

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A61K 7/06
A61K 7/48



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02126332.9

[43] 公开日 2003 年 5 月 7 日

[11] 公开号 CN 1415280A

[22] 申请日 2002.7.17 [21] 申请号 02126332.9
[30] 优先权
[32] 2001. 7.18 [33] FR [31] 01/09614
[71] 申请人 莱雅公司
地址 法国巴黎
[72] 发明人 F·拉罗雷特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 钟守期

权利要求书 12 页 说明书 32 页

[54] 发明名称 含三嵌段聚合物的美容或皮肤用组合物

[57] 摘要

本发明申请涉及一种美容和/或皮肤用组合物，其特征在于其中含有至少一个水相，水相中包含至少一种具有 B—A—B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物，其中 A 是离子水溶性聚合物嵌段，B 是疏水聚合物嵌段，聚合物嵌段 A 的含量大于或等于三嵌段聚合物总重量的 50%。本发明还涉及所述组合物的用途，特别是在皮肤、角质纤维和/或粘膜的护理、清洁、防护和/或化妆用化妆品中的用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 美容和/或皮肤用组合物, 其特征在于其中含有至少一个水相, 水相中包含至少一种具有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物, 其中 A 是离子水溶性聚合物嵌段, B 是疏水聚合物嵌段, 聚合物嵌段 A 的含量大于或等于三嵌段聚合物总重量的 50%。

2. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于离子水溶性嵌段 A 是由一种或多种水溶性单体 (Ia) 或其盐制得的, 单体 (Ia) 选自:

- (甲基)丙烯酸,
- 苯乙烯磺酸,
- 10 - 乙烯基磺酸和(甲代)烯丙基磺酸,
- 乙烯基磷酸,
- 马来酸,
- 衣康酸,
- 巴豆酸,
- 15 - 二甲基二烯丙基氯化铵,
- 甲基乙烯基氯化咪唑鎓,
- 烯属羧基甜菜碱和磺基甜菜碱,
- 下式 (I) 所示的水溶性乙烯基单体:



其中:

- R 选自 H, -CH₃, -C₂H₅, 和 -C₃H₇;
- X 选自:
 - -OR₁类的烷基醚, 其中 R₁是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 其被至少一个羧酸根, 磺酸根, 硫酸根, 磷酸根和/或季铵(-N⁺R₂R₃R₄)基团取代, 其中基团 R₂, R₃和 R₄彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 R₁ + R₂ + R₃ + R₄的碳原子总数不超过 6; 基团 R₁可任选地被以下基团取代: 卤原子; 羟基(-OH); 羧酸; 醚; 伯胺; 仲胺(-NHR₅); 或叔胺(-NR₅R₆)基团, 基团 R₅和 R₆彼此独立的是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和

烃基, 条件是 $R_1 + R_5 + R_6$ 的碳原子总数不超过 6;

- 基团 $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}_7$ 和 $-\text{NR}_7\text{R}_8$, 其中 R_7 和 R_8 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_7 + R_8$ 的碳原子总数不超过 6, 所述的基团 R_7 和/或 R_8 可被至少一个羧酸根, 磺酸根, 硫酸根, 磷酸根和/或季铵 ($-\text{N}^+\text{R}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$) 基团取代, 其中基团 R_9, R_{10} 和 R_{11} 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_7 + R_8 + R_9 + R_{10} + R_{11}$ 的碳原子总数不超过 6; 基团 R_7 和/或 R_8 可任选地被以下基团取代: 卤原子; 羟基; 醚; 羧酸; 伯胺; 仲胺 ($-\text{NHR}_5$); 或叔胺 ($-\text{NR}_5\text{R}_6$) 基团, 基团 R_5 和 R_6 定义如上, 条件是 $R_7 + R_8 + R_5 + R_6$ 的碳原子总数不超过 6;

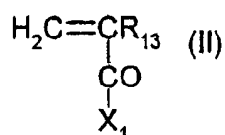
- 取代基 R 和 X 应使式 (I) 的单体是水溶性的;

- 以及这些单体 (Ia) 的混合物。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于离子水溶性嵌段 A 中还含有一种或多种单体, 其选自疏水单体 (Ib)、中性单体 (Ic) 及其混合物。

4. 上述权利要求中任一权利要求的组合物, 其特征在于疏水单体 (Ib) 选自:

- 苯乙烯及其衍生物;
- 乙酸乙烯基酯;
- 式 $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{12}$ 的乙烯基酯, 其中 R_{12} 是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基;
- 丙烯腈;
- 己内酯;
- 氯乙烯和 1,1-二氯乙烯;
- 不饱和聚硅氧烷单体, ;
- 下式 (II) 所示的疏水乙烯基单体:



其中:

- R_{13} 选自 H, $-CH_3$, $-C_2H_5$, 和 $-C_3H_7$;

- X_1 选自:

- $-OR_{14}$ 类的烷基醚, 其中 R_{14} 是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基;

5 - 基团 $-NH_2$; $-NHR_{15}$ 和 $-NR_{15}R_{16}$, 其中 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{15} + R_{16}$ 的碳原子总数不超过 6;

- 取代基 R_{13} 和 X_1 应使式 (II) 的单体是疏水性的;

- 以及这些单体的混合物。

10 5. 权利要求 3 或 4 的组合物, 其特征在于这些水溶性单体 (Ic) 选自:

- (甲基)丙烯酰胺,

- N-乙烯基乙酰胺和 N-甲基-N-乙烯基乙酰胺,

- N-乙烯基甲酰胺和 N-甲基-N-乙烯基甲酰胺,

15 - 马来酸酐,

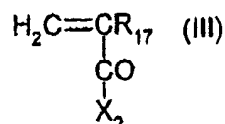
- 乙烯胺,

- N-乙烯基内酰胺, 其中包括含 4-9 个碳原子的环烷基,

- 乙烯醇,

- 下式 (III) 所示的水溶性乙烯基单体:

20



其中:

- R_{17} 选自 H, $-CH_3$, $-C_2H_5$, 和 $-C_3H_7$;

- X_2 选自:

25 - $-OR_{18}$ 类的烷基醚, 其中 R_{18} 是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 其可任选地被以下基团取代: 卤原子; 羟基; 羧酸; 醚; 伯胺; 仲胺 ($-NHR_{19}$); 叔胺 ($-NR_{19}R_{20}$) 基团, 基团 R_{19} 和 R_{20} 彼此独立的是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{18} + R_{19} + R_{20}$ 的碳原子总数不超过 6;

30 - 基团 $-NH_2$; $-NHR_{21}$ 和 $-NR_{21}R_{22}$, 其中 R_{21} 和 R_{22} 彼此独立的为含 1-

- X_3 选自:

- $-OR_{27}$ 类的烷基醚, 其中 R_{27} 是含 1 - 22 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 其可任选地被以下基团取代: 卤原子; 羧酸根, 磺酸根, 硫酸根, 磷酸根, 羟基, 羧酸, 醚, 伯胺, 仲胺 ($-NHR_{28}$), 叔胺 ($-NR_{28}R_{29}$), 或季铵 ($-N^+R_{28}R_{29}R_{30}$) 基团, 其中基团 R_{28} , R_{29} 和 R_{30} 彼此独立的为含 1 - 22 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{27} + R_{28} + R_{29} + R_{30}$ 的碳原子总数不超过 22; 或者 R_{27} 是含 1 - 18 个碳原子的全氟烷基;

- 基团 $-NH_2$; $-NHR_{31}$; $-NR_{31}R_{32}$, 其中 R_{31} 和 R_{32} 彼此独立的为含 1 - 22 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{31} + R_{32}$ 的碳原子总数不超过 22, 所述的基团 R_{31} 和 R_{32} 其可任选地被以下基团取代: 卤原子; 羟基, 醚, 羧酸根, 磺酸根, 硫酸根, 磷酸根, 羧酸, 伯胺, 仲胺 ($-NHR_{28}$), 叔胺 ($-NR_{28}R_{29}$), 或季铵 ($-N^+R_{28}R_{29}R_{30}$) 基团, 其中基团 R_{28} , R_{29} 和 R_{30} 定义如上, 条件是 $R_{31} + R_{32} + R_{28} + R_{29} + R_{30}$ 的碳原子总数不超过 22; 或者 R_{31} 或 R_{32} 也可彼此独立地为优选含 1 - 18 个碳原子的全氟烷基;

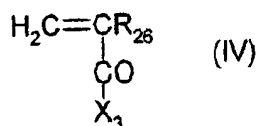
- 取代基 R_{26} 和 X_3 应使式 (IV) 的单体是疏水性的;

- 以及这些单体的混合物。

10. 上述权利要求中任一权利要求的组合物, 其特征在于疏水嵌段 B 还可包含一种或多种选自以下单体的离子或中性水溶性单体 (Ie) 或其盐:

- (甲基)丙烯酸;
- 苯乙烯磺酸;
- 乙烯基磺酸和(甲代)烯丙基磺酸;
- 25 - 乙烯基磷酸;
- 马来酸酐;
- 马来酸;
- 衣康酸;
- 巴豆酸;
- 30 - 二甲基二烯丙基氯化铵;
- 甲基乙烯基氯化咪唑鎓;
- (甲基)丙烯酰胺;

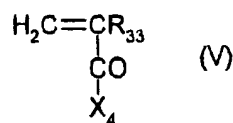
- 6 个碳原子的直链或支链，饱和或不饱和烃基，条件是 $R_{21} + R_{22}$ 的碳原子总数不超过 6，其中所述基团 R_{21} 和 R_{22} 可任选地被以下基团取代：卤原子；羧酸；羟基；醚；伯胺；仲胺 ($-NHR_{23}$)；叔胺 ($-NR_{23}R_{24}$) 基团，基团 R_{23} 和 R_{24} 彼此独立的是含 1 - 6 个碳原子的直链或支链，饱和或不饱和烃基，条件是 $R_{21} + R_{22} + R_{23} + R_{24}$ 的碳原子总数不超过 6；
- 取代基 R_{17} 和 X_2 应使式 (III) 的单体是水溶性的；
 - 以及这些单体 (Ic) 的混合物。
6. 权利要求 1 的组合物，其特征在于离子水溶性嵌段 A 是离子水溶性聚合物。
- 10 7. 上述权利要求中任一权利要求的组合物，其特征在于离子水溶性嵌段 A 是聚乙烯亚胺。
8. 上述权利要求中任一权利要求的组合物，其特征在于离子水溶性嵌段 A 经无机碱或有机碱完全或部分中和。
9. 上述权利要求中任一权利要求的组合物，其特征在于疏水嵌段
- 15 B 由一种或多种选自以下的疏水单体 (Id) 制得：
- 苯乙烯及其衍生物，
 - 乙酸乙烯基酯，
 - 式 $CH_2=CHOR_{25}$ 的乙烯基酯，其中 R_{25} 是含 1 - 22 个碳原子的直链或支链，饱和或不饱和烃基，
 - 20 - 丙烯腈，
 - 氯乙烯和 1, 1-二氯乙烯，
 - 己内酯，
 - 烯烃，
 - 不饱和聚硅氧烷单体，
 - 25 - 聚硅氧烷衍生物，
 - 下式 (IV) 所示的疏水乙烯基单体：



其中：

- 30 - R_{26} 选自 H, $-CH_3$, $-C_2H_5$, 和 $-C_3H_7$ ；

- N-乙烯基乙酰胺和 N-甲基-N-乙烯基乙酰胺;
 - N-乙烯基甲酰胺和 N-甲基-N-乙烯基甲酰胺;
 - 包括环烷基的 N-乙烯基内酰胺, 其中环烷基包含 4-9 个碳原子;
- 5 - 乙烯基醇;
- 2-乙烯基吡啶和 4-乙烯基吡啶;
 - 下式 (V) 所示的水溶性乙烯基单体:



10 其中:

- R_{33} 选自 H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 和 $-\text{C}_3\text{H}_7$;

- X_4 选自:

- $-\text{OR}_{34}$ 类的烷基醚, 其中 R_{34} 是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 其可任选地被以下基团取代: 卤原子; 羧酸根
- 15 (COO^-), 羧酸, 磺酸根, 硫酸根, 磷酸根, 羟基, 醚, 伯胺, 仲胺 ($-\text{NHR}_{35}$), 叔胺 ($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$), 或季铵 ($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$) 基团, 其中基团 R_{35} , R_{36} 和 R_{37} 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{34} + R_{35} + R_{36} + R_{37}$ 的碳原子总数不超过 6;

