



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104994836 B

(45)授权公告日 2018.10.19

(21)申请号 201380073245.0

(72)发明人 B·D·菲古拉 K·沙里 W-Y·杨

(22)申请日 2013.12.12

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

11247

申请公布号 CN 104994836 A

代理人 张双双 唐秀玲

(43)申请公布日 2015.10.21

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

A61K 8/81(2006.01)

61/739,830 2012.12.20 US

A61Q 19/10(2006.01)

A61Q 5/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.18

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 1264712 A, 2000.08.30,

PCT/US2013/074586 2013.12.12

CN 101535350 A, 2009.09.16,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/099585 EN 2014.06.26

WO 91/16037 A1, 1991.10.31,

CN 1471545 A, 2004.01.28,

(73)专利权人 路博润先进材料公司

审查员 张裕杭

地址 美国俄亥俄州

权利要求书3页 说明书35页

(54)发明名称

刺激性减轻聚合物及其用途

(57)摘要

本发明提供了温和的清洁和清洗组合物,以及减轻由严苛去污表面活性剂引起的刺激的方法。本发明涉及一种减少与包含至少一种表面活性剂的清洁组合物相关的皮肤刺激的方法,该方法包括组合有效量的至少一种非离子两亲性聚合物与至少一种去污表面活性剂,所述至少一种去污表面活性剂选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和其两种或更多种的组合。所述至少一种非离子两亲性刺激减轻聚合物由包含至少一种亲水单体和至少一种疏水单体的可自由基聚合的单体组合物制备,其中所述N-乙烯基内酰胺和所述疏水单体选自C₁-C₂₂羧酸的乙烯基酯或至少一种选自(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯、缩合单体、半疏水单体,或它们的混合物的单体。

1. 一种用于减轻去污组合物的眼和/或皮肤刺激的交联的非离子两亲性分散体聚合物,由可自由基聚合的单体混合物制备,所述单体混合物包含:

i) 基于总单体重量为60-90重量%的N-乙烯基吡咯烷酮;

ii) 10-35重量%的至少一种乙烯基酯,所述至少一种乙烯基酯选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-甲基己酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、异辛酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯;

iii) 0重量%至5重量%的(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯,所述(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯选自(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯和(甲基)丙烯酸山嵛基酯;以及

iv) 0重量%至4.5重量%的至少一种缔合单体和/或半疏水单体,所述重量百分比基于总单体重量

v) 基于聚合物的干重为0.01-1重量%的至少一种交联剂,

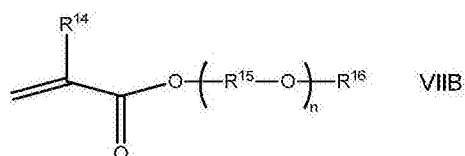
其中所述去污组合物包含:

a) 水;

b) 1-5重量%的所述交联的非离子两亲性分散体聚合物;

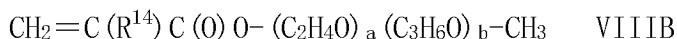
c) 6-20重量%的含有阴离子表面活性剂和两性表面活性剂的表面活性剂混合物;前提是必须存在单体iii)和iv)中的至少一种,并且当两种单体iii)和iv)都存在于所述单体混合物中时,所述单体iii)和iv)的总重量不能超过总单体混合物重量的5重量%,

其中所述缔合单体由式VIIIB表示:



其中R¹⁴为氢或甲基,R¹⁵为二价亚烷基结构部分,独立地选自C₂H₄、C₃H₆和C₄H₈,n为在10至60的范围内的整数,(R¹⁵-O)可以无规或嵌段构型排列;R¹⁶为取代或未取代的烷基,选自C₈-C₃₀直链烷基、C₈-C₃₀支化烷基、C₈-C₃₀碳环烷基、C₂-C₃₀烷基取代的苯基、芳烷基取代的苯基、和芳基取代的C₂-C₃₀烷基,其中R¹⁶烷基、芳基、苯基任选包含选自羟基、烷氧基、苄基、苯乙烯基和卤素基团的一个或多个取代基,

其中所述半疏水单体选自由式VIIIA和VIIIB表示的至少一种单体:



其中R¹⁴为氢或甲基,“a”为在0至120的范围内的整数;“b”为在0至120的范围内的整数;前提是“a”和“b”不能同时为0。

2. 根据权利要求1的使用的聚合物,其中所述单体混合物包含0.5重量%至5重量%的(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯,所述(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯选自(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯和(甲基)丙

烯酸山嵛基酯。

3. 根据权利要求1的使用的聚合物,其中所述单体混合物包含0.5重量%至4.5重量%的至少一种缔合单体和/或半疏水单体,所述重量百分比基于总单体重量。

4. 根据权利要求1的使用的聚合物,其中所述单体混合物包含基于聚合物的干重为0.1-0.3重量%的至少一种交联剂。

5. 根据权利要求1的使用的聚合物,其中“a”为在2至120的范围内的整数。

6. 根据权利要求1的使用的聚合物,其中“a”为在5至45的范围内的整数。

7. 根据权利要求1的使用的聚合物,其中“a”为在10至25的范围内的整数。

8. 根据权利要求1的使用的聚合物,其中“b”为在2至120的范围内的整数。

9. 根据权利要求1的使用的聚合物,其中“b”为在5至45的范围内的整数。

10. 根据权利要求1的使用的聚合物,其中“b”为在10至25的范围内的整数。

11. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述至少一种乙烯基酯选自乙酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、或它们的混合物。

12. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述至少一种缔合单体为聚乙氧基化的甲基丙烯酸山嵛基酯,且所述半疏水单体是甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯。

13. 根据权利要求11的使用的聚合物,其中所述至少一种缔合单体为聚乙氧基化的甲基丙烯酸山嵛基酯,且所述半疏水单体是甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯。

14. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述至少一种(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯单体选自甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、或它们的混合物。

15. 根据权利要求13的使用的聚合物,其中所述至少一种(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯单体选自甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、或它们的混合物。

16. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述缔合单体和/或半疏水单体含有2至30的乙氧基化度。

17. 根据权利要求15的使用的聚合物,其中所述缔合单体和/或半疏水单体含有2至30的乙氧基化度。

18. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述阴离子表面活性剂含有平均1至3的乙氧基化度。

19. 根据权利要求17的使用的聚合物,其中所述阴离子表面活性剂含有平均1至3的乙氧基化度。

20. 根据权利要求18的使用的聚合物,其中所述阴离子表面活性剂含有平均1至2的乙氧基化度。

21. 根据权利要求19的使用的聚合物,其中所述阴离子表面活性剂含有平均1至2的乙氧基化度。

22. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述阴离子表面活性剂/所述两性表面活性剂的比值为10:1至2:1重量/重量。

23. 根据权利要求20或21的使用的聚合物,其中所述阴离子表面活性剂/所述两性表面活性剂的比值为10:1至2:1重量/重量。

24. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述阴离子表面活性剂选自钠或铵的十二烷基硫酸盐、月桂基硫酸盐、月桂基聚氧乙烯醚硫酸盐,或它们的混合物。

25. 根据权利要求23的使用的聚合物,其中所述阴离子表面活性剂选自钠或铵的十二烷基硫酸盐、月桂基硫酸盐、月桂基聚氧乙烯醚硫酸盐,或它们的混合物。

26. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述两性表面活性剂为椰油酰氨基丙基甜菜碱。

27. 根据权利要求25的使用的聚合物,其中所述两性表面活性剂为椰油酰氨基丙基甜菜碱。

28. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述缔合单体选自聚乙氧基化的(甲基)丙烯酸月桂基酯、聚乙氧基化的(甲基)丙烯酸鲸蜡基酯、聚乙氧基化的(甲基)丙烯酸鲸蜡硬脂基酯、聚乙氧基化的(甲基)丙烯酸硬脂基酯、聚乙氧基化的(甲基)丙烯酸二十烷基酯、聚乙氧基化的甲基丙烯酸山嵛基酯、聚乙氧基化的(甲基)丙烯酸蜡基酯、聚乙氧基化的(甲基)丙烯酸二十八烷基酯、聚乙氧基化的(甲基)丙烯酸三十烷基酯,其中单体的聚乙氧基化的部分含有2至50个氧化乙烯单元,且所述半疏水单体选自甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯或聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯,其中单体的聚乙氧基化部分包含2至50个氧化乙烯单元。

29. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述交联剂选自具有平均3个可交联的不饱和官能团的单体。

30. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述交联剂为季戊四醇三烯丙基醚。

31. 根据权利要求29的使用的聚合物,其中所述交联剂为季戊四醇三烯丙基醚。

32. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述分散体聚合物在空间稳定剂聚合物的存在下制备。

33. 根据权利要求32的使用的聚合物,其中所述空间稳定剂选自N-乙基吡咯烷酮/甲基丙烯酸硬脂基酯/丙烯酸丁酯的共聚物, C₂₀-C₂₄烷基取代的琥珀酸酐与多元醇的反应产物的酯,所述多元醇选自甘油和/或含2至6个甘油单元的聚甘油,以及它们的混合物。

34. 根据权利要求1-10中任一项的使用的聚合物,其中所述去污组合物选自洗发水、沐浴露、沐浴凝胶、液体洗手皂、液体餐具洗涤剂、宠物用清洁产品、湿润清洁擦拭巾,或洁面乳。

35. 根据权利要求27的使用的聚合物,其中所述去污组合物选自洗发水、沐浴露、沐浴凝胶、液体洗手皂、液体餐具洗涤剂、宠物用清洁产品、湿润清洁擦拭巾,或洁面乳。

36. 根据权利要求28的使用的聚合物,其中所述去污组合物选自洗发水、沐浴露、沐浴凝胶、液体洗手皂、液体餐具洗涤剂、宠物用清洁产品、湿润清洁擦拭巾,或洁面乳。

37. 根据权利要求31的使用的聚合物,其中所述去污组合物选自洗发水、沐浴露、沐浴凝胶、液体洗手皂、液体餐具洗涤剂、宠物用清洁产品、湿润清洁擦拭巾,或洁面乳。

38. 根据权利要求33的使用的聚合物,其中所述去污组合物选自洗发水、沐浴露、沐浴凝胶、液体洗手皂、液体餐具洗涤剂、宠物用清洁产品、湿润清洁擦拭巾,或洁面乳。

39. 根据权利要求34的使用的聚合物,其中所述去污组合物选自婴儿洗发水。

40. 根据权利要求35-38中任一项的使用的聚合物,其中所述去污组合物选自婴儿洗发水。

刺激性减轻聚合物及其用途

发明领域

[0001] 在一个方面,本发明涉及线性和交联的非离子两亲性聚合物及其在含表面活性剂的组合物中作为眼和/或皮肤刺激性缓和剂的用途。本发明的交联的非离子两亲性聚合物是有利的,这是因为它们在宽pH范围内也对清洁配制剂提供调整的屈服应力性能。本发明的示例性实施例涉及一种通过在其中包含本发明的线性和/或交联的非离子两亲性聚合物,而减轻在含有表面活性剂的个人护理清洁组合物、宠物护理清洁组合物、家庭护理清洗组合物、和刺激性降低的工业和公共机构护理清洗组合物中对皮肤和眼的刺激的方法。

[0002] 背景

[0003] 去污剂,如阴离子、阳离子、两性和非离子表面活性剂广泛用于水基清洁配制剂。在个人护理清洁产品(例如洗发水、沐浴露(body washes)、洁面乳、液体洗手皂、手用擦拭物等),宠物护理用品(例如洗发水),家庭护理清洗产品(例如硬表面清洗剂、衣用洗涤剂、洗碗皂、自动洗碗机洗涤剂、淋浴和浴缸清洁剂、浴室清洁剂、洗车洗涤剂等),以及工业和公共机构护理清洗剂(高强度的清洗剂、洗涤剂等)中,表面活性剂包为在去污配制剂中最重要的组分。这些组合物通常包含一种或多种表面活性剂的混合物作为活性去污成分。表面活性剂:1)改善了受污基材的润湿性;2)使得污垢/油/皮脂从基材松脱;和3)将松脱的污垢/油/皮脂颗粒乳化、增溶和/或悬浮于水性洗涤介质中。

[0004] 虽然在原则上,任何表面活性剂类型(例如阳离子、阴离子、非离子、两性类型)适于用作清洁或清洗应用中的去污剂,但在实践中,大多数个人护理清洁剂和家用清洗产品使用阴离子表面活性剂配制,或使用作为主去污剂的阴离子表面活性剂与选自其他表面活性剂类型的一种或多种次级表面活性剂的组合配制。阴离子表面活性剂由于其优秀的去污性能而用作在个人护理清洁剂和洗涤清洗产品中的去污剂之一。在这些配制剂中传统使用的示例性的阴离子表面活性剂包括烷基硫酸盐、烷基苯磺酸盐、以及烯烃磺酸盐。虽然阴离子表面活性剂,特别是阴离子硫酸盐和磺酸盐为非常有效的去污剂,但它们在通常用于有效去污的浓度下对皮肤和眼睛往往会为刺激性的。公知阴离子表面活性剂吸附甚至渗透入皮肤的表层,导致对皮肤的刺激。此刺激特征性地表现为皮肤的变红、皴裂、鳞屑脱落、皮疹产生、瘙痒,并且在极端情况下,表现为皮肤龟裂或眼睛中的灼烧感。

[0005] 对于消费者而言,越来越重要的是水性清洁组合物为有效的清洁剂且温和。如果清洁组合物要与毛发和皮肤直接接触,则这些组合的性能尤其有用。因此,配制剂设计师努力提供具有这些性能的个人护理清洁产品、家用洗涤剂和清洗剂以及公共机构和工业清洗剂。

[0006] 赋予清洁剂,特别是为个人护理用途配制的那些清洁剂温和性的尝试涉及谨慎选择在产品中使用的表面活性剂。已知可以通过将乙氧基化引入表面活性剂分子而降低阴离子硫酸盐所造成的刺激。然而,刺激的减少伴随着去污力的相应降低。例如月桂基硫酸钠,一种高度去污的表面活性剂,引起严重的眼睛刺激。相比之下,月桂基聚氧乙烯(12)醚硫酸钠(含12摩尔的乙氧基化的相应乙氧基化物)几乎完全无刺激性,但它却是不良的去污剂(参见Schoenberg, "Baby Shampoo," Household & Personal Products Industry 60 (1979年

9月))。乙氧基化的烷基硫酸盐的不良去污性能报道于许多其他出版物。

[0007] 如美国专利No.4,726,915中所公开,额外尝试通过用非常温和的次级表面活性剂如两性性和/或非离子表面活性剂替换部分阴离子表面活性剂来减弱阴离子表面活性剂的不利刺激影响。然而,减少在清洁或清洗组合中阴离子表面活性剂的量不利地影响组合物的去污性能。提供这样的产品的主要问题在于如下事实:这两种性能(有效的去污力和温和性)往往是互不相容的。高度去污的表面活性剂通常非常严苛,而温和的表面活性剂往往提供不足的去污性能。

[0008] 用于在个人护理清洁组合中减弱阴离子去污表面活性剂的不利刺激性影响并同时保持高去污性能的另一方法在国际专利申请公开No.WO2005/023970中公开。公开了某些能够结合表面活性剂的疏水改性的聚合物材料可与阴离子表面活性剂组合,以生产表现出相对低的眼和/或皮肤刺激性并同时保持高的去污性能的个人护理组合。公开的疏水改性的材料包括疏水改性的交联丙烯酸类共聚物,其由至少一种烯键式不饱和羧酸单体和至少一种烯键式不饱和疏水改性的单体合成。示例性的疏水改性的丙烯酸类聚合物列于Noveon,Inc.(如今的Lubrizol Advanced Materials,Inc.)的美国专利No.6,433,061。该公开额外例举可以商品名**Carbopol**[®]Aqua SF-1和**Carbopol**[®]ETD 2020(二者均由Lubrizol Advanced Materials,Inc.提供)得到的聚合物作为适合用作表面活性剂粘合剂的聚合物。

