



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02819536.1

[43] 公开日 2005年1月12日

[11] 公开号 CN 1564673A

[22] 申请日 2002.10.3 [21] 申请号 02819536.1

[30] 优先权

[32] 2001.10.3 [33] US [31] 60/326,681

[32] 2001.10.10 [33] US [31] 60/328,179

[86] 国际申请 PCT/US2002/031666 2002.10.3

[87] 国际公布 WO2003/028679 英 2003.4.10

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.2

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 桑吉夫·米达

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书1页 说明书26页

[54] 发明名称 包含颗粒的毛发定型组合物

[57] 摘要

本发明组合物涉及改善的毛发定型组合物，所述组合物具有按重量计约0.1%至约15%的粘合剂聚合物，所述聚合物的重均分子量大于约20,000；按重量计约0.01%至约20%的颗粒；和含水载体。

1. 毛发定型组合物，其包括：
  - (a) 按重量计约 0.1% 至约 15% 的粘合剂聚合物，所述粘合剂聚合物的重均分子量大于约 20,000;
  - (b) 按重量计约 0.01% 至约 20% 的颗粒；和
  - (c) 含水载体。
2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中存在至少约 0.1 重量百分比的所述颗粒。
- 10 3. 如前述任一项权利要求所述的组合物，其中存在至少约 0.5 重量百分比的所述颗粒。
4. 如前述任一项权利要求所述的组合物，其中所述颗粒的平均粒径小于约 70 微米。
- 15 5. 如前述任一项权利要求所述的组合物，其中所述颗粒的平均粒径小于约 60 微米。
6. 如前述任一项权利要求所述的组合物，其中所述颗粒的粒径在约 2 至约 60  $\mu\text{m}$  的范围内。
7. 施用安全有效量的如前述任一项权利要求所述的组合物来护理毛发的方法。

## 包含颗粒的毛发定型组合物

## 5 发明领域

本发明涉及包含颗粒的毛发定型组合物。更具体地讲，本发明涉及通过使颗粒沉积到毛发上来改善毛发体积的毛发定型产物。

## 发明背景

10 已知固体颗粒在许多制剂和个人护理组合物中用作有益剂。固体颗粒可对包含它们的组合物或应用该组合物的表面赋予有益效果。固体颗粒可被用作诸如颜料或着色剂、遮光剂、珠光剂、感觉调节剂、油吸收剂、皮肤保护剂、消光剂、摩擦增强剂、增滑剂、调理剂、剥脱剂、气味吸收剂或清洁增强剂。此外，许多有益于作为各种紊乱或社交场合的难堪情形的处理剂的活  
15 性成分是可获得的，并典型地以固体颗粒形式使用，这些形式包括止汗剂、去头屑剂、抗微生物剂、抗生素和防晒剂。

典型地，当期望通过应用颗粒来改变表面的性质时，颗粒通过擦剂、喷剂或其它直接应用到待处理表面上的制剂来应用。适用于将固体颗粒递送至皮肤表面的典型的个人护理制剂包括例如润湿剂、乳液和霜膏。这些产品典  
20 型地直接应用到表面上，在蒸发和干燥之后，通过组合物本身或通过组合物的残余非挥发组分，颗粒被沉积和保留在所述表面上。

还已知，可将固体颗粒有益剂配制为洗去型或清洗组合物如毛发漂洗剂、洗发香波、液体和条状香皂、调理剂或着色剂。固体颗粒有益剂常常被用来影响组合物本身的整体外观、稳定性或美观性。例如，众所周知，通过  
25 向组合物中加入着色剂颗粒、颜料或珠光剂能提高产品对潜在顾客的合意性和吸引力。也已知加入颗粒有益剂能影响组合物的应用性能、外观或美学性质，或为使用者提供触觉信号。例如，剥落剂颗粒常被用于清洁组合物中，以改善磨损性和从洗涤表面除掉油和粉尘，并给使用者产生可察觉到的“擦洗”感觉。典型地，这些固体颗粒剂不旨在或不希望沉积到基质上，而是在  
30 组合物的稀释和漂洗过程中从它们所应用的表面上除去。

