

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200410049382.3

[51] Int. Cl.

C08F 220/56 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01)

A61K 8/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1328296C

[22] 申请日 2004.6.11

[21] 申请号 200410049382.3

[30] 优先权

[32] 2003.6.17 [33] US [31] 60/479,079

[73] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 M·P·克莱默 L·W·小格林纳

A·K·卡尔 王 淼

[56] 参考文献

US4407321A 1983.10.4

CN1240795A 2000.1.12

审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

权利要求书 2 页 说明书 37 页

[54] 发明名称

聚合物组合物及聚合物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用于修饰头发的多功能乳液聚合物,所述聚合物有极好的耐湿性/水敏性平衡、有良好的色泽稳定性、良好的水稳定性、施用后不成片剥落、而且与某些增稠剂相容,提供有稳定粘度的透明无混浊制剂。

1.一种多功能聚合物，包含单体单元形式的：(a)50 至 89.9 重量%的丙烯酰胺和(b)30 至 40 重量%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐；其中所述聚合物中还含有在 0.1 和 5 重量%之间的一或多种含酸的烯键式不饱和单体单元，赋予包含所述多功能聚合物的制剂以透明性，该含酸的烯键式不饱和单体不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐；

所述聚合物的分子量为 200-800,000。

2. 一种制剂，它包含权利要求 1 所述的多功能聚合物，该制剂是无混浊的，有稳定的制剂粘度，其中所述多功能聚合物与选自制备所述制剂中所用的中和剂、保湿剂、其它定发型聚合物、调理剂、表面活性剂、色料、硅氧烷、香料、防腐剂和含水增稠剂的各种添加剂相容。

3. 一种多功能聚合物，包含聚合单体单元形式的：(a)50 至 84.9 重量%的一或多种烯键式不饱和单体；(b) 30 至 40 重量%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐；和 (c) 5.1 至 30 重量%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体，该含酸的烯键式不饱和单体不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐；

所述聚合物的分子量为 200-800,000。

4. 一种头发处理剂，它包含权利要求 3 的多功能聚合物，该头发处理剂是无混浊的，有稳定的制剂粘度，其中所述多功能聚合物与选自制备所述制剂中所用的中和剂、保湿剂、其它定发型聚合物、调理剂、表面活性剂、色料、硅氧烷、香料、防腐剂和含水增稠剂的各种添加剂相容。

5. 一种用于处理和修饰哺乳动物头发的多功能制剂，包括：(a) 一或多种聚合物，包含聚合单体单元形式的 (i) 50 至 89 重量%的一或多种烯键式不饱和单体、(ii) 30 至 40 重量%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐和 (iii) 1 至 30 重量%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体；和 (b) 一或多种添加剂，其中所述聚合物与所述一或多种添加剂相容，且可在制备所述制剂的任何阶段被中和；

所述组分 (i) 不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐单体单元和含酸的烯键式不饱和单体单元，所述组分 (iii) 不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐单体单元。

6. 权利要求 5 的制剂，其中所述添加剂选自中和剂、保湿剂、其它定发

型聚合物、调理剂、表面活性剂、色料、硅氧烷、香料、防腐剂和含水增稠剂。

7. 权利要求 6 的制剂, 其中所述添加剂是选自聚羧酸、聚丙烯酸、丙烯酸聚合物、羧酸 / 羧酸酯共聚物、丙烯酸 / 丙烯酸烷基酯共聚物、具有 10-30 个碳原子的丙烯酸酯、纤维素衍生物、改性纤维素聚合物、丙烯酸酯共聚物、瓜耳胶、树胶、淀粉类聚合物、藻酸类聚合物、粘土及其组合的一或多种增稠剂。

8. 一种多功能聚合物的制备方法, 包括以下步骤: (a) 制备聚合物, 包含聚合单体单元形式的 (i) 50 至 89.9 重量%的一或多种烯键式不饱和单体和 (ii) 30 至 40 重量%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐;

其中所述聚合物中还含有 0.1 至 5 重量%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体单元; 和 (b) 使所述聚合物中和;

所述组分 (i) 不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐单体单元和含酸的烯键式不饱和单体单元, 所述含酸的烯键式不饱和单体单元不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐单体单元。

9. 一种多功能头发修饰剂的制备方法, 包括以下步骤: (a) 制备聚合物, 包含聚合单体单元形式的 (i) 50 至 84.9 重量%的一或多种烯键式不饱和单体、(ii) 30 至 40 重量%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸和 (iii) 5.1 至 30 重量%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体; 和 (b) 使所述聚合物中和;

所述组分 (i) 不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸单体单元和含酸的烯键式不饱和单体单元, 所述组分 (iii) 不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸单体单元。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的方法, 其中所述方法将单体的逐渐加料和注射加料组合。

聚合物组合物及聚合物的制备方法

本发明涉及用于处理和修饰头发的组合物和方法。更具体地，本发明涉及包含一或多种溶液聚合物的用于修饰和固定头发的美发和调理组合物、所述聚合物的生产方法和利用所述组合物修饰、调理和固定头发的方法。本发明提供包含在用于使用环境包括哺乳动物皮肤和头发的组合物和制剂内时有实用性的聚合物。

头发经化学和/或物理改性后趋于恢复其初始形状或位置例如不保型。美发和定型产品有助于产生和建立发丝之间的化学作用力，包括例如提供与相邻头发的粘附力的那些作用力，从而当所述聚合物被施用、干燥并保持与头发接触时头发可获得并保持特殊形状或造型。过去，发胶因易使用、好造型而且操作简单一直在美发剂市场中占优势。泵式发胶、烃类气溶胶和二氧化碳气溶胶是三类主要的发胶。但发胶大多用推进剂和醇作为主要组分，其被认为是挥发性有机化合物(VOC)。

政府法规正定期地要求降低容许的VOC含量，化学工业已通过降低其产品的VOC响应。多数情况下，这导致制剂的水含量提高。但水含量提高引起许多问题如树脂的可溶性、粘度增加、损失持型力、初始卷垂度和粘性增加。此外，提高发胶的水含量可能还导致罐腐蚀和气溶胶制剂中溶剂/推进剂不相容。因而，非气溶胶型和水基美发产品如美发胶、釉(glaze)、喷射泡沫、美发乳和蜡、和美发液逐渐取代发胶。

发型固定剂中所掺聚合物未在使高湿度下发型持久性好所需耐水/不水敏性与为在水洗时快速而且完全地从头发上除去所述聚合物所需吸湿/水敏性矛盾之间提供适当的平衡。大多数固定发型的聚合物被设计成可溶于醇或推进剂，此类聚合物通常在水中的可溶性差。但发型固定剂中掺水时也影响(通常是不利或有害影响)聚合物作为固定剂的性能。说明此不平衡的例子是阳离子聚合物如季化羟乙基纤维素(polyquaterium)-11和季化羟乙基纤维素-4。所述阳离子聚合物是极好

的成膜聚合物，但其与头发的高亲合性使之难以从此聚合物处理过的头发上洗掉。因而，通常用阴离子和非离子聚合物作发型固定剂。但此类聚合物作为发型固定剂也有缺点。例如，阴离子发型固定聚合物因其在 水中的溶解度高也被认为太吸湿，在高湿度环境中常显出较差的头发定型性。

US6 569 413B1 公开一种化妆学可接受的固定剂组合物，包含 0.1 至约 10 重%(基于聚合物固体)的阴离子聚合物，其中所述阴离子聚合物由 10 至 80 摩尔%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸或其碱加成盐和 90 至 20 摩尔%的一或多种阴离子或非离子单体组成，还公开了用此阴离子聚合物组合物使头发定型的方法。所述聚合物组合物和利用该聚合物处理头发的方法均试图平衡为使高湿度下发型持久性好所需耐水性与为在水洗时快速而且完全地从头发上除去所述聚合物所需水敏性的矛盾。但配制头发处理剂(例如包括发型固定剂、头发调理剂)时所述聚合物失去透明性而且与某些增稠剂包括聚羧酸和丙烯酸聚合物(carbomer)的相容性差，导致制剂粘度下降和/或不稳定。所述聚合物还有不理想的耐湿性、不理想的头发修饰性包括改变发质使用户发质粗糙而非丝滑感而且沉积在头发上之后出现聚合物成片剥落。

本发明人提供用于修饰头发的多功能聚合物。本发明聚合物有极好的耐水性/水敏性平衡、良好的色泽稳定性和良好的水稳定性，该聚合物涂于头发上之后不成片剥落，与添加剂包括中和剂、表面活性剂和增稠剂组合时相容。该聚合物显示出意想不到的透明度，与配方中的一或多种添加剂组合时显示出稳定的粘度而且与具体的中和剂或配制时与添加剂的混合顺序无关。本发明聚合物用于制备透明而且无混浊的美发剂和粘度稳定而且与包括中和剂、表面活性剂和增稠剂的配制添加剂(包括聚羧酸(例如聚丙烯酸 pAA)和丙烯酸聚合物(例如来自 B. F. Goodrich 的 Carbopol™))相容的美发剂。本发明人发现通过在本发明溶液聚合物中包含少量的一或多种含酸单体成功地解决了与现有技术已知的上述阴离子溶液聚合物相伴的与某些流变改性剂的相容性问题、制剂中聚合物的透明度问题和制剂粘度稳定性问题。在本发明溶液聚合

物中加入少量的一或多种含酸单体意外地改善了此聚合物在制剂中的透明度。此外，在现有技术已知的某些共聚物中加入少量的含酸单体也意外地改善该聚合物在制剂中的透明度。掺入多种单体的本发明聚合物包括所选二元共聚物、三元共聚物、四元共聚物和其它溶液聚合物具有现有技术中教导的阴离子溶液共聚物包括丙烯酰胺/2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸(AM/AMPSTTM，AMPSTTM来自 Lubrizol Corp.)和甲基丙烯酸/2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸(MAA/AMPSTTM)共聚物中不能获得的独特性质。本发明人提供所述聚合物的一种制备方法和在组合物和制剂包括用于处理和修饰哺乳动物皮肤和头发的个人护理用品、化妆品、消费品、和药用产品中使用的组合物和制剂中掺入本发明溶液聚合物的方法。本发明还提供利用本文所述溶液聚合物修饰头发的方法。

因此，本发明提供一种多功能聚合物，包含单体单元形式的：(a)50 至 89.9 重量%的丙烯酰胺和(b)30 至 40 重量%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐；其中所述聚合物中还含有在 0.1 和 5 重量%之间的一或多种含酸的烯键式不饱和单体单元，赋予包含所述多功能聚合物的制剂以透明性，该含酸的烯键式不饱和单体不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐；所述聚合物的分子量为 200-800,000。

本发明还提供一种制剂，它包含上述的多功能聚合物，该制剂是无混浊的，有稳定的制剂粘度，其中所述多功能聚合物与选自制备所述制剂中所用的中和剂、保湿剂、其它定发型聚合物、调理剂、表面活性剂、色料、硅氧烷、香料、防腐剂和含水增稠剂的各种添加剂相容。

另外，本发明还提供一种多功能聚合物组合物，包括含有以下单体单元的共聚物：(a)50 至 89.9 重%的丙烯酰胺和(b)10 至 40 重%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐，其中所述共聚物中掺入在 0.1 和 5 重%之间的一或多个含酸的烯键式不饱和单体。一实施方案中，加入一或多种含酸的烯键式不饱和单体提供有稳定的粘度且与各种添加剂包括中和剂、表面活性剂和含水增稠剂相容的透明无混浊组合物。

