

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98807271.8

A61K 7/06

C08G 77/442

C09D183/10

C08L 83/10

C08F293/00

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1225232C

[22] 申请日 1998.5.20 [21] 申请号 98807271.8

[30] 优先权

[32] 1997. 5. 28 [33] US [31] 08/864,255

[32] 1997. 9. 29 [33] US [31] 08/940,101

[86] 国际申请 PCT/IB1998/000784 1998.5.20

[87] 国际公布 WO1998/053794 英 1998.12.3

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.14

[71] 专利权人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 小雷蒙特·E·博利克

凯瑟琳·B·贾维登

桑吉夫·米德哈

克里斯托弗·T·莫里森

彼得·M·托格森 杨建中

审查员 王海鹏

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 1 页

[54] 发明名称 含有硅氧烷嵌段共聚物的喷发组合物

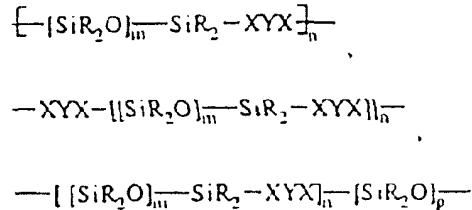
[57] 摘要

本发明涉及喷发组合物，该组合物含有 50 - 99.9% 重量的醇溶剂和 0.1 - 30% 重量的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物，其重均分子量为 10000 - 10,000,000 克/摩尔，该嵌段共聚物是由烯属不饱和的单体与所选的大引发剂、优选硅氧烷大偶氮引发剂的自由基聚合反应而形成的。干态时的该喷发组合物优选的粘结强度大于约 0.5kgf/mm²、每单位体积的总能量吸收大于约 0.55kgfmm/mm³、冲击强度大于约 7000 尔格和改进的从头发上的可除去性，该可除去性通过由 0 至约 3.5(0 - 4 刻度)的头发硬度值和 0 至约 3.5(0 - 4 刻度)的头发剥片值来定义。这些喷发组合物提供了改进的头发定型性能，和尤其是当涂敷于干燥头发上时，提供改进的保持或持久并在涂敷过程中或立即涂敷后使头发下垂最小化或完全没有。

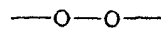
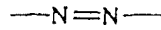
1. 一种喷发组合物，其包含：

(a) 50-90%重量的醇溶剂，选自乙醇、正丙醇、异丙醇及其混合物；

5 (b) 0.1-30%重量的粘性嵌段共聚物，其重均分子量为10000-10,000,000克/摩尔，该嵌段共聚物是由烯属不饱和的单体与一硅氧烷大引发剂的自由基聚合反应而形成的，所述硅氧烷大引发剂选自：



及其组合，其中每个R独立地选自：C1-C10烷基、苯基、C1-C10烷基
10 取代的苯基及其混合物，X是二价基团，Y选自：



及其组合；m，n和p是独立地具有1或大于1的值的正整数；以及
其中硅氧烷大引发剂的数均分子量为500-500,000克/摩尔，烯属不饱和单体
是可共聚的，并在Tg值为-20-60℃的粘性嵌段共聚物内形成一个或多个聚
15 合物嵌段；以及

c) 0.05-1%重量的增塑剂，其为柠檬酸三乙酯。

2. 权利要求1的喷发组合物，其中粘性嵌段共聚物溶解于喷发组
合物中。

3. 权利要求1或2的喷发组合物，其中硅氧烷大引发剂是其中Y是偶
20 氮基的硅氧烷大偶氮引发剂。

4. 权利要求1或2的喷发组合物，其中嵌段共聚物含有60-95%重量的
共聚的烯属不饱和单体；以及5-40%重量的共聚的硅氧烷大引发剂。

5. 权利要求1或2的喷发组合物，其中m的值为14-700，n的值为1-10，
以及硅氧烷大引发剂的数均分子量为5000-100,000克/摩尔。

25 6. 权利要求1或2的喷发组合物，其中所述烯属不饱和的单体选自：
丙烯酸、甲基丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、
季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、乙烯基吡咯烷酮、C1-C18醇的丙烯酸

或甲基丙烯酸酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、乙烯基甲苯、丁二烯、环己二烯、乙烯、丙烯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、上面所列的任何酸和胺的盐，及其组合。

5 7. 一种定型头发的方法，包括将有效量的权利要求 1-6 中任一项的混合物涂敷于干燥、定位的头发上的步骤。

含有硅氧烷嵌段共聚物的喷发组合物

5 技术领域

本发明涉及喷发组合物，其提供改进的发型保持特性和发感。这些组合物含有含硅氧烷的粘性嵌段聚合物和至少约 50 % 重量的醇溶剂。

发明背景

10 头发定型组合物是公知的，并包括配制和预期用作香波、喷发物、气溶胶摩丝的组合物，和用于将头发定型聚合物输送到头发上的其它配方。这些组合物根据其配方通常涂敷到湿润或干燥的头发上，并使之在所涂敷的表面上形成头发定型薄膜或结合物。

15 头发定型组合物通常配制成预期用于涂敷到干燥、定位的或定型的头发上的喷发物以保持或固定这类干燥、定型的头发的位置。这些喷发物通常以泵喷雾剂或从加压的气雾剂罐中涂敷到头发上。这类组合物给干燥、定型的头发提供暂时的固定好处且通常可以用水或再次的洗发而除去。喷发组合物中所用的头发定型物质通常呈树脂、发胶和粘性聚合物的形式。

20 但是，许多喷发物往往将头发定型物质沉积在头发上，在该头发定型物质头发到头发上并使之干燥后，使头发太硬或太粘。太硬的喷发组合物在通常的应力如弯曲、刷涂、梳理下往往是脆性的并发生断裂且摸上去和看上去不自然。另一极端情况是，太粘的喷发组合物在应力作用下更加柔软且不太脆，但给头发留下厚的、涂层感和头发下垂时的柔软外观，且不易保持或固定头发的所需发型。这些太粘的喷发组合物还使头发迅速被灰尘、脏物、棉花纤维、皮脂和其它常见的污染源所弄脏。

25 已经配制了一些喷发物，其可以涂敷到清洁的、干燥的头发上以保持或固定所需的发型，在涂敷后其既不太硬也不太粘。但是，在立即涂敷到干燥、定型或定位的头发上之后，这些喷发物中的许多仍使头发过度下垂。然后所涂敷的喷发物在头发上固化，并保持该下垂的或由开始涂敷喷发物所引起的更柔软的状态。

30 现已发现，当涂敷于干燥、定型的或定位的头发上时，本发明的喷发组合物在提供头发定型性能方面是尤其有效的，而不会使头发太硬或太粘

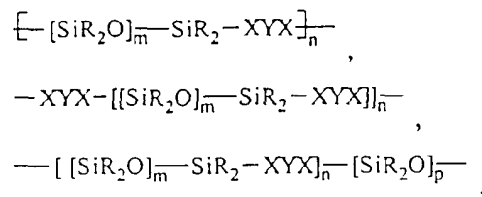
且不会使头发在立即涂敷后过度下垂。这些喷发组合物包括所选的含硅氧烷的粘性共聚物和醇溶剂，其中组合物含有至少约 50 % 重量的醇溶剂。干态时的这些喷发组合物的粘结强度大于约 0.5kgf/mm^2 、每单位体积的总吸收能量大于约 0.55kgfmm/mm^3 、冲击强度大于约 7000 尔格。

- 5 现还发现，在洗发过程中本发明的优选喷发组合物具有改进的从头发上的可除去性，其中可除去性以 0 至约 3.5(0-4 刻度)的头发硬度值和头发剥片值(flaking value)来定义。这些头发硬度值和头发剥片值是喷发组合物可除去性的间接量度。根据本发明所定义的方法确定这些值的每一个。

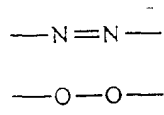
- 因此本发明的一个目的是提供涂敷后不会太粘或太硬的喷发组合物，且进一步提供这类组合物，其在涂敷后引起干燥、定型或定位的头发的下垂最少或没有，且进一步提供具有本发明所定义的可除去性的喷发组合物。本发明的另一目的是提供这样的组合物，其含有所选的含硅氧烷的嵌段聚合物和高浓度的醇溶剂，且进一步提供干燥、定型的或定位的头发的定型方法，而不会在立即涂敷后引起干燥的头发的过度下垂，且不会使头发摸上去太硬或太粘。
- 10
- 15