5 由于通过固体颗粒在表面上的应用和保留可以递送广泛的有益效果，所以，非常需要能够在用包含所需固体颗粒有益剂的组合物处理过的表面上沉积有效量的固体颗粒的组合物。用于将固体颗粒有益剂沉积到毛发或皮肤表面的组合物是已知的；然而沉积效率至今还不能令人满意，这需要在组合物中使用过量固体颗粒剂来影响递送，否则将得到轻微的或不可接受程度的有益效果。

所以，非常需要能够包含和在用其处理过的表面上有效地沉积并保留固体颗粒的组合物。

## 10 发明概述

本发明涉及毛发定型组合物，所述组合物包括：

(a) 按重量计约0.1% 至约15% 的重均分子量大于约20,000的粘合剂聚合物(adhesive polymer)；

(b) 按重量计约0.01% 至约20% 的颗粒(particle)；和

15 (c) 含水载体。

本发明还涉及使用该组合物的方法。

对于本领域技术人员来说，通过阅读本说明书的公开内容，本发明的这些和其它特征、方面和优点将变得显而易见。

## 20 发明详述

虽然本说明书以特别指出并清楚地要求保护本发明的权利要求书作为结尾，但应该相信由下列说明可更好地理解本发明。

本发明的毛发定型组合物包括粘合剂聚合物、颗粒和含水载体。这些组分的每一种，以及优选的或任选的组分，都详细描述于下文中。

25 除非另外指明，所有的百分比、份数和比率均以本发明组合物的总重量计。关于所列成分的所有重量均是基于活性物质的含量，因此，除非另外指明，它们不包括可能包括在市售材料中的溶剂或副产物。

除非另外指明，如本发明使用的所有分子量均是重均分子量，以克/摩尔表示。

30 本文中，“包括”是指可加入不影响最终结果的其它步骤和其它成分。该术语包括“由...组成”和“基本上由...组成”。本发明的组合物和方法可包括、

由或基本上由基本成分和本发明所述的限制条件以及任何附加的或任选的成分、组分、步骤或所描述的限制条件组成。

本发明使用的术语“流体(fluid)”是指液体或气体，其易于以其容器的形状存在，容器即所述柔韧的中空颗粒的壁。

- 5 本发明使用的术语“柔韧的(flexible)”是指本发明的中空颗粒易于压缩，但是当压力下降时所述中空颗粒将重新获得它们的原始体积。

如本发明使用的术语“包封的流体(fluid-encapsulated)”是指本发明的中空颗粒在结构上是中空的。虽然如此，依照本发明，术语“结构上的中空”也允许中空颗粒中包含至少一种附加材料。

- 10 本发明使用的术语“中空的(hollow)”是指具有包封区域的颗粒，所述区域基本上不含固体物质，包封的区域占颗粒总体积的10%至99.8%。

本文所用术语“疏水单体”是指形成基本水不溶性的均聚物的单体。

本文所用术语“亲水单体”是指形成基本水溶性的均聚物的单体。

- 15 如本发明使用的术语“可渗透的(permeable)”是指在给定条件下允许液体或气体通过的物质。

本发明使用的术语“聚合物(polymer)”将包括或者通过一种类型的单体或者通过两种类型的单体(即，共聚物)或更多类单体的聚合作用而制得的材料。

如本发明使用的术语“固体”是指基本上没有空隙的颗粒。

- 20 本发明使用的术语“球体(sphere)”是指球状主体，其为在度量空间的点集，这些点到固定点的距离是近似恒定的。在此，“近似”是指所述固定点在±15%的距离之内。

- 25 如本发明使用的术语“适用于人类毛发”是指所述组合物或如此描述的其组分适于用于与人类毛发和头皮和皮肤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。

如本发明使用的术语“水溶性的”是指所述聚合物在本发明组合物中的水中是溶解的。一般而言，所述聚合物应当在25℃下，以按水溶剂重量计0.1%、优选1%、更优选5%、最优选15%的浓度溶解。

- 30 所有引用的参考文献均全文引入本文以供参考。任何文献的引用并不是对其作为要求保护的本发明的现有技术的可获得性的认可。

颗粒

本发明组合物包括颗粒。各种形状和密度的水不溶解的固体颗粒是有用的。在优选实施方案中，颗粒趋向于为球状、椭圆的、不规则的或任意其它形状，其中最大尺寸与最小尺寸的比率(定义为纵横比)小于10。更优选地，颗粒的纵横比小于8。还更优选地，颗粒的纵横比小于5。

