



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102892799 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 23

(21) 申请号 201180018471. X

(72) 发明人 M·努尔 R·J·戈达德

(22) 申请日 2011. 04. 04

J·E·谢弗 S·P·比特勒

(30) 优先权数据

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

61/323, 484 2010. 04. 13 US

11256

13/035, 383 2011. 02. 25 US

代理人 吴亦华

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2012. 10. 10

C08F 290/06 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

A61K 8/81 (2006. 01)

PCT/US2011/031044 2011. 04. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02011/130030 EN 2011. 10. 20

(71) 申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

申请人 兰德克公司

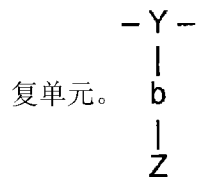
权利要求书 3 页 说明书 76 页

(54) 发明名称

阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物及含有它们的个人护理产品

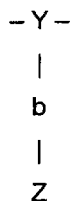
(57) 摘要

本发明公开了阳离子和阳离子原梳型共聚物以及使用它们作为改性剂的个人护理产品,所述改性剂引起感觉属性的增加和活性物质沉积有效性的增加,并且也可以用作增稠剂。所述共聚物包括一种或多种源自于烯属不饱和和阳离子或阳离子原共聚单体的重复单元和一种或多种具有所述式(式(I))的重复单元;其中Y是形成共聚物骨架部分的组成部分,Z是与其他Z组成部分或与使用所述共聚物的最终制剂中的其他组成部分表现出缔合的组成部分,并且b是将所述Z组成部分与所述Y组成部分相连的键或组成部分。在某些实施方案中,所述共聚物还包括源自于丙烯酰胺单体、烯属不饱和和亲水单体或其他烯属不饱和单体的重



(1)

1. 一种梳型共聚物,其包含:
 - A) 一种或多种源自于烯属不饱和阳离子或阳离子原共聚单体的重复单元;以及
 - B) 一种或多种具有下式的重复单元



其中Y是形成共聚物骨架部分的组成部分,Z是与其他Z组成部分或与使用所述共聚物的制剂中的其他组成部分表现出缔合的组成部分,并且b是将所述Z组成部分与所述Y组成部分相连的键或组成部分。

2. 权利要求1的梳型共聚物,其还包含一种或多种源自于选自如下至少一个组的单体的重复单元:

- C) 丙烯酰胺单体;
- D) 不是A、B或C的一种或多种烯属不饱和亲水单体;或
- E) 不是A、B、C或D的一种或多种烯属不饱和单体。

3. 权利要求2的梳型共聚物,其包含一种或多种源自于选自C、D或E组中至少两个组的单体的重复单元。

4. 权利要求3的梳型共聚物,其包含一种或多种源自于选自C、D和E组中的每一组的单体的重复单元。

5. 权利要求2的梳型共聚物,其中所述共聚物中离子和离子原单体的重量百分数在约2至约45%之间。

6. 权利要求2的梳型共聚物,其中所述共聚物中离子单体的重量百分数在约2至约45%之间。

7. 权利要求2的梳型共聚物,其中缔合性组成部分Z的重量百分数在约2至约50%之间。

8. 权利要求2的梳型共聚物,其中缔合性组成部分Z与离子和离子原单体的重量比在约0.1至约5.5之间。

9. 权利要求2的梳型共聚物,其中缔合性组成部分Z与离子单体的重量比在约0.15至约6.5之间。

10. 权利要求2的梳型共聚物,其中所述共聚物是非结晶的。

11. 权利要求2的梳型共聚物,其中所述共聚物在低于约100°C的温度下具有温度峰值。

12. 权利要求2的梳型共聚物,其中所述共聚物在蒸馏水中的3wt. % (固形物)溶液在25°C下的粘度低于约250cP。

13. 权利要求2的梳型共聚物,其中所述共聚物是未交联的。

14. 权利要求2的梳型共聚物,其中所述E组的单体是单烯属不饱和的。

15. 一种个人护理产品,其包含:

化妆品基础介质;以及

约 0.1 重量%至约 20 重量%的权利要求 1 至 14 任一项的梳型共聚物。

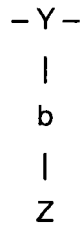
16. 权利要求 15 的个人护理产品,其还包含活性成分,其中与不含所述梳型共聚物的相同配方的个人护理产品相比,所述梳型共聚物使活性成分向角质结构的沉积增加至少 10%。

17. 一种个人护理组合物,其包含:

化妆品基础介质和至少一种梳型共聚物,其包含:

A) 一种或多种源自于烯属不饱和阳离子或阳离子原共聚单体的重复单元;以及

B) 一种或多种具有下式的重复单元,



其中 Y 是形成共聚物骨架部分的组成部分, Z 是与其他 Z 组成部分或与使用所述共聚物的制剂中的其他组成部分表现出缔合的组成部分,并且 b 是将所述 Z 组成部分与所述 Y 组成部分相连的键或组成部分;其中所述共聚物中离子单体的重量百分数在约 2 至约 45% 之间,缔合性组成部分 Z 的重量百分数在约 2 至约 50% 之间,并且缔合性组成部分 Z 与离子和离子原单体的重量比在约 0.1 至约 5.5 之间。

18. 权利要求 17 的个人护理组合物,其中梳状聚合物的量足以改变所述化妆品介质的至少一种下述特征:活性成分的沉积和保留、硅油的沉积和保留、感官感觉和粘度。

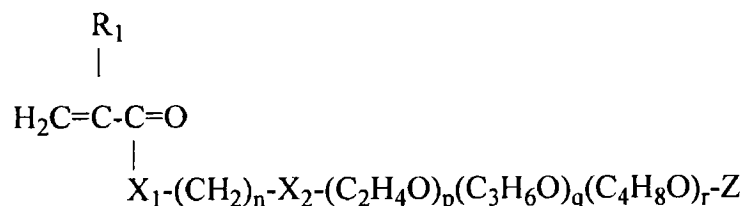
19. 权利要求 17 的个人护理组合物,其中所述梳状聚合物是未交联的。

20. 权利要求 17 的个人护理组合物,其中所述梳状聚合物具有低于约 25°C 的 T_m。

21. 权利要求 17 的个人护理组合物,其中所述聚合物当在 25°C 的温度下测量时,在水中显示出低于约 250cps 的粘度。

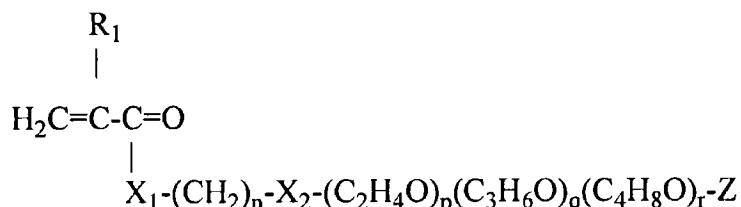
22. 权利要求 19 的个人护理组合物,其中所述梳状聚合物具有低于约 50wt% 的水溶性。

23. 权利要求 17 的个人护理组合物,其中所述梳型共聚物包含约 12 至约 22wt% 的 A 组单体,包含约 25 至约 75wt% 的具有下述结构的单体:



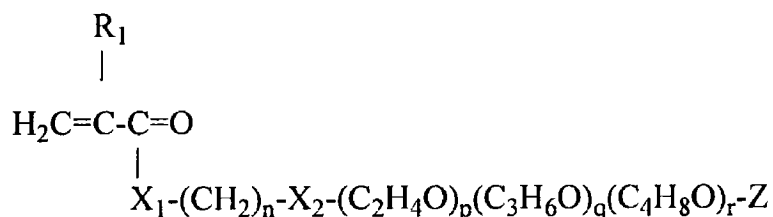
其中 X₁ = 0, n = q = r = 0, p 在 3 至 30 之间, Z 是具有 10 至 18 个碳原子的烷基,所述梳型共聚物具有约 7 至约 30wt% 之间的缔合性组成部分 Z,是未交联的,并且在水中的 3wt. % (固形物) 溶液当在 25°C 下测量时表现出低于约 100cP 的粘度。

24. 权利要求 17 的个人护理组合物,其中所述梳型共聚物包含约 12 至约 22wt% 的 A 组的单体,包含约 25 至约 75wt% 的具有下述结构的单体:



其中 $X_1 = 0$, $n = q = r = 0$, p 在 3 至 30 之间, Z 是具有 10 至 18 个碳原子的烷基, 所述梳型共聚物包含 C 组的丙烯酰胺单体, 具有约 7 至约 30wt% 之间的缔合性组成部分 Z , 是未交联的, 并且在水中的 3wt. % (固形物) 溶液当在 25°C 下测量时表现出低于约 100cP 的粘度。

25. 权利要求 17 的个人护理组合物, 其中所述梳型共聚物包含约 12 至约 22wt% 的 A 组单体, 包含约 25 至约 75wt% 的具有下述结构的单体:



其中 $X_1 = 0$, $n = q = r = 0$, p 在 3 至 30 之间, Z 是具有 10 至 18 个碳原子的烷基, 所述梳型共聚物包含 [甲基] 丙烯酸羟烷基酯单体, 具有约 7 至约 30wt% 之间的缔合性组成部分 Z , 是未交联的, 并且在水中的 3wt. % (固形物) 溶液当在 25°C 下测量时表现出低于约 100cP 的粘度。

阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物及含有它们的个人护理产品

[0001] 与相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2010 年 4 月 13 日提交的美国临时申请号 61/323,484 的权益。申请号 61/323,484 的公开内容在此引为参考。

[0003] 发明背景

[0004] 总的来说,本公开涉及共聚物领域,更具体来说,涉及阳离子 / 阳离子原(cationiogenic)梳型共聚物组合物及其在个人护理和其他产品中的用途。

[0005] 聚合增稠剂有时被用于化妆品和其他个人护理产品。许多已知增稠剂使用具有阴离子官能团的亲水聚合物,所述阴离子官能团源自高水平的酸单体例如 [甲基] 丙烯酸或 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸 (AMPS),或源自于乙氧基化单体或接枝的聚乙二醇 (PEG) 内含物。在某些情况下,常常通过包含能增加非常有限的疏水特征的缔合单体,利用交联和 / 或疏水改性来提高增稠效率。尽管这些聚合物提供了与用于洗发剂和其他清洁剂的阴离子表面活性剂的相容性,但它们也提供有限的沉积和耐洗除性。

[0006] 合成的阳离子聚合物通常包括交联,和 / 或是仅具有有限沉积和感觉益处的高分子量聚合物。这些聚合物常常用非离子单体,通常用亲水酰胺或羟基官能团进行改性,以提高化妆品制剂的相容性。一些阳离子聚合物通过包含有限量的酸官能团而被赋予两性,以提高皮肤和头发用制剂所需的在 pH 5-6 下的稳定性和相容性。

[0007] 总的来说,使用这样的现有改性剂一般是不令人满意的,因为它们不能在任一类所需属性中提供较大益处,也不能提供跨所需属性类型的益处,导致需要掺入多种不同改性剂和其他添加剂来克服它们相应的个体缺陷。例如,阳离子改性的多糖提供滑动和感觉益处,但是提供有限的沉积。

[0008] CA 2,662,401 涉及基于季铵化含氮单体的两性共聚物,所述含氮单体的阳离子原 / 阳离子基团摩尔过量于阴离子原 (anionogenic) / 阴离子基团,还涉及包含至少一种这样的两性共聚物的化妆品或药物组合物。

[0009] U. S. 7,015,279 涉及通过将至少一种阳离子单体与至少一种中性单体和至少一种非离子表面活性剂单体共聚而获得的直链和交联的阳离子聚电解质,以及它们作为增稠剂用于化妆品或药物组合物和其它应用的用途。

[0010] U. S. 7,279,154 涉及丙烯酰基二甲基牛磺酸和 / 或丙烯酰基二甲基牛磺酸酯的梳状聚合物在化妆品、药物和皮肤病学应用中作为增稠剂、分散剂、悬浮剂、乳化剂、稳定剂、增溶剂、调节剂、稠度调节 (consistency-giving) 剂、润滑剂、粘合剂和 / 或调理剂的用途。所述共聚物通过丙烯酰基二甲基牛磺酸 (AMPS) 和 / 或丙烯酰基二甲基牛磺酸酯以及任选的一种或多种其他烯属不饱和非阳离子共聚单体、任选的一种或多种烯属不饱和阳离子共聚单体、任选的一种或多种含硅组分、任选的一种或多种含氟组分、任选的一种或多种大分子单体的自由基共聚来获得;并且任选地,所述共聚在至少一种聚合添加剂存在下发生,只要所述丙烯酰基二甲基牛磺酸 (AMPS) 和 / 或丙烯酰基二甲基牛磺酸酯与至少一种含硅组分、含氟组分、大分子单体或聚合添加剂共聚即可。

[0011] 在 U. S. 2007/0248561 中,描述了具有一种或多种水溶性非交联共聚物的化妆品和药物制剂,所述共聚物含有一种或多种特定式的结构单元和一种或多种第二式的结构单元。所述式还包括一种或多种水溶性或可水溶胀交联或非交联共聚或均聚增稠剂。这些聚合物一般具有高离子含量和水溶性。

[0012] U. S. 2010/0056647 描述了含有至少一个在低 pH 下为阳离子的碱性氨基取代基和两个或更多个源自于缔合乙烯基单体的疏水改性的聚环氧烷取代基的共聚物,所述共聚物可以任选包含源自于其他单体单元例如交联单体单元、羟基取代的非离子性乙烯基单体单元、链转移剂单元和聚合稳定剂的取代基,并且其通常被认为在水溶液中显示出缔合性质。

[0013] 前面指出的专利和专利申请的公开内容在此引为参考。

[0014] 然而,据信这些参考文献都没有公开或认识到能够在许多化妆品制剂中获得感觉和沉积两种益处并结合有显著的流变学改进的组合物,也没有公开或认识到沉积或保留活性成分的能力。现有的阳离子聚合物一般对角质基底 (keratinous substrate) 具有亲和性,并且不显著增加活性物质的沉积 / 保留。此外,在大多数完全使用缔合单体与离子或离子原 (ionogenic) 单体的组合的参考文献中,离子或离子原基团对缔合基团的比率非常高。

[0015] 提供能够在个人护理和其他产品中获得多种益处并提供所需性质的平衡,特别是实现增加的沉积有效性和良好的感觉属性两者的阳离子共聚物,将是有利的。

[0016] 本发明的示例性实施方案通过提供一类阳离子共聚物组合物克服了这些以及其他缺点,所述组合物提供了用于个人护理产品的理想特征的平衡以获得优越的结果,同时通过对共聚物骨架中亲脂性缔合基团与离子 / 离子原基团的重量百分数之间的关系认识,减少了为了获得每种所需属性而必须使用的单独成分的数量。

[0017] 发明简述

[0018] 在一个实施方案中,阳离子或阳离子原梳型共聚物包含:

[0019] A) 一种或多种源自于烯属不饱和阳离子或阳离子原共聚单体的重复单元;以及

[0020] B) 一种或多种具有下式的重复单元:

[0021]



[0022] 其中 Y 是形成共聚物骨架部分的组成部分, Z 是在存在其他 Z 组成部分的情况下或与使用所述共聚物的最终制剂中的其他组成部分表现出缔合的组成部分,并且 b 是将所述 Z 组成部分与上述 Y 组成部分相连的键或组成部分。

[0023] 所述共聚物一般还包括一种或多种源自于如下至少一类的重复单元:

[0024] C) 丙烯酰胺单体;

[0025] D) 不是 A、B 或 C 的一种或多种烯属不饱和亲水单体;或

[0026] E) 不是 A、B、C 或 D 的一种或多种烯属不饱和单体。

[0027] 在另一个实施方案中,阳离子 / 阳离子原梳型共聚物所具有的掺入到共聚物中的离子和离子原单体的重量百分数在约 2 至约 45% 之间,共聚物中缔合基团 Z 的重量百分数

在约 2 至约 50% 之间, 并且缔合基团 Z 与离子和离子原单体的重量比在约 0.1 至约 5.5 之间。

[0028] 在另一个实施方案中, 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物所具有的掺入到共聚物中的离子单体的重量百分数在约 2 至约 45% 之间, 共聚物中缔合基团 Z 的重量百分数在约 2 至约 50% 之间, 并且缔合基团 Z 与离子单体的重量比在约 0.15 至约 6.5 之间。

[0029] 在另一个实施方案中, 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物所具有的掺入到共聚物中的离子和离子原单体的重量百分数在约 2 至约 45% 之间, 共聚物中缔合基团 Z 的重量百分数在约 2 至约 50% 之间, 并且共聚物在蒸馏水中的 3wt. % (固形物) 溶液的粘度低于约 250 厘泊 (cP)。

[0030] 本文公开的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物可以掺入到任何化妆品适用的介质中, 并且在某些实施方案中个人护理产品包含化妆品适用基础介质和以重量计约 0.1 至约 20% 之间的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物。

[0031] 在某些实施方案中, 个人护理产品还包含活性成分, 其中与除了所述阳离子 / 阳离子原梳型共聚物之外都相同的制剂相比, 所述阳离子 / 阳离子原梳型共聚物使活性成分向角质结构的沉积增加至少约 10%。在其他实施方案中, 所述阳离子 / 阳离子原梳型共聚物的使用本身能够表现出向角质基底的沉积。

[0032] 在某些实施方案中, 个人护理产品包含梳状聚合物, 其中所述聚合物是未交联的 (如下所定义) 并具有相对低的水溶性 (如下所定义)。

[0033] 示例性实施方案的组合物和方法可用于个人护理应用中, 以提供流变学改性 / 增稠、活性物质的沉积和保留、防水性和感觉 (调理、滑动、丝般感受) 益处的多种益处, 所有这些益处都可以通过在化妆品用介质中使用单一聚合物来实现。某些实施方案在低 pH 体系中显示出良好稳定性并提供特殊益处。

[0034] 示例性实施方案提供了一种具有重复单元的特定组合的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物, 以便为个人护理产品的脂肪性或亲脂性组分提供流变学改性。用于与水性制剂相容的足够量的亲水单体与大量的疏水内含物的组合既通过缔合提高了增稠性又显著改进了沉积和耐洗除性。

[0035] 从下面示例性实施方案的更详细描述, 本发明的其他特点和优点将变得显而易见, 所述示例性实施方案利用实施例说明了本发明的原理。

[0036] 发明详述

[0037] 共聚物及其组成的描述

[0038] 实施方案涉及阳离子和阳离子原梳型共聚物, 所述共聚物包含含有缔合性组成部分的重复单元, 并由至少两类单体、典型情况下至少三类单体形成。在某些实施方案中, 可以使用 4 或 5 类。实施方案还涉及包含这些共聚物作为成分的个人护理产品和其他有用组合物。

[0039] 所述阳离子或阳离子原梳型共聚物包含:

[0040] A) 一种或多种源自于烯属不饱和阳离子或阳离子原共聚单体的重复单元; 以及

[0041] B) 一种或多种具有下式的重复单元:

[0042]



[0043] 其中 Y 是形成共聚物骨架部分的组成部分, Z 是在存在其他 Z 组成部分的情况下或与使用所述共聚物的最终制剂中的其他组成部分表现出缔合的组成部分, 并且 b 是将所述 Z 组成部分与所述 Y 组成部分相连的键或组成部分。“表现出缔合”是指 Z 组成部分经历弱吸引性键合(例如范德华相互作用、氢键), 使它们彼此或与最终制剂中的其他组成部分缔合, 正如本技术领域的普通专业人员所容易认识 and 理解的。缔合能够引起胶束或具有胶束样特点的动态三维网络结构的形成; 尽管网络中的缔合是动态的并且作用力弱, 但缔合通常具有足够的寿命和强度以表现出增加的粘度。

[0044] 在典型实施方案中, 共聚物还包含一种或多种源自于如下至少一类的重复单元:

[0045] C) 丙烯酰胺单体;

[0046] D) 不是 A、B 或 C 的一种或多种烯属不饱和亲水单体; 或

[0047] E) 不是 A、B、C 或 D 的一种或多种烯属不饱和单体。

[0048] 也就是说, 在典型实施方案中, 共聚物包括 A 和 B 至少各一种, 还包括源自于 C、D 或 E 中至少一类的重复单元。在其他实施方案中, 共聚物包括 A 和 B 至少各一种, 并还包括源自于 C、D 或 E 中两类的单体的重复单元, 而在其他实施方案中, 共聚物包括 A 和 B 至少各一种以及源自于所有 C、D 和 E 三类的单体的重复单元。应该认识到, 在每种情形中, 也可以存在来自于同一组的多个成员。

[0049] 从中选择 A 组组分的阳离子和阳离子原单体可以是任何阳离子或阳离子原单体。特别适合的阳离子单体包括包含季铵化氮或以其它方式将 N⁺ 引入形成的共聚物的骨架或侧链中的阳离子单体。适合的阳离子原单体包括含有氮并且可以被酸中和以形成带电荷阳离子基团, 或者在共聚物形成之前或之后可以与适合的烷基化剂反应以形成季铵基团的单体。

[0050] 示例性的含氮阳离子单体包括但不限于选自如下的至少一个成员: 含铵盐的 [甲基] 丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸乙酯三甲基氯化铵、[甲基] 丙烯酸 N, N-(二甲基或二乙基) 氨基乙酯甲基硫酸盐、[2-(甲基丙烯酰氧基) 烷基] 三烷基卤化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基) 烷基] 三烷基烷基硫酸铵、[2-(甲基丙烯酰氧基) 乙基] 三甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基) 烷基] 三烷基卤化铵、[2-(丙烯酰氧基) 烷基] 三烷基烷基硫酸铵、[2-(丙烯酰氧基) 乙基] 三甲基氯化铵和 [2-(丙烯酰胺基) 乙基] 三甲基氯化铵。

[0051] 可以转变成阳离子状态 (即是阳离子原的) 的含氮单体的实例包括但不限于选自如下的至少一个成员: [甲基] 丙烯酸 N, N- 二烷基氨基酯, 例如 [甲基] 丙烯酸二甲基氨基乙酯、[甲基] 丙烯酸二甲基氨基丙酯、[甲基] 丙烯酸二乙基氨基乙酯和 [甲基] 丙烯酸二乙基氨基丙酯。也可以使用 N, N- 二烷基氨基 [甲基] 丙烯酰胺例如二甲基氨基丙基 [甲基] 丙烯酰胺和二乙基氨基丙基 [甲基] 丙烯酰胺。其他示例性阳离子原单体包括选自如下的至少一个成员: 2- 甲基丙烯酰氧基 -N- 乙基吗啉、甲基丙烯酸 2- 叔丁基氨基乙酯、丙烯酰基吗啉、[甲基] 丙烯酸 1- 哌啶乙酯和 [甲基] 丙烯酸二甲基氨基环己酯。

[0052] 应该认识到, A 组的阳离子单体可以包含一种或多种平衡离子, 包括氯根、溴根、硫酸根和磷酸根, 其仅仅是示例性的。在某些情况下, 卤根平衡离子可能是理想的 (例如与其他平衡离子相比, 因为卤根具有不引入颜色或气味的倾向)。适合的烷基化剂包括具有 1 至 4 个碳原子的烷基卤化物或硫酸盐, 例如乙基或甲基氯化物或溴化物、二甲基或二乙基硫酸盐。其他适合的烷基化剂包括无机酸例如磷酸、硫酸或盐酸。

[0053] 在 B 组的重复单元中, 缔合性组成部分 Z 可以作为在共聚中使用的单体组分掺入到梳型共聚物中, 或者它可以得自于聚合期间或之后缔合基团与功能性单体的反应。因此, 在某些情况下, 有可能共聚物骨架的组成部分 Y 所在的延伸出缔合性组成部分 Z 的重复单元是源自于 A、C、D 或 E 组的单体的重复单元, 但是由于它随后与缔合性组成部分 Z 的连接而落于 B 组的范围之内。

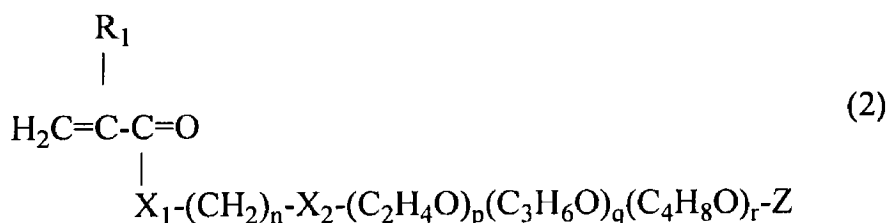
[0054] Z 组成部分在性质上一般是疏水的, 并可以是烷基、芳基、芳烷基、氟代烷基、硅氧烷或硅烷。例如, 烃 Z 基团包括直链、支链或环状烷基、芳基或芳烷基, 其具有 8 至 50 个碳原子, 在一个实施方案中具有 10 至 22 个碳原子, 并且在另一个实施方案中, 所述基团具有 10 至 18 的碳原子。例如, Z 烷基组分包括但不限于选自如下的至少一个成员: 源自于脂肪醇、脂肪胺或脂肪酸的烷基 (例如辛基、壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、花生基 (arachinyl) 和二十二烷基)。适合的 Z 烷基组分还包括这样的化合物的混合物, 并且在使用烷基组分的混合物时, 上面指示的碳原子的范围是基于混合物的重量平均值。示例性的商业混合物包括来自于 Sasol 的以商品名 Alfol[®] 和 Novel[®] 销售的醇类, 来自于 Shell 以商品名 Neodol[®] 销售的醇类, 以及由 Baker Petrolite 以商品名 Unilin[®] 醇类销售的醇类混合物, 其中平均链长是 C25、C30、C40 或 C50, 以及源自于椰子或其他天然油类的醇类。还可以包括主要是直链的烯基链, 包括选自如下的至少一个成员: 十二烯基, 十三烯基, 十四烯基, 十五烯基, 十六烯基, 十八烯基和二十二烯基。

[0055] 含硅氧烷的 Z 基团可以是直链、支链或环状的, 其具有 3 至 25 个相连的 SiO 单元。在一个实施方案中, 它具有 3 至 8 个 SiO 单元, 并且在另一个实施方案中具有 3 至 5 个 SiO 单元。含有氟代烷基的 Z 基团包括具有 6 至 50 个碳、在另一个实施方案中具有 8 至 30 个碳的氟烷基。

[0056] 连接键 b 的实例包括连接共聚物骨架与缔合基团 Z 的酯、羰基、酰胺、胺氧化物、烃类、氨基、醚和聚环氧烷基团中的至少一种形成的共价键。连接键 b 也可以通过离子性盐键形成。

[0057] 下面是具有任选的聚环氧烷组分、形成 B 组的重复单元的单体的通用结构:

[0058]

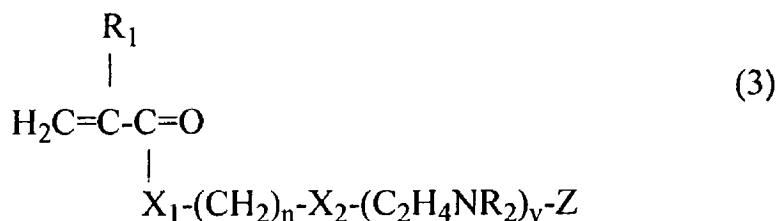


[0059] X₁ 和 X₂ 独立地是 O、S、NH 或 NHCOO; R₁ 是 H 或 CH₃; n 在 0-6 之间 (其中当 n = 0 时, X₂ 被略去); p 在 0-50 之间, q 在 0-50 之间, 并且 r 在 0-50 之间。p、q 和 r 的重复单元

可以掺入到随机、交替、嵌段或梯度结构中。Z 是如前所述的任何组成部分。在其中 $p = q = r = 0$ 的一个实施方案中, B 组单体的重量百分数可以小于约 50wt. %, 在某些情况下小于约 25wt. %, 在另一种情况下小于约 10wt. %, 并且在其他情况下小于约 5wt. %。例如, 在这种实施方案的一种情况下, p, q 或 r 中的至少一个是 1 至 50 之间的整数 (例如大于或等于 1)。例如, 在这种实施方案的另一种情况下, p 在 1 至 50 之间, 在某些情况下在 3 至 30 之间, 在其他情况下在 2 至 10 之间。在某些实施方案中, $X_1 = 0, n = q = r = 0, p$ 在 3 至 30 之间, Z 是具有 10 至 18 个碳原子的烷基。在另一个实施方案中, $R_1 = H, X_1 = 0, n = q = r = 0, p$ 在 2 至 10 之间, Z 是具有 10 至 16 个碳原子的烷基。形成 B 组重复单元的结构 (2) 的单体的实例包括例如选自如下的至少一个成员: 硬脂基聚(氧乙基)₂₅ 甲基丙烯酸酯、月桂基聚(氧乙基)₄ 丙烯酸酯、辛基聚(氧丙基)₆ 聚(氧乙基)₁₂-N-甲基丙烯酰胺、N-十八烷基甲基丙烯酰胺和 [甲基] 丙烯酸月桂酯。

[0060] 下面是具有聚烷基胺基团、形成 B 组的重复单元的单体的通用结构:

[0061]



[0062] X_1 和 X_2 独立地是 O、S、NH 或 NHC(=O); R_1 和 R_2 独立地是 H 或 CH_3 ; n 在 0-6 之间 (并且当 $n = 0$ 时略去 X_2); 并且 v 在 1-50 之间。Z 组成部分如前所述。

[0063] C 组的丙烯酰胺单体可以是具有下式的任何单体

[0064]



[0065] R_1 是 H 或 CH_3 , R_3 和 R_4 独立地是 H、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烯基、 C_1-C_6 烷氧基烷基或烷基氨基烷基。示例性 C 组单体包括但不限于选自如下的至少一个成员: 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N-甲基丙烯酰胺, N-甲基甲基丙烯酰胺, N, N-二甲基丙烯酰胺, N, N-二甲基甲基丙烯酰胺, N, N-二乙基丙烯酰胺, 二丙酮丙烯酰胺, N, N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺, N-丁氧基甲基丙烯酰胺, N-乙氧基甲基丙烯酰胺, N-正丁基丙烯酰胺, N-叔丁基丙烯酰胺, N-异丙基丙烯酰胺, N-羟甲基丙烯酰胺, N-甲氧基甲基丙烯酰胺, N-乙基丙烯酰胺, N-(3-甲氧基丙基) 丙烯酰胺, N-正丙基丙烯酰胺, N-三甲基丁基丙烯酰胺, N-异辛基丙烯酰胺, N-乙酰基甲基丙烯酰胺, N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺, N, N-二丁基氨基丙基甲基丙烯酰胺, N, N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺, N, N-二乙基甲基丙烯酰胺, N-(2,2-二甲氧基乙基) 甲基丙烯酰胺, N, N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺, N-乙基甲基丙烯酰胺, N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺, N-(3-甲氧基丙基) 甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺。

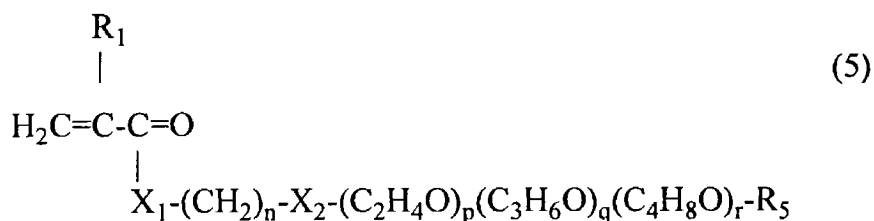
[0066] D 组的单体是不在 A、B 或 C 组范围之内, 并且在 25°C 时通常具有高于约 50g/L 的水溶性的任何烯属不饱和亲水单体。这些单体可以是离子性、离子原性或非离子性的。示例性

阴离子单体包括具有羧酸或二羧酸基团的至少一种单体的盐、酸酐和磺酸或磷酸的盐,以及二羧酸半酯的盐。这样的单体包括选自如下的至少一个成员:[甲基]丙烯酸铵、衣康酸钠、柠康酸钠、马来酸钠、[甲基]丙烯酸钠和丙烯酰胺基甲基丙磺酸铵,这些全都是示例。阴离子原单体包括可以在聚合之前或之后被碱中和以形成阴离子基团的任何单体。阴离子原单体的实例包括选自如下的至少一个成员:[甲基]丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、马来酸甲酯、马来酸丁酯、丙烯酰胺甲基丙磺酸、延胡索酸、甲基延胡索酸、戊烯二酸、马来酸酐和衣康酸酐。

[0067] 两性离子和/或两性单体也可以用作D组的单体。两性离子单体或重复单元是在不同原子上含有形式正电荷和负电荷两者的单体或重复单元;尽管它们携带的静电荷为零,但它们被当作离子性单体。可以用作D组单体的两性离子单体的实例包括具有羧基甜菜碱、磷酸酯甜菜碱或磺基甜菜碱侧链组成部分的单体;具体实例包括2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱、2-(甲基丙烯酰氧基)乙基-2'-(三甲基铵)乙基磷酸内盐、1-(4(4'-乙炔基苯甲氧基)丁烷)-2'-(三甲基铵)乙基磷酸盐和[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]二甲基(3-磺基丙基)氢氧化铵盐。两性单体是含有酸性和碱性基团两者的离子原单体。

[0068] D组的单体也可以包括具有任选聚乙二醇(PEG)组分,具有下述结构的非离子性单体:

[0069]



[0070] X_1 和 X_2 独立地是 O、S 或 NH; R_1 是 H 或 CH_3 ; R_5 是 H 或具有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基; n 在 0-6 之间(并且当 $n=0$ 时, X_2 被略去); p 在 0-50 之间, q 在 0-50 之间, r 在 0-50 之间。 p 、 q 和 r 的重复单元可以掺入到随机、交替、嵌段或梯度结构中。

[0071] 具有(5)的结构 of D组单体的实例包括选自如下的至少一个成员:[甲基]丙烯酸羟乙酯,[甲基]丙烯酸羟丙酯,[甲基]丙烯酸羟丁酯,[甲基]丙烯酸羟己酯,羟乙基[甲基]丙烯酰胺,羟丙基[甲基]丙烯酰胺,羟丁基[甲基]丙烯酰胺,羟己基[甲基]丙烯酰胺和相应的[甲基]丙烯酰胺,包括羟乙基[甲基]丙烯酰胺、羟丙基[甲基]丙烯酰胺、羟丁基[甲基]丙烯酰胺、羟己基[甲基]丙烯酰胺、聚(氧乙基)₁₀甲基丙烯酸酯和甲基聚(氧乙基)₈丙烯酸酯。

[0072] D组内的其他示例性非离子单体包括乙烯醇(来自乙酸乙烯酯)、乙烯吡咯烷酮和N-乙烯基甲酰胺中的至少一种。

[0073] 广义来说,E组的单体是不属于A至D组的任何其他烯属不饱和单体。示例性单体主要包括选自单不饱和单体的至少一个成员,例如 C_1 - C_4 烷基[甲基]丙烯酸酯、 C_1 - C_4 烷基氟代[甲基]丙烯酸酯、乙烯基酯、烷基乙烯基醚、乙烯基酰胺、苯乙烯和对烷基苯乙烯。然而,不排除多不饱和单体。

[0074] 在某些实施方案中,如果需要,可以使用E组来提供交联。示例性交联单体包括选自[甲基]丙烯酸酯以及二或多官能醇的烯丙基和乙烯基醚的至少一个成员,所述二或多

官能醇例如 1,2- 乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、2,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、2- 丁烯-1,4- 二醇、1,2- 戊二醇、1,5- 戊二醇、1,2- 己二醇、1,6- 己二醇、1,10- 癸二醇、1,2- 十二烷二醇、1,12- 十二烷二醇、新戊基二醇、3- 甲基戊烷-1,5- 二醇、2,5- 二甲基-1,3- 己二醇、2,2,4- 三甲基-1,3- 戊二醇、1,2- 环己二醇、1,4- 环己二醇、1,4- 双(羟甲基)环己烷、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、1,2,5- 戊三醇、1,2,6- 己三醇和山梨糖醇。

[0075] 其他适合的交联剂可以包括如下至少一种：聚氨酯二丙烯酸酯；具有至少两个双键的直链或支链、线性或环状、脂族或芳香族烃类例如二乙烯苯；双官能胺类例如 1,2- 二氨基乙烷、1,3- 二氨基丙烷、1,4- 二氨基丁烷、1,6- 二氨基己烷的[甲基]丙烯酰胺和 N- 烯丙基胺；三烯丙基胺和三烯丙基铵盐，例如三烯丙基甲基氯化铵或甲基硫酸铵；脲衍生物的 N- 乙烯基化合物例如 N, N' - 二乙烯基亚乙基脲或 N, N' - 二乙烯基亚丙基脲；二、三或四官能巯基化合物例如二巯基丙酸乙二醇酯、三巯基乙酸甘油酯和四巯基丙酸季戊四醇酯；烷氧基硅烷官能化硫醇例如 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷；以及烷氧基硅烷官能化烷基[甲基]丙烯酸酯或烷基[甲基]丙烯酰胺例如甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和甲基丙烯酰胺基丙基三甲氧基硅烷。

[0076] 共聚物的性质 / 属性描述

[0077] 本文中所述阳离子 / 阳离子原梳型共聚物中离子和离子原单体的总重量百分数在约 2 至约 45% 范围内。在某些实施方案中，所述范围在约 5 至约 35% 之间，并且在其他实施方案中在约 10 至约 25% 之间。

[0078] 本文中所述阳离子 / 阳离子原梳型共聚物中离子单体的重量百分数可以在约 2 至约 45% 范围内，在某些实施方案中在约 5 至约 30% 之间，在其他实施方案中在约 5 至约 25% 之间，在其他实施方案中在约 12 至约 22% 之间。

[0079] 共聚物中缔合性组成部分 Z 的重量百分数可以在约 2 至约 50% 范围内，在某些实施方案中在约 4 至约 40% 之间，在其他实施方案中在约 7 至约 30% 之间，在其他实施方案中在约 20 至约 30% 之间。

[0080] 不希望受到任何理论或解释的限制，据信共聚物中缔合性组成部分 Z 与离子和 / 或离子原单体的重量比至少部分是获得较好结果的原因。也就是说，按照某些示例性实施方案，A 组的阳离子和 / 或阳离子原单体以及来自 C 至 E 组的任何掺入的其他离子单体，与共聚物中存在的缔合基团 Z 的量具有一定关系。

[0081] 共聚物内缔合性组成部分 Z 与离子和 / 或离子原单体的比率 (wt% : wt%) 可以在约 0.1 至约 5.5 的范围内。在某些实施方案中，所述比率在约 0.25 至约 4 之间，在其他情况下在约 0.4 至约 3 之间，在其他情况下在约 0.7 至约 2.5 之间。在其他实施方案中，共聚物内缔合性组成部分 Z 与离子和 / 或离子原单体的重量比为约 1.2 至约 2.2。共聚物内缔合性组成部分 Z 与离子单体的比率 (wt% : wt%) 可以在约 0.15 至约 6.5 范围内。在某些情况下，所述比率在约 0.3 至约 4.5 之间，在其他情况下所述比率在约 0.4 至约 3.5 之间，在其他实施方案中在约 0.7 至约 2.5 之间。在另一个实施方案中，共聚物内缔合性组成部分 Z 与离子单体的重量比为约 1.2 至约 2.2。

[0082] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物可以是结晶或非结晶的。在共聚物表现出熔化热高

于约 3J/g 的熔化温度 T_m 的结晶实施方案中,共聚物的熔化温度典型地低于约 100°C,在某些情况下低于约 50°C,在许多情况下低于约 25°C,在其他情况下低于约 15°C,在其他情况下低于约 0°C。

[0083] 尽管能够增稠含有其他成分的个人护理产品,但在某些示例性实施方案中,本文所述的阳离子/阳离子原梳型共聚物在水中的 3wt. % (固形物) 溶液,在 25°C 下的粘度低于约 250cP,并且在某些实施方案中,在 25°C 下的粘度低于约 100cP。在其他实施方案中,阳离子/阳离子原梳型共聚物的 3wt. % (固形物) 溶液在 25°C 下的粘度低于约 50cP。因此,与现有技术不同,某些示例性实施方案不必像目前使用的高分子量并通常交联的聚合物那样,依赖于增稠个人护理制剂的水相,同时与现有技术的阳离子聚合物添加剂相比可以实现显著的感觉和沉积益处。

[0084] 通过调整羟基、酰胺和酸次级单体的影响,可以对聚合物化合物在各种水性化妆品制剂中的相容性和溶解性进行定制。例如,当需要较低阳离子水平时,酰胺单体中的氮含量能够增强沉积,并有助于相容性和粘度两者。有限量的酸单体可以降低粘性,并能提高潜在的制剂的相容性。一定的羟基单体含量可以提高聚合物和制剂在水或醇体系中的澄清度。

[0085] 在一个实施方案中,阳离子/阳离子原梳型共聚物在水中表现出一定范围的溶解性。在某些实施方案中,在 25°C 下在水中的溶解性相对低,例如水溶性低于约 50wt%,在其他实施方案中低于约 20wt%,在其他实施方案中低于约 10wt%。“水溶性”或“水溶的”是指水溶液的浊度第一次测量为 250EBC (欧洲酿造业公约标准 (European Brewery Convention Standard)) 单位的浓度时测量的共聚物在水中的溶解性,所述水溶液在更低浓度下的浊度小于 250EBC。

[0086] 有利的是,某些示例性实施方案也可以包括,但不像现有技术,不要求共聚物的交联和/或存在能够引起不想要的颜色或气味的硫酸盐。“交联”或“交联的”是指通过由有意引入的多官能单体所产生的共价键将共聚物的相邻链相连接。引起交联的共价键可以通过任何反应、包括缩合和加成反应来形成。

[0087] 在一个实施方案中,阳离子/阳离子原梳型共聚物包含约 12 至约 22wt% 的 A 组单体,并包含约 25 至约 75wt% 的结构 2 的单体,其中 $X_1 = 0$, $n = q = r = 0$, p 在 3 至 30 之间, Z 是具有 10 至 18 个碳原子的烷基,所述梳型共聚物具有约 7 至约 30wt% 之间的缔合性组成部分 Z ,是未交联的,并且在水中的 3wt. % (固形物) 溶液的粘度在 25°C 下测量时低于约 100cP。在该实施方案的一种情况下,结构 2 的单体的量大于 25wt. %,并典型地大于约 30wt. % (例如约 30wt. % 至约 75wt. %)。

[0088] 在另一个实施方案中,阳离子/阳离子原梳型共聚物包含约 12 至约 22wt% 的 A 组单体,包含约 25 至约 75wt% 的结构 2 的单体,其中 $X_1 = 0$, $n = q = r = 0$, p 在 3 至 30 之间, Z 是具有 10 至 18 个碳原子的烷基,并包含 C 组的丙烯酰胺单体,所述梳型共聚物具有约 7 至约 30wt% 之间的缔合性组成部分 Z ,是未交联的,并且在水中的 3wt. % (固形物) 溶液的粘度在 25°C 下测量时低于约 100cP。其中 A 为 15wt. %,结构 2 的单体具有 $p = 4$ 并占共聚物的 70wt. %,并且 C 组单体是 N, N-二甲基丙烯酰胺的本实施方案的一种情况下,水溶性被测定为约 8wt. % (例如实施例 72)。在本实施方案的一种情况下,结构 2 的单体的量大于 25wt. %,在某些情况下大于约 30wt. %,并且典型地大于约 50wt. % (例如约 50wt. %

至约 75wt. %)。

[0089] 在另一个实施方案中,阳离子 / 阳离子原梳型共聚物包含约 12 至约 22wt% 的 A 组单体,包含约 25 至约 75wt% 的结构 2 的单体,其中 $X_1 = 0$, $n = q = r = 0$, p 在 3 至 30 之间, Z 是具有 10 至 18 个碳原子的烷基,并包含 D 组的 [甲基] 丙烯酸羟基烷基酯单体,所述梳型共聚物具有约 7 至约 30wt% 之间的缔合性组成部分 Z ,是未交联的,并且在水中的 3wt. % (固形物) 溶液的粘度当在 25°C 下测量时低于约 100cP。在其中 A 为 15wt. %, 结构 2 的单体具有 $p = 4-25$ 并占共聚物的 70wt. %, 并且 D 组单体是甲基丙烯酸羟丙酯的本实施方案的一种情况下,水溶性被测定为约 8wt. % (例如实施例 71)。在本实施方案的一种情况下,结构 2 的单体的量大于 25wt. %, 在某些情况下大于约 30wt. %, 并且典型地大于约 50wt. % (例如约 50wt. % 至约 75wt. %)。

[0090] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物可以按照引起单体被掺入到所需链结构中的任何适合的方法来制造。一种特别适合的共聚物合成方法是在醇、二醇或水醇混合物中,在不存在任何交联组分的情况下的溶液聚合。使用溶液聚合典型地导致共聚物重复单元随机掺入,尽管重复单元的嵌段、交替或接枝排列也是可能的。

[0091] 在某些实施方案中,共聚物被配制在还包含化妆品适用基质材料以及至少一种活性成分的个人护理组合物或产品中。本文描述的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物的使用,与不使用共聚物的类似制剂相比,可以增加活性成分在角质基底上的沉积。组合物或产品内活性成分的沉积如下测定:向角质基底例如体外合成皮肤施用约 1 至约 4mg/cm² 组合物或产品,然后将所述基底干燥 5 至 30 分钟,然后将基底浸泡在含有 30mL 去离子水的培替氏培养皿 (Petri-dish) 中,使用速度设置在 300rpm 的光滑磁力搅拌器进行搅拌,在室温 (22°C ± 2) 与体温 (37°C ± 2) 之间的恒定温度下维持 30 秒至 20 分钟的测试时间段。在浸泡后,通过用于定量活性成分的任何适合的分析方法 (例如 HPLC、能量色散型 x- 射线光谱分析以及其他适合方法) 来测量基底上活性成分的沉积。在活性成分的水溶性低于 50g/L 的情况下,沉积增加约 10% 或以上,在某些情况下增加约 20% 或以上,并且在其他情况下沉积被增加约 50% 或以上。在活性成分的水溶性高于 50g/L 的实施方案中,共聚物的使用可以使沉积增加约 10% 或以上,在某些情况下增加约 20% 或以上,在其他情况下增加约 200% 或以上。在某些情况下,活性成分的沉积可能增加约 500% 或以上。在某些实施方案中,本文描述的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物可以使水溶性低于约 50g/L 的活性成分和水溶性高于约 50g/L 的活性成分两者的沉积增加如上指示的百分率。

[0092] 在其他实施方案中,本文所述的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物的使用本身能够展示出向角质基底的沉积。

[0093] 使用共聚物的个人护理产品和示例性制剂

[0094] 因此,本文公开的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物可以用作成分以产生在活性物质的沉积和保留方面提供增加的有效性并具有较好的感觉属性的个人护理产品,和 / 或用作增稠剂。阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物一般以约 0.1 至约 20 重量% 存在于这样的产品中,在某些情况下为约 0.5 至约 10 重量%, 在其他情况下以约 1% 至约 5 重量% 存在。组合物可用于大范围的含基础介质的个人护理产品,所述基础介质可以包括至少一个选自如下的成员: 化妆油 (即与化妆用途相容的油类)、水、醇及其组合,所有的仅作为示例。

[0095] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物可以作为纯共聚物, 或作为在水或任何适合的有机溶剂或溶剂和 / 或水的组合中的溶液或悬液, 向个人护理产品添加。醇和二醇是特别适合的有机溶剂。尽管可以使用任何适合的二醇, 但适合的二醇的实例包括丙二醇、丁二醇和甘油中的至少一种。例如, 阳离子 / 阳离子原梳状聚合物可以提供为在丁二醇和水中的溶液。二醇的量可以为溶液的约 10 至约 70wt. %、某些情况下约 20 至约 60wt. %、其他情况下为溶液的约 30 至约 50wt. % 的范围内。

[0096] 可以在其中使用阳离子 / 阳离子原梳型共聚物的示例性化妆、化妆用具 (toiletry) 和局部卫生护理类型的个人护理产品, 包括但不限于如下产品中的至少一种: 洗发剂; 化学和非化学卷发和头发拉直产品; 发型维持和头发调理产品; 用于指甲、手、足、面、头皮和 / 或身体的洗剂和霜剂; 染发剂; 面部和身体化妆品; 指甲护理产品; 收敛剂; 除臭剂; 止汗剂; 脱毛剂; 护肤霜和洗液 (例如防晒产品); 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; 条皂; 洗浴产品; 剃须产品和口腔卫生产品 (例如牙膏、口服混悬剂和口腔护理产品), 任何上述产品可以另外包含药物、植物药和 / 或营养 (neutraceutical) 成分。

[0097] 这些个人护理产品的形式不受限制, 并且可以是但不限于液体、凝胶、喷剂、乳液 (例如洗剂和霜剂)、洗发剂、润发油、泡沫、软膏、片剂、棒状 (stick) (例如嘴唇护理产品)、化妆品、栓剂等, 其任一种可以施用于皮肤或毛发, 并且典型地被设计成与皮肤或毛发保持接触, 直至例如通过用水漂洗或用洗发剂或肥皂洗涤而被移除。凝胶可以是软的、粘稠的或可挤压的。乳液可以是水包油、油包水、水 - 硅氧烷或多相的。喷剂可以是手动泵送的手指驱动喷雾器递送的非加压气溶胶, 或者可以是加压气溶胶。在某些实施方案中, 示例性阳离子 / 阳离子原梳型共聚物被配制在气溶胶组合物例如摩丝、喷剂或泡沫形成制剂中, 其中使用了化学或气体推进剂。

[0098] 在其中可以有利地使用示例性实施方案的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物的上述个人护理产品, 一般可以但不是必需在广义上分类为无水油基产品、油包水乳液、水包油乳液、或水基或醇基体系。

[0099] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物可以有效用于大范围的化妆品用油, 例如酯类 (例如具有 12 至 15 个碳原子的苯甲酸烷基酯)、甘油三酯 (例如辛酸 / 辛酸甘油三酯)、烃类 (例如矿物油、葵花籽油)、天然油类 (例如霍霍巴油、红花油) 和蓖麻油等中的至少一种。适合的油类也公开在例如美国专利号 5, 736, 125 的第 3 栏第 37 行至第 2 栏第 37 行; 在此引为参考。硅油也可以用作化妆品用油。一般来说, 可用于化妆品用途的任何天然或合成油, 适用于本发明的组合物。天然油类的非限制性实例是鳄梨油、椰子油、棕榈油、芝麻油、花生油、葵花籽油、杏仁油、桃仁油、小麦胚芽油、澳洲坚果油、夜来香油、霍霍巴油、蓖麻油、橄榄油、大豆油及其衍生物中的至少一种。矿物油例如石蜡油和凡士林也是适合的。

[0100] 适合的合成油类是选自如下的至少一个成员: 脂肪醇; 脂肪酸酯例如肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和异硬脂酸的异丙酯; 油酸油烯酯; 硬脂酸异鲸蜡酯; 月桂酸己酯; 己二酸二丁酯; 己二酸二辛酯; 肉豆蔻酸肉豆蔻酯; 芥酸油烯酯; 聚乙二醇及其衍生物; 脂肪酸聚甘油酯; 以及棕榈酸鲸蜡酯, 以上仅为示例。

[0101] 硅油也是适合的。有用的硅油是已知 INCI 名称的包括聚二甲基硅氧烷或聚二甲基硅氧烷醇的非挥发性硅油。也可以使用挥发性硅油例如环甲基硅氧烷

(cyclomethicone)。

[0102] 下面是含有掺有本文描述的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物的改性油的无水化妆品制剂的非限制性实例：

[0103] A) 适用于个人护理应用（例如发用凝胶）的增稠无水油类：

[0104] 油类 - 约 50 至约 95wt%

[0105] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%

[0106] 互补聚合物 - 最高约 5wt%

[0107] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 30wt%

[0108] B) 无水头皮护理液 (scalp serum)：

[0109] 油类 - 约 50 至约 95wt%

[0110] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%

[0111] 互补聚合物 - 最高约 5wt%

[0112] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 30wt%

[0113] C) 无水防晒棒或凝胶：

[0114] 油类 - 约 50 至约 95wt%

[0115] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%

[0116] 互补聚合物 - 最高约 5wt%

[0117] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 30wt%

[0118] D) 无水止汗除臭棒或凝胶：

[0119] 润肤剂 - 约 50 至约 95wt%

[0120] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%

[0121] 互补聚合物 - 最高约 5wt%

[0122] 止汗除臭 (APDO) 活性物质 - 约 0.1 至约 30wt%

[0123] 其他添加剂或活性物质 - 约 1 至约 30wt%

[0124] E) 着色化妆品（例如胭脂、口红）

[0125] 油类 - 约 50 至约 95wt%

[0126] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%

[0127] 互补聚合物 - 最高约 5wt%

[0128] 色素 - 约 0.1 至约 30wt%

[0129] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 10wt. %

[0130] 常规增稠剂例如蜡, 包括巴西棕榈蜡、蜂蜡和小烛树蜡等中的至少一种, 可以用作添加剂以增补由阳离子 / 阳离子原梳型共聚物所获得的制剂的增稠效果。

[0131] 油包水乳液可以通过下述步骤来制备: 将 (1) 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合在任何上面讨论的油中的加热 (即熔化的) 溶液与 (2) 水相混合在一起, 所述水相处于与油溶液相近的温度下 (典型地在约 10°C 以内); 然后将混合物在搅拌下冷却。可选地, 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合可以最初添加到水相, 或者它可以在油相和水相已经乳化后加入。无论阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合添加的方式如何, 水相与油相的比例可以为例如约 0.5 : 1 至约 9 : 1。

