

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93107214.X

[51]Int.Cl⁵

[43]公开日 1994 年 1 月 26 日

C09J183 / 10

[22]申请日 93.5.15

[30]优先权

[32]92.5.15 [33]US[31]883,974

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 P·M·托格森

A·T·巴尔朱纳斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐普度

A61K 7 / 11

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 含聚硅氧烷接枝聚合物的粘合剂和含此粘合剂的化妆组合物

[57]摘要

公开的聚合粘合剂含有聚硅氧烷接枝的聚合物, 其中: (a) 通过含聚硅氧烷单体和不含聚硅氧烷单体的聚合, 典型的是通过自由基聚合来制备该聚合物; (b) 该粘合剂的重均分子量至少约为 20, 000, 并且按重量计含有约 1—50 的含聚硅氧烷单体; 和 (c) 按未反应的硅氧烷单体和聚硅氧烷接枝的聚合物中存在的硅氧烷总重量计, 未反应的含聚硅氧烷单体和 250℃ 时粘度低于约 10, 000, 000 厘沱的聚硅氧烷接枝的聚合物中存在的硅氧烷约为 15% 或低于约 15%。此外, 该粘合剂按重量计含有不大于 4% 的未反应的含聚硅氧烷单体和 250℃ 时粘度低于约 10,000, 000 厘沱的聚硅氧烷接枝的聚合物, 还公开了含有这样的粘合剂的化妆组合物。

权 利 要 求 书

1、聚合的粘合剂，其特征在于含有聚硅氧烷接枝的聚合物，此聚合物是通过含聚硅氧烷的单体和不含聚硅氧烷的单体的聚合而制备的，这里所说的粘合剂：重均分子量至少为约20,000；按重量计含有约1—50%的含聚硅氧烷单体；按未反应的含聚硅氧烷单体和聚硅氧烷接枝的聚合物中存在的硅氧烷总重量计，未反应的含聚硅氧烷单体和25℃时粘度低于约10,000,000厘沱的聚硅氧烷接枝的聚合物中存在的硅氧烷为约15%或小于约15%；以及按重量计含有不大于约4%的未反应的含聚硅氧烷单体和25℃时粘度低于约10,000,000厘沱的聚硅氧烷接枝的聚合物。

2、权利要求1的粘合剂，其中按未反应的含聚硅氧烷单体和聚硅氧烷接枝的聚合物中存在的硅氧烷总重量计，未反应的含聚硅氧烷单体和25℃时粘度低于约10,000,000厘沱的聚硅氧烷接枝的聚合物为约10%或小于约10%，并且该粘合剂按重量计含有不大于3%的未反应的含聚硅氧烷单体和25℃时粘度低于约10,000,000厘沱的聚硅氧烷接枝的聚合物。

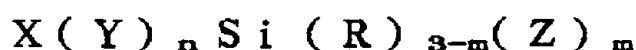
3、权利要求2的粘合剂，其中按未反应的含聚硅氧烷单体和聚硅氧烷接枝的聚合物中存在的硅氧烷总重量计，未反应的含聚硅氧烷单体和25℃时粘度低于约10,000,000厘沱的聚硅氧烷接枝的聚合物为约5%或小于约5%，并且该粘合剂按重量计含有不大于1%的未反应的含聚硅氧烷单体和25℃时粘度低于约10,000,000厘沱的聚硅氧烷接枝的聚合物。

4、权利要求1的粘合剂，其中该粘合剂的重均分子量至少约为75,000。

5、权利要求1的粘合剂，其中该粘合剂的重均分子量至少约为100,000。

6、权利要求5的粘合剂，其中该粘合剂的重均分子量至少约为100,000—750,000。

7、权利要求1的粘合剂，其中按粘合剂的重量计，含有约50—99%的可聚合的烯属不饱和单体，以及约1—50%的分子量至少约为1,000并具有以下通式的含聚硅氧烷单体：



其中X是能与A和B单体共聚的乙烯基，Y是二价的连接基团，R是氢、羟基、低级烷基、芳基、烷芳基、烷氨基或烷氧基，Z是数均分子量至少约为500的一价硅氧烷聚合部分，在共聚条件下Z基本上是不反应的，在聚合以后Z侧悬在上述乙烯基聚合主链上，n是0或1，m是1—3的一个整数。

8、权利要求7的粘合剂，其中所述的不含聚硅氧烷的单体是能自由基聚合的乙烯基。

9、权利要求8的粘合剂，其中所述的不含聚硅氧烷的单体是C₁—C₁₈醇的丙烯酸酯、C₁—C₁₈醇的甲基丙烯酸酯、苯乙烯、聚苯乙烯大分子物、乙酸乙烯酯、氯乙烯、丙酸乙烯酯、偏二氯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、丁二烯、环己二烯、乙烯、丙烯、乙烯基甲苯、丙烯酸、甲基丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、季铵化的甲基丙烯酸二甲氨乙酯、甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐、马来酸酐的半酯、巴豆酸、

衣康酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯醇类(acrylate alcohols)、甲基丙烯酸羟乙酯、二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醚、马来酰亚胺、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、其它的极性乙烯基杂环族化合物、苯乙烯磺酸酯、烯丙醇、乙烯醇、乙烯基己内酰胺、上述酸和胺的盐、它们的混合物。

10、权利要求9的粘合剂，其中所述的不含聚硅氧烷的单体和约为2—40%重量的不含聚硅氧烷的聚合物。

11、权利要求10的粘合剂，其中所述的疏水单体选自C₁—C₁₈醇的丙烯酸酯、C₁—C₁₈醇的甲基丙烯酸酯、苯乙烯、聚苯乙烯大分子物、乙酸乙烯酯、氯乙烯、丙酸乙烯酯、偏二氯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、丁二烯、环己二烯、乙烯、丙烯、乙烯基甲苯、丙烯酸、甲基丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、季铵化的甲基丙烯酸二甲氨乙酯、甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐、马来酸酐的半酯、巴豆酸、衣康酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯醇类(acrylate alcohols)、甲基丙烯酸羟乙酯、二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醚、马来酰亚胺、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、苯乙烯磺酸酯、烯丙醇、乙烯醇、乙烯基己内酰胺、以及它们的混合物。

12、权利要求10的粘合剂，其中所述的亲水单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、季铵化的甲基丙烯酸二甲氨乙酯、甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐和它的半酯、巴豆酸、衣康酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯醇类(acrylate alcohols)、甲基丙烯酸羟乙酯、二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醚、马来酰亚胺、乙烯基吡啶、

乙烯基咪唑、其它的极性乙烯基杂环族化合物、苯乙烯磺酸酯、烯丙醇、乙烯醇、乙烯基己内酰胺、上述酸和胺的盐、以及它们的混合物。

1 3、权利要求 1 2 的粘合剂，其中所述的疏水单体选自 C₁—C₁₈ 醇的丙烯酸酯、C₁—C₁₈ 醇的甲基丙烯酸酯、苯乙烯、聚苯乙烯大分子物、乙酸乙烯酯、氯乙烯、丙酸乙烯酯、偏二氯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、丁二烯、环己二烯、乙烯、丙烯、乙烯基甲苯、丙烯酸、甲基丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、季铵化的甲基丙烯酸二甲氨乙酯、甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐、马来酸酐的半酯、巴豆酸、衣康酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯醇类 (acrylate alcohols)、甲基丙烯酸羟乙酯、二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醚、马来酰亚胺、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、苯乙烯磺酸酯、烯丙醇、乙烯醇、乙烯基己内酰胺和它们的混合物。

1 4、权利要求 1 1 的粘合剂，其中所述的疏水单体选自丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯和它们的混合物。

1 5、权利要求 1 3 的粘合剂，其中所述的疏水单体选自丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯和它们的混合物。

1 6、权利要求 1 5 的粘合剂，其中所述的亲水单体选自丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、季铵化的甲基丙烯酸二甲氨乙酯、乙烯基吡咯烷酮、上述酸和胺的盐、以及它们的混合物。

1 7、权利要求 1 0 的粘合剂，按重量计含有约 0—85% 的上述疏水性单体、约 14—95% 的上述亲水性单体和约 1—40% 的上述含聚硅氧烷的单体。

18、权利要求15的粘合剂，以重量计含有约5—70%的上述疏水性单体、约29—80%的上述亲水性单体和约2—25%的上述含聚硅氧烷的单体。

19、权利要求10的粘合剂，以重量计含有约0—70%的上述疏水性单体、约20—80%的上述亲水性单体和约1—40%的上述含聚硅氧烷的单体。

20、权利要求15的粘合剂，以重量计含有约5—70%的上述疏水性单体、约20—60%的上述亲水性单体和约2—25%的上述含聚硅氧烷的单体。

21、用于美发的护发组合物，含有权利要求1的粘合剂和适用于头发的载体。

22、权利要求21的美发组合物，以液体形式适于美发喷剂用途，其中所述的载体包括水、C₁—C₆单羟基醇、或它们的混合物。

说明书

含聚硅氧烷接枝聚合物的粘合剂和 含此粘合剂的化妆组合物

本发明涉及含聚硅氧烷接枝聚合物的粘合剂和含此粘合剂的组合物，例如化妆组合物。本发明尤其涉及用于固定发型用途的粘合剂和含此粘合剂的固定发型的组合物。

人们普遍有着使头发保持特定的形状的愿望。这种发型的保持通常是用两种方法的任一种实现的，这两种方法是发型/形状的持久的化学改变或暂时的改变。暂时改变可通过水或洗发剂洗发而除去。暂时的发型改变通常是在用洗发剂洗发和/或护理头发之后，并且在干燥头发和/或做出发型之前，借助于弄湿头发的组合物实现的。用于固定头发的物质通常是树脂或树胶，它们以美发泡沫、冻胶、乳剂或美发喷洒剂的形式使用。这种方法对使用者表现出几个明显的缺点。它需要在洗发剂洗发/护理头发后应用发型组合物的分开的步骤。此外，由于用固定在头发上的树脂物保持发型，所以使用后往往会感到头发发粘或变硬，并且如果不再次使用发型组合物，要使头发再定型是困难的。

