



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113508154 A

(43) 申请公布日 2021.10.15

(21) 申请号 202080017260.3

(22) 申请日 2020.02.27

(30) 优先权数据

2019-037988 2019.03.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.08.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/007968 2020.02.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/179601 JA 2020.09.10

(71) 申请人 住友精化株式会社

地址 日本兵库县

(72) 发明人 山口博史 上住千晶

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 盛曼 金龙河

(51) Int.Cl.

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

粘性组合物

(57) 摘要

本发明提供使用在(甲基)丙烯酸和烷基的碳原子数为10~30的(甲基)丙烯酸烷基酯中进一步还添加具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合而得到的共聚物来制备pH为约4~约5.5的良好的粘性组合物的方法。更具体而言,提供一种粘性组合物,其例如含有(A)使(甲基)丙烯酸100质量份、烷基的碳原子数为10~30的(甲基)丙烯酸烷基酯0.5~5质量份和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物0.001~0.2质量份聚合而得到的共聚物、(B)羧酸金属盐以及(C)羧酸,所述粘性组合物的pH为4~5.5,粘度为1000~50000mPa·s。

1. 一种粘性组合物,

其含有:

(A) 使(甲基)丙烯酸100质量份、烷基的碳原子数为10~30的(甲基)丙烯酸烷基酯0.5~5质量份和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物0.001~0.2质量份聚合而得到的共聚物;

(B) 羧酸金属盐;以及

(C) 羧酸,

所述粘性组合物的pH为4~5.5,粘度为1000~50000mPa·s。

2. 如权利要求1所述的粘性组合物,其中,(A)是使(甲基)丙烯酸100质量份、烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯0.5~5质量份和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物0.001~0.2质量份聚合而得到的共聚物。

3. 如权利要求1或2所述的粘性组合物,其中,含有1~5质量%的(B)。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的粘性组合物,其中,所含有的(A)与(B)的质量比率为1:1~5。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的粘性组合物,其中,所含有的(A)与(C)的质量比率为1:0.1~3。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的粘性组合物,其中,(B)羧酸金属盐的羧酸与(C)羧酸为相同的羧酸。

7. 如权利要求6所述的粘性组合物,其中,(B)为柠檬酸钠,(C)为柠檬酸。

粘性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及粘性组合物等。

背景技术

[0002] 含羧基水溶性共聚物作为化妆品等的增稠剂、巴布剂等的保湿剂、乳化剂或悬浊物等的悬浊稳定剂、电池等的凝胶化基剂等而被用在各种领域中。通常,作为制备使用含羧基水溶性共聚物进行增稠的粘性组合物的方法,已知有将含羧基水溶性共聚物添加到水等中制备均匀的分散液后利用碱进行中和而调整为弱酸性pH范围的方法。通过在如此得到的含水粘性组合物中配合与用途相应的各种添加剂,能够制造各种制品。

[0003] 另一方面,在各种制品领域中,使用多价金属盐作为添加剂。例如,作为多价金属盐的磷酸抗坏血酸镁在化妆料、医药等领域中被用作美白剂、抗氧化剂等。但是,通常对于含羧基水溶性共聚物而言,如果存在上述多价金属盐,则存在含羧基水溶性共聚物的一部分析出、粘度降低的问题,在使用含羧基水溶性共聚物进行增稠的情况下,存在能够配合的添加剂的种类受限的缺点。

[0004] 因此,也对能够制备即使在多价金属盐的存在下也能够形成高粘度的粘性组合物的增稠剂的方法进行了研究。例如在专利文献1中描述了“对于含有特定的烷基改性的含羧基水溶性共聚物和多价金属盐和水的液态组合物,使用碱将该液态组合物的pH调整为7.0以上后,使用羧酸和/或磷的含氧酸将pH调整为2.5~6.5,由此得到的粘性组合物可具备高粘度”(专利文献1第[0004]段)。

