



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1981025 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580022971.5

C11D 3/00(2006.01)

(22) 申请日 2005.06.22

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/586,682 2004.07.09 US

11/023,705 2004.12.28 US

US 4927627 A, 1990.05.22, 全文.

US 3884836 A, 1975.05.20, 全文.

US 5817253 A, 1998.10.06, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 陈伊诺

2007.01.08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/022237 2005.06.22

(87) PCT申请的公布数据

W02006/016990 EN 2006.02.16

(73) 专利权人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 王雪 K·吉恩克 C·若贝尔

B·勒基曼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

C11D 7/02(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物

(57) 摘要

揭示了稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物。所述组合物包含由以下组分组成的稳定剂体系：锡酸盐稳定剂、含磷稳定剂或含磷稳定剂的混合物；以及芳香族螯合剂或芳香族螯合剂的混合物。所述组合物适合用作消毒剂、清洁剂、以及用于头发护理和牙齿美白之类的各种个人护理应用。

1. 一种稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物,该组合物包含:

- a) 0.5-15 重量%的过氧化氢;
- b) 水;
- c) 0.01-10 重量%的一种或多种聚合物增稠剂;
- d) 包含以下组分的稳定剂体系:
 - i) 10ppm 至 1%的锡酸盐稳定剂;
 - ii) 10ppm 至 1%的一种或多种含磷稳定剂;
 - iii) 10ppm 至 1%的一种或多种芳香族螯合剂;

所述组合物的粘度大于 500cP,

所述一种或多种含磷稳定剂选自焦磷酸盐,结构为 $N(CR^1R^2PO_3H_2)_3$ 的化合物,其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢或包含 1-4 个碳原子的烷基,二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸),六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸),双六亚甲基三胺五亚甲基膦酸,以及具有结构通式 $C(R^3)(PO_3H_2)_2OH$ 的化合物,其中 R^3 是氢或包含 1-4 个碳原子的烷基;

所述一种或多种芳香族螯合剂选自水杨酸、取代水杨酸、6-羟基-吡啶甲酸、取代的 6-羟基-吡啶甲酸、8-羟基-喹啉和取代的 8-羟基-喹啉。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含 15-2500ppm 的锡酸盐稳定剂;15-2500ppm 的一种或多种含磷稳定剂;15-2500ppm 的一种或多种芳香族螯合剂。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种聚合物增稠剂选自丙烯酸的均聚物和共聚物,所述组合物包含 0.05-5 重量%的聚合物增稠剂。

4. 如权利要求 3 所述的组合物,其特征在于,所述组合物的 pH 值为 3-7。

5. 如权利要求 4 所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含 20-1000ppm 的锡酸盐稳定剂;20-1000ppm 的一种或多种含磷稳定剂;20-1000ppm 的一种或多种芳香族螯合剂。

6. 如权利要求 5 所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含 50-500ppm 的锡酸盐稳定剂;40-500ppm 的一种或多种含磷稳定剂;以及 30-600ppm 的一种或多种芳香族螯合剂。

7. 如权利要求 6 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种含磷稳定剂选自焦磷酸盐、氨基三(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)、六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)、双六亚甲基三胺五亚甲基膦酸和 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸;

所述一种或多种芳香族螯合剂选自水杨酸、6-羟基-吡啶甲酸和 8-羟基-喹啉。

8. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含 0.25-25 重量%的表面活性剂或表面活性剂的混合物。

9. 如权利要求 8 所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含 15-2500ppm 的锡酸盐稳定剂;15-2500ppm 的一种或多种含磷稳定剂;以及 15-2500ppm 的一种或多种芳香族螯合剂。

10. 如权利要求 9 所述的组合物,其特征在于,所述组合物的 pH 值为 3-7。

11. 如权利要求 10 所述的组合物,其特征在于,所述组合物的粘度为 10000-100000cP。

12. 如权利要求 11 所述的组合物,其特征在于,所述增稠剂是聚丙烯酸酯增稠剂。

13. 如权利要求 10 所述的组合物,其特征在于,所述组合物的粘度为 500-2,000cP。

14. 如权利要求 13 所述的组合物,其特征在于,所述增稠剂是黄原酸胶。

15. 如权利要求 10 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种含磷稳定剂选自焦磷

酸盐, 结构为 $N(CR^1R^2PO_3H_2)_3$ 的化合物, 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢或包含 1-4 个碳原子的烷基, 二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸), 六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸), 双六亚甲基三胺五亚甲基膦酸, 以及具有结构通式 $C(R^3)(PO_3H_2)_2OH$ 的化合物, 其中 R^3 是氢或包含 1-4 个碳原子的烷基;