本发明还提供一种多功能聚合物组合物，包括聚合单体单元形式的：(a)50 至 84.9 重%的一或多种烯键式不饱和单体；(b)10 至 40 重%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐；和(c)5.1 至 30 重%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体。一实施方案中，加入一或多种含酸的烯键式不饱和单体提供有稳定的粘度且与各种添加剂包括中和剂、表面活性剂和含水增稠剂相容的透明无混浊组合物。

本发明提供一种用于处理和修饰头发的多功能制剂，包括：(a) 一或多种包含聚合单体单元形式的(i) 50至89重%的一或多种烯键式不饱和单体、(ii) 10至40重%的2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐和(iii) 1至30重%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体的聚合物；和(b) 一或多种添加剂，其中所述聚合物与所述一或多种添加剂包括增稠剂、流变改性剂、其它的定发型聚合物、其它聚合物、中和剂、保湿剂、表面活性剂、调理剂、硅氧烷、色料、染料、香料、天然材料和防腐剂相容；而且可在制备所述制剂的任何阶段被中和。

在一个优选的实施方式中，所述添加剂选自中和剂、保湿剂、其它定发型聚合物、调理剂、表面活性剂、色料、硅氧烷、香料、防腐剂和含水增稠剂。

本发明提供一种多功能聚合物组合物的制备方法，包括以下步骤：

(a) 制备包含聚合单体单元形式的(i) 50至89.9重%的一或多种烯键式不饱和单体和(ii) 10至40重%的2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐的共聚物，其中所述共聚物中掺入0.1至5重%的一或多个含酸的烯键式不饱和单体；和(b) 用碱中和所述聚合物，其中可选地省去使用乙氧基化胺中和剂。

本发明提供一种多功能聚合物组合物的制备方法，包括以下步骤：

(a) 制备包含聚合单体单元形式的(i) 50至89重%的一或多种烯键式不饱和单体、(ii) 10至40重%的2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐和(iii) 1至30重%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体的聚合物，其中所述方法可选地包括组合采用逐渐加料和注射加料(shot addition)用于制备所述聚合物的单体。

本发明提供一种多功能头发修饰剂的制备方法，包括以下步骤：(a) 提供一或多种包含聚合单体单元形式的(i) 50至89重%的一或多种烯键式不饱和单体、(ii) 10至40重%的2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐和(iii) 1至30重%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体的聚合物；和(b) 一或多种添加剂，其中所述聚合物与所述一或多种添加剂包括增稠剂、流变改性剂、其它的定发型聚合物、其它聚合物、中和剂、保湿剂、表面活性剂、调理剂、硅氧烷、色料、染料、香料、天然材料和防腐剂相容；而且其中所述聚合物可在制备所述制剂的任何阶段被中和。

本发明还提供另一种多功能头发修饰剂的制备方法，包括以下步骤：(a)

制备聚合物，包含聚合单体单元形式的 (i) 50 至 84.9 重量%的一或多种烯键式不饱和单体、(ii) 30 至 40 重量%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸和 (iii) 5.1 至 30 重量%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体；和 (b) 使所述聚合物中和；所述组分 (i) 不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸单体单元和含酸的烯键式不饱和单体单元，所述组分 (iii) 不包括 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸单体单元。在该方法中，优选将单体的逐渐加料和注射加料组合。

本发明提供一种处理和修饰头发的方法，包括在头发上施用一种聚合物组合物的步骤，所述聚合物组合物包含聚合单体单元形式的 (i) 50 至 89 重%的一或多种烯键式不饱和单体、(ii) 10 至 40 重%的 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐和 (iii) 1 至 30 重%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体的聚合物；其中使所述聚合物与一或多种添加剂包括增稠剂、流变改性剂、其它的定发型聚合物、其它聚合物、中和剂、保湿剂、表面活性剂、调理剂、硅氧烷、色料、染料、香料、天然材料和防腐剂组合制备美发剂；其中所述聚合物与所述一或多种添加剂相容而且所述聚合物可在制备所述制剂的任何阶段被中和。

“阴离子单体”意指在一定 pH 值以上有净负电荷的本文所定义的单体。代表性的阴离子单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸、磺基丙烯酸或甲基丙烯酸丙酯或这些或其它可聚合羧酸或磺酸的其它水溶形式、磺甲基化丙烯酰胺、磷酸乙基(甲基)丙烯酰胺、磺酸烯丙基酯、苯乙烯磺酸、和乙烯基磺酸钠等。

“单体”意指任何烯键式不饱和基团，包括含烯丙基、乙烯基和丙烯酸基的化合物的多烯键式不饱和基团。所述单体可以是阴离子、阳离子或非离子型的。术语“其它”单体包括用于制备本发明聚合物的其它阴离子、阳离子、非离子和疏水单体。术语“疏水”意指在乳液聚合条件下水溶性低的单烯键式不饱和单体，如 US 5 521 266 中所述。

“非离子单体”意指电中性的本文所定义的单体。代表性的非离子水溶性单体包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、叔丁基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸烷基酯如(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸乙酯、乙烯基单体如乙烯、苯乙烯、二乙烯基苯、二异丁基乙烯、乙酸乙烯酯和 N-乙烯基吡咯烷酮、和烯丙基单体如(甲基)丙烯酸烯丙酯。“阳离子

单体”意指在一定 pH 值以下有净正电荷的本文所定义的单体。代表性的阳离子水溶性单体包括胺官能单体如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N, N-二甲基丙烯酰胺、N, N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、叔丁基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺的季铵盐, 乙基(甲基)丙烯酸三丁铵 TBAEMA, DMAEMA, DMAPMAM, 二烯丙基二甲基氯化铵 DADMAC, 甲基丙烯酰氧丙基三甲基氯化铵 MAPTAC, 丙烯酰氧丙基三甲基氯化铵 APTAC, N-乙烯基吡咯烷酮, 季化羟乙基纤维素-11 和季化羟乙基纤维素-4。

术语“含酸单体”意指含有羧酸、膦酸、次膦酸、亚磺酸和磺酸基团的烯键式不饱和单体。适合的例子包括(甲基)丙烯酸、马来酸、琥珀酸、衣康酸、乙烯基膦酸和乙烯基磺酸。

本文所用术语“盐”意指羧酸、膦酸和磺酸基团($-C(O)OH$ 、 $-P(O)OH$ 、 $-S(O)OH$)与碱反应得到的离子型盐。适用的碱包括碱金属、碱土金属、金属和季铵的氢氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐; 氨; 伯、仲和叔有机胺。代表性的碱、碱土和金属盐包括锂、钠、钾、钙、镁和锌。适用的胺包括甲胺、乙胺、乙氧基化胺、二乙胺、三乙胺、吡啶、哌啶、乙醇胺、哌嗪、氨乙基丙醇、乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。术语“盐”还意指胺($-NH_2$)包括酰胺($-CONH_2$)与酸反应得到的离子型盐。适用的酸包括盐酸、磷酸、膦酸、乙酸、(甲基)丙烯酸、柠檬酸、磺酸和硫酸。

本文所用术语“共聚物”意指包含两或多种不同单体单元的聚合物组合物, 术语“三元共聚物”意指包含三或更多种不同单体单元的聚合物组合物, 术语“四元共聚物”意指包含四或更多种不同单体单元的聚合物组合物。根据本发明适合采用多种适合的单体单元。

除非另有明示, 本文所用以下术语有指定的定义。术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”意指相应的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯; 类似地, 术语“(甲基)丙烯酸”意指丙烯酸或甲基丙烯酸及相应的衍生物如酯或酰胺。除非另有说明, 所有百分率均基于所涉及聚合物或组合物之总重用重量百分率(%)表示。本文中使用以下缩写: g=克; ppm=每百万份的份数(重量/体积)除非另有说明, 所列举的范围都应视为包括端值而且可组合的, 温度为摄氏度($^{\circ}C$)。

本发明聚合物典型地有 200 至 800,000、包括 2,000 至 300,000 和 200,000 至 300,000 的主链聚合物重均分子量(M_w)。主链聚合物重均分子量基于水相凝胶渗透色谱(GPC)分析, 采用适合于所涉及聚合物组合物的已知聚合物标准; 在测定主链聚合物分子量之前使所述聚合物水解(成酸形式)。重均分子量小于 100,000 的溶液聚合物适合作发型固定剂并以气溶胶形式施用。

适用于本发明的聚合物可通过传统溶液聚合制备。根据本发明一实施方案, 所述聚合物通过溶液聚合法制成溶液聚合物, 包括 US 4 401

650; 4 578 267; 4 859 458; 和 4 973 409 中公开和描述的方法。根据另一实施方案,通过优化溶液聚合条件制备所述聚合物,包括不利于聚合动力学和当含酸单体与 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐组合使用时的情况。

根据另一实施方案,预计可按聚合方法包括 US 4 427 836; 4 469 825; 4 594 363; 4 677 003; 4 920 160; 和 4 970 241 中公开的那些聚合方法制备乳液聚合物,也可通过例如 EP 0 267 726; EP 0 331 421; EP 0 915 108 和 US 4 910 229; 5 157 084; 5 663 213 和 6 384 104 中公开的聚合技术制备。

本发明聚合物包括聚合单元形式的 0.1 至 30%、包括 0.1 至 5% 和 5.1 至 30% 的一或多种烯键式不饱和含酸单体,包括单烯键式不饱和 (C_3-C_6) 羧酸单体。适用的单烯键式不饱和 (C_3-C_6) 羧酸单体包括单烯键式不饱和单羧酸和单烯键式不饱和二羧酸单体。例如,单烯键式不饱和单羧酸包括丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、 α -乙基丙烯酸、 β , β -二甲基丙烯酸、乙烯基乙酸、烯丙基乙酸、次乙基乙酸、次丙基乙酸、巴豆酸、及其碱和金属盐。适用的单烯键式不饱和二羧酸单体包括例如马来酸、马来酐、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、亚甲基丙二酸、及其碱和金属盐。根据一种实施方案,所述单烯键式不饱和 (C_3-C_6) 羧酸单体选自一或多种丙烯酸和甲基丙烯酸。其它适用的烯键式不饱和含酸单体包括 2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基-磺酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲代烯丙氧基苯磺酸、乙烯基膦酸和苯乙烯膦酸。

本发明聚合物包括聚合单元形式的 50 至 89.9%、包括 60 至 75% 的一或多种可共聚的烯键式不饱和单体。适用的可共聚单体包括例如丁二烯、丙烯腈、乙烯、二异丁基乙烯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丁酯; 苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、异丙基苯乙烯、和对氯苯乙烯; 乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯; 丙烯腈、甲基丙烯腈、丁二烯、异戊二烯、氯乙烯、偏氯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、

(甲基)丙烯酸(C_1-C_{20})烷基酯、聚环氧烷二(甲基)丙烯酸酯、烯键式不饱和(C_3-C_6)羧酸的酰胺、氮上被一或两个(C_1-C_4)烷基取代的烯键式不饱和(C_3-C_6)羧酸的酰胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、丙烯酰胺的季铵盐、(3-丙烯酰氧丙基)三甲基氯化铵、(3-甲基丙烯酰氧丙基)三甲基氯化铵、(甲基)丙烯酸酯的季铵盐(如(甲基)丙烯酸乙酯 2-(N,N,N-三甲基铵))、(甲基)丙烯酸 2-(二甲氨基)乙酯、N,N-二甲氨基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)、MAPTAC、APTAC、TBAM、TBAEMA、DMADMAM、N,N-二甲氨基-N-二甲基(甲基)丙烯酰胺(DMADMAM)、和 N,N-二甲氨基-N-丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱。

本发明聚合物包括聚合单元形式的 10 至 40% 的 2-丙烯酰氧基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐。其它适用的可共聚单体包括例如 2-丙烯酰氧基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐、2-甲基丙烯酰氧基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐、3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙磺酸、丙烯酸 3-磺丙酯、甲基丙烯酸 3-磺丙酯、磺甲基丙烯酰胺、磺甲基甲基丙烯酰胺及其金属盐。

