



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109071727 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(21)申请号 201680082340.0

(22)申请日 2016.12.19

(30)优先权数据

62/387,371 2015.12.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/067504 2016.12.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/112584 EN 2017.06.29

(71)申请人 路博润先进材料公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 S-J·R·许 杨奕 徐群华

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 唐秀玲

(51)Int.Cl.

C08F 220/18(2006.01)

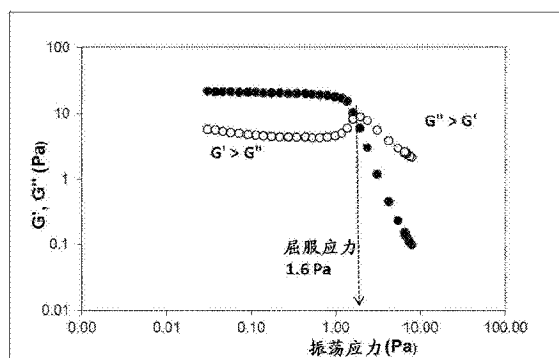
权利要求书5页 说明书44页 附图1页

(54)发明名称

碱溶胀性乳液聚合物

(57)摘要

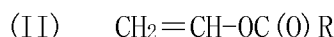
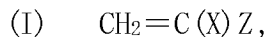
本技术涉及可用作流变改性剂的碱溶胀性乳液聚合物。本技术更具体涉及含有多不饱和两亲大分子单体的残基的碱溶胀性乳液聚合物。在一个方面中,所公开的聚合物可用于增稠含表面活性剂的水性组合物,同时为包含它们的组合物提供优异的流变性质、澄清度和长时间稳定悬浮不溶性和粒状材料的能力,以及改进的增稠效率。



1.由可聚合单体组合物制成的ASE聚合物,所述可聚合单体组合物包含:

(A) 一方面约10-75重量%、另一方面约25-65重量%和约30-60重量%的至少一种酸性乙烯基单体、其盐及其混合物;

(B) 一方面约10-90重量%、另一方面约25-75重量%和约30-60重量%的至少一种下式所示的非离子乙烯基单体：



其中,在各式(I)和(II)中,X是H或甲基;且Z是 $-C(O)OR^1$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NHR^1$ 、 $-C(O)N(R^1)_2$ 、 $-C_6H_4R^1$ 、 $-C_6H_4OR^1$ 、 $-C_6H_4Cl$ 、 $-CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 、 $-NHC(O)H$ 、N-(2-吡咯烷酮基)、N-己内酰胺基、 $-C(O)NHC(CH_3)_3$ 、 $-C(O)NHCH_2CH_2-N$ -亚乙基脲、 $-SiR_3$ 、 $-C(O)O(CH_2)_xSiR_3$ 、 $-C(O)NH(CH_2)_xSiR_3$ 或 $-(CH_2)_xSiR_3$;x是约1-6的整数;各R独立地为 C_1 - C_{18} 烷基;各 R^1 独立地为 C_1 - C_{30} 烷基,羟基取代的 C_2 - C_{30} 烷基或卤素取代的 C_1 - C_{30} 烷基;

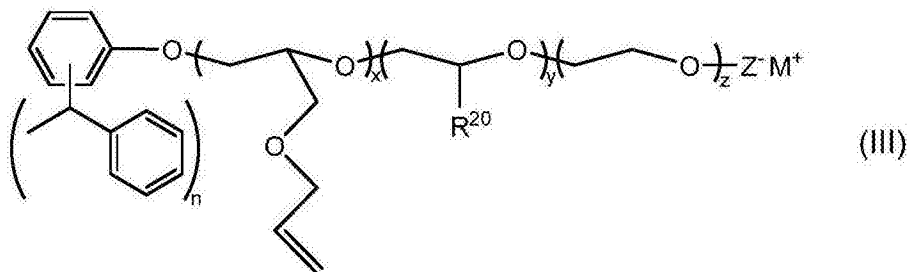
(C) 一方面约0.01-20重量%、另一方面约0.5-10重量%、再一方面约0.75-7重量%、再一方面约1-5重量%和再一方面约1.5-3重量% (基于单不饱和单体的总重量计) 的多不饱和和两亲大分子单体;和

(D) 一方面约0或0.1-3重量%、另一方面约0.25-2.5重量%和约0.5-1重量% (基于单不饱和单体的总重量计) 的至少一种多不饱和交联单体; 且其中单体组分(A)-(D)之和总计是100重量%。

2. 权利要求1的ASE聚合物,其中所述两亲大分子单体(C)含有至少两个可聚合的不饱和基团。

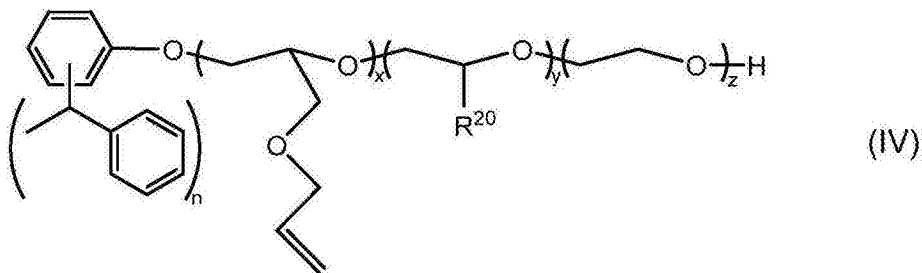
3. 权利要求1的ASE聚合物,其中所述两亲大分子单体(C)含有至少两个烯丙基。

4. 权利要求1的ASE聚合物,其中所述两亲单体(C)由下式表示:



其中R²⁰是CH₃、CH₂CH₃、C₆H₅或C₁₄H₂₉;n是1、2或3;x是2-10,y是0-200,z是4-200,更优选约5-60,最优选约5-40;Z可以是SO₃⁻或PO₃²⁻,且M⁺是Na⁺、K⁺、NH₄⁺或链烷醇胺,例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。

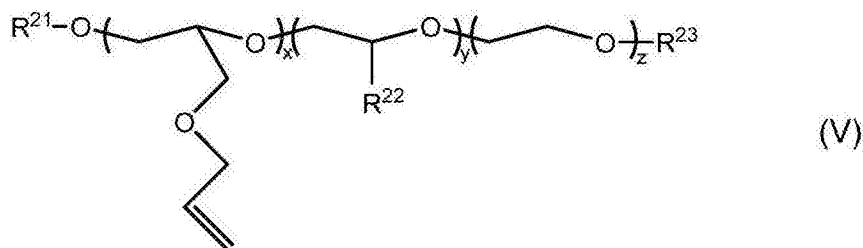
5. 权利要求1的ASE聚合物,其中所述两亲单体(C)由下式表示:



其中R²⁰是CH₃、CH₂CH₃、C₆H₅或C₁₄H₂₉;n是1、2、3;x是2-10,y是0-200,z一方面是4-200、另

一方面是约5-60和再一方面是约5-40。

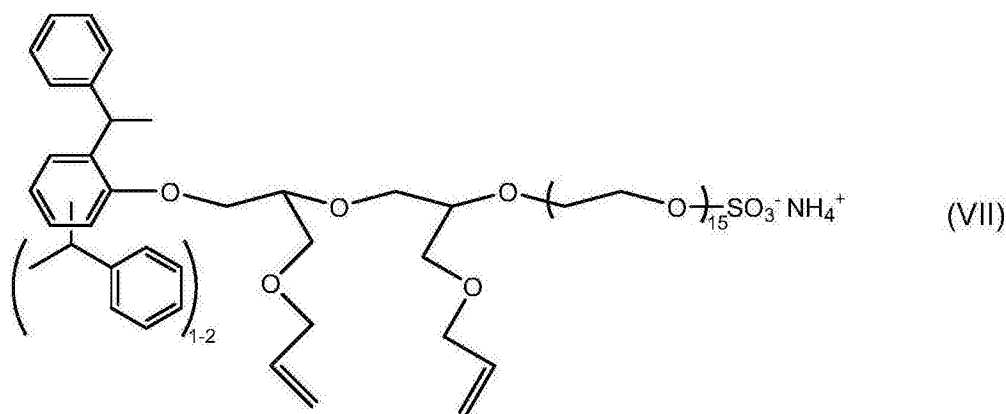
6. 权利要求1的ASE聚合物,其中所述两亲单体(C)由下式表示:



其中R²¹一方面是C₈-C₃₀烷基、烷芳基、链烯基或环烷基,另一方面是C₁₀-C₂₄烷基、芳基、烷基芳基和芳烷基芳基;R²²是CH₃、CH₂CH₃、C₆H₅或C₁₄H₂₉;x一方面是2-100和另一方面是2-10,y一方面是0-200和另一方面是0或1-50,z一方面是4-200、另一方面是约5-60和再一方面是约5-40;且R²³是H或Z⁻M⁺,其中Z可以是SO₃⁻或PO₃²⁻,且M⁺是成盐阳离子。

7. 权利要求6的ASE聚合物,其中所述成盐阳离子 M^+ 选自Na、K和 NH_4 或链烷醇胺。

8. 前述权利要求中任一项的ASE聚合物, 其中所述两亲单体 (C) 由下式表示:



9. 前述权利要求任一项的ASE聚合物, 其中所述单体组合物进一步包含至少一种多不饱和交联单体(D)。

10. 权利要求8的ASE聚合物,其中所述交联单体(D)是具有至少两个丙烯酸酯基团的多元醇丙烯酸酯、具有至少两个甲基丙烯酸酯基团的多元醇甲基丙烯酸酯及其混合物。

11. 前述权利要求中任一项的ASE聚合物, 其中所述酸性乙烯基单体(A)选自丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸; 及其盐; 及其混合物。

12. 权利要求11的ASE聚合物,其中所述盐选自碱金属盐、碱土金属盐、铵盐、烷基取代的铵盐及其混合物。

13. 前述权利要求中任一项的ASE聚合物, 其中所述非离子乙烯基单体(B)选自(甲基)丙烯酸C₁-C₈烷基酯, (甲基)丙烯酸羟基取代C₁-C₈烷基酯, C₂-C₁₀链烷酸乙烯酯, N-乙烯基吡咯烷酮, 及其混合物。

14. 前述权利要求中任一项的ASE聚合物,其中所述非离子乙烯基单体(B)选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮及其混合物。

15. 前述权利要求中任一项的ASE聚合物,其中所述单体组合物还包含基于所述单体组合物的重量计一方面约0.05-10重量%、另一方面约0.1-5重量%和再一方面约0.5-1重

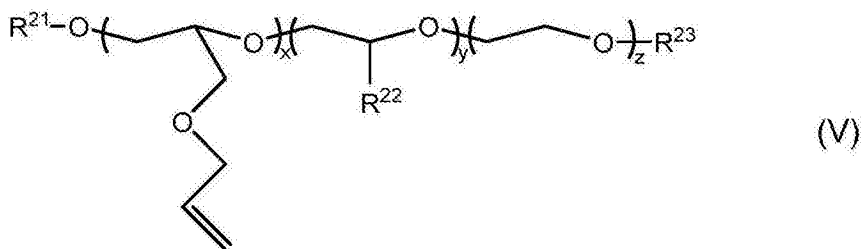
量%的至少一种链转移剂(E),且其中单体组分(A)至(D)和链转移剂(E)之和合计是所述单体组合物的100重量%。

16. 前述权利要求中任一项的ASE聚合物,其中所述可聚合单体组合物包含:

(A) 约30-60重量%的选自丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的至少一种酸性乙烯基单体或其盐;

(B) 约30-60重量%的选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮及其混合物的至少一种非离子乙烯基单体;

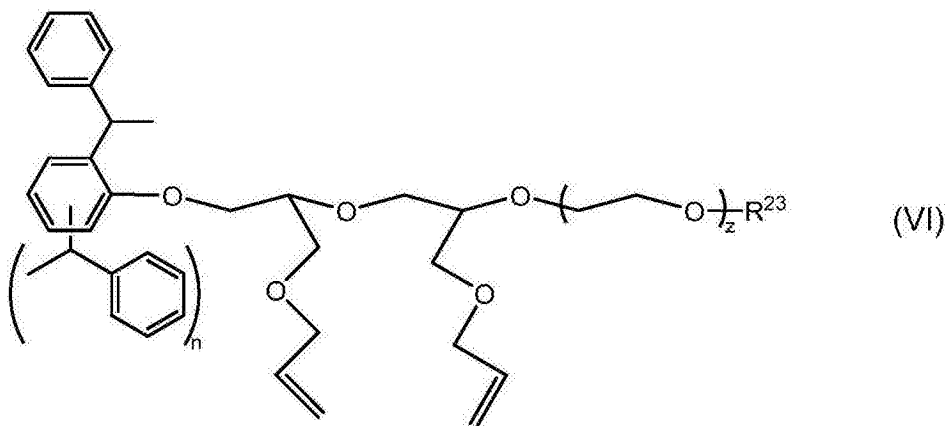
(C) 0.5重量%至约10重量%的至少一种下式所示的两亲大分子单体:



其中 R^{21} 一方面是 C_8-C_{30} 烷基、烷芳基、链烯基或环烷基,和另一方面是 $C_{10}-C_{24}$ 烷基、芳基、烷基芳基和芳烷基芳基; R^{22} 是 CH_3 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 或 $C_{14}H_{29}$;x一方面是2-100和另一方面是2-10,y一方面是0-200和另一方面是0或1-50,z一方面是4-200、另一方面是约5-60和再一方面是约5-40;且 R^{23} 是H或 ZM^+ ,其中Z可以是 SO_3^- 或 PO_3^{2-} ,且 M^+ 是成盐阳离子;和

(D) 约0或0.1重量%至约3重量%的至少一种多不饱和交联单体。

17. 前述权利要求中任一项的ASE聚合物,其中所述至少一种两亲大分子单体(C)由下式表示:



其中n是1或2;z一方面是4-40、另一方面是5-38和再一方面是10-20;且 R^{23} 是H、 $SO_3^-M^+$ 或 $PO_3^-M^+$,且M是成盐阳离子。

18. 权利要求16或17中任一项的ASE聚合物,其中所述成盐阳离子 M^+ 是Na、K和 NH_4 或链烷醇胺。

19. 权利要求16-18中任一项的ASE聚合物,其中所述可聚合单体组合物包含:

(A) 甲基丙烯酸;

(B) 选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮及其混合物的至少一种非离子单体;

(C) 至少一种式(IV)-(VII)所示的两亲大分子单体;和任选地

(D) 至少一种多不饱和交联单体。

20. 权利要求16-19中任一项的ASE聚合物,其中所述可聚合单体组合物包含:

(A) 甲基丙烯酸;

(B) 选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、新癸酸乙烯酯及其混合物的非离子单体;

(C) 选自式(IV)-(VII)所示的大分子单体的至少一种两亲大分子单体;和任选地

(D) 至少一种多不饱和交联单体。

21. 前述权利要求中任一项的ASE聚合物,其中所述单体组合物不含常规的多不饱和交联单体。

22. 一种含表面活性剂的水性组合物,其包含:

(i) 选自至少一种阴离子表面活性剂、至少一种两性表面活性剂、至少一种非离子表面活性剂、至少一种阳离子表面活性剂及其混合物的表面活性剂;

(ii) 基于总组合物重量计(所有聚合物重量基于100%活性聚合物固体)一方面约0.01-25重量%、另一方面约0.1-15重量%、再一方面约0.5-10重量%、再一方面约0.75-8重量%和另一方面约1-5重量%的至少一种选自权利要求1-23中任一项的乳液聚合物;和

(iii) 水。

23. 权利要求22的含表面活性剂的水性组合物,其进一步包含(iv)中和剂。

24. 权利要求22或23中任一项的含表面活性剂的水性组合物,其包含:

A) 一方面约5-30重量%、另一方面约6-25重量%和再一方面约8-15重量%的表面活性剂组分(i);和

B) 一方面约0.5-5重量%、另一方面约0.75-3重量%和再一方面约1-2重量%的所述乳液聚合物组分(ii)(基于总活性聚合物计)。

25. 权利要求22-24中任一项的含表面活性剂的水性组合物,其中所述阴离子表面活性剂选自碱金属和铵的烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基单甘油醚硫酸盐、烷基甘油单酯硫酸盐、烷基甘油单酯磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基烷基磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基磺基乙酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基醚磺基琥珀酸盐、烷基酰氨基磺基琥珀酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基羧酸盐、烷基酰氨基醚羧酸盐、C₁₄-C₁₆烯烃磺酸盐、酰基肌氨酸盐、酰基羟乙基磺酸盐、酰基甲基羟乙基磺酸盐、酰基N-甲基牛磺酸盐、酰基谷氨酸盐、酰基乳酰乳酸盐、酰基甘氨酸盐、酰基丙氨酸盐及其混合物。

26. 权利要求22-25中任一项的含表面活性剂的水性组合物,其中所述阴离子表面活性剂选自含有约8-22个碳原子的饱和和不饱和脂肪酸的碱金属盐或铵盐,及其混合物。

27. 权利要求22-26中任一项的含表面活性剂的水性组合物,其中所述两性表面活性剂选自(单-或二-)烷基两性乙酸盐、烷基甜菜碱、酰氨基烷基甜菜碱、酰氨基烷基磺基甜菜碱及其混合物。

28. 权利要求22-27中任一项的含表面活性剂的水性组合物,其中所述非离子表面活性剂选自C₈-C₁₈烷基葡萄糖苷和聚葡萄糖苷,蔗糖,葡萄糖,山梨糖醇,山梨糖醇酐,和C₁₀-C₁₈脂肪酸的聚甘油酯。

29. 权利要求22-28中任一项的含表面活性剂的水性组合物,其中所述阴离子表面活性剂选自烷基硫酸盐,烷基醚硫酸盐,C₁₂-C₂₂脂肪酸的盐,及其混合物。

30. 权利要求22-29中任一项的水性表面活性剂组合物,其中所述表面活性剂选自钠和

铵的十二烷基硫酸盐,钠和铵的十二烷基醚硫酸盐,C₁₄-C₁₆ α -烯烃磺酸钠,及其混合物。

31. 权利要求30的水性表面活性剂组合物,其进一步包含选自月桂基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱及其混合物的两性表面活性剂。

32. 权利要求30的含表面活性剂的水性组合物,其中所述钠和铵的十二烷基醚硫酸盐含有1-3摩尔环氧乙烷单元。

33. 权利要求22-32中任一项的含表面活性剂的水性组合物,其进一步包含不溶性材料、粒状材料或其组合。

34. 权利要求33的含表面活性剂的水性组合物,其中所述粒状材料选自云母,涂覆的云母,颜料,去角质剂,去头屑剂,粘土,膨胀性粘土,合成锂皂石,微海绵,化妆品珠粒,化妆品微囊,薄片,香精微囊,香精粒子,及其混合物。

35. 权利要求33的含表面活性剂的水性组合物,其进一步包含香精、香料、香精油及其混合物。

碱溶胀性乳液聚合物

[0001] 领域

[0002] 本技术涉及可用作水性体系的流变改性剂的碱溶胀性乳液聚合物。本技术更具体涉及含有多不饱和两亲单体的残基的碱溶胀性乳液聚合物。在一个实施方案中,所公开的聚合物可作为增稠剂用于水性和含表面活性剂的组合物,这些组合物用于配制个人护理、家庭护理、保健和油漆和涂料产品。

[0003] 背景

[0004] 流变改性剂用作各种工业、消费和药用产品中的增稠剂和结构剂。它们影响产品性能、美观性、应用和悬浮以及活性化学剂的输送。标准做法是在个人护理产品中包括流变改性剂以实现最佳流变性质。已经为提高个人护理组合物的流变特性建议各种聚合物类型,并根据化学结构、物理形式和它们的增稠机制分成几类。

[0005] 溶胀性丙烯酸系乳液聚合物在本领域中早已用于增稠水性组合物。有两大类溶胀性丙烯酸系乳液聚合物增稠剂:碱溶胀性乳液(ASE)和疏水改性的碱溶胀性乳液(HASE)。ASE增稠剂通常是由烯属可聚合单体、包括含酸基的单体(例如(甲基)丙烯酸)、含非离子基团的单体(例如(甲基)丙烯酸的非水溶性低级烷基酯)和用于交联的烯属多不饱和单体制备的交联共聚物。HASE增稠剂是通常由含酸基的单体(例如(甲基)丙烯酸)、含非离子基团的单体(例如(甲基)丙烯酸的非水溶性低级烷基酯)和含疏水基团的缔合单体(例如疏水改性的(甲基)丙烯酸的聚氧化烯酯)制备的共聚物。本技术的聚合物增稠剂不含缔合单体组分。

[0006] ASE聚合物通过流体力学增稠机制将水性体系增稠。在供货态下,该聚合物上的大部分酸基处于质子化状态。在这种状态下,聚合物分子紧密卷曲以向包含它们的水性介质赋予相对较低的粘度或悬浮性质。当用无机碱或有机碱中和时,酸基离子化以致该聚合物由于离子化(阴离子)羧酸根基团的电荷排斥而解卷和伸长。在这种流体力学增稠机制中,已中和的聚合物的增稠和悬浮作用归因于膨胀聚合物分子(微凝胶)的提高了的物理堆积,有时被称作“空间填充”或“体积排阻”。

[0007] 与ASE聚合增稠剂不同,HASE增稠剂含有沿聚合物骨架排列的疏水侧基。疏水基团经由聚环氧烷结构部分与聚合物骨架隔开。这一聚合增稠剂类别通过双重增稠机制工作。在用无机碱或有机碱中和后,HASE聚合物如对ASE流体力学增稠机制所述膨胀和溶胀。此外,沿聚合物链排列的疏水基团与彼此以及与包含该聚合物的介质中所含的外来疏水组分相互作用,以形成三维的分子内和分子间疏水缔合或网络。这些网络与由膨胀HASE链产生的流体力学排斥机制结合,产生所需的增稠作用。外来疏水组分可以是表面活性剂、油、长碳链酯、不溶性粒子等中所含的疏水基团。

[0008] 尽管流变改性剂可能增稠或增强包含其的组合物的粘度,但其不一定提供合意的屈服应力性质。屈服应力性质对实现在液体介质中的某些物理和美学特征、例如粒子的无限期悬浮、不溶性液滴、或该介质内的气泡的稳定化是至关重要的。如果该介质的屈服应力(屈服值)足以克服重力或浮力对这些粒子的影响,则分散在液体介质中的粒子会保持悬浮。可以利用屈服值作为配制工具防止不溶性液滴上升和聚结并使气泡悬浮和均匀分布在

液体介质中。通常使用屈服应力聚合物调节或改进水性组合物的流变性质。这样的性质包括、但不限于粘度改进、流速改进、抗随时间经过的粘度变化的稳定性和无限期悬浮粒子的能力。

[0009] 已知ASE流变改性聚合物进行共价交联以向分散它们的水性介质赋予屈服应力性质(Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care, Ch.6, 第233-235页; Marcel Dekker, Inc., 1999)。授予Lubrizol Advanced Materials, Inc.的美国专利No.6,635,702公开了交联ASE聚合物,其用于含表面活性剂的水性组合物以增稠和稳定含不溶性和粒状材料的产品。所公开的组合物经证实是稳定的,并具有吸引人的视觉外观。

[0010] 用于交联ASE聚合物的交联剂是含有至少两个烯属可聚合不饱和结构部分的常规交联单体。这些是具有相对较低分子量的分子(通常小于300道尔顿)。用于丙烯酸基单体的乳液聚合的示例性交联剂是多乙烯基芳族单体(例如二乙烯基苯、二乙烯基萘和三乙烯基苯);多不饱和脂环族单体(例如1,2,4-三乙烯基环己烷;邻苯二甲酸的双官能酯(例如邻苯二甲酸二烯丙酯);多烯基醚(例如三烯丙基季戊四醇、二烯丙基季戊四醇、二烯丙基蔗糖、八烯丙基蔗糖和三羟甲基丙烷二烯丙基醚);多元醇或多元酸的多不饱和酯(例如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯);亚烷基双丙烯酰胺(例如亚甲基双丙烯酰胺和亚丙基双丙烯酰胺);亚甲基双丙烯酰胺的羟基和羧基衍生物(例如N,N'-双羟甲基亚甲基双丙烯酰胺);聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯和三甘醇二(甲基)丙烯酸酯)。

