

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08F220/04

A61K 7/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99809497.8

[43]公开日 2001年9月12日

[11]公开号 CN 1312828A

[22]申请日 1999.6.14 [21]申请号 99809497.8

[30]优先权

[32]1998.6.15 [33]US [31]60/089,216

[86]国际申请 PCT/US99/13406 1999.6.14

[87]国际公布 WO99/65958 英 1999.12.23

[85]进入国家阶段日期 2001.2.9

[71]申请人 联合碳化化学品及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 D·R·巴瑟特

K·R·奥勒森

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

权利要求书2页 说明书15页 附图页数0页

[54]发明名称 碱溶性胶乳增稠剂

[57]摘要

此中所公开的是碱溶性增稠剂,其含有以下物质的反应产物:(A) 不饱和羧酸单体,(B)不同于单体(A)的单烯键不饱和单体和(C)可与单体(A)和(B)聚合的疏水的烷氧化大单体。不同于单体(A)的单烯键不饱和单体含有甲基,优选为丙烯酸酯并更优选为丙烯酸甲酯。公开的聚合物在 pH 值为约 4.5-6.0 时可以溶解,由此使所述聚合物 尤其适用于化妆品组合物。

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

## 权 利 要 求 书

1. 含有以下物质的反应产物的聚合物:
- (A) 不饱和羧酸单体;
- 5 (B) 不同于单体(A)的单烯键不饱和单体; 和
- (C) 含有疏水部分和烷氧化部分并且可以与单体(A)和单体(B)聚合的大分子单体;
- 其特征在于:
- (i) 单烯键不饱和单体(B)含有甲基; 和
- 10 (ii) 在 pH 小于约 6.0 时, 所述聚合物粘度至少为 10,000 cP.
2. 权利要求 1 的聚合物, 其中疏水大分子单体为含有单羟基表面活性剂与单烯键不饱和异氰酸酯的反应产物的聚氨酯单体。
3. 权利要求 1 的聚合物, 其中单体(B)为丙烯酸酯。
4. 权利要求 3 的聚合物, 其中单体(B)为丙烯酸甲酯。
- 15 5. 权利要求 1 的聚合物, 其含有占所述聚合物总重量约 20-80%(重量)的单体(B)。
6. 权利要求 1 的聚合物, 其中不饱和羧酸单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸及其混合物。
7. 权利要求 1 的聚合物, 其含有占所述聚合物总重量约 20-70% (重量)的单体(A)。
- 20 8. 权利要求 2 的聚合物, 其中单羟基表面活性剂为烷氧化的脂族醇或烷基酚。
9. 权利要求 8 的聚合物, 其中所述单羟基表面活性剂具有下式结构:
- 25 
$$R-O-(CH_2-CHR'O)_m-(CH_2-CH_2O)_n-H$$
- 其中 R 为含有 6-30 个碳原子的烷基或含有 8-30 个碳原子的烷基芳基, R' 为 C1-C4 烷基, n 为约 6-150 的平均数, 并且 m 为 0-50 的平均数, 条件是 n 至少等于 m 并且  $n+m=6-150$ 。

10. 权利要求 2 的聚合物, 其中所述单体(C)为所述单羟基表面活性剂与 $\alpha,\alpha$ -二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯的聚氨酯反应产物。

11. 权利要求 1 的聚合物, 其中大分子单体的疏水部分为源于植物的脂族醇。

5 12. 权利要求 11 的聚合物, 其中所述醇具有约 20-24 个碳原子。

13. 权利要求 12 的聚合物, 其中所述醇为山萘醇。

14. 权利要求 1 的聚合物, 其含有占所述聚合物总重量约 0.5-60%(重量)的单体(C)。

10 15. 权利要求 1 的聚合物, 其含有占所述聚合物总重量约 35-45%(重量)的单体(A), 约 45-55%(重量)的单体(B)以及约 5-15%(重量)的单体(C)。