发明概述

- 本发明涉及喷发组合物，其包含：约 50-99.9 % 重量的醇溶剂、约 0.1-30 % 重量的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物，其重均分子量为 10000-10,000,000 克/摩尔，该嵌段共聚物是由烯属不饱和的单体与一硅氧烷大引发剂的自由基聚合反应而形成的，其中所述硅氧烷大引发剂含有选自下列基团的化学基团：
- 20



- 25 及其组合，其中每个 R 独立地选自：C1 - C10 烷基、苯基、C1 - C10 烷基取代的苯基及其混合物，X 是二价基团，Y 选自：



- 30 及其组合；m，n 和 p 是独立地具有 1 或大于 1 的值的正整数；以及其中硅氧烷大引发剂的数均分子量为约 500-500,000 克/摩尔，且其中干态时的该喷发组合物优选的粘结强度大于 0.5kgf/mm^2 、每单位体积的总吸收能

量大于约 $0.55\text{kgfmm}/\text{mm}^3$ 和冲击强度大于 7000 尔格该喷发组合物优选还具有改进的从头发上的可除去性，其中该可除去性由 0 至约 3.5(0-4 刻度)的头发硬度值和 0 至约 3.5(0-4 刻度)的头发剥片值来定义。

5 现已发现，当涂敷于干燥、定型的或定位的头发上时，这些喷发组合物在提供头发定型性能方面是尤其有效的。特别是，这些喷发组合物可以涂敷到干燥、定型的或定位的头发上，而不会在喷发物在头发上干燥后使头发太硬或太粘，且不会在立即涂敷喷发组合物后且在所涂敷的组合物固化并固定到头发上之前，使干燥、定型的或定位的头发过度下垂。

10

附图简要说明

图 1 为用于测定物理性能，如这里所述的粘结强度和每单位体积的总吸收能量的哑铃型平面状干燥的喷发组合物膜样品的俯视图。

图 2 为显示图 1 所示哑铃型干燥膜厚度的横截面图。

15

发明详述

本发明的喷发组合物含有所选的含硅氧烷的粘性嵌段聚合物和醇溶剂。下面将详细描述这些必要组分以及优选或任选组分中的每一个。

除非另加说明，所有的百分数、分数和比例均以所涉及的组合物的总重量为基准计。除非另加说明，所列组分的所有这些含量均是指该组分的有效含量，而不包括溶剂、副产物，或其它可能在市售的物质中存在的杂质。

20 除非另加说明，所有分子量均是重均分子量，并以克/摩尔为单位给出。这里所用的术语“适用于人的头发的”，是指所述的组合物或其组分适用于与人的头发、头皮和皮肤接触，而不会带来不适当的毒性、不相容性、不稳定性、过敏反应等。

25

这里所用的术语“粘性”是指当以溶液或分散液的形式施用于一表面如头发纤维并干燥时，本发明的喷发组合物的含硅氧烷的嵌段共聚物在所涂敷的表面上形成膜或结合物。正如本领域普通技术人员所理解的那样，该膜或结合物将具有粘结强度和内聚强度。

30 这里所用的术语“kgf”是表征受到重力加速度即 $9.82\text{m}/\text{s}^2$ 的千克力的量度单位。

本发明的喷发组合物可包括，由或基本由本发明的必要成分和任何附加或任选成分，组分或其它限定成分组成。

醇溶剂

5 本发明的喷发组合物含有醇溶剂，其溶解或分散下面将详细描述含硅氧烷的嵌段共聚物。醇溶剂的浓度范围为喷发组合物的约 50-99.9 %、优选约 50-90 %、更优选约 55-80 % 重量。

适用于本发明的喷发组合物的醇溶剂优选是乙醇、正丙醇、异丙醇及其组合，其中所选的含硅氧烷的粘性嵌段聚合物溶解于所选的醇溶剂中，其浓度在约 22.7 °C 下至少约 0.1mg/mL、优选至少约 0.5mg/mL、更优选至少 10 1mg/mL。

喷发组合物还可进一步含有其它溶剂，包括水，只要含硅氧烷的嵌段共聚物保持溶解或以其它方式分散在喷发组合物中，以及只要这类其它溶剂与组合物的组分化学上和物理上相容，且其不会大量和过分损害产品的性能。喷发组合物还可含有高达 45 % 重量的水，优选小于约 40 %。

15 现在已经发现，在上述浓度下的醇溶剂在与所选的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物结合使用时，在给本发明的喷发组合物提供改进的头发定型性能方面是尤其有效的。选择的聚合物和醇溶解的该组合最小化或消除立即涂敷到头发上之后干燥、定型或定位的头发的不理想的下垂方面是更加有效的。

20 粘性嵌段共聚物

本发明的喷发组合物含有本发明所定义的所选的含硅氧烷的粘性共聚物，其有助于给组合物提供改性的头发定型性能，其可溶解或可分散于喷发组合物的醇溶剂中。喷发组合物中的嵌段共聚物的浓度范围是组合物重量的约 0.1-30%、优选约 0.5-20%、更优选约 0.5-10%。

25 选择用于本发明的喷发组合物中的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物是通过选择的含硅氧烷的大引发剂(下文将详细描述)和烯属不饱和的单体自由基聚合而制备。所得的嵌段共聚物包括顺序排列的部分或嵌段(其进一步由较小的重复单元构成)的共聚物。本发明的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物包括衍生于含硅氧烷的大引发剂的含硅氧烷的嵌段(下文称为嵌段 A)和其它衍生于本发明所定义的烯属不饱和的单体其它嵌段(下文称为嵌段 B)。这些
30 嵌段共聚物是含有两个嵌段链段的 A-B 嵌段结构；或含有三个嵌段链段的

A-B-A 嵌段结构，和含有多个嵌段的 $-(A-B)_n-$ ，其中 n 是 2 或更大的整数，及其组合。

5 本发明的喷发组合物含有上述嵌段结构的任一个，包括混合物及其组合，还包括其与少量未反应的单体或衍生于本文所述的烯属不饱和单体或含硅氧烷的大引发剂的少量均聚物。

本发明的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物的重均分子量为约 10,000-10,000,000 克/摩尔、优选约 20,000-1,000,000 克/摩尔、更优选约 30,000-1,000,000 克/摩尔、再优选约 60,000-750,000 克/摩尔、最优选约 70,000-750,000 克/摩尔。

10 用于本发明的喷发组合物的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物是由本发明所述的烯属不饱和单体与含硅氧烷的大引发剂的自由基聚合而制备的。这类聚合反应通常是聚合物领域所公知的，其一些描述在下列文献中作了披露：M. Mishra, *Macromolecular Design: Concept and Practice*, Polymer Frontiers International, Inc., 第 313-358 页(1994); 欧洲专利申请 766957A1 ,
15 1997 年 4 月 9 日出版; 以及 Odian, “聚合原理”, 第 3 版, John Wiley & Sons, 1991, pp. 198-334 , 将其描述内容引入本发明作为参考。

20 本发明所涉及的自由基聚合物反应可以如通过在反应器中将烯属不饱和单体与聚硅氧烷大引发剂以及足够量的互溶剂相结合使得当反应完全时，反应的粘度是合理的。按需要除去不希望的终止剂，特别是氧气。这通过抽空或用惰性气体，如氩气或氮气冲洗实现。若使用热引发剂的话，
25 则将反应升至引发发生所需的温度。或者是，也可以使用氧化还原或辐射引发体系。按照需要使聚合反应进行至要达到的高转化率，通常时间为几小时至几天。通过蒸发或者加入非溶剂使共聚物沉淀而除去溶剂。按照需要可将共聚物进行进一步纯化，并且用于通过本领域公知的配制技术配制本发明的喷发组合物。

30 本发明所用的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物也可以通过半连续或连续聚合法制备。在半连续法中，聚合反应过程中要进行两次或多次单体或大单体加料。当共聚物由几种聚合中反应速率不同的单体制得时，这是有利的。在反应的不同加料点加入的单体比例，可由本领域的普通技术人员来调节，使得最终聚合物产物具有更均匀的结构。换句话说，对于加入到反应中的每一种类型的单体来说，最终聚合物产物将具有更加均一的单体含量