[0009] 在公开No.WO 2005/023970中,申请人在其中公开了溶液中阴离子表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)与表面活性剂诱发刺激的倾向之间的关系。CMC由WO 2005/023970公开内容的图1中的曲线11显示。由于将表面活性剂顺序地加入水的(标准化尺寸的)容器中,表面活性剂起初占据水/表面活性剂溶液的表面(液体/空气界面)。随着表面活性剂各顺序加料,存在伴随的溶液表面张力的降低,直至填充基本上所有的界面表面区域。表面活性剂的连续加料导致在溶液中形成胶束。在进一步加入表面活性剂不引起对溶液表面张力的任何显著影响时的表面活性剂浓度定义为CMC(曲线11的点12)。发现在已经达到CMC后加入额外的表面活性剂诱发刺激。与此相反,如图1的曲线15所示,由于将阴离子表面活性剂加入包含疏水改性的交联丙烯酸类聚合物材料的水溶液中,CMC偏移到显著更高的表面活性剂浓度。因此,包含疏水改性的交联丙烯酸类共聚物允许在清洁和清洗组合中使用较高浓度的阴离子表面活性剂而不伴随眼和皮肤的刺激性作用。

[0010] 应当注意的是,在美国专利No.6,433,061中公开的聚合物以及以商品名**Carbopol**[®]Aqua SF-1和ETD 2020确认的聚合物为流变改性剂,其使包含其的组合增稠或提高包含其的组合物的流变性。在商业文献中,**Carbopol**[®]Aqua SF-1聚合物由Lubrizol Advanced Materials,Inc.的技术数据页TDS-294(2003年7月)描述为“...旨在赋予各种基于表面活性剂的个人清洁产品悬浮、稳定和增稠性能的轻度交联的丙烯酸类聚合物分散体...”。上述基于丙烯酸类的聚合物为非线性的(交联的)、支化的聚合物链,其互相连接以形成三维网状结构,并且由于其流变和结构构件(structure building)性能长期用于个人护理应用中。在中和时,这些水溶性或分散性聚合物具有大大提高它们溶解或分散于其中的液体的粘度的独特能力。

[0011] 所公开的疏水改性的交联丙烯酸类共聚物为粘度构建剂(building agent),在使用碱性材料适当中和聚合物主链上的羧酸结构部分时,它们使其溶解或分散于其中的组合物的粘度提高。由于将增加量的粘度构建剂加入清洁或清洗配制剂来减轻阴离子表面活性剂的不利刺激作用,组合物的粘度也相应增大。在个人护理、家庭护理、工业和公共机构护理配制剂领域,众所周知的是液体清洁剂或清洗剂应具有理想的粘度。相比更稀薄的产品,粘度确实允许在使用期间产品的受控处理和分配。从感观角度出发,在个人护理清洁应用中,粘稠、丰盈的洗发水或身体清洁剂对消费者具有吸引力。在家庭护理应用中,当施用至非水平表面如抽水马桶,洗涤槽,淋浴室,浴缸等时,粘度使得产品具有更好的效力。此外,期望清洁和清洗产品更容易使用。换言之,液体组合物的剪切稀化特性应表现出在低剪切条件下的高粘度以及在高剪切条件下的较低粘度,以有助于施加和从待清洗的基材移除产品。

[0012] 市售的 **Carbopol**[®] SF-1 聚合物和类似聚合物包含具有 pH 响应官能团(其为碱或酸敏感的)的化学交联的主链。聚合物可以与配制剂中的其它成分混合,然后通过加入中和剂如酸或碱来中和。酸敏感的增稠剂在接触酸性试剂时活化,而碱敏感的增稠剂在接触碱性试剂时活化。在中和时,聚合物显著溶胀以形成随机密堆积的(RCP)卡阻的溶胀交联的微凝胶颗粒的网络,赋予配制剂所需的流变学特性,即屈服应力,弹性模量和粘度,以及光学透明度。

[0013] 存在与增加产品的粘度超出其理想粘度相关的缺点。高粘度的产品通常难以施加和冲去,特别是如果粘度构建剂的剪切稀化特性不良。高粘度也可能不利地影响产品的包装、分配、溶解、以及发泡和感官性能。

[0014] 虽然特定流变改性剂可使包含其的组合物增稠或增加包含其的组合物的粘度,但它不一定具有希望的屈服应力性能。希望的屈服应力性能对实现在液体介质中的某些物理和美学特性为至关重要的,所述物理和美学特性例如颗粒的无限悬浮、不溶性液滴、或气泡在液体介质中的稳定化。如果液体介质的屈服应力(屈服值)足以克服这些粒子的重力或浮力作用,则分散在液体介质中的颗粒将保持悬浮。使用屈服值作为配制工具,可防止不溶性液滴上升和聚结,且可将气泡悬浮并均匀分布于液体介质。通常使用屈服应力流体以调整或改变水性组合物的流变性能。这些性能包括但不限于粘度改进、流速改进、粘度随时间变化的稳定性、以及无限期悬浮颗粒的能力。

[0015] 为了减缓上述交联的疏水改性的丙烯酸类聚合物的显著粘度特性,美国专利 No. 8,293,845 描述了使用低分子量的疏水改性的线性(非交联)丙烯酸类聚合物,以增加含有表面活性剂的组合物的 CMC 以减轻刺激。其申请人教导了理想的 CMC 通过用碱性物质中和线性聚合物至基于所述聚合物的酸值为约 15% 至约 30% 的中和度来实现。由于使用交联的疏水改性的丙烯酸类聚合物刺激减轻,这些线性丙烯酸类聚合物对应部分为 pH 依赖的,其在于聚合物的中和度必须保持在窄范围内以达到最佳的 CMC 值。此外,所公开的线性聚合物不为交联的并且不产生屈服应力。

[0016] 因此,需要一种不依赖于 pH 且可调整以在其掺入的去污组合物中产生所需屈服应力的刺激减轻聚合物。

[0017] 发明概述

[0018] 本发明提供了温和的清洁和清洗组合物,以及减轻由其中包含的严苛去污表面活性剂引起的刺激的方法。已经发现,具有优秀的去污性能的较温和的清洁组合物可通过将至少一种非离子两亲性聚合物掺入配制剂以减轻配制剂中所含严苛去污表面活性剂的刺激性作用而获得。

[0019] 已经发现,本发明的非离子两亲性聚合物显示性能的独特且意想不到的组合,所述性能包括减轻含有表面活性剂的清洁和清洗组合物的刺激的能力、以及为含有表面活性剂的清洁和清洗组合物提供不依赖于pH的屈服应力性能的能力。

[0020] 在一个方面,本发明提供了温和的清洁和清洗组合物,其包含至少一种非离子两亲性聚合物和至少一种去污表面活性剂,所述至少一种去污表面活性剂选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和其两种或更多种的组合。

[0021] 在另一方面,本发明的实施方案涉及一种减少与包含至少一种表面活性剂的清洁组合物相关的皮肤刺激的方法,该方法包括组合非离子两亲性聚合物和至少一种去污表面活性剂,所述至少一种去污表面活性剂选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和其两种或更多种的组合。

[0022] 在另一方面,本发明的实施方案涉及一种减少由包含表面活性剂的组合物引起的皮肤刺激的方法,该方法包括使哺乳动物体与包含至少一种非离子两亲性聚合物和至少一种去污表面活性剂的去污组合物接触的步骤,所述至少一种去污表面活性剂选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和其两种或更多种的组合。

[0023] 在另一方面,所述在含有表面活性剂的组合物中能够减轻对眼睛和皮肤的刺激的至少一种非离子两亲性聚合物不依赖于pH,并且其可调整以为给定的含有去污表面活性剂的清洁和清洗配制剂提供所需的屈服应力性能;其中所述组合物包含选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和其两种或更多种的组合的至少一种表面活性剂。

[0024] 在另一方面,本发明的实施方案涉及减少与包含至少一种表面活性剂的增稠的清洁组合物相关的皮肤刺激的方法,该方法包括组合交联的非离子两亲性聚合物与至少一种去污表面活性剂,所述至少一种去污表面活性剂选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和其两种或更多种的组合,其中所述两亲性聚合物的浓度不超过5重量%,至少一种表面活性剂的浓度不超过30重量%(所有重量百分数基于组合物的总重量),其中该组合物的屈服应力为至少0.1帕,其中在约0.1至约1倒秒之间的剪切速率下剪切稀化指数小于0.5,且其中组合物的屈服应力、弹性模量和光学透明度基本不依赖于在约2至约14的范围内的pH。

[0025] 在另一方面,本发明的实施方案涉及减少与包含至少一种表面活性剂的增稠的清洁组合物相关的皮肤刺激的方法,该方法包括组合交联的非离子两亲性聚合物与至少一种去污表面活性剂,所述至少一种去污表面活性剂选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和其两种或更多种的组合,其中所述两亲性聚合物的浓度不超过5重量%,至少一种表面活性剂的浓度不超过30重量%(所有重量百分数基于组合物的总重量),其中该组合物的屈服应力为至少0.1帕,其中在约0.1至约1倒秒之间的剪切速率下剪切稀化指数小于0.5,其中组合物的屈服应力、弹性模量基本不依赖于在约2至约14的范围内的pH,其中所述组合物能够在室温下悬浮尺寸在0.5mm至1.5mm之间的珠粒至少4周,其中珠粒相对于水的比重差在0.2-0.5的范围内。

[0026] 在本发明的一个方面,所述至少一种非离子两亲性刺激减轻聚合物由包含至少一种亲水单体和至少一种疏水单体的可自由基聚合的单体组合物制备。在一个实施方案中,亲水单体选自(甲基)丙烯酸羟基(C₁-C₅)烷基酯,N-乙烯基酰胺,含有氨基的单体,或它们的混合物。在一个实施方案中,疏水单体选自(甲基)丙烯酸与含有1-30个碳原子的醇的酯、含有1-22个碳原子的脂族羧酸的乙烯基酯、含有1-22个碳原子的醇的乙烯基醚、乙烯基芳族单体、乙烯基卤化物、亚乙烯基卤化物、缩合单体、半疏水单体,或它们的混合物。

[0027] 在本发明的一个方面,所述至少一种非离子两亲性刺激减轻聚合物由包含至少一种亲水单体、至少一种疏水单体、和至少一种交联单体的可自由基聚合的单体组合物制备。在一个实施方案中,亲水单体选自(甲基)丙烯酸羟基(C₁-C₅)烷基酯,N-乙烯基酰胺,含有氨基的单体,或它们的混合物。在一个实施方案中,疏水单体选自(甲基)丙烯酸与含有1-30个碳原子的醇的酯、含有1-22个碳原子的脂族羧酸的乙烯基酯、含有1-22个碳原子的醇的乙烯基醚、乙烯基芳族单体、乙烯基卤化物、亚乙烯基卤化物、缩合单体、半疏水单体,或它们的混合物。在一个实施方案中,交联单体选自至少一种多不饱和单体,所述多不饱和单体包含至少两个可聚合的不饱和结构部分。

[0028] 本发明的非离子两亲性聚合物组合物以及包含非离子两亲性聚合物组合物和至少一种表面活性剂的增稠的水性流体可以适当地包含本文描述的组分、元素和方法,由本文描述的组分、元素和方法构成,或者基本上由本文描述的组分、元素和方法构成。本文示例性地公开的本发明可以适当地在无本文未具体公开的任意元素或方法步骤存在下实施。

[0029] 除非另有说明,本文表示的所有的百分比、份数和比值均基于包含在本发明的组合物中的组分的总重量。

[0030] 本文所用术语“两亲性聚合物”意指该聚合物材料具有不同的亲水和疏水部分。“亲水的”通常意指与水和其它极性分子的分子内相互作用的部分。“疏水的”通常意指优先与油、脂肪或其它非极性分子而不是水性介质相互作用的部分。

[0031] 本文所用术语“亲水单体”意指为基本上水溶性的单体。“基本上水溶性的”是指于25℃下在一个方面以约3.5重量%的浓度,且在另一方面以约10重量%溶解(以水加单体的重量为基准计算)的可溶于蒸馏(或等价的)水的材料。

[0032] 本文所用术语“疏水单体”意指基本上不溶于水的单体。“基本上不溶于水的”是指于25℃下在一个方面以约3重量%的浓度,且在另一方面以约2.5重量%不溶解(以水加单体的重量为基准计算)的不溶于蒸馏(或等价的)水的材料。

[0033] “非离子的”是指单体、单体组合物、或由单体组合物聚合得到的聚合物不含离子或可离子化的结构部分(“不可离子化的”)。

[0034] 可离子化的结构部分为可通过用酸或碱中和而使其离子化的任意基团。

[0035] 离子的或经离子化的结构部分为已经经酸或碱中和的任何结构部分。

[0036] “基本上非离子的”是指单体、单体组合物、或由单体组合物聚合得到的聚合物含有在一个方面少于5重量%,在另一方面小于3重量%,在再一方面小于1重量%,在再一方面小于0.5重量%,在一个额外方面小于0.1重量%,在再一方面小于0.05重量%的可离子化的和/或经离子化的结构部分。

[0037] 对本说明书而言,前缀“(甲基)丙烯酰基”包括“丙烯酰基”以及“甲基丙烯酰基”。例如术语“(甲基)丙烯酰胺”包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺两者。示例性实施方案的描述

[0038] 将描述根据本发明的示例性实施方案。本文描述的示例性实施方案的各种修改、适应或变化对于本领域技术人员将变得显而易见,如所公开的内容那样。应理解的是,所有这些修改、适应或变化都认为是在本发明的范围和精神内,这些修改、适应或变化依赖于本发明的教导,并且通过这些修改、适应或变化这些教导领先于现有技术。

[0039] 虽然已经就本发明的选择的实施方案和方面给出对于可包含于本发明组合物中的不同组分和成分的重叠的重量范围,显而易见的是所公开的组合物中的各组分的具体量将选自其公开的范围,以使得通过调节各组分的量从而使得在组合物中的所有组分的总和总计为100重量%。用量将随着所需产物的目的和特性而不同,并可由本领域技术人员容易地确定。

[0040] 两亲性聚合物

[0041] 在本发明的实践中有用的非离子两亲性聚合物由含有可自由基聚合的不饱和基团的单体组分聚合得到。在一个实施方案中,在本发明实践中有用的非离子两亲性聚合物由单体组合物聚合得到,所述单体组合物包含至少一种非离子亲水不饱和单体以及至少一种不饱和疏水单体。在另一实施方案中,在本发明的实践中有用的非离子两亲性聚合物为交联的。该交联的聚合物由包含至少一种非离子亲水不饱和单体、至少一种不饱和疏水单体和至少一种多不饱和交联单体的单体组合物制备。

[0042] 在一个实施方案中,所述共聚物可由通常具有如下亲水单体/疏水单体的比例的单体组合物制备:基于存在的亲水和疏水单体的总重量在一方面为约5:95wt.%至约95:5wt.%,在另一方面为约15:85wt.%至约85:15wt.%,在再一方面为约30:70wt.%至约70:30wt.%。亲水单体组分可选自单一的亲水单体或亲水单体的混合物,且疏水单体组分可选自单一的疏水单体或疏水单体的混合物。

