

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 7/48

A61K 7/06 C08L 83/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98812949.3

[43] 公开日 2001 年 2 月 21 日

[11] 公开号 CN 1284856A

[22] 申请日 1998.11.2 [21] 申请号 98812949.3

[30] 优先权

[32] 1997.11.5 [33] US [31] 08/964,325

[86] 国际申请 PCT/IB98/01742 1998.11.2

[87] 国际公布 WO99/22708 英 1999.5.14

[85] 进入国家阶段日期 2000.7.5

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州辛辛那提

[72] 发明人 马乔里·M·佩弗利

小雷蒙德·E·博利克

彼得·M·托格森 桑吉夫·米德哈

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

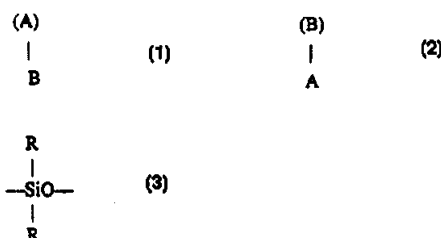
权利要求书 3 页 说明书 44 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 个人护理组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种适用于个人护理应用,如头发定形和其它应用的乳液组合物。该组合物含有:a)一种通式为 $(AB)_n$;ABA;BAB;下式(1);(2)及其混合物的硅氧烷功能聚合物;其中B为含重复单元(3)的硅氧烷部分,其中R独立地表示 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基、芳基、烷芳基、卤代烷基、H或 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基,其中每一硅氧烷部分B的重均分子量为约1500~50000;A为极性聚合物部分,它可溶于或分散于乙醇含量小于60重量%的乙醇和水的混合物中;n为1或更大的整数;硅氧烷功能聚合物的分子量至少为2000;b)一种有机聚硅氧烷乳液,该乳液含有:(i)在乳液中分散为粒子的聚有机硅氧烷,该聚有机硅氧烷的平均粒径小于约150纳米,和(ii)在乳液中用于分散有机聚硅氧烷的表面活性剂体系;c)含有至少约0.5%组合物重量的第一溶剂的一种载体,所述第一溶剂选自水;水溶性有机溶剂;强至中等强度氢键参数的有机溶剂;及其混合物;其中所述第一溶剂不是 C_1

$\sim C_3$ 一元醇, $C_1 \sim C_3$ 酮和 $C_1 \sim C_3$ 醚,其中在个人护理组合物中硅氧烷功能聚合物的存在量能有效地稳定乳液。



ISSN 1000-8424

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种适用于头发、皮肤和指甲的个人护理组合物，其特征在于它含有：

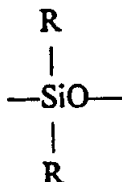
5 a) 一种硅氧烷功能聚合物，优选 0.1 ~ 20 %，具有选自下述的式：

(AB)_n；ABA；BAB；(A)；(B)；及其混合物；



其中 B 为含有下述重复单元的硅氧烷部分：

10



15 R 独立地表示 C₁ ~ C₃₀ 烷基、芳基、烷芳基、卤代烷基、H 或 C₁ ~ C₆ 烷氧基，其中每一硅氧烷部分 B 的重均分子量为 1,500 ~ 50,000；

A 为极性聚合物部分，它可溶于或分散于乙醇含量小于 60 % 重量的乙醇和水的混合物中；

n 为 1 或更大的整数；

其中硅氧烷功能聚合物的分子量至少为 2,000；

20 b) 一种有机聚硅氧烷乳液，该乳液含有：

(i) 在乳液中分散为粒子的聚有机硅氧烷，该聚有机硅氧烷的平均粒径小于 150 纳米，和

(ii) 在乳液中用于分散有机聚硅氧烷的表面活性剂体系；

其中乳液的量应使得个人护理组合物中含有 0.1 ~ 10 % 的分散的聚有机硅氧烷；以及

25

c) 一种载体，含有至少约 0.5 % 组合物重量的第一溶剂，所述第一溶剂选自水；水溶性有机溶剂；强至中等强度氢键参数的有机溶剂；及其混合物；其中所述第一溶剂不是 C₁ ~ C₃ 一元醇、C₁ ~ C₃ 酮和 C₁ ~ C₃ 醚，并优选水；

其中硅氧烷功能聚合物的存在量为有效地稳定在个人护理组合物中的

30 乳液的量。

2. 权利要求 1 的组合物，其中每一硅氧烷部分 B 的重均分子量为

2,000 ~ 30,000，并且聚有机硅氧烷的平均粒径小于 60 纳米。

3. 前述任一权利要求的组合物，其中 A 选自丙烯酸聚合物、乙烯基聚合物、聚烷基噁唑啉、蛋白质、糖类、多糖及其混合物。

4. 前述任一权利要求的组合物，其中 A 选自丙烯酸聚合物、乙烯基聚合物、聚烷基噁唑啉及其混合物。

5. 前述任一权利要求的组合物，其中硅氧烷功能聚合物为具有含丙烯酸基团的乙烯基聚合物主链的硅氧烷接枝共聚物，该主链具有接枝于其上的一价硅氧烷聚合物部分，该共聚物含有 C 单体及选自 A 单体、B 单体及其混合物的组分，

10 其中：

A 为至少一种可自由基聚合的乙烯基单体，当使用时，A 单体的重量至多为所述共聚物全部单体总重的约 90 %；

B 为可与 A 共聚的至少一种增强单体，当使用时，B 单体的重量至多为所述共聚物全部单体总重的约 98 %，B 单体选自极性单体和大单体；A 或
15 B 单体的至少一种含丙烯酸基团；以及

C 为重均分子量为 1,500 ~ 50,000 的聚合单体，其通式为：



其中 X 为可与 A 和 B 单体共聚的乙烯基基团，

Y 为二价连接基团，

20 R 为氢、低级烷基、芳基或烷氧基，

Z 为数均分子量至少为 500 的一价硅氧烷聚合物部分，在共聚合条件下它基本上无反应性，并且在共聚合后它成为乙烯基聚合物的侧链，

n 为 0 或 1，和

m 为 1 ~ 3 的整数，

25 其中 C 占共聚物重的 0.01 ~ 50 %。

6. 前述任一权利要求的组合物，其中硅氧烷功能聚合物选自：

(A) 丙烯酸/甲基丙烯酸正丁酯/聚二甲基硅氧烷(PDMS)大单体；

(B) N,N-二甲基丙烯酰胺/甲基丙烯酸异丁酯/PDMS 大单体；

(C) N,N-二甲基丙烯酰胺/PDMS 大单体；

30 (D) 丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/PDMS 大单体；和

(E) 丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/PDMS 大单体。

7. 权利要求 11 的组合物, 其中硅氧烷功能聚合物为聚乙基噁唑啉/聚二甲基硅氧烷/聚乙基噁唑啉三嵌段共聚物。

8. 前述任一权利要求的组合物, 其中载体还含有至少 40 % 的第二溶剂, 该溶剂选自 $C_1 \sim C_3$ 一元醇、 $C_1 \sim C_3$ 酮、 $C_1 \sim C_3$ 醚及其混合物, 优选 $C_1 \sim C_3$ 一元醇, 更优选乙醇、正丙醇、异丙醇及其混合物。

9. 一种乳液组合物, 其特征在于它含有:

a) 一种硅氧烷功能聚合物, 其通式选自下述:

$(AB)_n$; ABA; BAB; (A); (B); 及其混合物;



其中 B 为含有下述重复单元的硅氧烷部分:



R 独立地表示 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基、芳基、烷芳基、卤代烷基、H 或 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基, 其中每一硅氧烷部分 B 的重均分子量为 1500 ~ 50000;

A 为极性聚合物部分, 它可溶于或分散于乙醇含量小于 60 重量 % 的乙醇和水的混合物中;

n 为 1 或更大的整数;

其中硅氧烷功能聚合物的分子量至少为 2000;

b) 一种有机聚硅氧烷乳液, 该乳液含有:

(i) 在乳液中分散为粒子的聚有机硅氧烷, 该聚有机硅氧烷的平均粒径小于 150 纳米, 和

(ii) 在乳液中用于分散有机聚硅氧烷的表面活性剂体系;

其中乳液的量应使得个人护理组合物中含有 0.1 ~ 10 % 的分散的聚有机硅氧烷; 以及

c) 一种载体, 含有至少约 0.5 % 组合物重量的第一溶剂, 所述第一溶剂选自水; 水溶性有机溶剂; 强至中等强度氢键参数的有机溶剂; 及其混合物;

其中所述第一溶剂不是 $C_1 \sim C_3$ 一元醇、 $C_1 \sim C_3$ 酮和 $C_1 \sim C_3$ 醚;

其中硅氧烷功能聚合物的存在量为有效稳定在组合物中的乳液的量。

个人护理组合物

5 技术领域

本发明涉及包括硅氧烷乳液，特别是微乳液的组合物，以及该组合物相应的应用，例如在个人护理领域，如头发护理、皮肤护理和指甲护理。该组合物特别适用于例如头发定形应用。本发明进一步涉及含有硅氧烷乳液，特别是微乳液和低级一元醇的稳定组合物，以及该组合物相应的应用。

10 发明背景

硅氧烷乳液在个人护理(例如头发、皮肤和指甲护理)、家务护理、汽车护理和涂料等领域有着广泛的应用。使用时，为提供功能性强且具有美感的产品，乳液的稳定性通常是很重要的。然而，在这些领域中的制剂很复杂，需要许多作用不同的组分，它们具有潜在的不相容性。例如，硅氧烷乳液在含有低级醇的组合物中倾向于不稳定，导致组合物的相分离。体系中的其它不相容性，例如聚合物-聚合物或聚合物-表面活性剂相互作用，也可导致相分离。

例如，硅氧烷乳液已用于头发定形组合物，如发胶、摩丝、发用凝胶和洗液等中。这种组合物提供暂时的定形作用，并通常可被水或香波除去。用于这些类型的头发定形组合物的材料通常为可赋予头发一定形状的树脂、胶和粘合剂聚合物。为在短时间内得到良好的聚合物膜，这些产品中的多数还含有低级醇。

许多人希望用定形产品获得较高的定形保持或持续。不幸的是，现在大多数具有良好定形持续特征的发用定形产品，其缺点是干燥后或者太硬、不光滑，或者太粘。硬的组合物呈脆性，在通常如风吹、擦拭和梳理等应力作用下，易于断裂。而且硬的组合物看上去或感觉上不自然。粘的组合物克服了上述硬组合物的许多缺点，因为粘的组合物在应力下更易屈服，即有柔韧性，且可以对头发进行再定形。然而粘组合物的缺点是，它使头发变得沉重、有涂敷感，且外观上软弱无力、不具吸引力。而且粘组合物会使头发由于一般的污染物源如灰尘、污物、纤维屑和皮脂等，而很快变脏。

当用于头发定形组合物中时，硅氧烷可提供所需的头发光滑或柔软感。

不幸的是，硅氧烷乳液很难配制在通常含有低级醇的头发定形组合物中。如上所述，这种组合物倾向于发生相分离。这种相分离是不希望的，这不仅由于视觉美感的原因，而且还有性能上的原因。当产品发生相分离时，产品的定形持续和/或发感性能受到了不良的影响。

5 因此，需要一种具有良好定形持续且没有硬或粘组合物缺点的头发定形组合物。特别是需要一种具有良好的定形持续且没有硬或粘组合物缺点的、含低级醇的头发定形组合物。

10 许多用于皮肤和指甲护理的个人护理用品也是公知的。这些制品中的许多含有醇，它们通常给产品提供挥发性，目的是使产品具有所需的收敛性、应用性或其它的原因。这些产品还含有赋予所需皮肤感的硅氧烷。这些用品的实例包括除臭剂、止汗剂、剃须后用的洗液、指甲上光剂、指甲上光清除剂、湿擦拭物、皮革调理剂和喷洒润滑剂。这种含低级醇和硅氧烷乳液的制品也易于发生相分离，这对产品的视觉美感和/或性能产生不利的影响。因此需要护理皮肤或指甲的、含低级醇和硅氧烷乳液的稳定的局部用组合物。

15 现已发现，在可包含在组合物中的低级醇如 $C_1 \sim C_3$ 一元醇的存在下，某些硅氧烷功能聚合物可用来稳定硅氧烷乳液、硅氧烷微乳液或含这种乳液的组合物。即使组合物在含相对大量的低级醇时，也可提供稳定性。尽管与 $C_1 \sim C_3$ 一元醇，特别是乙醇、丙醇和异丙醇有关的稳定性是最令人感兴趣的，因为它们的商业上具有广泛的应用，但同时对于含 $C_1 \sim C_3$ 酮和醚的组
20 合物，也可提供良好的稳定性。这种稳定性适用于许多应用，包括在个人护理、家务护理、汽车护理和涂料等领域的应用。

 本发明的一个目的是提供一种新的在醇类存在下适于稳定硅氧烷乳液的硅氧烷功能聚合物。

25 本发明的另一目的是提供一种稳定的组合物，该组合物含有特定的硅氧烷功能聚合物和一种适宜的载体，特别是含低级醇的载体。本发明的再一目的是提供还含有硅氧烷乳液的这类组合物。

 本发明的另一目的是提供这种聚合物和组合物，它们适用于个人护理领域，包括头发护理、皮肤护理和指甲护理等领域的应用。

30 本发明的另一目的是提供这种聚合物和组合物，它们适用于头发定形，如发胶、摩丝、发用凝胶和洗液等。本发明的再一目的是提供头发定形组合物，它们具有良好的定形持久性，而无不期望的硬或粘性。本发明的再一目

的是提供看上去和感觉上自然的头发定形组合物。

本发明的另一目的是提供头发定形和保持的方法。

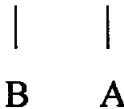
通过下面的详述，本发明的这些和其它目的将变得很清楚。

发明概述

- 5 本发明涉及个人护理组合物，例如适用于皮肤、头发或指甲的组合物。
该组合物含有：

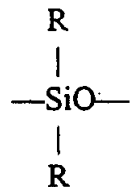
a) 选自下述通式的硅氧烷功能聚合物：

(AB)_n； ABA； BAB； (A)； (B)； 及其混合物；



10

其中 B 为含有下述重复单元的硅氧烷部分：



- 15 R 独立地表示 C₁～C₃₀ 烷基、芳基、烷芳基、卤代烷基、H 或 C₁～C₆ 烷氧基，其中每一硅氧烷部分 B 的重均分子量为约 1500～50000；

