节剂。这样的酸性材料包括有机酸和无机酸,例如,乙酸、柠檬酸、酒石酸、 α -羟基酸、 β -羟基酸、水杨酸、乳酸、羟乙酸、和天然水果酸、或无机酸、例如,盐酸、硝酸、硫酸、氨基磺酸、磷酸、和它们的组合。如上所述,添加酸性 pH 调节剂可以在添加碱性 pH 调节剂之前或之后加入期望的组合物。在添加碱性中和试剂后添加酸性材料产生显著改进的流变性质。这在以下“返回酸”制剂技术中更详细讨论。

[0164] 对于碱性 pH 调节剂来说,其它酸性材料可以单独使用或与上述无机和有机酸组合使用。这样的材料包括在与含有本发明的分级的芯壳聚合物的组合物组合时能够降低该组合物的 pH 的材料。本领域技术人员将认识到,酸性 pH 调节剂可以起到一种以上的功能。例如,酸性防腐剂化合物和基于酸的药妆化合物(例如 α -和 β -羟基酸)不仅分别起到它们的主要为防腐剂和药妆的功能,它们也可以用于降低或保持期望制剂的 pH。

[0165] 缓冲试剂可以用于本发明的组合物。合适的缓冲试剂包括,但不限于,碱或碱土金属碳酸盐、磷酸盐、碳酸氢盐、柠檬酸盐、硼酸盐、乙酸盐、酸酐、琥珀酸盐等,如磷酸钠、柠檬酸钠、乙酸钠、碳酸氢钠、和碳酸钠。

[0166] pH 调节剂和 / 或缓冲试剂以在组合物中获得和 / 或保持期望的 pH 值的必要量使用。

[0167] 返回酸(back acid)制剂

[0168] 本发明的聚物流变改性剂在达到约 5 或 6 的 pH 前并未建立显著的粘度。然而,有些家庭和个人护理应用由于最佳的和期望的性能而需要低于 6 的 pH。这限制了该聚合物在这样的组合物中应用。此外,在这样的较低 pH 范围下难以配制均匀稳定的应用。

[0169] 已经发现,如果将这些组合物升高到接近中性或甚至碱性 pH 然后接着降低 pH,粘度和屈服值通常保持不变或经常实际上增加。这种配制技术在本文中称作“返回酸”增稠或“返回酸添加”。这种配制技术拓宽了本发明聚合物的应用范围,并现在使得制剂处于酸性 pH 体系。此外,“返回酸”增稠的方法还可以用与进一步提高在略微酸性和在碱性 pH 体系中配制的组合物的粘度和稳定性。

[0170] 一种或多种本发明的分级的芯壳聚合物可以在配制工序中以任何顺序配制成期望的组合物。加入碱性材料并混合以提高组合物的 pH 到在一方面至少约 5,在另一方面到至少约 6,和在进一步的方面最高到至少约 6.5。碱性材料可以是能够将分级的芯壳聚合物中和到规定的 pH 的任何化合物。在一方面,碱性材料选自任何上述碱性 pH 调节剂,例如,氢氧化钠,氢氧化钾,三乙醇胺,或所述应用中常用的另一种脂肪酸胺中和试剂。或者,可以使用其它碱性材料,如表面活性剂。在一方面,pH 可以调节到组合物的最终目标 pH 以上至少约 0.5、1、1.5 或 2 个 pH 单位。在另一方面,pH 可以调节到组合物的最终目标 pH 以上至少 3、4、或甚至 5 个 pH 单位。在用碱性材料进行 pH 调节后,加入酸性材料以将该组合物的 pH 降低到该组合物期望的目标 pH。在本发明的一方面,目标 pH 范围在约 3.5-约 6,在另一方面约 4-约 5.5,和在进一步的方面约 4.5-5。

[0171] 用于降低组合物的 pH 的材料可以是任何酸性材料。在一方面,该酸性材料选自上述任何酸性 pH 调节剂,例如,有机酸、如柠檬酸、乙酸、 α -羟基酸、 β -羟基酸、水杨酸、乳酸、羟乙酸、天然水果酸、或它们的组合。此外,可用使用无机酸,例如,盐酸、硝酸、硫酸、氨基磺酸、磷酸、和它们的组合。还可以使用有机酸和无机酸的混合物。

[0172] 本发明的分级的芯壳聚合物可以配制成含或不含至少一种表面活性剂。所述组合物可以包含任选的添加剂、佐剂、和适合于本领域已知的期望的个人护理、家庭护理、健康护理、和机构和工业护理产品的有益试剂的任何组合。采用的各任选组分的选择和量根据最终产品的目的和特性改变,并可以由制剂领域的技术人员和根据文献容易地确定。认识到的是,本文中给出的各种添加剂、佐剂、和有益试剂和组分可以在组合物中起到多种作用,例如,表面活性剂、乳化剂、增溶剂、调理剂、柔顺剂、润湿剂、润滑剂、pH 调节剂、和基于酸的防腐剂。

[0173] 可以含于本发明的组合物中的各种组分和成分的重叠的重量范围已经对本发明有选择的实施方案和方面进行了表述,应明显看出,所披露的个人护理、家庭护理、健康护理、和 I&I 护理组合物中的各组分的量将选自其披露的范围,使得各组分的量被调节为使该组合物中所有组分的总量总计为 100wt%。所采用的量根据最终产品的目的和特性改变,并可以由制剂领域的技术人员和根据文献容易地确定。

[0174] 任选的添加剂和佐剂包括,但不限于不溶性材料、药物和药妆活性剂、螯和剂、调理剂、稀释剂、溶剂、香味剂、润湿剂、润滑剂、增溶剂、柔顺剂、遮蔽剂、着色剂、去头屑试剂、防腐剂、铺展助剂、乳化剂、防晒霜、定型聚合物、植物剂、粘度改性剂等,以及许多其它任选的组分来增强和保持期望的个人护理、家庭护理、健康护理、和 I&I 组合物性质。

[0175] 不溶性材料

[0176] 需要稳定化和 / 或悬浮的材料或化合物可以是在水中可溶性或不溶性的。此类化合物包括不溶性硅酮,硅酮胶和树脂,挥发性和非挥发性硅油,天然和合成蜡和油和脂肪酸,珠光材料,微粒,和下述其它类型化合物和 / 或组分。

[0177] 硅酮

[0178] 在一方面,硅酮用作头发和皮肤调理剂,其常用于洗掉头发调理剂产品和用于香波产品,如所谓的“二合一”组合清洁 / 调理香波。在一方面,头发和皮肤调理剂是不溶性硅酮头发和皮肤调理剂。典型地,头发和皮肤调理剂在香波组合物中混合以形成分散的不溶性颗粒(也称作液滴)的分离的、不连续的相。该硅酮头发和皮肤调理剂相可以说硅酮流体,并还可以包含其它成分,如硅酮树脂,以改进硅酮流体沉积效率或改善头发的光泽度,特别是当使用高折射率(例如约 1.6 以上的)硅酮头发和皮肤调理剂时。任选的硅酮头发和皮肤调理剂相可包含挥发性硅酮,非挥发性硅酮,或它们的组合。硅酮头发和皮肤调理剂颗粒可包含挥发性硅酮,非挥发性硅酮,或它们的组合。在一方面,使用非挥发性硅酮头发和皮肤调理剂。如果存在挥发性硅酮,它们将典型地对于它们作为溶剂或载体的市售形式的非挥发性硅酮材料成分如硅酮胶和树脂来说是偶然的。用于本发明的硅酮头发和皮肤调理剂的粘度为在一方面约 0.5- 约 50,000,000 厘沱(1 厘沱等于 $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$),在另一方面约 10- 约 30,000,000 厘沱,在进一步的方面约 100- 约 2,000,000,和在又一方面约 1,000- 约 1,500,000 厘沱,在 25° C 测量。

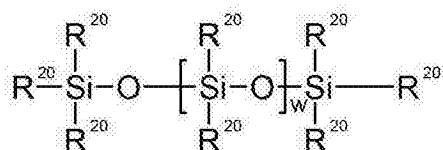
[0179] 在一种实施方案中,硅酮头发和皮肤调理剂颗粒的体均粒径范围可以在约

0.01 μm —约 500 μm 。对于应用于头发的小颗粒,体均粒径范围在一方面约 0.01 μm —约 4 μm ,在另一方面约 0.01 μm —约 2 μm ,和在再另一方面约 0.01 μm —约 0.5 μm 。对于应用于头发的较大颗粒,体均粒径典型地在一方面范围约 5 μm —约 125 μm ,在另一方面约 10 μm —约 90 μm ,在再另一方面约 15 μm —约 70 μm ,和在进一步的方面约 20 μm —约 50 μm 。

[0180] 包括讨论硅酮流体、胶、和树脂以及硅酮的制造的部分的硅酮的背景材料参见 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.15, 2d ed., pp204–308, John Wiley&Sons, Inc. (1989), 在此通过引用纳入。硅酮流体通常描述为烷基硅氧烷聚合物。非限制性实例合适的硅酮头发和皮肤调理剂,和任选的硅酮用悬浮试剂描述于美国再颁专利 34, 584, 美国专利 5, 104, 646, 和美国专利 5, 106, 609, 它们的说明在此通过引用纳入。

[0181] 硅酮油包括符合下式的聚烷基、聚芳基硅氧烷、或聚烷基芳基硅氧烷:

[0182]

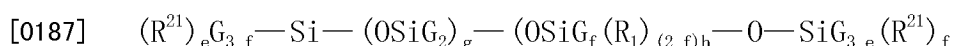


[0183] 其中 R^{20} 是脂族基团,独立地选自烷基、烯基、和芳基, R^{20} 可以是取代的或未取代的,和 w 是 1—约 8,000 的整数。用于本发明的合适的未取代的 R^{20} 基团包括,但不限于烷氧基、芳氧基、烷芳基、芳基烷基、芳基烯基、烷氨基、和醚—取代的、羟基取代的、和卤素取代的脂族和芳基。合适的 R^{20} 基团还包括胺、阳离子胺和季铵基团。

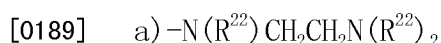
[0184] 在本发明的一方面,示例的 R^{20} 烷基和烯基取代基包括 C_1 — C_5 烷基和 C_1 — C_5 烯基。在另一方面, R^{20} 是甲基。其它含烷基和烯基的基团(如烷氧基、烷芳基、和烷氨基)的脂族部分可以是直或支化的链,和在一方面含有 C_1 — C_5 ,在另一方面 C_1 — C_4 ,和在进一步的方面 C_1 — C_2 。如上所述, R^{20} 取代基还可以含有氨基官能度(例如烷氨基),其可以是伯、仲或叔胺或季铵。这些包括单、二和三烷基氨基和烷氧基氨基,其中脂族部分链长度如上所述。前述实施方案中的示例的芳基包括苯基和苄基。

[0185] 示例的硅氧烷是聚二甲基硅氧烷,聚二乙基硅氧烷,和聚甲基苯基硅氧烷。这些硅氧烷可例如从 Momentive Performance Materials 以它们的 Viscasil R 和 SF96 系列商购,和从 Dow Corning 以 Dow Corning200 系列商购。可使用的示例的聚烷基芳基硅氧烷流体,包括,例如,聚甲基苯基硅氧烷。这些硅氧烷可例如从 Momentive Performance Materials 作为 SF1075 甲基苯基流体或从 Dow Corning 作为 556 化妆级流体,或从 Wacker Chemical Corporation, Adrian, MI 以商品名 **Wacker-Belsil**[®] 苯基改性的硅酮的 PDM 系列(例如 PDM20, PDM350 和 PDM1000) 商购。

[0186] 阳离子型硅酮流体也可适用于本发明的组合物。该阳离子型硅酮流体可以由但不限于以下通式表示:



[0188] 其中 G 是氢、苯基、羟基或 C_1 — C_8 烷基(例如甲基或苯基); e 是 0 或 1–3 的整数; f 是 0 或 1; g 是 0–1,999 的数; h 在一方面是 1–2,000 的整数,和在另一方面是 1–10; g 和 h 之和在一方面是 1–2,000,和在本发明的另一方面是 50–500; R^{21} 是符合通式 $\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{L}$ 单价基团,其中 q 是值为 2–8 的整数和 L 选自以下基团:



[0190] b) $-N(R^{22})_2$

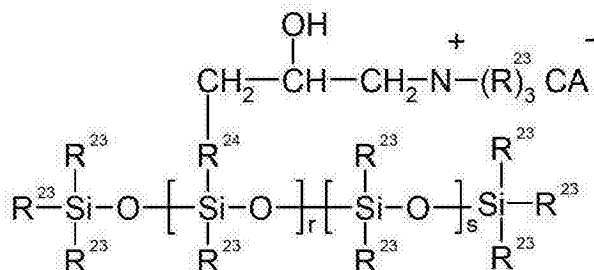
[0191] c) $-N^+(R^{22})_3CA$

[0192] d) $-N(R^{22})CH_2CH_2N^+H_2R^{22}CA$

[0193] 其中 R^{22} 独立地选自氢、 C_1 - C_{20} 烷基、苯基、苄基；和 CA 是选自氯离子、溴离子、氟离子和碘离子的卤素反离子。

[0194] 在另一方面，可用于本发明的分级的芯壳组合物的阳离子型硅酮可以由下式表示：

[0195]



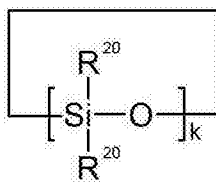
[0196] 其中 R^{23} 表示选自 C_1 - C_{18} 烷基和 C_1 - C_{18} 烯基的基团； R^{24} 独立地表示选自 C_1 - C_{18} 亚烷基基团或 C_1 - C_{18} 亚烷基氧基的基团；CA 是卤素离子；r 表示在一方面范围在 2-20，和在另一方面 2-8 的整数；s 表示在一方面范围在 20-200，和在另一方面 20-50 的整数。在一方面， R^{23} 是甲基。在另一方面，Q 是氯离子。可用于本发明的季硅酮聚合物的实例是 **Abil[®] T Quat60**，可购自 Evonik Goldschmidt Corporation, Hopewell, VA。

[0197] 合适的硅酮流体的其它类别是不溶性硅酮胶。这些胶是粘度在 25° C 大于或等于 1,000,000 厘沱的聚硅氧烷材料。硅酮胶描述于美国专利 4,152,416；Noll and Walter, Chemistry and Technology of Silicones, New York:Academic Press1968；和 General Electric Silicone Rubber Product Data Sheets SE30, SE33, SE54, 和 SE76，它们都在此通过引用纳入。硅酮胶典型地质均分子量超过约 200,000 道尔顿，通常在约 200,000- 约 1,000,000 道尔顿，其具体实例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、和它们的混合物。

[0198] 非挥发性、不溶性硅酮流体头发和皮肤调理剂的另一类别是高折射率聚硅氧烷，其折射率在一方面为至少约 1.46，在另一方面至少约 1.48，在进一步的方面至少约 1.52，和在又一方面至少约 1.55。聚硅氧烷流体的折射率通常低于约 1.70，典型地低于约 1.60。在本文中，聚硅氧烷“流体”包括油、树脂、和胶。

[0199] 高折射率聚硅氧烷流体包括由上述聚烷基、聚芳基、和聚烷基芳基硅氧烷的通式表示的那些，以及下式表示的环状聚硅氧烷（环聚甲基聚硅氧烷）：

[0200]



[0201] 其中取代基 R^{20} 如上定义，和重复单元的数量 k 在一方面范围在约 3- 约 7，和在另一方面 3-5。高折射率聚硅氧烷流体可以含有足以使折射率提高到期望水平（如上所述）

的量的含有 R^{20} 取代基的芳基。此外, R^{20} 和 k 必须选择为使得材料是非挥发性。含有芳基的取代基包括含有脂环和杂环五元和六元芳基环的那些和含有稠和五元或六元环的那些。芳基环可以是取代的或未取代的。取代基包括脂族取代基,还可以包括烷氧基取代基、酰基取代基、酮、卤素(例如 Cl 和 Br)、胺等。示例的含有芳基的基团包括取代的和未取代的芳烃,如苯基、和苯基衍生物,如具有 C_1 - C_5 烷基或烯基取代基的苯基,例如烯丙基苯基、甲基苯基和乙基苯基,乙烯基苯基如苯乙烯基,和苯基炔(例如苯基 C_2 - C_4 炔)。杂环芳基包括得自以下的取代基:呋喃、咪唑、吡咯、吡啶等。稠和芳基环取代基包括,例如,萘、香豆素、和嘌呤。

[0202] 高折射率聚硅氧烷流体的含有芳基的取代基的程度在一方面为至少约 15wt%,在另一方面至少约 20wt%,在进一步的方面至少约 25wt%,在再进一步的方面至少约 35wt%,和在另外的方面至少约 50wt%,基于聚硅氧烷流体的重量。典型地,芳基取代度低于约 90wt%,更典型地低于约 85wt%,并且可以通常范围在约 55%-约 80%的聚硅氧烷流体。

[0203] 在另一方面,高折射率聚硅氧烷流体具有苯基或取代的苯基衍生物的组合。取代基可以选自 C_1 - C_4 烷基(例如甲基)、羟基、和 C_1 - C_4 烷基氨基。

[0204] 当高折射率硅酮(硅酮树脂、硅酮蜡、和苯基改性的硅酮)用于本发明的组合物时,它们任选地可以用于具有铺展试剂如硅酮树脂或合适的表面活性剂的溶液,以通过足够改善铺展的量降低表面张力,并从而增加用该组合物处理过的头发的光泽度(干燥后)。适用于本发明的组合物的硅酮流体披露于美国专利 2,826,551;3,964,500;4,364,837,和英国专利 849,433,它们都在此通过引用纳入。高折射率聚硅氧烷和聚芳基硅氧烷(三甲基五苯基三硅氧烷,可以商品名 DC PH-1555HRI 获得)由 Dow Corning Corporation(Midland,MI),Huls America(Piscataway,N.J.),和 Momentive Performance Materials Inc.(Albany,N.Y.)提供。硅酮蜡的实例包括 SF1632(INCI 名称:鲸蜡硬脂基聚甲基聚硅氧烷)和 SF1642(INCI 名称:C30-45 烷基聚二甲基聚硅氧烷),也可购自 Momentive Performance Materials, Inc。

[0205] 硅酮树脂和树脂凝胶可以作为适用于本发明的组合物的硅酮头发和皮肤调理剂包含。这些树脂是交联的聚硅氧烷。交联通过在硅酮树脂的制造期间向单官能的和/或二官能的硅烷引入三官能的和四官能的硅烷来引入。

[0206] 如在本领域熟知的,在所得硅酮树脂中所需的交联的程度根据引入硅酮树脂的具体硅烷单元来确定。通常,硅酮材料由于具有足够水平的三官能的和四官能的硅氧烷单体单元(因此有足够水平的交联)而形成坚固的或硬膜,因此被视作硅酮树脂。氧原子与硅原子的比例表示特定硅酮材料中的交联水平。具有至少约 1.1 氧原子/硅原子的硅酮材料通常是本文中的硅酮树脂。在一方面,氧:硅原子的比例是至少约 1.2:1.0。硅酮树脂的制造中使用的硅烷包括单甲基-、二甲基-、三甲基-、单苯基-、二苯基-、甲基苯基-、单乙烯基-、和甲基乙烯基-氯硅烷,和四氯硅烷,其中甲基取代的硅烷是最常用的。在一方面,合适的硅酮树脂是 SS4230(INCI 名称:环戊硅氧烷(和)三甲基甲硅烷氧基硅酸盐)和 SS4267(INCI 名称:聚二甲基聚硅氧烷(和)三甲基甲硅烷氧基硅酸盐),可购自 Momentive Performance Materials, Inc。合适的硅酮树脂凝胶包括 RG100(INCI 名称:环戊硅氧烷(和)聚二甲基聚硅氧烷/乙烯基三甲基甲硅烷氧基硅酸盐交联聚合物),可购自 Wacker Chemical Corporation。

[0207] 硅酮材料和硅酮树脂可以根据本领域普通技术人员知道的“MDTQ”命名法的简便命名法体系来确认。根据这样的命名体系,将硅酮根据构成硅酮的各种硅氧烷单体单元的存在来描述。简单来说,符号M表示单官能单元 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$;D表示双官能单元 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$;T表示三官能单元 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1.5}$;和Q表示四或四官能单元 SiO_2 。单元符号的撇(例如M', D', T', 和Q')表示除甲基外的取代基,并且必须在各出现处具体限定。典型的替代取代基包括如乙烯基、苯基、胺、羟基等的基团。各单元的摩尔比,作为硅酮中各类型单元的总数(或其平均数)的符号的下标或作为与分子量组合的具体指明的比例,完成了根据MDTQ体系对硅酮材料的说明。硅酮树脂中T、Q、T'和/或Q'与D、D'、M和/或M'的较高相对摩尔量表明较高程度的交联。然而,如前所述,交联的总水平还可以由氧与硅的比例来表示。

[0208] 用于本发明的组合物示例的硅酮树脂包括,但不限于MQ、MT、MTQ、MDT和MDTQ树脂。在一方面,甲基是硅酮树脂取代基。在另一方面,硅酮树脂选自MQ树脂,其中M:Q比率是约0.5:1.0-约1.5:1.0,该硅酮树脂的平均分子量是约1000-约10,000道尔顿。

[0209] 当采用折射率低于1.46的非挥发性硅酮流体时,非挥发性硅酮流体与硅酮树脂组分的重量比率在一方面范围在约4:1-约400:1,在另一方面约9:1-约200:1,在进一步的方面约19:1-约100:1,特别是当硅酮流体组分是上述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的混合物时。如果硅酮树脂在组合物中形成与硅酮流体即调理活性剂相同的相的一部分时,流体和树脂的总和应以确定组合物中硅酮头发和皮肤调理剂的水平来包含。

[0210] 上述挥发性硅酮包括环状和直链聚二甲基硅氧烷等。如之前在环状聚硅氧烷(环聚甲基聚硅氧烷)的式中所述,它们在环状的结构中典型地含约3-约7个与氧原子交替的硅原子。然而,式中的各 R^{20} 取代基和重复单元k选择为使得该化合物是非挥发性。典型地, R^{20} 取代基被两个烷基(例如甲基)取代。直链挥发性硅酮是硅酮流体,如上所述,其粘度为不超过约25mPa·s。“挥发性”是指硅酮具有可测量的蒸气压,或在20°C至少2mmHg的蒸气压。非挥发性硅酮的在20°C蒸气压低于2mmHg。对环状和直链挥发性硅酮的说明参见Todd和Byers,“Volatile Silicone Fluids for Cosmetics”,Cosmetics and Toiletries, Vol. 91(1), pp. 27-32(1976),和Kasprzak,“Volatile Silicones”, Soap/Cosmetics/Chemical Specialities, pp. 40-43(1986年12月),各在此通过引用纳入。

[0211] 示例的挥发性环聚甲基聚硅氧烷是D4环聚甲基聚硅氧烷(八甲基环四硅氧烷),D5环聚甲基聚硅氧烷(十甲基环五硅氧烷),D6环聚甲基聚硅氧烷(十二甲基环六硅氧烷),和它们的共混物(例如D4/D5和D5/D6)。挥发性环聚甲基聚硅氧烷和环聚甲基聚硅氧烷共混物可作为SF1202、SF1214、SF1256、和SF1258购自Momentive Performance Materials Inc,和Dow Corning, Midland, MI的Xiameter®环聚甲基聚硅氧烷流体,产品标号PMX-0244、PMX-245、PMX-246、PMX-345、和Dow Corning® 1401流体。挥发性环聚甲基聚硅氧烷和挥发性直链聚二甲基聚硅氧烷的共混物也在本发明的范围内。

[0212] 示例的挥发性直链聚二甲基聚硅氧烷包括六甲基二硅氧烷,八甲基三硅氧烷,十甲基四硅氧烷,十二甲基五硅氧烷和它们的共混物。挥发性直链聚二甲基聚硅氧烷和聚二甲基聚硅氧烷共混物可购自Dow Corning as Xiameter® PMX-200硅酮流体(例如产品

标号 0.65CS, 1CS, 1.5CS, 和 2CS) 和 **Xiameter**[®] PMX2-1184 硅酮流体。

[0213] 乳化的硅酮也适用于本发明的组合物。在一方面, 合适的乳化的硅酮是聚二甲基聚硅氧烷与至少一种选自非离子型、阴离子、两性型、阳离子型表面活性剂、和 / 或阳离子型聚合物和它们的混合物的乳化剂的乳液。在一方面, 可用的硅酮乳液在组合物中的平均硅酮粒度低于 $30\ \mu\text{m}$, 在另一方面低于 $20\ \mu\text{m}$, 和在进一步的方面低于 $10\ \mu\text{m}$ 。在本发明的另一方面, 组合物中乳化的硅酮的平均硅酮粒度低于 $2\ \mu\text{m}$, 和在另一方面其范围在 $0.01\text{--}1\ \mu\text{m}$ 。平均硅酮粒度 $<0.15\ \mu\text{m}$ 的硅酮乳液通常称为微乳液。粒度可通过激光衍射技术利用 Malvern Instruments 的 2600D 粒度计测量。用于本发明的合适的硅酮乳液还可以预乳化的形式商购。合适的预形成的市售乳液的实例包括 Dow **Corning**[®] 乳液 MEM-1664、2-1352、MEM-1764、MEM-1784、HMW2220、2-1865、MEM-1310、MEM-1491、和 5-7137。这些是聚二甲基硅氧烷醇的乳液 / 微乳液。氨基官能的硅酮的预形成的乳液还可购自硅油的供应商, 如 Dow Corning (CE-8170, 5-7113, 2-8194, 949, 和 CE8401) 和 Momentive Performance Materials。特别合适的是具有非离子和 / 或阳离子型表面活性剂的氨基官能的硅油的乳液。实例包括 Dow **Corning**[®] 939 阳离子型乳液, 949 阳离子型乳液, 2-8194 阳离子型微乳液, 和 2-8299 阳离子型乳液, 和 2-8177 非离子型乳液; 以及 Momentive Performance Materials 供应的 SM2115 和 SME253 非离子型微乳液。还可使用任何上述类型硅酮的混合物。氨基官能的硅酮的其它实例是氨基硅酮油。合适的市售氨基硅酮油包括 Dow **Corning**[®] Q2-8166、Q2-8220、和 2-8566; 和 SF1708 (Momentum Performance Materials)。

[0214] 其它合适的硅油包括聚二甲基聚硅氧烷共聚多元醇, 其为氧化亚烷基单元改性的二甲基硅氧烷 (聚二甲基聚硅氧烷) 的直链或支化的共聚物。氧化亚烷基单元作为无规或嵌段共聚物排布。聚二甲基聚硅氧烷多元醇的常用类别是具有聚二甲基硅氧烷的端位和 / 或悬垂嵌段和聚氧化亚烷基嵌段 (如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、或两者的嵌段) 的嵌段共聚物。聚二甲基聚硅氧烷共聚多元醇可以是水可溶性或不溶性的, 这取决于聚二甲基聚硅氧烷聚合物中存在的聚氧化亚烷基的量, 并且可以是阴离子、阳离子、或非离子的特性。