[0132] 下面是包含油包水乳液的化妆品制剂的非限制性实例：

- [0133] A) 皮肤保湿剂
- [0134] 水 - 约 50 至约 90wt%
- [0135] 硅氧烷 - 约 1 至约 10wt%
- [0136] 乳化剂 - 约 0.5 至约 5wt%
- [0137] 润肤剂 - 约 5 至约 20wt%
- [0138] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%
- [0139] 互补聚合物 - 最高约 5wt%
- [0140] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 3wt%

[0141] B) 防晒剂

- [0142] 水 - 约 50 至约 90wt%
- [0143] 硅氧烷 - 约 1 至约 10wt%
- [0144] 乳化剂 - 约 0.5 至约 5wt%
- [0145] 润肤剂 - 约 5 至约 20wt%
- [0146] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%
- [0147] 互补聚合物 - 最高约 5wt%
- [0148] 防晒活性物质 - 约 1 至约 25wt%
- [0149] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 3wt%

[0150] C) 止汗除臭剂

- [0151] 水 - 约 50 至约 90wt%
- [0152] 硅氧烷 - 约 1 至约 10wt%
- [0153] 乳化剂 - 约 0.5 至约 5wt%
- [0154] 润肤剂 - 约 1 至约 20wt%
- [0155] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%
- [0156] 互补聚合物 - 最高约 5wt%
- [0157] APDO 活性物质 - 约 0.1 至约 30wt%
- [0158] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 5wt%

[0159] 水包油乳液通过下述步骤来制备:将(1)阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物在油相中的加热(即熔化的)溶液与(2)水相混合在一起,所述水相处于与润肤剂溶液相近的温度下(典型地在约 10℃以内);然后将混合物在搅拌下冷却。然而,与油包水乳液的情况相同,阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物可以最初添加到水相,或者在乳化后添加。油相与水相的比例可以为例如约 0.1 : 1 至约 1 : 1。下面是包含水包油乳液的化妆品制剂的非限制性实例:

- [0160] A) 皮肤保湿剂
- [0161] 水 - 约 50 至约 90wt%
- [0162] 乳化剂 - 约 0.5 至约 5wt%
- [0163] 润肤剂 - 约 1 至约 20wt%
- [0164] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%
- [0165] 互补聚合物 - 最高约 5wt%
- [0166] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 3wt%

- [0167] B) 防晒剂
- [0168] 水 - 约 50 至约 90wt%
- [0169] 乳化剂 - 约 0.5 至约 5wt%
- [0170] 润肤剂 - 约 1 至约 20wt%
- [0171] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%
- [0172] 互补聚合物 - 最高约 5wt%
- [0173] 防晒活性物质 - 约 1 至约 25wt%
- [0174] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 3wt%
- [0175] C) 摩丝或其他头发定型产品
- [0176] 水 - 约 50 至约 90wt%
- [0177] 乳化剂 - 约 0.5 至约 1wt%
- [0178] 表面活性剂 - 约 0.1 至约 2wt%
- [0179] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%
- [0180] 互补聚合物 - 最高约 5wt%
- [0181] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 2wt%
- [0182] 溶剂 - 约 1 至约 25wt%
- [0183] 推进剂 - 最高约 10wt%
- [0184] 下面是包含醇或水体系统的化妆品制剂的非限制性实例：
- [0185] A) 染发洗发剂
- [0186] 水 - 约 50 至约 90wt. %
- [0187] 表面活性剂 - 约 2 至约 20wt%
- [0188] 泡沫促进剂 - 最高约 20wt%
- [0189] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%
- [0190] 互补聚合物 - 最高约 5wt%
- [0191] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 10wt%
- [0192] B) 发胶 (气溶胶和非气溶胶)
- [0193] 水 - 约 10 至约 90wt%
- [0194] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%
- [0195] 互补聚合物 - 最高约 5wt%
- [0196] 乙醇或其他溶剂 - 约 33 至约 90wt%
- [0197] 任选的用于气溶胶的推进剂 - 约 0 至约 50wt%
- [0198] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 2wt%
- [0199] C) 洗发剂
- [0200] 水 - 约 50 至约 90wt%
- [0201] 表面活性剂 - 最高约 20wt%
- [0202] 泡沫促进剂 - 约 2 至约 20wt%
- [0203] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%
- [0204] 互补聚合物 - 最高约 5wt%
- [0205] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 10wt%

[0206] D) 头发定型产品

[0207] 水 - 约 10 至约 90wt%

[0208] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%

[0209] 互补聚合物 - 最高约 5wt%

[0210] 乙醇或其他溶剂 - 约 0 至约 10wt%

[0211] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 10wt%

[0212] E) 身体清洁产品

[0213] 水 - 约 50 至约 90wt%

[0214] 表面活性剂 - 约 2 至约 20wt%

[0215] 阳离子 / 阳离子原梳型共聚物 - 约 0.1 至约 20wt%

[0216] 互补聚合物 - 最高约 5wt%

[0217] 泡沫促进剂 - 最高约 20wt%

[0218] 其他添加剂或活性物质 - 约 0.1 至约 10wt%。

[0219] 在使用润肤剂的产品中,可以使用适用于化妆品组合物的任何润肤剂。适合的润肤剂的实例包括如下至少一种:酯类(例如苯甲酸 C12-15 烷基酯)和甘油三酯(例如辛酸 / 辛酸甘油三酯);烃油(例如矿物油)、天然油类(例如霍霍巴油、红花油)、偏苯三酸三癸酯、葵花籽油、蓖麻油,以及用于为个人护理组合物提供所需或改进的感觉或美容性质的其他化合物。

[0220] 在使用乳化剂的产品中,可以使用亲水 - 亲脂平衡 (HLB) 在约 1 至约 20 范围内的任何适合的化妆品乳化剂。所述乳化剂可以是非离子、阳离子、阴离子或两亲型的,或者可以使用这样的乳化剂的组合。

[0221] 非离子型乳化剂的实例是如下至少一种:月桂醇聚醚例如月桂醇聚醚-4;鲸蜡醇聚醚例如鲸蜡醇聚醚-1;聚乙二醇鲸蜡基醚;鲸蜡硬脂醇聚醚例如鲸蜡硬脂醇聚醚-25;聚二醇脂肪酸甘油酯;羟化卵磷脂;脂肪酸的乳酰基酯和烷基聚糖苷。

[0222] 阳离子型乳化剂的实例是如下至少一种:鲸蜡基二甲基-2-羟乙基磷酸二氢铵;鲸蜡基三甲基氯化铵;鲸蜡基三甲基溴化铵;椰油基三甲基甲基硫酸铵;以及含有季铵化氮的乳化剂。

[0223] 阴离子乳化剂包括例如如下至少一种:硫酸烷基酯;硫酸烷基醚;磺酸烷基酯;磺酸烷基芳基酯;琥珀酸烷基酯;磺基琥珀酸烷基酯;N-烷基肌氨酸盐;酰基牛磺酸盐;酰基羟乙磺酸盐;磷酸烷基酯;磷酸烷基醚;羧酸烷基酯;磺酸 α -烯炔酯,和这些物质的碱金属和碱土金属盐(例如钠、钾、镁、钙)以及铵盐、三烷基胺、三烷醇胺和烷基烷醇胺盐。硫酸烷基醚、磷酸烷基醚和羧酸烷基酯可以包括环氧乙烷和环氧丙烷单元。

[0224] 也可以使用表面活性剂和 / 或泡沫促进剂,并且它们与乳化剂类似,可以是非离子、阳离子、阴离子或两亲型的,或者可以使用这样的表面活性剂的组合。

[0225] 适合的阴离子型表面活性剂是例如如下至少一种:硫酸烷基酯;硫酸烷基醚;磺酸烷基酯;磺酸烷基芳基酯;琥珀酸烷基酯;N-烷基肌氨酸盐;酰基牛磺酸盐;酰基羟乙磺酸盐;磷酸烷基酯;磷酸烷基醚;羧酸烷基酯;磺酸 α -烯炔酯,并且可以包括这些物质的碱金属和碱土金属盐(例如钠、钾、镁、钙)以及铵、三烷基胺、三烷醇胺和烷基烷醇胺盐。硫酸烷基醚、磷酸烷基醚和羧酸烷基酯可以包括环氧乙烷和环氧丙烷单元。

[0226] 适合的两性表面活性剂是例如如下至少一种：烷基甜菜碱；烷基酰胺基丙基甜菜碱；烷基磺基甜菜碱；烷基甘氨酸盐；烷基羧基甘氨酸盐；烷基两性乙酸盐或两性丙酸盐；以及烷基两性二乙酸盐或两性二丙酸盐。例如，可以使用椰油基二甲基磺基丙基甜菜碱、月桂基甜菜碱和椰油酰胺基丙基甜菜碱或椰油基两性丙酸钠作为表面活性剂。

[0227] 非离子型表面活性剂的实例是在烷基链中具有 6 至 20 个碳原子、可以是直链或支链的脂族醇与环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的反应产物。此外，还适合的是至少如下中的一种：烷基胺氧化物；单或二烷基烷醇酰胺；聚乙二醇的脂肪酸酯；烷基聚糖苷和失水山梨糖醇醚酯。

[0228] 阳离子型表面活性剂的实例是季铵化合物例如鲸蜡基三甲基氯化铵，以及含有季铵化氮的其他表面活性剂。

[0229] 在使用推进剂或溶剂的产品中，推进剂或溶剂可以包括异丁烷、丁烷、二甲醚和乙醇等中的至少一种。

[0230] 其他添加剂化合物的实例包括选自如下的一个或多个成员：基于硅氧烷的增塑剂，天然或合成化合物（例如多糖、天然或合成树胶、稳定剂、阴离子和非离子缔合的增稠剂或可溶于油相或水相中的流变改性剂），以及其他化合物。添加剂可以包括选自如下的至少一种化合物：防腐剂，稳定剂（例如黄原胶），保湿剂（例如 MPDiol、山梨糖醇和己二醇），抗氧化剂（例如维生素），流变改性剂，香料和颜料，以及其他添加剂。

[0231] 在某些个人护理产品中，可以包含与皮肤或毛发相互作用或保护它们的活性化合物。这样的活性化合物的实例包括如下至少一种：防晒化合物（例如氧化锌、二氧化钛、对甲氧基肉桂酸辛酯 (octinoxate)、氰双苯丙烯酸辛酯、水杨酸乙基己酯、氧苯酮）；皮肤增白剂（例如水杨酸）；消脂化合物；抗衰老化合物（例如多肽如精氨酸 (Arginine) / 赖氨酸、精氨酸 PCA、曲霉 / 破斧木发酵物、燕麦仁蛋白和鳄梨甾醇类、蛋白质、肽、铜肽、发酵的生物聚合物、 β -葡聚糖、植物活性物质、双歧杆菌发酵裂解物、红厚壳种子油、野茶树提取物、神经酰胺类、普通小球藻提取物、云芝提取物、欧洲榛种子提取物、透明质酸、异抗坏血酸、水解弹性蛋白、水解蛋白质、水解大豆粉、水解肽类和维生素 A、E、C、K 和 B5 以及烟酰胺）；抗头皮屑化合物（例如吡啶硫酮锌）；APDO 化合物（例如氢氯酸铝、四羟基氯化铝锆）；维生素（例如天然生育酚、合成生育酚、合成乙酸生育酚酯、视黄醇、棕榈酸视黄醇酯、乙酸视黄醇酯、维生素 B-5 前体、抗坏血酸、抗坏血酸磷酸酯钠、抗坏血酸葡萄糖苷、抗坏血酸磷酸酯镁）；多糖（例如透明质酸、 β -1,3-葡聚糖、壳聚糖）；植物性物质（例如芦荟、绿茶提取物、葡萄籽提取物、异黄酮类、黄春菊 / 没药醇、茴香、银杏、人参、番石榴）； α -羟基酸（例如柠檬酸、乙醇酸、乳酸）；甘蔗提取物；驱虫剂；以及辅酶和酶（例如泛醌、辅酶 Q10），所有上述物质仅仅是示例性的。应该认识到，某些活性化合物可能落于一种以上类别中，和 / 或被用于实现一种以上结果。

[0232] 出于本发明的目的，硅油和添加剂被当作活性成分。可以掺入到个人护理产品中的硅油或添加剂的非限制性实例以 INCI 名称称呼，包括聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷醇、硅氧烷和环甲基硅氧烷。在某些实施方案中，本发明的阳离子梳型共聚物可以改进活性物质包括硅油的沉积。

[0233] 在个人护理制剂中与阳离子梳型共聚物联合的任选“其他聚合物”的讨论

[0234] 个人护理产品可以单独利用阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物作为沉积、感觉

和 / 或增稠剂,而在其他实施方案中,组合物可以任选使用最高约 5 重量%的一种或多种其他互补聚合物。互补聚合物可以是任何类型的聚合物,包括非离子、两性或两性离子、阴离子、阳离子类型的聚合物中的至少一种或这些聚合物类型的混合物。

[0235] 示例性的合成的非离子互补聚合物包括如下至少一种:乙烯吡咯烷酮均聚物和共聚物,包括具有乙酸乙烯酯基团的那些,例如以商品名“Luviskol”下销售的,包括均聚物 Luviskol® K30、K60、K90 以及共聚物 Luviskol® VA 55 和 VA 64Plus 的那些,其都可以从 BASF AG 获得,以及来自于 ISP 的 Advantage® LS-E,所有上述物质仅仅是示例性的。适用于本发明的组合物的天然非离子聚合物可以包括纤维素、淀粉、壳聚糖、黄原胶、瓜尔胶、中和虫胶及其衍生物中的至少一种。

[0236] 可以与阳离子 / 阳离子原梳型共聚物一起掺入到个人护理组合物中的示例性的两性聚合物可以包括如下至少一种:源自于丙烯酰胺、[甲基]丙烯酸和叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯的聚合物和共聚物,例如可以在商品名 Amphomer® 下获得的辛基丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 丁基氨基乙基 [甲基] 丙烯酸酯共聚物;甲基丙烯酰基乙基甜菜碱和烷基 [甲基] 丙烯酸酯共聚物,例如可以在商品名 Yukaformer 下商购的那些,包括 Yukaformer® AM75;由含有羧基和 / 或磺酸基的单体(例如 [甲基] 丙烯酸和衣康酸)与诸如单或二烷基氨基烷基 [甲基] 丙烯酸酯或单或二烯丙基氨基烷基 [甲基] 丙烯酰胺的单体共聚而成的共聚物;以及源自 N-辛基丙烯酰胺、[甲基] 丙烯酸甲酯、[甲基] 丙烯酸羟丙基酯、[甲基] 丙烯酸叔丁基氨基乙酯和 / 或丙烯酸的共聚物,所有上述物质仅仅是示例性的。

[0237] 适合的互补阴离子聚合物包括如下至少一种:[甲基] 丙烯酸或其盐的均聚物和共聚物;[甲基] 丙烯酸和丙烯酰胺或其盐的共聚物;聚羧基羧酸的钠盐;水溶性的或水可分散的聚酯、聚氨酯 (Luviset® P. U. R.) 和聚脲;以及丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸的共聚物(例如 Luvimer® 100P)。

[0238] 其他适合的互补阴离子聚合物是至少一种乙烯基烷基醚共聚物,例如通过乙烯基醚 / 马来酸酐共聚物的水解获得的,可以在商品名“Gantrez® AN 或 ES”下得到的甲基乙烯基醚 / 马来酸共聚物。这些聚合物也可能被部分酯化,例如“Gantrez® ES 225”或“ES 435”。也可以使用乙基乙烯基醚 / 马来酸共聚物的乙酯、丁酯和异丁酯。

[0239] 其他示例性的互补阴离子聚合物包括如下至少一种:Balance® CR(丙烯酸酯共聚物)、Balance® 47(辛基丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物)、Balance® 0/55(丙烯酸酯共聚物)、Aquaflex® FX 64(ISP;异丁烯 / 乙基马来酰亚胺 / 羟基乙基马来酰亚胺共聚物)、Aquaflex® SF-40(ISP;乙烯基吡咯烷酮 / 乙烯基己内酰胺 / 二甲基氨基丙胺丙烯酸酯共聚物)、Alliance® LT-120(ISP/Rohm&Hass;丙烯酸酯 / C1-2 琥珀酸 / 羟基丙烯酸酯共聚物)、Aquarez® HS(Eastman;聚酯-1)、Diaformer® Z-400(Clariant;甲基丙烯酰基乙基甜菜碱 / 甲基丙烯酸酯共聚物)、Diaformer® Z-712 或 Z-711(Clariant;甲基丙烯酰基乙基 N-氧化物 / 甲基丙烯酸酯共聚物)、Omnirez® 200(ISP;聚(甲基乙烯基醚 / 马来酸)的单乙基酯)、Amphomer® HC(丙烯酸酯 / 辛基丙烯酰胺共聚物)、Amphomer® 28-4910(辛基丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物)、Advantage® HC 37(ISP;乙烯基己内酰胺 / 乙烯吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯的三元聚合物)、Acudyne® 258(Rohm&Haas;丙烯酸酯 / 丙烯酸羟基酯共聚物)、Luviset® PUR(BASF,聚氨酯-1) 和 Eastman® A48(Eastman)。

[0240] 其他有用的阴离子聚合物是如下至少一种：可以在商品名“Resyn®”下获得的乙酸乙烯酯/巴豆酸或乙酸乙烯酯/新癸酸乙烯酯/巴豆酸共聚物；可以在商品名“Hydagen® F”下获得的丙烯酸钠/乙烯基醇共聚物；聚苯乙烯磺酸钠，例如“Flexan® 140”；可以在商品名“Ultrahold®”下获得的丙烯酸乙酯/丙烯酸/N-叔丁基丙烯酰胺共聚物；乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯/衣康酸共聚物；以及可以在商品名“Reten®”下获得的丙烯酸/丙烯酰胺共聚物或其钠盐；可以在商品名 Salcare® SC 81 下获得的丙烯酸酯共聚物；可以从 BASF 在商品名 Luviflex Silk 下获得的 PEG/PPG 25/25 聚二甲基硅氧烷/丙烯酸酯共聚物；可以在商品名 Ultrahold Strong 下获得的丙烯酸酯/叔丁基丙烯酰胺共聚物；可以作为 Advantage LC-E 获得的乙烯基己内酰胺/PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物；以及可以在商品名 Luviset® C 66 下获得的乙酸乙烯酯/巴豆酸酯共聚物，所有上述物质仅仅是示例性的。

[0241] 除了本文中描述的阳离子/阳离子原梳型共聚物之外，可以使用在个人护理产品中的阳离子聚合物包括可以从 Amerchol® 在商品名 JR 下获得的阳离子纤维素类型的聚合物例如聚季铵盐 10，和阳离子瓜尔胶例如瓜尔羟丙基三甲基氯化铵，包括可以在商品名 Jagua® 下获得的那些。此外，也可以包括壳聚糖和几丁质作为阳离子天然聚合物，以及天然聚合物例如淀粉、纤维素和黄原胶的阳离子衍生物。

[0242] 其他适合的阳离子聚合物包括任何聚季铵盐聚合物，例如聚季铵盐 6、聚季铵盐 7、聚季铵盐 11、聚季铵盐 16、聚季铵盐 22、聚季铵盐 24、聚季铵盐 28、聚季铵盐 30、聚季铵盐 36、聚季铵盐 37、聚季铵盐 46、聚季铵盐 67 和聚季铵盐 72 及其混合物，所有上述物质仅仅是示例性的。

[0243] 其他示例性的互补阳离子聚合物包括如下至少一种：乙烯吡咯烷酮/N-乙烯基咪唑鎓共聚物的盐（例如 Luviquat® FC、Luviquat HM、Luviquat MS 和 Luviquat Care）；用硫酸二乙酯季铵化的 N-乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物（例如 Luviquat PQ-11）；N-乙烯基己内酰胺/N-乙烯吡咯烷酮/N-乙烯基咪唑鎓共聚物的盐（例如 Luviquat Hold）；阳离子纤维素衍生物（例如聚季铵盐 -4 和 -10）；以及丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵共聚物（例如聚季铵盐 -7）。

[0244] 互补聚合物还可以包括硅氧烷化合物，例如如下至少一种：聚二有机硅氧烷，聚二烷基硅氧烷，聚烷基硅氧烷，聚芳基硅氧烷，硅氧烷树脂，硅氧烷树胶或聚二甲基硅氧烷共聚醇和氨基官能性硅氧烷化合物例如氨基封端的聚二甲基硅氧烷。其他硅氧烷化合物包括有机硅氧烷和聚乙基噁唑啉化合物的接枝聚合物，其 INCI 名称为聚硅氧烷-9。可以使用任何具有包括硅氧烷、聚甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷或硅氧烷作为其名称的一部分的 INCI 名称的聚合化合物。

[0245] 产生阳离子梳状聚合物的实验实施例

实施例

[0246] 通过下面的实施例对本发明进行进一步描述，所述实施例的提出仅仅是示例性的，而不对随附的权利要求书构成限制。

[0247] 在下面的实施例中，使用了从亲水和疏水酯类、酰胺、醇类、酸和阳离子中选择的总共 14 种丙烯酸单体（在下面称为 M1 至 M14）中的最多 8 种的各种组合，来形成示例性实

实施方案的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物。

[0248] 在实施例中,组分 M1 是指单体 BX-CSEM-25/80,其是约 75wt. %的鲸蜡基 / 硬脂基聚乙氧基 (25) 甲基丙烯酸酯、约 5wt. %的甲基丙烯酸和约 20wt. %的水构成的混合物,可以从 Bimax, Inc. 商购。M1 被用于提供 B 组的重复单元。

[0249] M2 是 E 组的单体,是指丙烯酸正丁酯,其可以从各种商业来源以 99%的纯度获得。

[0250] M3 是指单体 CD9075,是混合的商品级的约 98wt. %月桂基聚乙氧基 (4) 丙烯酸酯与约 2wt. %月桂基醇和月桂基醇的乙氧基化物,可以从 Sartomer Co 获得 ;M3 被用于提供 B 组的重复单元。

[0251] M4 是指单体二丙酮丙烯酰胺,其可以以 98%的纯度从 Kyowa Hakko Chemical Co. 获得。M4 被用于提供 C 组的重复单元。

[0252] M5 是指单体二甲基丙烯酰胺,其可以以 98%的纯度从 Kowa American Corp. 获得。M5 被用于提供 C 组的重复单元。

[0253] M6 是指单体 HPMA 97,是纯度为 97-98 %的约 75wt. %甲基丙烯酸羟丙酯与 25wt. %的甲基丙烯酸羟基异丙酯的混合物,可以从 Evonik Industries 商购。M6 被用于提供 D 组的重复单元。

[0254] M7 是指单体甲基丙烯酸,其可以从各种商业来源以 99+%的纯度获得。M7 被用于提供 D 组的重复单元。

[0255] M8 是指单体 Ageflex FA1Q80MC*500,即 80wt. %的 2-丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵在水中的溶液,可以从 Ciba Specialty Chemicals 获得。M8 被用于提供 A 组的重复单元。

[0256] M9 是指单体 BX-LEM-23/100,即约 94wt. %的月桂基聚乙氧基 (23) 甲基丙烯酸酯、5wt. %的甲基丙烯酸和 1wt. %的水的混合物,可以从 Bimax, Inc 商购。M9 被用于提供 B 组的重复单元。

[0257] M10 是指单体丙烯酸甲酯,其从各种商业来源以 99+%的纯度获得。M10 被用于提供 E 组的重复单元。

[0258] M11 是指 80wt. %的单体 [2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基甲基硫酸铵在水中的溶液,可以从 Sigma-Aldrich 获得。M11 被用于提供 A 组的重复单元。

[0259] M12 是指单体甲基丙烯酸正丁酯,其从各种商业来源以 99+%的纯度获得。M12 被用于提供 E 组的重复单元。

[0260] M13 是指单体 Mhoromer BM613,即 50wt. %的三甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺氯化物在水中的溶液,可以从 Evonik Industries 商购。M13 被用于提供 A 组的重复单元。

[0261] M14 表示单体甲基丙烯酰胺,其可以以 98%的纯度从 Sigma-Aldrich 获得。M14 被用于提供 C 组的重复单元。

[0262] 除非另有指明,否则在每种情况下引发剂是 97wt. %的 2,2' -偶氮双-2-甲基丙基脒二盐酸盐 (也称为 V50),其可以从 Wako Chemicals USA 商购。

[0263] 实施例 1

[0264] 通过将 121.0 克 M1、96.3 克 M3、41.25 克 M6 和 51.6 克 M8 与 220 克 2-丙醇 (IPA) 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0265] 将单体混合物加温至 50°C,并取 212 克 (40%) 装入装备有不锈钢搅拌器和回流

冷凝器器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 318 克单体混合物中加入 27.5 克另外的 IPA,用氮气喷射并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.1 克溶解在 6.1 克去离子 (DI) 水中的 V50 和 6.1 克 IPA 组成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0266] 在 65℃ 下,通过将 1.0 克 V50 在 5.0 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物开始同时失去透明性并升温。5 分钟后,内含物已变成半透明的白色混合物并且温度已升高至 70℃。6 分钟后,将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在延迟添加的第一个 30 分钟内,将水浴温度逐步升高至 80℃,同时反应器温度缓慢升高至 73℃。到所有单体混合物已递送至反应器时为止,温度已升高至 81℃,内含物粘稠且为白色。在所有引发剂混合物已递送后,将反应器进一步加热,并将过程在 85℃ 下保持另外 2 小时。

[0267] 然后开始氮气喷射,接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂,利用来自水浴的附加热量将反应器内含物保持在 86-87℃。在 15 分钟真空喷射后,加入 150 克热 (70-80℃) DI 水,其使反应器内含物转变成完全透明。当再加入 173 克热水时,内含物变成半透明而不是不透明。随着溶剂被移除,聚合物溶液的粘度增加,同时将真空喷射继续进行另外 3 小时。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0268] 实施例 2

