



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102844343 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201080064601. 9

(22) 申请日 2010. 12. 16

(30) 优先权数据

12/646, 333 2009. 12. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/060713 2010. 12. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/079012 EN 2011. 06. 30

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 卢宁 S. 冈萨雷斯

E. M. 希尔韦斯特雷 G. 王

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C08F 230/02(2006. 01)

C08F 220/38(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101298542 A, 2008. 11. 05,

CN 1784633 A, 2006. 06. 07,

CN 1036212 A, 1989. 10. 11,

W0 2008/013417 A1, 2008. 01. 31,

US 2003/0144399 A1, 2003. 07. 31,

审查员 蔡文倩

权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称

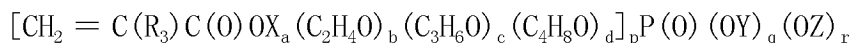
网络共聚物交联的组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及含有下面物质 (i)、(ii) 和 (iii) 的反应产物的网络组合物:(i) 至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体 (I), 其选自 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{C}(\text{O})\text{OX}_a(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_c(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_d]_p\text{P}(\text{O})(\text{OY})_q(\text{OZ})_r$ 其中 $\text{R}_3=\text{H}$ 或具有 1 至约 6 个碳原子的烷基; $\text{X}=\text{H}$ 或具有 0 至约 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基; a 为 0 至约 100; b 为 0 至约 100; c 为 0 至约 100; d 为 0 至约 100; q 为 0 至约 2; r 为 0 至约 2; p 为 1 至约 3, 限制条件是 $p+q+r=3$; 以及 Y 和 Z 是 H 或金属离子; 和 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{C}(\text{O})\text{OX}_a'(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{b'}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{c'}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{d'}-\text{SO}_3-\text{Y}$ 其中 $\text{R}_3=\text{H}$ 或具有 1 至约 6 个碳原子的烷基; $\text{X}=\text{H}$ 或具有 0 至约 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基; a' 为 0 至约 100; b' 为 0 至约 100; c' 为 0 至约 100; d' 为 0 至约 100; Y 是 H 或金属离子; 和 (ii) 可与 (I) 共聚的一种或多种附加单体 (II), 其选自丙烯酸/丙烯酸酯、甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、乙酸乙烯酯和苯乙烯; 和 (iii) 能与 (I) 和 (II) 共聚的交联剂 (III)。

1. 网络组合物,其包含下面物质 (i)、(ii) 和 (iii) 的反应产物:

(i) 至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体 (I),其选自



其中

$\text{R}_3 = \text{H}$ 或具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

X = 具有 0 至 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基; a 为 0 至 100;

b 为 0 至 100;

c 为 0 至 100;

d 为 0 至 100;

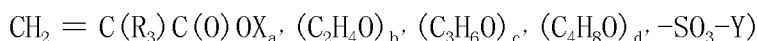
q 为 0 至 2;

r 为 0 至 2;

p 为 1 至 3,限制条件是 $p+q+r = 3$;以及

Y 和 Z 是 H 或金属离子;

和



其中

$\text{R}_3 = \text{H}$ 或具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

X = 具有 0 至 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基;

a' 为 0 至 100;

b' 为 0 至 100;

c' 为 0 至 100;

d' 为 0 至 100;

Y 是 H 或金属离子;以及

(ii) 可与 (I) 共聚的一种或多种附加单体 (II),其选自丙烯酸/丙烯酸酯、甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、乙酸乙烯酯和苯乙烯;以及

(iii) 能与 (I) 和 (II) 共聚的交联剂 (III)。

2. 权利要求 1 的网络组合物,其中所述交联剂是包含至少两个不饱和基团的多官能亚乙烯基单体。

3. 权利要求 2 的网络组合物,其中所述多官能亚乙烯基单体选自丁二烯、异戊二烯、二乙烯基苯、丙烯酸烯丙酯、聚亚烷基二醇二丙烯酸酯和聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基丙烯酸酯)、二烯丙基酯、以及二(甲基烯丙基)酯。

4. 权利要求 1 的网络组合物,其中所述组合物包含按单体总重量计 40 至 99wt% 的所述至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体 (I),按单体总重量计 0.5 至 50wt% 的所述附加单体,和按单体总重量计 0.1 至 10wt% 的所述交联剂。

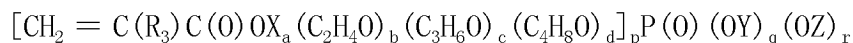
5. 权利要求 1 的网络组合物,其中 a 、 b 、 c 、 d 、 a' 、 b' 、 c' 和 d' 各自独立地为 0 至 50。

6. 权利要求 5 的网络组合物,其中 a 、 b 、 c 、 d 、 a' 、 b' 、 c' 和 d' 各自独立地为 0 至 15。

7. 权利要求 1 的网络组合物,其中所述组合物用溶剂溶胀,从而形成固体、半固体或者乳脂状稠度组合物。

8. 权利要求 7 的网络组合物,其中所述溶剂是水。

9. 权利要求 1 的网络组合物,其中所述交联剂(III)是至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体(I),其选自



其中

$\text{R}_3 = \text{H}$ 或具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

$\text{X} =$ 具有 0 至 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基; a 为 0 至 100;

b 为 0 至 100;

c 为 0 至 100;

d 为 0 至 100;

q 为 0 至 2;

r 是 2 或 3;以及

p 为 1 至 3,限制条件是 $p+q+r = 3$; Y 和 Z 是 H 或金属离子。

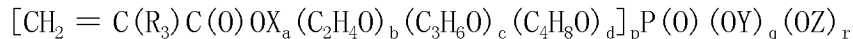
10. 权利要求 1 的网络组合物,其中所述单体(I)选自 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{ONa})$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$;

所述附加单体(II)选自: $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{H}$;以及

所述交联剂(III)选自 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2]_3\text{CC}_2\text{H}_5$ 和 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6]_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ 。

11. 制备网络聚合物组合物的方法,所述组合物包含下面物质(i)、(ii)和(iii)的反应产物:

(i) 至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体(I),其选自



其中

$\text{R}_3 = \text{H}$ 或具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

$\text{X} =$ 具有 0 至 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基; a 为 0 至 100;

b 为 0 至 100;

c 为 0 至 100;

d 为 0 至 100;

