



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104822367 B

(45) 授权公告日 2021.01.12

(21) 申请号 201380062315.2

C·施瓦茨 Q·万

(22) 申请日 2013.11.22

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

(65) 同一申请的已公布的文献号

司 31100

申请公布号 CN 104822367 A

代理人 胡嘉倩 江磊

(43) 申请公布日 2015.08.05

(51) Int.CI.

(30) 优先权数据

A61K 8/895 (2006.01)

61/734509 2012.12.07 US

A61K 8/81 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

A61Q 19/00 (2006.01)

2015.05.28

A61K 8/898 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

A61K 8/892 (2006.01)

PCT/US2013/071404 2013.11.22

A61Q 5/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02014/088839 EN 2014.06.12

CN 1457346 A, 2003.11.19

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

CN 1457346 A, 2003.11.19

地址 美国密歇根州

US 6471952 B1, 2002.10.29

专利权人 罗门哈斯公司

US 6471952 B1, 2002.10.29

(72) 发明人 T·P·克拉克 V·凯莉哈里

EP 1557435 A1, 2005.07.27

N·E·坎伯 J·W·克雷默

CN 101984953 A, 2011.03.16

X·鲁 Y·奥康纳 T·H·彼得森

CN 102712707 A, 2012.10.03

审查员 段炼

权利要求书2页 说明书19页 附图1页

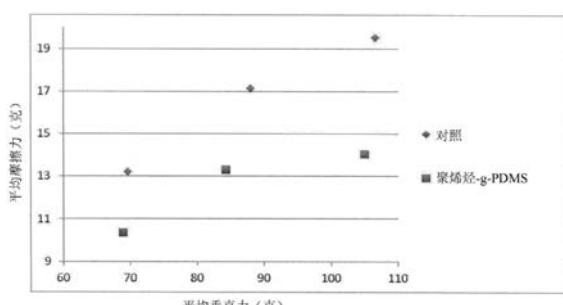
(54) 发明名称

个人护理应用中的硅酮改性的聚烯烃

(57) 摘要

本发明提供个人护理调配物，其含有硅酮改性的聚烯烃且具有改善的感官感觉以及是非粘性且易于可展涂的。本发明还提供一种通过向如皮肤、头发、指甲等的身体表面外部施用前述个人护理调配物来处理所述表面的方法。本发明还提供一种通过在个人护理调配物中包括一或多种硅酮改性的聚烯烃来改善所述调配物的感官感觉的方法。

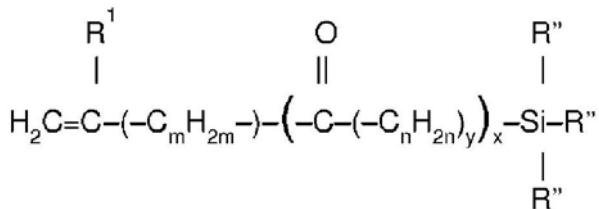
B



1. 一种个人护理调配物，所述个人护理调配物由以下组分组成：

(A) 硅酮改性的聚烯烃，其为以下各者的反应产物：

(i) 至少一种官能化的聚烯烃，其包含衍生自一或多种烯烃单体的聚合单元且具有一或多种官能团，其中所述一或多种烯烃单体选自C₂—C₄₀烯烃，且所述一或多种官能团选自酸酐和具有下式A的乙烯基硅烷：



其中R¹为氢原子或甲基；x和y是0或1，其条件是当x为1时，y为1；m和n独立地是1到12的整数；且每一R^{''}独立地为选自由以下各者组成的群组的可水解有机基团：具有1到12个碳原子的烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、具有1到12个碳原子的脂肪族酰氧基、氨基、经取代氨基和具有1到6个碳原子的低碳烷基，其条件是R^{''}基团中的不超过一者为烷基；和

(ii) 至少一种官能化硅酮聚合物，其包含衍生自一或多种硅氧烷的聚合单元，所述硅氧烷选自下组：硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷、单氨丙基封端的聚二甲基硅氧烷、双氨丙基封端的聚二甲基硅氧烷、乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、硅烷醇接枝的聚二甲基硅氧烷、单氨丙基接枝的聚二甲基硅氧烷、双氨丙基接枝的聚二甲基硅氧烷或乙烯基接枝的聚二甲基硅氧烷；

(B) 载剂，其中所述载剂选自由以下各者组成的群组：芳香族或脂肪族烃、醇、醛、酮、胺、酯、葵花油、醚、硅酮油、水和其组合；和

(C) 任选的佐剂，其中所述佐剂选自由以下各者组成的群组：润滑剂、蜡、流变改性剂、保湿剂、防晒活性剂、着色剂、增溶剂和其组合。

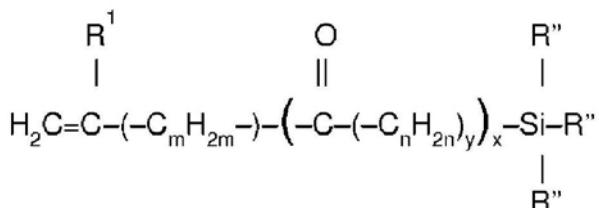
2. 根据权利要求1所述的个人护理调配物，其中所述酸酐为环状-CO(0)CO-。

3. 根据权利要求1所述的个人护理调配物，其中所述载剂选自由以下各者组成的群组：二醇、二醇醚和其组合。

4. 一种处理身体的方法，其包含向所述身体外部施用根据权利要求1所述的个人护理调配物。

5. 一种改善个人护理调配物的感官感觉的方法，其包含在所述个人护理调配物中包括一或多种硅酮改性的聚烯烃，其中所述一或多种硅酮改性的聚烯烃中的每一者为以下各者的反应产物：

(i) 至少一种官能化的聚烯烃，其包含衍生自一或多种烯烃单体的聚合单元且具有一或多种官能团，其中所述一或多种烯烃单体选自C₂—C₄₀烯烃且所述一或多种官能团选自酸酐和具有下式A的乙烯基硅烷：



其中R¹为氢原子或甲基;x和y是0或1,其条件是当x为1时,y为1;m和n独立地是1到12的整数;且每一R"独立地为选自由以下各者组成的群组的可水解有机基团:具有1到12个碳原子的烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、具有1到12个碳原子的脂肪族酰氧基、氨基、经取代氨基和具有1到6个碳原子的低碳烷基,其条件是R"基团中的不超过一者为烷基;和

(ii) 至少一种官能化硅酮聚合物,其包含衍生自一或多种硅氧烷的聚合单元,所述硅氧烷选自下组:硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷、单氨丙基封端的聚二甲基硅氧烷、双氨丙基封端的聚二甲基硅氧烷、乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、硅烷醇接枝的聚二甲基硅氧烷、单氨丙基接枝的聚二甲基硅氧烷、双氨丙基接枝的聚二甲基硅氧烷或乙烯基接枝的聚二甲基硅氧烷。

个人护理应用中的硅酮改性的聚烯烃

技术领域

[0001] 本发明涉及含有硅酮改性的聚烯烃且具有改善的感官感觉的个人护理调配物。本发明还涉及通过在所述调配物中包括硅酮改性的聚烯烃来改善个人护理调配物的感官感觉的方法,以及通过向皮肤、头发和指甲施用前述调配物来对其进行处理的方法。

背景技术

[0002] 良好感官感觉(即,柔软度和光滑度)是免洗型和清洗型两种个人护理产品(包括面部护理产品、身体护理产品、手部护理产品、头发护理产品、防晒剂、止汗剂、除臭剂、有色化妆品和面部/手部/身体洗液)所必需的。已开发许多感觉增强剂来解决这一需求,如阳离子表面活性剂(其是具有季铵官能团的阳离子化合物,也称作“阳离子季化合物”)和硅酮油(其通常是具备有机侧链的聚硅氧烷)。阳离子季化合物和硅酮油常用于护肤调配物中以改进其感官感觉特征。然而,高水平的阳离子季化合物引起对皮肤的刺激,且硅酮油不提供足够的感觉益处来满足消费者需求。

[0003] 硅酮弹性体作为阳离子季化合物和硅酮油的替代物开发且目前被视为用于护肤调配物的最佳感官调节剂之一。由于硅酮弹性体的独特结构(即,在硅酮油中溶胀的疏松交联的硅酮聚合物)和较大粒径,其具有不同于硅酮流体或阳离子季化合物中的任一者的皮肤感觉。其感觉已描述为“天鹅绒似的”、“粉状的”、“光滑的”和“软垫感觉”。此外,其皮肤感觉可通过控制配方中溶剂的量并且因此控制溶胀程度来改变。一般来说,这些柔软弹性体粒子的不规则形状给予皮肤上明显不同的感觉。

[0004] 然而,硅酮弹性体的主要缺点是成本高且与其它溶剂的相容性有限。因此,硅酮弹性体倾向于成为有限的高端护肤产品,且前述缺点阻止其对大众市场的广泛应用。现代还存在由于在所处理表面上的非所需累积和环境持久性而减少硅酮使用的倾向。制造具有性能与硅酮油相当的新材料的调配物的技术的缺乏限制了新个人护理产品进入高量和高需求的个人护理市场。

