



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103764112 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201280041478.8

C·B·莫特利

(22)申请日 2012.08.30

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103764112 A

代理人 樊云飞

(43)申请公布日 2014.04.30

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

12177613.2 2012.07.24 EP

61/530,589 2011.09.02 US

A61K 8/46(2006.01)

A61Q 5/00(2006.01)

A61Q 19/00(2006.01)

A61K 8/22(2006.01)

A61K 8/34(2006.01)

A61Q 5/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/052966 2012.08.30

(56)对比文件

CN 101132756 A, 2008.02.27, 权利要求1-18.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/033282 EN 2013.03.07

US 2008187506 A1, 2008.08.07, 说明书全文.

(73)专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

US 5396005 A, 1995.03.07, 说明书全文.

审查员 张铮

(72)发明人 A·弗洛尔 T·克里普

权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

包含丁基化羟基苯甲醚化合物的个人护理组合物

(57)摘要

本发明提供了一种个人护理组合物,其含有具有500g/mol或更低分子量的烯基单体,和选自2-叔丁基-4-羟基苯甲醚、3-叔丁基-4-羟基苯甲醚、以及它们混合物的化合物。所述化合物以约1毫克至约1000毫克/千克烯基单体的量存在于所述个人护理组合物中。

1. 一种个人护理组合物, 包含:

(a) 丙烯酸3-磺基丙酯;

(b) 2-叔丁基-4-羟基苯甲醚和3-叔丁基-4-羟基苯甲醚的混合物; 和

(c) 增粘剂;

其中 (b) 以1毫克至1000毫克/千克 (a) 的量存在于所述组合物中;

(a) 以按所述组合物的总重量计0.1%至20%的量存在;

其中所述的增粘剂包含至少一种多糖;

其中所述个人护理组合物包含, 以2-叔丁基-4-羟基苯甲醚和3-叔丁基-4-羟基苯甲醚的混合物来计, 0.01%至6%的2-叔丁基-4-羟基苯甲醚; 以及

其中所述个人护理组合物包含, 以2-叔丁基-4-羟基苯甲醚和3-叔丁基-4-羟基苯甲醚的混合物来计, 94%至99.99%的3-叔丁基-4-羟基苯甲醚。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物还包含小于500ppm的4-甲氧基苯酚。

3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物还包含小于200ppm的4-甲氧基苯酚。

4. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物还包含小于100ppm的4-甲氧基苯酚。

5. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物还包含美容上可接受的载体。

6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述多糖是杂多糖。

7. 根据权利要求1所述的组合物, 其中 (b) 以50毫克至300毫克/千克 (a) 的量存在于所述组合物中。

8. 根据权利要求1所述的组合物, 其中 (b) 以100毫克至200毫克/千克 (a) 的量存在于所述组合物中。

9. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述丙烯酸3-磺基丙酯以按所述组合物的总重量计1%至15%的量存在。

10. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述丙烯酸3-磺基丙酯以按所述组合物的总重量计5%至14%的量存在。

11. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物不含衍生自烯基单体的聚合反应的聚合物。

12. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物不含除 (b) 以外的聚合反应抑制剂。

包含丁基化羟基苯甲醚化合物的个人护理组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及个人护理组合物,其包含:(a)具有500g/mol或更低分子量的烯基单体;(b)选自下列的化合物:2-叔丁基-4-羟基苯甲醚、3-叔丁基-4-羟基苯甲醚、以及它们的混合物;其中(b)以约1毫克至约1000毫克/千克(a)的量存在于所述组合物中。

背景技术

[0002] 烯基化合物通常用于个人护理产品中。例如,烯基单体对于其在毛发定型产品中使用是已知的。W02009/088520A1描述了烯基单体化学改性毛干内部区域的用途-具体地,烯基分子可与毛发和/或彼此键合,以形成更大的分子。这继而内在增加了毛发的刚度,这使发型形成或使增加的体积和发型保持更长的时间。

[0003] 烯基化合物通常需要在使用前稳定,以抑制反应例如聚合反应。例如,4-甲氧基苯酚是已知的乙烯基和丙烯酸单体的抑制剂。现代,个人护理产品的消费者对产品的内容物来源以及此类内容物对人体健康的任何潜在影响表现出越来越大的关注。

[0004] 因此,持续需要与已知抑制剂化合物相比,消费者更可接受并且具有至少相等性能的抑制剂化合物。此外,需要具有更大抑制功效的抑制剂化合物。此外,期望改善的抑制剂,当不再需要抑制作用时如当加入反应引发剂时,其使得烯基单体具有改善的反应性。

发明内容

[0005] 根据第一方面,本发明涉及个人护理组合物,其包含:(a)具有500g/mol或更低分子量的烯基单体;(b)选自下列的化合物:2-叔丁基-4-羟基苯甲醚、3-叔丁基-4-羟基苯甲醚、以及它们的混合物;其中(b)以约1毫克至约1000毫克/千克(a)的量存在于所述组合物中。

[0006] 根据第二方面,本发明涉及处理毛发和/或皮肤的方法,其包括将根据第一方面所述的组合物施用到毛发和/或皮肤上。

[0007] 根据第三方面,本发明涉及套盒,其包含:

[0008] (i) 根据第一方面所述的组合物;

[0009] (ii) 氧化制剂;

[0010] 根据第四方面,本发明涉及根据第一方面所述的组合物处理毛发和/或皮肤的用途。

附图说明

[0011] 图1示出由凝胶渗透色谱法(GPC)测得,与比较组合物相比,使用本发明的组合物时发生的聚合物分子量增加。

[0012] 图2示出由质子核磁共振光谱法($^1\text{H-NMR}$)测得,烯基单体随时间推移而消失。

具体实施方式

[0013] 在本发明的所有实施例中,除非另外特别说明,所有百分比均按所述总组合物的重量计。除非另外特别指明,所有比率均为重量比。所有范围是包括端值在内的且可合并。有效数字的数目既不表示对所指示量的限制,也不表示对测量精确性的限制。

[0014] 除非另外特别说明,所有数值应理解为可被词“约”修饰。除非另外指明,所有测量均被理解为是在25℃和环境条件下进行的,其中“环境条件”是指在约一大气压和约50%相对湿度下的条件。除非另外指明,所有与所列成分相关的上述重量均基于活性物质的含量,并且不包括可能包含在市售材料中的载体或副产物。

[0015] 本文中,“包括/包含”是指可加入不影响最终结果的其它步骤和其它成分。该术语涵盖术语“由…组成”和“基本上由…组成”。本发明的组合物、方法、用途、套盒和工艺可包括由本文所述的本发明的元素和限制条件以及本文所述的任何附加的或任选的成分、组分、步骤、或限制条件,由和基本上由本文所述的本发明的元素和限制条件以及本文所述的任何附加的或任选的成分、组分、步骤、或限制条件组成。

[0016] 如本文所用,术语“基本上没有”或“基本上不含”是指以所述组合物或制剂的总重量计小于约1%,优选小于约0.8%,更优选小于约0.5%,还更优选小于约0.3%,最优选约0%。

[0017] 如本文所用,“毛发”是指哺乳动物的毛发,包括头皮毛发、面部毛发和身体毛发,更优选人的头部和头皮上的毛发。“毛干”是指个体的发络,并且可与术语“毛发”互换使用。

[0018] 如本文所用,“毛干的内部区域”是指毛干的任何非表面部分,包括表皮的内部和表皮的下面。“非表面部分”可被理解为是指毛发未与外部环境直接接触的部分。

[0019] 如本文所用,“邻近头皮”是指伸展的或基本上直的毛干在距离上距头皮比距发端更近的部分。因此,约50%的毛发将被认为邻近头皮,并且约50%的毛发将远离头皮。“邻近头皮 z cm”是指沿毛发的距离“ z ”,其中一个端点在头皮上或直接邻近头皮,并且第二端点沿伸展的或基本上直的毛发的长度被测量为“ z ”厘米。

[0020] 如本文所用,“美容上可接受的”是指所述组合物、制剂或组分适用于与人的角质组织接触,而没有不适当的毒性、不相容性、不稳定性、变应性反应等。具有直接施用到角质组织的目的的本文所述的所有组合物和制剂限于美容上可接受的那些。

[0021] 如本文所用,“衍生物”包括但不限于给定化合物的酰胺、醚、酯、氨基、羧基、乙酰基、酸、盐和/或醇衍生物。

[0022] 如本文所用,“单体”是指在引发剂的存在下能够经历聚合反应的离散的未聚合的化学部分。

[0023] 如本文所用,“烯基单体”是指包含烯属碳碳双键($C=C$)并且在引发剂的存在下能够经历聚合反应的化学物质。

[0024] 如本文所用,“聚合物”是指由两种或更多种单体的聚合反应而形成的化学物质。如本文所用,术语“聚合物”应该包括由单体的聚合制成的所有材料以及天然的聚合物。仅由一种类型的单体制成的聚合物被称为均聚物。聚合物包含至少两种单体。由两种或更多种不同类型的单体制成的聚合物被称为共聚物。可统计学地或分块地计算不同单体的分布—两种可能性都适用于本发明。除非另行指出,本文所用的术语“聚合物”包括任何类型的聚合物,所述聚合物包括均聚物和共聚物。