所述一种或多种芳香族螯合剂选自水杨酸、取代水杨酸、6-羟基-吡啶甲酸、取代的 6-羟基-吡啶甲酸、8-羟基-喹啉和取代的 8-羟基-喹啉。

16. 如权利要求 15 所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物包含 20-1000ppm 的锡酸盐稳定剂; 20-1000ppm 的一种或多种含磷稳定剂; 20-1000ppm 的一种或多种芳香族螯合剂。

17. 如权利要求 16 所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物包含 50-500ppm 的锡酸盐稳定剂; 40-500ppm 的一种或多种含磷稳定剂; 以及 30-600ppm 的一种或多种芳香族螯合剂。

18. 如权利要求 17 所述的组合物, 其特征在于, 所述一种或多种含磷稳定剂选自焦磷酸盐、氨基三(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)、六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)、双六亚甲基三胺五亚甲基膦酸和 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸;

所述一种或多种芳香族螯合剂选自水杨酸、6-羟基-吡啶甲酸和 8-羟基-喹啉。

19. 如权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物包含 0.05-2.5 重量%的聚合物增稠剂和 2-8 重量%的过氧化氢。

20. 如权利要求 19 所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物的粘度为 10,000-100,000cP。

21. 如权利要求 20 所述的组合物, 其特征在于, 所述增稠剂是聚丙烯酸酯增稠剂。

22. 如权利要求 19 所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物的粘度为 500-2,000cP。

23. 如权利要求 22 所述的组合物, 其特征在于, 所述增稠剂是黄原酸胶。

稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求 2004 年 7 月 9 日提交的在先美国临时专利申请第 60/586,682 号和 2004 年 12 月 28 日提交的美国非临时性专利申请第 11/023,705 号的优先权,这些专利全文参考结合入本文中。

发明领域

[0003] 本发明涉及包含过氧化氢的组合物的稳定化。具体来说,本发明涉及适用于各种消毒、清洁、个人护理、药物、织物和工业应用的稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物。

[0004] 发明背景

[0005] 为避免在清洁组合物中使用次氯酸盐溶液所固有的缺点,这些产品的制造商已经开发出了基于含水过氧化氢的替代组合物。由于过氧化氢的分解产物是氧气和水,因此从毒理学和环境角度来看普遍是可以接受的。另外,这些组合物还具有不会对纤维造成损伤和不会导致褪色的性质。

[0006] 向清洁组合物中加入聚合物增稠剂以延长它们在非水平表面上的停留时间,以及提高该组合物的美观性,使该组合物便于使用,而且使组合物的其它组分悬浮于其中。由金属离子之类的催化活性物质造成的过氧化氢的分解是很难避免的。另外,许多常规的聚合物增稠剂会加快过氧化氢的分解,而且这些聚合物增稠剂自身在过氧化氢的存在下是不稳定的。因此极难制备具有所需稳定性的组合物。随着过氧化氢的过度分解,所述组合物失去了其清洁能力。另外,聚合物增稠剂的分解会降低所述清洁组合物的粘度,降低其粘附在非水平表面上的能力。

[0007] 因此已开发出了稳定剂以提高包含过氧化氢的增稠的组合物的稳定性。例如在 Ambuter 的美国专利第 5,997,764 号和第 6,083,422 号中讨论了稳定剂,这些专利的内容参考结合入本文。尽管这些稳定剂能够延长包含过氧化氢的增稠的组合物的储藏寿命,但是这些稳定剂均无法使人完全满意。因此,人们需要具有提高的稳定性的包含过氧化氢的增稠的组合物。

[0008] 发明简述

[0009] 本发明是一种包含过氧化氢的增稠的组合物。该组合物包含:

[0010] a) 约 0.5-15 重量%的过氧化氢;

[0011] b) 水;

[0012] c) 约 0.05-10 重量%的聚合物增稠剂或者聚合物增稠剂的混合物;

[0013] d) 包含以下组分的增稠剂体系:

[0014] i) 约 10ppm 至大约 1%的锡酸盐稳定剂;

[0015] ii) 约 10ppm 至大约 1%的含磷稳定剂或含磷稳定剂的混合物;

[0016] iii) 约 10ppm 至大约 1%的芳香族螯合剂或芳香族螯合剂的混合物;

[0017] 所述组合物的粘度约大于 500cP。

[0018] 包含所述三组分稳定剂体系的包含过氧化氢的增稠的组合物是可稳定储存的。

[0019] 发明详述

[0020] 除非另外说明,术语磷酸螯合剂,芳香族螯合剂,锡酸盐稳定剂,表面活性剂,聚合物增稠剂,焦磷酸盐,水性碱,类似的术语还包括这些材料的混合物。除非另外说明,所有的百分数均以重量为基准计(重量%),所有的温度均为摄氏温度(°C)。