[0005] 另外,在专利文献1的实施例中记载了一种粘性组合物,其中,对于通过制造例1得到的含有烷基改性的含羧基水溶性共聚物和多价金属盐和水的液态组合物,使用碱将该液态组合物的pH调整为7.0以上后,使用羧酸和/或磷的含氧酸将pH调整为2.5~6.5,由此得到该粘性组合物。该制造例1中得到的烷基改性的含羧基水溶性共聚物是以特定比例使丙烯酸与烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯(具体而言,BLEMMER VMA70(日本油脂公司制造:甲基丙烯酸硬脂酯10~20质量份、甲基丙烯酸二十烷基酯10~20质量份、甲基丙烯酸二十二烷基酯59~80质量份和甲基丙烯酸二十四烷基酯1质量份以下的混合物))聚合而得到的烷基改性的含羧基水溶性共聚物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2014/021434号

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 本发明人进行了如下研究:使用与专利文献1中使用的烷基改性的含羧基水溶性共聚物不同的、在(甲基)丙烯酸和烷基的碳原子数为10~30的(甲基)丙烯酸烷基酯中进一步还添加具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合而得到的共聚物来制备粘性

组合物,结果发现,对于含有该共聚物和多价金属盐和水的液态组合物,使用碱将该液态组合物的pH调整为7.0以上后,即使使用羧酸调整pH,也难以得到良好的粘性组合物。特别是在将pH调整为约4~约5.5的情况下,难以得到良好的粘性组合物。

[0011] 因此,对于使用该共聚物制备pH为约4~约5.5的良好的粘性组合物的方法进一步进行了研究。

[0012] 用于解决问题的方法

[0013] 本发明人针对该共聚物发现了如下可能性:制备该共聚物的水分散组合物并在其中溶解羧酸金属盐,接着使羧酸溶解,使pH为约4~约5.5,由此得到高粘度的粘性组合物,进一步反复进行了改良。

[0014] 本发明包含例如以下的项中记载的主题。

[0015] 项1.

[0016] 一种粘性组合物,

[0017] 其含有:

[0018] (A) 使(甲基)丙烯酸100质量份、烷基的碳原子数为10~30的(甲基)丙烯酸烷基酯0.5~5质量份和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物0.001~0.2质量份聚合而得到的共聚物;

[0019] (B) 羧酸金属盐;以及

[0020] (C) 羧酸,

[0021] 所述粘性组合物的pH为4~5.5,粘度为1000~50000mPa·s。

[0022] 项2.

[0023] 如项1所述的粘性组合物,其中,(A)是使(甲基)丙烯酸100质量份、烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯0.5~5质量份和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物0.001~0.2质量份聚合而得到的共聚物。

[0024] 项3.

[0025] 如项1或2所述的粘性组合物,其中,含有1~5质量%的(B)。

[0026] 项4.

[0027] 如项1~3中任一项所述的粘性组合物,其中,所含有的(A)与(B)的质量比率为1:1~5。

[0028] 项5.

[0029] 如项1~4中任一项所述的粘性组合物,其中,所含有的(A)与(C)的质量比率为1:0.1~3。

[0030] 项6.

[0031] 如项1~5中任一项所述的粘性组合物,其中,(B)羧酸金属盐的羧酸与(C)羧酸为相同的羧酸。

[0032] 项7.

[0033] 如项6所述的粘性组合物,其中,(B)为柠檬酸钠,(C)为柠檬酸。

[0034] 发明效果

[0035] 提供含有上述特定的共聚物和羧酸金属盐且pH为约4~约5.5的高粘度的粘性组合物。该组合物优选透明性也比较高。

具体实施方式

[0036] 以下,对本发明中包含的各实施方式更详细地进行说明。本发明优选包含粘性组合物以及粘性组合物的制备方法等,但不限于于此,本发明包含本说明书中公开且本领域技术人员能够认识的全部内容。

[0037] 本发明中包含的粘性组合物含有以下的(A)~(C)。

[0038] (A)使(甲基)丙烯酸100质量份、烷基的碳原子数为10~30的(甲基)丙烯酸烷基酯0.5~5质量份和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物0.001~0.2质量份聚合而得到的共聚物

[0039] (B)羧酸金属盐

[0040] (C)羧酸

[0041] 需要说明的是,在本说明书中,有时将本发明中包含的该粘性组合物称为“本发明的粘性组合物”。另外,如下所述,本发明的粘性组合物可以使用例如含有(A)~(C)和水的液态组合物来制备,在这样制备的情况下,本发明的粘性组合物还含有(D)水。