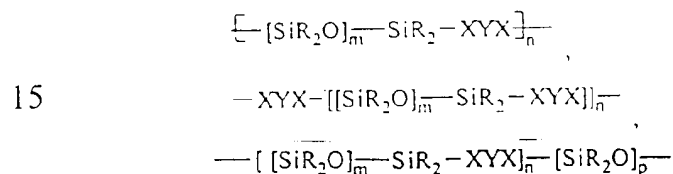
分布。

含硅氧烷的嵌段共聚物的其它实例及其制备方法在下列专利中作了描述： USP 5,523,365, 1996年6月4日授予 Geck 等人； USP 4,689,289, 1987年8月25日授予 Crivello； USP 4,584,356, 1986年4月22日授予 Crivello；
5 Macromolecular Design, Concept & Practice, 由 M.K. Mishra, Polymer Frontiers International, Inc., Hopewell Jct., NY(1994);以及嵌段共聚物, A. Noshay 和 J.E. McGrath, Academic Press, NY(1977), 将其描述引入本发明作为参考。

含硅氧烷的大引发剂

- 10 本发明的喷发组合物的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物含有约 2-50 %、优选约 5-40 %、更优选约 10-30 % 重量的含硅氧烷的嵌段，其中含硅氧烷的嵌段衍生于本发明所述的选择的含硅氧烷的大引发剂。

用于本发明的喷发组合物的含硅氧烷的大引发剂选自下列结构式：

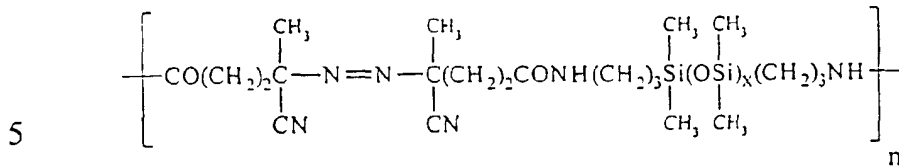


- 及其组合，其中每个 R 独立地选自： C1 - C10 烷基、苯基、C1 - C10 烷基取代的苯基及其混合物，优选是甲基；每个 X 是二价基团，对于任何给定的含硅氧烷的大偶氮引发剂来说其可以是相同或不同的，其可包括下列
20 基团：酰基、烷基、芳基、酰胺基、链烯基、链炔基、醚、酯、砜、亚砜、硫醚、卤素、腈及其组合，优选为了便于合成是酰胺或酯基。可以使用其它二价连接基，只要它们不会大量及过度损害本发明所述的自由基聚合反应。

- 在上述大引发剂结构式中，每个 Y 独立地选自由下列结构式代表的化学基团：
25 -N=N- ， -O-O- ，及其组合，m, n 和 p 值的每一个是正整数，每个独立地为 1 或更大的值，优选 m 和 p 值独立为约 14-700，其中 n 没有上限值，除了由于含硅氧烷的粘性嵌段共聚物聚合反应期间的实际原因(粘度、加工、溶剂相容性等)其不应太大以限制加工性外，但优选的值为约 1-10。

- 30 含硅氧烷的大引发剂的数均分子量约为 500-500,000 克/摩尔、优选约 2000-250,000 克/摩尔、更优选约 5000-100,000 克/摩尔。

优选的是含硅氧烷的大引发剂，其中 Y 是偶氮基，更优选是那些相应于下列结构式的含硅氧烷的大偶氮引发剂：



其中 x 是值为 50-150 的整数，n 是值为 4-12 的整数，更优选为约 6-9。最优选的是由上式表示的大偶氮引发剂，其中 x 是值为 135 或 67 的整数，n 是值为约 6-9 的整数。

10 本发明的嵌段共聚物的含硅氧烷的嵌段(嵌段 A)优选含有至少约 10 个重复单体单元、更优选至少约 40 个重复单体单元、再优选至少约 60 个重复单体单元，其中每个重复单体单元衍生于本发明所述的选择的含硅氧烷的大引发剂，每个含硅氧烷嵌段的平均分子量范围优选约 500-60,000 克/摩尔、更优选约 1000-25,000 克/摩尔、再优选约 2000-15,000 克/摩尔。

烯属不饱和单体

15 本发明的含硅氧烷的那些嵌段共聚物含有约 50-98%、优选约 60-95%、更优选约 70-90%重量的可共聚的烯属不饱和单体。

含硅氧烷的那些嵌段共聚物中的嵌段(嵌段 B)衍生于烯属不饱和单体，其中嵌段 B 的玻璃转变温度(Tg 值)大于约-20 °C、更优选大于约-5 °C、并且还优选小于约 60 °C、更优选小于约 50 °C、再优选小于约 40 °C。

20 烯属不饱和单体可与含硅氧烷的大引发剂聚合，且含有至少一个可聚合的碳碳双键，其可以是单、二、三或四取代的。优选的是乙烯基单体。可以使用单一类型的烯属不饱和单体或两种或多种烯属不饱和单体的组合。选择烯属不饱和单体以满足本发明所述的含硅氧烷的那些嵌段共聚物的需要或优选需要，包括在所选的醇溶剂中的溶解度、在头发定型或调理性能所需的上述范围内的玻璃化转变温度、与所选的含硅氧烷的大引发剂的反应性，等。

25 用于制备含硅氧烷的粘性嵌段共聚物的烯属不饱和单体可以是亲水性的或疏水性的，水溶性或水不溶性的。这些烯属不饱和单体优选是亲水性单体或亲水性和疏水性单体的组合，只要在喷发组合物中的所得的嵌段共聚物具有所需的溶解性和本发明所定义的其它特性。本发明所用的术语“亲水性单体”意指形成水溶性均聚物的单体，而“疏水性单体”意指形成水

不溶性均聚物的单体。本发明中的术语“水溶性”意指在 22.7 °C 下在至少约 0.1 毫克/毫升、优选至少约 0.5 毫克/毫升、更优选至少约 1 毫克/毫升的浓度下，聚合物可以溶解于水、乙醇、正丙醇、异丙醇或其组合。

当共聚入本发明的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物中的重复单元或嵌段
5 (嵌段 B) 的烯属不饱和单体优选含有至少约 10 个重复单元、更优选至少约 20 个重复单元、更优选至少约 50 个重复单元。

本发明所用的烯属不饱和单体的非限制类型选自：不饱和醇类、不饱
和一元羧酸类、不饱和二元羧酸类、不饱和酸酐类、不饱和一元羧酸的醇
10 酯类、不饱和二元羧酸的醇酯类、不饱和酸酐的醇酯类、不饱和一元羧酸
的烷氧基化的酯类、不饱和二元羧酸烷氧基化的酯类、不饱和酸酐的烷氧
基化的酯类、不饱和一元羧酸的氨基烷基酯类、不饱和二元羧酸的氨基烷
基酯类、不饱和酸酐的氨基烷基酯类、不饱和一元羧酸的酰胺类、不饱
15 和二元羧酸的酰胺类、不饱和酸酐的酰胺类、不饱和一元羧酸的盐类、不饱
和二元羧酸的盐类、不饱和酸酐的盐类、不饱和烃类、不饱和杂环类及其
混合物。

合适的烯属不饱和单体的一些例子包括(但不限于)：丙烯酸，甲基丙烯
酸，N,N-二甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，季铵化的甲基丙烯
酸二甲氨基乙酯，甲基丙烯酰胺，N-叔丁基丙烯酰胺，马来酸，马来酸酐
20 及其半酯，丁烯酸，衣康酸，丙烯酰胺，丙烯酸酯醇类，甲基丙烯酸羟乙
酯，二烯丙基二甲基氯化铵，乙烯基吡咯烷酮，乙烯基醚(如甲基乙烯基醚)，
马来酰亚胺，乙烯基吡啶，乙烯基咪唑，其它极性乙烯基杂环类，苯乙烯
磺酸盐，烯丙基醇，乙烯基醇(如醋酸乙烯酯在聚合后的水解产物)，乙烯基
己内酰胺，甲基丙烯酸的 C₁ ~ C₁₈ 醇的酯类，这些醇例如为甲醇，乙醇，
甲氧基乙醇，1-丙醇，2-丙醇，1-丁醇，2-甲基-1-丙醇，1-戊醇，2-戊
25 醇，3-戊醇，2-甲基-1-丁醇，1-甲基-1-丁醇，3-甲基-1-丁醇，1-甲基-1-
戊醇，2-甲基-1-戊醇，3-甲基-1-戊醇，叔丁醇(2-甲基-2-丙醇)，环己醇，
新癸醇，2-乙基-1-丁醇，3-庚醇，苯甲醇，2-辛醇，6-甲基-1-庚醇，2-
乙基-1-己醇，3,5-二甲基-1-己醇，3,5,5-三甲基-1-己醇，1-癸醇，1-十二
30 烷醇，1-十六烷醇，1-十八烷醇等，这些醇具有 1 ~ 18 个碳原子，优选的
碳原子数为 1 ~ 12；丙烯酸二环戊烯基酯类、丙烯酸 4-联苯酯类；丙烯酸
五氯苯酯；丙烯酸 3,5-二甲基金刚烷酯；甲基丙烯酸 3,5-二甲基金刚烷酯；