[0021] 本发明是一种稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物。该组合物包含过氧化氢、水、聚合物增稠剂和由三种组分组成的稳定剂体系:含磷稳定剂或含磷稳定剂的混合物、锡酸盐稳定剂、芳香族螯合剂或芳香族螯合剂的混合物。如果所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物被用作清洁组合物,则其中包含作为清洁组合物中的常规组分的其它组分,例如表面活性剂或表面活性剂的混合物。

[0022] 聚合物增稠剂

[0023] 所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物包含聚合物增稠剂或聚合物增稠剂的混合物,所述聚合物增稠剂或聚合物增稠剂的混合物有助于控制组合物的分散,延缓该组合物从施用的非水平表面流下,以及帮助悬浮组合物的其它组分。尽管所述一种或多种聚合物增稠剂的浓度取决于最终组合物所需的粘度、所含一种或多种聚合物增稠剂的性质、以及组合物中所含的其它材料的性质和浓度,但是所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物通常包含约 0.01-10 重量%、优选约 0.05-5 重量%、较优选约 0.05-2.5 重量%、更优选约 0.25-2.0 重量%的一种或多种聚合物增稠剂。所述聚合物增稠剂可分散在水中,并用碱中和,使包含过氧化氢的组合物增稠并形成凝胶。

[0024] 聚合物增稠剂包括例如合成聚合物、纤维素酯和生物聚合物。合成聚合物包括例如烯键式不饱和羧酸和/或酸酐单体的均聚物和共聚物,所述单体是例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、衣康酸酐等。优选的羧酸是丙烯酸。所述共聚物优选是羧酸单体和疏水性单体的共聚物。通常疏水性单体包括长链碳链丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸山嵛酯,以及相应的甲基丙烯酸酯,以及芳香族单体,例如苯乙烯和取代苯乙烯。这些聚合物的分子量通常约为 10000-900000 或更大。所述聚合物还可以是交联的。Ambuter 在美国专利第 5,997,764 号的第 6 栏第 1 行至第 7 栏第 29 行中揭示了其它有用的聚合物增稠剂,该专利的内容参考结合入本文。

[0025] 纤维素酯包括例如羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素等。生物聚合物包括例如黄原酸胶、刺槐豆胶、瓜尔胶、角豆胶、魔芋、角叉菜胶、藻朊酸盐、果胶等。例如黄原酸胶是一种通过微生物野油菜黄单胞菌(*Xanthomonas campestris*)产生的高分子量多糖。

[0026] 所述增稠的过氧化氢组合物的粘度将取决于组合物中所用的一种或多种聚合物增稠剂、它们的浓度、以及该组合物预期的用途所需的粘度。聚丙烯酸酯增稠剂通常提供约 10000-100000cP 的粘度。黄原酸胶增稠剂通常提供约 500-1500cP 的粘度。牙齿增白凝胶的粘度通常约大于 10,000cP。必须能够倾倒的液体洗涤剂的粘度通常约为 500-2000cP。

[0027] 稳定剂体系

[0028] 所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物包含三组分稳定剂体系。该稳定剂体系包含 (a) 约 10ppm 至约 1 重量%,优选约 15-2500ppm(0.25 重量%),较优选约 20-1000ppm(0.1 重量%),更优选约 50-500ppm 的锡酸盐稳定剂;(b) 约 10ppm 至约 1 重量%,优选约 15-2500ppm(0.25 重量%),较优选约 20-1000ppm(0.1 重量%),更优选

约 40–500ppm 的含磷稳定剂或含磷稳定剂的混合物（如果使用一种以上的含磷稳定剂的话），以及（c）约 10ppm 至约 1 重量%，优选约 15–2500ppm（0.25 重量%），较优选约 20–1000ppm（0.1 重量%），更优选约 30–600ppm 的芳香族螯合剂或芳香族螯合剂的混合物（如果使用一种以上的芳香族螯合剂的话）。在一个实施方式中，所述稳定剂体系中这三种组分各自的含量约为 30–500ppm，通常为 60–300ppm。各组分和整个体系含量的上限是由经济因素和所需的稳定化程度来决定的。

[0029] 本领域技术人员可以显而易见地看出，在某些 pH 范围内，这些稳定剂组分中的一种或多种可以以其对应的一种或多种阴离子的形式存在，或者以所述组分与其对应的一种或多种阴离子的平衡混合物的形式存在。这些稳定剂组分的阴离子以及这些稳定剂组分与其对应的一种或多种阴离子的混合物包括在对这些稳定剂组分的各定义中，包括在权利要求书的范围之内。