A 为极性聚合部分，它可溶于或分散于，优选可溶于或微分散于乙醇含量小于 60 重量%的乙醇和水的混合物中；

n 为 1 或更大的整数；

- 20 其中硅氧烷功能聚合物的分子量至少为约 2000，优选为约 2000～1000000；

b) 一种有机聚硅氧烷乳液，该乳液含有：

(i) 在乳液中分散为粒子的聚有机硅氧烷，该聚有机硅氧烷的平均粒径小于约 150 纳米，和

- 25 (ii) 在乳液中用于分散有机聚硅氧烷的表面活性剂体系；

c) 一种溶剂，含有占组合物重至少约 0.5 重量%的第一溶剂，所述第一溶剂选自水；水溶性有机溶剂；强至中等强度氢键参数的有机溶剂；及其混合物；其中所述第一溶剂不是 C₁～C₃ 一元醇，C₁～C₃ 酮和 C₁～C₃ 醚，其中在个人护理组合物中硅氧烷功能聚合物的存在量能有效地稳定乳液。

- 30 在一优选的实施方案中，该组合物还含有第二溶剂，第二溶剂选自 C₁～C₃ 一元醇、C₁～C₃ 酮、C₁～C₃ 醚及其混合物，优选 C₁～C₃ 一元醇。这

种类型的组合物优选含有水作为第一溶剂。该组合物可含有一种头发定形聚合物。

发明详述

下面将说明本发明的基本组分。其中还包括适用于本发明的各种任选和
5 优选组分的非排它性描述。

本发明可含有这里所描述的任何所需的或任选的组分和/或限定条件，或者由它们组成，或者基本上由它们组成。

除非特别说明，所有百分数和比值都是基于重量计算的。除非另外说明，所有百分数都是基于总的组合物计算的。

10 所有的分子量均为重均分子量，其单位为克每摩尔。

除非另加说明，所有组分的含量均是指该组分的活性含量，且不包括可存在于商品来源中的溶剂、副产物或其它杂质。

除非另加说明，所有的测定均是在室温下，即大约 73°F 下进行的。

15 这里所引用的全部文件，包括所有的专利、专利申请和公开说明书，均将其全部引入本文中作为参考。

这里优选的组分和组合物是那些适用于人体头发、皮肤或指甲的组分和组合物。这里所用的术语“适用于人体头发、皮肤或指甲”等，是指所述的组合物或其组分分别适用于与人体头发、皮肤(包括头皮)或指甲接触，而不会带来不适当的毒性、不相容性、不稳定性和过敏反应等。

20 组合物中组分的选择应使整个组成为相容的。这里所用的术语“相容”是指无明显的相分离，例如组合物过度浑浊、分层或沉淀，这些将对组合物的美感或功能产生显著的不利影响。

25 优选的组合物是这样的，其中基本组分，即硅氧烷功能聚合物、硅氧烷乳液和载体的混合物是基本上均相的溶液或分散液(优选微分散液)，更优选外观基本上为澄清至透明的。优选的最终个人护理组合物为特征也是这些性能的那些。

优选的组合物为，由标准光谱法测定，其中基本组分的混合物在 460nm 波长处的透光度(a %)至少为约 50 %。优选的最终个人护理组合物为特征也是这些性能的那些。

30 硅氧烷功能聚合物

本发明的组合物中含有向组合物中的硅氧烷微乳液提供稳定性的硅氧

烷功能聚合物。可使用一种或多种硅氧烷功能聚合物。在个人护理组合物中，硅氧烷功能聚合物的用量应有效地稳定硅氧烷微乳液(使组合物相容)。硅氧烷功能聚合物有助于防止或减小乳液粒子的凝聚、附聚或凝结，以及随后它们的沉降或飘浮于表面上。有些沉降或飘浮尽管不优选，但是可接受的，条件是通过轻微的搅动如振动，粒子可容易地再分散。硅氧烷功能聚合物的用量通常为约 0.01 ~ 20 %，优选约 0.1 ~ 15 %，更优选约 0.5 ~ 10 %。

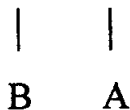
许多硅氧烷聚合物可适用于本发明中。本领域技术人员可根据聚合物在组合物中的溶解度和组合物的电离度，来选择具体的聚合物。

适宜的硅氧烷功能聚合物为那些以用于组合物中的重量比，可溶于或分散于(优选微分散于)这里所述的载体中的聚合物。溶解度或分散性在环境温度和压力条件(25 °C， 101.3kPa(1Atm))下测定，并且若有任何中和的话，在聚合物的中和后测定。

代表性的硅氧烷功能聚合物包括下述：

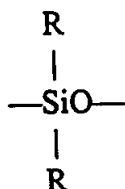
(AB)_n； ABA； BAB； (A)； (B)； 及其混合物；

15



其中 B 为含有下述重复单元的硅氧烷部分：

20



R 独立地表示 C₁ ~ C₃₀ 烷基、芳基(例如苯基)、烷芳基(例如苯乙烯基)、卤代烷基、H 或 C₁ ~ C₆ 烷氧基，其中硅氧烷部分的分子量为约 1500 ~ 50000，更优选约 2000 ~ 40000，最优选约 2000 ~ 30000；

25

A 为任何单体组成的极性聚合物部分，条件是 25 °C、101.3kPa(1Atm)下，在乙醇含量小于 60 重量%的乙醇和水的混合物中，硅氧烷功能聚合物是可溶性的或可分散的(优选微分散的)。在这种混合物中的溶解性/分散性表现为，所得混合物在外观上基本上是澄清至透明的，且混合物是相容的。适宜的 A 部分包括丙烯酸和乙烯基聚合物、聚烷基嘧啶、蛋白质、糖类和多糖。代表性的丙烯酸和乙烯基聚合物在下面的有关硅氧烷接枝聚合物部分有

30

述；和

n 为 1 或更大的整数，优选 1。

硅氧烷功能聚合物的分子量至少为约 2000，优选约 2000 ~ 1000000，更优选约 2000 ~ 150000，进一步更优选约 3000 ~ 50000，最优选约 3000 ~ 20000。

适宜的硅氧烷功能聚合物包括含硅氧烷和非硅氧烷极性聚合物的接枝和嵌段共聚物。不论是接枝还是嵌段，这些共聚物均应满足下述条件：

(1) 硅氧烷部分共价连接于非硅氧烷部分；

(2) 硅氧烷部分的分子量大于 1500，优选至少约 2000 且至多约 50000；

和

(3) 非硅氧烷部分必须使整个共聚物可溶于或分散于个人护理组合物载体中。

适宜的硅氧烷功能聚合物包括下述：

(i) 硅氧烷接枝共聚物

适用于本发明的硅氧烷接枝共聚物由下述通式例示：



其中第一种结构为硅氧烷接枝于非硅氧烷主链上，第二种结构为非硅氧烷部分接枝于硅氧烷主链上，且 x、y、p 和 s 的定义如上所述。

这种接枝共聚物可由本领域公知的许多方法制备，这些方法包括：

1. 以自由基聚合的方式并入硅氧烷大单体。这种包括硅氧烷接枝共聚物的硅氧烷功能聚合物，连同制备它们的方法公开于 1997.8.19 授予 Bolich 等的 USP 5658557，1987.9.15 授予 Mazurek 的 USP 4693935，和 1988.3.1 授予 Clemens 等的 USP 4728571，这里将其全部引为参考。

2. 以原子转移自由基聚合的方式并入硅氧烷大单体。制备这些类型聚合物的方法公开于 Beers 等的，“The use of ‘Living’ Radical Polymerization to Synthesize Graft Copolymers,” Polymer Preprints, 571-572 页, 1996.3，这里将其引为参考。

3. 通过链转移至侧基硫氢基上，将乙烯基聚合物的接枝并入到硅氧烷主链中。这种硫连接的硅氧烷共聚物详细公开于 1995.11.21 授予 Kumar 等的 USP 5468477，转让给 3M 的公开于 1995.2.9 的 PCT 申请 No. WO 95/03776，这里将其全部引为参考。其它有硫连接结构的专利包括转让给 3M 的

1991.7.16 授予 Kanter 等的 USP 5032460，转让给 Mitsubishi Chem.Co.的
1994.11.8 授予 Hayama 等的 USP 5362485。

5 优选的硅氧烷功能聚合物为在上述参考并引用的、1997.8.19 授予 Bolich 等的 USP 5658557，1987.9.15 授予 Mazurek 的 USP 4693935，和 1988.3.1 授予 Clemens 等的 USP 4728571 中所公开的硅氧烷接枝共聚物连同其制备方法。除稳定硅氧烷微乳液外，这些含硅氧烷的共聚物对组合物还具有头发调理和/或定形特性。

10 这些聚合物包括分子量为约 2000 ~ 1000000 的共聚物，该共聚物具有含丙烯酸酯基团的乙烯基聚合物主链以及接枝于其上的一价硅氧烷聚合物部分，共聚物含有 C 单体及选自 A 单体、B 单体及其混合物的组分。A 为至少一种可自由基聚合的乙烯基单体，当使用时，A 单体的重量至多为共聚物全部单体总重的约 90 %。B 为可与 A 共聚的至少一种增强单体，当使用时，B 单体的重量至多为共聚物全部单体总重的约 98 %。B 单体选自极性单体和大单体。A 或 B 单体的至少一种含丙烯酸酯单体。C 占共聚物的约
15 0.01 ~ 80 %，并为分子量至少为 1500，优选至少约 2000，至多约 50000 的聚合物单体，其通式为：



其中 X 为可与 A 和 B 单体共聚的乙烯基基团，

Y 为二价连接基团，

20 R 为氢、低级烷基(优选 C₁ ~ C₅，更优选 C₁ ~ C₃)、芳基或烷氧基，

Z 为数均分子量至少为约 1500 的一价硅氧烷聚合物部分，在共聚合条件下它基本上无反应性，并且在共聚合后它成为乙烯基聚合物的侧链，

n 为 0 或 1，和

m 为 1 ~ 3 的整数。

25 在另一实施方案中，硅氧烷-丙烯酸酯共聚物具有含丙烯酸酯基团的乙烯基聚合物主链和接枝于主链上的聚二甲基硅氧烷大单体，该大单体的重均分子量至少为 1500，优选至少约 2000，且至多约 50000，优选为约 2000 ~ 40000，最优选约 3000 ~ 30000。

30 聚合物的重均分子量应当为约 2000 ~ 1000000(优选约 2000 ~ 150000)。

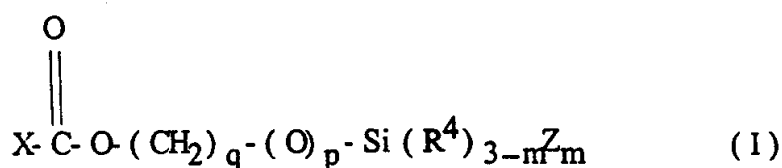
这里所用的“丙烯酸单体”是指丙烯酸及其衍生物，例如丙烯酸酯。衍

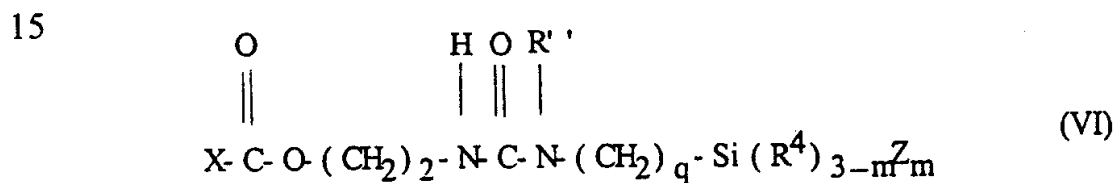
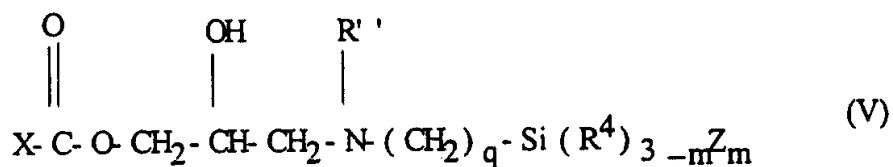
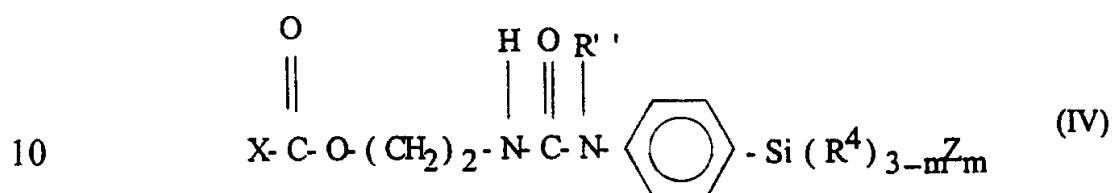
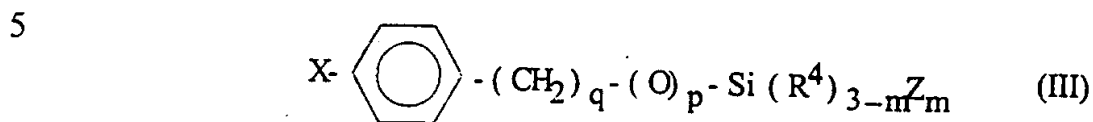
生物的酸可以被取代, 例如被烷基取代。

A 单体(疏水性的)的代表性实例为 $C_1 \sim C_{18}$ 醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯, 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-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、1-甲基-1-丁醇、
 5 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、苜醇、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、1-十二烷醇、1-十六烷醇、1-十八烷醇等, 这些醇具有约 1 ~ 18
 个碳原子, 其平均碳原子数为约 4 ~ 12; 苯乙烯; 醋酸乙烯酯; 氯乙烯;
 10 偏氯乙烯; 丙酸乙烯酯; α -甲基苯乙烯; 叔丁基苯乙烯; 丁二烯; 环己二烯;
 乙烯; 丙烯; 乙烯基甲苯; 及其混合物。优选的 A 单体为 $C_1 \sim C_{18}$ 醇的丙烯酸
 或甲基丙烯酸酯, 更优选为甲基丙烯酸正丁酯、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、甲基丙烯酸甲酯及
 其混合物。