[0005] 尽管如此,继续致力于开发硅酮弹性体的替代物以实现个人护理产品的柔软感觉。举例来说,美国专利第6,471,952号公开用于处理角质物质(即,头发)的化妆和皮肤学组合物,其包含至少一种接枝的硅酮聚合物以及至少一种阴离子聚合物和阳离子聚合物的组合。接枝的硅酮聚合物含有聚硅氧烷部分和非硅酮有机链部分,其中任一者可为其上接枝另一者的主链。聚硅氧烷部分可例如衍生自乙烯基硅酮大分子单体或聚合物,且非硅酮有机链可例如衍生自具有至少一种烯系不饱和的单体,尤其如丙烯酸、甲基丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐、丙烯酸羟烷酯、甲基丙烯酸羟烷酯、乙烯吡咯烷酮、C₁-C₁₈醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸烷酯。含有所述接枝的硅酮聚合物的组合物提供向头发赋予良好感官感觉和柔软度的极佳头发护理和定型产品。

[0006] 国际专利申请公开案W02004/065430论述包含浅色聚烯烃琥珀酸酐化合物的表面活性化合物的制备以及其在包括个人护理产品、涂层和浅色润滑剂和燃料的各种应用中的用途。聚烯烃琥珀酸酐化合物是聚烯烃(优选至少75摩尔%衍生自异丁烯且至少45摩尔%

具有末端亚乙烯基)与马来酸酐或富马酸或任一者与C₁₋₈或C₁₀醇的酯化产物反应的产物。发现这些聚烯烃琥珀酸酐化合物在以油基或水基个人护理调配物(如皮肤洗剂和肥皂、洗发精和护发素、剃须膏或凝胶、面部产品和化妆品)形式施用时赋予人类皮肤极合乎需要的感觉。

[0007] 国际专利申请公开案W02011034836A1描述一类含有聚烯烃(例如经乙烯基(聚烷氧基)硅烷单体(即,乙烯基三甲氧基硅烷)接枝的聚乙烯)的硅烷,其适用于形成熔体状物品,如电线和线缆的组分。在固化时,这些化合物产生其中硅酮与聚烯烃相之间相容性改进的稳定热塑性组合物。

[0008] 本发明通过包括包含官能化聚烯烃和官能化硅酮聚合物的硅酮改性的聚烯烃来解决提供具有改进的感官感觉同时保持其它所需特征(包括皮肤上的可展涂性和非粘性感觉)的调配物的问题。硅酮改性的聚烯烃可溶胀或溶解于载剂液中以产生具有柔软、丝质和光滑感觉且易于在皮肤上可展涂且非粘性的调配物。据相信,硅酮改性的聚烯烃可用于许多其中柔软触碰感觉特征是有利的表面处理,包括个人护理、涂层、织物护理和皮革处理。

发明内容

[0009] 本发明提供一种个人护理调配物,其包含硅酮改性的聚烯烃和载剂。硅改性的聚烯烃为以下各者的反应产物:(i)至少一种官能化的聚烯烃,其包含衍生自一或多种烯烃单体的聚合单元且具有一或多种官能团;和(ii)至少一种官能化硅酮聚合物,其包含衍生自一或多种硅氧烷的聚合单元,具有一或多种官能团。

[0010] 本发明还提供了一种处理身体的方法,其包含向身体外部施用前述个人护理调配物。

[0011] 本发明进一步提供一种改善个人护理调配物的感官感觉的方法,其包含在所述个人护理调配物中包括一或多种硅酮改性的聚烯烃,其中所述一或多种硅酮改性的聚烯烃中的每一者为以下各者的反应产物:(i)至少一种官能化的聚烯烃,其包含衍生自一或多种烯烃单体的聚合单元且具有一或多种官能团;和(ii)至少一种官能化硅酮聚合物,其包含衍生自一或多种硅氧烷的聚合单元且具有一或多种官能团。

[0012] 在一些实施例中,一或多种官能团选自由以下各者组成的群组:羟基(-OH)、羧酸(-C(=O)OH)、酯(-C(=O)OR)、酸酐(环状-CO(0)CO-)、氨基(-NH)、硅烷(-SiH)、乙烯基(-C=O)、环氧化物(环状-COC-)、卤素(-Cl、-Br、-I)、氢化硅(≡SiH)、硫醇(-SH)、炔(-C≡C-)和叠氮化物(-N=N=N-)。

[0013] 在一些实施例中,官能化聚烯烃的一或多种烯烃单体选自C₂-C₄₀烯烃。

[0014] 在一些实施例中,官能化聚烯烃具有衍生自乙烯基三烷氧基硅烷的硅烷官能团。

[0015] 在一些实施例中,官能化硅酮聚合物的一或多种硅氧烷是二烷基硅氧烷,且一或多种官能团衍生自选自由可聚合胺和可聚合硅醇组成的群组的单体。

附图说明

[0016] 对本发明的更全面理解将从下文中论述的实施例且参看随附图式获得,所述随附图式为展示本发明的护肤洗剂在多个常用负载下展现出比现有技术低的摩擦力的曲线图,意味着本发明的护肤洗剂粘性较小且易于展涂。

具体实施方式

[0017] 下文中使用以下术语、短语和含义。

[0018] 如本文中所用,“环境条件”和类似术语意指物品周围区域或环境的温度、压力和湿度。典型办公楼或实验室的环境条件包括23°C的温度和大气压。

[0019] 除非相反地陈述,从上下文暗示或本领域惯用的,否则所有份数和百分比都以重量计,并且所有测试方法都是到本发明的提交日为止的现行方法。出于美国专利实务的目的,任何所参考专利、专利申请案或公开案的内容都以全文引用的方式并入(或其等效美国版本如此以引用的方式并入),尤其在所属领域中的合成技术、定义(在与本发明中特定提供的任何定义不一致的程度上)和常识的公开内容方面。

[0020] 除非另外指明,否则本发明中的数字范围为大致的,并且因此可以包括在所述范围外的值。数字范围包括来自并包括下限值和上限值、以一个单位递增的全部值,其限制条件为任何较低值和任何较高值之间存在至少两个单位的间隔。作为一个实例,如果如分子量、粘度、熔融指数等的组合特性、物理特性或其它特性为100到1,000,那么这意味着明确地枚举所有单独值,如100、101、102等以及次范围,如100到144、155到170、197到200等。对于含有小于一的值或含有大于一的分数(例如1.1、1.5等)的范围,一个单位按需要被视为0.0001、0.001、0.01或0.1。对于含有小于十的个位数(例如1到5)的范围,一个单位通常被视为0.1。这些仅是特别预定的实例,并且所列举的最低值和最高值之间数值的全部可能组合将被视为明确陈述在本发明中。本发明内尤其提供组合物的组分量和各种工艺参数的数字范围。

[0021] “聚合物”意指通过使单体以及寡聚物和其它聚合物(不论属于相同类型还是不同类型)反应(即,聚合)来制备的化合物。通用术语聚合物由此包含术语“均聚物”,其通常用于指仅由一种类型单体制备的聚合物;以及术语“共聚物”和“互聚物”,其是通过使两种或更多种不同类型单体、寡聚物和/或聚合物聚合来制备的聚合物。如相关领域的技术人员将易于认识到的,寡聚物是简单的较小聚合物,即,具有较小数量(即,2-100,000个)的重复单体单元。

[0022] 在此也称作烯烃(alkene)或烯烃单体的“烯烃(olefin)”是含有至少一个碳-碳双键的不饱和化合物,其中最简单者符合通式C_nH_{2n},其中n为非零正整数。

[0023] 如下文中所使用的短语“包含衍生自……的聚合单元”关于构成单体描述聚合物。举例来说,包含衍生自聚烯烃的聚合单元的聚合物意指由至少一个烯烃单体的聚合反应形成的聚合物。

[0024] “聚烯烃”是含有衍生自至少一种类型的烯烃(通常是C₂-C₄₀烯烃,如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烷等)的单元的聚合物。举例来说,聚乙烯为一种聚合物,其含有衍生自乙烯单体的单元,且通常包含至少50摩尔%(50mol%)衍生自乙烯的单元。类似地,聚丙烯含有衍生自丙烯单体的单元,通常至少50mol%丙烯。

[0025] “掺合物”、“聚合物掺合物”和类似术语意指两种或更多种聚合物的掺合物。所述掺合物可以为或可以不为可混溶的。所述掺合物可以为或可以不为相分离的。所述掺合物可以或可以不含有一或多种域构型,如由透射电子显微术、光散射、x射线散射和在所属领域中已知的任何其它方法测定。

[0026] “催化量”意指为促进乙烯-乙烯基硅烷聚合物在可检测水平下、优选地在商业可

接受水平下交联所必需的催化剂量。

[0027] “官能化合物”意指其上具有一或多种官能团的化合物且包括官能单体,以及作为或包含官能团的非可聚合化合物。“官能单体”通常是具有至少一种官能团的烯系不饱和单体。在任一情况下,官能团包括(但不限于)例如羟基(-OH)、羧酸(-C(=O)OH)、酯(-C(=O)OR)、酸酐(环状-CO(0)CO-)、氨基(-NH)、硅烷(-SiH)、乙烯基(-C=C)、环氧化物(环状-COC-)、卤素(-Cl、-Br、-I)、硫醇(-SH)、氢化硅(≡SiH)、炔(-C≡C-)和叠氮化物(-N=N=N-)。氢化硅酮(≡SiH)官能团与硅烷(-SiH)官能团类似,但其见于硅酮聚合物的主链上,其中氢原子代替R基团直接键结于主链的硅原子(参见论述硅酮聚合物的下文中对于式B定义的R基团)。