[0025] 如本文所用,术语“毛发定型聚合物”是指在表面上形成膜的毛发固定聚合物。在毛发的上下文中,该表面是各个毛发纤维或多个毛发纤维的表面。所述聚合物使它们胶合

在一起以构建融合体,所述融合体是提供保持有益效果的交联物。一致地,这些融合体形成“发网”以向使用者提供毛发保持和体积有益效果。当有效地形成融合体的网时,保持和体积有益效果可持续整天或者提供良好的耐环境湿度性。

[0026] 除非另行指出,如本文所用,术语“分子量”或“M.Wt.”是指数均分子量。

[0027] 如本文所用,“化学改性”或其语法等同物是指化学部分如单体和/或交联剂和/或聚合物稳定地附连到第二化学部分如角蛋白、毛发的另一种组分和/或另一种单体或交联剂或聚合物。

[0028] 如本文所用,“分开包装的”是指避免一种组合物或制剂与第二组合物或制剂物理接触或混合的任何包装形式。“分开包装的”可指个体组合物/制剂被包装在分开的容器中,或者作为另外一种选择被包装在隔开的单一容器中,使得组合物/制剂不物理接触。

[0029] 如本文所用,“相对湿度”是指毛发中携带的水蒸气的量。本文“高相对湿度”是指高于环境条件下的相对湿度,即至少约70%。如本文所用,“环境湿度”是指当已经完成本发明的方法,消费者可能暴露于其下的相对湿度。环境湿度的例子归于天气条件。如本文所用,“耐环境湿度”是指毛发更好地抵抗环境湿度的负面结果的能力。

[0030] 如本文所用,“增进的发型保持性”和/或“发型耐久性”是指相对于未施用组合物的相同毛发,在向毛发施用本发明的组合物之后形成、成型、和/或获得的发型保持更长的一段时间。

[0031] 如本文所用,“增大的外观体积”是指相对于施用组合物之前,施用本发明的组合物之后毛发表现出在视觉上明显更大的体积,即头皮与发型的最外层之间的距离和/或单根毛发之间的距离。

[0032] 如本文所用,“增加的耐潮性”是指相对于施用组合物之前,在施用本发明的组合物之后毛发在暴露于水蒸气(即相对湿度大于约50%)之后未表现出视觉上明显的效果,如体积减小、发型损失、卷结增加等。

[0033] 如本文所用,“套盒”是指包含多种组分的包装单元。套盒的例子为例如第一组合物和分开包装的第二组合物。另一种套盒可包含第一组合物和能量递送装置。不同的套盒可包含三种不同类型的分开包装的组合物和毛发定型工具。其它套盒可包括包含方法和组合物/制剂的施用说明书。

[0034] 如本文所用,“分开包装的”是指防止第一组合物与第二组合物物理接触或混合的任何包装形式。“分开包装的”可指各个组合物被包装在分开的容器中,或者作为另外一种选择被包装在隔开的单一容器中,使得组合物不物理接触。

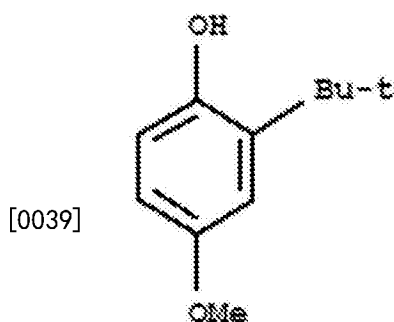
[0035] 如本文所用,“工具”是指一种用于有助于向毛发施用组合物和/或操纵毛发的装置。工具的例子包括但不限于梳、定向递送部件(例如施用装置或管)、毛发的覆盖件(例如塑料袋、浴帽等)、以及它们的组合。

[0036] 如本文所用,“能量递送装置”是指用于向角质组织(包括毛发和头皮)递送能量的任何装置。“能量的递送”是指角质组织的表面暴露于从能量递送装置发出的能量,其中能量可渗透入组织的所需层,包括毛干和/或毛囊。能量包括但不限于为光、热、声音(包括超声波)、电能、磁能、电磁能(包括射频波和微波)、以及它们组合形式的能量。

[0037] 本发明提供包含烯基单体的组合物,通过使用聚合反应抑制剂,所述组合物被更有效地稳定。通过选择选自下列的化合物:2-叔丁基-4-羟基苯甲醚、3-叔丁基-4-羟基苯甲

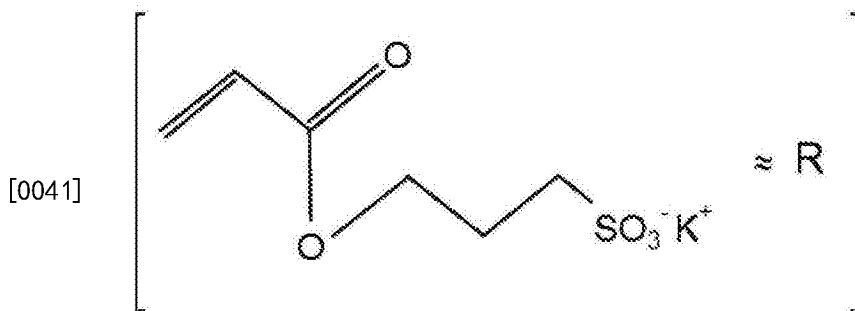
醚、以及它们的混合物(还称为本文化合物 [b]), 相对于其它抑制剂, 提供优异的烯基单体稳定性。尽管化合物 (b) 具有更好稳定功效的事实, 但是烯基单体的反应性未被损害(参见表1和2)。本领域中已知, 所得的聚合物分子量与初始自由基浓度的平方根成反比例-在这种情况下, 的自由基是已经被引发剂活化的烯基单体。与改善的抑制效应相一致, 聚合反应引发时产生较少的自由基, 从而造成聚合物较高分子量的趋势(参见图1)。此外, 暴露于高温时, 化合物 (b) 比测试的所有其它抑制剂更加稳定, 并且时间更长。

[0038] 不受理论的约束, 据信在形成碳自由基替代烯基单体上的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团时, 化合物 (b) 能够由其羟基向烯基单体上的自由基贡献质子。所得单体不能聚合, 因为自由基不再存在。还据信, 抑制剂化合物上的丁基用作供电子 (+I) 基团, 能够稳定苯环上的所得自由基。这在下文中更确切地解释。式 I 示出 3-叔丁基-4-羟基苯甲醚 (CAS 号: 121-00-6), 其中甲氧基由 “OMe” 表示, 而叔丁基由 “Bu-t” 表示。如本文所用, 本文提及的苯甲醚基化合物的碳-1 位为被甲氧基取代的碳。



式 I

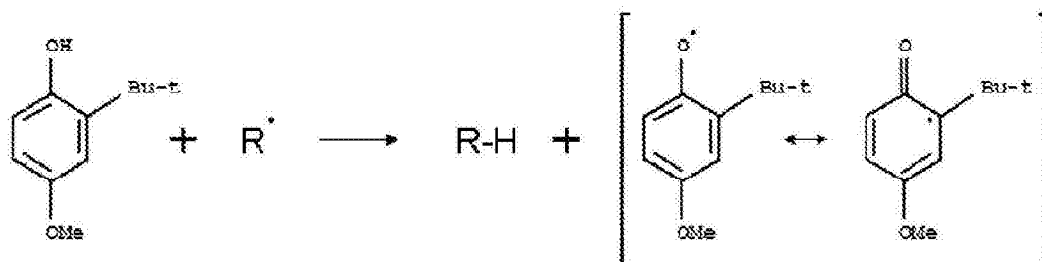
[0040] 烯基单体的例子为丙烯酸 3-磺基丙酯 (3-SPA)。它将随时间推移在乙烯基位置产生自由基, 可与另一种单体反应并且过早聚合, 从而需要被稳定以避免过早聚合。烯键式不饱和单体如 3-SPA 可缩写为 “R” (参见式 II)。



化学式 II

[0042] 一旦产生烯基单体自由基 (R), 它与抑制剂化合物 (b) 反应。抑制剂一般形成稳定, 从而惰性的自由基, 并因此阻止单体自由基过早自发聚合。当与化合物 (b) 反应时, 单体自由基从羟基上夺氢, 从而得到再生(参见方案 I)。