16. 含有权利要求 1 的聚合物和水的组合物。

17. 权利要求 16 的组合物, 其进一步含有至少一种个人护理组分。

15 18. 权利要求 16 的组合物, 在 pH 小于约 6.0 时, 其粘度为至少 20,000 cP。

# 说明书

## 碱溶性胶乳增稠剂

### 5 发明领域

本发明涉及碱溶性的胶乳聚合物，尤其在 pH 小于约 6 时具有增强的粘度的胶乳聚合物。

### 10 发明背景

此处所用术语“碱溶性增稠剂”是指一些胶乳聚合物，当加入足量的碱使 pH 升高至一个有效水平(使胶乳聚合物在水介质中溶解)时，所述胶乳聚合物能溶于水介质中。

15 碱溶性增稠剂在工业上具有许多用途，如用于涂料组合物如乳胶漆。这些碱溶性增稠剂公开于如美国专利第 4514552 号(公开于 1985 年 4 月 30 日)；第 4722962 号(公开于 1988 年 2 月 2 日)和第 5292828 号(公开于 1994 年 3 月 8 日)。这些碱溶性增稠剂通常含有以下物质的水乳液反应产物：(A) 单烯键不饱和羧酸，如甲基丙烯酸，(B) 不同于单体(A)的单烯键不饱和单体如丙烯酸乙酯和(C) 含有疏水部分和烷氧化部分并且可以与单体(A)和单体(B)聚合的大分子单体。通常  
20 大分子单体为聚氨酯单体(urethane monomer)，它为一羟基表面活性剂与单烯键不饱和单异氰酸酯的聚氨酯反应产物。通常所述一羟基表面活性剂含有一个乙氧基化或丙氧基化的脂族醇或烷基酚。

通常当 pH 大于 6.0，通常为约 6.5 或更高时，如上所述的碱溶性增稠剂开始溶解并且具有增大的粘度。通常当 pH 达到 7.5 或更高  
25 时获得最大粘度。因此这些碱溶性增稠剂不能广泛用于个人护理品中，如头发护理和皮肤护理组合物，因为个人护理组合物通常要求在皮肤的 pH 时如约 6.5 至 6.8，或更低时具有明显增加的粘度。

因此，需要在 pH 小于约 6.0 时粘度增加的、改进的碱溶性增稠

剂。

### 发明概述

5 通过本发明，可以提供适用于个人护理品如头发护理组合物和皮肤护理组合物的碱溶性胶乳聚合物。本发明聚合物包含以下物质的反应产物：(A) 不饱和羧酸单体，(B) 不同于(A)的单烯键不饱和单体和(C) 含有疏水部分和烷氧化部分并且可与(A)和(B)聚合的大分子单体。非常奇怪的是，根据本发明，已经发现当单烯键不饱和单体(B)含有一个甲基时(优选为丙烯酸甲酯)，在 pH 为约 4.5 至 6 时所述聚合物溶解，由此使所述聚合物适用于个人护理品。另外，根据  
10 本发明，非常惊奇地发现：在制备所述大分子单体时采用长链脂族醇可以获得具有所需剪切变稀性质的聚合物。

### 发明详述

15 根据本发明，适用的不饱和羧酸单体通常为 $\alpha,\beta$ -单烯键不饱和羧酸。优选的羧酸单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸及其混合物。尤其优选甲基丙烯酸。羧酸单体的浓度通常约为所述聚合物总重量的 20-70%(重量)，优选约 20-50%(重量)并更优选约 35-45%(重量)。羧酸单体的量优选足以提供与碱如氢氧化钠反应时可溶并且提供粘度增加的聚合物结构。  
20

根据本发明，不同于单体(A)的单烯键不饱和单体含有一个甲基。优选该单体为丙烯酸酯。更优选该单体为丙烯酸甲酯。通常所述不同于单体(A)的单烯键不饱和单体的量为所述聚合物总重量约 20-80%(重量)，优选约 30-65%(重量)，更优选约 45-55%(重量)。  
25