[0011] 但是,一些ASE聚合物在增稠效率方面表现出不足,例如对pH、电解质浓度或产生所需目标粘度值所需的聚合物量的相对较小变化的敏感性不合意地高。此类聚合物在水性介质中的增稠效率在较低聚合物浓度下,特别是在低pH、例如小于约7的pH下倾向于低的,但在较高聚合物浓度和/或较高pH下倾向于显著提高。这种敏感性会在pH或聚合物浓度的相对较小变化下造成流变性质的不利的过大改变,例如非常急剧提高的粘度。不成比例的过大性质变化会导致难以设计在预期使用条件下具有和保持所需性能状况的组合物,以及难以生产和操作这样的组合物。因此,交联的ASE聚合物在增稠效率方面表现出不足,进而特别在低pH下,可能需要不合意地大量聚合物才能提供所需的增稠程度,并在按照足以提供所需流变性质的量使用时,可能赋予水性组合物浑浊、半透明或不透明的视觉外观。浑浊、半透明或不透明的视觉外观在美观标准重要的最终用途中是不合意的,例如在个人护理制剂、例如洗发水和沐浴液中。此外,一些ASE聚合物、例如一些交联ASE丙烯酸酯共聚物通常表现出较低的增稠效率和/或在盐和表面活性剂存在下产生浑浊、半透明或不透明的视觉外观,这也限制此类聚合物在一些体系、例如个人护理组合物中的有用性。

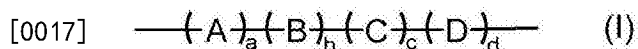
[0012] 仍然持续需要用于改进液体介质、更通常水性介质的流变性质的ASE聚合物,其能在此类液体介质中提供改进的流变、美学和/或应用性能。

[0013] 含有本技术聚合物的组合物表现出改进的增稠效率和/或视觉澄清度,同时保持屈服应力性质和长时间稳定地悬浮在此类组合物内所含的不溶性和粒状材料的能力。

[0014] 公开技术的概述

[0015] 本技术涉及碱溶胀性乳液 (ASE) 聚合物和含有所述聚合物的组合物。本技术的 ASE 聚合物是单体混合物的聚合产物, 所述单体混合物包含: (A) 至少一种酸性乙烯基单体; (B) 至少一种非离子乙烯基单体; (C) 至少一种多不饱和两亲大分子单体; 和任选 (D) 至少一种常规交联单体。

[0016] 该聚合流变改性剂是下式 (I) 所示的共聚物。



[0018] 其中 (A) 是至少一种酸性乙烯基单体残基的重复单元; (B) 是至少一种非离子乙烯基单体残基的重复单元; (C) 是至少一种两亲多不饱和大分子单体残基的重复单元; 且 (D) 是多不饱和交联单体残基; 并且其中 a、b、c 和 d 代表所述共聚物内所含的各单体重复单元的重量百分比, 且 a+b+c+d 的总和是 100 重量%。

[0019] 在一个方面中, 用于制备本技术的 ASE 聚合物的可聚合单体混合物含有链转移剂 (E)_e, 其中 e 代表在所述可聚合单体混合物中存在的链转移剂的重量百分比, 且 a+b+c+d+e 的总和是所述单体混合物的 100 重量%。

[0020] 单体残基 A、B、C 和 D 互相共价连接并可以按照无规、嵌段和支化构造排列。

[0021] 本技术的 ASE 聚合物提供具有从可倾倒液体到不可倾倒凝胶的美观合意的流变性质的组合物以及不可奔流、但可流动的组合物, 且不需要附加或辅助流变改性剂。所公开的聚合物还能悬浮磨料、颜料、颗粒、水不溶性材料, 如包囊油珠、脂质体、胶囊、有机硅、气泡等。

[0022] 有利地, 本技术的 ASE 聚合物可以非限制性地用于个人护理产品、保健产品、家庭护理产品、公共机构和工业护理产品等, 和作为例如流变改性剂、成膜剂、增稠剂、乳化剂、稳定剂、增溶剂、悬浮剂和颜料研磨添加剂用于工业化学工艺和用途。所公开的 ASE 聚合物特别可作为增稠剂用与个人护理组合物中、用于整理、涂布和印刷用途的织物处理组合物和用于工业和消费油漆和涂料中。

[0023] 本技术的 ASE 聚合物能在宽的聚合物浓度和 pH 范围内向含表面活性剂的组合物提供改进的增稠效率、长期悬浮稳定性和澄清度。

[0024] 附图简述

[0025] 图 1 现实能为含表面活性剂的制剂提供屈服应力性质的聚合物的弹性模量 (G') 和粘性模量 (G'') 与递增振荡应力幅 (Pa) 之间的示例性曲线图。该曲线图显示与制剂的屈服应力值对应的 G' 和 G'' 的交点。

[0026] 图 2 是含有对比例 5 和实施例 6 的聚合物的水分散体在所选 pH 值下的粘度 (y-轴) 与聚合物浓度 (x-轴) 之间的曲线图。

[0027] 示例性实施方案描述

[0028] 描述了根据本技术的示例性实施方案。本文所述示例性实施方案的各种修改、变通或变动如同公开的那样是本领域技术人员显而易见的。要理解的是, 依赖于本技术的教导并且这些教导借此推进该行业的所有这样的修改、变通或变动被认为在本文公开的技术的范围和精神内。

[0029] 本技术的组合物、聚合物和方法可以合适地包含、由或基本由本文所述的组分、要素、步骤和工艺描绘构成。本文中示例性公开的技术可以合适地在不存在本文中未具体公开的任何要素的情况下实施。

[0030] 除非另行指明,冠词“一”和“该”是指一个或多个。

[0031] 除非另行说明,本文中表达的所有百分比、份数和比率基于本技术的总组合物的重量计。

[0032] 当提到并入本技术的聚合物中的指定单体时,会认识到该单体作为衍生自指定单体的单元(例如单体重单元或单体残基)并入聚合物骨架中。

[0033] 本文所用的术语“两亲”是指该组分材料具有分开的亲水和疏水部分。“亲水”通常是指在分子内与水和其它极性分子相互作用的部分。“疏水”通常是指优先与油、脂肪或其它非极性分子或组分而非水性介质相互作用的部分。

[0034] 前缀“(甲基)丙烯酰”包括“丙烯酰”以及“甲基丙烯酰”。例如,术语(甲基)丙烯酸包括丙烯酸和甲基丙烯酸,术语(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯。作为进一步实例,术语“(甲基)丙烯酰胺”包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0035] 在此,除说明书和权利要求书中的其它地方外,独立数值(包括碳原子数值)或界限可以组合以形成另外的未公开和/或未指定的范围。

[0036] 尽管已对该技术的所选实施方案和方面表达了本技术的聚合物、组合物和制剂中所含的各种化合物、组分和成分的重叠重量范围,但容易看出,所公开的聚合物、组合物和制剂中各组分的具体量选自其公开的范围以调节各组分的量,以使该聚合物、组合物或制剂中所有组分的总和合计为100重量%。用量会随预期产品的用途和特征改变并且是本领域技术人员容易确定的。

[0037] 本文中提供的标题用于举例说明但不以任何方式限制所公开的技术。酸性乙烯基单体(A)

[0038] 适用于本发明的酸性乙烯基单体是含有至少一个羧酸基团、磺酸基团或膦酸基团以提供酸性或阴离子官能位点的酸性、可聚合、烯属不饱和单体。这些酸基可衍生自单酸或二酸、二羧酸的酐、二酸的单酯和它们的盐。

[0039] 合适的酸性乙烯基羧酸单体包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、柠康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸和它们的盐。可以使用马来酸、富马酸、衣康酸、乌头酸的烷基(C₁-C₁₈)单酯和它们的盐,例如马来酸氢甲酯、马来酸单异丙酯、富马酸氢丁酯作为酸性乙烯基单体。也可以使用二羧酸的酐,例如马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐和它们的盐作为酸性乙烯基单体。在长时间暴露在水中时或在升高的pH下,这样的酐通常水解成相应的二酸。

[0040] 合适的含磺酸基团的单体包括但不限于乙烯基磺酸、甲基丙烯酸2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPSTM单体)、烯丙氧基苯磺酸等。

[0041] 合适的含膦酸基团的单体的非限制性实例包括乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、3-丙烯酰氨基丙基膦酸等。

[0042] 酸性乙烯基单体的合适的盐包括但不限于碱金属盐,如钠、钾和锂盐;碱土金属盐,如钙和镁盐;铵盐;和烷基取代铵盐,如2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺等的盐。

[0043] 酸性乙烯基单体和/或其盐可以独立地或以两种或更多种的混合物用在用于制备本发明聚合物的单体混合物中。酸性乙烯基单体构成总单体混合物的一方面约5-75重量%、另一方面约10-65重量%、再一方面约25-60重量%和再一方面约30-45重量%,基于

单体总重量计。

[0044] 非离子乙烯基单体 (B)

[0045] 适用于本技术的非离子乙烯基单体是可共聚、非离子、烯属不饱和的单体。非离子是指该单体(或单体重单元)不含正或负电荷并且当暴露在酸性或碱性pH下时不会在水溶液中离子化。非离子乙烯基单体可以是水溶性或水不溶性的。在本技术的一个方面中,非离子乙烯基单体是选自式 (I) 的至少一种化合物,选自式 (II) 的至少一种化合物,和选自式 (I) 和式 (II) 的化合物的混合物:

[0046] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})\text{Z}$ (I)

[0047] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}(\text{O})\text{R}$ (II)

[0048] 其中,在各式 (I) 和 (II) 中,X是H或甲基;且Z是 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^1$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{H}$ 、N-(2-吡咯烷酮基)、N-己内酰胺基、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{-N-}$ 亚乙基脲、 $-\text{SiR}_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{SiR}_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{SiR}_3$ 或 $-(\text{CH}_2)_x\text{SiR}_3$;x是约1-6的整数;各R独立地为直链和支化的 C_1 - C_{18} 烷基;各 R^1 独立地为直链和支化的 C_1 - C_{30} 烷基、羟基取代的直链和支化 C_2 - C_{30} 烷基或卤素取代的直链和支化 C_1 - C_{30} 烷基。

[0049] 合适的水不溶性非离子乙烯基单体的非限制性实例包括(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{30} 烷基酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯及其混合物; C_1 - C_{30} 烷基(甲基)丙烯酰胺;苯乙烯;取代的苯乙烯,如乙基苯(例如2-甲基苯乙烯)、丁基苯、异丙基苯、对氯苯等;乙烯基酯,如乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯等;不饱和腈,如甲基丙烯腈、丙烯腈等;和不饱和硅烷,如三甲基乙烯基硅烷、二甲基乙基乙烯基硅烷、烯丙基二甲基苯基硅烷、烯丙基三甲基硅烷、3-丙烯酰氨基丙基三甲基硅烷、甲基丙烯酸3-三甲基甲硅烷基丙酯,及其混合物。

[0050] 合适的水溶性非离子乙烯基单体的非限制性实例是(甲基)丙烯酸 C_2 - C_6 羟烷基酯(例如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯和(甲基)丙烯酸4-羟丁酯);甘油单(甲基)丙烯酸酯;三(羟甲基)乙烷单(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯;N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺;2-羟乙基(甲基)丙烯酰胺;3-羟丙基(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酰胺;N-乙基己内酰胺;N-乙基吡咯烷酮;甲基丙烯酰氨基乙基-N-亚乙基脲(例如 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{-N-}$ 亚乙基脲), C_1 - C_4 烷氧基取代的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺,如(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯,及其混合物。

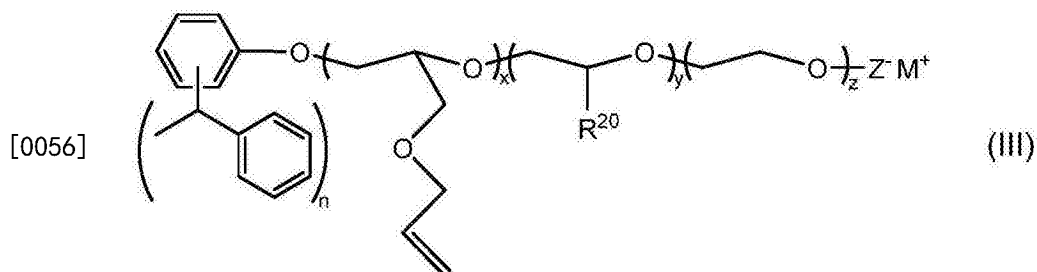
[0051] 非离子乙烯基单体构成总单体混合物的一方面约10-90重量%、另一方面约25-75重量%和再一方面约30-60重量%,基于单体总重量计。

[0052] 两亲多不饱和大分子单体 (C)

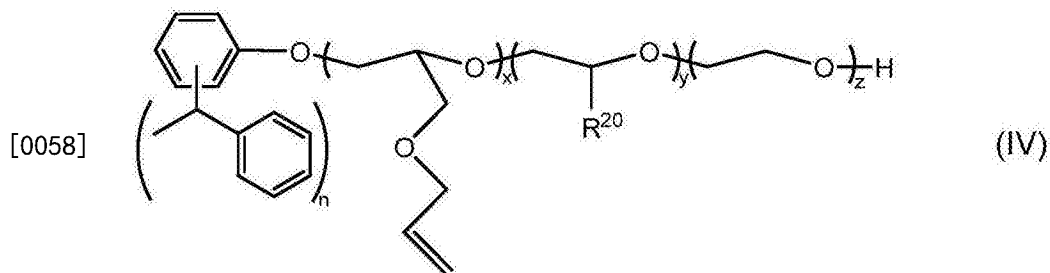
[0053] 两亲多不饱和大分子单体含有疏水结构部分和亲水结构部分。疏水结构部分提供油性,且亲水结构部分提供水溶性。该大分子单体的两亲性质向包含其的聚合物赋予类似表面活性剂的性质。

[0054] 两亲多不饱和大分子单体具有一方面至少500道尔顿、另一方面500-60,000道尔顿、再一方面1,000-50,000道尔顿、再一方面1500-30,000道尔顿和再一方面2,000-25,000道尔顿的分子量。

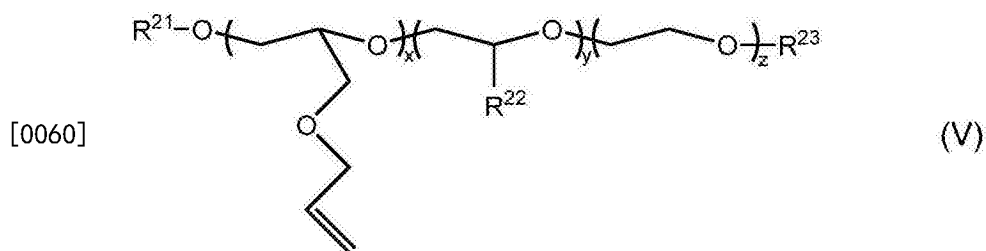
[0055] 在一个方面中,适用于本技术的示例性的两亲多不饱和大分子单体可包括但不限于下式所示的化合物,如US 2013/0047892 (2013年2月28日公开,授予Palmer, Jr. 等人) 中公开的那些:



[0057] 其中 R^{20} 是 CH_3 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 或 $C_{14}H_{29}$; n 是1、2或3; x 是2-10, y 是0-200, z 是4-200, 更优选约5-60, 最优选约5-40; Z 可以是 SO_3^- 或 PO_3^{2-} , 且 M^+ 是 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或链烷醇胺, 例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺;

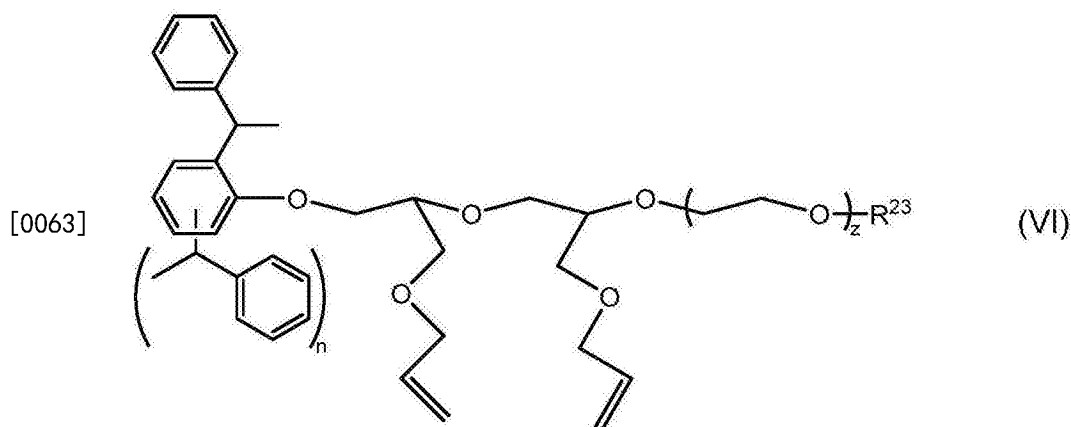


[0059] 其中 R^{20} 是 CH_3 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 或 $C_{14}H_{29}$; n 是1、2、3; x 是2-10, y 是0-200, z 一方面是4-200, 另一方面是约5-60和再一方面是约5-40;

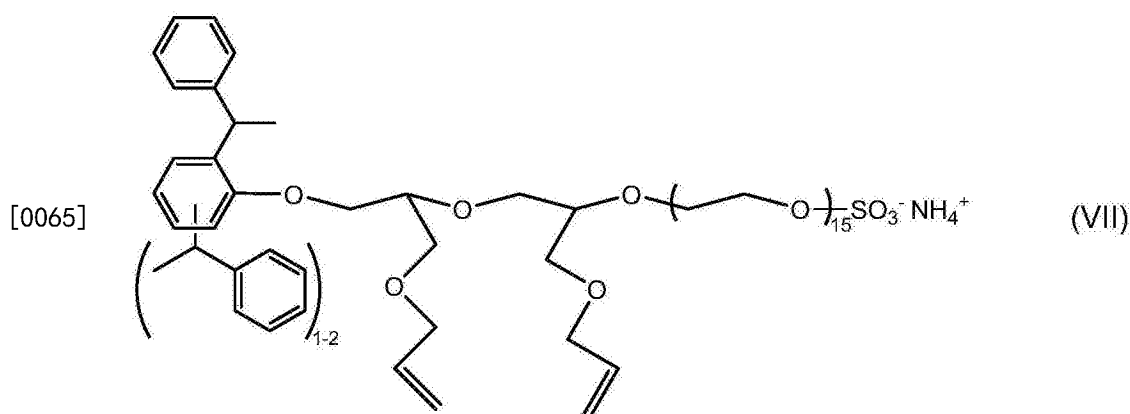


[0061] 其中 R^{21} 一方面是 C_8 - C_{30} 烷基、烷芳基、链烯基或环烷基, 另一方面是 C_{10} - C_{24} 烷基、芳基、烷基芳基和芳烷基芳基; R^{22} 是 CH_3 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 或 $C_{14}H_{29}$; x 一方面是2-100和另一方面是2-10, y 一方面是0-200和另一方面是0或1-50, z 一方面是4-200、另一方面是约5-60和再一方面是约5-40; 且 R^{23} 是H或 $Z^- M^+$, 其中 Z 可以是 SO_3^- 或 PO_3^{2-} , 且 M^+ 是 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或链烷醇胺, 例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。

[0062] 在一个方面中, 该多不饱和大分子单体选自式 (V)、(VI) 或 (VII) 所示的化合物:



[0064] 其中 n 是1或2; z 一方面是4-40、另一方面是5-38和再一方面是10-20;且 R^{23} 是H、 $SO_3^- M^+$ 或 $PO_3^- M^+$,且 M 选自Na、K和 NH_4 。



[0066] 在一个实施方案中,两亲多不饱和大分子单体的用量可以是基于用于制备本技术ASE聚合物的单不饱和单体的总重量计的一方面约0.01-20重量%,另一方面约0.5-10重量%,再一方面约0.75-7重量%,再一方面约1-5重量%,和再一方面约1.5-3重量%。换言之,可以基于重量份(100%活性材料)/100重量份(100%活性材料)的用于制备本技术ASE聚合物的总单不饱和单体计算两亲大分子单体的量。

[0067] 在一个实施方案中,两亲多不饱和大分子单体在分子中含有平均约1.5-2个不饱和和结构部分。

[0068] 交联单体(D)

[0069] 在一个实施方案中,除两亲大分子单体外,可用于实施本技术的聚合物任选地还从常规交联单体(D)制备。利用该交联单体将共价交联聚合到聚合物骨架中。该交联剂是含有至少两个烯属可聚合的不饱和结构部分的常规交联单体。这些是具有相对较低分子量的化合物(小于300道尔顿)。在一个方面中,该交联单体是含有至少2个不饱和结构部分的多不饱和化合物。在另一方面中,该交联单体含有至少3个不饱和结构部分。示例性的多不饱和化合物包括二(甲基)丙烯酸酯化合物,如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2'-双(4-(丙烯酰氧基-丙氧基苯基)丙烷和2,2'-双(4-(丙烯酰氧基二乙氧基-苯基)丙烷;三(甲基)丙烯酸酯化合物,如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯和四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯;四(甲基)丙烯酸酯化合物,如

双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;六(甲基)丙烯酸酯化合物,如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯;烯丙基化合物,如(甲基)丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯和马来酸二烯丙酯;每分子具有2-8个烯丙基的蔗糖的多烯丙醚,季戊四醇的多烯丙醚,如季戊四醇二烯丙醚、季戊四醇三烯丙醚和季戊四醇四烯丙醚及其组合;三羟甲基丙烷的多烯丙醚,如三羟甲基丙烷二烯丙醚、三羟甲基丙烷三烯丙醚及其组合。其它合适的多不饱和化合物包括二乙烯基二醇、二乙烯基苯和亚甲基双丙烯酰胺。

[0070] 在另一方面中,合适的多不饱和单体可通过由环氧乙烷或环氧丙烷或其组合制成的多元醇与不饱和酸酐例如马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐的酯化反应或与不饱和异氰酸酯例如3-异丙烯基- α - α -二甲基苯异氰酸酯的加成反应合成。

[0071] 也可以利用两种或更多种上述多不饱和化合物的混合物交联本技术的ASE聚合物。

[0072] 在本技术的一个实施方案中,交联单体的量一方面是0至约1重量%,另一方面是约0.01-0.75重量%,再一方面是约0.1-0.5,和再一方面是约0.15-0.3重量%,所有重量百分比基于用于制备本技术ASE聚合物的单不饱和单体的总重量计。换言之,可以基于重量份(100%活性材料)/100重量份(100%活性材料)的用于制备本技术聚合物的总单不饱和单体计算下文所述的常规交联单体的量。

[0073] 在一个实施方案中,本技术的ASE聚合物由不含与本文所述两亲大分子单体不同的任何多不饱和单体(例如常规交联剂)的单体混合物制备。

[0074] ASE聚合物的合成

[0075] 本技术的线性和ASE聚合物可以使用常规的自由基乳液聚合技术制备。该聚合方法在惰性气体例如氮气下在不存在氧气的情况下进行。该聚合可以在合适的溶剂体系、例如水中进行。可以使用次要量的烃溶剂、有机溶剂及其混合物。通过导致生成合适自由基的任何手段引发该聚合反应。可以使用热衍生自由基,其中由过氧化物、氢过氧化物、过硫酸盐、过碳酸盐、过氧酯、过氧化氢和偶氮化合物的热均裂生成自由基物质。根据用于聚合反应的溶剂体系,引发剂可以是水溶性或水不溶性的。