近来，已经发现一些含聚硅氧烷接枝聚合物的护发组合物，它能在护理头发的同时提供极好的保持发型的好处。这些组合物可以是普通形式的任一种，这些形式包括，但是不限于，洗发剂、调理剂、美发喷洒剂、生发油、乳剂、冻胶和美发泡沫。正如普通的固定头发的

成分所表现出的那样，这些组合物可以为头发提供这些好处，但是没有脱离头发变硬或粘性/发粘的感觉。

这些类型的粘合的、成膜的、聚硅氧烷接枝聚合物还可用于其它用途，例如专用于皮肤化妆或作为供给药物的工具。这些成膜剂也可以用于各种各样的其它粘合领域，例如，胶粘纸或粘合材料等等。

在以下文献中公开了聚硅氧烷接枝聚合物的使用：1991年1月16日以EPO 0408311A2公开的Hayama等的EPO申请90307528.1，1991年10月29日发布的Suzuki等的U.S.P.5061481，1992年4月21日发布的Bolich等的U.S.P.5106609，1992年3月31日发布的Bolich等的U.S.P.5100658，1992年3月31日发布的Ansher—Jackson等的U.S.P.5100657，1992年4月14日发布的Bolich等的U.S.P.5104646，1991年8月27日申请的Bolich等的U.S.Serial No.07/758319，和1991年8月27日申请的Torgerson等的U.S.Serial No.07/758320。在以下的文献中公开了含成膜的聚硅氧烷接枝聚合物的粘合剂组合物：1988年3月1日发布的Clemens等的U.S.P.4728571，1991年6月4日发布的Garbe等的U.S.P.5021477，1991年1月1日发布的Garbe等的U.S.P.4981902，1991年1月29日发布的Mitra等的U.S.P.4988506和1991年1月1日发布的Mitra等的U.S.P.4981903。

尽管用这些聚硅氧烷接枝的聚合物可以获得优良的性能，特别是用于固定头发的组合物，但是，人们仍然希望获得改进的粘合性能。

相对于含这些粘合剂的组合物的一定粘合力，人们还仍然希望获得较高的触觉柔软性。特别是例如希望提供一些固定头发的组合物，它们对于一定程度的固定发型能力，具有提高了的固定发型性和/或较高的触觉柔软性。本发明的目的是提供可以增加这些性能的一些粘合剂。

这些好处和其它一些好处通过以下的详细叙述将变得容易明白。

除非另有说明，本说明书中的所有百分数和比值都以重量计。本发明可以含有本说明书中所述的必要的以及可加可不加的成分和组分，或由这些成分和组分组成或基本上由它们组成。

本发明涉及聚合的粘合剂，特别是成膜粘合剂，该粘合剂含有聚硅氧烷接枝的聚合物，该聚合物是通过可聚合的含聚硅氧烷单体与可聚合的不含聚硅氧烷单体的聚合而制成的，该粘合剂的重均分子量至少约为20,000，该粘合剂含有按重量计约为1—50%的含聚硅氧烷单体以及基于以未反应的含聚硅氧烷单体和聚硅氧烷接枝聚合物存在的硅氧烷总重量的约为15%或低于15%的以未反应的含聚硅氧烷单体和25℃时粘度低于约10,000,000厘沱的聚硅氧烷接枝聚合物存在的硅氧烷。该粘合剂还应该含有按重量计不大于约4%的未反应的含聚硅氧烷单体和在25℃时粘度低于约10,000,000厘沱的聚硅氧烷接枝聚合物。

在别的实施方案中，本发明提供一些化妆组合物，特别是含有此粘合剂和适用于头发的载体的美发组合物，例如发型固定剂。

以下将叙述本发明的必要成分以及各种可选择的成分。

聚合的粘合剂

本发明中的聚合粘合剂含有成膜的聚硅氧烷接枝聚合物，该聚合物是通过含聚硅氧烷的单体与不含聚硅氧烷的单体聚合制成的，以致

该粘合剂的重均分子量至少约为20,000，上述粘合剂含有按重量计约为1—50%的含聚硅氧烷的单体以及基于以未反应的含聚硅氧烷单体和聚硅氧烷接枝的聚合物存在的硅氧烷总重量约为15%或低于15%、比较优选的是约为5%或低于5%的未反应的含聚硅氧烷单体和在25℃时粘度低于约10,000,000厘沱的聚硅氧烷接枝聚合物。在用于本发明目的的粘合剂中，含聚硅氧烷的单体的范围包括以未反应（例如未聚合的）形式存在的单体和以聚合物的形式加入到该粘合剂中的单体。该粘合剂还应该含有按重量计不大于4%的未反应的含聚硅氧烷单体和在25℃时粘度低于约10,000,000厘沱的聚硅氧烷接枝聚合物，优选的是低于约3%，比较优选的是低于约2%，最优选的是低于1%。上述对粘合剂规定的最大粘度的限制，还可以限定为优选约1,000,000，约100,000或约10,000等等。

虽然对于特殊的应用可以用较高或较低的含量，但是本发明的化妆组合物典型地含有约0.1—10.0%的粘合剂，优选含有约0.5—8%。此粘合剂还可以有利地用于其它化妆用产品，例如化妆品、睫毛油和眼线膏、指甲油等，以及包括为皮肤供给的药物和其它成分的专用于皮肤的产品，如膏和乳剂。该粘合剂还可以用于其它的粘合用途，例如胶粘纸和胶粘衬纸等。

该粘合剂的重均分子量应至少约为20000。除了实用原因，例如加工、美学特性、配方性能等限制本发明的实用性以外，对于分子量，没有上限。通常，重均分子量低于约10,000,000，比较一般的是低于约5,000,000，典型的是低于约3,000,000。重均分子量优选约为50,000—2,000,000，比较优选的

约为75,000—1,000,000, 最优选的约为100,000—750,000。

特别是用于化妆组合物的粘合剂, 当它干燥成膜时, T_g 至少约为 $-20\text{ }^\circ\text{C}$, 优选至少约为 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 以致它们是不粘的, 或者摸起来不“发粘”。这里所用的缩写“ T_g ”, 是指非聚硅氧烷主链的玻璃化转变温度, 缩写“ T_m ”是指非聚硅氧烷主链的结晶熔点, 如果给定的聚合物存在这样的转变的话。如果有的话, T_m 优选也高于约于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$, 比较优选的是高于约 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 。

用于本发明的聚合物是由可聚合的“含硅氧烷”或“含聚硅氧烷”的单体与不含硅氧烷的单体聚合成的聚硅氧烷接枝的聚合物。此聚硅氧烷接枝的聚合物应满足以下四个标准:

(1) 干燥时聚合物相分成包含硅氧烷部分的不连续相和包含非硅氧烷部分的连续相;

(2) 硅氧烷部分被共价键地接枝到非硅氧烷部分上;

(3) 硅氧烷部分的分子量至少约为500; 以及

当用于组合物, 例如用于头发和皮肤的化妆组合物时, 非硅氧烷部分应使全部聚合物溶于或分散于组合物的载体中, 并使聚合物有可能附着在预定的表面上, 例如头发或皮肤上。

最优选的聚合物包含有机主链, 尤其是碳的主链, 例如乙烯基聚合的主链, 并且被接枝到该主链上的最好是聚二甲基硅氧烷大分子物 (macromer), 它的重均分子量至少约为500, 优选约为1,000—1,000,000, 更优选的约为2,000—50,000, 最优选的约为5,000—20,000。预期的有机主链包括由可聚合的烯属不饱和单体得到的那些主链。这些单体包括乙烯基单体和其它缩聚单体(例如, 聚合形成聚酰胺和聚酯的那些单体), 以及开环单体

(例如乙基噁唑啉和己内酯)。聚合物是这样的，以致当将它配制成成品组合物并干燥时，聚合物相分成包括聚二甲基硅氧烷大分子物的不连续相和包括主链的连续相。据信这种相的分离性能形成了特有的聚合物的定向作用，这种作用产生了触觉感觉和发型固定、成膜或粘合性益处的想要的组合。本发明的组合物的相分离性质可以被确定如下：