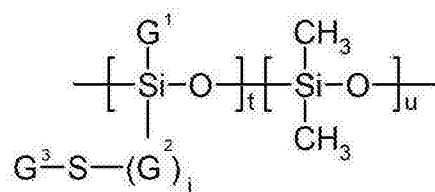
[0215] 水可溶性或水可分散的硅酮也可以用于本发明的组合物。这样的水可溶性硅酮含有合适的阴离子型官能度、阳离子型官能度、和 / 或非离子型官能度以使该硅酮水可溶性或水可分散。在一方面, 水可溶性硅酮含有接枝有至少一个阴离子部分的聚硅氧烷主链。该阴离子型部分可以接枝到聚硅氧烷骨架的端位, 或作为悬垂侧基接枝, 或以上两者。阴离子型基团是指, 含有至少一个阴离子基团或至少一个在用碱中和后可以电离成阴离子基团的任何烃部分。如前所述, 接枝到硅酮链上的阴离子型特性的烃基团选择为使得相应的硅酮衍生物在可电离基团用碱中和后是水溶性或水分散的。阴离子型硅酮衍生物可以选自现有的市售产品或可以通过本领域已知的任何方式合成。非离子型硅酮含氧化亚烷基端基和 / 或悬垂侧链单元 (例如上述聚二甲基聚硅氧烷共聚多元醇)。非离子型硅酮的另一实例是 Wacker 的硅酮聚葡萄糖苷 (例如 **Wacker-Belsil**[®] SPG128VP、SPG130VP、和 VSR100VP)。

[0216] 具有阴离子型基团的硅酮可以通过 (i) 含有 silinic 氢的聚硅氧烷和 (ii) 含有烯烃不饱和度、含有阴离子型官能团的化合物之间的反应合成。示例的这样的反应是聚

(二甲基硅氧烷)含有 Si-H 基团和烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}^{27}$ 之间的氢甲硅烷基化反应,其中 R^{27} 表示含有阴离子型基团的部分。烯烃可以是单体、低聚物或聚合物。含有悬垂反应性硫代 (-SH) 基团的聚硅氧烷化合物也适合于将含不饱和阴离子型基团的化合物接枝到聚(硅氧烷)骨架上。

[0217] 根据本发明的一方面,含有烯属不饱和度的阴离子型单体单独或与选自直链或支化的不饱和羧酸组合使用。示例的不饱和羧酸是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、富马酸和巴豆酸。单体可以任选地由碱部分或完全中和以形成碱、碱土金属、和铵盐。合适的碱包括但不限于碱、碱土(例如钠、钾、锂、镁、钙)和铵氢氧化物。应注意,类似地,由前述单体形成的低聚物和聚合物接枝链段可以用碱(氢氧化钠、氨水等)后中和以形成盐。适用于本发明的此类硅酮衍生物的实例描述于欧洲专利申请 EP0582152 和国际专利申请 W093/23009 中。硅酮聚合物的示例性类别是含有以下结构表示的重复单元的聚硅氧烷:

[0218]

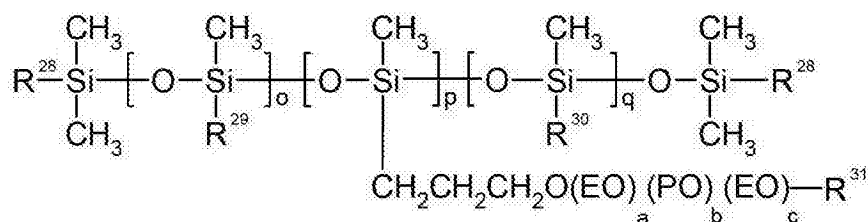


[0219] 其中 G^1 表示氢, C_1-C_{10} 烷基和苯基基团; G^2 表示 C_1-C_{10} 亚烷基; G^3 表示由聚合的含有烯属不饱和的至少一种阴离子型单体度获得的阴离子型聚合物残基; j 是 0 或 1; t 是范围在 1-50 的整数;和 u 是 10-350 的整数。在本发明的一种实施方案中, G^1 是甲基; j 是 1; 和 G^2 是亚丙基基团; G^3 表示由聚合的含有羧酸基团(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、马来酸或乌头酸等)的至少一种不饱和单体获得的聚合物基团。

[0220] 在一方面,最终聚合物中的羧酸基含量范围在 1 摩尔羧酸/200g 聚合物到 1 摩尔羧酸/5000g 聚合物。在一方面,硅酮聚合物的数均分子量范围在约 10,000-约 1,000,000 道尔顿,和在另一方面 10,000-100,000 道尔顿。示例的含有羧酸基团的不饱和单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。此外,含羧酸基团的单体丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1-C_{20} 烷酯可以共聚到聚合物骨架中。示例的酯包括但不限于丙烯酸和甲基丙烯酸的乙基和丁酯。市售硅酮-丙烯酸酯聚合物由 3M Company 在商品硅酮“Plus”聚合物 9857C(VS80 干型)下销售。这些聚合物含有聚二甲基硅氧烷(PDMS)骨架,该骨架上接枝有(通过硫代亚丙基)聚(甲基)丙烯酸和聚(甲基)丙烯酸酯丁酯随机的重复单元。这些产品可以通过硫代丙基官能的聚二甲基硅氧烷和包含(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸丁酯的单体的混合物之间的自由基共聚方便地获得。

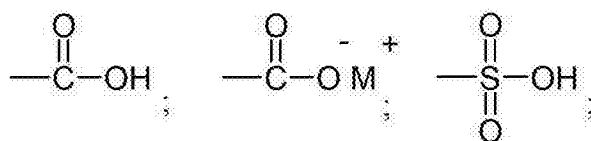
[0221] 在另一方面,可用于本发明的水可溶性硅酮共聚多元醇是下式表示的硅酮共聚多元醇羧酸盐:

[0222]

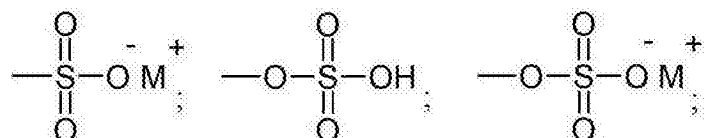


[0223] 其中 R^{28} 和 R^{29} 独立地选自 C_1 - C_{30} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基、 C_7 - C_{15} 芳烷基、 C_1 - C_{15} 烷芳基、1-40 个碳的烯基、羟基、 $-R^{32}-G'$ 或 $-(CH_2)_3O(EO)_a(PO)_b(EO)_c-G'$ ，条件是 R^{28} 和 R^{29} 不都是甲基； R^{30} 选自 C_1 - C_5 烷基或苯基；在该式中 a 、 b 、和 c 是独立地范围在 0-100 的整数；EO 是环氧乙烷， $-(CH_2CH_2O)-$ ；PO 是环氧丙烷， $-(CH_2CH(CH_3)O)-$ ；在该式中 o 是范围在 1-200 的整数， p 是范围在 0-200 的整数，和 q 是范围在 0-1000 的整数； R^{31} 是氢， C_1 - C_{30} 烷基，芳基， C_7 - C_{15} 芳烷基， C_7 - C_{15} 烷芳基，或 1-40 个碳的烯基或 $-C(O)-X$ ，其中 X 是 C_1 - C_{30} 烷基， C_6 - C_{14} 芳基， C_7 - C_{15} 芳烷基， C_1 - C_{15} 烷芳基，或 1-40 个碳的烯基，或它们的混合物； R^{32} 是选自 1-40 个碳原子的亚烷基基团的二价基团，该亚烷基可用 6-18 个碳的亚芳基或含有不饱和度的 2-8 个碳的亚烷基中断；和 G' 独立地选自下式表示的部分：

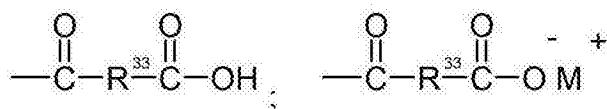
[0224]



[0225]



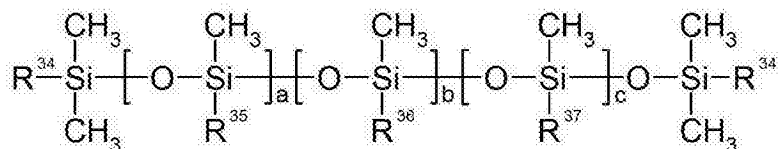
[0226]



[0227] 其中 R^{33} 是二价基团，其选自 1-40 个碳的亚烷基，含有 2-5 个碳原子的不饱和基团，或 6-12 个碳原子的亚芳基；其中 M 是选自以下的阳离子： Na 、 K 、 Li 、 NH_4 ，或含至少一个 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基（例如苯基，萘基）、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_1 - C_{10} 羟基烷基、 C_7 - C_{24} 芳基烷基或 C_7 - C_{24} 烷芳基的胺。代表性的 R^{33} 基团是： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、和亚苯基。

[0228] 在另一实施方案中，可用于本发明的水可溶性硅酮可以由下式表示的阴离子型硅酮共聚多元醇表示：

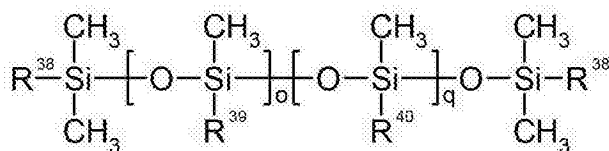
[0229]



[0230] 其中 R^{34} 是甲基或羟基； R^{35} 选自 C_1 - C_8 烷基或苯基； R^{36} 表示基团 $-(CH_2)_3O(EO)_x(PO)_y(EO)_z-\text{SO}_3\text{M}^+$ ；其中 M 是选自 Na 、 K 、 Li 、或 NH_4 的阳离子；在该式中 x 、 y 和 z 是独立地范围在 0-100 的整数； R^{37} 表示基团 $-(CH_2)_3O(EO)_x(PO)_y(EO)_z-\text{H}$ ；在该式中 a 和 c 独立地表示范围在 0-50 的整数，和 b 是范围在 1-50 的整数；EO 是环氧乙烷，例如 $-(CH_2CH_2O)-$ ；PO 是环氧丙烷，例如 $-(CH_2CH(CH_3)O)-$ 。

[0231] 在再其它实施方案中，可用于本发明的水可溶性硅酮可以由下式表示的阴离子型硅酮共聚多元醇表示：

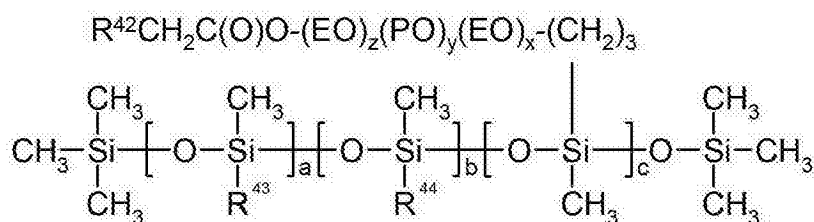
[0232]



[0233] 其中 R^{38} 和 R^{39} 独立地是 $-\text{CH}_3$ 或以下表示的基团： $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{EO})_a(\text{PO})_b(\text{EO})_c-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{41}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, 条件是 R^{38} 和 R^{39} 不同时为 $-\text{CH}_3$; R^{41} 选自二价基团 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、和亚苯基; R^{40} 选自 C_1 - C_5 烷基或苯基; 在该式中 a 、 b 和 c 是独立地范围在 0-20 的整数; EO 是环氧乙烷残基, 例如 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$; PO 是环氧丙烷残基, 例如 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})-$; 在该式中 o 是范围在的整数 1-200 和 q 是范围在的整数 0-500。

[0234] 可用于本发明的其它可溶性硅酮是季化的硅酮共聚多元醇聚合物。这些聚合物存在的具有悬垂季氮官能团并由下式表示:

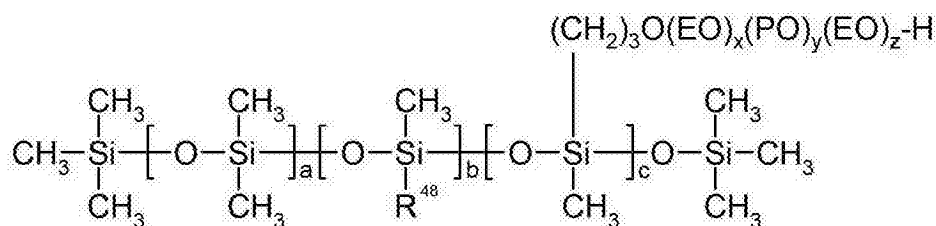
[0235]



[0236] 其中 R^{42} 表示季取代基 $-\text{N}^+\text{R}^{45}\text{R}^{46}\text{R}^{47}\text{CA}$, 其中 R^{45} 和 R^{46} 、和 R^{47} 独立地选自氢和直链和支化的 C_1 - C_{24} 烷基, 和 CA 表示适于平衡氮原子上的阳离子电荷的抗衡阴离子; R^{43} 选自 C_1 - C_{10} 烷基和苯基; R^{44} 是 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{EO})_x(\text{PO})_y(\text{EO})_z-\text{H}$, 其中 EO 是环氧乙烷残基, 例如 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$; PO 是环氧丙烷残基, 例如, $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})-$; 在该式中 a 是的 0-200 整数, b 是的 0-200 整数, 和 c 是 1-200 的整数; 在该式中 x 、 y 和 z 是整数并独立地选自 0-20。在一方面, 抗衡阴离子 CA 表示选自氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根、甲基硫酸根、磺酸根、硝酸根、磷酸根和乙酸根的阴离子。

[0237] 其它合适的水可溶性硅酮是下式表示的胺取代的硅酮共聚多元醇:

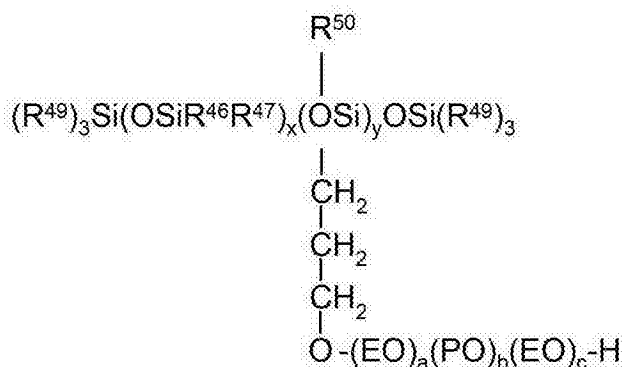
[0238]



[0239] 其中 R^{48} 选自 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ 或 $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$; 在该式中 n 是 2-6 的整数; 和 x 是 0-20 的整数; 其中 EO 是环氧乙烷残基, 例如 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$; PO 是环氧丙烷残基, 例如 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})-$; 在该式中 a 是 0-200 的整数, b 是 0-200 的整数, 和 c 是 1-200 的整数; 在该式中 x 、 y 和 z 是整数并独立地选自 0-20。

[0240] 再其它的水可溶性硅酮可以是下式表示的选自非离子型硅酮共聚多元醇 (聚二甲基聚硅氧烷共聚多元醇):

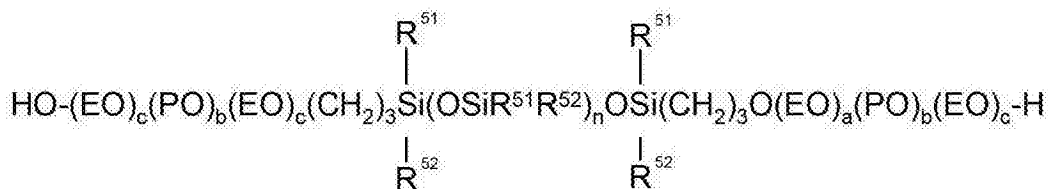
[0241]



[0242] 其中 R^{49} 独立地表示选自 C_1 - C_{30} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基、和 C_2 - C_{20} 烯基的基团； R^{50} 表示基团选自 C_1 - C_{30} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基、和 C_2 - C_{20} 烯基；EO 是环氧乙烷残基，例如 $-(CH_2CH_2O)-$ ；PO 是环氧丙烷残基，例如 $-(CH_2CH(CH_3)O)-$ ；在该式中 a、b、和 c 独立地是 0-100；在该式中 x 是 0-200；和 y 是 1-200。

[0243] 在另一实施方案中，水可溶性硅酮可以选自下式表示的非离子型硅酮共聚多元醇：

[0244]



[0245] 其中 R^{51} 和 R^{52} 独立地表示选自 C_1 - C_{30} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基、和 C_2 - C_{20} 烯基的基团；EO 是环氧乙烷残基，例如 $-(CH_2CH_2O)-$ ；PO 是环氧丙烷残基，例如 $-(CH_2CH(CH_3)O)-$ ；在该式中 a、b、和 c 独立地为 0-100；在该式中 n 是 0-200。

[0246] 在上式中，EO 和 PO 残基可以随机、非随机或以嵌段顺序排布。

[0247] 水可溶性硅酮披露于美国专利 5,136,063 和 5,180,843，它们的公开内容在此通过引用纳入。这样的硅酮可以 **Silsoft[®]** 和 **Silwet[®]** 商品名购自 Momentive Performance Materials。具体产品标号包括，但不限于，Silsoft 产品标号 430,440,475,805,810,840,870,875,880,895,900,和 910；Silwet 产品标号 L-7604。其它市售产品包括 Dow **Corning[®]** 5103 和 5329；**Abil[®]** 产品标号 B88183, B8843, Evonik Goldschmidt, 和 Silsense[™] 聚二甲基聚硅氧烷共聚多元醇，如 Silsense 共聚多元醇 -1 和 Silsense 共聚多元醇 -7，可购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc, Cleveland, OH。

[0248] 上述硅酮试剂的浓度范围可以在约 0.01%- 约 10%，以包含其的组合物重量计。在另一方面，硅酮试剂的量范围在约 0.1%- 约 8%，在再另一方面约 0.1%- 约 5%，和在进一步的方面约 0.2%- 约 3wt%，都基于组合物的总重量。

[0249] 天然和合成蜡、油、脂肪酸和醇

[0250] 在一方面，天然和合成蜡、油、脂肪酸、脂肪醇、以及它们的衍生物可在本发明的组合物中用作有益试剂，并可以用作例如头发和皮肤的调理剂、柔顺剂、和润湿剂。

[0251] 可以适用于本发明组合物的天然和合成蜡试剂包括，但不限于，巴西棕榈蜡、水解的巴西棕榈蜡、酸蜡巴西棕榈蜡、乙氧基化的蜡巴西棕榈（例如 PEG-12 巴西棕榈蜡）、小烛

树蜡、水解的小烛树蜡、氢化蓖麻蜡、蜡果杨梅蜡、芦苇草蜡、石蜡、地蜡、橄榄蜡、小冠巴西棕蜡蜡、棕榈仁蜡、米蜡、氢化霍霍巴蜡、蜂蜡、改性蜂蜡（例如氧化的蜂蜡、乙氧基化的蜂蜡（例如 PEG-6 蜂蜡、PEG-8 蜂蜡、PEG-12 蜂蜡、PEG-20 蜂蜡）），聚二甲基聚硅氧烷共聚多元醇蜂蜡酯和聚二甲基硅氧烷醇蜂蜡酯（例如二羟基乙氧基丙基聚二甲基聚硅氧烷蜂蜡酯，聚二甲基聚硅氧烷 PEG-8 蜂蜡，和聚二甲基硅氧烷醇蜂蜡，可以 **Ultrabee**[®] 商标购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.）、cerabellina 蜡、船舶蜡、羊毛脂和其衍生物、和聚烯烃蜡，例如聚乙烯蜡；和它们的混合物。

[0252] 羊毛脂和羊毛脂衍生物选自羊毛脂、羊毛蜡、羊毛油、羊毛醇、羊毛脂肪酸、羊毛脂肪酸的酯如羊毛脂肪酸的异丙酯（例如羊毛脂异丙酯）、烷氧基化的羊毛脂、鲸蜡化羊毛醇，和它们的组合。羊毛脂和羊毛脂衍生物可以商品名羊毛脂 LP108USP、羊毛脂 USP AAA、Acetulan[™]、Ceralan[™]、Lanocerin[™]、Lanogel[™]（产品标号 21 和 41）、Lanogene[™]、Modulan[™]、Ohlan[™]、Solulan[™]（产品标号 16、75、L-575、98、和 C-24）、和 Vilvanolin[™]（产品标号 C、CAB、L-101、和 P）购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.。

[0253] 用于本发明的组合物的合适的油状试剂包括，但不限于，具有至少约 10 个碳原子的烃油，如环状烃，直链脂族烃（饱和的或不饱和的），和支化链脂族烃（饱和的或不饱和的），包括它们的聚合物和混合物。直链烃油典型地含约 12-19 个碳原子。支化链烃油（包括烃聚合物）典型地含有超过 19 个碳原子。这些烃油的具体非限制性实例包括石蜡油、矿物油、矿脂、饱和的和饱和的十二烷、饱和的和饱和的十三烷、饱和的和饱和的十四烷，饱和的和饱和的十五烷，饱和的和饱和的十六烷，聚丁烯，聚癸烯，和它们的混合物。还可以使用这些化合物、以及更高链长度烃的支化链异构体，其实例包括高度支化、饱和或不饱和的烷烃，如全甲基取代的异构体，例如十六烷和二十烷的全甲基-取代的异构体，如 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8- 八甲基 -10- 甲基十一烷和 2, 2, 4, 4, 6, 6- 六甲基 -8- 甲基壬烷，可购自 Permethyl Corporation。还可使用烃聚合物，如聚丁烯和聚癸烯。

[0254] 矿物油和矿脂包括化妆、USP 和 NF 级别的并可以商品名 **Drakeol**[®] 和 **Penreco**[®] 购自 Penreco。矿物油包括十六烷和石蜡油。

[0255] 液体聚烯烃油可以用于本发明的组合物。液体聚烯烃试剂典型地为已被氢化的聚- α -烯烃。这里使用的聚烯烃可以通过 C₄- 约 C₁₄ 烯烃单体的聚合制备。单体用于制备这里的聚烯烃液体的烯烃的非限制性实例包括乙烯、丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、1- 辛烯、1- 癸烯、1- 十二烯、1- 十四烯、和 1- 十六烯，支化的异构体如异丁烯、4- 甲基 -1- 戊烯、和它们的混合物。在一方面，合适的氢化聚烯烃是异丁烯和丁烯的共聚物。这种类型的市售材料是 **Panalane**[®] L-14E (INCI 名称：氢化聚异丁烯)，由 Lipo Chemicals Inc, Patterson, N. J 销售。

[0256] 氟化和全氟化油也涵盖在本发明的范围内。氟化油包括欧洲专利 EP0486135 中所述的全氟聚醚和国际专利申请 W093/11103 中所述的含氟烃化合物。氟化油也可为含氟碳，如氟胺，例如全氟三丁基胺、氟化烃（如全氟十氢萘）、含氟酯、和含氟醚。

[0257] 可用于本发明的天然油包括但不限于花生、芝麻、鳄梨、椰子、椰油黄油、芥菜籽、巴西棕榈、杏仁、玉米、葡萄籽、棉籽、芝麻籽、核桃、蓖麻、橄榄、霍霍巴、棕榈、棕榈仁、大豆、麦芽胚、亚麻籽、红花、乳油木果、葵花籽、桉树、熏衣草、香根草、木姜子、山苍子、柠檬、檀

木、迷迭香、甘菊、香薄荷、肉豆蔻、肉桂、海索草、芷茴香、橙子、天竺葵、刺桉、和佛手柑油、鱼油、以及得自植物油、蔬菜油、和动物脂肪（例如牛脂和猪油）的甘油酯（单、二和三甘油酯）；和它们的混合物。

[0258] 作为有益试剂的油可以是有机凝胶颗粒（油和蜡）的形式，如美国专利 6,737,394 中所述。

[0259] 合适的甘油酯（单、二、和三甘油酯）可以通过甘油、单甘油酯、或二甘油酯与脂肪酸的酯化由本领域熟知的技术获得，或通过动物脂肪和植物油在碱存在下在升高的温度和惰性气氛下的甘油解得到（参见 RSC 绿色化学书籍系列，The Royal Society of Chemistry, The Future of Glycerol: New Uses Of A Versatile Materials, Chapter 7, Mario Pagliaro and Michele Rossi, © 2008）。适用于酯化反应的脂肪酸包括饱和和不饱和 C_8 - C_{30} 脂肪酸。

[0260] 还可用于本发明的组合物的是游离脂肪酸和它们的衍生物。合适的脂肪酸包括饱和和不饱和 C_8 - C_{30} 脂肪酸。示例的脂肪酸包括，但不限于，辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、异油酸、亚油酸、 α -亚麻酸、 γ -亚麻酸、花生酸、鳕烯酸、花生四烯酸、EPA(5, 8, 11, 14, 17-二十碳五烯酸)、山萘酸、芥酸、DHA(4, 7, 10, 13, 16, 19-二十二碳六烯酸)、二十四酸、和它们的混合物。

[0261] 烷氧基化脂肪酸也可在这里使用并可以通过用环氧乙烷和 / 或环氧丙烷、或用预形成的聚合物醚（例如聚乙二醇或聚丙二醇）对脂肪酸进行酯来制备。产物是聚环氧乙烷酯、聚环氧丙烷酯、或各脂肪酸的聚环氧乙烷 / 聚环氧丙烷酯。在一方面，乙氧基化的脂肪酸可以由下式表示： $R'-C(O)O(CH_2CH_2O)_n'-H$ ，其中 R' 表示脂肪酸的脂族残基和 n' 表示环氧乙烷单元的数量。在另一方面， n' 是范围在约 2-约 50，在另一方面约 3-约 25，和在进一步的方面约 3-约 10 的整数。在本发明的再另一方面， R' 得自含有 8-30 碳原子的饱和或不饱和的脂肪酸。在另一方面，二酯可以通过使 2 摩尔的脂肪酸与 1 摩尔聚乙二醇或聚丙二醇反应来形成。二酯可以由下式表示： $R'-C(O)O(CH_2CH_2O)_n'(O)CR'$ ，其中 R' 和 n' 如上定义。

[0262] 示例的烷氧基化脂肪酸包括，但不限于，癸酸乙氧基化物、月桂酸乙氧基化物、肉豆蔻酸乙氧基化物、硬脂酸乙氧基化物、油酸乙氧基化物、椰子脂肪酸乙氧基化物等，其中各前述乙氧基化物中的环氧乙烷单元可以在一方面范围在 2 以上，和在另一方面 2-约 50。乙氧基化的脂肪酸的更具体的实例是 PEG-8 硬脂酯（8 表示重复的环氧乙烷单元的数量）、PEG-8 二硬脂酯、PEG-8 油酸酯、PEG-8 山萘酸酯、PEG-8 癸酸酯、PEG-8 辛酸酯、PEG 椰油酸酯（没有数量标号的 PEG 表示环氧乙烷单元的范围在 2-50）、PEG-15 二椰油酸酯、PEG-2 二异壬酸酯、PEG-8 二异硬脂酯、PEG-二月桂酸酯、PEG-二油酸酯、PEG-二硬脂酯、PEG-二妥尔油酸酯、PEG-异硬脂酯、PEG-霍霍巴酸、PEG-月桂酸酯、PEG-亚麻酸酯、PEG-肉豆蔻酸酯、PEG-油酸酯、PEG-棕榈酸酯、PEG-蓖麻油酸酯、PEG-硬脂酯、PEG-妥尔油酸酯等。