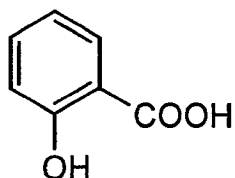
[0030] 含磷稳定剂包括焦磷酸盐（例如 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）和膦酸螯合剂。膦酸螯合剂包括例如具有结构通式 $\text{N}(\text{CR}^1\text{R}^2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ 的化合物，式中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢或包含 1–4 个碳原子的烷基，例如氨基三（亚甲基膦酸）（ATMP）（**DEQUEST®** 2000, Solutia, St. Louis, MO, USA），其中 R^1 和 R^2 各自为氢；二亚乙基三胺五（亚甲基膦酸）（DTPA）（**DEQUEST®** 2066）；六亚甲基二胺四（亚甲基膦酸）（**DEQUEST®** 2054）；双六亚甲基三胺五亚甲基膦酸（**DEQUEST®** 2090）；以及具有结构通式 $\text{C}(\text{R}^3)(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{OH}$ 的化合物，式中 R^3 是氢或包含 1–4 个碳原子的烷基，例如 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸（HEDP）（**DEQUEST®** 2010）（ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{OH}$ ）。优选的磷基螯合剂包括 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸、氨基三（亚甲基膦酸）和二亚乙基三胺五（亚甲基膦酸）。

[0031] 所述锡酸盐稳定剂可通过硫酸锡、锡酸钠（ $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ）、二氯化锡或四氯化锡之类的锡化合物的水解原位形成。尽管人们认为锡酸盐稳定剂是胶体氧化锡，但是通常将其称为胶体锡酸钠或锡酸钠。

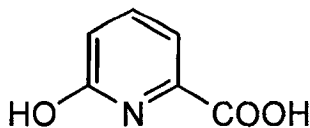
[0032] 增稠的包含过氧化氢的组合物包含芳香族螯合剂或芳香族螯合剂的混合物。尽管不希望被任何说明理论所限制，但是人们认为这种化合物作为自由基清除剂。所述芳香族结构包括碳环芳环，例如苯环或萘环，以及吡啶和喹啉之类的杂芳香环。所述稳定剂还应包含螯合基团，例如羟基、羧基、膦酸根或磺酸根。

[0033] 所述芳香族螯合剂可以是例如水杨酸；取代水杨酸，例如 3-甲基水杨酸、4-甲基水杨酸、5-甲基水杨酸、6-甲基水杨酸、3,5-二甲基水杨酸、3-乙基水杨酸、3-异丙基水杨酸、3-甲氧基水杨酸、4-甲氧基水杨酸、5-甲氧基水杨酸、6-甲氧基水杨酸、4-乙氧基水杨酸、5-乙氧基水杨酸、2-氯水杨酸、3-氯水杨酸、4-氯水杨酸、5-氯水杨酸、3,5-二氯水杨酸、4-氟水杨酸、5-氟水杨酸、6-氟水杨酸；或它们的混合物。所述芳香族螯合剂可以是例如 8-羟基-喹啉；取代的 8-羟基-喹啉，例如 5-甲基-8-羟基-喹啉、5-甲氧基-8-羟基-喹啉、5-氯-8-羟基-喹啉、5,7-二氯-8-羟基-喹啉、8-羟基-喹啉-5-磺酸或它们的混合物。所述芳香族螯合剂可以是例如吡啶-2-羧酸，例如吡啶甲酸（2-吡啶羧酸）；二吡啶甲酸（2,6-吡啶二羧酸）；6-羟基-吡啶甲酸；取代的 6-羟基-吡啶甲酸，例如 3-甲基-6-羟基-吡啶甲酸、3-甲氧基-6-羟基-吡啶甲酸、3-氯-6-羟基-吡啶甲酸、3,5-二氯-6-羟基-吡啶甲酸；或它们的混合物。优选的芳香族螯合剂包括水杨酸、6-羟基-吡啶甲酸和 8-羟基-喹啉。

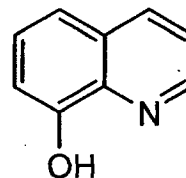
[0034]



[0035] 水杨酸



6-羟基-吡啶甲酸



8-羟基-喹啉

[0036] 其它组分

[0037] 所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物可用作例如消毒洗液,或者用于氧化性染发。然而,如果所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物将用作清洁组合物,该组合物可包含作为清洁组合物常规组分的其它组分。