将聚合物铸成脱离良溶剂(即溶解主链和硅氧烷两者的溶剂)的固体膜。然后将此膜切片并通过透射式电子显微摄影进行观察。通过观察连续相中的夹杂物来证明微观的相分离。这些夹杂物应该具有与硅氧烷链的尺寸(典型的是几百nm或更小)一样的特征尺寸和与存在的硅氧烷的量相对应的特征密度。对于具有这种结构的聚合物，在许多文献中证明了这种情况(例如参见S. D. Smith, Ph. D. Thesis, University of Virginia, 1987, 在这里引用以供参考)。

确定相分离特性的第二种方法包含检查与本体聚合物中的硅氧烷浓度相比在聚合物膜表面的硅氧烷浓度的增加。因为硅氧烷更喜欢低能量的空气界面，所以它优先地在聚合物的表面上定向。这样就在膜的表面上产生了具有定向的硅氧烷的表面。这可以通过干膜表面的ESCA(化学分析用的电子能谱法)实验地来证明。当分解膜表面时，这样的分析表明高的硅氧烷含量和大大地减少了的主链聚合物的含量。(这里的表面意指开始的几乎没有几十埃的膜厚)。通过改变探询射线的角度，可以将表面分解为不同的厚度。

在1987年9月15日发布的Mazurek的U.S.P. 4693935和1988年3月1日发布的Clemens等的U.S.P. 4728571中，详细叙述了有用的聚合物和如何制备它们的一些例子，在这里引用这

两篇文献供参考。这些聚合物包括以下单体：至少一种可自由基聚合的乙烯基单体(A)；以及不是必须有的至少一种增强单体(B)，增强单体(B)能与A共聚，比A更亲水并且选自亲水单体和 T_g 或 T_m 在约 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的大分子物。这些聚合物还包括含聚硅氧烷的单体。为了方便起见，可以用这里的(C)可聚合的大分子物将与可聚合的单体在此共同被称为“单体”。疏水单体意指形成基本上不溶于水的均聚物的单体。亲水单体指的是基本上不形成水不溶的均聚物的单体。在以下文献中也公开了一些适用的聚合物：1991年1月11日以EPO 0408311A2公开的Hayama等人的EPO申请90307528.1，1991年10月29日发布的Suzuki等的U.S.P.5061481，1992年4月21日发布的Bolich等的U.S.P.5106609，1992年3月31日发布的Bolich等人的U.S.P.5100658，1992年3月31日发布的Ansher-Jackson等人的U.S.P.5100657，1992年4月14日发布的Bolich等人的U.S.P.5104646，1991年8月27日Bolich等人申请的U.S. Serial No. 07/758319和1991年8月27日Torgerson等人申请的U.S. Serial No. 07/758320。在这里引用以上全部文献供参考。

本说明书中的聚硅氧烷接枝的聚合物含有按重量计约为1—50%的C单体即含聚硅氧烷的单体和约为50—99%的可选自A单体、B单体和其混合物的不含聚硅氧烷的单体。

疏水的A单体的代表性的例子是 C_{1-18} 醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯、苯乙烯、聚苯乙烯大分子物、乙酸乙烯基酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙酸乙烯基酯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、丁二烯、

环己二烯、乙烯、丙烯、乙烯基甲苯和它们的混合物。上述C₁-C₁₈醇是例如甲醇、乙醇、甲氧基乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、1-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-甲基-1-戊醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、叔丁醇(2-甲基-2-丙醇)、环己醇、新癸醇、2-乙基-1-丁醇、3-庚醇、苜醇、2-辛醇、6-甲基-1-庚醇、2-乙基-1-己醇、3,5-二甲基-1-己醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十六醇、1-十八醇等等,具有1-18个碳原子的这些醇优选的是碳原子数约为1-12。优选A单体包括甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯及其混合物。最优选的是,A选自丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯和它们的混合物。

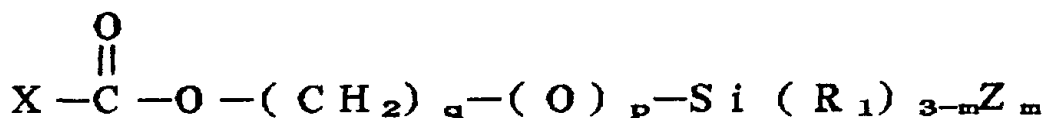
亲水的B单体的代表性例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、季铵化的甲基丙烯酸二甲氨乙酯、甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、马来酸、马来酐和它的半酯、巴豆酸、衣康酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯醇类(acrylate alcohols)、甲基丙烯酸羟乙酯、二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醚(例如甲基·乙烯基醚)、马来酰亚胺、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、其它极性的乙烯基杂环族化合物、苯乙烯磺酸酯、烯丙醇、乙烯醇(在聚合后通过乙酸乙烯基酯的水解产生)、乙烯基己内酰胺和它们的混合物。优选的B单体包括丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、季铵化的甲基丙烯酸二甲氨乙

酯、乙烯基吡咯烷酮、以上所列出的酸和胺的盐、以及它们的混合物。

优选的能聚合的含聚硅氧烷单体(C单体)可以由以下通式来举例说明:



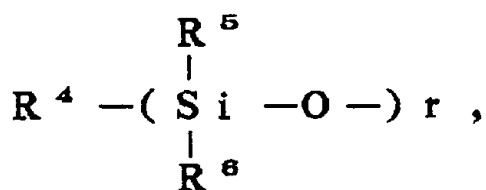
其中X是能与A和B单体共聚的乙烯基; Y是二价的连接基团; R是氢、羟基、低级烷基(例如C₁-C₄)、芳基、烷芳基、烷氧基或烷氨基; Z是一价硅氧烷的聚合部分, 它的数均分子量至少约为500, 在共聚条件下它基本上是不反应的, 并且它是侧悬在上述乙烯基聚合主链的; n是0或1; m是1-3的一个整数。C具有如上所述的重均分子量。C单体最好具有选自以下基团的通式:



在此结构式中, m是1、2或3(最好m=1); p是0或1; q是2-6的一个整数; R¹是氢、羟基、低级烷基、烷氧基、烷氨基、芳基或烷芳基(R¹最好是烷基); X是

$$\begin{array}{c} \text{C H} = \text{C} - \\ | \quad | \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \end{array}$$

R²是氢或-COOH(R²最好是氢), R³是氢、甲基或-CH₂COOH(R³最好是甲基); Z是



R⁴、R⁵和R⁶独立地是低级烷基、烷氧基、烷氨基、芳基、烷芳基、氢或羟基(R⁴、R⁵和R⁶最好是烷基) r是约为5或大于5的一个整数, 优选约为10-1500(最优的r约为100-250)。最优的是, R⁴、R⁵和R⁶是甲基, p=0, q=3。

通常，在粘合剂聚合物中A和B单体的总量，以粘合剂聚合物的重量计，优选约为50—99%，比较优选的是约为60—98%，最优选的是约为75—95%。A单体的含量可以从0%至约99%，B单体的含量是从0%至约99%，C单体的含量是从1%至约50%，优选从1%至约40%，更优选从约2%至约25%的C单体。任何特定的粘合剂聚合物组合物将帮助确定它的配方性能。实际上，为了包含在载体中，通过适当地选择和组合特定的A、B和C组分，可以优化包括在特定载体中的粘合剂聚合物。例如，可溶于含水配方或其它极性或亲水溶剂中的聚合物最好含有约为0—85%（优选约为5—70%）的单体A，约为14—95（优选约为29—80%）的单体B，以及约为1—40%（优选约为2—25%）的单体C。能分散于含水配方中的聚合物的优选组合是：约为0—70%（优选约5—70%）的单体A，约为20—80%（优选约为20—60%）的单体B，以及约为1—40%（优选约为2—25%）的单体C。可溶于或可分散于极性较小的或非极性的溶剂（例如Cyclomethicone）中的聚合物最好含有约为5—98%（优选约为50—90%）的单体A，约为0—80%（优选约为0—45%，最优选约为0—20%）的单体B，以及约为1—40%（优选约为2—25%）的单体C。

可以按如下所述的方法合成聚硅氧烷接枝的聚合物。通常，通过含硅氧烷或聚硅氧烷的单体与不含硅氧烷或聚硅氧烷的单体的自由基聚合，可以制备此聚合物。通过大体上除去未反应的含聚硅氧烷的单体和在25℃时流体粘度低于约10,000,000的聚硅氧烷接枝的聚合物，以达到上述规定的硅氧烷含量，来制备含有这种产物的成膜的化妆用剂。与化妆用剂的分子量相比，所除去的单体和聚合物

的分子量都是比较低的。

只要通过反应后的提纯或者通过改进的反应或不同类型的合成，使产物大体上不含上述不想要的物质，就不必排除通过自由基聚合或通过除自由基聚合以外的方法制成的本发明的任何聚硅氧烷接枝聚合物。但是，应该认识到，作为聚硅氧烷接枝聚合物，不包括交替的有机嵌段和硅氧烷嵌段共聚物。