适用于本发明的大分子单体含有一个疏水部分、一个烷氧化部分，并且可以与单体(A)和(B)进行聚合。此处所用术语“大分子单体”是指含有两个或更多个化合物的反应产物的可聚合单体。这些大分子单体包括如具有烯不饱和并且用疏水脂肪链终止的烷氧化如乙

氧基化或丙氧基化的单体。不饱和、可聚合部分的实例包括选自以下的部分：含有乙烯基的部分、甲基丙烯酰基、马来酰基、衣康酰基、巴豆酰基、不饱和的氨基甲酸酯部分、半酯马来酰基、半酯衣康酰基、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-O-}$ 、甲基丙烯酰胺和取代的甲基丙烯酰胺。疏水部分的实例包括选自以下的部分：直链或支链、饱和或不饱和并且每个分子具有至少 6 个碳原子，优选具有约 6 至 30 个碳原子的烷基、烷芳基即烷芳基或芳烷基、或芳基。

5 优选的大分子单体为聚氨酯单体，它们包含一羟基表面活性剂与单烯键不饱和异氰酸酯的反应产物。优选所述聚氨酯单体为由单羟基、非离子表面活性剂与单烯键不饱和单异氰酸酯反应所得的非离子聚氨酯产物，优选无酯基，如 $\alpha,\alpha$ -二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯。单羟基非离子表面活性剂本身已为人熟知并且通常为烷氧基化如乙氧基化的、含有加成的用来提供所述分子的亲水部分的氧乙烯的疏水物。所述疏水物通常为脂族醇或烷基酚，其中含有至少 6 个碳原子、优选约 6 至 30 个碳原子的碳链提供表面活性剂的疏水部分。这些表面活性剂的例子有环氧乙烷与十二醇或辛基酚或壬基酚的加成物，它们已有商品供应并且每摩尔疏水物含有约 5 至约 150，  
10 优选 25 至 60 摩尔的氧乙烯。其它疏水取代基公开于如 1996 年 1 月 30 日的美国专利第 5488180 号的疏水配合物适用于本发明。

20 在本发明的一个优选方面，表面活性剂的疏水部分包括含有约 20 至 24 个碳原子的脂族醇。更优选所述脂族醇来源于植物。还更优选所述脂族醇为山萘醇。

适用于制备聚氨酯单体的单烯键不饱和异氰酸酯可以为能有效形成所需氨酯键(urethane linkage)的异氰酸酯。优选所述异氰酸酯为单烯键不饱和单异氰酸酯。可以使用任何可共聚的不饱和物，如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯不饱和物。也可使用烯丙基不饱和物如由烯丙醇制备的不饱和物。优选以羟基官能衍生物的形式(即通过使  $\text{C}_2\text{-C}_4$  的单环氧化物如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷与丙烯酸或甲基丙  
25

烯酸反应从而生成羟基酯得到)存在的这些物质, 优选与等摩尔比的有机二异氰酸酯如甲苯基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯反应。所述优选的单烯键单异氰酸酯为苯乙烯基如 $\alpha,\alpha$ -二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯, 并且这种不饱和单异氰酸酯缺少酯基, 因而它形成缺少这个基团的氨基甲酸酯。在制备大分子单体时单烯键不饱和异氰酸酯与所用单羟基表面活性剂的数量比(摩尔比)通常约为 0.1-2.0 比 1, 优选约 1.0 比 1.0。

通常单体(C)的量为所述聚合物总重量的约 0.5-60%(重量), 优选约 5-50%(重量), 更优选约 5-15%(重量)。通常所述大分子单体的分子量为每克摩尔约 400-8000 克。此处所用术语“分子量”是指重均分子量。测量重均分子量的技术为本领域的技术人员所熟知。这样的一种技术为凝胶渗透色谱。制备这些大分子单体的更详细内容为本领域的技术人员所熟知并且公开于如美国专利第 4514552、4801671、5292828 和 5294693 号。