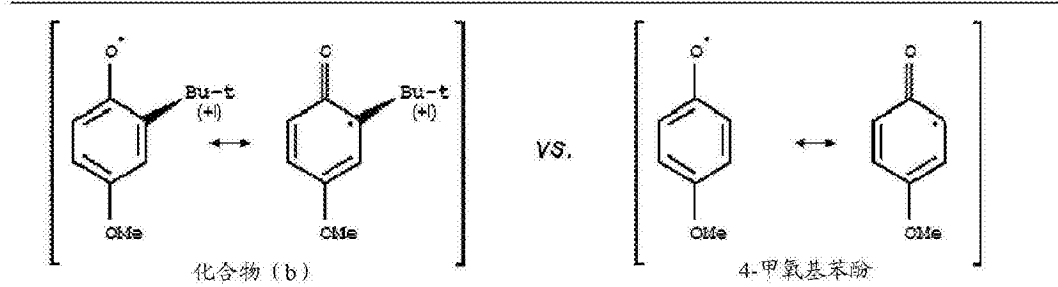
[0043]



方案 I

[0044] 不愿受理论的约束,据信与4-甲氧基苯酚相比,化合物(b)由于例如它形成更稳定的中间体,是烯键式不饱和单体聚合反应的更有效抑制剂。化合物(b)的叔丁基对夺氢后形成的环自由基具有积极的电子诱导效应,从而化合物(b)与4-甲氧基苯酚相比更可能形成(参见方案II)。

[0045]



方案 II

[0046] 根据第一方面,所述组合物包含具有约500g/mol或更低分子量的烯基单体。在一个实施例中,所述烯基单体包含乙烯基。如本文所用,“乙烯基”是指 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ 。在一个实施例中,烯基单体包括丙烯酸根基团或甲基丙烯酸根基团。如本文所用,“丙烯酸根基团”是指 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}$ 。例如,丙烯酸包含丙烯酸根基团,因为R为氢。如本文所用,“甲基丙烯酸根基团”是指 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}$ 。在一个实施例中,烯基单体选自:中康酸、2-戊烯酸、惕各酸、惕各酸酯、呋喃-3-丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸、马来酰胺酸、3-氨基巴豆酸、巴豆酸酯、衣康酸酐、三甲基甲硅烷基丙烯酸酯、聚(乙二醇)丙烯酸酯、N-乙烯基乙酰胺、2-乙酰氨基丙烯酸、乙烯基磺酸、丙烯酸四氢糠基酯、N-甲基-N-乙烯基乙酰胺、丙酸乙酯、乙烯基苯甲醚、巴豆酸乙酯、3-羟基-2-亚甲基丁酸甲酯、甲基丙烯酰基-L-赖氨酸、N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基二甘醇酸、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-丁氧基乙酯、N-异丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸-2-氨基乙酯、丙烯酸2-溴乙酯、丙烯酸3-(二甲氨基)丙酯、(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基铵盐、[2-(丙烯酰氧基)乙基]-三甲基铵盐、乙酰胺基丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸磺基烷酯、丙烯酸3-磺基丙酯、甲基丙烯酸3-磺基丙酯、它们的衍生物、以及它们的混合物。在一个实施例中,所述组合物包含至少一种选自上述那些的烯基单体,作为唯一的烯基单体。在一个实施例中,烯基单体选自丙烯酸3-磺基丙酯、甲基丙烯酸3-磺基丙酯、以及它们的盐、衍生物和混合物。在一个实施例中,唯一存在的一种或多种烯基单体选自丙烯酸3-磺基丙酯、甲基丙烯酸3-磺基丙酯、以及它们的盐、衍生物和混合物。在一个实施例中,唯一的烯基单体为丙烯酸3-磺基丙酯。在一个实施例中,烯基单体为丙烯酸3-磺基丙酯,将其以3-磺基丙基丙烯酸钾盐形式加入到所述组合物中。

[0047] 在另一个实施例中,烯基单体选自:丙烯酸、丙烯酸钠、丙烯酸钾、丙烯酸钙、单乙醇胺丙烯酸酯、丙烯酸3-羟基丙酯、丙烯酸2,5-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钾、甲基丙烯酸钙、单乙醇胺甲基丙烯酸酯、丙烯酸2-N,N-二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸3-羟基丙酯、甲基丙烯酸2,4-二羟基丁酯、甲基丙烯酸2,3-环氧基丁酯、甲基丙烯酸2-叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸2-(2-二乙氨基)乙酯、单甲基丙烯酸乙二醇酯、衣康酸(及其盐)、乙烯基吡啶、间苯二酚、以及它们的混合物。

[0048] 在一个实施例中,烯基单体的分子量是重要的,因为需要单体在聚合反应前渗透到毛干中。大的单体和/或大体积的单体将较不易于渗透到毛干中。在一个实施例中,烯基单体具有约50g/mol至约500g/mol,或约75g/mol至约400g/mol,或约100g/mol至约400g/mol,或约150g/mol至约300g/mol的分子量。在一个实施例中,烯基单体不具有低于约50g/mol,或低于约75g/mol,或低于约100g/mol,或低于约150g/mol,或高于约500g/mol,或不高于约400g/mol,或不高于约300g/mol的分子量。

[0049] 烯基单体以按所述组合物的总重量计约0.1%至约20%,或约1%至约15%,或约5%至约14%,或约7%至约13%,或约11%至约12.5%的量存在于所述组合中。

[0050] 在一个实施例中,在根据第一方面的组合中存在两种或更多种不同的烯基单体。所得聚合物可为共聚物。

[0051] 所述组合物包含化合物,所述化合物选自:2-叔丁基-4-羟基苯甲醚、3-叔丁基-4-羟基苯甲醚、以及它们的混合物。此外,(b)以约1毫克至约1000毫克/千克(a)的量存在于所述组合中,其中(b)是指化合物的总量,所述化合物选自:2-叔丁基-4-羟基苯甲醚、3-叔丁基-4-羟基苯甲醚、以及它们的混合物,并且其中(a)是指具有约500g/mol或更低分子量的烯基单体总量。该‘总量’也适用于所述组合物包含具体烯基单体的情况。在一个实施例中,(b)以每千克(a)约50毫克至约800毫克,或约100毫克至约500毫克,或约100毫克至约300毫克,或约100毫克至约200毫克的量存在于所述组合中。在一个实施例中,(b)为2-叔丁基-4-羟基苯甲醚和3-叔丁基-4-羟基苯甲醚的混合物。在一个实施例中,2-叔丁基-4-羟基苯甲醚和3-叔丁基-4-羟基苯甲醚的混合物包含大于50重量%,或大于60重量%,或大于80重量%的3-叔丁基-4-羟基苯甲醚。

[0052] 所述化合物(b)用作聚合反应抑制剂,即它稳定烯基单体,使得它不聚合。化合物(b)提供优异的性能,因为烯基单体被有效稳定,而且当烯基单体暴露于引发剂时,烯基单体有效并且快速地聚合。在一个实施例中,所述组合物基本上不含衍生自烯基单体的聚合反应的聚合物。

[0053] 用于稳定烯基单体的其它聚合反应抑制剂是本领域已知的,例如4-甲氧基苯酚。在一个实施例中,所述组合物包含小于约500ppm,或小于约400ppm,或小于约300ppm,或小于约200ppm,或小于约100ppm,或小于约50ppm,或小于约10ppm的4-甲氧基苯酚。在一个实施例中,所述组合物基本上不含除化合物(b)以外的聚合反应抑制剂。

[0054] 所述组合物可包含具有适于渗入毛干的分子量的交联剂。交联剂的目的是使单体与毛发,和/或单体与其它单体,和/或聚合物与其它聚合物共价键合。交联剂的分子量可为约500g/mol或更低,或约100g/mol至约500g/mol,或约100g/mol至约400g/mol,或约200g/mol至约400g/mol。

[0055] 所述交联剂可选自:1,4-双丙烯酰基哌嗪、亚甲基双丙烯酰胺、乙烯基双丙烯酰胺、二乙烯基苯、聚二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、双[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]磷酸酯、N,N'-双(丙烯酰)脒胺、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、氰尿酸三烯丙酯、甲基丙烯酸3-(丙烯酰氧基)-2-羟基丙酯、以及它们的混合物。

[0056] 在一个实施例中,烯基单体的重量百分比与交联剂的重量百分比的比率(即烯基单体:交联剂)为约50:1至约10:1,或约40:1至约10:1,或约20:1至约10:1。