[0076] 引发剂化合物的用量可以是基于干聚合物总重量计的一方面最多30重量%,另一方面0.01-10重量%,和再一方面0.2-3重量%。

[0077] 示例性的自由基水溶性引发剂包括但不限于无机过硫酸盐化合物,如过硫酸铵、过硫酸钾和过硫酸钠;过氧化物,如过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰和过氧化月桂酰;有机氢过氧化物,如氢过氧化枯烯和氢过氧化叔丁基;有机过酸,如过乙酸,和水溶性偶氮化合物,如在烷基上具有水增溶取代基的2,2'-偶氮双(叔烷基)化合物。示例性的自由基油性化合物包括但不限于2,2'-偶氮二异丁腈等。过氧化物和过酸可任选用还原剂活化,如亚硫酸氢钠、钠甲醛或抗坏血酸、过渡金属、胂等。

[0078] 在一个方面中,偶氮聚合催化剂包括可获自DuPont的 **Vazo**[®] 自由基聚合引发剂,如 **Vazo**[®] 44 (2,2'-偶氮双(2-(4,5-二氢咪唑基)丙烷)、**Vazo**[®] 56 (2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)二盐酸盐)、**Vazo**[®] 67 (2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)) 和 **Vazo**[®] 68 (4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)), 和来自Wako Chemicals的VA-086 (2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰

胺])。

[0079] 在乳液聚合法中,可以有利地借助表面活性辅助剂稳定单体/聚合物液滴或粒子。通常,这些是乳化剂或保护胶体。所用的乳化剂可以是阴离子型、非离子型、阳离子型或两性的。阴离子型乳化剂的实例是烷基苯磺酸、磺化脂肪酸、磺基琥珀酸盐、脂肪醇硫酸盐、烷基酚硫酸盐和脂肪醇醚硫酸盐。可用的非离子型乳化剂的实例是烷基酚乙氧基化物、伯醇乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、链烷醇酰胺乙氧基化物、脂肪胺乙氧基化物、EO/PO嵌段共聚物和烷基聚葡萄糖苷。所用阳离子型和两性乳化剂的实例是季化胺烷氧基化物、烷基甜菜碱、烷基酰氨基甜菜碱和磺基甜菜碱。

[0080] 典型保护胶体的实例是纤维素衍生物,聚乙二醇,聚丙二醇,乙二醇和丙二醇的共聚物,聚乙酸乙烯酯,聚乙烯醇,部分水解的聚乙烯醇,聚乙烯醚,淀粉和淀粉衍生物,葡聚糖,聚乙烯基吡咯烷酮,聚乙烯基吡啶,聚乙烯亚胺,聚乙烯基咪唑,聚乙烯基琥珀酰亚胺,聚乙烯基-2-甲基琥珀酰亚胺,聚乙烯基-1,3-噁唑烷-2-酮,聚乙烯基-2-甲基咪唑啉,和马来酸或酞酐共聚物。乳化剂或保护胶体通常以基于单体总重量计的0.05-20重量%的浓度使用。

[0081] 任选可以使用已知的氧化还原引发剂体系作为聚合引发剂。这样的氧化还原引发剂体系包括氧化剂(引发剂)和还原剂。合适的氧化剂包括例如过氧化氢,过氧化钠,过氧化钾,氢过氧化叔丁基,氢过氧化叔戊基,氢过氧化枯烯,过硼酸钠,过磷酸及其盐,高锰酸钾,和过二硫酸的铵或碱金属盐,通常以基于干聚合物重量计0.01-3.0重量%的含量使用。合适的还原剂包括例如含硫的酸的碱金属盐和铵盐,如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠、次硫酸钠(hydrosulfite)、硫化钠、氢硫化钠或连二亚硫酸钠,甲脒亚磺酸,羟基甲磺酸,丙酮亚硫酸氢盐,胺,如乙醇胺,乙醇酸,水合乙醛酸,抗坏血酸,异抗坏血酸,乳酸,甘油酸,苹果酸,2-羟基-2-亚磺酸盐基乙酸,酒石酸,和上述酸的盐,通常以基于干聚合物重量计0.01-3.0重量%的含量使用。在一个方面中,可以使用过氧二硫酸盐与碱金属或铵亚硫酸氢盐的组合,例如过氧二硫酸铵和亚硫酸氢铵。在另一方面中,可以使用含过氧化氢的化合物(氢过氧化叔丁基)作为氧化剂与抗坏血酸或异抗坏血酸作为还原剂的组合。含过氧化物的化合物与还原剂之间的比率在30:1至0.05:1的范围内。

[0082] 该聚合反应可以在一方面20-200℃、另一方面50-150℃、再一方面60-100℃的温度下进行。

[0083] 该聚合可以在链转移剂(G)的存在下进行。合适的链转移剂包括但不限于含硫代和二硫化物的化合物,如C₁-C₁₈烷基硫醇,如叔丁基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、十六烷基硫醇、十八烷基硫醇;巯基醇,如2-巯基乙醇、2-巯基丙醇;巯基羧酸,如巯基乙酸和3-巯基丙酸;巯基羧酸酯,如巯基乙酸丁酯、巯基乙酸异辛酯、巯基乙酸十二烷基酯、3-巯基丙酸异辛酯和3-巯基丙酸丁酯;硫酯;C₁-C₁₈烷基二硫化物;芳基二硫化物;多官能硫醇,如三羟甲基丙烷-三-(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇-四-(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇-四-(巯基乙酸酯)、季戊四醇-四-(硫代乳酸酯)、二季戊四醇-六-(巯基乙酸酯)等;亚磷酸酯和次磷酸酯;C₁-C₄醛,如甲醛、乙醛、丙醛;卤烷基化合物,如四氯化碳、溴三氯甲烷等;羟铵盐,如羟铵硫酸盐;甲酸;亚硫酸氢钠;异丙醇;和催化链转移剂,例如钴络合物(例如钴(II)螯合物)。

[0084] 链转移剂的用量通常是基于聚合介质中存在的单体总重量计的一方面约0.05-10

重量%，另一方面约0.1-5重量%，再一方面约0.5-1重量%。

[0085] 乳液法

[0086] 在本技术的一个示例性方面中，本技术的ASE聚合物经乳液法聚合。该乳液法可以如本领域中公知的那样在单反应器或多反应器中进行。单体可作为分批混合物添加或各单体可以在分级法中计量加入反应器中。乳液聚合中的典型混合物包含水、单体、引发剂（通常水溶性）和乳化剂。单体可根据乳液聚合领域中的公知方法在单级、两级或多级聚合法中乳液聚合。在两级聚合法中，首先在水性介质中加入第一阶段单体并聚合，接着加入第二阶段单体并聚合。该水性介质任选可含有有机溶剂。如果使用，有机溶剂少于水性介质的约5重量%。水混溶性有机溶剂的合适实例包括但不限于酯、烷撑二醇醚、烷撑二醇醚酯、较低分子量脂族醇等。

[0087] 为了促进单体混合物的乳化，在至少一种表面活性剂存在下进行乳液聚合。在一个实施方案中，在基于单体总重量计一方面约0.2-5重量%、另一方面约0.5-3重量%和再一方面约1-2重量%的量的表面活性剂（活性重量基础）存在下进行乳液聚合。该乳液聚合反应混合物还包括以基于单体总重量计约0.01-3重量%的量存在的一种或多种自由基引发剂。该聚合可以在水性介质或水醇介质中进行。用于促进乳液聚合的表面活性剂包括阴离子型、非离子型、两性和阳离子型表面活性剂及其混合物。最常使用阴离子型和非离子型表面活性剂及其混合物。

[0088] 适用于促进乳液聚合的阴离子表面活性剂是本领域中公知的，并包括但不限于（C₆-C₁₈）烷基硫酸盐，（C₆-C₁₈）烷基醚硫酸盐（例如十二烷基硫酸钠和十二烷基醚硫酸钠），十二烷基苯磺酸的氨基盐和碱金属盐，如十二烷基苯磺酸钠和二甲基乙醇胺十二烷基苯磺酸盐，（C₆-C₁₆）烷基苯氧基苯磺酸钠，（C₆-C₁₆）烷基苯氧基苯磺酸二钠，（C₆-C₁₆）二-烷基苯氧基苯磺酸二钠，月桂醇聚醚-3磺基琥珀酸二钠，二辛基磺基琥珀酸二钠，二-仲丁基萘磺酸钠，十二烷基二苯基醚磺酸二钠，正十八烷基磺基琥珀酸二钠，支链醇乙氧基化物的磷酸酯等。

[0089] 适用于促进乳液聚合的非离子表面活性剂是本领域中公知的，并包括但不限于直链或支化C₈-C₃₀脂肪醇乙氧基化物，如辛醇乙氧基化物、月桂醇乙氧基化物、肉豆蔻醇乙氧基化物、鲸蜡醇乙氧基化物、硬脂醇乙氧基化物、鲸蜡硬脂醇乙氧基化物、甾醇乙氧基化物、油醇乙氧基化物和山嵛醇乙氧基化物；烷基酚烷氧基化物，如辛基酚乙氧基化物；和聚氧乙炔聚氧丙烯嵌段共聚物等。下面描述适合作为非离子表面活性剂的一些脂肪醇乙氧基化物。其它可用的非离子表面活性剂包括聚氧乙二醇的C₈-C₂₂脂肪酸酯，乙氧基化单-和二甘油酯，失水山梨糖醇酯和乙氧基化失水山梨糖醇酯，C₈-C₂₂脂肪酸二醇酯，环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，及其组合。各上述乙氧基化物中的环氧乙烷单元数可以一方面是2和更多，另一方面是2至约150。

[0090] 任选地，在该聚合体系中可包括乳液聚合领域中公知的其它乳液聚合添加剂和加工助剂，如辅助乳化剂、保护胶体、溶剂、缓冲剂、螯合剂、无机电解质、聚合稳定剂、杀生物剂和pH调节剂。

[0091] 在本技术的一个实施方案中，保护胶体或辅助乳化剂选自具有一方面约80-95%、另一方面约85-90%的水解度的聚乙烯醇（PVA）。市售PVA是Sekisui Specialty Chemicals出售的Selvol™ 502和203。

[0092] 在典型的两级乳液聚合中，在惰性气氛下将单体混合物添加到第一反应器中的乳

化表面活性剂(例如阴离子表面活性剂)水溶液中。可以按需要添加任选的加工助剂(例如保护胶体、辅助乳化剂)。搅拌反应器内容物以制备单体乳液。在惰性气氛下向配有搅拌器、惰性气体入口和进料泵的第二反应器中加入所需量的水和附加阴离子表面活性剂和任选加工助剂。在混合搅拌下加热第二反应器的内容物。在第二反应器的内容物达到约55-98℃的温度后,将自由基引发剂注入在第二反应器中由此形成的表面活性剂水溶液中,并将来自第一反应器的单体乳液在通常约0.5-4小时的时段内逐渐计量加入第二反应器中。将反应温度控制在约45-95℃的范围内。在单体添加完成后,可任选将追加量的自由基引发剂添加到第二反应器中并通常将所得反应混合物在约45-95℃的温度下保持足以完成该聚合反应的时间以获得聚合物乳液。

[0093] 制成的聚合物乳液产物可以含有基于该乳液重量计一方面约1-60%的总活性聚合物固含量(TS),另一方面约10-50%的总聚合物固含量,再一方面约15-45%的总聚合物固含量,再一方面约25-35%和约30-32%。

[0094] 在一个方面中,聚合物产物是无规共聚物,并具有一方面高于约500,000至至少约10亿道尔顿或更大、另一方面约600,000至约45亿道尔顿和再一方面约1,000,000至约3,000,000道尔顿、再一方面约1,500,000至约2,000,000道尔顿的数均分子量,这通过用聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)校准的凝胶渗透色谱法(GPC)测得(参见TDS-222,2007年10月15日,Lubrizol Advanced Materials, Inc.,其经此引用并入本文)。

[0095] 在任何中和之前,制成的聚合物乳液通常具有约2至不大于约5.5的pH,以及在环境室温下不大于约100毫帕斯卡秒(mPa·s)的布鲁克菲尔德粘度(心轴No.2,20rpm)。

[0096] 任选地,制成的聚合物乳液可通过将pH调节到约3-7.5或更大的值而进一步加工,如果需要碱性pH,则使用碱性材料,优选碱金属氢氧化物、有机碱等。该聚合物乳液通常在中性至碱性pH下溶胀到大于约100mPa·s的粘度并形成粘性溶液或凝胶,并且该聚合物在这样的pH值下、甚至在大于约12的pH值下通常是基本稳定的。该聚合物乳液可以用水或溶剂稀释或通过蒸发一部分水浓缩。或者,可以利用本领域中公知的设备,例如喷雾干燥机、转筒干燥机或冷冻干燥机,将所得的聚合物乳液基本干燥成粉末或结晶形式。

[0097] 可以通过视需要将各种已知添加剂和常规辅助剂和溶剂并入该乳液产物而利用该ASE聚合物,以实现最终组合物的预期使用形式且不会改变或不利地影响该聚合物的性能或性质。或者,可以使用常规混合设备将该聚合物作为成分并入优选液体形式的制剂中。

[0098] 本技术的ASE聚合物可用作成膜剂。当所选ASE聚合物成膜剂的玻璃化转变温度(T_g)明显高于环境室温时,可以通过在该制剂中包括添加剂、例如聚结剂、增塑剂及其混合物来调节该ASE成膜剂的T_g,以达到所需的T_g。这样的添加剂可通过将ASE聚合物的T_g降低到环境室温或所需温度而助于成膜。

[0099] 本技术的ASE聚合物可以例如但不限于作为流变改性剂、悬浮剂、成膜剂、增稠剂、稳定剂、乳化剂、增溶剂等用于在用于个人护理产品、局部保健产品、家庭护理产品、公共机构和工业(I&I)产品和工业工艺中的配制组合物中。上述产品通常可含有如本领域中公知的各种添加剂和常规助剂,包括但不限于酸化或碱化pH调节剂和缓冲剂;定型剂和辅助成膜剂,如树胶、树脂、合成或天然来源的聚合物等;辅助流变改性剂,如增粘聚合增稠剂或胶凝剂,添加剂,如乳化剂、乳液稳定剂、蜡、分散剂等,和粘度控制剂,如溶剂、电解质等;头发和皮肤调理剂,如抗静电剂、合成油、植物或动物油、硅油、单体或聚合季化铵盐、润肤剂、保

湿剂、润滑剂、防晒剂等；化学烫发或矫直剂；染发剂，如用于临时、半永久或永久染发的颜料和染料；表面活性剂，如阴离子型、阳离子型、非离子型、两性和两性离子表面活性剂；聚合物膜改性剂，如增塑剂、保湿剂、增粘剂、消粘剂、润湿剂等，产品整理剂，如螯合剂、不透明剂、珠光剂、防腐剂、香料、增溶剂，着色剂，如颜料和染料，UV吸收剂等；推进剂（水混溶或水不混溶），如氟化烃、液体挥发性烃、压缩气体等；及其混合物。

[0100] 在一个实施方案中，本技术的ASE聚合物可用于将粒状材料和不溶性液滴悬浮在水性组合物内。这样的流体可用于油气、个人护理、家庭护理、油漆、涂料和墨水和胶粘剂/粘合剂组合物中。

[0101] 稳定的组合物在长时间内、例如在45℃下至少一个月保持平滑、可接受的流变学以及良好的剪切稀化性质，没有显著的粘度提高或降低，且没有相分离、例如沉降或乳油化（浮到表面）或澄清度损失。

[0102] 在涂料、墨水和胶粘剂/粘合剂工业中，本技术的ASE聚合物可用于调节液体组合物的粘度，从而：a) 控制或最小化比连续介质（通常水基）更致密或不如连续介质致密的固体粒子、分散液体、截留气体和颗粒的沉降或乳油化（助于悬浮）；b) 控制涂料、墨水或胶粘剂的连续或不连续层施加到基底上的施加粘度；c) 将涂料、墨水或胶粘剂在刚施加后或在施加后直至该涂料、墨水或胶粘剂形成连续胶凝聚合物时的运动或流动减至最低；e) 在一些施加工艺中减轻飞溅和雾化；f) 等等，以在这些用途中促进最佳储存、易施加性和最终表面光洁度。该涂料、墨水和胶粘剂可包含粒状或纤维填料、颜料、染料、其它聚合物、表面活性剂和/或分散剂、聚结助剂、增塑剂、杀生物剂和用于涂料、墨水和胶粘剂的其它常规添加剂。该涂料可用在金属、塑料、木材、砖石结构、织物、纸等上。该墨水可用在任何墨水基底，如纸、聚合物、机织织物、非织造物、膜等上。该ASE聚合物有助于涂料、墨水或胶粘剂的粘度控制和光学澄清度（有助于着色的组合物的颜色强度）。

[0103] 在个人护理、局部保健和家庭护理工业中，本技术的ASE聚合物可用作流变改性剂以增稠水性和含表面活性剂的组合物，以及改进含表面活性剂的组合物、头发和皮肤护理组合物和化妆品的屈服应力（不溶性和粒状材料的稳定悬浮）性质。ASE聚合物可用于悬浮不溶性有机硅、不透明剂和珠光剂（例如云母、涂覆的云母）、颜料、去角质剂、去头屑剂、粘土、膨胀性粘土、合成锂皂石（laponite）、气泡（美观气泡）、脂质体、微海绵、化妆品珠粒、香精微囊、香精粒子、包含有益剂的微囊和粒子、化妆品微囊和薄片。本技术的ASE聚合物可以使这些材料在23℃下稳定悬浮一方面至少一个月、另一方面至少6个月、再一方面至少一年。

[0104] 用于个人护理和局部保健的组合物可包含化妆品和药学文献中已知的需要流变改性或增稠的任何化妆品、盥洗用品和局部药物制剂。可包括该ASE聚合物作为流变改性剂的典型个人护理制剂包括但不限于洗发水、化学和非化学卷发和直发产品，发型维持产品，用于指甲、手、脚、面部、头皮和身体的乳剂型洗剂和霜剂，染发剂，面部和身体彩妆，指甲护理产品，收敛剂，除臭剂，止汗剂，脱毛剂，护肤霜和化妆水，如防晒霜，皮肤和身体清洁剂，皮肤调理剂，爽肤水，皮肤紧致组合物，液体皂，皂条，沐浴产品，剃须产品等。为了清洁或舒缓而施加到皮肤和粘膜上的用于局部保健的配制组合物与用于相同产品形式的个人护理产品的许多相同的生理容许化妆品成分和化学惰性成分混配，区别主要在于成分的纯度等级和局部活性药物的存在。例如，局部保健产品包括口腔卫生产品，如牙膏、口腔混悬剂和

口腔护理产品,其可分类为药品或非处方产品并包括含有植物药物或营养保健成分的药妆品。

[0105] 用于个人护理和局部保健的组合物可以是、但不限于:液体,如冲洗剂,凝胶,喷雾剂,乳液,如洗剂和霜,洗发水,发蜡,泡沫,软膏,片剂,棒,如唇部护理产品,彩妆和栓剂和类似产品的形式,将其施加到皮肤和头发上并与其保持接触直至通过用水冲洗或用洗发水或皂洗涤除去。凝胶可以是软质、硬质或可挤压的。乳液可以是水包油、油包水或多相的。喷雾剂可以从手动泵送的手指驱动喷雾器输送的非加压气溶胶,或可以是加压气溶胶。ASE聚合物可以配制在气溶胶组合物、例如形成喷雾、摩丝或泡沫的制剂中,其中需要化学或气体推进剂。所用的生理和环境容许的推进剂、例如压缩气体、氟化烃和液体挥发性烃及其用量和合适的组合是化妆品和制药领域和文献中公知的。

[0106] 个人护理和化妆品成分及其功能的详尽名单例如出现在INCI Dictionary (笼统而言),特别是第7版的第2卷,第4节中,其经此引用并入本文。配制个人护理和保健产品的领域的技术人员认识到,一些成分是多功能的并因此可以在制剂中发挥多于一种功能。因此,用作个人护理或保健产品组分的ASE聚合物的量不受限制,只要配制的组合物的用途和性质发挥其预期功能即可。

[0107] 含有本技术的ASE聚合物作为流变改性剂的典型家庭护理和I&I护理产品包括但不限于:用于厨房和浴室台面、瓷砖表面和用具(包括在此处使用或位于此处的电器)的表面清洁剂,厕所清洁剂,包括马桶边缘凝胶,地板清洁剂,墙壁清洁剂,抛光剂,空气清洗凝胶,洗涤剂,餐具和衣物处理剂和清洁剂,如织物柔软剂、祛斑剂、织物处理剂等。

[0108] 根据本发明的ASE聚合物和聚合物组合物是pH响应性的。在发生乳液聚合的较低pH水平、即5或更低的pH水平下,该组合物是相对较稀或不发粘的。当通过添加碱性材料(碱)将该聚合物分散体的pH中和或调节到一方面约5.5或更大和另一方面约6.5-11的pH时,该组合物明显增稠。随着该聚合物部分或完全溶解在该组合物的水相中,粘度提高。在将该乳液聚合物与碱共混并添加到水相中时可以原位发生中和。或者,如果给定用途需要,可以在与水性产物共混时进行中和。

[0109] 该聚合物可以使用许多类型的碱性中和剂来中和,包括无机碱和有机碱及其组合。无机碱的实例包括但不限于碱金属氢氧化物(尤其是钠、钾和铵)和无机酸的碱金属盐,如硼酸钠(硼砂)、磷酸钠、焦磷酸钠等;及其混合物。有机碱的实例包括但不限于三乙醇胺(TEA)、二异丙醇胺、三异丙醇胺、氨基甲基丙醇、十二烷基胺、椰油胺、油胺、吗啉、三戊胺、三乙胺、四(羟丙基)乙二胺、L-精氨酸、氨基甲基丙醇、氨丁三醇(2-氨基2-羟甲基-1,3-丙二醇)和PEG-15椰油胺。或者,其它碱性材料可以独自或与上述无机和有机碱结合使用。这样的材料包括表面活性剂,表面活性剂混合物,预中和的表面活性剂,或在与含有本发明聚合物的组合物结合时能够中和或部分中和在聚合物骨架上的羧基的那些材料。任何能够提高该组合物的pH的材料都是合适的。

[0110] 包含本技术ASE聚合物的组合物具有一方面约4-12、另一方面约6-7.5和再一方面约6.5-7的所需pH范围。

[0111] 配制领域的技术人员可以确定可用于上述组合物的ASE聚合物的量。因此,只要实现所需产物的物理化学和功能性质,在组合物的总重量基础上,聚合物的用量通常可以在基于总组合物重量计(全部聚合物重量基于100%活性聚合物固体计)一方面约0.01-25重

量%、另一方面约0.1-15重量%、再一方面约0.5-10重量%、再一方面约0.75-8重量%和另一方面约1-5重量%的范围内变化。

[0112] 在一个实施方案中,本技术涉及包含水、一种或多种表面活性剂和根据本技术的ASE聚合物的个人护理组合物。在本技术的一个方面中,所公开的ASE聚合物可以与表面活性剂一起配制以提供增稠的含表面活性剂的组合物。该表面活性剂可以选自至少一种阴离子表面活性剂、至少一种阳离子表面活性剂、至少一种两性或两性离子表面活性剂、至少一种非离子表面活性剂及其混合物。