除了上述的具体单体外, 还可以采用其它单体来制备本发明聚合物。例如, 如同常见的碱溶性胶乳聚合物, 可以将多烯键不饱和单体共聚成所述聚合物。它们的实例有二丙烯酸乙二酯或二甲基丙烯酸乙二酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯或 1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯苯等。本领域的技术人员熟悉这些其它单体和适于本发明共聚的其它单体的其它详细情况。这些其它单体通常占所述聚合物总重量的 0%至约 10%(重量)。

上述各类单体中的一种或多种单体可以分别用于制备本发明聚合物。另外, 除了每类中的特定单体外, 本领域的技术人员应该认识到: 本发明还可使用属于此类单体的其它单体。这些单体通常有商品供应。

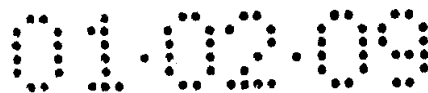
本发明的胶乳聚合物被制备成胶体的形式即水分散体, 并且可以在链转移剂和引发剂的存在下通过乳液聚合来制备。有关乳液聚合的方法和条件的详细内容为本领域技术人员所熟知。例如参见公

开于 1997 年 5 月 13 日的美国专利第 5629375 号。然而，所述聚合通常在温度约 35°C 至 90°C 下的水介质中进行。压力不是关键而取决于所用单体的性质。

5 在所述聚合中通常不采用链转移剂。然而，如果采用链转移剂，它们在聚合反应中的存在浓度通常为总单体量的约 0.01%(重量)至 5%(重量)，优选约 0.1%(重量)至 1%(重量)。可以采用水溶性和水不溶性的链转移剂。易溶水的链转移剂的例子为烷基硫醇和芳基硫醇如丁硫醇、巯基乙酸、巯基乙醇、3-缩硫醇-1,2-丙二醇和 2-甲基-2-丙硫醇。基本上不溶于水的链转移剂的例子包括如叔十二烷基硫醇、  
10 苯基硫醇、季戊四醇四巯基丙酸酯、十八硫醇、十四硫醇和 2-乙基己基-3-巯基丙酸酯。

在实施乳液聚合时优选使用足够浓度的引发剂以引发所述聚合反应。它通常为加入单体重量的约 0.01%至 3%(重量)。然而，引发剂的浓度优选为加入单体重量的约 0.05%至 2%(重量)，最优选约 0.1%  
15 至 1%(重量)。在实例中所用的具体浓度取决于进行反应的具体单体混合物和所用的引发剂，其详细内容为技术领域技术人员所熟知。合适的引发剂的例子包括过氧化氢、过乙酸、叔丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化氢、二苯甲酰基过氧化物、苯甲酰基过氧化氢、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化氢)己烷、过苯甲酸、  
20 过新戊酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯、二月桂酰基过氧化物、二辛酰基过氧化物、二硬脂酰过氧化物、二苯甲酰过氧化物、过碳酸氢二异丙酯、过碳酸氢二癸酯、二 cicosyl 过碳酸氢酯、过苯甲酸二叔丁酯、2,2'-偶氮二-2,4-二甲基戊腈、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、过磷酸钠、偶氮二异丁腈以及其它已知的引发剂。也可采用氧化-还原催  
25 化剂系统如过硫酸钠-甲醛合次硫酸氢钠、叔丁基过氧化氢-异抗坏血酸、叔丁基过氧化氢-过硫酸钠-甲醛合次硫酸氢钠、异丙基苯过氧化氢-偏亚硫酸氢钠、过氧化氢-抗坏血酸以及其它已知的氧化-还原系统。另外，正如本领域的技术人员所熟知的那样，如果需要，可以





