



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104428363 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201380035804. 9

代理人 陈海涛 穆德骏

(22) 申请日 2013. 07. 05

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2012-151748 2012. 07. 05 JP

C08L 33/02(2006. 01)

A61K 8/19(2006. 01)

A61K 8/34(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 05

A61K 8/81(2006. 01)

A61Q 19/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/068506 2013. 07. 05

C08K 3/16(2006. 01)

C08K 5/053(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/007370 JA 2014. 01. 09

(71) 申请人 住友精化株式会社

地址 日本兵库县

(72) 发明人 中塚昭男 森光裕一郎 村上亮辅

西川佑亮

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

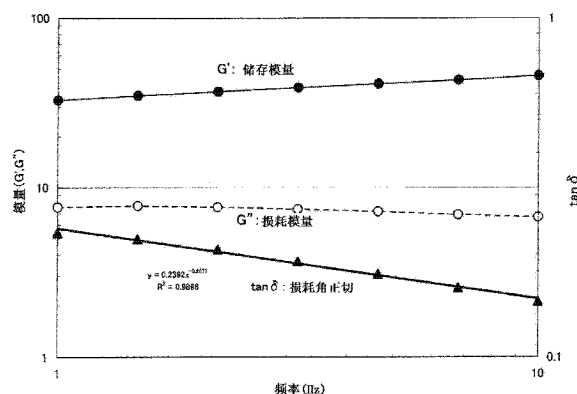
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

凝胶状组合物

(57) 摘要

本发明的目的是提供一种即使在电解质存在下其粘度仍不易下降的凝胶状化妆品材料,所述化妆品材料在应用于皮肤时能够确保非常规的果冻状感觉,并在应用于皮肤之后能够确保光滑感受。本发明提供一种凝胶状组合物,所述组合物包含 0.3 ~ 3 质量%的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物、3 ~ 20 质量%的多元醇和 0.25 ~ 5 质量%的无机盐。所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物为 (i) 通过将 (甲基) 丙烯酸和含 C₁₈₋₂₄ 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯进行聚合而得到的聚合物,或 (ii) 通过将 (甲基) 丙烯酸、含 C₁₈₋₂₄ 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合而得到的聚合物。



1. 一种凝胶状组合物,其包含 0.3 质量%~3 质量%的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物、3 质量%~20 质量%的多元醇和 0.25 质量%~5 质量%的无机盐,

所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物为

(i) 通过将(甲基)丙烯酸和含 C_{18-24} 烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯进行聚合而得到的聚合物,或

(ii) 通过将(甲基)丙烯酸、含 C_{18-24} 烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合而得到的聚合物。

2. 根据权利要求 1 的凝胶状组合物,其中所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物为

(ii) 通过将(甲基)丙烯酸、含 C_{18-24} 烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合而得到的聚合物。

3. 根据权利要求 2 的凝胶状组合物,其中通过将 100 质量份(甲基)丙烯酸、0.5 质量份~5 质量份含 C_{18-24} 烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯和 0.001 重量份~0.1 重量份具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合来得到所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物。

4. 根据权利要求 2 或 3 的凝胶状组合物,其中所述具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物是选自如下材料中的至少一种:季戊四醇烯丙基醚、二乙二醇烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚和聚烯丙基蔗糖。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项的凝胶状组合物,其中所述多元醇是选自如下材料中的至少一种:1,3-丁二醇、甘油、双甘油、丙二醇、山梨聚糖和聚乙二醇。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项的凝胶状组合物,其中在式 $\tan \delta = a \times \text{频率 (Hz)}^b$ 中, $0 > b$, 且 $0.5 > a > 0.05$,

所述式表示在 25℃ 的温度和 1Hz ~ 10Hz 频率下的频率扫描测量中损耗角正切 ($\tan \delta$) 与频率 (Hz) 的关系。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项的凝胶状组合物,其中所述无机盐为无机氯化物。

凝胶状组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于化妆品如皮肤护理产品和头发护理产品的凝胶状组合物,所述组合物包含烷基改性的含羧基的水溶性聚合物作为增稠剂。

背景技术

[0002] 作为化妆品用增稠剂,已经广泛使用天然增稠剂如黄原胶、半合成增稠剂如羟乙基纤维素和合成增稠剂如羧乙烯聚合物和烷基改性的羧乙烯聚合物。特别地,将含羧基的水溶性聚合物如羧乙烯聚合物和烷基改性的羧乙烯聚合物用于各种化妆品中,因为即使以少量使用时它们仍显示优异的增稠性能,并能够控制化妆品的感觉。

[0003] 例如专利文献 1 公开了一种凝胶状化妆品材料,所述化妆品材料包含 40 ~ 75 重量%的聚乙二醇、20 ~ 55 重量%的甘油以及羧乙烯聚合物。专利文献 2 公开了一种用于增湿的化妆品材料,所述材料包含:羧乙烯聚合物和 / 或其盐,其可以是烷基改性的;和 15 ~ 30 质量%的多元醇。

[0004] 然而,使用这种含羧基的水溶性聚合物的化妆品材料具有的问题在于,在电解质如无机盐存在下粘度急剧下降。

[0005] 引用列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 :JP2001-335429A

[0008] 专利文献 2 :JP2010-64986A

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明的目的是提供一种凝胶状组合物,即使在电解质存在下所述组合物的粘度仍不会下降,所述组合物在应用于皮肤时能够确保非传统的果冻状感觉,并在应用于皮肤之后确保光滑感受。

[0011] 解决问题的技术方案

[0012] 为了实现上述目的,本发明人进行了广泛的研究。结果,他们发现,通过使用特定的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物和多元醇,能够得到即使在电解质存在下仍保持其粘度的、在应用于皮肤时具有合适的弹性的、并在应用于皮肤之后提供光滑感受的凝胶状组合物。发明人进行了进一步的研究并已经完成了本发明。

[0013] 更具体地,本发明包括以下主题内容:

[0014] 项 1.

[0015] 一种凝胶状组合物,所述组合物包含 0.3 ~ 3 质量%的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物、3 ~ 20 质量%的多元醇和 0.25 ~ 5 质量%的无机盐,

[0016] 所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物为

[0017] (i) 通过将(甲基)丙烯酸和含 C₁₈₋₂₄ 烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯进行聚合而得

到的聚合物、或

[0018] (ii) 通过将 (甲基) 丙烯酸、含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合而得到的聚合物。

[0019] 项 2.