- 基团 $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}_{38}$ 和 $-\text{NR}_{38}\text{R}_{39}$, 其中 R_{38} 和 R_{39} 彼此独立的为含 1-
- 20 6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{38} + R_{39}$ 的碳原子总数不超过 6, 所述的基团 R_{38} 和/或 R_{39} 其可任选地被以下基团取代: 卤原子; 羧酸根; 羧酸; 磺酸根; 硫酸根; 磷酸根, 羟基; 醚; 伯胺; 仲胺 ($-\text{NHR}_{35}$); 叔胺 ($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$); 或季铵 ($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$) 基团, 其中基团 R_{35} , R_{36} 和 R_{37} 定义如上, 条件是 $R_{38} + R_{39} + R_{35} + R_{36} + R_{37}$ 的碳原子总数不
- 25 超过 6;

- 取代基 R_{33} 和 X_4 应使式 (V) 的单体是水溶性的;

- 以及这些单体的混合物。

11. 上述权利要求中任一权利要求的组合物, 其特征在于三嵌段聚合物的摩尔质量为 $1000\text{g/mol} - 500000\text{g/mol}$ 。

30 12. 上述权利要求中任一权利要求的组合物, 其特征在于三嵌段

聚合物的摩尔质量为 2000g/mol - 300000g/mol。

13. 上述权利要求中任一权利要求的组合物，其特征在于共聚物中离子亲水嵌段 A 的含量大于嵌段 A 和 B 总重量的 60% (重量)。

14. 权利要求 1-3、7-10 和 12、13 中任一权利要求中所述的组合物，其特征在于离子聚合物嵌段 A 是完全水溶性的，并且聚合物嵌段 B 是完全疏水性的。

15. 上述权利要求中的组合物，其特征在于三嵌段聚合物中包含作为嵌段 A 的聚丙烯酸钠和作为嵌段 B 的聚苯乙烯。

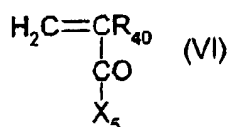
16. 上述权利要求中任一权利要求的组合物，其特征在于聚合物的用量占组合物总重量的 0.01 - 20% (重量)。

17. 上述权利要求中任一权利要求的组合物，其特征在于其中还含有至少一种水溶性或水可分散性二嵌段聚合物 A'-B，其中 A' 是中性水溶性聚合物嵌段，B 是上述权利要求 9 和 10 中的疏水性聚合物嵌段。

18. 上述权利要求中任一权利要求的组合物，其特征在于其中离子三嵌段聚合物 B-A-B 的含量大于三嵌段和二嵌段聚合物总量的 10% (重量)。

19. 权利要求 17 或 18 的组合物，其特征在于嵌段 A' 是由一种或多种选自以下单体 (If) 的水溶性单体制得：

- (甲基)丙烯酰胺，
- N-乙烯基乙酰胺和 N-甲基-N-乙烯基乙酰胺，
- N-乙烯基甲酰胺和 N-甲基-N-乙烯基甲酰胺，
- 包括环烷基的 N-乙烯基内酰胺，其中环烷基包含 4-9 个碳原子，
- 乙烯基醇，
- 马来酸酐，
- 乙烯胺，
- 下式 (VI) 所示的水溶性乙烯基单体：



其中:

- R_{40} 选自 H, $-CH_3$, $-C_2H_5$, 和 $-C_3H_7$;

- X_5 选自:

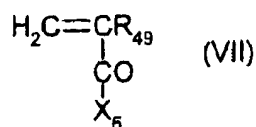
- $-OR_{41}$ 类的烷基醚, 其中 R_{41} 是含 1 - 6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 其可任选地被以下基团取代: 卤原子; 羧酸, 羟基, 醚; 伯胺; 仲胺 ($-NHR_{42}$); 或叔胺 ($-NR_{42}R_{43}$) 基团, 其中基团 R_{42} 和 R_{43} 彼此独立的为含 1 - 6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{41} + R_{42} + R_{43}$ 的碳原子总数不超过 6;

- 基团 $-NH_2$; $-NHR_{44}$ 和 $-NR_{44}R_{45}$, 其中 R_{44} 和 R_{45} 彼此独立的为含 1 - 6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{44} + R_{45}$ 的碳原子总数不超过 6, 所述的基团 R_{44} 和 R_{45} 其可任选地被以下基团取代: 卤原子; 羧酸; 羟基; 醚; 伯胺; 仲胺 ($-NHR_{46}$); 或叔胺 ($-NR_{46}R_{47}$) 基团, 其中基团 R_{46} 和 R_{47} 彼此独立的为含 1 - 6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{44} + R_{45} + R_{46} + R_{47}$ 的碳原子总数不超过 6;

- 取代基 R_{40} 和 X_5 应使式 (VI) 的单体是水溶性的;
- 以及这些单体的混合物。

20. 上述权利要求的组合物, 其特征在于中性水溶性嵌段 A' 还可由一种或多种选自以下单体的疏水单体 (Ig) 制得:

- 苯乙烯及其衍生物,
- 乙酸乙烯基酯;
- 式 $CH_2=CHOR_{48}$ 的乙烯基醚, 其中 R_{48} 是含 1 - 6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基,
- 丙烯腈,
- 己内酯,
- 氯乙烯和 1,1-二氯乙烯,
- 不饱和聚硅氧烷单体,
- 下式 (VII) 所示的疏水乙烯基单体:



30 其中:

- R_{49} 选自 H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 和 $-\text{C}_3\text{H}_7$;

- X_6 选自:

- $-\text{OR}_{50}$ 类的烷基醚, 其中 R_{50} 是含 1 - 6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基;

5 - 基团 $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}_{51}$; $-\text{NR}_{51}\text{R}_{52}$, 其中 R_{51} 和 R_{52} 彼此独立的为含 1 - 6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{51} + R_{52}$ 的碳原子总数不超过 6;

- 取代基 R_{49} 和 X_6 应使式 (VII) 的单体是疏水性的;

- 以及这些单体的混合物。

10 21. 权利要求 17 - 20 中任一权利要求的组合物, 其特征在于中性二嵌段共聚物的摩尔质量为 $1000\text{g/mol} - 500000\text{g/mol}$ 。

22. 权利要求 17 - 21 中任一权利要求的组合物, 其特征在于二嵌段共聚物 A'-B 中中性亲水嵌段 A' 的含量大于二嵌段共聚物总重量的 50 %。

15 23. 上述权利要求中任一权利要求的组合物, 其特征在于其中含有生理适用的介质。

24. 上述权利要求中任一权利要求的组合物, 其特征在于其中还含有至少一种有机溶剂, 选自: 亲水有机溶剂、亲油有机溶剂和两亲溶剂, 或它们的混合物。

20 25. 上述权利要求中任一权利要求的组合物, 其特征在于其中有机溶剂选自: 含 1 - 8 个碳原子的一元醇, 多元醇, 单烷基或二烷基异山梨醇, 聚乙二醇, 乙二醇醚, 丙二醇醚, 多元醇醚, 多元醇酯, 脂肪烷基酯, 以及它们的混合物。

25 26. 权利要求 24 或 25 的组合物, 其特征在于其中有机溶剂占组合物总重量的 5 - 50%。

27. 上述权利要求中任一权利要求的组合物, 其特征在于其被制成溶液、凝胶或乳化体形式。

28. 权利要求 1 - 26 中任一权利要求的组合物, 其特征在于其中含有至少一个油相。

30 29. 上述权利要求中任一权利要求的组合物, 其特征在于其中油相中含有至少一种油。

30. 权利要求 1 - 26 和 28 和 29 中任一权利要求的组合物, 其特

征在于其被制成 O/W, W/O, W/O/W 或 O/W/O 乳化体形式。

31. 上述权利要求中任一权利要求中的组合物, 其特征在于其中还含有至少一种辅剂, 选自: 胶凝剂和/或增稠剂; 聚合物; 发泡表面活性剂; 滋润剂; 润肤剂; 亲水或亲油活性剂; 自由基清除剂; 螯合剂; 抗氧化剂; 防腐剂; 酸化剂或碱化剂; 香料; 颜料; 填料; 成膜剂; 染料; 以及它们的混合物。

32. 上述权利要求所述的组合物, 其特征在于其中活性成分选自: 水解蛋白; 抗炎剂; 多元醇; 糖衍生物; 天然提取物; procyanidol 低聚物; 维生素; 脲; 咖啡因; 去色素剂; 水杨酸及其衍生物; α -羟基酸; 视黄醇类化合物; 防晒剂; 氢化可的松; 褪黑激素; 藻类, 真菌, 植物, 酵母或细菌提取物; 酶; DHEA 及其衍生物和代谢产物; 抗菌活性成分; 消光剂; 紧致剂; 以及它们的混合物。

33. 上述权利要求所述的组合物, 其特征在于其中活性成分选自维生素 A, 维生素 C, 维生素 E, 维生素 B5, 维生素 B3, 它们的衍生物及其混合物。

34. 权利要求 32 或 33 的组合物, 其特征在于其中活性成分选自三氯生, 三氯卡班, 水杨酸及其衍生物, 以及它们的混合物。

35. 权利要求 32 - 34 中任一权利要求的组合物, 其特征在于其中活性成分是防晒剂, 选自有机防晒剂和物理遮光防晒剂, 以及它们的混合物。

36. 上述权利要求所述的组合物, 其特征在于其中有机防晒剂选自: 对氨基苯甲酸衍生物; 水杨酸衍生物; 二苯甲酰甲烷衍生物, 肉桂酸衍生物; β, β' -二苯基丙烯酸酯衍生物; 二苯酮衍生物; 亚苄基樟脑衍生物; 苯基苯并咪唑衍生物; 三嗪衍生物; 苯基苯并三唑衍生物; 邻氨基苯甲酸衍生物; 咪唑啉衍生物; 亚苄基丙二酸酯衍生物; 以及它们的混合物。

37. 权利要求 35 的组合物, 其特征在于物理遮光防晒剂选自: 二氧化钛和氧化锌, 以及它们混合物。

38. 权利要求 31 的组合物, 其特征在于其中发泡表面活性剂选自: 非离子、阴离子、两性和两性离子表面活性剂, 及其混合物。

39. 上述权利要求中任一权利要求的组合物, 其特征在于其中发泡表面活性剂选自: 烷基聚葡糖苷; 麦芽糖酯; 聚甘油化脂肪醇; 葡

糖胺衍生物；羧酸盐；氨基酸衍生物；烷基硫酸盐；烷基醚硫酸盐；磺酸盐；羧乙磺酸盐和酰基羧乙磺酸盐；牛磺酸盐；磺基琥珀酸盐；磺基乙酸烷基酯；磷酸盐和烷基磷酸盐；多肽；烷基聚葡萄糖苷的阴离子衍生物；脂肪酸皂；甜菜碱；N-烷基酰氨基甜菜碱；甘氨酸衍生物；
5 磺基甜菜碱；聚氨基羧酸烷基酯；烷基两性乙酸盐；以及它们的混合物。

40. 水包油乳化体型美容和/或皮肤用组合物，其中包括分散于水相中的油相，其特征在于其中含有占组合物总重量 0 至约 1%(重量)的
10 乳化表面活性剂，并且该组合物根据权利要求 1-26 和 28-29 中任一权利要求的组合物。

41. 上述权利要求中任一权利要求的组合物，其特征在于其被制成角质物的护理、处理、防护、清洁、卸妆和/或化妆用产品。

42. 上述权利要求所述的组合物，其特征在于角质物是皮肤。

43. 权利要求 1-40 中任一权利要求的美容组合物用作皮肤，毛发，
15 头皮，睫毛，眉毛，指甲和粘膜用护理产品的美容用途。

44. 权利要求 1-40 中任一权利要求的美容组合物用作彩妆产品的美容用途。

45. 权利要求 1-40 中任一权利要求的美容组合物用作防晒产品的美容用途。

20 46. 权利要求 1-40 中任一权利要求的美容组合物用作洗除式或免洗式产品的美容用途。

47. 权利要求 1-40 中任一权利要求的美容组合物用作皮肤和/或眼部的清洁和/或卸妆用产品的美容用途。

48. 角质物处理用美容方法，其特征在于将权利要求 1-40 中任一
25 权利要求的美容组合物用于角质物上。

49. 上述权利要求中所述的方法，其特征在于所述的角质物是皮肤。

50. 含至少一种具有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物用于使含有至少一个水相的美容和/或皮肤用组合物胶凝和/或增稠的用途，其中 A 是离子水溶性聚合物嵌段，B 是疏水聚合物嵌段，聚
30 合物嵌段 A 的含量大于或等于三元聚合物 B-A-B 总重量的 50%。

51. 上述权利要求中所述的用途，其特征在于离子聚合物嵌段 A

是完全亲水性的，并且聚合物嵌段 B 是完全疏水性的。

52. 权利要求 50 或 51 所述的用途，其特征在于其中的组合物中还含有至少一种水溶性或水可分散性二嵌段聚合物 A'-B，其中 A'是中
性水溶性聚合物嵌段，B 是疏水性聚合物嵌段。