适用于本发明溶液聚合物的其它单体包括在聚合物中掺入长链烷基疏水基团的非离子表面活性剂单体如(甲基)丙烯酸(C_8-C_{20})烷基酯单体(例如甲基丙烯酸月桂酯)和(C_8-C_{20})烷氧基(甲基)丙烯酸酯聚(烷撑二醇)单体、一或多种非离子型乙烯基表面活性剂单体,选自有至少 2 个氧化烯单元(包括有至少 6 至 70 个氧化烯单元)的聚烷撑二醇的 $C_{12}-C_{24}$ 烷基单醚的丙烯酸或甲基丙烯酸酯。还包括选自烷基苯氧基聚(氧乙烯)乙基醇丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯;烷氧基聚(氧乙烯)乙基醇丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯表面活性剂,其中氧乙烯单元为约 6 至 70 个。此单体可用以下通式定义: $H_2C=C(R)-C(O)-O(CH_2CH_2O)_nR'$, 其中 R 为 H 或 CH_3 (后者是优选的), n 为至少 2、优选有至少 6、多达 40 至 60、甚至多达 70 至 100 的平均值, R' 为疏水基团例如有 12 至 24 个碳原子或平均 12 至 24 或更多碳原子的烷基或烷基苯基。其它适用的单体包括乙烯基表面活性剂单体,其是某

些非离子表面活性剂醇的酸酯。此表面活性剂酯为本领域已知。例如，Junas 等在 US 3 652 497 中描述在制备几种其它聚合物表面活性剂增稠剂中使用烷基苯氧基聚(氧乙烯)乙基醇丙烯酸酯。Dickstein 在 US 4 075 411 中描述了此类乙烯基表面活性剂酯的几种制备方法，包括商购非离子聚氧化烯表面活性剂醇如烷基苯氧基聚(氧乙烯)乙基醇和嵌段聚合的二醇与丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸或乌头酸的酸催化缩合。还描述了交替酯化法包括醇解和酯交换。其它适用的乙烯基表面活性剂酯可由混合或杂聚的氧乙烯-氧丙烯-氧丁烯聚乙二醇的单醚制备，如 Patton 在 US 2 786 080 中所述。本文所用可酯化的其它表面活性剂醇在“McCutcheon's Detergents and Emulsifiers (McCutcheon 的洗涤剂 and 表面活性剂)” 1973, North American Edition, Allured Publishing Corp., Ridgewood, N.J. 07450 中给出。

可选地，所述溶液聚合物包括少量(0.01 至 5 重%)的至少一种多烯键式不饱和单体，起交联剂的作用以提供有网状结构的聚合物。一或多种多烯键式不饱和单体可在聚合过程中与所述单体组合或者可在所述单体聚合之后加入。适合的例子包括甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、丁二醇二甲基丙烯酸酯(BGDMA)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、亚甲基二丙烯酰胺、季戊四醇二-、三-和四-丙烯酸酯、二乙烯基苯、聚乙二醇二丙烯酸酯、双酚 A 二丙烯酸酯及其组合。其它适用的交联单体包括甲基丙烯酸缩水甘油酯 GMA、N-羟甲基丙烯酰胺 MOA 和甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基)乙酯 AAEM。所述多烯键式不饱和单体的含量低是优选的，因为含量大于约 5 重%趋于使所述聚合物过度交联或形成聚合物网状结构使其在本发明中的有效性显著降低。

根据本发明一实施方案，所述聚合物是包含聚合单体单元形式的以下单体的共聚物组合物：(a) 50 至 89.9 重%的选自丙烯腈、乙烯、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸(C₁-C₂₀)烷基酯、聚(环氧烷)二(甲基)丙烯酸酯、烯键式不饱和(C₃-C₆)羧酸的酰胺、氮上被一或两个(C₁-C₄)烷基取代的烯键式不饱和(C₃-C₆)羧酸的酰胺、丙烯酰胺、

甲基丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、丙烯酰胺的季铵盐、(3-丙烯酰氧丙基)三甲基氯化铵、(3-甲基丙烯酰氧丙基)三甲基氯化铵、(甲基)丙烯酸酯的季铵盐(如(甲基)丙烯酸乙酯 2-(N,N,N-三甲基铵))、(甲基)丙烯酸 2-(二甲氨基)乙酯、N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)、N,N-二甲氨基-N-二甲基(甲基)丙烯酰胺(DMADMA)、和 N,N-二甲基-N-丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱的一或多种烯键式不饱和单体; 和 (b) 10 至 40 重%的选自 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐、2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐、3-甲基丙烯酰氨基-2-羟丙磺酸及其盐、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲代烯丙氧基苯磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酸 3-磺丙酯、甲基丙烯酸 3-磺丙酯、磺甲基丙烯酰胺和磺甲基甲基丙烯酰胺和 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐的单体; 所述共聚物中掺入在 0.1 至 5 重%之间的选自一或多种单烯键式不饱和 (C_3 - C_6) 羧酸单体的一或多个含酸的烯键式不饱和单体。

根据本发明另一实施方案, 所述聚合物是包含聚合单体单元形式的以下单体的三元共聚物组合物: (a) 60 至 75 重%的选自丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、和丙烯酰胺的季铵盐的一或多种烯键式不饱和单体; 和 (b) 20 至 30 重%的选自 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐、2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐、3-甲基丙烯酰氨基-2-羟丙磺酸及其盐、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲代烯丙氧基苯磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酸 3-磺丙酯、甲基丙烯酸 3-磺丙酯、磺甲基丙烯酰胺和磺甲基甲基丙烯酰胺和 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸及其盐的单体; 和 (c) 2.5 至 15 重%的一或多种含酸的烯键式不饱和单体。

本发明聚合物有许多优于 US 6 569 413; 4 859 458; 4 578 267; 和 4 401 650 中所述聚合物的优点。所有现有技术公开出版物都描述用

碱性化合物包括碱加成盐和乙氧基化脂肪族胺中和的 AM/AMPSTTM (AMPSTTM来自 Lubrizol Corp.) 共聚物。本发明聚合物与现有技术共聚物相比在其分子量分布、聚合物形态、聚合物性质及其制备方法方面明显不同。按后三篇文献制备和其中描述的聚合物是良好的头发调理剂,但是较差的发型固定剂。通过本发明制备的聚合物与按 US6 569 413 制备和其中描述的聚合物不同。本发明聚合物在增稠剂包括聚羧酸和丙烯酸聚合物如 CarbopolTM中的相容性比可比较的阴离子共聚物如 AM/AMPSTTM和 MAA/AMPSTTM共聚物好。本发明提供适用于修饰头发的多功能溶液聚合物,所述聚合物有极好的耐湿(水)性与水敏性平衡、色泽稳定性良好、水稳定性良好、施用后不成片剥落、而且与增稠剂包括聚丙烯酸、聚羧酸和丙烯酸聚合物如 CarbopolTM相容,提供具有随时间稳定的配制粘度的透明无混浊的美发剂。此外,所述制剂在头发上形成光滑涂层、更好地粘附于毛囊和皮肤表面、而且改善用本发明聚合物处理的头发的光彩和光泽。本发明人发现在所述聚合物中使用临界量的一或多种含酸单体解决了与现有技术阴离子乳液聚合物相伴的制剂相容性、透明度和粘度稳定性问题。本发明聚合物用于制备美发剂,其是随时间粘度稳定而且与配制添加剂包括中和剂、表面活性剂和增稠剂如聚羧酸和丙烯酸聚合物如 CarbopolTM相容的透明无混浊的美发剂。本发明人发现通过在本发明溶液聚合物中包含少量的一或多种含酸单体成功地解决了与现有技术已知的上述阴离子溶液聚合物相伴的与某些流变改性剂的相容性问题和粘度稳定性问题。

本发明溶液聚合物与阴离子溶液 AMPSTTM均聚物和 AM/AMPSTTM和 MAA/AMPSTTM共聚物不同。AMPSTTM单体及其盐是用于头发调理的关键组分,但单独不能实现所要求的调理作用与头发修饰作用的平衡。此外,AM/AMPSTTM和 MAA/AMPSTTM溶液共聚物配制头发处理剂(例如包括发型固定剂、头发调理剂)时失去透明性而且与某些增稠剂包括聚羧酸和丙烯酸聚合物的相容性差,导致制剂粘度下降和/或不稳定。所述聚合物还有不理想的耐湿性、不理想的头发修饰性包括改变发质使用户发质粗糙而非丝滑感而且沉积在头发上之后出现聚合物成片剥落。在本发明溶液

聚合物中加入少量的一或多种含酸单体意外地改善此聚合物在制剂中的透明度。此外，在某些现有技术已知的共聚物中加入少量的含酸单体也意外地改善此聚合物在制剂中的透明度。本发明溶液聚合物没有此限制，施于哺乳动物皮肤和头发上时实现所要求的性质和效果平衡。含酸的烯键式不饱和单体 (ACEM) 也不与 AMPSTTM 反应，典型地产生聚合后剩余单体含量高的溶液聚合物。但已发现在 AM/AMPS 共聚物中加入少量此单体时，观察到意外改善的透明度和稳定粘度。本发明溶液聚合物 AMPSTTM/ACEM/AM 和 AMPSTTM/ACEM 还具有比阴离子溶液共聚物 AM/AMPSTTM 和 MAA/AMPSTTM 和 AMPSTTM 均聚物改善的聚合物透明度和稳定的聚合物粘度。此外，本发明所得聚合物具有与阴离子溶液共聚物 AM/AMPSTTM 和 MAA/AMPSTTM 不同的独特聚合物性质。本发明人还发现 AM 共聚物和掺入 AM 的共聚物与掺入有 AMPSTTM 单体的 AA 和 MAA 的各共聚物明显不同。AM 有更好的初型、更好的聚合动力学而且所述聚合方法提供剩余单体含量较低的聚合物。本发明溶液聚合物的制备方法在循环时间、安全性、操作一致性、质量控制、和聚合物性能方面比现有技术已知的溶液聚合物明显改善。

根据本发明一实施方案，所述溶液聚合物通过本领域已知的常规溶液聚合技术制备。例如，要通过使溶于含水溶剂的单体聚合制备这些聚合物。可采用间歇和连续法。

根据另一实施方案，在制备所述聚合物的间歇法中，发现一种特别有效的方法，使单次/多次注射与逐渐加料法组合，也称为复合式逐渐加料/注射加料法。本发明方法在循环时间、安全性、操作一致性、质量控制、和聚合物性能方面明显改善。

可选地，本发明聚合物还可用已知技术例如溶液(水或溶剂)、乳液、溶剂交换(溶液聚合然后转相)或悬浮聚合制备；所述聚合可以共进料、紧随(heel)、半连续或连续法进行。所述聚合物可以是无规或嵌段聚合物，取决于进行聚合所采用的具体方法。所述聚合物可以溶液形式例如水溶液形式使用，也可通过例如干燥(包括例如喷雾干燥)离析成固体材料而以颗粒或微粒形式使用。