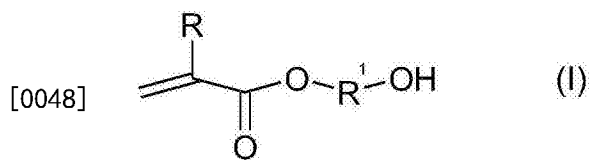
[0043] 亲水单体

[0044] 代表性的亲水单体包括但不限于开链和环状N-乙烯基酰胺(内酰胺环结构部分中含有4-9个原子的N-乙烯基内酰胺,其中环碳原子任选可以被一个或多个低级烷基如甲基、乙基或丙基取代);(甲基)丙烯酸羟基(C₁-C₅)烷基酯;含有氨基的乙烯基单体,其选自(甲基)丙烯酰胺、N-(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺,N,N-二(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺,N-(C₁-C₅)烷基氨基(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二(C₁-C₅)烷基氨基(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺,其中二取代的氨基上的烷基结构部分可以为相同或不同的,且其中在单取代和二取代的氨基上的烷基结构部分可任选地被羟基取代;其它单体,包括乙烯基醇;乙烯基咪唑;和(甲基)丙烯腈。也可使用上述单体的混合物。

[0045] 代表性的开链N-乙烯基酰胺包括N-乙烯基甲酰胺、N-甲基-N-乙烯基甲酰胺、N-(羟甲基)-N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-(羟甲基)-N-乙烯基乙酰胺,和它们的混合物。额外地,也可以使用含有侧基N-乙烯基内酰胺部分的单体,例如,N-乙烯基-2-乙基-2-吡咯烷酮(甲基)丙烯酸酯。

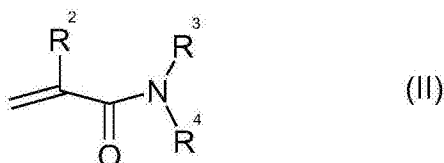
[0046] 代表性的环状N-乙烯基酰胺(也称为N-乙烯基内酰胺)包括N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-(1-甲基乙烯基)吡咯烷酮、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-乙烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-5-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基-3,3-二甲基吡咯烷酮、N-乙烯基-5-乙基吡咯烷酮和N-乙烯基-6-甲基哌啶酮,以及它们的混合物。

[0047] (甲基)丙烯酸羟基(C₁-C₅)烷基酯可以由下式结构表示:

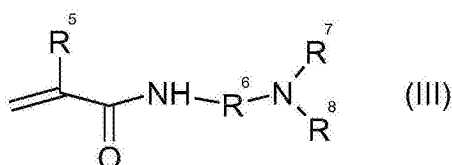


[0049] 其中R为氢或甲基, R¹为含有1-5个碳原子的二价亚烷基结构部分, 其中该亚烷基结构部分可以任选地被一个或多个甲基取代。代表性的单体包括(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁基酯, 以及它们的混合物。

[0050] 含有氨基的乙烯基单体包括(甲基)丙烯酰胺, 双丙酮丙烯酰胺和由下式结构表示的单体:



[0051]



[0052] 式(II)表示N-(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺或N,N-二(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺, 其中R²为氢或甲基, R³独立地选自氢、C₁-C₅烷基和C₁-C₅羟烷基, 且R⁴独立地选自C₁-C₅烷基或C₁-C₅羟烷基。

[0053] 式(III)表示N-(C₁-C₅)烷基氨基(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺或N,N-二(C₁-C₅)烷基氨基(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺, 其中R⁵为氢或甲基, R⁶为C₁-C₅亚烷基, R⁷独立地选自氢或C₁-C₅烷基, 且R⁸独立地选自C₁-C₅烷基。

[0054] 代表性的N-烷基(甲基)丙烯酰胺包括但不限于N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(3-羟丙基)(甲基)丙烯酰胺, 以及它们的混合物。

[0055] 代表性的N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺包括但不限于N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-(二-2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-(二-3-羟丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-甲基,N-乙基(甲基)丙烯酰胺, 以及它们的混合物。

[0056] 代表性的N,N-二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺包括但不限于N,N-二甲氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺, 和它们的混合物。

[0057] 疏水单体

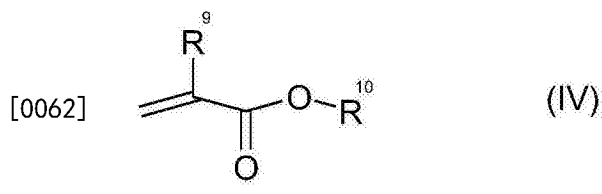
[0058] 适用于制备本发明的交联的非离子两亲性聚合物组合物的疏水单体选自但不限于一种或多种具有一种或多种含1-30个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸的烷基酯; 含有1-22个碳原子的脂族羧酸的乙烯基酯; 含有1-22个碳原子的醇的乙烯基醚; 含有8-20个碳原子的乙烯基芳族化合物; 乙烯基卤化物; 亚乙烯基卤化物; 含有2-8个碳原子的直链或支化的

α -单烯烃;具有含8-30个碳原子的疏水端基的缔合单体,以及它们的混合物。

[0059] 半疏水单体

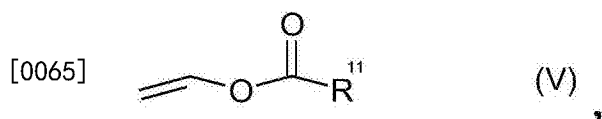
[0060] 任选地,可以在本发明的两亲性聚合物的制备中使用至少一种半疏水单体。半疏水单体在结构上类似缔合单体,但具有选自羟基或含有1-4个碳原子的结构部分的基本上非疏水的端基。

[0061] 在本发明的一个方面,具有含1-30个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸的烷基酯可以由下式表示:



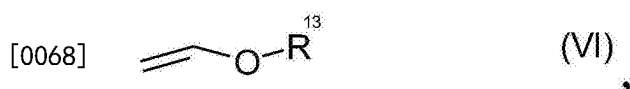
[0063] 其中 R^9 为氢或甲基,且 R^{10} 为 C_1 - C_{30} 烷基。式(IV)的代表性的单体包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸山嵛基酯,以及它们的混合物。

[0064] 含有1-22个碳原子的脂族羧酸的乙烯基酯可以由下式表示:



[0066] 其中 R^{11} 为 C_1 - C_{22} 脂族基团,其可为烷基或链烯基。式(V)的代表性单体包括但不限于乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-甲基己酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、异辛酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯(vinyl versatate)、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯,以及它们的混合物。

[0067] 在一个方面,含有1-22个碳原子的醇的乙烯基醚可以由下式表示:



[0069] 其中 R^{13} 为 C_1 - C_{22} 烷基。式(VI)的代表性单体包括甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、癸基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚、山嵛基乙烯基醚,以及它们的混合物。

[0070] 代表性的乙烯基芳族单体包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯、乙烯基萘,以及它们的混合物。

[0071] 代表性的乙烯基和亚乙烯基卤化物包括但不限于氯乙烯和偏二氯乙烯,以及它们的混合物。

[0072] 代表性的 α -烯烃包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-己烯,以及它们的混

合物。

[0073] 本发明的缔合单体具有用于与本发明的其它单体加聚的烯键式不饱和端基部分(i);用于赋予产品聚合物选择性亲水和/或疏水性能的聚氧化烯中段部分(ii),以及用于向聚合物提供选择性疏水性能的疏水端基部分(iii)。

[0074] 提供烯键式不饱和端基的部分(i)可以为衍生自 α,β -烯键式不饱和单羧酸的残基。替换地,缔合单体的部分(i)可以为衍生自如下的残基:烯丙基醚或乙烯基醚;非离子乙烯基取代的氨基甲酸乙酯单体,例如在美国再颁专利No.33,156或美国专利No.5,294,692中公开的;或乙烯基取代的脲反应产物,例如在美国专利No.5,011,978中公开的;各自的相关公开内容通过引用并入本文。

[0075] 中段部分(ii)为具有在一个方面约2至约150,在另一方面约10至约120,在再一方面约15至约60个C₂-C₄氧化烯重复单元的聚氧化烯链段。中段部分(ii)包括聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、和聚氧化丁烯链段,以及它们的组合,包含在一个方面约2至约150,在另一方面约5至约120,在再一方面约10至约60的氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯单元,以氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯单元的无规或嵌段序列排列。

[0076] 缔合单体的疏水端基部分(iii)为属于下列烃类之一的烃结构部分:C₈-C₃₀直链烷基、C₈-C₃₀支化烷基、C₈-C₃₀碳环烷基、C₂-C₃₀烷基取代的苯基、芳烷基取代的苯基、和芳基取代的C₂-C₃₀烷基。

[0077] 缔合单体的合适的疏水端基部分(iii)的非限制性实例为具有约8至约30个碳原子的直链或支化烷基,例如辛基(C₈)、异辛基(支化C₈)、癸基(C₁₀)、月桂基(C₁₂)、肉豆蔻基(C₁₄)、鲸蜡基(C₁₆)、鲸蜡硬脂基(C₁₆-C₁₈)、硬脂基(C₁₈)、异硬脂基(支化C₁₈)、二十烷基(C₂₀)、山嵛基(C₂₂)、二十四烷基(C₂₄)、蜡基(C₂₆)、二十八烷基(C₂₈)、三十烷基(C₃₀)等。

[0078] 源于天然来源的具有约8至约30个碳原子的直链和支化烷基的实例包括但不限于衍生自如下的烷基:氢化花生油、大豆油、和低芥酸菜子油(全都主要为C₁₈)、氢化牛油(C₁₆-C₁₈)等;氢化C₁₀-C₃₀萜烯醇,例如氢化香叶醇(支化C₁₀)、氢化法呢醇(支化C₁₅)、氢化叶绿醇(支化C₂₀)等。

[0079] 合适的C₂-C₃₀烷基取代的苯基的非限制性实例包括辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二烷基苯基、十六烷基苯基、十八烷基苯基、异辛基苯基、仲丁基苯基等。

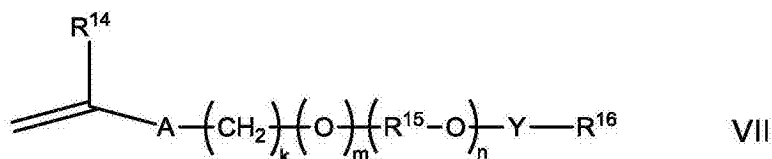
[0080] 示例性的芳基取代的C₂-C₄₀烷基包括但不限于苯乙烯基(如2-苯基乙基)、二苯乙烯基(例如2,4-二苯基丁基)、三苯乙烯基(例如2,4,6三苯基己基)、4-苯基丁基、2-甲基2-苯基乙基、三苯乙烯基苯酚基等。

[0081] 合适的C₈-C₃₀碳环烷基包括但不限于衍生自甾醇的基团,所述甾醇源自:动物来源,如胆固醇、羊毛甾醇、7-脱氢胆固醇等;植物来源,如植物甾醇、豆甾醇、菜油甾醇等;酵母来源,如麦角甾醇、真菌甾醇等。在本发明中有用的其他碳环烷基疏水端基包括但不限于环辛基、环十二烷基、金刚烷基、十氢萘基,以及衍生自天然碳环材料的基团,如蒽烯、氢化视黄醇、蒾酮、异冰片醇等。

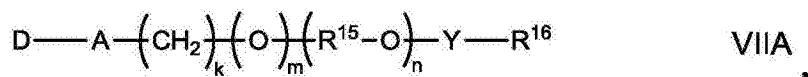
[0082] 有用的缔合单体可通过本领域已知的任何方法来制备。参见,例如Chang等的美国专利No.4,421,902;Sonnabend的美国专利No.4,384,096;Shay的美国专利No.4,514,552;Ruffner等的美国专利No.4,600,761;Ruffner的美国专利No.4,616,074;Barron等的美国专利No.5,294,692;Jenkins等的美国专利No.5,292,843;Robinson的美国专利No.5,770,

760;和Wilkerson, III等的美国专利No.5,412,142;其中的相关公开内容通过引用并入本文。

[0083] 在一个方面,示例性缔合单体包括由如下式(VII)和(VIIA)表示的那些:

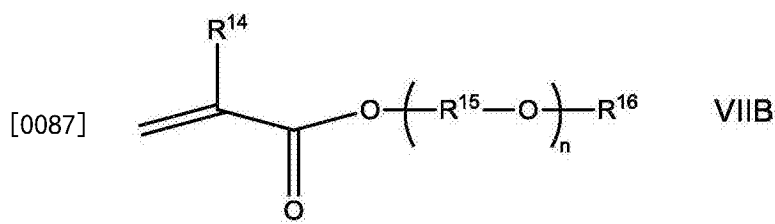


[0084]



[0085] 其中 R^{14} 为氢或甲基;A为 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$;Ar为二价亚芳基(例如亚苯基);E为H或甲基;z为0或1;k为约0至约30的整数,m为0或1,前提条件为当k为0时,m为0,并且当k为1至约30时,m为1;D表示乙烯基或烯丙基结构部分; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 为聚氧化烯结构部分,其可以为 C_2 - C_4 氧化烯单元的均聚物、无规共聚物、或嵌段共聚物, R^{15} 为二价亚烷基结构部分,选自 C_2H_4 、 C_3H_6 、或 C_4H_8 ,以及它们的组合;n为在一个方面在约2至约150的范围内,在另一方面在约10至约120的范围内,在再一方面在约15至约60的范围内的整数;Y为 $-\text{R}^{15}\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{15}\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、或 $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$; R^{16} 为取代或未取代的烷基,选自 C_8 - C_{30} 直链烷基、 C_8 - C_{30} 支化烷基、 C_8 - C_{30} 碳环烷基、 C_2 - C_{30} 烷基取代的苯基、芳烷基取代的苯基、和芳基取代的 C_2 - C_{30} 烷基;其中 R^{16} 烷基、芳基、苯基任选包含选自羟基、烷氧基、苄基、苯乙基和卤素基团的一个或多个取代基。

[0086] 在一个方面,所述疏水改性的缔合单体为由下式表示的具有含有8至30个碳原子的疏水基团的烷氧基化(甲基)丙烯酸酯:



[0088] 其中 R^{14} 为氢或甲基, R^{15} 为二价亚烷基结构部分,独立地选自 C_2H_4 、 C_3H_6 、和 C_4H_8 ;n为在一个方面在约2至约150的范围内,在另一方面在约5至约120的范围内,在再一方面在约10至约60的范围内的整数; $(\text{R}^{15}-\text{O})$ 可以无规或嵌段构型排列; R^{16} 为取代或未取代的烷基,选自 C_8 - C_{30} 直链烷基、 C_8 - C_{30} 支化烷基、 C_8 - C_{30} 碳环烷基、 C_2 - C_{30} 烷基取代的苯基、和芳基取代的 C_2 - C_{30} 烷基。

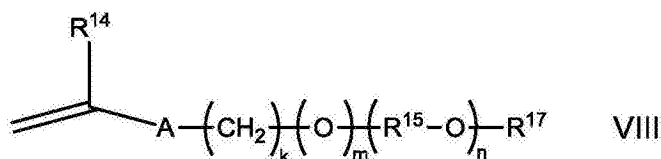
[0089] 式(VII)的代表性单体包括聚乙氧基化的甲基丙烯酸月桂基酯(LEM)、聚乙氧基化的甲基丙烯酸鲸蜡基酯(CEM)、聚乙氧基化的甲基丙烯酸鲸蜡硬脂基酯(CSEM)、聚乙氧基化的(甲基)丙烯酸硬脂基酯、聚乙氧基化的(甲基)丙烯酸二十烷基酯、聚乙氧基化的甲基丙