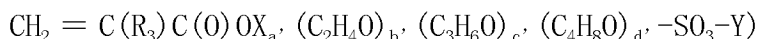
q 为 0 至 2;

r 为 0 至 2;

p 为 1 至 3,限制条件是 $p+q+r = 3$;以及

Y 和 Z 是 H 或金属离子;

和



其中

$\text{R}_3 = \text{H}$ 或具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

$\text{X} =$ 具有 0 至 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基;

a' 为 0 至 100;

b' 为 0 至 100;

c' 为 0 至 100;

d' 为 0 至 100 ;

Y 是 H 或金属离子 ; 以及

(ii) 可与 (I) 共聚的一种或多种附加单体 (II), 其选自丙烯酸 / 丙烯酸酯、甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、乙酸乙烯酯和苯乙烯 ; 以及

(iii) 交联剂 (III), 其能与 (I) 和 (II) 共聚 ; 该方法包括 :

使单体 (I) 和单体 (II) 在自由基聚合条件下在交联剂 (III) 的存在下聚合以产生交联的网络聚合物组合物, 以及任选地使所述交联的网络聚合物组合物经受低或高的剪切以调节所述网络组合物的粘度和 / 或感官知觉。

12. 权利要求 11 的制备网络组合物的方法, 其中所述交联剂是包含至少两个不饱和基团的多官能亚乙烯基单体。

13. 权利要求 12 的制备网络组合物的方法, 所述多官能亚乙烯基单体选自丁二烯、异戊二烯、二乙烯基苯、丙烯酸烯丙酯、聚亚烷基二醇二丙烯酸酯和聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯、二烯丙基酯、以及二 (甲基烯丙基) 酯。

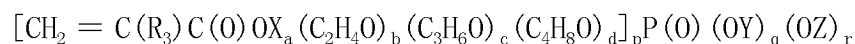
14. 权利要求 11 的制备网络组合物的方法, 其中所述组合物包含按单体总重量计 40 至 99wt% 的所述至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体 (I), 按单体总重量计 0.5 至 50wt% 的所述附加单体, 和按单体总重量计 0.1 至 10wt% 的所述交联剂。

15. 权利要求 11 的制备网络组合物的方法, 其中 a、b、c、d、a'、b'、c' 和 d' 各自独立地为 0 至 50。

16. 权利要求 15 的制备网络组合物的方法, 其中 a、b、c、d、a'、b'、c' 和 d' 各自独立地为 0 至 15。

17. 权利要求 11 的制备网络组合物的方法, 其中所述组合物用溶剂溶胀。

18. 权利要求 11 的制备网络组合物的方法, 其中加入所述网络组合物中的所述交联剂 (III) 是至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体 (I), 其选自



其中

$\text{R}_3 = \text{H}$ 或具有 1 至 6 个碳原子的烷基 ;

X = 具有 0 至 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基 ; a 为 0 至 100 ;

b 为 0 至 100 ;

c 为 0 至 100 ;

d 为 0 至 100 ;

q 为 0 至 2 ;

r 是 2 或 3 ; 以及

p 为 1 至 3, 限制条件是 $p+q+r = 3$; Y 和 Z 是 H 或金属离子。

19. 权利要求 11 的制备网络组合物的方法, 其中所述单体 (I) 选自 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{ONa})$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$;

所述附加单体 (II) 选自 : $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{H}$; 以及

所述交联剂 (III) 选自 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2]_3\text{CC}_2\text{H}_5$ 和 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6]_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ 。

网络共聚物交联的组合物及其制备方法

[0001] 技术领域

[0002] 本发明涉及网络共聚物组合物、其制备方法以及包含其的产品。

背景技术

[0003] 网络共聚物组合物可呈现多种物理性质。该聚合物可依据有机取代基的性质改性为亲水性、亲脂性和疏水性。最近,网络组合物已经通过在自由基聚合催化剂的存在下具有特定结构的可聚合的烯键式不饱和单体的混合物的同时聚合和交联制备,该网络组合物已经显示在多种应用中的效用,包括个人护理品(毛发调理剂、皮肤护理品和加色化妆品(color cosmetic))、织物处理、硬表面改性剂、农业助剂,等等。这些组合物将进一步在下文中描述和要求保护。此外,在下文中还示出和要求保护制备这些产品的具体方法。

发明内容

[0004] 根据本发明,提供一种网络组合物,其包含下面物质的反应产物:

[0005] (i) 至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体(I),其选自

[0006] $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{C}(\text{O})\text{OX}_a(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_c(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_d]_p\text{P}(\text{O})(\text{OY})_q(\text{OZ})_r$

[0007] 其中

[0008] $\text{R}_3=\text{H}$ 或具有 1 至约 6 个碳原子的烷基;

[0009] $\text{X}=\text{具有 0 至约 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基}$; a 为 0 至约 100;

[0010] b 为 0 至约 100;

[0011] c 为 0 至约 100;

[0012] d 为 0 至约 100;

[0013] q 为 0 至约 2;

[0014] r 为 0 至约 2;

[0015] p 为 1 至约 3,限制条件是 $p+q+r=3$; 以及

[0016] Y 和 Z 是 H 或金属离子;

[0017] 和

[0018] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{C}(\text{O})\text{OX}_{a'}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{b'}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{c'}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{d'}-\text{SO}_3-\text{Y}$

[0019] 其中

[0020] $\text{R}_3=\text{H}$ 或具有 1 至约 6 个碳原子的烷基;

[0021] $\text{X}=\text{具有 0 至约 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基}$;

[0022] a' 为 0 至约 100;

[0023] b' 为 0 至约 100;

[0024] c' 为 0 至约 100;

[0025] d' 为 0 至约 100;

[0026] Y 是 H 或金属离子; 以及

[0027] (ii) 可与 (I) 共聚的一种或多种附加单体(II),其选自丙烯酸/丙烯酸酯、甲基

丙烯酸 / 甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、乙酸乙烯酯和苯乙烯 ; 以及

[0028] 交联剂 (III), 其能与 (I) 和 (II) 共聚。

[0029] 本发明的另一方面涉及通过在自由基聚合条件下在各种溶剂中并在用于聚合丙烯酸酯的温度下聚合上述单体制备本发明的网络组合物。

[0030] 其它实施方式也是本发明的一部分, 其进一步描述在以下具体实施方式中。

具体实施方式

[0031] 根据本发明, 网络组合物包含下面物质的反应产物 :