[0020] 根据项 1 的凝胶状组合物, 其中所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物为

[0021] (ii) 通过将 (甲基) 丙烯酸、含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合而得到的聚合物。

[0022] 项 3.

[0023] 根据项 2 的凝胶状组合物, 其中通过将 100 质量份 (甲基) 丙烯酸、0.5 ~ 5 质量份含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯和 0.001 ~ 0.1 重量份具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合来得到所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物。

[0024] 项 4.

[0025] 根据项 2 或 3 的凝胶状组合物, 其中所述具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物是选自如下材料中的至少一种: 季戊四醇烯丙基醚、二乙二醇烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚和聚烯丙基蔗糖。

[0026] 项 5.

[0027] 根据项 1 ~ 4 中任一项的凝胶状组合物, 其中所述多元醇是选自如下材料中的至少一种: 1,3-丁二醇、甘油、双甘油、丙二醇、山梨聚糖和聚乙二醇。

[0028] 项 6.

[0029] 根据项 1 ~ 5 中任一项的凝胶状组合物, 其中在式 $\tan \delta = a \times \text{频率 (Hz)}^b$ 中 $0 > b$ 且 $0.5 > a > 0.05$, 所述式表示在 25℃ 的温度和 1 ~ 10Hz 频率下的频率扫描测量中损耗角正切 ($\tan \delta$) 与频率 (Hz) 的关系。

[0030] 项 7.

[0031] 根据项 1 ~ 6 中任一项的凝胶状组合物, 其中所述无机盐为无机氯化物 (优选为选自如下材料中的至少一种: 氯化钠、氯化钾和氯化铵)。

[0032] 项 8.

[0033] 根据项 1 ~ 7 中任一项的凝胶状组合物, 其中所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物使得具有 1 质量% 所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物和 6.5 ~ 7.5 的 pH 的中和粘性液体具有 1500mPa · s 以下的粘度和 90% 以上的透光率。

[0034] 项 9.

[0035] 根据项 1 ~ 8 中任一项的凝胶状组合物, 其中所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物使得当向 100 质量份的所述中和粘性液体以 0.25 ~ 5 质量份的量添加氯化钠时获得的最高粘度和透光率分别为 15000 ~ 40000mPa · s 和 90% 以上, 所述中和粘性液体具有 1 质量% 所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物和 6.5 ~ 7.5 的 pH。

[0036] 项 10.

[0037] 根据项 1 ~ 9 中任一项的凝胶状组合物, 其中所述凝胶状组合物为凝胶状化妆品材料。

[0038] 发明的有益效果

[0039] 本发明的凝胶状组合物可合适地用于化妆品如皮肤护理产品和头发护理产品, 因

为即使在电解质存在下所述组合物仍具有高粘度,并在应用于皮肤时具有优异的透明度、合适的弹性和果冻状感觉,并在应用于皮肤之后具有光滑感受。

附图说明

[0040] 图 1 显示了在各个频率下得自 G' (储存模量) 和 G'' (损耗模量) 的 $G''/G' = \tan \delta$ (损耗角正切) 的图, G' 和 G'' 通过在实施例 5 中在 1 ~ 10Hz 频率下测量频率扫描而得到。

[0041] 图 2 显示了表示在实施例 5 和比较例 6 中的频率分散的测量结果的图。

[0042] 图 3 显示了表示在实施例 5 和比较例 6 中的应变扫描的测量结果的图。

具体实施方案

[0043] 本发明的凝胶状组合物包含 0.3 ~ 3 质量%的特定的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物、3 ~ 20 质量%的多元醇和 0.25 ~ 5 质量%的无机盐。在本说明书中,“质量%”指的是“质量 / 质量%”。

[0044] 用于本发明中的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物优选为 (i) 通过将 (甲基) 丙烯酸和含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯进行聚合而得到的聚合物、或 (ii) 通过将 (甲基) 丙烯酸、含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯和具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合而得到的聚合物。特别地,优选通过对 100 质量份 (甲基) 丙烯酸、0.5 ~ 5 质量份含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯和 0.001 ~ 0.1 质量份具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合而得到所述聚合物。

[0045] 在本发明中,丙烯酸和甲基丙烯酸统称为“(甲基) 丙烯酸”。即,在本发明中表达“(甲基) 丙烯酸”表示丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸。

[0046] 含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯表示 (甲基) 丙烯酸与 C_{18-24} 烷醇的酯。实例包括 (甲基) 丙烯酸和十八烷醇的酯、(甲基) 丙烯酸与二十烷醇的酯、(甲基) 丙烯酸与二十二烷醇的酯、(甲基) 丙烯酸与二十四烷醇的酯等。其中,优选使用甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸二十烷酯、甲基丙烯酸二十二烷酯和甲基丙烯酸二十四烷酯,因为包含制得的含羧基的水溶性聚合物的中和粘性液体在电解质存在下具有优异的粘度性质和质地。能够使用商购获得的含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯,且可使用的实例包括 Blemmer VMA70 (商品名,由 NOF Corporation 制造的甲基丙烯酸 C_{18-24} 烷基酯)。所述含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯能够单独使用或两种以上组合使用。

[0047] 含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯在所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物中的量,按每 100 质量份的 (甲基) 丙烯酸优选为 0.5 ~ 5 质量份,更优选 1 ~ 3 质量份。当含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的量按每 100 质量份 (甲基) 丙烯酸为 0.5 质量份以上时,使用所述聚合物的组合物的增稠性能提高。相反,当含 C_{18-24} 烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的量为 5 质量份以下时,包含制得的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物的中和粘性液体在透光率上的下降能够进一步变小。特别地,当将烷基改性的含羧基的水溶性聚合物用作化妆品组分时,为了将所述聚合物用于各种应用中,中和粘性液体的透光率也是重要的。

[0048] 本文中使用的中和粘性液体是通过将烷基改性的含羧基的水溶性聚合物溶于水

中并然后利用 pH 调节剂对所述混合物进行中和而得到的液体。本文中使用的 pH 调节剂的实例包括：碱，包括碱金属氢氧化物如氢氧化钠；胺如三乙醇胺和二异丙醇胺；等。在本说明书中，“中和”指的是将 pH 调节至 6.5 ~ 7.5。