使用引发烯键式不饱和单体聚合的常规手段，包括热和氧化还原引发体系。适用于这些聚合的引发剂是任何公知的产生自由基的化合物如过氧、氢过氧和偶氮类引发剂。所述单体的聚合在适合的溶剂中在引发剂存在下进行。适合的溶剂包括例如水，二噁烷，酮如 4-甲基丁-2-酮，芳烃如甲苯、二甲苯和二甲苯异构体，醇如甲醇、异丙醇和乙醇，和醚如二噁烷。适合的反应引发剂包括例如偶氮(二)异丁腈(AIBN)，有机过氧化物如过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基，氢过氧化物如叔丁基氢过氧化物和叔戊基氢过氧化物，过氧化氢，过硼酸钠，碱金属过硫酸盐和过硫酸铵。引发剂的浓度基于单体总重通常在 0.01 和 6 重%之间，包括 0.1 至 4%。所述聚合反应中还可加入链转移剂以控制聚合物的分子量。适用的链转移剂包括烷基硫醇如月桂基(十二烷基)硫醇、四氯化碳、溴仿、一溴三氯甲烷、长链烷基硫醇和硫代酸酯如正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、辛基硫醇、十四烷基硫醇、十六烷基硫醇、硫基乙醇酸丁酯、硫基乙醇酸异辛酯、和硫基乙醇酸十二烷基酯；亚硫酸氢盐、亚磷酸及其盐；次磷酸盐如次磷酸钠；及 Fe 和 Cu 的金属盐。链转移剂的用量高达 10 份/100 份可聚合单体。所用链转移剂的浓度为 0 至约 1.0 重%。

还使用水溶性氧化还原引发剂。氧化还原引发剂包括例如亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、次磷酸盐、亚磷酸盐、异抗坏血酸、甲醛合次硫酸氢钠和羟胺，与适合的氧化剂如上述热自由基引发剂一起使用。氧化还原引发剂的用量基于单体总量典型地为 0.05 至 10 重%、优选 0.5 至 5%。也可使用引发剂组合。

所述氧化还原引发剂体系的适合氧化剂包括水溶性氧化性化合物如过氧化氢、过氧酸盐、过二硫酸及其盐、过氧酯盐、铵和碱金属的过氧化物盐、过硼酸盐和过硫酸盐。氧化还原引发剂体系的适合氧化剂还包括水不溶性氧化性化合物如过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、2,2'-偶氮二(异丁腈)(AIBN)、烷基过氧化氢如叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物、蒎烯氢过氧化物和枯基氢过氧化物、过氧新癸酸叔丁酯、和过氧新戊酸叔丁酯。提供氧形成自由基而非过氧化物的化合物如碱金属氯酸盐和高氯酸盐、过渡金属氧化物如高锰酸

钾、二氧化锰和氧化铅及有机化合物如碘代苯可按本发明用作氧化剂。术语“水不溶性”氧化剂意指在 25℃ 水中溶解度低于 20 重%的氧化性化合物。氧化剂的典型含量基于所用单体的重量在 0.01 至 3.0% 的范围内，包括 0.02 至 1.0% 和 0.05 至 0.5% (重)。

所述氧化还原引发剂体系的适合还原剂包括还原性化合物，例如低氧化态的硫化合物如亚硫酸盐、酸式亚硫酸盐、碱金属亚硫酸氢盐、亚硫酸氢盐的酮加合物如丙酮亚硫酸氢盐、碱金属连二亚硫酸盐、偏亚硫酸氢盐及其盐、硫代硫酸盐、甲脒合次硫酸盐及其盐，还原氮化合物如羟胺、羟胺硫酸氢盐和羟铵盐、多胺，和还原性糖如山梨糖、果糖、葡萄糖、乳糖及其衍生物，烯二醇如抗坏血酸和异抗坏血酸、亚磺酸、羟烷基亚磺酸如羟甲基亚磺酸和 2-羟基-2-亚磺酰乙酸及其盐、甲脒(formadine)亚磺酸及其盐、烷基亚磺酸如丙基亚磺酸和异丙基亚磺酸、芳基亚磺酸如苯基亚磺酸。术语“盐”包括例如钠、钾、铵和锌离子。还原剂的典型含量基于所用单体的重量在 0.01 至 3.0% 的范围内，包括 0.01 至 0.5% 和 0.025 至 0.25% (重)。

氧化还原引发剂体系的金属促进剂配合物包括盐和螯合配体形式的水溶性催化金属化合物。适合的金属化合物包括金属盐例如铁(II、III)盐如硫酸铁、硝酸铁、乙酸铁和氯化铁，钴(II)盐，铜(I、II)盐，铬(II)盐，锰盐，镍(II)盐，钒盐如氯化钒(III)、硫酸钒(IV)和氯化钒(V)，钼盐，铈盐和铈(IV)盐。优选水合金属盐形式的金属化合物。根据本发明所用催化金属盐的典型含量在 0.01 至 25ppm 的范围内。根据本发明也可使用两或多种催化金属盐的混合物。

在氧化还原引发剂体系中促进氧化还原循环的金属配合物必须不仅可溶，而且必须有适合的氧化还原电位。一般来说，所述氧化剂必须能氧化低氧化态的金属促进剂配合物(例如 $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$)，相反所述还原剂必须能还原高氧化态的金属促进剂催化剂(例如 $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$)。用于由两或多种烯键式不饱和单体制备水乳液聚合物的氧化还原引发剂体系中适合采用的具体氧化剂和还原剂的选择取决于所述金属盐的氧化还原电位。此外，氧化剂与还原剂之比在 0.1:1.0

至 1.0:0.1 的范围内,取决于所用金属盐的氧化还原电位。为有效降低由一或多种烯键式不饱和单体制备的聚合物水分散体中的单体含量,优选与所述可溶性金属盐组合使用的螯合配体是有少于六个可与所述金属盐配位的基团的多齿氨基羧酸根配体。

氧化剂和还原剂典型地以单独物流或单次注射形式加入反应混合物中,优选与单体混合物并流。整个反应过程中反应温度保持在低于 100℃ 的温度下。优选反应温度在 30 和 85℃ 之间、优选低于 60℃。所述单体混合物可以纯态或以水乳液形式加入。所述单体混合物可一次或多次加入或在反应周期内连续加入(线性或非线性地)、或其组合。乳液聚合的不同阶段内氧化还原引发剂体系的类型和量可相同或不同。

可选地,所述聚合进料中包含阴离子乳化剂,还可存在一或多种已知的非离子乳化剂。阴离子乳化剂的例子是碱金属烷基芳基磺酸盐、碱金属烷基硫酸盐和磺化烷基酯。这些公知乳化剂的具体实例是十二烷基苯磺酸钠、二仲丁基萘磺酸钠、月桂基硫酸钠、十二烷基二苯醚二磺酸二钠、正十八烷基磺化琥珀酰胺酸二钠和二辛基磺基琥珀酸钠。

用于制备本发明聚合物的聚合方法一般使所述单体至聚合物产品的转化率良好。但如果聚合物混合物中剩余单体含量高不适合特殊应用,则可通过几种技术之任一降低其含量。降低聚合物混合物中剩余单体含量的一种常用方法是聚合后加入一或多种引发剂或还原剂辅助清除未反应单体。

优选任何聚合后添加引发剂或还原剂在聚合温度或以下进行。适用于降低剩余单体含量的引发剂和还原剂为本领域技术人员公知。一般地,适用于所述聚合的任何引发剂也适用于降低聚合物混合物的剩余单体含量。作为降低剩余单体含量的手段加入的引发剂或还原剂含量应尽可能低以使产品污染最小化。一般地,为降低剩余单体含量加入的引发剂或还原剂含量基于可聚合单体总量在 0.01 至 2.0 摩尔%、优选 0.5 至 1.0 摩尔%的范围内。

通过溶液聚合然后转相制备本发明聚合物的更一般和具体的详情可见 Progress in Organic Coatings, 29, p211(1996)和 Progress in

Organic Coatings, 26, p207(1995)。

本发明所用聚合物的玻璃化转变温度(T_g)是宽范围的,将随具体溶液聚合物组合物的聚合物形态改变。本文所用聚合物的玻璃化转变温度(“ T_g ”)是用 Fox 方程式(T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volume 1, Issue No. 3, p123(1956))计算的,即用于计算单体 M1 和 M2 的共聚物的 T_g ,

$$1/T_g(\text{计算}) = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2),$$

其中

$T_g(\text{计算})$ 是针对所述共聚物计算的玻璃化转变温度

$w(M1)$ 是所述共聚物中单体 M1 的重量分数

$w(M2)$ 是所述共聚物中单体 M2 的重量分数

$T_g(M1)$ 是 M1 的均聚物的玻璃化转变温度

$T_g(M2)$ 是 M2 的均聚物的玻璃化转变温度

所有温度均为 $^{\circ}\text{K}$ 。

均聚物的玻璃化转变温度可见例如 J. Brandrup 和 E.H. Immergut, “Polymer Handbook (聚合物手册)”, Interscience Publishers。

本文所用术语“水溶性”如用于单体和聚合物时表示所述单体和所得聚合物的溶解度为至少 1g/100g 水、优选至少 10g/100g 水、更优选至少约 50g/100g 水。术语“水不溶性”用于单体和聚合物时意指在聚合条件下有低或极低水溶性的单烯键式不饱和单体和所得聚合物,如 US 5 521 266 中所述。含水体系意指任何含水的溶液。

本发明的溶液聚合物通过以基于聚合物固体总重 0.1 至约 10 重%、包括 0.5 至约 5 重%的量掺入化妆学可接受的介质中用作处理头发的组合物。

本发明聚合物可掺入各种形式的组合物和制剂中包括发胶、美发胶、美发釉、喷射泡沫、发乳、发蜡、美发液、液体泡沫和摩丝。它们可包含水和任何化妆学可接受的溶剂,特别是一元醇如有 1 至 8 个碳原子的链烷醇例如乙醇、异丙醇、苄醇和苯乙醇,多元醇如烷撑二醇例如甘油、乙二醇和丙二醇,和乙二醇醚如单-、二-和三-乙二醇单烷基醚

例如乙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚和二甘醇单甲醚，单独或以混合物形式使用。这些溶剂可以最高达 99.5 重%(相对于总组合物重量)的比例存在。

本发明聚合物与所述一或多种添加剂包括增稠剂、流变改性剂、其它定发型聚合物、其它聚合物、中和剂、保湿剂、表面活性剂、调理剂、硅氧烷、色料、染料、香料、天然材料和防腐剂相容；而且可在制备所述制剂的任何阶段被中和。适用的天然材料包括大豆油、纤维素、改性纤维素、蓖麻油和亚麻籽油。此外，掺有本发明聚合物的组合物和制剂还可包含化妆品中常用的任何其它成分，如香料、可用于使组合物本身或头发纤维(也称为毛囊)染色的染料(也称为着色剂和色料)、防腐剂、多价螯合剂、增稠剂、硅氧烷、软化剂、泡沫增效剂、泡沫稳定剂、滤光剂、胶溶剂及阴离子、非离子、阳离子或两性表面活性剂或其混合物。

将包含本发明聚合物的发型固定剂组合物和制剂通过喷雾或用手涂抹在头发上而施用于湿或干发。然后用例如各种辊或卷发器之任一使处理过的头发机械地固定成所要造型。在施用于湿发的情况下，用环境空气、电或热风干燥例如用吹风机使头发干燥。然后梳理头发形成所要发型。使用后，用水漂洗头发除去所述发型固定剂。

根据本发明另一实施方案，掺有本发明聚合物的发型固定剂组合物和制剂选自凝胶、釉和乳。

美发胶是施加剪切时变薄使之施于头发时铺展得极薄的牢固凝胶。美发胶典型地用手涂抹于潮或湿发之上。然后例如通过将头发紧紧地绕卷发器或手指缠绕使头发处于所要造型并通过如上所述干燥定型。关于头发造型和定型的综述见 C. Zviak, *The Science of Hair Care*, 150-178 (1986)。

美发釉是易于展开的透明可流动凝胶，特别适用于似湿或吹干造型法。美发乳是易于展开的可流动液剂。

除本发明聚合物和水和/或醇之外，所述美发胶或釉还包含约 0.05 至约 15 重%的增稠剂。所述增稠剂应与所述阴离子聚合物相容而且应对所述美发胶的稳定性或功效无不利影响。代表性的增稠剂包括聚(甲基)