5 然而，现已发现只要它们在含水毛发定型组合物中的包含物上保持为聚集颗粒堆积或个体颗粒堆积，则纵横比大于10的颗粒也是有用的。这些颗粒的非限制性实例有 Laponite SCPX-2549 和 Gelwhite H NF，得自 Southern Clay Products Inc.； Flamenco Ultra Silk 2500 和 Timica Silkwhite 110W，得自 Engelehard Corp.。

10 组合物中可用于本发明的颗粒可以是天然的、合成的或半合成的。混合颗粒也是有用的。合成颗粒可由或交联的或非交联的聚合物制得。本发明的颗粒可具有表面电荷，或它们的表面可用有机或无机材料如表面活性剂、聚合物和无机材料改性。颗粒复合物也是有用的。

15 天然颗粒的非限制性实例包括商品名为 Sipernet 得自 Degussa-Huls 的各种亲水和疏水形式的沉淀二氧化硅颗粒。Snowtex 胶态二氧化硅颗粒得自 Nissan Chemical America Corporation。

合成颗粒的实例包括尼龙、硅氧烷树脂、聚(甲基)丙烯酸酯、聚乙烯、聚酯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚酰胺、环氧树脂、脲醛树脂和丙烯酸粉末。有用的颗粒的非限制性实例是 Microease 110S、114S、116(微粉化合  
20 成蜡)，Micropoly 210、250S(微粉化聚乙烯)，Microslip(微粉化聚四氟乙烯)，和 Microsilk(聚乙烯和聚四氟乙烯的组合)，所有这些物质都得自 Micro Powder, Inc.。其它实例包括 Luna(光滑二氧化硅颗粒)颗粒，得自 Phenomenex； MP-2200(聚异丁烯酸甲酯)、EA-209(乙烯/丙烯酸酯共聚物)、SP-501(尼龙-12)、ES-830(聚异丁烯酸甲酯)、BPD-800、BPD-500(聚氨酯)颗粒，得自 Kobo  
25 Products, Inc.； 和以商品名 Tospearl 颗粒得自 GE Silicones 的硅氧烷树脂。 Ganzpearl GS-0605 交联的聚苯乙烯(得自 Presperse)也是有用的。以商品名 Tospearl 出售的硅氧烷颗粒的合成一般描述于美国专利 4,652,618, 4,871,616 和 4,996,257 中。根据合成条件，Tospearl 颗粒可以具有较窄或较宽的尺寸分布。颗粒还可以显示为球面形态或不规则表面形态。根据表面性质，颗粒可  
30 以在毛发纤维上提供各种程度的表面摩擦。规则和不规则硅氧烷颗粒都被考虑。

混合颗粒的非限制性实例包括 Ganzpearl GSC-30SR(绢云母和交联聚苯乙烯混合粉末), 和 SM-1000, SM-200(得自 Presperse 的云母和二氧化硅混合粉末)。

在本发明的一种实施方案中, 用于毛发定型组合物中的颗粒是中空颗粒。在优选的实施方案中, 中空颗粒为包封流体的柔韧的微球体。该微球体是在结构上是中空的, 然而, 它们可包括各种流体, 其包括液体和气体以及它们的异构体。气体包括但不限于丁烷、戊烷、空气、氮、氧、二氧化碳和二甲基醚。如果使用了液体, 液体也仅是部分地填充微球体。液体包括水和任何相容的溶剂。液体也可包含维生素、氨基酸、蛋白质和蛋白质衍生物、  
5 草本植物提取物、颜料、染料、抗微生物剂、螯合剂、紫外线吸收剂、荧光增白剂、硅氧烷化合物、香料、通常是水溶性的湿润剂、通常是水不溶解的附加的调理剂以及它们的混合物。在一种实施方案中, 水溶性组分是优选被包含的物质。在另一个实施方案中, 选自维生素、氨基酸、蛋白质、蛋白质衍生物、草本植物提取物以及它们的混合物的组分为优选的被包裹物质。在  
10 另一个实施方案中, 选自维生素 E、泛基乙基醚、泛醇、何首乌提取物以及它们的混合物的组分为优选的被包裹物质。