15 B 单体(亲水性的)的代表性实例包括丙烯酸、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、
 甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐及其半酯、丁烯酸、
 衣康酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯醇、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
 20 啉、乙烯基咪唑、其它极性乙烯基杂环化合物、苯乙烯磺酸盐、烯丙基醇、
 乙烯基醇(由醋酸乙烯酯在聚合后的水解制得)、乙烯基己内酰胺、及其混合
 物。优选的 B 单体包括丙烯酸及其衍生物、乙烯基吡咯烷酮、及其混合物。
 更优选的 B 单体为 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、乙烯基吡咯烷酮及其混合物。

25 优选地, C 单体具有选自下述的通式:

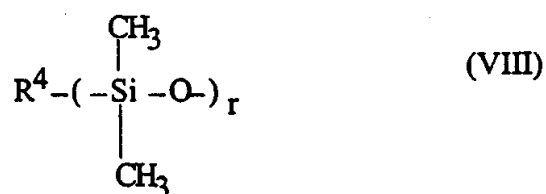




在这些结构式中， m 为 1、2 或 3(优选 $m=1$)； p 为 0 或 1，优选 0；
 20 R'' 为烷基或氢；除(III)以外 q 为 2~6 的整数； q 在(III)中为 0~6 的整数；
 X 为



25 其中 R^1 为氢或 $-\text{COOH}$ ； R^2 为氢、甲基或 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ； Z 为



30

其中 R^4 为烷基、烷氧基、烷基氨基、芳基或羟基(优选 R^4 为烷基); r 为约 5 ~ 700 的整数。

硅氧烷接枝聚合物通常含有约 0 ~ 90 % (优选约 5 ~ 90 %, 更优选约 20 ~ 90 %) 的单体 A, 约 0 ~ 98 % (优选约 7.5 ~ 80 %) 的单体 B, 以及约 1 ~ 70 % (优选约 1 ~ 60 %, 最优选约 2 ~ 50 %) 的单体 C。单体 A 和 B 之和优选约占聚合物的 30.0 ~ 99 % (更优选约 40 ~ 98 %, 最优选约 40 ~ 95 %)。任何具体共聚物的组成将有助于决定其功能。事实上, 通过适当选择和组合具体 A、B 和 C 组分, 可使共聚物在并入具体的载体中最优化。

例如, 在含水配剂中可溶或可分散的聚合物, 优选具有下述组成: 约 0 ~ 70 % (优选约 5 ~ 70 %) 的单体 A, 约 10 ~ 98 % (优选约 10 ~ 80 %, 更优选约 10 ~ 60 %) 的单体 B, 以及约 1 ~ 50 % 的单体 C。

特别优选用于本发明中的聚合物包括下述(下述的重量百分数是指加入到聚合反应中的反应物的量, 而不一定是在最终聚合物中的量):

(A) 丙烯酸/甲基丙烯酸正丁酯/(聚二甲基硅氧烷(PDMS)大单体-3000 分子量)(50/10/40w/w/w), MW = 20000

(B) N,N-二甲基丙烯酰胺/甲基丙烯酸异丁酯/(PDMS 大单体-2000 分子量)(35/5/60w/w/w), MW = 10000

(C) N,N-二甲基丙烯酰胺/(PDMS 大单体-4000 分子量)(80/20w/w), MW = 20000

(D) 丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/(PDMS 大单体-3000 分子量)(40/40/20w/w/w), MW = 12000

(E) 丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/(PDMS 大单体-12000 ~ 14000 分子量)(65/25/10w/w/w), MW = 80000

25 (ii) 硅氧烷嵌段共聚物

适用于本发明的硅氧烷嵌段共聚物具有如下通式:



其中 n 为 1 或更大的整数, 也就是说, 嵌段共聚物可以是二嵌段的, 多嵌段的或三嵌段的。这些嵌段共聚物可由本领域技术人员公知的许多方法制得,

它们包括:

1. 用硅氧烷大引发剂形成硅氧烷/乙烯基聚合物嵌段共聚物。这些聚合

物可按照 Macromolecular Design, Concepts and Practice, M.K.Mishra, Ed, Polymer Frontiers International, Inc, 1994, Chapter 8 所公开的方法制备。

2. 用原子转移自由基聚合并入硅氧烷嵌段。这些聚合物可按照 “Development of Novel Attachable Initiator for Living Radical Polymerization and Synthesis of Polysiloxane Block Copolymer;” Yoshiki Nakagawa and Krzysztof Matyjaszewski; 270-271 页; Polymer Preprints, August 1996 所公开的方法制备。

3. 在用阳离子聚合引发剂封端的硅氧烷端基上进行阳离子聚合。这种嵌段共聚物详细公开于 1987.4.21 授予 Riffle 等的 USP 4659777 中, 这里将其引为参考。

适用于此的是含聚硅氧烷重复嵌段单元的硅氧烷嵌段共聚物。

含硅氧烷嵌段共聚物的实例可在下述文献中找到: 1996.6.4 授予 Geck 等的 USP 5523365; 1987.8.25 授予 Crivello 的 USP 4689289; 1986.4.22 授予 Crivello 的 USP 4584356; *Macromolecular Design, Concept & Practice*, Ed: M.K.Mishra, Polymer Frontiers International, Inc., Hopewell Jct., NY(1994), 以及 *Block Copolymers*, A.Noshay and J.E.McGrath, Academic Press, NY(1977), 这里将它们全部引为参考。其它适用于此的硅氧烷嵌段共聚物是连同其制备方法公开于上述参考以及引入的 USP 5658577 所公开的那些。

适用于本发明的含硅氧烷的嵌段共聚物包括可用通式 A-B、A-B-A、-(A-B)_n 和 B-A-B 表示的那些, 其中 n 为 2 或更大的整数。A-B 表示二嵌段结构, A-B-A 表示三嵌段结构, -(A-B)_n 表示多嵌段结构。嵌段共聚物可包括二嵌段、三嵌段、多嵌段的混合物以及少量的均聚物。

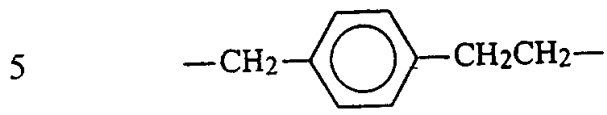
硅氧烷嵌段部分 B 可由下述聚合结构表示:



其中每一 R 独立地选自氢、羟基、C₁~C₆ 烷基、C₁~C₆ 烷氧基、C₂~C₆ 烷基氨基、苯乙烯基、苯基、C₁~C₆ 烷基或烷氧基取代的苯基, 优选 R 为甲基。在前述的通式中, m 为约 10 或更大的整数, 优选约 40 或更大的整数, 更优选约 60 或更大的整数, 最优选约 100 或更大的整数。

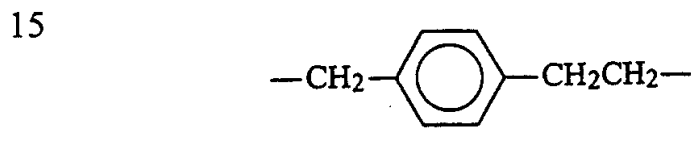
非硅氧烷嵌段 A, 当用自由基聚合合成方法形成时, 含有选自上述涉及硅氧烷接枝共聚物的单体 A 和 B 的那些单体。嵌段共聚物优选含有至多约 80 % 重量(优选约 10 ~ 70 %)的一个或多个聚二甲基硅氧烷嵌段, 以及一个

括但不限于下述： $C_1 \sim C_{10}$ 亚烷基，亚烷基芳基，亚芳基，以及亚烷氧基烷基。
由于容易合成， R_2 优选选自 $C_1 \sim C_3$ 亚烷基和 $C_7 \sim C_{10}$ 亚烷基芳基。最优选地， R_2 选自 $-\text{CH}_2-$ 、1,3-亚丙基和



R_3 表示可相同或不同的一价部分，它们选自烷基、芳基、烷基芳基、烷氧基、烷基氨基、氟代烷基、氢和羟基。优选地， R_3 表示可相同或不同的一价部分，由于商业上容易获得的原因，它们选自 $C_1 \sim C_4$ 烷基和羟基。最优选地， R_3 为甲基。

R_4 独立地可相同或不同，并表示二价连接基团。适宜的二价连接基团包括但不限于下述： $C_1 \sim C_{10}$ 亚烷基，亚烷基芳基，亚芳基，以及亚烷氧基芳基。由于容易合成， R_4 优选选自 $C_1 \sim C_3$ 亚烷基和 $C_7 \sim C_{10}$ 亚烷基芳基。最优选地， R_4 选自 $-\text{CH}_2-$ 、1,3-亚丙基和



x 为 0 ~ 3 的整数；

y 为 20 或更大的整数；优选 y 为约 20 ~ 700 的整数，优选约 20 ~ 200；

20 q 为 0 ~ 3 的整数；

其中下述中的至少一个是实际的：

q 为至少为 1 的整数；

x 为至少为 1 的整数；

G_5 包括至少一个 - ZSA 部分；

25 G_6 包括至少一个 - ZSA 部分。

如上所述， A 为由聚合的可自由基聚合的单体形成的乙烯基聚合物片断。典型地， A 的选择应基于组合物的最终用途和共聚物所必须具备的性能，以实现其最终目的。若 A 在嵌段共聚物中构成一个嵌段，则将根据巯基官能团 $-\text{SH}$ 连接于巯基官能的硅氧烷化合物的一个端基硅原子上还是两个端基硅原子上，而分别得到具有 AB 和 ABA 结构的聚合物。共聚物的乙烯基聚合物嵌段或片断与硅氧烷片断的重量比可以变化。为使共聚物具有每一

不同聚合物片断所固有的性能，同时又保持整个聚合物的溶解性，优选的共聚合物中，乙烯基聚合物片断与硅氧烷片断的重量比为约 98:2 至 50:50。

5 硫连接的硅氧烷共聚物详细公开于 1995.11.21 授予 Kumar 等的 USP 5468477，和转让给 3M 的、1995.2.9 公开的 PCT 申请 No. WO 95/03776 中，这里将其全部内容引为参考。其它有关硫连接结构的专利包括转让给 3M 的、1991.7.16 授予 Kanter 等的 USP 5032460，和转让给 Mitsubishi Chem. Co. 的、1994.11.8 授予 Hayama 等的 USP 5362485。

有机聚硅氧烷乳液

10 本发明优选的组合物还含有有机聚硅氧烷乳液，该乳液含有通常借助于表面活性剂分散于适宜载体中的聚硅氧烷粒子。有机聚硅氧烷乳液通常为通过一种或多种离子型或非离子型表面活性剂在乳液或微乳液中稳定的、有机聚硅氧烷的含水乳液或微乳液。这种乳液和微乳液可机械地或由乳液聚合制得。用于本发明中的乳液和微乳液优选为由乳液聚合制得的那些。

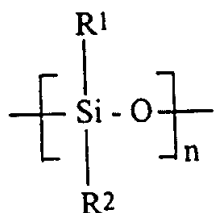
15 乳液的量优选应使组合物含约 0.01 ~ 10 % 的分散聚硅氧烷，更优选为约 0.05 ~ 6 %，最优选为约 0.1 ~ 4 %。典型地，组合物将含有约 0.02 ~ 50 % 的乳液。

20 有机聚硅氧烷乳液可按照乳液中的分散的有机聚硅氧烷的平均粒径或直径来分类。由乳液聚合制得的乳液通常含有作为分散粒子的、直径小于约 140 纳米，更通常是小于约 50 纳米(通常称为微乳液)的有机聚硅氧烷。精细乳液通常是含直径约 140 ~ 300 纳米的有机聚硅氧烷粒子的乳液，而标准乳液通常是含直径大于约 300 纳米的有机聚硅氧烷粒子的乳液。乳液的粒径可由通常的方法测定，例如用 Leeds & Northrup Microtrac UPA 粒径仪测定。这里优选使用的为微乳液。

25 用于本发明中的乳液的平均粒径优选小于约 150 纳米，更优选小于约 100 纳米，还更优选小于约 80 纳米，进一步更优选小于约 60 纳米，最优选小于约 40 纳米。具有这种粒径的硅氧烷乳液倾向于比具有更大粒径的那些乳液更稳定，且具有更好的外观。

30 乳液中的有机聚硅氧烷可以是线性的或支链的硅氧烷流体，其 25 °C 下的粘度为约 20 ~ 3,000,000mm²/s(cs)，优选 300 ~ 300,000cs，更优选 350 ~ 200,000cs。

适宜的有机聚硅氧烷优选含有二官能重复“D”单元：



- 5 其中 n 大于 1, R^1 和 R^2 独立地表示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_7$ 烷基或苯基。可使用硅氧烷的混合物。代表性的硅氧烷包括聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷和聚二苯基硅氧烷。从经济的观点考虑优选带有二甲基硅氧烷“D”单元的硅氧烷聚合物。然而, R^1 和 R^2 可独立地为非甲基的官能团, 例如氨基烷基、羧基烷基、卤代烷基、丙烯酸酯、丙烯酰氧基、丙烯酰胺、巯基烷基或乙烯基。

10 可以用羟基、烷氧基如甲氧基、乙氧基和丙氧基、或三甲基硅氧基, 优选羟基或三甲基硅氧基, 来对硅氧烷进行封端。

- 可以通过具有低聚合度的有机硅氧烷在含水溶剂中进行乳液聚合来制备这里使用的有机聚硅氧烷乳液。有机聚硅氧烷在乳液中通过例如为非离子型和离子型的表面活性剂来稳定。乳液聚合后的聚硅氧烷的聚合度(DP)优选为 3 ~ 5000, 更优选为 10 ~ 3000。