[0032] i) 至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体 (I), 其选自

[0033] $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{C}(\text{O})\text{OX}_a(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_c(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_d]_p\text{P}(\text{O})(\text{OY})_q(\text{OZ})_r$

[0034] 其中

[0035] $\text{R}_3=\text{H}$ 或具有 1 至约 6 个碳原子的烷基 ;

[0036] $\text{X}=\text{具有 0 至约 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基 ; a 是 0 至约 100、1 至约 100、优选 0 至约 40、更优选约 0 至约 15 ;}$

[0037] b 是 0 至约 100、1 至约 100、优选 0 至约 40、更优选约 0 至约 15 ;

[0038] c 是 0 至约 100、1 至约 100、优选 0 至约 40、更优选约 0 至约 15 ;

[0039] d 是 0 至约 100、1 至约 100、优选 0 至约 40、更优选约 0 至约 15 ;

[0040] q 为 0 至约 2 ;

[0041] r 为 0 至约 2 ;

[0042] p 为 1 至约 3, 限制条件是 $p+q+r=3$; 以及

[0043] Y 和 Z 是 H 或金属离子 ;

[0044] 和

[0045] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{C}(\text{O})\text{OX}_{a'}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{b'}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{c'}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{d'}-\text{SO}_3-\text{Y}$

[0046] 其中

[0047] $\text{R}_3=\text{H}$ 或具有 1 至约 6 个碳原子的烷基 ;

[0048] $\text{X}=\text{具有 0 至约 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基 ;}$

[0049] a' 是 0 至约 100、1 至约 100、优选 0 至约 40、更优选约 0 至约 15 ;

[0050] b' 是 0 至约 100、1 至约 100、优选 0 至约 40、更优选约 0 至约 15 ;

[0051] c' 是 0 至约 100、1 至约 100、优选 0 至约 40、更优选约 0 至约 15 ;

[0052] d' 是 0 至约 100、1 至约 100、优选 0 至约 40、更优选约 0 至约 15 ;

[0053] Y 是 H 或金属离子 ; 以及

[0054] (ii) 可与 (I) 共聚的一种或多种附加单体 (II), 其选自丙烯酸 / 丙烯酸酯、甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、乙酸乙烯酯和苯乙烯 ; 以及

[0055] (iii) 交联剂 (III), 其能与 (I) 和 (II) 共聚。

[0056] 本发明的一种实施方式包括按单体总重量计至多约 0.5 至约 50wt% 的一种或多种附加单体, 优选任意的丙烯酸 / 丙烯酸酯、甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸酯, 或者单体诸如丙烯酰胺、乙酸乙烯酯和苯乙烯, 其是可与 (I) 共聚的。任意的有机丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯可用作组合物中的共聚单体。所述单体的实例包括但不限于丙烯酸和甲基丙烯酸或者它们的衍生物诸如 (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

酸戊酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、三缩四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、二缩三丙二醇(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷(甲基)丙烯酸酯、聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯。

[0057] 根据本发明的又一方面,还提供上述的网络组合物,其中所述交联剂是包含至少两个不饱和基团的多官能亚乙烯基单体。所述网络组合物的多官能亚乙烯基单体的实例选自丁二烯、异戊二烯、二乙烯基苯、丙烯酸烯丙酯、聚亚烷基二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯。其它交联剂包括二烯丙基酯和二(甲基烯丙基)酯以及美国专利 4,509,949 中列出和描述的其它交联剂,该专利通过参考以其整体并入本文。

[0058] 在本发明的再一方面中,提供如上所述的网络组合物,其中该组合物包含按单体的总重量计约 40 至约 99wt%、优选 50 至约 85wt%、更优选约 60 至约 75wt% 的至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体 (I),按单体的总重量计约 0.5 至约 50wt%、优选约 5 至约 40wt%、更优选约 10 至约 30wt% 的所述附加单体,以及按单体的总重量计约 0.1 至约 10wt%、优选约 2 至约 8wt%、更优选约 3 至约 6wt% 的所述交联剂。

[0059] 丙烯酸酯交联基团和聚醚取代基二者均能与水和其它羟基溶剂形成氢键,提高任一含量而保持所有其它组合物变量恒定将往往增大所得的交联网络聚合物的水可膨胀性。因为可能以几乎无限的方式改变本发明的交联网络共聚物的组成参数,所以一些组合物既是水可溶胀性又是油可溶胀性的,而其它一些组合物仅仅是水可溶胀性的或者油可溶胀性的,而又一些组合物会是用本文所讨论的任一溶剂都不能溶胀的。交联网络中存在的交联量可针对该网络在流体中呈现的溶胀程度进行表征。

[0060] 本发明网络的交联结构有效地允许该网络从其原始体积溶胀至 1.01~5000、更优选 2~1000、甚至更优选 5~500 倍其原始体积的溶胀体积。网络的原始体积可通过例如从本发明的有机硅组合物中萃取或蒸发所有的流体组分以留下原始体积(换言之,共聚物网络在没有流体下的体积)来确定。

[0061] 本发明的一方面,本发明的网络组合物可用溶剂诸如水溶胀。

[0062] 根据本发明的又一方面,网络组合物包含下面提供的并具有等于 2 或 3 的下标 p 的单体 (I) 的反应产物,无需附加交联剂。换言之,网络组合物包含至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体 (I)

[0063]
$$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{C}(\text{O})\text{OX}_a(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_c(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_d]_p\text{P}(\text{O})(\text{OY})_q(\text{OZ})_r \quad (\text{I})$$

[0064] 其中

[0065] $\text{R}_3=\text{H}$ 或具有 1 至约 6 个碳原子的烷基;

[0066] $\text{X}=\text{具有 0 至约 9 个碳原子的烷基、芳基、或者烷芳基双基连接基}$; a 为 0 至约 100;

[0067] b 为 0 至约 100;

[0068] c 为 0 至约 100;

[0069] d 为 0 至约 100;

[0070] q 为 0 至约 2;

[0071] r 是 2 或 3;

[0072] p 为 1 至约 3,限制条件是 $p+q+r=3$;以及

[0073] Y 和 Z 是 H 或金属离子;以及

[0074] (ii) 可与 (I) 共聚的一种或多种附加单体 (II), 其选自丙烯酸 / 丙烯酸酯、甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、乙酸乙烯酯和苯乙烯。在本发明的这种实施方式中单体 (I) 和单体 (II) 的反应无需附加的交联剂, 因为 p 值为 2 或 3 的单体 (I) 实质上是具有 2 或 3 个双键的多不饱和分子因此可起着交联剂的作用。