甲基丙烯酸 4-甲氧基羰基苯酯; 甲基丙烯酸三甲基甲硅烷酯; 苯乙烯; 烷基取代的苯乙烯类包括 α -甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯; 乙烯基酯类包括醋酸乙烯酯, 新壬酸乙烯酯, 新戊酸乙烯酯和丙酸乙烯酯; 氯乙烯; 1,1-二氯乙烯; 乙烯基甲苯; 烷基乙烯基醚包括异丁基乙烯基醚和仲丁基乙烯基醚;

5 丁二烯; 环己二烯; 二环庚二烯; 2,3-二羧甲基-1,6-己二烯; 乙烯; 丙烯; 茚; 降冰片烯; β -蒎烯; α -蒎烯; 前面所列的酸和胺的盐, 及其混合物。在与下述的大引发剂共聚之前或之后可以将季铵化的单体进行季铵化,

优选的烯属不饱和单体包括丙烯酸, 甲基丙烯酸, N,N-二甲基丙烯酰胺, 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯, 季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯, 乙烯基吡咯烷酮, 丙烯酸或甲基丙烯酸的 $C_1 \sim C_{18}$ 醇的酯类, 苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 叔丁基苯乙烯, 醋酸乙烯酯, 丙酸乙烯酯, 丙烯酸 2-甲氧基乙酯, 丙烯酸 2-乙氧基乙酯, 甲基丙烯酸正丁酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 丙烯酸叔丁酯, 甲基丙烯酸叔丁酯, 甲基丙烯酸 2-乙基己酯, 甲基丙烯酸甲酯, 上面所列的任何酸和胺的盐类, 及其混合物。

15 中和的嵌段共聚物

本发明的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物可以含有酸性官能团如羧基, 且其通常以至少部分中和的形式使用以促进嵌段共聚物在本发明所定义的醇溶剂中的溶解性或分散性。另外使用中和形式有助于能够通过洗发将头发定型组合物从头发上除去。这类中和的程度的范围约为 10-100 %、更优选

20 约 20-90 %、最优选约 40-85 % 的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物的酸性官能团被中和。

含有酸性官能团的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物的中和可以使用有机或无机碱性材料通过任何常规或其它已知的影响这类中和的技术来实现。金属碱特别适用于该目的。合适的碱中和剂包括(但不限于): 氢氧化铵、碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物, 尤其是氢氧化钠和氢氧化钾。其它合适的中和剂的实例包括(但不限于): 胺或氨基醇, 如 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇 (AMPD)、 2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇(AEPD)、 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)、 2-氨基-1-丁醇(AB)、单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺 (TEA)、单异丙醇胺(MIPA)、二异丙醇胺(DIPA)、三异丙醇胺(TIPA)和二甲基硬脂胺(DMS)及其混合物。优选的是胺和金属碱。

30

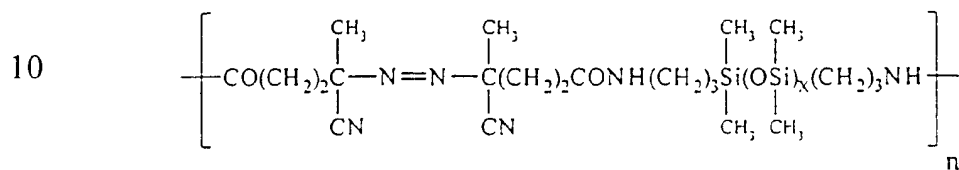
含有碱性官能团如氨基的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物的中和也优选用

有机或无机酸如盐酸至少部分中和。可以通过任何常规或其它已知的实现这类中和的技术来完成中和。优选的中和程度与所述的酸性官能团的中和相同。

5 如果所选的共聚物含有酸性或碱性官能团，那么所选的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物的溶解度应在所需的酸性或碱性中和后才确定。

优选的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物

优选的含硅氧烷的粘性嵌段聚合物的非限制性的实例包括但不限于：衍生于大偶氮引发剂的下列嵌段共聚物，其符合下列结构式：



[聚(二甲基硅氧烷)-嵌段-聚(丙烯酸叔丁酯-共聚-丙烯酸正丁酯-共聚-丙烯酸-共聚-甲基丙烯酸)]_n

15 丙烯酸叔丁酯：40%，丙烯酸正丁酯：28%，丙烯酸：12%，甲基丙烯酸：10%；

硅氧烷大偶氮引发剂(上述分子式，x=135，n是约6-9)：10%；

硅氧烷嵌段的分子量：10,000克/摩尔

聚合物分子量：114,000克/摩尔。

20 [聚(二甲基硅氧烷)-嵌段-聚(丙烯酸叔丁酯-共聚-丙烯酸)]_n

丙烯酸叔丁酯：40%，丙烯酸正丁酯：24%，丙烯酸：21%；

硅氧烷大偶氮引发剂(上述分子式，x=135，n是约6-9)：15%；

硅氧烷嵌段的分子量：10,000克/摩尔

聚合物分子量：86,000克/摩尔。

25 [聚(二甲基硅氧烷)-嵌段-聚(丙烯酸叔丁酯-共聚-丙烯酸乙酯-共聚-丙烯酸)]_n

丙烯酸叔丁酯：32%，丙烯酸乙酯：33%，丙烯酸：20%；

硅氧烷大偶氮引发剂(上述分子式，x=67，n是约6-9)：15%；

硅氧烷嵌段的分子量：110,600克/摩尔

30 聚合物分子量：5,000克/摩尔。

上述优选的含硅氧烷的大偶氮引发剂可以从 Wako Chemical USA, Inc.,

Richmond, Virginia, USA 以 VPS1001 和 VPS0501(聚(二甲基硅氧烷)引发剂)买到。

干燥的喷发组合物的性能

呈干燥态的本发明的喷发组合物具有由内聚强度、每单位面积的总吸收能力、冲击强度和改进的可除去性(用头发的硬度和剥落值来定义的)定义的具体物理性能。下文将详细描述这些优选的物理性能中的每一个。

内聚强度(kgf/mm²)

内聚性是样品,如干燥的喷发组合物内形成的键的强度。以 kgf/mm²(每平方毫米的千克力)表示的内聚强度是在当受到拉伸下的位移时,物质将承受的应力的最大单位。应力是所测定的负荷(kg × f)与样品的原始横截面(mm²)的比值。

用下述方法测定本发明干燥喷发组合物的内聚强度。该方法是基于 ASTM 规定: D 638-91, 塑料拉伸性能的标准测试方法, 1992.1 出版, 这里将其引为参考。下述内聚强度的测试方法类似于 ASTM 标准, 但作了几处改动以更好地表示干燥的喷发组合物薄膜的拉伸性能。测量是在约 22.7 °C 和约 50 % 相对湿度下进行的。特别地, 这里所述的测试方法使用了一种厚度约 0.4mm 的改进的哑铃状片, 并使用 Instron Model Mini-55(购自 Instron Corp., Canton, MA)作为试验机给聚合物膜样品施加力。

在涂敷有 PFA(全氟烷氧基)Teflon[®]的平底铝模具中干燥一定量的喷发组合物(即, 含有硅氧烷的粘性共聚物和选自水、乙醇、正丙醇、异丙醇及其混合物的溶剂, 以及任何其它任选组分)来制备一干燥薄膜样品。在约 22.7 °C 和约 50 % 相对湿度下干燥聚合物薄膜, 直到薄膜达到“恒定重量”。“恒定重量”意指在 24 小时期间样品重量波动小于 1 %。干燥膜时应保持在不受气流影响的区域, 因为空气流动将导致非均匀的干燥和气泡的形成。将共聚物膜切成哑铃状来测试。样品应基本上没有缺陷, 如裂缝、缺口、撕裂等。图 1 和 2 说明这里所述的用于内聚强度和每单位体积的总吸收能力的拉伸测试中所用的平面哑铃状膜。图 1 是哑铃状试样的俯视图。图 2 是哑铃状试样的截面图。哑铃的窄部分 1 的宽度为 3mm(1 = 3mm)。哑铃的 3mm 窄部分 3 的长度为约 13mm(3 = 13mm)。窄部分的计量长度 2 为测定试样应变所用的初始膜长度。计量长度等于或小于窄部分的长度, 优选等于窄部分的长度(即 2 = 3)。哑铃末端的宽度 4 为约 10mm(4 = 10mm)。膜末端