[0038] 该组合物还可包含表面活性剂或表面活性剂的混合物。可用于清洁组合物的大量表面活性剂是众所周知的。例如在 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Manufacturing Confectioners Publishing Company, Glen Rock, NJ 以及 M. and I. Ash, Chemical Publishing Co., NY 编辑的 Encyclopedia of Surfactants, Volumes I-III 中描述了本领域技术人员众所周知的表面活性剂。例如在 Wise, 美国专利第 5,169,552 号; Gosselink, 美国专利第 4,702,857 号,特别是第 17 栏第 27 行至第 22 栏第 19 行,以及 Laughlin, 美国专利第 3,929,678 号,特别是第 5 栏第 65 行至第 36 栏第 30 行揭示了可用于清洁组合物的表面活性剂。以组合物重量为基准计,所述表面活性剂或表面活性剂混合物的浓度通常约为 0.25-25 重量%,更优选约为 1.0-15 重量%。较佳的是,所述一种或多种表面活性剂不含容易被过氧化氢氧化化的官能团,例如碳-碳双键、羟基等。

[0039] 非离子性表面活性剂通常是疏水性有机脂肪族化合物(例如长链脂肪醇)与亲水性环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合产物。可以调节制得的聚醚链的长度,以获得所需的疏水性和亲水性的平衡。非离子性表面活性剂包括例如乙氧基化和丙氧基化的醇,特别是 C₈₋₂₀ 醇,每摩尔醇用 2-100 摩尔的环氧乙烷和/或环氧丙烷进行乙氧基化和丙氧基化,具体来说直链或支链的链结构中包含约 8-18 个碳原子的伯醇与大约 5-30 摩尔环氧乙烷的乙氧基化物,例如癸醇、鲸蜡醇、月桂醇或肉豆蔻醇的乙氧基化物;直链或支链的链结构中包含 8-18 个碳原子的仲脂肪醇与 5-30 摩尔的环氧乙烷的乙氧基化物;包含约 8-20 个碳原子的脂肪醇与环氧乙烷和环氧丙烷的缩合物;聚乙二醇和聚环氧乙烷;乙氧基化的氢化蓖麻油;以及山梨聚糖酯的乙氧基化物。

[0040] 阴离子性表面活性剂包括例如烷基醚磷酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐、羧基化醇乙氧基化物、烯烴磺酸盐、琥珀酸盐、脂肪酸盐、烷基二苯基二磺酸盐等,以及它们的混合物。阴离子性表面活性剂的例子为:鲸蜡基硫酸钠、月桂基硫酸钠(SLS)、肉豆蔻基硫酸钠、硬脂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠和聚氧化乙烯月桂基醚硫酸钠。

[0041] 可包含其它常规的组分,只要各组分与所述增稠的包含过氧化氢的组合物其它组分相容,而且该组分的存在不会对所述增稠的包含过氧化氢的组合物性质造成负面影响即可。以常规的形式使用各种另外的组分来改良所述增稠的包含过氧化氢的组合物,所述另外的组分具有有效的含量,即在不会对该组合物的性质造成负面影响的前提下获得所需效果所需的量。

[0042] 用于例如清洁用途的稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物通常还可包含约

0.03-0.5 重量% (以组合物为基准计) 的芳香剂和香料。还可包含荧光增白剂,其含量通常约为 0.1-1.0 重量%。可包含抗再沉淀剂,例如聚乙烯基吡咯烷酮、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素钠和羟丙基乙基纤维素。可包含硫酸钠或氯化钠之类的填料盐。其它常规组分包括:染料和其它着色剂;织物柔软化组合物;静电控制剂;聚苯乙烯颗粒之类的遮光剂;以及二甲基聚硅氧烷之类的泡沫调节剂。

[0043] 所述稳定剂体系可以在很宽的 pH 范围内使用。但是所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物的 pH 值可约小于 9,优选约小于 8,较优选约为 3-7,更优选约为 5-7。尽管可以包含磷酸盐缓冲剂之类的缓冲剂,将 pH 值保持在所需的数值,但是不需要总是如此。

[0044] 过氧化氢

[0045] 所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物通常包含约 0.5-15 重量%,优选约 1-10 重量%,较优选约 2 重量%-8 重量%,更优选约 3-5 重量%的过氧化氢。过氧化氢 (H_2O_2) 可以在市场上购得,在大量的专利和出版物中描述了过氧化氢的制备。例如在 Riedl 的美国专利第 2,158,525 号中和在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版,第 13 卷, Wiley, New York, 1981, 第 15-22 页中描述了蒽醌法 (也称为自然氧化法或 Riedl-Pfleiderer 法)。

[0046] 可能需要向所述组合物中加入碱,例如氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液,直至达到所需的 pH 值。优选氢氧化钠水溶液。所述碱应当不含能够催化过氧化氢分解的金属离子,例如亚铁离子、三价铁离子、铜离子、亚铜离子、二价锰离子和类似的过渡金属离子。所述碱还应不含能够与过氧化氢反应的有机和无机材料。