[0042] 如上所述,(A)是使(甲基)丙烯酸100质量份、烷基的碳原子数为10~30的(甲基)丙烯酸烷基酯0.5~5质量份和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物0.001~0.2质量份聚合而得到的共聚物(烷基改性的含羧基水溶性共聚物)。

[0043] 另外,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸类”是指丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类。作为(甲基)丙烯酸,可以单独使用丙烯酸和甲基丙烯酸中的任一者,另外也可以组合使用它们两者。

[0044] 烷基的碳原子数为10~30(10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29或30)的(甲基)丙烯酸烷基酯是指(甲基)丙烯酸与烷基的碳原子数为10~30的高级醇的酯。该烷基的碳原子数例如更优选为12~30、14~28、16~26或18~24。作为这样的(甲基)丙烯酸烷基酯,没有特别限制,可以列举例如(甲基)丙烯酸与硬脂醇的酯、(甲基)丙烯酸与二十烷醇的酯、(甲基)丙烯酸与二十二烷醇的酯和(甲基)丙烯酸与二十四烷醇的酯等。这些(甲基)丙烯酸烷基酯中,优选可以列举甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸二十烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯和甲基丙烯酸二十四烷基酯。这些(甲基)丙烯酸烷基酯可以分别单独使用,另外也可以组合使用两种以上。另外,作为这样的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可以使用日本油脂株式会社制造的商品名BLEMNER VMA70等市售品。

[0045] 上述(甲基)丙烯酸烷基酯的使用量相对于(甲基)丙烯酸100质量份为0.5~5质量份、优选为0.5~4质量份或1~4质量份。

[0046] 另外,作为上述具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物,没有特别限定,可以列举例如乙二醇、丙二醇、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、甘油、聚甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蔗糖、山梨糖醇等多元醇的二取代以上的丙烯酸酯类;上述多元醇的二取代以上的烯丙基醚类;邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、四烯丙氧基乙烷、氰尿酸三烯丙酯、己二酸二烯丙酯、巴豆酸乙烯酯、1,5-己二烯、二烯基苯、多烯丙基蔗糖等。这些具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物中,从在使用所得到的烷基改性的含羧基水溶性共聚物制备粘性组合物时能够以少量的使用来赋予高的增稠性、并且能够对乳化物、悬浊物等赋予高的悬浊稳定性的观点出发,优选可以列举季戊四醇烯丙基醚(其中,优选季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚)、四烯丙氧基乙烷、磷酸三烯丙基和多烯丙基蔗糖。这

些具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物可以分别单独使用,另外也可以组合使用两种以上。

[0047] 上述具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物的使用量相对于(甲基)丙烯酸100质量份为0.001~0.2质量份。该范围的下限例如可以为0.005、0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035或0.04。另外,该范围的上限例如可以为0.15、0.125、0.1或0.075。例如,该使用量相对于(甲基)丙烯酸100质量份优选为0.01~0.15质量份、更优选为0.02~0.1质量份。

[0048] 在上述烷基改性的含羧基水溶性共聚物的制造中,作为将(甲基)丙烯酸、上述(甲基)丙烯酸烷基酯和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合的方法,没有特别限定,例如可以列举使它们在自由基聚合引发剂的存在下在聚合溶剂中聚合的方法等。

[0049] 作为上述自由基聚合引发剂,没有特别限定,可以列举例如 α, α' -偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢等。这些自由基聚合引发剂可以分别单独使用,另外也可以组合使用两种以上。

[0050] 作为上述自由基聚合引发剂的使用量,没有特别限制,例如,相对于(甲基)丙烯酸100质量份,优选为0.01~0.45质量份、更优选为0.01~0.35质量份。通过在上述范围内使用自由基聚合引发剂,能够适当地控制聚合反应速度,能够经济地制造烷基改性的含羧基水溶性共聚物。

[0051] 另外,作为上述聚合溶剂,没有特别限定,优选为溶解(甲基)丙烯酸、上述(甲基)丙烯酸烷基酯和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物且不溶解所得到的烷基改性的含羧基水溶性共聚物的溶剂。作为这样的聚合溶剂的具体例,可以列举正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙基甲基酮、异丁基甲基酮等。这些聚合溶剂中,从品质稳定、获得容易的观点出发,优选可以列举二氯乙烷、正己烷、正庚烷、乙酸乙酯。这些聚合溶剂可以分别单独使用,另外也可以组合使用两种以上。