- 可以通过在 EP 459500(1992.12.4 公开)中所公开的乳液聚合法来制备乳液, 这里将该文献引为参考。在该方法中, 通过混合环状硅氧烷、非离子型表面活性剂、离子型表面活性剂、水和缩聚催化剂, 来制备稳定的、不含油的聚硅氧烷乳液和微乳液。在聚合反应温度下加热并搅拌该混合物, 直至基本上全部的环状硅氧烷均反应, 形成稳定的、不含油的乳液或微乳液。应控制反应混合物, 特别是表面活性剂的量及反应条件, 以提供所需的有机聚硅氧烷粒径。典型地, 乳液和微乳液的 pH 值为约 3 ~ 10(例如 6 ~ 7.5), 并含有约 10 ~ 70 重量%、优选约 20 ~ 60 重量%的硅氧烷聚合物, 约 0 ~ 30 重量%的非离子型表面活性剂, 约 0 ~ 30 重量%、优选约 0 ~ 20 重量%的离子型表面活性剂, 余量为水。优选的乳液及其制备方法进一步描述于以 Ronald P. Gee and Judith M. Vincent 名字、在 1997.9.15 申请的 US 专利申请 No. 08/929721 中, 这里将其全部引为参考。

- 也可以通过这里将其全部引为参考的、转让给 Toray 的 1988.6.6 公开的 EP-A 268982 所述的乳液聚合方法制备乳液。该方法中, 通过下述过程制备乳液, 其中将由具有低聚合度的聚硅氧烷、第一表面活性剂(阴离子、阳离子

和非离子表面活性剂)和水组成的粗乳液缓慢地滴加到含催化剂量的聚合催化剂和第二表面活性剂的水溶液中,第二表面活性剂用作乳化剂(可以与第一表面活性剂相同,然而考虑到反应混合物的电离度,这些表面活性剂在反应混合物中应当是相容的)。应控制反应混合物及条件,以提供所需的有机聚硅氧烷粒径。因此,为制得具有较小粒径的乳液,优选向催化剂和表面活性剂的水溶液中滴加粗乳液 30 分钟或更长时间。此外,基于每 100 重量份粗乳液中的聚硅氧烷,用于催化剂和表面活性剂水溶液中的表面活性剂的量为约 5 ~ 70 重量%,更优选约 25 ~ 60 %。

可使用任何通常的非离子表面活性剂制备乳液。代表类型的非离子表面活性剂包括接枝和线性嵌段的硅氧烷聚醚,乙氧基化的脂肪醇,乙氧基化的醇,乙氧基化的烷基酚, Isolaureth-6(通式为 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$ 的、含支链脂族 C_{12} 醇的聚乙二醇醚),脂肪酸链烷醇酰胺,胺氧化物,脱水山梨糖醇衍生物(例如可从 ICI Americas, Inc., Wilmington, DE 购得的、在商品名 SPAN 和 TWEEN 下的那些),以及氧化丙烯-氧化乙烯嵌段聚合物(例如可从 BASF Corp., Parsippany, NJ 购得的、在商标为 PLURONIC 下的那些)。用于制备乳液的离子型表面活性剂包括任何通常的阴离子表面活性剂,如磺酸及其盐衍生物。离子型表面活性剂还包括任何通常用于乳液聚合的阳离子型表面活性剂。这些类型的表面活性剂在本领域是公知的,并可从许多来源购得。这些类型表面活性剂的具体实例还描述于上述申请的专利申请 No. 08/929721 中。

表面活性剂可以以单一类型(例如阴离子、阳离子或非离子)的形式使用,或者以两种或多种表面活性剂混合的形式使用,条件是它们应彼此相容并且与组合物的其它组分相容。优选的表面活性剂的混合形式包括两种或多种阴离子型表面活性剂混合,两种或多种非离子型表面活性剂混合,两种或多种阳离子型表面活性剂混合,选自阴离子型和非离子型的两种或多种表面活性剂混合,选自阳离子型和非离子型的两种或多种表面活性剂混合。

用于乳液聚合中的催化剂可以是任何在水存在下可聚合环状硅氧烷的催化剂,包括可使硅氧烷键断裂的缩聚催化剂。代表性的催化剂包括强酸和强碱,离子型表面活性剂如十二烷基苯磺酸,相转移催化剂,以及催化剂就地生成的离子交换树脂。本领域技术人员将会意识到,特定的表面活性剂也可用作聚合催化剂(例如烷基苯磺酸或季铵盐氢氧化物或其盐,既可用作表面

活性剂，又可用作聚合催化剂)。

本领域技术人员在考虑了组合物的电离度之后，可以选择适用于本发明组合物的表面活性剂体系、催化剂和所得的乳液。通常，这些物质的选择应使总的组合物相容。

5 适用于此的乳液还包括由机械乳液法制得的那些，尽管优选由乳液聚合法制得的那些乳液。机械乳液中，有机聚硅氧烷通常以粒子的形式存在于乳液中，粒子的直径大于约 140 纳米并小于约 350 纳米，优选小于约 300 纳米。机械乳液可以由公知的机械方法制备，例如 USP 5017221(1991.5.21)和 EP 463431(1992.1.2)所公开的方法。典型的机械乳液含有被非离子表面活性剂稳定的、三甲基硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷。按照这些机械方法，将水、一
10 种或多种非离子表面活性剂和有机聚硅氧烷混合在一起，并用实验室均化器或其它可产生强力搅拌的设备进行均化。典型地，这些机械乳液的 pH 值为 7～9.5，并含有 10～80 重量%、优选 20～60 重量%的硅氧烷，0.01～15 重量%的非离子表面活性剂，余量为水。

15 有机聚硅氧烷乳液可由许多商业来源获得。下述有机聚硅氧烷乳液由位于 Midland, MI.的 Dow Corning 生产。

含烷氧基化聚二甲基硅氧烷的乳液：

乳液商品名	Si 的类型	内相粘度 (cps)	表面活性剂	Si 粒径, nm
DC 2-5791-LP	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	70-90M	十二烷基苯磺酸三乙醇胺, 聚氧乙烯基月桂基醚	123
DC 2-5791-MP	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	70-90M	十二烷基苯磺酸三乙醇胺, 聚氧乙烯月桂基醚	93
DC 2-5791	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	70-90M	十二烷基苯磺酸三乙醇胺, 聚氧乙烯月桂基醚	<50
DC 2-5791-sp	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	70-90M	十二烷基苯磺酸三乙醇胺, 聚氧乙烯月桂基醚	<40
DC 2-5932	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	1-2M	十六烷基三甲基氯化铵, 十 三烷基聚氧乙烯醚-12	<30

不含烷氧基化聚二甲基硅氧烷的乳液：

乳液商品名	Si 的类型	内相粘度 (cps)	表面活性剂	Si 粒径, nm
DC 2-1470-LP	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	15-20M	十二烷基苯磺酸三乙醇胺, 聚氧乙烯月桂基醚	124
DC 2-1470-MP	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	4-8M	十二烷基苯磺酸三乙醇胺, 聚氧乙烯月桂基醚	94
DC 2-1716 MEM	二甲基硅氧烷醇和 甲基 silsequioxane, 八甲基环四硅氧烷	10-30M	十六烷基三甲基氯化铵, 十三烷基聚氧乙烯醚-12	50-80
DC 2-8937	疏基硅氧烷		十六烷基三甲基氯化铵, 十三烷基聚氧乙烯醚-12	<u>50-70</u>
DC 2-1470	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	15-20M	十二烷基苯磺酸三乙醇胺, 聚氧乙烯月桂基醚	<50
DC 2-1845	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	4-8M	十二烷基苯磺酸三乙醇胺, 聚氧乙烯月桂基醚	<40
DC 2-1845-HV	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	60-70M	十二烷基苯磺酸三乙醇胺, 聚氧乙烯月桂基醚	<35
DC 2-1550	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	100-600M	十二烷基苯磺酸三乙醇胺, 聚氧乙烯月桂基醚	≤50
DC 2-1281	二甲基硅氧烷醇, 二甲基环硅氧烷	1-2M	十六烷基三甲基氯化铵, 十三烷基聚氧乙烯醚-12	≤30
DC 2-8194	二甲基, 氨基甲基丙 基硅氧烷	4-6M	十六烷基三甲基氯化铵, 十三烷基聚氧乙烯醚-12	≤30

通常优选使用如上所述的具有较小粒径的乳液。

- 当硅氧烷功能聚合物为阴离子丙烯酸聚合物或组合物含有阴离子丙烯酸头发定形聚合物时, 优选的乳液为 DC-2-1845 和 DC 2-5791。当上述的任
- 5 一种聚合物为含氮的阳离子聚合物时, 优选的乳液为 DC-2-8194、DC-2-1281 和/或 DC 2-5932。

载体

本发明的组合物还含有用于硅氧烷功能聚合物和有机聚硅氧烷乳液的载体。适宜的载体为其中硅氧烷功能聚合物是可溶的或可分散的，优选可溶的或可微分散的那些，并且其中有机聚硅氧烷是可分散的。适宜载体的选择也将依赖于具体的最终应用和所需的产品形式(例如要使用头发定形聚合物，以及产品形式，例如头发定形组合物用，如发胶、摩丝、滋补液、洗液或发用凝胶)。优选的载体为适于头发、皮肤或指甲应用的那些。

载体的存在量为组合物的约 0.5 ~ 99.5 %，优选约 5 ~ 99.5 %，最优选约 50 ~ 95 %。

本发明的组合物含有一种或多种适用于硅氧烷功能聚合物的溶剂。优选的溶剂体系为可与以组合物中的重量比使用的硅氧烷功能聚合物形成均相溶液或分散液(优选微分散液)的那些。优选的溶剂体系为可与以在组合物中使用的重量比的硅氧烷功能聚合物形成基本上澄清至透明的溶液或分散液(优选微分散液)的那些。

优选的溶剂包括那些选自水；水溶性有机溶剂；强至中等强度氢键参数的有机溶剂；及其混合物的溶剂；其中该溶剂不是 $C_1 \sim C_3$ 一元醇， $C_1 \sim C_3$ 酮和 $C_1 \sim C_3$ 醚。水为优选的溶剂。组合物中使用至少约 0.5 %，优选至少约 1 % 的这种类型的溶剂。

非 $C_1 \sim C_3$ 一元醇、酮和醚的代表性水溶性有机溶剂包括丙二醇、甘油、苯氧基乙醇、二丙二醇、糖类及其混合物。

非 $C_1 \sim C_3$ 一元醇、酮和醚、而具有中等至强氢键参数的溶剂包括醚、酯、酮、二元醇单醚(中等氢键的)和醇、胺、酸、酰胺和醛(强氢键的)。有关这种类型溶剂的描述和实例公开于 Polymer Handbook, 第二版, J. Brandrup 和 E.H. Immergut, Editors, John Wiley & Sons, N.Y., 1975, Section IV, 337-348 页(表 2)。这种类型的优选溶剂为邻苯二甲酸二丁酯，碳酸亚丙酯，丙二醇单甲醚，乙酸甲酯，丙酸甲酯及其混合物。优选的是丙二醇单甲醚，乙酸甲酯，丙酸甲酯及其混合物；最优选的是乙酸甲酯。

其它适于此的溶剂为水溶性有机挥发溶剂，它们选自 $C_1 \sim C_3$ 一元醇， $C_1 \sim C_3$ 酮， $C_1 \sim C_3$ 醚及其混合物，优选的是一元醇。这种类型的优选溶剂为甲缩醛、乙醇、正丙醇、异丙醇、丙酮及其混合物。更优选的是乙醇、正丙醇、异丙醇及其混合物。

在一优选的实施方案中，载体包括(i)选自水；水溶性有机溶剂；强至中

等强度氢键参数的有机溶剂；及其混合物的溶剂；其中该溶剂不是 $C_1 \sim C_3$ 一元醇， $C_1 \sim C_3$ 酮和 $C_1 \sim C_3$ 醚；(ii)选自 $C_1 \sim C_3$ 一元醇， $C_1 \sim C_3$ 酮和 $C_1 \sim C_3$ 醚及其混合物的溶剂；(iii)它们的混合物；优选一种它们的混合物。特别优选的是水和 $C_1 \sim C_3$ 一元醇的混合物，例如水-乙醇或水-异丙醇-乙醇。

- 5 另一特别优选的溶剂体系含有一种或多种丙二醇单甲醚、乙酸甲酯和丙酸甲酯，优选乙酸甲酯，以及任选地一种或多种水或 $C_1 \sim C_3$ 一元醇。

- 载体还可包括其它溶剂，例如烃(如异丁烷、己烷、癸烯、丙酮)，卤代烃(如 Freon)，里哪醇，挥发性的硅衍生物，特别是硅氧烷(如苯基五甲基二硅氧烷、甲氧基丙基七甲基环四硅氧烷、氯代丙基五甲基二硅氧烷、羟丙基五甲基二硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷)，及其混合物。
- 10

用于混合物中的溶剂可以是相互混溶的或不混溶的。然而在最终的组合物中，这些溶剂应当是相互相容的并与组合物中的其它组分相容，使得无固体沉淀。

- 较低“挥发性有机化合物”或“VOC”组合物是期望的。在此，“VOC”是指那些含少于 12 个碳原子或蒸汽压大于约 0.1mmHg 的有机化合物。例如，组合物在起始使用时其总的 VOC 含量可以是约 95 % 或更少，约 80 % 或更少，约 55 % 或更少(例如在优选的发胶中)，约 16 % 或更少(例如在优选的摩丝中)，或约 6 % 或更少(例如在优选的发用凝胶中)。VOC 可以基于实际的 VOC 含量，或者是从包装中起始分配而输送出的 VOC 的含量。
- 15

- 20 当组合物含有硅氧烷接枝头发定形共聚物时，该组合物可含有挥发性的非极性支链烃，它可用作硅氧烷接枝共聚物的硅氧烷部分的溶剂。当使用时，基于组合物的重量，其支链烃溶剂的存在量为约 0.01 ~ 15 %，优选约 0.05 ~ 10 %，更优选约 0.1 ~ 8 %。

- 支链烃溶剂的特征在于其沸点至少为约 105 °C，优选至少约 110 °C，更优选至少约 125 °C，最优选至少约 150 °C。沸点通常还可以是大约 260 °C 或更低，优选约 200 °C 或更低。对于头发和皮肤的局部使用，烃的选择还应当是安全的。
- 25