[0028] “交联”意指聚合物已经历或暴露于诱导聚合物的官能团与同一聚合物或其它官能化聚合物内的其它官能团之间的反应和键结的处理(例如热、存在自由基、光、暴露于水等)。所述键结无需是共价键结,但也可分子或其部分(如反应性官能团)之间的离子键结或其它电化学亲和力。此外,聚合物无需使其所有或甚至大部分官能团与其它官能团反应来被视为“交联”聚合物。聚合物甚至在其较小或极小部分官能团与其它官能团反应时也可被视为“交联”。

[0029] “可交联”意指聚合物尚未交联或键结,但的确包含将在经受或暴露于所述处理(例如暴露于水、加热等)时引起或促进交联的官能团。

[0030] 如本文中所用,“反应产物”是由一个分子与另一分子的反应产生的化合物,其中一或多种所述分子可为聚合物、寡聚物、大分子或更小分子,且其中所述反应可以但不必引起共价键结。所述反应还可引起分子或其部分(如反应性官能团)之间的离子键结或其它电化学键结。

[0031] 如下文中所使用的术语“个人护理调配物”意指适用于外部施用于身体以向皮肤和头发递送治疗性或化妆用化合物的化合物或成分的混合物或掺合物,且其可呈乳霜、凝胶、洗剂、液体、喷雾、粉末、慕斯和泡沫形式。个人护理调配物可属于免洗型或冲洗型,取决于其目的和欲递送的化合物类型。由个人护理调配物制得的特定产品包括(但不限于):除臭剂、止汗剂、剃须膏或凝胶、皮肤洗剂、沐浴和淋浴肥皂和洗剂、清洁产品、头发护理产品,如洗发精、护发素、定型慕斯、定型喷雾和发色产品;修指甲产品,如指甲油、指甲油去除剂、指甲乳霜和洗剂;保护性乳霜和喷雾,如防晒、驱虫和抗衰老产品,有色化妆品,如唇膏、粉底、眼线、眼影、腮红,以及用于芳香剂或用于向皮肤局部施用医药组合物的药物递送系统的递送媒剂。

[0032] 本发明提供一种个人护理调配物,其包含载剂和作为官能化聚烯烃和官能化硅酮聚合物的反应产物的硅酮改性的聚烯烃。官能化聚烯烃包含衍生自一或多种烯烃单体的聚合单元且具有一或多种官能团。官能化硅酮聚合物包含衍生自一或多种硅氧烷的聚合单元以及具有一或多种官能团。一或多种官能团(与其是否在聚烯烃或硅酮聚合物上无关)包括(但不限于)例如羟基(-OH)、羧酸(-C(=O)OH)、酯(-C(=O)OR)、酸酐(环状-CO(0)CO-)、氨基(-NH)、硅烷(-SiH)、乙烯基(-C=C)、环氧化物(环状-COC-)、卤素(-Cl、-Br、-I)、硫醇(-SH)、氢化硅(≡SiH)、炔(-C≡C-)和叠氮化物(-N=N=N-)。

[0033] 根据本发明的包括硅酮改性的聚烯烃的个人护理调配物具有改善的感官感觉(即,柔软度和光滑度)以及所需程度的其它特征(包括可展涂性、非粘性和吸收)。

[0034] 对官能化聚烯烃和官能化硅酮聚合物的组合物有许多可能的选择,包括用于制备适用于本发明的各种实施例的硅酮改性的聚烯烃的每一聚合物上的官能团是什么类型。然而,需要官能化聚烯烃的官能团与官能化硅酮聚合物上的官能团彼此反应。因此,如相关领域的技术人员将易于清楚的,选择何种官能团位于官能化聚烯烃上以及何种官能团位于官能化硅酮聚合物取决于与以下各者相关的考量:何种官能团将彼此反应以形成硅改性的聚烯烃,以及所使用的聚烯烃和硅酮聚合物的特定组合物和所得硅酮改性的聚烯烃欲掺合进入的调配物的特定类型。

[0035] 根据本发明的个人护理调配物可进一步包含流体载剂,如芳香族或脂肪族烃、醇、醛、酮、胺、酯、油化学衍生的油(即,葵花油)、醚、二醇、二醇醚或硅酮油。个人护理调配物还可包含仅仅分散在水性载剂(如水)中的硅酮改性的聚烯烃。所得产品在皮肤上递送柔软、丝质和光滑的感觉,且其在皮肤上是易于可展涂的且非粘性的。

[0036] 本发明还提供一种改善个人护理调配物的感官感觉的方法,且所述方法包含在所述调配物中包括一或多种硅酮改性的聚烯烃。

[0037] 本发明还提供一种处理身体表面(如皮肤、毛发和指甲)的方法,其包含向身体表面外部施用一或多种上述个人护理调配物。

[0038] 官能化聚烯烃可通过使一或多种烯烃与一或多种官能单体共聚合或通过将一或多种官能单体接枝到聚烯烃聚合物来合成。此外,如果聚烯烃已经具有官能团,那么不可聚合的官能化合物可反应或加成到聚烯烃上已经存在的官能团上以制得适用于合成适用于本发明的硅酮改性的聚烯烃的官能化聚烯烃。因此,官能化聚烯烃的官能团可与聚烯烃的主链整合,或其可作为末端基团或侧基团直接键结到聚合物的主链或间接键结到聚烯烃的侧基团或链。

[0039] 另一方面,官能化硅酮聚合物可通过将一或多种官能单体接枝到硅酮聚合物上来产生,或其中硅酮聚合物已经具有官能团,不可聚合的官能化合物可反应或加成到硅酮聚合物上已经存在的官能团上以制得适用于合成适用于本发明的硅酮改性的聚烯烃的官能化硅酮聚合物。因此,官能化硅酮聚合物的官能团可作为末端基团直接键结到硅酮聚合物主链,或间接键结到硅酮聚合物的有机侧基团或链。

[0040] 现将进一步详细描述适用于合成适合用于根据本发明的个人护理调配物的硅酮改性的聚烯烃的官能化聚烯烃和官能化硅酮聚合物。

[0041] 官能化聚烯烃

[0042] 适用于制备适合用于本发明的硅酮改性的聚烯烃的官能化聚烯烃包含衍生自一或多种烯烃单体的聚合单元且具有一或多种官能团。在一些实施例中,聚烯烃进一步包含除烯烃单体之外的单体的聚合单元。适用于实施本发明的聚烯烃包括均聚物和共聚物,且其可为无规或嵌段的以及直链或支链的。

[0043] 一或多种烯烃单体可选自C₂–C₄₀烯烃,如C₂–C₃₅烯烃,如C₂–C₂₀烯烃,如C₂–C₁₀烯烃或更优选地C₂–C₈烯烃。烯烃单体可为 α -烯烃,并且优选地是C₂–C₄₀直链、支链或环状 α -烯烃。C₂–C₄₀直链和支链 α -烯烃的非限制性实例包括乙烯、丙烯、1–丁烯、4–甲基–1–戊烯、1–己烯、1–辛烯、1–癸烯、1–十二烯、1–十四烯、1–十六烯和1–十八烯。 α -烯烃还可含有环状结构,如环己烷或环戊烷,产生如3–环己基–1–丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷的 α -烯烃。尽管在术语的经典意义上不是 α -烯烃,但出于本发明某些环状烯烃的目的,如降冰片烯和相关烯烃

(尤其5-亚乙基-2-降冰片烯)是适用于包括在另外包含至少50重量%非环状C₂-C₄₀α-烯烃的聚烯烃中的α-烯烃。类似地,出于本发明的目的,苯乙烯和其相关烯烃(例如α-甲基苯乙烯等)是α-烯烃。

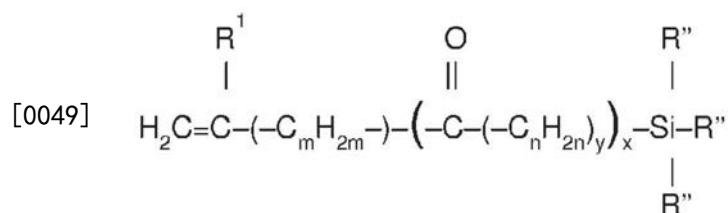
[0044] 如上文已论述,适用于合成官能化聚烯烃的官能化合物可为自身可聚合的官能单体或具有官能团但其不可聚合的化合物,取决于所述官能化合物是否将与烯烃单体共聚合或接枝到现有聚烯烃聚合物上或以其它方式与现有聚烯烃聚合物反应以产生官能化聚烯烃。适合的官能团包括(但不限于)例如羟基(-OH)、羧酸(-C(=O)OH)、酯(-C(=O)OR)、酸酐(环状-CO(0)CO-)、氨基(-NH)、硅烷(-SiH)、乙烯基(-C=C)、环氧化物(环状-COC-)、卤素(-Cl、-Br、-I)、氢化硅(≡SiH)、硫醇(-SH)、炔(-C≡C-)和叠氮化物(-N=N=N-)。

[0045] 非限制性地举例来说,当烯丙醇(2-丙醇)或丙烯酸羟烷酯(如丙烯酸羟乙酯)或未经取代或经取代的硅烷醇用作官能化合物时,所得官能化聚烯烃将包括羟基官能团。

[0046] 类似地,当不饱和羧酸(如(但不限于)丙烯酸和甲基丙烯酸)用作官能化合物时,所得官能化聚烯烃将具有羧基官能团。

[0047] 当不饱和羧酸酐(如(但不限于)马来酸酐、柠檬酸酐、衣康酸酐、戊烯酸酐和2,-3-二甲基马来酸酐)用作官能化合物时,所得官能化聚烯烃将具有酸酐官能团。