[0052] 作为上述聚合溶剂的使用量,没有特别限制,例如,相对于(甲基)丙烯酸100质量份,优选为200~10000质量份、更优选为300~2000质量份。通过在上述范围内使用聚合溶剂,即使聚合反应进行,也能够抑制烷基改性的含羧基水溶性共聚物凝集,从而均匀地搅拌,并且使聚合反应高效地进行。

[0053] 另外,对于进行上述聚合反应时的气氛,以能够进行聚合反应为限度,没有特别限制,可以列举例如氮气、氩气等不活泼气体气氛。

[0054] 关于进行上述聚合反应时的反应温度,以能够进行聚合反应为限度,没有特别限制,例如优选为50~90℃、更优选为55~75℃。通过在这样的反应温度下进行聚合反应,能够抑制反应溶液的粘度升高,使反应控制容易,进而能够控制所得到的烷基改性的含羧基水溶性共聚物的体积密度。

[0055] 进行上述聚合反应时的反应时间根据反应温度而不同,因此不能一概而论,通常为2~10小时。

[0056] 反应结束后,例如,将反应溶液加热至80~130℃,除去聚合溶剂,由此能够分离白色微粉末的烷基改性的含羧基水溶性共聚物。

[0057] 在本发明的粘性组合物中,上述烷基改性的含羧基水溶性共聚物可以分别单独使

用,另外也可以组合使用两种以上。

[0058] 作为(B)羧酸金属盐的羧酸,可以列举一元或多元(例如二元、三元或四元)的羧酸。具体而言,优选可以列举单羧酸、二羧酸、三羧酸、四羧酸等,更具体而言,可以列举例如乙酸、丁酸、乳酸、苯甲酸、葡萄糖酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、植酸、富马酸、马来酸、酒石酸、苹果酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸等。

[0059] 另外,作为(B)羧酸金属盐的金属盐,可以列举在水溶液中形成一价或多价(例如二价、三价或四价)的金属离子的金属盐。具体而言,可以列举例如钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、锶盐、钡盐、镭盐、锌盐和铝盐等。

[0060] 虽然没有特别限制,作为其中优选的(B)羧酸金属盐,具体而言,可以列举例如乙酸钠、柠檬酸钠(特别是柠檬酸三钠)等。

[0061] (B)羧酸金属盐可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0062] 作为(C)羧酸,可以列举一元或多元(例如二元、三元或四元)的羧酸。具体而言,优选可以列举单羧酸、二羧酸、三羧酸、四羧酸等,更具体而言,可以列举例如乙酸、丁酸、乳酸、苯甲酸、葡萄糖酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、植酸、富马酸、马来酸、酒石酸、苹果酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸等。

[0063] 虽然没有特别限制,作为其中优选的(C)羧酸,具体而言,可以列举例如乙酸、柠檬酸等。

[0064] (C)羧酸可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0065] 在本发明的粘性组合物中,(A)优选含有例如约0.1质量%~约5质量%。该范围的下限例如可以为0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9质量%。另外,该范围的上限例如可以为4.5、4、3.5、3、2.5、2或1.5。例如,更优选为0.2~4质量%、进一步优选为0.5~2质量%。

[0066] 在本发明的粘性组合物中,(B)例如相对于(A)1质量份优选含有1~5质量份、更优选含有1.5~4.5质量份、进一步优选含有2~4质量份。另外,(B)例如在本发明的粘性组合物中优选含有1~5质量%、更优选含有1.5~4.5质量%、进一步优选含有2~4质量%。

[0067] 在本发明的粘性组合物中,(C)例如相对于(A)1质量份优选含有0.1~3质量份、更优选含有0.2~2质量份、进一步优选含有0.5~1.5质量份。另外,(C)例如在本发明的粘性组合物中优选含有0.1~3质量%、更优选含有0.2~2质量%、进一步优选含有0.5~1.5质量%。