[0263] 可使用于本发明组合物的另一种脂肪酸衍生物是脂肪酸酯。脂肪酸可以在合适的酸催化剂的存在下通过醇进行酯化而得到期望的脂肪酸酯。在一方面，任何上述披露的饱和和不饱和 C_8 - C_{30} 脂肪酸可以通过饱和或不饱和的 C_1 - C_{25} 醇酯化以得到各自脂肪酸酯。在另一方面，长链脂肪酸酯可以得自上述脂肪酸通过饱和或不饱和的 C_8 - C_{30} 脂肪醇的酯化，并可以由下式表示： $R''C(O)OR''$ ，其中 R'' 独立地表示含有 1-24 碳原子的饱和和不饱和、直

链和支化的烷基。合适的脂肪醇包括下述脂肪醇。

[0264] 示例的脂肪酸酯包括,但不限于,月桂酸甲酯、月桂酸己酯、月桂酸异己酯、油酸癸酯、椰油酸甲酯、硬脂异丙酯、异硬脂异丙酯、硬脂丁酯、硬脂癸酯、硬脂辛酯、硬脂鲸蜡酯、硬脂硬脂酯、硬脂油酯、肉豆蔻酸肉豆蔻酯、十二基硬脂酰基硬脂辛酯、羟基硬脂辛酯、肉豆蔻酸异丙酯、肉豆蔻酸油酯、棕榈酸异丙酯、棕榈酸乙基己酯、棕榈酸鲸蜡酯、油酸癸酯、油酸异癸酯、油酸油酯、辛戊酸异癸酯、癸二酸二异丙酯、乳酸异硬脂酯、乳酸月桂酯、辛酸鲸蜡硬脂酯、和它们的混合物。

[0265] 适用于本发明的组合物的再其它的脂肪酯是羧酸的单、二和三烷基和烯酯,如以下酸的酯: C_2 - C_8 单羧酸、 C_4 - C_{10} 二羧酸、 C_6 - C_{10} 三羧酸(例如乙酸、乳酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、柠檬酸、偏苯三酸、苯均三酸、和1,3,5-戊三羧酸的 C_1 - C_{22} 酯)。羧酸的单、二和三烷基和烯酯的具体非限制性实例包括乙酸月桂酯、丙酸鲸蜡酯、乳酸月桂酯、乳酸肉豆蔻酯、乳酸鲸蜡酯、己二酸二异丙酯、己二酸二己基癸酯、己二酸二油酯、和柠檬酸三硬脂酯。

[0266] 适用于本发明的组合物的其它脂肪酯是被称作多羟醇酯的那些。此类多羟醇酯包括亚烷基二醇酯,如乙二醇单和二脂肪酸酯、二乙二醇单和二脂肪酸酯、聚乙二醇单和二脂肪酸酯、丙二醇单和二脂肪酸酯、聚丙二醇单和二脂肪酸酯,和山梨糖醇单和二脂肪酸酯,其中脂肪酸酯的酰基部分得自饱和或不饱和的 C_8 - C_{22} 脂肪酸。这些酯可以是任选地乙氧基化的。代表性的多羟醇脂肪酸酯包括,但不限于,聚丙二醇单油酸酯、聚丙二醇单硬脂酯、甘油基单和二脂肪酸酯、聚甘油聚脂肪酸酯、乙氧基化的甘油基单硬脂酯、1,3-丁二醇单硬脂酯、1,3-丁二醇二硬脂酯、聚氧亚乙基多元醇脂肪酸酯、山梨聚糖脂肪酸酯、和聚氧亚乙基山梨聚糖脂肪酸酯。

[0267] 其它多羟醇酯包括聚甘油的偏酯。这些酯含有2-10个甘油单元,并用1-4个饱和或不饱和、直链或支化的、任选羟基化的 C_8 - C_{30} 脂肪酸残酯化。代表性的聚甘油偏酯包括,但不限于,二甘油单辛酯、二甘油单癸酯、二甘油单月桂酸酯、三甘油单辛酯、三甘油单癸酯、三甘油单月桂酸酯、四甘油单辛酯、四甘油单癸酯、四甘油单月桂酸酯、五甘油单辛酯、五甘油单癸酯、五甘油单月桂酸酯、六甘油单辛酯、六甘油单癸酯、六甘油单月桂酸酯、六甘油单肉豆蔻酸酯、六甘油单硬脂酯、十甘油单辛酯、十甘油单癸酯、十甘油单月桂酸酯、十甘油单肉豆蔻酸酯、十甘油单异硬脂酯、十甘油单硬脂酯、十甘油单油酸酯、十甘油单羟基硬脂酯、十甘油二辛酯、十甘油二癸酯、十甘油二月桂酸酯、十甘油二肉豆蔻酸酯、十甘油二异硬脂酯、十甘油二硬脂酯、十甘油二油酸酯、十甘油二羟基硬脂酯、十甘油三辛酯、十甘油三癸酯、十甘油三月桂酸酯、十甘油三肉豆蔻酸酯、十甘油三异硬脂酯、十甘油三硬脂酯、十甘油三油酯、十甘油三羟基硬脂酯、和它们的混合物。

[0268] 适用于本发明的组合物的脂肪醇包括,但不限于,饱和和不饱和 C_8 - C_{30} 脂肪醇。示例的脂肪醇包括辛醇、壬醇、山羊醇、癸醇、十一醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、异鲸蜡醇、硬脂醇、异硬脂醇、鲸蜡硬脂醇、棕榈油醇、反油醇、甾醇、油醇、亚油醇、反亚油醇、亚麻醇、蓖麻油醇、花生醇、icocenyl醇、山萘醇、芥醇、木蜡醇、蜡醇、蒙旦醇、蜂花醇、和它们的混合物。脂肪醇可以广泛地获得,并可以通过酯化的植物和动物油和脂肪的氢化来获得。

[0269] 烷氧基化脂肪醇化合物是由脂肪醇与氧化亚烷基(通常为环氧乙烷或环氧丙烷)的反应得到的醚获得的。合适的乙氧基化的脂肪醇是脂肪醇和聚环氧乙烷的加合物。在本发明的一方面,乙氧基化的脂肪醇可以由下式表示 $R'''-(OCH_2CH_2)_n'''-OH$,其中 R''' 表示

母体脂肪醇的脂族残基和 n'' 表示环氧乙烷单元的数量。在本发明的另一方面, R''' 得自含有 8-30 个碳原子的脂肪醇。在一方面, n'' 是范围在 2-50, 在另一方面 3-25, 和在进一步的方面 3-10 的整数。在再进一步的方面, R''' 得自上段给出的脂肪醇。示例的乙氧基化的脂肪醇是但不限于: 辛醇乙氧基化物, 月桂醇乙氧基化物, 肉豆蔻醇乙氧基化物, 鲸蜡醇乙氧基化物, 硬脂醇乙氧基化物, 鲸蜡硬脂醇乙氧基化物, 甾醇乙氧基化物, 油醇乙氧基化物, 和山萘醇乙氧基化物, 其中各前述乙氧基化物中环氧乙烷单元的数量在一方面可以范围在 2 以上, 和在另一方面 2- 约 150。应意识到, 前述脂肪醇的丙氧基化的加合物、和前述脂肪醇的混合的乙氧基化的 / 丙氧基化的加合物也涵盖在本发明的范围。乙氧基化的 / 丙氧基化的脂肪醇的环氧乙烷和环氧丙烷单元可以以随机或以嵌段顺序排布。

[0270] 示例的乙氧基化的甾醇包括乙氧基化的植物油甾醇, 例如, 大豆甾醇。乙氧基化程度在一方面大于约 5, 和在另一方面至少约 10。合适的乙氧基化的甾醇是 PEG-10 大豆甾醇, PEG-16 大豆甾醇和 PEG-25 大豆甾醇。

[0271] 乙氧基化的醇另外的实例是但不限于, 山萘醇乙氧基化物 5-30 (5-30 表示重复的环氧乙烷单元的范围), 鲸蜡硬脂醇乙氧基化物 2-100、鲸蜡醇乙氧基化物 1-45、鲸蜡油醇乙氧基化物 24-25、甾醇乙氧基化物 10-24、椰油醇乙氧基化物 3-10、C9-11 棕榈醇聚醚 3-8、C11-15 棕榈醇聚醚 5-40、C11-21 棕榈醇聚醚 3-10、C12-13 棕榈醇聚醚 3-15、癸醇乙氧基化物 4-6、乙氧基化十二烷基苯酚 5-12、甘油乙氧基化物 7-26、异鲸蜡醇乙氧基化物 10-30、异癸醇乙氧基化物 4-6、异月桂醇聚乙氧基醚 3-6、异硬脂醇乙氧基化物 3-50、羊毛醇乙氧基化物 5-75、月桂醇聚乙氧基醚 1-40、壬基苯醇乙氧基化物 1-120、壬基壬基苯醇乙氧基化物 5-150、辛基苯醇乙氧基化物 3-70、油醇乙氧基化物 2-50、PEG4-350、硬脂醇乙氧基化物 2-100、和十三烷醇聚醚 2-10。

[0272] 丙氧基化醇的具体实例是, 但不限于, PPG-10 鲸蜡醚、PPG-20 鲸蜡醚、PPG-28 鲸蜡醚、PPG-30 鲸蜡醚、PPG-50 鲸蜡醚、PPG-2 羊毛醇醚、PPG-5 羊毛醇醚、PPG-10 羊毛醇醚、PPG-20 羊毛醇醚、PPG-30 羊毛醇醚、PPG-4 月桂基醚、PPG-7 月桂基醚、PPG-10 油基醚、PPG-20 油基醚、PPG-23 油基醚、PPG-30 油基醚、PPG-37 油基醚、PPG-50 油基醚、PPG-11 硬脂基醚、PPG-15 硬脂基醚、PPG-2 羊毛醚、PPG-5 羊毛醚、PPG-10 羊毛醚、PPG-20 羊毛醚、PPG-30 羊毛醚、和 PPG-1 肉豆蔻醚。

[0273] 乙氧基化的 / 丙氧基化醇的具体实例是但不限于: PPG-1 山萘醇聚醚 -15, PPG-12 辛醇聚醚 -18, PPG-2- 鲸蜡硬脂醇乙氧基化物 -9, PPG-4- 鲸蜡硬脂醇乙氧基化物 -12, PPG-10- 鲸蜡硬脂醇乙氧基化物 -20, PPG-1- 鲸蜡醇乙氧基化物 -1, PPG-1- 鲸蜡醇乙氧基化物 -5, PPG-1- 鲸蜡醇乙氧基化物 -10, PPG-1- 鲸蜡醇乙氧基化物 -20, PPG-2- 鲸蜡醇乙氧基化物 -1, PPG-2- 鲸蜡醇乙氧基化物 -5, PPG-2- 鲸蜡醇乙氧基化物 -10, PPG-2- 鲸蜡醇乙氧基化物 -20, PPG-4- 鲸蜡醇乙氧基化物 -1, PPG-4- 鲸蜡醇乙氧基化物 -5, PPG-4- 鲸蜡醇乙氧基化物 -10, PPG-4- 鲸蜡醇乙氧基化物 -20, PPG-5- 鲸蜡醇乙氧基化物 -20, PPG-8- 鲸蜡醇乙氧基化物 -1, PPG-8- 鲸蜡醇乙氧基化物 -2, PPG-8- 鲸蜡醇乙氧基化物 -5, PPG-8- 鲸蜡醇乙氧基化物 -10, PPG-8- 鲸蜡醇乙氧基化物 -20, PPG-2C12-13 棕榈醇聚醚 -8, PPG-2C12-15 棕榈醇聚醚 -6, PPG-4C13-15 棕榈醇聚醚 -15, PPG-5C9-15 棕榈醇聚醚 -6, PPG-6C9-11 棕榈醇聚醚 -5, PPG-6C12-15 棕榈醇聚醚 -12, PPG-6C12-18 棕榈醇聚醚 -11, PPG-3C12-14Sec- 棕榈醇聚醚 -7, PPG-4C12-14Sec- 棕榈醇聚醚 -5, PPG-5C12-14Sec- 棕

桐醇聚醚-7, PPG-5C12-14Sec- 棕榈醇聚醚-9, PPG-1- 癸醇聚醚-6, PPG-2- 癸醇聚醚-3, PPG-2- 癸醇聚醚-5, PPG-2- 癸醇聚醚-7, PPG-2- 癸醇聚醚-10, PPG-2- 癸醇聚醚-12, PPG-2- 癸醇聚醚-15, PPG-2- 癸醇聚醚-20, PPG-2- 癸醇聚醚-30, PPG-2- 癸醇聚醚-40, PPG-2- 癸醇聚醚-50, PPG-2- 癸醇聚醚-60, PPG-4- 癸醇聚醚-4, PPG-4- 癸醇聚醚-6, PPG-6- 癸醇聚醚-4, PPG-6- 癸醇聚醚-9, PPG-8- 癸醇聚醚-6, PPG-14- 癸醇聚醚-6, PPG-6- 癸基四癸醇聚醚-12, PPG-6- 癸基四癸醇聚醚-20, PPG-6- 癸基四癸醇聚醚-30, PPG-13- 癸基四癸醇聚醚-24, PPG-20- 癸基四癸醇聚醚-10, PPG-2- 异癸醇乙氧基化物-4, PPG-2- 异癸醇乙氧基化物-6, PPG-2- 异癸醇乙氧基化物-8, PPG-2- 异癸醇乙氧基化物-9, PPG-2- 异癸醇乙氧基化物-10, PPG-2- 异癸醇乙氧基化物-12, PPG-2- 异癸醇乙氧基化物-18, PPG-2- 异癸醇乙氧基化物-25, PPG-4- 异癸醇乙氧基化物-10, PPG-12- 羊毛醇聚醚-50, PPG-2- 月桂醇聚乙氧基醚-5, PPG-2- 月桂醇聚乙氧基醚-8, PPG-2- 月桂醇聚乙氧基醚-12, PPG-3- 月桂醇聚乙氧基醚-8, PPG-3- 月桂醇聚乙氧基醚-9, PPG-3- 月桂醇聚乙氧基醚-10, PPG-3- 月桂醇聚乙氧基醚-12, PPG-4 月桂醇聚乙氧基醚-2, PPG-4 月桂醇聚乙氧基醚-5, PPG-4 月桂醇聚乙氧基醚-7, PPG-4- 月桂醇聚乙氧基醚-15, PPG-5- 月桂醇聚乙氧基醚-5, PPG-6- 月桂醇聚乙氧基醚-3, PPG-25- 月桂醇聚乙氧基醚-25, PPG-7 月桂基醚, PPG-3- 肉豆蔻醇聚醚-3, PPG-3- 肉豆蔻醇聚醚-11, PPG-20-PEG-20 氢化羊毛脂, PPG-2-PEG-11 氢化月桂醇醚, PPG-12-PEG-50 羊毛脂, PPG-12-PEG-65 羊毛油, PPG-40-PEG-60 羊毛油, PPG-1-PEG-9 月桂基二醇醚, PPG-3-PEG-6 油基醚, PPG-23- 硬脂醇聚醚-34, PPG-30 硬脂醇乙氧基化物-4, PPG-34- 硬脂醇聚醚-3, PPG-38 硬脂醇乙氧基化物-6, PPG-1 十三烷醇聚醚-6, PPG-4 十三烷醇聚醚-6, 和 PPG-6 十三烷醇聚醚-8。

[0274] 加柏酯也适用于本发明的组合物。加柏酯可以由单或多官能羧酸通过加柏醇的酯化来形成。或者, 该酯可以通过使加柏酸与单或多官能醇反应来制备。对于加柏化学的综述, 参见 O' Lenick, A. J., Jr. 2001. Guerbet chemistry. Journal of Surfactants and Detergents 4:311-315。加柏酯可以产品标号 G-20、G-36、G-38、和 G-66 购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.。

[0275] 除了前述有益试剂, 用于头发和皮肤的其它有益试剂包括, 尿囊素, 脲, 吡咯烷酮羧酸和其盐, 玻璃酸和其盐, 山梨酸和其盐, 氨基酸 (例如赖氨酸, 精氨酸, 胱氨酸, 脯), C_3 - C_6 多羟醇如甘油、丙二醇、己二醇、己三醇、乙氧基二甘醇、和山梨糖醇、和它们的酯, 聚乙二醇 (例如 Polyox WSR-25, Polyox WSR-N-60K, 和 Polyox WSR-N-750, 可购自 Dow Chemicals), 糖和淀粉, 糖和淀粉衍生物 (例如烷氧基化的葡糖), 泛醇如 d1- 泛醇、乳酰胺单乙醇胺、乙酰胺单乙醇胺等, 和它们的混合物。

[0276] 天然和合成蜡、油、脂肪酸和醇、以及上述其它有益试剂可以在一方面以约 0.1wt%- 约 30wt%, 在另一方面约 0.5%-25wt%, 在进一步的方面约 3%-20wt%, 和在又一方面 5wt%- 约 10wt% 的量使用, 基于包含它们的组合物的总重量。

[0277] 药品和药妆活性成分

[0278] 本发明的组合物配制有药品和 / 或药妆活性成分以提供期望的效果。此类活性成分的实例包括, 但不限于, 咖啡因、维生素 C、维生素 D、维生素 E、抗拉伸痕迹化合物、收敛剂 (例如, 明矾、燕麦、蓍草、金缕梅、杨梅、和异丙醇)、排水 (draining) 化合物、脱毛剂 (例如氢氧化钙和氢氧化钠, 巯基乙酸钙或巯基乙酸钠, 或它们的混合物)、头发生长促进化合物

(例如,米诺地尔)、皮肤和头发滋养化合物、皮肤和头发保护化合物、美黑化合物(例如,单或多羰基化合物,例如靛红、四氧嘧啶、茛三酮、甘油醛、内消旋酒石醛、戊二醛、赤藓酮糖、酪氨酸、酪氨酸酯、和二羟基丙酮)、UV 吸收剂(例如,甲氧基肉桂酸乙基己酯、奥西诺酯、水杨酸辛酯、羟基苯酮)、皮肤增亮剂(例如,麴酸、氢醌、熊果苷、水果、蔬菜或植物提取物,例如柠檬皮提取物,甘菊、绿茶、枸树提取物等,抗坏血酸衍生物,如棕榈酸抗坏血酸酯、硬脂酸抗坏血酸酯、磷酸抗坏血酸酯镁等)、嘴唇丰满化合物、抗老化化合物、抗脂肪团化合物和抗痤疮化合物(例如,酸性试剂,例如 α -羟基酸(AHA)、 β -羟基酸(BHA)、 α -氨基酸、 α -酮酸(AKA)、乙酸、壬二酸、及其混合物)、消炎化合物(例如,阿司匹林、布洛芬、和萘普生)、止痛剂(例如,对乙酰氨基酚)、抗氧化剂化合物、止汗剂化合物(例如,卤化铝、羟基卤化铝、硫酸铝、卤氧化锆(氧锆基)、羟基卤化锆(氧锆基)、及其混合物或络合物)、除味剂化合物(例如,2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、苯酚磺酸铵;苯扎氯胺;苄索氯铵、苄溴氯酚(bromochlorophene)、鲸蜡基三甲基溴化铵、鲸蜡基氯化吡啶鎓、叶绿酸-铜络合物、氯代百里酚、氯二甲苯酚、氯氟苯脲、地喹氯铵、双氯酚、二氯间二甲苯酚、二羟基乙基磺基琥珀酰基十一碳烯酸二钠、溴化度灭芬、六氯酚、月桂基氯化吡啶鎓、甲基苄索氯铵、苯酚、碳酸氢钠、苯酚磺酸钠、三氯二苯脲、三氯生、苯酚磺酸锌、蓖麻醇酸锌、及其混合物);和任何以上物质的合适的混合物。

[0279] 不透光 / 珠光材料

[0280] 一些制剂通过刻意加入其中的珠光材料来变成不透光,从而达到化妆吸引力的珠光外观,也称为珠光性。不透光剂通常包含于组合物中以掩盖不期望的美观性质,如改进因存在特定组分而变暗的组合物的颜色,或掩盖组合物中存在的微粒物质。不透光剂还包含于水性组合物中以改进对原本美学上不令人愉快的组合物的美观和消费者接受性。例如,不透光剂可以为清澈的组合物赋予珠光外观,从而为消费者带来乳状、柔和和殷实(body)的外观。本领域技术人员意识到配制者面临的在持续制备稳定的珠光制剂的问题。详细的讨论参见文章 Hunting 的“Opacifiers and pearling agents in shampoos”, *Cosmetic and Toiletries*, Vol. 96, 65-78 页(1981 年 7 月),在此通过引用纳入。

[0281] 不透光或珠光材料包括乙二醇单硬脂酯,乙二醇二硬脂酯,聚乙二醇二硬脂酯,硬脂醇,氯化氧铋涂覆的云母,云母涂覆的金属氧化物(例如二氧化钛,氧化铬,氧化铁),肉豆蔻基肉豆蔻酸酯,鸟嘌呤,闪耀剂(聚酯或金属的),和它们的混合物。其它珠光材料可以参见美国专利 4,654,207,美国专利 5,019,376,和美国专利 5,384,114,它们通过引用在此纳入。

[0282] 在一方面,珠光材料的量可以范围在约 0.05wt%-约 10wt%,和在另一方面约 0.1wt%-约 3wt%,基于稳定化的组合物的总重量。

[0283] 不透光剂

[0284] 不透光剂是包含于组合物中以降低或消除组合物的清澈的或透明外观的成分。此外,不透光剂还可以赋予组合物其它有利的性质,如增稠、悬浮和乳化性质。

[0285] 不透光剂可以选自多种不同化学品类别,包括无机化合物,例如各种铝和镁盐,和有机化合物,如脂肪醇、脂肪酯和各种聚合物和共聚物。代表性的不透光剂列举参见 CTFA *Cosmetic Ingredient Handbook*, J. Nikitakis, ed., *The Cosmetic, Toiletry and*

Fragrance Association, Inc., Washington, D. C., 1988, 75 页。

[0286] 微粒

[0287] 许多其它需要稳定化和 / 或悬浮的基本上不溶的化合物和组分可以用于本发明的组合物。此类其它不溶性化合物的实例包括颜料、去角质剂、和去头屑试剂。

[0288] 示例的颜料是金属化合物或准金属化合物,并且可以离子型、非离子型或氧化的形式使用。颜料可以以这样的形式单独地或以掺混物,或作为单独的混合氧化物或它们的混合物(包括混合氧化物和纯氧化物的混合物)使用。实例是钛氧化物(例如 TiO_2)、锌氧化物(例如 ZnO)、铝氧化物(例如 Al_2O_3)、氧化铁(例如 Fe_2O_3)、锰氧化物(例如 MnO)、硅氧化物(例如 SiO_2)、硅酸盐、氧化铈、锆氧化物(例如 ZrO_2)、硫酸钡(BaSO_4)、和它们的混合物。

[0289] 颜料的其它实例包括 D&C 红 30, D&C 红 36, D&C 橙 17, 绿 3 色淀, Ext. 黄 7 色淀, 橙 4 色淀, 红 28 色淀, D&C 红 7、11、31 和 34 的钙色淀, D&C 红 12 的钡色淀, D&C 红 13 的镉色淀, FD&C 黄 5 和 6 的铝色淀, FD&C40 的铝色淀, D&C 红 21、22、27、和 28 的铝色淀, FD&C 蓝 1 的铝色淀, D&C 橙 5 的铝色淀, D&C 黄 10 的铝色淀; D&C 红 33 的铅色淀, 氧化铁, 随温度变色的热变色染料, 碳酸钙, 氢氧化铝, 硫酸钙, 高岭土, 亚铁氰化亚铁铵, 碳酸镁, 洋红, 硫酸钡, 云母, 氯氧化铋, 硬脂酸锌, 锰紫, 氧化铬, 二氧化钛纳米颗粒, 氧化钡, 深海蓝, 柠檬酸铋, 羟基磷灰石, 硅酸锆, 炭黑颗粒等。其它合适的粒状包括各种光学改性剂, 如 US7, 202, 199 中所述。

[0290] 许多化妆品可用的微粒去角质试剂是本领域已知的, 并且其选择和量通过由使用该组合物所期望的去角质效果来确定, 这是化妆领域的技术人员所领会的。可用的去角质试剂包括, 但不限于, 天然研磨剂、无机研磨剂、合成聚合物等, 和它们的混合物。代表性的去角质剂包括, 但不限于, 研磨的或粉末的浮石、石头、锆石、坚果壳(例如杏仁、山核桃、胡桃、椰子等)、坚果肉(例如杏仁等)、水果核(例如杏、鳄梨、橄榄、桃等)、果壳、种子和仁(例如燕麦麸、玉米粉、水稻麸、葡萄籽、猕猴桃籽、小麦、霍霍巴籽、丝瓜籽、蔷薇果籽等)、植物质(例如茶树叶、玉米棒、水果纤维、海藻、丝瓜络、微结晶纤维素等)、双壳类壳(牡蛎壳等)、碳酸钙、焦磷酸二钙、白垩、硅石、高岭粘土、硅酸、氧化铝、氧化亚锡、海盐(例如死海盐)、滑石、糖(例如方糖、红等)、聚乙烯、聚苯乙烯、微结晶聚酰胺(尼龙)、微结晶聚酯、聚碳酸酯、和不锈钢纤维。前述去角质剂可以粒料、粉末、粉料和纤维的形式使用。

[0291] 其它通常适用于本发明组合物的不溶性组分包括粘土、可溶胀粘土、膨润土、气泡、微脂粒、微海绵、化妆珠粒和薄片。化妆珠粒、薄片和胶囊可以为了美观的外观而包含于组合物中, 或可以起到用于将有益试剂输送到皮肤和头发的微小和大包裹剂的作用。示例的珠粒组分包括, 但不限于, 琼脂珠粒、藻酸盐珠粒、霍霍巴珠粒、明胶珠粒、Styrofoam™ 珠粒、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯珠粒, Unispheres™ 和 Unipearl™ 化妆珠粒(Induchem USA, Inc., New York, NY)、Lipocapsule™、Liposphere™、和 Lipopearl™ 微胶囊(Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH)、和 Confetti II™ 皮肤的输送薄片(United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY)。

[0292] 任何合适的去头屑试剂可以用于本发明的组合物。示例的去头屑试剂包括, 但不限于, 硫、吡啶硫酮锌、吡硫锌、硝酸咪康唑、硫化硒、吡罗克酮乙醇胺, N, N- 双(2- 羟基乙基) 十一碳酰胺, 杜松子、松焦油、洋葱提取物、欧洲云杉提取物、和十一醇聚醚-6 等, 和它

们的混合物。

[0293] 在本发明的一方面,微粒组分的量可以范围在约 0.1wt%- 约 10wt%,基于组合物的总重量。

[0294] 植物剂

[0295] 任选,本发明的组合物可以含有植物材料提取物。提取的植物材料可以包括由特定的植物、水果、坚果或籽提取的任何水可溶性或油溶性材料。在本发明的一方面,在止汗剂组合物中,植物活性成分以约 0.1wt%- 约 10wt%,在另一方面约 0.5wt%- 约 8wt%,和在进一步的方面约 1wt%- 约 5wt% 的量存在,基于组合物的总重量。