部分的间距 5 为约 28mm($5 = 28\text{mm}$)。膜的总长 6 为约 64mm($6 = 64\text{mm}$)。膜宽末端的长度为约 18mm($(6-5)/2 = 18\text{mm}$)。膜的宽末端和窄部分间的过渡部分的长度约 6.5mm(即 $(5-3)/2 = 6.5\text{mm}$)。窄部分的端部和中央部分应平滑弯曲,以防止在试样中的任何应力点。过渡部分曲线的半径 7 应为约 0.5 至 5 英寸,并应以切线方向与窄部分相连。所形成的膜的厚度 8 为 0.4mm($8 = 0.4\text{mm}$)。将哑铃形样品进一步平衡至“恒定重量”。“恒定重量”意指在所选择的 4 天期间,相对于哑铃形样品在 4 天前测定的重量,平均重量的增减应不大于 0.2%,在 4 天期间内的两次连续的测量之间所观察到的重量变化不大于 $\pm 0.2\%$ 。在达到该恒定重量的 7 天内测试该哑铃形样品。

10 将样品在已刻度的 Instron Model Mini-55 拉伸试验机上进行测试,在样品送入试验机前,用校正的测微器测量哑铃型样品的窄部分的长度 3、宽度 1 和厚度 8,精确至微米。通过 Instron 试验机得到计算每单位面积上的应力所需要的尺寸测定值。将哑铃型试样的宽末端夹持在 Instron 试验机上,十字头拉伸速率为 5 毫米/分钟。Instron 试验机测定的是施加在膜上的全部力(如 kgf)。这些力分布在膜的窄部分的横截面积上。共聚物的内聚强度为 Instron 所测定的最大单位力除以膜的窄部分的横截面积。

本发明的干燥的喷发组合物的内聚强度大于 $0.5\text{kgf}/\text{mm}^2$ 、优选大于 $0.6\text{kgf}/\text{mm}^2$ 、更优选大于 $0.7\text{kgf}/\text{mm}^2$ 。

每单位体积的总吸收能量(如 kgfmm/mm^3)

20 每单位体积的总吸收能量,其单位为 kgfmm/mm^3 (每 mm^3 的 kgfmm),是到达自动断裂点所需的总能量($\text{kgf} \times \text{mm}$)与样品的初始体积(mm^3)的比值。通过测定样品的负载下的面积与位移曲线使用标准技术来计算到达断裂点所需的总能量。每单位体积的总吸收能量也称为聚合物科学和材料测试领域普通技术人员所公知的“韧度”。

25 在约 22.7°C 和约 50 % 相对湿度下进行测量。

本发明的干燥的喷发组合物的每单位体积的总吸收能量约大于 $0.55\text{kgfmm}/\text{mm}^3$ 、优选约大于 $0.75\text{kgfmm}/\text{mm}^3$ 、更优选约大于 $1.10\text{kgfmm}/\text{mm}^3$ 、最优选约大于 $2.15\text{kgfmm}/\text{mm}^3$ 。

冲击强度

30 冲击强度是如在干燥的喷发组合物中产生样品破坏所需的平均破坏能量(质量 \times 重量 \times 高度),样品破坏的特征在于:在正常的实验室光学条件下

正常的肉眼所能看到的由落下的重物所产生的断裂或裂缝。

使用下列方法测定本发明的干燥的喷发组合物的冲击强度。该方法基于 ASTM 规定: D5420-93, Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimen by Means of a Striker Impacted by a Falling Weight(Gardner Impact), 1995 年出版, 这里将其全文引为参考, 但作了几处改动以更好地表示干燥的薄膜的冲击性能。测量是在约 22.7 °C 和约 50 % 相对湿度下进行的。

这里所述的测试方法具体使用了厚度约为 0.4mm 的长方形的样品, 使用 GCA/精密科学针入度计, 将其进行改型以将钝面的探针落下 70 毫米的距离, 并装备有 GCA 针入度计所用的精密科学螺线控制器, 表面积为 8 毫米²的钝面的圆柱形探针(OK M&T Corp.-part #WSU30), 和以 1 毫米增量测量的尺子。

在内聚强度测量中使用前面所述的膜干燥方法来制备样品。将共聚物膜切成长方形, 如 10 毫米 × 20 毫米。样品的厚度为 0.4 毫米。各种测试样品的膜厚度应保持在 0.4 毫米的 ±15 % 内。

使用下列测量方法。打开螺线操作的探针释放控制器。控制器应当如红灯所指示的那样开始循环开启和关闭。确保探针面与冲击表面同高度从而探针的锋利的边不碰到薄膜。将膜状样品放在目标区域上的冲击测试仪上。将米尺轻轻放在膜状样品上。将光源横放在样品的表面上, 从而光源与薄膜的表面共面。薄膜中的小的裂缝将反射光并容易检测。将探针向上移动到所需的下落距离。建议的距离级数是: 1 毫米, 3 毫米, 5 毫米, 10 毫米, 15 毫米, 20 毫米, 25 毫米, 进一步以 5 毫米增量至 70 毫米。(70 毫米是仪器的上限)。打开仪器开关, 以将探针落到样品上。冲击能量测试的第一步寻找将膜断裂所需的探针高度的范围。第一步以 1 毫米开始, 根据所建议的距离递增持续移动直到观察到裂缝。当观察到裂缝时, 进行记录并移至新的样品。在所研究过程中确定冲击能量的第二步是放置新的样品, 在观察到的断裂点处开始落下。放置新的薄膜样品, 将探针移动到下一个最低设置点。如果薄膜断裂, 记录终止, 重复前一步骤。如果薄膜不断裂, 放置新的样品, 移动到下一距离。继续放置新的样品并增加落下距离直到薄膜断裂。持续该步骤, 直到观察到 5 个断裂点。计算工作能量的量, 即使用下列通式的断裂强度:

$W = m \times g \times h$, 其中

$W =$ 工作能量的量, 尔格

$m =$ 探针的质量(59.53 克), (探针是可拆卸的, 可以用一个不同质量或冲击面积的探针取代)。

5 $g =$ 重力常数(980.665 厘米/秒²)

$h =$ 探针运行到冲击点的平均距离, 厘米。

本发明的干燥的喷发组合物的冲击强度大于约 7000 尔格, 优选大于约 20000 尔格, 更优选大于约 50000 尔格。

喷发组合物的可除去性

10 当用在本发明的优选的喷发实施方案中时, 这里的粘性共聚物具有改进的可除去性。在本文中, 可除去性意指在洗发过程中, 粘着性共聚物更容易从头发或其它涂敷表面上除去。

为了确定本发明的优选的喷发组合物, 通过根据下文将描述的可除去性方法处理头发后, 评估头发的硬度和可观察到的白色片状物的出现状况来间接确定可除去性。现已发现, 在洗发后喷发组合物的可除去性与在一系列洗发循环后所得的头发的硬度/柔软度和头发上白色片状物的出现/不出现相关。本发明的喷发组合物具有高可除去性, 如降低的硬度和降低的白色片状物。因此, 本发明所用的术语“可除去性”指根据下文将描述的方法测定的头发硬度值(0-4 刻度)和白色剥落值(0-4 刻度)。

20 为了确定本发明的优选的喷发组合物, 确定以头发硬度值和头发剥落值的结合而定义的喷发组合物的可除去性, 其中喷发组合物提供的头发剥片值的范围为约 0-3.5, 优选约 0-2.5, 更优选约 0-2.0, 头发硬度值的范围为约 0-3.5, 优选约 0-2.5, 更优选约 0-2.0。

方法: 喷发组合物的可除去性

25 根据下列方法确定以头发硬度和白色片状物出现状况而间接评估的本发明的喷发组合物的可除去性。该方法模拟喷发组合物的多次应用和多次循环应用, 以便间接确定如何容易及有效地从头发上除去这类喷发组合物。

这里描述的方法提供了用本发明的喷发实施方案盲处理后评估头发束(hair switches)的方法。下面将详细描述用喷发组合物处理每一头发束的方法, 以及每一处理的头发束的可除去性的评估方法。

30 两个训练有素的专家小组成员每人同等地评估处理的头发束或一系列

头发束的硬度和白色片状物的出现状况。然后专家小组成员独立地确定每个处理的头发束的头发硬度值(0-4 刻度)和剥落值(0-4 刻度)。将用不同的喷发组合物处理的头发束的顺序随机化, 并且依次进行。如下所述制备两组等同的头发束供每个专家小组成员使用, 以便每人具有评估用的新制备的头发束。