[0113] 在一个实施方案中,本技术涉及包含水、一种或多种表面活性剂和至少一种根据本技术的ASE聚合物的个人护理组合物,其中所述一种或多种表面活性剂在一方面约3-25重量%、另一方面约5-20重量%和再一方面约8-16重量%(基于组合物总重量计的100%活性材料)的宽浓度范围内存在,且其中所述至少一种ASE聚合物以一方面约1-5重量%、另一方面约1.5-4重量%和再一方面约1.75-3重量%(基于组合物总重量计100%活性材料)存在,且其中这样的组合物具有一方面约1,000-35,000mPa·s、另一方面约3,000-25,000mPa·s、再一方面约5,000-20,000mPa·s和再一方面约8,000-15,000mPa·s的理想粘度(如在20-25℃的环境室温下在布鲁克菲尔德旋转心轴粘度计Model RVT上以约20rpm测得),且其中这样的组合物具有一方面大于0Pa、另一方面约1-9Pa、再一方面约10-20Pa、再一方面约21-30Pa和再一方面大于约30Pa的屈服应力,且其中这样的组合物能够在45℃或更高的升高的温度下长时间悬浮不溶性和/或粒状材料,一方面至少约1周,另一方面至少约1个月,再一方面至少约3个月。

[0114] 在一个实施方案中,本技术涉及包含水、一种或多种无硫酸盐的表面活性剂和根据本技术的ASE聚合物的个人护理组合物。一般而言,当增稠含有无硫酸盐的表面活性剂体系的组合物时,难以获得高澄清度和良好的珠粒悬浮(屈服应力)。本技术的聚合物能够增稠含有无硫酸盐的表面活性剂的制剂,同时提供良好的澄清度以及不溶性和粒状材料在此制剂内的稳定悬浮。

[0115] 阴离子表面活性剂的非限制性实例公开在McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, Allured Publishing Corporation出版;和McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition (1992)中;两者都全文经此引用并入本文。该阴离子表面活性剂可以是水性表面活性剂组合物的领域中已知或之前使用的任何阴离子表面活性剂,包括合成表面活性剂(syndets)和脂肪酸皂。

[0116] 合适的阴离子合成表面活性剂包括但不限于烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、链烯基和羟烷基 α -烯炔磺酸盐及其混合物,烷基酰胺磺酸盐,烷基芳基聚醚硫酸盐,烷基酰氨基醚硫酸盐,烷基和链烯基单甘油醚硫酸盐,烷基和链烯基甘油单酯硫酸盐,烷基和链烯基甘油单酯磺酸盐,烷基磺基乙酸盐,烷基和链烯基琥珀酸盐,烷基和链烯基磺基琥珀酸盐,烷基和链烯基磺基琥珀酰胺酸盐,烷基和链烯基醚磺基琥珀酸盐,烷基和链烯基酰氨基磺基琥珀酸盐;烷基和链烯基磺基乙酸盐,烷基和链烯基磷酸盐,烷基和链烯基醚磷酸盐,烷基和链烯基羧酸盐,烷基和链烯基醚羧酸盐,烷基和链烯基酰氨基羧酸盐, N-烷基氨基酸, N-酰氨基酸, 烷基肽, N-酰基牛磺酸盐, 酰基羟乙基磺酸盐, 羧酸盐, 其中该酰基衍生自脂肪酸;和它们的碱金属、碱土金属、铵、胺和三乙醇胺盐。

[0117] 在一个方面中,前述盐的阳离子结构部分选自钠、钾、镁、铵、单-、二-和三乙醇胺

盐,以及单-、二-和三-异丙基胺盐。前述表面活性剂的烷基和酰基含有一方面约6-24个碳原子,另一方面8-22个碳原子,再一方面约12-18个碳原子并可以是饱和或不饱和的。该表面活性剂中的芳基选自苯基或苄基。上述含醚的表面活性剂可含有一方面每表面活性剂分子1-10个环氧乙烷和/或环氧丙烷单元,另一方面每表面活性剂分子1-3个环氧乙烷单元。

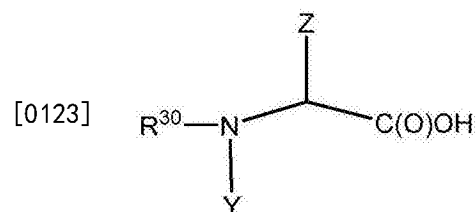
[0118] 合适的阴离子表面活性剂的实例包括但不限于钠、钾、锂、镁、铵和三乙醇胺的十二烷基硫酸盐、椰油醇硫酸盐、十三烷基硫酸盐、十四烷基硫酸盐、十六烷基硫酸盐、鲸蜡硬脂基硫酸盐、十八烷基硫酸盐、油醇硫酸盐和牛脂醇硫酸盐;钠、钾、锂、镁和铵的月桂醇聚醚硫酸盐、十三烷醇聚醚硫酸盐、肉豆蔻醇聚醚硫酸盐、 C_{12} - C_{13} 链烷醇聚醚硫酸盐 (pareth sulfate)、 C_{12} - C_{14} 链烷醇聚醚硫酸盐和 C_{12} - C_{15} 链烷醇聚醚硫酸盐,其被1、2、3、4或5摩尔的环氧乙烷乙氧基化;月桂醇磺基琥珀酸二钠、月桂醇聚醚磺基琥珀酸二钠、椰油酰羟乙磺酸钠、 C_{12} - C_{16} 烯烃磺酸钠、月桂醇聚醚-6羧酸钠、甲基椰油酰牛磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、椰油酰肌氨酸钠、三乙醇胺单十二烷基磷酸盐、十二烷基磺基乙酸钠和脂肪酸皂,包括含有约8-22个碳原子的饱和和不饱和脂肪酸的钠、钾、铵和三乙醇胺盐。

[0119] 阴离子脂肪酸皂是含有约8-22个碳原子的脂肪酸的盐及其混合物。在另一方面中,脂肪酸皂含有约10-18个碳原子及其混合物。在再一方面中,脂肪酸皂含有约12-16个碳原子及其混合物。用于皂中的脂肪酸可以是饱和和不饱和的,并可衍生自合成来源,以及衍生自脂肪和天然油的水解。

[0120] 示例性的饱和脂肪酸包括但不限于辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、异硬脂酸、十九烷酸、花生酸、山嵛酸等及其混合物。示例性的不饱和脂肪酸包括但不限于肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等及其混合物。该脂肪酸可衍生自动物脂肪,如牛脂、猪油、家禽脂肪,或衍生自植物来源,如椰油、红油、棕榈仁油、棕榈油、棉籽油、亚麻籽油、葵花籽油、橄榄油、大豆油、花生油、玉米油、红花油、芝麻油、菜籽油、芥花籽油及其混合物。

[0121] 该皂可通过各种公知手段制备,如通过脂肪酸或其混合物的直接碱中和或通过用合适的碱皂化合适的脂肪和植物油或其混合物制备。示例性的碱包括氢氧化钾、碳酸钾、氢氧化钠和链烷醇胺,如三乙醇胺。通常,加热该脂肪或油直至液化并向其中加入所需碱的溶液。本技术的方法中所用的组合物中包含的皂可以例如通过经典釜式工艺或现代连续生产工艺生产,其中使用本领域技术人员公知的程序用碱金属氢氧化物皂化天然脂肪和油,如牛脂或椰油或其等同物。或者,可以通过用碱金属氢氧化物或碳酸盐直接中和游离脂肪酸、例如月桂酸(C_{12})、肉豆蔻酸(C_{14})、棕榈酸(C_{16})、硬脂酸(C_{18})、异硬脂酸(C_{18})及其混合物来生产皂。

[0122] 适用于实施本技术的氨基酸基表面活性剂包括下式所示的表面活性剂:



[0124] 其中 R^{30} 代表具有10-22个碳原子的饱和或不饱和烃基或含有具有9-22个碳原子的饱和或不饱和烃基的酰基,Y是氢或甲基,Z选自氢、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)$

CH_2CH_3 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 。M是成盐阳离子。在一个方面中， R^{30} 代表选自直链或支化 C_{10} - C_{22} 烷基、直链或支化 C_{10} - C_{22} 链烯基、由 $\text{R}^{31}\text{C}(\text{O})-$ 所示的酰基的基团，其中 R^{31} 选自直链或支化 C_9 - C_{22} 烷基、直链或支化 C_9 - C_{22} 链烯基。在一个方面中， M^+ 是选自钠、钾、铵和单-、二和三乙醇胺(TEA)的铵盐的阳离子。

[0125] 氨基酸表面活性剂可衍生自 α -氨基酸的烷基化和酰化，例如丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、苯基丙氨酸、丝氨酸、酪氨酸和缬氨酸。代表性的N-酰基氨基酸表面活性剂是、但不限于：N-酰化谷氨酸的单-和二-羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA)，例如椰油酰谷氨酸钠、月桂酰谷氨酸钠、肉豆蔻酰谷氨酸钠、棕榈酰谷氨酸钠、硬脂酰谷氨酸钠、椰油酰谷氨酸二钠、硬脂酰谷氨酸二钠、椰油酰谷氨酸钾、月桂酰谷氨酸钾和肉豆蔻酰谷氨酸钾；N-酰化丙氨酸的羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA)，例如椰油酰丙氨酸钠和月桂酰丙氨酸TEA；N-酰化甘氨酸的羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA)，例如椰油酰甘氨酸钠和椰油酰甘氨酸钾；N-酰化肌氨酸的羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA)，例如月桂酰肌氨酸钠、椰油酰肌氨酸钠、肉豆蔻酰肌氨酸钠、油酰肌氨酸钠和月桂酰肌氨酸铵；和上述表面活性剂的混合物。

[0126] 该组合物中的阴离子表面活性剂组分应该足以提供所需的清洁和起泡性能，并通常一方面是约2-50重量%活性材料，另一方面是约8-30重量%，再一方面是约10-25重量%和再一方面是约12-22重量%，所有重量百分比基于组合物总重量计。

[0127] 阳离子表面活性剂可以是水性表面活性剂组合物的领域中已知或之前使用的任何阳离子表面活性剂。可用的阳离子表面活性剂可以是例如McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, 见上文和Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版, 第23卷, 第478-541页中描述的那些的一种或多种，其内容经此引用并入本文。合适的阳离子表面活性剂类别包括但不限于烷基胺、烷基咪唑啉、乙氧基化胺、季化合物和季化酯。此外，烷基胺氧化物可以在低pH下充当阳离子表面活性剂。

[0128] 烷基胺表面活性剂可以是伯、仲和叔脂肪 C_{12} - C_{22} 烷基胺的盐，其是取代或未取代的，有时被称作“酰氨基胺”。烷基胺及其盐的非限制性实例包括二甲基椰油胺、二甲基棕榈胺、二辛基胺、二甲基硬脂胺、二甲基大豆胺、大豆胺、十四烷基胺、十三烷基胺、乙基十八烷基胺、N-牛脂丙烷二胺、乙氧基化十八烷基胺、二羟乙基十八烷基胺、花生山嵛胺、二甲基月桂胺、十八烷基胺盐酸盐、大豆胺氯化物、十八烷基胺甲酸盐、N-牛脂丙烷二胺二氯化物和氨端聚二甲基硅氧烷。

[0129] 酰氨基胺及其盐的非限制性实例包括硬脂酰氨基丙基二甲基胺、硬脂酰氨基丙基二甲基胺柠檬酸盐、棕榈酰氨基丙基二乙基胺和椰油酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐。

[0130] 烷基咪唑啉表面活性剂的非限制性实例包括烷基羟乙基咪唑啉，如硬脂基羟乙基咪唑啉、椰油羟乙基咪唑啉、乙基羟甲基油基咪唑啉等。

[0131] 乙氧基化胺的非限制性实例包括PEG-椰油聚胺、PEG-15牛脂胺、季铵盐-52等。

[0132] 在可用作阳离子表面活性剂的季铵化合物中，一些对应于通式： $(\text{R}^{33}\text{R}^{34}\text{R}^{35}\text{R}^{36}\text{N}^+)\text{E}^-$ ，其中 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 独立地选自具有1至约22个碳原子的脂族基团，或在烷基链中具有1至约22个碳原子的芳基、烷氧基、聚氧化烯基、烷基酰氨基、羟烷基、芳基或烷基芳基；且 E^- 是成盐阴离子，如选自卤素(例如氯、溴)、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、乙醇酸根、磷酸根、硝

酸根、硫酸根和烷基硫酸根的那些。该脂族基团除碳和氢原子外还可含有醚键、酯键和其它基团,如氨基。较长链的脂族基团、例如具有约12个碳或更高级的那些可以是饱和或不饱和的。在一个方面中,该芳基选自苯基和苄基。

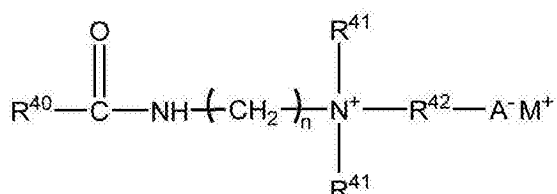
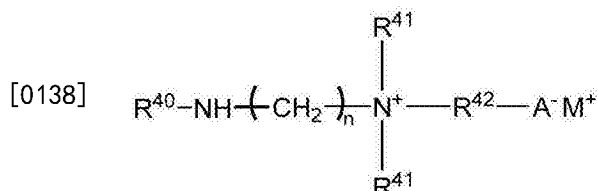
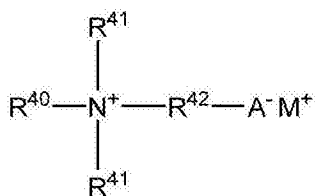
[0133] 示例性的季铵表面活性剂包括但不限于十六烷基三甲基氯化铵、氯化十六烷基吡啶鎓、双十六烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基氯化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵、双十八烷基二甲基氯化铵、双二十烷基二甲基氯化铵、双二十二烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基乙酸铵、二十二烷基三甲基氯化铵、苯扎氯铵、苄索氯铵和二(椰油烷基)二甲基氯化铵、二牛脂二甲基氯化铵、二(氢化牛脂)二甲基氯化铵、二(氢化牛脂)二甲基乙酸铵、甲基硫酸二牛脂二甲基铵、二牛脂二丙基磷酸铵和二牛脂二甲基硝酸铵。

[0134] 在低pH下,胺氧化物可以质子化并与N-烷基胺表现类似。实例包括但不限于二甲基-十二烷基胺氧化物、油基二(2-羟乙基)胺氧化物、二甲基十四烷基胺氧化物、二(2-羟乙基)-十四烷基胺氧化物、二甲基十六烷基胺氧化物、山嵛胺氧化物、椰油胺氧化物、癸基十四烷基胺氧化物、二羟乙基C₁₂-C₁₅烷氧基丙基胺氧化物、二羟乙基椰油胺氧化物、二羟乙基月桂胺氧化物、二羟乙基硬脂胺氧化物、二羟乙基牛脂胺氧化物、氢化棕榈仁胺氧化物、氢化牛脂胺氧化物、羟乙基羟丙基C₁₂-C₁₅烷氧基丙基胺氧化物、月桂胺氧化物、肉豆蔻胺氧化物、鲸蜡胺氧化物、油酰氨基丙基胺氧化物、油胺氧化物、棕榈胺氧化物、PEG-3月桂胺氧化物、二甲基月桂胺氧化物、三磷酰基甲基胺氧化钾、大豆酰氨基丙基胺氧化物、椰油酰氨基丙基胺氧化物、硬脂胺氧化物、牛脂胺氧化物及其混合物。

[0135] 阳离子表面活性剂活性材料的量通常是基于该组合物总重量计一方面约0.01-10重量%,另一方面约0.05-7.5重量%,再一方面约0.1-5重量%。

[0136] 本文所用的术语“两性表面活性剂”还意在包括两性离子表面活性剂,其被本领域熟练配制人员公知为两性表面活性剂的一个亚类。两性表面活性剂的非限制性实例公开在McCutcheon's Detergents and Emulsifiers,北美版,见上文和McCutcheon's, Functional Materials,北美版,见上文中;两者都全文经此引用并入本文。合适的实例包括但不限于甜菜碱、磺基甜菜碱和烷基两性羧酸盐(amphocarboxylates)。合适的两性离子或两性表面活性剂的其它非限制性实例描述在美国专利Nos. 5,104,646和5,106,609中。

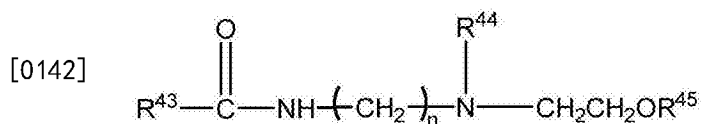
[0137] 可用于本技术的甜菜碱和磺基甜菜碱选自烷基甜菜碱、烷基氨基甜菜碱和烷基酰氨基甜菜碱以及下式所示的相应磺基甜菜碱:



[0139] 其中 R^{40} 是 C_7 - C_{22} 烷基或链烯基,各 R^{41} 独立地为 C_1 - C_4 烷基, R^{42} 是 C_1 - C_5 亚烷基或羟基取代的 C_1 - C_5 亚烷基, n 是2-6的整数, A 是羧酸根或磺酸根,且 M 是成盐阳离子。在一个方面中, R^{40} 是 C_{11} - C_{18} 烷基或 C_{11} - C_{18} 链烯基。在一个方面中, R^{41} 是甲基。在一个方面中, R^{42} 是亚甲基、亚乙基或羟基亚丙基。在一个方面中, n 是3。在再一方面中, M 选自钠、钾、镁、铵和单-、二-和三乙醇胺阳离子。

[0140] 合适的甜菜碱的实例包括但不限于月桂基甜菜碱、椰油基甜菜碱、油基甜菜碱、椰油十六烷基二甲基甜菜碱、椰油二甲基羧甲基甜菜碱、十二烷基二甲基羧甲基甜菜碱、十六烷基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂酰氨基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱(CAPB)、椰油二甲基磺丙基甜菜碱、硬脂基二甲基磺丙基甜菜碱、十二烷基二甲基磺乙基甜菜碱和椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱。

[0141] 烷基两性羧酸盐,如烷基两性乙酸盐和烷基两性丙酸盐(单-和二取代的羧酸盐),可以由下式表示:



[0143] 其中 R^{43} 是 C_7 - C_{22} 烷基或链烯基, R^{44} 是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$, R^{45} 是氢或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$,且 M 是选自钠、钾、镁、铵和单-、二-和三乙醇胺的铵盐的阳离子。

[0144] 示例性的烷基两性羧酸盐包括但不限于椰油酰两性基乙酸钠、月桂酰两性基乙酸钠、辛酰两性基乙酸钠、椰油酰两性基二乙酸二钠、月桂酰两性基二乙酸二钠、辛基两性基二乙酸二钠、辛酰两性基二乙酸二钠、椰油酰两性基二丙酸二钠、月桂酰两性基二丙酸二钠、辛基两性基二丙酸二钠和辛酰两性基二丙酸二钠。

[0145] 此类两性或两性离子洗涤表面活性剂的量是基于总组合物重量计的一方面约

0.5-20重量%，另一方面约1-10重量%。

[0146] 非离子表面活性剂的非限制性实例公开在McCutcheon's Detergents and Emulsifiers,北美版,见上文;和McCutcheon's,Functional Materials,北美版,见上文中;两者都全文经此引用并入本文。非离子表面活性剂的一些实例描述在授予Barrat等人的美国专利No.4,285,841和授予Leikhim等人的美国专利No.4,284,532中,两者都全文经此引用并入本文。非离子表面活性剂通常具有疏水部分,如长链烷基或烷基化芳基,和含各种乙氧基化和/或丙氧基化程度(例如1至约50)的乙氧基和/或丙氧基结构部分的亲水部分。可用的一些种类的非离子表面活性剂的实例包括但不限于乙氧基化烷基酚,乙氧基化和丙氧基化脂肪醇,甲基葡萄糖的聚乙二醇醚,山梨糖醇的聚乙二醇醚,环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物,脂肪酸的乙氧基化酯,环氧乙烷与长链胺或酰胺的缩合产物,环氧乙烷与醇的缩合产物,及其混合物。

[0147] 合适的非离子表面活性剂包括例如烷基多糖、醇乙氧基化物、嵌段共聚物、蓖麻油乙氧基化物、鲸蜡/油醇乙氧基化物、鲸蜡硬脂醇乙氧基化物、癸醇乙氧基化物、二壬基酚乙氧基化物、十二烷基酚乙氧基化物、封端乙氧基化物、醚胺衍生物、乙氧基化链烷醇酰胺、乙二醇酯、脂肪酸链烷醇酰胺、脂肪醇烷氧基化物、月桂醇乙氧基化物、单支链醇乙氧基化物、壬基酚乙氧基化物、辛基酚乙氧基化物、油胺乙氧基化物、无规共聚物烷氧基化物、山梨糖醇酐酯乙氧基化物、硬脂酸乙氧基化物、硬脂胺乙氧基化物、脂油脂肪酸乙氧基化物、牛脂胺乙氧基化物、十三烷醇乙氧基化物、炔二醇、聚氧乙烯山梨糖醇及其混合物。合适的非离子表面活性剂的各种具体实例包括但不限于椰油酰胺MEA、椰油酰胺MIPA、甲基葡萄糖醇聚醚-10、PEG-20甲基葡萄糖二硬脂酸酯、PEG-20甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯、鲸蜡醇聚醚-8、鲸蜡醇聚醚-12、十二烷基苯酚聚醚-12、月桂醇聚醚-15、PEG-20蓖麻油、吐温20、硬脂醇聚醚-20、聚氧乙烯-10十六烷基醚、聚氧乙烯-10十八烷基醚、聚氧乙烯-20十六烷基醚、聚氧乙烯-10油醚、聚氧乙烯-20油醚、乙氧基化壬基酚、乙氧基化辛基酚、乙氧基化十二烷基酚或包括3-20个环氧乙烷结构部分的乙氧基化脂肪(C₆-C₂₂)醇、聚氧乙烯-20异十六烷基醚、聚氧乙烯-23甘油月桂酸酯、聚氧乙烯-20甘油硬脂酸酯、PPG-10甲基葡萄糖醚、PPG-20甲基葡萄糖醚、聚氧乙烯-20山梨糖醇酐单酯、聚氧乙烯-80蓖麻油、聚氧乙烯-15十三烷基醚、聚氧乙烯-6十三烷基醚、月桂醇聚醚-2、月桂醇聚醚-3、月桂醇聚醚-4、PEG-3蓖麻油、PEG600二油酸酯、PEG 400二油酸酯、泊洛沙姆如泊洛沙姆188、吐温21、吐温40、吐温60、吐温61、吐温65、吐温80、吐温81、吐温85、山梨糖醇酐辛酸酯、山梨糖醇酐椰油酸酯、山梨糖醇酐二异硬脂酸酯、山梨糖醇酐二油酸酯、山梨糖醇酐二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、山梨糖醇酐异硬脂酸酯、山梨糖醇酐月桂酸酯、山梨糖醇酐油酸酯、山梨糖醇酐棕榈酸酯、山梨糖醇酐倍半异硬脂酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、山梨糖醇酐倍半硬脂酸酯、山梨糖醇酐硬脂酸酯、山梨糖醇酐三异硬脂酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯、山梨糖醇酐十一烯酸酯或其混合物。

[0148] 也可以使用烷基葡萄糖苷非离子表面活性剂,并通常通过使多糖或单糖与醇例如脂肪醇在酸介质中反应制备。例如,美国专利Nos.5,527,892和5,770,543描述了烷基葡萄糖苷和/或它们的制备方法。合适的实例可以以GlucoponTM 220、225、425、600和625、**PLANTACARE[®]**和**PLANTAPON[®]**为名购得,它们都可获自Cognis Corporation。

[0149] 在另一方面中,非离子表面活性剂包括但不限于烷氧基化甲基葡萄糖苷,例如甲基葡萄糖醇聚醚-10、甲基葡萄糖醇聚醚-20、PPG-10甲基葡萄糖醚和PPG-20甲基葡萄糖醚,分别可以以商品名 **Glucam**[®] E10、**Glucam**[®] E20、**Glucam**[®] P10和**Glucam**[®] P20获自Lubrizol Advanced Materials, Inc.;和疏水改性烷氧基化甲基葡萄糖苷,如PEG 120甲基葡萄糖二油酸酯、PEG-120甲基葡萄糖三油酸酯和PEG-20甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯也是合适的,分别可以以商品名 **Glucamate**[®] DOE-120、**Glucamate**[™] LT和**Glucamate**[™] SSE-20获自Lubrizol Advanced Materials, Inc.。其它示例性的疏水改性烷氧基化甲基葡萄糖苷公开在美国专利Nos. 6,573,375和6,727,357中,其相关公开内容全文经此引用并入本文。