[0048] 此外,当硅烷用作官能化合物时,所得官能化聚烯烃将具有硅烷官能团。举例来说,当需要使硅烷与一或多种烯烃单体共聚合或接枝到其上或与其交联时,预先存在的聚烯烃(如乙烯基硅烷)将具有下式A:



[0050] 其中R¹为氢原子或甲基;x和y是0或1,其条件是当x为1时,y为1;m和n独立地是1到12(包括端点)、优选地1到4的整数;且每一R''独立地为选自由以下各者组成的群组的可水解有机基团:具有1到12个、优选地1到4个碳原子的烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、具有1到12个碳原子的脂肪族酰氧基、氨基、经取代氨基和具有1到6个碳原子(包括端点)的低碳烷基,其条件是R''基团中的不超过一者为烷基。

[0051] 更具体地说,适用于硅烷的R''基团的具有1到12个碳原子的烷氧基包括例如(但不限于)甲氧基、乙氧基、丁氧基和戊氧基。作为进一步非限制性实例,适合的芳氧基可为苯氧基,且适合的芳烷氧基可为苯甲氧基。适用于硅烷的R''基团的具有1到12个碳原子的脂肪族酰氧基包括例如(但不限于)甲酰氧基、乙酰氧基和丙酰氧基。适用于硅烷的R''基团的经取代氨基包括例如(但不限于)烷基氨基和芳基氨基。三个R''基团中仅一者可为具有1到6个碳原子的低碳烷基,即,一个甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。

[0052] 适合的硅烷包括例如(但不限于)包含烯系不饱和烃基(如乙烯基、烯丙基、异丙烯基、丁烯基、环己烯基或γ-(甲基)丙烯酰氧基烯丙基)和可水解基团(如烃氧基、烃酰氧基或烃基氨基)的不饱和硅烷。可水解基团的实例包括甲氧基、乙氧基、甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基和烷基或芳基氨基。优选的硅烷是可接枝到聚合物上或与其它单体(如乙烯和丙烯酸酯)反应器内共聚合的不饱和烷氧基硅烷。这些硅烷和其制备方法更充分地描述在颁

予麦沃登 (Meverden) 等人的美国专利第5,266,627号中。乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS)、乙烯基三乙氧基硅烷 (VTE)、乙烯基三乙酰氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和这些硅烷的混合物是优先用于本发明的乙烯基硅烷。

[0053] 本发明的实践中所用的乙烯基硅烷的量可大幅变化,取决于聚合物的性质、硅烷、加工或反应器条件、接枝或共聚合效率、最终应用和类似因素,但通常使用至少0.1重量%,优选至少0.5重量%。对便利性和经济的考量是对用于实施本发明的硅烷交联剂的最大量的两个主要限制,且硅烷交联剂的最大量通常以含硅烷的聚烯烃的总量计不超过50重量%,优选地其不超过15重量%。

[0054] 此外,当胺(如(但不限于)烯丙基胺、氨基丁烯或氨基己烷)用作官能化合物时,所得官能化聚烯烃将具有氨基官能团。

[0055] 当聚烯系不饱和单体(即,二烯、三烯等,如甲基丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、巴豆酸乙烯酯或二乙烯基苯)用作官能化合物时,所得官能化聚烯烃将具有乙烯基官能团。

[0056] 类似地,当环氧化物(如(但不限于)丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯)用作官能化合物时,所得官能化聚烯烃将具有环氧化物官能团。

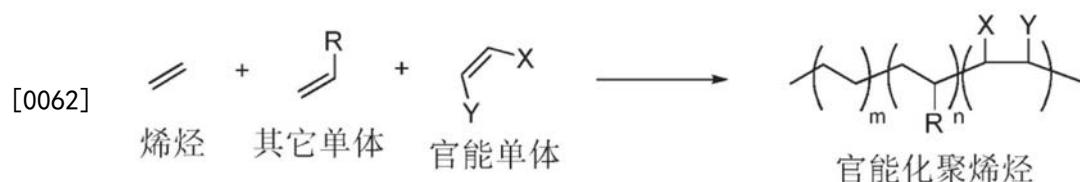
[0057] 当硫醇化合物(如(但不限于)硫醇或烯丙基硫醇)用作官能化合物时,所得官能化聚烯烃将具有硫醇官能团。

[0058] 官能化合物和烯烃单体或现有聚烯烃之间产生适合的官能化聚烯烃的共聚合、接枝或其它反应可通过相关领域的技术人员现在或将来已知的任何方法实现。

[0059] 在不限制本发明的情况下,当官能化合物经共聚合或接枝以制得官能化聚烯烃时,下文提供的反应流程提供通用反应方法步骤。虽然对于特定反应物有许多可能的选择,但以下反应流程展示烯烃、与烯烃不同的其它可聚合单体以及作为官能化合物的硅烷或酸酐以分别合成硅烷官能化聚烯烃或酸酐官能化聚烯烃。

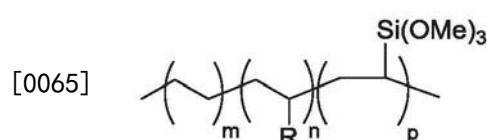
[0060] 反应流程I

[0061] 共聚合



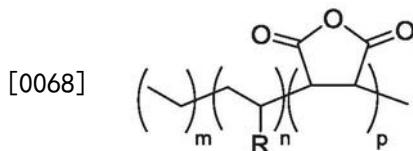
[0063] 如以上反应流程I中所述,当使用共聚合技术时,一些数量(m)的乙烯单体、一些数量(n)的与乙烯单体不同的其它 α -烯烃(例如当R为甲基、己基、辛基等)以及烯系不饱和官能单体一起存在于反应混合物中且在单一反应器中聚合在一起以形成具有官能单体的官能团的官能化聚烯烃聚合物。

[0064] 举例来说,在反应流程I中,当官能单体为乙烯基硅烷时,X将为SiR"3且Y将为氢或烷基且官能化聚烯烃将具有以下结构A:



[0066] PO-共-乙烯基三甲氧基硅烷

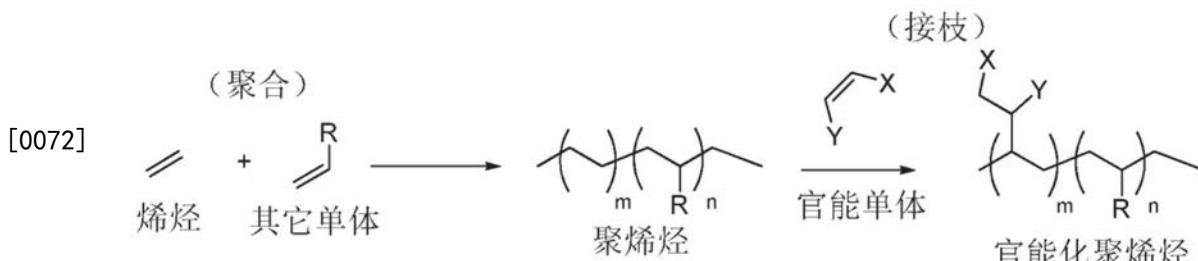
[0067] 可替代地,在反应流程I中,当官能单体为马来酸酐时,X将为C(0)且Y将为-C(0)-0-且官能化聚烯烃将具有以下结构B:



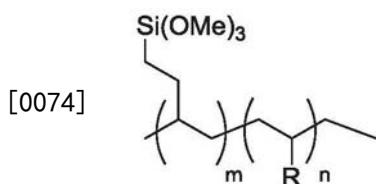
[0069] PO-共-马来酸酐

[0070] 反应流程II

[0071] 接枝

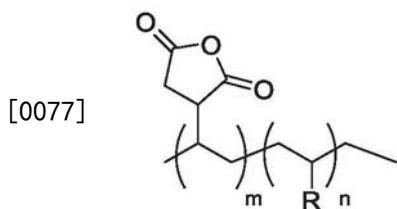


[0073] 如以上反应流程II中所述,当官能化聚烯烃使用接枝技术合成时,在第一步中,一些数量(m)的烯烃单体和一些数量(n)的与烯烃单体不同的其它单体(例如R可为甲基、己基或辛基)首先聚合在一起以形成聚烯烃聚合物。在第二步中,聚烯烃接着经烯系不饱和官能单体接枝以形成具有官能单体的官能团的官能化聚烯烃。举例来说,在反应流程II中,当官能单体为乙烯基硅烷时,X将为SiR"3且Y将为氢或烷基且官能化聚烯烃将具有以下结构C:



[0075] PO-g-乙烯基三甲氧基硅烷

[0076] 可替代地,在反应流程II中,当官能单体为马来酸酐时,X将为C(0)且Y将为-C(0)-0-且官能化聚烯烃将具有以下结构D:



[0078] PO-g-MAH

[0079] 此外,由以上结构D表示的化合物(其中烯烃单体为乙烯且其它单体为辛烯)可以商标AMPLIFY GR购自美国密歇根州米德兰(Midland, Michigan, USA)的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company),且适合按原样用作官能化聚烯烃。

[0080] 一般来说,适用于本发明中的官能化聚烯烃可使用相关领域的技术人员熟知的常规聚烯烃聚合技术(尤其例如高压、齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)、金属茂、受限几何结构

催化、溶液、反应性挤出)产生。在一个实施例中,尤其当官能化聚烯烃通过烯烃单体与烯系不饱和官能单体的共聚合制备时,可使用高压反应器聚合技术。在另一实施例中,聚烯烃可使用单或双环戊二烯基、茚基或芴基过渡金属(优选地第4族)催化剂或限定几何结构催化剂(CGc)以及活化剂在溶液、浆料或气相聚合工艺中制备。