[0075] 在本发明的一种实施方式中, 所述网络组合物是固体或固体凝胶材料, 典型地具有乳脂状稠度, 其中所述共聚物网络起着使流体凝胶化的工具的作用, 从而可逆地赋予该流体固体特性。静置, 网络聚合物组合物显示固体凝胶材料的性质。本发明的网络聚合物组合物显示高的稳定性和耐脱水收缩性, 换言之, 该组合物显示几乎没有或者没有流体从组合物流失的趋势, 并且赋予个人护理品组合物 (其包括有机硅组合物作为组分) 高的稳定性和耐脱水收缩性。高的稳定性和耐脱水收缩性与所述有机硅组合物和个人护理品组合物的延长老化一起持久存在。然而, 流体可通过使网络聚合物组合物经受剪切力 (例如, 通过指间摩擦组合物) 从网络释出, 以提供有机硅材料的流体组分的改善的感官知觉特性。

[0076] 水 (或者水等价物, 诸如非水羟基溶剂)、硅氧烷、直链或环状或亲脂流体 (油溶胀剂, 可油溶胀的) 可用作溶胀剂。适用作本发明组合物的流体组分的亲脂性流体是在室温或接近室温时 (例如, 约 20°C 至约 50°C) 在约 1 个大气压下是液态的那些化合物或者两种或更多种化合物的混合物, 包括例如, 硅氧烷液、烃流体、酯、醇、脂肪醇、二醇和有机油类。在优选的实施方式中, 本发明组合物的流体组分在 25°C 显示低于约 1,000cSt、优选低于约 500cSt、更优选低于约 250cSt、最优选低于 100cSt 的粘度。

[0077] 在本发明的另一实施方式中, 所述共聚物网络是不溶于各种流体组分但能被流体溶胀的交联网络。交联网络中存在的交联量可针对该网络在流体中呈现的溶胀程度进行表征。在另一优选的实施方式中, 本发明网络的交联结构有效地允许该网络被水溶胀, 从其原始体积溶胀至 1.01~5000、更优选 2~1000、甚至更优选 5~500 倍其原始体积的溶胀体积。网络的原始体积可通过例如从本发明的网络聚合物组合物中萃取或蒸发所有的流体组分以留下原始体积 (换言之, 共聚物网络在没有流体下的体积) 来确定。在另一优选的实施方式中, 本发明网络的交联结构有效地允许该网络被亲脂性流体溶胀, 从其原始体积溶胀至 1.01~5000、更优选 2~1000、甚至更优选 5~500 倍其原始体积的溶胀体积。网络的原始体积可通过例如从本发明的网络聚合物组合物中萃取或蒸发所有的流体组分以留下原始体积 (换言之, 聚丙烯酸酯硅氧烷共聚物网络在没有流体下的体积) 来确定。

[0078] 在另一优选的实施方式中, 本发明网络的交联结构有效地允许该网络被低分子量硅氧烷液 (例如, 十甲基环戊硅氧烷) 溶胀, 从其原始体积溶胀至 1.01~5000、更优选 2~1000、甚至更优选 5~500 倍其原始体积的溶胀体积。网络的原始体积可通过例如从本发明的网络组合物中萃取或蒸发所有的流体组分以留下原始体积 (换言之, 共聚物网络在没有流体下的体积) 来确定。

[0079] 在本发明的又一实施方式中, 本发明的流体组分包括润肤化合物。适宜的润肤化合物包括任何提供润肤性质的流体, 换言之, 当施用于皮肤时往往保持在皮肤表面上或者在皮肤的角质层中以起到润滑剂的作用、减少剥落 (flaking) 以及改善皮肤的外观。润肤化合物通常是已知的并包括例如, 烃类例如异十二碳烷、异十六碳烷和氢化聚异丁烯, 有机蜡例如霍霍巴木蜡 (jojoba), 硅氧烷液例如环戊硅氧烷、二甲硅油和二 - 苯基丙基二甲硅油, 酯例如辛基十二烷基新戊酸酯和油酸油酯, 以及脂肪酸和醇例如油醇和异十四碳醇。

[0080] 根据本发明的又一方面,网络组合物包含下面物质的反应产物:至少一种可阴离子聚合的烯键式不饱和单体(I),其选自 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{ONa})$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OH})_2$ 和 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 以及它们的混合物;附加单体(II),其选自 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{H}$ 以及它们的混合物;以及交联剂(III),其选自 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ 、 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2]_3\text{CC}_2\text{H}_5$ 、 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6]_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ 以及它们的混合物。

[0081] 本发明的另一方面涉及制备本发明网络聚合物组合物的方法。使用上述单体,单体在自由基聚合条件下聚合。该聚合在各种溶剂中使用丙烯酸酯聚合领域已知的催化剂和温度进行。

[0082] 可用于本发明方法的溶剂的实施例包括但不限于硅氧烷液、水、醇、酯、烃流体或有机油。可用于本发明方法的催化剂的实例包括但不限于自由基催化剂诸如过氧化物如过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾等等。有机过氧催化剂诸如二烷基过氧化物例如二异丙基过氧化物、二月桂基过氧化物、二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物,烷基氢过氧化物(alkyl hydrogen peroxide)诸如叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物、枯基氢过氧化物,二酰基过氧化物例如过氧化乙酰、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰,过氧基酯诸如过氧苯甲酸乙酯、过氧新戊酸酯,偶氮化合物诸如 2-偶氮二(异丁腈)、1-偶氮二(1-环己烷腈)等,以及其它产生自由基的催化剂。

[0083] 本发明的网络聚合物组合物可在低或高的剪切下进一步加工以调节组合物的粘度和感官知觉。这可通过例如使组合物经受中等至高剪切力实现。任选地,在剪切之前可将一种或多种流体加入有机硅组合物中。本发明的网络聚合物组合物可以呈凝胶形式,其包括聚合物本身和溶剂。它也可经处理(即,蒸发)除去部分或全部的溶剂。

[0084] 在本申请的说明书和权利要求中,下列术语和表达应如下所述理解。

[0085] 表达“烃基”是指除去了一个或多个氢原子的任何烃基,以及包括烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、芳烷基和烷芳基(arenyl)并且可包含杂原子。