[0057] 如本文所述的组合物或制剂或其多个还可包含增粘剂。粘度在组合物为凝胶、霜膏、洗剂、乳液等形式时是重要的,因为它防止组合物从皮肤和/或毛发上滑落。然而,较低的粘度允许活性物质更易渗透/扩散到例如毛干的内部区域中。当组合物为凝胶的形式时,在25℃和1rpm下用Brookfield粘度计RVDV111Ultra CP52测定,其粘度为:约500mPa·s至约15000mPa·s,或约1000mPa·s至约10000mPa·s,或约1500mPa·s至约7500mPa·s,或约2000mPa·s至约5000mPa·s。

[0058] 增粘剂可选自非离子增稠剂、阳离子增稠剂、阴离子增稠剂、两性增稠剂、以及它们的混合物;优选非离子增稠剂、阴离子增稠剂、以及它们的混合物。所述增粘剂可以按所述组合物的总重量计约0.1%至约10%,或约0.2%至约5.0%的量存在于所述组合物中。

[0059] 由于任何聚合烯基单体的典型阴离子化学性,对于组合物优选非离子或阴离子增稠剂(或它们的混合物)。非离子或阴离子增稠剂较不易于与任何形成的聚合物直接相互作用,并因此也较不易于形成不溶解的复合物或沉淀物。增粘剂还优选在所需pH下是稳定的,并且不显著影响烯基单体的活性水平。增粘剂可为交联或非交联的聚合物。

[0060] 在一个实施例中,增粘剂为疏水改性的聚丙烯酸酯聚合物。当通过至少一种盐的加入形成所述组合物/制剂时,此类疏水改性的聚丙烯酸酯聚合物是尤其适宜的。所述组合物可包含按所述组合物的总重量计约0.5%至约1.5%的疏水改性的聚丙烯酸酯聚合物。适宜的疏水改性的聚丙烯酸酯聚合物包括:丙烯酸酯/丙烯酸C10-C30烷基酯共聚物,如得自Lubrizol的 **Ultrez**[®] 20/21,和得自Lubrizol的 **Permulen**[®] TR1;丙烯酸酯/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯共聚物,如得自Rohm&Haas的 **Aculyn**[®] 28;丙烯酸酯/十六烷基聚氧乙烯醚-20衣康酸酯共聚物,如得自Akzo Nobel的 **Structure**[®] 3001或2001。

[0061] 在一个实施例中,增粘剂为非交联的缔合型增稠聚合物。所述组合物可包含按所述组合物的总重量计约0.5%至约3%的非交联缔合型增稠聚合物。适宜的缔合型增稠剂包括聚氨酯系聚合物如聚氨酯-30,例如得自BASF的 **LuvigelSTAR**[®]。E0-P0-嵌段共聚物也是可用的,例如得自BASF的 **Pluronics**[®]。

[0062] 在一个实施例中,增粘剂包含至少一种多糖,优选至少一种杂多糖。所述组合物中存在的总多糖可为按所述组合物的总重量计约0.2%至约5%,或约0.5%至约4%。适宜的多糖和杂多糖包括淀粉及其衍生物,例如磷酸的一酯或二酯,纤维素类以及它们的衍生物、黄原胶、角叉菜胶。优选的杂多糖包括黄原胶,如得自Kelco的 **Keltrol**[®] T,和得自Herkules的 **Natrosol**[®] 250HHR。在一个实施例中,所述多糖选自羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、黄原胶、

角叉菜胶、以及它们的混合物。黄原胶及其衍生物以按所述组合物的总重量计约0.2%至约1.5%，或约0.5%至约0.9%的量存在。淀粉及其衍生物以按所述组合物的总重量计约3%至约4%的量存在。优选的淀粉为羟丙基淀粉磷酸盐，如得自National Starch的Structure[®] XL。

在一个实施例中，所述组合物包含两种不同的多糖增粘剂。

[0063] 所述组合物还可包含美容上可接受的载体。如本文所述的另一种组合物或制剂或其多个还可包含美容上可接受的载体。所述组合物/制剂可包含按所述组合物或制剂的总重量计约60%至约99.9%，或约70%至约95%，或约80%至约90%的美容上可接受的载体。美容上可接受的载体可包括水；硅氧烷如挥发性硅氧烷、氨基或非氨基硅氧烷树胶；有机化合物，如C₂-C₁₀烷烃、丙酮、甲基乙基酮、挥发性有机C₁-C₁₂醇、C₁-C₂₀酸和C₁-C₈醇的酯（如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯和肉豆蔻酸异丙酯）、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、C₁₀-C₃₀脂肪醇（如月桂醇、鲸蜡醇、硬脂醇和二十二醇）；C₁₀-C₃₀脂肪酸，如月桂酸和硬脂酸；C₁₀-C₃₀脂肪酰胺，如月桂酸二乙醇酰胺；C₁₀-C₃₀脂肪烷基酯，如C₁₀-C₃₀脂肪烷基苯甲酸酯；羟丙基纤维素、以及它们的混合物。在一个实施例中，载体包含水、脂肪醇、挥发性有机醇、以及它们的混合物。在一个实施例中，所述载体为水。

[0064] 在一个实施例中，所述组合物还包含阳离子和阴离子；其中所述阳离子选自具有0.05电荷/皮米或更高，或约0.052电荷/皮米或更高电荷密度的无机阳离子。在一个实施例中，所述无机阳离子为金属。在一个实施例中，所述阳离子可不选自具有约0.04电荷/皮米或更低，或小于约0.05电荷/皮米电荷密度的无机阳离子。在一个实施例中，所述阳离子选自无机阳离子，所述无机阳离子具有约0.050电荷/皮米至约0.090电荷/皮米，或约0.052电荷/皮米至约0.080电荷/皮米，或至约0.070电荷/皮米，或至约0.060电荷/皮米，或至约0.053电荷/皮米的电荷密度。

[0065] 由电荷除以离子半径计算离子的电荷密度，这得到以电荷/皮米为单位的电荷密度。例如，Sr²⁺具有127pm的离子半径和2的电荷。因此，所述电荷/皮米为0.0157电荷/pm。常用金属的离子半径可见于EP专利申请11151384.2的表I中，所述专利申请以Procter & Gamble Company名义提交于2011年1月19日，其中署名的发明人为A.Flohr, T.Krause和M.Loifenfeld，并且所述专利申请名称为“COMPOSITION FORCHEMICALLY MODIFYING THE INTERNAL REGION OF A HAIRSHAFT”。离子半径的表还可见于常用无机化学教科书中，例如Atkins P.W.的2001年Physical Chemistry第6版。

[0066] 在一个实施例中，所述无机阳离子具有至少2+，或至少3+的电荷。在一个实施例中，所述无机阳离子不是过渡金属。在一个实施例中，所述无机阳离子不是能够裂解过氧化氢的金属。在一个优选的实施例中，所述无机阳离子为Al³⁺。

[0067] 阳离子与单体的摩尔比（即阳离子：单体）可为约1:10至约2:1，或约1:5至约3:2，或约1:2至约1:1，或约1:3至约1:1。当将烯基单体以盐的形式加入组合物中时，阳离子的摩尔量优选超过烯基单体的抗衡离子的摩尔量。

[0068] 无机阳离子还可以氧化制剂、整理制剂、和/或它们的组合存在。在一个实施例中，所述氧化制剂还包含阳离子，其中所述阳离子不选自具有约0.04电荷/皮米或更低，或小于约0.05电荷/皮米电荷密度的无机阳离子。在一个实施例中，所述氧化制剂包含阳离子，其中所述阳离子选自无机阳离子，所述无机阳离子具有约0.05电荷/皮米或更高的电荷密度，并且所述阳离子以按所述氧化制剂的总重量计约0.001%至约2%，或约0.01%至约1%，或约

0.04%至约0.2%的量存在。

[0069] 在一个实施例中,本发明包含阴离子。所述阴离子可选自硫酸根、磺酸根、磷酸根、硝酸根、氯离子、柠檬酸根、乳酸根、甲酸根、以及它们的混合物。优选的阴离子选自硫酸根、磺酸根、以及它们的混合物。在最优选的实施例中,阴离子为硫酸根。

[0070] 在一个实施例中,阳离子与阴离子的摩尔比(阳离子:阴离子)为约1:5至约5:1,或约1:4至约3:1,或约2:3至约3:2。当无机金属阳离子为 Al^{3+} 并且阴离子为硫酸根时,阳离子与阴离子的摩尔比为约2:3。所述阴离子还可以氧化制剂、整理制剂、以及它们的组合存在。

[0071] 在一个实施例中,所述组合物用于化学改性毛干的内部区域。在一个实施例中,所述化学改性选自:在毛干的内部区域中形成聚合物;用聚合物改性毛干的内部区域;以及它们的组合。在一个实施例中,发生的聚合反应为自由基聚合反应。