烯酸山嵛基酯 (BEM)、聚乙氧基化的 (甲基) 丙烯酸蜡基酯、聚乙氧基化的 (甲基) 丙烯酸二十八烷基酯、聚乙氧基化的 (甲基) 丙烯酸三十烷基酯、聚乙氧基化的 (甲基) 丙烯酸苯基酯、聚乙氧基化的 (甲基) 丙烯酸壬基苯基酯、聚氧化乙烯甲基丙烯酸 ω -三苯乙基苯基酯, 其中单体的聚乙氧基化部分含有在一个方面约2至约150个氧化乙烯单元, 在另一方面约5至约120个氧化乙烯单元, 在再一方面约10至约60个氧化乙烯单元; 辛氧基聚乙二醇 (8) 聚丙二醇 (6) (甲基) 丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇 (6) 聚丙二醇 (6) (甲基) 丙烯酸酯、和壬基苯氧基聚乙二醇聚丙二醇 (甲基) 丙烯酸酯。

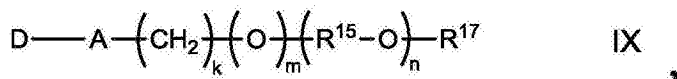
[0090] 本发明的半疏水单体在结构上类似于上述缔合单体, 但具有基本上非疏水的端基部分。半疏水单体具有用于与本发明的其它单体加聚的烯键式不饱和端基部分 (i); 用于赋予产品聚合物选择性亲水和/或疏水性能的聚氧化烯中段部分 (ii), 以及半疏水端基部分 (iii)。提供用于加聚的乙烯基或其他烯键式不饱和端基的不饱和端基部分 (i) 优选衍生自 α, β -烯键式不饱和单羧酸。替换地, 端基部分 (i) 可衍生自烯丙基醚残基、乙烯基醚残基、或非离子型氨基甲酸乙酯单体的残基。

[0091] 聚氧化烯中段 (ii) 具体地包括聚氧化烯链段, 其基本上类似于上述缔合单体的聚氧化烯部分。在一个方面, 所述聚氧化烯部分 (ii) 包括聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和/或聚氧化丁烯单元, 包含在一个方面约2至约150, 在另一方面约5至约120, 在再一方面约10至约60个氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯单元, 以无规或嵌段序列排列。

[0092] 在一个方面, 半疏水单体可以由下式表示:

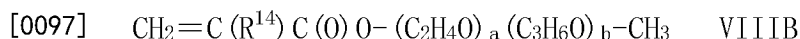
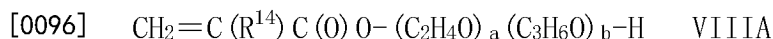


[0093]



[0094] 其中 R^{14} 为氢或甲基; A 为 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$; Ar 为二价亚芳基 (例如亚苯基); E 为 H 或甲基; z 为 0 或 1; k 为约 0 至约 30 的整数, m 为 0 或 1, 前提条件为当 k 为 0 时, m 为 0, 并且当 k 在 1 至约 30 范围内时, m 为 1; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 为聚氧化烯结构部分, 其可以为 C_2 - C_4 氧化烯单元的均聚物、无规共聚物、或嵌段共聚物, R^{15} 为二价亚烷基结构部分, 选自 C_2H_4 、 C_3H_6 、或 C_4H_8 , 以及它们的组合; n 为在一个方面在约 2 至约 150 的范围内, 在另一方面在约 5 至约 120 的范围内, 在再一方面在约 10 至约 60 的范围内的整数; R^{17} 选自氢和直链或支化的 C_1 - C_4 烷基 (例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基); 且 D 表示乙烯基或烯丙基结构部分。

[0095] 在一个方面, 式 VIII 的半疏水单体可以由下式表示:



[0098] 其中 R^{14} 为氢或甲基,“a”为在一个方面在0或2至约120的范围内,在另一方面在约5至约45的范围内,在再一方面在约10至约25的范围内的整数;“b”为在一个方面在约0或2至约120的范围内,在另一方面在约5至约45的范围内,在再一方面在约10至约25的范围内的整数;前提为“a”和“b”不能同时为0。

[0099] 式VIII A的半疏水单体的实例包括以如下产品名购得的聚乙二醇甲基丙烯酸酯:

Blemmer[®] PE-90 (R^{14} =甲基, $a=2$, $b=0$)、PE-200 (R^{14} =甲基, $a=4.5$, $b=0$)、和PE-350 (R^{14} =甲基, $a=8$, $b=0$);以如下产品名购得的聚丙二醇甲基丙烯酸酯: **Blemmer**[®] PP-1000 (R^{14} =甲基, $b=4-6$, $a=0$)、PP-500 (R^{14} =甲基, $a=0$, $b=9$)、PP-800 (R^{14} =甲基, $a=0$, $b=13$);以如下产品名购得的聚乙二醇聚丙二醇甲基丙烯酸酯: **Blemmer**[®] 50PEP-300 (R^{14} =甲基, $a=3.5$, $b=2.5$)、70PEP-350B (R^{14} =甲基, $a=5$, $b=2$);以如下产品名购得的聚乙二醇丙烯酸酯: **Blemmer**[®] AE-90 (R^{14} =氢, $a=2$, $b=0$)、AE-200 (R^{14} =氢, $a=2$, $b=4.5$)、AE-400 (R^{14} =氢, $a=10$, $b=0$);以如下产品名购得的聚丙二醇丙烯酸酯: **Blemmer**[®] AP-150 (R^{14} =氢, $a=0$, $b=3$)、AP-400 (R^{14} =氢, $a=0$, $b=6$)、AP-550 (R^{14} =氢, $a=0$, $b=9$)。

Blemmer[®]为日本东京的NOF公司的商标。

[0100] 式VIII B的半疏水单体的实例包括以如下产品名购得的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯: **Visiomer**[®] MPEG 750MA W (R^{14} =甲基, $a=17$, $b=0$)、MPEG 1005MA W (R^{14} =甲基, $a=22$, $b=0$)、MPEG 2005MA W (R^{14} =甲基, $a=45$, $b=0$)、和MPEG 5005MA W (R^{14} =甲基, $a=113$, $b=0$),购自Evonik **Röhm** GmbH, Darmstadt, 德国); **Bisomer**[®] MPEG 350MA (R^{14} =甲基, $a=8$, $b=0$)、和MPEG 550MA (R^{14} =甲基, $a=12$, $b=0$),购自GEO Specialty Chemicals, Ambler PA; **Blemmer**[®] PME-100 (R^{14} =甲基, $a=2$, $b=0$)、PME-200 (R^{14} =甲基, $a=4$, $b=0$)、PME-400 (R^{14} =甲基, $a=9$, $b=0$)、PME-1000 (R^{14} =甲基, $a=23$, $b=0$)、PME-4000 (R^{14} =甲基, $a=90$, $b=0$)。

[0101] 在一个方面,式IX中列出的半疏水单体可以由下式表示:

[0102] $CH_2=CH-O-(CH_2)_d-O-(C_3H_6O)_e-(C_2H_4O)_f-H$ IXA

[0103] $CH_2=CH-CH_2-O-(C_3H_6O)_g-(C_2H_4O)_h-H$ IXB

[0104] 其中d为2、3、或4的整数;e为在一个方面在约1至约10的范围内,在另一方面在约2至约8的范围内,在再一方面在约3至约7的范围内的整数;f为在一个方面在约5至约50的范围内,在另一方面在约8至约40的范围内,在再一方面在约10至约30的范围内的整数;g为在一个方面在约1至约10的范围内,在另一方面在约2至约8的范围内,在再一方面在约3至约7的范围内的整数;h为在一个方面在约5至约50的范围内,在另一方面在约8至约40的范围内的整数;e、f、g和h可以为0,前提为e和f不能同时为0,g和h不能同时为0。

[0105] 式IXA和IXB的单体可以由Clariant公司销售的商品名**Emulsogen**[®] R109、R208、R307、RAL109、RAL208、和RAL307;由Bimax, Inc.销售的BX-AA-E5P5;以及它们的组合市购。EMULSOGEN[®] R109为无规地乙氧基化的/丙氧基化的1,4-丁二醇乙烯基醚,具有经验式 CH_2

$=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$; **Emulsogen**[®] R208为无规地乙氧基化的/丙氧基化的1,4-丁二醇乙烯基醚,具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$; **Emulsogen**[®] R307为无规地乙氧基化的/丙氧基化的1,4-丁二醇乙烯基醚,具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$; **Emulsogen**[®] RAL109为无规地乙氧基化的/丙氧基化的烯丙基醚,具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$; **Emulsogen**[®] RAL208为无规地乙氧基化的/丙氧基化的烯丙基醚,具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$; **Emulsogen**[®] RAL307为无规地乙氧基化的/丙氧基化的烯丙基醚,具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$; 和 BX-AA-E5P5为无规地乙氧基化的/丙氧基化的烯丙基醚,具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ 。

[0106] 在本发明的缔合和半疏水单体中,包含在这些单体中的聚氧化烯中段部分可用来调整包含它们的聚合物的亲水性和/或疏水性。例如富含氧化乙烯结构部分的中段部分为更加亲水的,而富含氧化丙烯结构部分的中段部分为更加疏水的。通过调节存在于这些单体中的氧化乙烯结构部分对氧化丙烯结构部分的相对量,可以根据需要来调整包含这些单体的聚合物的亲水性能和疏水性能。

[0107] 用于制备本发明的聚合物的缔合和/或半疏水单体的量可以广泛地变化,并尤其取决于聚合物中所需的最终的流变学和美学性能。当使用时,单体反应混合物含有选自上文公开的缔合和/或半疏水单体的一种或多种单体,其量基于总单体重量为在一个方面约0.01重量%至约15重量%,在另一方面约0.1重量%至约10重量%,在再一方面约0.5重量%至约8重量%,在再一方面约1、2或3重量%至约5重量%。

[0108] 可离子化的单体

[0109] 在本发明的一个方面,本发明的非离子两亲性聚合物组合物可以由单体组合物聚合得到,所述单体组合物包括基于总单体重量为0-5重量%的可离子化的和/或经离子化的单体,只要包含本发明的聚合物的表面活性剂组合物的刺激减轻性能和屈服应力值没有受到不利影响。

[0110] 在另一方面,本发明的两亲性聚合物组合物可以由单体组合物聚合得到,所述单体组合物包括基于总单体重量在一个方面小于3重量%,在另一方面小于1重量%,在再一方面小于0.5重量%,在一个额外方面小于0.1重量%,在再一方面小于0.05重量%的可离子化的和/或经离子化的结构部分。

[0111] 可离子化的单体包括具有碱可中和结构部分的单体以及具有酸可中和结构部分的单体。碱可中和的单体包括含3-5个碳原子的烯键式不饱和单羧酸和二羧酸及其盐和它们的酸酐。实例包括(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐,以及它们的组合。其他的酸性单体包括苯乙烯磺酸、丙烯酰胺基甲基丙磺酸(**AMPS**[®]单体)、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸;及其盐。

[0112] 酸可中和的单体包括含有能够在加入酸时形成盐或季铵化结构部分的碱性氮原子的烯键式不饱和单体。例如这些单体包括乙烯基吡啶、乙烯基哌啶、乙烯基咪唑、乙烯基甲基咪唑、(甲基)丙烯酸二甲氨基甲基酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸二

乙基氨基甲基酯和甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基新戊基酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基丙基酯、和(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙基酯。

[0113] 交联单体

[0114] 在一个实施方案中,在本发明的实践中有用的交联、非离子两亲性聚合物由单体组合物聚合得到,所述单体组合物包含第一单体和第三单体,所述第一单体包含至少一种非离子亲水不饱和单体、至少一种非离子不饱和疏水单体,和它们的混合物;所述第三单体包含至少一种多不饱和交联单体。交联单体用于将共价交联聚合至聚合物主链中。在一个方面,所述交联单体为含有至少2个不饱和结构部分的多不饱和化合物。在另一方面,所述交联单体含有至少3个不饱和结构部分。示例性的多不饱和化合物包括二(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、三甘醇二(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-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2'-双(4-(丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、和2,2'-双(4-(丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷;三(甲基)丙烯酸酯化合物,例如三羟甲基丙烷三(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,例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,例如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯;烯丙基化合物,例如(甲基)丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、和马来酸二烯丙酯;每分子具有2-8个烯丙基的蔗糖的多烯丙基醚,季戊四醇的多烯丙基醚,例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,以及它们的组合;三羟甲基丙烷的多烯丙基醚,例如三羟甲基丙烷二烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚,以及它们的组合。其它合适的多不饱和化合物包括二乙烯基二醇(divinyl glycol)、二乙烯基苯、和亚甲基双丙烯酰胺。

[0115] 在另一方面,合适的多不饱和单体可以通过由氧化乙烯或氧化丙烯或它们的组合制得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合成,或者可以通过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合成。

[0116] 两种或更多种上述多不饱和化合物的混合物也可以用来交联本发明的非离子两亲性聚合物。在一个方面,不饱和交联单体的混合物含有平均2个不饱和结构部分。在另一方面,交联单体的混合物含有平均2.5个不饱和结构部分。在再一方面,交联单体的混合物含有平均约3个不饱和结构部分。在再一方面,交联单体的混合物含有平均约3.5个不饱和结构部分。

[0117] 在本发明的一个实施方案中,交联单体组分可以基于本发明的非离子两亲性聚合物的干重在一个方面为约0.01重量%至约1重量%,在另一方面为约0.05重量%至约0.75重量%,在再一方面为约0.1重量%至约0.5重量%的量使用。

[0118] 在本发明的另一实施方案中,交联单体组分含有平均约3个不饱和结构部分,并可基于本发明的非离子两亲性聚合物的总重量以如下的量使用:在一个方面为约0.01重量%至约0.3重量%,在另一方面为约0.02重量%至约0.25重量%,在再一方面为约0.05重量%至约0.2重量%,在再一方面为约0.075重量%至约0.175重量%,在另一方面为约0.1重量%至约0.15重量%。

[0119] 在一个方面,所述交联单体选自三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷

三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙基醚、以及每分子具有3个烯丙基的蔗糖的多烯丙基醚。

[0120] 两亲性聚合物的合成

[0121] 本发明的线性和交联的非离子两亲性刺激减轻聚合物可使用常规的自由基乳液聚合技术来制备。聚合过程在无氧存在下在惰性气氛(例如氮气)下进行。聚合可在一种合适的溶剂体系(例如水)中进行。可以使用少量的烃溶剂、有机溶剂、以及它们的混合物。聚合反应通过导致合适的自由基生成的任何手段引发。可使用热衍生的自由基,其中自由基物质由过氧化物、氢过氧化物、过硫酸盐、过碳酸盐、过氧化酯、过氧化氢以及偶氮化合物的热均裂分解产生。引发剂可以取决于聚合反应所用的溶剂体系而为水溶性或水不溶性的。

[0122] 引发剂化合物可基于干聚合物的总重量以在一个方面至多30重量%,在另一方面0.01-10重量%,在再一方面0.2-3重量%的量使用。

[0123] 示例性的自由基水溶性引发剂包括但不限于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、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、和月桂基过氧化物;有机氢过氧化物,如氢过氧化枯烯和叔丁基氢过氧化物;有机过酸,如过乙酸,和水溶性偶氮化合物,如在烷基上具有水增溶性取代基的2,2'-偶氮双(叔烷基)化合物。示例性的自由基油溶性化合物包括但不限于2,2'-偶氮二异丁腈等。过氧化物和过酸可以任选地用还原剂如亚硫酸氢钠、甲醛钠、或抗坏血酸、过渡金属,卅等活化。

[0124] 在一个方面,偶氮聚合催化剂包括购自DuPont的 **Vazo**[®] 自由基聚合引发剂,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)二盐酸盐)、**Vazo**[®] 67 (2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈))、和 **Vazo**[®] 68 (4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸))。