[0086] 术语“烷基”是指任何单价的,饱和的,直链、支链或环状的烃基;术语“烯基”是指含一个或多个碳-碳双键的任何单价的,直链、支链或环状的烃基,其中基团的连接位点可位于碳-碳双键处或基团中的其它位点;以及,术语“炔基”是指含有一个或多个碳-碳三键以及任选含有一个或多个碳-碳双键的任何单价的,直链、支链或环状的烃基,其中基团的连接位点可位于碳-碳三键处、碳-碳双键处或基团中的其它位点。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基和异丁基。烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、乙叉基降冰烷(ethylidenyl norbornane)、乙叉降冰片基(ethylidene norbornyl)、乙叉基降冰片烯(ethylidenyl norbornene)和乙叉降冰片烯基(ethylidenenorbornenyl)。炔基的实例包括乙炔基、炔丙基和甲基乙炔基。

[0087] 表达“环烷基”、“环烯基”和“环炔基”包括二环、三环和更高级环状结构以及前述环状结构,其进一步取代有烷基、烯基和/或炔基。代表性实例包括降冰片基(norbornyl)、降冰片烯基(norbornenyl)、乙基降冰片基(ethylnorbornyl)、乙基降冰片烯基(ethylnorbornenyl)、环己基、乙基环己基、乙基环己烯基、环己基环己基和环十二碳三烯基。

[0088] 术语“芳基”是指任何单价芳族烃基；术语“芳烷基”是指任何烷基（如本申请所定义），其中一个或多个氢原子被相同数目的相同和/或不同的芳基（如本申请所定义）取代；以及，术语“烷芳基”是指任何芳基（如本申请所定义），其中一个或多个氢原子被相同数目的相同和/或不同的烷基（如本申请所定义）取代。芳基的实例包括苯基和萘基。芳烷基的实例包括苄基和苯乙基。烷芳基的实例包括甲苯基和二甲苯基。

[0089] 除了在工作实施例中或在另外指出的情况中之外，应将在说明书和权利要求中所述的，表达材料、反应条件、持续时间和材料的定量性质等的量的所有数字在所有情况中理解为被术语“约”修饰，无论在表达中使用术语“约”与否。

[0090] 应理解的是，本申请列举的任何数值范围意在包括在该范围内的所有子范围和该范围或子范围的各个端点的任何组合。本申请中所用的化学计量下标的整数值是指分子物类，化学计量下标的非整数值是指分子量平均基础上的、数均基础上的或摩尔分数基础上的分子物类的混合物。在本发明的化合物混合物情形中，应易于理解混合物的化学计量下标会具有下标的平均值，其与纯的化合物成对比，可以是整数或者非整数。

[0091] 还应理解的是，清楚地或含蓄地在说明书中披露和/或在权利要求中列举的任何化合物、材料或物质当属于在结构上、组成上和/或功能上相关的化合物、材料或物质的组时包括该组的单独的代表及其所有组合。

[0092] 术语“交联聚合物”是指由单体构建成的聚合物分子，其中单体在其端点之外的多个点连接在一起，从而形成具有大尺寸的分子，该材料是不可浇注的固体或者凝胶状，其不能溶于任何溶剂中。交联基团是将聚合物链彼此连接的键。它们可以是共价键或者离子键。“聚合物链”可以是指合成聚合物或天然聚合物。在合成聚合物中，交联是指使用交联基团来促成聚合物物理性质的差异。

[0093] 在本发明中的共聚物是“未交联的”，其指它们的单体在其端点之外的点不是连接在一起的，或者聚合物之间的连接是很少的以致于该共聚物是液体的或者可溶于至少一种溶剂中。

[0094] 本发明公开提到了在与一种或多种其他物质、组分或成分开始接触、原位形成、共混或混合之前已经存在的物质、组分或成分。如果正如本发明公开所应用的常识及相关领域普通技术人员（例如化学工作者）通常理解的那样，则通过在接触、原位形成、共混或混合操作过程中所进行的化学反应或转化会使得作为反应产物、所得到的混合物，等等指定的物质、组分或成分获得一种认定、性能或特性。化学反应物或原料至化学产物或最终的物质的转化为持续展开的过程，与发生的速度无关。因此，转化过程处于这样一种进程中，其中可能会存在原料和最终的物质以及中间体物类的混合物，该中间体物类根据其动力学寿命，使用目前本领域普通技术人员已知的分析技术可容易检测或难以检测。

[0095] 在本说明书或其权利要求中，通过化学名称或化学式所指的反应物和组分，无论是单数形式或复数形式，在与通过化学名称或化学类型所指的另一种物质（例如，另一种反应物或溶剂）接触之前可认为已经存在。在所得到的混合物、溶液或反应介质中发生的初步和/或过渡化学变化、转化或反应（如果存在），可看作中间体物类、母料，等等，且可以具有与反应产物或最终的物质不同的效用。其他随后的变化、转化或反应可以根据本发明公开所要求的条件将指定的反应物和/或组分放在一起而得到的结果。在这些其他随后的变化、转化或反应中，被放在一起的反应物、成分或组分可看作或表示反应产物或最终的

物质。

[0096] 在描述作为最初物质的反应产物的本发明产品时,提到所述的最初的物类,应注意到,可将附加物质加入到合成前体的最初混合物中。这些附加物质可为反应性或非反应性的。本发明限定的特性在于,反应产物是由至少本发明公开列举的组分的反应得到的。可将非反应性组分作为稀释剂加入到反应混合物中或赋予与作为反应产物制备的组合物的性能不相关的附加的性能。因此,例如可在反应之前或之后将高度分散的固体(例如颜料)分散在反应混合物中,以生产另外包括非反应性组分(例如颜料)的反应产物组合物。还可加入附加的反应性组分;这些组分可与最初的反应物反应或者可与反应产物反应;措辞“反应产物”意欲包括这些可能的反应性组分以及包括添加非反应性组分。

[0097] 在本发明的组合物中可加入其他任选的成分,包括偶合剂,例如,硅烷偶合剂;固化助剂,例如,包括活化剂、延迟剂和促进剂;加工添加剂例如 油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、其它填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂;增强材料,例如,炭黑,等。基于预期的用途来选择这些添加剂,并且这些选择在本领域技术人员知识范围内,这些添加剂的所需量也是本领域技术人员所知的。

[0098] 考虑到本申请披露的本发明的说明书或实践,本发明的其它实施方式对于本领域技术人员而言将是显而易见的。意在仅将说明书和实施例视为示例性的,本发明的真正范围和主旨由所附权利要求限定。