[0296] 合适的植物试剂可以包括,例如,来自以下的提取物:紫锥菊(例如狭叶球菊(sp. angustifolia)、洋地黄、pallida)、小丝兰(yucca glauca),柳叶菜、罗勒叶、土耳其牛至(Turkish oregano),胡萝卜根,柚子,茴香籽,迷迭香,姜黄,百里香,蓝莓,灯笼椒,黑莓,螺旋藻,黑加仑果,茶叶(例如中国茶、红茶(例如 var. Flowery 橙黄白毫,Golden Flowery 橙黄白毫, Fine Tippy Golden Flowery 橙黄白毫),绿茶(例如 var. Japanese,绿大吉岭),乌龙茶),咖啡籽,蒲公英根,椰枣果,银杏叶,绿茶,山楂果,甘草,鼠尾草,草莓,甜豌豆,番茄,香草果,紫草,山金车花,老公根(centella asiatica),矢车菊,马栗,常春藤,木兰,燕麦,三色堇,无边便帽,沙棘,白荨麻,和金缕梅。植物提取物包括,例如,氯原酸、麸胱甘肽、甘草酸苷、新橙皮甙、栲精、芦丁、桑黄素、杨梅黄酮、苦艾、和甘菊。

[0297] 阳离子型聚合物和化合物

[0298] 阳离子型聚合物和化合物可用于本发明的组合物。本领域普通技术人员将认识到许多这些阳离子型试剂起多种功能。典型地,这些试剂可用作调理剂(例如头发和皮肤),抗静电试剂,织物软化剂,和作为抗微生物试剂。阳离子型聚合物可以合成地得自改性天然聚合物如阳离子改性的多糖和多半乳糖甘露聚糖或通过其获得。

[0299] 代表性的阳离子型聚合物包括但不限于得自可自由基聚合的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或酰胺单体的均聚物和共聚物。该共聚物可以含有一个或多个得自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的酯,乙烯基内酰胺如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基内酰胺,和乙烯酯的单元。示例的聚合物包括用二甲基硫酸酯或用烷基卤化物季化的丙烯酰胺和二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的共聚物;丙烯酰胺和甲基丙烯酰基氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物;丙烯酰胺和甲基丙烯酰基氧基乙基三甲基铵二甲基硫酸酯的共聚物;乙烯基吡咯烷酮/二烷基氨基烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚物,其任选是季化的,如以名称 GAFQUAT™ 由 International Specialty Product Inc., Wayne, NJ 出售的产品;二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯/乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮三元聚合物,如以商品名 GAFFIX™VC713by International Specialty Product Inc. 出售的产品;乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酰氨基丙基二甲基胺共聚物,其以商品名 STYLEZE™CC10 可购自 International Specialty Product Inc.;和乙烯基吡咯烷酮/季铵化的二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺共聚物,如以商品名 GAFQUAT™HS100 由 International Specialty Product, Inc 出售的产品。

[0300] 阳离子型试剂还可以选自乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的季聚合物,如以商品名 Luviquat® (产品标号 FC370 和 FC550) 由 BASF 销售的产品。可以用于本发明的组合物的其它阳离子型聚合物试剂包括聚亚烷基亚胺,如聚亚乙基亚胺、含有乙烯基吡啶或乙烯

基吡啶鎓单元的聚合物、多胺和表氯醇的缩合物、季多糖、季聚氨酯、季硅酮、和壳多糖的季衍生物。

[0301] 在本发明中可用作阳离子型试剂的季铵化合物（单体和聚合物）的其它非限制性实例包括乙酰氨基丙基三氯化铵、山萘酰氨基丙基二甲基胺、山萘酰氨基丙基乙基乙基硫酸二铵、山萘三氯化铵、鲸蜡基乙基吗啉鎓乙基硫酸盐、西曲氯铵、椰油酰氨基丙基乙基乙基硫酸二铵、二鲸蜡二甲基氯化铵、聚二甲基聚硅氧烷羟丙基三氯化铵、羟乙基山萘酰氨基丙基二甲基氯化铵、季铵-22、季铵-26、季铵-27、季铵-52、季铵-53、季铵-63、季铵-70、季铵-72、季铵-76、水解的胶原、PEG-2-椰油甲基氯化铵、PPG-9二乙基甲基氯化铵、PPG-25二乙基甲基氯化铵、PPG-40二乙基甲基氯化铵、硬脂烷基氯化铵、硬脂酰氨基丙基乙基乙基硫酸二铵、硬脂二铵羟丙基水解的小麦蛋白、硬脂二铵羟丙基水解的胶原、小麦胚芽酰氨基丙基氯化铵、小麦胚芽酰氨基丙基乙基乙基硫酸二铵、聚季铵-1、聚季铵-4、聚季铵-6、聚季铵-7、聚季铵-10、聚季铵-11、聚季铵-15、聚季铵-16、聚季铵-22、聚季铵-24、聚季铵-28、聚季铵-29、聚季铵-32、聚季铵-33、聚季铵-35、聚季铵-37、聚季铵-39、聚季铵-44、聚季铵-46、聚季铵-47、聚季铵-52、聚季铵-53、聚季铵-55、聚季铵-59、聚季铵-61、聚季铵-64、聚季铵-65、聚季铵-67、聚季铵-69、聚季铵-70、聚季铵-71、聚季铵-72、聚季铵-73、聚季铵-74、聚季铵-76、聚季铵-77、聚季铵-78、聚季铵-79、聚季铵-80、聚季铵-81、聚季铵-82、聚季铵-84、聚季铵-85、聚季铵-87、PEG-2-椰油甲基氯化铵；和它们的混合物。

[0302] 其它可用的阳离子型聚合物包括阳离子型聚半乳糖甘露聚糖（例如瓜尔胶和决明的季化的衍生物，如瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵，羟丙基瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵，和决明羟丙基三甲基氯化铵）。

[0303] 可用于本发明的阳离子型试剂还包括，但不限于，蛋白和蛋白衍生物、胺、质子化的胺氧化物、甜菜碱等。蛋白衍生物包括椰油二甲基铵羟丙基水解的酪蛋白、椰油二甲基铵羟丙基水解的胶原、椰油二甲基铵羟丙基水解的头发角蛋白、椰油二甲基铵羟丙基水解的水稻蛋白、椰油二甲基铵羟丙基水解的丝、椰油二甲基铵羟丙基水解的大豆蛋白、椰油二甲基铵羟丙基水解的小麦蛋白、椰油二甲基铵羟丙基水解的丝氨酸盐、羟丙基三甲基铵水解的胶原、羟丙基三甲基铵水解的角蛋白、羟丙基三甲基铵水解的丝、羟丙基三甲基铵水解的米糠、羟丙基三甲基铵水解大豆蛋白、羟丙基三甲基铵水解的植物蛋白、羟丙基三甲基铵水解的小麦蛋白、水解的小麦蛋白、水解的甜杏仁蛋白、水解的米蛋白、水解的大豆蛋白、水解的牛乳蛋白、水解的植物蛋白、水解的角蛋白、水解的胶原、水解的小麦面筋、椰油酰基水解的胶原钾、羟丙基三甲基铵水解的胶原、椰油二甲基铵羟丙基水解的牛乳蛋白、月桂基二甲基铵羟丙基水解的小麦蛋白、月桂基二甲基铵羟丙基水解的胶原、角蛋白氨基酸、胶原氨基酸、大豆乙基乙基硫酸二铵、大豆乙基吗啉鎓乙基硫酸盐等。

[0304] 单体季铵化合物包括，例如，烷基苄基二甲基铵盐、甜菜碱、杂环铵盐、和四烷基铵盐。长链（脂肪）烷基苄基二甲基铵盐用作调理剂、抗静电试剂、和作为织物软化剂，如下更详细讨论的。

[0305] 烷基苄基二甲基铵盐的非限制性实例包括，但不限于，硬脂烷基氯化铵，苄烷铵氯化物，季铵-63，油基烷基氯化铵，二癸基二甲基氯化铵等。甜菜碱化合物包括烷基酰氨基丙基甜菜碱和烷基酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱，如前述式中所述。烷基甜菜碱化合物的非限

制性实例包括油基甜菜碱、椰油-甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、椰油-羟基磺基甜菜碱、椰油/油酰氨基丙基甜菜碱、椰油-磺基甜菜碱、椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱、和钠月桂酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱。

[0306] 杂环铵盐包括烷基乙基吗啉鎓乙基硫酸盐、异硬脂基乙基 imidonium 乙基硫酸盐、和烷基吡啶鎓氯化物。杂环铵盐的非限制性实例包括,但不限于,鲸蜡吡啶鎓氯化物、异硬脂基乙基 imidonium 乙基硫酸盐等。

[0307] 非限制性实例四烷基铵盐包括椰油酰氨基丙基乙基乙基硫酸二铵、羟乙基鲸蜡二甲基氯化铵、季铵-18、和椰油二甲基铵羟丙基水解的蛋白,如头发角蛋白等。

[0308] 多种季铵化合物用作作用于织物调理和织物护理的抗静电试剂。它们包括链烷基化季铵化合物,如二烷基二甲基季铵化合物,咪唑啉季化合物,酰氨基胺季化合物,二羟丙基铵化合物的二烷酯季化衍生物;甲基三乙醇铵化合物的二烷酯季化衍生物,酯酰胺胺化合物,和二甲基二乙醇氯化铵的二酯季化衍生物,Whalley 的综述文章 "Fabric hair and skin conditioners", HAPPI, pp. 55-58 (1995 年二月) 中所述,在此通过引用纳入。

[0309] 二烷基二甲基季铵化合物的非限制性实例,包括 N,N-二油基-N,N-二甲基氯化铵, N,N-二牛脂基-N,N-二甲基铵乙基硫酸盐, N,N-二(氢化-牛脂基)-N,N-二甲基氯化铵等。咪唑啉季化合物的非限制性实例包括 1-N-甲基-3-N-牛脂酰氨基乙基咪唑鎓氯化物, 3-甲基-1-牛脂基酰氨基乙基-2-牛脂基咪唑鎓甲基硫酸盐等。酰氨基胺季化合物的非限制性实例包括 N-烷基-N-甲基-N,N-双(2-牛脂酰氨基乙基)铵盐,其中烷基可以是甲基、乙基、羟基乙基等。二羟丙基铵化合物的二烷酯季化衍生物的非限制性实例包括 1,2-二牛脂酰基氧基-3-N,N,N-三甲基铵丙烷氯化物, 1,2-二芥子酸酰氧基-3-N,N,N-三甲基铵丙烷氯化物等。

[0310] 此外,其它类型的长链(例如得自天然油和脂肪酸的)烷基化季铵化合物也是合适的织物软化试剂。在一方面,长链烷基得自牛油、芥子油,或得自橄榄油,然而,得自例如大豆油和椰子油的其它烷基也是合适的,如月桂基、油基、蓖麻油基、硬脂基、和棕榈基。代表性的化合物包括,但不限于, N,N-二(烷基氧基乙基)-N,N-二甲基铵盐,如 N,N-二(牛脂基氧基乙基)-N,N-二甲基氯化铵, N,N-二(芥子基氧基乙基)-N,N-二甲基氯化铵等; N,N-二(烷基氧基乙基)-N-甲基-N-(2-羟基乙基)铵盐如 N,N-二(牛脂基氧基乙基)-N-甲基-N-(2-羟基乙基)氯化铵, N,N-二(芥子基氧基乙基)-N-甲基-N-(2-羟基乙基)氯化铵等; N,N-二(2-烷基氧基-2-氧杂乙基)-N,N-二甲基铵盐,如 N,N-二(2-牛脂基氧基-2-氧杂乙基)-N,N-二甲基氯化铵, N,N-二(2-芥子基氧基-2-氧杂乙基)-N,N-二甲基氯化铵等; N,N-二(2-烷基氧基乙基羰基氧基乙基)-N,N-二甲基铵盐,如 N,N-二(2-牛脂基氧基乙基羰基氧基乙基)-N,N-二甲基氯化铵, N,N-二(2-芥子基氧基乙基羰基氧基乙基)-N,N-二甲基氯化铵等; N-(2-烷酰基氧基-2-乙基)-N-(2-烷基氧基-2-氧杂乙基)-N,N-二甲基铵盐,如 N-(2-牛脂酰基氧基-2-乙基)-N-(2-牛脂基氧基-2-氧杂乙基)-N,N-二甲基氯化铵, N-(2-芥子酸酰氧基-2-乙基)-N-(2-芥子基氧基-2-氧杂乙基)-N,N-二甲基氯化铵等; N,N,N-三(烷基氧基乙基)-N-甲基铵盐,如 N,N,N-三(牛脂基氧基乙基)-N-甲基氯化铵, N,N,N-三(芥子基氧基乙基)-N-甲基氯化铵等; N-(2-烷基氧基-2-氧杂乙基)-N-烷基-N,N-二甲基铵盐,如 N-(2-牛脂基氧基-2-氧杂乙基)-N-牛脂基-N,N-二甲基氯化铵, N-(2-芥子基氧基-2-氧杂乙基)-N-芥子基-N,N-二甲基氯化

铵等。

[0311] 在另一方面,季铵织物软化化合物包括N-甲基-N,N-双(牛脂酰氨基乙基)-N-(2-羟基乙基)甲基硫酸铵和N-甲基-N,N-双(氢化-牛脂酰氨基乙基)-N-(2-羟基乙基)甲基硫酸铵,甲基三乙醇铵盐的二烷酯季化衍生物,如双(酰氧基乙基)羟基乙基甲基甲基硫酸铵季化物等;和N,N-二(牛脂酰基氧基乙基)-N,N-二甲基氯化铵,其中牛油链至少部分不饱和的。

[0312] 在进一步的方面,织物软化试剂包括熟知的二烷基二甲基铵盐,如N,N-二牛脂基-N,N-二甲基甲基硫酸铵、N,N-二(氢化-牛脂基)-N,N-二甲基氯化铵、N,N-二硬脂基-N,N-二甲基氯化铵、N,N-二山萘基-N,N-二甲基氯化铵、N,N-二(氢化牛油)-N,N-二甲基氯化铵、N,N-二牛脂基-N,N-二甲基氯化铵、N,N-二硬脂基-N,N-二甲基氯化铵、N,N-二山萘基-N,N-二甲基氯化铵、和N,N-二甲基-N-硬脂基-正苄基氯化铵。

[0313] 前述单体和聚合物季铵盐化合物可以具有作为抗衡离子的任何阴离子基团,例如,氯离子、溴离子、甲基硫酸根(即甲基硫酸盐)、乙酸根、甲酸根、硫酸根、硝酸根等。

[0314] 对于织物软化应用,任何合适的季铵试剂可以与本发明的分级的芯壳聚合物表面活性剂组合物组合使用。对于含酯的织物软化试剂,组合物的pH能够影响织物软化试剂的稳定性,特别是在长期储存条件下。pH在本文中在纯净组合物中在约20℃下测量。在一方面,组合物的pH低于约6。在另一方面,该pH范围在约2-约5,和在进一步的方面约2.5-约3.5。

[0315] 在一方面,阳离子型试剂可以以约0.05%-15wt%,在另一方面约0.1wt%-约10wt%,和在进一步的方面约0.5wt%-约3wt%的量使用,基于最终组合物的重量,但不限于此。

[0316] 防腐剂

[0317] 在一方面,适用于个人护理、家庭护理、健康护理、和机构和工业护理产品的任何防腐剂都可以用于本发明的组合物。合适的防腐剂包括聚甲氧基双环状噁唑啉、甲基对羟苯甲酸、丙基对羟苯甲酸、乙基对羟苯甲酸、丁基对羟苯甲酸、苄基三唑、DMDM乙内酰脲(也称为1,3-二甲基-5,5-二甲基乙内酰脲)、咪唑烷基脲、苯氧基乙醇、苯氧基乙基对羟苯甲酸、甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮、苯并异噻唑啉酮、三氯生、和上述合适的聚季铵化合物(例如聚季铵-1)。

[0318] 在另一方面,基于酸的防腐剂可用于本发明的组合物。使用基于酸的防腐剂有助于配制在低pH范围的产品。降低制剂的pH为微生物生长内在地提供了不适于生存的环境。而且,在低pH下配制增强基于酸的防腐剂的效果,并提供了保持皮肤上酸性pH平衡的个人护理产物,如前述Wiechers,2008所述。令人惊奇地,已经发现,本发明的分级的芯壳聚合物可用于增稠在低pH下配制的表面活性剂组合物,同时保持优异的清澈性和流变性质如粘度和屈服值。

[0319] 可用于个人护理、家庭护理、健康护理和机构和工业护理产品的任何基于酸的防腐剂都可以用于本发明的组合物。在一方面,酸防腐剂是下式表示的羧酸化合物: $R^{53}C(O)OH$,其中 R^{53} 表示氢,饱和和不饱和的含有1-8个碳原子的烷基或 C_6-C_{10} 芳基。在另一方面, R^{53} 选自氢、 C_1-C_8 烷基、 C_2-C_8 烯基,或苯基。示例的酸是,但不限于,甲酸、乙酸、丙酸、山梨酸、辛酸、和苯甲酸、和它们的混合物。

[0320] 在另一方面,合适的酸包括但不限于,草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、马来

酸、富马酸、乳酸、甘油酸、丙醇二酸、苹果酸、酒石酸、葡萄糖酸、柠檬酸、抗坏血酸、水杨酸、邻苯二甲酸、扁桃酸、二苯乙醇酸、和它们的混合物。

[0321] 前述酸的盐也是有用的，只要它们保持在低 pH 值的效果。合适的盐包括上述酸的碱金属（例如钠、钾、钙）和铵盐。

[0322] 基于酸的防腐剂和 / 或它们的盐可以单独使用或与个人护理、家庭护理、健康护理、和机构和工业护理产品中典型地使用的非酸性防腐剂组合使用。

[0323] 防腐剂典型地在一方面占本发明个人护理组合物总重量的约 0.01wt%- 约 3.0wt%，在另一方面约 0.1wt%- 约 1wt%，和在进一步的方面约 0.3wt%- 约 1wt%。

[0324] 辅助流变改性剂

[0325] 在本发明的另一方面，本发明的组合物可以与一种或多种辅助流变改性剂和增稠剂组合配制。合适的流变改性剂和增稠剂包括合成和半合成流变改性剂。示例的合成流变改性剂包括基于丙烯酸类的聚合物和共聚物。一类基于丙烯酸类的流变改性剂是羧基官能的碱可溶胀的和碱可溶性增稠剂 (ASTs)，其通过丙烯酸单独的或与其它烯属不饱和单体组合的自由基聚合来制备。该聚合物可以通过溶剂 / 沉淀以及乳液聚合技术合成。这种类别的示例的合成流变改性剂包括丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物，和由一种或多种单体丙烯酸、取代的丙烯酸和盐和丙烯酸和取代的丙烯酸的 C_1 - C_{30} 烷酯聚合的共聚物。如本文中所定义的，取代的丙烯酸含有位于该分子的 α 和 / 或 β 碳原子上的取代基，其中在一方面该取代基独立地选自 C_1 烷基、-CN、和 -COOH。任选地，其它烯属不饱和单体例如，苯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丁二烯、丙烯腈，以及它们的混合物可以共聚到骨架中。前述聚合物任选地通过含有两个或更多个含有烯属不饱和度的部分的单体进行交联。在一方面，交联剂选自每分子含至少两个烯基醚基团的多羟醇的多烯基聚醚。其它示例性交联剂选自蔗糖的烯丙基醚和季戊四醇的烯丙基醚，和它们的混合物。这些聚合物更完整地描述于美国专利 5,087,445；美国专利 4,509,949；和美国专利 2,798,053，它们在这里通过引用纳入。

[0326] 在一方面，AST 流变改性剂或增稠剂是交联的均聚物，其由丙烯酸或甲基丙烯酸聚合，并通常根据 INCI 名称称作胶状基质。市售胶状基质包括可购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc 的 **Carbopol**[®] 聚合物 934、940、941、956、980 和 996。在进一步的方面，流变改性剂选自交联的共聚物，其由选自一种或多种单体丙烯酸、取代的丙烯酸、丙烯酸盐和取代的丙烯酸盐的第一单体和选自一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{10} - C_{30} 烷基丙烯酸酯的第二单体聚合。在一方面，单体可以在空间稳定化剂的存在下聚合，如美国专利 5,288,814 中披露的，其在此通过引用纳入。一些前述聚合物根据 INCI 命名法被称作丙烯酸酯 / C_{10} -30 烷基丙烯酸酯交联聚合物，可以商品名 **Carbopol**[®] 1342 和 1382，**Carbopol**[®] Ultrez20 和 21，**Carbopol**[®] ETD2020 和 **Pemulen**[®] TR-1 和 TR-2 从 Lubrizol Advanced Materials, Inc 商购。

[0327] 在另一方面，辅助流变改性剂可以使交联的、直链的聚（乙烯基线胺 / 丙烯酸）共聚物，如美国专利 7,205,271 中披露的，其公开内容在此通过引用纳入。

[0328] 另一类任选的适用于本发明的合成流变改性剂和增稠剂包括疏水改性的 AST，它们通常被称作疏水改性的碱可溶胀的和碱可溶性乳液 (HASE) 聚合物。典型的 HASE 聚合物是由以下聚合的自由基加成聚合物：pH 敏感或亲水性单体（例如，丙烯酸和 / 或甲基丙

烯酸), 疏水单体(例如丙烯酸和/或甲基丙烯酸的 C_1 - C_{30} 烷酯, 丙烯腈, 苯乙烯), “缔合单体”, 和任选的交联单体。缔合单体包含烯属不饱和的可聚合端基, 由疏水性端基封端的非离子亲水性中段。非离子亲水性中段包含聚氧亚烷基, 例如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、或聚环氧乙烷/聚环氧丙烷链断的混合物。端位疏水端基典型地为 C_8 - C_{40} 脂族部分。示例的脂族部分选自直链和支化烷基取代基, 直链的和支化的烯基取代基、碳环状取代基、芳基取代基、芳烷基取代基、芳基烷基取代基、和烷基芳基取代基。在一方面, 缔合单体可以通过以下的缩合(例如酯化或醚化)来制备: 聚乙氧基化的和/或聚丙氧基化的脂族醇(典型地含有支化或未支化的 C_8 - C_{40} 脂族部分)与含有羧酸基团的烯属不饱和单体(例如, 丙烯酸、甲基丙烯酸), 不饱和环状酸酐单体(例如马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐), 单烯属不饱和单异氰酸酯(例如 α , α -二甲基-m-异丙烯基苄基异氰酸酯)或含有羟基的烯属不饱和单体(例如乙烯醇、烯丙醇)。聚乙氧基化的和/或聚丙氧基化的脂族醇是含有 C_8 - C_{40} 脂族部分的单醇的环氧乙烷和/或环氧丙烷加合物。含有 C_8 - C_{40} 的脂族部分醇的非限制性实例是辛醇、异辛醇(2-乙基己醇), 正壬醇(1-壬醇), 癸醇, 月桂醇, 肉豆蔻醇, 鲸蜡醇, 鲸蜡醇, 鲸蜡硬脂醇(C_{16} - C_{18} 单醇的混合物), 硬脂醇, 异硬脂醇, 反油醇, 油醇, 花生醇, 山萘醇, 二十四烷醇, 二十六烷醇, 二十八烷醇, 三十烷醇, 三十四醇(lacceryl alcohol), 三十四醇, 和 C_2 - C_{20} 烷基取代的酚(例如壬基酚)等。

[0329] 示例的 HASE 聚合物披露于美国专利 3,657,175;4,384,096;4,464,524;4,801,671;和 5,292,843, 它们通过引用在此纳入。此外, 对 HASE 聚合物的概述参见 Gregory D. Shay, Chapter25, “Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thickener Technology A Review”, Polymers in Aqueous Media-Performance Through Association, Advances in Chemistry Series223, J. Edward Glass(ed.), ACS, pp. 457-494, Division Polymeric Materials, Washington, DC(1989), 其相关的公开内容在此通过引用纳入。市售 HASE 聚合物以商品名, **Aculyn**[®] 22(INCI 名称: 丙烯酸酯/硬脂醇聚醚-20 甲基丙烯酸酯共聚物), **Aculyn**[®] 44(INCI 名称: PEG-150/癸醇/SMDI 共聚物), **Aculyn** 46[®](INCI 名称: PEG-150/硬脂醇/SMDI 共聚物), 和 **Aculyn**[®] 88(INCI 名称: 丙烯酸酯/硬脂醇聚醚-20 甲基丙烯酸酯交联聚合物)由 Rohm&Haas 购买, 和以 Novethix[™]L-10(INCI 名称: 丙烯酸酯/山萘醇聚醚-25 甲基丙烯酸酯共聚物)由 Lubrizol Advanced Materials, Inc 购买。

[0330] 在另一实施方案中, 酸溶胀的缔合聚合物可以与本发明的疏水改性的阳离子型聚合物一起使用。此类聚合物通常具有阳离子型和缔合特性。这些聚合物是由以下聚合的自由基加成聚合物: 包含酸敏感氨基取代的亲水性单体的单体混合物(例如二烷基氨基(甲基)丙烯酸烷酯或(甲基)丙烯酰胺), 缔合单体(如上定义), (甲基)丙烯酸低级烷酯, 或选自(甲基)丙烯酸的羟基烷酯、聚乙二醇的乙烯基和/或烯丙基醚、聚丙二醇的乙烯基和/或烯丙基醚、聚乙二醇/聚丙二醇的乙烯基和/或烯丙基醚、(甲基)丙烯酸的聚乙二醇酯的其它可自由基聚合共聚单体, (甲基)丙烯酸的聚丙二醇酯, (甲基)丙烯酸)的聚乙二醇/聚丙二醇酯, 和它们的组合。这些聚合物可以任选地是交联的。酸敏感是指氨基取代基在典型地约 0.5-约 6.5 的低 pH 值变成阳离子型。示例的酸溶胀缔合聚合物可以商

品名 **Structure[®] Plus** (INCI 名称 : 丙烯酸酯 / 氨基丙烯酸酯 / C10-C30 烷基 PEG-20 衣康酸酯) 从 Akzo Nobel 商购, 和以 **Carbopol[®] Aqua CC** (INCI 名称 : 聚丙烯酸酯 -1 交联聚合物) 从 Lubrizol Advanced Materials, Inc 商购。在一方面, 酸溶胀聚合物是用乙二醇二甲基丙烯酸酯交联的一种或多种 (甲基) 丙烯酸的 C₁-C₅ 烷酯、甲基丙烯酸 C₁-C₄ 二烷基氨基 C₁-C₆ 烷酯、PEG/PPG-30/5 烯丙基醚、PEG20-25C₁₀-C₃₀ 烷基醚甲基丙烯酸酯、羟基 C₂-C₆ 烷基甲基丙烯酸酯的共聚物。其它可用的酸溶胀缩合聚合物披露于美国专利 7, 378, 479, 其公开内容在此通过引用纳入。

[0331] 疏水改性的烷氧基化的甲基葡糖苷, 例如, PEG-120 甲基葡糖二油酸酯、PEG-120 甲基葡糖三油酯、和 PEG-20 甲基葡糖倍半硬脂酯, 可分别以商品名 **Glucamate[®]** DOE-120、Glucamate[™]LT、和 Glucamate[™]SSE-20 购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc., 也适合作为辅助流变改性剂。

[0332] 由树木和灌木渗出物获得的多糖, 如阿拉伯胶、gahatti 胶、和黄蓍胶, 以及果胶; 海藻提取物, 如海藻酸盐和卡拉胶 (例如 lambda、kappa、iota、及其盐); 水藻提取物, 如琼脂; 微生物多糖, 如黄原胶、结冷胶、和韦兰胶; 纤维素醚, 如乙基己基乙基纤维素、羟甲基甲基纤维素、羟基乙基甲基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟基乙基纤维素、和羟基丙基纤维素; 聚半乳甘露聚糖, 如葫芦巴胶、决明胶、角豆胶、塔拉胶、和瓜尔胶; 淀粉, 如玉米淀粉、木薯淀粉、大米淀粉、小麦淀粉、土豆淀粉和高粱淀粉也可以在本文的组合物中用作合适的辅助增稠剂和流变改性剂。