[0125] 在乳液聚合过程中,可能有利的是通过表面活性助剂稳定单体/聚合物的液滴或颗粒。通常,其为乳化剂或保护胶体。使用的乳化剂可以为阴离子、非离子、阳离子或两性的。阴离子乳化剂的实例为烷基苯磺酸、磺化脂肪酸、磺基琥珀酸盐、脂肪醇硫酸盐、烷基酚硫酸盐和脂肪醇醚硫酸盐。可使用的非离子乳化剂的实例为烷基酚乙氧基化物、伯醇乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、链烷醇酰胺乙氧基化物、脂肪胺乙氧基化物、EO/PO嵌段共聚物和烷基聚葡萄糖苷。使用的阳离子和两性乳化剂的实例为季铵化胺烷氧基化物、烷基甜菜碱、烷基酰氨基甜菜碱和磺基甜菜碱。

[0126] 任选地,也可使用已知的氧化还原引发剂体系作为聚合引发剂。这样的氧化还原引发剂体系包括氧化剂(引发剂)和还原剂。合适的氧化剂包括,例如过氧化氢、过氧化钠、过氧化钾、叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物、氢过氧化枯烯、过硼酸钠、过磷酸及其盐、高锰酸钾、和过二硫酸的铵盐或碱金属盐,基于干聚合物重量通常以0.01-3.0重量%的水平使用。合适的还原剂包括,例如含硫的酸的碱金属盐和铵盐,如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠、连二亚硫酸钠(sodium hydrosulfite)、硫化钠、硫氢化钠或连二亚硫酸钠(sodium dithionite),甲脒亚磺酸,羟甲基磺酸,丙酮亚硫酸氢盐,胺,如乙醇胺,乙醇酸,乙醛酸水合物,抗坏血酸,异抗坏血酸,乳酸,甘油酸,苹果酸,2-羟基-2-亚磺基乙酸,酒石酸和前述酸的盐,基于干聚合物重量通常以0.01-3.0重量%的水平使用。在一个方面,可使用过氧二硫酸盐与碱金属或铵的亚硫酸氢盐的组合,例如过氧二硫酸铵和亚硫酸氢铵。在

另一方面,可以使用含过氧化氢的化合物(叔丁基氢过氧化物)作为氧化剂以及抗坏血酸或异抗坏血酸作为还原剂的组合。含过氧化氢的化合物与还原剂的比例在30:1至0.05:1的范围内。

[0127] 可以在聚合介质中使用的合适的烃溶剂或稀释剂的实例为芳族溶剂,如甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、枯烯、氯苯和乙苯,脂族烃,如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷等,卤代烃,如二氯甲烷,脂环族烃,如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷等,以及它们的混合物。合适的有机溶剂包括丙酮、环己酮、四氢呋喃、二噁烷、二醇和二醇衍生物、聚亚烷基二醇及其衍生物、二乙醚、叔丁基甲基醚、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、丙酸丁酯,以及它们的混合物。也可使用烃溶剂和有机溶剂的混合物。

[0128] 在分散聚合过程中,可能有利的是通过表面活性助剂稳定单体/聚合物的液滴或颗粒。通常,其为乳化剂、保护胶体或分散稳定聚合物。使用的表面活性助剂可以是阴离子、非离子、阳离子或两性的。阴离子乳化剂的实例是烷基苯磺酸、磺化脂肪酸、磺基琥珀酸盐、脂肪醇硫酸盐、烷基酚硫酸盐和脂肪醇醚硫酸盐。可使用的非离子乳化剂的实例是烷基酚乙氧基化物、伯醇乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、链烷醇酰胺乙氧基化物、脂肪胺乙氧基化物、EO/PO嵌段共聚物和烷基聚葡萄糖苷。使用的阳离子和两性乳化剂的实例为季铵化胺烷氧基化物、烷基甜菜碱、烷基酰氨基甜菜碱和磺基甜菜碱。

[0129] 典型的保护胶体的实例为纤维素衍生物,聚乙二醇,聚丙二醇,乙二醇和丙二醇的共聚物,聚乙酸乙烯酯,聚(乙烯醇),部分水解的聚(乙烯醇),聚乙烯基醚,淀粉和淀粉衍生物,葡聚糖,聚乙烯吡咯烷酮,聚乙烯基吡啶,聚乙烯亚胺,聚乙烯基咪唑,聚乙烯基琥珀酰亚胺,聚乙烯基-2-甲基琥珀酰亚胺,聚乙烯基-1,3-噁唑烷-2-酮,聚乙烯基-2-甲基咪唑啉,以及马来酸或酸酐的共聚物。乳化剂或保护胶体通常基于总单体重量以0.05-20重量%的浓度使用。

[0130] 聚合反应可在如下的温度范围下进行:在一个方面20-200℃,在另一方面50-150℃,在再一方面60-100℃。

[0131] 聚合可在链转移剂的存在下进行。合适的链转移剂包括但不限于硫代化合物和含二硫化物的化合物,如C₁-C₁₈烷基硫醇,如叔丁基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、十六烷基硫醇、十八烷基硫醇;巯基醇,如2-巯基乙醇、2-巯基丙醇;巯基羧酸,如巯基乙酸和3-巯基丙酸;巯基羧酸酯,如巯基乙酸丁酯、巯基乙酸异辛酯,巯基乙酸十二烷基酯、3-巯基丙酸异辛酯、和3-巯基丙酸丁酯;硫酯;C₁-C₁₈烷基二硫化物;芳基二硫化物;多官能硫醇类,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)、季戊四醇-四-(硫代乳酸酯)、二季戊四醇-六-(巯基乙酸酯)等;亚磷酸盐和次磷酸盐;C₁-C₄醛,例如甲醛、乙醛、丙醛;卤代烷基化合物,如四氯化碳,一溴三氯甲烷等;羟基铵盐如硫酸羟铵;甲酸;亚硫酸氢钠;异丙醇;和催化链转移剂如钴配合物(例如钴(II)螯合物)。

[0132] 链转移剂通常基于存在于聚合介质中的单体的总重量以0.1-10重量%的量使用。

[0133] 分散方法

[0134] 在本发明的另一方面,交联的非离子两亲性聚合物通过在水性介质中的自由基介导的分散聚合得到,所述介质为所述单体的溶剂,但对所得的聚合物基本上为非溶剂。在

书“Dispersion Polymerization in Organic Media”(K.E.G.Barrett编辑, John Wiley & Sons出版, New York, 1975)中详细论述非水性分散体聚合。在典型的用于制备分散体聚合物的程序中,将含有可聚合单体、任何聚合添加剂如加工助剂、螯合剂、pH缓冲剂和稳定剂聚合物的有机溶剂装入装备有混合器、热电偶、氮气吹扫管和回流冷凝器的氧气吹扫的、温度受控的反应器中。将反应介质剧烈混合,加热到所需的温度,然后加入自由基引发剂。聚合通常在回流温度下进行,以防止氧气抑制反应。回流温度通常落入以下范围:在一个方面约40℃至约200℃,在另一方面约60℃至约140℃,取决于溶剂的沸点,所述溶剂包括聚合物在其中制备的非水性介质。连续地用氮气吹扫反应介质,同时保持温度并混合数小时。在此时间之后,将混合物冷却至室温,并将任何后聚合添加剂加入到反应器中。烃类优选用作分散溶剂。在该聚合中所需要的反应时间将随着采用的反应温度、引发剂体系和引发剂含量而变化。通常,反应时间将从约20分钟直至约30小时变化。通常,优选使用约1直至约6小时的反应时间。

[0135] 通常,用于制备聚合物的单体的聚合通过可溶于非水性介质的自由基引发剂引发。实例包括偶氮化合物引发剂,如2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊烷腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)和2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。引发剂可以以常规量使用,例如基于待聚合的单体的量为0.05-7重量%。

[0136] 在一个方面,所述溶剂为选自脂族和脂环族溶剂以及它们的混合物的烃。示例性的烃溶剂包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷,和它们的混合物。

[0137] 在另一方面,溶剂为有机溶剂,选自丙酮、环己酮、四氢呋喃、二噁烷、二醇和二醇衍生物、聚亚烷基二醇及其衍生物、二乙醚、叔丁基甲基醚、乙酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、丙酸丁酯、乙醇、异丙醇,水,以及它们的混合物。

[0138] 所用的溶剂的量通常超过待聚合的单体量,且其比例可如下变化:至少为1重量%的单体组分和99重量%的溶剂,至多约65重量%的可聚合单体组分和35重量%的溶剂。在另一方面,可以采用约10重量%至60重量%的可聚合单体组分的浓度,其中重量百分比基于装入反应容器中的单体和溶剂的总量。

[0139] 当使用有机溶剂和烃溶剂的混合物时,有机溶剂和烃溶剂可以预先混合,或可以分别地加入到反应混合物中,且聚合反应可以随后进行。至少一种有机溶剂/至少一种烃溶剂的相对重量比可在如下范围内:在一个方面约95/5至约1/99,在另一方面约80/20至约5/95,在再一方面约2:1至1:2。

[0140] 通常为嵌段或接枝共聚物的稳定剂防止在反应期间产生的所需的固体聚合物产物的沉降。嵌段共聚物分散稳定剂可选自多种含有至少两个嵌段的聚合物,其中至少一个所述嵌段(“A”嵌段)可溶于分散介质,至少另一所述嵌段(“B”嵌段)不溶于该分散介质中,且稳定剂的作用是分散在稳定剂的存在下形成的聚合产物。不溶的“B”嵌段提供锚固链段,以附接至所获得的聚合物产物,从而降低了聚合产物在分散介质中的溶解度。分散稳定剂的可溶的“A”的嵌段提供围绕其他不溶性聚合物的护套,并保持聚合物产物为无数的小的离散颗粒,而不是附聚的或高度聚结的物质。这种空间稳定的机理的细节描述于Napper, D.H., “Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions,” Academic Press, New York, N.Y., 1983。在本发明的分散聚合方法中有用的代表性的稳定剂公开于美国专利

No.4,375,533、4,419,502、4,526,937、4,692,502、5,288,814、5,349,030、5,373,044、5,468,797、和6,538,067,将其通过引用并入本文。

[0141] 在本发明的一个方面,空间稳定剂选自聚(12-羟基硬脂酸),如在美国专利No.5,288,814中公开的。在本发明的另一方面,所述空间稳定剂包括C₁₈-C₂₄烷基取代的琥珀酸或其酐与多元醇的反应产物的酯,如在美国专利No.7,044,988中公开的。在另一方面,所述空间稳定剂包括C₂₀-C₂₄烷基取代的琥珀酸酐与多元醇的反应产物的酯,所述多元醇选自甘油和/或含2至6个甘油单元的聚甘油。美国专利No.5,288,814和7,044,988通过引用并入本文。

[0142] 在再一方面,空间稳定剂是N-乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸硬脂基酯/丙烯酸丁酯的共聚物。在一个方面,共聚单体以分别为50/30/20的重量比掺入到稳定剂聚合物中。也可考虑该空间稳定剂与如下反应产物的酯和半酯的混合物,所述反应产物为C₁₂-C₃₀链烯基取代的琥珀酸酐与选自C₂-C₄二醇的多元醇的反应产物。

[0143] 在本发明的聚合过程中使用的空间稳定剂的量会引起分散聚合物的尺寸和比表面积的变化。通常,使用的稳定剂的量可为0.1重量%至10重量%,以存在于主聚合过程中的单体计。当然,较小的分散聚合物颗粒需要比分散大聚合物颗粒更多的稳定剂。

[0144] 在一个方面,本发明的交联的非离子两亲性聚合物选自由单体混合物聚合得到的分散体聚合物,所述单体混合物包含95重量%至99.5重量%的至少一种乙烯基内酰胺与至少一种C₁-C₂₂羧酸的乙烯基酯的组合,其中至少60重量%的所述单体组合选自乙烯基内酰胺,0.05重量%至5重量%的至少一种(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯,任选至多5重量%的疏水改性的烷氧基化的缔合和/或半疏水单体(所述重量%基于总单体重量)。当任选的缔合和/或半疏水单体存在时,(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯与缔合和/或半疏水单体的总重量百分比基于总单体组合物的重量不能超过5重量%,以及0.01重量%至1重量%的交联单体(基于干聚合物的重量)。

[0145] 在另一实施方案中,交联的非离子两亲性分散体聚合物由单体混合物聚合得到,所述单体混合物包含60重量%至90重量%的N-乙烯基吡咯烷酮;10重量%至35重量%的至少一种乙烯基酯,所述至少一种乙烯基酯选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-甲基己酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、异辛酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、和硬脂酸乙烯酯;0或0.5重量%至5重量%的(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯,所述(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯选自(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸山嵛基酯;0或0.5重量%至4.5重量%的至少一种缔合单体和/或半疏水单体(所述重量百分比基于总单体重量),以及0.01重量%至1重量%的交联单体(基于干聚合物的重量)。当任选的疏水改性的乙氧基化的(甲基)丙烯酸酯存在时,(甲基)丙烯酸C₈-C₂₂烷基酯与缔合单体和/或半疏水单体的总重量百分比基于总单体组合物的重量不能超过5重量%。

[0146] 去污组合物

[0147] 令人惊讶地,本交联的非离子两亲性刺激减轻聚合物可以由表面活性剂活化,从而向稳定屈服应力清洁组合物提供所需的流变学和美学性能以及不依赖于pH的在水性介

质内无限期悬浮颗粒状和不溶性物质的能力。屈服应力值、弹性模量和光学透明度基本上不依赖于包含本发明的聚合物的组合物中的pH。本发明的非离子两亲性刺激减轻聚合物在如下pH范围内有用：在一个方面约2至约14，在另一方面约3至11，在再一方面约4至约9。不同于需要用酸或碱中和以赋予所需的流变学特性的pH响应性交联聚合物（酸或碱敏感的），本发明的交联的非离子两亲性聚合物的流变学特性基本不依赖于pH。基本不依赖于pH是指包含本发明的聚合物的该屈服应力流体在宽pH范围内（例如从约2至约14）赋予所需流变学特性（例如在一个方面至少为0.1Pa、在另一方面至少为0.5Pa、在再一方面至少为1Pa、在再一方面至少为2Pa的屈服应力），其中在所述pH范围的屈服应力值的标准偏差在一个方面小于1Pa，在另一方面小于0.5Pa，在再一方面小于0.25Pa。

[0148] 在本发明的一个示例性方面，清洁组合物包含：i) 至少一种本发明的非离子两亲性刺激减轻聚合物；ii) 至少一种表面活性剂，其选自至少一种阴离子表面活性剂、至少一种两性表面活性剂、至少一种非离子表面活性剂，以及它们的组合；和iii) 水。

[0149] 在本发明的另一示例性方面，清洁组合物包含：i) 至少一种本发明的交联的非离子两亲性刺激减轻聚合物；ii) 至少一种阴离子表面活性剂；和iii) 水。

[0150] 在本发明的另一示例性方面，清洁组合物包含：i) 至少一种本发明的交联的非离子两亲性刺激减轻聚合物；ii) 至少一种阴离子表面活性剂和至少一种两性表面活性剂；和iii) 水。

[0151] 在本发明的另一示例性方面，清洁组合物包含：i) 至少一种本发明的交联的非离子两亲性刺激减轻聚合物；ii) 至少一种阴离子表面活性剂；iii) 任选的非离子表面活性剂；和iv) 水。

[0152] 在本发明的另一示例性方面，清洁组合物包含：i) 至少一种本发明的交联的非离子两亲性刺激减轻聚合物；ii) 至少一种阴离子表面活性剂；iii) 两性表面活性剂；iv) 任选的非离子表面活性剂；v) 和水。