丙烯酸(以商品名 Acumer™购自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA)、意指用季戊四醇的烯丙基醚或蔗糖的烯丙基醚交联的聚丙烯酸的丙烯酸聚合物(以商品名 Carbopol™购自 BF Goodrich, Brecksville, Ohio)、丙烯酸钠共聚物(以商品名 Salcare™购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation, High Point, N.C.)、黄原酸胶、藻酸钠、阿拉伯树胶和纤维素衍生物。也可用聚乙二醇硬脂酸酯或二硬脂酸酯的混合物或用磷酸酯和酰胺的混合物实现增稠作用。

所述美发胶或釉中也掺入其它可选成分。所述可选成分的本性不限,只要所述可选成分对所述美发胶的美感或功效无不利影响。此可选成分为本领域技术人员公知,包括乳化剂如阴离子或非离子表面活性剂;防腐剂如苧醇、羟苯甲酸甲酯、羟苯甲酸丙酯、或咪唑烷基脲;阳离子调理剂如鲸蜡基三甲基氯化铵、甲基二溴戊二腈(以商品名 Merguard™购自 ONDEO Nalco, Naperville, Ill.)、硬脂基二甲基苧基氯化铵、异噻唑酮如 Kathon™和 Neolone™(购自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA)、和二(部分氢化的牛脂基)二甲基氯化铵;着色剂如任何 FD&C 或 D&C 染料;芳香油;和螯合剂如乙二胺四乙酸。

掺有本发明聚合物的发型固定剂可还包含常规护发辅剂包括增塑剂如甘醇、邻苯二甲酸酯和甘油、硅氧烷、润肤剂、润滑剂、和渗透剂如各种羊毛脂化合物、蛋白水解产物和其它蛋白质衍生物、乙烯加合物和聚氧乙烯胆甾醇。

掺有本发明聚合物的头型固定剂可还包含电解质如水合氯化铝、碱金属盐如钠、钾或锂盐,这些盐优选为卤化物如氯化物或溴化物和硫酸盐,或与有机酸的盐如乙酸盐或乳酸盐,和碱土金属盐优选钙、镁和锶的碳酸盐、硅酸盐、硝酸盐、乙酸盐、葡糖酸盐、泛酸盐和乳酸盐。其它适用的电解质是金属交联剂包括镁、钙和锌的盐。所述金属盐也是适用于制备交联的本发明溶液聚合物的交联剂。

用本发明聚合物制备的发型固定剂可还包含一或多种附加的定发型聚合物。存在时,所述附加的定发型聚合物以约 0.25 至约 5 重%的总量存在。代表性的与阴离子和非离子定发型聚合物相容的定发型聚合物

包括丙烯酸/丙烯酸酯共聚物、硬脂酸烯丙酯/乙酸乙烯酯(VA)共聚物、AMP 丙烯酸酯/双丙酮丙烯酰胺共聚物、乙烯/马来酐(MA)共聚物的丁酯、PVM/MA 共聚物的丁酯、丙烯酸酯/C1-20 琥珀酸酯/羟基丙烯酸酯共聚物包括 Allianz™ LT-120(来自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA and ISP, Wayne, New Jersey)、丙烯酸酯/羟基丙烯酸酯包括 Acudyne™ 180(来自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA)、PVM/MA 共聚物的异丙酯、辛基丙烯酸酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯共聚物、邻苯二甲酸酐/甘油/癸酸缩水甘油酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯 PBT、聚丙烯酸乙酯、聚乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚 N-乙烯基甲酰胺、PVP/VA 共聚物、PVP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、PVP/二十碳烯共聚物、PVP/甲基丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸共聚物、PVP/十六碳烯共聚物、PVP/VA/衣康酸共聚物、丙烯酸钠/乙烯醇共聚物、淀粉二乙氨基乙醚、硬脂基乙烯基醚/马来酐共聚物、VA/巴豆酸酯共聚物、VA/巴豆酸共聚物、VA/巴豆酸/甲基丙烯酰氧基苯酮-1 共聚物、VA/巴豆酸/新癸酸乙烯酯共聚物、及其组合。

使用本发明聚合物的美发胶这样制备：使本发明聚合物溶于水或水/醇混合物，需要时加热。然后加入增粘剂和任何可选成分的水溶液，搅拌所述混合物形成凝胶或釉。

掺有本发明聚合物的发型固定剂是发胶或摩丝形式的，还包含最多 50 重%的一或多种推进剂。典型的推进剂包括醚、压缩气体、卤代烃和烃，包括二甲醚、二氧化碳、氮气、一氧化二氮和挥发性烃如丁烷、异丁烷和丙烷等。

本发明聚合物易于掺入其它有用的组合物和制剂，包括但不限于凝胶、定型剂、定型乳、香脂、上蜡剂、油处理剂、泡沫、摩丝、可喷凝胶、光亮剂、留在皮肤和头发上的调理剂、调理剂、软化剂、漂掉调理剂、洗发香波、包含调理剂的洗发香波、染发处理剂、头发漂白处理剂、用于增加头发体积的试剂、润湿剂、肥皂、化妆品、浴液、剃须用品(例如液剂、乳、凝胶和釉)、遮光剂、局部皮肤和眼睛处理剂。

本发明聚合物适合以成膜剂形式用于化妆而不需加入其它材料,例如发型固定剂、皮肤隔离剂、或透明指甲油。所述聚合物还可与化妆业已知和 CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook 中注册的其它成分一起配制。这些成分包括润肤剂、保湿剂、其它成膜聚合物、推进剂、溶剂、颜料、染料、缓冲剂、有机和无机悬浮和增稠剂、蜡、表面活性剂和助表面活性剂、增塑剂、有机和无机中和剂、防腐剂、调味剂、香料、和活性成分包括遮光剂、驱虫剂、维生素、草药提取物、止汗药和除臭剂、皮肤或头发漂白或着色剂、脱毛剂、抗菌和杀菌剂、去头屑和去粉刺剂、收敛剂、及其组合。

阳离子表面活性剂也适合在本发明组合物和制剂中作为添加剂。阳离子表面活性剂包含亲水官能团,包括辛苺基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵和十二烷基三甲基氯化铵、含氧胺、季胺盐、含有酯基的季铵盐,如 EP 0 345 842A2、EP 0 239 910 和 US 4 137 180 中所公开。其它适用的阳离子表面活性剂包括甲基硫酸甲基二(牛油酰氨基乙基)(2-羟乙基)铵、甲基硫酸甲基二(氢化牛油酰氨基乙基)(2-羟乙基)铵,咪唑鎓盐包括甲基硫酸 1-甲基-1-(牛油酰氨基)乙基-2-牛脂基-4,5-二氢咪唑鎓和氯化 1-甲基-1-(棕榈酰氨基(palmitoylamido))乙基-2-牛脂基-4,5-二氢咪唑鎓。

非离子表面活性剂也适合在本发明中用作添加剂。一实施方案中它们是添加剂。非离子表面活性剂是溶解或分散在水溶液中时没有电荷的表面活性剂。适用于本发明的典型非离子表面活性剂包括例如烷氧基化(C_6 - C_{18})烷基酚(如有 1-70、优选 5-16 个氧乙烯单元的乙氧基化叔辛基酚和壬基酚)、烷氧基化(C_{12} - C_{20})链烷醇和环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物;可选地,所述聚环氧烷的端基可被保护,从而可使所述聚环氧烷的游离 OH 基被醚化、酯化、缩醛化和/或胺化。另一改性是使所述聚环氧烷的游离 OH 基与异氰酸酯反应。适用的非离子表面活性剂还包括例如(C_4 - C_{18})烷基葡萄糖苷以及通过烷氧基化由其得到的烷氧基化产品,特别是通过烷基葡萄糖苷与环氧乙烷反应得到的那些。

包含酸性和碱性亲水基团的两性或两性离子表面活性剂(如椰油酰

氨丙基甜菜碱)也可在本发明中用作添加剂。

可选地,用阴离子表面活性剂作为添加剂。阴离子表面活性剂是在水溶液中有带负电荷的亲水官能团的表面活性剂。典型的阴离子表面活性剂包括例如(C₈-C₁₈)烷基羧酸、(C₁₂-C₂₀)磺酸(磺化烷芳基化合物如十二烷基苯磺酸钠)、(C₁₀-C₂₀)硫酸酯(硫酸化醇如月桂基和鲸蜡基硫酸盐,钠盐)、磷酸酯及其盐。

一实施方案中,非离子表面活性剂如乙氧基化醇在本发明中用作添加剂。但也可使用非离子表面活性剂与阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂与阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂与两性表面活性剂、阴离子表面活性剂与两性表面活性剂、和阳离子表面活性剂与两性表面活性剂的混合物,只要它们相容而且满足下述亲水-亲脂(HLB)性平衡。

本文所用HLB是表征分子如聚醚氨酯缔合性增稠剂和本发明所选表面活性剂的亲水和亲脂(也称为疏水)部分相对比例的值;HLB值越高(接近50)表示更亲水的分子,HLB值越低(约6至10)表示更疏水的分子。HLB值可用各种已知方法计算或测定,如Milton J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena(表面活性剂和界面现象)", John Wiley and Son, New York, NY, p244(1978)和J.T. Davies和E.K. Rideal, "Interfacial Phenomena(界面现象)", Academic Press, 第2版, pp373-383(1963)。

适用于本发明的一或多种表面活性剂的HLB范围将随聚合物的性质改变。适用于大多数水乳液聚合物的HLB范围在10和25之间,取决于制备具体的溶液聚合物所用单体的亲水/疏水性和所得聚合物的水溶性/不溶性。

本发明溶液聚合物通过常规技术加工成固体,包括但不限于冷冻干燥、蒸发、减压蒸发、喷雾干燥、流化喷雾干燥和用阳离子表面活性剂、聚合电解质、金属盐或其组合物凝固。适用于本发明的干燥/离析技术将随所述水乳液聚合物的性质、所用表面活性剂及其组合而改变。

本发明提供一种溶液聚合物的生产方法,所述聚合物有掺入用于处理和修饰皮肤和头发的组合物和制剂包括用于个人护理用品、化妆品、

消费品和药用产品的组合物和制剂中所要求的流变性和聚合物性质。

掺有通过本发明方法制备的聚合物的组合物和制剂可以例如约 0.5 至约 4 微升/平方厘米 ($\mu\text{L}/\text{cm}^2$) 的涂布量施用于皮肤和头发。

以下实施例中详细地描述本发明一些具体实施方案。除非另有说明, 所有比例、份数和百分率均用重量表示, 除非另有说明, 所用试剂都是良好商品质量的。实施例中使用以下缩写:

AM = 丙烯酰胺

AMPS = 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸钠盐

MAA = 甲基丙烯酸

AA = 丙烯酸

本发明聚合物和掺有本发明聚合物的发用组合物和制剂的布氏粘度用商购的布氏粘度计测量。Christopher W. Macosko, "Rheology: Principles, Measurements and Applications (流变学: 原理, 测试和应用)", VCH Publishers, New York, 1994 中描述了布氏粘度测量的详情和布氏粘度值的解释。