[0068] 本发明的粘性组合物的pH为4~5.5。该范围的下限例如可以为4.1、4.2或4.3,另外,该范围的上限例如可以为5.4、5.3、5.2、5.1、5、4.9、4.8或4.7。该pH的值是在常温(25℃)下使用pH计测定的值。

[0069] 本发明的粘性组合物的粘度为1000~50000mPa·s。该范围的下限例如可以为1500、2000、2500或3000mPa·s,另外,该范围的上限例如可以为45000、40000、35000、30000或28000mPa·s。例如,更优选约2000mPa·s~约35000mPa·s。该粘度是在常温(25℃)下使用BrookField公司制造的粘度计(型号:DV1MRVTJ0)将旋转速度设为每分钟20转而测定的值。需要说明的是,关于测定中使用的转子,在小于2000mPa·s的情况下为转子No.3,在2000mPa·s以上且小于5000mPa·s的情况下为转子No.4,在5000mPa·s以上且小于15000mPa·s的情况下为转子No.5,在15000mPa·s以上且小于40000mPa·s的情况下为转

子No.6,在40000mPa·s以上的情况下为转子No.7。

[0070] 本发明的粘性组合物优选透明性高。具体而言,优选将离子交换水的透射率设为100%时的波长425nm光的透射率为80%以上的粘性组合物,更优选该透射率为81、82、83、84、85、86、87、88、89或90%以上的粘性组合物。

[0071] 本发明的粘性组合物没有限制,优选除了(B)以外不含碱性成分。其中,优选不含pH调整用碱性成分,特别是对于氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化钡、氢氧化铜、氢氧化铁、氢氧化锂、氢氧化铍、三乙醇胺、二异丙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、三乙胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺和氨,优选不含它们中的一种或两种以上。

[0072] 本发明的粘性组合物的制备例如可以使用含有(A)、(B)和水的液态组合物(以下有时简记为“液态组合物”)来进行。

[0073] 上述液态组合物中的(A)的含量根据本发明的粘性组合物所具备的粘度适当设定即可,通常,相对于水100质量份,优选为0.1~4质量份、更优选为0.1~3质量份、进一步优选为0.2~2质量份。

[0074] 另外,对于上述液态组合物中的(B)的含量,也根据本发明的粘性组合物所具备的粘度适当设定即可,通常,相对于水100质量份,优选为0.1~4质量份、更优选为0.5~3质量份。

[0075] 在上述液态组合物中,除了(A)、(B)和水以外,可以根据本发明的粘性组合物的用途含有其他添加剂、有效成分。

[0076] 对于制造上述液态组合物的方法,没有特别限定,可以列举例如使(A)分散在水中后添加(B)的方法;使(B)溶解在水中后添加(A)并使其分散的方法;将(A)和(B)混合后将该混合物添加在水中的方法等,其中优选使(A)分散在水中后添加(B)的方法。

[0077] 上述液态组合物的pH虽然也取决于烷基改性的含羧基水溶性共聚物和多价金属盐的浓度,但通常为约2~约5。

[0078] 另外,上述液态组合物中,通常,(A)以分散开的状态存在,(B)成为溶解的状态。另外,上述液态组合物中,通常,(A)不增稠,为低粘度的分散液体的状态。

[0079] 通过在如此得到的液态组合物中进一步添加(C)调整为pH4~5.5,由此能够制备本发明的粘性组合物。

[0080] 本发明的粘性组合物除了含有上述成分以外还可以根据其用途含有其他添加剂、有效成分。例如,将本发明的粘性组合物用作化妆料的情况下,可以含有保湿剂、抗氧化剂、血液循环促进剂、冷感剂、止汗剂、杀菌剂、皮肤活化剂、除臭剂、表面活性剂、香料、色素等。特别是在将本发明的粘性组合物用作化妆料的情况下,从消除对皮肤的发粘、进一步提高变得干爽这样良好的使用感的观点出发,优选配合例如甘油、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、聚乙二醇、山梨糖醇、乳酸钠、2-吡咯烷酮-5-羧酸钠、透明质酸钠、乙酰化透明质酸钠等保湿剂。