[0047] 在解决了所有的其它组分之后,所述增稠的包含过氧化氢的组合物的余量为水。由于过氧化氢通常是市场上购得的 30-70 重量%的水溶液,通常需要用水稀释过氧化氢,以获得所需的过氧化氢浓度。所述水应当不含能够催化过氧化氢分解的金属离子,例如亚铁离子、三价铁离子、铜离子、亚铜离子、二价锰离子和类似的过渡金属离子。所述水还应不含能够被过氧化氢氧化化的有机材料。所述水还应不含能够与过氧化氢反应的无机材料,例如氯 (Cl_2)、次氯酸 ($HOCl$) 和次氯酸钠 ($NaOCl$)。优选蒸馏水或去离子水。

[0048] 工业实用性

[0049] 所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物可用于各种消毒、清洁、个人护理、药物、织物和工业应用中。它们对所接触的表面进行消毒,因此可用作消毒溶液或消毒洗液。当包含表面活性剂的时候,它们同时对其接触的表面进行清洁和消毒。它们可通过任何能够在被清洁和 / 或消毒的对象与所述组合物之间确保良好接触的方法施用,例如喷涂法或擦涂法,然后通过例如用水淋洗和 / 或擦洗来除去。所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物还可用作例如洗涤液和用于口腔护理应用中,例如用于牙齿漂白组合物。

[0050] 它们还可应用于氧化性染色,氧化性染色广泛用于染发。在氧化性染色过程中,过氧化氢与一种或多种氧化性染发剂 (通常是能够扩散入头发中的小分子,包含一种或多种初级中间体和一种或多种成色剂) 结合使用。所述过氧化氢使初级中间体的小分子活化,使得它们与成色剂反应,在发干上形成较大尺寸的化合物,以各种色泽和色彩对头发着色。通常的初级中间体包括对苯二胺、对甲苯二胺、对氨基苯酚和 4-氨基-3-甲基苯酚。常规的成色剂包括间苯二酚、2-甲基间苯二酚、3-氨基苯酚和 5-氨基-2-甲基苯酚。颜色取决于所用的一种或多种初级中间体和成色剂。通常过氧化氢是 3-12 重量%、优选 6 重量%的

水溶液,该水溶液可以是粘性的液体或凝胶。通常制备包含初级中间体和成色剂的染发组合物,然后在使用的时候,将其与所述稳定化的增稠的包含过氧化氢的组合物混合,直至获得基本均一的组合物。在制备之后,迅速地将制得的组合物用于待染的头发,使其在大约 15-50℃ 与头发接触约 2-60 分钟,优选约 15-45 分钟,特别优选约 30 分钟。用水淋洗头发,然后干燥。如果需要的话,用洗发剂清洗头发,并用例如水或弱酸性溶液、例如柠檬酸溶液或酒石酸溶液淋洗。然后干燥头发。

[0051] 结合以下实施例可以观察到本发明的有益的性质,这些实施例是说明性的,不会对本发明构成限制。

实施例

[0052] 术语

[0053] ACULYN® 28 丙烯酸酯 /Beheneth-25 Methacrylate 共聚物

[0054] (美国宾夕法尼亚州费城罗门哈斯公司)

[0055] CARBOPOL® 2020 聚丙烯酸酯聚合物增稠剂

[0056] (美国俄亥俄州,克里夫兰, Noveon)

[0057] CARBOPOL® EZ-2 聚丙烯酸酯聚合物增稠剂

[0058] (美国俄亥俄州,克里夫兰, Noveon)

[0059] CARBOPOL® EZ-3 聚丙烯酸酯聚合物增稠剂

[0060] (美国俄亥俄州,克里夫兰, Noveon)

[0061] DTPA 二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DEQUEST® 2066)

[0062] (美国密苏里州,圣路易斯, Solutia)

[0063] HEDP 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(DEQUEST® 2010)

[0064] (美国密苏里州,圣路易斯, Solutia)

[0065] RHODOPOL® T 黄原酸胶聚合物增稠剂

[0066] (美国新泽西州, Cranbury, Rhodia)

[0067] 锡酸钠 锡酸钠, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

[0068] 焦磷酸盐 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$

[0069] 一般步骤

[0070] 稳定化的 50% 过氧化氢溶液的制备

[0071] 将稳定剂与去离子水混合,以制备标准的稳定剂体系溶液。通过将所述稳定剂体系加入 70% 的过氧化氢中,然后用去离子水将制得的稳定化的过氧化氢稀释到 50%,来制备 50% 的稳定化的过氧化氢溶液。