实施例 1 (75AM/25AMPSTTM) 对比例 1

按 US 4 578 267 中所述方法制备 75AM/25AMPSTTM共聚物作为对比例。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。使 24.5g AMPSTTM (0.118m) 溶于 118ml 的 1N NaOH 并将 pH 调至 8, 总重为 159.3g。然后将该溶液与 152.8g 49.4%Dow 丙烯酰胺水溶液 (1.06m) 和 100ml H₂O 一起加入釜内。再加入溶于 62ml H₂O 的 0.038g CuCl₂ · 2H₂O。加热、搅拌并用 N₂ 吹扫。约 40 分钟后, 当达到 50℃ 温度之后, 去掉加热罩, 加入溶于 25ml H₂O 的 0.50g (NH₄)₂S₂O₈, 温度降至 46-47℃。在 5 分钟内开始放热, 溶液变稠, 所述 N₂ 流速降低并排入顶部空间。在室温下计算的聚合热为 22.5℃, 基于 25% 丙烯酰胺水溶液。施加外部冷却使温度保持在 60℃ 或以下。放热结束后, 保持 50℃ 的温度。2 小时后取样进行丙烯酰胺分析, 关闭氮气, 加入溶于 25ml H₂O 的 0.63g NaHSO₃ (基于丙烯酰胺 0.5mol%)。搅拌 1 小时后, 在约 15 分钟的时间内抽真空 1-3 分钟数次有助于除去过量的 SO₂。在剧烈搅拌

的同时, 经约 15 分钟的时间用 75ml 的洗涤水加入 118g (0.059m) 大豆双(聚氧乙烯)₁₅胺。加完后, pH 为 8。加入柠檬酸溶液(25g)使 pH 降至 6 ± 0.5 。在 29℃ 的 5.05N NaCl 中测量所述聚合物钠盐的特性粘度为 1.04dl/g。

实施例 2 (75AM/25AMPS)

通过省去使用乙氧基化胺中和剂修改 US 4 578 267 中所述方法制备 75AM/25AMPSTTM共聚物。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水(250.25g)与 133.9g AMPS-钠盐(50.5%, 来自 Lubrizol)一起装入釜中。接着, 加入 378.95g 来自 Cytec 的 50%丙烯酰胺水溶液, 再加入溶于 155.25g DI 水的 0.102g CuCl₂, 在搅拌下将混合物于 N₂下加热至 50℃。去掉加热罩, 加入溶于 62.5ml H₂O 的 1.3g (NH₄)₂S₂O₈。在 2 分钟内开始放热, 溶液变稠, 所述 N₂流速降低并排入顶部空间。加入引发剂后 5 分钟放热在 99℃ 达到高峰。放热结束后, 在不断搅拌的同时保持 60℃ 的温度 3 小时。每小时取样一次进行丙烯酰胺和 MW 分析。加入亚硫酸氢钠(1.53g, 溶于 90.25g DI 水)。搅拌 1 小时后, 在约 15 分钟的时间内抽真空 1-3 分钟数次有助于除去过量的 SO₂。然后使反应混合物冷却并包装。聚合物固含量为 26.8%, pH 3.75。用常规布氏粘度计测量粘度为 122,000 厘泊(cps)。

实施例 3(改型注射法, 90AM/10AMPS)

通过改型注射法制备有改进性能的 90AM/10AMPSTTM共聚物, 使循环时间明显缩短。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水(125g)与 25.43g AMPS-钠盐(50.5%, 来自 Lubrizol)一起装入釜中。接着, 加入 231.2g 来自 Cytec 的 50%丙烯酰胺水溶液, 再加入溶于 77.6g DI 水的 0.051g CuCl₂, 在搅拌下将混合物于 N₂下加热至 50℃。去掉加热罩, 加入溶于 31ml H₂O 的 0.65g (NH₄)₂S₂O₈。在 2 分钟内开始放热, 溶液变稠, 所述 N₂流速降低并排入顶部空间。加入引发剂后 4 分钟放热在 97℃ 达到高峰。放热结束后, 在不

断搅拌的同时保持 85℃ 的温度 30 分钟。取样进行丙烯酰胺和 MW 分析。加入亚硫酸氢钠 (0.77g, 溶于 45g DI 水)。搅拌 1 小时后, 在约 15 分钟的时间内抽真空 1-3 分钟数次有助于除去过量的 SO₂。然后使反应混合物冷却并包装。聚合物固含量为 27.8%。用常规布氏粘度计测量粘度 >200,000 厘泊 (cps)。

实施例 4 (改型注射法, 60AM/40AMPS)

通过改型注射法制备有改进性能的 60AM/40AMPSTTM共聚物, 使循环时间明显缩短。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水 (125g) 与 101.7g AMPS-钠盐 (50.5%, 来自 Lubrizol) 一起装入釜中。接着, 加入 154.2g 来自 Cytec 的 50% 丙烯酰胺水溶液, 再加入溶于 77.6g DI 水的 0.051g CuCl₂, 在搅拌下将混合物于 N₂ 下加热至 50℃。去掉加热罩, 加入溶于 31ml H₂O 的 0.65g (NH₄)₂S₂O₈。在 2 分钟内开始放热, 溶液变稠, 所述 N₂ 流速降低并排入顶部空间。加入引发剂后 25 分钟放热在 92℃ 达到高峰。放热结束后, 在不断搅拌的同时保持 85℃ 的温度 30 分钟。取样进行丙烯酰胺和 MW 分析。加入亚硫酸氢钠 (0.77g, 溶于 45g DI 水)。搅拌 1 小时后, 在约 15 分钟的时间内抽真空 1-3 分钟数次有助于除去过量的 SO₂。然后使反应混合物冷却并包装。聚合物固含量为 26.9%。用常规布氏粘度计测量粘度为 45,100 厘泊 (cps)。

实施例 5 (改型注射法, 在 40℃ 下引发, 80AM/20AMPS)

通过改型注射法制备有改进性能的 80AM/20AMPSTTM共聚物, 证明可在较低温度下进行引发, 导致放热更少、更易控制 (更安全)。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水 (170g) 与 51.4g AMPS-钠盐 (50.5%, 来自 Lubrizol) 一起装入釜中。接着, 加入 195.06g 来自 Cytec 的 50% 丙烯酰胺水溶液, 再加入溶于 77.6g DI 水的 0.051g CuCl₂, 在搅拌下将混合物于 N₂ 下加热至 40℃。去掉加热罩, 加入溶于 31ml H₂O 的 0.65g (NH₄)₂S₂O₈。在 5 分钟内开始放热, 溶液变稠, 所述 N₂ 流速降低并排入顶

部空间。加入引发剂后 15 分钟放热在 82℃ 达到高峰。放热结束后，在不断搅拌的同时保持 82℃ 的温度 60 分钟。周期性地取样进行丙烯酰胺和 MW 分析。然后使反应混合物冷却并包装。聚合物固含量为 25.6%。用常规布氏粘度计测量粘度为 167,000 厘泊(cps)。

实施例 6(改型注射法，在 40℃ 下引发，20AM/80AMPS)

通过改型注射法制备有改进性能的 20AM/80AMPSTTM共聚物，证明可在较低温度下进行引发，导致放热更少、更易控制(更安全)。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水(125g)与 205.6g AMPS-钠盐(50.5%，来自 Lubrizol)一起装入釜中。接着，加入 48.76g 来自 Cytec 的 50% 丙烯酰胺水溶液，再加入溶于 77.6g DI 水的 0.051g CuCl₂，在搅拌下将混合物于 N₂下加热至 40℃。去掉加热罩，加入溶于 31ml H₂O 的 0.65g (NH₄)₂S₂O₈。在 1 分钟内开始放热，溶液变稠，所述 N₂流速降低并排入顶部空间。加入引发剂后 5 分钟放热在 65℃ 达到高峰。放热结束后，在不断搅拌的同时保持 65℃ 的温度 120 分钟。周期性地取样进行丙烯酰胺和 MW 分析。然后使反应混合物冷却并包装。聚合物固含量为 30.0%。用常规布氏粘度计测量粘度为 4900 厘泊(cps)。

实施例 7(改型注射法，在 50℃ 下引发，60AM/40AMPS)

通过改型注射法制备有改进性能的 60AM/40AMPSTTM共聚物，证明可在较低固含量下进行引发，导致放热更少、更易控制(更安全)而且粘度更低，这都是有意义的放大和生产优点。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水(165g)与 51.4g AMPS-钠盐(50.5%，来自 Lubrizol)一起装入釜中。接着，加入 72.32g 来自 Cytec 的 50% 丙烯酰胺水溶液，再加入溶于 77.6g DI 水的 0.026g CuCl₂，在搅拌下将混合物于 N₂下加热至 50℃。去掉加热罩，加入溶于 31ml H₂O 的 0.325g (NH₄)₂S₂O₈。在 1 分钟内开始放热，溶液变稠，所述 N₂流速降低并排入顶部空间。加入引发剂后 15 分钟放热在 63℃ 达到高峰。放热结束后，在不断搅拌的同时保持 63℃ 的温度 30 分钟。加入亚硫酸氢钠(0.28g，溶

于 30g DI 水)。在 63℃下搅拌 40 分钟后,使反应混合物冷却并包装。聚合物固含量为 14.5%。用常规布氏粘度计测量粘度为 1670 厘泊(cps)。

实施例 8(逐渐加料法, 80AM/20AMPS)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 80AM/20AMPSTTM共聚物,导致在温度、粘度和重均分子量控制方面显著改进。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水(170g)装入釜中,在 N₂下加热至 88℃。将 51.4g AMPS-钠盐(50.5%,来自 Lubrizol)和 193.9g 来自 Cytec 的 50%丙烯酰胺水溶液的混合物与溶于 60g H₂O 的 0.65g (NH₄)₂S₂O₈溶液一起经 90 分钟计量加入反应器中。随着反应的进行混合物的粘度逐渐增加。用 40ml DI 水稀释该混合物并在 88℃保持 30 分钟。然后使之冷却至室温并包装。聚合物固含量为 25.5%,测量粘度为 7190 cps。

实施例 9(逐渐加料法, 75AM/25AMPS)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 75AM/25AMPSTTM共聚物。

与实施例 8 相同,但使用 66.95g AMPS 和 179.69g AM 而且进料 60 分钟。测得所述聚合物的聚合物固含量为 27.1%,粘度为 13,650 cps。

实施例 10(逐渐加料法, 60AM/40AMPS)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 60AM/40AMPSTTM共聚物。

与实施例 8 相同,但使用 102.8g AMPS 和 145.5g AM。测得所述聚合物的聚合物固含量为 25.4%,粘度为 1,420 cps。

实施例 11(逐渐加料法, 40AM/60AMPS)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 40AM/60AMPSTTM共聚物。

与实施例 8 相同,但使用 154.2g AMPS 和 96.98g AM。测得所述聚合物的聚合物固含量为 26.4%,粘度为 960 cps。

实施例 12(逐渐加料法, 50AM/50AMPS)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 50AM/50AMPSTTM共聚物。

与实施例 8 相同,但使用 128.5g AMPS 和 121.22g AM。测得所述聚合物的聚合物固含量为 25.9%,粘度为 630 cps。

实施例 13(逐渐加料法, 20AM/80AMPS)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 20AM/80AMPSTTM共聚物。

与实施例 8 相同，但使用 205.6g AMPS 和 48.49g AM。测得所述聚合物的聚合物固含量为 25.7%，粘度为 240 cps。

实施例 14 (逐渐加料法，60AM/40AMPS-酸)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 60AM/40AMPSTTM共聚物，用固体级(游离酸形式)AMPSTTM单体证明实用性。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水(120g)装入釜中，在 N₂下加热至 88℃。将溶于 60ml DI-水的 51.4g AMPSTTM单体(Lubrizol)和 145.5g 来自 Cytec 的 53%丙烯酰胺水溶液的混合物与溶于 100g DI-H₂O 的 0.65g (NH₄)₂S₂O₈溶液一起经 90 分钟计量加入反应器中。随着反应的进行混合物的粘度逐渐增加。加完试剂后，使混合物在 88℃保持 30 分钟，然后加入溶于 40g DI-H₂O 的 0.56g 亚硫酸氢钠溶液。在 88℃下再保持 30 分钟，然后使混合物冷却至室温并包装。测量所述聚合物的聚合物固含量为 25.3%，pH 为 2.4 和粘度为 9320 cps。