- 支链烃溶剂详细公开于 USP 5565193 中，这里将其引为参考。溶剂包括那些选自 $C_{10} \sim C_{14}$ 支链烃，及其混合物的溶剂，优选 $C_{11} \sim C_{13}$ 支链烃，更优选 C_{12} 支链烃。尽管不必排除不饱和烃，但优选饱和烃。
- 30

适宜的非极性溶剂的实例包括上述链长的异链烷烃。异链烷烃可从

Exxon Chemical Co. 商品获得。实例包括 IsoparTM G($C_{10} \sim C_{11}$ 异链烷烃), IsoparTM H 和 K($C_{11} \sim C_{12}$ 异链烷烃), 以及 IsoparTM L($C_{11} \sim C_{13}$ 异链烷烃)。最优选的非极性溶剂为 C_{12} 支链烃, 特别是异十二烷。异十二烷可从 Preperse, Inc.(South Plainfield, NJ, USA), 以 PermethylTM99A 商品获得。

头发定形聚合物的硅氧烷部分的溶解性可容易地通过鉴定与在头发定形聚合物中具有相同组成和分子量的硅氧烷聚合物是否溶于非极性烃溶剂中而确定。通常, 硅氧烷聚合物在 25 °C 下, 在 0.1 % 重量的烃溶剂, 优选 1 %, 更优选 5 %, 最优选 15 % 的浓度下, 应当是可溶的。

然而, 非极性烃溶剂不溶于组合物的极性溶剂中。这在无头发定形聚合物或其它乳化剂下确定, 并可通过观察极性和非极性溶剂是否在混合后形成相分离来鉴定。

不想受到任何理论的限制, 据信非极性烃溶剂可溶解头发定形聚合物的硅氧烷部分。据信这有助于在干燥时获得光滑的聚合物膜。

载体还可以包括如在本领域中公知的适用于特定产品形式的常用组分。

任选组分

本发明的组合物可含有许多例如常用于特定产品形式中的其它组分。本发明的组合物特别适用于制备个人护理产品、家务护理产品、汽车护理产品和涂料产品。在个人护理领域, 这些组合物包括头发护理、皮肤护理(包括腋下)和指甲护理形式的组合物。具体的实例包括头发定形组合物, 如发胶、摩丝、发用凝胶、洗液、霜、头发整理剂、体积化喷雾(volumizing sprays)、喷涂产品如喷涂凝胶、防热喷剂、喷洗液(spritzes)、润发油、头发滋补剂, 以及指甲油、指甲油去除剂、湿擦拭液、抗菌洗液(例如擦手用的)、清洁用小毛巾、手用卫生洗涤剂、化妆品清除剂、皮肤上色剂、香波(包括二合一、混合香波和调理剂)、发用调理剂、皂、洗液、霜、香味剂(例如科隆香水)、皮肤清洁剂、浴后用喷洒水、剃须膏、剃须后用的粘附洗液、昆虫驱赶剂、止汗剂、除臭剂、防粉刺产品、唇膏、粉底、染眉毛油、眼用美容品、防晒霜(包括喷洒型防晒霜)等。这些组合物可以是气溶胶或非气溶胶形式的。如上所列的那些头发定形组合物, 例如公开于 California Code of Regulations, Regulation for

Reducing Volatile Organic Compound Emissions from Consumer Products, Amendment 2, Consumer Products, Sections 94507-94717, Title 17, filed September 19, 1991 and effective October 21, 1991;以及 Jellinek, J. S. Formulation and Function of Cosmetics, Wiley-Interscience(1970);这里将它们引为参考。

例如, 本发明的个人护理组合物可含有许多其它适用于人体头发、皮肤或指甲的任选组分, 它们当中包括本领域公知适用于头发、皮肤或指甲护理组合物, 特别是头发定形组合物如发胶组合物、摩丝、发用凝胶和滋补剂的任何类型的组分。通常, 这些其它的助剂总共构成组合物重的约 0.05 ~ 20 %, 优选约 0.1 ~ 10 %。这些常用的任选助剂对本领域技术人员来说是公知的, 它们包括但不限于头发定形聚合物, 增塑剂, 表面活性剂(可以是阴离子、阳离子、两性或非离子型的), 中和剂, 推进剂, 头发调理剂(包括聚合物形式的或非聚合物形式的试剂, 如硅氧烷流体、脂肪酯、脂肪醇、长链烃、异丁烯、阳离子表面活性剂等)、软化剂、润滑剂和渗透剂, 如各种羊毛脂化合物、维生素、蛋白质、防腐剂、染料、调色剂、漂白剂、还原剂和其它着色剂、防晒霜、增稠剂(例如聚合物增稠剂, 如黄原胶), 用于处理头发、皮肤或指甲的生理活性化合物(例如去头皮屑活性物、头发生长活性物)和香料。

下面给出某些类型的任选组分的非排它性实例。

20 a) 头发定形聚合物

优选的组合物为含有头发定形聚合物的头发定形组合物。正如本领域技术人员将会意识到的, 上述的硅氧烷功能聚合物可提供头发定形作用。除上述的硅氧烷功能聚合物外, 本发明的组合物还可以含有一种或另一种头发定形聚合物。适宜的头发定形聚合物包括含硅氧烷的头发定形聚合物, 如上面所述的那些(条件是它们具有定形功能, 例如具有足以提供定形功能的分子量), 以及不含硅氧烷的头发定形聚合物。适宜的头发定形聚合物是以组合物所用的重量比, 可溶于或微分散于这里所述的主要溶剂体系中的那些。参考如硅氧烷功能聚合物部分所述的内容来确定溶解性。

30 当使用时, 含硅氧烷的头发定形聚合物的混合存在量优选为组合物重的约 0.01 ~ 20 %, 更优选约 0.1 ~ 15 %, 最优选约 1 ~ 10 %。当头

发定形聚合物为硅氧烷接枝共聚物时，其预共聚物包括：

丙烯酸/甲基丙烯酸正丁酯/(聚二甲基硅氧烷(PDMS)大单体-20000 分子量)(10/70/20w/w/w)(聚合物分子量 = 80 ~ 200M)

5 N,N-二甲基丙烯酰胺/甲基丙烯酸异丁酯/(PDMS 大单体-20000 分子量)(20/60/20w/w/w)(聚合物分子量 = 50 ~ 300M)

N,N-二甲基丙烯酰胺/(PDMS 大单体-20000 分子量)(80/20w/w)(聚合物分子量 = 50 ~ 500M)

丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/(PDMS 大单体-12000 ~ 14000 分子量)(60/20/20w/w/w)(聚合物分子量 = 120 ~ 150M)

10 丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/(PDMS 大单体-12000 ~ 14000 分子量)(65/25/10w/w/w)(聚合物分子量 = 100 ~ 140M)

丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/(PDMS 大单体-10000 ~ 15000 分子量)(60/20/20w/w/w)(聚合物分子量 = 50 ~ 160M)

15 丙烯酸叔丁酯/甲基丙烯酸/(PDMS 大单体-12000 ~ 14000 分子量)(60/20/20w/w/w)(聚合物分子量 = 50 ~ 160M)

丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/(PDMS 大单体-2000 ~ 5000 分子量)(60/20/20w/w/w)(聚合物分子量 = 50 ~ 150M)

季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯/甲基丙烯酸异丁酯/(PDMS 大单体-10000 ~ 15000 分子量)(60/20/20w/w/w)(聚合物分子量 = 90 ~ 120M)

20 不含硅氧烷的头发定形聚合物包括非离子、阴离子、阳离子和两性聚合物及其混合物。当使用时，不含硅氧烷的头发定形聚合物的混合存在量优选为组合物重的约0.01 ~ 20 %，更优选约0.1 ~ 15 %，最优选约0.5 ~ 10 %。

25 适宜的阳离子聚合物包括 Polyquaternium-4(Celquat H-100;L200-供应商 National Starch); Polyquaternium-10(Celquat SC-240C;SC-230 M-供应商 National Starch); (UCARE 聚合物系列 - JR-125, JR-400, LR-400, LR-30M, LK,供应商 Amerchol); Polyquaternium-11(Gafquat 734;755N-供应商 ISP); Polyquaternium-16(Luviquat FC 370;FC550;FC905;HM-552, 供应商 BASF); PVP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(共聚物 845;937;958-供应商 ISP); 乙烯基己内酰胺/PVP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物(Gaffix VC-713; H₂OLD EP-1-供应商 ISP); 脱乙酰壳多糖(Kytamer L;Kytamer PC-

30

供应商 Amerchol) ; Polyquaternium-7(Merquat550- 供应商 Calgon) ;
 Polyquaternium-18(Mirapol AZ-1 供 应 商 Rhone-Poulenc) ;
 Polyquaternium-24(Quatrisoft Polymer LM-200- 供应商 Amerchol) ;
 Polyquaternium-28(Gafquat HS-100- 供应商 ISP) ; Polyquaternium-
 5 46(Luviquat Hold- 供应商 BASF) ; 脱乙酰壳多糖羟乙酸盐(Hydagen
 CMF;CMFP- 供应商 Henkel) ; 羟乙基十六烷基二甲基磷酸铵(Luviquat
 Mono CP- 供应商 BASF) ; 瓜耳羟丙基三甲基氯化铵 (Guar Hydroxylpropyl
 Trimonium Chloride) (Jagrar C series-13S,-14S,-17,162,-2000,Hi-CARE
 1000- 供应商 Rhone-Poulenc) 。

- 10 优选的阳离子聚合物为 Polyquaternium-4 、 Polyquaternium-10 、
 Polyquaternium-11 、 Polyquaternium-16 、 PVP/甲基丙烯酸二甲氨基乙
 酯、乙烯基己内酰胺/PVP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、脱乙酰壳多
 糖(Chitosan) 。

- 15 适宜的两性聚合物包括辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基
 乙酯共聚物(Amphomer 28-4910, Amphomer LV-71 28-4971, Lovocryl-47
 28-4947- 供应商 National Starch), 以及甲基丙烯酰基乙基甜菜碱/甲基丙
 烯酸酯共聚物(Diaformer series 供应商 Mitsubishi) 。 优选的是辛基丙烯酰
 胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯共聚物 。

- 20 对于醇含量相对较低, 例如醇含量小于约 55 % 的体系而言, 特别优
 选的聚合物为部分两性离子的聚合物, 它们在较宽的 pH 范围内总是带有
 正电荷, 但它们含有仅在碱性 pH 值下带负电荷的酸基团。因此这些聚合
 物在低 pH 值下带正电荷, 而在高 pH 值下呈中性(既带有正电荷又带有负
 电荷)。适用于此的两性离子聚合物包括 Polyquaternium-47(Merquat2001-
 供应商 Calgon) ; 羧基丁基脱乙酰壳多糖(Chitolam NB/101- 由 Pilot
 25 Chemical Company 销售, Lamberti 开发); 以及可从 Amerchol 以试验样
 品获得的二羧乙基脱乙酰壳多糖。

- 适用的非离子聚合物包括 PVP 或聚乙烯基吡咯烷酮(PVP K-15,K-
 30,K-60,K-90,K-120- 供应商 ISP)(Luviskol K series 12,17,30,60,80,&90- 供
 应商 BASF) ; PVP/VA(PVP/VA series S-630;735,635,535,335,235- 供应
 30 ISP)(Luviskol VA) ; PVP/DMAPA 丙烯酸酯共聚物(Styleze CC-10- 供应
 商 ISP) ; PVP/VA/丙酸乙烯酯共聚物(Luviskol VAP 343E,VAP 343I,VAP

343PM-供应商 BASF); 羟乙基纤维素(Cellosize HEC-供应商 Amerchol); 和羟丙基瓜尔胶(Jaguar HP series-8,-60,-105,-120- 供应商 Rhone-Poulenc)。

优选的非离子聚合物为 PVP 或聚乙烯基吡咯烷酮; PVP/VA ;

5 PVP/DMAPA 丙烯酸酯共聚物; 和羟丙基瓜尔胶。

适用于此的阴离子聚合物包括 VA/巴豆酸酯/新癸酸乙烯酯共聚物 (Resyn 28-2930-供应商 National Starch); PVM/MA 的丁基酯(Gantrez A-425;ES-425;ES-435- 供应商 ISP); PVM/MA 的乙基酯(Gantrez ES-225;SP-215- 供应商 ISP); 丙烯酸酯/丙烯酰胺共聚物(Luvimer 100P;Lumiver Low VOC,供应商 BASF); 甲基丙烯酸酯共聚物(Balance 0/55-供应商 National Starch); 醋酸乙烯酯/巴豆酸共聚物(Luviset CA 66- 供应商 BASF); PVM/MA 共聚物的异丙基酯(Gantrez ES-335-供应商 ISP); 丙烯酸酯共聚物; 甲基丙烯酸酯/丙烯酸酯共聚物/铵盐(Diahold 聚 合物-供应商 Mitsubishi); 2-丁烯二酸(Z)-, 单乙酯, 与甲氧基乙烯的聚 合物(Omnirez 2000); VA/马来酸丁酯/丙烯酸异冰片酯(Advantage Plus 15 terpolymer- 供应商 ISP); 丙烯酸酯共聚物(Amerhold DR-25- 供应商 Amerchol); 丙烯酸酯/丙烯酸羟乙酯共聚物(Acudyne225 供应商 Rohm & Hass); 醋酸乙烯酯/巴豆酸/丙酸乙烯酯共聚物(Luviset CAP- 供应商 BASF); PVP/丙烯酸酯共聚物(Luviflex VBM 35-供应商 BASF); 二甘醇 20 /CHDM/间苯二甲酸酯/SIP 共聚物(Eastman AQ 48,AQ55- 供应商 Eastman Chemicals); 丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺共聚物(Versatyl-42 或 Amphomer HC- 供应商 National Starch); 丙烯酸叔丁酯/丙烯酸共聚物 75/25(Mitsubishi Chemical Corp.); 丙烯酸酯共聚物(Aculyn33- 供应商 Rohm & Hass), 以及 丙烯酸酯/Steareth-20 甲基丙烯酸酯共聚物(Aculyn 22- 供应商 Rohm & 25 Hass)和 Carbomer(供应商 B.F.Goodrich)。