[0150] 其它可用的非离子表面活性剂包括水溶性有机硅,如PEG-10聚二甲基硅氧烷、PEG-12聚二甲基硅氧烷、PEG-14聚二甲基硅氧烷、PEG-17聚二甲基硅氧烷、PPG-12聚二甲基硅氧烷、PPG-17聚二甲基硅氧烷和它们的衍生化/官能化形式,如双-PEG/PPG-20/20聚二甲基硅氧烷、双-PEG/PPG-16/16PEG/PPG-16/16聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-14/4聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-20/20聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-20/23聚二甲基硅氧烷和全氟壬基乙基羧基癸基PEG-10聚二甲基硅氧烷。

[0151] 在一个实施方案中,非离子表面活性剂的量一方面是约1-40重量%,另一方面是约2.5-35重量%,再一方面是约5-30重量%,再一方面是约10-25重量%,和另一方面是约15-22.5重量%。在此,除说明书和权利要求书中的其它地方外,独立数值或界限可以组合以形成另外的未公开和/或未指定的范围。在另一实施方案中,当使用两种或更多种不同表面活性剂和/或不同类型的表面活性剂时,任何两种或更多种表面活性剂和/或表面活性剂类型的比率可以是本领域技术人员已知的常用于家庭护理、个人护理、保健、家庭护理和/或I&I的任何比率。

[0152] 在本技术的一个实施方案中,至少一种阴离子表面活性剂与两性或两性离子表面活性剂结合使用。在一个方面中,阴离子表面活性剂(非乙氧基化和/或乙氧基化)与两性表面活性剂之间的重量比(基于活性材料)可以一方面是约10:1至约2:1,另一方面可以是约9:1、约8:1、约7:1、约6:1、约5:1、约4.5:1、约4:1或约3:1。当与非乙氧基化阴离子表面活性剂和两性或两性离子表面活性剂联合使用乙氧基化阴离子表面活性剂时,乙氧基化阴离子表面活性剂与非乙氧基化阴离子表面活性剂与两性表面活性剂之间的重量比(基于活性材料)可以是一方面约3.5:3.5:1至另一方面约1:1:1。

[0153] 在一个方面中,该阴离子表面活性剂选自烷基硫酸盐,包括十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、椰油醇硫酸钠及其混合物。

[0154] 在一个方面中,该阴离子表面活性剂选自乙氧基化烷基硫酸盐,包括月桂醇聚醚硫酸钠、月桂醇聚醚硫酸铵、十三烷醇聚醚硫酸钠及其混合物。

[0155] 在一个方面中,该阴离子表面活性剂选自氨基酸基表面活性剂、羟乙基磺酸盐基表面活性剂、磺基琥珀酸盐基表面活性剂和烷基磺基乙酸盐。

[0156] 在一个方面中,该任选两性表面活性剂选自烷基甜菜碱、酰氨基烷基甜菜碱和酰氨基烷基磺基甜菜碱,包括月桂基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱及其混合物。

[0157] 适用于本技术的无硫酸盐的表面活性剂是上文提到的任何无硫酸盐的阴离子型、

阳离子型、氨基酸、两性和非离子型表面活性剂。示例性的阴离子型无硫酸盐表面活性剂选自月桂醇聚醚磺基琥珀酸二钠、月桂酰甲基羟乙磺酸钠、椰油酰羟乙磺酸钠、C₁₄-C₁₆ α -烯烃磺酸钠、十二烷基磺基乙酸钠、甲基椰油酰牛磺酸钠、月桂酰肌氨酸钠。示例性的无硫酸盐的氨基酸表面活性剂包括椰油酰丙氨酸钠、椰油酰甘氨酸钠和椰油酰谷氨酸二钠。示例性的无硫酸盐的两性表面活性剂是椰油酰氨基丙基甜菜碱和椰油两性基乙酸钠。一种示例性的无硫酸盐的非离子表面活性剂是椰油葡萄糖苷。也考虑一种或多种上述无硫酸盐的表面活性剂的混合物与本技术的ASE聚合物组合。

[0158] 水性载体

[0159] 本技术的组合物通常是可倾倒液体的形式(在环境条件下)。该组合物因此通常包含以基于组合物总重量计一方面约20-95重量%和另一方面约60-85重量%的含量存在的水性载体。该水性载体可包含水,或水和有机溶剂的混溶混合物,但优选包含除作为其它基本或任选组分的次要成分附带并入该组合物中的量外具有极低或没有明显浓度的有机溶剂的水。

[0160] E. 任选组分

[0161] 本技术的组合物可进一步包含已知用于头发护理或个人护理产品的一种或多种任选组分,条件是该任选组分与本文所述的基本组分是物理和化学相容的,或不会不适当地损害产品稳定性、美观性或性能。除非另行规定,此类任选组分的各自浓度可以是基于总组合物重量计的约0.001-20重量%。

[0162] 用于该组合物的任选组分的非限制性实例包括不溶性或粒状材料、调理剂(有机硅、烃油、脂肪酯)、辅助粘度改进剂、保湿剂、感知剂(sensates)、植物提取剂(botanicals)、氨基酸、维生素、螯合剂、缓冲剂、pH调节剂、防腐剂、香精和香料、电解质、染料和颜料、非挥发溶剂或稀释剂(水可溶和不可溶)、泡沫促进剂、防晒剂和UV吸收剂。

[0163] 不溶性和粒状材料:

[0164] 在本技术的组合物中,本技术的ASE聚合物可用于增强发泡性质,改进用于头发、头皮和皮肤的清洁组合物的温和性和流变性质,并可用于稳定悬浮不溶性有机硅、不透明剂和珠光剂(例如云母、涂覆的云母、乙二醇单硬脂酸酯(EGMS)、乙二醇二硬脂酸酯(EGDS)、聚乙二醇单硬脂酸酯(PGMS)或聚乙二醇二硬脂酸酯(PGDS))、颜料、去角质剂、辅助去头屑剂、粘土、膨胀性粘土、合成锂皂石(laponite)、气泡、脂质体、微海绵、化妆品珠粒、化妆品微囊和薄片,并在下文中更详细论述。

[0165] 示例性的化妆品珠粒组分包括但不限于琼脂珠、藻酸盐珠、荷荷巴油珠、明胶珠、StyrofoamTM珠粒、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯珠、UnispheresTM和UnipearlTM化妆品珠粒(Induchem USA, Inc., New York, NY)、LipocapsuleTM、LiposphereTM和LipopearlTM微囊(Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH)和Confetti IITM经皮给药薄片(United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY)。珠粒可用作美观材料或可用于包封有益剂以保护它们免受环境的劣化效应或提供最终产品中的最佳递送、释放和性能。

[0166] 在一个方面中,化妆品珠粒的尺寸是约0.5-1.5毫米。在另一方面中,该珠粒与水的比重差一方面是约 ± 0.01 至0.5g/ml,另一方面是约 ± 0.2 至0.3g/ml。

[0167] 在一个方面中,微囊尺寸是约0.5-300微米。在另一方面中,该微囊与水的比重差是约 ± 0.01 至0.5。微囊珠粒的非限制性实例公开在美国专利No. 7,786,027中,其公开内

容经此引用并入本文。

[0168] 调理剂:

[0169] 调理剂包括用于赋予头发、头皮和/或皮肤特定调理益处的任何材料。在头发处理组合物中,合适的调理剂是提供与光泽、柔软度、易梳理性、抗静电性质、湿处理性、损伤、易打理性、丰盈性和油腻性相关的一个或多个益处的那些。可用于本技术的组合物的调理剂通常包含形成乳化液体粒子的水不溶性、水分散性、非挥发性液体。适用于该组合物的调理剂是通常被表征为有机硅(例如硅油、阳离子有机硅、有机硅树胶、高折射有机硅和有机硅树脂)、有机调理油(例如烃油、聚烯烃和脂肪酯)或其组合的那些调理剂,或在本文中的水性表面活性剂基质中形成液体分散粒子的那些调理剂。这样的调理剂应当是与该组合物的基本组分物理和化学相容的,并且不应以其它方式不适当地损害产品稳定性、美观性或性能。

[0170] 有机硅:

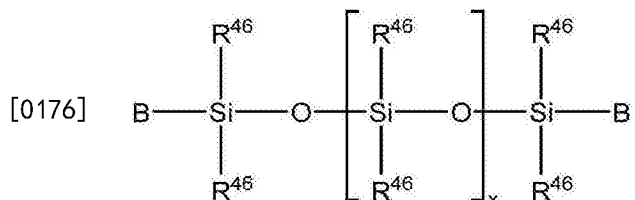
[0171] 有机硅调理剂可包含挥发性有机硅、非挥发有机硅及其混合物。如果存在挥发性有机硅,它们通常作为溶剂或载体用于市售形式的非挥发有机硅流体调理剂,如油和树胶和树脂。挥发性有机硅流体通常包含在调理包装中以改进有机硅流体的沉积效力或增强头发的光泽、光彩或光泽度。挥发性有机硅材料经常包含在用于增强头发、头皮和皮肤上的感官属性(例如触感)的制剂中。

[0172] 在一个方面中,有机硅调理剂是非挥发的,并包括有机硅的油、树胶、树脂及其混合物。非挥发是指有机硅在环境温度条件下具有极低蒸气压(例如在20℃下小于2mm Hg)。非挥发有机硅调理剂具有一方面高于约250℃、另一方面高于约260℃、再一方面高于约275℃的沸点。关于有机硅的背景信息,包括论述有机硅的油、树胶和树脂及其生产方法的章节可见于Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,第15卷,2d ed.,第204-308页,John Wiley&Sons,Inc.(1989)。

[0173] 硅油:

[0174] 在一个方面中,有机硅调理剂是选自聚有机硅氧烷材料的硅油。在一个方面中,聚有机硅氧烷材料可选自聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、羟基封端的聚烷基硅氧烷、聚芳基烷基硅氧烷、氨基官能聚烷基硅氧烷、季化官能聚烷基硅氧烷及其混合物。

[0175] 在一个方面中,硅油调理剂包括下式所示的聚有机硅氧烷:



[0177] 其中B独立地代表羟基、甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和苯氧基; R^{46} 独立地代表甲基、乙基、丙基、苯基、甲基苯基、苯基甲基、伯、仲或叔胺、季化基团(quaternary group),所述季化基团选自:

[0178] $-\text{R}^{47}-\text{N}(\text{R}^{48})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{48})_2$;

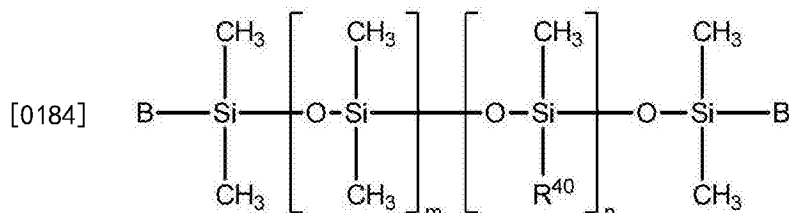
[0179] $-\text{R}^{47}-\text{N}(\text{R}^{48})_2$;

[0180] $-R^{47}-N^+(R^{48})_3CA^-$; 和

[0181] $-R^{47}-N(R^{48})CH_2CH_2N^+(R^{48})H_2CA^-$;

[0182] 其中 R^{47} 是含有2-10个碳原子的直链或支化、羟基取代或未取代的亚烷基或亚烷基醚结构部分; R^{48} 是氢、 C_1-C_{20} 烷基(例如甲基)、苯基或苄基; q 是约2-8的整数; CA^- 是选自氯、溴、碘和氟的卤素离子;且 x 是一方面约7-8000、另一方面约50-5000、再一方面约100-3000和再一方面约200-1000的整数。

[0183] 在一个方面中,氨基官能聚烷基硅氧烷可由下式表示:



[0185] 其中B独立地代表羟基、甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和苯氧基;且 R^{40} 选自:

[0186] $-R^{47}-N(R^{48})CH_2CH_2N(R^{48})_2$;

[0187] $-R^{47}-N(R^{48})_2$;

[0188] $-R^{47}-N^+(R^{48})_3CA^-$; 和

[0189] $-R^{47}-N(R^{48})CH_2CH_2N^+(R^{48})H_2CA^-$

[0190] 其中 R^{47} 是含有2-10个碳原子的直链或支化、羟基取代或未取代的亚烷基或亚烷基醚部分; R^{48} 是氢、 C_1-C_{20} 烷基(例如甲基)、苯基或苄基; CA^- 是选自氯、溴、碘和氟的卤素离子;且 $m+n$ 之和一方面是约7-1000,另一方面是约50-250,和再一方面是约100-200,条件是 m 或 n 不是0。在一个方面中,B是羟基,且 R^{46} 是 $-(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$ 。在另一方面中,B是甲基,且 R^{46} 是 $-(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$ 。在再一方面中,B是甲基,且 R^{46} 是 $-(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2N^+(R^{48})_3CA^-$ 所示的季铵结构部分;其中 R^{48} 和 CA^- 如上定义。

[0191] 硅油调理剂可具有在25℃下一方面高于约25-1,000,000mPa·s、另一方面约100-600,000mPa·s、再一方面约1000-100,000mPa·s、另一方面约2,000-50,000mPa·s和再一方面约4,000-40,000mPa·s的粘度。借助如1970年7月20日的Dow Corning Corporate Test Method CTM004描述的玻璃毛细管粘度计测量粘度。在一个方面中,硅油具有低于约200,000道尔顿的平均分子量。平均分子量通常可以一方面是约400-199,000道尔顿,另一方面是约500-150,000道尔顿,再一方面是约1,000-100,000道尔顿,再一方面是约5,000-65,000道尔顿。

[0192] 示例性的硅油调理剂包括但不限于聚二甲基硅氧烷(二甲硅油)、聚二乙基硅氧烷、具有端羟基的聚二甲基硅氧烷(聚二甲基硅氧烷醇)、聚甲基苯基硅氧烷、苯基甲基硅氧烷、氨基官能聚二甲基硅氧烷(氨端聚二甲基硅氧烷)及其混合物。

[0193] 有机硅树胶:

[0194] 可用于本技术的另一有机硅调理剂是有机硅树胶。有机硅树胶是具有上述硅油的相同通用结构的聚有机硅氧烷材料,其中B独立地代表羟基、甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和苯氧基; R^{46} 独立地代表甲基、乙基、丙基、苯基、甲基苯基、苯基甲基和乙烯基。有机硅树胶具有大于1,000,000mPa·s的在25℃下测得的粘度。可以借助如上文对硅油所述的玻璃毛细管粘度计测量粘度。在一个方面中,有机硅树胶具有约200,000道尔顿和更高的平均分子

量。分子量通常可以是约200,000–1,000,000道尔顿。要认识到,本文所述的有机硅树胶也可与上述硅油具有一定重叠。这种重叠无意限制这些材料的任一种。

[0195] 适用于本技术组合物的有机硅组分的有机硅树胶是聚二甲基硅氧烷(二甲硅油),其任选具有端基,例如羟基(聚二甲基硅氧烷醇),聚甲基乙烯基硅氧烷,聚二苯基硅氧烷,及其混合物。

[0196] 有机硅树脂:

[0197] 可以包括有机硅树脂作为适用于本技术组合物的有机硅调理剂。这些树脂是交联的聚硅氧烷。通过在有机硅树脂的生产过程中随单官能和/或双官能硅烷并入三官能和四官能硅烷而引入交联。如本领域中充分理解,产生有机硅树脂所需的交联程度将根据并入有机硅树脂中的特定硅烷单元而变化。一般而言,具有足够含量的三官能和四官能硅氧烷单体单元(和因此具有足够的交联程度)以使它们形成刚性或硬质膜的那些有机硅材料被视为有机硅树脂。氧原子与硅原子之间的比率指示特定有机硅材料中的交联程度。具有至少约1.1个氧原子/硅原子的有机硅材料通常是本文中的有机硅树脂。在一个方面中,氧:硅原子之比是至少约1.2:1.0。用于生产有机硅树脂的硅烷包括单甲基-、二甲基-、三甲基-、单苯基-、二苯基-、甲基苯基-、单乙烯基-和甲基乙烯基-氯硅烷,和四氯硅烷,最常使用甲基取代的硅烷。

[0198] 可以根据本领域普通技术人员称作“MDTQ”术语的简写术语系统指定有机硅材料和有机硅树脂。在这一命名系统下,根据构成有机硅的各种硅氧烷单体单元的存在描述有机硅。在标题为“Silicones:Preparation,Properties and Performance”的出版物;Dow Corning Corporation,2005和美国专利No.6,200,554中描述了“MDTQ”命名系统。

[0199] 用于本技术的组合物的示例性有机硅树脂包括但不限于MQ、MT、MTQ、MDT和MDTQ树脂。在一个方面中,甲基是有机硅树脂取代基。在另一方面中,有机硅树脂选自MQ树脂,其中M:Q之比是约0.5:1.0至约1.5:1.0,且该有机硅树脂的平均分子量是约1000–10,000道尔顿。

[0200] 挥发性有机硅:

[0201] 上文提到的任选择挥发性有机硅包括线性聚二甲基硅氧烷和环状聚二甲基硅氧烷(环甲硅油)及其混合物。挥发性线性聚二甲基硅氧烷(二甲硅油)通常含有约2–9个硅原子,以线性排列与氧原子交替。各硅原子也被两个烷基(末端硅原子被三个烷基取代),例如甲基取代。该环甲硅油通常含有一方面约3–7个二甲基取代的硅原子,另一方面约3–5个,在环状环结构与氧原子交替。术语“挥发性”是指该有机硅具有可测蒸气压或在20℃下至少2mm Hg的蒸气压。挥发性有机硅具有在25℃下一方面25mPa·s或更低、另一方面约0.65–10mPa·s、再一方面约1–5mPa·s和再一方面约1.5–3.5mPa·s的粘度。线性和环状挥发性有机硅的描述可见于Todd和Byers,“Volatile Silicone Fluids for Cosmetics”,Cosmetics and Toiletries,第91(1)卷,第27–32页(1976),和Kasprzak,“Volatile Silicones”,Soap/Cosmetics/Chemical Specialities,第40–43页(1986年12月)。

[0202] 示例性的挥发性线性聚二甲基硅氧烷包括但不限于六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷及其共混物。挥发性线性聚二甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷共混物可作为Dow Corning**200**[®]Fluid(例如产品名0.65CST、1CST、1.5CST和

2CST) 和Dow **Corning**[®] 2-1184Fluid购自Dow Corning Corporation。

[0203] 示例性的挥发性环甲硅油是D4环甲硅油(八甲基环四硅氧烷)、D5环甲硅油(十甲基环五硅氧烷)、D6环甲硅油及其共混物(例如D4/D5和D5/D6)。挥发性环甲硅油和环甲硅油共混物可作为SF1173、SF1202、SF1256和SF1258有机硅流体购自Momentive Performance Materials Inc., 和作为Dow **Corning**[®] 244、245、246、345和1401有机硅流体购自Dow Corning Corporation。也可以使用挥发性环甲硅油和挥发性线性聚二甲基硅氧烷的共混物。

[0204] 本技术的组合物中的有机硅调理剂的量应该足以为头发提供所需的调理性能, 并通常是基于该组合物总重量计一方面约0.01-20重量%、另一方面约0.05-15重量%、再一方面约0.1%-10重量%和再一方面约1-5重量%。

[0205] 烃油:

[0206] 本技术的组合物的调理组分还可含有烃油调理剂。

[0207] 适合用作本技术的组合物中的调理剂的调理油包括但不限于具有至少约10个碳原子的烃油, 如环烃、直链脂族烃(饱和或不饱和)和支链脂族烃(饱和或不饱和), 包括聚合物及其混合物。直链烃油通常含有约12-19个碳原子。支链烃油, 包括烃聚合物, 通常含有多于19个碳原子。

[0208] 这些烃油的具体非限制性实例包括石蜡油、矿物油、饱和和不饱和十二烷、饱和和不饱和十三烷、饱和和不饱和十四烷、饱和和不饱和十五烷、饱和和不饱和十六烷、聚丁烯、聚癸烯及其混合物。也可以使用这些化合物的支链异构体, 以及更高链长的烃, 其实例包括高度支化的饱和或不饱和链烷, 如全甲基取代异构体, 例如十六烷和二十烷的全甲基取代异构体, 如可获自Permethyl Corporation的2,2,4,4,6,6,8,8-二甲基-10-甲基十一烷和2,2,4,4,6,6-二甲基-8-甲基壬烷。烃聚合物, 如聚丁烯和聚癸烯。优选的烃聚合物是聚丁烯, 如异丁烯和丁烯的共聚物。这种类型的市售材料是来自BP Chemical Company的L-14聚丁烯。

[0209] 在本技术的头发矫直组合物中可以使用液体聚烯烃调理油。该液体聚烯烃调理剂通常是已氢化的聚- α -烯烃。本文所用的聚烯烃可通过C₄至约C₁₄烯烃单体的聚合制备。用于制备本文中的聚烯烃液体的烯烃单体的非限制性实例包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、支链异构体如4-甲基-1-戊烯, 及其混合物。在本技术的一个方面中, 氢化 α -烯烃单体包括但不限于: 1-己烯至1-十六烯、1-辛烯至1-十四烯及其混合物。

[0210] 氟化油或全氟化油也被认为在本技术的范围内。氟化油包括欧洲专利0 486 135中描述的全氟聚醚和WO 93/11103中描述的氟烃化合物。氟化油也可以是碳氟化合物, 如氟胺, 例如全氟三丁胺, 氟化烃, 如全氟十氢化萘、氟酯和氟醚。

[0211] 天然油:

[0212] 天然油调理剂也可用于实施本技术并包括但不限于花生油、芝麻油、鳄梨油、椰子油、可可脂、杏仁油、红花油、玉米油、棉籽油、芝麻籽油、胡桃油、蓖麻油、橄榄油、荷荷巴油、棕榈油、棕榈仁油、大豆油、小麦胚芽油、亚麻籽油、葵花籽油; 桉树油、薰衣草油、香根草油、木姜子油、山苍子油、柠檬油、檀木油、迷迭香油、洋甘菊油、香薄荷油、肉豆蔻油、肉桂油、海

索草油、页蒿子油、橙油、香叶油、杜松油和香柠檬油、鱼油、甘油三己酸辛酸酯；及其混合物。

[0213] 酯油：

[0214] 酯油调理剂包括但不限于具有至少10个碳原子的脂肪酯。这些脂肪酯包括衍生自脂肪酸或醇的酯(例如单酯、多元醇酯和二-和三-羧酸酯)。其脂肪酯可包括或具有共价键合到其上的其它相容官能团，如酰胺和烷氧基结构部分(例如乙氧基或醚键等)。

[0215] 示例性的脂肪酯包括但不限于异硬脂酸异丙酯、月桂酸己酯、月桂酸异己酯、棕榈酸异己酯、棕榈酸异丙酯、油酸癸酯、油酸异癸酯、硬脂酸十六烷基酯、硬脂酸癸酯、异硬脂酸异丙酯、己二酸二己基癸酯、月桂醇乳酸酯、肉豆蔻醇乳酸酯、鲸蜡醇乳酸酯、油醇硬脂酸酯、油醇油酸酯、油醇肉豆蔻酸酯、月桂醇乙酸酯、鲸蜡醇丙酸酯和油醇己二酸酯。

[0216] 适用于本技术的组合物的另一些脂肪酯是通式 $R^{60}C(O)OR^{61}$ 的单羧酸酯，其中 R^{60} 和 R^{61} 是烷基或链烯基，且 R^{60} 和 R^{61} 中的碳原子总和一方面至少10，和在本技术的另一方面中至少22。