(逐渐加料法，60AM/40AA)对比例 2

通过逐渐加料法制备有改进性能的 60AM/40AA 共聚物。此过程显示出较差的聚合动力学，所述聚合物有大量剩余单体而且制剂粘度低。

与实施例 10 相同，但用 AA 代替 AM。

(逐渐加料法，60MAA/40AMPS)对比例 3

通过逐渐加料法制备有改进性能的 60AM/40MAA 共聚物。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水(145g)装入釜中，在 N₂下加热至 88℃。将 75.4g AMPS-钠盐(50.5%，来自 Lubrizol)、60.0g MAA(Rohm and Haas)和 20g DI-H₂O 的混合物经 90 分钟与经 97 分钟计量加入反应器中的溶于 20g H₂O 的 0.50g (NH₄)₂S₂O₈溶液一起计量加入反应器中。随着反应的进行混合物的粘度逐渐增加。加完试剂后，使混合物在 88℃保持 5 分钟，然后经 15 分钟计量加入溶于 20g DI-H₂O 的 0.25g 亚硫酸氢钠溶液。使混合物冷却至室温并包装。

实施例 15 (逐渐加料法, 60AM/30AMPS/10AA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 60AM/10AA/30AMPSTTM三元共聚物。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水 (170g) 装入釜中, 在 N₂ 下加热至 88 °C。将 77.1g AMPSTTM-钠盐 (50.5%, 来自 Lubrizol)、144.68g 来自 Cytec 的 53.3% 丙烯酰胺水溶液、12.85g AA (Rohm and Haas) 和 30g DI-H₂O 的混合物与溶于 60g H₂O 的 0.65g (NH₄)₂S₂O₈ 溶液一起经 90 分钟计量加入反应器中。随着反应的进行混合物的粘度逐渐增加。加完试剂后, 使混合物在 88°C 保持 30 分钟, 然后加入溶于 20g DI-H₂O 的 0.56g 亚硫酸氢钠溶液。在 88°C 下再保持 30 分钟, 然后使混合物冷却至室温并包装。测量所述聚合物的聚合物固含量为 27.2%, pH 为 4.4, 粘度为 1240 cps。

实施例 16 (逐渐加料法, 60AM/30AMPS/10MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 60AM/10MAA/30AMPSTTM三元共聚物。

与实施例 15 相同, 但用 MAA 代替 AA。测量所述聚合物的聚合物固含量为 24.3%, pH 为 4.99, 粘度为 840 cps。

实施例 17 (逐渐加料法, 75AM/15AMPS/10MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 75AM/10MAA/15AMPS 三元共聚物。

与实施例 15 相同, 但使用 38.55AMPS、180.81AM 和 12.85MAA。测量所述聚合物的聚合物固含量为 26.9%, pH 为 4.69, 粘度为 3430 cps。

实施例 18 (逐渐加料法, 60AM/20AMPS/20MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 60AM/20MAA/20AMPSTTM三元共聚物。

与实施例 15 相同, 但使用 51.4AMPS、145.47AM 和 25.7MAA 而且用 15g DI 水漂洗。测量所述聚合物的聚合物固含量为 28.8%, pH 为 4.94, 粘度为 5,200 cps。

实施例 19 (逐渐加料法, 60AM/10AMPS/30MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 60AM/30MAA/10AMPSTTM三元共聚物。

与实施例 15 相同，但使用 25.7AMPS、145.47AM 和 38.35MAA。测量所述聚合物的聚合物固含量为 28.4%，pH 为 4.94，粘度为 3700 cps。

实施例 20 (逐渐加料法，30AM/60AMPS/10MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 30AM/10MAA/60AMPSTTM三元共聚物。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水 (170g) 装入釜中，在 N₂ 下加热至 88 °C。将 154.2g AMPSTTM-钠盐 (50.5%，来自 Lubrizol)、72.73g 来自 Cytec 的 53.3% 丙烯酰胺水溶液、12.85g MAA (Rohm and Haas) 和 15g DI-H₂O 的混合物与经 95 分钟计量加入的溶于 60g H₂O 的 0.65g (NH₄)₂S₂O₈ 溶液一起经 90 分钟计量加入反应器中。随着反应的进行混合物的粘度逐渐增加。加完试剂后，使混合物在 88°C 保持 10 分钟，然后冷却至 60°C，加入溶于 20g DI-H₂O 的 0.33g 亚硫酸氢钠溶液。在 60°C 下再保持 30 分钟，然后使混合物冷却至室温并包装。聚合物固含量为 27.1%。

实施例 21 (逐渐加料法，70AM/25AMPS/5MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 70AM/5MAA/25AMPSTTM三元共聚物。

与实施例 20 相同，但使用 64.25AMPS、169.71g AM 和 6.43g MAA。测量所述聚合物的聚合物固含量为 26.7%，pH 为 4.53，粘度为 1540 cps。

实施例 22 (逐渐加料法，75AM/20AMPS/5MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 75AM/5MAA/20AMPSTTM三元共聚物。

与实施例 20 相同，但使用 51.4 AMPS、181.84g AM 和 6.43g MAA。测量所述聚合物的聚合物固含量为 26.6%，pH 为 4.58，粘度为 2150 cps。

实施例 23 (逐渐加料法，65AM/32.5AMPS/2.5MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 65AM/2.5MAA/32.5AMPSTTM三元共聚物。

与实施例 20 相同，但使用 83.52AMPS、157.59g AM 和 3.21g MAA。测量所述聚合物的聚合物固含量为 26.5%，pH 为 4.56，粘度为 1360 cps。

实施例 24 (逐渐加料法，60AM/37.5AMPS/2.5MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 60AM/2.5MAA/37.5AMPSTTM三元共聚物。

与实施例 20 相同，但使用 96.37AMPS、145.47g AM 和 3.21g MAA。测量所述聚合物的聚合物固含量为 26.9%，pH 为 4.63，粘度为 1300 cps。

实施例 25 (逐渐加料法，65AM/30AMPS/5MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 65AM/5MAA/30AMPSTTM三元共聚物。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水(170g)装入釜中，在 N₂下加热至 88℃。将 77.1g AMPSTTM-钠盐(50.5%，来自 Lubrizol)、157.59g 来自 Cytec 的 53.3%丙烯酰胺水溶液、6.43g MAA(Rohm and Haas)和 15g DI-H₂O 的混合物与经 95 分钟计量加入的溶于 60g H₂O 的 0.65g (NH₄)₂S₂O₈溶液一起经 90 分钟计量加入反应器中。随着反应的进行混合物的粘度逐渐增加。加完试剂后，使混合物在 88℃保持 10 分钟，然后冷却至 60℃，经 15 分钟加入溶于 20g DI-H₂O 的 0.33g 亚硫酸氢钠溶液和 1.28g 0.15%FeSO₄·H₂O。在 60℃下再保持 30 分钟，然后使混合物冷却至室温并包装。测量所述聚合物的聚合物固含量为 26.8%，pH 为 4.86，粘度为 1440 cps。

实施例 26 (逐渐加料法，65AM/30AMPS/5MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 65AM/5MAA/30AMPSTTM三元共聚物。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水(145g)装入釜中，在 N₂下加热至 88℃。将 60g AMPSTTM-钠盐(50.5%，来自 Lubrizol)、130g 来自 Cytec 的 53.3%丙烯酰胺水溶液、5.0g MAA(Rohm and Haas)和 20g DI-H₂O 的混合物与经 67 分钟计量加入的溶于 20g H₂O 的 0.5g (NH₄)₂S₂O₈溶液一起经

60 分钟计量加入反应器中。随着反应的进行混合物的粘度逐渐增加。加完试剂后,使混合物在 88℃保持 5 分钟,加入 1.0g 0.15%FeSO₄·H₂O。接着,经 15 分钟加入溶于 10g DI-H₂O 的 0.25g 亚硫酸氢钠和溶于 10g H₂O 的 0.25g (NH₄)₂S₂O₈。使混合物冷却至室温并包装。测量所述聚合物的聚合物固含量为 26.4%, pH 为 4.4, 粘度为 1440 cps。

实施例 27 (逐渐加料法, 80AM/17.5AMPS/2.5MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 80AM/2.5MAA/17.5AMPSTTM三元共聚物。

与实施例 20 相同,但使用 47.54 AMPS、193.97g AM 和 3.21g MAA。测量所述聚合物的聚合物固含量为 27.1%, pH 为 4.5, 粘度为 3760 cps。

实施例 28 (逐渐加料法, 60AM/30 铵 AMPS/5MAA)

通过逐渐加料法制备有改进性能的 60AM/5MAA/30NH₄AMPSTTM三元共聚物,用 AMPSTTM铵盐证明实用性。

在通风橱内装配有架空搅拌器、N₂入口、冷凝器、热电偶、加热罩、和外冷设备的一升树脂釜。将 DI 水(145g)装入釜中,在 N₂下加热至 88℃。将 60.0g AMPSTTM-铵盐(50%,来自 Lubrizol)、130.0g AM(50%水溶液)、5g MAA(Rohm and Haas)和 20g DI-H₂O 的混合物与经 97 分钟计量加入的溶于 20g H₂O 的 0.50g (NH₄)₂S₂O₈ 溶液一起经 90 分钟计量加入反应器中。随着反应的进行混合物的粘度逐渐增加。加完试剂后,使混合物在 88℃保持 5 分钟,经 15 分钟加入溶于 20g DI-H₂O 的 0.25g 亚硫酸氢钠溶液。使混合物冷却至室温并包装。

掺有溶液聚合物 2-28 的美发剂

包含本发明聚合物的典型美发胶中的成分示于下面:

成分	wt%
D. I. 水	q. s 至 100
醇	0-90%A. I.
粘度控制剂	0.1-15%A. I.
本发明聚合物	0.1-15%A. I.
定发型聚合物	0-15%A. I.
中和剂	0-15%A. I.
保湿剂	0-15%A. I.
表面活性剂	0-15%A. I.
调理剂	0-15%A. I.
硅氧烷	0-15%A. I.
色料	0-15%A. I.
香料	0-15%A. I.
防腐剂	0-15%A. I.