[0081] 在本发明的粘性组合物中含有其他添加剂、有效成分的情况下,例如可以在上述液态组合物中添加(C)之前或之后添加这些添加剂、有效成分。

[0082] 本发明的粘性组合物具备上述粘度,呈现具有粘性的液状、具有流动性的凝胶状、膏状等形状。

[0083] 本发明的粘性组合物例如用在化妆料、医药(特别是皮肤外用剂)、化妆用品、家用

产品、水溶性涂料等领域中。特别是,本发明的粘性组合物除了粘度高以外,而且即使涂布在皮肤上也可抑制发粘、可得到变得干爽这样新颖的使用感,因此适合用作化妆料、皮肤外用剂或化妆用品。

[0084] 将本发明的粘性组合物制成化妆料的情况下,对于其制剂形态没有特别限制,可以列举例如化妆水、乳液、美容液、面霜、膏状面膜、按摩膏、头发定型凝胶、防晒霜、发胶、眼线膏、睫毛膏、口红、粉底等。另外,将本发明的粘性组合物制成化妆用品的情况下,对于其制剂形态没有特别限定,可以列举例如洁面霜、洁面啫喱、洁面泡沫、洗发水、沐浴露、染发剂等。

[0085] 需要说明的是,在本说明书中,“含有”也包含“本质上由……构成”和“由……构成”(The term “comprising” includes “consisting essentially of” and “consisting of.”)。另外,本发明包含全部的本说明书中说明的构成要件的任意组合。

[0086] 另外,针对上述本发明的各实施方式说明的各种特性(性质、结构、功能等)在特定本发明包含的主题时可以任意组合。即,本发明中包含全部的由本说明书中记载的能够组合的各特性的所有组合构成的主题。

[0087] 实施例

[0088] 以下,对本发明更具体地进行说明,但本发明不限于下述例子。

[0089] [测定方法]

[0090] 对于通过下述各实施例和比较例得到的粘性组合物,通过以下方法对粘度、pH和透射率进行评价。

[0091] (1) 粘度

[0092] 将评价样品(各粘性组合物,以下相同)在调整为25℃的恒温水槽中浸渍60分钟以上后,使用BrookField公司制造的粘度计(型号:DV1MRVTJ0),将旋转速度设为每分钟20转,测定1分钟后的25℃下的粘度。关于测定中所使用的转子,在小于2000mPa·s的情况下为转子No.3,在2000mPa·s以上且小于5000mPa·s的情况下为转子No.4,在5000mPa·s以上且小于15000mPa·s的情况下为转子No.5,在15000mPa·s以上且小于40000mPa·s的情况下为转子No.6,在40000mPa·s以上的情况下为转子No.7。需要说明的是,粘度为1000mPa·s以上的试样能够具备在涂布时不易垂落的特性,因此能够判断为高粘度且良好的试样。

[0093] (2) pH

[0094] 使用堀场制作所公司制造的pH计(型号:D-51),在室温(25℃)下测定评价样品的pH。具体而言,将pH计的电极插入样品中,按下MEAS键,读取并记录HOLD显示的点灭切换为点亮时的显示值。

[0095] (3) 透射率

[0096] 使用岛津制作所公司制造的分光光度计(型号:UV-1850),测定评价样品的透射率。首先将样品放入UV测定用的样品池(光路长度1cm)中,利用离心分离器以每分钟2000转通过5分钟的操作进行脱泡。在脱泡未完成的情况下利用离心分离机进行同样的操作,确认泡沫完全从试样上部消失。然后,将试样放置于分光光度计,将测定波长设为425nm,测定透射率。需要说明的是,在使用粘性组合物的情况下,透射率的高低通常不会特别成为问题。但是,特别是在应用于化妆料时,有时也要求无混浊且透明,因此透射率越高越优选。

[0097] [制造例1]

[0098] 在具备搅拌器、温度计、氮气吹入管和冷凝管的500mL容积的四口烧瓶中,投入丙烯酸45g(0.625摩尔)、BLEMMER VMA70(日本油脂株式会社制造:甲基丙烯酸硬脂酯为10~20质量份、甲基丙烯酸二十烷基酯为10~20质量份、甲基丙烯酸二十二烷基酯为59~80质量份和甲基丙烯酸二十四烷基酯的含量为1质量份以下的混合物)1.35g、季戊四醇四烯丙基醚0.02g、正己烷150g和2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)0.081g(0.00035摩尔)。接着,搅拌、混合均匀后,为了除去在反应容器(四口烧瓶)的上部空间、原料和溶剂中存在的氧,向溶液中吹入氮气。接着,在氮气气氛下保持于60~65℃,反应4小时。反应结束后,将生成的浆料加热至90℃,蒸馏除去正己烷,进一步在110℃、10mmHg的条件下减压干燥8小时,由此得到白色微粉末状的烷基改性的含羧基水溶性共聚物43g。以下有时将该共聚物表述为制造例1聚合物。