- 5 在评估盲处理的头发束之前, 每个专家小组成员还评估(非盲目地)将未处理的头发束作为头发硬度和剥落的零参考样品。每个专家小组成员还评估一个对照的处理的头发束作为剥落的参考样品(刻度为 4)和另一个对照的处理的头发束作为头发硬度参考样品(刻度为 4)。本发明所定义的头发硬度值是将两个专家小组成员提供的头发硬度值平均而确定的。类似地, 本发明所定义的头发剥落值是将两个专家小组成员提供的头发剥落值平均而确定的。

根据下列步骤用本发明的气溶胶和非气溶胶的喷发实施方案处理头发束。根据下列步骤还制备了头发硬度参考样品和剥片参考样品, 除了每个样品用下面将描述的表 2 和 3 的相应的喷发配方处理外。

- 1) 将清洁的头发束(10 英寸欧洲纯净棕色发, 20 克)垂直悬挂在其被扎端上, 梳理(黑色橡胶梳, 5 英寸 × 1 英寸, 1/2 细齿)整个头发束以除去任何缠结。

2) 如果需要, 使用静电枪以消除头发束上的任何静电堆积。

- 3) 对于非气溶胶产品, 从 4 英寸距离处喷雾头发束, 同时抽吸 10 次将产品涂敷到头发束上, 并以流体上上下下运动的方式移动雾化的喷雾样品以覆盖整个头发束, 或者对于气溶胶产品来说, 从 6 英寸距离处喷雾每个头发束, 同时将气溶胶流涂敷到头发束上 3 秒钟, 并以流体上上下下运动的方式移动气溶胶流以覆盖整个头发束。

4) 在头发束的反面重复步骤 3。

- 5) 在喷雾头发束的反面后, 将处理的头发束挂在其被扎端上, 使其在环境温度、压力和湿度下干燥 1 小时。

6) 使用黑色的橡胶梳(5 英寸 × 1 英寸, 1/2 英寸细齿)通过远离头发束的被扎端梳理而梳理干燥的头发束, 但是开始以较小的冲程向未扎端梳理, 然后逐渐以较大的冲程梳理, 直到梳子通过处理的头发束的整个未扎的长度。

7) 重复步骤 1 至 6。

- 8) 用水(+ 15-20grain 硬度, 38 °C, 1 加仑/分钟水压)润湿处理的头发束。

9) 沿润湿的头发束的前端长度涂敷 1 毫升香波(表 1: 本发明的方法用

香波), 并沿润湿的头发束的反面长度涂敷另 1 毫升香波。

10) 以每秒 1 冲程从顶部到底部轻轻挤压(在大拇指和手指之间双手交互地)头发束 15 秒。

11) 用水(+ 15-20grain 硬度, 38 °C, 1 加仑/分钟水压)漂洗头发束 15 秒。在食指和中指之间轻轻挤压头发, 在 5 秒、10 秒和最后的漂洗后将手指向下移动到头发束中。

12) 悬挂处理的头发束并使之在热箱中干燥两小时。

13) 从热箱中移走干燥的头发束。

14) 使用黑色的橡胶梳(5 英寸 × 1 英寸, 1/2 英寸细齿)通过远离头发束的被扎端梳理而梳理干燥的头发束, 但是开始以较小的冲程向未扎端梳理, 然后逐渐以较大的冲程梳理, 直到梳子通过处理的头发束的整个未扎的长度。

15) 重复步骤 1-14。

16) 重复步骤 1-13。

17) 然后由一个专家小组成员评估处理的头发束, 通过在其支配的手的食指和中指之间摸该头发束, 在其大拇指和其它手指之间摸该头发束来确定其硬度和抗弯曲性, 然后给处理的头发束确定一头发硬度值(0-4 刻度)。该指定的值相对于头发硬度参考值(4)和未处理的参考值(0)。

18) 然后专家小组成员根据上面说明的步骤 14 梳理评估的头发束, 然后目测评估梳理的头发束的白色片状物、涂层和白雾, 并确定头发束的头发剥片值(0-4 刻度)。所指定的值相对于头发剥片参考值(4)和未处理的参考值(0)。

表 1: 本发明的方法中所用的香波

成分表	加入的组合物的百分数	化学含量, 组合物的百分数
月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠	40.0000	10.0000
水-USP 纯化的	30.3000	30.3000
月桂基硫酸钠	29.1000	8.0025
椰油基二乙醇酰胺	.5000	.4000
Kathon CG	.1000	.0015
柠檬酸溶液(50 % 活性物)	从 0-1 % 调节(注: 水量足量至 100 %)	

表 2：高剥片对照样品

原料	加入的组合物 的百分数	化学含量, 组合物 的百分数
辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/丁氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物(国民淀粉批号: AF-6713)	4.50	4.50
水-USP 纯化的	15.50	15.50
乙醇(SDA 40)	80.00	80.00

表 3：高硬度对照样品

原料	加入的组合物 的百分数	化学含量, 组合物 的百分数
辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/丁氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物(国民淀粉批号: AF-6713)	6.00	6.00
氨基甲基丙醇, 95 %	1.04	0.99
水-USP 纯化的	15.50	15.50
己二酸二异丁酯	0.20	0.20
乙醇(SDA 40)	80.00	80.00

5 根据常规的配制和混合技术制备表 1-3 所述的每种组合物。

任选组分

本发明的喷发组合物还可含有一种或多种已知或以其它方式优选用于喷发物和其它头发定型组合物中的任选组分。可以使用这些任选组分来改进或以其它方式改进喷发组合物的美学、性能或稳定性。这类任选组分的浓度将随着加入的材料类型和其预期的性能而变化，但通常及其总和是组合物重量的约 0.005-50 %、更通常约 0.05-30 %。

含硅氧烷的粘性嵌段共聚物用的增塑剂尤其适用于本发明的喷发组合物中。合适的增塑剂包括适合用于护发或其它个人护理组合物中的任何以及或其它有效的增塑剂，其非限制性实例包括甘油、己二酸二异丁酯、硬脂酸丁酯、丙二醇、柠檬酸三 C₂-C₈ 烷基酯，包括柠檬酸三乙酯以及柠檬酸的三丙酯、三丁酯、三戊酯等柠檬酸三乙酯的类似物。优选是柠檬酸三乙酯。

增塑剂的用量通常是喷发组合物重量的约 0.01-10 %、优选约 0.05-3 %、更优选约 0.05-1 %。优选的是，含硅氧烷的嵌段共聚物与增塑剂的重
量比是约 1:1-40:1、优选约 2:1-30:1、更优选约 3:1-25:1。

其它任选组分包括有效量的用于降低喷发组合物的粘度的非表面活性的
5 离子强度改性剂体系。优选最小浓度是喷发组合物重量的至少约 0.01 %，对
所选的体系来说最大浓度足够低从而含硅氧烷的粘性嵌段共聚物保持溶解或
以其它方式分散在喷发组合物中，正如本领域所公知的那样，当组合物的离子
强度增加时，喷发组合物中含硅氧烷的粘性共聚物的溶解度将减少直到其不再
10 溶解或分散在组合物中或从组合物中沉淀出。离子强度改性剂体系含量的上限
将根据具体的离子强度改性剂、醇溶剂、其它液体载体、嵌段共聚物和组合物
中存在的其它成分而变化。因此，任选的离子强度改性剂的浓度的通常是组
合物重量的约 0.01-4 %、优选约 0.01-2 %、更优选约 0.01-0.1 %。

任选的离子强度改性剂体系含有单体阳离子和阴离子的混合物。本发
明的离子强度改性剂的离子是非表面活性的，即它们不能明显降低表面张
15 力。为了本发明的目的，非表面活性意指在 0.5 % 水溶液浓度时，离子降低
表面张力的量不超过 5.0 达因/厘米²。通常，本发明的离子强度改性剂体系
的离子的特征在于在任何脂肪链或直链或支链有机杂链中，每电荷最多具
有 4 个或更少碳原子、优选两个或更少碳原子。

任选的离子强度改性剂体系含有作为酸-碱反应产物类型的单体离
20 子。因此，碱性和酸性离子 OH⁻和 H⁺不构成本发明离子强度改性剂体系的
部分，尽管它们可以存在于组合物中。将本发明的离子加入到组合物中，
从而可以使其在组合物中以游离离子的形式(即呈离解的形式)存在。并非所
有加入的离子都必须以游离离子的形式存在于组合物中，但必须至少部分
在组合物中是可溶解或离解的。通过例如加入可溶的盐或加入酸和碱的混
25 合物，或其组合将离子强度改性剂加入喷发组合物中。当使用这类任选的
离子强度改性剂体系时，将任选的离子强度改性剂体系的阴离子和阳离子
都加入喷发组合物中是必要的。