[0333] 辅助流变改性剂当采用时可以单独或组合使用, 并典型地以在一方面约 0.1wt%- 约 8wt%, 在另一方面约 0.3wt%- 约 3wt%, 和在进一步的方面约 0.5wt%- 约 2wt% 的量使用, 基于本发明个人护理组合物的总重量。

[0334] 乳化剂

[0335] 本发明的组合物中采用的乳化剂包括, 但不限于, C₁₂-C₂₂ 脂肪醇、C₁₂-C₂₂ 烷氧基化醇、C₁₂-C₂₂ 脂肪酸、C₁₂-C₂₂ 烷氧基化脂肪酸 (各具有 10-80 个原子于分子中的环氧乙烷、环氧丙烷、和环氧乙烷 / 环氧丙烷组合的烷氧基化物), C₈-C₂₂ APGs, 乙氧基化的甾醇 (其中环氧乙烷单元的数量范围在 2- 约 150), 聚甘油的偏酯, 具有 2-6 个碳原子的多元醇的酯和偏酯, 聚甘油的偏酯, 和有机硅氧烷, 和它们的组合。

[0336] C₈-C₂₂ 烷基 APG 乳化剂通过使葡糖或寡糖与具有 8-22 个碳原子的伯脂肪醇反应来制备, 并包含以糖苷形式键接在平均低聚度为 1-2 的低聚葡糖苷残基上的 C₈-C₁₆ 烷基。除了以上描述为表面活性剂 APG, APG 可以以商标 **Plantacare[®]** (Cognis Corporation, Cincinnati, OH) 获得。示例的烷基葡糖苷和低聚糖苷选自辛基葡糖苷、癸基葡糖苷、月桂基葡糖苷、棕榈基葡糖苷、异硬脂基葡糖苷、硬脂基葡糖苷、花生基葡糖苷和山萘葡糖苷、和它们的混合物。

[0337] 基于具有 2-6 个碳原子的多元醇的酯和偏酯的乳化剂与具有 12-30 个碳原子的直链饱和和不饱和的脂肪酸进行缩合, 例如, 甘油或乙二醇的单酯和二酯或丙二醇的单酯与饱和和不饱和的 C₁₂-C₃₀ 脂肪酸。

[0338] 示例的脂肪醇和脂肪酸, 以及它们的烷氧基化物、聚甘油的偏酯以及有机硅氧烷如上所述。

[0339] 螯合试剂

[0340] 螯合试剂可以用于稳定化本发明的个人护理、家庭护理、健康护理、和机构护理组合以对抗金属离子的不良作用。当使用时，合适的螯合试剂包括 EDTA (亚乙基二胺四乙酸) 及其盐如 EDTA 二钠，柠檬酸及其盐，环糊精等，和它们的混合物。此类合适的螯合剂典型地占本发明个人护理组合物总重量的约 0.001wt%–约 3wt%，优选约 0.01wt%–约 2wt%，和更优选约 0.01wt%–约 1wt%。

[0341] 辅助溶剂和稀释剂

[0342] 含有本发明的增稠的表面活性剂组合物与一种或多种前述活性成分和 / 或与一种或多种常规地或经常地包含于上述个人护理、健康护理、家庭护理、和机构护理产品中添加剂和 / 或佐剂的组合的个人护理、家庭护理、健康护理、和机构护理组合物可以制备成无水的或基于水的制剂，和含有水混溶型辅助溶剂和 / 或稀释剂的制剂，但不限于此。常用的有用溶剂典型地是液体，如水（去离子水，蒸馏水或纯化水）、醇、脂肪醇、多元等，和它们的混合物。非水性或疏水性辅助溶剂常用于基本不含水的产品如指甲油、气溶胶推进剂喷雾剂中，或用于特定功能，如除去油状污渍、皮脂、卸妆，或用于溶解染料、香味剂等，或结合到乳液的油相中。辅助溶剂除水外的非限制性实例，包括直链和支化醇，如乙醇、丙醇、异丙醇、己醇等；芳族醇，如苄醇、环己醇等；饱和的 C_{12} – C_{30} 脂肪醇，如月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、山萘醇等。多元醇的非限制性实例包括多羟醇，如甘油、丙二醇、丁二醇、己二醇， C_2 – C_4 烷氧基化醇和 C_2 – C_4 烷氧基化多元醇，如具有约 2–约 30 个碳原子和 1–约 40 个烷氧基单元的醇、二醇、和多元醇的乙氧基化的、丙氧基化的、和丁氧基化的醚，聚丙二醇、聚丁二醇等。非限制性实例非水性辅助溶剂或稀释剂包括硅酮，和硅酮衍生物，如环聚甲基聚硅氧烷等，酮如丙酮和甲基乙基酮；天然和合成油和蜡，如植物油、植物油、动物油、精油、矿物油、 C_7 – C_{40} 异链烷烃，烷基羧酯，如乙酸乙酯、乙酸戊酯，乳酸乙酯等，霍霍巴油，鱼肝油等。一些前述非水性辅助溶剂或稀释剂也可以是调理剂和乳化剂。

[0343] 推进剂

[0344] 期望时，任何已知的气溶胶推进剂可以用于递送含本发明的分级的芯壳聚合物与一种或多种前述活性成分和 / 或与一种或多种常规地或经常地包含于此类产品的添加剂和 / 或佐剂的组合的个人护理、家庭护理、健康护理、和机构护理组合物。示例的推进剂包括，但不限于，低沸点烃，如 C_3 – C_6 直和支化链烃。示例的烃推进剂包括丙烷、丁烷、异丁烯、和它们的混合物。其它合适的推进剂包括醚，如二甲基醚，含氟烃，如 1,1-二氟乙烷，和压缩气体，如空气和二氧化碳。

[0345] 在一方面，这些组合物可以含约 0.1wt%–约 60wt% 的推进剂，和在另一方面约 0.5–约 35wt%，基于组合物的总重量。

[0346] 本发明的分级的芯壳聚合物可以用于任何需要流变性和 / 或美观性质改性的个人护理、家庭护理、健康护理、和机构和工业护理组合物。在给定的组合物或应用中，本发明的分级的芯壳聚合物可以，但不必，起到超过一种功能，如增稠剂、稳定化剂、乳化剂、成膜剂、载体、沉积助剂等。可以使用的分级的芯壳聚合物的量取决于将它们包含于制剂中的目的，并可以通过制剂领域的技术人员确定。因此，只要达到期望的产物的物理化学和官能的性质，基于组合物总重量的分级的芯壳聚合物的用量典型地可以在一方面范围在约 0.01wt%–约 25wt%，在另一方面约 0.1wt%–约 15wt%，在进一步的方面约 0.5wt%–约 10wt%，

和约 1wt%- 约 5wt% 在又一方面,但不限于此。

[0347] 包含本发明的分级的芯壳聚合物的个人护理,家庭护理,健康护理,和机构和工业护理组合物可以由容器包装或分配,容器例如罐、管、喷雾瓶、擦拭布、滚涂容器、膏棒容器等,但不限于此。对其中可以掺入这些聚合物的产品的形式没有限制,只要达到使用该产品的目的。例如,含有分级的芯壳聚合物的个人护理和健康护理产品可以以如下形式施涂到皮肤、毛发、头皮和指甲,所述形式例如但不限于,凝胶、喷雾剂(液体或泡沫),乳液(乳剂、霜剂、膏剂)、液体(洗液、香波)、条块、软膏、栓剂等。

[0348] 在一个个人护理方面,本发明的分级的芯壳聚合物适合于制备个人护理(例如,护肤品、化妆品、药妆)产品,包括,但不限于,头发护理产品,(香波,组合香波,例如“二合一”调理香波);香波后洗液;固定和造型保持剂(包括固定助剂,例如凝胶和喷雾剂,整理助剂,例如润发剂、调理剂、烫发剂、顺发剂、头发顺滑产品等);皮肤护理产品(例如,面部、身体、手部、头皮和脚部),例如乳剂、霜剂、和清洁产品;抗痤疮产品;抗老化产品(去角质剂、角质软化剂、去橘皮剂、抗皱剂等);皮肤保护剂(防晒护理产品,如防晒剂、隔离剂、阻隔乳剂、油、硅酮等);皮肤颜色产品(美白剂、增白剂、日晒黑加速剂等);头发着色剂(头发染料、头发颜色洗液、增亮剂、漂色剂等);有色皮肤着色剂(面部和身体妆、底霜、睫毛膏、胭脂、唇膏产品等);沐浴和淋浴产品(身体清洁剂、浴液、淋浴凝胶、液体皂、皂块、合成剂块、调理液体浴油、泡沫浴、沐浴粉、治疗性去污剂、控制痤疮的产品、面部清洁剂等);指甲护理产品(抛光剂、抛光除去剂、强化剂、延长剂、硬化剂、表皮去除剂、软化剂等);以及任何这样的水性组合物,其中有效量的表面活性剂-聚合物共混物组合物可以加入以在储存和/或使用期间在其中实现有益的或期望的、物理的或化学的效果。

[0349] 含本发明的聚合物的化妆用具、和美容助剂可以包括,但不限于,毛发去除产品(例如,剃须乳剂和霜剂,脱毛剂,剃须后皮肤调理剂等);头发生长促进产品,除臭剂和止汗剂;口腔护理产品(用于嘴、牙齿和胶),例如漱口水,牙齿清洁剂,例如牙膏、牙粉,牙齿抛光剂,牙齿美白剂,口气清新剂,假牙粘合剂等;面部和身体毛发漂色剂等。可以含有本发明的分级的芯壳聚合物的其它美容助剂包括,但不限于,日晒黑应用,其含人工美黑加速剂,例如二羟基丙酮(DHA)、酪氨酸、酪氨酸酯等;皮肤脱色、美白、和增白制剂,含有以下含活性成分的制剂:麝香、氢醌、熊果苷、水果的、蔬菜的或植物提取物(柠檬皮提取物、甘菊、绿茶、桑葚提取物等)、抗坏血酸衍生物(棕榈酸抗坏血酯,硬脂酸抗坏血酯,磷酸抗坏血酯镁等)

[0350] 本发明的分级的芯壳聚合物可作用于微粒的悬浮试剂,使它们适于含有微粒的皮肤的清洁产品,不溶性有益试剂,微研磨剂,研磨剂和它们的组合。皮肤的清洁产品包括香波、沐浴露、淋浴凝胶、沐浴凝胶、面膜和皮肤清洁剂。

[0351] 沐浴露

[0352] 在一方面,本发明的聚合物可用于其中的一种个人护理组合物是沐浴露。沐浴露的典型组分,除了分级的芯壳聚合物增稠剂和水,是:至少一种表面活性剂;足量的 pH 调节剂(碱和/或酸)以获得在一方面约 3.5- 约 7.5,在另一方面约 4.0- 约 6.5,和在进一步的方面约 5.0- 约 6.0 的 pH;和任意的成分选自上述佐剂、添加剂和有益试剂,和它们的混合物,包括有益试剂选自硅酮、珠光化试剂、维生素、油、香味剂、染料、防腐剂包括酸、植物剂、去角质试剂、不溶性气泡、微脂粒、微海绵、化妆珠粒和薄片。在一方面,表面活性剂是阴

离子型表面活性剂。在另一方面,表面活性剂是阴离子型表面活性剂和两性型表面活性剂的混合物,其任选与非离子表面活性剂组合。在另一方面,表面活性剂是阴离子型表面活性剂和两性型表面活性剂的混合物,其任选与阳离子型和 / 或非离子表面活性剂组合。在一方面,阴离子型表面活性剂可以以约 5wt%- 约 40wt%,在另一方面约 6wt%- 约 30wt%,和在进一步的方面 8wt%- 约 25wt% 的量存在,基于沐浴露组合物的总重量。当使用阴离子型和两性型表面活性剂的混合物时,阴离子型表面活性剂 : 两性型表面活性剂的比率可以在一方面范围在约 1 : 1- 约 15 : 1,在另一方面约 1.5 : 1- 约 10 : 1,在进一步的方面约 2.25 : 1- 约 9 : 1,和在又一方面约 4.5 : 1- 约 7 : 1。丙烯酸类聚合物共混物的量可以在一方面范围在约 0.5wt%- 约 5wt%,在另一方面约 1wt%- 约 3wt%,和在进一步的方面约 1.5wt%- 约 2.5wt%,基于沐浴露组合物的总重量。

[0353] 本发明的实施方案的沐浴露可以配制为保湿沐浴露、抗菌剂沐浴露、沐浴凝胶、淋浴凝胶、液体洗手皂、身体磨砂膏、泡沫沐浴露、面部磨砂膏、足部磨砂膏等。

[0354] 香波组合物

[0355] 在一方面,本发明的聚合物可用于其中的一种个人护理组合物是香波。香波的典型组分,除了分级的芯壳聚合物增稠剂和水,是 : 至少一种表面活性剂 ; 足量的 pH 调节剂 (碱和 / 或酸) 以获得在一方面约 3.0- 约 7.5,在另一方面约 3.5- 约 6.0,和在进一步的方面约 4.0- 约 5.5 的 pH ; 和任选的成分选自上述佐剂、添加剂和有益试剂,和它们的混合物,包括有益试剂选自头发和皮肤调理剂 (例如硅酮和 / 或阳离子型头发和皮肤调理剂 ; 小和 / 或大粒度的硅酮), 珠光化试剂,维生素,油,香味剂,染料,防腐剂包括酸,植物剂,和不溶性气泡,微脂粒,和化妆珠粒和薄片,和去头屑试剂,和它们的混合物。在一方面,表面活性剂是阴离子型表面活性剂。在另一方面,表面活性剂是阴离子型表面活性剂和两性型表面活性剂的混合物,其任选与阳离子型和 / 或非离子表面活性剂组合。在一方面,阴离子型表面活性剂可以以约 5wt%- 约 40wt% 的量存在,在另一方面约 6wt%- 约 30wt%,和在进一步的方面 8wt%- 约 25wt%,基于香波组合物的总重量。当使用阴离子型和两性型表面活性剂的混合物时,阴离子型表面活性剂与两性型表面活性剂的比率可以在一方面范围在约 1 : 1- 约 10 : 1,在另一方面约 2.25 : 1- 约 9 : 1,和在进一步的方面约 4.5 : 1- 约 7 : 1。分级的芯壳聚合物的量可以在一方面范围在约 0.5wt%- 约 5wt%,在另一方面约 1wt%- 约 3wt%,和在进一步的方面约 1.5wt%- 约 2.5wt%,基于香波组合物的总重量。

[0356] 本发明的香波实施方案可以配制成 2 合 1 香波、婴儿香波、调理香波、bodifying 香波、保湿香波、暂时头发着色香波、3 合 1 香波、去头屑香波、头发颜色保持香波、酸性 (中和) 香波、去头屑香波、药效香波和水杨酸香波等。

[0357] 基于液体脂肪酸皂的清洁剂

[0358] 在一方面,本发明的聚合物可用于其中的一种个人护理组合物是基于脂肪酸皂的清洁剂。基于脂肪酸的皂清洁剂的典型组分,除了分级的芯壳聚合物增稠剂,是 : 至少一种脂肪酸盐 ; 任选的表面活性剂或表面活性剂混合物 ; 足量的 pH 调节剂 (碱和 / 或酸) 以获得在一方面 7 以上,在另一方面约 7.5- 约 14,在再另一方面约 8- 约 12,在进一步的方面和约 8.5- 约 10 的 pH ; 和任选的成分选自上述佐剂、添加剂和有益试剂,和它们的混合物,包括有益试剂选自硅酮、润湿剂、珠光化试剂、维生素、油、香味剂、染料、防腐剂、植物剂、去头屑试剂、去角质试剂、不溶性气泡、微脂粒、微海绵、化妆珠粒和薄片。

[0359] 在一方面,脂肪酸皂选自至少一种含约 8- 约 22 个碳原子的脂肪酸盐(例如钠、钾、铵)。在本发明的另一方面,液体皂组合物含有至少一种含约 12- 约 18 个碳原子的脂肪酸盐。皂中使用的脂肪酸可以是饱和的和不饱和的,并且可以得自合成来源,以及来自脂肪和天然油通过合适的碱(例如钠,钾和铵的氢氧化物)的皂化。示例的饱和的脂肪酸包括但不限于辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五碳酸、棕榈酸、十七碳酸、硬脂酸、异硬脂酸、十九碳酸、花生酸、山萘酸、等,和它们的混合物。示例的不饱和脂肪酸包括但不限于肉豆蔻酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等,和它们的混合物的盐(例如钠、钾、铵)。脂肪酸可以得自动物脂肪如牛油,或得自植物油如椰子油、红油、棕榈仁油、棕榈油、棉籽油、橄榄油、大豆油、花生油、玉米油、和它们的混合物。可以用于该实施方案的液体清洁组合物的脂肪酸皂的量在一方面范围在约 1wt%- 约 50wt%,在另一方面约 10wt%- 约 35wt%,和在本发明的进一步方面约 12%-25wt%,基于组合物的总重量。

[0360] 任选的阴离子型表面活性剂可以存在于皂组合物中,其量为在一方面约 1wt%- 约 25wt%,在另一方面约 5wt%- 约 20wt%,和在进一步的方面 8wt%- 约 15wt%,基于皂组合物的总重量。可以使用阴离子型和两性型表面活性剂的混合物。阴离子型表面活性剂与两性型表面活性剂的比率可以在一方面范围在约 1:1- 约 10:1,在另一方面约 2.25:1- 约 9:1,和在进一步的方面约 4.5:1- 约 7:1。

[0361] 在本发明实施方案的前述皂中,分级的芯壳聚合物的量可以在一方面范围在约 0.5wt%- 约 5wt%,在另一方面约 1wt%- 约 3wt%,和在进一步的方面约 1.5wt%- 约 2.5wt%,基于皂组合物的总重量。

[0362] 本发明实施方案的基于液体脂肪酸皂的清洁剂可以配制为沐浴露、沐浴凝胶、淋浴凝胶、液体洗手皂、身体磨砂膏、泡沫浴露、面部磨砂膏、和足部磨砂膏、2 合 1 香波、婴儿香波、调理香波、bodifying 香波、保湿香波、暂时头发着色香波、3 合 1 香波、去头屑香波、头发颜色保持香波、酸性(中和)香波、去头屑香波、药效香波、和水杨酸香波等。

[0363] 定型

[0364] 应用于聚合物的术语“定型”涵盖以下性质:成膜、粘附、或沉积在涂布有所述聚合物的表面上的涂层。头发护理领域中通常理解的且在本文中使用的术语“头发造型”、“头发固定”和“头发定型”共同是指头发固定剂,即头发定型剂和成膜剂,它们局部地施用于头发以对发束的造型和/或保持的容易性有积极贡献,并保持该发束的再造型性。因此,“头发固定组合物”包括头发造型、头发定型、和头发修整产品,它们以以下形式常规地施用于头发(干或湿的):凝胶、洗液、乳液(水包油型、油包水型或多相型),例如霜剂和乳剂、润发剂、喷雾剂(加压的或非加压的)、喷水剂、泡沫剂例如摩丝、香波、固体剂例如膏棒、半固体剂等,或由具有浸渍在其中或涂布在其上的头发固定组合物的头发固定助剂施用,以使头发固定剂与头发接触一段时间,直到被除去,例如通过洗涤。

[0365] 在一种实施方案中,头发固定组合物涵盖包含至少一种本发明的分级的芯壳聚合物和作为头发固定试剂的定型聚合物的产品。该产品可以在头发配置成期望的形状(弯的或直的)之前、期间或之后施加到头发(湿的或干的),对于产品形式没有限制。本发明的分级的芯壳聚合物适于与以下组合使用:市售辅助头发定型聚合物,如非离子型、阳离子型、和两性型头发固定聚合物,阳离子型调理聚合物,和它们的组合。

[0366] 常规头发定型和头发造型聚合物包括天然胶和树脂,和合成来源的聚合物。市售

头发定型和调理定型聚合物的列表可以容易地参见 INCI Dictionary, 供应商网站, 和商业文献。参见例如 Polymer Encyclopedia, Cosmetics & Toiletries[®] 出版, 117 (12), 2002 年 12 月 (Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL), 其相关内容在此通过引用纳入。

[0367] 合适的市售定型聚合物包括聚丙烯酸酯、聚乙烯基、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚季铵、改性的纤维素、淀粉、和它们的混合物。这些聚合物可以是非离子型、阴离子、阳离子型和两性型的特性, 并且包括不限于一种或多种聚氧乙基化的乙酸乙烯酯 / 巴豆酸共聚物、乙酸乙烯酯巴豆酸共聚物、乙烯基甲基丙烯酸酯共聚物、聚(甲基乙烯基醚 (PVM) / 马来酸 (MA)) 的单烷酯、例如、PVM/MA 的乙基、丁基和异丙酯的共聚物、丙烯酸 / 丙烯酸乙酯 / N-叔丁基-丙烯酰胺三元聚合物、和聚(甲基丙烯酸 / 丙烯酰氨基甲基丙烷磺酸)、丙烯酸酯共聚物、辛基丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸酯 / 辛基丙烯酰胺共聚物、乙酸乙烯酯 (VA) / 巴豆酸酯 / 新癸酸乙酯共聚物、聚(N-乙烯基乙酰胺)、聚(N-乙烯基甲酰胺)、改性的玉米淀粉、聚苯乙烯磺酸钠、聚季铵例如、聚季铵-4、聚季铵-11、聚季铵-24、聚季铵-28、聚季铵-29、聚季铵-32、聚季铵-34、聚季铵-37、聚季铵-39、聚季铵-44、聚季铵-46、聚季铵-47、聚季铵-55、聚季铵-69、聚季铵-87、聚醚-1、聚氨酯、VA / 丙烯酸酯 / 月桂基甲基丙烯酸酯共聚物、己二酸 / 二甲基氨基羟丙基二亚乙基 AMP / 丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酰基乙基甜菜碱 / 丙烯酸酯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、乙烯基吡咯烷酮 (VP) / 甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物、VP / 甲基丙烯酰胺 / 乙基咪唑共聚物、VP / 二甲基氨基丙基胺 (DMAPA) 丙烯酸酯共聚物、VP / 乙烯基己内酰胺 / DMAPA 丙烯酸酯共聚物、VP / 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物、VP / DMAPA 丙烯酸酯共聚物、乙烯基己内酰胺 / VP / 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物、VA / 丁基马来酸酯 / 丙烯酸降冰片酯共聚物、VA / 巴豆酸酯共聚物、丙烯酸酯 / 丙烯酰胺共聚物、VA / 巴豆酸酯 / 丙酸乙酯共聚物、VP / 乙酸乙烯酯 / 丙酸乙酯三元聚合物、VA / 巴豆酸酯、VP / 乙酸乙烯酯共聚物、VP / 丙烯酸酯共聚物、VA / 巴豆酸 / 丙酸乙酯、丙烯酸酯 / 丙烯酰胺、丙烯酸酯 / 辛基丙烯酰胺、丙烯酸酯 / 羟基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸酯 / 羟基酯丙烯酸酯共聚物、丙烯酸酯 / 硬脂醇聚醚-20 甲基丙烯酸酯共聚物、叔丁基丙烯酸酯 / 丙烯酸共聚物、二甘醇 / 环六二甲醇 / 间苯二甲酸酯 / 磺基间苯二甲酸酯共聚物、VA / 马来酸丁酯和丙烯酸降冰片酯共聚物、VA / 马来酸烷基半酯 / N-取代的丙烯酰胺三元聚合物、乙烯基己内酰胺 / VP / 甲基丙烯酰胺基酰氨基丙基三甲基氯化铵三元聚合物、甲基丙烯酸酯 / 丙烯酸酯共聚物 / 胺盐、聚乙烯基己内酰胺、羟丙基瓜尔胶、聚(甲基丙烯酸 / 丙烯酰氨基甲基丙烷磺酸 (AMPSA)、亚乙基甲酰胺 (EC) / AMPSA / 甲基丙烯酸 (MAA)、聚氨酯 / 丙烯酸酯共聚物和羟丙基三甲基氯化铵瓜尔胶、丙烯酸酯共聚物、丙烯酸酯交联聚合物、AMP-丙烯酸酯 / 烯丙基甲基丙烯酸酯共聚物、聚丙烯酸酯-14、聚丙烯酸酯-2 交联聚合物、丙烯酸酯 / 月桂基丙烯酸酯 / 硬脂基丙烯酸酯 / 乙基胺氧化物甲基丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酰基乙基甜菜碱 / 甲基丙烯酸酯共聚物、聚氨酯 / 丙烯酸酯共聚物、壳聚糖的吡咯烷酮羧酸酯、脱乙酰壳多糖甘醇酸酯, 阳离子型半乳甘露聚糖, 例如, 瓜尔胶的季化衍生物, 例如, 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, 和决明的季化衍生物, 例如, 羟丙基三氯化铵决明。其它合适的定型聚合物披露于美国专利 7, 205, 271, 其公开内容在此通过引用纳入。

[0368] 在一种实施方案中, 示例性头发护理组合物包含本发明的分级的芯壳聚合物和定

型聚合物,其量足以该头发护理组合物有效提供如头发定型性质、头发调理性质,粘性性质(增稠,流变性改性)、或其组合的性质。任选地,头发护理组合物可以包括一种或多种辅助头发和皮肤调理剂、辅助流变性改性试剂、溶剂、推进剂、和其组合。

[0369] 定型聚合物典型地在一方面包含约 0.01wt%- 约 25wt%,在另一方面约 0.1wt%- 约 10wt%,和在进一步的方面约 0.2wt%- 约 5wt%,基于定型组合物的总重量。

[0370] 药妆

[0371] 在一个药妆方面,分级的芯壳聚合物可以用作用于活性皮肤处理的霜剂和乳剂的增稠剂沉积助剂,其含有作为活性成分的酸性抗老化剂、去橘皮剂、和抗痤疮剂、羟基羧酸、例如 α -羟基酸(AHA)、 β -羟基酸(BHA)、 α -氨基酸、 α -酮酸(AKA)、及其混合物。在一方面,AHA 包括,但不限于,乳酸、乙醇酸、水果酸,例如苹果酸、柠檬酸、酒石酸,含 AHA 的天然化合物的提取物,例如苹果提取物、杏提取物等,蜂蜜提取物,2-羟基辛酸、甘油酸(二羟基丙酸),亚酒石酸(羟基丙二酸)、葡萄糖酸、苦杏仁酸、二苯乙醇酸、壬二酸、 α -硫辛酸、水杨酸,AHA 盐和衍生物,例如精氨酸乙醇酸、二醇铵,二醇钠,精氨酸乳酸盐、乳酸铵、乳酸钠、 α -羟基丁酸、 α -羟基异丁酸、 α -羟基异己酸、 α -羟基异戊酸、阿卓乳酸等。BHA 可以包括,但不限于,3-羟基丙酸、 β -羟基丁酸、 β -苯基乳酸、 β -苯基丙酮酸等。 α -氨基酸包括,但不限于, α -氨基二羧酸,例如天冬氨酸、谷氨酸,和它们的混合物,有时与水果酸组合使用。代表性 α -酮酸有丙酮酸,乙酰丙酮酸等。在一些抗老化组合物中,酸性活性试剂可以是视黄酸、卤代羧酸,如三氯乙酸,酸性抗氧化剂,如抗坏血酸(维生素 C),无机酸,植酸,溶血磷脂酸等。一些酸性抗痤疮活性物例如可以包括水杨酸,水杨酸衍生物,如 5-辛酰基水杨酸、视黄酸、和其衍生物,和苯甲酸。