[0049] 将具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物任选用于获得所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物。所述具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物没有限制，且优选实例包括季戊四醇烯丙基醚、二乙二醇二烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、聚烯丙基蔗糖等。季戊四醇烯丙基醚的实例包括季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚和季戊四醇四烯丙基醚。其中，优选季戊四醇四烯丙基醚。所述具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物能够单独使用或两种以上组合的使用。

[0050] 在本发明中，所述具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物的量按每 100 质量份的（甲基）丙烯酸优选为 0.001 ~ 0.1 质量份，更优选 0.001 ~ 0.022 质量份。当具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物的量为 0.1 质量份以下时，用作化妆品材料的包含制得的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物的凝胶状组合物能够实现特定于本发明的更优选的果冻状感觉。

[0051] 在本发明中，用于通过将（甲基）丙烯酸和含 C₁₈₋₂₄ 烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯、以及任选的具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物进行聚合而得到烷基改性的含羧基的水溶性聚合物的方法（即用于得到上面聚合物 (i) 或 (ii) 的方法）没有特别限制。能够使用常规方法，其中将这些起始材料在惰性气氛下在溶剂中搅拌并使用聚合引发剂进行聚合。

[0052] 用于实现惰性气氛的惰性气体的实例包括氮气、氩气等。

[0053] 溶剂溶解（甲基）丙烯酸、含 C₁₈₋₂₄ 烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯以及具有两个以上烯键式不饱和基团的化合物。然而，所述溶剂优选不溶解制得的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物且不会抑制所述反应。溶剂的实例包括烃溶剂、酯基溶剂等。烃溶剂的实例包括正戊烷、正己烷、正庚烷、环戊烷、环己烷等。酯基溶剂的实例包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等。其中优选正己烷、正庚烷和乙酸乙酯。所述溶剂能够单独使用或两种以上组合（即作为混合溶剂）使用。尽管溶剂的量没有特别限制，但从改进搅拌操作和经济效率的角度考虑，按 100 质量份的（甲基）丙烯酸优选为 300 ~ 5000 质量份。

[0054] 聚合引发剂优选为自由基聚合引发剂。实例包括 α - α' -偶氮异丁腈、2,2'-偶氮二-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮二甲基异丁酸酯等。其中，优选使用 2,2'-偶氮二甲基异丁酸酯，因为能够得到具有高分子量的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物。

[0055] 可以适当确定聚合引发剂的量使得聚合反应能够进行。所述量没有特别限制，但期望按每摩尔（甲基）丙烯酸为 0.00003 ~ 0.002 摩尔。

[0056] 反应温度能够适当确定。例如，其优选为 50 ~ 90℃，更优选 55 ~ 75℃。反应时间取决于反应温度，因此没有限制；然而，其通常为约 0.5 ~ 5 小时。

[0057] 在反应完成之后，将反应溶液可以例如加热至 80 ~ 130℃ 以挥发溶剂而将其除去，由此得到烷基改性的含羧基的水溶性聚合物。

[0058] 所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物优选使得具有 1 质量%所述聚合物的中和粘性液体 (6.5 ~ 7.5 的 pH) 具有 1500mPa·s 以下的粘度和 90% 以上的透光率。同样，所述烷基改性的含羧基的水溶性聚合物优选使得当向 100 质量份的所述中和粘性液体添

加 0.25 ~ 5 质量份的氯化钠时获得的最高粘度为 15000 ~ 40000mPa·s, 且透光率为 90% 以上。

[0059] “当添加 0.25 ~ 5 质量份的氯化钠时获得的最高粘度”表示, 通过向 100 质量份中和粘性液体添加 0.25、0.5、0.75、1、2、3、4 或 5 质量份氯化钠得到的八种溶液中具有最高粘度的溶液的粘度。

[0060] 本文中的透光率是按如下得到的值。在 2000rpm 下在离心机中脱气 5 分钟之后, 使用 1cm 通道长度池在 425nm 测量波长下测量透光率 (即, 在将纯水的透光率定义为 100% 时在 425nm 下的透光率的比率)。

[0061] 通过在 25℃ 和 6 号主轴转子在 20rpm 的旋转速度下旋转 1 分钟的条件使用 BH 型旋转粘度计, 测量本文中的粘度。

[0062] 用于本发明中的多元醇的实例包括 1,3-丁二醇、甘油、双甘油、丙二醇、山梨聚糖、聚乙二醇、麦芽糖醇等。特别地, 优选使用甘油、1,3-丁二醇和丙二醇。所述多元醇能够单独使用或两种以上组合使用。

[0063] 用于本发明中的无机盐的实例包括无机氯化物。所述无机氯化物的实例包括氯化钠、氯化钾、氯化铵等。其中, 优选使用氯化钠。所述无机盐能够单独使用或两种以上组合使用。

[0064] 如上所述, 本发明的凝胶状组合物包括无机盐; 然而, 由于无机盐是电解质, 所以其会电离并作为离子存在于凝胶状组合物中。本发明的凝胶状组合物包括以这种状态包含无机盐的凝胶状组合物。

[0065] 例如通过将特定的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物、多元醇和无机盐溶于水中, 使得烷基改性的含羧基的水溶性聚合物、多元醇和无机盐的含量分别为 0.3 ~ 3 质量%、3 ~ 20 质量% 和 0.25 ~ 5 质量%, 能够得到本发明的凝胶状组合物。这些组分的溶解方式和顺序没有特别限制。例如, 将烷基改性的含羧基的水溶性聚合物首先溶于水中, 然后是多元醇, 任选地添加碱或碱金属氢氧化物以用于中和, 并然后添加无机盐。为了中和而任选添加的碱或碱金属氢氧化物的实例包括氢氧化钠。

[0066] 如上所述, 基于全部组合物, 烷基改性的含羧基的水溶性聚合物在本发明的凝胶状组合物中的量为 0.3 ~ 3 质量%, 优选 0.5 ~ 2 质量%, 更优选 0.5 ~ 1.5 质量%。