[0099] 本发明的组合物可在包括化肥的农用组合物中、在化妆品和个人护理品中、在家用清洁剂中、在涂覆组合物诸如蜡等中、在水处理装置中以及其它产品中商业上用作破乳剂。

[0100] 本申请使用的术语“非水羟基有机化合物”是指在室温例如约 25°C 和约 1 大气压时为液体的含羟基的有机化合物,示例性的有醇、二元醇、多元醇和聚合物二醇(polymeric glycol)及其混合物。非水有机羟基溶剂选自在室温例如约 25°C 和约 1 大气压时为液体的含羟基的有机化合物,其包括醇、二元醇、多元醇和聚合物二醇及其混合物。优选地,非水羟基有机溶剂选自乙二醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、丁二醇、异-丁二醇、甲基丙烷二醇、甘油、山梨糖醇、聚乙二醇、聚丙二醇单烷基醚、聚氧化烯共聚物及其混合物。

[0101] 合成实施例:

[0102] 实施例 1: 制备网络聚合物组合物 1:

[0103] 表 I 中的混合物 1 至 4 用于制备网络聚合物组合物 I。将混合物 1 置于 2L IRA 混合机中。鼓氮气通过系统 30 分钟以从系统除去氧气。将混合物在氮气下加热至 55°C,并保持在该温度。将混合物 2 和混合物 3 历时 5 分钟时间加入。在 2 小时后使混合物冷却至 25°C。然后加入混合物 4,将混合物混合 30 分钟,得到灰白色软固体。

[0104] 表 I

[0105]

成分	重量(克)
混合物 1	
三羟甲基丙烷三(甲基丙烯酸酯)	0.2
丙烯酸	3.9

[0106]

聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸单酯(MW=500)	151.2
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸二酯(MW=900)	15.4
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(MW=400)	8.4
Tergital TMN-6	7.0
Wa	443.8
氢氧化钠溶液(40 wt%, 在水中)	39.7
混合物 2	
亚硫酸钠溶液 (10%, 在水中)	1.8
硫酸亚铁铵溶液(0.2%, 在水中)	3.5
混合物 3	
过硫酸钾溶液(4.5 wt%, 在水中)	21.0
混合物 4	
偏亚硫酸氢钠溶液(10 wt%, 在水中)	35.0

[0107] *Tergital TMN-6 是支化的仲醇乙氧基化物, 可得自 Dow Chemicals.

[0108] 实施例 2: 制备网络聚合物组合物 II:

[0109] 表 II 中的混合物 1 至 4 用于制备网络聚合物组合物 I。将混合物 1 置于 2L IRA 混合机中。鼓氮气通过系统 30 分钟以从系统除去氧气。将混合物在氮气下加热至 55° C, 并保持在该温度。将混合物 2 和混合物 3 历时 5 分钟时间加入。在 2 小时后使混合物冷却至 25° C。然后加入混合物 4, 将混合物混合 30 分钟, 得到灰白色软固体。

[0110] 表 II

[0111]

成分	重量(克)
混合物 1	
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸单酯 (MW=500)	108.0
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸二酯 (MW=900)	11.0
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(MW=400)	6.0
Tergital TMN-6*	5.0
Sag 330**	0.3
水	314.7
氢氧化钠溶液(40 wt%, 在水中)	28.4
混合物 2	
亚硫酸钠溶液 (10%, 在水中)	1.3
硫酸亚铁铵溶液(0.2%, 在水中)	2.5
混合物 3	

[0112]

过硫酸钾溶液(4.5 wt%, 在水中)	15.0
混合物 4	
偏亚硫酸氢钠溶液(10 wt%, 在水中)	25.0

[0113] *Tergital TMN-6 是支化的仲醇乙氧基化物, 可得自 Dow Chemicals。

[0114] **Sag 330 是基于有机硅的消泡乳液, 可得自 Momentive Performance Materials。

[0115] 实施例 3: 制备网络聚合物组合物 III:

[0116] 表 III 中的部分 1 至 3 用于制备网络聚合物组合物 III。将在部分 1 中的成分在氮气下混合。鼓氮气 30 分钟以从系统除去氧气。将混合物加热至 50° C, 并保持在该温度。在 50° C 将部分 2 和部分 3 加入部分 1 中。将混合物在 55° C 加热大约 3 小时, 得到灰白色软固体。

[0117] 表 III

[0118]

成分	重量(克)
部分 1	
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸单酯(MW=500)	25.9
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸二酯(MW=900)	2.6
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(MW=400)	1.4
水	70.0
氢氧化钠溶液(40 wt%, 在水中)	足量至 pH 5
部分 2	
亚硫酸氢钠	0.15
部分 3	
过硫酸钾	0.3

[0119] 实施例 4: 制备网络聚合物组合物 IV:

[0120] 表 IV 中部分 1 至 3 用于制备网络聚合物组合物 IV。将在部分 1 中的成分在氮气下混合。鼓氮气 30 分钟以从系统除去氧气。将混合物加热至 50° C, 并保持在该温度。在 50° C 将部分 2 和部分 3 加入部分 1 中。将混合物在 55° C 加热大约 3 小时, 得到灰白色软固体。

[0121] 表 IV

[0122]

成分	重量(克)
部分 1	

[0123]

聚乙二醇二丙烯酸酯	0.08
丙烯酸	0.55
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸单酯(MW=500)	21.6
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸二酯(MW=900)	2.2
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(MW=400)	1.2
水	74.4
氢氧化钠溶液(40 wt%, 在水中)	足量至 pH 5
部分 2	
亚硫酸氢钠	0.15
部分 3	
过硫酸钾	0.3

[0124] 实施例 5: 制备网络聚合物组合物 V:

[0125] 表 V 中的部分 1 至 3 用于制备网络聚合物组合物 V。将在部分 1 中的成分在氮气下混合。鼓氮气 30 分钟以从系统除去氧气。将混合物在氮气下加热至 50° C, 并保持在该

温度。在 50° C 将部分 2 和部分 3 加入部分 1 中。将混合物在 55° C 加热大约 3 小时,得到灰白色软固体。

[0126] 表 V

[0127]