含三嵌段聚合物的美容或皮肤用组合物

技术领域

- 5 本发明涉及美容和/或皮肤用组合物，其中含有至少一个包含至少一种嵌段聚合物的水相，还涉及该组合物在美容或皮肤学中的用途，特别是用于角质物(皮肤、粘膜或角质纤维如毛发或睫毛)的护理、清洁、保护和/或化妆。

- 10 美容组合物，特别是用于人体皮肤或毛发护理或清洁的那些组合物中通常包含经一种或多种增稠剂或胶凝剂胶凝(即增稠)的水相，其可以例如是洗液形式，其为不含油相的水溶液，或是乳化体形式，其是指水包油型(W/O)乳化体或油包水型(W/O)反相乳化体，其中水包油型乳化体中包含分散于连续水相中的脂肪相或油相，油包水型反相乳化体中包含分散于连续油相中的水相。这里采用的术语“乳化体”是指
15 指在含和不含乳化表面活性剂的条件下制得的分散体。

背景技术

水包油型乳化体是化妆品中最常见的，因为与油包水型乳化体体系相比，其用于皮肤可获得更柔软、不油腻、更清新和更清爽的感觉，这是由于水为其连续外相。

- 20 根据所需达到的组合物结构类型，可对水相胶凝用化合物的特性及其在组合物中的含量进行选择，组合物的结构可从洗液形式直到包括乳液和膏霜在内的较浓乳化体形式。适用于组合物的主要增稠剂或胶凝剂可选自以下化合物：

- 25 - 天然聚合物，如黄原胶或瓜耳胶或纤维素衍生物，淀粉和藻酸盐。这些化合物单独用作增稠剂或胶凝剂时不足以提供足够好的化妆品特性。此外，其天然的来源会导致原料批量间存在再现性差异的问题，这反应在胶凝能力的变化性上；

- 30 - 交联聚合物胶凝剂，如由 Goodrich 公司销售的丙烯酸聚合物 Carbopol，或交联的且至少部分中和的 2-酰氨基-2-甲基丙烷磺酸聚合物，例如 Clariant 公司以名称 Hostacerin AMPS 销售的产品。这些交联胶凝剂要求采用一种特定的分散方案，用于在水中或油相中的分散，以获得可再现的粘度值。可采用不同的胶凝剂限制这些分散问

题, 例如采用 ETD carbopol, 其具体是指“易于分散的” carbopol, 或采用分散于油或油类混合物中的交联胶凝剂, 如 SEPPIC 公司以名称 Sepigel 305 销售的聚丙烯酰胺。但在水中分散 ETD Carbopol 需要采用特定的实施方案, 用于使聚合物膨胀, 其中胶凝剂以在油中的分散体的形式购得, 这必然会在组合物中引入油相和表面活性剂。

此外, 上述的胶凝剂不具备可令乳化体的分散相液滴在连续相中稳定化的两亲性。因此, 需要引入乳化表面活性剂以获得稳定的乳化体, 或仅能加入少量油(一般低于 10%), 以及需要设计高胶凝结构。但仍在不断努力尝试降低乳化体中乳化表面活性剂的用量, 以改善其对皮肤、眼睛和头皮的无害性。此外, 仍在谋求如何能令配制方面具有最大的自由度, 即能获得稳定的组合物, 无需考虑油的加入量, 也无需考虑组合物的最终粘度(胶凝程度可大可小)。

交联的两亲胶凝剂现存的有 Goodrich 公司以名称 Pemulen 销售的产品, 其可满足更多用量的油分加入, 但其一般要与其他亲水胶凝剂共用, 因其胶凝性和美容特性并不强和/或并不好。

因此, 仍需要能令水相胶凝的化合物, 用以获得在更宽范围内的结构变化, 和需要其具有良好的美容特性, 其应易于在水中分散, 并且其增稠力/胶凝力是可再现的, 优选其还同时具有胶凝和乳化特性。

发明内容

20 本发明人意外地发现了一类新的嵌段聚合物, 其能达到本发明的目的。这类嵌段聚合物是水溶性或水可分散性三嵌段结构 B-A-B 聚合物, 其中 A 是离子水溶性聚合物嵌段, B 是疏水聚合物嵌段; 其在浓度低于 15%(重量)时均具有水相胶凝特性。这些聚合物可获得具有良好美容特性的各种结构形式。这些聚合物易于在水中溶解或分散, 并且所达到的胶凝特性在原料批量间具有可再现性。

这些聚合物还可用于制备含水相的美容或皮肤用组合物, 其 pH 值可为较宽范围, 并且其粘度在室温下或较高温度下随时间变化仍能保持稳定。其也可用于制备均质、非流动性、水分不多的产品, 该产品在施用 时柔软光滑, 并且贮存稳定。

30 本发明涉及一种美容和/或皮肤用组合物, 其特征 在于其中含有至少一个水相, 水相中包含至少一种具有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物, 其中 A 是离子水溶性聚合物嵌段, B 是疏水聚合物

嵌段，聚合物嵌段 A 的含量大于或等于三元聚合物总重量的 50%。

由含量至少为 50% 的聚合物嵌段 A 可令聚合物达到良好的胶凝特性。

此外，根据本发明的优选实施方案，在本发明中用作胶凝剂的三嵌段聚合物含有完全溶于水的离子水溶性聚合物嵌段 A，即其中完全不含疏水单体，而疏水聚合物嵌段 B 完全是疏水性的，即其中完全不含亲水单体。

含有完全水溶性的离子聚合物嵌段 A 和完全疏水性的聚合物嵌段 B 的优选的三嵌段聚合物 B-A-B，在低浓度下具有与其他成分相当的易于合成和易于胶凝的优点。

因此，本发明的组合物优选包含至少一个水相，水相中包含至少一种具有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物，其中 A 是完全水溶性的离子聚合物嵌段，B 是完全疏水的聚合物嵌段，聚合物嵌段 A 的含量大于或等于三元聚合物总重量的 50%。

由本发明所采用的三嵌段聚合物、特别是包含一种完全水溶性的离子聚合物嵌段 A 和两种完全疏水性聚合物嵌段 B 的优选聚合物，可令本发明局部用组合物特别是美容或皮肤用组合物的水相达到令人满意的胶凝作用。

本发明的主题还有至少一种具有 B-A-B 三嵌段结构水溶性或水可分散性聚合物用于包含至少一个水相的美容和/或皮肤用组合物胶凝和/或增稠的用途，其中 A 是离子水溶性聚合物嵌段，B 是疏水聚合物嵌段，聚合物嵌段 A 的含量大于或等于三元聚合物总重量的 50%。

优选，本发明的主题还有至少一种具有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物用于包含至少一个水相的美容或皮肤用组合物胶凝和/或增稠的用途，其中 A 是完全水溶性的离子聚合物嵌段，B 是完全疏水的聚合物嵌段，聚合物嵌段 A 的含量大于或等于三嵌段聚合物总重量的 50%。

如上所述，由本发明所采用的三嵌段聚合物可达到良好的水相胶凝作用。此外，在表面活性剂存在下该胶凝能力变化不大，不论表面活性剂是非离子表面活性剂或离子性表面活性剂（阴离子或阳离子），并且不论表面活性剂是乳化表面活性剂或洗涤表面活性剂（或发泡表面活性剂）。表面活性剂的含量较高时（大于 1% 时），胶凝能力仍能保

持,但也会降低。

此外,本发明人意外地发现本发明的具有 B-A-B 三嵌段结构的聚合物具有乳化特性,并且还可用于制备不含乳化表面活性剂的乳化体或含少量(占组合物总重量 0 至约 1%(重量),优选低于 0.5%(重量))
5 乳化表面活性剂的乳化体,特别是水包油型乳化体,其中该聚合物中 A 是离子水溶性嵌段, B 是疏水聚合物嵌段, 聚合物嵌段 A 的含量大于或等于三嵌段聚合物总重量的 50%。本申请中, 短语“乳化表面活性剂”是指具有乳化特性的单体表面活性剂。

因此,本发明的另一主题是水包油型乳化体形式的美容和/或皮肤
10 用组合物, 其中包含分散于水相中的油相, 该组合物的特征在于其中含有占组合物总重量 0 至约 1%(重量)的乳化表面活性剂, 并且其中上述组合物中包含一种具有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物, 其中 A 是离子水溶性聚合物嵌段, B 是疏水聚合物嵌段, 聚合物嵌段 A 的含量大于或等于三嵌段聚合物总重量的 50%。认为由此得到的
15 乳化体是不含乳化表面活性剂的乳化体。

此外, 本申请人还意外地发现将具有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物与水溶性或水可分散性中性二嵌段聚合物 A'-B 共用可达到协同胶凝作用, 其中具有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物中 A 是离子水溶性聚合物嵌段, B 是疏水聚合物嵌段, 聚
20 合物嵌段 A 的含量大于或等于三元聚合物总重量的 50%, 并且其中中性二嵌段聚合物 A'-B 中 A' 是中性水溶性聚合物嵌段, B 是疏水聚合物嵌段。

因此, 本发明的主题还有美容和/或皮肤用组合物, 其特征在于其中含有至少一种具有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物, 和至少一种水溶性或水可分散性中性二嵌段聚合物 A'-B, 其中具
25 有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物中 A 是离子水溶性聚合物嵌段, B 是疏水聚合物嵌段, 聚合物嵌段 A 的含量大于或等于三元聚合物总重量的 50%, 并且其中中性二嵌段聚合物 A'-B 中 A' 是中性水溶性聚合物嵌段, B 是疏水聚合物嵌段。

30 本专利申请中, 短语“水溶性和水可分散性”是指 25℃下以 1% 的浓度加入水相中可形成宏观上均质和透明溶液, 即在波长 500nm 下透过 1 厘米厚试样所得的溶液最大透光比至少为 70%, 优选至少为 80

%。

本专利申请中，短语“聚合物嵌段”是指分子量大于 400g/mol、优选大于 800g/mol 的聚合物(均聚物和共聚物)。

本专利申请中，短语“疏水嵌段”是指该聚合物(均聚物和共聚物)
5 在 25℃下以 1% 的浓度加入烃溶剂中可形成宏观上均质和透明溶液，即在波长等于 500nm 下透过 1 厘米厚试样所得的溶液最大透光比至少为 70%，优选至少为 80%。适用于此的烃溶剂在 25℃下测定的介电常数低于 50；该溶剂可具体选自烷烃如环己烷(介电常数：2.02)；芳族溶剂如乙苯(介电常数：2.4)；酮如环己酮(介电常数：18.3)；醚如二
10 乙醚(介电常数 = 4.4)；醇如环己醇(介电常数：15.0)；氯代烃溶剂，如二氯甲烷(介电常数：9.08)；酰胺如二甲基甲酰胺；以及酯如乙酸乙酯(介电常数：6.02)。

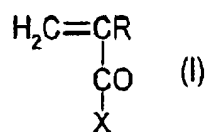
由于本发明的组合物适于局部应用，其中含有生理适用的介质，即与各类角质物如皮肤、指甲、粘膜和毛发和其他身体皮肤部位相容
15 的介质。

具体实施方案

适用于本发明的具有 B-A-B 三嵌段结构的水溶性和水可分散性聚合物中，离子水溶性嵌段 A 是由以下的一种或多种水溶性单体(Ia)或其盐制得的，例如：

- 20 - (甲基)丙烯酸，
- 苯乙烯磺酸，
- 乙烯基磺酸和(甲代)烯丙基磺酸，
- 乙烯基磷酸，
- 马来酸，
- 25 - 衣康酸，
- 巴豆酸，
- 甲基二烯丙基氯化铵，
- 二甲基乙烯基氯化咪唑鎓，
- 烯属羧基甜菜碱和磺基甜菜碱，其例如由含胺功能基的烯属不
30 饱和单体与含活性卤素(例如，氯乙酸酯)的羧酸或与环砷(例如，丙烷砷)共同季铵化得到的，

- 下式(I)所示的水溶性乙烯基单体：



其中:

- R 选自 H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 和 $-\text{C}_3\text{H}_7$;

5 - X 选自:

- $-\text{OR}_1$ 类的烷基醚, 其中 R_1 是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 其被至少一个羧酸根 (CO_2^-) 和/或磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$) 和/或硫酸根 ($-\text{SO}_4^-$) 和/或磷酸根 ($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$) 和/或季铵 ($-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$) 基团取代, 其中基团 R_2 , R_3 和 R_4 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3 + \text{R}_4$ 的碳原子总数不超过 6。此外, 基团 R_1 可任选地被以下基团取代: 卤原子(碘, 溴, 氯或氟); 羟基 ($-\text{OH}$); 羧酸 ($-\text{COOH}$); 醚 ($-\text{O}-$); 伯胺 ($-\text{NH}_2$); 仲胺 ($-\text{NHR}_5$); 叔胺 ($-\text{NR}_5\text{R}_6$) 基团, 基团 R_5 和 R_6 彼此独立的是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $\text{R}_1 + \text{R}_5 + \text{R}_6$ 的碳原子总数不超过 6。