自由基聚合方法的一般原理是人们所熟知的。例如，参见Odian, "Principles of Polymerization", 2nd edition, John Wiley & Sons, 1981, pp—179—318。将要求的单体与足够量的互溶剂一起放入反应器，结果当反应结束时反应的粘度是适当的。典型的单体装料约20—50%。根据需要，除去不想要的终止剂，特别是氧。这是通过抽成真空或用惰性气体（例如氩气或氮气）吹扫来实现的。加入引发剂，假设使用的是热引发剂，为了发生引发作用，将反应物升至所需的温度。另一方面，可以随意地氧化还原引发或辐射引发。使聚合进行直到完成高转化水平要求时止，典型的是从几小时至几天。然后一般通过蒸发或者通过加入非溶剂使聚合物沉淀，除去溶剂。根据需要，进一步提纯聚合物。

作为例子，用如下方法合成上述聚合物I，II和III。对于这些方法，有许多的变化，这些变化完全是在合成化学家的自由决定的范围内（例如选择脱气方法和气体，选择引发剂类型，转化的程度，反应物的装料等）。因为不同的单体有不同的溶解性并对特定的引发剂有不同的反应性，因此往往根据特殊单体的要求来确定引发剂和溶剂的选择。

聚合物I：在烧瓶中放入20份丙烯酸、60份丙烯酸叔丁酯和

20份含聚硅氧烷(10,000 MW)的单体。为了产生40%的最终单体浓度,加入足够的乙酸乙酯或丙酮(优选丙酮)作为反应溶剂。加入相对于单体重量为0.5%的引发剂过氧化苯甲酰。将容器抽空,再注入氩气。在搅拌的同时,加热到60℃,并保持此温度48小时。通过冷却至室温来终止反应,通过将反应混合物倒入一个涂有聚四氟乙烯的盘中并放入真空烘箱中,干燥除掉反应溶剂。可以使用同样的方法制备80%/120%的丙烯酸叔丁酯/含聚硅氧烷(10,000 MW)的单体。对于此合成方法,乙酸乙酯是优选的溶剂。

聚合物Ⅱ:在装有温度探测器、回流冷凝器、入口和氩气喷管的反应容器中,加入20份N,N-二甲基丙烯酰胺、60份甲基丙烯酸异丁酯和20份硅氧烷大分子物。加入足够的甲苯使最终的单体浓度按重量计为20%。喷入氩气1—2小时。在喷入氩气的同时,在水浴中加热至62℃。加入相对于存在单体的重量0.25%的引发剂偶氮二异丁腈。维持温度在62℃,为使溶液混合通入足够速率的氩气流。通过视觉监视反应,确保在聚合过程中不发生反应物的相分离。如果观察到任何混浊,加入足够热的脱气甲苯以除去混浊。在整个反应过程中,持续地进行监视。4—6小时后终止反应并象聚合物I那样提纯。

聚合物Ⅲ:在装有氩气喷管、温度探测器、回流冷凝器和入口的反应容器中,放入10.5份N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、56份甲基丙烯酸异丁酯、3.5份甲基丙烯酸2-乙基己基酯和30份10K PDMS大分子物。加入足够的甲苯或异丙醇使最终的单体浓度按重量计为20%。开始搅拌并喷入氩气1小时。在喷入氩气的同时,在

水浴中加热到60℃。加入相对于存在单体重量为0.25%（如果甲苯是溶剂）或0.125%（如果异丙醇是溶剂）的引发剂偶氮二异丁腈。持续地搅拌，慢慢地喷入氩气，并保持反应温度在60℃。使反应进行6小时。终止反应并象聚合物Ⅱ那样除去溶剂。

通过该技术中已知的任何方法，可以从自由基聚合产物中除去不想要的含聚硅氧烷的单体和/或在25℃时粘度低于10000000的聚硅氧烷接枝聚合物。通常，与它们被取出之前的平均分子量相比，要被除去的这些物质的分子量比较低。虽然不必要，但是要被除去的这些物质与一般的有机组分相比还含有比较高比例的聚硅氧烷，含量超过聚硅氧烷的50%。

适用于除去不想要的物质的技术包括该技术领域中已知的各种标准方法。

可以使用的一种方法是超临界流体萃取法，例如用超临界的二氧化碳。

对于从最初的反应混合物中除去过量反应溶剂的已被干燥的聚合物进行超临界流体萃取。最好将干燥的聚合物磨成精细的粉末，由此增加表面积和提高最大的萃取效率。可以在适于超临界流体萃取的常规萃取器中用超临界二氧化碳进行萃取。应该在至少约40℃和约为400—600大气压下进行萃取。特殊的温度和压力将取决于该技术中熟知的标准，例如特定的溶剂、聚合物试样的尺寸、磨碎的物料的精密度和想要的萃取效率。借助于连续地加压吹入超临界的二氧化碳进行萃取，典型的是进行约1—4小时。通过二氧化碳使未反应的含聚硅氧烷单体和低分子量的含聚硅氧烷的聚合物溶液化，然后通过标准方法，例如通过输送管线，将它们转移离开剩下的聚合物。

另一种通常能应用的方法是膜分离，根据此技术领域中的已知标准方法进行。

还有一种方法是用非极性溶剂进行溶剂萃取，这种方法尤其可用于使用溶于水、醇或其它极性溶剂的聚硅氧烷接枝聚合物的粘合剂。适合的溶剂包括C₃—C₈的烃类，优选C₅—C₆的烃类，例如己烷。在进行萃取之前，将聚合反应产物从反应溶剂中沉淀出来（例如用水），并进行干燥。最好将萃取溶剂加热到接近或稍高于粘合剂的聚硅氧烷接枝聚合物的非硅氧烷主链部分的平均T_g。温度应高到足以使聚合物软化，但是不能高到使聚合物冻凝。聚合物的T_g将因聚合物的种类而异。可以在加热溶剂之前或之后将萃取溶剂与反应产物混合。为了完成除去可溶的物质，应持续地混合萃取溶剂和聚合物反应产物并且最好用过量的溶剂，经过一段合理的时间。这个时间将取决于以下因素：溶剂的回流温度，粘合剂的聚硅氧烷接枝聚合物的T_g，溶剂实际上被加热达到的温度，要求除去未反应的单体和25℃时粘度低于约10,000,000的含聚硅氧烷的聚合物的程度，以及进行溶剂萃取的循环数。典型的溶剂萃取时间将约为半小时至2小时，更典型的约为0.5—1小时。通过常规的方法，例如滗析、过滤等，在每次循环后可以除去溶剂，在最后一次萃取循环后，通过干燥或蒸馏除去保留在产物中的微量萃取溶剂。

通过该技术中已知的惯用分析方法，可以分析聚合反应产物和萃取物及纯化的成膜剂。这些方法包括核磁共振（NMR）、红外分子光谱、凝胶渗透/筛析色谱以及原子吸收和发射分光镜。

载体

本发明的化妆组合物含有适用于皮肤和头发的载体或这样的一些

载体的混合物。载体的含量占组合物的大约0.5—99.5%，优选约为5—99.5%，最优选约为10—98%。此处所用的措词“适用于头发”意指载体不破坏头发的美感或不对它起消极作用或不刺激皮肤。选择合适的溶剂还将取决于所用的特殊聚合物，以及不管配制成的产品是要被保持在它被应用到的表面上（例如美发喷洒剂、美发泡沫、生发油）还是在使用后洗掉（例如洗发剂、调理剂）。

此处所用的载体包括溶剂以及常用于美发组合物中的其它载体或媒介物成分。所选的溶剂必须能溶解或分散所使用的特殊的硅氧烷接枝聚合物。借助于适当的单体组合，可以使硅氧烷接枝的聚合物用于含有宽范围溶剂的配方。适用于本发明的溶剂包括，但不限于，水、低级醇（例如C₁—C₆的一元醇，如乙醇和异丙醇）、水—醇混合物、烃类（例如异丁烷、己烷、癸烯、丙酮）、卤代烃类（例如氟利昂）、里哪醇、烃基酯（例如乙酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、挥发的硅氧烷衍生物尤其是硅氧烷类（例如苯基五甲基二硅氧烷、甲氧基丙基七甲基环四硅氧烷、氯丙基五甲基二硅氧烷、羟丙基五甲基二硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、cyclomethicone 和 dimethicone（例如在25℃时它们的粘度约为1.5厘泊或更小）以及它们的混合物。优选的溶剂包括水、乙醇、挥发性的硅氧烷衍生物和它们的混合物。以这样的混合物使用的溶剂可以相互溶混或不溶混。