[0153] 在本发明的另一示例性方面，清洁组合物包含：i) 至少一种本发明的交联的非离子两亲性刺激减轻聚合物；ii) 至少一种阴离子乙氧基化的表面活性剂；iii) 任选的非离子表面活性剂；和iv) 水。在一个方面，阴离子乙氧基化的表面活性剂中的平均乙氧基化度可为约1至约3。在另一方面，平均乙氧基化度为约2。

[0154] 在本发明的另一示例性方面，清洁组合物包含：i) 至少一种本发明的交联的非离子两亲性刺激减轻聚合物；ii) 至少一种阴离子乙氧基化的表面活性剂；iii) 至少一种两性表面活性剂；iv) 任选的非离子表面活性剂；和iv) 水。在一个方面，阴离子乙氧基化的表面活性剂中的平均乙氧基化度可为约1至约3。在另一方面，平均乙氧基化度为约2。

[0155] 在本发明的另一示例性方面，清洁组合物包含：i) 至少一种本发明的交联的非离子两亲性刺激减轻聚合物；ii) 至少一种阴离子非乙氧基化的表面活性剂；iii) 至少一种阴离子乙氧基化的表面活性剂；iv) 任选的非离子表面活性剂；和v) 水。在一个方面，阴离子乙氧基化的表面活性剂中的平均乙氧基化度可为约1至约3。在另一方面，平均乙氧基化度为约2。

[0156] 在本发明的另一示例性方面，清洁组合物包含：i) 至少一种本发明的交联的非离子两亲性刺激减轻聚合物；ii) 至少一种阴离子非乙氧基化的表面活性剂；iii) 至少一种阴离子乙氧基化的表面活性剂；iv) 至少一种两性表面活性剂；v) 任选的非离子表面活性剂；

和vi)水。在一个方面,阴离子乙氧基化的表面活性剂中的平均乙氧基化度可为约1至约3。在另一方面,平均乙氧基化度为约2。

[0157] 可以使用任何量的非离子两亲性聚合物材料,只要当包含于清洁组合物中时该量有效引起对皮肤和/或眼睛的刺激减小,所述清洁组合物包含至少一种选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂、以及它们的组合的表面活性剂。在一个方面,可掺入到本发明的含有表面活性剂的清洁组合物中的刺激减轻聚合物的量基于总组合物重量为约0.5重量%至约5重量%的聚合物固体(100%活性聚合物)。在另一方面,在配制剂中使用的聚合物的量为约0.75重量%至约3.5重量%。在另一方面,在清洁组合物中使用的两亲性聚合物的量为约1重量%至约3重量%。在另一方面,在清洁组合物中使用的聚合物的量为约1.5重量%至约2.75重量%。在再一方面,在清洁组合物中使用的聚合物的量为约2重量%至约2.5重量%。

[0158] 在一个方面,在配制本发明的温和清洁组合物中使用的至少一种非离子两亲性聚合物为线性聚合物。在一个方面,由使用聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)标准样品校准的凝胶渗透色谱法(GPC)测量的本发明的线性共聚物缓和剂的数均分子量(M_n)为500,000道尔顿或更低。在另一方面,分子量为100,000道尔顿或更低。在再一方面,分子量范围在约5,000至约80,000道尔顿之间,在又一方面在约10,000至50,000道尔顿之间,在还一方面在约15,000至40,000道尔顿之间。

[0159] 在另一方面,在配制本发明的温和清洁组合物中使用的至少一种非离子两亲性聚合物为交联的。本发明的交联的非离子两亲性聚合物为无规共聚物并具有如下重均分子量:在一个方面从高于约500,000至至少约十亿道尔顿或更高,在另一方面从约600,000至约四十五亿道尔顿,在再一方面从约1,000,000至约3,000,000道尔顿,在又一个方面从约1,500,000至约2,000,000道尔顿(参见TDS-222,10月15日,2007,Lubrizol Advanced Materials,Inc.,将其通过引用并入本文)。

[0160] 去污表面活性剂

[0161] 用于配制本发明的温和清洁组合物的表面活性剂来自至少一种去污表面活性剂,所述去污表面活性剂选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂,以及它们的混合物。

[0162] 阴离子表面活性剂的非限制性实例公开于McCutcheon's Detergents and Emulsifiers,北美版,1998年,由Allured Publishing Corporation出版;以及McCutcheon的Functional Materials,北美版(1992年);两者都通过引用将其全部内容并入本文。阴离子表面活性剂可以为任何已知或先前在水性表面活性剂组合物领域中使用的阴离子表面活性剂。合适的阴离子表面活性剂包括但不限于硫酸烷基酯,烷基醚硫酸酯,磺酸烷基酯,磺酸烷芳基酯, α -烯烴磺酸酯,烷基酰胺磺酸酯,烷芳基聚醚硫酸酯,烷基酰胺基醚硫酸酯,烷基单甘油醚硫酸酯,烷基单甘油酯硫酸酯,烷基单甘油酯磺酸酯,琥珀酸烷基酯,磺基琥珀酸烷基酯,磺基琥珀酰胺酸烷基酯,烷基醚磺基琥珀酸酯,酰胺基磺基琥珀酸烷基酯;磺基乙酸烷基酯,磷酸烷基酯,烷基醚磷酸酯,烷基醚羧酸酯,烷基酰胺基醚羧酸酯,N-烷基氨基酸,N-酰基氨基酸,烷基肽,N-酰基牛磺酸酯,羟乙基磺酸烷基酯,羧酸盐,其中酰基衍生自脂肪酸;及它们的碱金属、碱土金属、铵、胺、和三乙醇胺的盐。

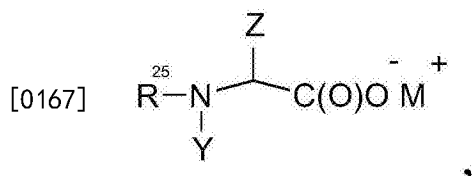
[0163] 在一个方面,上述盐的阳离子结构部分选自钠,钾,镁,铵,单、二和三乙醇胺的盐,

以及单、二、和三异丙基胺的盐。上述表面活性剂的烷基和酰基含有在一个方面约6至约24个碳原子,在另一方面8至22个碳原子,在再一方面约12至18个碳原子,并且可以为饱和的或不饱和的。表面活性剂中的芳基选自苯基或苄基。上文所述的含有醚的表面活性剂可含有在一个方面每个表面活性剂分子1-10个氧化乙烯和/或氧化丙烯单元,在另一方面每个表面活性剂分子1-3个氧化乙烯单元。

[0164] 合适的阴离子表面活性剂的实例包括但不限于使用1、2、3、4或5摩尔氧化乙烯乙氧基化的钠、钾、锂、镁、和铵的月桂基聚氧乙烯醚硫酸盐、十三烷基聚氧乙烯醚硫酸盐、十四烷基聚氧乙烯醚硫酸盐、C₁₂-C₁₃烷基聚氧乙烯醚硫酸盐、C₁₂-C₁₄烷基聚氧乙烯醚硫酸盐和C₁₂-C₁₅烷基聚氧乙烯醚硫酸盐;钠、钾、锂、镁、铵和三乙醇胺的月桂基硫酸盐、椰油醇硫酸盐、十三烷基硫酸盐、肉豆蔻基硫酸盐、鲸蜡基硫酸盐、鲸蜡硬脂基硫酸盐、硬脂基硫酸盐、油基硫酸盐、和牛油基硫酸盐;月桂基磺基琥珀酸二钠,月桂基聚氧乙烯醚磺基琥珀酸二钠,椰油酰基羟乙基磺酸钠,C₁₂-C₁₄烯烴磺酸钠,月桂基聚氧乙烯(6)醚羧酸钠,甲基椰油酰基牛磺酸钠,椰油酰基甘氨酸钠,肉豆蔻基肌氨酸钠,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,三乙醇胺单月桂基磷酸盐,和脂肪酸皂,包括含约8至约22个碳原子的饱和以及不饱和脂肪酸的钠、钾、铵、和三乙醇胺的盐。

[0165] 本文所用术语“两性表面活性剂”还旨在包括两性离子表面活性剂,这为本领域配制人员公知的两性表面活性剂的子集。两性表面活性剂的非限制性实例公开于如上McCutcheon的Detergents and Emulsifiers,北美版,以及如上McCutcheon的Functional Materials,北美版;两者都通过引用将其全部内容并入本文。合适的实例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,和烷基两性羧酸酯。

[0166] 适用于本发明的实践中的基于氨基酸的表面活性剂包括由下式表示的表面活性剂:

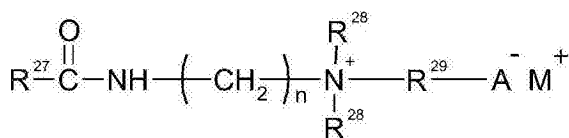
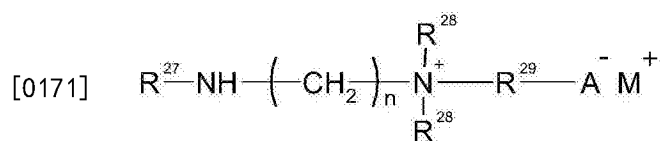
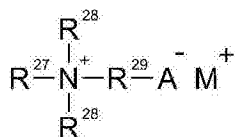


[0168] 其中R²⁵表示具有10-22个碳原子的饱和或不饱和烃基,或含有具有9-22个碳原子的饱和或不饱和烃基的酰基,Y为氢或甲基,Z选自氢、-CH₃、-CH(CH₃)₂、-CH₂CH(CH₃)₂、-CH(CH₃)CH₂CH₃、-CH₂C₆H₅、-CH₂C₆H₄OH、-CH₂OH、-CH(OH)CH₃、-(CH₂)₄NH₂、-(CH₂)₃NHC(NH)NH₂、-CH₂C(O)O⁻M⁺、-(CH₂)₂C(O)O⁻M⁺。M为形成盐的阳离子。在一个方面,R²⁵表示选自直链或支化C₁₀-C₂₂烷基、直链或支化C₁₀-C₂₂链烯基、由R²⁶C(O)-表示的酰基的基团,其中R²⁶选自直链或支化C₉-C₂₂烷基,直链或支化C₉-C₂₂链烯基。在一个方面中,M⁺为选自钠、钾、铵、和三乙醇胺(TEA)的阳离子。

[0169] 氨基酸表面活性剂可衍生自α-氨基酸的烷基化和酰基化,所述α-氨基酸例如为丙氨酸、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N-酰基氨基酸表面活性剂为但不限于N-酰化谷氨酸的单-和二羧酸酯的(例如钠、钾、铵和TEA)盐,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、和肉豆蔻基谷氨酸钾;N-酰化丙氨酸的羧

酸酯的(例如钠、钾、铵和TEA)盐,例如椰油酰基丙氨酸钠和月桂酰基丙氨酸TEA;N-酰化甘氨酸的羧酸酯的(例如钠、钾、铵和TEA)盐,例如椰油酰基甘氨酸钠和椰油酰基甘氨酸钾;N-酰化肌氨酸的羧酸酯的(例如钠、钾、铵和TEA)盐,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;以及上述表面活性剂的混合物。

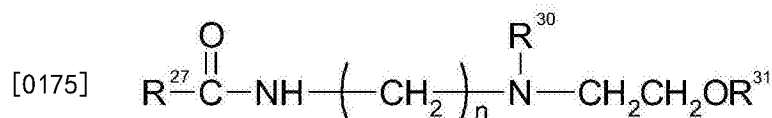
[0170] 在本发明中有用的甜菜碱和磺基甜菜碱选自烷基甜菜碱、烷基氨基甜菜碱、和烷基酰氨基甜菜碱,以及由下式表示的相应的磺基甜菜碱:



[0172] 其中R²⁷为C₇-C₂₂烷基或链烯基,R²⁸各自独立地为C₁-C₄烷基,R²⁹为C₁-C₅亚烷基或羟基取代的C₁-C₅亚烷基,n为2至6的整数,A为羧酸根或磺酸根基团,M为成盐阳离子。在一个方面,R²⁷为C₁₁-C₁₈烷基或C₁₁-C₁₈链烯基。在一个方面,R²⁸为甲基。在一个方面,R²⁹为亚甲基、亚乙基或羟基亚丙基。在一个方面,n为3。在另一方面,M选自钠、钾、镁、铵、以及单-、二和三乙醇胺的阳离子。

[0173] 合适的甜菜碱的实例包括但不限于月桂基甜菜碱、椰油基甜菜碱、油基甜菜碱、椰油基十六烷基二甲基甜菜碱、月桂基酰胺基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱(CAPB)、和椰油酰胺基丙基羟基磺基甜菜碱。

[0174] 烷基两性羧酸酯如烷基两性乙酸酯和烷基两性丙酸酯(单-和二取代的羧酸酯)可由下式表示:



[0176] 其中R²⁷为C₇-C₂₂烷基或链烯基,R³⁰为-CH₂C(O)O⁻M⁺、-CH₂CH₂C(O)O⁻M⁺、或-CH₂CH(OH)CH₂SO₃⁻M⁺,R³¹为氢或-CH₂C(O)O⁻M⁺,M为选自钠、钾、镁、铵、以及单-、二-和三乙醇胺的阳离子。

[0177] 示例性的烷基两性羧酸酯包括但不限于椰油基两性乙酸钠、月桂酰基两性乙酸

钠、己酰基两性乙酸钠、椰油基两性二乙酸二钠、月桂酰基两性二乙酸二钠、癸酰基两性二乙酸二钠、己酰基两性二丙酸二钠、椰油基两性二丙酸二钠、月桂酰基两性二丙酸二钠、癸酰基两性二丙酸二钠、和己酰基两性二丙酸二钠。

[0178] 非离子表面活性剂的非限制性实例公开于如上McCutcheon的Detergents and Emulsifiers,北美版,1998;以及如上McCutcheon的Functional Materials,北美版;两者都通过引用将其全部内容并入本文。非离子表面活性剂的其他实例在Barrat等的美国专利No.4,285,841,以及Leikhim等的美国专利No.4,284,532中描述,这两者都通过引用将其全部内容并入本文。非离子表面活性剂通常具有疏水部分,如长链烷基或烷基化的芳基,以及含有各种乙氧基化和/或丙氧基化度(例如1至约50)的乙氧基和/或丙氧基结构部分的亲水部分。可以使用的一些非离子表面活性剂类型的实例包括但不限于乙氧基化的烷基酚、乙氧基化和丙氧基化的脂肪醇、甲基葡萄糖的聚乙二醇醚、山梨糖醇的聚乙二醇醚、氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物、脂肪酸的乙氧基化的酯、氧化乙烯与长链胺或酰胺的缩合产物、氧化乙烯与醇的缩合产物,以及它们的混合物。