[0217] 适用于本技术的组合物的再一些脂肪酯是羧酸的二-和三-烷基和链烯基酯，如 C_4 - C_8 二羧酸的酯(例如琥珀酸、戊二酸、己二酸的 C_1 - C_{22} 酯，优选 C_1 - C_6 酯)。羧酸的二-和三-烷基和链烯基酯的具体非限制性实例包括异鲸蜡基硬脂酰基硬脂酸酯、己二酸二异丙酯和三硬脂醇柠檬酸酯。

[0218] 适用于本技术的组合物的另一些脂肪酯是被称作多元醇酯的那些。这样的多元醇酯包括烷撑二醇酯，如乙二醇单和二-脂肪酸酯，二甘醇单-和二-脂肪酸酯，聚乙二醇单-和二-脂肪酸酯，丙二醇单-和二-脂肪酸酯，聚丙二醇单油酸酯，聚丙二醇2000单硬脂酸酯，乙氧基化丙二醇单硬脂酸酯、单-和二-脂肪酸甘油酯，聚甘油聚脂肪酸酯，乙氧基化甘油单硬脂酸酯，1,3-丁二醇单硬脂酸酯，1,3-丁二醇二硬脂酸酯，聚氧乙烯多元醇脂肪酸酯，山梨糖醇酐脂肪酸酯，和聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯。

[0219] 合适的合成脂肪酯的具体非限制性实例包括：P-43(三羟甲基丙烷的 C_8 - C_{10} 三酯)、MCP-684(3,3-二乙醇-1,5-戊二醇的四酯)、MCP 121(己二酸的 C_8 - C_{10} 二酯)，都可获自ExxonMobil Chemical Company。

[0220] 烃和天然调理油和酯油调理剂的量可以是基于该组合物总重量计的一方面约0.05-10重量%、另一方面约0.5-5重量%和再一方面约1-3重量%。

[0221] 阳离子化合物和聚合物：

[0222] 阳离子化合物是指含有至少一个阳离子结构部分或至少一个可离子化以形成阳离子结构部分的结构部分的非聚合化合物和聚合化合物。这些阳离子结构部分通常是含氮基团，如季铵或质子化氨基。阳离子质子化胺可以是伯胺、仲胺或叔胺。在一个方面中，阳离子调理化合物包括本领域中公知用于头发调理的含季氮的非聚合材料和聚合材料。阳离子调理化合物包括含有一个季铵盐结构部分的非聚合化合物和含有至少一个季铵盐结构部分的聚合化合物(聚合物)。

[0223] 在一个方面中，季铵盐结构部分对应于通式： $(R^{70})(R^{71})(R^{72})(R^{73})N^+E^-$ ，其中 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{74} 和 R^{75} 各自独立地选自具有1至约22个碳原子的脂族基团(例如烷基、链烯基)；芳基(例如苯基、苄基)；烷氧基；聚氧化烯(例如聚乙烯、聚丙烯及其组合)；乙酰氨基；烷基酰氨基；烷基酰氨基烷基；羟烷基；芳基；芳烷基；或在烷基链中具有1至约22个碳原子的烷基芳

基;且E⁻是成盐阴离子,如选自卤素(例如氯离子、溴离子)、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、乙醇酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根和烷基硫酸根(例如甲基硫酸根、乙基硫酸根)的那些。该脂族基团除碳和氢原子外还含有醚键、酯键和其它基团,如氨基。较长链脂族基团、例如约12个碳或更高的那些可以是饱和或不饱和的。R⁷⁰、R⁷¹、R⁷⁴和R⁷⁵的任何两个与和它们相连的氮原子一起可以形成含有5-6个碳原子的环结构,所述碳原子之一可任选被选自氮、氧或硫的杂原子替代。

[0224] 在一个方面中,季铵结构部分含有至少一个共价连接到至少三个烷基和/或芳基取代基上的氮原子,并且无论环境pH如何,该氮原子保持带正电荷。

[0225] 在一个方面中,季铵结构部分含有一个氮原子和至少一个C₁₂-C₂₂烷基。在一个方面中,该季铵部分含有一个C₁₂-C₂₂烷基和至少两个C₁-C₅烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基和戊基及其组合)。在一个方面中,季铵结构部分含有一个C₁₂-C₂₂烷基和三个C₁-C₅烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基和戊基及其组合)。在一个方面中,季铵结构部分含有一个C₁₂-C₂₂烷基和两个C₁-C₅烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基和戊基及其组合)和一个含以下基团的结构部分:烷氧基;聚氧化烯(例如聚乙烯、聚丙烯及其组合),其中该聚氧化烯部分含有3-100个重复单元;乙酰胺;烷基酰氨基;烷基酰氨基烷基;羟烷基;芳基;芳烷基;或在烷基链中具有1至约22个碳原子和在芳基部分中具有6至约14个碳原子的烷基芳基。

[0226] 许多含季氮的化合物和聚合物、它们的生产商和它们的化学特征的一般描述可见于CTFA Dictionary和International Cosmetic Ingredient Dictionary,第1和2卷,第5版,Cosmetic Toiletry and Fragrance Association, Inc. (CTFA) (1993)出版,其相关公开内容经此引用并入本文。为方便起见使用CTFA或生产商为这些成分指定的名称。

[0227] 可用作本技术中的阳离子调理剂的单体季铵化合物的非限制性实例包括乙酰氨基丙基三甲基氯化铵、山嵛酰氨基丙基乙基二甲基铵乙基硫酸盐、山嵛基三甲基氯化铵、山嵛基三甲基铵甲基硫酸盐、十六烷基聚氧乙烯醚基(Cetethyl)吗啉鎓乙基硫酸盐、十六烷基三甲基氯化铵、椰油酰氨基丙基乙基二甲基铵乙基硫酸盐、二鲸蜡基二甲基氯化铵、羟乙基山嵛酰氨基丙基二甲基氯化铵、季铵盐-26 (Quaternium-26)、季铵盐-27、季铵盐-53、季铵盐-63、季铵盐-70、季铵盐-72、季铵盐-76、PPG-9二乙基甲基氯化铵、PPG-25二乙基甲基氯化铵、PPG-40司拉氯铵(Stearalkonium Chloride)、异硬脂酰氨基丙基乙基二甲基铵乙基硫酸盐及其混合物。

[0228] 阳离子聚合物也可独自或与本文所述的其它调理剂结合用作调理剂。合适的阳离子聚合物可以合成生成或可以将天然聚合物合成改性以含有阳离子部分。含聚合季铵盐结构部分的聚合物可通过二烯丙基胺如二烷基二烯丙基铵盐或其共聚物的聚合制备,其中该烷基一方面含有1至约22个碳原子,另一方面是甲基或乙基。合适的调理剂是含有衍生自二烷基二烯丙基铵盐的季化结构部分和衍生自丙烯酸和甲基丙烯酸的阴离子单体的阴离子组分的共聚物。也合适的是具有由二烯丙基胺的衍生物例如二甲基二烯丙基铵盐制成的阳离子组分、衍生自丙烯酸或2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的阴离子单体的阴离子组分和衍生自丙烯酰胺的非离子单体的非离子组分的聚两性电解质三元共聚物。此类含季铵盐结构部分的聚合物的制备可见于例如美国专利Nos. 3,288,770; 3,412,019; 4,772,462和5,275,809,其相关内容经此引用并入本文。

[0229] 在一个方面中,合适的阳离子聚合物包括其中烷基为甲基或乙基的上述季铵化均

聚物和共聚物的氯化物盐,并可以以 **Merquat**[®] 系列的商标购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.。

[0230] CTFA 命名为聚季铵盐-6 (Polyquaternium-6) 的由二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC) 制成的均聚物可以 Merquat 100 和 Merquat 106 商标获得。CTFA 命名为聚季铵盐-7 (Polyquaternium-7) 的由 DADMAC 和丙烯酰胺制成的共聚物以 Merquat 550 商标出售。CTFA 命名为聚季铵盐-22 (Polyquaternium-22) 的由 DADMAC 和丙烯酸制成的另一共聚物以 Merquat 280 商标出售。聚季铵盐-22 及其相关聚合物的制备描述在美国专利 No. 4,772,462 中,其相关公开内容经此引用并入本文。

[0231] 也可使用由衍生自丙烯酰胺或丙烯酸甲酯的非离子组分、衍生自 DADMAC 或甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC) 的阳离子组分和衍生自丙烯酸或 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸或丙烯酸和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的组合的阴离子组分制成的两性三元共聚物。CTFA 命名为聚季铵盐-39 (Polyquaternium-39) 的由丙烯酸、DADMAC 和丙烯酰胺制成的两性三元共聚物可以 Merquat Plus 3330 商标获得。CTFA 命名为聚季铵盐-47 (Polyquaternium-47) 的由丙烯酸、甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC) 和丙烯酸甲酯制成的另一两性三元共聚物可以 Merquat 2001 商标获得。CTFA 命名为聚季铵盐-53 (Polyquaternium-53) 的由丙烯酸、MAPTAC 和丙烯酰胺制成的另一两性三元共聚物可以 Merquat 2003PR 商标获得。此类三元共聚物的制备描述在美国专利 No. 5,275,809 中,其相关公开内容经此引用并入本文。

[0232] 适合在本技术的头发矫直组合物中作为调理剂的其它阳离子聚合物和共聚物具有 CTFA 名聚季铵盐-4、聚季铵盐-11、聚季铵盐-16、聚季铵盐-28、聚季铵盐-29、聚季铵盐-32、聚季铵盐-33、聚季铵盐-35、聚季铵盐-37、聚季铵盐-44、聚季铵盐-46、聚季铵盐-47、聚季铵盐-52、聚季铵盐-53、聚季铵盐-55、聚季铵盐-59、聚季铵盐-61、聚季铵盐-64、聚季铵盐-65、聚季铵盐-67、聚季铵盐-69、聚季铵盐-70、聚季铵盐-71、聚季铵盐-72、聚季铵盐-73、聚季铵盐-74、聚季铵盐-76、聚季铵盐-77、聚季铵盐-78、聚季铵盐-79、聚季铵盐-80、聚季铵盐-81、聚季铵盐-82、聚季铵盐-84、聚季铵盐-85、聚季铵盐-87 和 PEG-2-椰油基甲基氯化铵。

[0233] 适用于头发矫直组合物的示例性阳离子改性天然聚合物包括多糖聚合物,如阳离子改性纤维素和用季铵卤化物部分改性的阳离子改性淀粉衍生物。示例性的阳离子改性纤维素聚合物是与三甲基铵取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素的盐 (CTFA, 聚季铵盐-10)。其它合适类型的阳离子改性纤维素包括与月桂基二甲基铵取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素的聚合季铵盐 (CTFA, 聚季铵盐-24)。CTFA 命名为淀粉羟丙基三甲基氯化铵的阳离子改性马铃薯淀粉可以 Sensomer[™] CI-50 商标获自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.。

[0234] 其它合适的阳离子改性天然聚合物包括阳离子半乳甘露聚糖衍生物,如瓜尔胶衍生物和决明子胶衍生物,例如 CTFA: 瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵、羟丙基瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵和决明子胶羟丙基三甲基氯化铵。瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵可以 Jaguar[™] 商品名系列购自 Rhodia Inc. 和以 N-Hance 商品名系列购自 Ashland Inc.。决明子胶羟丙基三甲基氯化铵可以 Sensomer[™] CT-250 和 Sensomer[™] CT-400 商标购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.。

[0235] 该非聚合和聚合阳离子化合物可以以一方面约 0.05-5 重量%、另一方面约 0.1-3

重量%和再一方面约0.5-2.0重量%存在(基于该组合物的总重量计)。

[0236] 辅助粘度改进剂:

[0237] 本技术的组合物必须易倾倒,具有在 $0.1-1s^{-1}$ 的剪切速率下小于0.5的剪切稀化指数和至少10%的光学透射率。本技术的悬浮剂任选可以与辅助流变改性剂(增稠剂)结合使用以增强增稠液体的屈服值。在一个方面中,本技术的非离子、两亲乳液、乳液聚合物可以与非离子流变改性剂组合以增强包括其的组合物的屈服应力值。任何流变改性剂都合适,只要其可溶于水、稳定的并且不含离子基团或可离子化基团即可。合适的流变改性剂包括但不限于天然树胶(例如选自葫芦巴胶、决明子胶、刺槐豆胶、塔拉胶和瓜尔胶的半乳甘露聚糖胶)、改性纤维素(例如乙基己基乙基纤维素(EHEC)、羟丁基甲基纤维素(HBMC)、羟乙基甲基纤维素(HEMC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(MC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)和鲸蜡基羟乙基纤维素);及其混合物,甲基纤维素、聚乙二醇(例如PEG 4000、PEG 6000、PEG 8000、PEG 10000、PEG20000)、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺(均聚物和共聚物)和疏水改性的乙氧基化氨基酯(HEUR)。流变改性剂的用量可以是基于该组合物总重量计的一方面约0.5-25重量%、另一方面约1-15重量%和再一方面约2-10重量%。

[0238] 保湿剂:

[0239] 保湿剂被定义为根据环境的相对湿度吸收或释放水蒸气的材料(Harry's Cosmeticology, Chemical Publishing Company Inc., 1982第266页)。合适的保湿剂包括但不限于尿囊素;吡咯烷酮羧酸及其盐;透明质酸及其盐;山梨酸及其盐;脲、赖氨酸、胱氨酸和氨基酸;多羟基醇,如甘油、丙二醇、己二醇、己三醇、乙氧基二甘醇、聚二甲基硅氧烷共聚醇和山梨糖醇及其酯;聚乙二醇;乙醇酸和乙醇酸盐(例如铵和季烷基铵);壳聚糖;芦荟提取物;海藻提取物;蜂蜜及其衍生物;肌醇;乳酸和乳酸盐(例如铵和季烷基铵);糖和淀粉(例如麦芽糖、葡萄糖、果糖);糖和淀粉衍生物(例如葡萄糖烷氧基化葡萄糖、甘露糖醇、木糖醇);DL-泛醇;抗坏血酸磷酸酯镁、熊果苷、曲酸、乳酰胺单乙醇胺;乙酰胺单乙醇胺;等等,及其混合物。保湿剂还包括 C_3-C_6 二醇和三元醇,如甘油、丙二醇、丁-1,2,3-三元醇、己二醇、己三醇等,及其混合物。含有平均5-30摩尔乙氧基化的乙氧基化甲基葡萄糖醚,例如可以INCI名称月桂基甲基葡萄糖醇聚醚-10羟丙基二甲基氯化铵、甲基葡萄糖醇聚醚-10和甲基葡萄糖醇聚醚-20获得的那些是合适的。

[0240] 此类保湿剂的存在量可以是基于该组合物计的0.01-20重量%,例如至少0.1重量%、或至少1重量%,例如最多8重量%或最多5重量%。

[0241] 感知剂(sensates):

[0242] 皮肤感知剂有助于提供由使用者施加其的足够性、活性和均匀性的感官确认。皮肤感知剂的一些非限制性实例描述在美国专利Nos. 4,230,688、4,136,163、6,183,766和7,001,594中,各自全文经此引用并入本文。合适感知剂的非限制性实例包括丁二酸单薄荷酯、樟脑、香芹酮、桉树脑、丁香油、乙基甲酰胺、乙基薄荷烷甲酰胺、桉树油、桉叶油素、姜油、1-异蒲勒醇、薄荷醇、薄荷酮甘油缩醛、薄荷氧基-1,2-丙二醇、乳酸薄荷酯、甲基二异丙基丙酰胺、水杨酸甲酯、薄荷油、迷迭香油、三甲基丁酰胺、香草基丁基醚或其组合。感知剂可以以该组合物总重量的一方面约0.01-2重量%和另一方面约0.05-1重量%的量包括在该组合物中。

[0243] 植物提取剂:

[0244] 本技术的护发组合物可含有一种或多种植物提取剂。合适的植物提取剂可包括例如来自紫锥花属(例如sp.angustifolia、purpurea、pallida)、丝兰、柳草、罗勒叶、土耳其牛至、胡萝卜根、葡萄柚、小茴香籽、迷迭香、姜黄、百里香、蓝莓、菜椒、黑莓、螺旋藻、黑醋栗、茶叶,例如中国茶、红茶(例如var.Flowery Orange Pekoe、Golden Flowery Orange Pekoe、Fine Tippy Golden Flowery Orange Pekoe)、绿茶(例如var.Japanese、Green Darjeeling)、乌龙茶、咖啡籽、蒲公英根、椰枣、银杏叶、绿茶、山楂果、甘草、杏仁、鼠尾草、草莓、香豌豆、番茄、葵花籽提取物、檀香提取物、葡萄籽、芦荟叶、香草果、紫草科植物、山金车、积雪草、矢车菊、马栗、常春藤、澳洲坚果籽、木兰、燕麦、三色堇、黄芩、沙棘、白荨麻和金缕梅的提取物。植物提取物还可包括例如绿原酸、谷胱甘肽、甘草甜素、新橙皮苷、槲皮素、芸香苷、桑色素、杨梅酮、苦艾和洋甘菊。

[0245] 在一个方面中,护发组合物可含有基于该组合物总重量计约0.01-10重量%的一种或多种上述植物提取物,另一方面约0.05-5重量%,再一方面约0.1-3重量%,和再一方面约0.5-1重量%。

[0246] 氨基酸:

[0247] 本文中提供的护发组合物可含有一种或多种含非胍结构部分的氨基酸。可用的氨基酸的实例包括但不限于辛酰基角蛋白氨基酸、辛酰基丝氨酸、荷荷巴氨基酸、角蛋白氨基酸、棕榈酰角蛋白氨基酸、棕榈酰丝氨酸、椰油酰氨基酸钠、椰油酰丝氨酸钠和甜杏仁氨基酸。

[0248] 头发矫直组合物可包括适当量的氨基酸。氨基酸的量是基于该组合物总重量计的一方面约0.001-5重量%、另一方面约0.01-3重量%、再一方面约0.1-2重量%和再一方面约0.5-1重量%。

[0249] 维生素:

[0250] 该护发组合物可含有一种或多种维生素。可用的维生素的实例包括但不限于烟酰胺、淀粉辛烯基琥珀酸钠、泛酸钙、麦芽糊精、抗坏血酸磷酸钠、生育酚乙酸酯、吡哆醇HCl、二氧化硅、泛醇(例如维生素原B5)、植烷三醇、泛酸钙(例如维生素B5)、维生素E和维生素E酯(例如生育酚乙酸酯、生育酚烟酸酯、生育酚棕榈酸酯或生育酚视黄酸酯)。

[0251] 本文中提供的护发组合物可包括任何量的维生素。维生素的量可以为该组合物的总重量的一方面约0.05-10重量%、另一方面约0.1-5重量%、再一方面约0.5-3重量%和再一方面约0.75-1重量%。

[0252] 螯合剂:

[0253] 螯合剂可用于稳定该组合物以防金属离子的有害作用。当使用时,合适的螯合剂包括EDTA(乙二胺四乙酸)及其盐,如二钠和四钠EDTA,柠檬酸及其盐,环糊精等,及其混合物。

[0254] 此类合适的螯合剂可构成头发矫直组合物的总重量的0.001-3重量%,如0.01重量%至2重量%或0.01重量%至1重量%。

[0255] 缓冲剂:

[0256] 在示例性组合物中可以使用缓冲剂。合适的缓冲剂包括碱金属或碱土金属的碳酸盐、磷酸盐、碳酸氢盐、柠檬酸盐、硼酸盐、乙酸盐、酸酐、琥珀酸盐等,如磷酸钠、柠檬酸钠、乙酸钠、碳酸氢钠和碳酸钠。

[0257] pH调节剂:

[0258] 该组合物的pH可以一方面是1.5-9.5,第二方面是至少4.5,第三方面是至少5.5,第四方面是至少6.5,第五方面是至少7.0,第六方面是至少7.5,第七方面是至少8.0,第八方面是至少8.5,第九方面是至少9.0,和第十方面是至少9.5。

[0259] 当在本技术的去头屑护发组合物中组合使用吡啶硫酮的多价金属盐与第二锌盐时,将该组合物的pH调节到至少约6.5的值。pH可以一方面是约6.5-12,另一方面是约6.8-9.5,和再一方面是约6.8-8.5。为了提供所需的pH,可以用选自有机和无机的酸和碱的一种或多种pH调节剂调节该组合物。

[0260] 可以用本领域中已知的酸性和/或碱性pH调节剂的任何组合调节该组合物的pH。酸性材料包括有机酸和无机酸,特别是单羧酸、二羧酸和三羧酸,例如乙酸、柠檬酸、酒石酸、 α -羟基酸、 β -羟基酸、水杨酸、乳酸、苹果酸、乙醇酸、氨基酸和天然果酸,或无机酸,例如盐酸、硝酸、硫酸、氨基磺酸、磷酸及其组合。

[0261] 碱性材料包括无机碱和有机碱及其组合。无机碱的实例包括但不限于碱金属氢氧化物(例如氢氧化钾、氢氧化钠)和碱金属碳酸盐(例如碳酸钾、碳酸钠),和碱金属盐,如硼酸钠(硼砂)、磷酸钠、焦磷酸钠等;及其混合物。有机碱的实例包括氢氧化铵、三乙醇胺(TEA)、二异丙醇胺、三异丙醇胺、氨基甲基丙醇、十二烷基胺、椰油胺、油胺、吗啉、三戊胺、三乙胺、四(羟丙基)乙二胺、L-精氨酸、氨基甲基丙醇、氨丁三醇(2-氨基2-羟甲基-1,3-丙二醇)和PEG-15椰油胺。

[0262] pH调节剂和/或缓冲剂以获得和/或保持该组合物中的所需pH值所必需的任何量使用。

[0263] 防腐剂:

[0264] 在一个方面中,在用于矫直头发的组合物中可以使用任何适用于个人护理的防腐剂。合适的防腐剂包括聚甲氧基双环噁唑烷、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丁酯、苄基三唑、DMDM乙内酰脲(也称作1,3-二甲基-5,5-二甲基乙内酰脲)、咪唑烷基脲、苯氧基乙醇、对羟基苯甲酸苯氧基乙酯、甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮、苯并异噻唑啉酮、三氯生和如上文公开的合适聚季铵盐化合物(例如聚季铵盐-1)。

[0265] 在另一方面中,酸基防腐剂可用于示例性组合物。酸基防腐剂的使用有利于配制在低pH范围内的产品。降低制剂的pH除适合矫直过程外还固有地提供不适合微生物生长的环境。此外,在低pH下配制能增强酸基防腐剂的效力,并提供维持皮肤上的酸性pH平衡的个人护理产品。在示例性组合物中可以使用可用于个人护理产品的任何酸基防腐剂。在一个方面中,该酸防腐剂是由式 $R^{80}C(O)OH$ 所示的羧酸化合物,其中 R^{80} 代表氢,含有1-8个碳原子的饱和和不饱和烃基,或 C_6-C_{10} 芳基。在另一方面中, R^{80} 选自氢、 C_1-C_8 烷基、 C_2-C_8 链烯基或苯基。示例性的酸是、但不限于甲酸、乙酸、丙酸、山梨酸、辛酸和苯甲酸及其混合物。

[0266] 在另一方面中,合适的酸包括但不限于草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、马来酸、富马酸、乳酸、甘油酸、丙醇二酸、苹果酸、酒石酸、葡糖酸、柠檬酸、抗坏血酸、水杨酸、邻苯二甲酸、扁桃酸、二苯乙醇酸及其混合物。

[0267] 也可使用前述酸的盐,只要它们在低pH值下保持效力即可。合适的盐包括上文列举的酸的碱金属(例如钠、钾、钙)和铵盐。

[0268] 该酸基防腐剂和/或它们的盐可以独自使用,或与常用于个人护理、家庭护理、保健以及公共机构和工业护理产品中的非酸性防腐剂组合使用。

[0269] 防腐剂可构成护发组合物总重量的一方面0.01-3.0重量%、或约0.1-1重量%或约0.3-1重量%。

[0270] 香精和香料:

[0271] 香料和香精组分可用于示例性组合物以遮盖头发矫直组合物中的各种组分的异味或赋予该组合物令人愉悦的香味。在一个方面中,合适的香料和香精包括天然和合成的香料、香精、加香剂(scents)和精华(essences)和任何其它释放香味的物质。作为天然香料,存在植物来源的香料,如来自花(例如百合花、熏衣草、玫瑰、茉莉、橙花、依兰)、茎和叶(天竺葵、广藿香、苦橙叶、胡椒薄荷)、果实(大茴香子、芫荽、小茴香、mace、杜松)、果皮(佛手柑、柠檬、橙子)、根(当归、芹菜、豆蔻、木香、鸢尾、菖蒲)、木材(松木、檀香木、愈创木、雪松、花梨木、肉桂)、药草和草(龙蒿、香茅、鼠尾草、百里香)、针叶和细枝(云杉、松木、欧洲赤松、石松)以及树脂和香脂(白松香、榄香脂、苯偶姻、没药、乳香、金合欢)的油提取物和动物来源的香料,如麝香、麝猫香、海狸香、龙涎香等及其混合物。

[0272] 合成香料和香精的实例是芳族酯、醚、醛、酮、醇和烃,包括乙酸苄酯、异丁酸苯氧基乙酯、乙酸对叔丁基环己酯、乙酸芳樟酯、乙酸二甲基苄基原酯(dimethylbenzylcarbinyl acetate)、乙酸苯基乙酯、苯甲酸芳樟酯、甲酸苄酯、甘氨酸乙基甲基苯酯、丙酸烯丙基环己酯、丙酸苏合香酯和水杨酸苄酯;苄基乙基醚;具有8-18个碳原子的直链醛、柠檬醛、香茅醛、香茅氧基醛(citronellyloxyaldehyde)、兔耳草醛、羟基香茅醛、铃兰醛和对叔丁基苯丙醛(bougeonal);紫罗酮化合物、 α -异甲基紫罗酮和甲基柏木酮;茴香脑、香茅醇、丁香酚、异丁香酚、香叶醇、薰衣草醇、橙花叔醇、芳樟醇、苯基乙醇和萜品醇、 α -蒎烯、蒎烯(例如蒎烯)和香脂及其混合物。

[0273] 所用芳香剂或香精的量可以是适合遮盖特定异味或提供所需令人愉悦的香气、香味或气味的任何量。在一个方面中,芳香剂的量可以是该组合物总重量的约0.05-10重量%、另一方面约0.1-5重量%、再一方面约0.5-3.5重量%和再一方面约1-2.5重量%。

[0274] 电解质:

[0275] 任选地,本技术的清洁和调理组合物可含有电解质。合适的电解质是已知化合物并包括多价阴离子的盐,如焦磷酸钾、三聚磷酸钾和柠檬酸钠或钾,多价阳离子的盐,包括碱土金属盐,如氯化钙和溴化钙,以及卤化锌、氯化钡、硫酸镁和硝酸钙,一价阳离子与一价阴离子的盐,包括碱金属或铵的卤化物,如氯化钾、氯化钠、碘化钾、溴化钠和溴化铵,碱金属或铵的硝酸盐,及其共混物。所用电解质的量通常取决于并入的两亲乳液聚合物的量,但可以以基于总组合物重量计的一方面约0.1-4重量%和另一方面约0.2-2重量%的浓度水平使用。

[0276] 染料和颜料:

[0277] 本技术的护发组合物还可含有颜料材料,如无机、亚硝基、单偶氮、双偶氮、类胡萝卜素、三苯基甲烷、三芳基甲烷、咕吨、喹啉、噁嗪、吡嗪、蒽醌、蒽醌类、硫蒽、喹吖啶酮、酞菁、植物剂、天然着色剂,包括:水溶性组分,如具有C.I.和FD&C名称的那些。

[0278] 示例性颜料是金属化合物或半金属化合物,并可以以离子、非离子或氧化形式使用。颜料可以独立地或混合地为这种形式或作为独立的混合氧化物或其混合物,包括混合

氧化物和纯氧化物的混合物。实例是钛氧化物(例如TiO₂)、锌氧化物(例如ZnO)、铝氧化物(例如Al₂O₃)、铁氧化物(例如Fe₂O₃)、锰氧化物(例如MnO)、硅氧化物(例如SiO₂)、硅酸盐、铈氧化物、锆氧化物(例如ZrO₂)、硫酸钡(BaSO₄)、尼龙-12及其混合物。

[0279] 颜料的其它实例包括随温度改变颜色的热致变色染料、碳酸钙、氢氧化铝、硫酸钙、高岭土、亚铁氰化铁铵、碳酸镁、胭脂红、硫酸钡、云母、氯氧化铋、硬脂酸锌、锰紫、氧化铬、二氧化钛纳米粒子、氧化钡、群青蓝、柠檬酸铋、羟磷灰石、硅酸锆、炭黑粒子等。

[0280] 定型剂:

[0281] 合适的头发定型聚合物包括天然和合成的聚合物,例如聚丙烯酸酯、聚乙烯化合物、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、改性纤维素、淀粉及其混合物。这些聚合物可以是非离子、阴离子、阳离子和两性性质的,并包括但不限于下列一种或多种:聚氧乙烯化乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物,乙酸乙烯酯巴豆酸共聚物,甲基丙烯酸乙酯共聚物,聚(甲基乙烯基醚(PVM)/马来酸酐(MA))的单烷基酯,例如PVM/MA共聚物丙烯酸的乙基、丁基和异丙基酯/丙烯酸乙酯/N-叔丁基-丙烯酰胺三元共聚物,和聚(甲基丙烯酸/丙烯酰氨基甲基丙磺酸),丙烯酸酯共聚物,辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙基酯共聚物,丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺共聚物,乙酸乙烯酯(VA)/巴豆酸酯/新癸酸乙酯共聚物,聚(N-乙烯基乙酰胺),聚(N-乙烯基甲酰胺),玉米淀粉改性的聚苯乙烯磺酸钠,聚季铵盐(Polyquaternium),例如聚季铵盐-4、聚季铵盐-5、聚季铵盐-6、聚季铵盐-7、聚季铵盐-10、聚季铵盐-11、聚季铵盐-22、聚季铵盐-24、聚季铵盐-28、聚季铵盐-29、聚季铵盐-32、聚季铵盐-34、聚季铵盐-37、聚季铵盐-39、聚季铵盐-44、聚季铵盐-46、聚季铵盐-47、聚季铵盐-52、聚季铵盐-53、聚季铵盐-55、聚季铵盐-68、聚季铵盐-69、聚季铵盐-87,月桂醇聚醚-16,聚醚-1,VA/丙烯酸酯/甲基丙烯酸月桂酯共聚物,己二酸/二甲基氨基羟丙基二乙烯AMP/丙烯酸酯共聚物,甲基丙烯酰基乙基甜菜碱/丙烯酸酯共聚物,丙烯酰胺/丙烯酰二甲基牛磺酸钠/丙烯酸,聚乙烯基吡咯烷酮(PVP),乙烯基吡咯烷酮(VP)/甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯共聚物,丙烯酸/VP交联聚合物,VP/甲基丙烯酰胺/乙烯基咪唑共聚物,VP/二甲基氨基丙基胺(DMAPA)丙烯酸酯共聚物,VP/乙烯基己内酰胺/DMAPA丙烯酸酯共聚物,乙烯基己内酰胺/VP/甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯共聚物,VA/马来酸丁酯/丙烯酸异冰片酯共聚物,VA/巴豆酸酯共聚物,丙烯酸酯/丙烯酰胺共聚物,VA/巴豆酸酯/丙酸乙酯共聚物,VP/乙酸乙烯酯/丙酸乙酯三元共聚物,VP/乙酸乙烯酯共聚物,VP/丙烯酸酯共聚物,VA/巴豆酸/丙酸乙酯,丙烯酸酯/丙烯酰胺,丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺,丙烯酸酯/羟基丙烯酸酯共聚物,丙烯酸酯/羟基酯丙烯酸酯共聚物,丙烯酸酯/硬脂醇聚醚-20甲基丙烯酸酯共聚物,丙烯酸叔丁酯/丙烯酸共聚物,二甘醇/环己烷二甲醇/间苯二甲酸酯/磺基间苯二甲酸酯共聚物,VA/马来酸烷基酯半酯/N-取代丙烯酰胺三元共聚物,乙烯基己内酰胺/VP/甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵三元共聚物,甲基丙烯酸酯/丙烯酸酯共聚物/胺盐,聚乙烯基己内酰胺,羟丙基瓜尔胶,聚(甲基丙烯酸/丙烯酰氨基甲基丙磺酸(AMPSA)),乙烯甲酰胺(EC)/AMPSA/甲基丙烯酸(MAA),聚氨酯/丙烯酸酯共聚物和羟丙基三甲基氯化铵瓜尔胶,丙烯酸酯交联聚合物,丙烯酸酯交联聚合物-3,AMP-丙烯酸酯/甲基丙烯酸烯丙酯共聚物,聚丙烯酸酯-14,聚丙烯酸酯-2交联聚合物,丙烯酸酯/丙烯酸月桂酯/丙烯酸十八酯/乙基氧化胺甲基丙烯酸酯共聚物,甲基丙烯酰乙基甜菜碱/甲基丙烯酸酯共聚物,聚氨酯/丙烯酸酯共聚物,壳聚糖的吡咯烷酮羧酸盐,壳聚糖乙醇酸酯,阳离子半乳甘露聚糖,例如瓜尔胶的季铵化衍生物,例如瓜尔胶羟丙基三甲

基氯化铵, 决明子胶羟丙基三甲基氯化铵和羟丙基瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵。许多上述聚合物通过Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington D.C.发布的International Cosmetic Ingredient Dictionary中阐述的它们的INCI命名法提及。另一些合适的辅助定型聚合物公开在美国专利No. 7, 205, 271中, 其公开内容经此引用并入本文。

[0282] 该定型聚合物通常构成头发造型组合物总重量的一方面约0.01-8重量%、另一方面约0.1-5重量%和再一方面约0.2-3重量%。

[0283] 清洁剂组合物

[0284] 沐浴液 (Body Wash) :

[0285] 在一个方面中, 本发明聚合物适用的个人护理组合物是沐浴液。沐浴液的典型组分除聚合物增稠剂和水外还有: 至少一种表面活性剂; 足以达到一方面约3.5-7.5、另一方面约4.0-6.5和再一方面约5.0-6.0的pH的pH调节剂(碱和/或酸); 和选自上文论述的辅助剂、添加剂和有益剂及其混合物的任选成分, 包括选自有机硅、珠光剂、维生素、油、香料、染料、防腐剂(包括酸)、植物提取剂、去角质剂、不溶性气泡、脂质体、微海绵、化妆品珠粒和薄片的有益剂。在一个方面中, 该表面活性剂是阴离子表面活性剂。在另一方面中, 该表面活性剂是阴离子表面活性剂和两性表面活性剂的混合物, 任选与非离子表面活性剂组合。在另一方面中, 该表面活性剂是阴离子表面活性剂和两性表面活性剂的混合物, 任选与阳离子和/或非离子表面活性剂组合。在一个方面中, 阴离子表面活性剂可以以沐浴液组合物的总重量的约5-40重量%、另一方面约6-30重量%和再一方面8-25重量%的量存在。当使用阴离子和两性表面活性剂的混合物时, 阴离子表面活性剂: 两性表面活性剂的比率可以一方面是约1:1至约15:1, 另一方面是约1.5:1至约10:1, 再一方面是约2.25:1至约9:1, 和再一方面是约4.5:1至约7:1。丙烯酸系聚合物共混物的量可以基于沐浴液组合物总重量计一方面是约0.5-5重量%, 另一方面是约1-3重量%, 和再一方面是约1.5-2.5重量%。

[0286] 本发明的沐浴液实施方案可以配制为滋润型沐浴液、抗菌沐浴液、两用沐浴和洗发水、沐浴凝胶、淋浴凝胶、液体洗手皂、身体磨砂; 泡泡浴、面部磨砂、足部磨砂等。

[0287] 洗发水:

[0288] 在一个方面中, 本技术聚合物适用的个人护理组合物是洗发水。洗发水的典型组分除聚合物增稠剂和水外还有: 至少一种表面活性剂; 足以达到一方面约3.0-7.5、另一方面约3.5-6.0和再一方面约4.0-5.5的pH的pH调节剂(碱和/或酸); 和选自上文论述的辅助剂、添加剂和有益剂及其混合物的任选成分, 包括选自调理剂(例如有机硅和/或阳离子调理剂; 小和/或大粒度有机硅)、珠光剂、维生素、油、香料、染料、防腐剂(包括酸)、植物提取剂和不溶性气泡、脂质体和化妆品珠粒和薄片的有益剂, 和去头屑剂及其混合物。在一个方面中, 该表面活性剂是阴离子表面活性剂。在另一方面中, 该表面活性剂是阴离子表面活性剂和两性表面活性剂的混合物, 任选与阳离子和/或非离子表面活性剂组合。在一个方面中, 阴离子表面活性剂可以以洗发水组合物总重量的约5-40重量%、另一方面约6-30重量%和再一方面8-25重量%的量存在。当使用阴离子和两性表面活性剂的混合物时, 阴离子表面活性剂: 两性表面活性剂的比率可以一方面是约1:1至约10:1, 另一方面是约2.25:1至约9:1, 再一方面是约4.5:1至约7:1。聚合物的量可以基于洗发水组合物的总重量计一方面是约0.5-5重量%, 另一方面是约1-3重量%, 和再一方面是约1.5-2.5重量%。

[0289] 本技术的洗发水实施方案可以配制为二合一洗发水、婴儿洗发水、护发洗发水、丰盈洗发水(bodifying shampoos)、滋润洗发水、临时染发洗发水、三合一洗发水、去头屑洗发水、护色洗发水、酸(中和)洗发水、药用洗发水和水杨酸洗发水等。

[0290] 脂肪酸液体皂基清洁剂:

[0291] 在一个方面中,本发明的聚合物适用的个人护理组合物是脂肪酸皂基清洁剂。脂肪酸皂基清洁剂的典型组分除聚合物增稠剂外还有:至少一种脂肪酸盐;任选表面活性剂或表面活性剂混合物;足以达到一方面高于7、另一方面约7.5-14、再一方面约8-12和再一方面约8.5-10的pH的pH调节剂(碱和/或酸);和选自上文论述的辅助剂、添加剂和有益剂及其混合物的任选成分,包括选自有机硅、保湿剂、珠光剂、维生素、油、香料、染料、防腐剂、植物提取剂、去头屑剂、去角质剂、不溶性气泡、脂质体、微海绵、化妆品珠粒和薄片的有益剂。

[0292] 在一个方面中,该脂肪酸皂选自至少一种含有约8-22个碳原子的脂肪酸盐(例如钠、钾、铵)。在本发明的另一方面中,该液体皂组合物含有至少一种含有约12-18个碳原子的脂肪酸盐。该皂中所用的脂肪酸可以是饱和和不饱和的,并可衍生自合成来源,以及通过合适的碱(例如钠、钾和铵氢氧化物)皂化脂肪和天然油。示例性的饱和脂肪酸包括但不限于辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、异硬脂酸、十九烷酸、花生酸、山嵛酸等及其混合物。示例性的不饱和脂肪酸包括但不限于肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等及其混合物的盐(例如钠、钾、铵)。该脂肪酸可衍生自动物脂肪,如牛脂,或衍生自植物油,如椰油、红油、棕榈仁油、棕榈油、棉籽油、橄榄油、大豆油、花生油、玉米油及其混合物。这一实施方案的液体清洁组合物中可用的脂肪酸皂的量是总组合物重量的一方面约1-50重量%,另一方面约10-35重量%,和在本发明的再一方面中约12-25重量%。

[0293] 任选阴离子表面活性剂可以以皂组合物总重量的一方面约1-25重量%、另一方面约5-20重量%和再一方面8-15重量%的量存在于该皂组合物中。可以使用阴离子和两性表面活性剂的混合物。阴离子表面活性剂:两性表面活性剂的比率可以一方面是约1:1至约10:1,另一方面是约2.25:1至约9:1,和再一方面是约4.5:1至约7:1。

[0294] 在该技术的上述皂实施方案中,聚合物的量可以基于皂组合物的总重量计一方面是约0.5-5重量%,另一方面是约1-3重量%,和再一方面是约1.5-2.5重量%。

[0295] 本发明的液体脂肪酸皂基清洁剂实施方案可配制为沐浴液、沐浴凝胶、淋浴凝胶、液体洗手皂、身体磨砂;泡泡浴、面部磨砂和足部磨砂、二合一洗发水、婴儿洗发水、护发洗发水、丰盈洗发水(bodifying shampoos)、滋润洗发水、临时染发洗发水、三合一洗发水、去头屑洗发水、护色洗发水、酸(中和)洗发水、去头屑洗发水、药用洗发水和水杨酸洗发水等。

[0296] 化妆品:

[0297] 在一个化妆品方面中,可以使用本技术的聚合物作为增稠剂用于含有抗老、抗橘皮和抗痘剂作为活性成分的活性护肤水和霜。示例性的活性成分包括 α -羟基酸(AHA)、 β -羟基酸(BHA)、 α -氨基酸、 α -酮酸(AKA)及其混合物。在一个方面中,AHA可包括但不限于乳酸,乙醇酸,果酸如苹果酸、柠檬酸、酒石酸,含AHA的天然化合物的提取物,如苹果提取物、杏提取物等、蜂蜜提取物,2-羟基辛酸,甘油酸(二羟基丙酸),丙醇二酸(羟基丙二酸),葡糖酸,扁桃酸,二苯乙醇酸,壬二酸, α -硫辛酸,水杨酸,AHA盐和衍生物,如乙醇酸精氨酸、乙醇酸铵、乙醇酸钠、乳酸精氨酸、乳酸铵、乳酸钠、 α -羟基丁酸、 α -羟基异丁酸、 α -羟基异己酸、 α -

羟基异戊酸、阿卓乳酸等。BHA可包括但不限于3-羟基丙酸、 β -羟基丁酸、 β -苯基乳酸、 β -苯基丙酮酸等。 α -氨基酸包括但不限于 α -氨基二羧酸,如天冬氨酸、谷氨酸及其混合物,有时与果酸组合使用。AKA包括丙酮酸。在一些抗老组合物中,酸性活性剂可以是视黄酸、卤代羧酸,如三氯乙酸,酸性抗氧化剂,如抗坏血酸(维生素C)、无机酸、植酸、溶血磷脂酸等。一些酸性抗痘活性剂例如可包括水杨酸,水杨酸衍生物,如5-辛酰基水杨酸,视黄酸及其衍生物,和苯甲酸。

[0298] 关于活性护肤组合物的使用和配制的论述可见于COSMETICS&TOILETRIES, C&T Ingredient Resource Series, "AHAs&Cellulite Products How They Work", 1995年出版和"Cosmeceuticals", 1998年出版,两者都可获自Allured Publishing Corporation, 经此引用并入本文。用抗坏血酸酸化的含 α -氨基酸的组合物描述在U.S.No.6,197,317B1中,并且在抗老护肤方案中使用这些酸的商业药妆制品由exCel Cosmeceuticals (Bloomfield Hills, MI) 以商品名AFAs出售。如供应商的商业文献中描述的术语"AFA"由开发人员创造以作为氨基果酸和作为"氨基酸丝聚蛋白基抗氧化剂"的首字母缩略词描述氨基酸/维生素C组合。

[0299] 保健:

[0300] 可包含本技术聚合物的保健实施方案是医疗产品,如局部和非局部药物和器材。在药物的配制中,可以使用本发明的聚合物实施方案作为增稠剂和/或润滑剂用于产品例如糖浆、乳膏、润发油、凝胶、糊剂、软膏、片剂、凝胶胶囊、净化流体(灌肠剂、催吐剂、结肠等)、栓剂、抗真菌泡沫、眼部产品(眼科产品,如滴眼剂、人工泪液、青光眼给药滴剂、隐形眼镜清洁剂等)、耳用产品(耳垢软化剂、耳垢清除剂、耳炎给药滴剂等)、鼻用产品(滴剂、软膏、喷剂等)和创伤护理(液体绷带、创伤敷料、抗生素乳膏、软膏等)中,但不限于此。

[0301] 另一些保健实施方案涉及足部护理产品,如角质软化型鸡眼和胼胝清除剂、足部浸剂、药用足部产品,如抗真菌脚癣软膏、凝胶、喷雾等,以及抗真菌、抗酵母和抗菌乳膏、凝胶、喷雾和软膏。

[0302] 另一些保健实施方案涉及足部护理产品,如角质软化型鸡眼和胼胝清除剂、足部浸剂、药用足部产品,如抗真菌脚癣软膏、凝胶、喷雾等,以及抗真菌、抗酵母和抗菌乳膏、凝胶、喷雾和软膏。

[0303] 本技术的护发组合物在商业产品储存和运输中常见的温度下是无限期稳定的。该组合物在约20-25℃的温度下基本无限期地抵抗相分离或组合物成分的沉降。该组合物还必须表现出在商业产品储存和运输中常见的温度下足够的抗相分离和成分沉降的稳定性以保持不受影响一年或更久。

[0304] 使用本技术ASE聚合物的清洁组合物不仅为包含它们的组合物提供增强的悬浮稳定性,它们还提供其它出乎意料的合意性质,如泡沫质量和刺激缓解。

[0305] 通过下列实施例例示本技术,它们仅用于举例说明并且不应被视为限制本技术的范围或其实施方式。除非明确地另行指明,份数和百分比按重量给出。

[0306] 试验方法

[0307] 屈服应力:

[0308] 在使用40mm或60mm不锈钢锥-板2°(degree)几何的受控应力流变仪(TA Instruments AR1000N流变仪, New Castle, DE)上在25℃下通过振荡和稳态剪切测量测定

这些聚合物的屈服应力值。该振荡测量在1rad/sec的固定频率下进行。随递增的应力幅获得弹性模量和粘性模量(分别是 G' 和 G'')。在溶胀的聚合物粒子建立网络的情况下, G' 在低应力幅下大于 G'' ,但在更高应力幅下由于网络破裂而下降以与 G'' 相交。与 G' 和 G'' 的交点对应的振荡应力被指定为屈服应力(图1显示代表性的屈服应力曲线图)。

[0309] 粘度(布鲁克菲尔德):

[0310] 布鲁克菲尔德旋转心轴法(除非另行指明,本文中报道的所有粘度测量是通过布鲁克菲尔德法进行):粘度测量以 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 为单位计算,使用布鲁克菲尔德旋转心轴粘度计,Model RVT(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.),在约20转/分钟(rpm)下,在约20-25℃的环境室温下(下文称作粘度)。根据来自生产商的标准操作推荐选择心轴尺寸。通常,如下选择心轴尺寸:

[0311]

心轴尺寸No.	粘度范围($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
1	1-50
2	500-1,000
3	1,000-5,000
4	5,000-10,000
5	10,000-20,000
6	20,000-50,000
7	>50,000

[0312] 心轴尺寸的推荐仅用于举例说明。本领域普通技术人员会选择适合要测量的体系的心轴尺寸。除非另行指明,在配制样品后8小时测量粘度。

[0313] 粘度(AR-G2流变仪):

[0314] 在25℃的温度下使用具有1000 μm 间隙的标准40mm钢平行板几何对在来自TA Instruments的AR-G2流变仪上评估粘度性质的样品施以 3.5s^{-1} 的剪切速率1分钟。在各测量之前,加载样品组合物并空转5分钟,以使样品组合物达到平衡。

[0315] 澄清度:

[0316] 使用比浊度计(Micro 100Turbidimeter, HF Scientific, Inc.)在约20-25℃的环境室温下以比浊法浊度单位(NTU)测定组合物的澄清度(浊度)。使用蒸馏水($\text{NTU}=0$)作为标准。用试样将6英钱的螺旋帽管瓶(70mm x 25mm)填充到几乎顶部,并在100rpm下离心直至除去所有气泡。在离心后,用纸巾擦拭各样品管瓶以除去任何污迹,然后置于浊度计中。将样品置于浊度计中并获取读数。一旦读数稳定,记录NTU值。将管瓶旋转1/4圈并获取另一读数并记录。重复直至获得四个读数。这四个读数的最低值被报道为浊度值。

[0317] 透光度:

[0318] 当报道时,在制得该组合物后至少约24小时通过Brinkmann PC 920比色计以%T(透光度)测量含聚合物的组合物的透光度。对照去离子水(100%澄清度等级)进行澄清度测量。具有约60%或更大的澄清度的组合物是基本透明的;具有约45-59%澄清度的组合物被判断为基本半透明。

[0319] 悬浮稳定性:

[0320] 使用本技术的ASE流变聚合物制成的各种组合物是稳定的。对特定组合物的稳定

性要求随着其最终市场用途以及其购买和出售的地理位置而变。随后决定各组合物的可接受“贮存寿命”。这是指组合物在其正常储存和操作条件下稳定的时间量,在生产该组合物的时刻和其最终出售给消费者使用的时刻之间测得。通常,个人护理组合物需要1-3年贮存寿命。

[0321] 为了消除进行稳定性研究超过一年的需要,配制人员在应力条件下进行稳定性测试以预测组合物的贮存寿命。通常,在通常45-50℃的升高的静态温度下进行加速测试。组合物应该在约45℃的温度下稳定一方面至少1周、另一方面至少1个月、再一方面至少约3个月和再一方面至少约6个月。

[0322] 从产品效力和吸引力的角度看,聚合物体系用于悬浮活性和/或美观的不可溶的油状和粒状材料的能力是重要的。受试制剂稳定悬浮受试珠粒的能力指示其悬浮不溶性或粒状材料的能力。用受试制剂将6英钱的管瓶(约70mm高x 25mm直径)填充至50mm处。离心各样品管瓶以除去制剂中所含的任何截留气泡。将约10个受试珠粒置于各受试制剂中并用木棒温和搅拌直至它们均匀分布在样品各处。通过在管瓶的外玻璃表面上用黑色标记笔围绕珠粒划圈,标注各样品管瓶内的约4个珠粒的位置,并拍照以建立珠粒在该制剂内的初始位置。将管瓶置于45℃烘箱中以老化1-12周。在试验期结束时目视评估各样品的珠粒悬浮性质。如果在试验期结束后所有4个划圈珠粒的初始位置不变(在其初始位置上下3mm),该样品合格。如果在试验期结束后这4个划圈珠粒的一个或多个的初始位置改变(在其初始位置上下3mm),样品失败。

[0323] 在悬浮稳定性试验中评估三种类型的珠粒:

[0324] 类型1.大尺寸、难悬浮的珠粒:LipoPearl™ LTI-0293 (Color-White)、平均粒度约1,000-2,800微米,含有维生素E、矿物油、云母、二氧化钛和明胶,由Lipo Chemicals, Inc. 供应

[0325] 类型2.中等尺寸珠粒:Vision Beads™ GVBGS0/TA,粒度约1000微米,含有葡萄籽油、一水合乳糖、微晶纤维素和羟丙基甲基纤维素,来自Impact Colors, Inc.