[0099] [制造例2]

[0100] 在安装有搅拌器、温度计、氮气吹入管和冷凝管的500mL容积的四口烧瓶中,加入丙烯酸45g(0.625摩尔)、季戊四醇四烯丙基醚0.27g、正己烷150g和2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)0.081g(0.00035摩尔),制备反应液。对反应液进行搅拌而将各原料混合均匀后,为了除去在反应容器的上部空间、原料和溶剂中存在的氧,向溶液中吹入氮气。接着,在氮气气氛下将反应液保持于60~65℃,反应4小时。反应结束后,将生成的浆料加热至90℃,蒸馏除去正己烷,进一步在110℃、10mmHg的条件下减压干燥8小时,由此得到羧基乙烯基聚合物42g。以下有时将该羧基乙烯基聚合物表述为制造例2聚合物。

[0101] [制造例3]

[0102] 在具备搅拌器、温度计、氮气吹入管和冷凝管的500mL(毫升)容积的四口烧瓶中,投入丙烯酸40g、BLEMMER VMA-70(日油株式会社制造,甲基丙烯酸硬脂酯为10~20质量份、甲基丙烯酸二十烷基酯为10~20质量份、甲基丙烯酸二十二烷基酯为59~80质量份和甲基丙烯酸二十四烷基酯的含有率为1质量%以下的混合物)0.4g、季戊四醇四烯丙基醚0.19g、2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)0.116g和正己烷230.9g。接着,将溶液搅拌、混合均匀后,为了除去在反应容器(四口烧瓶)的上部空间、原料和反应溶剂中存在的氧,向溶液中吹入氮气。接着,在氮气气氛下加热至60~65℃。然后,在60~65℃下保持3小时。在60~65℃下保持约1小时的时刻,将使12-羟基硬脂酸与聚氧乙烯的嵌段共聚物(Croda制造、Hypermer B246)1.6g溶解在正己烷2.0g中而得到的物质投入到反应容器中。然后,将生成的浆料加热至100℃,蒸馏除去正己烷,进一步在115℃、10mmHg的条件下减压干燥8小时,由此得到白色微粉末的烷基改性的含羧基水溶性共聚物39g。以下有时将该共聚物表述为制造例3聚合物。

[0103] [聚合物3%水分散体的制备]

[0104] 向具备直径4cm、高度1cm的分散器的500ml容积的塑料烧杯中量取离子交换水291g,以1000rpm进行搅拌的同时缓慢地添加制造例1、2或3的聚合物9g。添加后,使搅拌速度为2500rpm,继续搅拌1小时,由此得到聚合物3%(质量%)水分散体。

[0105] [粘性组合物的制备]

[0106] 实施例1

[0107] 使柠檬酸三钠二水合物(和光纯药公司制造)3.0g溶解在离子交换水51.7g中。

[0108] 向具备直径4cm、高度1cm的分散器的300ml容积的塑料烧杯中量取制造例1聚合物3%水分散体33.3g,在搅拌下添加上述柠檬酸钠水溶液总量,搅拌直至变得均匀。向其中添

加柠檬酸10%水溶液12.0g,搅拌直至变得均匀,得到粘性组合物100g。

[0109] 需要说明的是,在聚合物3%水分散体33.3g中,含有约1g聚合物,因此该粘性组合物中的制造例1聚合物浓度为约1质量%。对于其他成分和以下的例子,也可以同样地算出浓度(质量%)。

[0110] 实施例2

[0111] 将离子交换水变更为50.3g、将制造例1聚合物3%水分散体变更为36.7g、将柠檬酸10%水溶液变更为10.0g,除此以外通过与实施例1同样的方法得到粘性组合物100g。