15 包含酯基 ($\text{X}=\text{OR}_1$) 的乙烯基单体的实例中值得一提的是季(铵)化二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (DMAEMA)。

- 基团 $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}_7$; $-\text{NR}_7\text{R}_8$, 其中 R_7 和 R_8 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $\text{R}_7 + \text{R}_8$ 的碳原子总数不超过 6, 所述的基团 R_7 和/或 R_8 可被至少一个羧酸根 (CO_2^-) 和/或磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$) 和/或硫酸根 ($-\text{SO}_4^-$) 和/或磷酸根 ($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$) 和/或季铵 ($-\text{N}^+\text{R}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$) 基团取代, 其中基团 R_9 , R_{10} 和 R_{11} 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $\text{R}_7 + \text{R}_8 + \text{R}_9 + \text{R}_{10} + \text{R}_{11}$ 的碳原子总数不超过 6。此外, 基团 R_7 和/或 R_8 可任选地被以下基团取代: 卤原子(碘, 溴, 氯或氟); 羟基 ($-\text{OH}$); 羧酸 ($-\text{COOH}$); 醚 ($-\text{O}-$); 伯胺 ($-\text{NH}_2$); 仲胺 ($-\text{NHR}_5$); 叔胺 ($-\text{NR}_5\text{R}_6$) 基团, 基团 R_5 和 R_6 定义如上, 条件是 $\text{R}_7 + \text{R}_8 + \text{R}_5 + \text{R}_6$ 的碳原子总数不超过 6。

包含酰氨基的乙烯基单体的实例中值得一提的有 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸 (AMPS) 和 (甲基) 丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵 (APTAC 和 MAPTAC);

30 - 取代基 R 和 X 应使式 (I) 的单体是水溶性的;

- 以及这些单体 (Ia) 的混合物。

包括上述水溶性单体 (Ia) 在内, 本发明聚合物的离子水溶性嵌段 A 还可任选地含有一种或多种选自疏水单体 (Ib)、中性单体 (Ic) 及其混合物。任选存在的疏水单体的含量应低至足以保证嵌段 A 是水溶性的。

5 适用于离子水溶性嵌段 A 中的疏水单体 (Ib) 的实例中值得一提的有:

- 苯乙烯及其衍生物, 如 4-丁基苯乙烯, α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯;

- 式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ 的乙酸乙烯基酯;

10 - 式 $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{12}$ 的乙酸乙烯基酯, 其中 R_{12} 是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基;

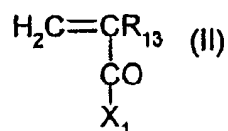
- 丙烯腈;

- 己内酯;

- 氯乙烯和 1,1-二氯乙烯;

15 - 不饱和聚硅氧烷单体, 如甲基丙烯基氧丙基三(三甲硅烷氧基)硅烷和聚硅氧烷甲基丙烯酰胺;

- 下式 (II) 所示的疏水乙烯基单体:



20 其中:

- R_{13} 选自 H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 和 $-\text{C}_3\text{H}_7$;

- X_1 选自:

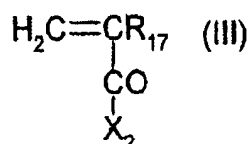
- $-\text{OR}_{14}$ 类的烷基醚, 其中 R_{14} 是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基。这类单体的实例中值得一提的有: 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片基酯和 2-丙烯酸乙基己酯。

25 - 基团 $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}_{15}$ 和 $-\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$, 其中 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{15} + R_{16}$ 的碳原子总数不超过 6。

- 取代基 R_{13} 和 X_1 应使式 (II) 的单体是疏水性的;
- 以及这些单体的混合物。

中性水溶性单体 (Ic) 的实例中值得一提的包括:

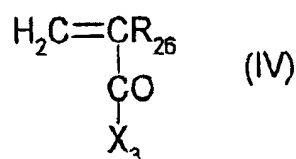
- (甲基)丙烯酰胺,
- 5 - N-乙烯基乙酰胺和 N-甲基-N-乙烯基乙酰胺,
- N-乙烯基甲酰胺和 N-甲基-N-乙烯基甲酰胺,
- 马来酸酐,
- 乙烯胺,
- N-乙烯基内酰胺, 其中包括含 4-9 个碳原子的环烷基, 如 N-
- 10 乙烯基吡咯烷酮, N-丁基内酰胺和 N-乙烯基己内酰胺,
- 式 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ 的乙烯醇,
- 下式 (III) 所示的水溶性乙烯基单体:



15 其中:

- R_{17} 选自 H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 和 $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_2 选自:
 - $-\text{OR}_{18}$ 类的烷基醚, 其中 R_{18} 是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 其可任选地被以下基团取代: 卤原子 (碘, 溴, 氯或氟); 羧酸 ($-\text{COOH}$); 羟基 ($-\text{OH}$); 醚 ($-\text{O}-$); 伯胺 ($-\text{NH}_2$); 仲胺 ($-\text{NHR}_{19}$); 叔胺 ($-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$) 基团, 基团 R_{19} 和 R_{20} 彼此独立的是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{18} + R_{19} + R_{20}$ 的碳原子总数不超过 6。式 (III) 单体的实例中值得一提的包括: (甲基)丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸羟基乙酯和 (甲基)丙烯酸乙二醇酯, (甲基)
 - 20 丙烯酸二甘醇酯和 (甲基)丙烯酸聚氧化亚烷基二醇酯。

- 基团 $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}_{21}$ 和 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$, 其中 R_{21} 和 R_{22} 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $R_{21} + R_{22}$ 的碳原子总数不超过 6, 其中所述基团 R_{21} 和 R_{22} 可任选地被以下基团取代: 卤原子 (碘, 溴, 氯或氟); 羟基 ($-\text{OH}$); 羧酸 ($-\text{CO}_2\text{H}$); 醚 ($-\text{O}-$); 伯胺
- 25



其中:

- R_{26} 选自 H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 和 $-\text{C}_3\text{H}_7$;

- X_3 选自:

- 5 - $-\text{OR}_{27}$ 类的烷基醚, 其中 R_{27} 是含 1 - 22 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 其可任选地被以下基团取代: 卤原子(碘, 溴, 氯或氟); 羧酸根(CO_2^-), 磺酸根($-\text{SO}_3^-$), 硫酸根($-\text{SO}_4^-$), 磷酸根($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$), 羟基($-\text{OH}$), 羧酸($-\text{COOH}$), 醚($-\text{O}-$), 伯胺($-\text{NH}_2$), 仲胺($-\text{NHR}_{28}$), 叔胺($-\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$), 或季铵($-\text{N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$)基团, 其中基团 R_{28} , R_{29} 和 R_{30} 彼此独立的为含 1 - 22 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $\text{R}_{27} + \text{R}_{28} + \text{R}_{29} + \text{R}_{30}$ 的碳原子总数不超过 22; 或者 R_{27} 是优选含 1 - 18 个碳原子的全氟烷基。

15 含有 $-\text{OR}_{27}$ 类烷基醚基的疏水乙烯基单体的实例中值得一提的有: 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片基酯和 2-丙烯酸乙基己酯。含由 R_{27} 构成的全氟烷基的式 (IV) 单体的实例中值得一提的包括: 丙烯酸酯乙基全氟辛酯, 以及(甲基)丙烯酸三氟甲酯;

20 - 基团 $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}_{31}$ 和 $-\text{NR}_{31}\text{R}_{32}$, 其中 R_{31} 和 R_{32} 彼此独立的为含 1 - 22 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $\text{R}_{31} + \text{R}_{32}$ 的碳原子总数不超过 22, 所述的基团 R_{31} 和 R_{32} 其可任选地被以下基团取代: 卤原子(碘, 溴, 氯或氟); 羟基($-\text{OH}$), 醚($-\text{O}-$), 羧酸根(CO_2^-), 磺酸根($-\text{SO}_3^-$), 硫酸根($-\text{SO}_4^-$), 磷酸根($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$), 羧酸($-\text{COOH}$), 伯胺($-\text{NH}_2$), 仲胺($-\text{NHR}_{28}$), 叔胺($-\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$), 或季铵($-\text{N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$)基团, 其中基团 R_{28} , R_{29} 和 R_{30} 定义如上, 条件是 $\text{R}_{31} + \text{R}_{32} + \text{R}_{28} + \text{R}_{29} + \text{R}_{30}$ 的碳原子总数不超过 22。 R_{31} 和 R_{32} 也可彼此独立地为优选含 1 - 18 个碳原子的全氟烷基。

- 取代基 R_{26} 和 X_3 应使式 (IV) 的单体是疏水性的;

- 以及这些单体 (Id) 的混合物。

本发明聚合物的疏水嵌段 B 还可由上述疏水单体 (Id) 任选地与一

(-NH₂); 仲胺(-NHR₂₃); 叔胺(-NR₂₃R₂₄)基团, 基团 R₂₃和 R₂₄彼此独立的是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 R₂₁ + R₂₂ + R₂₃ + R₂₄ 的碳原子总数不超过 6。这类单体的实例中值得一提的有:

二甲基氨基研究甲基丙烯酰胺和 N,N-二甲基丙烯酰胺;

- 5 - 取代基 R₁₇和 X₂应使式(III)的单体是水溶性的;
 - 以及这些单体(Ic)的混合物。

离子水溶性嵌段 A 除可以是上述水溶性单体之外, 还可以是离子水溶性聚合物, 例如聚乙烯亚胺。

- 10 离子水溶性嵌段 A 是经全部或部分中和的。短语“部分中和的”是指中和至少为 20mol%。中和度优选至少为 30mol%, 更优选 40-100mol%。离子水溶性嵌段 A 可经无机碱或有机碱中和。所述碱可例如选自: 钠盐、铵盐、锂盐、钙盐或镁盐, 被 1-4 个带 1-15 个碳原子烷基取代的铵盐, 或选自有机碱, 如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、氨基乙基丙二醇或 N-甲基葡糖胺, 以及碱性氨基酸, 如精氨酸和
 15 赖氨酸, 以及它们的混合物。

疏水嵌段 B 由一种或多种如下的疏水单体(Id)制得:

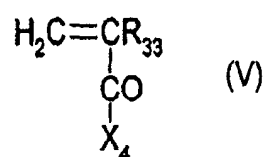
- 苯乙烯及其衍生物, 如 4-丁基苯乙烯, α -甲基苯乙烯和乙烯基
 甲苯;
 - 式 CH₂=CHOCOCH₃ 的乙酸乙烯基酯;
 20 - 式 CH₂=CHOR₂₅ 的乙酸乙烯基酯, 其中 R₂₅是含 1-22 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基;
 - 丙烯腈;
 - 氯乙烯和 1,2-二氯乙烯;
 - 己内酯;
 25 - 烯烃, 如乙烯, 丙烯, 丁烯和丁二烯,
 - 不饱和聚硅氧烷单体, 如甲基丙烯基氧丙基三(三甲硅烷氧基)硅烷和聚硅氧烷甲基丙烯酰胺, 还有可在聚合后形成聚硅氧烷聚合物的聚硅氧烷衍生物, 如聚二甲基硅氧烷;
 - 下式(IV)所示的疏水乙烯基单体:

30

种或多种离子或中性水溶性单体 (Ie) 共同构成, 所述的水溶性单体的含量应低至足以保证嵌段 B 是疏水性的。

水溶性单体 (Ie) 的实例中值得一提的包括以下化合物或其盐:

- (甲基) 丙烯酸;
- 5 - 苯乙烯磺酸;
- 乙烯基磺酸和 (甲代) 烯丙基磺酸;
- 乙烯基磷酸;
- 马来酸酐;
- 马来酸;
- 10 - 衣康酸;
- 巴豆酸;
- 二甲基二烯丙基氯化铵;
- 甲基乙烯基氯化咪唑鎓;
- (甲基) 丙烯酰胺;
- 15 - N-乙烯基乙酰胺和 N-甲基-N-乙烯基乙酰胺;
- N-乙烯基甲酰胺和 N-甲基-N-乙烯基甲酰胺;
- 包括环烷基的 N-乙烯基内酰胺, 其中环烷基包含 4-9 个碳原子, 如 N-乙烯基吡咯烷酮, N-丁内酰胺和 N-乙烯基己内酰胺;
- 式 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ 的乙烯基醇;
- 20 - 2-乙烯基吡啶和 4-乙烯基吡啶;
- 下式 (V) 所示的水溶性乙烯基单体:



其中:

- 25 - R_{33} 选自 H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 和 $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_4 选自:

- $-\text{OR}_{34}$ 类的烷基醚, 其中 R_{34} 是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 其可任选地被以下基团取代: 卤原子 (碘, 溴, 氯或氟); 羧酸根 (COO^-), 羧酸 ($-\text{COOH}$), 磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$), 硫酸根 ($-\text{SO}_4^-$),

磷酸根($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$), 羟基($-\text{OH}$), 醚($-\text{O}-$), 伯胺($-\text{NH}_2$), 仲胺($-\text{NHR}_{35}$), 叔胺($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$), 或季铵($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$)基团, 其中基团 R_{35} , R_{36} 和 R_{37} 彼此独立的为含 1 - 6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $\text{R}_{34} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ 的碳原子总数不超过 6。

- 5 含有酯基($\text{X}_4=\text{OR}_{34}$)的乙烯基单体的实例中值得一提的有: 季铵化二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(DMAEMA), (甲基)丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸羟基乙酯和(甲基)丙烯酸乙二醇酯, (甲基)丙烯酸二甘醇酯或(甲基)丙烯酸聚亚烷基二醇酯。

- 10 - 基团 $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}_{38}$ 和 $-\text{NR}_{38}\text{R}_{39}$, 其中 R_{38} 和 R_{39} 彼此独立的为含 1 - 6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $\text{R}_{38} + \text{R}_{39}$ 的碳原子总数不超过 6, 所述的基团 R_{38} 和/或 R_{39} 其可任选地被以下基团取代: 卤原子(碘, 溴, 氯或氟); 羧酸根(COO^-); 磺酸根($-\text{SO}_3^-$); 硫酸根($-\text{SO}_4^-$); 磷酸根($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$), 羟基($-\text{OH}$); 羧酸($-\text{COOH}$); 醚($-\text{O}-$); 伯胺($-\text{NH}_2$); 仲胺($-\text{NHR}_{35}$); 叔胺($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$); 或季铵($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$)基团, 其中基团 R_{35} , R_{36} 和 R_{37} 定义如上, 条件是 $\text{R}_{38} + \text{R}_{39} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ 的碳原子总数不超过 6。

包含酰氨基的水溶性乙烯基单体的实例中值得一提的有 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)和(甲基)丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵(APTAC 和 MAPTAC), 以及 N,N-二甲基丙烯酰胺;

- 20 - 取代基 R_{33} 和 X_4 应使式(V)的单体是水溶性的;
- 以及这些单体(Ie)的混合物。

三嵌段聚合物 B-A-B 中, 两嵌段 B 可相同或不同。

- 用于本发明组合物的三嵌段聚合物的摩尔质量为 $1000\text{g/mol} - 500000\text{g/mol}$, 优选 $2000\text{g/mol} - 300000\text{g/mol}$ 。离子水溶性嵌段 A 的
25 摩尔质量为 $600\text{g/mol} - 300000\text{g/mol}$, 优选 $1200\text{g/mol} - 180000\text{g/mol}$ 。疏水嵌段 B 的摩尔质量为 $400\text{g/mol} - 200000\text{g/mol}$, 优选 $800\text{g/mol} - 120000\text{g/mol}$ 。

- 为获得水溶性聚合物, 本发明聚合物中离子亲水嵌段 A 的比例应大于或等于三嵌段聚合物(嵌段 A+嵌段 B)总重量的 50% (重量), 优选
30 大于 60% (重量)。

本发明的一个优选实施方案中, 如果用于本发明组合物的嵌段聚合物中含有芳香核, 该芳香核仅存在于一个嵌段(A 或 B)中, 不能同时

存在于嵌段 A 和 B 中。

本发明的一个具体实施方案中，三嵌段聚合物中含有聚丙烯酸钠作为嵌段 A，聚苯乙烯作为嵌段 B。其具体可以是聚苯乙烯(2500g/mol) - 聚丙烯酸钠(29800g/mol) - 聚苯乙烯(2500g/mol)。

- 5 可由常用于制取嵌段聚合物的合成方法制备的本发明的嵌段聚合物。制备方法的实例中值得一提的有：阴离子类或阳离子类聚合，以及受控的自由基聚合(参见“聚合物合成新方法” Blackie Academic & Professional, 伦敦, 1995, 卷 2, 第 1 页, 或《Trends Polym. Sci.》第 4 页, 183(1996), C. J. Hawker 著), 这些聚合反应可由多种步骤进行, 例如, 原子转移法(原子转移自由基聚合或 ATRP) (参见 JACS, 117, 5614 页 (1995), Matyjasewski 等人著), 通过自由基如氮氧化物的方法(Georges 等人, Macromolecules, 1993, 2, 2987), 或采用加成片断的可逆链转移法(自由基加成片断链转移), 如 MADIX 法(经黄原酸盐交换的大分子方案) (Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S. Z., 10 Biadatti T., Bouhadir G., Macromol. Symp., 2000, 150, 23)。适用于本发明组合物的三嵌段聚合物可通过这些合成方法制取。这些方法还可仅用于制取本发明聚合物的两嵌段之一, 并可通过采用引发剂或通过嵌段 A 和 B 的偶合反应将其他嵌段加入最终聚合物中。

- 15 本发明组合物中三嵌段聚合物的用量可根据所要制得的组合物的类型和所需的胶凝程度而有所不同。其例如可占组合物总重量的 0.01 - 20% (重量), 优选 0.05 - 15% (重量), 更优选 0.1 - 10% (重量)。

- 20 如上所述, 将三嵌段聚合物 B-A-B 与含中性水溶性嵌段 A' 和疏水聚合物嵌段 B 的二嵌段聚合物 A'-B 共用可表现出协同作用。由此, 本发明的聚合物可单独或与一种或多种 A'-B 二嵌段结构的水溶性或水可分散性聚合物共同用作胶凝剂, 其中 A' 是中性水溶性聚合物嵌段, B 是上文所述三嵌段共聚物中定义的疏水性聚合物嵌段。在离子三嵌段聚合物 B-A-B 与中性二嵌段聚合物 A'-B 的混合物中, 离子三嵌段聚合物 B-A-B 的含量大于三嵌段和二嵌段聚合物总量的 10% (重量), 优选大于 20% (重量), 这意味着对于 100% 的混合物, 应至少含 10% 的三嵌段聚合物。

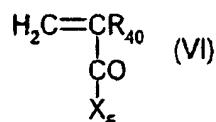
- 25 30 在中性水溶性或水可分散性聚合物 A'-B 中, 疏水聚合物嵌段 B 的定义与上述三嵌段聚合物中所述的相同。

中性水溶性嵌段 A' 可以是聚氧化烯化、特别是聚氧乙烯或聚氧丙烯化聚合物(均聚物或共聚物), 例如聚氧乙烯(PEO), 聚氧丙烯(PP0), 氧化乙烯(E0)或氧化丙烯(P0)的共聚物, 以及它们的混合物。

中性水溶性嵌段 A' 也可由一种或多种水溶性单体 (If) 及其混合物制得, 例如:

- (甲基) 丙烯酸胺,
- N-乙烯基乙酰胺和 N-甲基-N-乙烯基乙酰胺,
- N-乙烯基甲酰胺和 N-甲基-N-乙烯基甲酰胺,
- 包括环烷基的 N-乙烯基内酰胺, 其中环烷基包含 4-9 个碳原子, 如 N-乙烯基吡咯烷酮, N-丁内酰胺和 N-乙烯基己内酰胺,
- 式 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ 的乙烯基醇,
- 马来酸酐,
- 乙烯(基)胺,
- 下式(VI)所示的水溶性乙烯基单体:

15



其中:

- R_{40} 选自 H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 和 $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_5 选自:
 - $-\text{OR}_{41}$ 类的烷基醚, 其中 R_{41} 是含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 其可任选地被以下基团取代: 卤原子(碘, 溴, 氯或氟); 羟基($-\text{OH}$), 羧酸($-\text{COOH}$), 醚($-\text{O}-$); 伯胺($-\text{NH}_2$); 仲胺($-\text{NHR}_{42}$); 或叔胺($-\text{NR}_{42}\text{R}_{43}$)基团, 其中基团 R_{42} 和 R_{43} 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链, 饱和或不饱和烃基, 条件是 $\text{R}_{41} + \text{R}_{42} + \text{R}_{43}$ 的碳原子总数不超过 6。

25

含有酯基的乙烯基单体(VI)的实例包括: (甲基)丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸羟基乙酯和(甲基)丙烯酸乙二醇酯, (甲基)丙烯酸二甘醇酯或(甲基)丙烯酸聚亚烷基二醇酯。

- 基团 $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}_{44}$ 和 $-\text{NR}_{44}\text{R}_{45}$, 其中 R_{44} 和 R_{45} 彼此独立的为含 1-

6 个碳原子的直链或支链，饱和或不饱和烃基，条件是 $R_{44} + R_{45}$ 的碳原子总数不超过 6，所述的基团 R_{44} 和 R_{45} 其可任选地被以下基团取代：卤原子（碘，溴，氯或氟）；羧酸（ $-COOH$ ）；羟基（ $-OH$ ）；醚（ $-O-$ ）；伯胺（ $-NH_2$ ）；仲胺（ $-NHR_{46}$ ）；或叔胺（ $-NR_{46}R_{47}$ ）基团，其中基团 R_{46} 和 R_{47} 彼此独立的为含 1 - 6 个碳原子的直链或支链，饱和或不饱和烃基，条件是 $R_{44} + R_{45} + R_{46} + R_{47}$ 的碳原子总数不超过 6。

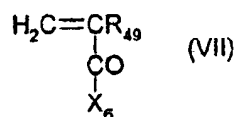
水溶性乙烯基单体 (VI) 的实例包括酰氨基，其中值得一提的有 N, N-二甲基丙烯酰胺。

- 取代基 R_{40} 和 X_5 应使式 (VI) 的单体是水溶性的；
- 以及这些单体 (If) 的混合物。

包括上述水溶性单体 (If) 在内，中性水溶性嵌段 A' 还可任选地从疏水单体 (Ig) 制得，所述的疏水单体相对于单体 (If) 的含量应低至足以保证嵌段 A' 是水溶性的。

疏水单体 (Ig) 的实例中值得一提的包括：

- 苯乙烯及其衍生物，如 4-丁基苯乙烯， α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯，
- 式 $CH_2=CH-OCOCH_3$ 的乙酸乙烯基酯；
- 式 $CH_2=CHOR_{48}$ 的乙烯基醚，其中 R_{48} 是含 1 - 6 个碳原子的直链或支链，饱和或不饱和烃基，
- 丙烯腈，
- 己内酯，
- 氯乙烯和 1, 1-二氯乙烯，
- 不饱和聚硅氧烷单体，如甲基丙烯基氧丙基三(三甲硅烷氧基)硅烷和聚硅氧烷甲基丙烯酰胺，
- 下式 (VII) 所示的疏水乙烯基单体：



其中：

- R_{49} 选自 H, $-CH_3$, $-C_2H_5$, 和 $-C_3H_7$;
- X_6 选自：

- $-OR_{50}$ 类的烷基醚，其中 R_{50} 是含 1-6 个碳原子的直链或支链，饱和或不饱和烃基。含酯基的式(VII)的疏水乙烯基单体的实例中值得一提的有：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片基酯和 2-丙烯酸乙基己酯；

- 基团 $-NH_2$ ； $-NHR_{51}$ 和 $-NR_{51}R_{52}$ ，其中 R_{51} 和 R_{52} 彼此独立的为含 1-6 个碳原子的直链或支链，饱和或不饱和烃基，条件是 $R_{51} + R_{52}$ 的碳原子总数不超过 6；

- 取代基 R_{49} 和 X_6 应使式(VII)的单体是疏水性的；
- 以及这些单体(Ig)的混合物。

中性二嵌段共聚物 $A'-B$ 的摩尔质量为 $1000g/mol - 500000g/mol$ ，优选 $2000g/mol - 300000g/mol$ 。中性水溶性嵌段 A' 的摩尔质量为 $500g/mol - 250000g/mol$ ，优选 $1000g/mol - 150000g/mol$ 。疏水嵌段 B 的摩尔质量为 $500g/mol - 250000g/mol$ ，
优选 $1000g/mol - 150000g/mol$ 。

二嵌段共聚物 $A'-B$ 中，中性亲水嵌段 A' 的量大于二嵌段共聚物总重量的 50%，优选大于二嵌段聚合物总重量的 60%。

本发明的美容或皮肤用组合物的 pH 可例如为 2-10，优选 3-8，更优选 4-7。

本发明组合物的水相中至少含有水。本发明的组合物中除含水之外，还至少含有一个生理适用的(即可良好耐受且具有美容适用感的)油相和/或一个或多个亲水、亲油和/或两性有机溶剂。