[0269] 通过将 41.25 克 M5、192.5 克 M3 和 51.6 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0270] 将单体混合物加温至 50℃,并取 202 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 303 克单体混合物加入 27.8 克另外的 IPA,用氮气喷射并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 8.0 克 DI 水中的 V50 和 7.7 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0271] 在 65℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 7.1 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物变成云雾状,并且温度非常快速地升高至 74℃。加入另外 7.5 克 IPA,温度随即降低。4 分钟后,将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在延迟添加期间,将水浴温度逐步升高至 75℃,同时反应器温度缓慢升高回到 73℃。在所有引发剂混合物已递送后,将反应器进一步加热,并将过程在 75℃ 下保持另外 2 小时。

[0272] 然后开始氮气喷射,接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂,利用来自水浴的附加热量将反应器内含物保持在 82-87℃。在 1 小时真空喷射后,加入 324 克热 (70-80℃) DI 水以将粘度降低至足以维持流通。继续真空喷射另外的 2 小时。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明

的液体,其缓慢沉降成两个透明层。

[0273] 实施例 3

[0274] 通过将 55.0 克 M4、82.5 克 M5、61.9 克 M3、61.9 克 M2 和 17.2 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0275] 将单体混合物加温至 50℃,并取 199 克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 62℃。向剩余的 299 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA,用氮气喷射并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.7 克溶解在 9.1 克 DI 水中的 V50 和 9.1 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0276] 在 62℃ 下,通过将 1.6 克 V50 在 8.3 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物开始同时失去透明性并升温。17 分钟后,内含物已变成半透明的白色混合物并且温度已升高至 80℃。6 分钟后,将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在延迟添加的前 20 分钟内,将水浴温度逐步升高至 80℃,在此延迟添加期间反应器温度先是下降然后在 72℃ 附近趋于稳定。到所有单体混合物已递送至反应器时为止,温度已升高至 81℃,内含物粘稠且为白色。在所有引发剂混合物已递送后,将反应器进一步加热,并将过程在 85℃ 下保持另外 2 小时。

[0277] 然后开始氮气喷射,接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂,利用来自水浴的附加热量将反应器内含物保持在 74-78℃。在 10 分钟真空喷射后,加入 250 克热(70-80℃)DI 水,其使反应器内含物转变成完全透明。加入另外 173 克热水,内含物保持透明。随着溶剂被移除,聚合物溶液的粘度增加,同时将真空喷射继续进行另外 3 小时。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透明粘稠液体。

[0278] 实施例 4

[0279] 通过将 75.6 克 M3 和 55.0 克 M4 与 121 克 IPA 在一起搅拌来制备起始单体混合物。

[0280] 将混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器,然后用干燥的氮气喷射 20 分钟,同时通过浸泡在 71℃ 水浴中加热至 66℃。

[0281] 通过将 75.6 克 M3、55.0 克 M4 和 8.6 克 M8 与 82.5 克 IPA 在一起搅拌来制备第二种单体混合物。将其用氮气喷射,加温至 50℃ 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。

[0282] 制备由 1.1 克溶解在 8.8 克 DI 水中的 V50 和 8.6 克 M8 组成的起始引发剂混合物。

[0283] 制备由 1.6 克溶解在 9.1 克去离子(DI)水中的 V50 和 9.1 克 IPA 构成的延迟添加引发剂混合物。向 50ml 注射器筒加入所述混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0284] 通过将起始混合物全部一次加入反应器来开始聚合。

[0285] 20 分钟后,在 69℃ 下打开用于单体和引发剂补料的延迟补料泵,将其调整至在 60 分钟内完成。在补料期间将过程温度稳定保持在 71-72℃,使产生的热量最少。在补料完成后将温度升高至 73-74℃ 并继续保持 30 分钟。然后加入 0.5 克 V50 在 4.4 克 DI 水中的混

合物并将温度升高至 81°C 保持 50 分钟。加入 0.6 克 V50 在 5.4 克 DI 水中的另一部分混合物,并将温度继续保持 20 分钟。加入 79 克热 DI 水,聚合物混合物变成透明。使用氮气喷射并伴有部分真空,在 2½ 小时时间内除去溶剂,在其期间另外加入总共 190 克热 DI 水,聚合物混合物变得珠光状并且更加粘稠。

[0286] 将最终的粘稠聚合物液体在 50°C 烤箱中保持过夜,此后分离的低粘度透明层已被分离,倾倒该 140 克的层,留下约 480 克聚合物混合物。在 20°C 下的最终外观是珠光状 / 半透明的高粘性液体。

[0287] 实施例 5

[0288] 通过将 121.0 克 M1、96.3 克 M3、41.25 克 M6 和 51.6 克 M8 与 220 克 2-丙醇 (IPA) 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0289] 将单体混合物加温至 50°C,并取 212 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 > 67°C 的水浴中加热至 67°C。向剩余的 318 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA,并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.1 克溶解在 3.3 克去离子 (DI) 水中的 V50 和 8.8 克甲醇 (MeOH) 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0290] 在 67°C 下,通过将 0.99 克在 2.48 克 DI 水中的 V50 和 2.48 克 MeOH 的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物开始失去透明性。4 分钟时,批料的温度开始上升。9 分钟后,温度已升高至 67°C,并将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。将水浴温度增加至 23 分钟时 90°C 的设定点。到所有单体混合物已递送至反应器时为止,批料温度已升高至 76°C,内含物粘稠且为白色。在所有引发剂混合物已递送后,反应器仍在 76°C 下,并将过程保持另外 2 小时 20 分钟。

[0291] 然后开始氮气喷射,接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂,利用来自水浴的附加热量将反应器内含物保持在 68-70°C。在 15 分钟真空喷射后,加入 321 克热 (70-80°C) DI 水。1 小时 15 分钟后,再加入另外 139.5 克热水,随着溶剂被移除,聚合物溶液的粘度增加,同时将真空喷射继续进行另外 1 小时 15 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明粘稠液体。

[0292] 实施例 6

[0293] 通过将 41.25 克 M5、192.5 克 M3 和 51.6 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0294] 将单体混合物加温至 50°C,并取 202 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 68°C 水浴中加热至 65°C。向剩余的 303 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0295] 在 65°C 下,通过将 1.4 克在 3.6 克 DI 水中的 V50 和 3.6 克 MeOH 混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物变成云雾状,并且温度非常快

速地升高至 73℃。加入另外 2.3 克 IPA, 温度趋于平稳。3 分钟后, 将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送, 引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在延迟添加期间, 将水浴温度逐步升高至 79℃, 同时反应器温度缓慢升高至 77℃。在所有引发剂混合物已递送后, 将过程在 75℃ 下保持另外 2 小时。

[0296] 然后开始氮气喷射, 接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂, 利用来自水浴的附加热量将反应器内含物保持在 > 66℃。在 15 分钟真空喷射后, 加入 123 克热 (70-80℃) DI 水, 其将批料转变成透明。进一步加入 321 克水将批料转变成云雾状 / 不透明。将真空喷射继续另外 3.5 小时。最后, 将聚合物溶液冷却至室温, 并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的液体。

[0297] 实施例 7

[0298] 通过将 144.4 克 M3、82.5 克 M5、34.4 克 M4 和 17.2 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌, 制备单体混合物。

[0299] 将单体混合物加温至 50℃, 并取 199 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 30 分钟, 同时通过浸泡在 66℃ 水浴中加热至 64℃。向剩余的 299 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中, 用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物, 用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0300] 在 64℃ 下, 通过将 1.4 克在 3.6 克 DI 水中的 V50 和 3.6 克 MeOH 混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内, 反应器的内含物开始变成云雾状。在几乎没有热响应的情况下, 在 3 分钟后将设定温度升高至 82℃。使批料温度继续平行于水浴温度, 在 16 分钟时开始引发剂补料。在 24 分钟时, 温度再次升高至 90.7℃ 的设定点, 并开始单体补料。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送, 引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在 30 分钟时加入另外 0.5 克引发剂混合物以引起升温。在延迟添加期间将水浴温度维持在 70-80℃ 之间。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时为止, 温度为 77℃, 并且内含物为云雾状 / 乳状。然后将过程保持 2 小时 10 分钟。

[0301] 然后开始氮气喷射, 接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂, 利用来自水浴的附加热量将反应器内含物保持在 70-80℃。在 15 分钟真空喷射后, 加入 89 克热 (70-80℃) DI 水, 其使反应器内含物转变成完全透明。加入另外 232 克热水, 内含物变白。随着溶剂被移除, 聚合物溶液的粘度增加, 同时将真空喷射继续进行另外 2 小时 20 分钟。最后, 将聚合物溶液冷却至室温, 并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透明粘稠液体。

[0302] 实施例 8

[0303] 通过将 29.6 克 M1、39.8 克 M7、22.5 克 M2、82.9 克 M6、38.5 克 M3、13.8 克 M4 和 68.8 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌, 制备单体混合物。

[0304] 将单体混合物加温至 50℃, 并取 206 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 30 分钟, 同时通过浸泡在 68℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 309 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中, 用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入

由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0305] 在 65°C 下,通过将 1.4 克在 2.5 克 DI 水中的 V50 和 2.5 克 MeOH 的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 3 分钟内,反应器的内含物开始升温并变成云雾状。6 分钟后,批料为白色,并且温度升高到 90°C 的设定点。在 8 分钟时,批料显示出两个不同相,同时粘度上升。9 分钟时,内含物已升温至 82°C,并将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体混合物已递送至反应器时,温度处于 81°C,到引发剂补料添加结束时,温度为 76°C。内含物是粘稠白色的,并将过程保持在 73-76°C 下另外 2 小时 20 分钟。

[0306] 此时,将温度设定点增加至 100°C 并开始氮气喷射,接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 10 分钟喷射后,加入 176 克热 (70-80°C) DI 水,其使混合物变为透明。添加另外 159 克水产生略微透亮的批料。将喷射继续进行另外 2 小时 10 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0307] 实施例 9

[0308] 通过将 122.7 克 M3、20.4 克 M4、20.4 克 M5、10.2 克 M7 和 38.3 克 M8 与 128.3 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0309] 将单体混合物加温至 50°C,并取 170 克 (50%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 20 分钟,同时通过浸泡在 88°C 水浴中加热至 76°C。向剩余的 169 克单体混合物加入 29.0 克另外的 IPA,用氮气喷射并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 0.79 克溶解在 4.0 克 DI 水中的 V50 和 4.0 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0310] 通过将由 0.79 克在 4.0 克 DI 水中的 V50 和 4.0 克 IPA 的引发剂混合物全部一次加入反应器来引发聚合。

[0311] 内含物几乎立即变成混浊和白色,并且温度快速上升。3 分钟后,温度已稳定在 83°C,并将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体和引发剂混合物已被调整至在 60 分钟内递送。在延迟添加的前 20 分钟内,将水浴温度逐步升高至 88°C。在单体和引发剂补料两者完成后 5 分钟,升高水浴温度并将批料在 83°C 下保持 1 小时。当向混浊溶液加入 85 克 DI 水时,它变成透明。加入另外 118 克水,它变得更加粘稠和乳状。在 90°C 下开始氮气喷射并伴有部分真空,以进行 4 小时的溶剂蒸气移除。结束真空和喷射,然后冷却至室温。最终外观为半透明的高度粘稠的液体。

[0312] 实施例 10

[0313] 通过将 112.38 克 M1、37.81 克 M2、41.26 克 M6、51.57 克 M3 和 68.75 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0314] 将单体混合物加温至 50°C,并取 213 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 68°C 水浴中加热至 66°C。向剩余的 319 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入

由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0315] 在 66°C 下,通过将 1.4 克在 2.5 克 DI 水中的 V50 和 2.5 克 MeOH 的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物开始升温并变成白色。4 分钟后,批料为 70°C,并将温度升高至 88°C 的设定点。在 6 分钟时,内含物已升温至 71°C,并将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 73-77°C。内含物是粘稠白色的,并将过程保持在 71°C 以上另外 2 小时。

[0316] 此时,温度为 71°C,将设定点增加至 100°C 并开始氮气喷射,接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 40 分钟喷射后,加入 160 克热 (70-80°C) DI 水,其使混合物变得略微透亮。添加另外 172 克水,使批料再次转为白色。将喷射继续进行另外 2 小时 10 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0317] 实施例 11

[0318] 通过将 120.66 克 M1、7.23 克 M7、103.15 克 M2、41.27 克 M5、13.76 克 M3 和 17.21 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0319] 将单体混合物加温至 50°C,并取 209 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 68°C 水浴中加热至 67°C。向剩余的 314 克单体混合物加入 27.6 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0320] 在 67°C 下,通过将 1.4 克在 2.5 克 DI 水中的 V50 和 2.5 克 MeOH 的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物已经变白。8 分钟后,随着批料停留在 67°C 附近,将温度升高到 89°C 的设定点。在 23 分钟时,内含物处于 71°C,并将泵打开进行引发剂添加补料。在 25 分钟时,在几乎没有热响应的情况下,将另外 5.4 克引发剂补料直接置于装料中。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度处于 79°C。内含物是粘稠和云雾状的,并将过程保持在 74°C 以上另外 2 小时。

[0321] 此时,温度为 74°C,将设定点增加至 100°C 并开始氮气喷射,接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。批料是透亮的并带有微红色。在 40 分钟喷射后,加入 25 克热 (70-80°C) DI 水,其使混合物变得略微云雾状。添加另外 182 克水,使批料转为不透明。添加最后另外 124 克水,批料仍然不透明。将喷射继续进行另外 2 小时 10 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0322] 实施例 12

[0323] 通过将 129.67 克 M1、29.77 克 M2、41.29 克 M6、73.35 克 M3 和 34.90 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0324] 将单体混合物加温至 50°C,并取 211 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流

冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 67°C 水浴中加热至 63°C。向剩余的 317 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0325] 在 63°C 下,通过将 1.4 克在 2.5 克 DI 水中的 V50 和 2.5 克 MeOH 的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物已经变白并且温度开始上升。5 分钟后,批料处于 66°C,并将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度处于 81°C。内含物具有微蓝色、云雾状/半透明的质量,并将过程保持在 67°C 以上另外 3 小时 20 分钟。

[0326] 此时,反应混合物的温度为 68°C,将水浴的热设定点增加至 101°C。开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。批料色调为棕色,并且为云雾状,在 1 小时 20 分钟喷射后,加入 142 克热 (70-80°C) DI 水,其使混合物变成黄棕色且不透明。最后添加另外 180 克水,批料仍然不透明。将喷射继续进行另外 30 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0327] 实施例 13

[0328] 通过将 96.75 克 M9、8.49 克 M7、103.15 克 M2、41.27 克 M5、13.80 克 M3 和 17.20 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0329] 将单体混合物加温至 50°C,并取 200 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70°C 水浴中加热至 67°C。向剩余的 300 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0330] 在 67°C 下,通过将 1.4 克在 2.5 克 DI 水中的 V50 和 2.5 克 MeOH 的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1.5 分钟内,反应器的内含物已变为云雾状并且温度开始上升。6 分钟后,批料为 75°C,将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 77°C。内含物是不透明的,并将过程保持在 75°C 以上另外 1 小时 50 分钟。

[0331] 此时,温度为 75°C,将热设定点升高至 101°C。开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。批料色调为红色,并且不透明。在 1 小时 11 分钟喷射后,加入 142 克热 (70-80°C) DI 水,其使混合物变得更加透明。最后添加另外 205 克水,批料回复成微红色不透明,但可能是空气气泡。将喷射继续进行另外 1 小时 45 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0332] 实施例 14

[0333] 通过将 84.33 克 M9、68.75 克 M10、55.0 克 M6、41.25 克 M3 和 34.38 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0334] 将单体混合物加温至 50℃,并取 201 克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 66℃ 水浴中加热至 64℃。向剩余的 300 克单体混合物加入 27.9 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0335] 在 64℃ 下,通过将 1.4 克在 2.5 克 DI 水中的 V50 和 2.5 克 MeOH 的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物已变为云雾状并且温度开始略微上升。3 分钟后将温度设定点升高至 85℃。在 5 分钟时,批料为 66℃,将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 75℃。内含物具有珠光状外观,并将过程保持在 71℃ 以上另外 2 小时。

[0336] 此时,温度为 71℃,将热设定点升高至 101℃。30 分钟后,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。批料是珠光状的。在 45 分钟喷射后,加入 323 克热(70-80℃)DI 水,在整个添加过程中外观没有变化。将喷射继续进行另外 1 小时 37 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0337] 实施例 15

[0338] 通过将 112.45 克 M9、82.52 克 M6、55.01 克 M3 和 34.38 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0339] 将单体混合物加温至 50℃,并取 202 克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 68℃ 水浴中加热至 67℃。向剩余的 300 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0340] 在 67℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 5 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1.5 分钟内,反应器的内含物已变为云雾状并且温度开始略微上升;将加热设定点升高至 85℃。在 6 分钟后,批料处于 70℃,将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在 20 分钟时,温度为 67℃,此时将设定点升高至 90℃。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 78.5℃ 并且内含物为云雾状。将过程保持在 69℃ 以上另外 2 小时 20 分钟。

[0341] 此时,温度为 69℃,将设定点增加至 101℃。开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 1 小时喷射后,加入 325 克热(70-80℃)DI 水,在整个添加过程中外观没有变化,粘度可能略有下降。将喷射继续进行另外 1 小时 50 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明

的粘稠液体。

[0342] 实施例 16

[0343] 通过将 139.18 克 M1、33.69 克 M7、96.27 克 M2 和 42.05 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0344] 将单体混合物加温至 50℃,并取 213 克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 67℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 319 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0345] 在 65℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 5 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在不到 1 分钟内,反应器的内含物已变为云雾状并且温度开始略微上升。1 分钟时,内含物为白色,并将加热设定升高至 90℃。4 分钟后,在非常轻微的热响应后批料处于 65℃,将补料泵打开以延迟添加引发剂混合物。在 9 分钟时,温度处于 66℃,将单体补料泵打开。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 76℃ 并且内含物为白色。将过程保持在 71℃ 以上另外 2 小时 30 分钟。

[0346] 此时,温度为 71℃,将热设定增加至 101℃。开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 1 小时喷射后,加入 61 克热(70-80℃)DI 水,外观变成珠光色。最后添加 283 克水将批料转变回白色。将喷射继续进行另外 1 小时 20 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0347] 实施例 17

[0348] 通过将 112.1 克 M3、64.1 克 M5、24.0 克 M14 和 20.0 克 M8 与 120 克 IPA 和 4.8 克 DI 水在一起搅拌,制备单体混合物。

[0349] 将单体混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 15 分钟,同时通过浸泡在 86℃ 水浴中加热至 71℃。立即向反应器全部一次加入由 0.91 克溶解在 3.6 克 DI 水中的 V50 和 1.0 克 IPA 构成的引发剂混合物。

[0350] 1 分钟后,内含物变得越来越云雾状,并且在 2 分钟内,温度快速升高至 83℃。12 分钟后,混浊溶液的粘度显著增加并停止回流。将批料在 85℃ 下维持另外 58 分钟,此时加入 90 克热 DI 水,将内含物转变成透明。再添加 150 克 DI 水,其将内含物再次变成混浊。使用氮气喷射并伴有部分真空,在 90 分钟时间段内移除溶剂蒸汽,然后冷却至室温。最终外观为不透明、高度粘稠的液体。

[0351] 实施例 18

[0352] 通过将 140.55 克 M9、82.50 克 M6、27.52 克 M5 和 34.45 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0353] 将单体混合物加温至 50℃,并取 202 克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 69℃ 水浴中加热至 66℃。向剩余的 303 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex

加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0354] 在 65°C 时,通过将 1.4 克 V50 在 5 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在不到 2 分钟内,反应器的内含物已变为云雾状并且温度开始略微上升。此时将温度设定点升高至 90°C。在 5 分钟后,批料处于 70°C 并且升温达到平稳状态,将补料泵打开以延迟添加引发剂混合物。在 7 分钟时,温度仍处于 70°C,打开单体补料泵。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 81°C 并且内含物为半透明。将过程保持在 77°C 以上另外 3 小时 20 分钟。

[0355] 此时,温度为 77°C,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 30 分钟喷射后,加入 131 克热 (70-80°C) DI 水,外观变得略微透亮。最后添加 194 克水使外观变得透亮。将喷射继续进行另外 1 小时 30 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体

[0356] 实施例 19

[0357] 通过将 121.1 克 M1、68.79 克 M10、96.28 克 M5 和 17.20 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0358] 将单体混合物加温至 50°C,并取 209 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 67°C 水浴中加热至 66°C。向剩余的 314 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0359] 在 66°C 下,通过将 1.4 克 V50 在 5 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 2 分钟内,反应器的内含物已变为云雾状并且温度开始略微上升。将温度设定点调整至 90°C 并开始单体补料以减缓升温。3 分钟后,温度继续升高至 82°C,加入 15.48g IPA 以冷却反应。在 7 分钟时,使用冷水降低水浴温度以尝试进一步减少热量,并打开补料泵以延迟添加引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在 39 分钟时,温度处于 76°C,加入另外 3.06g IPA 再一次尝试冷却反应。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 76°C,内含物透明并具有桃红色。将过程保持在 73°C 以上另外 2 小时 30 分钟。

[0360] 此时,温度为 74°C,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 50 分钟喷射后,加入 106 克热 (70-80°C) DI 水,外观变得略微透亮。最后添加 220 克水使外观变得透亮。将喷射继续进行另外 1 小时 30 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.1 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0361] 实施例 20

[0362] 通过将 69.17 克 M1、55.01 克 M12、82.57 克 M3、68.75 克 M5 和 17.21 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0363] 将单体混合物加温至 50°C,并取 209 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流

冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 68°C 水浴中加热至 66°C。向剩余的 308 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0364] 在 66°C 下,通过将 1.4 克 V50 在 5 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在不到 1 分钟内,反应器的内含物已变为云雾状。在 2.5 分钟时,将温度设定点调整至 90°C 并向反应器直接添加 3.42 克引发剂补料溶液。在 4.5 分钟后,温度仍处于 66°C,开始引发剂补料。在 10 分钟时,温度为 67°C,将补料泵打开以延迟添加单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 81°C,内含物不透明并具有桃红色。将过程保持在 72°C 以上另外 2 小时。

[0365] 此时,温度为 72°C,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 1 小时喷射后,加入 70 克热 (70-80°C) DI 水,外观为白色。最后添加 262 克水使外观变白。将喷射继续进行另外 1 小时 20 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.2 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0366] 实施例 21

[0367] 通过将 121.11 克 M1、41.30 克 M6、96.25 克 M3 和 51.57 克 M8 与 55 克 IPA 和 165 克丙二醇在一起搅拌,制备单体混合物。

[0368] 将单体混合物加温至 50°C,并取 212 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 67°C 水浴中加热至 65°C。向剩余的 318 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由溶解在 12.1 克 DI 水中的 1.4 克 V50 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0369] 在 65°C 下,通过将 1.4 克 V50 在 7 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在不到 1 分钟内,反应器温度已开始上升。在 3 分钟时,将温度设定点调整至 90°C。在 7 分钟后,温度为 80.5°C,将补料泵打开用于延迟添加单体混合物以冷却反应。在 8 分钟时,温度继续升高至 82.7°C,加入 5.20g IPA 以减缓升温并开始引发剂补料。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 73°C 并且内含物透亮。将过程保持在约 75°C 另外 1 小时 40 分钟,之后将反应器停止以继续下一天。

[0370] 在第二天,反应器温度为 18°C,打开加热并设定到 90°C。在 3 小时 11 分钟后,温度达到 72°C,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 25 分钟喷射后,向反应器直接加入 1.65 克 V50 和 19.80 克丙二醇的清液 (chaser)。在 4 小时 27 分钟时,将温度设定点升高至 110.7°C。最后,在 7 小时时,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.2 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0371] 实施例 22

[0372] 通过将 74.3 克 M3 和 82.5 克 M5 与 100 克 IPA 在一起搅拌来制备起始单体混合物。

[0373] 将混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器,然后用干燥的氮气喷射 20 分钟,同时通过浸泡在 72°C 水浴中加热至 69°C。

[0374] 通过将 49.6 克 M3、55.0 克 M5 和 6.9 克 M8 与 99.1 克 IPA 在一起搅拌来制备第二单体混合物。将其用氮气喷射,加温至 50°C 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。

[0375] 制备由溶 1.3 克解在 9.0 克去离子 (DI) 水中的 V50 和 10.36 克 M8 构成的起始引发剂混合物。

[0376] 制备由 1.3 克溶解在 6.9 克 DI 水中的 V50 和 6.9 克 IPA 构成的延迟添加引发剂混合物。向 50ml 注射器筒加入所述混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0377] 通过将起始混合物全部一次加入反应器来开始聚合。

[0378] 在移除加热水浴的情况下温度非常快速地升高,在 2 分钟内达到 92°C 并回流。打开延迟单体和引发剂补料泵,将其调整至在 30 分钟内完成,使温度降低至 65°C。使用氮气喷射并伴有部分真空,在 3 小时时间内除去溶剂,在此期间在第一小时内泵入总共 407 克 DI 水。在整个过程中聚合物混合物变得极为粘稠但仍然透明。

[0379] 将最终的粘稠聚合物液体在 50°C 烤箱中保持过夜以释放出许多小氮气气泡。在 20°C 下的最终外观是透明的极粘稠的凝胶。

[0380] 实施例 23

[0381] 通过将 25.94 克 M1、20.67 克 M7、13.80 克 M2、6.92 克 M3、48.14 克 M4 和 34.37 克 M8 与 121.25 克 IPA 在一起搅拌,制备单体反应器装料混合物。

[0382] 通过将 26.02 克 M1、20.66 克 M7、13.74 克 M2、6.87 克 M3、48.13 克 M4 和 34.36 克 M8 与 132.58 克 IPA 在一起搅拌,制备单体补料混合物。

[0383] 将单体混合物加温至 50°C,并将反应器装料混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 66°C 水浴中加热至 58°C。将补料混合物倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 8 克 DI 水中的 V50 和 8 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0384] 在 58°C 下,通过将 1.6 克 V50 在 7.7 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 7 分钟内,反应器的内含物已变混浊,并在 10 分钟内变白,在此期间温度稳定地升高。在 14.5 分钟时,温度为 72°C,将补料泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 70°C,并将过程保持在 72°C 以上另外 2 小时 30 分钟。

[0385] 此时,温度为 80°C,加入 170 克热 (70-80°C) DI 水使内含物变为透明。最后加入 153 克水使外观基本上透明。在 3 小时 54 分钟时,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 21 小时 48 分钟时,停止喷射然后再恢复,此时加入另外 183 克热 DI 水,其使粘度增加。将喷射继续进行另外 0.5 小时,将聚合物溶液冷却至室温,并在几周后在转移至新容器期间加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是珠光状粘稠液体。