[0081] 在另一实施例中,如当一或多种烯系不饱和官能单体将接枝到现有聚烯烃上时,适用于本发明的官能化聚烯烃例如使用双螺杆挤压机设备在较高压力和温度条件下通过熔融相反应性挤出工艺制备。

[0082] 一般来说,聚合可在所属领域中熟知用于齐格勒-纳塔或卡明斯基-辛(Kaminsky-Sinn)型聚合反应的条件下(即,在0到250°C、优选地30到200°C的温度和大气压到10,000个大气压(1013兆帕斯卡(MPa))的压力下)实现。必要时,可使用悬浮、溶液、浆料、气相、固态粉末聚合或其它工艺条件。催化剂可经支撑或未经支撑,且支撑物的组成可大幅变化。二氧化硅、氧化铝或聚合物(尤其聚(四氟乙烯)或聚烯烃)是代表性支撑物,且当催化剂用于气相聚合工艺时,合乎需要地使用支撑物。支撑物优选地以足以提供催化剂(以金属计)与支撑物的重量比在1:100,000到1:10、更优选地1:50,000到1:20、且最优选地是1:10,000到1:30范围内的量使用。在大部分聚合反应中,所用催化剂与可聚合化合物的摩尔比为10⁻¹²:1到10⁻¹:1,更优选地10⁻⁹:1到10⁻⁵:1。

[0083] 惰性液体可充当适用于聚合的溶剂。实例包括直链和支链烃,如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和其混合物;环状和脂环族烃,如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和其混合物;全氟烃,如全氟C₄₋₁₀烷烃;和芳香族和烷基取代的芳香族化合物,如苯、甲苯、二甲苯和乙苯。选择适用于聚合的溶剂完全在相关领域的技术人员的能力内。

[0084] 虽然各种聚烯烃适合用于本发明,但如上所述,聚乙烯尤其适用于合成用于本发明的表面处理组合物的硅酮改性的聚烯烃。如相关领域的技术人员将认识到,本发明同样可接受使用其它类型的聚烯烃,且大量以下详细论述将为指导性的且当与本发明结合使用时类似地适用于其它类型的聚烯烃。

[0085] 聚乙烯可包含仅衍生自乙烯单体的聚合单元(-CH₂-CH₂-),或其可包含衍生自乙烯和一或多种其它烯烃单体的聚合单元。适合的乙烯/α-烯烃共聚物包括以共聚物的总重量计乙烯含量为至少50重量%且α-烯烃含量为至少约15重量%、优选地至少约20重量%且甚至更优选地至少约25重量%的乙烯/α-烯烃共聚物。这些共聚物通常具有以共聚物的总重量计约50重量%、优选地小于约45重量%、更优选地小于约40重量%且甚至更优选地小于约35重量%的非乙烯α-烯烃含量。α-烯烃含量通过¹³C核磁共振(NMR)光谱法使用兰多尔(Randall)《大分子化学物理评论》(Rev. Macromol. Chem. Phys.) ,C29 (2和3) 中描述的程序测量。

[0086] 说明性乙烯共聚物包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯、乙烯/苯乙烯等。说明性三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/丁烯、乙烯/丁烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/二烯单体(EPDM)和乙烯/丁烯/苯乙烯。

[0087] 举例来说,乙烯-辛烯共聚物是以商标ENGAGE从美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司商业上可获得的,且可经马来酸酐接枝以充当适用于合成适合用于本发明的硅酮改性的聚烯烃的官能化聚烯烃。此外,已经马来酸酐官能化的聚乙烯聚合物(参见以上结构D)可以商标AMPLIFY获自陶氏化学公司,且将适合用于制备硅酮改性的聚烯烃。

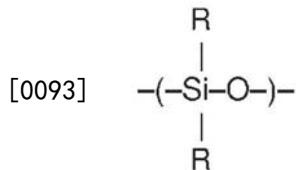
[0088] 用于实施本发明的乙烯聚合物可以单独或与一或多种其它乙烯聚合物组合使用,例如彼此的单体组成和含量、制备催化方法等不同的两种或更多种乙烯聚合物的掺合物。此外,乙烯聚合物和乙烯/α-烯烃共聚合物可与一或多种其它聚烯烃聚合物(如上文定义的那些)组合使用。

[0089] 用高压方法制造的乙烯聚合物的实例包括(但不限于)低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯硅烷反应器共聚物(如可购自陶氏化学公司的SILINK)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯丙烯酸乙酯共聚物(EEA)和乙烯硅烷丙烯酸酯三元共聚物。

[0090] 官能化硅酮聚合物

[0091] 适用于制备适合用于本发明的硅酮改性的聚烯烃的官能化硅酮聚合物包含具备有机侧链的衍生自一或多种硅氧烷的聚合单元且具有一或多种官能团。所述化合物也可被称作官能化“聚硅氧烷”。尽管技术人员可更技术地将本文中论述的官能化硅酮聚合物描述为寡聚物而非聚合物,但由于术语“聚合物”已本文中定义为包括寡聚物,故将在下文中使用术语“硅酮聚合物”或“聚硅氧烷”。

[0092] 具备有机侧链且适用于合成适用于本发明的官能化硅酮聚合物的硅氧烷具有以下通式B:



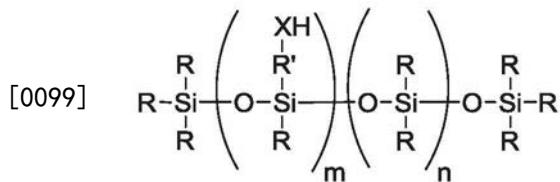
[0094] 其中每一R独立地为氢、选自由以下各者组成的群组的有机基团:C₁-C₁₂烷基、C₂-C₁₂烯基、芳基、氟取代的C₁-C₁₂烷基以及其包含一或多种选自由羟基、氨基、乙烯基和其组合组成的群组的官能团的衍生物。非限制性地举例来说,每一R可为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、十二基、乙烯基、烯丙基、苯基、萘基、甲苯基和3,3,3-三氟丙基。在一些优选实施例中,硅酮聚合物是聚二烷基硅氧烷,其包含具有2到100,000个或更多单元的式-R₂SiO-(其中每一R为C₁-C₁₂烷基)的衍生自二烷基硅氧烷的聚合单元。在一些尤其优选的实施例中,每一R选自由以下各者组成的群组:甲基、乙基和异丙基。优选的硅酮聚合物包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚二乙基硅氧烷(PDES)。

[0095] 适用于制备官能化硅酮聚合物的官能化合物与上文论述相同,即,具有一或多种官能团的一或多种官能单体或其它非可聚合化合物。适合的官能团包括(但不限于)例如羟基(-OH)、羧酸(-C(=O)OH)、酯(-C(=O)OR)、酸酐(环状-CO(0)CO-)、氨基(-NH)、硅烷(-SiH₃)、烷基硅氧烷(Si(OR)₃)、乙烯基(-C=C)、环氧化物(环状-COC-)、卤素(-Cl、-Br、-I)、氢化硅(=SiH)、硫醇(-SH)、炔(-C≡C-)和叠氮化物(-N=N=N-)。

[0096] 官能化合物可与现有硅酮聚合物反应(例如接枝到现有硅酮聚合物上)以产生适合的官能化硅酮聚合物。所述官能化硅酮聚合物可使其官能团作为末端基团键结于聚合物主链的一个或两个末端或键结于有机侧链,如下文所示:

[0097] 结构E

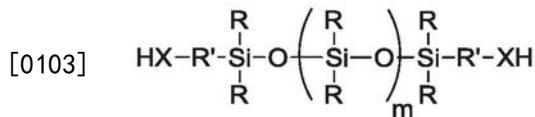
[0098] 链官能化硅酮聚合物



[0100] 举例来说,在结构E中,R可为甲基,R'可为烷基。此外,当可聚合胺或烯丙醇用作烯系不饱和官能单体时,X将分别为-NH或-0。

[0101] 结构F

[0102] 末端官能化硅酮聚合物



[0104] 类似地,在结构F中,R可为甲基、乙基、正丙基等,每一R'为任选的且可为C₁-C₁₀烷基,且X为任选的且可相同或不同且选自-NH或-0,如当可聚合胺或烯丙醇分别用作烯系不饱和官能单体时。

[0105] 在一些实施例中,官能化硅酮聚合物为通过将一或多种烯系不饱和官能单体接枝到聚(二烷基硅氧烷)上来合成的官能化聚(二烷基硅氧烷)。举例来说,官能化硅酮聚合物可为硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷(叔羟基-PDMS)、或单或双氨丙基封端的聚二甲基硅氧烷(叔胺-PDMS)、或乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(叔乙烯基-PDMS)。另外,适合的官能化硅酮聚合物包括(但不限于)硅烷醇接枝的聚二甲基硅氧烷(硅烷醇-g-PDMS)、或单或双氨丙基封端的聚二甲基硅氧烷(胺-g-PDMS)、或乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(乙烯基-g-PDMS)。适合用于本发明的市售官能化聚二烷基硅氧烷的非限制性实例包括硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷DMS-15(以数量计的分子量MW_n为2,000-3,500,粘度为45-85厘沱,--OH水平为0.9-1.2%) (可购自盖勒斯特公司(Gelest Corp.)) 和硅烷醇液1-3563(粘度55-90厘沱,--OH水平为1-1.7%) (可购自美国密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corp.))。