本发明的颗粒可具有表面电荷, 或它们的表面可被有机或无机材料如表面活性剂、聚合物和无机材料改性。颗粒复合物也是有用的。包封气体的微球体复合物的非限制性实例是 DSPCS-I2™(二氧化硅改性的乙烯/异丁烯酸酯  
20 共聚物微球体)和 SPCAT-I2™(滑石改性的乙烯/异丁烯酸酯共聚物微球体)。这两种物质都来自 Kobo Products, Inc.。

颗粒的表面可以通过静电发展而荷电, 或以各种直接地或通过短的、长的或支链烷基基团连接的离子基团的连接而荷电。表面电荷性质上可以是阴离子的、阳离子的、两性离子的或两性的。

25 本发明的颗粒的壁可由热塑性材料形成。该热塑性材料可以是选自如下物质的至少一种单体的聚合物或共聚物: 丙烯酸酯、异丁烯酸酯、苯乙烯、取代苯乙烯、不饱和二卤化物、丙烯腈、异丁烯腈。该热塑性材料可包含酰胺、酯、尿烷、脲、醚、碳酸酯、缩醛、硫化物、磷酸酯、膦酸酯和硅氧烷连接物。中空颗粒可包括 1% 至 60% 的得自 1,1-二氯乙烯的重复结构单元、  
30 20% 至 90% 的得自丙烯腈的重复结构单元和 1% 至 50% 的得自(甲基)丙烯酸单体的重复结构单元, 其百分比总和(按重量计)等于 100。(甲基)丙烯酸

单体是例如丙烯酸甲酯或异丁烯酸甲酯，尤其是异丁烯酸甲酯。优选地，颗粒由至少一种选自扩展的或非扩展的 1,1-二氯乙烯、丙烯酸、苯乙烯和(甲基)丙烯腈的单体的聚合物或共聚物组成。更优选地，该颗粒由丙烯腈和异丁烯腈的共聚物组成。

- 5 也可以使用由得自酯例如乙酸乙烯酯或乳酸乙烯酯，或酸例如衣康酸、柠康酸、马来酸或富马酸的聚合物和共聚物组成的颗粒。在这方面，参见日本专利申请 JP-A-2-112304，其全部公开内容引入本发明以供参考。

市售的合适的颗粒的非限制性实例是 551 DE(粒径范围为约 30 至 50 $\mu\text{m}$  和密度为约 42  $\text{kg}/\text{m}^3$ )、551 DE 20(粒径范围为约 15 至 25 $\mu\text{m}$  和密度为约 60  $\text{kg}/\text{m}^3$ )、461 DE(粒径范围为约 20 至 40 $\mu\text{m}$  和密度为 60  $\text{kg}/\text{m}^3$ )、551 DE 80(粒径为约 50 至 80 $\mu\text{m}$  和密度为约 42  $\text{kg}/\text{m}^3$ )、091 DE(粒径范围为约 35 至 55 $\mu\text{m}$  和密度为约 30  $\text{kg}/\text{m}^3$ )，所有这些物质均由 Akzo Nobel 以商品名 EXPANCEL 出售。其它适用于本发明的颗粒的实例是以商标 DUALITE<sup>®</sup> 和 MICROPEARL<sup>™</sup> 系列微球体出售的，得自 Pierce & Stevens Corporation。尤其  
10 优选的中空颗粒是 091 DE 和 551DE 50。本发明的中空颗粒或以干燥的或是水合物状态存在。上述颗粒对皮肤无毒、无刺激。

有用于本发明的中空颗粒可通过，例如，描述于 EP-56,219、EP-348,372、EP-486,080、EP-320,473、EP-112,807 和美国专利 3,615,972 中的方法制备，所有这些文献均引入本发明以供参考。