优选的阴离子聚合物为 VA/巴豆酸酯/新癸酸乙烯酯共聚物; PVM/MA 的丁基酯; PVM/MA 的乙基酯; 丙烯酸酯/丙烯酰胺共聚物; 甲基丙烯酸酯共聚物; 以及醋酸乙烯酯/巴豆酸共聚物。

b)增塑剂

30 这里所述的组合物可含有增塑剂, 例如可存在于本发明组合物中的 头发定形聚合物用的增塑剂。可以使用任何适用于头发护理产品或局部

用于头发、皮肤或指甲的增塑剂。本领域公知的有许多增塑剂。这些增塑剂包括甘油、己二酸二异丁酯、硬脂酸丁酯、丙二醇、二乙二醇、其它二醇类、柠檬酸三 $C_2 \sim C_8$ 烷基酯，包括柠檬酸三乙酯和柠檬酸三乙酯的同系物。

- 5 在头发定形组合物中，基于头发定形聚合物的重量，增塑剂的典型用量为约 0.01 ~ 200 %，优选约 0.05 ~ 100 %，更优选约 0.05 ~ 50 %。

c) 表面活性剂

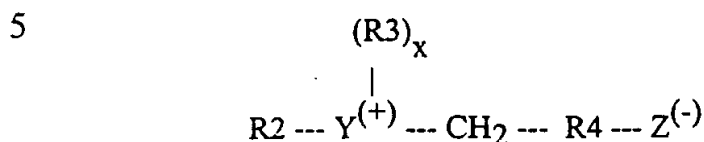
- 个人护理组合物可含有一种或多种表面活性剂，例如用于乳化存在于组合物中的疏水性组分。表面活性剂优选用于摩丝制品中。通常，若使用的話，这些表面活性剂的总用量为组合物重的约 0.01 ~ 10 %，优选约 0.01 ~ 5 %，更优选约 0.01 ~ 3 %。可以使用许多表面活性剂，包括阴离子、阳离子、两性和两性离子表面活性剂。

- 阴离子表面活性剂包括例如：烷基和链烯基硫酸盐；烷基和链烯基乙氧基化的硫酸盐；(平均乙氧基化度优选为 1 ~ 10)，琥珀酸盐表面活性剂，如烷基磺基琥珀酸盐和磺基琥珀酸的二烷基酯；中和的羟乙磺酸的脂肪酸酯；烷基和链烯基磺酸盐，包括例如烯烴磺酸盐和 β -烷氧基链烷磺酸盐。优选的为烷基和链烯基硫酸盐以及烷基和链烯基乙氧基化的硫酸盐，如 $C_{12} \sim C_{18}$ 的硫酸钠盐和铵盐，乙氧基化度为约 1 ~ 6，优选约 1 ~ 4 的乙氧基化硫酸钠和铵盐，例如十二烷基硫酸钠和铵盐和月桂基聚氧乙烯醚(3.0)硫酸钠和铵盐。

- 两性表面活性剂包括那些一般性地描述为脂族仲胺和叔胺的衍生物的表面活性剂，其中脂族基团可以为直链的或支链的，且其中一个脂族取代基含有约 8 ~ 18 个碳原子，还有一个含有阴离子水溶性基团，如羧基、磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐或膦酸盐。在该定义范围内的化合物的实例为 3-十二烷基氨基丙酸钠，N-烷基牛磺酸，如按照 USP 2658072 所述内容，通过十二胺与羟乙基磺酸钠反应制备的那种，N-高级烷基天冬氨酸，如按照 USP 2438091 的教导所制备的那些，以及以商品名“Miranol”销售并公开于 USP 2528378 中的产品。其它的包括烷基、优选 $C_6 \sim C_{22}$ 、最优选 $C_8 \sim C_{12}$ 烷基两性甘氨酸盐；烷基、优选 $C_6 \sim C_{22}$ 、最优选 $C_8 \sim C_{12}$ 烷基两性丙酸盐，及其混合物。

适用于本发明组合物的两性离子表面活性剂可例举地表示为通常被

描述为脂族季铵盐、磷鎓、硫化合物的衍生物的那些，其中脂族基可以是直链的或支链的，且一个脂族取代基含有约 8~18 个碳原子，还有一个含有阴离子水溶性基团，例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。这些化合物的通式为：

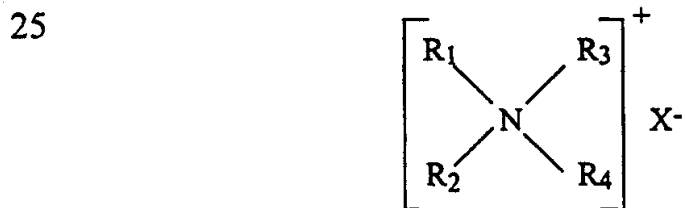


其中 R2 包含具有约 8~18 个碳原子的烷基、链烯基、或羟烷基，约 0~10 个氧化乙烯部分，和 0~1 个甘油基部分；Y 选自氮、磷和硫原子；

10 R3 为含有约 1~3 个碳原子的烷基或单羟基烷基；当 Y 为硫或磷原子时，x 为 1，当 Y 为氮原子时，x 为 1 或 2；R4 为约 1~4 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基，Z 为选自羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根和膦酸根的基团。两性离子表面活性剂的类型包括烷基氨基磺酸盐、烷基甜菜碱和烷基酰胺基甜菜碱。

15 适用于本发明组合物的阳离子表面活性剂含有氨基或季铵亲水部分，当溶解在本发明的含水组合物中时，这些部分带有正电荷。适用于此的阳离子表面活性剂公开于下述文献中，这里将它们全部引为参考：M.C. Publishing Co., McCutcheon's, Detergents & Emulsifiers, (North American edition 1979); Schwartz, et al., Surface Active Agents, Their
20 Chemistry and Technology, New York: Interscience Publishers, 1949 ; 1964.11.3 授予 Hilfer 的 USP 3155591 ; 1975.12.30 授予 Laughlin 等的 USP 3929678 ; 1976.5.25 授予 Bailey 等的 USP 3959461 ; 和 1983.6.7 授予 Bolich, Jr. 的 USP 4387090 。

适用于此的含季铵的阳离子表面活性剂物质的通式如下：



其中 R₁ 为 1~22 个碳原子的脂族基团，或具有 12~22 个碳原子的芳族、
30 芳基或烷芳基；R₂ 为 1~22 个碳原子的脂族基团；R₃ 和 R₄ 均为 1~3 个碳原子的烷基，X 为选自卤素、乙酸根、磷酸根、硝酸根和烷基硫酸

根基团的阴离子。除碳和氢原子外，脂族基团还可含有醚连接以及其它基团，如酰胺基团。其它适用于此的季铵盐为二季铵盐。

伯、仲和叔脂肪胺的盐也是适用于此的阳离子表面活性剂。这些胺的烷基优选具有 12 ~ 22 个碳原子，且可以是取代的或非取代的。仲胺和叔胺为优选的，特别优选的是叔胺。这些适用于此的胺类包括硬脂酰胺基丙基二甲胺，二乙氨基乙基硬脂酰胺，二甲基硬脂胺，二甲基大豆胺，大豆胺，肉豆蔻胺，十三烷基胺，乙基硬脂胺，N-牛脂丙烷二胺，乙氧基化的(5 摩尔 E.O.)硬脂胺，二羟基乙基硬脂胺，以及二十烷基-二十二烷基胺。适用于本发明的阳离子胺表面活性剂公开于 1981.6.23 授予 10 Nachtigal 等的 USP 4275055(这里将其引为参考)中。

适宜的阳离子表面活性剂盐包括卤素、乙酸盐、磷酸盐、硝酸盐、柠檬酸盐、乳酸盐和烷基硫酸盐。

本发明组合物中还可包括非离子表面活性剂。非离子表面活性剂包括烷基酚的聚氧乙烯缩合物(优选 $C_6 \sim C_{12}$ 烷基，乙氧基化度为约 1 ~ 6)，15 环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺的反应产物的缩合产物、脂族醇与环氧乙烷的缩合产物、长链(即典型地为 $C_{12} \sim C_{22}$)叔胺氧化物、长链叔胺氧化物、含一个长链烷基或羟烷基和一个短链(优选 $C_1 \sim C_3$)基团的二烷基砷、烷氧基化的硅氧烷、具有 $C_8 \sim C_{22}$ 酰基部分的酸的 $C_1 \sim C_4$ 链烷醇酰胺。优选的非离子表面活性剂为具有 $C_8 \sim C_{22}$ 酰基部分的酸的 $C_1 \sim C_4$ 20 链烷醇酰胺(例如 Lauramide DEA)，聚氧乙二醇硬脂基醚及其混合物。优选的具体实例为 Lauramide DEA、Steareth-21、Steareth-2 和椰油酰基羟乙磺酸钠。

其它适用于此的表面活性剂包括在乳液部分所描述的那些。

d)中和剂

25 本发明组合物中还可使用中和剂。例如当个人护理组合物含有带酸性官能团如羧基的头发定形聚合物时，它们优选以至少部分中和的形式使用，以促进聚合物的溶解/分散。此外，中和形式的使用还有助于干燥的头发定形组合物用香波从头发上除去的能力。中和的程度必须使香波除去性能与抗湿性能平衡。中和程度超出香波除去性能所需的时，将导 30 得到过粘的产品，这将使产品在高湿度下的持留努力不好。当存在的酸性单体被中和时，优选约 5 ~ 60 %、更优选约 10 ~ 40 %、最优选约 12 ~

30 % 的聚合物被中和(基于聚合物的总重量)。具体聚合物的最佳中和程度将取决于所选单体的极性、单体间的具体比例, 以及酸性单体的百分数。对于聚合物的特定 % 中和度, 所需中和聚合物中的酸性基团的碱的量可由下述方程计算:

$$5 \quad \% \text{ 组合物中的碱} = A \times (B/100) \times (C/D)$$

其中 A = % 组合物中的聚合物,

B = % 要中和的聚合物(假定酸性基团是可得)

C = 碱的分子量

D = 酸性单体的分子量

- 10 任何常用的碱, 包括有机或无机(金属或其它的)碱, 可用于聚合物的中和。金属碱特别适用于本发明。其中阳离子为铵、碱金属或碱土金属的氢氧化物为适用于本发明组合物的中和剂。优选用于本发明组合物的无机中和剂为氢氧化钾和氢氧化钠。对于组合物中含水量大于 30 % 的硅氧烷接枝头发定形聚合物, 最优选的无机碱是氢氧化钠。可包含于本发
- 15 明的个人护理组合物中的其它适宜的中和剂的实例包括胺, 特别是氨基醇如 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), 二甲基月桂胺(DML), 二甲基肉豆蔻胺
- 20 (DMM)和二甲基硬脂胺(DMS)。对于硅氧烷接枝聚合物, 特别适用的中和剂为二甲基肉豆蔻胺、二甲基月桂胺及其混合物。

具有碱性基团例如氨基的头发定形或其它聚合物, 优选用酸例如盐酸至少部分地中和。

- 中和可通过本领域公知的技术完成, 并可在构成头发定形或其它聚
- 25 合物的单体聚合之前或之后进行。

e) 头发调理聚合物

为改善湿梳理性、干梳理性和/或改善可操作性(例如飞扬或静电控制), 本发明的组合物中可包括头发调理聚合物。头发调理聚合物的典型用量为组合物的约 0.001 ~ 6 %, 优选约 0.01 ~ 5 %。

- 30 优选阳离子和两性离子头发调理聚合物。适宜的头发调理聚合物包括重均分子量为约 5000 ~ 10000000 的阳离子聚合物, 该聚合物通常具

有含氮阳离子部分，如季铵或阳离子氨基部分，以及其混合物。阳离子电荷密度应至少为约 0.1 当量/克，优选小于约 3.0 当量/克，电荷密度可按照公知的 Kjeldahl 方法测定。本领域技术人员将会意识到，含氨基聚合物的电荷密度将随 pH 值和氨基基团的等电位点而变化。在最终使用的 pH 值下，电荷密度应在上述范围之内。对于阳离子聚合物可使用任何阴离子反离子，只要它们可相容。

阳离子含氮部分通常以取代基形式存在于一部分阳离子头发调理聚合物的单体单元中。因此，阳离子聚合物可包括季铵或阳离子胺取代的单体单元和这里称为间隔单体单元的其它非阳离子单元的共聚物和三元共聚物等。这些聚合物在本领域是公知的，并可在 International Cosmetic Ingredient Dictionary, Sixth Edition, 1995 中找到许多，上述文献在这里引为参考。

适宜的阳离子聚合物包括例如具有阳离子胺或季铵官能团的乙烯基单体与水溶性间隔单体的共聚物，这些水溶性间隔单体例如为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、烷基和二烷基丙烯酰胺、烷基和二烷基甲基丙烯酰胺、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、乙烯基己内酯和乙烯基吡咯烷酮。烷基和二烷基取代的单体优选具有 $C_1 \sim C_7$ 烷基，更优选 $C_1 \sim C_3$ 烷基。其它适宜的间隔单体包括乙烯基醚、乙烯基醇(由聚醋酸乙烯酯水解制得)、马来酸酐、丙二醇和乙二醇。阳离子聚合物详细地公开于 USP 4733677 中，这里将其引为参考，以进一步说明用于调理目的的阳离子聚合物。

根据组合物的具体种类和 pH 值，阳离子胺可以是伯、仲或叔胺。通常优选仲胺和叔胺，特别优选叔胺。阳离子聚合物可含有衍生自胺和/或季铵取代的单体和/或可相容的间隔单体的单体混合物。

其它可使用的阳离子聚合物包括多糖聚合物，如阳离子纤维素衍生物、阳离子淀粉衍生物和阳离子瓜尔胶衍生物。其它的物质包括如在 USP 3962418 中公开的含季铵的纤维素醚，以及如在 USP 3958581 中公开的醚化的纤维素和淀粉共聚物，上述文献这里也引为参考。

当组合物含有中和的阴离子头发定形聚合物和两性离子头发调理聚合物时，优选将两性离子的 pH 值调节至混合前中和的头发定形聚合物的 pH 值。可以通过通常的方法，用任何通常的 pH 值调节剂来实现这种中