用于组合物中的合适的任选阳离子的非限制实例是碱金属如锂、钠和
钾，和碱土金属如镁、钙和锶。优选的二价阳离子是镁。优选的一价金属
30 离子是锂、钠和钾，优选是钠和钾。加入本发明的组合物中的合适方式包
括如以碱如氢氧化物，氢氧化钠和氢氧化钾的形式加入，和如以可溶于液

载体中的盐如单体阴离子的盐的形式加入，正如下面将描述的那样。其它合适的阳离子包括有机离子如季铵离子和阳离子胺，如铵、一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺、三乙胺、吗啉、氨基甲基丙醇(AMP)、氨基乙基丙二醇等。铵和胺优选以盐如盐酸盐的形式提供。

- 5 可以使用的单体阴离子包括卤素离子如氯离子、氟离子、溴离子和碘离子，特别是氯离子、硫酸根、乙酯硫酸根、甲酯硫酸根、环己酯氨基磺酸根、硫代硫酸根、甲苯磺酸根、二甲苯磺酸根、柠檬酸根、硝酸根、碳酸氢根、己二酸根、丁二酸根、糖精酸根、苯甲酸根、乳酸根、硼酸根、羟乙磺酸根、酒石酸根和其它可以离解形式存在于头发定型组合物中的单体阴离子。以至少部分可溶于液体载体中的酸或盐的形式，如乙酸根、柠檬酸根、硝酸根、氯离子、硫酸根等的钠或钾盐的形式将阴离子加入本发
- 10 明的组合物中。优选的是，这类盐完全溶解于载体中。

- 其它任选组分包括：表面活性剂(其可以是阴离子、阳离子、两性或两性离子，并包括氟化的表面活性剂和硅氧烷共聚多元醇)、推进剂、头发调
- 15 理剂(如硅氧烷流体、脂肪酸酯、脂肪醇、长链烃、阳离子表面活性剂等)；润肤剂；润滑剂和渗透剂如各种羊毛脂化合物；蛋白质水解化物和其它蛋白质衍生物；乙烯加成物和聚氧乙烯胆固醇；染料；调色剂、漂白剂、还原剂和其它着色剂；pH 调节剂；防晒剂；防腐剂、增稠剂(如聚合物增稠剂如黄原胶)；和香料。

20 喷发产品

本发明的喷发组合物可以作为喷雾或雾化的产品从已知的或以其它方式有效用于这类输送的容器或包装中分配出。这类容器或包装通常呈泵喷雾分配器或气溶胶罐的形式，这类容器是本领域普通技术人员公知的。

- 25 当喷发组合物从加压的气溶胶容器中分配出时，本发明的喷发组合物还包括一种推进剂。本发明可以使用任何推进剂或已知或以其它方式有效用于这类容器中的推进剂的组合，其适合于涂敷到人体皮肤或皮肤上。合适的推进剂包括常规用于气溶胶容器中的可液化的液体，最通常是挥发性烃推进剂，其可以包括 3-4 个碳原子的液化的低级烃如丙烷、丁烷、异丁烷及其组合。

- 其它合适的推进剂是氟代烃如 1, 2-二氟乙烷(hydrofluorocarbon
- 30 152A)，由 DuPont 以 Dymel 152A 供应。其它合适的推进剂是二甲醚、氮气、二氧化碳、一氧化二氮、大气及其组合。优选是烃推进剂及其组合，特别

是异丁烷和含异丁烷的组合物。

气溶胶推进剂可以与本发明的喷发组合物相混合，且将混合的推进剂的量是由气溶胶领域公知的常规因素控制。通常，对于可液化的推进剂来说，推进剂的浓度是包括推进剂的整个喷发组合物重量的约 10-60 %、优选约 15-50 %。

其它合适的容器或包装包括那些加压的气溶胶分配器，其中将推进剂与喷发组合物分开。这类包装或容器是由 American National Can Corp.以商品名 SEPRO 销售的类型的双室罐。

其它合适的气溶胶分配器的特征在于推进剂是压缩空气，其在使用前由泵或相当的装置填充入分配器中。这类分配器的实例在 1978 年 3 月 7 日授予 Olofsson 的 USP4,077,411 和 1989 年 7 月 25 日授予 Terstege 的 4,850,577，以及 US 流水号 07/839,648，1992 年 2 月 21 日由 Gosselin 等人提交，将其描述引入本文作为参考。本发明的喷发组合物也可以以任何已知或以其它方式有效输送于头发上的方式，包括任何已知或以其它有效雾化方式如非气溶胶泵喷雾装置。

制备方法

可以使用常规的配制和混合工艺制备本发明的喷发组合物。例如，将含硅氧烷的粘性嵌段共聚物和醇溶剂相结合并混合在一起以提供均匀的溶液或分散液。然后向均相溶液或分散液中加入其它成分，并混合以得到本发明的喷发组合物。如果中和含硅氧烷的那些嵌段共聚物，则优选在加入其它组分之前将中和剂加入。然后，将喷发组合物包装在常规或其它合适的机械泵喷雾装置中，或者，在气溶胶喷发组合物情况下，以常规或其它合适的气溶胶罐包装喷发组合物和合适的推进剂体系。

使用方法

本发明的喷发组合物可以通常的方式使用，以提供所需的头发定型功效。这种方法通常包括将有效量的组合物涂敷于已经安排或定位成所选的发型的干燥的头发上。本发明中的术语“有效量”是指足以对头发提供所需的持久保持和发型好处的用量，通常将约 0.5 ~ 30g 用量的组合物涂敷于头发上，这取决于所选的喷发组合物和配方、分配器类型、头发的长度、发型，等。通过使用机械泵喷雾装置、加压的气溶胶容器或其它合适的输送装置喷雾或雾化组合物将组合物涂敷到头发上。然后，将组合物干燥或

使之在所涂敷的头发上干燥。

下述实验和实施例将进一步说明本发明范围内的实施方案。这些实施例仅仅是对本发明进行说明，而并不是限制本发明，因为在不脱离本发明精神和范围的条件下，本发明可以有許多变化。

5

实施例

下列实施例进一步描述和说明本发明喷发组合物的具体实施方案，以及使用该组合物给干燥的头发提供头发定型好处的方法。但是，应理解的是，在不脱离本发明精神和范围的条件下，这些具体例举的实施方案可以有許多增加或变化。在所附的权利要求书中将覆盖本发明范围内的所有这些变化。

10

下列例举的聚合物 1.1 和 1.2 是适合用于本发明的喷发组合物中的含硅氧烷的粘性嵌段共聚物。然后，将这些例举的嵌段共聚物的每一个加入本发明的具体喷发实施方案中，如实施例 2.1, 2.2 和 2.3 所述。

聚合物 1.1

[聚(二甲基硅氧烷)-嵌段-聚(丙烯酸叔丁酯-共聚-丙烯酸)]_n

15

将 62.4 份丙烯酸叔丁酯、20.8 份丙烯酸、200 份丙酮(作为溶剂)和 15 份异丙醇(作为链转移剂)放入圆底烧瓶中。单独地，将 16.8 份 VPS-1001(聚(二甲基硅氧烷)引发剂)大偶氮引发剂(从 Wako Chemical USA, INC., Richmond, VA 买到)溶解入 200 份乙酸乙酯中，将溶液加入到加液漏斗中。用氩气冲洗反应器约 1 小时。在冲洗后，用氩气在密闭的反应体系上保持恒定正压。将反应混合物加热到 58 °C。在 1 小时期间将 VPS-1001 溶液滴加入反应烧瓶中。保持加热和搅拌 20 小时。通过将反应器向大气开放并冷却到室温，将反应终止。

20

通过将 1 份聚合物溶液加入 15 份水中，将嵌段共聚物从溶液中沉淀出来。然后将所得的聚合物再溶解在丙酮中，并再从 15 份水中沉淀出。然后，将所得的嵌段共聚物放置在真空炉中以加热干燥。在干燥后，将聚合物磨碎并使用索格利特萃取器用己烷萃取 20 小时。然后用炉中的热量将聚合物真空干燥。所得聚合物的嵌段 B 的玻璃化转变温度约为 -20-60 °C。