[0072] 增稠的包含过氧化氢的组合物制备

[0073] 除非另外说明,所述样品包含 5-6% 的过氧化氢和 0.4-3% 的聚合物增稠剂。将聚合物增稠剂(0.7 克)加入 60 克去离子水中,然后混合均匀。将稳定剂先于聚合物增稠剂加入所述过氧化氢溶液中。加入氢氧化钠溶液(8%),直至该混合物增稠。加入 50% 的过氧化氢(7 毫升)和水,制备 70 克的增稠的包含过氧化氢的组合物,该组合物是包含过氧化氢的凝胶。用 8% 的氢氧化钠水溶液将 pH 值调节到 5-7。所给的各种样品的稳定剂浓度是最终样品中活性组分的浓度。

[0074] 稳定性评价

[0075] 除非有另外说明, 否则都采用以下的步骤进行稳定性评价。将所述样品置于 40-50℃ 的烘箱中。测量储藏过程中所述组合物的粘度, 在一些情况下还测量所述组合物中过氧化氢的浓度。使用 Brookfield RVTD 数字粘度计和涂敷了 Brookfield **KYNAR®** 树脂的转轴 #6T 测量粘度, 粘度单位为 cP。通过用高锰酸钾滴定来测量过氧化氢浓度。

[0076] 实施例 1

[0077] 该实施例显示了包含聚丙烯酸酯聚合物增稠剂和各种稳定剂的样品的粘度以及其中过氧化氢浓度的变化。依照一般步骤所述制备了以下样品, 并进行评价。结果列于表 1。

[0078] 所述样品各自包含 5 重量% 的过氧化氢和 1 重量% 的 **CARBOPOL®** EZ-2 聚合物增稠剂。其 pH 值为 6。储存温度为 45℃。

[0079] 样品 1-A 包含 < 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0080] 样品 1-B 包含 150ppm 的水杨酸和 < 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0081] 样品 1-C 包含 150ppm 的 HEDP 和 < 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0082] 样品 1-D 包含 300ppm 的锡酸钠和 < 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0083] 样品 1-E 包含 300ppm 的锡酸钠, 150ppm 的 HEDP, 150ppm 的水杨酸和 < 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0084] 表 1

实施例		时间(周)			
		0	1	2	3
1-A	粘度(cP)	37,500	50	ND ^a	ND
	H ₂ O ₂ (重量%)	4.84	0.76	ND	ND
1-B	粘度(cP)	50,000	50	ND	ND
	H ₂ O ₂ (重量%)	4.97	0.98	ND	ND
1-C	粘度(cP)	50,000	14,000	50	ND
	H ₂ O ₂ (重量%)	4.70	4.79	1.15	ND
1-D	粘度(cP)	50,000	43,500	37,500	19,000
	H ₂ O ₂ (重量%)	4.81	4.78	4.77	4.75
1-E	粘度(cP)	50,000	42,000	39,000	36,500
	H ₂ O ₂ (重量%)	4.88	4.76	4.69	4.55

[0086] ^aND 表示未测定。

[0087] 样品 1-A 几乎不含稳定剂, 样品 1-B 至 1-D 仅含所述稳定剂中的一种。当这些样品在 45℃ 的温度下储存的时候, 其粘度和过氧化氢浓度都迅速减小。尽管包含锡酸钠的样品 1-D 的过氧化氢浓度不像其它样品减小的那样快, 但是在测试过程中, 该样品的粘度会减小。

[0088] 样品 1-E 包含本发明的稳定剂体系。在测试过程中, 粘度和过氧化氢都减少得较少。

[0089] 实施例 2

[0090] 该实施例显示了包含聚丙烯酸酯聚合物增稠剂和本发明的稳定剂体系的样品的粘度变化。依照一般步骤所述制备了以下样品, 并进行评价。结果列于表 2。

[0091] 所述样品各自包含 5 重量%的过氧化氢和 3 重量%的ACULYN®28聚合物增稠剂。将 pH 值调节到 6。储存温度为 45℃。

[0092] 样品 2-A 包含小于 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0093] 样品 2-B 包含 300ppm 的锡酸钠、150ppm 的 HEDP、150ppm 的水杨酸和小于 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0094] 表 2

[0095]

实施例		时间(周)						
		0	1	2	3	4	5	6
2-A	粘度(cP)	50000	50	ND	ND	ND	ND	ND
	H_2O_2 (重量%)	4.37	0.43	ND	ND	ND	ND	ND
2-B	粘度(cP)	50000	50000	50000	50000	50000	42000	41000
	H_2O_2 (重量%)	4.06	3.93	3.9	3.91	3.88	3.94	3.81