[0386] 实施例 24

[0387] 通过将 56.19 克 M1、37.81 克 M2、6.88 克 M3、20.63 克 M5 和 34.38 克 M8 与 137.50 克 IPA 在一起搅拌,制备单体反应器装料混合物。

[0388] 通过将 56.20 克 M1、37.82 克 M2、6.89 克 M3、20.64 克 M5 和 34.45 克 M8 与 104.50 克 IPA 在一起搅拌,制备单体补料混合物。

[0389] 将单体混合物加温至 50°C,并将反应器装料混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 68°C 水浴中加热至 61°C。将补料混合物倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMIQG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.3 克溶解在 7 克 DI 水中的 V50 和 7 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0390] 在 61°C 下,通过将 1.1 克 V50 在 5.5 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。到 7 分钟时,内含物为云雾状并为 66°C,此时打开用于延迟添加引发剂和单体混合物的补料泵。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 71°C,并将过程保持 1 小时。

[0391] 此时,温度为 75°C,加入 ~ 100 克热 (70-80°C) DI 水使内含物变得更加透亮。加入 224 克水使外观更加云雾状和半透明。在 3 小时 58 分钟时,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂,加入另外 240 克热 DI 水使粘度降低。将喷射继续进行另外 1 小时 5 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并在几周后在转移至新容器期间加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0392] 实施例 25

[0393] 通过将 31.13 克 M1、19.29 克 M2、5.50 克 M3、55.06 克 M5 和 6.88 克 M8 与 110.01 克 IPA 在一起搅拌,制备单体反应器装料混合物。

[0394] 通过将 46.68 克 M1、28.88 克 M2、8.25 克 M3、82.50 克 M5 和 10.40 克 M8 与 132.00 克 IPA 在一起搅拌,制备单体补料混合物。

[0395] 将单体混合物加温至 50°C,并将反应器装料混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 75°C 水浴中加热至 55°C。将补料混合物倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMIQG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.7 克溶解在 9 克 DI 水中的 V50 和 9 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0396] 在 55°C 下,通过将 1.4 克 V50 在 7.2 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。到 2 分钟时,反应器温度为 56.8°C,并在 12.5 分钟时平稳上升至 76°C,此时打开补料泵以延迟添加引发剂和混合物。在 14 分钟时打开单体补料泵,此时向水浴添加冷水以减缓升温。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,还有 3.2 克引发剂补料混合物未使用,并且温度为 70°C。将过程保持 1 小时 25 分钟。

[0397] 此时,温度为 65°C,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 4 小时 2 分钟时,加入 362.96 克热 (70-80°C) DI 水,其使内含物变成乳状。将喷射继续进行另外 1 小时 30 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并在几周后在转移至新容

器期间加入 3.0 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明粘稠液体。

[0398] 实施例 26

[0399] 通过将 52.00 克 M1、35.72 克 M2、5.50 克 M3、22.03 克 M4 和 6.90 克 M8 与 110.01 克 IPA 在一起搅拌,制备单体反应器装料混合物。

[0400] 通过将 77.80 克 M1、53.64 克 M2、8.25 克 M3、33.00 克 M4 和 10.33 克 M8 与 132.02 克 IPA 在一起搅拌,制备单体补料混合物。

[0401] 将单体混合物加温至 50°C,并将反应器装料混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70°C 水浴中加热至 64°C。将补料混合物倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMIQG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.1 克溶解在 6 克 DI 水中的 V50 和 6 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0402] 在 64°C 下,通过将 1.1 克 V50 在 5.6 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。到 19.5 分钟时,将温度设定点逐步升高至 90°C,此时批料为 69.4°C。在 23 分钟时,当批料为 70.5°C,将补料泵打开,用于延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 81°C,并将过程保持 1 小时 10 分钟。

[0403] 此时,温度为 80°C,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 3 小时 52 分钟时,加入 119 克热 (70-80°C) DI 水,其使内含物变成白色并且粘度急剧增加。加入另外 199.57 克水和 155 克 IPA 以降低粘度,这使搅拌器马达在 4 小时 19 分钟时停止。粘度继续上升,并在 5.5 小时加入另外 180 克水,并将喷射继续进行另外 30 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并在几周后在转移至新容器期间加入 3.0 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是珠光状粘稠液体。

[0404] 实施例 27

[0405] 通过将 62.73 克 M1、26.69 克 M4、17.60 克 M5、23.82 克 M6、15.05 克 M7、68.50 克 M3、46.12 克 M2 和 38.96 克 M8 与 110.05 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0406] 将单体混合物加温至 50°C,并取 206 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70°C 水浴中加热至 63°C。向剩余的 309 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 8 克 DI 水中的 V50 和 8 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0407] 在 63°C 下,通过将 1.4 克 V50 在 7 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。混合物在 1.5 分钟内变成云雾状。在 10.8 分钟时,将温度设定点调整至 87°C,并在 2.5 分钟后打开补料泵以延迟添加引发剂混合物。在 20 分钟时将热设定点再次升高至 90°C,随后在 8.5 分钟后直接添加引发剂 / 水。在 36 分钟时开始单体补料,此时温度为 67°C。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 75°C。将过程保持在 80°C 以上另外 2 小时 15 分钟。

[0408] 此时,温度为 76°C,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶

剂。在 25 分钟喷射后,向反应器直接加入 301.8 克热 (70-80℃) DI 水,并继续喷射。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并在几周后在转移至新容器期间加入 3.0 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0409] 实施例 28

[0410] 通过将 55.0 克 M5、82.5 克 M6、92.81 克 M3、30.94 克 M2 和 17.19 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0411] 将单体混合物加温至 50℃,并取 206 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 66℃ 水浴中加热至 60℃。向剩余的 309 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.5 克溶解在 8.5 克水中的 V50 和 8.5 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0412] 在 60℃ 下,通过将 1.5 克 V50 在 7.7 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在不到 1 分钟内混合物变为云雾状。到 8 分钟时,温度稳定地升高至 62.1℃,将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 84℃,并且温度设定点已被升高至 100℃。将过程保持在 77℃ 以上另外 1 小时 45 分钟。

[0413] 此时,温度为 78℃,向反应器直接加入 68.8 克水,其使粘度增加。在总共添加 321.88 克热 (70-80℃) DI 水后,内含物变得更加不透明。随后立即开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。喷射继续 3.5 小时,同时将温度逐步升高至 108℃ 的设定点。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0414] 实施例 29

[0415] 通过将 55.0 克 M5、82.5 克 M6、61.92 克 M3、61.88 克 M2 和 17.23 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0416] 将单体混合物加温至 50℃,并取 199 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 62℃。向剩余的 299 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.65 克溶解在 9 克水中的 V50 和 9 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0417] 在 62℃ 下,通过将 1.65 克 V50 在 8.4 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在不到 1 分钟内混合物变为云雾状。到 18.4 分钟时,在将设定点逐渐升高至 90℃ 后温度稳定地上升至 82℃,将补料泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 75℃,并且温度设定点已增加至 100℃。将过程保持在 75℃ 以上另外 1 小时 50 分钟。

[0418] 此时,温度为 75℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶

剂。在 12 分钟喷射后,加入 250 克热 (70-80℃)DI 水,内含物变得透亮。另外加入 76 克水使混合物再次变白。将喷射继续进行 2 小时 40 分钟,并将温度升高至 104℃设定点。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0419] 实施例 30

[0420] 通过将 110.06 克 M4、13.77 克 M5、13.79 克 M6、82.57 克 M3 和 68.75 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0421] 将单体混合物加温至 50℃,并取 204 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 68℃水浴中加热至 62℃。向剩余的 305 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.27 克溶解在 6.9 克水中的 V50 和 6.9 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。在 62℃下,通过将 1.27 克 V50 在 6.6 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。内含物在不到 2.5 分钟内达到 94℃,并将补料泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物。

[0422] 单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到 4.5 分钟时,内含物轻微沸腾并且粘度显著增加。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 73℃,并且温度设定点已增加至 92℃。将过程保持另外 1 小时 45 分钟。

[0423] 此时,温度为 71℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 30 分钟喷射后,加入 322 克热 (70-80℃)DI 水,14 分钟后将温度设定点升高至 98℃。将喷射继续进行另外 2 小时 40 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.06 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0424] 实施例 31

[0425] 通过将 103.73 克 M1、82.50 克 M2、82.50 克 M6、137.5 克 M3 和 17.25 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0426] 将单体混合物加温至 50℃,并取 208 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃水浴中加热至 63℃。向剩余的 312 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.49 克溶解在 8.25 克水中的 V50 和 8.25 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0427] 在 63℃下,通过将 1.50 克 V50 在 7.43 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。内含物在不到 2 分钟内变成云雾状和白色。到 7 分 40 秒时,随着温度缓慢升高至 65℃,将补料泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 79℃,并且温度设定点已逐步增加至 98℃。将过程保持另外 1 小时 30 分钟。

[0428] 此时,温度为 73℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶

剂。在 10 分钟喷射后,加入 327 克热 (70-80℃)DI 水,并将温度设定点升高至 102℃。最后将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.06 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透亮的粘稠液体。

[0429] 实施例 32

[0430] 通过将 51.86 克 M1、55.01 克 M5、82.50 克 M6、41.28 克 M3 和 68.75 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0431] 将单体混合物加温至 50℃,并取 208 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 69℃ 水浴中加热至 64℃。向剩余的 312 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.5 克溶解在 8.5 克水中的 V50 和 8.25 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0432] 在 64℃ 下,通过将 1.50 克 V50 在 7.7 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。内含物的粘度在不到 4 分钟内已经增加。到 8 分 40 秒时,随着温度缓慢升高至 71℃,将补料泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 78℃,并且温度设定点已逐步增加至 102℃。将过程保持另外 1 小时 30 分钟。

[0433] 此时,温度为 77℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。加入 325 克热 (70-80℃)DI 水,并在 30 分钟后将温度设定点升高至 106℃。喷射继续进行另外 2 小时 45 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.03 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0434] 实施例 33

[0435] 通过将 96.25 克 M5、82.50 克 M2、82.55 克 M3 和 17.20 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0436] 将单体混合物加温至 50℃,并取 199 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 75℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 299 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.8 克溶解在 9.8 克水中的 V50 和 9.8IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SY 计量泵向反应器延迟添加。

[0437] 在 65℃ 下,通过将 1.8 克 V50 在 8.9 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。内含物在 1 分钟内变成云雾状并混浊,并且温度已经快速升高至 73℃。在 3 分钟时,当温度已升至 79℃ 时,加入 14 克 IPA 以减缓升温。在 7 分钟时,随着温度略微降低至 77℃,将补料泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 77℃,并且温度设定点已逐步增加至 98℃。将过程保持另外 2 小时 12 分钟。

[0438] 此时,温度为 79℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶

剂。在 26 分钟喷射后,加入 322 克热 (70-80℃)DI 水,并且温度设定点已在 10 分钟之前升高至 104℃。将喷射继续进行另外 2 小时 45 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.03 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0439] 实施例 34

[0440] 通过将 29.04 克 M1、13.35 克 M4、8.80 克 M5、30.41 克 M6、85.86 克 M3、74.58 克 M2 和 36.38 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0441] 将单体混合物加温至 50℃,并取 203 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 73℃ 水浴中加热至 64℃。向剩余的 305 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 8.0 克水中的 V50 和 7.7 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0442] 在 64℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 7.2 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。内含物在 1.5 分钟内已变成白色。在 11 分钟时,温度为 65℃,将温度设定点增加至 88℃。到 13 分钟时,设定点再次增加至 94℃,将补料泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 76℃。将过程保持另外 1 小时 45 分钟。

[0443] 此时,温度为 71℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在接近 1 小时喷射后,加入 50 克热 (70-80℃)DI 水,内含物变得透亮。最后添加另外 277 克水使内含物变回白色,并且温度设定点已在 45 分钟前升高至 104℃。将喷射继续进行另外 2 小时,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.05 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0444] 实施例 35

[0445] 通过将 86.46 克 M1、41.35 克 M7、82.50 克 M6、68.78 克 M3 和 17.21 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0446] 将单体混合物加温至 50℃,并取 206 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 63℃。向剩余的 310 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 8.0 克水中的 V50 和 7.7 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0447] 在 63℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 7.2 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 4.5 分钟时,温度为 63℃,并将设定点增加至 88℃。在 15 分钟时,温度为 67℃,开始延迟引发剂混合物以诱导升温。到 27 分钟时,温度仍停留在 67℃,向反应器装料中直接加入 0.7 克 V50 与 3.7 克 DI 水的第二引发剂混合物。在 30.5 分钟时,打开单体补料,温度为 69℃。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 79℃,温度设定点已逐步升高至 98℃。将过程保持另外 2 小时 7 分钟。

[0448] 此时,温度为 74℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 1 小时 20 分钟喷射后,加入 328 克热 (70-80℃)DI 水,并将温度设定点升高至 106℃。喷射继续进行另外 2 小时 40 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.06 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0449] 实施例 36

[0450] 通过将 109.98 克 M4、75.63 克 M3、75.64 克 M2 和 17.35 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0451] 将单体混合物加温至 50℃,并取 199 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 69℃ 水浴中加热至 64℃。向剩余的 299 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 8.0 克水中的 V50 和 7.7 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0452] 在 64℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 7.2 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 5 分钟时,温度为 67℃,并将设定点升高至 92℃。也开始延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 73℃,并将过程保持另外 2 小时 43 分钟。

[0453] 此时,温度为 72℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。将温度设定点升高至 98℃。在 39 分钟喷射后,加入 326 克热 (70-80℃)DI 水,内含物变白。将喷射继续进行另外 2 小时 23 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.07 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0454] 实施例 37

[0455] 通过将 41.26 克 M7、89.45 克 M3、89.48 克 M2 和 68.82 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0456] 将单体混合物加温至 50℃,并取 204 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 305 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.5 克溶解在 8.5 克水中的 V50 和 8.5 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0457] 在 65℃ 下,通过将 1.5 克 V50 在 7.7 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在约 2 分钟时,内含物已变成云雾状。在 8 分钟时,温度为 66℃,将加热设定点增加至 92℃,开始延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 79℃,并将过程保持另外 1 小时 45 分钟。

[0458] 此时,温度为 77℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂,并加入 323 克热 (70-80℃)DI 水。14 分钟后将温度设定点升高至 104℃。将喷射继续进行另外 2 小时 2 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.03 克 10%过氧化氢水溶液作

为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0459] 实施例 38

[0460] 通过将 47.56 克 M1、110.05 克 M4、27.50 克 M5、13.76 克 M3、51.52 克 M2 和 42.97 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0461] 将单体混合物加温至 50℃,并取 205 克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 308 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 7.7 克水中的 V50 和 7.4 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0462] 在 65℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 7.0 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在约 2 分钟时,温度已上升至 88℃,向内含物加入 12.17g IPA 以冷却反应。在 4 分钟时,温度为 84℃,开始延迟添加单体混合物。两分钟后,在 79℃ 下,打开引发剂补料泵。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 75℃,并将过程保持另外 1 小时 45 分钟。

[0463] 此时,温度为 75℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。16 分钟后将温度设定点升高至 104℃。在 55 分钟喷射后,加入 323 克热(70-80℃)DI 水。喷射继续进行另外 2 小时 8 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.06 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0464] 实施例 39

[0465] 通过将 29.00 克 M1、21.27 克 M7、20.20 克 M4、8.81 克 M5、11.95 克 M6、85.80 克 M3、74.58 克 M2 和 34.72 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0466] 将单体混合物加温至 50℃,并取 203 克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 305 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 8.0 克水中的 V50 和 7.7 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0467] 在 65℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 7.2 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在约 1 分钟时,内含物在已经变白。到 12 分钟时,产生的热量很少,将温度设定点升高至 92℃,并开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 79℃,1 分钟后将设定点升高至 98℃,并将过程保持另外 2 小时 32 分钟。

[0468] 此时,温度为 72℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。将温度设定点逐步升高至 108℃。在 3 分钟喷射后,加入 322 克热(70-80℃)DI 水。将喷射继续进行另外 2 小时 15 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.04 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是珠光状粘稠液体。

[0469] 实施例 40

[0470] 通过将 20.61 克 M7、82.50 克 M6、158.13 克 M3 和 17.60 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0471] 将单体混合物加温至 50℃,并取 209 克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 71℃ 水浴中加热至 66℃。向剩余的 300 克单体混合物加入 27.7 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 8.0 克水中的 V50 和 7.7 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0472] 在 66℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 7.2 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在添加后约 6 分钟时,在温和升温的稳定期,开始延迟添加单体和引发剂混合物,并将温度设定点升高至 94℃。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 78℃,内含物具有黄棕/浅褐色。将过程保持另外 1 小时 27 分钟。

[0473] 此时,温度为 78℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。19 分钟后将温度设定点逐渐升高至 104℃。在 43 分钟喷射后,加入 323 克热(70-80℃) DI 水。喷射继续进行另外 2 小时 24 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.05 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0474] 实施例 41

[0475] 通过将 41.36 克 M7、96.25 克 M4、103.13 克 M3 和 43.06 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0476] 将单体混合物加温至 50℃,并取 201 克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 77℃ 水浴中加热至 66℃。向剩余的 302 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 8.0 克水中的 V50 和 7.7 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0477] 在 66℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 7.2 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在添加后 2-3 分钟之间,内含物已变成白色/混浊。到 11 分钟时,温度为 76℃,将温度设定点增加至 94℃,开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 76℃,并将过程保持另外 1 小时 44 分钟。

[0478] 此时,温度为 76℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。13 分钟后,将温度设定点升高至 104℃。在 41 分钟喷射后,加入 322 克热(70-80℃) DI 水。喷射继续进行另外 2 小时 17 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.07 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是珠光状粘稠液体。

[0479] 实施例 42

[0480] 通过将 82.50 克 M6、103.14 克 M3、34.39 克 M2 和 68.79 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0481] 将单体混合物加温至 50℃, 并取 204 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 30 分钟, 同时通过浸泡在 69℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 305 克单体混合物加入 27.6 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中, 用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.5 克溶解在 8.0 克水中的 V50 和 8.0 克 IPA 构成的引发剂混合物, 用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0482] 在 65℃ 下, 通过将 1.5 克 V50 在 7.3 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1-2 分钟之间, 内含物已变得混浊。到 6 分钟时, 温度为 66℃, 将温度设定点增加至 96℃, 开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送, 引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时, 温度为 77℃, 并将过程保持另外 1 小时 18 分钟。

[0483] 此时, 温度为 75℃, 开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 1 小时 7 分钟喷射后, 加入 323 克热 (70-80℃) DI 水, 并将温度设定点升高至 104℃。喷射继续进行另外 2 小时 25 分钟, 将聚合物溶液冷却至室温, 并加入 3.04 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0484] 实施例 43

[0485] 通过将 17.29 克 M1、41.25 克 M7、6.87 克 M4、6.88 克 M5、82.50 克 M6、27.50 克 M3、41.40 克 M2 和 68.75 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌, 制备单体混合物。

[0486] 将单体混合物加温至 50℃, 并取 205 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 30 分钟, 同时通过浸泡在 69℃ 水浴中加热至 64℃。向剩余的 307 克单体混合物加入 27.6 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中, 用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.7 克溶解在 9.3 克水中的 V50 和 8.8 克 IPA 构成的引发剂混合物, 用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0487] 在 64℃ 下, 通过将 1.7 克 V50 在 8.3 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 2-3 分钟之间, 内含物已变得混浊。到 10 分钟时, 温度为 67℃, 将温度设定点增加至 95℃, 开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送, 引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在 1 小时 4 分钟时, 单体补料结束, 当内含物开始沸腾时关闭加热器。6 分钟后重新打开加热, 设定为 84℃。到引发剂混合物已递送至反应器时, 温度为 66℃, 设定点升高至 89℃, 并将过程保持另外 1 小时 56 分钟。

[0488] 此时, 温度为 73℃, 开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 38 分钟喷射后, 加入 322 克热 (70-80℃) DI 水, 并将温度设定点升高至 104℃。粘度也增加。喷射继续进行另外 2 小时 27 分钟, 将聚合物溶液冷却至室温, 并加入 3.05 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0489] 实施例 44

[0490] 通过将 77.80 克 M1、13.74 克 M7、109.98 克 M4、13.75 克 M6、13.76 克 M3、48.11 克 M2 和 17.25 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌, 制备单体混合物。

[0491] 将单体混合物加温至 50℃, 并取 206 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 30 分钟, 同时通过浸泡在 73℃ 水浴

中加热至 62℃。向剩余的 309 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.3 克溶解在 7.4 克水中的 V50 和 7.2 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0492] 在 62℃下,通过将 1.3 克 V50 在 6.9 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。到 8 分钟时,当温度升至 67℃时,将温度设定点升高至 92℃,并开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在 30 分钟时,将温度设定点升高至 96℃,并在 29 分钟后,观察到白色粒子漂浮在批料中。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 70℃,并将过程保持另外 1 小时 47 分钟。

[0493] 此时,温度为 72℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。将温度设定点升高至 104℃。在 1 小时 29 分钟喷射后,加入 320 克热 (70-80℃)DI 水。喷射继续进行另外 1 小时 28 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.03 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是珠光状粘稠液体。

[0494] 实施例 45

[0495] 通过将 87.31 克 M1、16.50 克 M7、6.87 克 M6、58.44 克 M3、103.16 克 M2 和 25.78 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0496] 将单体混合物加温至 50℃,并取 207 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃水浴中加热至 64℃。向剩余的 311 克单体混合物加入 27.7 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 7.4 克水中的 V50 和 7.4 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0497] 在 64℃下,通过将 1.4 克 V50 在 7.1 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在不到 1 分钟内,内含物已变混浊。到 11 分钟时,温度为 66℃时,将温度设定点升高至 96℃,并开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 77℃,并将过程保持另外 1 小时 38 分钟。

[0498] 此时,温度为 74℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。1 分钟后,将温度设定点升高至 104℃。在 1 小时 47 分钟喷射后,加入 306 克热 (70-80℃)DI 水。将已停止运行的加热器设定在 102℃。喷射继续进行另外 1 小时 30 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.05 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0499] 实施例 46

[0500] 通过将 82.12 克 M1、41.27 克 M7、48.30 克 M5、65.30 克 M3 和 68.72 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0501] 将单体混合物加温至 50℃,并取 210 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 69℃水浴中加热至 64℃。向剩余的 315 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex

加液漏斗中,用于使用FMI QG-50-1CKC计量泵向反应器延迟添加。向50ml注射器筒加入由1.8克溶解在9.7克水中的V50和9.7克IPA构成的引发剂混合物,用于使用FMI QG-6-OSSY计量泵向反应器延迟添加。

[0502] 在64℃下,通过将1.8克V50在8.8克DI水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在约2分钟内,内含物已变白。到7分钟时,温度已升高至73℃,将温度设定点升高至94℃,开始延迟添加单体混合物。1分钟后,开始延迟添加引发剂混合物。单体混合物已被调整至在60分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在90分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为76℃,1.5小时后将温度设定点升高至96℃。将过程保持另外1小时55分钟。

[0503] 此时,温度为74℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。43分钟后,将温度设定点升高至104℃,内含物具有粉红色。在1小时3分钟喷射后,加入303克热(70-80℃)DI水。喷射继续进行另外2小时1分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入3.03克10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是珠光状粘稠液体。

[0504] 实施例 47

[0505] 通过将56.30克M1、41.26克M7、134.06克M3和68.77克M8与220克IPA在一起搅拌,制备单体混合物。

[0506] 将单体混合物加温至50℃,并取208克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的1L玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射30分钟,同时通过浸泡在70℃水浴中加热至5℃。向剩余的312克单体混合物加入27.6克另外的IPA并倒入500ml Pyrex加液漏斗中,用于使用FMI QG-50-1CKC计量泵向反应器延迟添加。向50ml注射器筒加入由1.4克溶解在7.7克水中的V50和7.7克IPA构成的引发剂混合物,用于使用FMI QG-6-OSSY计量泵向反应器延迟添加。

[0507] 在65℃下,通过将1.4克V50在7.2克DI水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在6-7分钟之间,内含物已变白。到9分钟时,温度为71℃,将温度设定点升高至98℃,开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在60分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在90分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为73℃。将过程保持另外1小时45分钟。

[0508] 此时,温度为74℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。18分钟后,将温度设定点升高至104℃。此时加入321克热(70-80℃)DI水。喷射继续进行另外3小时5分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入3.07克10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是珠光状粘稠液体。

[0509] 实施例 48

[0510] 通过将41.26克M7、96.26克M5、92.82克M3、30.90克M2和17.30克M8与220克IPA在一起搅拌,制备单体混合物。

[0511] 将单体混合物加温至50℃,并取199克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的1L玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射30分钟,同时通过浸泡在70℃水浴中加热至65℃。向剩余的299克单体混合物加入27.8克另外的IPA并倒入500ml Pyrex加液漏斗中,用于使用FMI QG-50-1CKC计量泵向反应器延迟添加。向50ml注射器筒加入由2.2克溶解在12.1克水中的V50和12.1克IPA构成的引发剂混合物,用于使用FMI

QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0512] 在 65℃ 下, 通过将 2.2 克 V50 在 11.0 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 9 分钟时, 温度略微升高到 66℃, 将温度设定点升高至 96℃, 开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送, 引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在约 1 小时时, 温度为 74℃, 内含物呈现出橙色色调。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时, 温度为 81℃。将过程保持另外 1 小时 38 分钟。

[0513] 此时, 温度为 75℃, 开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。将温度设定点升高至 104℃。在 1 小时 24 分钟喷射后, 加入 326 克热 (70-80℃) DI 水。喷射继续进行另外 2 小时 9 分钟, 将聚合物溶液冷却至室温, 并加入 3.12 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0514] 实施例 49

[0515] 通过将 42.00 克 M7、55.00 克 M4、41.25 克 M6、61.88 克 M3、61.91 克 M2 和 18.19 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌, 制备单体混合物。

[0516] 将单体混合物加温至 50℃, 并取 199 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 30 分钟, 同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 63℃。向剩余的 299 克单体混合物加入 27.6 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中, 用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.7 克溶解在 9.4 克水中的 V50 和 8.8 克 IPA 构成的引发剂混合物, 用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0517] 在 63℃ 下, 通过将 1.7 克 V50 在 8.3 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 7 分钟时, 温度略微升高至 65℃, 将温度设定点升高至 96℃, 开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送, 引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。在约 1 小时时, 温度为 74℃, 内含物呈现橙色色调, 其在约 40 分钟后变成黄色。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时, 温度为 75℃。将过程保持另外 1 小时 23 分钟。