[0179] 合适的非离子表面活性剂包括例如烷基多糖,醇乙氧基化物,嵌段共聚物,蓖麻油乙氧基化物,十六醇/油醇乙氧基化物,鲸蜡硬脂醇乙氧基化物,癸醇乙氧基化物,二壬基酚乙氧基化物,十二烷基酚乙氧基化物,封端的乙氧基化物,醚胺衍生物,乙氧基化的链烷醇酰胺,乙二醇酯,脂肪酸链烷醇酰胺,脂肪醇烷氧基化物,月桂醇乙氧基化物,单支化醇乙氧基化物,壬基酚乙氧基化物,辛基酚乙氧基化物,油基胺乙氧基化物,无规共聚物的烷氧基化物,脱水山梨糖醇酯乙氧基化物,硬脂酸乙氧基化物,硬脂胺乙氧基化物,牛油脂肪酸乙氧基化物,牛油胺乙氧基化物,十三醇乙氧基化物,炔二醇,聚氧乙烯山梨糖醇,以及它们的混合物。合适的非离子表面活性剂的各种具体实例包括但不限于甲基葡萄糖聚氧乙烯(10)醚、PEG-20甲基葡萄糖二硬脂酸酯、PEG-20甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯、鲸蜡基聚氧乙烯(8)醚、鲸蜡基聚氧乙烯(12)醚、十二烷基酚聚氧乙烯(12)醚、月桂基聚氧乙烯(15)醚、PEG-20蓖麻油、失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚月桂酸酯、硬脂醇聚氧乙烯(20)醚、聚氧乙烯-10鲸蜡基醚、聚氧乙烯-10硬脂基醚、聚氧乙烯-20鲸蜡基醚、聚氧乙烯-10油基醚、聚氧乙烯-20油基醚、乙氧基化的壬基酚、乙氧基化的辛基酚、乙氧基化的十二烷基酚、或乙氧基化的脂肪(C₆-C₂₂)醇(包括3-20个氧化乙烯结构部分)、聚氧乙烯-20异十六烷基醚、聚氧乙烯-23甘油月桂酸酯、聚氧乙烯-20硬脂酸甘油酯、PPG-10甲基葡萄糖醚、PPG-20甲基葡萄糖醚、聚氧乙烯-20脱水山梨糖醇单酯、聚氧乙烯-80蓖麻油、聚氧乙烯-15十三烷基醚、聚氧乙烯-6十三烷基醚、月桂基聚氧乙烯(2)醚、月桂基聚氧乙烯(3)醚、月桂基聚氧乙烯(4)醚、PEG-3蓖麻油、PEG 600二油酸酯、PEG 400二油酸酯、泊洛沙姆如泊洛沙姆188、失水山梨醇聚氧乙烯(4)醚月桂酸酯、失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚棕榈酸酯、失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚硬脂酸酯、失水山梨醇聚氧乙烯(4)醚硬脂酸酯、失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚三硬脂酸酯、失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚油酸酯、失水山梨醇聚氧乙烯(5)醚油酸酯、失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚三油酸酯、失水山梨糖醇辛酸酯、失水山梨糖醇椰油酸酯、失水山梨糖醇二异硬脂酸酯、失水山梨糖醇二油酸酯、失水山梨糖醇二硬脂酸酯、失水山梨糖醇脂肪酸酯、失水山梨糖醇异硬脂酸酯、失水山梨糖醇月桂酸酯、失水山梨糖醇油酸酯、失水山梨糖醇棕榈酸酯、失水山梨糖醇倍半异硬脂酸酯、失水山梨糖醇倍半油酸酯、失水山梨糖醇倍半硬脂酸酯、失水山梨糖醇硬脂酸酯、失水山梨糖醇三异硬脂酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂

酸酯、失水山梨糖醇十一碳烯酸酯,或它们的混合物。

[0180] 也可使用烷基苷非离子表面活性剂,并通常通过在酸介质中使单糖或可水解为单糖的化合物与醇(如脂肪醇)反应制备。例如美国专利Nos.5,527,892和5,770,543描述了烷基苷和/或其制备方法。合适的实例可以名称Glucopon™220、225、425、600和625, **PLANTACARE®**, 和 **PLANTAPON®** 市购,所有这些都可以从Pennsylvania, Ambler的Cognis Corporation购得。

[0181] 在另一方面,非离子表面活性剂包括但不限于烷氧基化的甲基葡萄糖苷,如例如甲基葡萄糖聚氧乙烯(10)醚、甲基葡萄糖聚氧乙烯(20)醚、PPG-10甲基葡萄糖醚和PPG-20甲基葡萄糖醚,分别以商品名 **Glucam®**E10、**Glucam®**E20、**Glucam®**P10、和 **Glucam®**P20购自Lubrizol Advanced Materials, Inc.;疏水改性的烷氧基化的甲基葡萄糖苷,如PEG120甲基葡萄糖二油酸酯,PEG-120甲基葡萄糖三油酸酯,和PEG-20甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯也为合适的,分别以商品名 **Glucamate®**DOE-120、**Glucamate™**LT、和 **Glucamate™**SSE-20购自Lubrizol Advanced Materials, Inc.。其它示例性疏水改性的烷氧基化的甲基葡萄糖苷公开于美国专利Nos.6,573,375和6,727,357,其公开的全部内容通过引用并入本文。

[0182] 其它有用的非离子表面活性剂包括水溶性的聚硅氧烷如PEG-10聚二甲基硅氧烷、PEG-12聚二甲基硅氧烷、PEG-14聚二甲基硅氧烷、PEG-17聚二甲基硅氧烷、PPG-12聚二甲基硅氧烷、PPG-17聚二甲基硅氧烷及其衍生/官能化的形式,如双-PEG/PPG-20/20聚二甲基硅氧烷双-PEG/PPG-16/16PEG/PPG-16/16聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-14/4聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-20/20聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-20/23聚二甲基硅氧烷、和全氟壬基乙基羧基烷基PEG-10聚二甲基硅氧烷。

[0183] 在配制本发明的清洁组合中使用的至少一种表面活性剂的量(基于活性物重量)基于总组合物的重量为约1重量%至约30重量%。在另一方面,在配制清洁组合中使用的至少一种表面活性剂的量为约3重量%至约25重量%。在另一方面,在清洁组合中使用的至少一种表面活性剂的量为约5重量%至约22重量%。在再一方面,使用的至少一种表面活性剂的量为约6重量%至约20重量%。在又一方面,至少一种表面活性剂的量基于清洁组合物的总重量产量为约10、12、14、16、和18重量%。

[0184] 在本发明的一个实施方案中,阴离子表面活性剂(非乙氧基化的和/或乙氧基化的)/两性表面活性剂的重量比(基于活性材料)可为在一个方面约10:1至约2:1,并且在另一方面可为9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4.5:1、4:1、或3:1。当使用乙氧基化的阴离子表面活性剂与非乙氧基化的阴离子表面活性剂和两性表面活性剂的组合时,乙氧基化的阴离子表面活性剂/非乙氧基化的阴离子表面活性剂/两性表面活性剂的重量比(基于活性材料)可为(在一个方面)约3.5:3.5:1至(另一方面)约1:1:1。

[0185] 在一个实施方案中,含有本发明的线性非离子两亲性聚合物的清洁组合物的屈服应力值为0帕。

[0186] 在一个实施方案中,本发明的含有交联的非离子两亲性聚合物的清洁组合物的屈服应力值在一个方面为至少约0.1Pa,在一个方面为约0.5Pa,在另一方面为至少约1Pa,在再一方面为至少约1.5Pa。在另一实施方案中,清洁组合物的屈服应力为在一个方面约

0.1Pa至约20Pa,在另一方面约0.5Pa至约10Pa,在再一方面约1Pa至约3Pa,在又一个方面约1.5Pa至约3.5Pa。

[0187] 任选地,本发明的清洁组合物可以含有电解质。合适的电解质为已知的化合物,且包括多价阴离子的盐,如焦磷酸钾,三聚磷酸钾,和柠檬酸钠或柠檬酸钾,多价阳离子的盐,包括碱土金属盐,如氯化钙和溴化钙,以及卤化锌,氯化钡和硝酸钙,一价阳离子与一价阴离子的盐,包括碱金属或铵的卤化物,如氯化钾,氯化钠,碘化钾,溴化钠和溴化铵,碱金属或铵的硝酸盐,以及它们的共混物。所用的电解质的量通常取决于掺入的两亲性聚合物的量,但也可基于总组合物重量以如下浓度水平使用:在一个方面约0.1重量%至约4重量%,在另一方面约0.2重量%至约2重量%。

[0188] 清洁组合物必须是容易倾倒的,其中在0.1和1倒秒之间的剪切速率下剪切稀化指数小于0.5。本发明的清洁组合物可与助流变改性剂(增稠剂)组合使用以提高增稠的液体的屈服值。在一个方面,本发明的屈服应力流体可与非离子流变改性剂组合,该流变改性剂单独使用时不具有足够的屈服应力值。在一个方面,流变改性剂可与非离子流变改性剂组合,以在使用线性刺激减轻聚合物时获得所需的屈服应力值。任何流变改性剂为合适的,包括但不限于天然树胶(例如选自葫芦巴,山扁豆,刺槐豆,刺云实和瓜耳豆的聚半乳甘露聚糖胶),改性纤维素(例如乙基己基乙基纤维素(EHEC)、羟丁基甲基纤维素(HBMC)、羟乙基甲基纤维素(HEMC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(MC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)和鲸蜡基羟乙基纤维素);及其混合物,甲基纤维素,聚乙二醇(例如PEG 4000、PEG 6000、PEG 8000、PEG10000、PEG20000),聚乙烯醇,聚丙烯酰胺(均聚物和共聚物),和疏水改性的乙氧基化的氨基甲酸乙酯(HEUR)。流变改性剂可基于组合物总重量以如下量使用:在一个方面约0.5重量%至约25重量%,在另一方面约1重量%至约15重量%,在再一方面约2重量%至约10重量%,以及约2.5重量%至约5重量%。

[0189] 本发明的线性和交联的非离子两亲性聚合物可用于任何清洁或去污应用中以减轻由严苛表面活性剂引起的对皮肤和/或眼睛的刺激。本发明的线性聚合物可用于其中需要刺激减轻但不需要屈服值增加或增稠的去污配制剂中。本发明的交联的非离子两亲性聚合物可用于如下的任何清洁或去污应用中:用以减轻由严苛表面活性剂引起的对皮肤和/或眼睛的刺激,并需要伴随的屈服应力性能的提高。

[0190] 在一个实施方案中,本发明的交联的非离子两亲性聚合物可以用来减轻对皮肤和/或眼睛的刺激,以及在配制用于个人护理和家庭护理行业的含有表面活性剂的清洁和清洗组合物中稳定地悬浮颗粒材料和不溶性液滴。

[0191] 在个人护理行业中,本发明的交联的非离子两亲性聚合物可用于改善用于毛发和皮肤的清洁组合物的温和性以及屈服应力性能,并可以用于不溶性聚硅氧烷、遮光剂和珠光剂(如云母、涂覆的云母、乙二醇单硬脂酸酯(EGMS)、乙二醇二硬脂酸酯(EGDS),聚乙二醇单硬脂酸酯(PGMS)或聚乙二醇二硬脂酸酯(PGDS))、颜料、去角质剂,去头皮屑剂、粘土、膨胀性粘土、锂皂石、气泡、脂质体、微海绵(microspong)、化妆品珠粒,化妆品微胶囊和薄片的稳定悬浮液。这些组合物为沐浴露、沐浴凝胶、泡泡浴、二合一的洗发水、护发素、面部磨砂膏、保湿冲洗剂、卸妆产品等的形式。

[0192] 示例性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

Unipearls™化妆品珠粒 (Induchem USA, Inc., New York, NY), Lipocapsule™、Liposphere™、和Lipopearl™微胶囊 (Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH), 和Confetti II™皮肤递送薄片 (United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY)。珠粒可以用作美学材料, 或可用来包封有益剂以保护它们免受环境的劣化作用或用于最佳递送、释放和在最终产品中的性能。

[0193] 在一个方面, 所述化妆品珠粒的尺寸为约0.5毫米至约1.5毫米。在另一方面, 珠粒和水的比重差在一个方面为约±0.01g/ml至0.5g/ml之间, 在另一方面为约±0.2g/ml至0.3g/ml。

[0194] 在一个方面, 微胶囊的尺寸为约0.5μm至约300μm。在另一方面, 微胶囊和水的比重差为约±0.01至0.5。微胶囊珠粒的非限制性实例在美国专利No. 7,786,027中公开, 其公开内容通过引用并入本文。

[0195] 在本发明的一个方面, 颗粒组分和/或不溶性液滴的量可基于组合物总重量为约0.1重量%至约10重量%。

[0196] 稳定组合物保持平滑、可接受的流变并具有良好的剪切稀化性能, 而没有显著粘度增加或减小, 没有相分离, 例如沉降或乳液分层出来(上升到表面), 或透明度随时间延长而损失(如在45℃下至少1个月)。

[0197] 在家庭护理行业中, 本发明的交联的非离子两亲性聚合物可用于改善用于硬质表面(例如地板, 台面, 墙壁, 木材表面, 器具, 瓷砖等)、织物护理、盘碟护理的去污组合物的温和性和屈服应力性能, 改善粘着(抽水马桶、洗涤槽和垂直表面清洗剂), 以及用于磨料在擦洗剂中的稳定悬浮。

[0198] 虽然已经为本发明的选择的实施方案和方面给出对于可包含于本发明的屈服应力流体中的不同组分和成分的重叠的重量范围, 显而易见的是组合物中的各组分的具体量将选自其公开的范围, 以使得通过调节各组分的量从而使得在组合物中的所有组分的总和总计为100重量%。用量将随着所需产物的目的和性能而不同, 并可由配制领域技术人员容易地确定以及从文献确定。

[0199] 通过以下实施例说明本发明, 实施例仅为解释说明的目的, 而不应视为限制本发明的范围或者其可实施的方式。除非另外具体指出, 份数和百分数均以重量计给出。

[0200] 如下缩写和商品名用于实施例中。

[0201] 缩写和商品名

[0202]

APE	烯丙基季戊四醇
n-BA	丙烯酸正丁酯
BEM	乙氧基化的甲基丙烯酸山嵛基酯, Sipomer BEM, Rhodia
ChembetaineTM CAD	椰油酰氨基丙基甜菜碱(两性表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.(35%活性物)
CYCLO	环己烷
LMA	甲基丙烯酸月桂基酯
SMA	甲基丙烯酸硬脂基酯
SulfochemTM ES-2	月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠 - 2 摩尔乙氧基化(阴离子表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc.(26%活性物)
VA	乙酸乙烯酯
VA-10	癸酸乙烯酯
VP	N-乙烯基吡咯烷酮

[0203] 实施例1至4

[0204] 自由基引发的分散聚合用于制备本发明的交联的非离子两亲性聚合物。聚合反应器由装有回流冷凝器、氮气吹扫管、机械搅拌器、以及连接至温度控制模块的热电偶的水冷树脂釜组成。首先,将列于表1中的单体、交联剂和加工助剂的混合物加入树脂釜,然后加入聚合溶剂。用于各种聚合物的制备的以克计的这些组分的量示于表中。在将反应介质加热到目标聚合温度的同时,用氮气吹扫反应器至少半小时。当反应器温度达到设定聚合温度,一般在约67℃下注入引发剂溶液以开始聚合。聚合在67℃下持续至少6小时,然后将一系列的额外的引发剂溶液注料(shot)注入反应器中,以使残余单体降低至可接受的水平。在通过在真空下旋转蒸发器移除聚合溶剂和后续的轻柔研磨过程之后,最终产物作为细粉末回收。最终分散体中的总的聚合物固体典型地为约30重量%。

[0205] 表1

[0206]

实施例号	NVP (重量%) ¹	VA (重量%) ¹	SMA (重量%) ¹	LMA (重量%) ¹	VA-10 (重量%) ¹	APE (重量%) ²	稳定剂 ³ (重量%) ²	PGS ⁴ (重量%) ²	CYCLO (重量%) ²	引发剂 ⁵ (重量%) ²
1	84	15	1	--	--	0.1	6	1	231	0.12
2	84	15	--	1	--	0.1	6	1	231	0.12
3	64	35	--	--	1	0.1	6	1	230	0.12
4	84	15	--	--	1	--	6	1	231	0.12

[0207] ¹基于总单体重量[0208] ²基于干聚合物的重量[0209] ³50/30/20 (重量%) 的N-乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸硬脂基酯/甲基丙烯酸丁酯共聚物,用作分散聚合稳定剂[0210] ⁴C₂₀-C₂₄取代的琥珀酸酐与甘油和/或含有2至6个甘油单元的聚甘油的反应产物,用作加工助剂[0211] ⁵2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)