有机溶剂的含量可占组合物总重量的 5-50%。有机溶剂可选自：亲水有机溶剂、亲油有机溶剂和两亲溶剂，或它们的混合物。水的用量优选占组合物总重量的 99.99% (重量)。

有机溶剂中值得一提的例如有：含 1-8 个碳原子的直链或支链低级一元醇，例如乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇或异丁醇；多元醇如丙二醇、异戊二醇，丁二醇，甘油或山梨醇；单烷基或二烷基异山梨醇，其中烷基含 1-5 个碳原子，例如二甲基异山梨酯；聚乙二醇，特别是含 6-80 个氧乙烯的那些；乙二醇醚，例如二甘醇单甲基或单乙基醚；丙二醇醚，例如二丙二醇甲基醚；多元醇酯和醚，如聚丙二醇(PPG)酯，更具体是脂肪酸聚丙二醇(PPG)酯，PPG 的脂肪烷基醚，例如 PPG-23

油基醚和 PPG-36 油酸酯；脂肪酸烷基酯，如己二酸二异丙酯，己二酸二辛酯或苯甲酸烷基酯；以及它们的混合物。

本发明的组合物中含有至少一种脂肪相，也称为油相。脂肪相或油相的含量占组合物总重量的 0-50% (重量)。乳化体中，油相优选占
5 组合物总重量的 0.1-50% (重量)，更优选为 0.5-30% (重量)。

脂肪相或油相中通常含有至少一种油。适用于本发明组合物的油中值得一提的例如有：

- 动物来源的烃基油，如全氢化角鲨烯；
- 植物来源的烃基油，如含 4-10 个碳原子的液体脂肪酸三甘酯，
10 例如，庚酸或辛酸三甘酯，或例如葵花籽油、玉米油、大豆油、豌豆油、葡萄籽油、芝麻油、榛子油、杏仁油、澳洲坚果油、arara 油、葵花籽油、蓖麻油、鳄梨油、辛/癸酸三甘酯，例如由 Stearineries Dubois 公司销售的产品，或由 Dynamit Nobel 公司以名称 Miglyol 810, 812 和 818 销售的那些产品，西蒙得木油或牛油果油；
- 15 - 合成酯或合成醚，特别是脂肪酸的合成酯或合成醚，例如式 R^aCOOR^b 和 R^aOR^b 的油，其中 R^a 代表含 8-29 个碳原子的脂肪酸残基，并且 R^b 代表含 3-30 个碳原子的支链或非支链烃基链，例如 purcellin 油，异壬酸异壬酯，肉豆蔻酸异丙酯，棕榈酸 2-乙基己酯，硬脂酸 2-辛基十二烷基酯，芥酸 2-辛基十二烷基酯或异硬脂酸异硬脂醇酯；羧
20 基酸酯，如乳酸异硬脂酸酯，羧基硬脂酸辛酯，羧基硬脂酸辛基十二烷基酯，马来酸二异硬脂酸酯，柠檬酸三异鲸蜡醇酯和庚酸、辛酸和庚酸脂肪烷基酯；多元醇酯，例如二辛酸丙二醇酯，二庚酸新戊二醇酯，和二异壬酸二甘醇酯；以及季戊四醇酯，例如四异硬脂酸季戊四醇酯；
- 25 - 矿物或合成来源的直链或支链烃，如挥发性或非挥发性液体石蜡，及其衍生物，石油凝胶，聚癸烯，氢化异丁烯，如 Parleam® 油；
- 含 8-26 个碳原子的脂肪醇，例如鲸蜡醇，硬脂醇，以及它们的混合物 (鲸蜡-硬脂醇)，辛基十二烷醇，2-丁基辛醇，2-己基癸醇，2-十一烷基十五烷醇，油醇或亚油醇；
- 30 - 烷氧基化、特别是乙氧基化脂肪醇，如油基醚-12 (oleth-12)，鲸蜡硬脂基醚-12 (ceteareth-12) 和鲸蜡硬脂基醚-20 (ceteareth-20)；

- 部分含烃和/或聚硅氧烷的氟化油, 例如在文献 JP-A-2295912 中描述的文献。氟化油的实例中值得一提的还包括: 由 BNFL 氟化学品公司以名称 “Flutec PC1[®]” 和 “Flutec PC3[®]” 销售的全氟甲基环戊烷和全氟-1, 3-二甲基环己烷; 全氟-1, 2-二甲基环丁烷; 全氟链烷烃, 如由 3M 公司以名称 “PF 5050[®]” 和 “PF 5060[®]” 销售的十二氟代环戊烷和十四氟代环己烷, 或由 Atochem 公司以名称 “Foralkyl[®]” 销售的溴代全氟辛基; 由 3M 公司以名称 “MSX 4518[®]” 销售的九氟甲氧基丁烷, 以及九氟代乙氧基异丁烷; 全氟吗啉衍生物, 如由 3M 公司以名称 “PF 5052[®]” 销售的 4-三氟甲基全氟吗啉;

10 - 聚硅氧烷油, 例如含直链或环状聚硅氧烷链的挥发性或非挥发性聚甲基硅氧烷 (PDMS), 其在室温下为液体或糊状, 特别是环聚二甲基硅氧烷 (cyclomethicones), 如环六聚硅氧烷; 含烷基、烷氧基或苯基作为侧链或端基的聚二甲基硅氧烷, 其中这些基团中含 2-24 个碳原子; 苯基聚硅氧烷, 例如苯基三甲基聚硅氧烷, 苯基二甲基聚硅氧烷, 15 苯基三甲基甲硅烷氧基二苯基硅氧烷, 二苯基二甲基聚硅氧烷, 二苯基甲基二苯基三聚硅氧烷, 2-苯基乙基三甲基甲硅烷氧基硅酸酯和聚甲基苯基硅氧烷;

- 它们的混合物。

以上所列的油中, 短语 “烃基油” 是指主要含碳原子和氢原子的油, 其中可任选地含有酯、醚、氟、羧酸和/或醇基团。

油相中可包含的其他脂肪成分例如有: 含 8-30 个碳原子的脂肪酸, 例如硬脂酸, 月桂酸、棕榈酸和油酸; 蜡, 例如羊毛脂、蜂蜡、巴西棕榈蜡或小烛树蜡, 石蜡, 褐煤蜡或微晶蜡, 地蜡或纯地蜡, 合成蜡, 如聚乙烯蜡, 经费-托合成 (Fischer-Tropsch) 的蜡; 树胶, 25 如聚硅氧烷胶 (聚二甲基硅氧烷共聚多元醇); 聚硅氧烷树脂, 如三氟甲基-C1-4 烷基聚二甲基硅氧烷和三氟丙基聚二甲基硅氧烷; 以及聚硅氧烷弹性体, 例如由 Shin-Etsu 公司以名称 “KSG” 销售的产品, 由 Dow Corning 公司以名称 “Trefil”, “BY 29” 或 “EPSX” 销售的产品, 或由 Grant Industries 以名称 “Gransil” 销售的产品。

30 本领域技术人员可采用不同方式对这些脂肪成分进行选择, 用以制备出具有所需特性的组合物, 例如在稠度或结构方面。

本发明的组合物中可仅含水相, 或包含水相和油相 (W/O 或 O/W 乳

化体), 或包含若干水相和一个油相(W/O/W 乳化体), 或包含一个水相和若干油相(O/W/O 乳化体), 因此其可构成溶液、凝胶或乳化体(单一或复合乳化体)形式。

- 5 组合物为乳化体形式时, 其中可不含乳化表面活性剂, 但其中也可含有至少一种乳化表面活性剂。可根据所得的乳化体(W/O 或 O/W 乳化体)经适宜方式对乳化表面活性剂进行选择。

- 10 对于 O/W 乳化体, 乳化表面活性剂例如可采用非离子乳化表面活性剂, 例如糖酯和醚, 如硬脂酸蔗糖酯, 椰油酸蔗糖酯, 以及硬脂酸脱水山梨醇酯和椰油酸脱水山梨醇酯的混合物, 其由 ICI 公司以名称 Arlatone 2121®销售; 多元醇酯, 特别是甘油酯和山梨醇酯, 如硬脂酸甘油酯、硬脂酸-2 聚甘油酯和硬脂酸脱水山梨醇酯; 甘油醚; 氧乙
- 15 烯化和/或氧丙烯醚, 如含 25 个氧乙基团和 25 个氧丙烯基团的氧乙醚、氧丙烯醚月桂醇醚(CTFA 命名为“PPG-25 月桂基醚-25(laureth-25)”), 以及含 7 个氧乙基团的 C₁₂-C₁₅ 脂肪醇混合物的氧乙醚(CTFA 命名为“C₁₂-C₁₅ Pareth-7”); 乙二醇聚合物, 如 PEG-100, 以及它们的混合物。

- 20 对于 W/O 乳化体, 适用的乳化表面活性剂中值得一提的例如有多元醇脂肪酯, 特别是甘油或山梨醇, 具体是异硬脂酸、油酸和蓖麻油酸的多元醇酯, 如由 Goldschmidt 公司以名称 Protegin W®销售的矿脂、油酸-3 聚甘油酯和异硬脂酸甘油酯、氢化蓖麻油和纯地蜡的混合物, 异硬脂酸脱水山梨醇酯, 二异硬脂酸聚甘油酯, 聚甘油-2 倍半异硬脂酸酯; 糖酯和醚, 如“二油酸甲基葡糖酯”; 脂肪酸酯, 如羊毛脂酸镁; 聚二甲基硅氧烷共聚多元醇和烷基聚二甲基硅氧烷共聚多元醇, 如由 Dow Corning 以名称 Dow Corning 5200 配制助剂销售的月桂基聚甲基硅氧烷共聚多元醇, 以及由 Goldschmidt 公司以名称 Abil EM 90®销售的鲸蜡基聚二甲基硅氧烷共聚多元醇, 以及它们的混合物。

乳化表面活性剂可以未经改性的形式加入, 或以与其他乳化表面活性剂和/或其他化合物如脂肪醇或油类的混合物的形式加入。

- 30 乳化剂还可采用两亲聚合物, 如改性丙烯酸类聚合物, 例如由 Goodrich 公司以名称 Pemulen 销售的产品; 含疏水链的 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸共聚物, 见于文献 EP-A-1069142, 结合在本发明中

酸及其衍生物； α -羧基酸，如乳酸和乙醇酸，以及它们的衍生物；视黄醇类（retinoids）化合物，如类胡萝卜素和维生素 A 衍生物；防晒剂；氢化可的松；褪黑激素；藻类，真菌，植物，酵母或细菌提取物；酶；DHEA 及其衍生物和代谢产物；抗菌活性成分，例如 2, 4, 4'-三氯-2'-羟基二苯基醚（或称三氯生），3, 4, 4'-三氯 N-碳酰苯胺（或称三氯卡班），以及上述酸，特别是水杨酸及其衍生物；消光剂，例如纤维；紧致剂；以及它们的混合物。

发泡表面活性剂

发泡表面活性剂中值得一提的包括：非离子、阳离子、两性和两性离子发泡表面活性剂以及它们的混合物。

非离子发泡表面活性剂例如可选自：烷基聚葡糖苷（APG），麦芽糖酯，聚甘油化脂肪醇，葡糖胺衍生物，例如 2-乙基己基-氧羰基-N-甲基葡糖胺，以及它们的混合物。值得一提的烷基聚葡糖苷更具体包括：十二烷基葡糖苷（烷基-C9/C11-聚葡糖苷（1.4）），例如由 Kao Chemicals 公司以名称 Mydol 10[®]销售的产品，由 Henkel 公司以名称 Plantaren 2000 UP[®]销售的产品，以及由 SEPPIC 公司以名称 Oramix NS 10[®]销售的产品；辛/癸酸葡糖苷，例如由 SEPPIC 公司以名称 Oramix CG 110[®]销售的产品；月桂基葡糖苷，例如由 Henkel 公司以名称 Plantaren 1200N[®]和 Plantacare 1200[®]销售的产品；以及椰油基葡糖苷，例如由 Henkel 公司以名称 Plantacare 818/UP[®]销售的产品。

阴离子表面活性剂具体可选自羧酸盐；氨基酸衍生物如肌氨酸盐，特别是酰基肌氨酸盐，例如月桂酰基肌氨酸钠或肉豆蔻酰基肌氨酸钠；烷基硫酸酯；烷基醚硫酸盐，例如月桂基醚硫酸钠和月桂基醚硫酸铵；磺酸盐，例如 α -烯烴磺酸盐；羟乙磺酸盐和酰基羟乙磺酸盐，例如椰油基羟乙磺酸钠；牛磺酸盐；磺基琥珀酸盐；烷基磺基乙酸盐；磷酸盐和烷基磷酸盐，例如月桂基磷酸盐；多肽；烷基聚葡糖苷的阴离子衍生物；脂肪酸皂，例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸或硬脂酸的钾盐或钠盐（月桂酸钾盐或钠盐，肉豆蔻酸钾盐或钠盐，棕榈酸钾盐或钠盐，或者硬脂酸钾盐或钠盐）；以及它们的混合物。