[0096] 样品 2-A 几乎不含稳定剂。在 45℃ 下储存的时候,该样品的粘度和过氧化氢浓度都快速减小。

[0097] 样品 2-B 包含本发明的稳定剂体系,在六周的测试时间内,粘度和过氧化氢浓度都仅略微降低。

[0098] 实施例 3

[0099] 该实施例显示了包含聚丙烯酸酯聚合物增稠剂和本发明稳定剂体系的样品的粘度变化。依照一般步骤所述制备了以下样品,并进行表征。以 cP 为单位的粘度结果列于表 3。

[0100] 所述样品各自包含 1 重量% 1%的CARBOPOL® 2020 聚合物增稠剂。将 pH 值调节到 7。储存温度为 50℃。

[0101] 样品 3-A 包含 0 重量%的过氧化氢。

[0102] 样品 3-B 包含 5 重量%的过氧化氢和 < 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0103] 样品 3-C 包含 5 重量%的过氧化氢,40ppm 的 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,200ppm 的 HEDP,500ppm 的 6- 羟基吡啶甲酸和 < 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0104] 表 3

实施例 ^a	时间(周)				
	0	1	2	3	4
[0105] 3-A	128,000	46,000	15,400	600	800
3-B	134,200	800	ND	ND	ND
3-C	112,400	60,600	41,000	33,600	28,600

[0106] ^a 粘度,单位为 cP

[0107] 样品 3-B 包含小于 1ppm 的稳定剂。在 1 周内,粘度减小超过 90%。包含本发明稳定剂体系的样品 3-C 的粘度减小程度小于不含过氧化氢的样品 3-A 的粘度减小程度。

[0108] 实施例 4

[0109] 该实施例显示了包含聚丙烯酸酯聚合物增稠剂和本发明稳定剂体系的样品的粘度变化。依照一般步骤所述制备了以下样品,并进行表征。以 cP 为单位的粘度结果列于表 4。

[0110] 这些样品各自包含 1 重量%的CARBOPOL® EZ 3 聚合物增稠剂。将 pH 值调节到 5。储存温度为 50℃。

[0111] 样品 4-A 包含 0%的过氧化氢。

[0112] 样品 4-B 包含 5%的过氧化氢和 < 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0113] 样品 4-C 包含 5%的过氧化氢, 80ppm 的 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 40ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 50ppm 的 8- 羟基喹啉和 < 1ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

[0114] 表 4

实施例 ^a	时间(周)				
	0	1	2	3	4
4-A	180,800	ND	128,600	89,600	74,000
4-B	0	0	0	0	0
4-C	194,600	ND	135,200	98,400	43,800

[0116] ^a 粘度, 单位为 cP

[0117] 不使用稳定剂的样品 4-B 在制备时无法保持粘度。在测试过程中, 包含本发明的稳定剂体系的样品 4-C 的稳定性与不含过氧化氢的样品 4-A 的稳定性相近。

[0118] 实施例 5

[0119] 该实施例显示了包含本发明的稳定剂体系、以及作为聚合物增稠剂的黄原酸胶的样品的粘度变化。除非另外说明, 否则以下的样品都是依照一般步骤所述制备和评价的。增稠剂是 0.4%的RHODOPOL® T 黄原酸胶。用 85%的磷酸 (2ppm) 将 pH 值调节到 5。储存温度为 40℃。使用 Brookfield DVII 粘度计和 Brookfield2 号转轴测量这些样品的粘度, 单位为 cP。以 cP 为单位的粘度结果列于表 5。

[0120] 样品 5-A 包含 0%的过氧化氢。

[0121] 样品 5-B 包含 6%的过氧化氢, 2ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 625ppm 的 DEQUEST® 2066。

[0122] 样品 5-C 包含 6%的过氧化氢, 2ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 625ppm 的 DEQUEST® 2066, 和 500ppm 的水杨酸钠。

[0123] 样品 5-D 包含 6%的过氧化氢, 2ppm 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 625ppm 的 DEQUEST® 2066, 500ppm 的水杨酸钠和 25ppm 的锡酸钠。

[0124] 表 5

实施例 ^a	时间(天)						
	0	6	7	14	21	24	28
5-A	1105	ND	937	895	847	ND	720
5-B	1175	1130	ND	972	802	672	ND
5-C	1252	ND	1207	1092	942	ND	637
5-D	1260	ND	1233	1155	1070	ND	930

[0126] ^a 粘度, 单位为 cP

[0127] 使用本发明稳定剂体系的样品 5-D 远比仅含磷基稳定剂的样品 5-B 和包含磷酸盐和水杨酸盐作为稳定剂的样品 5-C 稳定。样品 5-D 似乎甚至比不含过氧化氢的样品 5-A 更稳定。

[0128] 在对本发明进行描述之后, 下面我们对以下内容及其等同内容作出权利要求。