[0072] 在一个实施例中,所述组合物基本上不含氧化剂和/或引发剂。在另一个实施例中,所述组合物基本上不含氧化剂,所述氧化剂选自:过氧化物,优选过氧化氢;过硫酸盐,优选过硫酸钾或过硫酸钠;以及它们的混合物。在另一个实施例中,所述组合物基本上不含 α -亚甲基内酯化合物。在另一个实施例中,所述组合物为即用型形式,其中即用型形式是指在施用到毛发上之前不要求预混合。在另一个实施例中,所述组合物基本上不含下列中的至少一种:还原剂、过渡金属、毛发染料、或它们的组合。在一个实施例中,所述组合物基本上不含盐化合物。在一个实施例中,所述组合物基本上不含除烯基单体的盐以外的盐化合物。

[0073] 在一个实施例中,所述组合物提供性能有益效果,所述性能有益效果选自:增加的毛发体积、增加的毛发丰盈度、增加的毛发弹性、增加的毛发律动、改善的毛发感觉、改善的毛发移动性、改善的毛发质感、改善的毛发健康外观、增加的对发型的控制、改善的所期望发型保持性、改善的发型持久性、改善的毛发光泽、更顺服的毛发、增加的卷曲轮廓、看上去轮廓更分明毛发、改善的耐湿性、以及它们的组合。在一个实施例中,在约15次洗涤后,对至少约40%的消费者,或至少约45%的消费者,或至少约50%的消费者,或至少约55%的消费者,或至少约60%的消费者,或至少约65%的消费者,或至少约70%的消费者而言,性能有益效果仍明显。在一个实施例中,消费者选自:定期将他们毛发定型并具有薄的和/或柔软毛发的消费者,以及定期将他们毛发定型并具有厚的和/或不顺服毛发的消费者。

[0074] 如本文所述的组合物或制剂或其多个还可包含已知或换句话讲有效用于毛发护理或个人护理产品中的一种或多种任选组分,前提条件是,所述任选组分与本文所述基本组分物理和化学相容,或者不另外不当地损害产品的稳定性、美观性或性能。此类任选组分的非限制性例子公开于International Cosmetic Ingredient Dictionary,第九版,2002年,和CTFACosmetic Ingredient Handbook,第十版,2004年,这两篇文献均全文以引用方式并入本文。此类任选组分的一些非限制性例子公开于下文,并且包括增塑剂、表面活性剂(其可为阴离子的、阳离子的、两性的或非离子的)、中和剂、推进剂、毛发调理剂(例如硅氧烷液体、脂肪酸酯、脂肪醇、长链烃、阳离子表面活性剂等)、润肤剂、润滑剂和渗透剂,例如各种羊毛脂化合物、维生素、蛋白质、防腐剂、染料、染发剂、漂白剂、还原剂和其它着色剂、防晒剂、胶凝剂、用于处理毛发或皮肤的生理活性化合物(例如去头皮屑活性物质、毛发生长活性物质)、非聚合物增稠剂,包括粘土和香料。

[0075] 油性化合物可有助于烯基单体渗透入皮肤和/或头皮中,这可能是不优选的。在一

个实施例中,所述组合物基本上不含油性化合物。在另一个实施例中,所述组合物和氧化制剂(下文所述)基本上不含油性化合物。

[0076] 所述组合物可为不同的产品形式。例如,它可为选自凝胶、乳液、霜膏、喷剂、洗剂或摩丝的形式。所述氧化制剂可为凝胶、乳液、霜膏、喷剂、洗剂、摩丝的形式。氧化制剂的最优选的形式为洗剂。

[0077] 所述组合物可具有约2.0至约9.0的pH。在一个实施例中,所述pH为约2.5至约7.5,约4.0至约7.0,或约4.0至约6.9。在一个实施例中,所述pH为约4.5至约6.7,约5.0至约6.6,约5.2至约6.5,约5.3至约6.5,约5.5至约6.5,或约5.5至约6.0。在一个实施例中,所述组合物不具有约7.0或更高的pH。

[0078] 根据第二方面,本发明涉及处理毛发和/或皮肤的方法,其包括将根据第一方面所述的组合物施用到毛发和/或皮肤上。在一个实施例中,所述毛发和/或皮肤已用氧化制剂预处理。

[0079] 在一个实施例中,所述方法包括将氧化制剂施用到毛发。所述氧化制剂包含氧化剂。所述氧化剂可选自:过氧化物,优选过氧化氢;过硫酸盐,优选过硫酸钾或过硫酸钠;以及它们的混合物。本文所述的另一种组合物或制剂或其多个可包含至少一种氧化剂。在一个实施例中,根据第一方面所述的组合物基本上不含氧化剂。在一个实施例中,所述氧化制剂基本上不含毛发着色剂,或基本上不含氧化染料和/或直接染料。

[0080] 所述氧化剂可以按所述氧化制剂的总重量计约0.01%至约15%的量存在。当使用过硫酸盐氧化剂时,它可为粉末形式,并且在施用到毛发上之前作为液体立即混合。过硫酸盐在所述组合物/制剂中的最终含量可为按所述组合物/制剂的总重量计约0.5%至约2%,或0.8%至约1.2%。当所述氧化剂为过氧化物时,所述过氧化物可以按所述组合物或制剂的总重量计约0.5%至约5%,或约1%至约4%,或约1.3%至约3%,或约1.5%至约3%的量存在。

[0081] 在一个实施例中,在将氧化制剂施用到毛发之后但在将毛发去湿之前,允许氧化制剂在毛发上保留一段时间y,其中时间y为约1分钟至约120分钟,或约2分钟至约45分钟,或约3分钟至约20分钟,或约4分钟至约10分钟。

[0082] 当所述氧化制剂包含过氧化物时,所述氧化制剂可包含缓冲体系以稳定pH。适宜的缓冲剂还可用作螯合剂。过渡金属例如可能以痕量存在于自来水中的来自管道的铜或铁的螯合是重要的,因为过氧化物易于被过渡金属裂解。在不存在缓冲剂体系的情况下,过渡金属可裂解过氧化物,使其失活。典型的缓冲剂体系包含强酸及其弱共轭碱或弱碱及其共轭酸。适宜的缓冲剂体系的例子为磷酸和磷酸二钠。适宜的缓冲剂体系的另一个例子为柠檬酸和氢氧化钠。在一个实施例中,根据第一方面所述的组合物包含缓冲体系。

[0083] 所述方法可包括将毛发去湿,这在施用氧化制剂之后并且在施用根据第一方面所述的组合物之前发生。在一个实施例中,将毛发去湿包括将吸收材料施用到毛发,使得湿气从毛发转移到吸收材料,并且其中湿气包含美容上可接受的载体。所述吸收材料可选自:毛巾、吸收纸、以及它们的组合。在一个实施例中,将毛发去湿包括允许水分从毛发中蒸发,其中所述水分包含美容上可接受的载体。在一个实施例中,将毛发去湿包括用毛巾擦干毛发,使得氧化制剂不再从毛发滴落。在一个实施例中,将毛发去湿包括从毛发中除去表面的氧化制剂。在一个实施例中,将毛发去湿不包括从毛发中冲洗氧化制剂。所述毛发去湿可持续时间z,其中时间z为约1分钟至约120分钟,或约2分钟至约45分钟,或约3分钟至约20分钟,

或约4分钟至约10分钟。

[0084] 在一个实施例中,所述方法包括允许根据第一方面所述的组合物在毛发上保留一段时间x,其中时间x为约1分钟至约120分钟;冲洗所述毛发;洗涤所述毛发。时间x可为约5分钟至约100分钟,或约10分钟至约90分钟,或约20分钟至约60分钟。在一个实施例中,所述方法包括向毛发施用可临近头皮施用的能量递送装置。

[0085] 根据第三方面,本发明涉及套盒,其包含:

[0086] (i) 根据第一方面所述的组合物;

[0087] (ii) 氧化制剂。

[0088] 在一个实施例中,所述套盒包含:(i) 根据第一方面所述的组合物;(ii) 氧化制剂,其中所述氧化制剂基本上不含毛发染料;(iii) 任选的施用指导,所述施用指导包括根据第二方面所述的方法。在一个实施例中,所述套盒还包含根据第一方面所述的氧化制剂,所述氧化制剂与根据第一方面所述的组合物分开包装。另一个实施例涉及套盒,其包含:

[0089] (i) 施用指导,所述施用指导包括根据第二方面所述的方法;

[0090] (ii) 包含根据第一方面所述的组合物的产品;

[0091] (iii) 包含氧化制剂的产品,其中所述氧化制剂包含按所述氧化制剂的总重量计约0.01%至约15%的氧化剂;

[0092] (iv) 任选的包含制剂的产品,所述制剂不同于根据第一方面所述的组合物并且不同于氧化制剂,并且其中所述制剂为毛发处理剂,所述毛发处理剂选自氧化制剂、整理制剂、还原制剂、毛发定型制剂、整理制剂、调理制剂、洗发制剂、染色制剂、以及它们的组合。