在化妆组合物是调理剂组合物的场合，例如是护发素或皮肤调理剂的场合，载体可包括凝胶媒介物。这种凝胶媒介物含有两种基本组分：类脂媒介物和阳离子表面活性剂媒介物。下面将详细地叙述阳离子表面活性剂物质。在以下文件中全面地描述了凝胶类媒介物，在这里将它们全部引用以作参考：Barry著的“*The Self Bodying Action*

of the Mixed Emulsifier Sodium Dodecyl Sulfate/Cetyl Alcohol” , 28 J. of colloid and Interface Science 82 —91 (1968) ; Barry 等人所著的“ The Self— Bodying Action of Alkyltrimethylammonium Bromides/Cetostearyl Alcohol Mixed Emulsifiers: Influence of Quaternary Chain Length ” , 35 J. of Colloid and Interface Science 689 —708 (1971) ; 和Barry等人著的“ Rheology of Systems Containing Cetomacrogol 1000 —Cetostearyl Alcohol, I. Self Bodying Action” , 38 J. of Colloid and Interface Science 616 —625 (1972) 。

载体可含有基本上是水不溶的并包含疏水和亲水部分的类脂媒介物。类脂媒介物包括天然地或合成地产生的酸、酸的衍生物、醇、酯、醚、酮和酰胺，它们具有约为12—22个碳原子长度的碳链，优选约为16—18个碳原子链长的碳链。优选的是脂肪族醇和脂肪族酯，特别优选的是脂肪族醇。

这里所用的那些物质中的类脂媒介物在Bailey's Industrial oil and Fat Products(3rd edition, D. Swern等人著, 1979年) 中有所披露，这里引用作为参考。在这里有用的，包括在这些类脂媒介物中的脂族醇，被公开在以下文件中，在这里将它们全部引用供参考：1964年11月3日发布的Hilfer的U.S.P. 3155591；1979年8月21日发布的Watanade等人的U.S.P. 4165369；1981年5月26日发布的Villamarin等人的U.S.P. 4269824；1978年11月15日公开的英国说明书 1532585；以及 Fukushima 等人著的“ The Effect of Cetostearyl Alcohol in Cosmetic Emulsions” 98 Cosmetic & Toiletries 89 —112

(1983)。在这里有用的、包括在这些类脂媒介物中的脂族酯，被公开在1976年9月12日发布的Kaufman等人的U.S.P. 3341465（在这里引用供参考）中。如果在本发明的组合物中含有媒介物，类脂媒介物的含量占组合物的大约0.1—10.0%，阳离子表面活性剂媒介物的含量占组合物的大约0.05—5.0%。

这里所用的优选的酯包括十六酸十六酯和单硬脂酸甘油酯。十六烷醇和十八烷醇是优选的醇。特别优选的类脂媒介物是十六烷醇和十八烷醇的混合物，该混合物含有按混合物重量计约为55—65%的十六烷醇。

用于本发明的组合物尤其是护发素的优选载体包括疏水改性的羟乙基纤维素物质与增稠剂（例如刺槐豆胶）、特殊的表面活性剂、季铵化合物，例如二牛脂二甲基氯化铵和/或螯合剂（例如EDTA）的组合。在以下专利中详细地描述了这些媒介物：1992年4月21日颁发给Bolich等人的U.S.P. 5106609，1992年3月31日颁发给Bolich等人的U.S.P. 5100658，1992年4月14日颁发给Bolich等人的U.S.P. 5104646，以及1992年3月31日颁发给Ansher—Jackson等人的U.S.P. 5100657，在这里引用每一篇供参考。

适用于本发明的载体包括例如用于生发油、美发泡沫、冻胶和美发喷洒剂的配方中的那些载体。生发油、冻胶和非气溶胶型头发喷洒剂使用溶剂例如水或醇，然而美发泡沫和气溶胶型头发喷洒剂另外还使用推进剂例如三氟一氟甲烷、二氟二氟甲烷、二氟乙烷、二甲醚、丙烷、正丁烷或异丁烷。低粘度的生发油或美发喷洒剂产品还可使用乳化剂。适合的乳化剂的例子包括非离子型、阳离子型、阴离子型表

面活性剂或它们的混合物。特别是如果产品是美发喷洒剂组合物，并且最特别的是如果产品是挥发性有机溶剂例如醇的含量比较低而水的含量比较高(例如超过约10%重量的水)的美发喷洒剂，含氟的表面活性剂是特别优选的。如果使用这样的乳化剂，它最好是以组合物的约0.01—7.5%的含量存在。可以按要求调整推进剂的含量，但它通常是美发泡沫组合物的约3—30%，气溶胶型头发喷洒剂组合物的约15—50%。

适合的喷洒容器在该技术中是熟知的，它包括惯用的非气溶胶型的泵式喷雾器即“雾化器”、装有上述推进剂的气溶胶型容器或小罐、而且也包括用压缩空气作推进剂的泵式的气溶胶型容器。泵式气溶胶型容器例如公开在1978年3月7日发布的Olofsson的U.S.P. 4077441和1989年7月25日发布的Terstege的U.S.P. 4850577中，这里引用这两篇文献作参考，并且还公开在Gosselin, Lund, Sojka和Lefebvre于1992年2月21日申请的U.S. Serial No. 07/839648, “Consumer Product Package Incorporating A Spray Device Utilizing Large Diameter Bubbles”中。用压缩空气的泵式气溶胶型美发喷雾器还普遍标有The Procter & Gamble Company的商标名VIDAL SASSOON AIRSPRAY[®] hair sprays。

可选择的成分

可以包括美发泡沫、冻胶、乳剂、生发油、美发喷洒剂、洗发剂和调理剂的各种产品类型配制本发明的化妆组合物。配制这些产品所需的另外的成分随产品的类型而变化，并且可由美发产品领域中技术熟练的人按常规选择。以下是这些另外的成分的一些说明。

表面活性剂

在本发明的组合物特别是洗发剂和调理剂组合物中，表面活性剂是优选的可选择成分。当存在时，表面活性剂占组合物的大约0.05—50%。对于洗发剂，此含量优选约为组合物的10—30%，最优选约为组合物的12—25%。对于调理剂，优选的表面活性剂含量大约为0.2—3%。用于本发明的组合物中的表面活性剂包括阴离子型、非离子型、阳离子型、两性离子型和两性型表面活性剂。

这里使用的、特别是用于洗发剂组合物的合成的阴离子洗涤剂包括烷基硫酸盐和烷基醚硫酸盐。这些物质典型地分别具有通式 ROSO_3M 和 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{SO}_3\text{M}$ ，其中R是大约10—20个碳原子的烷基或链烯基，X是1—10，M是水溶性阳离子例如铵、钠、钾和三乙醇胺。

另一类适合的阳离子表面活性剂是有机的硫酸反应产物的水溶性盐，其通式为：



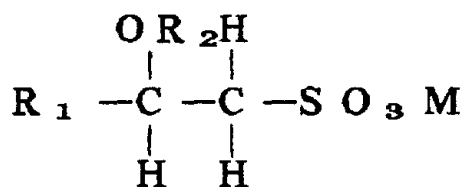
其中 R_1 选自约为8—24个碳原子，优选12—18个碳原子的直链或支链的饱和脂族烃基，M是阳离子。重要的一些例子是甲烷系烃类的有机硫酸反应产物的盐，包括大约8—24个碳原子、最好大约12—18个碳原子的异、新和正链烷烃和磺化剂，它们是根据包括漂白和水解的已知磺化方法得到的，磺化剂例如是 SO_3 、 H_2SO_4 、发烟硫酸。优选的是磺化 C_{12} — C_{18} 正链烷烃的碱金属盐或铵盐。

在本发明术语范围内的阴离子合成表面活性剂的另外一些例子是，用异硫羧酸酯化和用氢氧化钠中和的脂肪酸的反应产物，其中脂肪酸例如来自椰子油，甲基氨基乙磺酸盐的脂肪酸酰胺的钠或钾盐中的脂

肪酸例如取自椰子油。在U.S.P. 2 4 8 6 9 2 1、2 4 8 6 9 2 2和2 3 9 6 2 7 8 中列出了这一种类的其它阴离子合成表面活性剂。

另一些其它的阴离子合成表面活性剂包括称为琥珀酰胺酸盐的一类表面活性剂。这类包括象N-十八烷基磺基琥珀酰胺酸二钠、N-(1,2-二羧乙基)-N-十八烷基磺基琥珀酰胺酸四钠、磺基琥珀酸钠的二戊酯、磺基琥珀酸钠的二己酯、磺基琥珀酸钠的二辛酯这样的表面活性剂。

其它能用于这里的适合的阴离子表面活性剂是含有大约12-24个碳原子的烯基磺酸盐。术语“烯基磺酸盐”是指通过未配合的三氧化硫磺化 α -烯烃然后在下述条件下中和酸性反应混合物可以产生的化合物，这种条件是使反应中形成的任何磺内酯水解为相应的羟基链烷磺酸盐。生成烯基磺酸盐的 α -烯烃是大约12-24个碳原子的单烯烃，最好是含有大约14-16个碳原子的。另一类阴离子有机表面活性剂是 β -烷氧基链烷磺酸盐。这些化合物有以下通式：



其中R₁是含有大约6-20个碳原子的直链烷基，R₂是含有大约1（优选的）至3个碳原子的低级烷基，M是如前所述的水溶性阳离子。

另外的许多非皂合成阴离子表面活性剂，被叙述在由Allured Publishing Corporation出版的McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, 1984 Annual中，这里引用它作参考。还有在1975年12月30日发布的Laughlin等人的U.S.P. 3 9 2 9 6 7 8中