[0372] 对活性皮肤处理组合物的使用和制剂的讨论见于 Cosmetics & Toiletries®, C&T Ingredient Resource 系列,AHAs&Cellulite Product How They Work,1995年出版,和“药妆”,1998 年出版,均可购自 Allured Publishing Corporation,其在此通过引用纳入。含用抗坏血酸化的 α -氨基酸的组合物描述于美国专利 6,197,317B1 中,在抗老化、皮肤护理疗法中采用这些酸制备的市售药妆以商品名 AFA 由 exCel Cosmeceuticals(Bloomfield Hills, MI) 销售。供应商的商品文献中所述的术语“AFA”由开发者提出用于描述氨基酸/维生素 C 组合作为氨基水果酸和作为“基于氨基酸丝蛋白的抗氧化剂”的缩略语。

[0373] 健康护理

[0374] 可以包含本发明的聚合物的健康护理实施方案是医疗产品,如局部和非局部药品,和设备。在药物制剂中,本发明的聚合物实施方案在此类产品中可以用来作增稠剂和/或润滑剂,所述产品例如糖浆、乳剂、润发剂、凝胶、膏剂、软膏、片剂、凝胶胶囊、泻药(例如,灌肠剂、催吐剂、大肠灌剂等)、栓剂、抗真菌泡沫剂,眼用产品(眼科产品,例如滴眼液、人造泪液、青光眼药物递送液滴、隐形眼镜去污剂等)、耳用产品(蜡软化剂、蜡去除剂、耳炎药物递送液滴等)、鼻用产品(滴剂、软膏、喷雾剂等)、和伤口护理(液体绷带、伤口敷料、杀生物乳剂、软膏等),但不限于此。

[0375] 其它健康护理实施方案涉及足部护理产品,如去角质的鸡眼和茧子去除剂,足部浸泡剂,医疗用足部产品,如抗真菌的运动员足部软膏、凝胶、喷雾剂等,以及抗真菌、抗酵母和抗菌剂乳剂、凝胶、喷雾剂和软膏。

[0376] 此外,本发明的聚合物可以包括在局部、经皮、和非局部的药品应用,和如增稠剂、

铺展助剂、悬浮试剂的设备中,和皮肤保护喷雾剂、乳剂、乳液、凝胶和棒剂的成膜剂,用于配制驱虫剂、止痒试剂、杀菌试剂、消毒剂、防晒黑剂、防晒伤剂、皮肤收紧和亮白试剂,和在除疣组合物等中。

[0377] 在另一药品方面,本发明的聚合物可以用于制造用于活性药物活性成分和药剂到胃和肠的控释和目标输送的药品剂型(例如片剂,囊片,胶囊等)。它们可以用作药品赋形剂,如粘合剂,肠溶衣,成膜剂和控释试剂。它们可以单独使用或与药品领域已知的其它控释和/或肠溶聚合物组合使用。

[0378] 本发明通过以下实施例说明,该实施例仅用于说明的目的,并且不视为限制本发明的范围或其可以实施的方式。除非另有说明,份数和百分比以重量计。

[0379] 方法

[0380] 分子量确定

[0381] 本文中引用的数均分子量通过 GPC 使用 Polymer Laboratories(Varian, Inc.) 制造的 PL-GPC220 高温 GPC 仪器测量。将大约 0.02g 聚合物样品溶于 5ml 含 250ppm 丁基化羟基甲苯(BHT)和 0.05 摩尔 NaNO_3 的二甲基乙酰胺(DMAc)。测试样品溶液轻轻振荡约 2 小时并通过使样品溶液经过 0.45 μm PTFE 一次性圆盘滤纸来过滤。色谱条件是:移动相:DMAc,含 250ppm BHT 和 0.05m NaNO_3 , 70° C, 1.0ml/min。样品尺寸:100 μl 。柱设定:PLgel(Guard+2x Mixed-A),均为 10 μm ,串联。Waters Empower Pro LC/GPC 软件用于分析结果和计算本发明芯和壳聚合物组分的 M_n 。

[0382] 粘度

[0383] Brookfield 旋转纺锤体方法(无论是否提到,本文报告的所有粘度测量都由 Brookfield 方法进行):粘度测量以 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 计算,采用 Brookfield 旋转纺锤体粘度计, RVT 型(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.),在约 20 转/分(rpm),环境室温约 20-25° C(下文称做粘度)。纺锤体尺寸根据制造商的标准运行推荐来选择。通常,纺锤体尺寸选择如下:

[0384]

纺锤体尺寸号	粘度范围 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
1	1-50
2	500-1,000
3	1,000-5,000
4	5,000-10,000
5	10,000-20,000
6	20,000-50,000
7	>50,000

[0385] 纺锤体尺寸推荐只是为了说明的目的。本领域的普通技术人员将选择适于待测量

的体系的纺锤体尺寸。

[0386] 屈服值

[0387] 屈服值, 也称作屈服应力, 其定义为对在应力下流动的初始耐受性。它通过 Brookfield 屈服值 (BYV) 外推法利用 Brookfield 粘度计 (Model RVT) 在约 20–25° C 的环境室温测量。Brookfield 粘度计用于测量使纺锤体在液体样品中以 0.5–100rpm 选择所需要的扭矩。将该扭矩读数乘以纺锤体的常数和速度, 得到表观粘度。屈服值是测定值到 0 剪切速率的外推。BYV 由以下方程计算:

$$[0388] \quad \text{BYV, dyn/cm}^2 = (\eta_{a1} - \eta_{a2}) / 100$$

[0389] 其中 η_{a1} 和 η_{a2} = 在两个不同纺锤体速度 (分别为 0.5rpm 和 1.0rpm) 下获得的表观粘度。屈服值测量的这些技术和可用性解释于 Noveon Consumer Specialties of Lubrizol Advanced Materials, Inc. 的 Technical Data Sheet Number244 (改版: 5/98), 这里通过引用纳入。

[0390] 清澈性

[0391] 组合物的清澈性 (混浊度) 用浊度计 (Micro100Turbidimeter, HF Scientific, Inc.) 在环境室温约 20–25° C 以浊度单位 (NTU) 确定。蒸馏水 (NTU=0) 用作标准物。用测试样品将六打兰螺旋盖小瓶 (70mmx25mm) 填充到几乎到顶部, 并在 100rpm 下离心直到除去所有泡沫。离心后, 各样品小瓶用纸巾擦拭以除去任何渣子, 然后将其置于混浊度计。将样品置于混浊度计并读取读数。当读数稳定化后, 记录 NTU 值。将该小瓶作为四次中的一次, 并读取和记录另一读数。重复进行直到取得四个读数。四个读数的最低值记录为混浊度值。NTU 值约 50 或更高的组合物视为雾浊或浑浊的。

[0392] 悬浮稳定性测试

[0393] 悬浮测试工序: 聚合物体系悬浮活性和 / 或美观令人愉悦的不溶性油状和微粒材料的能力从产品效果和吸引力方面来看是重要的。将六打兰小瓶 (大约 70mm 高 x25mm 直径) 填充 50mm 点的沐浴凝胶测试制剂。各样品小瓶离心除去制剂中含有的任何捕集的气泡。化妆珠粒 (例如 Lipopearl™ 明胶胶囊; 平均直径 500–3000 微米) 称重加入离心样品 (1.0wt% 基于组合物的总重量) 并用木棍轻轻搅拌, 直到它们均匀地分散在整个沐浴凝胶样品中。各样品小瓶内大约 10 个珠粒的位置通过用黑色标记笔在小瓶的玻璃外表面上在珠粒周围画圆圈来标注, 并拍照以建立珠粒在凝胶内的初始位置。将小瓶置于 45° C 炉中以老化 12 周的时间。每天监控各样品的珠粒悬浮性质。悬浮结果用 3–0 的级别目视评分, 其中: 3 表示相对于凝胶中的初始珠粒位置没有明显的沉淀 / 升高; 2 表示略微沉淀 / 升高或相对于凝胶中的初始珠粒位置的距离低于大约 1/4 下降 / 升高; 1 表示相对于凝胶中的初始位置的距离大于 1/4 下降 / 升高至 1/2 下降 / 升高; 和 0 表示相对于凝胶中的初始珠粒位置的距离大于 1/2 下降 / 升高。0 或 1 的评分表示样品失败, 和 2 或 3 的评分表示样品通过。

[0394] 缩写和商品名成分列表

[0395] 以下成分用于本发明的实施例:

[0396]

单体	
AA	丙烯酸
ACE	ACE™ 羟基丙烯酸酯单体是丙烯酸与 Cardura™ 的反应产物。Cardura 是 VERSATIC™ 酸 10 的缩水甘油酯, 含有 10 个碳原子的高度支化的饱和的羧酸
nBA	丙烯酸正丁酯
tBAM	叔丁基丙烯酰胺
EA	丙烯酸乙酯
2-EHA	丙烯酸 2-乙基己酯
HEMA	甲基丙烯酸羟乙酯
MA	甲基丙烯酸酯
MAA	甲基丙烯酸
NVP	N-乙烯基吡咯烷酮
STY	苯乙烯
TEGDMA	三乙二醇二甲基丙烯酸酯(交联剂)
TMPDAE	三羟甲基丙烷二烯丙基醚(交联剂)
TMPTA	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(交联剂)
VND	十一酸乙烯酯
组分	
Aculyn™ 38	INCI 名称: 丙烯酸酯/十一酸乙烯酯交联聚合物(十一酸乙烯酯和一种或多种丙烯酸、甲基丙烯酸单体或一种它们的单酯用三羟甲基丙烷或季戊四醇的烯丙基醚交联的乳液共聚物), Rohm and

[0397]

单体	
	Haas Company
Carbopol® Aqua SF-1	INCI 名称: 丙烯酸酯共聚物(两种或多种由丙烯酸、甲基丙烯酸或一种它们的单酯组成的单体的乳液共聚物), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Ceteath-20	乙氧基化的-20 鲸蜡醇-20 摩尔乙基化
Chembetaine™ CAD	椰油酰氨基丙基甜菜碱(两性型表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Chembetaine™ CGF	椰油酰氨基丙基甜菜碱(两性型表面活性剂-不含甘油), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Chembetaine™ LEC	INCI 名称: 月桂酰氨基丙基甜菜碱(两性型表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Chemonic™ SI-7	PEG-7 大豆甘油酯(非离子型表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Chemoryl™ SFB-10SK	INCI 名称: 月桂醇聚乙氧基醚磺基琥珀酸二钠(和)椰油酰基羟乙基磺酸钠(和)椰油酰氨基丙基甜菜碱(不含硫酸盐和酰胺的表面活性剂共混物), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Chemoxide™ CAW	INCI 名称: 椰油酰氨基丙基胺氧化物(胺氧化物表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Dow Corning® 2-8194 硅酮	INCI 名称: 氨端聚二甲基硅氧烷和十三烷醇聚醚-12 和西曲氯铵(胺官能的硅酮聚合物的微乳液), Dow Corning
Ethal SA-20	INCI 名称: 硬脂醇乙氧基化物-20, Ethox Chemicals, LLC
Florabeads™ Gypsy Rose	INCI 名称: 霍霍巴酯(去角质试剂, 用 Red 30(和)滑石着色), International Flora Technologies, Ltd.
Florabeads™ Sonora Sand	INCI 名称: 霍霍巴酯(去角质试剂, 用氧化铁、Red 30(和)滑石, TiO ₂ 、黄 5 色淀着色的), International Flora Technologies, Ltd.
Florasun® 90	INCI 名称: Helianthus Helianthus Annuus (葵花油), International Flora Technologies, Ltd.
Foamaster® DF-160L	基于矿物油的消泡剂, Cognis Corporation
Geogard® Ultra	INCI 名称: 葡萄糖酸内酯(和)苯甲酸钠, (防腐

[0398]

单体	
	剂), Lonza Inc
Glucam™ E-10	INCI 名称: 甲基葡糖醇聚醚-10(非离子型表面活性剂/润湿剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Hycar7 2671	丙烯酸类胶乳粘合剂, Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Jaguar Excel	INCI 名称: 瓜尔羟基丙基三氯化铵(季化的瓜尔胶), Rhodia Inc.
Lebermuth No. 50-8001-30	香味剂油(苹果清新绿), The Lebermuth Company, Inc.
Lebermuth No. 90-3000-62	香味剂油(桔子柚), The Lebermuth Company, Inc.
Lipopearl™ 0091 珠粒	明胶和纤维素胶的着色的化妆珠粒, 其含有十三烷基硬脂酯、十三烷基偏苯三酸酯、氯化铬绿、云母、二氧化钛、乙酸生育酚酯、和维生素 E, Lipo Technologies Inc.
Lipopearl™ 0293 珠粒	明胶和纤维素胶的着色的化妆珠粒, 其含有硬脂十三烷酯、偏苯三酸十三烷酯、新戊二醇、云母、二氧化钛、乙酸生育酚酯、和维生素 E, Lipo Technologies Inc.
Liposphere™ 0031	着色的化妆珠粒, 其含有个人护理有益试剂(聚二甲基聚硅氧烷、新戊二醇), Lipo Technologies Inc.
Merquat® Plus	聚季铵-39(阳离子型调理聚合物; 丙烯酸、二烯丙基二甲基氯化铵和丙烯酰胺的三元共聚物), Nalco Company
Neolone® 950	甲基异噻唑酮(防腐剂), Rohm and Haas Company
N-Hance® 3000	INCI 名称: 瓜尔羟基丙基三氯化铵(季化的瓜尔胶), Ashland Inc. (Ashland Aqualon 功能成分)
Phenonip	苯氧基乙醇、甲基对羟苯甲酸、乙基对羟苯甲酸、丙基对羟苯甲酸、丁基对羟苯甲酸和异丁基对羟苯甲酸的共混物(抗菌剂), Clariant Corporation-Nipa Laboratories
Printridge® 595	丙烯酸类胶乳粘合剂, Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Rheocare™ TTA	INCI 名称: 丙烯酸酯共聚物(由丙烯酸、甲基丙烯酸或一种它们的单酯组成的两种或更多种单体的乳液共聚物), Cognis Corporation

[0399]

单体	
Stereath-20	乙氧基化的硬脂醇含有 20 摩尔的乙氧基化度
Sulfochem™ ALS	铵 月桂基硫酸(阴离子表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ AOS	钠 C14-15 烯烴磺酸(阴离子表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ ALS-K	铵 月桂基硫酸(阴离子表面活性剂, 用 Rohm and Haas Company 的 Kathon® CG 防腐剂防腐), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ EA-3	月桂基醚硫酸铵-3 摩尔的乙氧基化度(阴离子表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ ES-2 CWK	钠月桂基醚硫酸酯-2 摩尔的乙氧基化度(阴离子表面活性剂, 用 Rohm and Haas Company 的 Kathon® CG 防腐剂防腐), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem ES-2K	钠月桂基醚硫酸酯-2 摩尔的乙氧基化度(阴离子表面活性剂, 用 Rohm and Haas Company 的 Kathon® CG 防腐剂防腐), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ ES-70	钠月桂基醚硫酸酯-2 摩尔的乙氧基化度(阴离子表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ SLS	月桂基硫酸钠(阴离子表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Tween 20	聚山梨醇酯 20(增溶剂), Croda Inc
Unispheres NTL-2312	INCI 名称: 甘露醇(和)纤维素(和)羟丙基甲基纤维素(用氢氧化铬绿着色并加载有维生素 E), Induchem AG
Versene™ 220	亚乙基二胺四乙酸四钠四水和无(螯合试剂), Dow Chemicals
Zema™ 丙烷二醇	生物基 1,3-丙烷二醇, DuPont, Tate & Lyle

[0400] 实施例 1(两级聚合物)

[0401] 向含有 68.6 克去离子水(D. I.)和 6.67 克月桂基硫酸钠(30%在水中活性成分 wt/wt)的配有搅拌器的第一(进料)反应器中,在氮气氛下加入 130.4 克丙烯酸乙酯和 69 克甲基丙烯酸并在 500rpm 混合以形成单体乳液。向配有搅拌器的第二反应器加入 1,340 克去离子水和 3.17 克月桂基硫酸钠(30%在水中活性成分 wt/wt)。第二反应器的内容物在氮气氛下在混合搅拌(200rpm)下加热。当第二反应器的内容物达到大约 84° C 的温度时,将 27.0 克过硫酸铵溶液(2.0%水性溶液 wt/wt)注入加热的表面活性剂溶液。将来自进料反应

器的单体乳液在保持在大约 85° C 的反应温度在约 30 分钟时间内逐渐计量加入 (9.37g/min.) 第二反应器并进行第一级聚合反应以形成丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸共聚物的直链芯聚合物颗粒。在将单体乳液加入第二反应器后,通过添加 274.4 克去离子水 (D.I.)、26.67 克月桂基硫酸钠 (30% 在水中活性成分 wt/wt)、521 克丙烯酸乙酯、276 克甲基丙烯酸、和 3.0 克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯在进料反应器中制备第二级单体乳液。然后将含有加入的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的单体乳液在保持在大约 85° C 的反应温度在 120 分钟的时间以受控的速率 (7.5g/min.) 计量加入第二反应器,并在第二级反应中在直链芯聚合物颗粒的存在下聚合,以形成包含聚合的丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸 / 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯共聚物的交联的聚合物壳 (在芯聚合物颗粒上)。与乳液单体进料一起,60 克过硫酸铵 (0.37% 水性溶液 wt/wt) 同时计量加入第二反应器中的反应混合物,并且反应的温度保持在约 85° C 额外的两个半小时以完成聚合。所得聚合物乳液产物冷却到室温,从反应器排出并回收。芯和壳单体组分分别在表 1 和 1A 中给出,和聚合物级的组成信息在表 1C 中给出。

[0402] 实施例 2

[0403] 向含有 68.6 克去离子水 (D.I.) 和 6.67 克月桂基硫酸钠 (30% 在水中活性成分 wt/wt)、5.0 克 Ethal SA20 的配有搅拌器的第一 (进料) 反应器中,在氮气氛下加入 130.4 克丙烯酸乙酯和 69 克甲基丙烯酸,并在 500rpm 混合以形成单体乳液。向配有搅拌器的第二反应器加入 1340 克去离子水和 3.17 克月桂基硫酸钠 (30% 在水中活性成分 wt/wt)。第二反应器的内容物在氮气氛下在混合搅拌下加热 (200rpm)。当第二反应器的内容物达到大约 84° C 的温度时,27.0 克过硫酸铵溶液 (2.0% 水性溶液 wt/wt) 注入加热的表面活性剂溶液。将来自进料反应器的单体乳液以 1.87g/min 的进料速率在保持在大约 85° C 的反应温度在 30 分钟内逐渐计量加入第二反应器。单体乳液在第一级聚合中反应以形成丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸共聚物的直链芯聚合物颗粒。

[0404] 在将单体乳液加入第二反应器后,第二级单体乳液在进料反应器中通过添加 274.4 克去离子水 (D.I.)、26.67 克月桂基硫酸钠 (30% 在水中活性成分 wt/wt)、20.0 克 Ethal SA20、521.6 克丙烯酸乙酯和 276 克甲基丙烯酸和 3.0 克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯来制备。然后将含有加入的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的单体乳液在 120 分钟的时间以受控的速率在保持在大约 85° C 的反应温度计量加入第二反应器。与第二级乳液单体进料一起,将 0.37% 过硫酸铵溶液 (水溶液 wt/wt) 以 0.67ml/min 同时计量加入第二反应器中的反应混合物。含有交联单体的单体乳液在第二级反应中在直链芯聚合物颗粒的存在下聚合以形成交联的聚合物壳 (在芯聚合物颗粒上)。反应的温度保持在约 85° C 额外的两个半小时以完成聚合。所得聚合物乳液产物冷却到室温,从反应器排出并回收。芯和壳单体组分分别在表 1 和 1A 中给出,和聚合物级组成信息在表 1C 中给出。

[0405] 实施例 C-1 (对比)

[0406] 称作聚合物 C-1 的具有交联的芯和直链壳的基于丙烯酸类的乳液聚合物由表 1 中给出的组分聚合。依照实施例 2 中给出的乳液聚合工序,不同之处在于交联的芯聚合物在第一级反应中合成,然后合成直链聚合物壳。在该实施例中,将实施例 2 中给出的进料反应器中制备的单体乳液的 10% 在保持在 85° C 的温度和在 24ml/min 的进料速率计量在 6 分钟的时间内加入第二反应器。然后将 3.0 克交联单体 (TMPTA) 加入第二反应器并混合 10 分钟以获得均质单体乳液。将 27.0 克过硫酸铵 (2.0% 水性溶液 wt/wt) 在搅拌下注入反应

器并聚合以形成交联的芯颗粒。静置 10 分钟后,将实施例 2 中给出的第二级共聚单体乳液(除了交联剂)以 10.54g/ml 在保持在 85° C 的温度在 2 小时内计量加入第二反应器。不含交联剂的第二级单体乳液在交联的聚合物芯颗粒的存在下聚合。该壳聚合物不含交联单体组分。所得聚合物乳液产物冷却到室温,从反应器排出并回收。

[0407] 实施例 C-2(对比)

[0408] 称作聚合物 C-2 的基于丙烯酸类的直链乳液聚合物由表 1 中给出的组分聚合。该聚合物如实施例 2 所述合成,不同的是聚合在第一级反应后终止并回收。

[0409] 实施例 C-3(对比)

[0410] 称作聚合物 C-3 的基于丙烯酸类的交联的乳液聚合物由表 1 中给出的组分聚合。交联单体是 TMPTA。聚合物按实施例 2 合成,不同之处在于聚合在第一级反应后终止并回收。

[0411] 实施例 2、3、3a、3b、5、7-14 和 16-19(两级聚合物)

[0412] 两级芯壳聚合物由表 1 和 1A 中给出的组分根据实施例 2 的工序聚合。聚合物级组成信息在表 1C 中给出。

[0413] 评价实施例 9a 的聚合物以确定其颗粒形态。芯-壳形态的球形颗粒使用用对苯乙烯有亲和性的钌染色的透射电子纤维镜(TEM)观察。实施例 9a 的聚合物包含相对于不含苯乙烯的壳级来说富含苯乙烯的芯级。为了获得 TEM 图像,使用小毛细管来将聚合物乳液样品(大约 5 μ l)等分到大约 5ml 的去离子水中。将大约 10 μ l 的稀释样品置于碳涂覆的 Formvar TEM 网格。该网格置于悬浮在钌和次氯酸钠(0.05g 钌加入 10ml 次氯酸钠(6% 水性 wt/wt)的蒸发溶液上的筛网上。使该网格与蒸气接触大约 1.5 小时,使其干燥,将着色的聚合物样品在 Phillips CM12 透射电子纤维镜下以 120kV 的加速电压在 100K 分辨率下观察。TEM 图像在图 4 中给出。

[0414] 在图 4 中可见多个可见为聚集球体的聚合物颗粒,该球体具有由灰色(未染色的-不含苯乙烯)的外壳区域包围的暗色(钌染色的-富含苯乙烯)中心芯区域。

[0415] 实施例 4(多级聚合)

[0416] 三级聚合物按如下制备:向含有 34.3 克去离子水(D.I.)和 3.3 克月桂基硫酸钠(30%在水中活性成分 wt/wt)的配有搅拌器的第一(进料)反应器在氮气氛下加入 2.5 克 Ethal SA-20、65.1 克丙烯酸乙酯和 34.5 克甲基丙烯酸,并在 500rpm 混合以形成单体乳液。向配有搅拌器的第二反应器加入 600 克去离子水和 1.27 克月桂基硫酸钠(30%在水中活性成分 wt/wt)。第二反应器的内容物在氮气氛下在混合搅拌下加热(200rpm)。当第二反应器的内容物达到的温度大约 84° C 时,将 11.0 克过硫酸铵溶液(2.0% 水性溶液 wt/wt)注入加热的表面活性剂溶液。将来自进料反应器的单体乳液(保持在大约 85° C)以 0.94g/min 的进料速率在 15 分钟内逐渐计量加入第二反应器。使单体乳液在第一级聚合中反应以形成丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸共聚物的直链芯聚合物颗粒。

[0417] 在将单体乳液加入第二反应器后,在进料反应器中通过添加 171.5 克去离子水(D.I.)、16.67 克月桂基硫酸钠(30%在水中活性成分 wt/wt)、12.5 克 Ethal SA-20、325.5 克丙烯酸乙酯和 172.5 克甲基丙烯酸、和 1.50 克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)来制备第二级单体乳液。将该含有加入的 TMPTA 的单体乳液(保持在大约 85° C)以受控的速率在 75 分钟内计量加入第二反应器。与第二级乳液单体进料一起,将 0.25% 过硫酸铵溶液

(水溶液 wt/wt) 以 0.67ml/min 同时计量加入第二反应器所含的反应混合物中。第二级单体乳液在第二级反应中在直链芯聚合物颗粒的存在下聚合以形成交联的聚合物壳(在芯聚合物颗粒上)。

[0418] 在第二级聚合反应后,通过添加 137.2 克去离子水(D. I.)、13.33 克月桂基硫酸钠(30% 在水中活性成分 wt/wt)、10.0 克 Ethal SA-20、325.5 克丙烯酸乙酯、260.4 克甲基丙烯酸、和 1.60 克 TMPTA 在进料反应器中制备第三级单体乳液。在第三级反应中,含有较高水平的 TMPTA 的单体乳液(保持在大约 85° C)在恒定进料速率在 60 分钟内计量加入第二反应器。与乳液单体进料一起,将 0.25% 过硫酸铵溶液(水溶液 wt/wt)以 0.67ml/min 同时计量加入反应混合物。单体乳液在第二级中获得的两层的直链芯/交联的壳聚合物颗粒的存在下聚合,以形成具有提高的交联梯度区的第二交联的聚合物壳(在两层的芯壳聚合物颗粒上)。反应的温度保持在约 85° C 额外的两个半小时以完成聚合。所得聚合物乳液产物冷却到室温,从反应器排出并回收。多级单体组分和量分别在表 1、1A、1B 中给出,聚合物级组成信息在表 1C 中给出。

[0419] 实施例 6 和 15(多级聚合)

[0420] 多级芯壳聚合物由表 1、1A 和 1B 中给出的组分根据实施例 4 给出的工序和条件聚合。表 1C 给出聚合物级组成信息。

[0421] 表 1

[0422] (第一级单体组分¹⁾)

[0423]

实施例号	EA	nBA	2-EHA	ACE	VND	NVP	STY	tBAM	HEMA	MAA	TMPTA
C-1	65.2	—	—	—	—	—	—	—	—	34.5	0.3
C-2	65.5	—	—	—	—	—	—	—	—	34.5	—
C-3	65.1	—	—	—	—	—	—	—	—	34.5	0.4
1	65.4	—	—	—	—	—	—	—	—	34.6	—
2	65.4	—	—	—	—	—	—	—	—	34.6	—
3	65.4	—	—	—	—	—	—	—	—	34.6	—
3a	65.4	—	—	—	—	—	—	—	—	34.6	—
3b	65.4	—	—	—	—	—	—	—	—	34.6	—
4	65.4	—	—	—	—	—	—	—	—	34.6	—
5	70.4	—	—	—	—	—	—	—	—	29.6	—
6	65.5	—	—	—	—	—	—	—	—	34.5	—