加入微量的金属离子作为活化剂以提高聚合反应速率。

对于本发明而言，用于本聚合反应的具体表面活性剂并不是关键。典型的表面活性剂包括阴离子表面活性剂如月桂基硫酸钠、十三烷基醚硫酸钠、磺基琥珀酸二酯和烷基芳基聚醚磺酸的钠盐；和非离子表面活性剂如烷基芳基聚醚醇以及环氧丙烷的环氧乙烷缩合物、丙二醇的加合物。优选选择引发剂和表面活性剂以减小最终产物的臭味。

通常含有本发明胶乳聚合物的反应产物的固体(即聚合物)含量为胶乳和水重量的约 10-65%(重量)，优选约 20-50%(重量)。通常胶乳聚合物的粒度为约 0.1-1.0 微米。本发明的胶乳聚合物的 Tg 通常为约 20°C 至 60°C。此处所用术语“Tg”是指聚合物的玻璃化转变温度。测量聚合物的玻璃化转变温度的方法为本领域技术人员所熟知。一种方法为如差示扫描量热法。预测聚合物的玻璃化转变温度的尤其有用的方法为 Fox 公式

$$1/Tg(\text{聚合物}) = x_1/Tg_1 + x_2/Tg_2 + x_3/Tg_3 + \dots + x_n/Tg_n \quad (1)$$

其中  $x_i$  为共聚物中组分 i 的重量份数， $Tg_i$  为组分 i 的均聚物的玻璃化转变温度。均聚物的玻璃化转变温度可以在公开获得的资源如聚合物手册中找到。

通常本发明胶乳聚合物的粘度为约 5 至 1500 厘泊(“cP”)，它是在 20°C 下用配备 2 号轴的 Brookfield 粘度计以每分钟 60 转的速度测量非中和形式的、固体含量为 20-50%(重量)的组合物所得。本发明的胶乳聚合物的分子量通常为每克摩尔约  $10^4$  至  $10^7$  克，优选约 200000 至 1000000 克。

根据本发明，当 pH 小于约 6.0，优选 pH 为约 4.5 至 6.0，最优选 pH 为约 5.0 至 6.0 时，所述胶乳聚合物开始溶于水介质。明显溶解(即最大粘度的 90%)，优选出现于 pH 约 7.5 或更低，更优选 pH 约 7.0 或更低。所述溶解通过导入合适的碱如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、胺如三乙胺和本领域技术人员熟知的其它碱性物质来进行。

所述胶乳聚合物溶解后，水介质的粘度明显增加。优选根据本发明，含有本发明可溶性聚合物的含水组合物在 pH 小于约 6.0 时的粘度大于约 10000cP，优选大于约 20000 cP，更优选大于约 40000 cP，最优选大于约 60000 cP。除非另有说明，测量可溶性聚合物粘度的条件为：聚合物的浓度为含水组合物总重量的 1.0%(重量)，采用 Brookfield LVT DV-II 粘度计，20℃，3 号轴，转速为 12rpm。

非常奇怪的是，根据本发明，人们已经发现通过使用具有约 20 至 24 个碳原子的直链脂族醇作为疏水物来制备大分子单体，在其溶解态的本发明聚合物具有所需的剪切变稀特性。下面为表 1 的数据。

表 1

轴速 (rpm)	粘度, cPs
0.3	1658550
0.6	895220
1.5	396200
3.0	213860
6.0	115430
12.0	62300
30.0	27575
60.0	14885

总之，本发明聚合物尤其适合用作含水组合物的增稠剂，即增粘剂(viscosifiers)。通常，获得增稠效果的聚合物用量为组合物总重量的约 0.05%至约 5%(重量)。聚合物的具体用量将取决于具体的最终用途并且可以由本领域的技术人员来确定。