[0112] 实施例3

[0113] 将离子交换水变更为47.0g、将制造例1聚合物3%水分散体变更为40.0g、将柠檬酸10%水溶液变更为10.0g,除此以外通过与实施例1同样的方法得到粘性组合物100g。

[0114] 实施例4

[0115] 将离子交换水变更为37.0g、将制造例1聚合物3%水分散体变更为50.0g、将柠檬酸10%水溶液变更为10.0g,除此以外通过与实施例1同样的方法得到粘性组合物100g。

[0116] 实施例5

[0117] 将柠檬酸三钠二水合物变更为2.0g、将离子交换水变更为54.7g、将柠檬酸10%水溶液变更为10.0g,除此以外通过与实施例1同样的方法得到粘性组合物100g。

[0118] 实施例6

[0119] 将柠檬酸三钠二水合物变更为乙酸钠(和光纯药工业公司制造的试剂特级),除此以外通过与实施例1同样的方法得到粘性组合物100g。

[0120] 比较例1

[0121] 将制造例1聚合物3%水分散体变更为制造例2聚合物3%水分散体,除此以外通过与实施例1同样的方法得到粘性组合物100g。

[0122] 比较例2

[0123] 将制造例1聚合物3%水分散体变更为制造例3聚合物3%水分散体,除此以外通过与实施例1同样的方法得到粘性组合物100g。

[0124] 比较例3

[0125] 分别地将离子交换水变更为37.2g、将柠檬酸10%水溶液变更为20.0g,以及在添加柠檬酸10%水溶液前添加氢氧化钠6%水溶液6.5g,搅拌直至变得均匀,暂时使pH变为7以上后恢复成酸性,除此以外通过与实施例1同样的方法得到粘性组合物100g。

[0126] 对所得到的粘性组合物进行观察,结果不均匀。

[0127] 比较例4

[0128] 将柠檬酸三钠二水合物变更为氯化钠(ナカライテスク公司制造的试剂特级),除此以外通过与实施例1同样的方法得到粘性组合物100g。

[0129] 对所得到的粘性组合物进行观察,结果不均匀。

[0130] 比较例5

[0131] 将柠檬酸三钠二水合物变更为L(+)-抗坏血酸钠(和光纯药工业公司制造的试剂特级),除此以外通过与实施例1同样的方法得到粘性组合物100g。

[0132] 表1中示出在各实施例和比较例中制备的粘性组合物的粘度、透射率和pH测定结果。

[0133]

[表 1]

	聚合物	聚合物3% 水分散体 [g]	柠檬酸三钠 二水合物 [g]	乙酸钠 [g]	氯化钠 [g]	抗坏血酸钠 [g]	柠檬酸10%水 溶液 [g]	氢氧化钠 6%水溶液 [g]	离子交换水 [g]	粘度 [mPa.s]	透射率 [%]	pH
实施例1	制造例1聚合物	33.3	3.0	-	-	-	12.0	-	51.7	6,560	97.0	4.5
实施例2	制造例1聚合物	36.7	3.0	-	-	-	10.0	-	50.3	14,250	93.2	4.5
实施例3	制造例1聚合物	40.0	3.0	-	-	-	10.0	-	47.0	17,450	93.1	4.5
实施例4	制造例1聚合物	50.0	3.0	-	-	-	10.0	-	37.0	25,800	96.9	4.5
实施例5	制造例1聚合物	33.3	2.0	-	-	-	10.0	-	54.7	3,460	97.4	4.3
实施例6	制造例1聚合物	33.3	-	3.0	-	-	12.0	-	51.7	6,400	88.2	4.7
比较例1	制造例2聚合物	33.3	3.0	-	-	-	12.0	-	51.7	580	16.4	4.3
比较例2	制造例3聚合物	33.3	3.0	-	-	-	12.0	-	51.7	80	7.8	4.3
比较例3	制造例1聚合物	33.3	3.0	-	-	-	20.0	6.5	37.2	不均匀 不能测定	透明	4.0-4.5
比较例4	制造例1聚合物	33.3	-	-	3.0	-	12.0	-	51.7	分离不能测定	-	-
比较例5	制造例1聚合物	33.3	-	-	-	3.0	12.0	-	51.7	200	86.1	3.91