和。

f)推进剂

本发明的组合物中还可使用推进剂。例如，从加压气溶胶容器中分配出的本发明的头发定形或其它组合物(例如某些发胶和摩丝)，通常含有由一种或多种通常公知的气溶胶推进剂组成的推进剂，以推动组合物。适用于此的推进剂可以是任何通常用于气溶胶容器的气体，优选可液化的气体。适用于此的推进剂为挥发性烃推进剂，其可包含液化的 3-4 个碳原子的低级烃，如丙烷、丁烷和异丁烷。其它适宜的推进剂为氟代烃，如 1,2-二氟乙烷(氟代烃 152A)，由 DuPont 以 Dymel 152A 供应。其它推进剂的实例为二甲醚、氮气、二氧化碳、一氧化二氮和大气。对于发胶和摩丝，可选择适当的烃，以提供具有所需喷洒/泡沫性能的稳定体系。

气溶胶推进剂可与本发明组合物混合，混合的推进剂量是由气溶胶领域公知的常规因素所决定的。通常，对于可液化的推进剂而言，以总组合物重量计，推进剂的含量为组合物重的约 1 ~ 60 %。对于发胶，推进剂的含量为总组合物重的约 10 ~ 60 %，优选约 15 ~ 50 %。对于摩丝，推进剂的含量通常为总组合物重的约 3 ~ 30 %，更优选约 5 ~ 15 %。

或者，可采用其中推进剂与头发定形组合物分隔开不接触的加压的气溶胶释放器，如由 American National Can Corp.提供的以商品名 SEPRO 出售的两室型罐。

其它适宜的气溶胶释放器是，特征为推进剂为压缩空气，而压缩空气可通过泵或相当的设备在使用前填充入释放器中的那些。这种释放器在下述文献中有述：USP 4077441(1978 年 3 月 7 日授权于 Olofsson)，US 4850577(1989 年 7 月 25 日授权于 TerSteg)，以及 US 申请 07/839,648(Gosselin 等，1992 年 2 月 21 日申请)，这些文献均引入本文作为参考。适宜的压缩空气气溶胶容器现可从 Procter & Gamble Company 购买，商品名 VIDAL SASSOON AIRSPRAY®发胶。

而且，还可以将非气溶胶泡沫与本发明组合物混合，使得最终的组合物以稳定泡沫的形式分配。当组合物从或者加压或者配有空气或气体混合装置的包装或容器中发散出时，它可产生泡沫，则该组合物就是“以

稳定泡沫形式分配的”，其中所述气体混合装置如在 USP 5271530 和 5443569 中所公开的 F2 非气溶胶泡沫装置，这里将上述文献引为参考。

g) 硅氧烷聚醚表面活性剂

本发明的组合物可含有适用于稳定有机聚硅氧烷乳液的硅氧烷聚
5 醚。硅氧烷聚醚含有含重复有机硅氧烷单元的聚合物部分，以及含重复
氧化烯单元的聚合物部分(即硅氧烷-聚氧化烯共聚物)。适宜的硅氧烷聚
醚为在本发明组合物中使用的载体中具有表面活性的那些物质。本领域
技术人员将会意识到，硅氧烷聚醚的表面活性将取决于含重复有机聚硅
氧烷单元的聚合物部分的分子量。该部分的分子量应当足够大，以使它
10 在载体中不溶解，而又不至于大到使整个分子不溶于载体中。当使用时，
硅氧烷聚醚的量优选为总组合物的约 0.02 ~ 7 %，更优选约 0.05 ~ 5 %。

硅氧烷聚醚可以是硅氧烷-线性聚氧化烯嵌段共聚物(其中聚合物主
链含有硅氧烷嵌段和聚氧化烯嵌段，任选地具有接枝)，硅氧烷-接枝聚氧
化烯共聚物(其中聚合物主链含有硅氧烷嵌段，且聚氧化烯嵌段以接枝的
15 形式存在，而不是在主链中)，或其混合物。优选线性聚氧化烯嵌段共聚
物。

适用于此的优选硅氧烷线性嵌段聚醚具有下述通式(I)：



其中

20 M'为单官能单元 $R_2R'SiO_{1/2}$ ；

D 为二官能单元 $R_2SiO_{2/2}$ ；

D'为二官能单元 $RR'SiO_{2/2}$ ；

R 独立地为 H、 $C_1 \sim C_6$ 烷基或芳基，优选 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基，更优
选 CH_3 ；

25 R'独立地为含氧化烯的部分、H 或 CH_3 ；

b 为约 10 ~ 1000，优选约 10 ~ 500，更优选约 20 ~ 200 的整数；

和

c 为约 0 ~ 100，优选约 0 ~ 50 的整数，更优选 c 为 0，条件是当 c
为 0 时，至少一个 M'含有氧化烯部分。

30 结构式(I)中，优选的 R'的通式为：



其中

R''是将 R'的氧化烯部分连接到硅氧烷主链上的二价基团, 优选-(C_mH_{2m})-, 其中 m 为 2~8 的整数, 优选 2~6, 更优选 3~6;

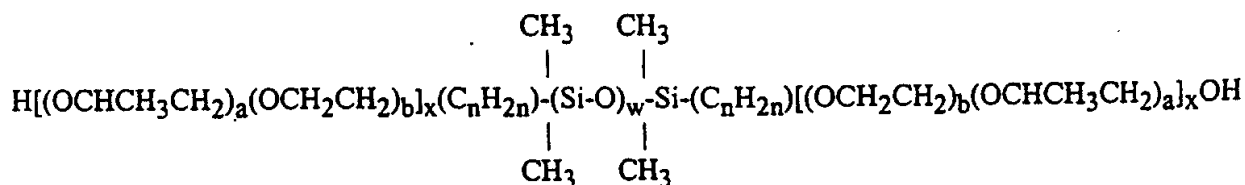
R'''是 R'的氧化烯部分的封端基团, 例如为 H、羟基、C₁~C₆烷基、芳基、烷氧基(例如 C₁~C₆)或酰氧基(例如 C₁~C₆), 优选羟基;

n 为 2~4 的整数, 优选 2~3(即氧化烯基团可含有氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯单元); 和

y 为 1 或更大, 其中共聚物表面活性剂的氧化烯部分的总的 y 为 10 或更大。

10 R'的氧化烯部分可以是无规共聚物、嵌段共聚物或其混合物。结构式(I)中的优选 R'基团为其中氧化烯单元选自氧化乙烯单元(EO)、氧化丙烯单元(PO)及其混合物的那些。更优选的是, 基于硅氧烷聚醚中的总的氧化烯, 氧化烯单元的氧化乙烯单元(EO)与氧化丙烯单元(PO)的比为 EO₁₀~100PO₀~100, 更优选 EO₂₀~70PO₂₀~70, 最优选 EO₃₀~70PO₃₀~70。

15 特别优选的硅氧烷聚醚的通式为:



20 其中 n 为 2~4 的整数, x 为 1 或更大的整数; a 和 b 独立地为约 15~30 的整数; w 为约 20~200 的整数。这种硅氧烷聚醚可从 Goldschmidt Chemical Company 商品获得, 在商品名 TEGOPREN 5830 下。

适用于此的优选硅氧烷接枝共聚物具有下述通式(II):



25 其中:

M 为单官能单元 R₃SiO_{1/2};

D 为二官能单元 R₂SiO_{2/2};

D'为二官能单元 RR'SiO_{2/2};

R 独立地为 H、C₁~C₆烷基, 或芳基, 优选 H 或 C₁~C₄烷基, 更

30 优选 CH₃;

R'为含氧化烯的部分;

b 为约 10 ~ 1000，优选约 10 ~ 500 的整数；

c 为约 1 ~ 100，优选约 1 ~ 50 的整数。

优选的 R' 的通式为：



5 其中

R'' 是将 R' 的氧化烯部分连接到硅氧烷主链上的二价基团，优选 $-(C_mH_{2m})-$ ，其中 m 为 2 ~ 8 的整数，优选 2 ~ 6，更优选 3 ~ 6；

R''' 是 R' 的氧化烯部分的封端基团，例如为 H、羟基、 $C_1 \sim C_6$ 烷基、芳基、烷氧基(例如 $C_1 \sim C_6$)或酰氧基(例如 $C_1 \sim C_6$)，优选羟基或酰氧基，
10 更优选羟基；

n 为 2 ~ 4 的整数，优选 2 ~ 3(即氧化烯基团可含有氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯单元)；和

y 为 1 或更大。

R' 的氧化烯部分可以是无规共聚物、嵌段共聚物或其混合物。优选 R'
15 基团为其中氧化烯单元选自氧化乙烯单元(EO)、氧化丙烯单元(PO)及其混合物的那些。更优选的是，基于硅氧烷聚醚中的总的氧化烯，氧化烯单元的氧化乙烯单元(EO)与氧化丙烯单元(PO)的比为 $EO_{10 \sim 100}PO_{0 \sim 100}$ ，更优选 $EO_{10 \sim 30}PO_{1 \sim 30}$ 。

表 1 列出了一些代表性的硅氧烷接枝聚醚：

20

表 1

硅氧烷聚醚*	结构	重量 % EO	重量 % PO	HLB**
A	EO	19	0	6.8
B	EO	40	0	8.0
C	EO/PO	34	0.4	6.8
D	EO/PO	41	12	8.2
E	EO/PO	34	39	5.0
F	EO/PO	32	42	6.4
G	EO/PO	30	40	5.7

*硅氧烷聚醚 A 和 B 含有小于 20 个 D 单元和小于 5 个 D' 单元。硅氧烷聚醚 C ~ G 含有 100 ~ 200 个 D 单元和 10 ~ 30 个 D' 单元。

**通过计算 EO 的重量百分数并将该值除以 5，得到亲水亲油平衡值(HLB)

这种类型的硅氧烷聚醚进一步公开于上述引为参考的专利申请 No. 08/929721。

- 5 硅氧烷-氧化烯共聚物，即硅氧烷聚醚，可按照下述有关硅氧烷化学的标准内容所公开的方法制备，其名称为“Chemistry and Technology of Silicones,” by Walter Noll, Academic Press Inc., Orlando, Florida, (1968), pp.373-376。硅氧烷聚醚还可由许多商业来源获得，例如

商品名	供应商	硅氧烷含量 %	EO 和/或 PO	分子量
D.C.Q2-5200	Dow Corning ¹	14	EO & PO	3102
D.C.193	"	33	EO	-
D.C.190	"	24	EO & PO	2570
D.C.Q4-3667	"	37	EO	2400
Silwet L-7200	OSI ²	31	EO & PO	19000
Tegopren5830/ Abil B8830	GoldschmidtA .G. ³	55	40%EO/60%PO	7800
Tego 5830-A	"	50	30%EO/70%PO	9000
Tego 5830-B	"	50	60%EO/40%PO	9000
Abil B8851	"	-	EO & PO	>1400
Abil B8863	"	-	EO & PO	>3000
Abil EM 97 neat	"	75	60%EO/40%PO	14000~15 000

1 Dow Corning of Midland, Michigan

2 OSI Specialties of Lisle, Il.,

3 Hopewell, VA

- 10 上表中，在醇含量相对较高(例如≥40 %)的组合物中，优选 Tegopren 5830-B。

其它硅氧烷聚醚可由 General Electric of Waterford, N.Y.以 SF-1188 获得，以及由 Shin Etsu Silicones of America of Torrance, Ca.以 KF353A 获得。其它的硅氧烷聚醚公开于 USP 4871529 中，这里将其引为参考。

15 制备方法

可使用通常的配料和混合工艺制备本发明的组合物，包括个人护理组合物。在一优选的方法中，将反应物功能聚合物和优选的任何其它的聚合物(例如头发定形聚合物或头发调理聚合物)及溶剂混合成均匀的混

合物。然后加入任何其它的组分并混合，以制得最终的组合物。若要中和聚合物，则优选在加入其它组分前加入中和剂。对于发胶产品，将组合物包装在通常的机械泵喷洒装置中，或者是对于气溶胶喷洒产品，将组合物连同适宜的推进剂体系一起包装在通常的气溶胶容器中(对于摩丝同样适用)。对于其它的头发定形组合物，包括滋补液、洗液和发用凝胶，典型地将它们包装在通常的瓶或管中。

对于含水高的、含小于约 50 % VOC，例如摩丝(16 % VOC 或更少)和发用凝胶(6 % VOC 或更少)，并含有衍生自含酸官能团单体的硅氧烷头发定形共聚物的产品，优选以下述方式制备。在聚合物中和前，将头发定形聚合物溶解在相容的有机溶剂，例如乙醇或异丙醇中。用于溶解聚合物的溶剂应当不含有大量的水，优选基本上不含水。若过早加入水，或者在中和前，或者在聚合物的中和度小于 10 % (例如当酸基团占聚合物结构的 20 %，而小于 50 % 的酸基团被中和)前，则聚合物易于以白色不溶物的形式沉淀。沉淀后再试图完全中和通常是不成功的。

当水在中和发生后加入，则由以这种方式改性的硅氧烷头发定形聚合物生成的膜的性能，具有理想的光滑并润滑的表面(不想受任何理论的限制，这通常说明硅氧烷存在于表面上)。优选的组合物在外观上基本上是澄清至透明的。组合物是稳定的，优选保持其约 10 % 的起始透明度，而在大约 6 个月或更长的时间内无可观察到的沉淀形成。

中和反应的完成对于良好的产品透明度、良好的香波去除性能和/或组合物的稳定性来说是很重要的。然而，对于溶剂含量低且含有有效量的头发定形聚合物(1 ~ 5 %)的组合物，例如典型地对于摩丝和发用凝胶配剂来说，体系的粘度随中和显著地提高。这种粘度的提高可阻止中和反应的完成。因此，应当采取步骤以保证中和反应的完成。例如，这可通过一种或多种下述的工艺来保证：

1. 当体系的粘度变得非常高时(典型地当约 10 % 的聚合物已被中和时)，向体系中加入一部分水(在 6 % VOC 的体系中优选批量的最少 27 %，在 16 % VOC 的体系中，优选批量的最少 10 %)。水的用量应足以使粘度足够地降低，以获得良好的混合。