[0518] 此时, 温度为 74℃, 开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。将温度设定点升高至 104℃。在 41 分钟喷射后, 加入 322 克热 (70-80℃) DI 水。喷射继续进行另外 2 小时 3 分钟, 将聚合物溶液冷却至室温, 并加入 3.07 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0519] 实施例 50

[0520] 通过将 41.25 克 M7、154.69 克 M3、51.58 克 M2 和 34.41 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌, 制备单体混合物。

[0521] 将单体混合物加温至 50℃, 并取 201 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 30 分钟, 同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 299 克单体混合物加入 27.8 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中, 用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.5 克溶解在 8.5 克水中的 V50 和 8.5 克 IPA 构成的引发剂混合物, 用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0522] 在 65℃ 下, 通过将 1.5 克 V50 在 7.7 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应

器来引发聚合。在 9 分钟时,温度略微升高至 67℃,将温度设定点升高至 96℃,开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 73℃。将过程保持另外 1 小时 23 分钟。

[0523] 此时,温度为 74℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。将温度设定点升高至 104℃。在 42 分钟喷射后,加入 322 克热 (70-80℃)DI 水。喷射继续进行另外 2 小时 47 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.04 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0524] 实施例 51

[0525] 通过将 57.99 克 M1、15.19 克 M7、26.69 克 M4、17.60 克 M5、23.85 克 M6、68.63 克 M3、46.06 克 M2 和 38.98 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0526] 将单体混合物加温至 50℃,并取 206 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 64℃。向剩余的 309 克单体混合物加入 28.8 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 7.7 克水中的 V50 和 7.7 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0527] 在 64℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 8.3 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,内含物已变白。在 5 分钟时,温度为 66℃,将温度设定点升高至 96℃。在 7 分钟时,温度略微升高至 67℃,开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 70℃。将过程保持另外 1 小时 23 分钟。

[0528] 此时,温度为 74℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。将温度设定点升高至 104℃。在 41 分钟喷射后,加入 322 克热 (70-80℃)DI 水。喷射继续进行另外 2 小时 48 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.08 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0529] 实施例 52

[0530] 通过将 91.25 克 M1、75.65 克 M4、72.19 克 M3 和 68.75 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0531] 将单体混合物加温至 50℃,并取 211 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 63℃。向剩余的 316 克单体混合物加入 28.3 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.0 克溶解在 5.5 克水中的 V50 和 5.5 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0532] 在 63℃ 下,通过将 1.0 克 V50 在 5.5 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,内含物变成云雾状,并在 2 分钟内变白。在 5.5 分钟时,温度为 71℃,将温度设定点升高至 96℃。在 7 分钟时,温度升高至 71℃,开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分

钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 74℃。将过程保持另外 2 小时 2 分钟。

[0533] 此时,温度为 73℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。将温度设定点升高至 104℃。在 49 分钟喷射后,加入 322 克热 (70-80℃)DI 水。喷射继续进行另外 2 小时 14 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.30 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是珠光状粘稠液体。

[0534] 实施例 53

[0535] 通过将 104.38 克 M9、55.01 克 M5、103.18 克 M3 和 17.48 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0536] 将单体混合物加温至 50℃,并取 200 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70℃ 水浴中加热至 64℃。向剩余的 300 克单体混合物加入 27.6 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.3 克溶解在 7.3 克水中的 V50 和 7.3 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0537] 在 64℃ 下,通过将 1.3 克 V50 在 7.7 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 4 分钟内,内含物已变混浊。在 5 分钟时,温度为 67℃,将温度设定点升高至 96℃,开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 74℃。将过程保持另外 1 小时 57 分钟。

[0538] 此时,温度为 73℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。将温度设定点升高至 104℃。在 52 分钟喷射后,加入 322 克热 (70-80℃)DI 水。喷射继续进行另外 2 小时 13 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.03 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是珠光状粘稠液体。

[0539] 实施例 54

[0540] 通过将 55.26 克 M1、41.26 克 M7、6.89 克 M6、58.49 克 M3、103.15 克 M2 和 25.80 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0541] 将单体混合物加温至 50℃,并取 205 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 67℃ 水浴中加热至 63℃。向剩余的 307 克单体混合物加入 27.8 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.5 克溶解在 8.5 克水中的 V50 和 8.5 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0542] 在 63℃ 下,通过将 1.5 克 V50 在 7.7 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,内含物已变成云雾状。在 6.5 分钟时,温度为 65℃,将温度设定点升高至 96℃。在 9 分钟时和 65℃ 下,开始延迟添加单体和引发剂混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 77℃。将过程保持另外 1 小时 40 分钟。

[0543] 此时,温度为 75℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶

剂。1 分钟后将温度设定点升高至 104℃。在 41 分钟喷射后,加入 322 克热 (70–80℃) DI 水。喷射继续进行另外 2 小时 18 分钟,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.03 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0544] 实施例 55

[0545] 通过将 52.5 克 M4、45.0 克 M3 和 12.1 克 M8 与 91.6 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0546] 将单体混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 15 分钟,同时通过浸泡在 73℃ 水浴中加热至 68℃。将由 0.25 克溶解在 2.25 克 DI 水中的 V50 和 2.5 克 IPA 构成的引发剂混合物全部一次加入到反应器中。

[0547] 在温度升高至 84℃ 2 分钟后,加入 15 克另外的异丙醇,温度下降到 80℃,与水浴温度匹配。

[0548] 在另外 13 分钟后,向反应器加入由 0.21 克溶解在 1.88 克 DI 水中的 V50 和 2.1 克 IPA 构成的混合物。然后使用 88℃ 的浴温将反应器内含物在 73–81℃ 继续保持 100 分钟。

[0549] 最后,将批料冷冷却至室温,得到 172 克透亮的醇性聚合物溶液,使用 Brookfield LVT 4 号测量轴以 60rpm 测量时,其粘度为 1,470 厘泊。将混合物用 61 克 DI 水容易地稀释,得到更粘稠的透亮聚合物溶液。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0550] 实施例 56

[0551] 通过将 78.0 克 M3、60.0 克 M5 和 15.1 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0552] 将单体混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 15 分钟,同时通过浸泡在 86℃ 水浴中加热至 76℃。将由 0.86 克溶解在 3.2 克水中的 V50 和 0.9 克 IPA 构成的引发剂混合物全部一次加入到反应器中。

[0553] 2 分钟后,温度升高至 91℃ 并回流。12 分钟后,透亮溶液的粘度显著增加,并且回流停止。将批料在 78℃ 保持另外 40 分钟,然后在抽气真空下进行氮气喷射。在 90 分钟的时间长度内间歇添加总共 106 克 DI 水,并伴随着溶剂移除。在 60℃ 下移除 227 克粘稠聚合物溶液,将其与用于漂洗反应器的另外 75 克 DI 水合并,得到约 350 克透亮液体。最终外观是透明的高度粘稠液体。

[0554] 实施例 57

[0555] 通过将 86.45 克 M1、138.50 克 M3、55.00 克 M5 和 17.29 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0556] 将单体混合物加温至 50℃,并取 206 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 68℃ 水浴中加热至 65℃。向剩余的 310 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0557] 在 65℃ 下,通过将 1.4 克 V50 在 5 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在不到 1.5 分钟内,反应器的内含物已变成云雾状,并且温度开始略微上升。此时将温度设定点调整至 90℃。在 3 分钟后,批料处于 68℃ 并且升温达到稳定,打开补料

泵以延迟添加引发剂混合物。在 5 分钟时,温度仍为 68℃,启动单体补料泵。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 76℃,内含物透亮并具有粉红色。将过程在 66℃ 以上保持另外 2 小时 30 分钟。

[0558] 此时,温度为 66℃,将设定点升高至 101℃。开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 1 小时 10 分钟喷射后,加入 87 克热 (70-80℃) DI 水,外观变成不透明。最后加入 238 克水使外观变成白色 / 不透明。喷射继续进行另外的 1 小时 15 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0559] 实施例 58

[0560] 通过将 132.6 克 M3、26.9 克 M4、16.3 克 M5 和 42.0 克 M8 与 135 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0561] 将单体混合物加温至 50℃,并取 158 克 (50%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 20 分钟,同时通过浸泡在 83℃ 水浴中加热至 78℃。向剩余的 160 克单体混合物加入 30.6 克另外的 IPA,用氮气喷射并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 0.8 克溶解在 4.1 克 DI 水中的 V50 和 4.1 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0562] 当将由 0.68 克溶解在 3.5 克 DI 水中的 V50 和 3.4 克 IPA 构成的引发剂混合物全部一次加入反应器时,聚合开始。

[0563] 内含物几乎立即首先变成浅蓝色,然后混浊变白,并且温度快速上升。1 分钟后,打开泵以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体和引发剂混合物已被调整至在 60 分钟内递送。在延迟添加的前 20 分钟期间将水浴温度逐步升高至 93℃,在此期间反应器温度趋于平稳接近 82℃。在单体和引发剂补料两者加完后 10 分钟,向混浊的溶液加入 80 克热 DI 水,将其转变成透明。我们加入另外 140 克热水,使批料变成雾状。然后加入另外 150 克 DI 水,其将内含物再次转变成混浊。在 77℃ 下,在 2 小时时间段内使用氮气喷射并伴有部分真空来移除溶剂蒸汽,然后冷却至室温。最终外观是不透明的粘稠液体。

[0564] 实施例 59

[0565] 通过将 122.4 克 M3、30.6 克 M4、21.0 克 M5 和 38.3 克 M8 与 127.5 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0566] 将单体混合物加温至 50℃,并取 170 克 (50%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 20 分钟,同时通过浸泡在 87℃ 水浴中加热至 76℃。向剩余的 170 克单体混合物加入 29.1 克另外的 IPA,用氮气喷射并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.1 克溶解在 5.5 克 DI 水中的 V50 和 5.5 克 IPA 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0567] 当将由 0.73 克溶解在 3.7 克 DI 水中的 V50 和 3.7 克 IPA 构成的引发剂混合物全部一次加入反应器时,聚合开始。

[0568] 内含物几乎立即首先变成浅蓝色,然后混浊变白,并且温度快速上升。4 分钟后,温

度稳定在 84℃,打开泵以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体和引发剂混合物已被调整至在 60 分钟内递送。在延迟添加的前 20 分钟期间将水浴温度逐步升高至 95℃。在单体和引发剂补料两者加完后 5 分钟,在 77℃下开始氮气喷射并伴有部分真空,以除去溶剂蒸汽。立即加入更多引发剂溶液,即在 5.8 克水中的 0.2 克 V50,然后在 2½ 小时的时间段内泵入总共 324 克 DI 水,同时继续在 75-76℃下移除溶剂。结束真空和喷射,然后冷却至室温。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0569] 实施例 60

[0570] 通过将 74.22 克 M1、37.22 克 M7、41.26 克 M2、82.52 克 M6 和 68.75 克 M8 与 220 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0571] 将单体混合物加温至 50℃,并取 210 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 69℃水浴中加热至 66℃。向剩余的 314 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.4 克溶解在 4.3 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 MeOH 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-OSSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0572] 在 66℃下,通过将 1.4 克在 2.5 克 DI 水中的 V50 和 2.5 克 MeOH 的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物开始升温并变成云雾状。在 5 分钟后,批料为白色,并且将温度设定点升高至 90℃。在 8 分钟时,内含物已升高至 79℃,并打开用于延迟添加单体和引发剂混合物两者的泵。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 76-78℃。内含物粘稠并为白色,将过程保持在 70℃以上另外 3 小时。

[0573] 此时,温度为 70℃,将设定点升高至 100℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 30 分钟喷射后,加入 111 克热 (70-80℃)DI 水,其将混合物转变成略微透明。加入另外 277 克水使批料再次转变成云雾状 / 不透明。喷射继续进行另外 1 小时 40 分钟。最后,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.0 克 10%过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0574] 实施例 61

[0575] 通过将 132.8 克 M3、40.8 克 M4 和 38.6 克 M8 与 127.5 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0576] 将单体混合物加温至 50℃,并取 170 克 (50%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 20 分钟,同时通过浸泡在 80℃水浴中加热至 71℃。向剩余的 169 克单体混合物加入 28.9 克另外的 IPA,用氮气喷射并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由溶解在 12.0 克 DI 水中的 1.2 克 V50 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-OSSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0577] 当将由溶解在 6.0 克 DI 水中的 0.6 克 V50 构成的引发剂混合物全部一次加入反应器时,聚合开始。

[0578] 内含物几乎立即变混浊和白色,并且温度快速上升。3 分钟后,温度稳定在 86℃,打开泵以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体和引发剂混合物已被调整至在 60 分钟

内递送。在延迟添加的前 20 分钟期间将水浴温度逐步升高至 90°C。在单体和引发剂补料两者加完后 8 分钟,加入 0.34 克 V50 溶解在 3.1 克水中的混合物,并将温度在 81°C 保持 25 分钟。然后向混浊溶液加入 65 克热 DI 水,使其透明。加入另外 321 克 DI 水,它变得更加粘稠和乳状。在 85°C 下,开始氮气喷射并伴有部分真空以进行 3 小时的除去溶剂蒸汽。结束真空和喷射,然后冷却至室温。最终外观是半透明的粘稠液体。

[0579] 实施例 62

[0580] 通过将 132.7 克 M3、40.8 克 M5 和 38.3 克 M8 与 140.2 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0581] 将单体混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 70°C 水浴中加热至 65°C。制备由 2.14 克溶解在 11.4 克 DI 水中的 V50 和 11.4 克 IPA 构成的引发剂混合物。通过向反应器全部一次加入 13.1 克引发剂混合物来启动聚合。

[0582] 内含物几乎立即变成浅蓝-白色并混浊,同时温度快速上升。3 分钟后,在溶剂回流下,温度稳定在 86°C,并将剩余的引发剂混合物全部一次加入。在接下来的 20 分钟内,将水浴温度逐步升高至 90°C。然后向混浊的溶液加入 87 克热 DI 水,使其透明。加入另外 215 克 DI 水,它变得更加粘稠和乳状。将产物倒入敞口盘中,并在 60°C 的真空烘箱中保持 14 小时。最终外观是半透明的高度粘稠液体。

[0583] 实施例 63

[0584] 通过将 134.0 克 M3、41.2 克 M5 和 38.6 克 M8 与 128.8 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0585] 将单体混合物加温至 50°C,并取 170 克 (50%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 20 分钟,同时通过浸泡在 70°C 水浴中加热至 66°C。将剩余的 169 克单体混合物用 15.9 克 IPA 和 16.7 克 DI 水稀释,用氮气喷射并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由 1.28 克溶解在 6.8 克 IPA 中的 V50 和 6.8 克水构成的引发剂混合物,用于使用 FMIQG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0586] 当将由 0.64 克溶解在 3.4 克 IPA 中的 V50 和 3.4 克 DI 水构成的引发剂混合物全部一次加入反应器时,聚合开始。

[0587] 在 1 分钟内,内含物开始变为浅蓝色和混浊,并且温度开始上升。3 分钟后,温度为 65°C,打开泵以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体和引发剂混合物已被调整至在 60 分钟内递送。在单体延迟添加期间将水浴温度逐步升高至达到 85°C。在单体和引发剂补料两者加完后 30 分钟,向蓝白色溶液加入 79 克热 DI 水,使其透明。加入另外 219 克 DI 水,它变得更加粘稠和乳状。在 75°C 下,开始氮气喷射并伴有部分真空以进行 1 小时的除去溶剂蒸汽。结束真空和喷射,然后冷却至室温。在静置 2 天后,沉降出几乎透明的水层,并取出 99 克。

[0588] 将剩余的粘稠聚合物溶液重新加热,并在 55°C 下真空汽提 90 分钟,并再次冷却,得到 337 克。最终外观是半透明的粘稠流体。

[0589] 实施例 64

[0590] 通过将 103.1 克 M3、9.2 克 M4、6.3 克 M7 和 129.1 克 M1 与 165 克 IPA 在一起搅拌,

制备单体混合物。

[0591] 向一半 (206 克) 的单体混合物加入 17.2 克 M8, 用氮气喷射, 加温至 50°C 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中, 用于使用 FMIQG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。将剩余的一半单体混合物用 38.5 克 IPA 进一步稀释, 并装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 20 分钟, 同时通过浸泡在 72°C 水浴中加热至 63°C。制备由 1.1 克溶解在 8.9 克 DI 水中的 V50 和 17.4 克 M8 构成的起始混合物。

[0592] 制备由 1.50 克溶解在 8.25 克 DI 水中的 V50 和 8.25 克 IPA 构成的延迟添加引发剂混合物。将混合物加入到 50ml 注射器筒中, 用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加, 将泵调整至在 40 分钟内递送。

[0593] 通过向反应器全部一次加入起始混合物来启动聚合。在 2 分钟内, 内含物首先变成浅蓝色, 然后变成混浊的白色, 并且温度升高至 64°C。4 分钟后, 打开泵以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 40 分钟内递送。在延迟添加的前 20 分钟期间将水浴温度逐步升高至 84°C, 在此期间反应器温度趋于平稳接近 75°C。在单体和引发剂补料两者加完后 15 分钟, 在 79°C 下, 在 80 分钟时间段内使用氮气喷射并伴有部分真空来移除溶剂, 在此期间加入总共 383 克热 DI 水。尽管首先添加的 60 克水使批料转变得透明, 但剩余的水使其半透明, 然后十分混浊。在冷却过夜后, 将粘稠和均匀的混浊液体重新加热, 并在 75-78°C 下继续施加真空和氮气喷射另外 5 小时, 在此期间加入另外 480 克热 DI 水以降低粘度。在 20°C 下的最终外观是不透明、不流动的糊状物。

[0594] 实施例 65

[0595] 通过将 103.2 克 M3、103.2 克 M2 和 55.0 克 M6 与 165 克 IPA 在一起搅拌, 制备单体混合物。

[0596] 向一半 (213 克) 的单体混合物中加入 8.6 克 M8, 用氮气喷射, 加温至 50°C 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中, 用于使用 FMIQG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。将剩余的一半单体混合物用 28.6 克 IPA 进一步稀释, 并装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 20 分钟, 同时通过浸泡在 73°C 水浴中加热至 63°C。制备由 1.24 克溶解在 8.8 克 DI 水中的 V50 和 8.6 克 M8 构成的起始混合物。

[0597] 制备由 1.9 克溶解在 10.3 克 DI 水中的 V50 和 10.3 克 IPA 构成的延迟添加引发剂混合物。将混合物加入到 50ml 注射器筒中, 用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加, 将泵调整至在 60 分钟内递送。

[0598] 通过向反应器全部一次加入起始混合物来启动聚合。内含物很快变混浊, 温度在 30 分钟内缓慢升高至 71°C, 粘度增加。将水浴温度逐步升高至 80°C, 同时向批料加入另外 6.4 克 DI 水。在开始后 80 分钟, 向批料加入溶解在 2.5 克 DI 水中的 0.25 克 V50 以重新开始聚合, 并打开泵以延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物泵已被调整至在 60 分钟内递送。在单体和引发剂补料两者加完后 15 分钟, 在 81°C 下, 在 90 分钟时间段内使用氮气喷射并伴有部分真空来移除溶剂, 在此期间向最初半透明的聚合物混合物加入总共 477 克热 DI 水。水的添加仅仅使混合物更混浊和不透明。在 50°C 放置 2 天后, 混合物已与底部的 211 克透明水层部分分离, 所述水层在经测量仅有 1.7% NV 固形物后丢弃。冷却的聚合物混合物太滑而不能使用 Brookfield 粘度计有效地测量。在 20°C 下的最终外观是不透明、滑溜的粘稠流体。

[0599] 实施例 66

[0600] 通过将 206.3 克 M3、41.3 克 M7 和 13.8 克 M6 与 165 克 IPA 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0601] 向一半 (213 克) 的单体混合物中加入 8.6 克 M8,用氮气喷射,加温至 50℃并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMIQG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。将剩余的一半单体混合物用 28.7 克 IPA 进一步稀释,并装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 20 分钟,同时通过浸泡在 76℃水浴中加热至 63℃。制备由 1.24 克溶解在 9.0 克 DI 水中的 V50 和 8.6 克 M8 构成的起始混合物。

[0602] 制备由 1.24 克溶解在 6.9 克 DI 水中的 V50 和 6.8 克 IPA 构成的延迟添加引发剂混合物。将混合物加入到 50ml 注射器筒中,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加,将泵调整至在 85 分钟内递送。

[0603] 通过向反应器全部一次加入起始混合物来启动聚合。

[0604] 内含物很快变得混浊和浅蓝色,同时温度缓慢略微升高。4 分钟后,打开泵以延迟添加引发剂和单体混合物两者。在延迟补料期间将水浴逐步升高至 80℃,当单体补料在 42 分钟内完成时,过程达到 76℃。在引发剂补料加完后 30 分钟,在 76℃下,在 3 小时时间段内使用氮气喷射并伴有部分真空来移除溶剂,在此期间向浅黄棕色不透明聚合物混合物中加入总共 539 克热 DI 水。在 20℃下的最终外观是不透明、滑溜的粘稠流体。

[0605] 实施例 67

[0606] 通过将 20.6 克 M3、68.8 克 M5 和 20.6 克 M2 与 79.8 克 IPA 在一起搅拌,制备起始单体混合物。

[0607] 将混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 20 分钟,同时通过浸泡在 71℃水浴中加热至 66℃。

[0608] 通过将 22.2 克 M3、73.3 克 M5、22.3 克 M2 和 36.9 克 M8 与 169 克 IPA 在一起搅拌,制备第二单体混合物。将其用氮气喷射,加温至 50℃并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。

[0609] 制备由 1.66 克溶解在 11.9 克 DI 水中的 V50 和 34.4 克 M8 构成的起始引发剂混合物。

[0610] 制备由 2.24 克溶解在 12.4 克 DI 水中的 V50 和 12.4 克 IPA 构成的延迟添加引发剂混合物。将混合物加入到 50ml 注射器筒中,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加,将泵调整至在 51 分钟内递送。

[0611] 通过向反应器全部一次加入起始混合物来启动聚合。温度在 3 分钟内非常快地升高至 90℃,并加入 15 克冷 IPA 以控制回流。启动用于延迟单体补料的泵,将其调整至在 60 分钟内完成。在另外 3 分钟后,在 84℃下,开始延迟添加引发剂的补料。在延迟补料期间将水浴逐步升高至 80℃,以将过程温度保持在 72 至 73℃附近。单体混合物泵已被调整至在 42 分钟内递送。在单体和引发剂补料加完后 20 分钟,在 75℃下,加入溶解在 2.6 克 DI 水中的 0.26 克 V50,并将过程在 75 度下保持另外 35 分钟。加入 268 克热 DI 水使半透明的溶液多少更透明一些。在 3 小时时间段内使用氮气喷射并伴有部分真空来移除溶剂,在此期间向几乎透明的聚合物混合物另外加入总共 351 克热 DI 水。

[0612] 将最后的粘稠聚合物液体在 50℃烘箱中保持过夜。在 20℃下的最终外观是半透

明的高度粘稠液体。

[0613] 实施例 68

[0614] 通过将 64.8 克 M1、27.6 克 M5 和 51.6 克 M3 与 137.3 克 IPA 在一起搅拌,制备起始单体混合物。

[0615] 将混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 20 分钟,同时通过浸泡在 71°C 水浴中加热至 66°C。

[0616] 通过将 64.9 克 M1、27.5 克 M5、51.6 克 M3 和 8.6 克 M8 与 83 克 IPA 在一起搅拌,制备第二单体混合物。将其用氮气喷射,加温至 50°C 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。

[0617] 制备由 1.1 克溶解在 8.9 克 DI 水中的 V50 和 8.6 克 M8 构成的起始引发剂混合物。

[0618] 制备由 1.6 克溶解在 9.1 克 DI 水中的 V50 和 9.1 克 IPA 构成的延迟添加引发剂混合物。将混合物加入到 50ml 注射器筒中,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0619] 通过向反应器全部一次加入起始混合物来启动聚合。温度在 10 分钟内升高至 69°C,启动用于延迟单体和引发剂补料的泵,将其调整至在 50 分钟内完成。在补料期间将过程温度保持稳定在 68-71°C,然后将温度升高至 80°C 另外 1 小时。然后在 18 分钟内缓慢泵入 302 克 DI 水,使溶液更粘稠和透明。在 2 小时时间段内使用氮气喷射并伴有部分真空来移除溶剂,在此期间加入总共 185 克热 DI 水,聚合物混合物变得不透明并粘稠得多。

[0620] 将最后的粘稠聚合物液体在 50°C 烘箱中保持过夜。在 20°C 下的最终外观是不透明的白色、十分粘稠的糊状物。

[0621] 实施例 69

[0622] 通过将 398.6 克 M3 和 165.8 克 M8 与 217 克 IPA 和 272 克 1,3-丁二醇 (BD) 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0623] 将部分单体混合物、即 263.1 克 (25%) 装入装配有不锈钢搅拌器和 Friedrichs 回流冷凝器的 1L 夹套玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 60 分钟,同时通过控制夹套温度加热至 60°C。将剩余的 790.3 克单体混合物倒入 1000ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-20-2CSC 计量泵向反应器延迟添加。将单体加液漏斗包裹在电加热带中并将单体混合物加热至 35-40°C,用于向反应器添加。向 125ml 加液漏斗加入由溶解在 48.0 克 DI 水中的 6.25 克 V50 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-20-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0624] 在 60°C 下,通过将 1.7 克 V50 在 8.8 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 30 秒内,反应器的内含物开始升温,但是保持透明。在 1 分钟内,内含物的温度已升高至 70°C,并打开单体延迟补料泵。当反应器内含物在 3 分钟时达到峰值放热时,打开引发剂延迟补料泵。单体混合物已被调整至在 62 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。定期搅拌 Pyrex 漏斗中的单体混合物以维持均匀外观。将反应器夹套温度逐步升高至 77°C,而到 15% 的单体混合物已递送至反应器时反应器温度缓慢降低至 75°C。内含物粘稠并保持几乎透明。在所有引发剂混合物已递送后,将反应器在 75°C 保持另外 2 小时。

[0625] 在保持 2 小时后,向反应器加入 5.9 克叔丁基过氧化氢 (70wt%, 在水中) 驱逐剂

(chaser),然后在 20 分钟时间内向反应器加入 3.0 克脱水羟基甲磺酸单钠盐(SFS)和 27.5 克水。驱逐继续 30 分钟,并将聚合物溶液冷却至 35°C,以转移到旋转蒸发器。通过将旋转蒸发器的温度维持在 65°C 并将真空从 250mbar 缓慢增加至 20mbar,在 5 小时时间内从聚合物溶液除去挥发性溶剂。获得的最终聚合物溶液为透亮的粘稠液体。