[0106] 一般来说,适用于制备用于本发明的硅酮改性的聚烯烃的官能化硅酮聚合物可使用相关领域的技术人员现在或将来已知的任何技术产生。举例来说,所选含硅烷的硅酮聚合物(如含硅烷的聚二烷基硅氧烷)可通过以下方式经一或多种胺末端基团官能化:使其与过量的含胺化合物(如烯丙胺)在反应容器中,在铂基或其它有效催化剂存在下,在热(在80与140℃之间)和连续搅拌下反应,从而产生胺官能化聚二烷基硅氧烷。

[0107] 惰性液体可以充当前述官能化反应的适合溶剂,但并非必需的。实例包括直链和支链烃,如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和其混合物;环状和脂环族烃,如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和其混合物;全氟烃,如全氟C₄-₁₀烷烃;和芳香族和烷基取代的芳香族化合物,如苯、甲苯、二甲苯和乙苯。对于官能化选择适合的溶剂或无溶剂完全在相关领域的技术人员的能力内。

[0108] 合成硅酮改性的聚烯烃

[0109] 至少一种官能化的聚烯烃和至少一种官能化硅酮聚合物在有或没有催化剂的情况下以及在有或没有溶剂的情况下彼此反应,从而形成适合用于根据本发明的个人护理调配物的硅酮改性的聚烯烃。一旦已选择官能化聚烯烃和官能化硅酮聚合物的类型,其即可

通过相关领域的技术人员现在或将来已知的任何方式反应。非限制性地举例来说，官能化聚烯烃可首先溶解于容器中的适合溶剂(如甲苯、十二烷等)中且接着加热(温度在50与250°C之间)且搅拌。接着，将官能化硅酮聚合物加入加热的聚烯烃中，同时持续搅拌。可替代地，合成可在无任何溶剂的情况下进行。合成也可通过使加热的聚烯烃在加入硅酮聚合物之前冷却来进行。

[0110] 与官能化聚烯烃反应的官能化硅酮聚合物的量可大幅变化，取决于官能化聚烯烃的性质和其含有的官能团类型、加工或反应器条件、最终应用和类似因素。尽管如此，通常使用以硅酮改性的聚烯烃的总重量计至少0.1重量%、或至少1重量%、或至少5重量%、或甚至10重量%的总官能化硅酮聚合物。对便利性和经济的考量是对用于实施本发明的硅酮聚合物的最大量的两个主要限制，且官能化硅酮聚合物的最大总量以硅酮改性的聚烯烃的总重量计通常不超过99重量%，如不超过75重量%，或不超过50重量%，或甚至不超过30重量%。

[0111] 正如早先已经提到的，选择何种官能化合物用于制备官能化聚烯烃和官能化硅酮聚合物中的每一者将取决于将在最终硅酮改性的聚烯烃产品中需要的聚烯烃和硅酮聚合物的类型，所述聚烯烃和硅酮聚合物的类型又将取决于其将加入的调配物的预定应用。此外，对何种官能团将按需要彼此反应且键结的考量在选择何种官能化合物用于制备官能化聚烯烃和官能化硅酮聚合物中的每一者时是适当的。

[0112] 举例来说，当官能化聚烯烃为具有马来酸酐官能团的乙烯-辛烯聚合物时，官能化硅酮聚合物应从经将能够与酸酐官能团反应的官能团(如醇或胺基团)接枝的官能化硅酮聚合物制备。

[0113] 在一些优选实施例中，硅酮改性的聚合物为具有硅烷官能团的聚乙烯(如乙烯基三乙氧基硅烷(PE-g-VTES))和羟基官能化聚二烷基硅氧烷(如硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷(叔硅烷醇-PDMS))的反应产物。

[0114] 在其它优选实施例中，硅酮改性的聚合物为具有马来酸酐官能团的聚乙烯(也被称作琥珀酸酐官能化聚烯烃，如具有酸酐官能团的异丁烯基聚合物(PiB-酸酐))和氨基官能化聚二烷基硅氧烷(如单氨基封端的聚二甲基硅氧烷(叔氨基-PDMS))的反应产物。

[0115] 在再其它优选实施例中，硅酮改性的聚合物为具有马来酸酐官能团的聚乙烯(即，琥珀酸酐官能化聚烯烃，如经马来酸酐接枝的聚(乙烯-共-辛烯)聚合物(PE-g-Mah))和氨基官能化聚二烷基硅氧烷共聚物(如(2-3%氨基甲基硅氧烷)-(二甲基硅氧烷)共聚物((氨基-PMS)-PDMS))的交联反应产物。

[0116] 所得硅酮改性的聚烯烃可在加热下悬浮到载剂(如氢化聚癸烷)中以形成糊状物，随后将其与适用于形成根据本发明的个人护理调配物的其它成分一起加入调配物中。

[0117] 制备个人护理调配物

[0118] 所得硅酮改性的聚烯烃可接着与有机或水性载剂和任选的其它成分合并以产生具有柔软、丝质和光滑感觉且易于可展涂且非粘性的个人护理调配物。适合的载剂包括例如(但不限于)芳香族或脂肪族烃、醇、醛、酮、胺、酯、油化学衍生的油(即，葵花油)、醚、二醇、二醇醚或硅酮油或水。

[0119] 个人护理调配物可呈粉末、液体、丸粒、珠粒、油性凝胶、油性糊状物或水性分散液形式。其可与其它成分合并，如润滑剂(烃油、酯、天然油、硅酮)、蜡、感官调节剂、流变改性

剂、保湿剂(丙三醇等)、防晒活性剂、天然成分、生物活性剂、着色剂、硬粒子、乳化剂、增溶剂和表面活性剂。

[0120] 相关领域的技术人员将能够确定什么类别的其它成分应与聚烯烃-硅酮弹性体聚合物合并于个人护理调配物中,基于既定的应用是什么,即,皮肤、头发、指甲等。

[0121] 当个人护理调配物呈油性凝胶/糊状物的形式时,其中包括的聚烯烃-硅酮弹性体聚合物的量以个人护理调配物的总重量计通常是1到60重量%,优选地是2到20重量%。

[0122] 当个人护理调配物呈乳液(洗剂或乳霜)形式时,其中包括的交联的硅酮改性的聚烯烃的量以个人护理调配物的总重量计通常是0.1到60重量%,优选地是1到40重量%。

[0123] 当个人护理调配物呈水性产品的形式时,其中包括的聚烯烃-硅酮弹性体聚合物的量以个人护理调配物的总重量计通常是0.1到90重量%,优选地是0.5到15重量%。

[0124] 由于已知聚烯烃和硅酮聚合物彼此的相容性较低,且已观察到在两者掺合到个人护理调配物(如个人护理产品)中时引起形成两个相,故出人意料的是上述硅酮改性的聚烯烃形成稳定均质相调配物,且所述调配物实际上具有改善的感觉以及所有其它有益且优选的特征,如上文详细论述。

[0125] 实例

[0126] 关键术语

[0127] PTFE=聚四氟乙烯

[0128] PDMS=硅酮聚合物,聚(二甲基硅氧烷)

[0129] AMPLIFY=聚烯烃,可购自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司的马来酸酐官能化聚乙烯聚合物

[0130] AFFINITY GA1950=可购自陶氏化学公司的直链乙烯/1-辛烯聚合物

[0131] ENGAGE 7447EL=可购自杜邦陶氏弹性体有限责任公司(DuPont Dow Elastomer LLC)的乙烯和辛烷的共聚物

[0132] LILAC=可购自美国新泽西州派西派尼(Parsippany, New Jersey, USA)的索恩本(Sonneborn)的C₁₄-C₂₂烷烃的掺合物

[0133] Irganox B-225=可购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克(Florham Park, New Jersey, USA)的巴斯夫(BASF)的酚类抗氧化剂

[0134] MW_n=分子量,以数量计

[0135] MW_w=分子量,以重量计

[0136] 实例1-合成官能化硅酮聚合物

[0137] MW=7000单氨丙基封端的聚(二甲基硅氧烷)

[0138] 在氮气净化的手套箱中建立反应。将催化剂PtO₂(约2mg)加入具有x形状的PTFE涂布的磁性搅拌棒的35mL体积微波反应器管中。烯丙胺(1.6mL)与单硅烷封端的PDMS(13g)在管中合并。将管加盖且置放于CEM Discover微波反应器中。在搅拌时,将反应在300W下经约10分钟加热到110°C。将反应温度维持在110°C下,同时搅拌。内部压力达到约25psig。在1小时之后,将反应物冷却到室温且转移到氮气净化的手套箱中。产品混合物经由20微米聚乙烯玻璃漏斗(加入少量己烷以便于转移聚合物)过滤,且在真空中移除溶剂。所得液体通过¹H NMR光谱法分析(在C₆D₆中,有60秒延迟)。可见硅烷几乎完全的转化(>98%),且形成合乎需要的胺产物。将这一反应总共运行4次以产生>50g产物。将产品合并成单一批料。

[0139] 硅酮改性的聚烯烃

[0140] 实例2-在溶剂下合成硅酮改性的聚烯烃

[0141] AMPLIFY GR202-g-单氨基PDMS (PE-g-PDMS) (3.5重量%) 于甲苯中

[0142] 在装备有回流冷凝器、顶置式搅拌器和热电偶的2L树脂锅中投放AMPLIFY GR202 (192.0g, 15.36mmol酸酐)。将聚合物在快速搅拌下在100℃下溶解于甲苯 (1400mL) 中。将氨基封端的聚(二甲基硅氧烷) (7.51mL的MW_n=900聚合物, 7.68mmol, 0.5当量) 加入且维持搅拌5小时。在所述时间之后, 将反应器冷却到60℃, 且加入丙酮 (700mL) 以沉淀聚合物。继续冷却到环境温度过夜。在布氏漏斗 (Buchner funnel) 上收集聚合物, 且使其经周末风干。在通过索氏提取 (Soxhlet extraction) 纯化之后, 在真空中在60℃下干燥聚合物。