另外，在本发明的组合物中，可以采用其它组分如表面活性剂、防腐剂、辅助增稠剂如多糖醚、溶剂和本领域技术人员所熟知的其它物质。

此处所述的聚合物适用于各种含水体系如纺织涂料(编织或非编织)、乳胶漆制剂、化妆品制剂、颜料分散体和颜料浆、牙膏、润手

乳液、液体洗涤剂、骤冷剂、农用化学品、混凝土添加剂、传动液、  
废水处理(絮凝剂)、紊流减阻、汽车涂料(OEM漆和修补漆)、建筑涂  
料、工业涂料等。其它用途包括如造纸、矿物加工、盐水增粘  
(viscosification)、超强吸收、改进的油回收、个人护理品、生物药物、  
5 药物等。

本发明聚合物尤其适用于个人护理组合物，如头发护理组合物  
和皮肤护理组合物。典型的个人护理组合物包括本发明聚合物、水  
和合适的个人护理组分。

此处所用术语“个人护理组分”包括但不限于活性组分如杀  
10 精子剂、杀病毒剂、止痛剂、麻醉剂、抗生素、抗菌剂、防腐剂、  
维生素、皮脂类固醇、抗真菌剂、血管扩张剂、荷尔蒙、抗组胺药、  
自体有效物质、kerolytic agent、抗腹泻剂、抗脱发剂、抗炎药、青  
光眼治疗剂、干眼治疗组合物(dry-eye compositions)、伤口愈合剂、  
剥离剂、防晒剂、抗氧剂、酶、抗感染剂等，以及溶剂、稀释剂和  
15 辅剂如水、乙醇、异丙醇、高级醇、甘油、丙二醇、山梨醇、防腐  
剂、表面活性剂、薄荷醇、桉树油、其它香精油、香料、粘度调节  
剂、非本发明聚合物的那些聚合物等。

这些其它的聚合物包括如天然存在和合成的中性、阳离子、阴  
离子和两性聚合物如多糖醚、透明质酸、聚醚和聚羧酸。所述多糖  
20 包括天然存在的、生物合成的和衍生的糖聚合物或其混合物。这些  
物质包括由糖苷键相连的单糖单元组成的高分子量聚合物。这些物  
质可以包括如整个淀粉和纤维素系列、果胶、脱乙酰壳多糖、壳多  
糖、海藻产品如琼脂和角叉菜胶、海藻酸盐；天然胶如瓜耳胶、阿  
拉伯胶和黄蓍胶；生物衍生胶如黄原胶等。普通的多糖包括常规用  
25 于制备纤维素醚的纤维素如化学棉(chemical cotton)、棉绒、木浆、  
碱性纤维素等。这些物质均有商品供应。多糖的分子量通常为每克  
摩尔约 10000 至 2000000 克。

优选通过使多糖与烯化氧如氧乙烯、氧化丙烯或氧丁烯反应从

而对多糖进行醚化物。醚取代量通常为每摩尔多糖醚约 1.5-6, 优选约 2-4 摩尔的醚取代。多糖醚可以用一个或多个所需的取代基如阳离子、阴离子和/或疏水取代基进行取代。疏水取代基为本领域所熟知, 其实例在上面进行了描述。疏水修饰的纤维素醚在如美国专利第  
5 4228277、5120328 和 5504123 号和欧洲专利公开 0 384 167 B1 中进行了描述。阳离子、疏水修饰的纤维素醚在如美国专利第 4663159 号进行了描述。在多糖醚上的每个这种取代基的取代水平通常为每摩尔多糖醚约 0.001-0.1, 优选约 0.004-0.05 摩尔。

用于本发明的多糖醚优选纤维素醚, 包括如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基羧甲基纤维素及其衍生物。  
10

这些个人护理组分已有来自如 Amerchol Corporation(Edison, NJ) 的商品供应。关于这些个人护理组分的选择和用量的其它详细内容早已为本领域的技术人员所熟知。

根据本发明, 典型的个人护理组合物可以包含如以下的组分, 其比例以重量百分率的形式列于下表。所列组分均采用 International Nomenclature of Cosmetic Ingredients(“INCI”)名称, 该名称均可在如 International Cosmetic Industrial Dictionary(第 6 版, Cosmetic Toiletries and Fragrances Association(1995))中找到。  
15