[0626] 实施例 70

[0627] 通过将 408.1 克 M1 和 50.2 克 M8 与 329 克 IPA 和 167 克去离子水在一起搅拌,制备单体混合物。

[0628] 将部分单体混合物、即 264.7 克(28%)装入装配有不锈钢搅拌器和 Friedrichs 回流冷凝器的 1L 夹套玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 60 分钟,同时通过控制夹套温度加热至 65°C。将剩余的 690.6 克单体混合物倒入 1000ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMIQG-20-2CSC 计量泵向反应器延迟添加。将单体加液漏斗包裹在电加热带中并将单体混合物加热至 35-40°C,用于向反应器添加。向 125ml 加液漏斗加入由溶解在 37.0 克 DI 水中的 4.2 克 V50 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-20-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0629] 在 65°C 下,通过将 1.1 克 V50 在 7.0 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 2 分钟内,反应器的内含物开始升温,但是保持透明。在 9 分钟后,内含物的温度已升高至 69°C,并打开泵用于延迟添加引发剂和单体混合物两者。单体混合物已被调整至在 53 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 93 分钟内递送。将反应器夹套温度逐步升高至 84°C,而到所有单体混合物已递送至反应器时反应器温度缓慢升高至 75°C。内含物粘稠并保持几乎透明。在所有引发剂混合物已递送后,将反应器在 75°C 保持另外 2 小时。

[0630] 在保持 2 小时后,向反应器加入 5.8 克叔丁基过氧化氢(70wt%,在水中)驱逐剂,然后在 20 分钟时间内向反应器加入 3.0 克 SFS 和 27.5 克水。驱逐继续 30 分钟。然后向反应器加入 205 克 BD,将聚合物溶液冷却至 35°C,以转移到旋转蒸发器。通过将旋转蒸发器的温度维持在 65°C 并将真空从 250mbar 缓慢增加至 20mbar,在 5 小时时间内从聚合物溶液除去挥发性溶剂。获得的最终聚合物溶液为透亮的粘稠液体。

[0631] 实施例 71

[0632] 通过将 120.7 克 M1、96.3 克 M3、41.25 克 M6 和 51.6 克 M8 与 55 克 IPA 和 165 克 BD 在一起搅拌,制备单体混合物。

[0633] 将单体混合物加温至 50°C,并取 212 克(40%)装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中,然后用干燥的氮气喷射 30 分钟,同时通过浸泡在 67°C 水浴中加热至 65°C。向剩余的 318 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中,用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由溶解在 12.1 克 DI 水中的 1.4 克 V50 构成的引发剂混合物,用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0634] 在 65°C 下,通过将 1.3 克 V50 在 7.2 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。在 1 分钟内,反应器的内含物开始升温,但是保持透明。在 8 分钟后,内含物的温度已升高至 80°C,并将泵打开以延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。将水浴温度逐步升

高至 76℃, 而到所有单体混合物已递送至反应器时反应器温度缓慢升高至 73℃。内含物粘稠并保持几乎透明。在所有引发剂混合物已递送后, 将反应器进一步加热, 并将过程保持在 80-85℃ 另外 2 小时。

[0635] 然后开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。喷射 15 分钟后, 加入 1.45 克在 17.4 克 BD 中的 V50 和 1.8 克水的混合物, 并将喷射继续进行另外 2 小时。最后, 将聚合物溶液冷却至室温, 并加入 3.0 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透明的粘稠液体。

[0636] 实施例 72

[0637] 通过将 64.1 克 M3、13.8 克 M5 和 17.2 克 M8 与 81 克 IPA 在一起搅拌, 制备起始单体混合物。

[0638] 将混合物装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 20 分钟, 同时通过浸泡在 58℃ 水浴中加热至 55℃。

[0639] 通过将 149.5 克 M3、32.1 克 M5 和 40.1 克 M8 与 153 克 BD 在一起搅拌, 制备第二单体混合物。将其用氮气喷射, 加温至 50℃ 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中, 用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。

[0640] 制备由 0.73 克溶解在 3.3 克 DI 水中的 V50 和 3.3 克甲醇构成的起始引发剂混合物。

[0641] 制备由 3.70 克溶解在 16.7 克 DI 水中的 V50 和 16.7 克甲醇构成的延迟添加引发剂混合物。将混合物加入到 50ml 注射器筒中, 用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加, 将泵调整至在 95 分钟内递送。

[0642] 通过向反应器全部一次加入起始混合物来启动聚合。温度在 3 分钟内快速升高至 68℃, 并启动用于延迟单体补料的泵, 将其调整至在 64 分钟内完成。在另外 1 分钟后, 开始延迟添加引发剂的补料。在延迟补料期间将水浴逐步升高至 80℃, 以将过程温度保持在约 70 至 74℃。在单体和引发剂补料加完后, 将反应器在 70℃ 下保持另外 90 分钟。通过加入 3.3 克叔丁基过氧化氢 (70wt%, 在水中) 启动驱逐步骤; 然后在 20 分钟时间内向反应器加入 1.8 克 SFS 和 16.5 克水, 然后在 65 至 70℃ 下保持另外 30 分钟。

[0643] 在 3 小时时间段内使用氮气喷射和部分真空来移除挥发性溶剂。在冷却至室温后, 获得透明粘稠聚合物溶液。

[0644] 实施例 73

[0645] 通过将 120.99 克 M1、41.27 克 M6、96.25 克 M3 和 51.60 克 M8 与 55 克 IPA 和 165 克甘油在一起搅拌, 制备单体混合物。

[0646] 将单体混合物加温至 50℃, 并取 212 克 (40%) 装入装配有不锈钢搅拌器和回流冷凝器的 1L 玻璃树脂反应器中, 然后用干燥的氮气喷射 30 分钟, 同时通过浸泡在 71℃ 水浴中加热至 68℃。向剩余的 318 克单体混合物加入 27.5 克另外的 IPA 并倒入 500ml Pyrex 加液漏斗中, 用于使用 FMI QG-50-1CKC 计量泵向反应器延迟添加。向 50ml 注射器筒加入由溶解在 12.1 克 DI 水中的 1.4 克 V50 构成的引发剂混合物, 用于使用 FMI QG-6-0SSY 计量泵向反应器延迟添加。

[0647] 在 68℃ 下, 通过将 1.4 克 V50 在 7 克 DI 水中的混合物全部一次加入搅拌的反应器来引发聚合。混合物是云雾状的。在不到 1 分钟内, 反应器温度已开始升高。在 3 分钟时,

将温度设定点调整至 90℃。在 5 分钟时,批料具有两个可见的相,温度为 71.5℃。此时打开补料泵以延迟添加引发剂和单体混合物。单体混合物已被调整至在 60 分钟内递送,引发剂混合物已被调整至在 90 分钟内递送。到所有单体和引发剂混合物已递送至反应器时,温度为 82.4℃,内含物为白色 / 不透明。将过程保持在 80℃ 以上另外 3 小时 10 分钟。

[0648] 此时,温度为 80℃,开始氮气喷射并接上吸水器以施加部分真空并移除挥发性溶剂。在 1 小时喷射后,直接向反应器加入 1.65 克 V50、13.20 克甘油和 7.15 克水的驱逐剂。将驱逐继续进行 1 小时 30 分钟,最后在 7 小时时,将聚合物溶液冷却至室温,并加入 3.03 克 10% 过氧化氢水溶液作为防腐剂。最终外观是透亮的粘稠液体。

[0649] 对于 73 个实施例中的每个来说,计算缔合的 Z 组成部分的重量占共聚物中固形物总重量的百分率,以及以所使用的特定起始单体混合物计离子原和离子单元的重量百分率。在实施例中,在每种情形中缔合的 Z 组成部分是具有 8 个或以上碳原子的烷基(即其是源自于单体 M1、M3 和 M9),全部离子和离子原单元是含有季铵基(即源自于单体 M8、M11 和 M13 的重复单元)或甲基丙烯酸基团(即源自于 M7 的重复单元)的单元。离子单元仅仅是含有季铵基的单元。还计算了两种比率:缔合的 Z 组成部分与离子基团的重量比,以及缔合的 Z 组成部分与离子原和离子基团的总和的重量比。表 1 还包含样品的某些测量值,包括共聚物在水中(5wt% 固形物)的 pH,最终聚合物在水中的溶液在 50 和 20℃ 下的粘度,以及当通过差示扫描量热术对移除水或溶剂后的最终聚合物(100wt% 固形物)进行测量时,融化热高于 3J/g 的任何吸热温度峰值的温度(单位为℃),其大部分发生在 20℃ 以下。对于粘度来说,在表 1 中出现空缺之处没有获得测量值;在温度峰值一列中出现虚线之处,没有观察到符合所陈述的判据的温度峰值。

[0650] 表 1

[0651]

聚合物实施例号	缔合的% (计算值)	离子原的% (计算值)	离子的% (计算值)	缔合与离子原+离子的比率	缔合与离子的比率	pH (5%, 在 H ₂ O 中)	50°C下的粘度, Pas	20°C下的粘度, Pas	温度峰值, °C
1	20.9	15.0	15.0	1.39	1.39	3.2	35.6	410	3.1
2	29.6	15.0	15.0	1.97	1.97	5.0	0.4	1.6	-0.1
3	13.4	5.0	5.0	2.68	2.68	3.8	35.2	890	--
4	23.2	5.0	5.0	4.65	4.65	5.5	25		-37
5	20.9	15.0	15.0	1.39	1.39	3.4	15.2	200	2.7
6	29.6	15.0	15.0	1.97	1.97	4.2	2.2	9.8	-3.3
7	22.2	5.0	5.0	4.44	4.44	4.9	1.7	13.2	--
8	7.3	35.0	20.0	0.21	0.37	2.8	16.8	134	--
9	25.4	20.0	15.0	1.27	1.69	5.0	2.8	11.9	-3.2
10	13.6	20.0	20.0	0.68	0.68	3.1	0.8	248	22
11	7.8	10.0	5.0	0.78	1.55	4.9	0.2	36.4	23
12	17.8	10.0	10.0	1.78	1.78	3.3	5.5	24.5	--
13	6.4	10.0	5.0	0.64	1.28	4.6	11.9	224	--
14	10.3	10.0	10.0	1.03	1.03	3.5	3.4	48	--
15	13.7	10.0	10.0	1.37	1.37	3.4	27.8	875	-23.8
16	6.5	27.5	12.5	0.24	0.52	2.8	2.1	79	21
17	23.7	8.0	8.0	2.96	2.96	6.5	6.2	170	-17
18	6.6	10.0	10.0	0.66	0.66	3.7	9.5	520.0	4.8
19	6.1	5.0	5.0	1.22	1.22	4.5	19.0	334	--
20	15.3	5.0	5.0	3.06	3.06	4.4	0.5	73	--
21	20.9	15.0	15.0	1.39	1.39	3.1	3.0	25.4	15.9
22	19.0	5.0	5.0	3.80	3.80	6.6	12		--
23	4.7	35.0	20.0	0.13	0.24	3	5.0	100	--
24	7.8	20.0	20.0	0.39	0.39	3.8	1.2	33	25.8
25	6.0	5.0	5.0	1.20	1.20	4.5	6.3	14.7	21.8
26	8.6	5.0	5.0	1.72	1.72	3.9	9.9	230	-11.1
27	13.4	16.8	11.3	0.80	1.19	3.5	1.3	208	-8.9
28	14.3	5.0	5.0	2.85	2.85	4.8	9.3	93.5	-6.3

[0652]

Polymer Example Number	% Associative (calc)	% Ionogenic (calc)	% Ionic (calc)	Ratio Associative to Ionogenic + Ionic	Ratio Associative to Ionic	pH (5% in H ₂ O)	Viscosity @ 50°C, Pa·s	Viscosity @ 20°C, Pa·s	Thermal Peak, °C
29	9.5	5.0	5.0	1.90	1.90	6.2	0.5	13.8	-8.1
30	12.7	20.0	20.0	0.63	0.63	4.7	5.8	66	--
31	7.3	5.0	5.0	1.46	1.46	3.9	5.6	33.6	--
32	8.9	20.0	20.0	0.45	0.45	4.2	252	1870	--
33	12.7	5.0	5.0	2.54	2.54	5.8	1.2	6.4	-8.6
34	14.6	14.2	10.7	1.03	1.37	3.9	1.4	2.5	-6.0
35	14.9	20.0	5.0	0.75	2.98	3.8	9.7	192	--
36	11.6	5.0	5.0	2.32	2.32	5.4	0.1	0.5	-6.6
37	13.7	35.0	20.0	0.39	0.69	2.6	2.6	17.6	-13.6
38	4.5	12.5	12.5	0.36	0.36	4.1	4.9	74	--
39	14.6	18.4	10.7	0.80	1.37	3.1	13.4	140	-7.2
40	24.3	12.5	5.0	1.94	4.86	3.1	318		-6.9
41	15.8	27.5	12.5	0.58	1.27	2.9	65.6	580	--
42	15.8	20.0	20.0	0.79	0.79	3.7	10.8	150	--
43	5.1	35.0	20.0	0.15	0.25	2.9	15.0	332	-12.9
44	6.0	10.0	5.0	0.60	1.20	3.5	28.8		-11.1
45	13.4	13.5	7.5	0.99	1.78	3	1.9	14.4	--
46	14.2	35.0	20.0	0.40	0.71	4	66.4	1810	-3.7
47	23.4	35.0	20.0	0.67	1.17	2.7	14.4	159	2.1
48	14.3	20.0	5.0	0.71	2.85	5.5	21.2	198	--
49	9.5	20.0	5.0	0.48	1.90	2.9	268		-5.2
50	23.8	25.0	10.0	0.95	2.38	2.7	4.1	44	-8.5
51	13.4	16.8	11.3	0.80	1.19	3.6	13.6	264	--
52	15.7	20.0	20.0	0.78	0.78	2.9	12.2	615	--
53	20.8	5.0	5.0	4.16	4.16	4.8	25.4	1140	-0.7
54	11.8	22.5	7.5	0.52	1.57	2.9	4.6	168	-8.1
55	17.7	9.0	9.0	1.97	1.97			4.0	--
56	22.0	8.0	8.0	2.75	2.75	5.5	40	850	-24
57	25.5	5.0	5.0	5.09	5.09	4.3	12.9	1520	-3.1

[0653]

聚合物实施例号	缔合的% (计算值)	离子原的% (计算值)	离子的% (计算值)	缔合与离子原+离子的比率	缔合与离子的比率	pH (5%, 在 H ₂ O 中)	50°C下的粘度, Pa·s	20°C下的粘度, Pa·s	温度峰值, °C
58	27.5	15.0	15.0	1.83	1.83	5.1	2.1	4.4	-1.1
59	25.4	15.0	15.0	1.69	1.69	5.1	2.5	3.9	-5.1
60	3.5	35.0	20.0	0.10	0.17	2.8	11.9	173	--
61	27.5	15.0	15.0	1.83	1.83	4.2	0.4	1.9	-1
62	27.5	15.0	15.0	1.83	1.83	5.5	6.8	35.4	0.5
63	27.5	15.0	15.0	1.83	1.83	5.5	2.5	14.2	0.1
64	24.7	13.6	11.1	1.82	2.23	3.3	13.4		22.2
65	15.8	5.0	5.0	3.17	3.17	4.8	5.0		--
66	31.7	20.0	5.0	1.58	6.34	3.2	0.6	0.9	1.4
67	6.3	20.0	20.0	0.32	0.32	6.5	4.3	30	--
68	22.4	5.0	5.0	4.47	4.47	4.9	104		24.1
69	31.7	25.0	25.0	1.27	1.27	3.8	0.8	3.6	--
70	15.5	11.0	11.0	1.41	1.41	3.1	66		31.2
71	20.9	15.0	15.0	1.39	1.39	3.2	2.8	28.0	17.1
72	29.6	15.0	15.0	1.97	1.97	3.6	0.9	11.7	--
73	20.9	15.0	15.0	1.39	1.39	3.1	25.8	64.4	22.9

[0654] 掺有样品共聚物的示例性制剂的讨论

[0655] 将在实施例 1 至 72 中获得的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物作为成分独立地添加到在下面进一步描述的 6 种不同个人护理产品制剂的一种或多种中, 所述制剂被命名为系列 A 至 F。在系列 A 至 F 的制剂中, 以聚合物为 100% 计添加所指示的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物的量。制备这些制剂作为常用个人护理产品的代表和 / 或协助分析与对照制剂相比时通过使用共聚物所获得的特点。

[0656] A 系列制剂被设计作为例如在面部清洁剂中可能存在的低 pH 制剂的代表。该制剂具有在表 2 中反映出的总体组成。

[0657] 表 2- 低 pH 制剂 (A 系列)

[0658]

成分	重量%
A 相	
辛酸 / 癸酸甘油三酯	13.0

鲸蜡硬脂醇	2.0
鲸蜡硬脂醇醚 20	4.0
硬脂酸甘油酯	3.0
B 相	
水	补足
水杨酸	2.0
甘油	3.0
阳离子 / 阳离子原梳型共聚物	1.0
DMDM 乙内酰脲	0.5
合计	100.0

[0659] 对于将实施例 1 至 72 中形成的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物之一用于产生系列 A 制剂的每种情况来说,所述产生遵循同样的下述程序。首先,将所有 A 相成分一起加入到容器中并加热至 80°C。向独立的 B 相容器加入去离子 (DI) 水,并在加热下边混合边加入样品聚合物。以逐步方式,向 B 相容器加入甘油,然后加入水杨酸直至混合物达到 80°C 并且水杨酸完全溶解。向 B 相加入 A 相混合物,取消加热,并允许混合物冷却。当温度降低到低于 60°C 时,加入 DMDM 乙内酰脲。将制剂继续混合直至它冷却到室温。

[0660] 然后对 A 系列制剂进行研究,使用体外合成皮肤确定活性成分水杨酸的沉积有效性。通过将 2mg/cm² 的 A 系列制剂施加到皮肤上并按揉 30 秒来进行试验。在施加后,将皮肤留置干燥 15 分钟,然后浸泡在含有 30mL DI 水的培替氏培养皿中,使用光滑的磁力搅拌子进行搅拌,将速度设定为 300rpm。对于含有实施例 1 至 68 的共聚物的制剂的试验来说,将水温保持在接近体温 (35°C ± 2),对于含有实施例 69 至 72 的共聚物的制剂的试验来说,将水温维持在室温 (22°C ± 2)。

[0661] 在浸泡后 1、2、15 和 20 分钟,移除水样并通过 5 微米过滤器过滤。随后对这些样品进行高效液相色谱 (HPLC) 以分析从样品提取的水杨酸的量,从而允许计算沉积的水杨酸的量,然后将其在收集样品时的不同时间间隔内平均。

[0662] 本研究的结果显示在表 12 中,该表含有在系列 A 至 F 每种上进行的研究所获得的结果的详尽列举。

[0663] B 系列制剂被设计作为皮肤霜制剂的代表,只是包含了比通常存在的更高的水百分率,以研究由阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物提供的感官感觉。B 系列制剂具有在表 3 中反映出的总体组成。

[0664] 表 3- 皮肤霜 (B 系列)

[0665]

成分	重量%
A 相	
DI 水	补足
阳离子 / 阳离子原梳型共聚物	1.0
B 相	
甲氧基肉桂酸辛酯	1.0
鲸蜡硬脂醇	5.5
鲸蜡硬脂醇醚-25	0.5
合计	100.0

[0666] 对于将实施例 1 至 72 中形成的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物之一用于产生系列 B 制剂的每种情况来说,所述产生遵循同样的下述程序。首先,将所有 B 相成分一起加入到容器中并混合和加热至 80℃。向独立的容器加入 DI 水和阳离子 / 阳离子原梳型共聚物,也加热至 80℃并混合,此时向 A 相加入 B 相。将混合物冷却至 65℃并以 5000rpm 匀浆 3 分钟。将制剂继续混合直至它达到室温,并将 pH 调整至约 5.5。

[0667] 按照如下方案,由专业感官评估小组对 B 系列制剂的感官特征进行评估。

[0668] 在本研究中使用未润湿的手背和前臂内侧,用一根手指向其搽敷 0.2-0.4 克 B 系列制剂,并用另一根手指施用同样量的作为阳性对照的比较性商业化产品,其含有 2.5 重量%的聚二甲基硅氧烷。

[0669] 将样品和对照制剂同时施用到前臂或手背上,彼此隔开约 2cm 的距离。然后使用手指以圆形和前后运动同时对两者进行按揉。制剂的施用需要 1-2 分钟。

[0670] 在感觉、拖曳性 (drag)、滑动度 (slip) 和粘性 (tact) / 粘着性 (stickiness) 方面评估每种样品的性质并与商业化产品进行比较。感觉是良好感觉物质的感觉,典型地以从理想的轻柔丝般感觉到不想要的过度油脂状感觉为特征。拖曳性是当在已施加制剂的皮肤上移动手指时,特别是当制剂达到接近干燥和干燥阶段时所遇到的阻力的感觉。滑动度是当在已施加制剂的区域上在皮肤上移动手指时,特别是当制剂湿润时具有轻微至没有停顿的光滑薄膜的感觉,粘性是在按揉过程期间和之后产品对皮肤的粘附性质的感觉。

[0671] 在开始研究之前,根据三种对照制剂建立基线评估和评级标准,所述三种对照制剂是阴性对照 (表 3 的 B 系列制剂减去阳离子 / 阳离子原梳型共聚物)、介质对照 (表 3 的 B 系列制剂,其中使用聚季铵盐 7 代替阳离子 / 阳离子原梳型共聚物) 和阳性对照 (可以从 Johnson&Johnson Consumer Companies, Inc. 获得的 Aveeno® “Active Naturals™ Skin Relief Moisturizing Lotion”)。本研究使用了具有正常至干性皮肤、年龄在 35 至 60 岁之间的男性和女性不吸烟评估小组成员。要求评估小组成员在研究之前不在手部和臂部使用任何其他产品。对评估小组成员在感觉属性方面进行培训,并且在整个感觉研究中使用

相同的评估者。要求评估小组成员对每种实验制剂相对于商业化制剂进行主观评级。使用 1 至 5 的评级量表来评估制剂,其中 1 表示“与商业化产品相比非常差,与阴性对照相同”,3 表示“与介质对照相同”,4 表示“与阳性对照商业化产品相同”,5 表示“与商业化产品相比更为出色”。

[0672] C 系列制剂被设计作为面霜制剂的代表,并具有表 4 所反映出的总体组成。

[0673] 表 4- 面霜 (C 系列)

[0674]

成分	重量%
A 相	
DI 水	补足
甘油	4.0
DMDM 乙内酰脲	0.5
阳离子 / 阳离子原梳型共聚物	1.0
B 相	
棕榈酸异丙酯	6.0
苯甲酸 C12-15 烷基酯	5.0
PEG-100 硬脂酸酯	2.5
硬脂酸甘油酯	2.5
鲸蜡硬脂醇	2.0
聚二甲基硅氧烷	2.5
合计	100.0

[0675]

[0676] 对于将实施例 1 至 68 中形成的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物之一用于产生系列 C 制剂的每种情况来说,所述产生遵循同样的下述程序。首先,将 B 相成分一起加入到容器中并混合,同时加热至 80°C。在独立的容器中,在混合下加入 DI 水和样品阳离子 / 阳离子原梳型共聚物并开始加热。然后向该混合物加入甘油。在两相达到 80°C 后,将 B 相混合物加入到 A 相混合物中,并取消加热。当温度降低到低于 60°C 时,加入 DMDM 乙内酰脲。将制剂继续混合直至它达到室温,此时使用三乙醇胺将 pH 调整到约 5.0 至 5.5 之间。

[0677] D 系列制剂被设计作为头发调理制剂的代表,并具有表 5 中所反映出的总体组成。

[0678] 表 5- 头发调理剂 (D 系列)

	成分	重量%
	A 相	
	DI 水	补足
	阳离子/阳离子原梳型共聚物	1.0
[0679]	聚二甲基硅氧烷醇(和)TEA- 苯磺酸十二烷基酯	1.0
	B 相	
	甲氧基肉桂酸辛酯	1.0
	鲸蜡硬脂醇	5.5
	鲸蜡硬脂醇醚-25	0.5
[0680]	合计	100.0

[0681] 对于将实施例 1 至 72 中形成的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物之一用于产生系列 D 制剂的每种情况来说,所述产生遵循同样的下述程序。首先,将所有 B 相成分一起加入到容器中并在混合下加热至 80°C。向独立的容器加入 DI 水和阳离子 / 阳离子原梳型共聚物,其也在混合下加热。接下来,向 A 相容器加入聚二甲基硅氧烷醇和 TEA- 苯磺酸十二烷基酯。在两相达到 80°C 后,向 A 相混合物加入 B 相混合物,此时取消加热。当组合物达到 65°C 时,将其以 5000rpm 匀浆 3 分钟,然后继续混合直至它冷却到室温。

[0682] E 系列制剂被设计作为皮肤霜制剂的代表,并具有在表 6 中反映出的总体组成。

[0683] 表 6- 皮肤霜 (E 系列)

	成分	重量%
	A 相	
	矿物油	8.0
	PPG-15 硬脂基醚	1.0
	硬脂醇聚醚-21	2.5
	硬脂醇聚醚-2	1.1
[0684]	鲸蜡硬脂醇	4.0
	聚二甲基硅氧烷醇(和)TEA- 苯磺酸十二烷基酯	2.5
	B 相	
	DI 水	补足
	甘油	3.0
	丙二醇	1.0
	阳离子/阳离子原梳型共聚物	1.0
[0685]	DMDM 乙内酰脲	0.5
	合计	100.0

[0686] 对于将实施例 1 至 72 中形成的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物之一用于产生系列 E 制剂的每种情况来说,所述产生遵循同样的下述程序。向容器加入 DI 水以及阳离子 / 阳离子原梳型共聚物,并在加热下开始混合。然后向容器加入甘油和丙二醇。在独立容器中,将所有 A 相组分一起加入并在加热下混合。在两相已加热至 80°C 后,将含有 A 相材料的容器与含有 B 相材料的容器合并,并取消加热。在温度降低到低于 60°C 后,加入 DMDM 乙内酰脲并将制剂继续混合直至它达到室温,此时使用三乙醇胺将 pH 调整到约 5.0 至 5.5 之间。