- 20 可供选择地，有用于本发明的中空颗粒的壁可由无机材料形成。该无机材料可以是二氧化硅、碱石灰硼硅酸盐玻璃、二氧化硅-矾土陶瓷或碱性硅铝酸盐陶瓷。市售的合适的低密度无机颗粒的非限制性实例是 H50/10,000 EPX(粒径范围为约 20 至 60  $\mu\text{m}$ )、S38(粒径范围为约 15 至 65  $\mu\text{m}$ )、W-210(粒径范围为约 1 至 12  $\mu\text{m}$ )、W-410(粒径范围为约 1 至 24  $\mu\text{m}$ )、W-610(粒径范  
25 围为约 1 至 40  $\mu\text{m}$ )、G-200(粒径范围为约 1 至 12  $\mu\text{m}$ )、G-400(粒径范围为约 1 至 24  $\mu\text{m}$ )、G-600(粒径范围为约 1 至 40  $\mu\text{m}$ )，所有这些物质以商标 3M<sup>™</sup> Scotchlite<sup>™</sup> Glass Bubbles、3M<sup>™</sup> Zeeospheres<sup>™</sup> 陶瓷微球体和 3M<sup>™</sup> Z-Light Spheres<sup>™</sup> 陶瓷微球体出售。还有用的是 Silica shells(平均粒径 3  $\mu\text{m}$ )，得自 KOBO Products，和 LUXSIL<sup>™</sup>(3-13  $\mu\text{m}$  平均直径)，得自 PQ Corporation。

- 30 本发明颗粒的粒径优选为 0.1  $\mu\text{m}$  或更大。优选地，颗粒的粒径大于约 0.5  $\mu\text{m}$ 。优选地，颗粒具有的粒径小于约 80  $\mu\text{m}$  直径。更优选地，颗粒具有

约 1  $\mu\text{m}$  至约 70  $\mu\text{m}$ 、还更优选约 2  $\mu\text{m}$  至约 65  $\mu\text{m}$ 、甚至更优选约 2  $\mu\text{m}$  至约 60  $\mu\text{m}$  直径。

优选地，用于本发明的中空颗粒的壁是柔韧的。本发明所使用的“柔韧的”是指中空颗粒易于压缩。当压力降低时，中空颗粒将重新获得原始体积。

5 柔韧的中空颗粒能在应用的压力下或由于温度改变导致的热膨胀和收缩而改变它们的形状。因此，颗粒能在热作用下膨胀。

本发明的颗粒可以是可渗透的或不可渗透的。如本发明使用的“可渗透的”是指它们允许液体或气体在给定条件下通过。优选地，本发明的大多数颗粒在毛发定型组合物的正常使用过程中保持其结构的整体性。更优选地，  
10 基本所有的颗粒都在毛发定型组合物的正常使用过程中保持其结构的整体性。

优选的颗粒也将具有物理性质，所述性质不受组合物的典型加工的显著影响。优选地，使用熔点大于约 70 $^{\circ}\text{C}$  的颗粒。还更优选地，使用熔点大于 80 $^{\circ}\text{C}$ 、优选大于约 95 $^{\circ}\text{C}$  的颗粒。如本发明使用，熔点将是指颗粒转变成液体  
15 或流体状态或发生显著变形或物理性质改变时的温度。此外，许多本发明的颗粒是交联的或具有交联的表面膜。这些颗粒不具有清楚的熔点。只要交联颗粒在用于制造组合物的加工和储存条件下是稳定的，它们也是有用的。

本发明组合物按重量计包括至少 0.01% 的颗粒。优选地，本发明组合物按重量计包括至少 0.025% 的颗粒、更优选至少 0.1%、还更优选至少 0.2%、  
20 甚至更优选至少 0.5% 的中空颗粒。在本发明的组合物中，优选地掺入按重量计不多于约 20%、更优选不多于约 10%、还更优选不多于 5%、甚至更优选不多于 2% 的颗粒。

#### 含水载体

本发明的组合物包括含水载体。根据与其它组分的相容性和产品所需的  
25 其它特性选择载体的含量和种类。

用于本发明的载体包括水和低级烷基醇的水溶液。适用于本发明的低级烷基醇是具有 1 至 6 个碳原子的一元醇、更优选乙醇和异丙醇。

优选地，含水载体基本上是水。优选使用去离子水。包含矿物阳离子的天然来源的水也可被使用，这取决于产品的期望特征。通常，本发明的组合  
30 物包括约 20% 至约 99%、优选约 40% 至约 98%、更优选约 60% 至约 98% 的含水载体。

本发明的组合物的 pH 优选为约 4 至约 9、更优选为约 4.5 至约 7.5。为获得所需的 pH，可包含缓冲剂和 pH 调节剂。

### 粘合剂聚合物

本发明组合物包括粘合剂聚合物。其组合物一般包括按组合物重量计约 5 0.1% 至约 15%、优选 0.5% 至约 8%、更优选约 1% 至约 8% 的粘合剂聚合物。只要其有效量用于为组合物提供粘合或成膜性质并且该组合物可被配制并有效地用于其既定目的，则不排除使用更高或更低含量的聚合物。所谓“粘合剂聚合物”是指当作为溶液用于表面并干燥时，该聚合物形成薄膜。如本领域技术人员已知，这种薄膜具有粘性和内聚强度。