[0143] 实例3-在溶剂下合成硅酮改性的聚烯烃

[0144] 扩增GR216-g-PDMS (2.8重量%) 于甲苯中

[0145] 在装备有回流冷凝器、顶置式搅拌器和热电偶的2L树脂锅中投放AMPLIFY GR216 (152.0g, 6.08mmol酸酐)。将聚合物在快速搅拌下在100℃下溶解于甲苯 (1200mL) 中。加入氨基封端的聚(二甲基硅氧烷) (5.95mL的MW_n=900聚合物, 6.08mmol, 1当量), 且维持搅拌6小时。在所述时间之后, 将反应器冷却到45℃, 且试图用丙酮沉淀。加入约800mL, 仅引起聚合物的外观变成乳白色。将全部反应混合物倾倒入PTFE盘中, 且使其经周末蒸发, 接着在60℃下溶解于己烷中, 得到澄清溶液, 且用丙酮/MeOH再沉淀。固体通过过滤收集, 且经风干, 且接着在60℃下真空干燥。材料接着通过用丙酮索氏提取来纯化, 得到疏松弹性材料。通过¹H NMR (d1=30s, 32次脉冲) 分析, 指示2.8重量%PDMS并入。

[0146] 实例4-在无溶剂下合成硅酮改性的聚烯烃

[0147] 在无甲苯条件下的AMPLIFY GR202-g-PDMS

[0148] AMPLIFY GR202在150℃下在真空中脱水过夜, 且将其181g加入到哈克 (Haake) polylab混合系统的300cc混合桶。桶温在180℃下, 而搅拌桨70rpm旋转。将Irganox B-225 (140mg) 以干粉形式加入助熔聚合物中。将聚合物混合约2分钟。向混合桶中逐滴添加单氨基封端的PDMS (8mL)。使扭矩在PDMS的添加之间恢复。添加耗时约20分钟。使所得混合物再熔化7分钟。从哈克立即移出聚合物 (产量=156g)。将聚合物切成小片且在莱驰 (Retsch) 中研磨机粉碎。

[0149] 实例5-在溶剂下合成硅酮改性的聚烯烃

[0150] 在1L锅反应器中投放AFFINITY GA1950 (28.1g) 和ENGAGE-g-VTES (8.88g)。向罐中加入322mL十六烷以产生12.5重量%溶液。反应器装有顶置式搅拌器、氮气入口 (缓慢净化) 和回流冷凝器。加热套用于将搅拌悬浮液加热到180℃。将均匀溶液维持在180℃下1小时后, 经由注射器加入硅烷醇封端的PDMS (6.0mL, 0.375当量相对于含有的VTMS)。继续搅拌和加热90分钟的时间, 此后将反应器内含物倾倒入较大罐中且使其冷却到环境温度, 产生光滑凝胶。

[0151] 实例6-在经控制交联的情况下合成硅酮改性的聚烯烃

[0152] ENGAGE 8200-g-PDMS

[0153] 将480mL LILAC (索恩本CAS:8042-47-5, C₁₄-C₂₂烷烃的混合物) 加入具有顶置式搅拌器的较大玻璃锅混合器中。在室温下将ENGAGE 8200 (23.5g) 和700熔融指数马来酸酐接枝的聚(乙烯-共-辛烯) (39g) 加入溶剂。在搅拌时, 将混合物在加热套中加热到170℃。将连

接于氮气管线的冷凝器保持在混合器的顶部上。将混合物搅拌总共约30分钟。将总共41mL (2-3% 氨丙基甲基硅氧烷) - (二甲基硅氧烷) 硅酮共聚物 (可购自盖勒斯特) 倾倒入反应器顶部中, 同时在约170°C下搅拌。将所得混合物搅拌约10分钟。将所得溶液在热的同时倾倒入玻璃罐中, 且冷却到室温以形成透明油性糊状物。

[0154] 这一制备硅酮改性的聚烯烃的方法是使用经胺基沿着主链官能化的PDMS硅酮的经控制交联方法 (益处是成本更低)。这一方法通过使用低分子量马来酸酐接枝的聚烯烃 (MW<20,000) 作为主要聚烯烃接枝剂来实现, 这允许形成聚烯烃接枝的PDMS结构且无有害水平的交联。所述方法可进一步用于其它交联剂以控制凝胶中的交联水平 (如高分子量MAH接枝的聚烯烃以得到化学交联, 或半结晶聚烯烃以得到物理交联)。

[0155] 个人护理调配物

[0156] 表I. 皮肤洗剂调配物A和比较X

商标名	INCI名称	比较调配物 X 重量%	调配物 A 重量%
相 I			
DI水	水	适量到 100	适量到 100
甘油	甘油	2.00	2.00
Keltrol CG-SFT(斯比凯可(CP Kelco))	黄原胶	0.70	0.70
相 II			
Procol CS-20-D (普塔明(Protameen))	鲸蜡硬脂醇 (和) 鲸蜡硬脂醇醚 20	3.00	3.00
RITA GMS (丽塔(RITA))	硬脂酸甘油酯	2.00	2.00
Super White Protopen (索恩本)	矿脂	5.00	5.00
Ritadecene 20 (丽塔)	氢化聚癸烯	27.40	
基于实例 4 的 18 重量%聚烯烃-g-PDMS 油性糊状物			33.40
相 III			
Neolone PE (陶氏)	苯氧基乙醇, 甲基异噻唑啉酮	0.60	0.60
柠檬酸 (50%溶液)	柠檬酸	pH=5.5 到 6.5	pH=5.5 到 6.5

[0157] [0158] 调配物A-含有6%的PE-g-PDMS固体(实例4)

[0159] 将18g以上实例4的PE-g-PDMS首先溶解于200ml玻璃瓶中的82g氢化聚癸烯烃油中且放置在热板上。样品接着在塔顶机械搅拌器下以200rpm的速度混合, 且在温度控制下加热到150°C, 同时搅拌。在达到150°C之后, 维持这一温度, 同时以300rpm搅拌样品2小时。接着, 停止加热且继续搅拌, 直到样品冷却到约50-60°C。将所得不透明糊状物倾倒入100ml玻璃瓶中。

[0160] 接着将18%的PE-g-PDMS不透明糊状物样品与如以上表I中列出的其它成分一起合并到护肤调配物 (调配物A) 中。

[0161] 比较调配物X-无PE-g-PDMS

[0162] 对照调配物由如也在以上表I中列出的与调配物A相同的成分制备, 除了不包括硅酮改性的聚乙烯 (PE-g-PDMS)。

[0163] 表II. 皮肤洗剂调配物B和比较Y

商标名	INCI 名称	比较调配物 Y 重量%	调配物 B 重量%
相 I			
DI 水	水	适量到 100	适量到 100
甘油	甘油	2.00	2.00
Keltrol CG-SFT (斯比凯可)	黄原胶	0.70	0.70
相 II			
Procol CS-20-D (普塔明)	鲸蜡硬脂醇 (和) 鲸蜡硬脂醇 醚 20	3.00	3.00
RITA GMS (丽塔)	硬脂酸甘油酯	2.00	2.00
Permethyl 101A (普莱斯泊斯 (Presperse))	异十六烷	42.00	
基于实例 5 的 12.5 重量%聚烯 烃-g-PDMS 光滑凝胶			48.00
相 III			
Neolone PE (陶氏)	苯氧基乙醇, 甲基异噻唑啉酮	0.60	0.60
柠檬酸 (50%溶液)	柠檬酸	pH=5.5 到 6.5	pH=5.5 到 6.5

[0164] 调配物B-含有6%的PE-g-PDMS固体(实例5)

[0165] 将实例5的PE-g-PDMS与如以上表II中列出的其它成分一起合并到护肤调配物(调配物B)中。

[0166] 比较调配物Y-无PE-g-PDMS

[0167] 对照调配物由如也在以上表II中列出的与调配物B相同的成分制备,除了不包括硅酮改性的聚乙烯(PE-g-PDMS)。

[0168] 表III. 皮肤洗剂调配物C和比较Z

商标名	INCI 名称	比较调配物 Z 重量%	调配物 C 重量%
相 I			
DI 水	水	适量到 100	适量到 100
甘油	甘油	2.00	2.00
Keltrol CG-SFT (斯比凯可)	黄原胶	0.70	0.70
相 II			
Procol CS-20-D (普塔明)	鲸蜡硬脂醇 (和) 鲸蜡硬脂醇 醚 20	3.00	3.00
RITA GMS (丽塔)	硬脂酸甘油酯	2.00	2.00
Super White Protopet	矿脂	5.00	5.00

[0171]	(索恩本) Lilac	C14-22 烯烃	40.00	15.73
	基于实例 5 的 20.6 重量%聚烯烃-g-PDMS 于 LILAC 中	700MI AMP (XUS38607.00) /NH2-PDMS/ENGAGE 8200 (7.9%/7.9%/4.8%) Lilac (79.4%)		24.27
	相 III			
	Neolone PE (陶氏) 柠檬酸 (50%溶液)	苯氧基乙醇, 甲基异噻唑啉酮 柠檬酸	0.60 pH=5.5 到 6.5	0.60 pH=5.5 到 6.5