[0093] 在套盒的另一个实施例中,所述套盒还包括下列中的一种或多种:

[0094] (v) 工具;

[0095] (vi) 装置。

[0096] 根据第四方面,本发明涉及根据第一方面所述的组合物处理毛发和/或皮肤的用途。在一个实施例中,所述用途为改进毛干的内部区域。

[0097] 实例

[0098] 组合物:实例1-7

[0099]

	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7
纯化水	QSP	QSP	QSP	QSP	QSP	QSP	QSP
羟乙基纤维素 ¹	-	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
羟乙基纤维素 ⁶	0.70	-	-	-	-	-	-
乙二胺四乙酸二钠	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
黄原胶 ²	-	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
十八水合硫酸铝	-	2.40	-	-	-	-	-
氢氧化钠	-	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76
柠檬酸	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
2-苯氧基乙醇	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
对羟基苯甲酸甲酯	0.20	-	-	-	-	-	-
羟苯甲酯 (Methyl parabene)	-	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
椰油醇聚氧乙烯醚-10 ³	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
PEG-35 蓖麻油 ⁴	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
芳香剂	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
3-磺基丙基丙烯酸钾盐 ⁵	8.00	10.00	12.00	12.00	12.00	12.00	15.00
2-叔丁基-4-羟基苯甲醚	750 ppm	250 ppm	180 ppm	-	280 ppm	10 ppm	10 ppm
3-叔丁基-4-羟基苯甲醚	-	670 ppm	450 ppm	950 ppm	630 ppm	-	270 ppm
总计	100	100	100	100	100	100	100

[0100] 注释:除非另外指明,表中所有数值均为重量%;QSP=足量至100%;¹=Cellosize[®] HEC QP-4400H,得自Dow Europe GmbH;²=Keltrol[®] CG-T,得自CP Kelco A HUBERCOMPANY;³=Genapol[®] C-100,得自Clariant Produkte GmbH(Deutschland);⁴=Cremophor[®] EL,得自BASF The Chemical Company;⁵=3-磺基丙基丙烯酸钾盐,得自Raschig;⁶=Natrosol[®] 250HHR,得自Herkules。

[0101] 首先将成分1至8(至多并且包括柠檬酸)混合在一起,以形成第一相。第二相由下列6种成分组成(2-苯氧基乙醇,至多并且包括芳香剂)。对于第二相,首先将2-苯氧基乙醇和对羟基苯甲酸甲酯混合,直至形成溶液。然后40℃下将椰油醇聚氧乙烯醚-10加入到所述溶液中并且搅拌。随后混入PEG-35蓖麻油和芳香剂。将第一相和第二相混合在一起,然后将剩余成分混合在一起,并且将所得组合物混合5分钟。

[0102] 对比数据

[0103] 实验1:烯基单体含量

[0104] 采用HPLC与UV的组合,以测量受抑制的烯基单体随时间推移的稳定性。使所述组合物暴露于高应力条件,即高温,就像在例如无任何空调体系的卡车中运输一样。高温下温育,还可有助于预测室温下比本文所测更长时间的稳定性。

[0105] 所用的HPLC柱为在室温下使用的Nucleodur C18Pyramid, 5 μ m EC250/4 (Macherey-Nagel)。所用样品为300mg凝胶, 溶于100mL H₂O中。所用烯基单体为丙烯酸3-磺基丙酯(3-SPA)。注入量为10 μ L。使用溶剂A和B。溶剂A包含: 990mL H₂O、10mL CH₃CN、2g KH₂PO₄、1mL H₃PO₄ (85%)。溶剂B包含: 400mL H₂O、600mL CH₃CN、2g KH₂PO₄、1mL H₃PO₄ (85%)。所用检测器为220nm处的UV, 其能够检测溶剂流中的非同质度, 这对应于烯基单体。

[0106] 下表比较了在所示温度下用所示抑制剂温育后烯基单体(在这种情况下为3-SPA)的含量。值是指剩余3-SPA的百分比。表中“停止”表明由于不佳的性能, 组合物从实验中去除并且不再被分析。

	化合物 (b)			4-甲氧基苯酚			生育酚		
	RT	60°C	90°C	RT	60°C	90°C	RT	60°C	90°C
[0107] 初始	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
2 wks	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	75%	10%
4 wks	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	75%	0%
6 wks	100%	88%	25%	100%	77%	15%	停止		

[0108] 注释: wks=周

[0109] 由实验1得出的结论: 受化合物(b)抑制的烯基单体(即根据本发明)比受4-甲氧基苯酚或生育酚抑制的烯基单体稳定更久。化合物(b)在60°C和90°C下相对于其它抑制剂更是如此。

[0110] 实验2: 60°C下相对于时间的抑制剂含量

[0111] 在该实验中, 将一种抑制剂加入到包含烯基单体的组合物中。然后将所述组合物在60°C下培养数周, 并且在开始和所示时间点测量抑制剂的量。抑制剂含量测量也通过HPLC实施。烯基单体为3-SPA。在一些情况下, 比较相同抑制剂的不同含量。该实验中的化合物(b)为2-叔丁基-4-羟基苯甲醚和3-叔丁基-4-羟基苯甲醚的混合物, 包含约94%至99.99%的3-叔丁基-4-羟基苯甲醚和约0.01%至6%的2-叔丁基-4-羟基苯甲醚。由于3-SPA由丙烯酸制得, 其抑制剂为4-甲氧基苯酚, 因此在所有的测试组合物中, 存在痕量的4-甲氧基苯酚。表中“停止”表明由于不佳的性能, 组合物从实验中去除并且不再被分析。在下表中, 数据表示为60°C下相对于时间的抑制剂百分比。

[0112]

周	初始	1	2	4	6	8
抑制剂	%抑制剂	%抑制剂	%抑制剂	%抑制剂	%抑制剂	%抑制剂
4-甲氧基苯酚 (初始含量: 226mg/kg)	100.0	95.6	91.2	85.4	79.2	72.6
无抑制剂 (剩余的痕量4-甲氧基苯酚) (初始含量: 31mg/kg)	100.0	100.0	100.0	80.6	77.4	71.0
4-甲氧基苯酚 (初始含量: 876mg/kg)	100.0	88.9	90.0	80.4	73.1	65.9
α -生育酚 (初始含量: 666mg/kg)	100.0	69.1	62.5	39.6	33.0	26.3
α -生育酚 (初始含量: 788mg/kg)	100.0	85.5	66.4	49.4	47.2	45.1
叔丁基对苯二酚 (初始含量: 220mg/kg)	100.0	4.5	停止	停止	停止	停止
咖啡酸 (初始含量: 725mg/kg)	100.0	20.7	7.9	停止	停止	停止

[0113]

维生素 K3 (甲萘醌) (初始含量: 9mg/kg)	100.0	n.b.	停止	停止	停止	停止
Ionol® 46, 得自 Raschig GmbH (初始含量: 624mg/kg)	100.0	69.2	51.3	40.1	30.6	21.8
4-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯 (初始含量: 634mg/kg)	100.0	97.0	116.4	106.9	97.5	停止
Δ -生育酚 (初始含量: 615mg/kg)	100.0	98.5	97.9	97.6	97.3	-
化合物 (b) (初始含量: 704mg/kg)	100.0	91.6	83.4	84.8	86.2	88.1
4-羟基-3-甲氧基肉桂酸 (初始含量: 285mg/kg)	100.0	11.6	停止	停止	停止	停止
α -生育酚 (初始含量: 146mg/kg)	100.0	108.2	-	75.3	-	-
α -生育酚 (初始含量: 383mg/kg)	100.0	67.9	59.0	42.0	-	-