成分	重量(克)
部分 1	
丙烯酸	0.55
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸单酯(MW=500)	21.6
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸二酯(MW=900)	2.2
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(MW=400)	1.2
水	74.4
氢氧化钠溶液(40 wt%, 在水中)	足量至 pH 5
部分 2	
亚硫酸钠溶液	0.15
部分 3	
过硫酸钾	0.3

[0128] 实施例 6: 网络聚合物组合物 I 作为水相增稠剂的用途:

[0129] 实施例 6 的增稠的含水组合物通过根据下面的方法以表 VI 中所述的相对量合并列出的各成分制备。使用塔顶混合器将根据实施例 1 制备的网络聚合物组合物 I 与去离子水以 700RPM 混合 10 分钟。所得物质的粘度(在 24 小时后测量)列于表 VI 中。

[0130] 表 VI

[0131]

成分	样品 6-1	样品 6-2	样品 6-3	样品 6-4
网络聚合物组合物 I(克)	8.3	10	11.7	13.3
水(克)	41.7	40	38.3	36.7
性质				
粘度(cPs)	4000	15000	128000	216500

[0132] 实施例 7: 网络聚合物组合物 II 作为水相增稠剂的用途:

[0133] 实施例 7 的增稠的含水组合物通过根据下面的方法以表 VII 中所述的相对量合并列出的各成分制备。使用塔顶混合器将根据实施例 2 制备的网络聚合物组合物 II 与去离子水以 700RPM 混合 10 分钟。所得物质的粘度(在 24 小时后测量)列于表 VII 中。

[0134] 表 VII

[0135]

成分	样品 7-1	样品 7-2	样品 7-3	样品 7-4
网络聚合物组合物 II(克)	7.1	8.3	10	12.5
水(克)	42.9	41.7	40	37.5
性质				
粘度(cPs)	22000	40500	71000	105500

[0136] 实施例 8: 网络聚合物组合物 III、IV 和 V 作为水相增稠剂的用途:

[0137] 实施例 8 的增稠的含水组合物通过根据下面的方法以表 VIII 中所述的相对量合

并列出的各成分制备。使用塔顶混合器分别将根据实施例 3、4 和 5 制备的网络聚合物组合物 III、IV 和 V 与去离子水以 700RPM 混合 10 分钟。所得物质的粘度（在 24 小时后测量）列于表 VIII 中。

[0138] 表 VIII

[0139]

成分	样品 8-1	样品 8-2	样品 8-3
网络聚合物组合物 III (克)	16.7		
网络聚合物组合物 IV (克)		16.7	
网络聚合物组合物 V (克)			16.7
水 (克)	83.3	83.3	83.3
性质			
粘度 (cPs)	69000	75500	65000

[0140] 实施例 9: 网络聚合物组合物 II 作为水相增稠剂的用途:

[0141] 实施例 9 的增稠的含水组合物通过根据下面的方法以表 IX 中所述的相对量合并列出的各成分制备。使用塔顶混合器将根据实施例 2 制备的网络聚合物组合物 II 与去离子水以 700RPM 混合 10 分钟。所得物质的粘度（在 24 小时后测量）列于表 IX 中。

[0142] 表 IX

[0143]

成分	样品 10
网络聚合物组合物 II (克)	20
水 (克)	80
性质	
在 pH 4 的粘度 (cPs)	67500
在 pH 5 的粘度 (cPs)	69000
在 pH 6 的粘度 (cPs)	70500
在 pH 7 的粘度 (cPs)	79000
在 pH 9 的粘度 (cPs)	84000

[0144] 实施例 10 网络聚合物组合物 II 作为水相增稠剂的用途:

[0145] 实施例 10 的增稠的含水组合物通过根据下面的方法以表 X 中所述的相对量将列出的各成分合并而制备。使用塔顶混合器将根据实施例 2 制备的网络聚合物组合物 I 与去离子水以 700RPM 混合 10 分钟。pH 通过使用乙醇酸调节。所得物质的粘度（在 24 小时后测量）列于表 X 中。网络聚合物组合物 II 提供在 pH 4-9 范围内的水溶液的有效增稠。

[0146] 表 X

[0147]

成分	样品 10
网络聚合物组合物 II (克)	20
水 (克)	80
性质	
在 pH 4 的粘度 (cPs)	67500
在 pH 5 的粘度 (cPs)	69000
在 pH 6 的粘度 (cPs)	70500
在 pH 7 的粘度 (cPs)	79000
在 pH 9 的粘度 (cPs)	84000

[0148] 实施例 11: 网络聚合物组合物 I-V 在保湿剂组合物中的用途:

[0149] 实施例 11 的保湿配制物通过根据下面的方法以表 XI 中所述的相对量合并列出的

各成分制备。网络聚合物组合物 I-V 分别根据实施例 1-5 制备。使用塔顶混合器将各成分以 700RPM 混合 10 分钟。小组测试显示样品 11-2 至 11-5 当施用于皮肤时提供比对比样品 11 显著低的粘性、更光亮 (lighter) 且更舒缓的感觉。

[0150] 表 XI

[0151]

成分	样 品 11-1	样 品 11-2	样 品 11-3	样 品 11-4	样 品 11-5	对比 样品 11
网络聚合物组合物 I (克)	15					
网络聚合物组合物 II (克)		15				
网络聚合物组合物 III (克)			15			
网络聚合物组合物 IV (克)				15		
网络聚合物组合物 V (克)					15	
*Hispagel 200						15
甘油	20	20	20	20	20	20
水(克)	65	65	65	65	65	65

[0152] *Hispagel 200 是甘油 / 甘油聚丙烯酸酯, 可得自 Cognis.