从生产效率的角度考虑，优选在一步中加入水。然而，水可以在增量加入中和剂之间，较小增量地加入(例如批量水的 5 %)。例如，在强力

搅拌下加入第一批中和剂(足以中和至多约 10 % 的头发定形聚合物)之后, 可加入批量水的 5 %, 然后加入足可中和另外 2 ~ 4 % 头发定形聚合物的中和剂, 然后再加入另一部分 5 % 的批量水。该过程持续进行, 直至全部的中和剂加入到这一批中。还可以对体系应用高剪切速率, 例如通过 Teckmar 型混合装置可产生的, 以提高物质的传递速率, 由此使发用快速地完成。

2. 当达到高粘度时, 可使用特别设计的高粘度混合装置, 例如捏塑体混合器。将体系进行混合多个小时, 直至可分析证实(滴定、FTIR 或 pH)反应完成, 典型地, 这段时间至多约 12 小时。优选使用氮气覆盖的密封体系等, 以使混合过程中的溶剂损失最小化。

3. 使用特殊的压力容器设备, 加热并搅拌。加热的同时应防止溶剂的挥发。因此应使用氮气覆盖的压力容器。

优选上述的第一和第三种方法, 因为它们是效率最高的。当无法获得可加热的压力容器时(即环境条件), 优选第一种方法。

此外, 当组合物含有疏水性油性组分, 如香料或异链烷烃时, 必须采取步骤以保证疏水性组分在组合物中的良好乳化。然而, 含醇类的乳液组合物难以进行配料。如上所述的某些疏水性组分很难进行乳化, 典型地, 需要非常大量的表面活性剂以生成基本澄清的体系(典型地为微乳液)。这些大量的表面活性剂将过度增塑头发定形聚合物, 使得其令人不可接受的非常粘。

现已发现, 在本发明中可通过结合使用有机和无机中和剂而容易地使用疏水性组分乳化。不想受任何理论的限制, 据信这种中和剂的结合使用通过赋予聚合物类似于表面活性剂的性能, 而有助于聚合物本身起到乳化剂的作用(即聚合物的一部分相对疏水, 而聚合物的另一部分相对亲水)。

中和体系含有脂肪胺中和剂(优选选自二甲基月桂胺、二甲基肉豆蔻胺、氨甲基丙醇、二甲基硬脂胺、TEA 及其混合物, 更优选二甲基月桂胺、二甲基肉豆蔻胺及其混合物)和无机中和剂(优选金属氢氧化物, 更优选 NaOH 和/或 KOH, 最优选 NaOH)。胺中和的酸基团比无机物中和的酸基团的疏水性更大一些。不想受任何理论的限制, 据信胺基团使疏水性组分乳化, 而无机基团提供水溶性/相容性和香波去除性。

当使用双重中和剂时，组分加入的顺序和其它过程的可变性对于制备澄清稳定的产品来说变得很重要。加料和过程的优选顺序如下：

在强力搅拌下：

1. 在含有水溶性有机溶剂(例如乙醇或异丙醇)的相容溶剂体系中完全溶解头发定形聚合物。
2. 加入脂肪胺中和剂，重量比为 1 ~ 6 胺：疏水性组分，至 1 ~ 2 胺：疏水性组分。
3. 加入疏水性组分。
4. 加入任何增塑剂。
5. 以相当于头发定形聚合物的 10 ~ 20 % 的量(或者在 20 % 丙烯酸
- 的聚合物中，为可能的酸基团的 50 ~ 100 %)加入无机中和剂。
6. 当体系变得非常粘时(类似于花生油)，混合体系至少 10 分钟。然后以上述的方式，优选以第一种方法的优选实施方案所述的方式向混合物中加入水。
7. 用例如由 Teckmar 生产的高剪切混合器对体系进行研磨至少 10 分钟。
8. 加入余量水和其它制备最终组合物所必需的组分。优选除去凝胶，更优选在加入任何增稠剂前除去凝胶。

当存在一些水(或其它极性物质)时，向体系中加入硅氧烷乳液是很重要的。在组合物中水有助于保持硅氧烷乳液的稳定性。

- 20 优选在制得最终的组合物之前，将硅氧烷功能聚合物与硅氧烷乳液进行预混合。若硅氧烷功能聚合物不能分散于乳液中，则优选在与硅氧烷乳液结合前，以与含 10 ~ 50 % $C_1 \sim C_3$ 一元醇，优选乙醇的水约相等的量混合。然后将该预混物加入到优选已进行预混合的组合物其它组分中。对于一元醇含量高的体系(> 约 80 %)，同样优选在与醇结合之前，
- 25 将硅氧烷乳液与硅氧烷功能聚合物进行预混合。

此外，期望一旦已加入硅氧烷乳液，便不对组合物施以高剪切作用，因为剪切会使乳液破裂。再者，典型地，在任何增稠剂或表面活性剂之后加入硅氧烷乳液。

使用方法

- 30 对于所需的最终应用，包括个人护理产品(包括头发护理、皮肤护理和指甲护理产品)、家务护理产品、汽车护理产品和涂料产品，以通常的

方式使用本发明的组合物。

- 本发明的组合物适用于例如头发定形应用。这种应用通常包括在头发干燥之前和/或之后，向干燥的、微湿的或湿的头发上施用有效量的产品，并梳理成所需的发型。产品的施用通常是将产品进行喷洒或使其雾化来进行的，其中使用适宜的装置，例如机械泵喷洒装置、压力气溶胶容器或其它适当的装置。其它头发定形组合物，包括滋补液、洗液和发用凝胶，典型地是从一般的瓶或管中发散出来，并直接施用到头发上或首先发散到手上，然后再施用到头发上。然后干燥组合物或使其干燥。“有效量”是指足以提供所需的头发持久和定形效果的量。通常，根据具体的产品配料、分配器的类型、头发的长度和发型的形状，将约 0.5g ~ 30g 产品施用到头发上。

实施例

- 下述实施例将在本发明范围内进一步说明各实施方案。实施例唯一的目的是说明作用，并不应理解为是对本发明的限定，因为在不背离本发明精神和范围的前提下，可以有许多变种。各组分由化学名称或 CTFA 名称确定。

I. 制备昆虫驱赶剂。

组分	重量 %
邻苯二甲酸二甲酯	20
正丁基三甲苯基氧化物草酸酯	4
二乙二醇单丁醚	5
Polysorbate 20	10
蒸馏水	8.7
SDA40 乙醇	40
预混物	
硅氧烷功能聚合物 - 丙烯酸/甲基丙烯酸正丁酯/(聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 大单体 -3000 分子量)(50/10/40w/w/w)M.W.=20000	.90
30 % NaOH 水溶液	.40
蒸馏水	8.00
D.C.2-1845*	3.00
	100.00

*硅氧烷微乳液(25%硅氧烷)，由 Dow Corning 获得

该批次是通过制备水和 NaOH 首先混合的预混物制备的。然后加入硅氧烷功能聚合物并搅拌 1 小时。然后加入硅氧烷乳液并使其混合良好。然后将该预混物加入到主混物中，并搅拌直至均匀。

II. 制备剃须后用的粘性洗液。

组分	重量 %
SDA40，乙醇	75.0
硬脂酸钠	6.0
甘油	4.0
丙二醇	3.0
香料	0.3
薄荷醇	0.10
蒸馏水	6.10
预混物	
Abil Si-6431*	1.00
SDA 40 乙醇	1.00
蒸馏水	1.00
DC 2-1550*	2.5
	100.00

5 *由 Goldschmidt 获得

**硅氧烷微乳液(25%硅氧烷)，由 Dow Corning 获得

将 Abil、水和乙醇混合并搅拌，直至混合良好。加入微乳液并连续搅拌，直至混合良好。在加入所有的其它组分后将预混物加入到主混物中，并使其混合良好。然后对该批次进行加热，直至硬脂酸钠溶解，然后冷却形成粘性物。

10

III. 制备浴后用的喷洒水(splash)

组分	重量 %
蒸馏水	25.9
香料油	2.50
硅氧烷功能聚合物 - N,N-二甲基丙烯酰胺/甲基丙烯酸异丁酯/(PDMS 大单体 -2000 分子量)(35/5/60w/w/w)M.W.=10000	0.50
D.C.2-1716*	1.00
Laureth-23	0.30
SDA 40 乙醇	69.80

*硅氧烷微乳液，由 Dow Corning 获得

对硅氧烷功能聚合物和 DC2-1716 进行预混合，直至混合良好，在所有组分已加入后将其加入到主混合物中并混合。

5

IV. 制备指甲油去除剂。

组分	重量 %
乙酸乙酯	27.00
丙二醇	10.00
异丙醇	25.00
丙酮	27.00
蒸馏水	8.00
预混物	
硅氧烷功能聚合物 - 丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/(PDMS 大单体-3000 分子量)(40/40/20w/w/w)M.W.=12000	0.50
氨基甲基丙醇	0.15
蒸馏水	2.00
D.C.2-8676*	0.50

*硅氧烷微乳液，由 Dow Corning 获得

将硅氧烷功能聚合物与水和氨基甲基丙醇混合，直至混合良好。然后加入微乳液并进行充分地搅拌。在所有组分已混合良好后，将预混物

加入到主混合物中。

V. 制备发胶组合物

组分	实施例 V
	%
SDA 40 醇	80.00
两性物质 28-4910(1)	4.00
氨基甲基丙醇(2)	0.72
硅氧烷乳液/表面活性剂预混物 1A	2.20
蒸馏水	13.08
总计	100.00
硅氧烷乳液/表面活性剂预混物	2A
DC-2-1550(3)	50.00
Abil Si-6431(4)	8.00
SDA 40 乙醇	21.00
蒸馏水	21.00
总计	100.00

(1)由 National Starch 商品获得

(2)由 Angus 商品获得

5 (3)硅氧烷微乳液，由 Dow Corning 获得

(4)由 Goldschmidt 获得(三嵌段共聚物，3000M.W. 聚(乙基噁唑啉)-3000M.W.聚(二甲基硅氧烷)-3000M.W.聚(乙基噁唑啉))

硅氧烷微乳液预混物：将 Abil 混入乙醇/水中，直至彻底混合。加入微乳液并搅拌，直至混合良好。

10 主混合：为帮助分散，在强力搅拌下将两性物质加入醇中。溶解后，在适中的搅拌下加入氨基甲基丙醇，然后加入 DRO 水(若使用的话)。在适中的搅拌下加入硅氧烷微乳液预混物，并再搅拌 0.5 小时，以使其彻底混合。

15 VI.-VIII.制备织物软化泵喷洒剂组合物(VI)，皮革调理剂组合物(VII)，机械用泵喷洒剂润滑剂(VIII)：

组分	实施例 VI	实施例 VII	实施例 VIII
	%	%	%
SDA 乙醇	65.00	60.00	79.00
香料	1.25	0.10	-
蒸馏水	Q.S.	Q.S.	-
甘油	-	10.00	-
	预混物	预混物	预混物
N,N-二甲基丙烯酰胺/甲基丙烯酸 异丁酯/(PDMS 大单体-2000 分子 量)(35/5/60w/w/w)M.W.=10000	0.90	-	-
DC-2-1845-HIPV(1)	-	-	12.00
DC-2-1550(2)	3.00	2.00	-
Abil Si-6431(3)	-	0.40	3.00
SDA 乙醇	-	0.40	3.00
蒸馏水	-	0.40	3.00

(1)由 Dow Corning 获得的硅氧烷微乳液，它具有 250000cps 的高内相粘度

(2)硅氧烷微乳液，由 Dow Corning 获得

(3)由 Goldschmidt 获得的三嵌段共聚物，3000M.W.(聚乙基噁唑啉)-3000M.W.(聚二

5 甲基硅氧烷)-3000M.W.(聚乙基噁唑啉)

制备方法

实施例 VI - 将硅氧烷功能聚合物和微乳液进行预混合 1 小时。加入
10 剩余的组分并搅拌，直至混合良好，之后在连续的搅拌下向其中加入预
混物，直至混合良好。

实施例 VII 和 VIII - 将 Abil 加入到水和乙醇中并搅拌，直至混合，
此时在连续的搅拌下加入微乳液。然后将该预混物加入到剩余组分已经
混合良好的主混物中。继续搅拌半小时。

IX.表面活性(甲基)丙烯酸酯-硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯三嵌段共聚物的合

成

按照 “Development of Novel Attachable Initiator for Living Radical Polymerization and Synthesis of Polysiloxane Block Copolymer;” Yoshiki Nakagawa and Krzysztof Matyjaszewski; pages 270-271; Polymer Preprints, August 1996 公开的方法, 制备(甲基)丙烯酸酯-硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯三嵌段共聚物。对上述方法作出了一些改进, 并详细描述如下。

按照上述文献所公开的方法制备乙烯基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷。根据 Gelest, Inc., 612 William Leigh Drive, Tullytown, PA 19007-6308 获得分子量不同的乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷。用分子量分别为 9400 和 6000、乙烯基取代基的百分数为 0.8 ~ 1.2 和 0.4 ~ 0.6 的乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 制备两种不同的乙烯基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷。

a) 嵌段共聚物的合成: 聚(丙烯酸正丁酯-共-甲基丙烯酸)-嵌段-聚二甲基硅氧烷-聚(丙烯酸正丁酯-共-甲基丙烯酸)

向配有磁力搅拌器和回流冷凝器的充入氩气的圆底烧瓶中, 加入乙酸丁酯(500ml), 乙烯基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷(18g), CuCl(0.66g), 4, 4'-二壬基联吡啶(5.4g), 丙烯酸丁酯(9g)和三甲基甲硅烷基甲基丙烯酸酯(9g)。然后将该溶液加热至 120 °C 并搅拌 6 小时。然后将该溶液冷却至室温并由真空过滤除去催化剂。用丙酮(100ml)稀释滤液。将所得溶液在水中进行沉淀, 收集嵌段共聚物并干燥。

用具有不同分子量的聚二甲基硅氧烷, 以相同的方式制备类似的聚合物, 其丙烯酸酯外嵌段具有不同的单体组合, 例如如这里所述的衍生自丙烯酸和甲基丙烯酸的各种不同的酯。丙烯酸酯外嵌段的单体可以这样选择, 即使得外嵌段的 T_g 高于或低于室温(约 23 °C)。