25

聚合物 1.2

[聚(二甲基硅氧烷)-嵌段-聚(丙烯酸叔丁酯-共聚-丙烯酸正丁酯-共聚-丙烯酸-共聚-甲基丙烯酸)]_n

30

将 80 份丙烯酸叔丁酯、56 份丙烯酸正丁酯、12 份丙烯酸、10 份甲

基丙烯酸、400份丙酮(作为溶剂)和50份异丙醇(作为链转移剂)放入圆底烧瓶中。单独地,将20份VPS-1001(聚(二甲基硅氧烷)引发剂)大偶氮引发剂(从Wako Chemical USA, INC., Richmond, VA 买到)溶解入400份乙酸乙酯中,向该溶液中加入12份丙烯酸和10份甲基丙烯酸,将溶液加入到加液漏斗中。用氩气冲洗反应器约1小时。在冲洗后,用氩气在密闭的反应体系上保持恒定正压。将反应混合物加热到58℃。在1小时期间将VPS-1001溶液滴加入反应烧瓶中。保持加热和搅拌20小时。通过将反应器向大气开放并冷却到室温,将反应终止。

通过将1份聚合物溶液加入15份水中,将嵌段共聚物从溶液中沉淀出来。然后将所得的聚合物再溶解在丙酮中,并再从15份水中沉淀出。然后,将所得的嵌段共聚物放置在真空炉中以加热干燥。在干燥后,将聚合物磨碎并使用索格利特萃取器用己烷萃取20小时。然后用炉中的热量将聚合物真空干燥。所得聚合物的嵌段B的玻璃化转变温度约为-20-60℃。

实施例2

下列实施例表示本发明的具体气溶胶喷发组合物。

组分(重量%)	实施例号					
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
共聚物 1.1	5.00	4.00	3.50	---	---	---
共聚物 1.2	---	---	---	5.00	4.00	3.50
异十二烷 ¹	0.50	---	---	0.50	--	--
柠檬酸三乙酯 ²	--	--	0.21	--	--	0.21
己二酸二异丁酯	0.70	0.45	--	0.70	0.45	--
丙二醇	--	--	0.30	--	---	0.30
氢氧化钠 ³	1.00	--	--	1.00	---	---
氢氧化钾 ⁴	--	0.94	1.20	--	0.94	1.20
香料	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
水	QS100	QS100	QS100	QS100	QS100	QS100
苯甲酸钠	0.10	0.10	--	0.10	0.10	--
乙醇 ⁵	56.69	57.42	72.0	56.69	57.42	72.0
推进剂-异丁烷	--	--	7.02	---	---	7.02

推进剂-正丁烷	10.00	---	--	10.00	--	--
推进剂-二甲醚 ⁶	10.00	---	--	10.00	---	--
推进剂-氟代烃 152a ⁷	--	25.0	15.98	--	25.0	15.98

1. PERMETHYL 99A, 购自 Presperse, Inc., South Plainfield, NJ, USA。
2. CITROFLEX-2, 购自 Morflex, Inc., Greensboro, NC, USA。
3. 氢氧化钠为 30 % 活性物。
4. 氢氧化钾为 45 % 活性物。
5. SDA40(100 % 乙醇)。
6. DYMEI-A, 购自 Dupont。
7. DYMEI-152a, 购自 Dupont。

如前面所述制备例举的喷发组合物 2.1-2.6, 首先将含硅氧烷的粘性嵌段共聚物(聚合物 1.1 或 1.2)与乙醇混合, 用氢氧化钠或氢氧化钾中和聚合物, 然后在搅拌下依次加入(在可应用处)异十二烷、增塑剂、香料和水。如果使用苯甲酸钠, 在加入水后将其加入。最优选的是, 制备水和苯甲酸钠的预混物, 然后在加入大部分水后将其加入。在所制备的组合物的其余组分加入后, 将气溶胶组合物用推进剂加入气溶胶容器中。

实施例 3

15 下列实施例表示本发明的非气溶胶喷发组合物。

组分(重量%)	实施例号							
	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
共聚物 1.1	4.00	5.00	6.00	4.00	---	---	---	---
共聚物 1.2	---	---	---	---	3.00	3.50	2.50	4.00
异十二烷 ¹	1.00	---	---	---	---	1.0	2.0	---
己二酸二丁酯	0.40	---	0.90	0.55	---	---	---	0.40
氢氧化钠 ²	0.96	1.20	1.44	---	---	1.20	---	1.35
氢氧化钾 ³	--	--	--	1.21	1.00	--	0.70	--
香料	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.15	0.10	0.15
水	QS100	QS100	QS100	QS100	QS100	QS100	QS100	QS100
苯甲酸钠	--	--	--	--	0.10	0.10	--	0.10
乙醇 ⁴	76.54	71.95	81.56	71.25	79.40	69.26	78.00	55.00

1. PERMETHYL 99A, 购自 Presperse, Inc., South Plainfield, NJ, USA。
 2. 氢氧化钠为 30 % 活性物。
 3. 氢氧化钾为 45 % 活性物。
 4. SDA40(100 % 乙醇)。
- 5 如前面所述制备例举的喷发组合物 3.1-3.8, 首先将含硅氧烷的粘性嵌段共聚物(聚合物 1.1 或 1.2)与乙醇混合, 用氢氧化钠或氢氧化钾中和聚合物, 然后在搅拌下依次加入(在可应用处)异十二烷、增塑剂、香料和水。如果使用苯甲酸钠, 在加入水后将其加入。最优选的是, 制备水和苯甲酸钠的预混物, 然后在加入大部分水后将其加入。
- 10 实施例 2 和 3 中所列举的每一种喷发组合物是本发明的喷发组合物的具体实施方案, 当涂敷于干燥、定型或定位的头发上时, 其提供改进的头发定型性能, 特别是当涂敷到干燥的头发上时, 提供改进的保持或持久保持好处, 且在涂敷期间或立即涂敷之后头发的下垂最少或没有。
- 15 实施例 2 和 3 中所列举的每一种喷发组合物还提供从头发上的改进的可除去性, 当用本发明所述的方法评估其可除去性时, 其提供了小于 2.0 的头发硬度值和小于 2.0 的头发剥片值。

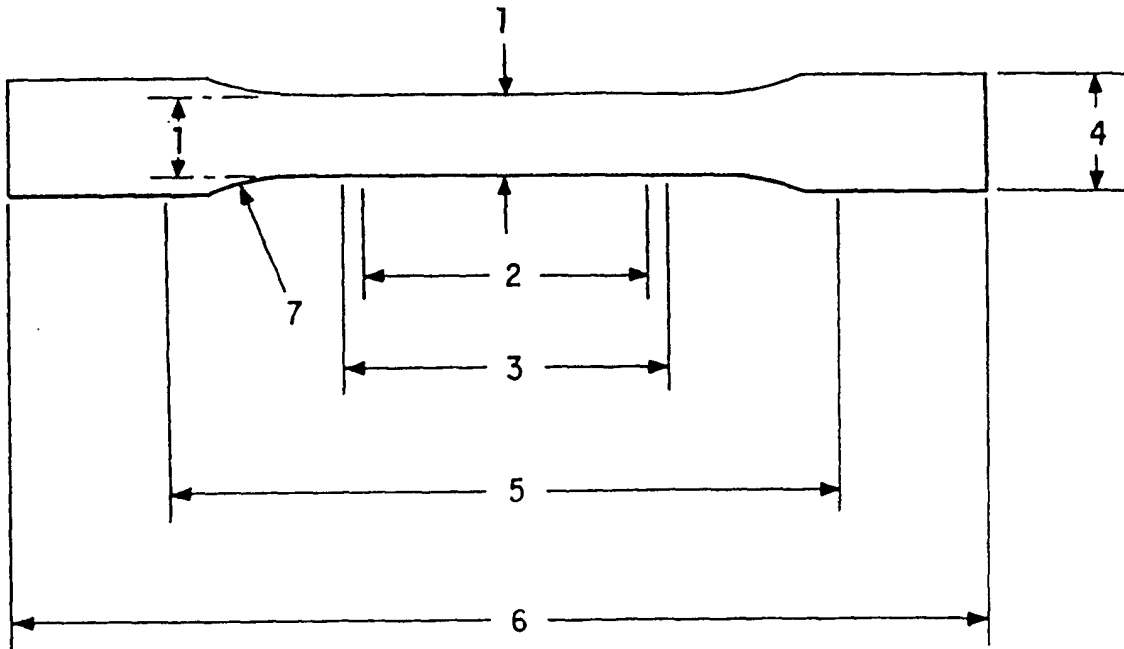


图 1

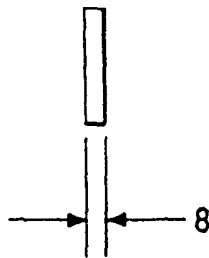


图 2