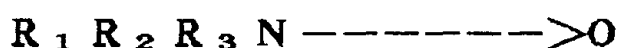
公开的许多其它阴离子表面活性剂以及其它类型的表面活性剂，在此引用该篇专利作参考。

最好与阴离子、两性或两性离子表面活性剂共同使用的非离子表面活性剂，可被概括地定义为由烯化氧基团(性质上亲水)与性质上疏水的可以是脂族或烷基芳族的有机化合物缩合产生的化合物。优选的非离子表面活性剂类的一些例子是：

2、环氧乙烷与由环氧丙烷和乙二胺反应生成的产物缩合产生的那些产物。

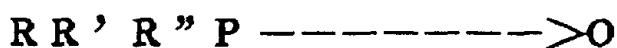
3、脂族醇与环氧乙烷的缩合产物，其中脂族醇含有以直链或支链构型的大约8—18个碳原子，环氧乙烷例如是含有每摩尔椰子醇对大约10—30摩尔环氧乙烷的椰子醇环氧乙烷缩合物，椰子醇部分具有大约10—14个碳原子。

4、长链的叔胺氧化物，例如与如下通式相符合的那些化合物：



其中R₁包含具有大约8—18个碳原子、0—约10个环氧乙烷部分和0—约1个甘油基部分的烷基、链烯基或单羟基烷基基团，R₂和R₃包含大约1—3个碳原子和0—约1个羟基，例如甲基、乙基、丙基、羟乙基或羟丙基基团(通式中的箭头是通用的半极性键的表示)。

5、与以下通式相符合的长链叔磷氧化物：

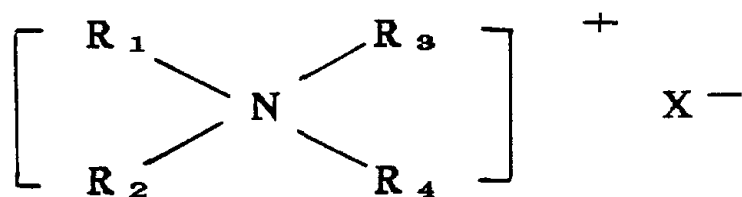


其中R包含具有大约8—18个碳原子、0—约10个环氧乙烷部分和0—约1个甘油基部分的烷基、链烯基或单羟基烷基基团，R'和R''每个是含大约1—3个碳原子的烷基或单羟基烷基基团。通式中的箭头是通用的半极性键的表示。

6、含有一个大约1—3个碳原子的短链烷基或羟烷基基团(通常为甲基)和一个长疏水链的长链二烷基亚砷,长疏水链包括含有大约8—20个碳原子、0—约10个环氧乙部分和0—约1个甘油基部分的烷基、链烯基、羟烷基或酮烷基。一些例子包括:十八烷基甲基亚砷、2—酮十三烷基甲基亚砷、3,6,9—trioctadecyl 2—羟乙基亚砷、十二烷基甲基亚砷、油基3—羟丙基亚砷、十四烷基甲基亚砷、3—甲氧基十三烷基甲基亚砷、3—羟基十三烷基甲基亚砷、3—羟基—4—十二烷氧基丁基甲基亚砷。

用于本发明的组合物特别是调理剂组合物的阳离子表面活性剂含有氨基或季铵亲水部分,当溶于本发明的含水组合物中时,这些部分是带正电的。在以下文件中公开了此处使用的那些表面活性剂中的阳离子表面活性剂,这里引用这些文件供参考: M. C. Publishing Co., McCutcheon's, Detergents & Emulsifiers, (North American edition 1979); Schwartz 等人著的 Surface Active, Their Chemistry and Technolgy, New York: Interscience Publishers, 1949; 1964年11月3日发布的Hilfer的U.S.P. 3155591; 1975年12月30日发布的Laughlin等人的U.S.P. 3929678; 1976年5月25日发布的Bailey等人的U.S.P. 3959461; 和1983年6月7日发布的Bolich, Jr. 的U.S.P. 4387090。如果包含在本发明的组合物中,阳离子表面活性剂以大约0.05—5%的含量存在。

在含季铵的阳离子表面活性剂中,在这里有用的是具有以下通式的那些:



其中 $R_1 - R_4$ 独立地是大约1 - 22个碳原子的脂族基团、或具有大约12 - 22个碳原子的芳族基团、烷氧基、聚氧化烯、烷基酰胺基、羟烷基、芳基或烷芳基基团；X是选自卤素、乙酸根、磷酸根、硝酸根或烷基硫酸根基团的阴离子。除了碳原子和氢原子之外，脂族基团可含有醚键和其它基团，例如氨基。较长链的脂族基，例如大约12个碳原子或更多个碳原子的那些，可以是饱和的或不饱和的。

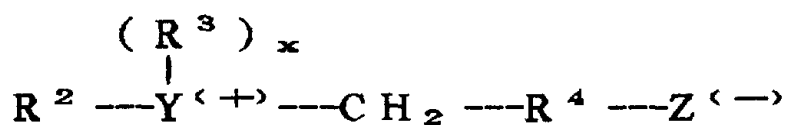
在这里有用的其它季铵盐是二季铵盐，例如牛油丙烷二氯化二铵。

季铵盐包括二烷基二甲基氯化铵，其中烷基具有大约12 - 22个碳原子，并且是由长链脂肪酸，例如氢化的牛油脂肪酸（牛油脂肪酸生成其中 R_1 和 R_2 主要地含有16 - 18个碳原子的季化合物）产生的。用于本发明的季铵盐的一些例子包括二牛脂二甲基氯化铵、二牛脂二甲基甲基硫酸铵、二（十六烷基）二甲基氯化铵、二（氢化牛脂）二甲基氯化铵、二（十八烷基）二甲基氯化铵、二（二十烷基）二甲基氯化铵、二（二十二烷基）二甲基氯化铵、二（氢化牛脂）二甲基乙酸铵、二（十六烷基）二甲基氯化铵、二（十六烷基）二甲基乙酸铵、二牛脂二丙基磷酸铵、二牛脂二甲基硝酸铵、二（椰子烷基）二甲基氯化铵和十八烷酰二甲基苄基氯化铵。在这里所用的优选季铵盐是二牛脂二甲基氯化铵、二（十六烷基）二甲基氯化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵和十六烷基三甲基氯化铵。二（饱和或不饱和的牛脂）二甲基氯化铵是特别优选的季铵盐。

伯、仲和叔脂肪胺的盐也是适合的阳离子表面活性剂物质。这样

的胺的烷基最好含有大约12—22个碳原子并且可以是取代或未取代的。用于这里的上述的胺包括十八酰胺丙基二甲胺、二乙氨基乙基十八酰胺、二甲基十八胺、二甲基大豆胺、大豆胺、十四胺、十三胺、乙基十八胺、N-牛脂丙二胺、乙氧基化(5摩尔E.O.)十八胺、二羟乙基十八胺和二十烷基二十二胺。适合的胺盐包括卤盐、乙酸盐、磷酸盐、硝酸盐、柠檬酸盐、乳酸盐和烷基硫酸盐。上述盐包括十八胺盐酸化物、氯化大豆胺、甲酸十八胺、二氯化N-牛脂丙二胺和柠檬酸十八酰胺丙基二甲胺。在1981年6月23日发布的Nachtigal等人的U.S.P. 4275055中公开了用本发明的表面活性剂中所包括的阳离子胺类表面活性剂，在这里引用该篇专利作参考。

通过可被概括地描述为脂族季铵、磷和铈化合物的衍生物的那些物质，举例说明用于洗发剂和调理剂的两性离子表面活性剂，上述化合物中的脂族基可以是直链或支链的，其中一个脂族取代基含有大约8—18个碳原子，一个脂族取代基含有阴离子水溶性基团，例如羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。这些化合物的通式是：



其中R²包括含有大约8—18个碳原子、0—约10个环氧乙烷部分和0—约1个甘油基部分的烷基、链烯基或羟烷基；Y选自氮、磷和硫原子；R³是含有大约1—3个碳原子的烷基或单羟基烷基；当Y是硫原子时X为1，当Y是氮或磷原子时X为2；R⁴是含有大约1—4个碳原子的亚烷基或羟亚烷基；Z是选自羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根和磷酸根的基团。

其它两性离子表面活性剂，例如甜菜碱，也可以被用于本发明。

用于这里的甜菜碱的一些例子包括高级烷基甜菜碱，例如椰油烷基二甲基羧甲基甜菜碱、十二烷基二甲基羧甲基甜菜碱、十二烷基二甲基- α -羧乙基甜菜碱、十六烷基二甲基羧甲基甜菜碱、十二烷基双(2-羟乙基)羧甲基甜菜碱、十八烷基双(2-羟丙基)羧甲基甜菜碱、油基二甲基- γ -羧丙基甜菜碱和十二烷基双(2-羟丙基)- α -羧乙基甜菜碱。可由椰油烷基二甲基磺基丙基甜菜碱、十八烷基二甲基磺基丙基甜菜碱、十二烷基二甲基磺基乙基甜菜碱、十二烷基双(2-羟乙基)磺基丙基甜菜碱等所代表的磺基甜菜碱，其中 $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3$ 基被连接到甜菜碱的氮原子上的酰胺甜菜碱和酰胺磺基甜菜碱，也可以被用于本发明。