[0067] 如上所述, 基于全部组合物, 多元醇的量为 3 ~ 20 质量%, 优选 5 ~ 15 质量%。

[0068] 如上所述, 基于全部组合物, 无机盐的量为 0.25 ~ 5 质量%, 优选 0.3 ~ 4 质量%。

[0069] 如上所述, 本发明的凝胶状组合物即使在电解质存在下仍具有优异的粘度并具有优异的透明度, 在应用于皮肤时能够确保合适的弹性和果冻状感觉, 并在应用于皮肤之后确保光滑感受。这种感觉和触觉感受是由于本发明的凝胶状组合物的特定性质造成的。特别地, 本发明的凝胶状组合物优选在式 $\tan \delta = a \times \text{频率 (Hz)}^b$ 中满足 (1) $0 > b$ 且 $0.5 > a > 0.05$, 所述式表示在 25℃ 的温度和 1 ~ 10Hz 频率下的频率扫描测量中频率 (Hz) 与损耗角正切 ($\tan \delta$) 之间的关系。

[0070] 将损耗角正切 ($\tan \delta$) 定义为储存模量 (G') 对损耗模量 (G'') 的比率 G''/G' , 并用作用于评价诸如粘弹性的性质的一种指标。损耗角正切越高, 回弹性越低。例如, 将损耗角正切用作溶胶或凝胶的指标; $\tan \delta > 1$ 通常指的是溶胶。

[0071] 在本发明中已经发现, 当在式 $\tan \delta = a \times \text{频率 (Hz)}^b$ 中 $0 > b$ 且 $0.5 > a > 0.05$ 时

能够获得尤其优选的感觉和触觉感受。当满足条件 $a(0.5 > a > 0.05)$ 时, b 优选为 -0.2 以下, 更优选 -0.25 以下, 还更优选 -0.3 以下。当满足条件 $b(0 > b)$ 时, a 优选为 $0.1 \sim 0.4$, 更优选 $0.15 \sim 0.45$, 还更优选 $0.2 \sim 0.45$ 。尤其优选的是, 以组合的方式满足条件 a 和 b 。

[0072] 特别地, 因为 b 是负数 (优选 -0.2 以下), 可能获得特定于本发明的优选感觉和触觉感受。

[0073] 本发明的凝胶状组合物优选显示以下物理性质 (2) 和 / 或 (3)。

[0074] (2) 粘度为 $10000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上。

[0075] (3) 线性应变为 30% 以上。

[0076] 通过在 25°C 和 6 号纺锤状转子在 20rpm 的旋转速度下旋转 1 分钟的条件上使用 BH 型旋转粘度计, 测量上面项 (2) 的粘度。所述粘度优选为 $12000 \sim 40000\text{mPa} \cdot \text{s}$, 更优选 $14000 \sim 30000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0077] 通过在 1Hz 频率下使用应变扫描测量得到上面项 (3) 的线性应变 (%)。

[0078] 本发明的凝胶状组合物能够包括其他组分, 只要本发明的效果不受到损害即可。例如, 能够并入通常包含在化妆品中的组分。这种组分的实例包括矿物、其他增稠剂、醇、pH 调节剂、增湿剂、油溶液、盐、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、螯合剂、防腐剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、颜料、芳香剂等。这些组分能够适当用于制备凝胶状组合物。用作化妆品材料的凝胶状组合物的具体形式没有特别限制。例如, 本发明的凝胶状组合物能够用作化妆品如乳液、美白乳液、精华液、膏状面膜、按摩膏、凝胶膏、清洁膏、清洁凝胶、清洁泡沫、防晒霜、定型凝胶、眼睑膏、睫毛油、唇膏和粉底霜。

[0079] 实施例

[0080] 参考实施例和比较例对本发明进行详细解释; 然而, 本发明不限于这些或受这些限制。

[0081] 烷基改性的含羧基的水溶性聚合物的合成

[0082] 制造例 1

[0083] 将丙烯酸 (45g , 0.625 摩尔)、由 NOF Corporation 制造的作为含 C_{18-24} 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的 Blemmar VMA70 (0.45g) ($10 \sim 20$ 质量份的甲基丙烯酸十八烷酯、 $10 \sim 20$ 质量份的甲基丙烯酸二十烷酯、 $59 \sim 80$ 质量份的甲基丙烯酸二十二烷酯和 1 质量份以下的甲基丙烯酸二十四烷酯的混合物)、正己烷 (150g) 和 2, 2'-偶氮二甲基异丁酸酯 (0.081g , 0.00035 摩尔) 引入安装有搅拌器、温度计、鼓氮管和冷凝管的四口烧瓶 (500mL) 中。随后, 将混合物均匀搅拌并混合, 然后将氮气鼓吹入溶液中以除去存在于反应容器上部空间中、以及起始材料和溶剂中的氧气。随后, 将生成物在氮气气氛下保持在 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ 下, 并反应 4 小时。在反应完成之后, 将制得的浆料加热至 90°C 以蒸馏掉正己烷, 在 110°C 和 10mmHg 下实施减压干燥 8 小时, 由此得到 43g 细白色粉末状烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (聚合物 1)。

[0084] 制造例 2

[0085] 除了将 Blemmar VMA70 (由 NOF Corporation 制造) 的量从 0.45g 变为 1.35g 之外, 以与制造例 1 中类似的方式进行步骤, 由此得到 44g 细白色粉末状烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (聚合物 2)。

[0086] 制造例 3

[0087] 除了将 Blemmar VMA70(由 NOF Corporation 制造)的量从 0.45g 变为 2.25g 之外,以与制造例 1 中类似的方式进行步骤,由此得到 45g 细白色粉末状烷基改性的含羧基的水溶性聚合物(聚合物 3)。

[0088] 制造例 4

[0089] 除了使用 0.02g 季戊四醇烯丙基醚以及丙烯酸(45g,0.625 摩尔)、Blemmar VMA70(由 NOF Corporation 制造)、正己烷(150g)和 2,2'-偶氮二甲基异丁酸酯(0.081g,0.00035 摩尔)之外,以与制造例 1 中类似的方式进行步骤,由此得到 43g 细白色粉末状烷基改性的含羧基的水溶性聚合物(聚合物 4)。

[0090] 制造例 5

[0091] 除了将 Blemmar VMA70(由 NOF Corporation 制造)的量从 0.45g 变为 1.35g 之外,以与制造例 4 中类似的方式进行步骤,由此得到 44g 细白色粉末状烷基改性的含羧基的水溶性聚合物(聚合物 5)。

[0092] 制造例 6

[0093] 除了将 Blemmar VMA70(由 NOF Corporation 制造)的量从 0.45g 变为 2.25g 之外,以与制造例 4 中类似的方式进行步骤,由此得到 45g 细白色粉末状烷基改性的含羧基的水溶性聚合物(聚合物 6)。