7	60.4	—	—	—	5.0	—	—	—	—	34.6	—
8	60.4	—	—	—	—	5.0	—	—	—	34.6	—
9	62.4	—	—	—	—	—	3.0	—	—	34.6	—
9a	62.4	—	—	—	—	—	3.0	—	—	34.6	—
10	62.4	—	—	—	—	—	—	3.0	—	34.6	—
11	60.4	—	—	5.0	—	—	—	—	—	34.6	—
12	55.5	5.2	—	—	—	—	—	—	—	39.3	—
13	52.5	—	5.3	—	—	—	—	—	—	42.2	—
14	59.6	5.5	—	—	—	—	—	—	—	34.9	—
15	49.8	5.0	—	—	—	—	—	—	—	45.2	—
16	65.1	—	—	—	—	—	—	—	—	34.9	—

[0424]

17	65.4	—	—	—	—	—	—	—	—	34.6	—
18	60.4	—	—	—	—	—	—	—	5.0	34.6	—
19	64.9	—	—	—	—	—	—	—	10.0	25.1	—

[0425] ¹所有单体组分以该级的总单体混合物的 wt% 表达。

[0426] 表 1A

[0427] (第二级单体组分)

[0428]

实施 例号	EA	MA	nBA	2-EHA	ACE	VND	NVP	STY	tBAM	HEMA	MAA	AA	TMPTA	TMPDAE
C-1	65.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.6	-	-	-
C-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	65.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.5	-	0.3	-
2	65.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.5	-	0.3	-
3	65.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.5	-	0.4	-
3a	65.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.5	-	0.4	-
3b	65.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.5	-	0.4	-
4	65.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.6	-	0.3	-
5	70.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29.5	-	0.35	-
6	65.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.53	-	0.3	-
7	60.2	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	34.5	-	0.3	-
8	60.2	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	34.5	-	0.3	-
9	62.2	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-	34.5	-	0.3	-
9a	65.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.5	-	0.3	-
10	62.2	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-	34.5	-	0.3	-
11	60.2	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	34.5	-	0.3	-
12	53.7	5.0	5.0	-	-	-	-	-	-	-	36.0	-	0.3	-
13	49.7	5.0	-	5.0	-	-	-	-	-	-	40.0	-	0.3	-
14	54.6	5.0	5.0	-	-	-	-	-	-	-	32.0	3.0	0.3	0.1
15	49.65	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	45.0	-	0.35	-
16	54.6	5.0	5.0	-	-	-	-	-	-	-	32.0	3.0	0.3	0.1
17	65.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.5	-	0.3	0.1
18	60.2	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	34.5	-	0.3	-
19	64.7	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	25.0	-	0.3	-

[0429] ¹所有单体组分以该级的总单体混合物的 wt% 表达。

[0430] 表 1B

[0431] (第三级单体组分)

[0432]

实施例号	EA	nBA	MAA	TMPTA	TEGDMA
C-1	-	-	-	-	-

[0433]

C-2	-	-	-	-	-
C-3	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-

4	65.1	—	34.5	0.4	—
5	—	—	—	—	—
6	65.15	—	34.5	0.3	0.05
7	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—
15	49.55	5.0	45.0	0.35	0.1
16	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—

[0434] ¹所有单体组分以该级的总单体混合物的 wt% 表达。

[0435] 表 1C

[0436] (聚合物级组分)

[0437]

实施例	聚合物类型	Wt%芯	Wt%壳(第二级)	Wt%壳(第三级)
C-1	交联的 1 芯/直链的壳	10	90	—
C-2	直链的	100	—	—
C-3	交联的	100	—	—
1	直链的芯/交联的壳	20	80	—
2	直链的芯/交联的壳	20	80	—

[0438]

实施例	聚合物类型	Wt%芯	Wt%壳(第二级)	Wt%壳(第三级)
3	直链的芯/交联的壳	20	80	—
3a	直链的芯/交联的壳	50	50	—
3b	直链的芯/交联的壳	60	40	—
4	直链的芯/交联的第二级 级/交联的第三级	10	50	40
5	直链的芯/交联的壳	25	75	—
6	直链的芯/交联的第二级 级/交联的第三级	10	50	40
7	直链的芯/交联的壳	20	80	—
8	直链的芯/交联的壳	20	80	—
9	直链的芯/交联的壳	20	80	—
9a	直链的芯/交联的壳	20	80	—
10	直链的芯/交联的壳	20	80	—
11	直链的芯/交联的壳	20	80	—
12	直链的芯/交联的壳	20	80	—
13	直链的芯/交联的壳	20	80	—
14	直链的芯/交联的壳	20	80	—
15	直链的芯/交联的第二级 级/交联的第三级	10	10	80
16	直链的芯/交联的壳	20	80	—
17	直链的芯/交联的壳	20	80	—
18	直链的芯/交联的壳	20	80	—
19	直链的芯/交联的壳	20	80	—

[0439] ¹交联的 = 交联的

[0440] 实施例 20

[0441] 将实施例 1、2、3a、6、9b、12、和 18 的分级的芯壳聚合物各自配制到包含阴离子型和两性型表面活性剂的共混物的清澈的沐浴露清洁组合物中。制剂组分在表 2 中给出。各组分（除了组分 12、13、和 14）以表中所示顺序加入混合容器中。将组分 12、13、和 14 在下述测试工序期间加入沐浴露样品。将增溶剂（组分 8）和香味剂（组分 9）在添加到容器之前预混合。将组分在温和搅拌下共混，直到获得均质沐浴露母料制剂。对照聚合物 C-1、C-2、和 C-3（30% 活性聚合物固体）按如上相同地配制。测量并记录各制剂的初始 pH（表 3）。

[0442] 表 2

[0443] （清澈的沐浴露制剂）

[0444]

	组分	量(wt%)	功能
1	去离子水	补足到 100	稀释剂
2	聚合物(30%活性聚合物固体)	8.00	流变改性剂
3	Sulfochem™ ES-2 CWK 表面活性剂(26%活性)	40.00	清洁性表面活性剂
4	Chembetaine™ CAD 表面活性剂(35%活性)	6.70	两性型表面活性剂
5	Merquat® Plus 聚合物(10%活性)	2.10	调理聚合物
6	EDTA 四钠	0.05	螯合试剂
7	Phenonip®	0.50	抗菌剂
8	Tween 20	0.50	香味剂增溶剂
9	香味剂	0.50	香味剂
10	FD&C Blue No. 1	1.85	染料
11	FD&C 黄 No. 6	0.85	染料
12	NaOH(18%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂
13	柠檬酸(50%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂
14	Lipopearl™ 0293 珠粒	1.0	维生素 E 输送珠粒

[0445] 然后用 NaOH(组分 12) 将各沐浴露母料制剂的 pH 依次分别提高到大约 6.0 和 6.5 的 pH 值,然后用柠檬酸(组分 13) 依次分别降低(通过返回酸添加)到大约 6.0、5.5、和 4.5 的 pH 值。在各 pH 值下,100g 和 20g 等分的各母料沐浴露制剂分别转移到 4 安士的罐和 6 打兰的小瓶中,并离心除去任何夹带的气泡。将含有经离心的制剂的样品罐和小瓶盖住并保持 24 小时,之后进行流变性和清澈性性质测量。粘度和屈服值测量在 100g 样品上进行,混浊度测量在 20g 样品上完成。数据在表 3 中给出。

[0446] 表 3

[0447] (沐浴露制剂的粘度和清澈性性能)

[0448]

目标 pH	聚合物	C-1	C-2	C-3	1	2	3a	6	9a	12	18
初始 pH	pH(实测)	5.45	5.55	5.53	5.36	5.40	5.53	5.47	5.44	5.38	5.46
	粘度 (mPa·s)	2,060	2,330	3,870	4,100	3,950	4,000	3,940	3,430	3,750	3,720
	屈服值 (dyn/cm ²)	36	14	104	236	142	98	170	148	94	146
	混浊度 (NTU)	70.1	12.3	33	156	28.1	21.6	29.4	75	13.7	29.4

[0449]

目标 pH	聚合物	C-1	C-2	C-3	1	2	3a	6	9a	12	18
加碱											
6.0	pH(实测)	6.04	6.06	6.04	6.02	6.03	6.07	6.11	5.98	6.08	6.01
	粘度 (mPa·s)	1,180	810	2,920	4,700	3,180	2,910	3,200	3,250	2,500	2,920
	屈服值 (dyn/cm ²)	12	4	82	260	118	60	132	132	66	114
	混浊度 (NTU)	42.5	5.75	22.1	29.0	16.3	11.7	16.6	46.1	10.1	19.1
加碱											
6.5	pH(实测)	6.55	6.56	6.53	6.53	6.53	6.58	6.61	6.53	6.63	6.53
	粘度 (mPa·s)	1,700	1,080	2,880	3,900	3,170	3,600	3,050	3,230	3,220	2,620
	屈服值 (dyn/cm ²)	10	6	48	128	74	40	74	62	42	56
	混浊度 (NTU)	13.5	5.83	8.68	6.63	6.10	8.40	7.14	45.2	7.34	12.40
加酸											
6.0	pH(实测)	6.03	6.03	6.08	5.93	5.99	6.09	6.09	6.04	6.11	6.02
	粘度 (mPa·s)	1,700	1,080	2,890	5,700	3,610	3,430	3,680	3,580	2,930	3,340
	屈服值 (dyn/cm ²)	18	4	78	308	132	66	148	114	70	122
	混浊度 (NTU)	43.6	5.83	23.0	36.3	17.6	12.2	18.3	25.6	11.5	19.4
加酸											
5.5	pH(实测)	5.55	5.53	5.60	5.50	5.48	5.45	5.49	5.52	5.61	5.51
	粘度 (mPa·s)	2,970	3,600	3,930	6,600	4,900	4,960	4,950	4,760	4,020	4,120
	屈服值 (dyn/cm ²)	28	14	106	348	162	90	194	156	98	158
	混浊度 (NTU)	52.7	6.46	31.3	37.7	16.8	13.4	18.7	24.6	15	24.3
加酸											
4.5	pH(实测)	4.59	4.55	4.60	4.52	4.51	4.62	4.45	4.55	4.60	4.55
	粘度 (mPa·s)	4,020	5,700	5,100	8,050	6,000	6,050	6,250	5,900	5,750	5,050
	屈服值 (dyn/cm ²)	42	28	130	412	200	112	238	192	136	184
	混浊度 (NTU)	53.1	3.54	27.3	30.0	12.1	7.42	15.1	24.9	9	20.2

[0450] 从组合的流变性和混浊度数据,明显的是,当分别与具有交联的芯和直链壳的对照聚合物、或单级的直链和交联的聚合物 C-2 和 C-3 相比时,用本发明的分级的直链芯 / 交联的壳聚合物配制的沐浴露组合物表现出优异的组合的流变性和混浊度性质 (在 pH ≤ 6)。本发明的聚合物表现出总体上更好的屈服值,表明更好的悬浮性质。

[0451] 实施例 21

[0452] 在 pH4.5 的 (在 6 打兰的小瓶中) 含聚合物 C-1、C-2、1、2、和 6 的实施例 20 的沐

浴露样品依次评价它们在 45° C 悬浮化妆珠粒 12 周的时间。含有对照聚合物 C-1 和 C-2 的沐浴凝胶制剂在老化炉中在 2 天后失败。聚合物 1、2、和 6 在老化炉中在接下来的 12 周通过。

[0453] 表 4

[0454] (12 周悬浮稳定性)

[0455]

聚合物号	通过	失败
C-1	否	是
C-2	否	是
1	是	否
2	是	否
6	是	否

[0456] 实施例 22

[0457] 单一级交联的对照聚合物 C-3 和直链对照聚合物 C-2 的物理共混物以以下共混比率制备 (C-3/C-2wt/wt) :80 :20 ;50 :50 ;40 :60 ;和 20 :80。共混物由相当于使用 2.4wt% 活性聚合物固体水平的聚合物乳液制备。将各共混物根据实施例 20 中给出的工序、组分和量配制成沐浴露母料。还包括用 100 :0C-3 聚合物和 0 :100C-2 聚合物配制的沐浴露母料来进行对比的目的。用 NaOH 将各母料共混物的 pH 依次分别提高到大约 6.0 和 6.5 的 pH 值,然后用柠檬酸(通过返回酸添加)依次分别降低到大约 6.0、5.5、和 4.5 的 pH 值。在各 pH 值下,将 100g 和 20g 等分的各母料沐浴露制剂分别转移到 4 安士的罐和 6 打兰的小瓶,并离心除去任何夹带的气泡。将含有经离心的制剂的样品罐和小瓶盖住并保持 24 小时,之后进行流变性和清澈性性质测量。碱添加到 pH6.0 和酸添加到 pH6.0、5.5、和 4.5 的粘度、屈服值、和混浊度性质测量并记录在表 5(碱添加到 pH6.5 的数据未记录)。

[0458] 表 5

[0459] (聚合物共混物的粘度和清澈性性能)

[0460]

		聚合物共混物比率 (C-3: C-2 wt/wt.)					
目标 pH	性质	100: 0	80: 20	50: 50	40: 60	20: 80	0: 100
初始	pH(初始)	5.53	5.52	5.48	5.48	5.53	5.55
	粘度 (mPa·s)	3,870	3,090	2,580	2,510	2,450	2,330
	屈服值 (dyn/cm ²)	104	58	32	26	18	14
	混浊度 (NTU)	32.5	32.3	28.6	26.3	19.9	12.3
加碱							
6.0	pH(实测)	6.04	6.04	6.00	5.99	5.98	6.06
	粘度 (mPa·s)	2,920	2,200	1,470	1,240	1,010	810
	屈服值 (dyn/cm ²)	82	36	14	8	6	4
	混浊度 (NTU)	22.1	25.1	22.2	20.3	5.0	1.75
加碱							
6.5	性质未测						
加酸							
6.0	pH(实测)	6.08	6.01	5.96	6.02	5.98	6.03
	粘度 (mPa·s)	2,890	2,160	1,900	1,540	1,290	1,080
	屈服值 (dyn/cm ²)	78	32	12	10	10	4
	混浊度 (NTU)	23.0	29.3	26.0	20.9	16.4	5.83
加酸							
5.5	pH(实测)	5.60	5.52	5.51	5.51	5.48	5.53
	粘度 (mPa·s)	3,930	3,280	3,250	3,600	3,780	3,600
	屈服值 (dyn/cm ²)	106	50	24	28	22	14
	混浊度 (NTU)	31.3	35.1	27.3	24.8	17.9	6.46
加酸							
4.5	pH(实测)	4.60	4.51	4.42	4.44	4.46	4.55
	粘度 (mPa·s)	5,100	4,150	4,390	5,910	5,850	5,700
	屈服值 (dyn/cm ²)	130	66	36	30	20	28
	混浊度 (NTU)	27.3	36.9	31.6	28.4	20.3	3.54

[0461] 当与上表 3 中的分级的直链芯 / 交联的壳聚合物比较时, 数据表明, 直链和交联的聚合物的物理共混物在沐浴露组合物中测试的 pH 值下具有较差的组的流变性和混浊度性质。

[0462] 实施例 23

[0463] 将实施例 1、2、4、7、8、9、和 10 的分级的芯壳聚合物各自配制到包含基于钠的阴离子型表面活性剂和两性型表面活性剂的清澈的沐浴凝胶清洁组合物中。加入食品级防腐剂苯甲酸钠代替烷基对羟苯甲酸。制剂组分在表 6 中给出。将组分 1 到 11 以表中所示顺序加入容器并混合。将组分 12、13、和 14 在下述测试工序期间加入沐浴凝胶制剂。将香味剂 (组分 7) 和增溶剂 (组分 8) 在添加到该容器前预混合。将各组分在温和搅拌下共混, 直到获得均质沐浴凝胶母料混合物。含有市售对照聚合物, C-4(Rheocare™TTA) 和 C-5(Carbopol® Aqua SF-1) 的沐浴凝胶母料按如上相同地配制 (2.4wt% 活性聚合物固体)。

[0464] 表 6

[0465] (用食品级防腐剂配制的清澈的沐浴凝胶)

[0466]

	组分	量 (wt%)	功能
1	去离子水	补足到 100	稀释剂
2	聚合物 (30%活性聚合物固体)	8.00	流变改性剂
3	Sulfochem™ ES-2 CWK 表面活性剂 (28%活性)	40.00	清洁性表面活性剂
4	Chembetaine™ CAD 表面活性剂 (35%活性)	6.70	两性型表面活性剂
5	Merquat® Plus 聚合物	2.10	调理聚合物
6	EDTA 四钠	0.05	螯合试剂
7	香味剂	0.50	香味剂
8	Tween 20	0.50	香味剂增溶剂
9	FD&C 蓝 No. 1	1.85	染料
10	FD&C 黄 No. 6	0.85	染料
11	NaOH (18%)	补足到 pH 6.5	pH 调节剂

[0467]

12	柠檬酸 (50%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂
13	苯甲酸钠	0.50	防腐剂
14	Lipopearl™ 珠粒	1.0	维生素 E 输送载体

[0468] 用 NaOH (组分 11) 将各母料制剂的 pH 调节到 6.5, 然后用柠檬酸 (组分 12) 依次分别降低到大约 5.5、5.0、和 4.0 的 pH 值。将苯甲酸钠 (组分 13) 加入调节到 pH5.0 的各样品, 然后将额外的柠檬酸加入以达到最终的 pH 值 4.0。在各 pH 值下, 分别将 100g 和 20g 等分的各母料沐浴凝胶制剂转移到 4 安士的罐和 6 打兰的小瓶中, 并离心除去任何夹带的气泡。将含有经离心的等分的样品罐和小瓶盖住并在环境室温保持 24 小时, 之进行流变性和清澈性性质测量。对各经 pH 调节的样品的粘度、屈服值、和混浊度性质进行测量并记录在表 7。

[0469] 表 7

[0470] (沐浴凝胶制剂的粘度和清澈性性能)

[0471]

	聚合物号								
性质	1	2	4	7	8	9	10	C-4	C-5
混浊度 (NTU) @ pH 6.5	3.0	4.9	5.3	2.88	5.36	2.03	4.11	22.9	12.0
混浊度 (NTU) @ pH 5.5	33.0	13	17	14.1	13.2	12.8	41.1	96.2	67
混浊度 (NTU) @ pH 5.0	30.0	12	16	14.7	13.1	12.5	11.1	96.0	74
混浊度 (NTU) @ pH 4.0	31.0	12.7	17	19.5	12.2	15	14.2	120	89
粘度 (mPa·s) @ pH 4.0	10,980	9,000	10,720	5,140	5,620	8,500	6,460	19,600	9,660
屈服值 (dyn/cm ²) @ pH 4.0	476	220	368	86	168	236	142	620	508

[0472] 向用返回酸处理到 pH4.0 的制剂样品加入 Lipopearl™ 珠粒 1.0wt%，基于组合物的总重量。对该样品依照上述悬浮测试工序规定测试。

[0473] 本发明的分级的芯-壳丙烯酸酯聚合物在含有酸防腐剂的基于钠的表面活性剂制剂中在低于 6 的 pH 值得到优异的清澈性。相反，市售对照聚合物 C-4 和 C-5 在相同制剂中在低于 6 的 pH 值下是雾浊或不透明的（较高的 NTU 值）。所有制剂（包括市售对照聚合物 C-4 和 C-5）都具有在 45° C 下 12 周的良好珠粒悬浮性质。

[0474] 实施例 24

[0475] 将实施例 1、2、和 4 的分级的芯壳聚合物各自配制到包含基于铵的阴离子型表面活性剂、两性型表面活性剂和接下来添加的珠光化试剂的清澈的调理香波组合物中。食品级防腐剂苯甲酸钠用作防腐剂。市售对照聚合物 C-4 (Rheocare™ TTA) 和 C-5 (Carbopol® Aqua SF-1) 相同地配制 (1.5wt% 活性聚合物固体)。该制剂由表 8 所列组分配制。

[0476] 表 8

[0477] （加入珠光化试剂的清澈的调理香波）

[0478]

	组分	量 (wt%)	功能
1	去离子水	补足到 100	稀释剂
2	聚合物 (30%活性聚合物固体)	5.00	流变改性剂
3	Sulfochem™ ALS-K 表面活性剂 (30%活性)	25.00	清洁性表面活性剂
4	Sulfochem™ EA-3 表面活性剂 (27%活性)	15.00	清洁性表面活性剂
5	Chemonics™ SI-7 表面活性剂	4.00	非离子型表面活性剂
6	Dow Corning® 2-8194 硅酮微乳液	2.00	调理试剂
7	香味剂	0.50	香味剂
8	NaOH (18%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂

[0479]

		6.5	
9	柠檬酸 (50%水性 wt/wt)	补足到 pH 4.5	pH 调节剂
10	苯甲酸钠	0.50	防腐剂
11	去离子水	10.00	稀释剂
12	云母 (金调色的)	0.20	珠光化试剂

[0480] 将组分 1 到 4 以表中所示顺序加入容器并在缓慢搅拌下混合至均质。用 NaOH (组分 8) 将各制剂的 pH 调节到大约 6.5, 然后将组分 5-7 加入各母料并均匀搅拌。然后将各母料的 pH 用柠檬酸 (组分 9) 依次分别降低到大约 5.5、5.0、和 4.0 的 pH 值。将苯甲酸钠 (组分 10) 在 pH5.0 加入各样品, 然后加入额外的柠檬酸以达到最终 pH 值 4.0。在各 pH 值下, 将各母料制剂的 20g 样品转移到另外的 6 打兰的小瓶。将该小瓶盖住, 离心除去制剂所含的任何夹杂的气泡, 并保持在环境室温 24 小时, 之后进行混浊度性质测量。此外, 对最终样品 (pH4.0) 测量粘度和屈服性质。数据在表中给出 9。

[0481] 表 9

[0482] (调理香波的粘度和清澈性性能)

[0483]

性质	聚合物号				
	1	2	4	C-4	C-5
混浊度 (NTU) @ pH 6.5	220	143	121	193	206
混浊度 (NTU) @ pH 5.5	36	30	15	117	38
混浊度 (NTU) @ pH 5.0	42	29	17	126	58
混浊度 (NTU) @ pH 4.0	40	18	14	100	61
粘度 (mPa·s) @ pH 4.0	2,670	2,940	2,960	2,900	3,350
屈服值 (dyn/cm ²) @ pH 4.0	72	52	66	56	100

[0484] 为了证明本发明的聚合物可以使珠光化的调理香波稳定化,将珠光化试剂(组分12)加入去离子水(组分11)并均匀分散。然后将分散体加入之前用返回酸调节到 pH4.0 的调理香波样品,并混合直至获得均质的珠光化制剂。遵照上述悬浮测试工序规定测试和评价各珠光化调理香波样品。

[0485] 分级的芯-壳丙烯酸酯聚合物在含有硅酮微乳液的基于铵的表面活性剂制剂中在低于6的pH值下得到优异的清澈性性质。相反,所有市售对照聚合物(C-4,和C-5)在相同制剂中在低于6的pH值下是雾浊或不透明的(较高NTU值)。所有制剂表现出在45°C 3个月的良好珠光化试剂悬浮。

[0486] 实施例 25

[0487] 将实施例2和4的分级的芯壳聚合物配制到包含阳离子型聚合物头发和皮肤调理剂和硅酮头发和皮肤调理剂的珠光化的调理香波组合物中。食品级防腐剂苯甲酸钠用作防腐剂。该制剂由表10所列组分制备。

[0488] 表 10

[0489] (珠光化的调理香波)

[0490]

	组分	量 (wt%)	功能
1	去离子水	补足到 100	稀释剂
2	聚合物 (30%活性聚合物固体)	5.00	流变改性剂
3	Sulfochem™ ALSK 表面活性剂 (30%活性)	25.00	清洁性表面活性剂
4	Sulfochem™ EA-3 表面活性剂 (27%活性)	15.00	清洁性表面活性剂
5	Jaguar Excel (2.0%溶液)	15.00	阳离子型头发和皮肤调理剂
6	Chemonix™ SI-7 表面活性剂	4.00	非离子型表面活性

[0491]

			剂
7	Dow Corning® 2-8194 硅酮微乳液	2.00	调理试剂
8	香味剂	0.50	香味剂
9	NaOH (18%水性 wt/wt)	补足到 pH 6.5	pH 调节剂
10	柠檬酸 (50%水性 wt/wt)	补足到 pH 4.0	pH 调节剂
11	苯甲酸钠	0.50	防腐剂
12	去离子水	10.00	稀释剂
13	云母 (金调色的)	0.20	珠光化试剂

[0492] 给组分如上述实施例 24 配制,不同的是,除了硅酮头发和皮肤调理剂 (组分 7) 外,还使用阳离子型调理聚合物 (组分 5)。市售对照聚合物 C-5 (Carbopol® Aqua SF-1) 如实施例 24 相同地配制 (1.5wt% 活性聚合物固体)。用 NaOH (组分 9) 将聚合物制剂的 pH 立即调节到 6.5,

[0493] 然后如前述实施例用柠檬酸 (组分 10) 依次降低到 5.5、5.0 和 4.0,不同的是将 0.5wt%NaCl (基于基于制剂组分的总重量) 加入一组调节到 pH4.0 的样品中。为了比较,对没有加入 NaCl 的第二组样品进行评价。在 pH 调节后测量粘度和混浊度值。各评价的样品的粘度和清澈性性能数据在表 11 中给出。

[0494] 表 11

[0495] (粘度和清澈性性能)

性质	2	4	C-5
[0496] 混浊度 (NTU) @ pH 6.5	194.0	200.0	353.0
混浊度 (NTU)	74.2	62.1	179.0

@ pH 5.5			
混浊度 (NTU) @ pH 5.0	69.1	57.7	181.0
[0497] 混浊度 (NTU) @ pH 4.0 (NaCl)	47.2	49.2	128.0
粘度 (mPa·s) @ pH 6.5	4,870	4,350	3,500
粘度 (mPa·s) @ pH 4.0 (不含 NaCl)	8,600	7,500	7,180
粘度 (mPa·s) @ pH 4.0 (含 NaCl)	12,000	11,450	12,060

[0498] 为了证明本发明的聚合物可以使珠光化的调理香波稳定化,将珠光化试剂(组分13)加入去离子水(组分12)并均匀分散。然后将分散体加入之前用返回酸调节到 pH4.0 的调理香波样品,并混合直至获得均质的珠光化制剂。遵照上述悬浮测试工序规定测试和评价各珠光化调理香波样品。

[0499] 本发明的分级的芯-壳丙烯酸酯聚合物在含有包含阳离子型聚合物和硅酮头发和皮肤调理剂的调理组合料的基于铵的表面活性剂制剂中在低于 6 的 pH 值下得到优异的清澈性性质。本发明的聚合物即使在添加碱金属盐如 NaCl 后仍保持良好的清澈性性质。市售对照聚合物(C-5)虽然得到良好的流变性质,但使制剂在低于 6 的 pH 值下是雾浊或不透明的(较高的 NTU 值)。所有制剂都表现出在 45° C 下 3 个月的良好珠光化试剂悬浮。

[0500] 阳离子型聚合物可以被其它合成单体或聚合物阳离子型调理剂代替和/或与其共混,和/或制剂中存在的量可以调节到与本发明聚合物的协同作用最大化。而且,如需要,硅酮微乳液头发和皮肤调理剂可以被乳液中较大尺寸的颗粒代替。