两性和两性离子表面活性剂可例如选自：甜菜碱，例如椰油基甜菜碱，月桂基甜菜碱，氧乙烯化月桂基甜菜碱或氧乙烯化硬脂基甜菜碱；N-烷基酰氨基甜菜碱，例如椰油酰氨基丙基甜菜碱；甘氨酸衍生

物, 例如 N-椰油基甘氨酸钠或甘氨酸钾; 磺基甜菜碱, 例如椰油基-酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱; 聚氨基羧酸烷基酯; 烷基两性乙酸盐, 例如 N-椰油基-N-羧甲基乙基-N-羧甲基乙二胺 N-二钠, 和 N-椰油基-N-羟乙基-N-羧甲基乙二胺 N-钠; 以及它们的混合物。

5 防晒剂

防晒剂可选自有机防晒剂和物理遮光防晒剂, 以及它们的混合物。

UV-A-活性和/或 UV-B-活性有机防晒剂的实例中值得一提的包括上文指出的以其 CTFA 命名的成分:

10 对氨基苯甲酸衍生物

- PABA,
- 乙基 PABA,
- 乙基二羟基丙基 PABA,
- 特别由 ISP 以名称 “Escalol 507” 销售的乙基己基二甲基

15 PABA,

- 甘油基 PABA,
- 由 BASF 公司以名称 “Uvinul P25” 销售的 PEG-25 PABA,

水杨酸衍生物:

20 三甲环己酯,

- 由 Haarmann 和 Reimer 以名称 “Neo Heliopan OS” 销售的水杨酸乙基己酯,

- 由 Scher 以名称 “Dipsal” 销售的水杨酸二丙二醇酯,

- 由 Haarmann 和 Reimer 以名称 “Neo Heliopan TS” 销售的水

25 杨酸三乙醇胺酯 (TEA),

二苯甲酰基甲烷衍生物:

- 由 Hoffmann La Roche 以商品名 “Parsol 1789” 销售的甲氧基二苯甲酰甲烷丁酯,

- 异丙基二苯甲酰甲烷,

30 肉桂酸衍生物:

- 由 Hoffmann La Roche 以商品名 “Parsol MCX” 销售的甲氧基肉桂酸乙基己酯,

作为参考；含经任选酯化或酰胺化琥珀酸端基的聚烯烃，例如在以下文献中描述的化合物：US-A-4234435，US-A-4708753，US-A-5129972，US-A-4931110，GB-A-2156799 和 US-A-4919179，其均结合在本发明中作为参考。含琥珀酸端基的聚烯烃中值得一提的具体包括含改性琥珀酸端基的聚异丁烯，如 Lubrizol 公司以名称 L2724 和 L2721 销售的产品。

对于所述的不含乳化表面活性剂的乳化体，其中乳化表面活性剂的用量可为 0-1% (重量)。对于其他乳化体，乳化剂(乳化表面活性剂和/或两亲聚合物)的用量可占组合物总重量的 0.01-10% (重量)，优选为 0.1-5% (重量)。

已知，本发明的所有组合物可包含常用于化妆品和皮肤学的辅剂，其他常规亲水或亲油增稠剂和/或胶凝剂；发泡表面活性剂；聚合物；滋润剂；润肤剂；亲水或亲油活性成分；自由基清除剂；螯合剂；抗氧化剂；防腐剂；酸化剂或碱化剂；香料；颜料；填料；成膜剂；染料，以及它们的混合物。这些不同辅剂的用量为其在所述领域的常规用量。

胶凝剂

胶凝剂的实例中值得一提的包括：亲水聚合物，如羧乙烯基聚合物，例如丙烯酸聚合物 carbomer；可溶于或分散于水相的 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸聚合物，例如由 Clariant 公司以名称“Hostacerin AMPS”销售的聚合物；合成天然聚合物，例如聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 或聚乙酸乙烯酯 (PVA)；多糖，例如瓜尔胶，黄原胶，和纤维素衍生物，例如羟乙基纤维素；水溶性或水可分散性聚硅氧烷衍生物，例如丙烯酸聚硅氧烷和阳离子聚硅氧烷。亲油胶凝剂如改性粘土或改性多糖也适用。

活性成分

适用于本发明组合物的活性成分的实例中值得一提的包括：滋润剂，如蛋白水解物，和多元醇如甘油，二醇例如聚乙二醇，以及糖衍生物；天然提取物；抗炎剂；procyanidol 低聚物；维生素，例如维生素 A (视黄醇)，维生素 C (抗坏血酸)，维生素 E (生育酚)，维生素 B5 (泛醇)，维生素 B3 (烟酰胺)，这些维生素的衍生物 (特别是酯)，以及它们的混合物；脲；咖啡因；去色素剂，如曲酸，氢醌和咖啡酸；水杨

- 甲氧基肉桂酸异丙酯,
- 由 Haarmann 和 Reimer 以商品名 “Neo Heliopan E 1000” 销售的甲氧基肉桂酸异戊酯,

- 5 - 西诺沙酯 (Cinoxate),
- 甲氧基肉桂酸二乙醇胺酯 (DEA),
- 甲基肉桂酸二异丙酯,
- 甘油基乙基己酸二甲氧基肉桂酸酯

β, β' -二苯基丙烯酸酯衍生物:

- 10 - 奥克立林, 特别是由 BASF 以商品名 “Uvinul N539” 销售,
- 氟双苯丙烯酸乙酯, 特别是由 BASF 以商品名 “Uvinul N35” 销售,

二苯酮衍生物:

- 15 - 由 BASF 以商品名 “Uvinul 400” 销售的二苯酮-1,
- 由 BASF 以商品名 “Uvinul D50” 销售的二苯酮-2,
- 由 BASF 以商品名 “Uvinul M40” 销售的二苯酮-3 或羟苯甲酮 (Oxybenzone),
- 由 BASF 以商品名 “Uvinul MS40” 销售的二苯酮-4,
- 二苯酮-5,
- 由 Norquay 以商品名 “Helisorb 11” 销售的二苯酮-6,
20 - 由 American Cyanamid 以商品名 “Spectra-Sorb UV-24” 销售的二苯酮-8,
- 由 BASF 以商品名 “Uvinul DS-49” 销售的二苯酮-9,
- 二苯酮-12

亚苄基樟脑衍生物

- 25 - 由 Chimex 以名称 “Mexoryl SD” 制造的 3-亚苄基樟脑,
- 由 Merck 以名称 “Eusolex 6300” 销售的 4-甲基亚苄基樟脑,
- 由 Chimex 以名称 “Mexoryl SL” 制造的亚苄基樟脑磺酸,
- 由 Chimex 以名称 “Mexoryl SO” 制造的樟脑苯甲炔甲硫酸铵,
- 由 Chimex 以名称 “Mexoryl SX” 制造的对苯二亚甲基二樟脑磺酸,
30 磺酸,
- 由 Chimex 以名称 “Mexoryl SW” 制造的聚丙烯酰氨基甲基亚苄基樟脑,

苯基苯并咪唑衍生物:

- 苯基苯并咪唑磺酸, 具体由 Merck 以商品名 “Eusolex 232” 销售,

5 - 由 Haarmann 和 Reimer 以商品名 “Neo Heliopan AP” 销售的
benzimidazilate,

三嗪衍生物:

- 由 Ciba-Geigy 以名称 “Tinosorb S” 销售的茴香三嗪
(anisotriazine),

10 - 乙基己基三嗪酮, 具体由 BASF 以商品名 “Uvinul T150” 销售,
- 由 Sigma 3V 以商品名 “Uvasorb HEB” 销售的二乙基己基丁酰
氨基三嗪酮,

苯基苯并三唑衍生物:

- 由 Rhodia Chimie 以名称 “Silatrizole” 销售的甲酚曲唑三
聚硅氧烷,

15 邻氨基苯甲酸衍生物:

- 由 Haarmann 和 Reimer 以商品名 “Neo Heliopan MA” 销售的
邻氨基苯甲酸薄荷醇酯,

咪唑啉衍生物

- 乙基己基二甲氧基亚苄基二氧咪唑啉丙酸酯,

20 丙二酸苄酯衍生物:

- 含丙二酸苄酯功能基的聚有机硅氧烷, 由 Hoffmann La Roche
以商品名 “Parsol SLX” 销售,

- 以及它们的混合物。

有机 UV 防晒剂更具体优选选自以下化合物:

25 - 水杨酸乙基己酯,

- 丁基甲氧基二苯甲酰甲烷,

- 甲氧基肉桂酸乙基己酯,

- 奥克立林,

- 苯基苯并咪唑磺酸,

30 - 对苯二亚甲基二樟脑磺酸,

- 二苯酮-3,

- 二苯酮-4,

- 二苯酮-5,
- 4-甲基亚苄基樟脑,
- benzimidazole,
- 茴香三嗪,
- 5 - 乙基己基三嗪酮,
- 二乙基己基丁酰氨基三嗪酮,
- 亚甲基双(苯并三唑基)四甲基丁基酚
- 甲酚曲唑三聚硅氧烷,
- 以及它们的混合物。

10 物理遮光防晒剂的实例中值得一提的包括二氧化钛或氧化锌, 其任选地为经包覆的微粒或纳米颗粒(纳米颜料)形式, 以及它们的混合物。值得一提的例如有: 亲水纳米钛, 由 Rhodia 公司以名称 Mirasun TIW60 销售, 以及亲油纳米钛, 由 Tayca 公司以名称 MT100T 销售。

颜料

15 颜料特别用于彩妆组合物中。颜料中值得一提的包括矿物颜料, 特别是金属氧化物, 如二氧化钛, 二氧化锆, 或二氧化铈, 还有氧化锌, 氧化铁或氧化铬, 铁蓝, 珠光颜料如经二氧化钛、氧化铁、天然颜料或氟氧化铍包覆的云母, 以及着色钛云母; 和有机颜料如炭黑和色淀, 其为酸性染料的钙、钡、铝或锆盐, 如卤素酸性染料, 偶氮染料

20 或蒽醌染料。

可对这些颜料进行处理以使其表面具有疏水性; 可根据本领域技术人员已知的方法进行该处理; 颜料具体可以经聚硅氧烷化合物如 PDMS 和/或聚合物包覆。

填料

25 填料的实例中除颜料外, 值得一提的包括: 二氧化硅粉末; 滑石粉; 聚酰胺颗粒, 特别是由 Atochem 公司以名称 Orgasol 销售的那些; 聚乙烯粉末; 基于丙烯酸共聚物的微球, 如由二甲基丙烯酸乙二醇酯/甲基丙烯酸月桂醇酯共聚物制得的那些, 其由 Dow Corning 公司以名称 Polytrap 销售; 膨化粉末, 如中空微球, 特别是由 Kemanord Plast

30 以名称 Expancel 销售的微球, 或由 Matsumoto 公司以名称 Micropearl F 80 ED 销售的微球; 天然有机材料的粉末, 如任选经交联的玉米淀粉, 小麦淀粉或稻米淀粉, 如采用辛烯基琥珀酸酐交联的淀粉粉末,

其由 National Starch 公司以名称 Dry-Flo 销售；聚硅氧烷树脂微球，如由 Toshiba Silicone 公司以名称 Tospearl 销售的那些；以及它们的混合物。

毋庸赘言，本领域技术人员会对加入本发明组合物中的任选辅剂进行精心选择，以使其可能的加入不会或基本不会对本发明组合物相关的内在有益特性造成不利影响。

本发明的组合物可以是凝胶、洗液、乳液、呈油性的膏霜或糊剂形式。这些组合物可由常规方法制备。由于所用的嵌段聚合物是水溶性的，其一般加入水相中。

10 本发明的组合物可用作角质物(皮肤、毛发、头皮、睫毛、眉毛、指甲或粘膜)的护理、处理、防护、清洁、卸妆和/或化妆用产品，如面部、手部或体用防护、处理或护理用膏霜，体用防护或护理乳液，或皮肤和/或粘膜(唇部)用凝胶或摩丝。