A. I. = 活性成分

适用的流变改性剂包括 CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook 中所列任何增稠剂和粘度控制剂, 包括聚羧酸、聚(甲基)丙烯酸、乙烯基聚合物如 CTFA 命名为丙烯酸聚合物的交联丙烯酸聚合物(来自 Neveon 的 Carbopol™ 940、980、ETD™ 2020、Ultrez™ 10、Ultrez™ 21)、羧酸/羧酸酯共聚物如 CTFA 命名为丙烯酸酯/丙烯酸 C10-30 烷基酯交叉聚合物的丙烯酸/丙烯酸烷基酯共聚物、纤维素衍生物和改性纤维素聚合物(Natrosol™ 250)、(甲基)丙烯酸烷氧基丙烯酸酯共聚物和(甲基)丙烯酸丙烯酸酯共聚物(例如 Aculyn™ 28、33、22)、瓜耳胶、其它树胶、淀粉类聚合物、藻酸类聚合物、和粘土如膨润土和合成锂皂石。

适用的附加发型固定剂包括 CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook 中所列任何定发型聚合物, 尤

其是 PVP、PVP/VA 共聚物、季化羟乙基纤维素-4、季化羟乙基纤维素-11、PQ-7、PQ-39、PQ-2、PQ-10、PQ-16、PQ-16、PQ-46、PQ-28、PQ-55、PVM/MA 共聚物的乙酯、PVM/MA 共聚物的丁酯、乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物、VA/巴豆酸酯/新癸酸乙烯酯共聚物、辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯甲基丙烯酸丁氨基乙酯共聚物、PVP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、瓜耳羟丙基三甲基氯化铵(Guar hydroxypropyl trimonium chloride)、乙烯基己内酰胺/PVP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、PVP 和聚二甲基硅氧烷、PQ-28 和聚二甲基硅氧烷、丙烯酸酯/羟酯-丙烯酸酯共聚物、PVP/乙烯基己内酰胺/DMAPA 丙烯酸酯共聚物、PVP/DMAPA 丙烯酸酯共聚物、改性玉米淀粉、聚乙烯基己内酰胺丙烯酸酯共聚物、异丁烯/乙基马来酰亚胺/羟乙基马来酰亚胺共聚物、丙烯酸烷基酯(C1-C20)和琥珀酸酯/羟基丙烯酸酯共聚物(例如 Allianz™ LT-180)。

适用的中和剂包括 CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook 中所列任何 pH 调节剂, 尤其是三乙醇胺、氨基甲基丙二醇(propanil)、氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钾、精氨酸、四羟丙基乙二胺、PEG-15 椰油胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、及其组合。

适用的保湿剂包括 CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook 中所列任何保湿剂, 尤其是甘油、山梨醇、乙二醇、水解麦蛋白、聚乙二醇(PEG)包括 PEG-4 至 PEG-800、和 PEG 酯、和聚甘油基山梨醇。

适用的表面活性剂包括 CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook 中所列有 HLB 9-50 的任何表面活性剂, 包括 PPG-5-十六烷基聚氧乙烯醚-20(Proetyl AWST™, 来自 Croda)、PEG-40 氢化蓖麻油(Tagat™ CH 40, 来自 Goldschmidt)、Oleth-20(Brij 98™, 来自 Uniqema)、异十六烷基聚氧乙烯醚-20(Arlasolve™ 200, 来自 Uniqema)、Nonoxynol-10(Makon™ 10, 来自 Stepan)、聚山梨酸酯-20(Tween™ 20, 来自 Uniqema)。

适用的调理剂包括 CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook 中所列任何头发调理剂, 尤其是阳离子调理

季铵化合物 (quat)、单/双-烷基季铵化合物(如十六烷三甲基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵 (stearylalkonium chloride)、quaternium 82、山箭基 (benenyl) 三甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、氢化牛油烷基三甲基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵、二牛油烷基二甲基苄基氯化铵、二鲸蜡基二甲基氯化铵、二山箭基二甲基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵、硬脂基氨基丙基二甲基苄基氯化铵、聚合的季铵化合物(如 PQ-4、PQ-11、瓜耳羟丙基三甲基氯化铵、PQ-43、44、52、53、55、55、56)、水解小麦/大豆/丝蛋白、弹性蛋白氨基酸、羊毛脂醇、PEG-40 氢化羊毛脂和泛醇。

适用的硅氧烷包括挥发性和非挥发性硅氧烷调理剂, 如聚二甲基硅氧烷(称为 dimethicone™)、聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷, 购自 GE Silicone 和 Dow Corning; 聚有机硅氧烷材料、聚环氧烷改性的硅氧烷、氨基聚二甲基硅氧烷(amodimethicone)氨基取代的硅氧烷、和高度交联的聚合硅氧烷体系如 GE SS4230™和 SS4267™, 购自 dimethiconols™和 cyclomethicone™(Dow Corning 1401™、1402™和 1403™流体), 聚甲基苯基硅氧烷、烷基化硅氧烷如甲基癸基硅氧烷和甲基辛基硅氧烷, 烷基改性的硅氧烷如有 C10-C50 烷基链的烷基甲基硅氧烷和烷基二甲基硅氧烷。

掺有本发明溶液聚合物(2-28)的美发胶/产品树脂的性能评价方法

1. 高湿发型保持力(HHCR)

在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}/90\pm 2\%\text{RH}$ 下经过一段时间(多达 4 小时)测量美发产品/树脂的发型持久性。发型保持力随时间的变化(%)越小表示美发产品/树脂的持久持型性越长。

头发样品购自 International Hair Importer, 切成 3.5g 和 8" (称为初始 L_0)。然后将头发样品用 10% 洗发香波溶液洗涤, 在用温水漂洗过程中梳通。挤出过量的水, 然后将 0.5g 样品用 1cc 注射器施于头发上。在 5/8" 卷发器上卷发, 用金属发夹固定。使头发在卷发器上于 45°C 烘箱内干燥 1 小时, 然后在水平面上室温干燥 12 小时。为开始所述试验, 去掉发夹, 头发从卷发器上滑落。将发卷悬挂在有机玻璃板上。测量卷

曲高度的初始读数(L_i)。将卷发样品放在位于湿度和温度控制室内的板上。以规定的时间间隔测量卷曲高度(L_i)。如下计算发型保持力(%):

$$L_0 - L_i / L_0 - L_i * 100.$$

2. 发型挺度和挺度保持力

在 $77 \pm 2^\circ\text{F} / 50 \pm 2\% \text{RH}$ 下测量发型挺度和挺度保持力。发型挺度好表示松脆的(crunchy)发型而且保持硬挺,挺度保持力值高表示持久保持型。

以与 HHCR 试验中相同的方式准备头发样品。然后用 Diastron MTT160 Minature Tensile Tester-Cyclic Test Method 试验这些头发样品。将头发样品以 60mm/min 、高达 66% 压缩比压缩 5 个周期。将第 1 压缩周期的阻力初始读数记为发型挺度。计算第 1 和第 5 压缩周期之间阻力之差(%)为挺度保持力。

3. 头发特性评价

按与 HHCR 试验方法相同的准则准备头发样品。将处理过的发卷悬挂在有机玻璃板上基于以下性能进行小组评价:

干梳理性:用大齿梳子梳通发辫,评价梳通发辫所需力。梳通所需力越小意味着梳理性越好。

头发残余:所述头发梳通后,目测评价卷前后的成片剥落。无成片剥落的发辫评定为 10 分。

头发的感觉:在手指之间评价头发样品的感觉。丝滑柔软感得分较高。

评分等级为 1 至 10。分数越高,此方面的性能越好。

本发明聚合物掺入头发处理剂中所得性能示于表 1 中。

表 1. 掺入头发处理剂的本发明聚合物的试验数据

试样	组成	制剂粘度	透明度或 NTU	HHCR	挺度	梳理性	成片剥落	头发的感觉
1 (COMP)	75 AM/25 AMPS		>50					
2	75 AM/25 AMPS	17,300	>20	92	238	7.0	8.2	5.3
3	90 AM/10 AMPS	36,700	>20	90	220	5.7	9	4
4	60 AM/40 AMPS	12,450	>10	90.9	221.7	6.7	8.8	5.3
5	80 AM/20 AMPS	20,400	>20	96	233.3	6.8	8.6	5.6
6	20 AM/80 AMPS	10,200	>10	91.4	273.3	6.6	7.8	5.8
7	60AM/40 AMPS	7,100	>10					
8	80 AM/20 AMPS	17,500	>30					
9	75 AM/25 AMPS	11,950	>20	89	190			
10	60 AM/40 AMPS	9,900	>20					
11	40 AM/60 AMPS	7,800	>20					
12	50 AM/50 AMPS	7,750	>10					
13	20 AM/80 AMPS	10,600	>10					
14	60 AM/40 AMPS (S)	11,750	8					
15	60 AM/30 AMPS/10AA	8,600	5.5					
16	60 AM/30 AMPS/10MAA	11,550	6.1					
17	75 AM/15 AMPS/10MAA	13,700	>10					
18	60 AM/20 AMPS/20 MAA	9,700	5.2					
19	60 AM/10 AMPS/30 MAA	10,950	5.2					
20	30 AM/60 AMPS/10 MAA	12,700	3.8	85	400	6.6	8.6	6.8
21	70 AM/25 AMPS/5 MAA	16,650	7.3	85	320	7	8.2	6.8
22	75 AM/20 AMPS/5 MAA	18,300	11.7					
23	65 AM/32.5 AMPS/2.5 MAA	18,150	7.3					
24	60 AM/37.5 AMPS/2.5 MAA	15,200	5.3	85	372	6	7.4	7
25	65 AM/30 AMPS/5 MAA	16,750	6.0	85	349	7.4	8.4	6.8
26	65 AM/30 AMPS/5 MAA	14,400	4.9					
27	80 AM/17.5 AMPS/2.5 MAA	19,200	>20					
28	65 AM/30NH ₄ -AMPS/5MAA							
COMP2	60Am/40AA	7,350	6.6					
COMP3	60MAA/40AMPS	10,750	6.1	70	304	7.7	9	6.3
COMP4	MAA/AMPS							
COMP5	MAA/MMA	16,650	6.1	94	161	7.3	9.3	7.3

对比例 4 是购自 Oudeo Nalco Company, Naperville, IL 的商品名为 Fixomer A-30™ 的 MAA/AMPS™ 共聚物。

对比例 5 是购自 Noveon 的商品名为 Fixate G-100™ 的 MAA/甲基丙烯酸甲酯 MMA 共聚物。

NTU 评分是制剂透明度的度量。NTU 值大于 50 为不透明。NTU 值大于 30 为极混浊。NTU 值大于 20 为混浊。NTU 值大于 10 为稍微混浊。NTU 值小于 10 为目视和光学透明。

掺入头发处理剂(实施例 1-13)中的 AM/AMPSTTM共聚物是不透明(对比例 1)和在极混浊(实施例 8)至稍微混浊(实施例 4、6、7、12 和 13)的范围内。当所述制剂中包含本发明聚合物时, AM/ACEM/AMPSTTM三元共聚物还意外地提供透明的头发处理剂(实施例 14-16 和 18-20)。此外, 所述透明度与掺有不同聚合物的商购头发处理剂(对比例 3 和 4)相当。在 AM/AMPSTTM共聚物中加入少量的含酸单体包括 AA 和 MAA 也产生意外的制剂透明度(实施例 21-27)。所述发型固定剂中的本发明多功能溶液聚合物表现出极佳的耐水性与水敏性平衡。而且, 本发明聚合物还表现出良好的色泽稳定性和良好的水稳定性, 所述聚合物施用于头发上之后无成片剥落。本发明聚合物的优点之一是所述聚合物与添加剂如中和剂、表面活性剂和增稠剂组合时可相容。此外, 加入少量的可与增稠剂如丙烯酸聚合物包括 Carbopol 相容的含酸单体还产生如表 1 中所示有稳定制剂粘度的头发处理剂。本发明聚合物的另一优点在于所述聚合物可在制备所述制剂的任何阶段被中和, 而现有技术已知的共聚物并非如此。

本发明聚合物有许多优于 US 6 569 413; 4 859 458; 4 578 267; 和 4 401 650 中所述聚合物的优点。所有现有技术公开出版物都描述用碱性化合物包括碱加成盐和乙氧基化脂肪族胺中和的 AM/AMPSTTM(也称为 LubrizolTM)共聚物。本发明聚合物与现有技术共聚物相比在其分子量分布、聚合物形态、聚合物性质及其制备方法方面明显不同。按后三篇文献制备和其中描述的聚合物是良好的头发调理剂, 但是较差的发型固定剂。本发明聚合物在增稠剂包括聚羧酸、聚丙烯酸和丙烯酸聚合物如 CarbopolTM中的相容性比可比较的阴离子共聚物如 MAA/AMPSTTM和 AM/AMPSTTM共聚物好。包含本发明聚合物的制剂的%发型保持力(%CR)(实施例 23, 74%CR)也比对比例 3(67%CR)和 4(60%CR)有所改善。