[0501] 实施例 26

[0502] 基于皂的淋浴凝胶组合物由表 12 中给出的组分配制。

[0503] 表 12

[0504] (基于皂的淋浴凝胶)

[0505]

		组分	量 (wt%)	功能
部分 A	1	去离子水	补足到 100	稀释剂
	2	氢氧化钾 (87.5%水性 wt/wt)	6.60	中和剂
部分 B	3	去离子水	补足到 100	稀释剂
	4	甘油	6.00	润湿剂
	5	月桂酸	12.00	脂肪酸
	6	肉豆蔻酸 (1499)	6.50	脂肪酸
	7	棕榈酸 (1698)	1.50	脂肪酸
	8	2 号聚合物 (30%活性聚合物固体)	7.0	流变改性剂
部分 C	9	矿物油, #26 型 (24-28 mm ² /s)	10.00	柔顺剂
	10	丙二醇	2.00	润湿剂
	11	Neolone® 950	0.05	防腐剂

[0506] 部分 A 通过将氢氧化钾溶于去离子水和加热该组合物至 80° C 来制备。部分 B 通过将添加甘油和脂肪酸 (组分 5、6、和 7) 至去离子水并混合直到脂肪酸完全熔化来另外制备。一旦脂肪酸熔化并均匀混合, 将 2 号聚合物加入该混合物。将部分 A 在搅拌下缓慢加入部分 B, 同时温度保持在 80° C。将部分 AB 组合物混合 30-60 分钟。在获得均质混合物后, 使部分 AB 组合物在环境室温 (20-21° C) 冷却。将矿物油 (组分 9) 在约 60-70° C 的温度加入 AB 组合物。进一步冷却到 40° C 后, 将组分 10 和 11 加入并均匀混合到制剂中。使该制剂温和搅拌下冷却, 直到达到环境室温。24 小时后记录以下物理数据: pH=9.4; 粘度 (纺锤体 no. 4@20rpm)=6000mPa · s; 和屈服值 =60dyn/cm²。

[0507] 虽然该实施例例举了用碱进行脂肪酸的原位皂化, 预中和的脂肪酸盐也可以用于清洁制剂的配制。此外, 高清澈性基于皂的淋浴凝胶也可以不用矿物油组分制备。

[0508] 实施例 27

[0509] 基于珠光化的皂 / 表面活性剂共混物的淋浴凝胶组合物由表 13 中所列组分制备。

[0510] 表 13

[0511] (基于皂 / 表面活性剂共混物的淋浴凝胶)

[0512]

		组分	量 (wt%)	功能
部分 A	1	去离子水	补足到 100	稀释剂
	2	氢氧化钾 (91.5%水性 wt/wt)	4.35	中和剂
部分 B	3	去离子水	25.42	稀释剂
	4	甘油	8.00	润湿剂
	5	月桂酸	7.20	脂肪酸
	6	肉豆蔻酸	2.40	脂肪酸
	7	棕榈酸	2.40	脂肪酸
	8	2 号聚合物 (30%活性聚合物固体)	7.0	流变改性剂
部分 C	9	Sulfochem ES-2K (26.1% 活性)	15.00	清洁性表面活性剂
	10	Chembetaine™ CAD (35%活性)	12.88	两性型表面活性剂
	11	Neolone® 950	0.05	防腐剂
	12	Liposphere™ 0031 珠粒	0.15	含有化妆珠粒的保湿剂
	13	Lipopearl™ 0091 珠粒	0.15	含有化妆珠粒的保湿剂
	14	柠檬酸 (50%水性 wt/wt)	0.5	pH 调节剂

[0513] 部分 A 通过将氢氧化钾溶于去离子水和加热该组合物至 80° C 来制备。部分 B 通过在混合下添加甘油和 2 号聚合物至去离子水来分开制备。将脂肪酸 (组分 5、6、和 7) 加入加热到 80° C 的部分 B, 并混合直至脂肪酸完全熔化。一旦脂肪酸熔化和均匀混合, 将部分 A 在搅拌下缓慢加入部分 B, 同时保持温度在 80° C。将部分 AB 组合物混合 30-60 分钟。在获得均质混合物后, 使部分 AB 组合物在环境室温 (20-21° C) 冷却。将表面活性剂组合料 (组分 9 和 10) 以所列顺序在搅拌下加入 AB 组合物并搅拌均匀。进一步冷却到 40° C 后, 将组分 11 到 14 顺序加入并均匀混合到制剂。使该制剂在温和搅拌下冷却到环境室温。24 小时后记录以下物理数据: pH=9.5; 粘度 (纺锤体号 4@20rpm)=2500mPa·s; 和混浊度=7.7NTU。

[0514] 实施例 28

[0515] 含有食品防腐剂的高油含量保湿沐浴露用以下给出的组分和工序制备。市售对照聚合物 C-4 (Rheocare™ TTA) 和 C-5 (Carbopol® Aqua SF-1) 相同地配制 (2wt% 活性聚合物固体)。还制备空白制剂 (无活性流变性改性的聚合物)。

[0516] 表 14

[0517] (保湿沐浴露)

[0518]

		组分	量 (wt%)	功能
部分 A	1	去离子水	补足到 100	稀释剂
	2	Versene™ 220 (EDTA 四钠)	0.05	螯合试剂
	3	Sulfochem™ALS 表面活性剂 (30% 活性),	15.00	清洁性表面活性剂
	4	Sulfochem™* EA-3 (27% 活性)	25.00	清洁性表面活性剂
部分 B	5	Florasun® 90 葵花油	18.00	调理剂 / 柔顺剂
	6	2 号聚合物 (30% 活性聚合物固体)	6.60	流变改性剂
部分 C	7	N-Hance® 3000	0.30	阳离子型调理剂
	8	甘油 99.7% USP	5.00	润湿剂
部分 D	9	NaOH (18% 水性 wt/wt)	1.50	pH 调节剂

[0519]

部分 E	10	苯甲酸钠	0.50	防腐剂
	11	柠檬酸 (100%)	0.25	pH 调节剂
	12	Chembetaine™ CGF (35% 活性)	5.0	两性型表面活性剂

[0520] 沐浴露根据以下工序配制：

[0521] 1) 合并部分 A 组分并混合均匀。调节混合速度以保持发泡最小；

[0522] 2) 将部分 B 组分以所列顺序加入部分 A 并混合，混合均匀；

[0523] 3) 在分开的容器中，预混合部分 C 组分并加入部分 AB，并混合均匀；

[0524] 4) 将部分 D (NaOH) 加入部分 ABC，根据需提高混合速度以保持良好的漩涡；和

[0525] 5) 将部分 E 以所列顺序一次一组分加入部分 ABCD 并在添加之间良好混合。根据需提高混合速度以保持混合漩涡。

[0526] 对高油含量沐浴露制剂评价 Brookfield 粘度 (纺锤体号 6@20rpm)，并目视评价质地和相相分离 (在 1 周、2 周、和 8 周)。结果在下表给出。分离在本文中定义为制剂中任何组分的 2 或更多明显层或相 (包括但不限于不溶性物质、可溶物质、油状物质等) 的可视存在。对于相稳定性评级：(0= 相分离；1= 无相分离)。

[0527] 表 15

	聚合物号	活性聚合物固体	粘度 (mPa·s)	质地	相稳定性		
					1 周	2 周	8 周
[0528]	空白	0	19,590	--	0	0	0
	C-4	2.0	11,440	光滑	1	1	1
	C-5	2.0	13,360	光滑	1	1	1
	2	2.0	14,910	光滑	1	1	1

[0529] 实施例 29

[0530] 不含硫酸盐的沐浴凝胶由下表所列组分配制。2 和 4 号聚合物用作流变性改性组分。市售对照 C-5 为了比较目的相同地配制。

[0531] 表 16

[0532] (无硫酸盐的沐浴凝胶)

[0533]

	组分	量(wt%)	功能
1	去离子水	补足到 100	稀释剂
2	2 号聚合物(30%活性聚合物固体)	8.0	流变改性剂
3	NaOH(18%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂
4	Chemoryl™ SFB-10SK 表面活性剂 共混物(32%活性)	30.0	温和清洁性表面活性剂 共混物(无硫酸盐)
5	椰油酰氨基丙基甜菜碱(38 %活性)	8.0	两性型清洁性表面活性 剂
6	苯甲酸钠	0.5	防腐剂
7	柠檬酸(50%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂

[0534] 将测试聚合物(组分 2)加入玻璃烧杯中去离子水(组分 1)并均匀混合。用 NaOH(组分 3)将制剂 pH 调节到 6.5,然后将表面活性剂(组分 4)和(组分 5)加入烧杯内容物并混合均匀。将等分的沐浴凝胶制剂转移到 6 打兰的小瓶以进行 pH 和混浊度测量。用柠檬酸(组分 7)将烧杯的沐浴凝胶内容物的 pH 调节到 5.5。将等分的经 pH 调节的沐浴凝胶组合物转移到 6 打兰的小瓶以进行混浊度确定。再用柠檬酸(组分 7)将烧杯中的沐浴凝胶的 pH 调节到 5.0,并将另一等分的经 pH 调节的沐浴凝胶转移到 6 打兰的小瓶以进行

混浊度测试。将食品量苯甲酸钠加入烧杯中的沐浴凝胶（之前调节到 pH5.0），并用柠檬酸（组分 7）进行最终 pH 调节以达到 pH4.0。在该最终 pH 调节 24 小时后测量粘度性质和屈服值性质。流变性和混浊度测量的数据报告于表 17。

[0535] 表 17

性质	聚合物号		
	2	4	C-5
混浊度 (NTU) @ pH 6.5	5.65	8.59	52.1
混浊度 (NTU) @ pH 5.5	27.2	38.7	204
混浊度 (NTU) @ pH 5.0	31.6	42.7	221
粘度 (mPa·s) @ pH 4.0	15,150	10,200	8,000
屈服值 (dyn/cm ²) @ pH 4.0	360	360	380

[0537] 在低 pH 制剂中，与市售丙烯酸酯共聚物标准相比，本发明的聚合物表现出显著较好的流变性和清澈性性质。

[0538] 实施例 30

[0539] 该实施例表现出含有 2 号聚合物的面部磨砂膏组合物的配制。制剂组分列于表 18。

[0540] 表 18

[0541] （面部磨砂膏）

[0542]

	组分	量 (wt%)	功能
1	去离子水	补足到 100	稀释剂
2	EDTA 二钠	0.05	螯合试剂
3	2 号聚合物 (33.6%活性聚合物固体)	6.72	流变改性剂
4	Sulfochem TM AOS 表面活性剂 (40%活性),	7.575	清洁性表面活性剂
5	NaOH (18%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂
6	Chemoryl TM SFB-10SK 表面活性剂 (32%活性)	31.70	两性型表面活性剂

[0543]

7	Tween 20	1.0	增溶剂
8	Lebermuth 香味剂油 (No. 90-3000-62)	0.45	香味剂
9	Glucam™ E-10 甲基葡糖苷	0.50	非离子型表面活性剂/润湿剂
10	Geogard® Ultra (苯甲酸钠)	1.00	防腐剂
11	Chembetaine LEC (35%活性)	8.00	两性型表面活性剂
12	柠檬酸 (50%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂
13	Florabeads™ 霍霍巴 28/60 Sonora 砂	0.10	去角质试剂
14	Florabeads™ 霍霍巴 28/60 吉普赛玫瑰	0.10	去角质试剂

[0544] 面部磨砂膏根据以下工序配制：

[0545] 1) 在温和混合下将 EDTA 二钠 (组分 2) 加入温热至 30-40° C 的去离子水 (组分 1), 直到二钠 EDTA 完全溶解；

[0546] 2) 将 2 号聚合物 (组分 3) 加入混合物直到完全分散, 然后加入清洁性表面活性剂 (组分 4) 并继续混合直到均匀；

[0547] 3) 在连续搅拌下, 用 NaOH (组分 5) 中和该制剂以将制剂的 pH 升高到 6.6-6.8；

[0548] 4) 加入两性型表面活性剂 (组分 6) 和混合均匀；

[0549] 在分开的容器中, 将两性型表面活性剂 (组分 6) 和香味剂油 (组分 7) 预共混, 并将该预共混物加入母料制剂和混合均匀；

[0550] 5) 在分开的容器中预共混聚山梨醇酯 20 (组分 7) 和香味剂油 (组分 8), 将该共混物加入制剂和混合均匀；

[0551] 6) 以所列顺序加入非离子型表面活性剂 / 润湿剂、防腐剂、和两性型表面活性剂 (分别为组分 9、10、和 11) 和混合均匀；

[0552] 7) 柠檬酸 (组分 12) 将 pH 调节到 5.3-5.4, 加入去角质试剂 (组分 13 和 14) 和混合均匀。

[0553] 实施例 31

[0554] 该实施例展示了含有药妆试剂、水杨酸的面部磨砂膏的配制。制剂组分列于表 19。

[0555] 表 19

[0556] (面部磨砂膏)

[0557]

	组分	量 (wt%)	功能
1	去离子水	补足到 100	稀释剂
2	EDTA 二钠	0.050	螯合试剂
3	2 号聚合物 (33.6%活性聚合物固体)	6.72	流变改性剂
4	Sulfochem TM AOS 表面活性剂 (40%活性),	22.50	清洁性表面活性剂
5	NaOH (18%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂
6	Chembetaine TM CAD 表面活性剂 (35%活性)	5.70	两性型表面活性剂
7	Lebermuth 香味剂油 (No. 50-8001-30)	0.40	香味剂
8	去离子水	12.53	稀释剂
9	Zema TM 丙二醇	2.00	稀释剂
10	Sulfochem TM AOS 表面活性剂 (40%活性),	7.50	清洁性表面活性剂
11	水杨酸	2.00	药妆
12	Chembetaine TM CAD 表面活性剂 (35%活性)	5.70	两性型表面活性剂
13	Glucam TM E-10 甲基葡糖苷	0.50	非离子型表面活性剂/润湿剂
14	Geogard® Ultra (苯甲酸钠)	1.00	防腐剂

[0558]

15	柠檬酸 (50%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂
16	Unispheres TM NLT-2312 化妆珠粒	0.20	药妆/去角质剂

- [0559] 面部磨砂膏按如下配制：
- [0560] 1) 在温和混合下将 EDTA 二钠（组分 2）加入温热至 30-40° C 的去离子水（组分 1），直到二钠 EDTA 完全溶解；
- [0561] 2) 将 2 号聚合物（组分 3）加入混合物直到完全分散，然后加入清洁性表面活性剂（组分 4）并继续混合直到均匀；
- [0562] 3) 在连续搅拌下，用 NaOH（组分 5）中和该制剂以将制剂的 pH 升高到 6.6-6.8；
- [0563] 4) 在分开的容器中，将两性型表面活性剂（组分 6）和香味剂油（组分 7）预共混，并将该预共混物加入母料制剂和混合均匀；
- [0564] 5) 在分开的容器中预共混去离子水（组分 8）、丙烷二醇（组分 9）、阴离子表面活性剂（组分 10）、水杨酸（组分 11）、两性型表面活性剂（组分 12）和非离子型表面活性剂 / 润湿剂（组分 13）和混合均匀；
- [0565] 6) 将该预共混物加入母料制剂和混合均匀；
- [0566] 7) 加入苯甲酸钠（组分 14）和用柠檬酸（组分 15）将 pH 调节到 4.0-4.4；
- [0567] 8) 加入去角质试剂（组分 16）和混合均匀。
- [0568] 实施例 32
- [0569] 以下实施例表现出用本发明的聚合物配制的液体洗碗清洁剂。该制剂组分在表 20 中给出。
- [0570] 表 20
- [0571] （液体洗碗清洁剂）
- [0572]

	组分	量 (wt%)	功能
--	----	---------	----

[0573]

1	去离子水	补足到 100	稀释剂
2	2 号聚合物 (2.0 wt%活性固体)	7.0	流变改性剂
3	Sulfochem™ SLS 表面活性剂 (30%活性)	37.39	表面活性剂
4	Sulfochem™ ES-70 表面活性剂 (70%活性)	12.05	表面活性剂
5	Chemoxide™ CAW 表面活性剂 (30%活性)	3.11	表面活性剂
6	Geogard® Ultra (苯甲酸钠)	1.0	防腐剂
7	NaOH (18%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂
8	柠檬酸 (50%水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂

[0574] 洗碗液根据以下工序配制：

[0575] 1) 在配有磁性搅拌棒的烧杯中将聚合物（组分 2）加入去离子水（组分 1），并在缓慢搅拌（200rpm）下混合；

[0576] 2) 将表面活性剂（组分 3、4、和 5）以所列顺序加入烧瓶并调节搅拌速率以避免过度泡沫产生；

[0577] 3) 加入防腐剂（组分 6）并混合均匀，均质化；

[0578] 4) 用 NaOH（组分 7）和 / 或柠檬酸（组分 8）将组合物的 pH 调节到 pH5.5；和任选的

[0579] 5) 根据需要加入香味剂或颜色。

[0580] 实施例 33

[0581] 该实施例表现出，通过降低包含本发明的分级的芯壳聚合物和食品级防腐剂的表面活性剂组合物的 pH，不用额外的碱性 pH 调节剂中和该聚合物就能获得良好的流变性质和足够的产物清澈性。该表面活性剂组合物由表 21 所列组分配制。

[0582] 表 21

[0583] （增稠的酸化表面活性剂组合物）

[0584]		组分	量 (wt%)	功能
	1	去离子水	补足到 100	稀释剂
	2	聚合物 3 (33.7%活性聚合物固体)	7.42	流变改性剂
	3	Sulfochem™ ES-2 CWK 表面活性剂 (28%活性)	40.00	清洁性表面活性剂
	4	Chembetaine™ CAD 表面活性剂 (35%活性)	6.70	两性型表面活性剂
	5	苯甲酸钠	0.25	防腐剂
	6	柠檬酸 (50% 水性 wt/wt)	补足到 pH	pH 调节剂

[0585] 将组分 1 到 5 以表中所示顺序加入容器并在缓慢搅拌下混合,直到获得均匀的母料制剂。测量并记录制剂的初始 pH。用柠檬酸 (组分 6) 将制剂的 pH 依次降低到大约 5.0 和 4.5。在各 pH 值下,分别将 100g 和 20g 等分的母料制剂转移到 4 安士的罐和 6 打兰的小瓶,并离心除去任何夹带的气泡。将含有经离心的制剂的样品罐和小瓶盖住并保持 24 小时,之后进行流变性和清澈性性质测量。粘度和屈服值测量在 100g 样品上进行和混浊度测量在 20g 样品上完成。数据在表 22 中给出。

[0586] 表 22

[0587]		pH (初始)	pH (5.0)	pH (4.5)
	pH 值	5.54	4.96	4.57
	粘度 (mPa·s)	3,340	3,810	3,930
[0588]	屈服值 (dyn/cm ²)	132	142	146
	混浊度 (NTU)	16.4	28.7	43

[0589] 实施例 34

[0590] 该实施例展示了在纺织品印刷膏剂 (Ex. 34A) 和在纺织品涂覆制剂 (Ex. 34B) 中以表 23 中所示的活性聚合物重量 % 将分级的芯壳聚合物用作增稠剂。

[0591] 表 23

[0592] (纺织品处理组合物)

[0593]

	组分	实施例 34A	实施例 34B
1	去离子水	补足到 100%	补足到 100%
2	2 号聚合物	1.5 (wt% 活性固体)	0.76 (wt% 活性固体)
3	氢氧化铵 (28%活性) 至 pH	pH 9.7	pH 8.5
4	Printrite® 595 粘合剂	5.0	--
5	Hycar® 2671 粘合剂	--	41.86
6	颜料	5.0	--
7	Foamaster® DF-160L 消泡剂	--	0.25
8	硝酸铵 (25%水性 wt/wt)	--	0.45

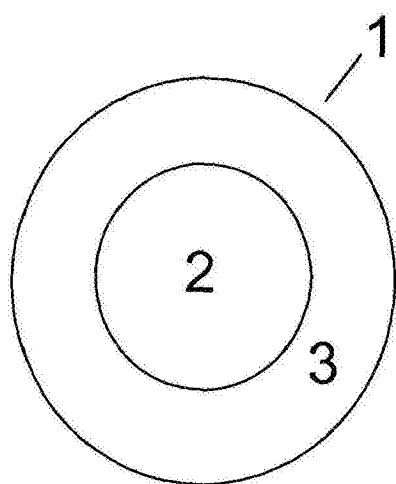


图 1

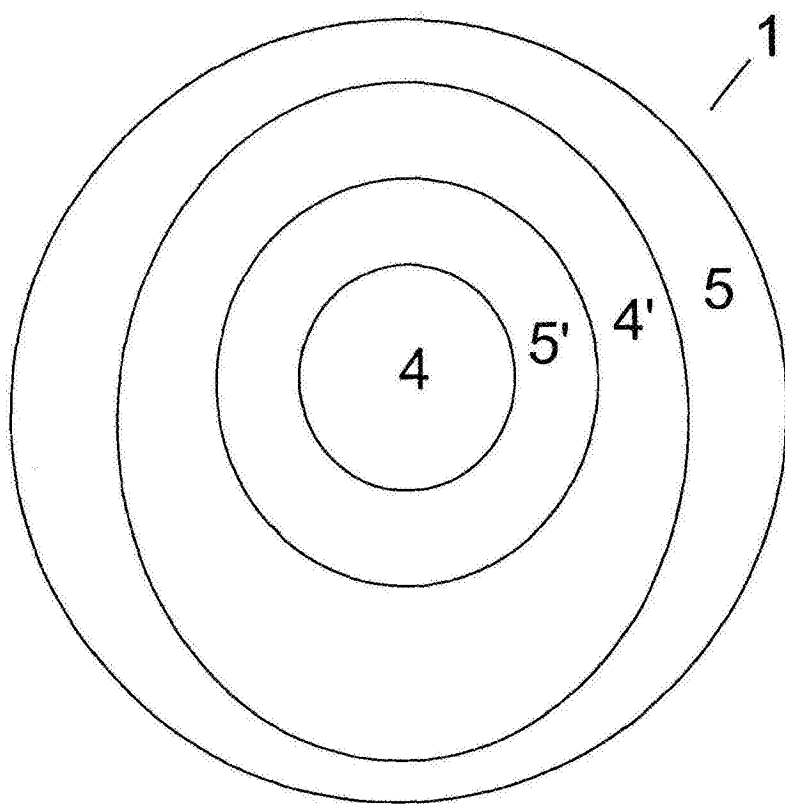


图 2

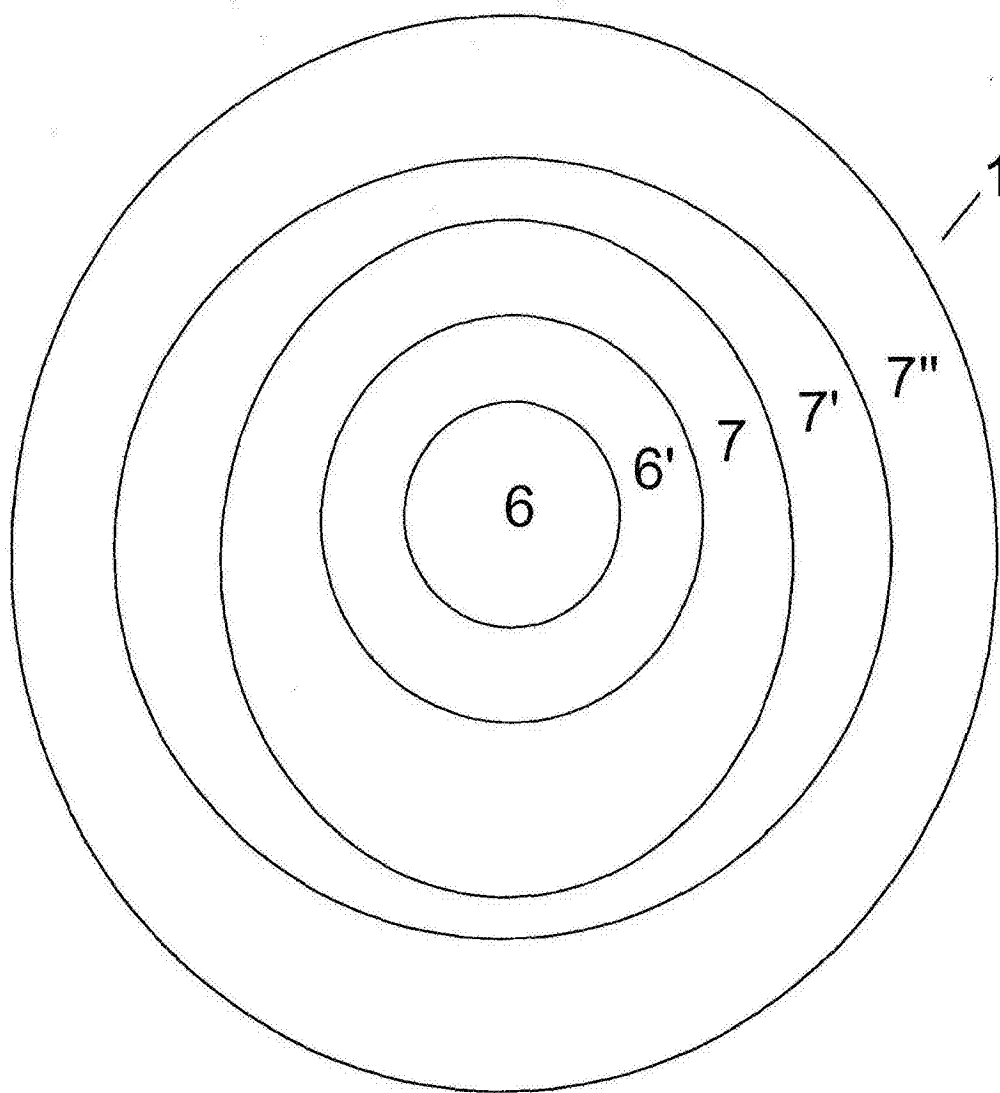


图 3

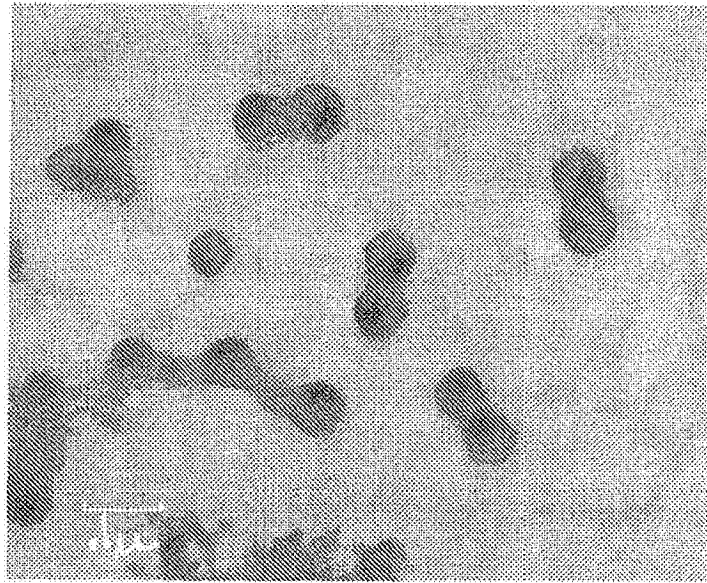


图 4