[0172] 调配物C-含有5%的PE-g-PDMS固体(实例6)

[0173] 将实例6的交联PE-g-PDMS与如以上表III中列出的其它成分一起合并到护肤调配物(调配物C)中。

[0174] 比较调配物Z-无PE-g-PDMS

[0175] 对照调配物由如也在以上表III中列出的与调配物C相同的成分制备,除了不包括交联的硅酮改性的聚乙烯(PE-g-PDMS)。

[0176] 体内皮肤感觉评估方法

[0177] 经过训练的小组成员将用肥皂清洗前臂和手两者。将2mg/cm²物质施配在前臂内侧上。在另一前臂上施用参考物。用食指将物质分布在皮肤上。以下参数(展布、吸收、粘性、油性、蜡质、光滑度、柔软度和无光泽表面)将由经过训练的小组成员评估(参见以下评估描述)。评级是按照七级的等级:-3、-2、-1、0、1、2、3。“-3”指示比对照显著更坏;“-2”指示比对照适度更坏;“-1”指示比对照略微更坏;“0”指示与对照相同的感觉性能;“1”指示比对照略微更好;“2”指示比对照适度更好;“3”指示比对照显著更好。

[0178] 在实验期间评估的调配物的特征

[0179] 1. 展布(用食指):在物质与参考物之间比较在前臂内侧上分布洗剂/乳霜的力。

[0180] 2. 吸收:立即比较物质与参考物质的吸收。

[0181] 3. 粘性:用食指背面测试洗剂/乳霜的粘性。

[0182] 4. 油性:皮肤上膜的比较展示油性程度。

[0183] 5. 蜡质:用食指测试洗剂/乳霜的蜡质。

[0184] 6. 光滑度:通过沿手臂向下滑动来比较一个手臂与另一手臂的皮肤表面。

[0185] 7. 柔软度:如果皮肤中存在任何硬化,那么这通过将手指压到皮肤上来检查。

[0186] 8. 无光泽表面:在光下检查皮肤表面以查看是否存在无光泽外观或光泽外观。

[0187] 9. 光滑度(在清洗之后):皮肤表面用0.2克肥皂洗涤10秒,用水清洗10秒,且检查相较于对照的皮肤光滑度。

[0188] 10. 柔软度(在清洗之后):皮肤表面用0.2克肥皂洗涤10秒,用水清洗10秒,且检查相较于对照的皮肤柔软度。

[0189] 以下表IV展示6%聚烯烃-g-PDMS(调配物A)与对照相比在吸收、粘性、油性、蜡质、光滑度、柔软度、无光泽表面、光滑度(在清洗之后)和柔软度(在清洗之后)上具有更好的感觉性能。这指示聚烯烃-g-PDMS(硅酮改性的聚烯烃)可以成功地用作感觉改性剂以改进护肤应用的美观感觉。清洗后光滑度和柔软度是相当合乎消费者需要的,且其针对洗剂/乳霜产品的实现是具挑战性的。6%聚烯烃-g-PDMS(调配物A)还展示与不具有硅改性的聚烯烃

的比较调配物X相比在这一方面的改进。

[0190] 表IV. 调配物A与调配物X相比的感觉评估

参数		-3	-2	-1	0	1	2	3	
展布	较慢				A				较快
吸收	较慢					A			较快
粘性	较大					A			较小
油性	较大						A		较小
蜡质	较大						A		较小
光滑度	较小						A		较大
柔软度	较小					A			较大
无光泽表面	较小					A			较大
光滑度(清洗后)	较小					A			较大
柔软度(清洗后)	较小					A			较大
参考 0=比较调配物 X 的特征									
调配物 A (6%聚烯烃-g-PDMS)									

[0192] 表V展示调配物C(具有6%硅酮改性的聚烯烃的洗剂)与比较调配物Z(无聚烯烃)相比在吸收和油性上具有更好的感觉性能。这指示硅酮改性的聚烯烃可以用作感觉改性剂以改进护肤应用的美观感觉。

[0193] 表V. 调配物C与调配物Z相比的感觉评估

参数		-3	-2	-1	0	1	2	3	
展布	较慢				A				较快
吸收	较慢					A			较快
粘性	较大				A				较小
油性	较大					A			较小
参数		-3	-2	-1	0	1	2	3	
[0194]									
蜡质	较大				A				较小
光滑度	较小				A				较大
柔软度	较小				A				较大
参考 0=085273-6 对照									
A=085273-24A (6%交联的硅酮改性的聚烯烃)									

[0196] 体外感觉评估

[0197] 护肤洗剂的体外感觉评估使用自动化摩擦计通过摩擦力分析进行。摩擦样品通过使用自动化涂布机在黑色leneta塑料薄片上向下拉出护肤洗剂的薄膜(约10克/平方米)来制造。摩擦测量在摩擦计上进行,其中以固定速度(1mm/sec)和恒定垂直负载在涂层上牵引钢珠(3/8"直径),且测量横向摩擦力。对于每一垂直负载进行多次测量以遵循再现性,且绘制平均值。特定地选择法线力(60-90克)以广泛地覆盖人将在施用洗剂时放在其皮肤上的力。

[0198] 图式展示护肤洗剂的体外感觉测试性能:调配物B(聚烯烃-g-PDMS)和比较调配物Y(对照)。在水平轴上绘制施加于样品表面的平均法线力,且在垂直轴上绘制相应测量的平均动态摩擦力。更高摩擦力对应于人将在施用洗剂于其皮肤上时感觉到的更高牵引。在洗剂是粘性的时和/或在洗剂难以展涂时,预期牵引力更高。动态摩擦力撷取这两个因素,且因此非粘性且易于展涂的护肤洗剂应展现更低摩擦力。

[0199] 图式中的曲线图展示含有实例5的控制交联的聚烯烃-g-PDMS的洗剂与不具有聚

合物的比较洗剂相比在多个垂直负载下展现更低摩擦力。更低摩擦力指示控制交联的聚烯烃-g-PDMS样品(调配物B)与对照样品(比较调配物Y)相比粘性较小、光滑度较大/磨擦力较小且易于展涂。

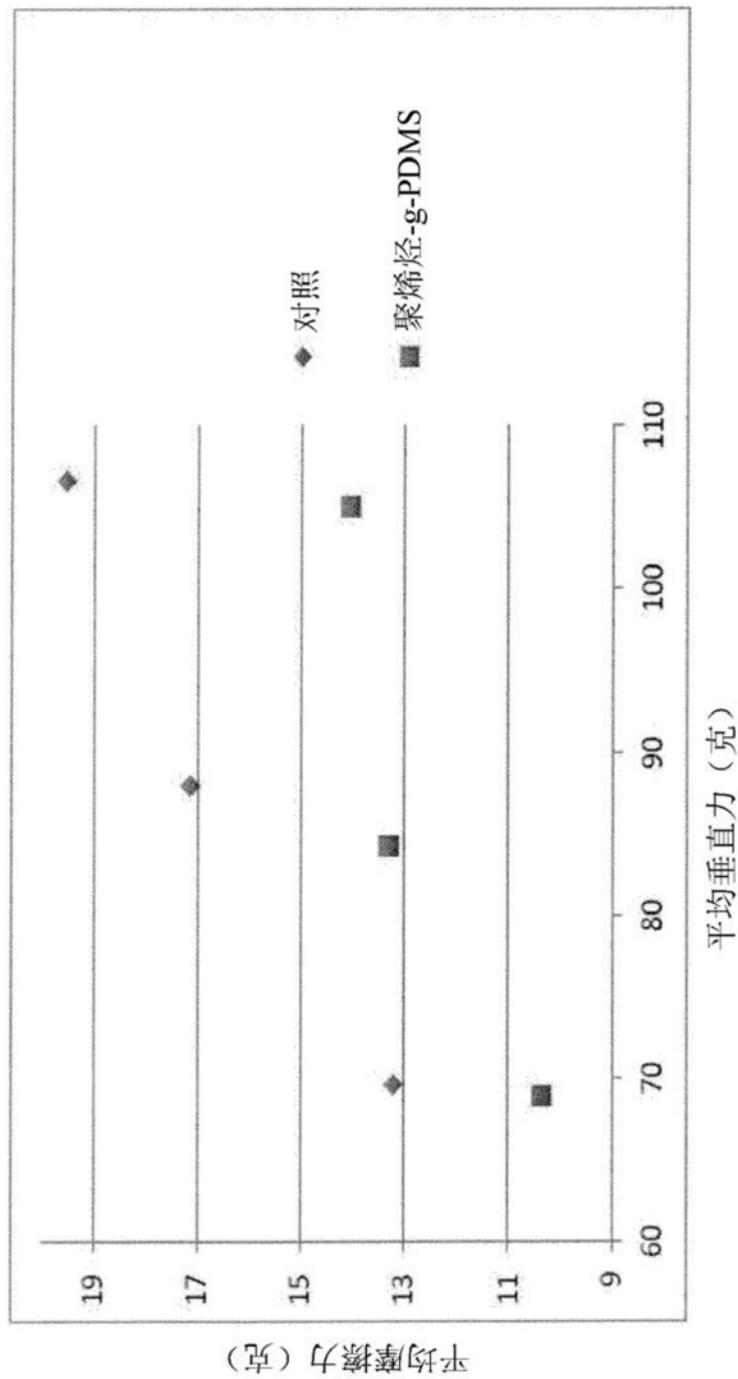


图1