20

25

典型配方

## 用于皮肤调理的摩丝

组分:	%
Oleth-10	1.00
PPG-10 甲基葡萄糖醚	3.00
去离子水	适量 100
PEG 14M	0.10
本发明聚合物	0.10
氨基甲基丙醇	适量 pH=5.5
防腐剂	适量
SD 醇 40	15.00
A-46 炔抛射剂	4.00

## 用于头发定型/调理的摩丝

组分:	%
聚二甲基硅氧烷共聚醇	1.00
PVP/VA 共聚物	2.00
Polyquaternium-24	0.30
去离子水	适量 100
本发明聚合物	0.125
氨基甲基丙醇	适量 pH=5.5
SD 醇 40	15.00
A-46 炔抛射剂	4.00

5

## 定型发胶

组分:	%
去离子水	适量 100
本发明聚合物	1.25
PVP/VA 共聚物	4.00
三乙醇胺	适量 pH=5.8
Methyl Gluceth-20	5.00
防腐剂	适量
色料	适量

## 润手乳液

组分:	%
矿物油	8.00
乙酸十六烷基酯/乙酰化羊毛脂醇	1.00
硬脂酸甘油酯	0.50
甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯	3.00
PEG-20 甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯	2.00
二甲基硅氧烷	0.50
去离子水	适量 100
Methyl Gluceth-10	0.50
本发明聚合物	0.20
防腐剂	适量 100
三乙醇胺	适量 pH=7.0

## 喷胶

组分:	%
去离子水	适量 100
本发明聚合物	0.30
Methyl Gluceth-20	4.00
聚二甲基硅氧烷共聚醇	2.00
三乙醇胺	适量 pH=5.8
PVP/VA 共聚物	5.00

## 卷发活化剂

组分:	%
去离子水	适量 100
本发明聚合物	0.50
甘油	10.00
丙二醇	5.00
Methyl Gluceth-10	5.00
防腐剂	适量
三乙醇胺	适量 pH=6.0

香波	
组分:	%
去离子水	适量 100
Ammonium Laureth Sulfate	10.00
月桂基硫酸铝	5.00
椰油酰胺 MEA	3.00
椰油甜菜碱	1.00
本发明聚合物	1.0
二甲基硅氧烷	1.00
去离子水	10.00
Polyquaterinium-10	0.30
三乙醇胺	适量 pH=6.5
防腐剂	适量

护发素	
组分:	%
Cetearyl Alcohol (和) Cetearth-20	4.00
十六醇	1.00
吐温-80	0.50
去离子水	适量 100
本发明聚合物	0.50
三乙醇胺	适量 pH=6.0
Lauryl Methyl Gluceth-10	1.00
羟基丙基氯化二铵(Hydroxypropyl dimonium)	
防腐剂	适量

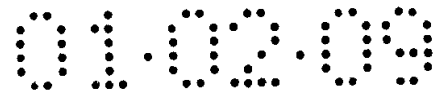
此后本发明将参考实施例进行描述，这些实施例并不用来限制随后的权利要求。

5 以下的实施例举例说明了本发明的非离子聚氨酯单体的制备。

### 实施例 1

#### (聚氨酯单体的制备)

10 往安装了温度计、加热罩、温度调节器、搅拌器、氮气喷射以及包括一个迪安-斯达克榻分水器的冷凝器的 1 升玻璃反应器中，加



入热熔体形式的 800.0 克的 40 摩尔乙氧基化的山萹醇。一边导入氮气，一边将反应器内容物加热至 110℃，并保持 2 小时，同时除去痕量的水并收集至迪安-斯达克榻分水器(通常少于 1 克)。