可用于本发明的组合物的两性表面活性剂的例子是被概括地描述为脂族仲和叔胺的衍生物的那些化合物，其中的脂族基可以是直链或支链的，并且其中一个脂族取代基含有约8—18个碳原子，一个脂族取代基含有阴离子水溶性基团，例如羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。落入上述定义范围内的化合物的例子是：3-十二烷基-氨基丙酸钠；3-十二烷基氨基-丙烷磺酸钠；N-烷基牛磺酸，例如根据U.S.P. 2658072所讲述的，通过十二胺与羟乙基磺酸钠反应制备的化合物；N-高级烷基天冬氨酸，例如根据U.S.P. 2438091所讲述的方法产生的那些化合物；以及以商品名“Miranol”出售的并在U.S.P. 2528378中所述的产物。

含氟表面活性剂

本发明的组合物可以含有含氟表面活性剂。适合的含氟表面活性剂可以是阳离子、阴离子、两性、两性离子、非离子含氟表面活性剂或它们的混合物。

含氟表面活性剂包括全氟化的化合物，例如由以下通式所表示的那些化合物：



其中Z是有机或无机性质的水溶性基团，X是一一般为2—17，特别是7—11的一个整数，Y是0—4的一个整数；取决于Z所包含的基团的性质，该化合物可以是阳离子型、阴离子型、两性型或两性离子型的。Z基团可以是或包含硫酸根、磺酸根、羧酸根、胺盐、季铵、磷酸根、膦酸根和它们的组合。全氟化的化合物在该技术中是已知的。在以下文献中叙述了这些化合物，在这里引用它们的每一篇作参考：1979年11月27日发布的Cella等人的U.S.P. 4 176 176，1976年11月23日发布的Cella等人的U.S.P. 3 993 745，以及1976年11月23日发布的Cella等人的U.S.P. 3993744。

阳离子的含氟表面活性剂包括：含有各种阴离子抗衡离子的氟化烷基季铵盐，其中的抗衡离子包括碘化物、氯化物、硫酸二甲酯、磷酸盐和硝酸盐，最好是碘化物；以及与其中 $\text{Rf} = \text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{3-8}$ 的通式 $\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$ 相符合的那些含氟表面活性剂，例如由DuPont供应的Zonyl FSC[®]。优选的氟化烷基季铵碘化物是由3M以商品名 FluoradFC-135[®] 提供的。

阴离子含氟表面活性剂包括：单一和双—含氟烷基磷酸盐，例如由DuPont供应的Zonyl FSP[®]，它们与其中 $\text{Rf} = \text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{3-8}$ 的通式 $(\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{ONH}_4)_2$ $(\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{ONH}_4)$ 相符合；与非氟化的季铵化合物（最好是脂族季铵硫酸二甲酯）配合的单一和双—全氟

烷基磷酸盐，含有各种阳离子抗衡离子例如铵、钠、钾、三乙醇胺和二乙醇胺的盐，最好是铵盐，这种磷酸盐例如是由DuPont供应的Zonyl F S J[®]；含有各种阳离子抗衡离子的全氟烷基磺酸，上述阳离子抗衡离子例如是铵、钠、钾、三乙醇胺和二乙醇胺的盐，最好是铵盐，这种磺酸例如是由DuPont供应的Zonyl T B S[®]，并且这种磺酸与通式 $R_f CH_2CH_2SO_3X$ 相符合，其中 $R_f = F(CF_2CF_2)_{3-8}$ ， $X = H$ 和 NH_4 ；调聚物磷酸盐，含有各种阳离子抗衡离子，例如是铵、钠、钾、三乙醇胺和二乙醇胺的盐，最好是二乙醇胺盐，这种磷酸盐例如是由DuPont供应的Zonyl R P[®]；全氟烷基磺酰胺，例如由3 M供应的Fluorad F C -9 9[®]；全氟烷基磺酸铵，例如由3 M供应的Fluorad F C -9 3[®]，Fluorad F C -120[®]和L -12402[®]；全氟烷基磺酸钾，例如由3 M供应的Fluorad F C -95[®]和Fluorad F C -9 8[®]；氟化烷基羧酸钾，例如由3 M供应的Fluorad F C -1 2 9[®]；全氟烷基羧酸铵，例如由3M 供应的Fluorad F C -143[®]；以及与通式 $R_f CH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2Li$ 相符合的那些含氟表面活性剂，其中 $R_f = F(CF_2CF_2)_{3-8}$ ，这种含氟表面活性剂例如是由DuPont供应的Zonyl F S A[®]。

两性含氟表面活性剂包括氟化烷基两性表面活性剂，例如由3 M供应的Fluorad F C -1 0 0[®]。

优选用于本发明组合物的两性离子含氟表面活性剂是与其中 R_f 为 $F(CF_2CF_2)_{3-8}$ 的通式 $R_f CH_2CH(OCOCH_3)CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ 相符合的那些含氟表面活性剂，例如由DuPont供应的Zonyl F S K[®]。

本发明的美发喷剂组合物中可以单独或混合地使用含氟表面活性

剂。

当使用时，含氟表面活性剂典型地 将是以占组合物重量的大约 0.01—2%、优选大约0.01—1.5%的含量存在。

上述表面活性剂可以单独或混合地用于本发明的组合物中。

本发明的化妆组合物可以含有各种其它的可选择成分，这些成分适用于使这些组合物变得更为化妆上或美学上可接受，或者给这些组合物提供另外的应用好处。对于该技术中技术熟练的那些人来说，这样的常规的可选择成分是众所周知的，这些可选择成分是：珠光助剂，例如乙二醇二硬脂酸酯；防腐剂例如苯醇、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯和咪唑烷基脲；增稠剂和粘度调节剂，例如长链脂肪酸的二乙醇酰胺（例如PEG 3 月桂酸二乙醇酰胺）、椰油单乙醇酰胺、dimethicone copolyols、瓜耳木胶、甲基纤维素、淀粉和淀粉的衍生物；脂肪醇，例如cetearyl alcohol；氯化钠；硫酸钠；聚乙烯醇；乙醇；PH调节剂，例如柠檬酸、柠檬酸钠、琥珀酸、磷酸、氢氧化钠、碳酸钠；盐，通常例如乙酸钾和氯化钠；着色剂，例如FD&C或D&C染料的任一种；头发氧化（漂白）剂，例如过氧化氢、过硼酸盐和过硫酸盐；头发还原剂，例如巯基乙酸盐；香料；多价螯合剂，例如乙二胺四乙酸二钠；以及聚合物增塑剂，例如甘油、己二酸二异丁酯、硬脂酸丁酯和丙二醇。上述可选择的成分通常分别以占组合物的约0.01—10.0%、最好约0.05—5.0%的含量被使用。

本发明组合物的PH通常将为约3—9，最好是约4—8。

正如所有组合物的情况一样，本发明不应该含有不适当地干扰组合物性能的成分。

用常规的配制和混合方法，可以制备本发明的化妆组合物。制备

不同类型化妆组合物的方法被更具体地叙述在以下实施例中。

使用方法

以惯用的方法使用本发明的化妆组合物，以提供本发明的调理/美发/保持发型/粘合/成膜或其它好处。这样的使用方法取决于所用组合物的类型，但是一般包含给头发或皮肤施加有效量的产品，然后将它们从头发或皮肤上洗掉（象在洗发剂和某些调理剂产品的情况下那样），或者使它们保留在头发上（象在美发喷剂、美发泡沫、冻胶、皮肤乳剂、含有药物的成膜的皮肤乳剂和磁补产品的情况下那样）。所谓“有效量”指的是足以提供想要的成膜性能的量。最好是在干燥头发和做成发型之前，将护发素、美发泡沫和冻胶施加到湿的或弄湿的头发上。在施加上述组合物后，按使用者平常所用的方法，将头发干燥并做成发型。一般是在已经使头发干燥并做成发型之后将美发喷剂施加到干燥的头发上。将美容剂和皮肤乳剂施加到脸、皮肤或眼部，这是以用于这些类型的产品的惯用的方法进行。

在本发明的另一方面，含有聚硅氧烷接枝的聚合物的粘合剂，例如在1987年9月15日发布的Mazurek的U.S.P. 4693935和1988年3月1日发布的Ceemens等人的U.S.P. 4728571中所述的那些粘合剂，可被用于粘合产品，例如用于粘结材料的粘合带和粘合衬纸。因此，在这里粘合剂还可以包括非压敏的成膜聚合物。

以下实验和实施例进一步说明本发明范围内的优选实施方式。由于在不脱离本发明的精神和范围的情况下，本发明的许多变化是可能的，因此所给出的这些实施例只是为了举例说明，不能将它们看作对本发明的限制。