[0114] 实验3: 100°C下相对于时间的抑制剂含量

[0115] 完全根据实验2, 但是温育在100°C下实施。在下表中, 数据表示为100°C下相对于时间的抑制剂百分比。

周	初始	1	2	4	6	8
抑制剂	%抑制剂	%抑制剂	%抑制剂	%抑制剂	%抑制剂	%抑制剂
4-甲氧基苯酚 (初始含量: 226mg/kg)	100.0	40.7	30.5	20.8	15.5	11.1
无抑制剂 (剩余的痕量4-甲氧基苯酚) (初始含量: 31mg/kg)	100.0	58.1	54.8	51.6	29.0	16.1
[0116] 4-甲氧基苯酚 (初始含量: 876mg/kg)	100.0	38.0	23.4	18.0	13.4	11.8
α -生育酚 (初始含量: 666mg/kg)	100.0	6.2	1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5
α -生育酚 (初始含量: 788mg/kg)	100.0	13.1	7.1	< 1.3	< 1.3	< 1.3
叔丁基对苯二酚 (初始含量: 220mg/kg)	100.0	< 4.5	停止	停止	停止	停止
咖啡酸 (初始含量: 725mg/kg)	100.0	1.0	1.0	停止	停止	停止
维生素 K3 (甲萘醌) (初始含量: 9mg/kg)	100.0	-	停止	停止	停止	停止
Ionol [®] 46, 得自 Raschig GmbH (初始含量: 624mg/kg)	100.0	2.2	< 4.8	5.8	< 4.8	6.6
[0117] 4-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯 (初始含量: 634mg/kg)	100.0	71.0	48.1	-	18.9	停止
Δ -生育酚 (初始含量: 615mg/kg)	100.0	55.8	35.6	27.5	19.2	停止
化合物 (b) (初始含量: 704mg/kg)	100.0	68.0	45.3	-	24.0	19.2
4-羟基-3-甲氧基肉桂酸 (初始含量: 285mg/kg)	100.0	< 3.5	停止	停止	停止	停止
α -生育酚 (初始含量: 146mg/kg)	100.0	34.2	< 6.8	< 6.8	< 6.8	停止
α -生育酚 (初始含量: 383mg/kg)	100.0	23.2	< 2.6	< 2.6	< 2.6	停止

[0118] 实验2和3的结论包括:在高温下化合物(b)比所测试的其它抑制剂更稳定,并且时间更长。

[0119] 实验4:GPC

[0120] 在一个实施例中,在使用期间,烯基单体聚合。由烯基单体的聚合获得的聚合物的分子量可通过水基(阴离子)溶液中的常规GPC获得。GPC设备包括单通道脱气系统[WGE-Dr.Bures],等度泵[Spectra Physics的P1000],流量为1.0mL/min的GPC-液体0.1mol/l NaNO₃,Spectra Physics的自动取样器AS1000,取样100 μ L,PSS SUPREMA柱(1)Guard(8 $\times$

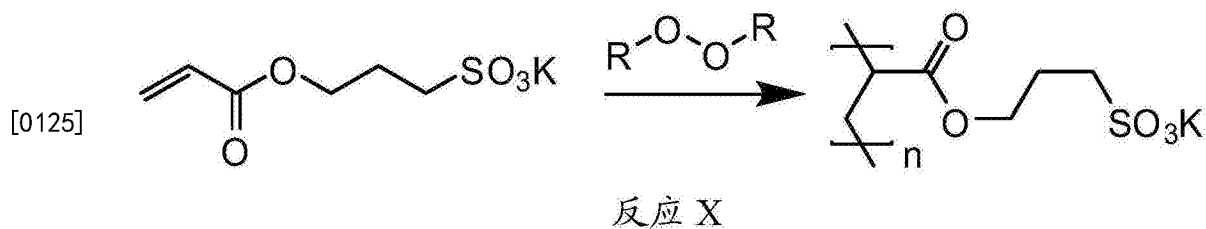
50mm), (2) Suprema3000A (8×300mm; 10μm), (3) Suprema1000A (8×300mm; 10μm), (4) Suprema100A (8×300mm; 10μm), TECHLAB (GmbH, Germany) 的柱烘箱K-7 [T=30℃], SpectraPhysics的UV-检测器UV2000, WGE Dr. Bures (Germany) 的RI-检测器折射计SEC-2010。用0.3至710kDa分子量范围内的普鲁兰标准物 (Pullulan-Standards) 进行校正。使用PSS的软件WinGPC Unity进行分析。

[0121] GPC数据示于图1中。由字母“x”代表的x轴为以道尔顿(Da)为单位的分子量。由字母“y”代表的y轴为强度。被4-甲氧基苯酚抑制的3-SPA (即不是根据本发明) 由白色菱形示出。用化合物(b)抑制的3-SPA (即根据本发明) 用黑点示出。

[0122] 本领域中已知, 所得的聚合物分子量与初始自由基浓度的平方根成反比例-在这种情况下自由基是已经被引发剂活化的烯基单体。因此, 了解烯基单体消耗的动力学是重要的, 以从GPC数据中获得可靠的结论。因而, 申请人利用¹H-NMR以跟踪烯基单体转换的动力学。因此, 从图1中得出的结论包括与比较组合物相比, 使用本发明的组合物时获得聚合物分子量的略微增加。

[0123] 实验5: ¹H-NMR

[0124] 可使用¹H-NMR追踪烯基单体在含水介质中的自由基聚合的动力学。例如, 在下文反应X中示出3-磺基丙基丙烯酸钾的聚合反应 (其中R-O-O-R为引发剂, 并且n为聚合的单元数)。



[0126] 可通过比较残余 (未聚合的) 烯基单体的信号与反应开始前加入到反应混合物中的参照物的信号, 和/或通过比较源于聚合物和烯基单体两者的信号, 来进行转化率的测定。可使用三甘醇和苯磺酸钠作为惰性参照物。通过比较积分来推导转化率。当加入惰性参照物时, 可根据公式A来计算转化率:

[0127] 转化率[%] =
$$\left(1 - \frac{\frac{i_{\text{单}}}{n_{\text{H, 单}} \cdot X_{\text{单}}}}{\frac{i_{\text{参照}}}{n_{\text{H, 参照}} \cdot X_{\text{参照}}}} \right) \cdot 100$$

[0128] 公式A

[0129] 其中*i*_单: 来自烯基单体的信号的积分; *n*_{H, 单}: 来自烯基单体的信号中的H原子数; *X*_单: 在反应开始前烯基单体的量, 以摩尔计; *i*_{参照}: 来自参照物的信号的积分; *n*_{H, 参照}: 来自参照物的信号中的H原子数; *X*_{参照}: 参照物的量, 以摩尔计。

[0130] 为通过比较残余烯基单体的信号和混合的烯基单体和聚合物信号来计算转化率, 可利用公式B:

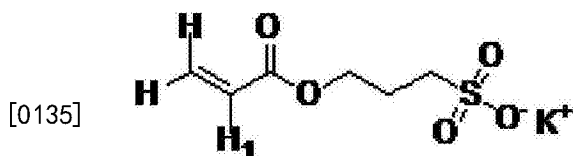
$$[0131] \quad \text{转化率}[\%] = \left(1 - \frac{\frac{i_{\text{单}}}{n_{\text{H},\text{单}}}}{\frac{i_{\text{混合}}}{n_{\text{H},\text{混合}}}} \right) \cdot 100$$

公式 B

[0132] 其中 $i_{\text{单}}$: 来自烯基单体的信号的积分; $n_{\text{H},\text{单}}$: 来自烯基单体的信号中的H原子数; $i_{\text{混合}}$: 来自烯基单体和聚合物的混合信号的积分; $n_{\text{H},\text{混合}}$: 来自烯基单体和聚合物的混合信号中的H原子数。

[0133] 可使用如下实验方法: 将配备硅氧烷塞子的圆底烧瓶中的烯基单体和添加剂(适当的话)溶解于18mL适当溶剂中(添加或不添加盐的缓冲剂, 或超纯去矿物质水)。如下制备可在pH5.8下用于实验的缓冲剂: 将119.2mg的 NaH_2PO_4 和141.9mg的 Na_2HPO_4 溶解于110mL的超纯水中, 然后通过加入稀释的磷酸将pH调节至5.8的最终值。将所需量的引发剂溶解在一定毫升数的相同溶剂中(单独调节溶剂的精确量, 以使反应混合物的总重量达到25.0g)。通过具有接触式温度计的油浴来调节反应温度。通过用注射器将引发剂溶液转移至反应混合物而开始反应。在不使用引发剂的情况下, 在反应之前将具有原料的烧瓶保持在油浴外, 并且将与油浴接触的时刻看作起始点。在定义的时间点, 用注射器抽取3.0mL样品。为停止反应, 将这些样品立即暴露于空气中, 并且加入0.100g对苯二酚。将样品分别冷冻干燥, 并且通过 ^1H -NMR光谱分析测定转化率。

[0134] 例如, 下文式M中示出了3-磺基丙基丙烯酸钾盐的结构, 其中 H_1 示出可通过NMR分析的氢原子的位置。



式 M

[0136] 6.5至6.4ppm(份每一百万份)处的信号对应于残余烯基单体中的 H_1 原子。3.8至3.6ppm处的信号对应于三甘醇中的12个H原子。4.4至4.2ppm处的信号对应于混合信号。