5 随后将反应器的内容物冷却至 80℃，用冷凝器代替迪安-斯达克榻分水器，将氮气切换为空气，喷射 15 分钟。在连续空气喷射的同时，将 0.02 克甲氧氢醌抑制剂、0.50 克二月桂酸二丁基锡催化剂以及 81.0 克  $\alpha,\alpha$ -二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯(可以使用 m-TMI, Cytec Industries, Inc. Stamford, CT 的一种产品)依次加入反应器。经过最初快速放热(反应温度增加约 8℃)后，加热所述内容物，并在 80℃ 下另外保持 2 小时。随后将产物冷却至室温。

10 最终产物的外观为白色蜡状物，其残余的异氰酸酯的含量小于 0.5%，初始的烯不饱和物的 98% 得到保留。

## 实施例 2

15 (用聚氨酯单体制备碱溶性增稠剂)

往装配了温度计、搅拌器、冷凝器、氮气入口、调温水浴和单体加入泵在三升烧瓶中加入 989.0 g 去离子水和 4.0 g 甲基丙烯酸 2-磺乙酯。将水加热至 80℃ 并用氮气吹扫 30 分钟。

20 在一个单独搅拌的容器中，通过依次加入 171.0g 甲基丙烯酸、203.0g 丙烯酸甲酯、21.0g 二辛基磺基琥珀酸钠、Triton GR-9M 表面活性剂(Union Carbide Corporation 的一种产品(可以将月桂基硫酸钠作为替代品))和 56.0g 实施例 1 中制备的乙氧化聚氨酯单体来制备单体预混物。

25 在氮气气氛中，将 45.0g(10%)单体预混物加入反应器，随后加入 36 g 的 1%过硫酸钠、3%碳酸氢钠溶液。所述内容物放热至约 85℃，并冷却回到 80℃。开始加入剩余的预混物并持续 2.5 小时直至完成。在 80℃ 下再加热反应器内容物 30 分钟从而将单体完全转化为共聚物，并随后冷却至 60℃，此时加入 2.0g 的 6%(重量)的叔丁基过





氧化氢溶液，随后在 15 分钟内加入 2.0g 的 6%(重量)的异抗坏血酸从而清除剩余的单体至低于 2 ppm (重量)。

所述产物为 25.1%固体含量的低粘度胶乳，其 RVT Brookfield 粘度为 19 cps(1 号轴, 100 rpm), pH 为 2.5, 平均粒度为 92 纳米(“nm”)。

5

### 实施例 3

#### 对照

#### 用氨基甲酸酯制备具有乙基的碱溶性增稠剂

10 根据实施例 2 的方法来制备聚合物，只是在实施例 2 中用丙烯酸乙酯替代丙烯酸甲酯。

所述产物为 25.0%固体含量的低粘度胶乳，其 RVT Brookfield 粘度为 19 cps(1 号轴, 100 rpm), pH 为 2.6, 平均粒度为 92nm。

### 实施例 4

15

#### 粘度与 pH 的关系

用不同量的碱性物质如 10%的 NaOH 处理实施例 2 和 3 制备的聚合物并测量作为 pH 函数的粘度。在 20℃下，采用装有 3 号轴的 Brookfield LVT DV-II 粘度计以 12 rpm 的转速测量浓度为 1.00%(重量)的聚合物的粘度。

20

结果列于下面的表 2。

表 2

#### 与 pH 的关系

	实施例 2	实施例 3(对照)
pH	粘度, cp	粘度, cp
4	1	1
4.5	1	1
5.0	1,000	1
5.5	35,000	1

6.0	75,000	1
6.5	80,000	60,000
7.0	85,000	80,000

由表 1 的数据可以非常奇怪地看到：在本发明聚合物中，用丙烯酸甲酯代替丙烯酸乙酯导致获得所述含水组合物增加粘度所需 pH 值的显著降低。

- 5 尽管本发明对具体各个方面进行了描述，但本领域的技术人员应认识到还有其它方面包括在随后的权利要求范围内。