实验A

象以上对于聚合物I 所述的那样，通过在丙酮反应介质中的自由基聚合，制备含有60%/20%/20%的丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/聚二甲基硅氧烷(PDMS)的乙烯基单体(10,000 MW)。百分比表示的是加到反应中去的全部单体的重量百分比。

通过加水使反应产物从丙酮中沉淀出来并将其干燥。然后将过量的己烷加入到反应产物中，并加热到约70℃回流，由此进行反应产物的己烷萃取。粘合剂聚合物的非硅氧烷部分的T_g约为63℃。将混合物保持在这个温度搅拌约30分钟，然后冷却至室温。通过真空吸取除去己烷。用与上述方法相同的方法进行另外两次己烷萃取循环。在第三次循环后，通过蒸馏和真空干燥除去属于产物的残余己烷。

实验B

除了聚合单体是80%重量的丙烯酸叔丁酯和20%重量的含PDMS的乙烯基单体以外，根据与上述用于聚合物I 的相同方法，制备含有80%/20%的丙烯酸叔丁酯与PDMS(10,000 MW)的聚合物。反应介质是乙酸乙酯。

通过加水使反应产物从反应溶剂中沉淀出来并将其干燥。然后将聚合物磨成细粉，这是为用二氧化碳进行超临界流体萃取作准备。在大约40℃温度和大约600个大气压力下进行萃取。在大约1小时的时间内在压力下连续地将超临界二氧化碳吹入萃取容器。

在大约1小时的时间内，通过超临界的二氧化碳溶解低分子量的聚硅氧烷单体和聚合物，并经过输送管线将它们从保留的聚合物中输送开，输送管线保持与萃取容器相同的温度的压力。将萃取物收集在萃取容器中。在萃取后，降低体系的压力并进行干燥，从萃取容器中

回收萃取的聚合物。

实施例I — III

以下是代表本发明特征的美发喷剂：

成分	实施例 ^{##} (重量%)		
	I	II	III
聚硅氧烷接枝的聚合物(实验A)	4.5	4.5	4.5
乙醇	79.0	79.0	86.4
己二酸二异丁酯	0.7	—	—
氢氧化钾溶液(浓度4.5%)	1.0	1.0	1.0
香料	0.2	0.2	0.2
FC-120含氟表面活性剂(3M公司)(25%活性)	—	—	0.14
水	余量至100%		

将硅氧烷聚合物溶于乙醇中并混合几个小时直到所有聚合物被溶解为止，由此制备这种产品。然后，如果适用的话再加入增塑剂。然后加入氢氧化钾。如果适用的话再加入水或水/表面活性剂。最后加入香料。所有的成分都是在混合的情况下加入的。可以将产品装在普通的非气溶胶型泵式喷雾容器和压缩空气泵式喷雾的气溶胶型容器中。

实施例IV

以下是代表本发明特征的美发滋补组合物。

成分	重量%
聚硅氧烷接枝的聚合物(实验A)	0.70
香料	0.10
乙醇	余量

用惯用的方法将上述成分混合在一起制备这种组合物。

实施例V

以下是代表本发明特征的洗发剂组合物。

成分	重量%
月桂基硫酸铵	7.00
椰油酰胺丙基甜菜碱	6.00
聚硅氧烷接枝的聚合物(实验A)	2.00
乙醇	10.00
PEG 150 二硬脂酸酯	2.00
NaOH	0.15
Glydant ¹	0.38
香料	1.00
DRO 水	余量

¹ 是从Glyco, Inc. 购得的防腐剂。

洗发剂是通过以下方法制备的：将月桂基硫酸铵(一般是以28%的水溶液供应的)和硅氧烷共聚物混合，并在混合的同时加热至70℃保持大约1/2小时，再加入剩下的成分并混合另外的1/2小时，然后将批料冷却至环境温度。如果需要，再加入柠檬酸或氢氧化钠，将组合物的PH调到6.5。

实施例VI

以下是代表本发明特征的冷态长效卷发剂组合物。

成分	重量%
硫代乙酸	5.00
单乙醇胺	6.00
聚硅氧烷接枝的聚合物(实验A)	1.50

PEG 10 单硬脂酸酯 0.50

DRO H₂O 余量

在60℃将所有的成分通过搅拌掺合大约1/2小时，然后冷却至室温，由此制备这种组合物。

实施例VII

以下是代表本发明特征的美发冻胶组合物。

成分	重量%
聚硅氧烷接枝的聚合物(实验A)	2.00
Carbopol 940 ¹	0.75
三乙醇胺	1.00
染料溶液	0.05
香料	0.10
Laureth-23	0.10
DRO H ₂ O	余量

¹ 是交联的聚丙烯酸，购自B.F. Goodrich。

用惯用的方法将列出的成分混合在一起，由此制备这种批料。

实施例VIII

以下是代表本发明特征的美发泡沫组合物。

成分	重量%
聚硅氧烷接枝的聚合物(实验A)	3.00
乙醇	15.00
氧化椰油胺	0.60
D.C. 190 ¹	0.20
椰油酰胺DEA	0.30

香料	0.10
异丁烷	7.00
DRO H ₂ O	余量

¹ dimethicone copolyol, 购自Dow Corning.

在常温将除异丁烷以外的所有成分掺混，直到充分混合为止，由此制备这种组合物。然后将9.5份的这种批料充入铝制的气溶胶罐，并将处于束缚位置的阀门加到此罐上，最后加压充入5份异丁烷。

实施例 IX—X

以下是代表本发明特征的美发/调理护发素组合物。

成分	IX	X
柠檬酸	0.02	0.02
柠檬酸钠	0.09	0.09
十六烷醇	0.12	0.12
十八烷醇	0.08	0.08
Natrosol Plus CS Grade D—67 ¹	1.05	1.10
咕吨胶 ²	0.25	0.25
美发聚合物预混物		
聚硅氧烷接枝的聚合物(实验B)	1.75	1.75
八甲基环四硅氧烷	5.98	5.98
十甲基环五硅氧烷	2.56	2.56
硬脂酸丁酯	0.15	0.15
Kathon CG	0.03	0.03
香料	0.33	0.33
调理剂预混物		

D R O 水	1 2 . 1 8	1 2 . 1 8
Adogen 4 4 2 —1 0 0 P ⁴	0 . 7 5	0 . 7 5
Adogen 4 7 1 ⁵	—	0 . 6 0
十八烷基三甲基氯化铵	0 . 3 0	—
硅氧烷胶预混物		
十甲基环五硅氧烷	1 . 4 2	1 . 4 2
聚二甲基硅氧烷胶 ³	0 . 2 5	0 . 2 5
Amodimethicone(Dow Corning Q2—8220)	—	0 . 1 0
D R O 水	余量	余量

¹ 得自Aqualon Corp. 的疏水改性的羟乙基纤维素

² 容易分散的咕吨胶

³ 得自General Electric的S E —7 6 gum

⁴ 二牛脂二甲基氯化铵, Sherex Chemical Co., Dublin, Ohio, U S A .

⁵ 牛脂三甲基氯化铵, Sherex Chemical Co. .

将聚合物, 八甲基四硅氧烷和十甲基五硅氧烷及硬脂酸丁酯混合制备美发聚合物预混物。

将硅氧烷胶与十甲基环五硅氧烷合并和混合(在一个单独的容器中) 直到均匀为止, 这样来制备硅氧烷胶预混物。

将DRO 水、在82℃的任何主增稠剂和辅助增稠剂(必要时将它们预熔化以确保均匀性)、硅氧烷胶预混物和71℃的amodiomethicone合并和混合(在一个单独的容器中) , 直到均匀为止, 由此来制备调理剂预混物。

在另一个容器中, 将D R O 水加热到7 1 ℃。加入柠檬酸、柠檬

酸钠、十六烷醇、十八烷醇、和Natrosol Plus CS grade D-67，混合直到均匀为止。加入吨吨胶并混合均匀。加入美发聚合物预混物、Kathon CG和香料，混合直到均匀为止。用在线的均化器（例如Tekmar均化器）将组合物进一步分散，然后冷却到38℃。

用在线的均匀器再进一步分散调理剂预混物，冷却至38℃，加到最后的容器中，混合直到均匀为止，形成美发护发素组合物。

当以惯用的方法将实施例I-X中详细说明确的组合物施加到头发上时，它们提供有效的头发调理和美发/保持发型的好处，而不使头有发粘/发硬的感觉。

实施例XI

如下制备本发明的气溶胶型头发喷洒剂组合物：

成分	重量%
聚硅氧烷接枝的聚合物(实验A)	4.00
水	11.00
乙醇	63.50
KOH(45%的溶液)	0.90
异丁烷	15.00
二氟乙烷	6.00

在常温将除了推进剂以外的所有成分混合在一起，直到聚合物被溶解为止。将混合物装入到气溶胶罐，然后将惯用的气溶胶喷雾罐阀装到该罐上，此阀被真空束缚在适当位置。然后通过此阀充入推进剂，并且给该罐装上常规的气溶胶喷雾罐激活器。