[0687] 对所有系列 C、D 和 E 的制剂进行测试,以研究作为活性成分的硅氧烷(作为聚二甲基硅氧烷或聚二甲基硅氧烷醇存在)的沉积有效性。硅氧烷沉积研究使用体外合成皮肤来进行,向其施加 2mg/cm² 制剂并按揉 30 秒。在施加后,将皮肤留置干燥 15 分钟。然后将皮肤浸泡在含有 30mL DI 水的培替氏培养皿中,使用光滑的磁力搅拌子进行搅拌,将速度设定为 300rpm。对于含有实施例 1 至 68 的共聚物的制剂的试验来说,将水温保持在接近体温 (35°C ± 2),对于含有实施例 69 至 72 的共聚物的制剂的试验来说,将水温维持在室温 (22°C ± 2)。

[0688] 在浸泡后 1、2 和 15 分钟,移除水样并通过 5 微米过滤器过滤。随后使用带有背景校正的轴向观测的 Perkin-Elmer Optima 5000 双重观测发射光谱仪,对这些样品进行电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 分析。使用三种分析波长来验证硅氧烷的结果:

212. 412nm、251. 611nm 和 288. 158nm。根据每种提取物的 ICP 硅氧烷结果，计算皮肤上沉积的硅氧烷的百分率，然后将其在收集样品时的不同时间间隔内平均。

[0689] F 系列被设计作为个人清洁制剂的代表，并具有表 7 中反映出的总体组成。

[0690] 表 7- 清洁剂 (F 系列)

[0691]

成分	重量%
A 相	
月桂基硫酸铵	11.0
椰油酰胺丙基甜菜碱	12.0
C12-15 链烷醇聚醚-15 硫酸钠	11.0
B 相	
椰油酰基异硫代羟酸钠	6.0
DI 水	补足
阳离子 / 阳离子原梳型共聚物	1.0
氯化钠	3.0
合计	100.0

[0692] 对于将实施例 1 至 68 中形成的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物之一用于产生系列 F 制剂的每种情况来说，所述产生遵循同样的下述程序。首先，将 A 相成分一起加入到容器中并在加热下混合。在独立的容器中，将 B 相成分除了 NaCl 之外加在一起，也在加热下混合。当两相已达到 45°C 后，向 B 相材料加入 A 相材料。然后加入 NaCl 并混合直至完全溶解，此时取消加热，允许制剂冷却至室温，并使用三乙醇胺将 pH 调整到 5.0 至 5.5 之间。

[0693] 系列 G 制剂被设计作为抗衰老制剂的代表，并具有表 8 中反映出的总体组成。

[0694] 表 8- 抗衰老霜 1 (G 系列)

[0695]

成分	重量%
A 相	
DI 水	补足
阳离子 / 阳离子原梳型共聚物	1.0
烟酰胺	2.0

B 相	
甲氧基肉桂酸辛酯	1.0
鲸蜡硬脂醇	5.5
鲸蜡硬脂醇醚-25	0.5
合计	100.0

[0696] 对于将实施例 71 和 72 中形成的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物之一用于产生系列 G 制剂的每种情况来说,所述产生遵循与对系列 B 制剂所述相同的程序。在系列 G 和 H 的制剂中,以聚合物为 100% 计添加所标出量的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物。

[0697] 系列 H 制剂被设计作为抗衰老制剂的代表,并具有表 9 中反映出的总体组成。

[0698] 表 9- 抗衰老霜 2(H 系列)

[0699]

成分	重量%
A 相	
DI 水	补足
阳离子 / 阳离子原梳型共聚物	1.0
异抗坏血酸	1.0
B 相	
甲氧基肉桂酸辛酯	1.0
鲸蜡硬脂醇	5.5
鲸蜡硬脂醇醚-25	0.5
合计	100.0

[0700]

[0701] 对于将实施例 71 和 72 中形成的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物之一用于产生系列 H 制剂的每种情况来说,所述产生遵循与对系列 B 制剂所述相同的程序。

[0702] 然后对 G 和 H 系列制剂两者进行研究,使用体外合成皮肤确定活性抗衰老成分烟酰胺或异抗坏血酸的沉积有效性。通过将 2mg/cm² 的制剂施加到皮肤上并按揉 30 秒来进行试验。在施加后,将皮肤留置干燥 15 分钟,然后浸泡在含有 30mL DI 水的培替氏培养皿中,使用光滑的磁力搅拌子进行搅拌,将速度设定为 300rpm。将水温维持在室温 (22°C ± 2)。

[0703] 在浸泡后 1、2 和 15 分钟,移除水样并通过 5 微米过滤器过滤。随后对这些样品进行高效液相色谱 (HPLC) 以分析从样品提取的烟酰胺或异抗坏血酸的量,从而允许计算沉

积的抗衰老成分的量,然后将其在收集样品时的各种不同时间间隔内平均。

[0704] 本研究的结果显示在表 13 中,该表含有在系列 G 至 J 每种上进行的研究所获得的结果的详尽列举。

[0705] 对于系列 A 至 H 每种来说,出于比较的目的产生了作为对照的“空白”制剂,其除了不包含任何示例性阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物之外与制剂是一致的。

[0706] 通过将 1wt. % (以 100% 聚合物计) 的实施例 72 的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物混合在可以从 Procter&Gamble 获得的商业化产品“head&shoulders® 吡啶硫酮锌去屑洗发洗发剂经典清洗型”中,制备系列 I 制剂。阳离子 / 阳离子原梳型共聚物与洗发剂的混合在室温下进行。将购买的不含阳离子 / 阳离子原梳型共聚物的商业洗发剂用作系列 I 制剂的“空白”制剂。

[0707] 通过将 1wt. % (以 100% 聚合物计) 的实施例 72 的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物混合在可以从 Rite Aid Corporation 获得的商业化产品“吡啶硫酮锌去屑洗发洗发剂经典清洗型”中,制备系列 J 制剂。阳离子 / 阳离子原梳型共聚物与洗发剂的混合在室温下进行。将购买的不含阳离子 / 阳离子原梳型共聚物的商业洗发剂用作系列 J 制剂的“空白”制剂。

[0708] 然后对 I 和 J 系列制剂两者进行研究,使用体外合成皮肤确定活性去屑成分吡啶硫酮锌的沉积有效性。通过将 2mg/cm² 的制剂施加到皮肤上并按揉 30 秒来进行试验。在施加后,将皮肤留置干燥 5 分钟,然后浸泡在含有 30mL DI 水的培替氏培养皿中,使用光滑的磁力搅拌子进行搅拌,将速度设定为 300rpm。将水温维持在室温 (22°C ± 2)。

[0709] 在浸泡后 30 秒、1 和 2 分钟,移除水样并通过 5 微米过滤器过滤。随后使用带有背景校正的轴向观测的 Perkin-Elmer Optima 5000 双重观测发射光谱仪,对这些样品进行电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES),以分析从样品提取的吡啶硫酮锌的量,并由此可以计算沉积的去屑成分的量,然后将其在收集样品时的各种不同时间间隔内平均。

[0710] 对系列 A 至 F 的各种制剂进行的试验的结果反映在表 12 中。对于活性物质沉积有效性进行了研究的制剂来说,表 12 还显示了对比结果,其反映出相对于比较性空白制剂获得的沉积的增加。

[0711] 表 12 还显示了制剂 A-C 和 E-F 的粘度,所述粘度利用 Brookfield 旋转轴式粘度计 (Brookfield DV-III RV 型),使用转速为约 10 转每分钟 (rpm) 的 Helipath 转轴 B 至 E 在环境室温 (约 20-25°C) 下测量,单位为帕斯卡秒 (Pa-s)。对转轴和 rpm 两者进行调整,以获得在仪器的推荐范围内的转矩读数测量值。在测量前允许制剂在室温平衡过夜。对每个样品获取三个读数,每个读数来自于样品容器中的不同位置,并对结果进行平均。

[0712] 表 12 还反映了两个其他性质,即共聚物在蒸馏水中 (3wt% 固形物) 的溶液的外观和粘度,所述试验在有限数量的代表性样品上进行。表格中的空格表示没有使用针对相应的制剂的特定样品,或者对于所述样品没有获得结果。

[0713] 在系列 G 至 J 的各种制剂上进行的试验的结果反映在表 13 中,其中还显示了反映出相对于比较性空白制剂获得的沉积的增加了的比较性结果。表格中的空格表示没有使用针对相应的制剂的特定样品,或者对于所述样品没有获得结果。

[0714] 制剂 K 被设计作为高乙醇含量的防晒制剂的代表,并具有表 10 中反映出的总体组成。

[0715] 表 10- 高乙醇含量的防晒剂 (K 制剂)

	成分	重量%
	乙醇	70.0
[0716]	实施例 72 的阳离子/阳离子原梳型共聚物	5.0
	苯甲酸 C12-15 烷基酯 (和) 二苯甲酸二丙二醇酯 (和) PPG-15 硬脂基醚苯甲酸酯	5.0
	甲氧基肉桂酸辛酯	5.0
	水杨酸乙基己基酯	3.0
	胡莫柳酯	5.0
[0717]	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	4.0
	二苯甲酮-3	3.0
	合计	100.0

[0718] 制剂 K 通过在室温下 ($22^{\circ}\text{C} \pm 2$) 以所示顺序添加成分来产生。在制剂 K 和 L 中, 以 100% 聚合物计添加所标出量的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物。在加入每种成分后, 手动搅拌混合物直至均匀。获得稳定和均质的防晒制剂。

[0719] 随后由 IMS Inc. 使用“体外防水性方案 (In Vitro Water Resistance Protocol)”测量制剂 K 的 SPF。获得了 50+(即大于或等于 50) 的 SPF, 并且防晒制剂是防水的。

[0720] 制剂 L 被设计作为防晒霜制剂的代表, 并具有表 11 中反映出的总体组成。

[0721] 表 11- 防晒霜 (L 制剂)

	成分	重量%
	A 相	
	矿物油	2.0
	乳化蜡 NF	5.0
	硬脂醇聚醚-21	1.0
[0722]	硬脂醇聚醚-2	0.5
	鲸蜡醇	1.0
	甲氧基肉桂酸辛酯	7.5
	氧苯酮	6.0
	水杨酸辛酯	5.0
	B 相	
	DI 水	补足
	羟乙基纤维素	0.3
[0723]	实施例 72 的阳离子/阳离子原梳型共聚物	1.5
	丙二醇, 重氮咪唑烷基脲, 对羟基苯甲酸甲酯, 对羟基苯甲酸丙酯	1.0
	合计	100.0

[0724] 制剂 L 通过如下程序产生。首先, 将所有 A 相成分一起加入到容器中, 混合并加热至 80°C。向独立的容器加入 DI 水、羟乙基纤维素和阳离子 / 阳离子原梳型共聚物, 并且也加热至 80°C 并混合, 此时向 B 相加入 A 相。将混合物冷却至 65°C, 并以 5000rpm 匀浆 3 分钟。在制剂冷却到 60°C 以下时, 加入防腐剂 (重氮咪唑烷基脲和对羟基苯甲酸酯在丙二醇中的混合物), 然后继续混合直至其达到室温。

[0725] 随后由 IMS Inc. 使用“体外防水性方案 (In Vitro Water Resistance Protocol)”测量制剂 L 的 SPF。获得了 30 的 SPF, 并且防晒制剂是防水的。

[0726]

表 12

聚合物实例号	沉积的水杨酸% (A 系列)	水杨酸沉积增加% (A 系列)	良好感觉的感官评级 (B 系列)	良好滑动性的感官评级 (B 系列)	沉积的 Si% (C 系列)	沉积增加% (C 系列)	沉积的 Si% (D 系列)	沉积增加% (D 系列)	沉积的 Si% (E 系列)	沉积增加% (E 系列)	A 系列粘度, Pas	B 系列粘度, Pas	C 系列粘度, Pas	E 系列粘度, Pas	F 系列粘度, Pas	3 wt% 的共聚物在去离子水 中的外观	3 wt% 的共聚物在去离子水 中的粘度 (cP)
1	36	1700	3.8	3.9	88	79	58	130	66	57	0.18	41.2	31.4	9.9	20.3	透亮	<40
2	35	1700	3.9	3.5	81	65	77	210	81	93	2.3	20.3	17.0	16.0	3.9	白色	<40
3	37	1700	3.9	3.6	85	74	63	150	90	120	0.57	57.0	11.9	55.5	1.8	透亮	<40
4	29	1300	4.1	4.0	89	81	74	200	81	93	0.45	20.2	15.6	19.8	49.2		
5	20	880	4.0	3.8	89	82	84	240	83	99	2.7	51.0	45.7	11.3	30.2		
6	42	2000	4.3	4.0	89	81	75	200	87	110	0.68	27.0	61.0	7.3	33.3		
7	30	1400	3.5	3.5	61	25	62	150	73	74	0.72	22.8	27.5	11.5	16.8		
8	23	1100	3.0	3.5	90	83	65	160	85	100	0.60	11.6	24.2	14.9	9.0		
9	31	1500	4.0	4.0			53	110	86	100	0.97	69.0					
10	24	1100	3.8	3.6	88	80	69	170	87	110	3.0	25.4	39.6	9.7	23.4		
11	7	230	2.9	3.4	88	79	73	190	84	100	0.55	19.5	14.5	14.1	14.2		
12	17	760	4.1	3.3	85	73	69	180	83	99	6.2	12.2	14.5	18.9	11.1		
13	14	600	2.9	3.1	72	47	65	160	75	78	0.52	11.2	13.1	7.6	3.9		

[0727]

表 12

聚合物实施例号	沉积的水杨酸% (A系列)	良好感觉的感官评级 (B系列)	水杨酸沉积增加% (A系列)	良好滑动性的感官评级 (B系列)	沉积的S% (C系列)	沉积增加% (C系列)	沉积的S% (D系列)	沉积增加% (D系列)	沉积的S% (E系列)	沉积增加% (E系列)	A系列粘度, Pas	B系列粘度, Pas	C系列粘度, Pas	E系列粘度, Pas	F系列粘度, Pas	3 wt%的共聚物在去离子水中的外观	3 wt%的共聚物在去离子水中的粘度 (cP)
14	28	1300	2.1	2.4	86	75	58	130	69	64	3.5	11.8	65.5	7.3	5.0		
15	41	1900	2.1	2.5	90	83	66	160	88	110	0.35	10.8	75.1	7.6	12.4		
16	17	740	3.0	3.1	84	71	66	160	86	100	4.7	25.9	33.2	40.2	15.0		
17	25	1100	3.0	4.0			53	110			0.20	27.9					
18	47	2300	3.3	3.3	88	79	59	140	87	110	3.5	10.4	87.2	8.6	23.9		
19	21	950	3.5	3.3	90	84	57	130	89	110	30.1	12.0	39.6	13.9	38.2	透亮	<40
20	22	1000	3.4	3.4	89	81	61	140	87	110	2.9	23.1	36.9	7.0	35.0		
21	33	1500	3.4	3.4	86	75	70	180	88	110	1.2	15.6	43.9	12.6	12.4		
22	28	1300	4.3	4.1	98	100	61	140			1.1	32.6	15.8	11.0	9.2	透亮	<40
23	19	870	3.9	3.4	86	75	81	220	74	76	1.1	25.8	26.4	12.4	3.0		
24	17	740	3.5	3.4	89	82	70	180	79	89	5.0	65.7	31.7	9.7	9.5	透亮	<40
25	26	1200	3.9	3.8	86	75	45	80	52	24	1.3	22.0	31.0	10.7	3.1		
26	17	750	3.5	3.5	84	71	75	200	80	91	4.6	146.3	29.5	2.5	23.9		
27	23	1000	3.9	4.0	87	77	75	200	81	92	0.75	98.8	17.3	6.0	4.9		
28	31	1500	4.1	4.3	75	52	76	200	73	75	3.8	44.1	23.9	9.1	3.2		

[0728]

表 12

聚合物实施例号	沉积的水杨酸% (A 系列)	水杨酸沉积增加% (A 系列)	良好感觉的感官评级 (B 系列)	良好滑动性的感官评级 (B 系列)	沉积的 Si% (C 系列)	沉积增加% (C 系列)	沉积的 Si% (D 系列)	沉积增加% (D 系列)	沉积的 Si% (E 系列)	沉积增加% (E 系列)	A 系列粘度, Pas	B 系列粘度, Pas	C 系列粘度, Pas	E 系列粘度, Pas	F 系列粘度, Pas	3 wt% 的共聚物在去离子水中的外观	3 wt% 的共聚物在去离子水中的粘度 (cP)
29	42	2000	4.4	3.1	82	66	58	130	90	120	1.8	24.3	31.2	14.6	2.0		
30	27	1200	4.3	4.1	78	60	75	200	76	80	1.0	23.6	11.1	21.4	15.5		
31	37	1800	3.0	3.5	84	71	61	140	88	110	0.91	111.3	8.0	33.4	9.4		
32	19	830	4.4	3.9	82	67	64	160	80	91	0.54	25.9	32.0	40.2	44.3	透亮	< 40
33	25	1200	4.0	4.3	80	64	59	140	77	83	1.3	20.9	21.0	9.7	2.8		
34	16	710	3.6	4.1	82	66	65	160	87	110	4.9	30.3	6.0	13.6	7.9		
35	31	1400	3.3	3.9	83	69	63	150	81	92	1.4	100.1	29.2	11.4	13.0	透亮	< 40
36	35	1600	3.3	3.6	83	69	63	150	85	100	2.6	17.3	19.6	16.2	2.1		
37	32	1500	4.0	3.5	74	52	59	140	81	94	0.78	19.7	12.2	8.5	3.5		
38	24	1100	3.4	3.6	81	66	66	160	82	95	0.79	19.4	19.6	16.5	1.8		
39	33	1600	3.6	3.9	82	67	67	170	81	92	1.9	24.0	6.3	10.4	10.9		
40	35	1600	3.9	3.8	87	78	76	210	80	89	7.0	26.1	10.1	21.2	8.5		
41	31	1500	3.8	4.0	84	72	70	180	80	91	0.34	18.7	6.5	10.7	9.8		
42	21	930	4.1	4.3	72	47	68	170	68	61	0.87	37.1	62.6	17.9	2.4		
43	36	1700	3.9	4.3	81	65	64	160	89	110	0.36	27.3	33.3	9.4	5.8		

[0729]

表 12

聚合物实施例号	沉积的水杨酸% (A 系列)	水杨酸沉积增加% (A 系列)	良好感觉的感官评级 (B 系列)	良好滑动性的感官评级 (B 系列)	沉积的 Si% (C 系列)	沉积增加% (C 系列)	沉积的 Si% (D 系列)	沉积增加% (D 系列)	沉积的 Si% (E 系列)	沉积增加% (E 系列)	A 系列粘度, Pas	B 系列粘度, Pas	C 系列粘度, Pas	E 系列粘度, Pas	F 系列粘度, Pas	3 wt% 的共聚物在去离子水中的外观	3 wt% 的共聚物在去离子水中的粘度 (cP)
44	37	1700	3.8	3.6	83	70	67	170	95	130	2.1	115.7	21.9	52	4.0		
45	28	1300	3.0	3.3	81	64	59	140	83	98	4.7	137.0	33.2	12.2	15.0		
46	29	1400	3.4	3.4	81	66	67	170	78	87	3.8	103.7	20.3	9.0	6.0		
47	40	1900	3.4	3.8	84	71	66	160	76	80	1.6	112.7	23.0	24.0	10.5		
48	30	1400	4.1	4.3	83	69	79	220	80	89	0.63	17.8	28.7	18.0	6.0		
49	22	1000	4.1	4.4	86	75	78	210	82	95	1.0	23.7	14.6	17.7	6.9	白色	<40
50	28	1300	4.1	3.4	89	81	75	200	79	89	0.62	42.4	28.4	15.4	4.1		
51	35	1600	3.9	3.8	84	71	65	160	80	91	1.9	75.6	42.3	6.3	22.8		
52	44	2100	3.9	4.1	78	59	62	150	77	82	1.0	27.9	12.5	14.5	8.3		
53	28	1300	3.9	3.9	89	81	59	140	83	98	1.9	41.2	42.3	9.9	22.8		
54	27	1300	3.9	3.8	83	70	63	150	92	120	1.0	96.3	15.2	6.9	13.1		
55	43	2100	3.0	2.0			65	160	82	96	1.9	19.1					
56	36	1700	3.0	4.0			47	88	76	81	0.67	12.3					
57	28	1300	3.4	3.6	84	72	63	150	87	110	1.7	30.5	26.7	7.4	34.1		

[0730]

表 12

聚合物实施例号	沉积的水酸% (A 系列)	水杨酸沉积增加% (A 系列)	良好感觉的感官评级 (B 系列)	良好滑动性的感官评级 (B 系列)	沉积的Si% (C 系列)	沉积增加% (D 系列)	沉积的Si% (E 系列)	沉积增加% (E 系列)	A 系列粘度, Pas	B 系列粘度, Pas	C 系列粘度, Pas	E 系列粘度, Pas	F 系列粘度, Pas	3 wt%的共聚物在水中的外观	3 wt%的共聚物在水中的粘度 (cP)
58	19	860	3.0	3.0	54	120	72	72	4.3	18.0					
59	44	2100	4.0	4.0	64	160	84	99	3.3	12.0					
60	17	760	3.1	3.1	69	170	84	100	2.0	29.7	7.5	9.4	30.9		
61	43	2100	4.0	4.0	51	100	80	90	4.6	72.0					
62	33	1500	3.5	3.0	42	68	71	69	0.87	39.5					
63	66	3200	3.5	3.5	48	92	85	100	0.51	55.0					
64	30	1400	4.0	3.4	76	200	78	87	0.43	222.3	15.1	4.9	4.6	雾状	<40
65	8	320	4.0	3.8	77	210	77	83	1.1	10.9	22.4	16.4	48.7		
66	15	650	4.0	3.6	71	190	77	83	1.3	46.1	31.0	21.6	21.3		
67	13	570	4.0	4.0	76	200	77	84	0.35	23.0	71.8	31.4	5.9		
68	28	1300	3.5	3.9	73	190	79	89	5.5	164.0	6.1	18.8	3.8		
69	29	1350	4.3	4.0	80	220			11.0	7.6				白色	<40
70	17	750	4.2	4.5	83	230			4.3	29.5				透亮	<40
71			3.9	4.0	83	230	76	81		38.3		10.2		透亮	<40
72	20	900	4.1	4.1	84	240	80	90	7.1	16.1		13.8		透亮	<40
空白	2	n/a	1.0	1.0	25	n/a	42	n/a	5.9	11.2	28.4	12.2	2.4		

[0731] 表 13

[0732]

聚合物实施例号	沉积的烟酰胺% (G系列)	烟酰胺沉积增加% (G系列)	沉积的异抗坏血酸% (H系列)	异抗坏血酸沉积增加% (H系列)	沉积的吡啶硫酮锌% (I系列)	吡啶硫酮锌沉积增加% (I系列)	沉积的吡啶硫酮锌% (J系列)	吡啶硫酮锌 (J系列)
71	36	3500	64	68				
72	66	6500	73	92	96	14	90	14
空白	1	n/a	38	n/a	84	n/a	79	n/a

[0733] 实验性个人护理制剂的结果的简单讨论

[0734] 表 12 中汇集的结果证实了在含有活性成分的四种制剂的每一种中, 每种共聚物样品的活性成分 (水杨酸和硅氧烷) 的沉积的显著增加。同样地, 在每种情形中, 对感觉和滑动性的感官评级与在感官试验中评级不良的“空白”制剂相比更好。表 13 中汇集的结果也证实了对于含有阳离子 / 阳离子原梳型共聚物的制剂来说, 活性成分 (烟酰胺、异抗坏血酸和吡啶硫酮锌) 的沉积显著增加。

[0735] 在许多情形中, 实现了制剂与空白制剂相比增加的稠化。由于制剂表现出活性成分沉积的明显增加和较好的感官效果, 因此在没有观察到增稠的情况下, 可以使用增稠剂作为在这些情形中的添加剂。尽管可以使用添加剂来实现稠化, 但通过包含添加剂不容易实现沉积和感官属性, 说明了能够实现这样的结果的示例性实施方案中的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物的有效性。

[0736] 事实上, 对于共聚物不表现出总体制剂的稠化的情况, 在测量了单独的共聚物样品在 DI 水中 (3wt% 的共聚物固形物) 的粘度的每种情形中, 粘度低于粘度计的最低测量能力 (40cP), 其证实了水未被稠化。尽管不希望受到理论或解释的限制, 但据信示例性实施方案的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物在水中坍塌, 但在个人护理产品制剂中作为存在其他有机组分而发生的相互作用的结果, 并不坍塌。

[0737] 可以在其中利用共聚物的其他产品的讨论

[0738] 尽管主要结合与个人护理产品一起使用进行描述, 但应该认识到, 示例性实施方案的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物组合物也可作为成分用于其他商业化应用。

[0739] 示例性应用包括在家庭、工业和 / 或公共机构环境中使用的清洁产品, 例如用于清洁厨房和浴室 (例如清洁台面和铺砖表面) 的表面清洁剂、卫生间清洁剂、抽水马桶边缘清洁剂、地面清洁剂、墙壁清洁剂、车辆清洁剂、空气清新剂、洗碗机用洗涤剂和其他餐具用皂、衣物处理和洗涤剂、织物软化剂、污迹减除剂、织物处理等, 所有上述应用仅仅是示例性的。其他用途可以包括将这样的共聚物用作金属清洁剂、除垢剂、涂料和清漆剥离剂和家具、鞋、汽车、金属的抛光剂中的成分, 所有上述应用同样仅仅是示例性的。

[0740] 本文公开的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物也适合用于各种工业过程和应用中。示

例性的应用包括将这样的聚合物用作织物印染 / 涂布的加工和精整助剂 ; 用于印刷和精整配方油墨 ; 作为化学过程的稳定剂 (例如当在水溶液或乳液中执行聚合时, 例如制备照相乳液) ; 作为絮凝剂用于废水处理, 作为辅助剂用于造纸例如生产喷墨打印机用纸张, 以及例如作为保湿剂或凝胶形成剂。

[0741] 对于个人护理产品来说, 还应该认识到, 这些包含本文公开的阳离子 / 阳离子原梳型共聚物的其他类型的产品可以采取任何形式, 包括但不限于液体、凝胶、喷雾剂、乳液、半固体 (例如糊剂) 和固体 (例如棒、片或条的形式), 正如可能合乎特定组合物的目标功能所需要的。

[0742] 已经参考某些情况对本发明进行了描述, 但是其他情况和实施方案对于本技术领域的专业人员来说是显而易见的, 并包含在权利要求书的范围之内。