[0153] 实施例 12: 网络聚合物组合物 I 在防晒霜组合物中的用途:

[0154] 实施例 12 中的防晒霜组合物通过根据下面的方法合并表 XII 中列出的各成分制备:(1) 部分 A 使用塔顶混合器以 700RPM 混合所有的成分直至均匀制备;(2) 部分 B 在单独的容器中混合然后将其加入部分 A 中;(3) 然后将混合物混合直至均匀。制备了稳定的 o/w 乳液。样品 12 提供比对比样品 12 更光亮和更具丝滑感。它还显示较低的粘性。

[0155] 表 XII

[0156]

成分	样品 12	对比样品 12
部分 A	重量(克)	重量(克)
网络聚合物组合物 I	8	
Pemulen TR-2*		0.2
水	26	33.8
甘油	2	2
部分 B		
甲氧基肉桂酸辛酯	3	3

[0157]

水杨酸辛酯	1	1
-------	---	---

[0158] *Pemulen TR-2 是丙烯酸酯 / 丙烯酸 C₁₀₋₃₀ 烷基酯交联聚合物 (Crosspolymer), 可得自 Lubrizol。

[0159] 实施例 13: 网络聚合物组合物 I 在加色化妆品组合物中的用途:

[0160] 实施例 13 的加色化妆品组合物通过合并表 XIII 中列出的成分和使用塔顶混合器混合直至均匀制备。小组测试显示样品 13 当施用于皮肤时呈现对比实施例 13 好的铺展和感觉。

[0161] 表 XIII

[0162]

成分	样品 13	对比样品 13
部分 A	重量 (克)	重量 (克)
网络聚合物组合物 I	20	
Hispagel 200*		20
水	77	77
Aeroxide TiO ₂ P25**	3	3

[0163] *Hispagel 200 是甘油 / 甘油聚丙烯酸酯, 可得自 Cognis。

[0164] **Aeroxide TiO₂P25 是二氧化钛, 可得自 Evonik Degussa。

[0165] 实施例 14: 网络聚合物组合物 I 在水洗护发素组合物中的用途:

[0166] 样品 14 和对比实施例 14 的水洗护发素组合物通过根据下面的方法合并表 XIV 中列出的成分制备: (1) 部分 A 通过合并各成分并在 60° C 混合直至均匀制备; (2) 部分 B 在单独的容器中混合然后将其加入部分 A 中; (3) 然后将混合物混合直至均匀。小组测试显示网络聚合物组合物 I 改善了毛发的柔软和顺滑。

[0167] 表 XIV

[0168]

成分	样品 14	对比样品 14
部分 A	重量(克)	重量(克)
网络聚合物组合物 I	25.5	0
SF1632**	5	5
去离子水	59.5	85
Tergital TMN-6*	0.1	0.1
部分 B		
去离子水	9.8	9.8
Polyquaternium -10 (Ucare 聚合物 JR30M)	1	1

[0169] *Tergital TMN-6 是支化的仲醇乙氧基化物, 可得自 Dow Chemicals;

[0170] **SF1632-C16-18 烷基二甲硅油, 可得自 GE Silicones; 以及

[0171] Polyquaternium-10UCARE 聚合物 JR30M, 可得自 Dow Chemicals。

[0172] 实施例 15: 制备网络聚合物组合物 XV:

[0173] 表 XV 中的混合物 1 至 4 用于制备网络聚合物组合物 I。将混合物 1 置于 2L 混合机中。鼓氮气通过系统 30 分钟以从系统除去氧气。将混合物在氮气下加热至 55° C, 并保持在 55° C 温度。将混合物 2 和混合物 3 历时 5 分钟时间加入。在 2 小时后使混合物冷却至 25° C。然后加入混合物 4, 将混合物混合 30 分钟, 得到灰白色软固体。然后将该软固体与丙酮以 1:4 重量比混合 30 分钟。使混合物静置 30 分钟。然后倒去液体层。固体在 80° C 真空烘箱中干燥 2 小时, 然后用咖啡粉碎机研磨得到白色粉末。

[0174] 表 XV

[0175]

成分	重量(克)
混合物 1	
丙烯酸	2.8
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸单酯 (MW=500)	108.0
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸二酯 (MW=900)	11.0
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(MW=400)	5.0
Tergital TMN-6*	5.0
水	338.7
氢氧化钠溶液(40 wt%, 在水中)	28.4
混合物 2	
亚硫酸钠溶液 (10%, 在水中)	1.3
硫酸亚铁铵溶液(0.2%, 在水中)	2.5
混合物 3	
过硫酸钾溶液(4.5 wt%, 在水中)	15.0
混合物 4	
偏亚硫酸氢钠溶液(10 wt%, 在水中)	25.0

[0176] *Tergital TMN-6 是支化的仲醇乙氧基化物, 可得自 Dow Chemicals。

[0177] 实施例 16: 网络聚合物组合物 XV 在保湿剂组合物中的用途:

[0178] 实施例 16 的保湿配制物通过根据下面的方法以表 XVI 中所述的相对量合并列出的各成分制备。网络聚合物组合物 XV 根据实施例 15 制备。使用 Speed 混合机以 3000RPM 混合各成分 2 分钟。小组测试显示样品 16 在施用于皮肤时提供对比样品 16-1 低的擦后粘性 (after-rub-in tack) 和更舒缓的感觉。对比样品 16-2 不是稳定的混合物。

[0179] 表 XVI

[0180]

成分	样品 16 重量(克)	对比样品 16A 重量(克)	对比样品 16B 重量(克)
网络聚合物组合物 XV	0.5	0.5	0
甘油	1	1	1
去离子水	7	8.5	7.5
*Velvesil 125	1.5	0	1

[0181] *Velvesil 125 是有机硅凝胶产品, 可得自 Momentive Performance Materials。

[0182] 结果:

[0183] 结果总结:

[0184] 实施例 1-5、15 给出了 6 个合成实施例, 各自代表不同的结构。实施例 6-10 显示这些聚合物网络组合物如何增稠不同固体水平或 pH 的水。实施例 11 证实与一种基准产品 Hispagel 2000 相比, 本发明的聚合物网络组合物能显著地改善保湿剂配制物的感官感觉。在实施例 12 中, 聚合物网络组合物显示在防晒配制物中提供更光亮、更具丝滑感, 以及显

示水包油型乳化能力。实施例 13 显示该聚合物能有助于将亲水颜料分散于加色化妆品配制物中。实施例 14 显示该聚合物网络组合物当引入至水洗护发素配制物中能给毛发带来柔软和顺滑感。实施例 16 显示本发明的结构和有机硅凝胶之间的协同效应。

[0185] 应理解的是,本申请列举的任何数值范围意在包括在该范围内的所有子范围和该范围或子范围的各个端点的任何组合。

[0186] 还应理解的是,清楚地或含蓄地在说明书中披露和 / 或在权利要求中列举的任何化合物、材料或物质当属于在结构上、组成上和 / 或功能上相关的化合物、材料或物质的组时包括该组的单独的代表及其所有组合。

[0187] 考虑到本申请披露的本发明的说明书或实践,本发明的其它实施方式对于本领域技术人员而言将是显而易见的。意在仅将说明书和实施例视为示例性的,本发明的真正范围和主旨由所附权利要求限定。