[0212] 表2

[0213] 表2总结了实施例1至4中制备的各种聚合物的构成组分。

实施例号	组合物 ¹ 单体/(重量%)	APE (重量%) ²
1	NVP(84)/VA(15)/SMA(1)	0.1
2	NVP(84)/VA(15)/LMA(1)	0.1
3	NVP(64)/VA(35)/VA-10(1)	0.1
4	NVP(84)/VA(15)/VA-10(1)	--

[0214] ¹经聚合的单体重复单元的重量%

[0216] ²基于干聚合物的重量

[0217] ³通过实施例1中的方法计算

[0218] 实施例5

[0219] 该实施例说明通过分散聚合制备的交联的非离子两亲性聚合物对于配制在水中含有阴离子表面活性剂的去污组合物的影响。使用在实施例1至4中制备的聚合物,制备在水中含有2重量%的聚合物(总聚合物固体)和2重量%的SLS表面活性剂(活性物质)的样品。这些聚合物的屈服应力、粘度和剪切变稀指数通过在25℃下在具有锥板几何形状(40mm锥,锥角2度,56μm间隙)的受控的应力流变仪(TA Instruments AR1000N流变仪,New Castle,DE)上的振荡和稳定剪切测量而测定。振荡测量在从1Hz至0.001Hz的固定频率下进行。弹性和粘性模量(分别为G'和G'')作为增加的应力振幅的函数而得到。在其中溶胀的聚合物颗粒形成卡阻网络的情况下,在低应力振幅下G'大于G'',但在较高振幅下由于网络的破裂G'降低,与G''相交。对应于G'和G''交点的应力记为屈服应力。粘度对剪切速率的曲线由稳态剪切测量获得。记下剪切速率为3s⁻¹时的粘度。剪切变稀指数在0.1至1s⁻¹的剪切速率范围由幂律拟合($\eta = K \gamma^{n-1}$)得到,其中 η 为粘度, γ 为剪切速率,n为剪切变稀指数,K为常数。样品的光学透明度(以百分比透过率或%T表示)使用具有420nm过滤器的Brinkmann PC910比色计测量。屈服应力、粘度、剪切变稀指数、和光学透明度的值列于表3中。

[0220] 表3

[0221]

聚合物号	屈服应力(Pa)	粘度(Pa • s)	剪切变稀指数	%T
1	1.9	1.4	0.3	85
2	2.9	1.6	0.29	86
3	0.6	0.8	0.4	94
4	None	0.015	1.0	99

[0222] 显然使用实施例1至3的聚合物配制的屈服应力流体显示出高的屈服应力,良好的剪切变稀指数和优秀的光学透明度。使用实施例4的线性聚合物配制的组合物不具有屈服应力值。本发明的线性聚合物可用于减轻由严苛表面活性剂引起的刺激,其中屈服应力的增大是不需要的。

[0223] 实施例6至8

[0224] 如下聚合物通过类似于实施例1至4的分散聚合方法制备。在聚合中使用的单体、交联剂和加工助剂在表4中给出。

[0225] 表4

[0226]

实 施 例 号	NVP (重 量%)	VA (重 量%)	SMA (重 量%)	BEM ¹ (重 量%) ²	APE (重 量%) ²	稳 定 剂 ³ (重 量%) ²	PGS ⁴ (重 量%) ²	CYCL O (重 量%) ²	EtAc (重 量%) ²	引 发 剂 ⁵ (重 量%) ²
6 ⁶	100	--	--	--	0.12	--	--	631	270	0.1
7	82.5	14.5	--	3	0.12	6	1	157	67	0.1
8	82	14	1	3	0.12	6	1	159	68	0.1

[0227] ¹乙氧基化的 (25) 甲基丙烯酸山嵛基酯 (Sipomer BEM, 来自Rhodia)[0228] ²基于干聚合物的重量[0229] ³50/30/20 (重量%) 的N-乙基吡咯烷酮/甲基丙烯酸硬脂基酯/甲基丙烯酸丁酯共聚物, 用作分散聚合稳定剂[0230] ⁴C₂₀-C₂₄取代的琥珀酸酐与甘油和/或含有2至6个甘油单元的聚甘油的反应产物, 用作加工助剂[0231] ⁵2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)[0232] ⁶对比例

[0233] 表5总结了实施例6至8中制备的各种聚合物的构成组分。

[0234] 表5

实施例号	组成 单体(wt%)	APE (wt%) ²
[0235] 6 ¹	NVP(100)	0.12
7	NVP(82.5)/VA(14.5)/BEM(3)	0.12
8	NVP(82)/VA(14)/SMA(1)/BEM(3)	0.12

[0236] ¹对比例[0237] ²基于干聚合物的重量

[0238] 实施例9

[0239] 本实施例比较了对比例6的亲水性均聚物与基于实施例7的本发明的聚合物的性能。制备了在水中含有2重量%的聚合物固体和7重量%表面活性剂(5重量% SulfochemTM ALS-K和2重量% ChembetaineTM CAD的混合物, 基于活性物质)的样品, 且根据实施例5测量屈服应力。发现对照样品显示出仅0.1Pa的屈服应力, 而本发明的样品显示至少3.3Pa的屈服应力。

[0240] 从产品的功效和吸引力的观点来看, 聚合物体系悬浮活性和/或美观的不溶解的油性、气态和颗粒材料的能力为重要的。在实施例16至22中检测了比重为约1.4的1.2mm尺

寸珠粒的长期悬浮(UnisphereTMREL 552,来自瑞士Induchem AG)。对于每个配制剂,6打兰瓶(约70mm高×25mm直径)填充至50mm点。将珠粒称入各个上述样品配制剂(0.6重量%,基于总配制剂重量),并用木铲轻轻搅拌,直到它们均匀地分散于各样品。将瓶放置在实验室工作台上,在环境室温下老化16周的时间。每天监测各个样品的珠粒悬浮性能。在16周的测试周期内目视观察悬浮结果。观察到在室温下在本发明的配制剂中珠粒保持悬浮(不上浮或沉降)4个月以上,但悬浮未在对照样品中实现,其中珠粒在2周内沉降于瓶的底部。

[0241] 实施例10

[0242] 该实施例说明含有通过分散聚合法(实施例8)制备的本发明的聚合物与表面活性剂混合物的组合物,所述表面活性剂混合物含有大于75重量%的阴离子乙氧基化的表面活性剂。制备含有2.5重量%聚合物固体和14重量%表面活性剂(12重量%阴离子乙氧基化的表面活性剂SulfochemTMES-2和2重量%两性表面活性剂ChembetaineTM CAD,基于活性物质)的样品,并根据实施例5测量屈服应力。该样品显示出2.1Pa的屈服应力。

[0243] 实施例11

[0244] 使用示于表6中的组分使用实施例1至4列出的方法制备交联的非离子两亲性分散体聚合物。除非另行指明,这些组分的量以份/100份单体(phm)给出。在通过在真空下旋转蒸发器移除聚合溶剂和后续的轻柔研磨过程之后,最终产物作为细粉末回收。最终分散体中的总的聚合物固体为约30重量%。

[0245] 表6

[0246]

实施例号	NVP (phm)	VA (phm) ¹	BEM (phm) ¹	APE (phm) ²	稳定剂 (phm) ²	PGS ⁴ (phm) ²	CYCLO (g)	乙酸乙酯(g)	引发剂 ⁵ (重量%) ¹
1	85	15	3	0.12	6	3	377	162	0.12

[0247] ¹基于总单体重量

[0248] ²基于聚合物的干重

[0249] ³50/30/20(重量%)的N-乙基吡咯烷酮/甲基丙烯酸硬脂基酯/甲基丙烯酸丁酯共聚物,用作聚合物分散体稳定剂

[0250] ⁴C₂₀-C₂₄取代的琥珀酸酐与甘油和/或含有2至6个甘油单元的聚甘油的反应产物,用作加工助剂

[0251] ⁵2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)

[0252] 实施例12

[0253] 与实施例11的聚合物一起加入的十二烷基硫酸钠(SDS)表面活性剂引起的皮肤刺激的减轻在由MatTek Corporation,Ashland,MA进行的EpidermTMHuman Tissue Model (EPI-200)生物检定中评估。该MatTek生物检定利用源于人的表皮角质化细胞(NHEK),将其

培养以形成人类表皮的多层、高度分化的模型。该模型包含均匀且高度可再生的功能性皮肤组织层(基底层,棘层,粒层,和角质层),对应于在体内发现的那些,显示出在体内样形态学和生长特征,并为有丝分裂和代谢活性的。

[0254] 使用SDS/聚合物试验配制剂处理的EpiDerm™皮肤培养物通过MTT (3-[4,5-二甲基噻唑-2-基]-2,5-二苯基四唑溴化物) 组织活力分析 (MTT Effective Time-50 (ET-50) Protocol, MatTek Corporation) 评价,其通过分析相对于不含聚合物的纯SDS表面活性剂的对照样品的在使用与测试聚合物一起加入的SDS表面活性剂处理的组织培养物中的MTT降低,评估测试材料的潜在的刺激减轻(在预定的暴露时间内)。MTT组织活力分析测量暴露于经处理的皮肤培养物测试样品各种暴露时间之后的MTT的NAD(P)H依赖性微粒体酶还原(以及在较小程度上,MTT的琥珀酸酯脱氢酶还原)。测定相对于对照培养物,导致在测试配制剂处理的EpiDerm™培养物中MTT转化率降低50%的暴露持续时间 (ET-50)。

[0255] SDS表面活性剂/聚合物测试配制剂由列于表10中的组分配制,并使用MTT活力分析评价潜在刺激性。为了比较,配制含纯SDS表面活性剂(无聚合物)的测试样品。

[0256] 表10

[0257]

测试配制剂	聚合物 (重量%活性物)	表面活性剂 (重量%活性物)	去离子水
实施例 11	2	2	适量, 至 100
空白表面活性剂	--	2	适量, 至 100

[0258] 皮肤组织培养物插入物(目录号EPI-200)在含有0.9毫升MatTek分析培养基(目录号EPI-100-ASY)的6孔板的孔中在37℃下在空气中在含有5%CO₂的潮湿气氛中预温育1小时。将包含组织培养物插入物的6孔板从温育箱中取出,将分析培养基从孔中吸出,并替换为0.9毫升预温热(37℃)的分析培养基的额外的等分试样。对于每个暴露时间,随后向孔中加入(重复2次)100μl的示于表10中的测试配制剂(对于每个测试候选物,对3个组织培养物孔加入100μl超纯水作为阴性对照)。此外,将100μl阳性对照配制剂(超纯水中1%的Triton X-100)加入组织培养物孔(对每个暴露时间,重复3次),以及重复3次超纯水作为阴性对照。测试配制剂、阴性对照和阳性对照的暴露时间列于下文。

[0259] MTT分析板通过制备24孔板而准备以适应测试,所述24孔板通过加入300μl的MTT反应物溶液至适当数目的孔而制备。MTT反应物以在Dulbecco改进的Eagle培养基(DMEM)中稀释的1mg/ml的MTT的浓度使用。在使用前将MTT/DMEM溶液离心并离心以移除任何沉淀。

[0260] 在测试溶液中60(1小时)、120(2小时)和210(3.5小时)分钟的暴露时间之后,从温育箱中取出组织培养物并使用Dulbecco磷酸盐缓冲盐水(DPBS)彻底漂洗(2次)以除去测试材料。阴性对照暴露4小时,阳性对照暴露4、6、8、10小时的时间。从组织培养物的顶部离心出任何剩余的冲洗介质。每个组织培养物转移至含有MTT反应物溶液的24孔板的适当标记的孔并放回温育箱中。在与MTT反应物反应30分钟之后,将组织培养物从温育箱中取出。将每个组织培养物插入物从其孔中移出,用实验室纸巾将其底部轻轻吸干。将插入物浸入含2毫升异丙醇提取剂溶液的标记的24孔提取板。将24孔提取板用铝箔覆盖(以避光保护

样品),并置于可密封的塑料袋中,以最小化提取剂溶液的蒸发。密封的24孔提取板设定在定轨振荡器中,且在环境室温(约20℃)下轻轻振摇2小时。

[0261] 当提取期结束时,将每个组织培养插入物内的提取剂液体离心回将其从中取出的孔中,并使其与孔中所含有的提取剂溶液充分混合。将每个孔中200μl混合的提取剂溶液转移入96孔微滴定板进行分光光度分析。200μl纯提取剂溶液样品(异丙醇)用作空白。每个孔中经提取的样品在570nm (OD₅₇₀) 的吸光度(光密度)使用配有96孔板读数器并不具有参比过滤器的分光光度计 (**EMax®** Microplate Reader, Molecular Devices, LLC, Sunnyvale, CA) 测量。减去在所有样品中的背景噪声,以改善所获得的数据的质量。对于每个暴露时间,计算聚合物测试孔、空白的表面活性剂测试孔、阴性对照孔和阳性对照的平均OD₅₇₀值。对于每个样品的百分比活力使用下式计算:

[0262] $\% \text{活力} = \text{测试样品的 (平均) OD}_{570} / \text{阴性对照样品的 (平均) OD}_{570} \times 100$

[0263] 活力使用MTT分析以及降低组织活力至50%的暴露时间测定 (ET-50)。使用电子数据表对于每个经测试的配制剂数学测定ET-50值,所述电子数据表插入总括50%活力的暴露时间之间。每种配制剂的结果列于下表中所述的电子数据表。

[0264] 表11 (聚合物+表面活性剂)

暴露 时间 (hr)	测试孔	OD (570 nm)	Ave. (OD)	活力 (%)
1	Rep 1	1.489	1.373	134.8 ¹
	Rep 2	1.256		
2	Rep 1	0.648	0.713	70.0
	Rep 2	0.777		
3.5	Rep 1	0.226	0.229	22.5
	Rep 2	0.232		
H ₂ O	Rep 1	1.017	1.018	100.0
	Rep 2	1.001		
	Rep 3	1.036		
ET-50 (hr)	2.53			

[0266] ¹暂时的毒物兴奋效应

[0267] 表12 (纯表面活性剂)

[0268]

暴露 时间 (hr)	测试孔	OD (570 nm)	Ave. (OD)	活力 (%)
1	Rep 1	1.074	0.940	92.3
	Rep 2	0.805		
2	Rep 1	0.363	0.329	32.3
	Rep 2	0.294		
3.5	Rep 1	0.161	0.169	16.6

[0269]

	Rep 2	0.177		
H₂O	Rep 1	1.017	1.018	100
	Rep 2	1.001		
	Rep 3	1.036		
ET-50 (hr)	1.63			

[0270]

表13 (1% Triton X-100)

[0271]

暴露 时间 (hr)	测试孔	OD (570 nm)	Ave. (OD)	活力 (%)
4	Rep 1	1.206	1.250	74.3
	Rep 2	1.244		
	Rep 3	1.301		
6	Rep 1	0.68	0.830	49.3
	Rep 2	0.983		
	Rep 3	0.827		
8	Rep 1	0.211	0.233	13.9
	Rep 2	0.266		
	Rep 3	0.223		
10	Rep 1	0.21	0.218	13.0
	Rep 2	0.229		
	Rep 3	0.215		
H ₂ O	Rep 1	1.596	1.683	100.0
	Rep 2	1.697		
	Rep 3	1.756		
ET-50 (hr)	5.93			

[0272] 基于更长的ET-50值,与相同浓度的纯(不含聚合物)的阴离子表面活性剂相比(ET-50=1.63小时),含有本发明的聚合物的阴离子表面活性剂配制剂为刺激性较小的(ET-50=2.53小时)。阳性对照(1%的Triton X-100)的5.93小时的ET-50值落在历史平均(4.77至8.72小时)的两个标准偏差以内,从而符合可接受值。