本发明的组合物中可含有防晒剂，因此其还可用作防晒产品。

15 该组合物可用于化妆，特别是皮肤、眉毛、睫毛和唇部的化妆，如面霜，粉底，睫毛膏或唇膏。这类产品中一般含有颜料。

本发明组合物还可用作面部皮肤和/或身体皮肤和/或毛发的清洁用洗除式产品或免洗式产品，例如护发产品，其中包含护发和头发调理产品。

20 本发明的一个主题是上述美容组合物用作洗除式或免洗式发用产品的美容用途。

本发明的一个主题是上述美容组合物用作皮肤和/或眼部的清洁和/或卸妆用产品的美容用途。

25 本发明的主题还有上述美容组合物用作皮肤，毛发，头皮，睫毛，眉毛，指甲或粘膜用护理产品的美容用途。

本发明的主题还有上述美容组合物用作彩妆产品的美容用途。

本发明的主题还有上述美容组合物用作防晒产品(用于日光和/或人工晒黑机械的紫外线辐射的防护)的美容用途。

30 本发明的另一主题是一种角质物如皮肤、头皮、毛发、睫毛、眉毛、指甲或粘膜的护理用非治疗性美容方法，其特征在于在角质物上应用上述美容组合物。

实施例

采用 RS150 型流变仪 (Haake) 通过流变学说明聚合物的胶凝能力, 操作在受控应力下进行, 流变仪上加装有几何学上 $35\text{mm}/2^\circ$ 锥/板。Paltier 效应温度控制系统可使试样的温度在测量过程中保持在 20°C 。采用流量和动态方式对流变学进行特征描述。

5 流量测定:

进行测定时施加上升应力坡度和下降应力坡度, 其在 0Pa 高至相应于剪切速率 500s^{-1} 的应力值间保持平衡。这些测定可评估被测体系在剪切速率为 0.001s^{-1} , 0.01s^{-1} 和 100s^{-1} 下的粘度。

动力学测定:

- 10 在 10^{-2} 和 1Hz 条件下测定线性粘弹特性域的界限, 其中试样经受一系列固定频率的正弦应力作用, 以及经受一系列位于上下限之间呈对数分布的递增振幅的正弦应力作用, 其中递增率为 5 点/10。对线性粘弹性特性的描绘通过: 试样经一系列在频率 $10^{-2} - 10^2\text{Hz}$ 间呈对数分布的 20 个正弦应力作用, 其中形变幅度是恒量, 并且位于上述线性域之内。这些测定可估测出位于线性粘弹性域内的 1Hz 下的复数模量 G^* 和 1Hz 下的损耗角 δ 。 G^* 和 δ 是用于测定粘弹性流体物理性质的粘弹性参数, 在 H. A. Barnes, J. F. Hutton 和 K. Walters 著《流变学介绍》第 46 - 54 页 (Elsevier 1989 出版) 中有所解释。模量 G^* 等于弹性模量 G' (储能模量) 和损耗模量 G'' (损耗模量) 的平方值之和的平方根值。损耗角 δ 的正切值等于 G''/G' 之比。

在以下实施例中, 采用阴离子聚合作用制备三嵌段聚合物。

实施例 1: 含 0.6% (重量) 的聚苯乙烯 (2500g/mol)-聚丙烯酸钠 (29800g/mol)-聚苯乙烯 (2500g/mol) 三嵌段聚合物的水溶液。在该嵌段聚合物中, 聚合物嵌段 A 的含量占三嵌段聚合物总重量的 85.63% 。

- 25 可通过在 25°C 下将足量聚合物粉末经搅拌简单溶于软化水中制备该溶液。该溶液的制备不需要特殊的分散步骤。该溶液是透明和胶凝的。

流量流变学测定

粘度 (0.001s^{-1}) = $2000\text{Pa}\cdot\text{s}$

- 30 粘度 (100s^{-1}) = $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$

动态流变学测定

$G^*(1\text{Hz}) = 45\text{Pa}$

$$\delta(1\text{Hz}) = 8^\circ$$

- 聚苯乙烯(2500g/mol)-聚丙烯酸钠(29800g/mol)-聚苯乙烯(2500g/mol)三嵌段聚合物在低浓度(0.6%)下具有胶凝能力。该溶液具有显著的剪切稀化特性,和显著的弹性特征。该聚合物的胶凝能力在不同批量间是可再现的。

实施例 2: 含 3% (重量) 的聚苯乙烯(2500g/mol)-聚丙烯酸钠(29800g/mol)-聚苯乙烯(2500g/mol)三嵌段聚合物的水溶液。在该嵌段聚合物中, 聚合物嵌段 A 的含量占三嵌段聚合物总重量的 85.63%。

- 可通过在 25℃ 下将足量聚合物粉未经搅拌简单溶于软化水中制备该溶液。该溶液的制备不需要特殊的分散步骤。该溶液是透明和胶凝的。

流量流变学测定

$$\text{粘度}(0.001\text{ s}^{-1}) = 20000\text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$\text{粘度}(100\text{ s}^{-1}) = 8\text{ Pa}\cdot\text{s}$$

- 15 动态流变学测定

$$G^*(1\text{Hz}) = 1200\text{Pa}$$

$$\delta(1\text{Hz}) = 4^\circ$$

- 聚苯乙烯(2500g/mol)-聚丙烯酸钠(29800g/mol)-聚苯乙烯(2500g/mol)三嵌段聚合物在质量浓度为 3% 的胶凝能力高于其浓度为 0.6% 的胶凝能力。其弹性特征更为明显。该聚合物的胶凝能力在不同批量间是可再现的。

实施例 3: 含 2% (重量) 的聚苯乙烯(2500g/mol)-聚丙烯酸钠(29800g/mol)-聚苯乙烯(2500g/mol)三嵌段聚合物的水溶液。在该嵌段聚合物中, 聚合物嵌段 A 的含量占三嵌段聚合物总重量的 85.63%。

- 25 可通过在 25℃ 下将足量聚合物粉未经搅拌简单溶于软化水中制备该溶液。得到透明凝胶。

动力方式的流变学测定

采用加装有锥板几何学 25mm/0.04rad 的流变测定 RFS III 流变仪, 在以下条件下进行这些测定:

- 30 - 应变=0.15% 以便确立线性粘弹性条件,
- 频率变化为 0.01 rad/s 至 100 rad/s,

在频率为 1 rad/s 条件下测出的储能模量和损耗模量值如下:

$$G'(1 \text{ rad/s}) = 350 \text{ Pa}$$

$$G''(1 \text{ rad/s}) = 50 \text{ Pa}$$

这些结果表明三嵌段聚合物在 2 % (重量) 聚合物浓度下具有良好的胶凝特性。

5 实施例 4:

制备三嵌段聚合物和二嵌段聚合物混合物的水溶液。该水溶液中含 0.6 % (重量) 的聚苯乙烯 (2500g/mol)-聚丙烯酸钠 (29800g/mol)-聚苯乙烯 (2500g/mol) 三嵌段聚合物, 和 0.6 % (重量) 的聚苯乙烯 (3600g/mol)-聚氧乙烯 (7000g/mol) 二嵌段聚合物。

- 10 可通过在 25℃ 下将足量聚合物粉末经搅拌简单溶于软化水中制备该溶液。所得溶液是透明和胶凝的。

流量流变学测定

$$\text{粘度}(0.01 \text{ s}^{-1}) = 3000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$\text{粘度}(100\text{s}^{-1}) = 1\text{Pa}\cdot\text{s}$$

- 15 动态流变学测定

$$G^*(1\text{HZ}) = 220\text{Pa}$$

$$\delta(1\text{HZ}) = 7^\circ$$

对照试验

- 20 将实施例 3 所得的三嵌段聚合物和二嵌段聚合物混合物的胶凝能力与三嵌段聚合物 (实施例 1) 的胶凝能力、以及二嵌段聚合物本身的胶凝能力相对照。为评估二嵌段聚合物的胶凝能力, 制备含 0.6 % (重量) 的聚苯乙烯 (3600g/mol)-聚氧乙烯 (7000g/mol) 二嵌段聚合物的水溶液。

- 25 可通过在 25℃ 下将足量聚合物粉末经搅拌溶于软化水中制备该溶液。所得溶液是透明且为流体。

流量流变学测定

$$\text{粘度}(0.01 \text{ s}^{-1}) = 0.012 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$\text{粘度}(100\text{s}^{-1}) = 0.09\text{Pa}\cdot\text{s}$$

- 30 聚苯乙烯 (3600g/mol)-聚氧乙烯 (7000g/mol) 二嵌段聚合物可以 0.6 % (重量) 的浓度溶于水, 但其在该浓度下没有令水胶凝的能力。

另一方面, 如在实施例 3 的流变学测定中所示, 将聚苯乙烯

(2500g/mol)-聚丙烯酸钠(29800g/mol)-聚苯乙烯(2500g/mol)三嵌段聚合物与聚苯乙烯(3600g/mol)-聚氧乙烯(7000g/mol)二嵌段聚合物共用可在较低质量浓度(每种聚合物 0.6%)制得胶凝的水溶液。

- 由此可以发现协同作用, 因为共用所达到的胶凝特性比分别应用含 0.6% 二嵌段聚合物和三嵌段聚合物的胶凝特性高得多(参见实施例 1 和上述结果)。这些结果表明离子三嵌段聚合物 B-A-B 和中性二嵌段聚合物 A'-B 的混合物具有协同胶凝作用。

实施例 5: 表面活性剂对胶凝能力的作用

- 该实施例用于说明在表面活性剂存在下, 本发明所用聚合物胶凝能力的保持。

制备含 1.2% (重量) 的聚苯乙烯(2500g/mol)-聚丙烯酸钠(29800g/mol)-聚苯乙烯(2500g/mol)三嵌段聚合物的水溶液。其中通过在 25℃ 下将足量聚合物粉末经搅拌简单溶于软化水中。该溶液是透明和胶凝的。

- 不含表面活性剂的情况下:

流量流变学测定

粘度(0.01 s^{-1}) = 500 Pa·s

粘度(100 s^{-1}) = 1 Pa·s

含 0.24% 非离子表面活性剂(PEG-100 硬脂酸酯)的情况下:

- 粘度(0.01 s^{-1}) = 500 Pa·s

粘度(100 s^{-1}) = 1 Pa·s

含 1.2% 非离子表面活性剂(PEG-100 硬脂酸酯)的情况下:

粘度(0.01 s^{-1}) = 40 Pa·s

粘度(100 s^{-1}) = 0.4 Pa·s

- 尽管胶凝能力在该含量的表面活性剂存在下会稍有降低, 但仍存在。

组合物实施例

以下的本发明乳化体的实施例仅用于说明, 并非是限定性的。除非特别指出, 其中的用量均为重量百分比。

- 实施例 6: 抗老化浆剂

聚苯乙烯 (2500g/mol)-聚丙烯酸钠 (29800g/mol)-聚	
苯乙烯 (2500g/mol) 三嵌段聚合物	0.6%
防腐剂	0.2%
抗坏血酸	10%
二丙二醇	5%
软化水	84.2%

通过将三嵌段聚合物溶于含防腐剂、抗坏血酸和二丙二醇的软化水中, 搅拌 2 小时制备该浆剂。

- 5 聚苯乙烯 (2500g/mol)-聚丙烯酸钠 (29800g/mol)-聚苯乙烯 (2500g/mol) 三嵌段聚合物本身可令水相增稠。由此制得具有宜人结构的抗老化浆剂。

实施例 7: 体用乳液 (不含乳化表面活性剂的 O/W 乳化体)

水相

聚苯乙烯 (2500g/mol)-聚丙烯酸钠 (29800g/mol)-聚苯	
乙烯 (2500g/mol) 三嵌段聚合物	0.52%
防腐剂	0.2%
去离子水	84.28%

油相

Parleam 油	9%
环六聚二甲基硅氧烷	6%

步骤:

- 10 将聚合物溶于含防腐剂的软化水中, 搅拌 2 小时制备水相。然后经搅拌缓慢将油相加入水相中。

聚苯乙烯 (2500g/mol)-聚丙烯酸钠 (29800g/mol)-聚苯乙烯 (2500g/mol) 三嵌段聚合物本身可令水相胶凝, 并可令油相完全乳化。由此制得可用作体用乳液的宜人的胶凝乳化体。

实施例 8: 滋润霜 (不含乳化表面活性剂的 O/W 乳化体)

水相

聚苯乙烯 (2500g/mol)-聚丙烯酸钠 (29800g/mol)-聚苯乙烯	
(2500g/mol) 三嵌段聚合物	2.6%
防腐剂	0.2%

软化水	82.2%
油相	
Parleam 油	9%
环六聚二甲基硅氧烷	6%

步骤:

将聚合物溶于含防腐剂的软化水中，搅拌 2 小时制备水相。然后经搅拌缓慢将油相加入水相中。

- 5 聚苯乙烯 (2500g/mol)-聚丙烯酸钠 (29800g/mol)-聚苯乙烯 (2500g/mol) 三嵌段聚合物本身可令水相胶凝，并可令油相完全乳化。由此制得可用作滋润霜的宜人的胶凝乳化体。