[0326] 类型3.小尺寸珠粒: **Unispheres®** UEA-509,粒度约500-900微米,含有维生素E、棕榈酸视黄酯、乳糖、纤维素和羟丙基甲基纤维素,由Induchem AG. 供应

[0327] 冻融稳定性:

[0328] 在3个冻融循环中测试冻融稳定性。在各循环中,样品在-20℃下冻结24小时,然后在室温(20-25℃)下融化24小时。在各冻融循环后测试样品粘度和澄清度。为了通过冻融稳定性试验,样品应该在3个冻融循环后与在室温下储存24小时的相同样品相比没有外观变化、具有相等或更高的澄清度(作为浊度测得)和不大于25%的粘度变化。

[0329] 如果根据本技术制成的产品或组合物符合一个或多个下列标准,则被视为稳定:

[0330] 1. 该组合物中的任何材料没有相分离、沉降或乳油化。该组合物应当在其主体中保持完全均匀。分离被定义为目测存在该制剂中的任何组分的2个或更多个分立层或相,所述组分包括但不限于不可溶材料、可溶材料、油性物质等。

[0331] 2. 该组合物的粘度不随时间显著提高或降低,通常小于50%,优选小于35%,最优选小于20%。

[0332] 3. 该组合物的pH不提高或降低大于2个pH单位,优选不大于1个单位,最优选不大于1/2单位。

[0333] 4.该组合物的流变学和质地不随时间显著改变到不可接受。

[0334] 如果根据本技术制成的产品或组合物不符合一个或多个上列标准,则被视为不稳定。关于稳定性测试要求的进一步信息可见于“The Fundamentals of Stability Testing;IFSCC Monograph Number 2”,由Micelle Press,Weymouth,Dorset,England和Cranford,New Jersey,U.S.A.以International Federation of Societies of Cosmetic Chemists的名义发表并经此引用并入本文。

[0335] 在实施例中使用下列缩写和商品名。

[0336] 缩写和商品名

[0337]

AM	E-Sperse[®] RS-1618 两亲大分子单体,具有两个烯属反应性基团, Ethox Chemical, LLC
氨基甲基丙醇(INCI)	AMP-Ultra[™] PC 2000 氨基醇, Angus Chemical Company
AOS 表面活性剂	C₁₄-C₁₆ α 烯烃磺酸钠(≈ 40%活性)、Bio-Terge[®] AS-40K 表面活性剂, Stepan Company
CAPB 表面活性剂	Chembetaine[™] CAD, 椰油酰氨基丙基甜菜碱(两性表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (35%活性)
EA	丙烯酸乙酯
MAA	甲基丙烯酸
Polystep[™] TSP 16S 表面活性剂	无反应性基团的非离子表面活性剂(三苯乙基酚乙氧基化物-16) (30%活性), Stepan Company
SLES-2 表面活性剂	Sulfochem[™] ES-2K, 月桂醇聚醚硫酸钠 - 2 摩尔乙氧基化, Lubrizol Advanced Materials, Inc. (27.3%活性)
SLS 表面活性剂	Sulfochem[™]十二烷基硫酸钠(阴离子表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (30%活性)
TBHP	过氧化氢叔丁基
TMPTA	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0338] 实施例1(对比)

[0339] 单体组成=EA/MAA (65.5/34.5) (重量%总单体)

[0340] 如下制备线性乳液聚合物。通过混合200克去离子(DI)水、7.17克SLS、172.5克MAA、327.5克EA制得单体预混物。通过将0.32克过硫酸铵(APS)溶解在10克DI水中制得引发剂A。通过将0.3克APS溶解在75克DI水和4.17克SLS中制得引发剂B。在3升反应器中装入750

克DI水、6.67克SLS。然后在氮气保护和温和搅拌下将反应器内容物加热至85℃。当反应器内容物达到85℃时,然后将引发剂A加入反应器中。在约2-3分钟后,将单体预混物经120分钟计量加入该反应器中。同时,将引发剂B经120分钟计量加入该反应器中。使反应器内容物的温度保持在85℃。在引发剂B进料完成后,使反应器内容物的温度在85℃下保持另外60分钟。然后将反应器内容物冷却至49℃。将0.61克70%TBHP和0.38克SLS在15克DI水中的溶液加入反应器中。在5分钟后,将0.59克异抗坏血酸在15克DI水中的溶液加入反应器中。使反应器内容物保持在49℃。在30分钟后,将0.64克70%TBHP和0.29克SLS在15克DI水中的溶液加入反应器中。在5分钟后,将0.59克异抗坏血酸在15克DI水中的溶液加入反应器中。使反应器内容物在49℃下保持约30分钟。然后将反应器内容物冷却至室温(≈23℃)并经100微米布过滤。所得乳液的pH为2.7。该乳液具有31.4重量%的聚合物固含量、36cps的粘度和45nm的粒度。

[0341] 实施例2(对比)

[0342] 单体组成=EA/MAA(65.5/34.5)(重量%总单体)

[0343] 如实施例1中制备线性乳液聚合物,只是将16.67克来自Stepan的Polystep TSP-16S非反应性表面活性剂加入单体预混物中。该乳液产物具有31.5重量%的聚合物固含量、17cps的粘度和50nm的粒度。

[0344] 实施例3

[0345] 单体组成=EA/MAA/AM*(65.5/34.5/1*)(重量%总单体)(*AM=基于总单不饱和单体重量计1重量%)

[0346] 如下制备乳液聚合物。通过混合200克DI水、5克两亲大分子单体、7.17克SLS、172.5克MAA和327.5克EA制得单体预混物。通过将0.32克APS溶解在10克DI水中制得引发剂A。通过将0.3克APS与4.17克SLS一起溶解在75克DI水中制得引发剂B。在3升反应器中装入550克DI水、6.67克SLS,然后在氮气保护下在温和搅拌下将反应器内容物加热至85℃。当反应器内容物达到85℃时,将引发剂A加入反应器中。在约2-3分钟后,将单体预混物经120分钟计量加入该反应器中。同时,将引发剂B经120分钟计量加入该反应器中。使反应温度保持在85℃。在引发剂B进料完成后,使反应器内容物的温度在85℃下保持另外60分钟。然后将反应器内容物冷却至49℃。将0.61克70%TBHP和0.38克SLS在15克DI水中的溶液加入反应器中。在5分钟后,将0.59克异抗坏血酸在15克DI水中的溶液加入反应器中。使反应器内容物保持在49℃。在30分钟后,将0.64克70%TBHP和0.29克SLS在15克DI水中的溶液加入反应器中。在5分钟后,将0.59克异抗坏血酸在15克DI水中的溶液加入反应器中。使反应器内容物在49℃下保持约30分钟。然后将反应器内容物冷却至室温(≈23℃)并经100微米布过滤。所得乳液的pH为2.6。该乳液具有35.5重量%的聚合物固含量、56cps的粘度和65nm的粒度。

[0347] 实施例4

[0348] 单体组成=EA/MAA/AM*/TMPTA*(65.5/34.5/1*/0.3*)(重量%总单体)(*AM=基于总单不饱和单体重量计1重量%;*TMPTA=基于总单不饱和单体重量计0.3重量%)

[0349] 与实施例1中相同地制备乳液聚合物,只是将5克两亲大分子单体和1.5克TMPTA加入单体预混物中。该乳液产物具有31.15重量%的固含量、17cps的粘度和61nm的粒度。

[0350] 实施例A

[0351] 2.5克(100%活性聚合物固体)实施例1-4的聚合物在含有14重量%SLES、3重量%

CAPB (基于100%活性材料计) 和DI水 (补足至100重量%) 的表面活性剂基料 (chassis) 中配制。如下表1中所示用18重量% (w/w) NaOH水溶液调节各聚合物制剂的pH以中和该聚合物。在碱中和后根据上述试验方法中阐述的程序评估各pH调节制剂的流变学和澄清度性质。结果报道在下表1中。

[0352] 表1

[0353]

聚合物实例编号	聚合物乳液 pH	制剂 pH	屈服应力 (Pa)	粘度 (mPa·s)	NTU	透光度 (%)
1 (对比)	2.7	5.5	0	1840	7.3	89.1
		6.6	0	1640	5.7	88.6
2 (对比)	2.7	5.7	0	1820	2.5	91.2
		6.5	0	1220	2.0	95.3
3	2.6	5.5	11.0	4880	8.5	75.8
		6.4	8.4	3960	3.8	72.7
4	2.7	5.6	17.2	7100	18.0	41.6
		6.2	8.1	3880	4.8	89.7

[0354] 如预期那样, 含有对比例1和2的线性 (非交联) 聚合物的表面活性剂组合物没有表现出屈服应力性质。含有不用常规交联剂、但在多不饱和和两亲大分子单体分散剂存在下制备的本技术聚合物的表面活性剂表现出屈服应力性质。

[0355] 实施例5 (对比)

[0356] EA/MAA/TMPTA* (65.5/34.5/0.3*) (重量%总单体) (*TMPTA=基于总单不饱和单体重量计0.3重量%)

[0357] 如下制备常规交联的ASE聚合流变改性剂。通过混合83.6克DI水、7.33克SLS、75克MAA、144.1克EA和0.66克TMPTA制得单体预混物。通过将0.14克APS溶解在4.4克DI水中制得引发剂A。在1升反应器中装入387.2克DI水、0.7克SLS。然后在氮气保护下在温和搅拌下将内容物加热至87℃。当反应器内容物达到87℃时, 将引发剂A加入反应器中。在2-3分钟后, 将单体预混物经75分钟计量加入该反应器中。使反应温度保持在87℃。在单体预混物进料完成后, 将0.05克APS在8.47克DI水中的溶液加入反应器中, 并将反应器内容物的温度提高到90℃并保持150分钟。然后将反应器内容物冷却至49℃。将0.27克70%TBHP和0.17克SLS在3.3克DI水中的溶液加入反应器中。在5分钟后, 将0.26克异抗坏血酸在13.2克DI水中的溶液加入反应器中。使反应器内容物保持在49℃下约30分钟。然后, 将反应器冷却至室温 (≈23℃) 并经100微米布过滤。该乳液具有固含量29.7%重量%、9cps的粘度和83nm的粒度。

[0358] 实施例6

[0359] 单体组成=EA/MAA/AM* (65.5/34.5/1*) (重量%总单体) (*AM=基于总单不饱和单体重量计1重量%)

[0360] 根据与对比例5中相同的配方和程序制备乳液聚合物,只是如表2中所示用1重量份的本技术的两亲大分子单体替代0.5重量份SLS和0.3重量份TMPTA (基于可聚合单体混合物中的100重量份单不饱和单体计)。

[0361] 表2

[0362]

实施例 编号	AM ¹	预混物 中的 SLS ¹	反应器 中的 SLS ¹	EA (重量 (重量 (重量%)	MAA (重量 (重量 (重量%)	X-连接剂 ¹ (重量%)	T.S. ² (重量 (重量 (重量%)	VS ³ (cps)	P.S. ⁴ (nm)
5	0	1	0.1	65.5	34.5	0.3 ³	29.7	9	83
6	1	0.5	0.1	65.5	34.5	0	30.6	15	86

[0363] ¹重量份 (100%活性材料) /100重量份 (100%活性材料) 总单不饱和单体。

[0364] ²T.S.=乳液产物中的总聚合物固含量

[0365] ³聚合物乳液产物的粘度

[0366] ⁴聚合物的平均粒度

[0367] 实施例B

[0368] 2.5克 (100%活性聚合物固体) 实施例5和6的聚合物在含有14重量% SLES、3重量% CAPB (基于100%活性材料计) 和DI水 (补足至100重量%) 的表面活性剂基料中配制。如下表3中所示用18重量% (w/w) NaOH水溶液调节各聚合物制剂的pH以中和该聚合物。在碱中和后根据上述试验方法中阐述的程序评估各pH调节制剂的流变学和澄清度性质。结果报道在表3中。

[0369] 表3

[0370]

聚合物实 施例编号	聚合物乳 液 pH	制剂 pH	屈服应力 (Pa)	粘度 (mPa·s)	NTU	透光度 (%)	珠粒悬浮稳定性 (在 45℃下 3 个月)
5 (对比)	2.6	5.6	24.8	7060	30.2	29.8	合格
		6.3	21.8	6620	24.4	45.3	合格
6	2.0	5.8	18.0	8920	28.4	28.9	合格
		6.4	15.7	7300	15.5	50.8	合格

[0371] 表3中的数据证明与常规交联ASE聚合物相比,使用本技术的两亲大分子单体制成的ASE聚合物在含表面活性剂的组合物中在浊度值、透光度性质和悬浮稳定性方面更有利,同时在相同使用量下提供更好的屈服应力性质和增稠效率。

[0372] 实施例7

[0373] 将实施例6和对比例5中制成的聚合物乳液按照表4中所示的量均匀分散在DI水中,从而获得在该表中所示的近似目标重量下的活性聚合物固含量的水性分散体母料。然后将各母料细分成4个等分试样(按体积计)。向各等分试样中加入28%氢氧化铵以将该聚合物中和至该表中所示的目标pH值。在pH调节后,使该聚合物水溶液在室温($\approx 23^{\circ}\text{C}$)下保持整夜(约8小时),然后通过离心脱气。用RVT粘度计用心轴No.5测量粘度。如果粘度在该范围外,对较低粘度使用心轴No.4,和对较高粘度使用心轴No.6。粘度结果报道在表4中。

[0374] 表4

[0375]

聚合物乳液 (T.S 30.6%) 实施例 6 (重量%)	活性聚合 物固含量 (重量%)	DI 水 (重量%)	在 pH 7 下 的粘度 (mPa·s)	在 pH 8 下 的粘度 (mPa·s)	在 pH 9 下 的粘度 (mPa·s)	在 pH 10 下的粘度 (mPa·s)
0.5	12.3	737.7	1280	1470	1380	1310
1	24.5	725.5	5380	4500	4940	4700
1.5	36.8	713.2	7020	6600	6400	6000
2	49.0	701.0	11500	9400	9700	8400
聚合物乳液 (T.S 29.7%) 实施例 5 ¹ (重量%)	活性聚合 物固含量 (重量%)	DI 水 (重量%)	在 pH 7 下 的粘度 (mPa·s)	在 pH 8 下 的粘度 (mPa·s)	在 pH 9 下 的粘度 (mPa·s)	在 pH 10 下的粘度 (mPa·s)
0.5	12.6	737.4	2060	2440	2260	2160
1	25.3	724.7	5060	4150	4020	3860
1.5	37.9	712.1	5380	4380	4300	4140
2	50.5	699.5	7800	5860	5700	5260

[0376] ¹对比

[0377] 如表4中所示,与含有不用两亲大分子单体制备的常规交联ASE聚合物的水性分散体相比,由两亲大分子单体制成的实施例6的ASE聚合物的水性分散体在宽pH范围内在1重量%活性聚合物固含量和更高的聚合物浓度的水溶液中表现出更好的粘度。表4中的粘度相对于聚合物浓度数据绘制在图2中。

[0378] 使用表4中所含的粘度数据计算在各目标pH值下在各聚合物浓度下的粘度比率(实施例6的粘度/实施例5的粘度)。在pH 8下在1.5重量%的聚合物浓度下的粘度比率的示例性计算如下:6600(在1.5重量%和pH 8下的实施例6的组合物的粘度)/4380(在1.5重量%和pH 8下的实施例5的组合物的粘度) $\times 100=150.7\%$ 。这一比率表明用实施例6聚合物增稠的组合物的粘度比用对比例5聚合物增稠的组合物的粘度高50.7%。在各目标pH值下在各聚合物浓度下的粘度比率列在表5中。

[0379] 表5

[0380]

聚合物固含量 (重量%)	在目标 pH 值下的粘度比率%			
	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
0.5	62.1	60.2	61.1	60.6
1	106.3	108.4	122.9	121.8
1.5	130.5	150.7	148.8	144.9
2	147.4	160.4	170.2	159.7

[0381] 在所有目标pH值下,在1重量%和更高的所有聚合物浓度下,由本技术的两亲大分子单体制成的ASE聚合物与用常规交联剂制成的ASE聚合物相比提供改进的增稠效率。

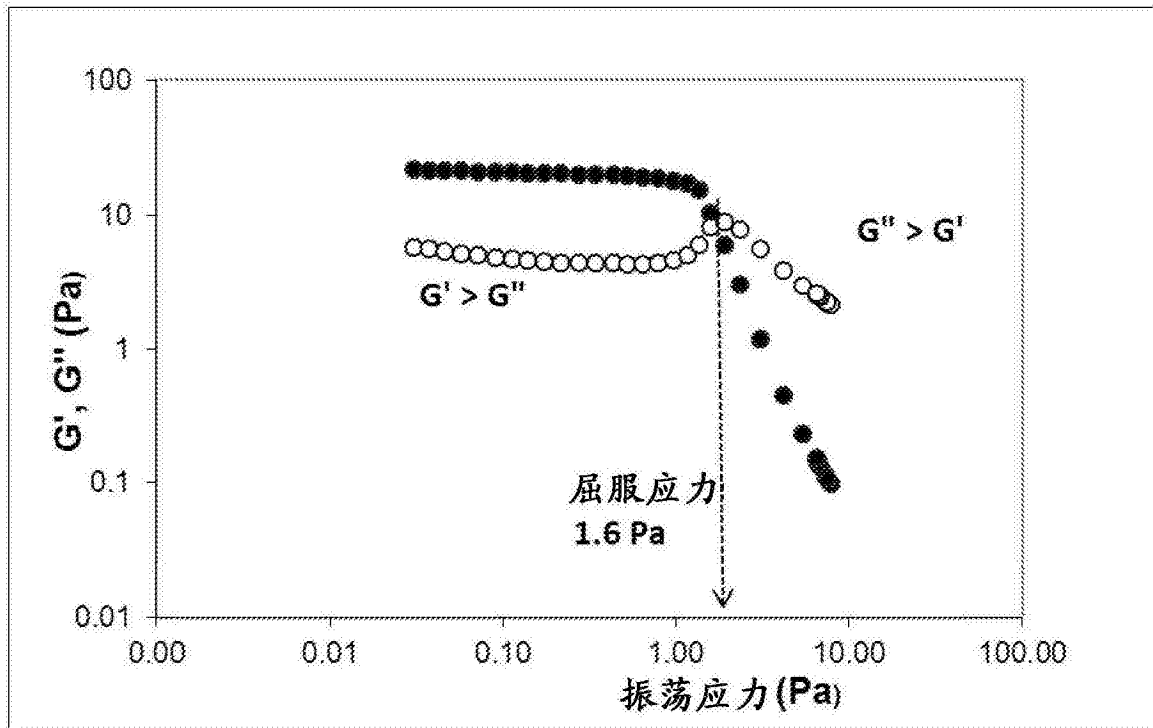


图1

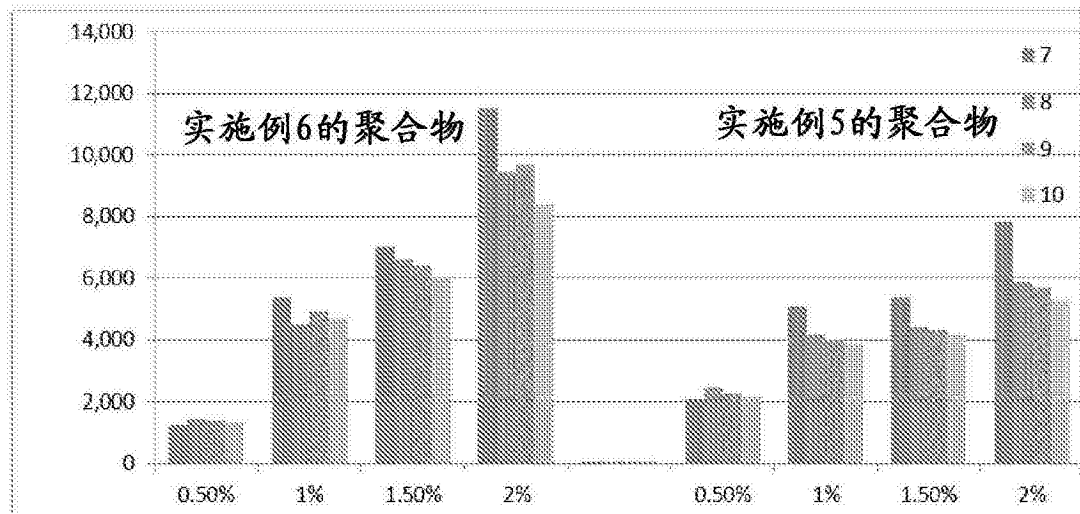


图2