[0094] 制造例 7

[0095] 将丙烯酸(45g,0.625 摩尔)、季戊四醇烯丙基醚(0.02g)、正己烷(150g)和 2,2'-偶氮二甲基异丁酸酯(0.081g,0.00035 摩尔)引入安装有搅拌器、温度计、鼓氮管和冷凝管的四口烧瓶(500mL)中。随后,将混合物均匀搅拌并混合,然后将氮气鼓吹入溶液中以除去存在于反应容器上部空间中、以及起始材料和溶剂中的氧气。随后,将生成物在氮气气氛下保持在 60~65℃下,并反应 4 小时。在反应完成之后,将制得的浆料加热至 90℃以蒸馏掉正己烷,在 110℃和 10mmHg 下实施减压干燥 8 小时,由此得到 42g 细白色粉末状含羧基的水溶性聚合物(聚合物 7)。

[0096] 制造例 8

[0097] 除了将季戊四醇烯丙基醚的量从 0.02g 变为 0.27g 之外,以与制造例 7 中类似的方式进行步骤,由此得到 42g 细白色粉末状含羧基的水溶性聚合物(聚合物 8)。

[0098] 在所有制造例中使用的季戊四醇烯丙基醚为季戊四醇四烯丙基醚。

[0099] 烷基改性的含羧基的水溶性聚合物的评价

[0100] 为了评价制造例 1~8 中得到的聚合物 1~8 作为增稠剂的性质,对具有 1 质量%的聚合物 1~8 的中和粘性液体和通过将氯化钠添加到各种中和粘性液体制备的添加了电解质的溶液的粘度和透光率进行了评价。

[0101] (1) 制备试验样品

[0102] 以各自 3g 的量称量用作试验样品的预定编号的聚合物,并在搅拌的同时将各种聚合物逐渐添加到去离子水(280g)。随后,在搅拌的同时进一步添加 6 重量%的氢氧化钠(17g)以制备均匀溶液,由此得到各自具有 1 质量%的聚合物的中和粘性液体。这些中和粘性液体的 pH 为 6.5~7.5。单独地,将氯化钠(0.75、1.5、2.25、3、6、9、12 或 15g)添加到各自中和粘性液体(300g),随后搅拌并溶解,由此制备具有不同氯化钠浓度的添加了电解质的溶液。将 1 质量%的中和粘性液体和向其添加了氯化钠的添加了电解质的溶液静置 1 小

时,并用作以下评价中的试验样品。

[0103] (2) 粘度测量

[0104] 通过在 25℃和 6 号主轴转子在 20rpm 的旋转速度下旋转 1 分钟的条件下使用 BH 型旋转粘度计,测量各种试验样品的粘度。表 1 ~ 4 显示了测量结果。

[0105] (3) 透光率测量

[0106] 在 2000rpm 下在离心机中将各自试验样品脱气 5 分钟之后,使用 1cm 通道长度池在 425nm 测量波长下测量透光率。当透光率为 90%以上时,通常认为样品在视觉观察中是透明的。表 1 ~ 4 显示了测量结果。

[0107] 表 1

[0108]

NaCl 的量 (g/100 g 中和 粘性液体)	聚合物 1			聚合物 2		
	粘度 (mPa·s)	透光率 (%)	备注	粘度 (mPa·s)	透光率 (%)	备注
0	100	99		270	98	
0.25	950	98		10350	98	
0.5	1650	98		15900	98	
0.75	2100	96		15000	98	
1	1000	95		14500	97	
2	700	94		13350	94	
3	5000	92		3950	60	相分离
4	15000	90		400	—	相分离
5	10750	88		50	—	

[0109] 表 2

[0110]

NaCl 的量 (g/100 g 中和粘性 液体)	聚合物 3			聚合物 4		
	粘度 (mPa·s)	透光率 (%)	备注	粘度 (mPa·s)	透光率 (%)	备注
0	900	99		110	99	
0.25	25850	98		1000	98	
0.5	20750	96		1800	98	
0.75	17800	94		2250	98	
1	14500	92		1500	95	
2	3600	70	相分离	900	94	
3	—	—	相分离	5100	92	
4	—	—	相分离	15250	90	
5	—	—		10400	87	

[0111] 表 3

[0112]

NaCl 的量 (g/100 g 中和 粘性液体)	聚合物 5			聚合物 6		
	粘度 (mPa·s)	透光率 (%)	备注	粘度 (mPa·s)	透光率 (%)	备注
0	470	98		1500	99	
0.25	10300	98		26000	98	
0.5	16000	98		20500	95	
0.75	15500	97		18000	94	
1	16000	96		13500	92	
2	15050	94		2800	68	
3	7850	60		—	—	相分离
4	900	37		—	—	相分离
5	50	—	相分离	—	—	相分离

[0113] 表 4

[0114]

NaCl 的量 (g/100 g 中和粘性液体)	聚合物 7			聚合物 8		
	粘度 (mPa·s)	透光率 (%)	备注	粘度 (mPa·s)	透光率 (%)	备注
0	5500	99		81000	96	
0.25	2000	99		30000	70	
0.5	1000	98		14200	62	
0.75	300	98		8300	54	
1	100	97		5120	31	
2	50	96		1500	11	
3	50	93		660	2	
4	50	92				
5	50	89				

[0115] 实施例 1

[0116] 在搅拌的同时将在制造例 1 中得到的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (50g) 和用作多元醇的 1, 3- 丁二醇 (5g) 和甘油 (5g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以得到均匀混合物, 然后向其添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g)。进一步添加含氯化钠 (8g) 的水溶液 (31g) (NaCl 的浓度 : 4 质量%), 由此制备凝胶状组合物。

[0117] 实施例 2

[0118] 在搅拌的同时将在制造例 2 中得到的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (50g) 和用作多元醇的 1, 3- 丁二醇 (5g) 和甘油 (5g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以得到均匀混合物, 然后向其添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g)。进一步添加含氯化钠 (1g) 的水溶液 (31g) (NaCl 的浓度 : 0.5 质量%), 由此制备凝胶状组合物。

[0119] 实施例 3

[0120] 在搅拌的同时将在制造例 3 中得到的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (50g) 和用作多元醇的 1, 3- 丁二醇 (5g) 和甘油 (5g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以得到均匀混合物, 然后向其添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g)。进一步添加含氯化钠 (0.5g) 的水溶液 (31g) (NaCl 的浓度 : 0.25 质量%), 由此制备凝胶状组合物。