[0137] 使用该技术, 图2展示了烯基单体物质向聚合物物质的转化。标记为“y”的y轴示出以烯基单体的摩尔百分比计的转化率, 并且标记为“x”的x轴示出以分钟为单位的时间。对于其中烯基单体用4-甲氧基苯酚抑制的实验, 数据点用虚线连接的黑叉标记。对于其中烯基单体用化合物(b)抑制的实验(即根据本发明), 数据点用由实线连接的开圆标记。在两个实验中, 所述组合物包含: 4重量%的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$ (即十八水合硫酸铝); 12重量%的丙烯酸3-磺基丙酯作为烯基单体, 127mg半胱氨酸盐酸盐。其它反应条件包括: 在环境气氛中, 在pH5.8下, 使用25.8mmol过氧化氢作为引发剂实施。

[0138] 从图2中得出的结论包括聚合反应发生, 使得几乎所有的烯基单体被转化, 并且当将根据和不根据本发明的组合物进行比较时, 反应动力学没有明显的差异。相对于4-甲氧基苯酚, 化合物(b)获得同等的反应动力学。

[0139] 本文所公开的量纲和值不旨在被理解为严格地限于所述的精确值。相反, 除非另

外指明,每个这样的量纲旨在表示所引用的值和围绕该值功能上等同的范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约40mm”。

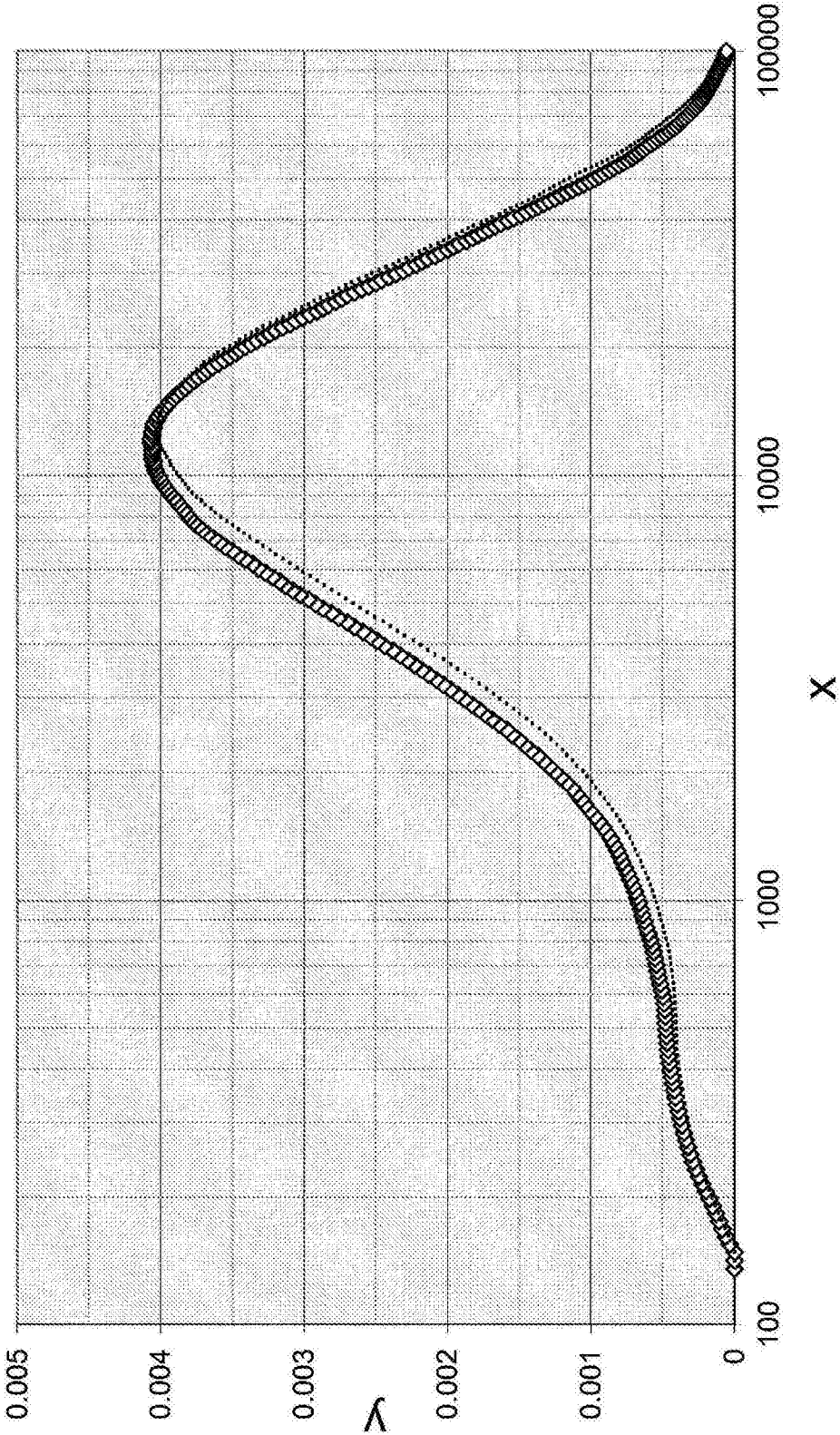


图1

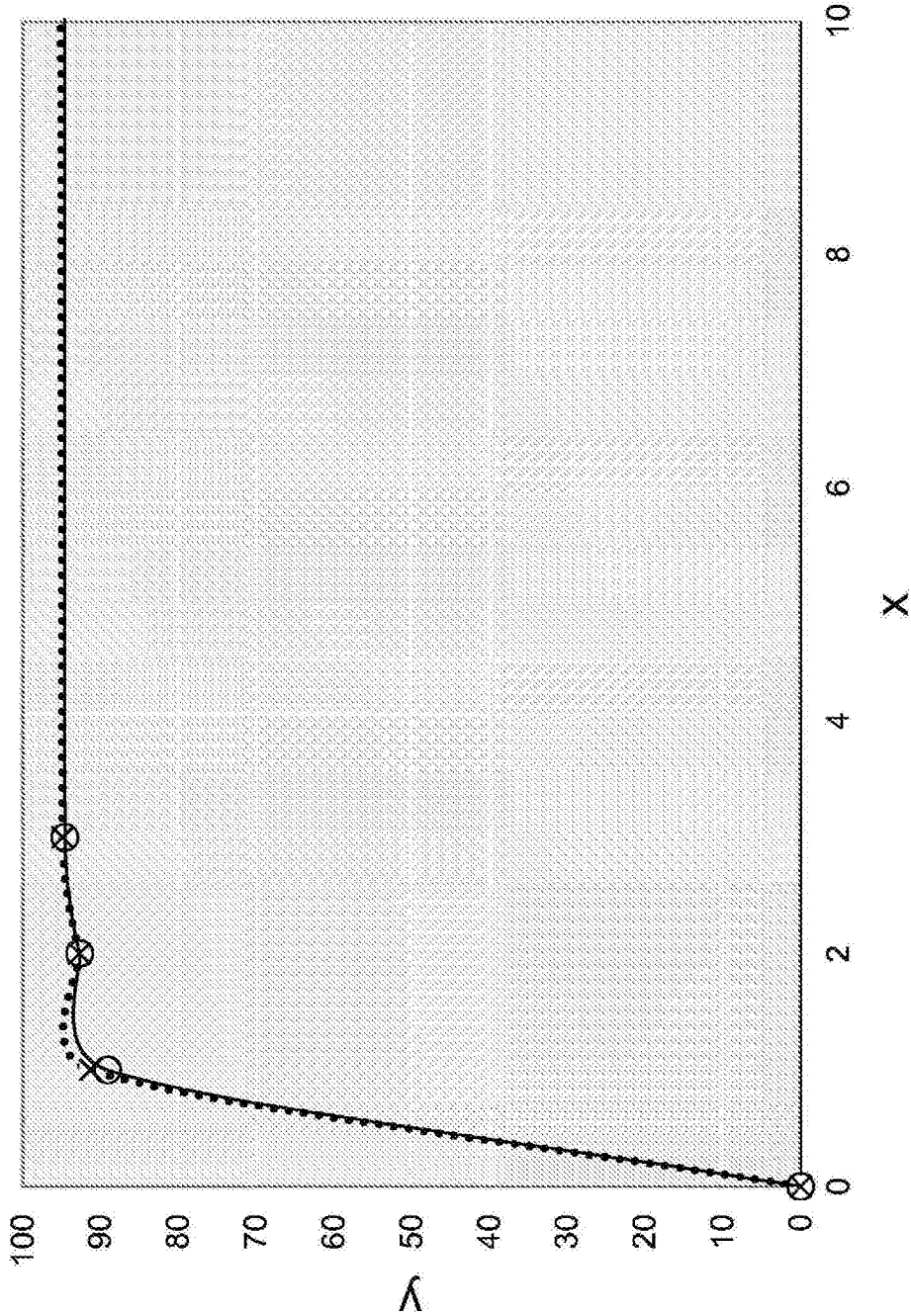


图2