[0121] 实施例 4

[0122] 在搅拌的同时将在制造例 4 中得到的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (50g) 和用作多元醇的 1, 3- 丁二醇 (5g) 和甘油 (5g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以得到均匀混合物, 然后向其添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g)。进一步添加含氯化钠 (8g) 的水溶液 (31g) (NaCl 的浓度 : 4 质量%), 由此制备凝胶状组合物。

[0123] 实施例 5

[0124] 在搅拌的同时将在制造例 5 中得到的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (50g) 和用作多元醇的 1, 3- 丁二醇 (5g) 和甘油 (5g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以得到均匀混合物, 然后向其添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g)。进一步添加含氯化钠 (1g) 的水溶液 (31g) (NaCl 的浓度 :0.5 质量%), 由此制备凝胶状组合物。

[0125] 实施例 6

[0126] 在搅拌的同时将在制造例 6 中得到的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (50g) 和用作多元醇的 1, 3- 丁二醇 (5g) 和甘油 (5g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以得到均匀混合物, 然后向其添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g)。进一步添加含氯化钠 (0.5g) 的水溶液 (31g) (NaCl 的浓度 :0.25 质量%), 由此制备凝胶状组合物。

[0127] 比较例 1

[0128] 在搅拌的同时将在制造例 4 中得到的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (60g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以得到均匀混合物, 然后向其添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g)。进一步添加含氯化钠 (8g) 的水溶液 (31g) (NaCl 的浓度 :4 质量%), 由此制备凝胶状组合物。

[0129] 比较例 2

[0130] 在搅拌的同时将在制造例 5 中得到的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (60g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以得到均匀混合物, 然后向其添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g)。进一步添加含氯化钠 (1g) 的水溶液 (31g) (NaCl 的浓度 :0.5 质量%), 由此制备凝胶状组合物。

[0131] 比较例 3

[0132] 在搅拌的同时将在制造例 6 中得到的烷基改性的含羧基的水溶性聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (60g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以得到均匀混合物, 然后向其添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g)。进一步添加含氯化钠 (0.5g) 的水溶液 (31g) (NaCl 的浓度 :0.25 质量%), 由此制备凝胶状组合物。

[0133] 比较例 4

[0134] 在搅拌的同时将在制造例 6 中得到的作为含羧基的水溶性聚合物 (2g) 的聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (80g) 和用作多元醇的 1, 3- 丁二醇 (5g) 和甘油 (5g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以得到均匀混合物, 然后添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g), 由此制备凝胶状组合物。

[0135] 比较例 5

[0136] 在搅拌的同时将在制造例 7 中得到的作为含羧基的水溶性聚合物 (2g) 的聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水, 98g) 以均匀分散所述聚合物, 由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (50g) 和用作多元醇的 1, 3- 丁二醇 (5g) 和甘油 (5g) 添加到制得的水溶液

(100g) 以得到均匀混合物,然后向其添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (9g)。进一步添加含氯化钠 (1g) 的水溶液 (31g) (NaCl 的浓度 :0.5 质量%),由此制备凝胶状组合物。

[0137] 比较例 6

[0138] 在搅拌的同时将在制造例 8 中得到的作为含羧基的水溶性聚合物的聚合物 (2g) 逐渐添加到纯水 (去离子水,98g) 以均匀分散所述聚合物,由此得到 2 质量%的水溶液。将纯水 (85.5g) 和用作多元醇的 1,3-丁二醇 (5g) 和甘油 (5g) 添加到制得的水溶液 (100g) 以形成均匀混合物,然后添加 6 质量%的氢氧化钠水溶液 (4.5g),由此制备凝胶状组合物。

[0139] 对在实施例 1~6 和比较例 1~6 中得到的凝胶状组合物的粘度、流变性、果冻状感觉和光滑度进行了测量。然而,比较例 4 和 5 的流变性不能测量,因为组合物的粘度低且未变成凝胶状组合物。

[0140] (1) 粘度测量

[0141] 使用 BH 型旋转粘度计,在 25℃和 6 号主轴转子在 20rpm 的旋转速度下旋转 1 分钟的条件,测量各自试验样品的粘度。

[0142] (2) 流变性测量

[0143] 使用商购获得的粘弹性测量装置 (流变仪) 对各自试验样品在 1~10Hz 频率的频率扫描和在 1Hz 频率的应变扫描进行测量。

[0144] 测量条件

[0145] 流变仪 :由 TA instruments 制造的 AR-2000ex

[0146] 板 :60mm,4° 的锥板

[0147] 测量温度 :25℃

[0148] 应变扫描测量 :0.1~1000% (1Hz)

[0149] 频率扫描测量 :10~1Hz (应变 :0.1%)

[0150] 如图 1 中所示,从在各个频率下测量的 G' (储存模量) 和 G'' (损耗模量) 能够得到 $G''/G' = \tan \delta$ (损耗角正切)。图 1 显示了实施例 5 的测量结果。

[0151] 关于 $\tan \delta$ 和频率 (Hz),根据乘方近似式 $\tan \delta = a \times \text{频率 (Hz)}^b$ 计算了 a 和 b。

[0152] 同样把以下感受评价结果考虑在内,认为能够确保优选的果冻状感觉和光滑度两者的组合物在 $0 < b$ 且 $0.5 > a > 0.05$ 的范围内。

[0153] 图 2 显示了在实施例 5 和比较例 6 中测量的频率扫描的实例。

[0154] 图 3 显示了显示在实施例 5 和比较例 6 中测量的应变扫描的实例。在图 3 中, G'' :得到了在损耗模量拐点处的线性应变 (%) (参见图 3 中的箭头)。同样把感受评价结果考虑在内,当线性应变为 30%以上时,认为获得了更优选的果冻状感觉。

[0155] (3) 果冻状感觉和光滑度的评价 (感受评价)

[0156] 将在实施例和比较例中得到的用作化妆品材料的组合物,在感受试验中由十个实验对象进行了评价。

[0157] 将样品供应至具有 5cm 直径的圆筒形容器中,并将容器轻微的左右摇动以评价果冻状感觉。当十个实验对象中十个强烈感到果冻状感觉时将样品评定为 A,当十个实验对象中八个以上感到果冻状感觉时评定为 B,且当七个以下实验对象感到果冻状感觉时评定为 C。关于光滑度,当将样品应用于实验对象的手背上,十个实验对象中八个感到光滑时,将样品评定为 A,且当七个以下实验对象感到光滑时,将样品评定为 B。

[0158] 表 5 显示了结果。

[0159] 表 5

[0160]

		聚合物	粘度 (mPa·s)	频率扫描测量		应变扫描测量 线性应变(%)	感受评价结果	
				因素 a	因素 b		果冻状感觉	光滑度
实施例	1	1	15000	0.4	-0.1	40	B	B
	2	2	15900	0.35	-0.15	100	B	B
	3	3	25850	0.3	-0.17	120	A	B
	4	4	15250	0.2	-0.30	70	B	B
	5	5	16000	0.44	-0.40	70	A	B
	6	6	26000	0.22	-0.35	220	A	B
比较例	1	4	11000	0.1	-0.15	35	B	C
	2	5	13000	0.24	-0.20	70	A	C
	3	6	22000	0.15	-0.20	170	A	C
	4	4	110	不可测	不可测	不可测	C	—
	5	7	1200	不可测	不可测	不可测	C	—
	6	8	60000	0.07	0.22	2	C	B

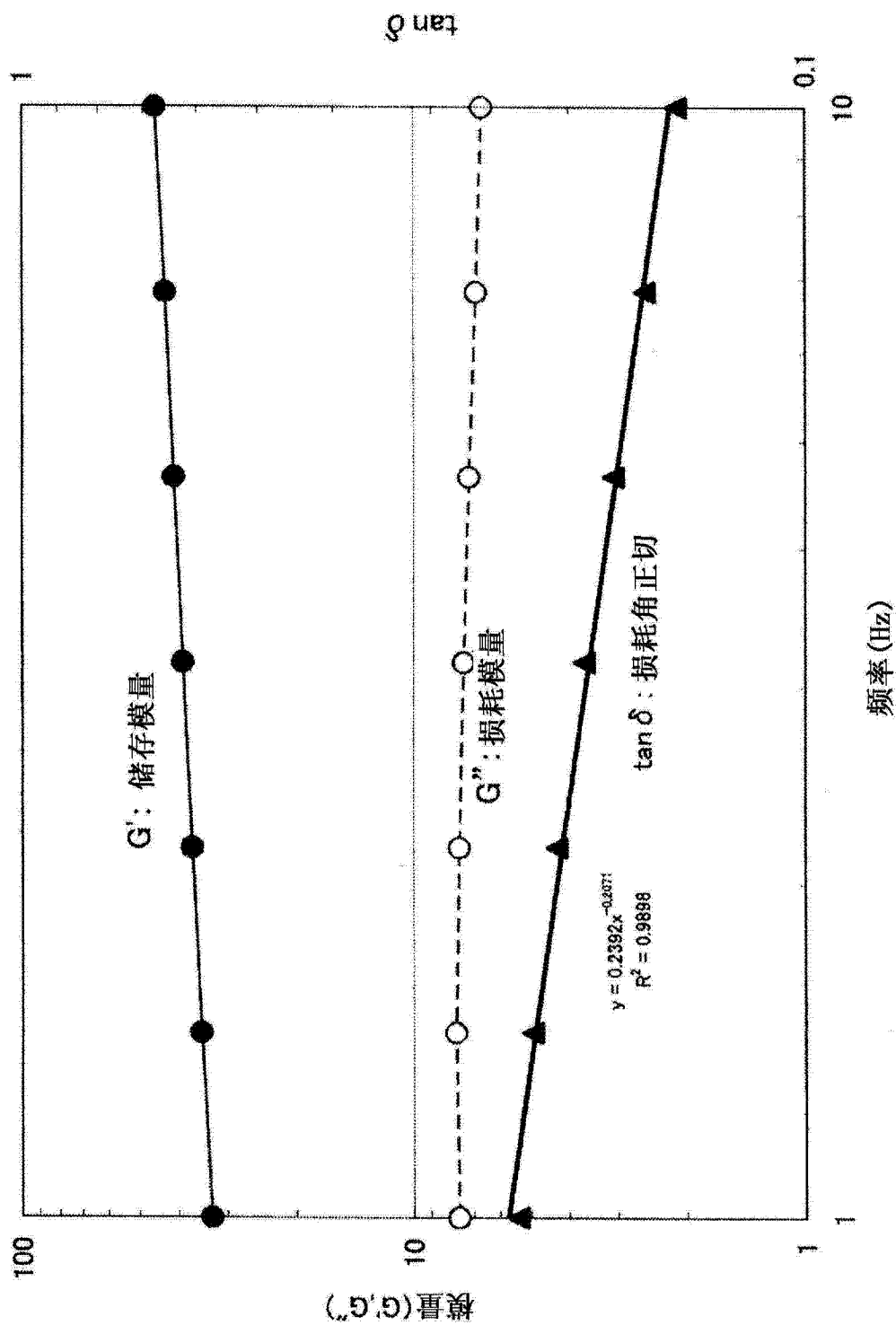


图 1

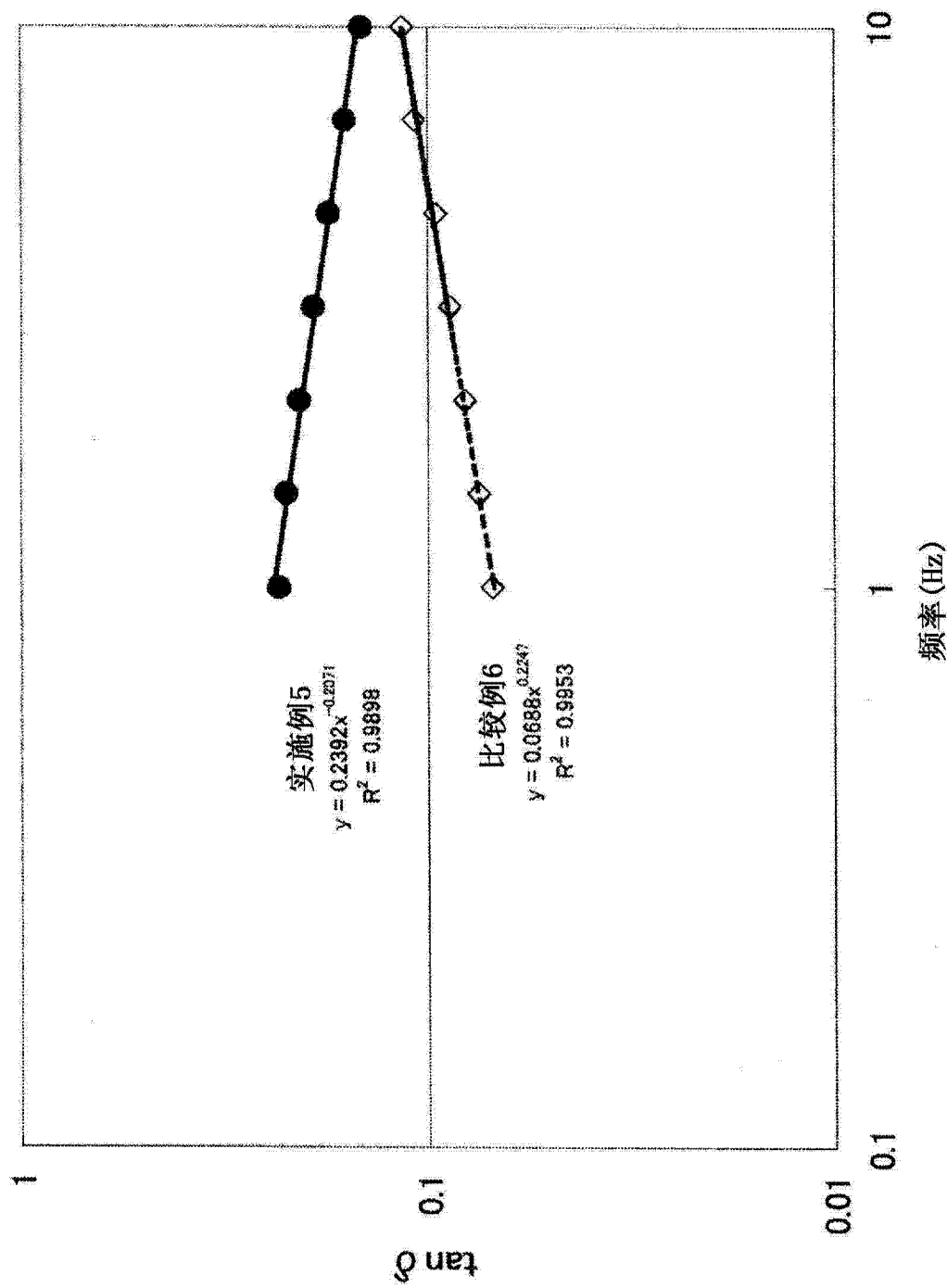


图 2

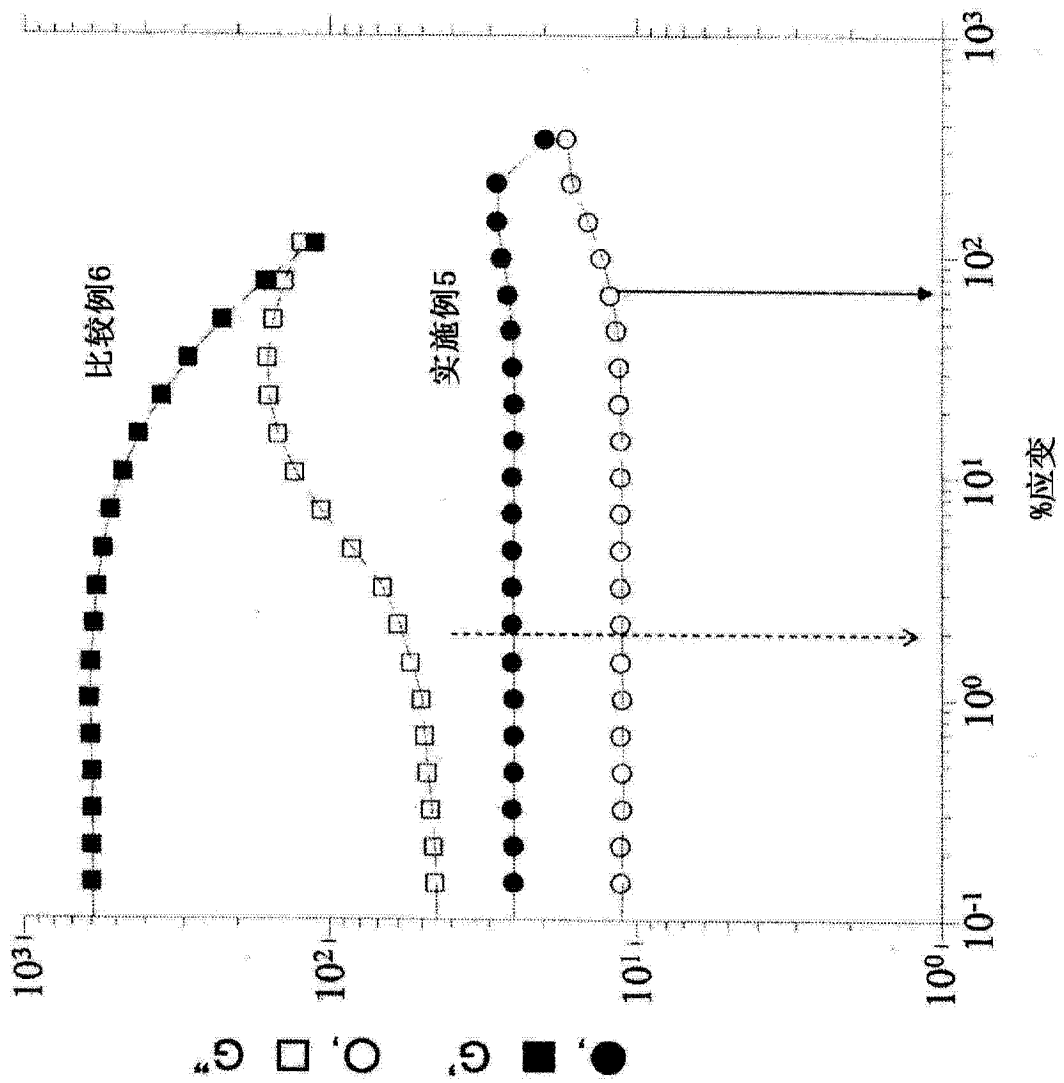


图 3