10 这些定型聚合物通过应用后在毛发上提供聚合物沉积为本发明组合物提供毛发定型性能。如本领域技术人员所知，沉积在毛发上的聚合物具有粘性和内聚强度并主要通过干燥后在毛发纤维之间形成焊接来实施定型。

许多这种聚合物是本领域已知的，包括水不溶性的有机高分子和水不溶性的硅氧烷接枝聚合物，所有这些都适用于本发明组合物，条件是它们也具有下文所述的必备特征或特性。这种聚合物可以通过常规的或其它已知的本领域熟知的聚合作用技术制备，其实例之一包括自由基聚合。

粘合剂聚合物优选为衍生自烯属(ethylenically)不饱和单体的聚合作用的碳链，但也可以是纤维素链或其它碳水化合物衍生的聚合链。主链还可包括醚基、酯基、酰胺基、尿烷等。

20 粘合剂聚合物的重均分子量应为至少约 20,000、优选大于约 25,000、更优选大于约 30,000、最优选大于约 35,000。除了出于实际原因，如加工、审美特征、配制能力等限制本发明的实用性之外，分子量没有上限。一般而言，重均分子量小于约 10,000,000，更一般地小于约 5,000,000，并且典型地小于约 2,000,000。优选地，重均分子量在约 20,000 和约 2,000,000 之间、更优选地 25 地在约 30,000 和约 1,000,000 之间、并且更优选地在约 40,000 和约 500,000 之间。

优选地，干燥后形成薄膜的粘合剂具有至少约 $-20^{\circ}\text{C}$ ，更优选至少约 $20^{\circ}\text{C}$ 的 Tg 或 Tm，以便它们不会过度地发粘，或摸起来“发粘”。如果给定的聚合物存在这种转变，则本文所用缩写“Tg”指聚合物主链的玻璃化转变温度，缩写“Tm”指主链的结晶熔点。优选地，Tg 和 Tm，如果存在，则都高于约 $-20^{\circ}\text{C}$ ，30 更优选高于约 $20^{\circ}\text{C}$ 。

粘合剂聚合物单体单元可得自极性，或亲水的，单体，“A”单体，低极性，或疏水的，“B”单体，或极性亲水的“A”单体和低极性，疏水的，“B”单体的混合物。

“疏水单体”指形成基本水不溶性均聚物的单体。“亲水单体”指形成基本水溶性的均聚物的单体。基本水溶性是指形成25℃下以按重量计为0.2%的浓度，优选以按重量计为1.0%的浓度溶解于蒸馏水(或等价物)的均聚物的单体。基本水不溶性是指形成25℃下以按重量计为0.2%的浓度，优选以按重量计为0.1%的浓度溶解于蒸馏水(或等价物)的均聚物的单体。为了测定真实的水溶解度或不溶性，重均分子量应为约40,000，尽管在更高分子量时溶解度也应为在约40,000时的指示的溶解度。

只要聚合物可溶于其溶剂体系，则A和B单体的具体相对量可以改变。

A单体的代表性的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺，二甲基氨基乙基异丁烯酸酯、季铵化二甲基氨基乙基异丁烯酸酯、异丁烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐和其半酯、巴豆酸、衣康酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯醇、羟乙基异丁烯酸酯、二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醚(如甲基乙烯基醚)、马来酰亚胺、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、其它极性乙烯基杂环、苯乙烯磺酸盐、烯丙醇、乙烯醇(如通过聚合后醋酸乙烯酯的水解制得)、上述任何酸和胺的盐，及其混合物。优选的A单体包括丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、二甲基氨基乙基异丁烯酸酯、季铵化二甲基氨基乙基异丁烯酸酯、乙烯基吡咯烷酮、上述任何酸和胺的盐，及其混合物。

B单体的代表性的实例是C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯，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、t-丁醇(2-甲基-2-丙醇)、环己醇、新癸醇、2-乙基-1-丁醇、3-庚醇、苜基醇、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、1-八癸醇等，其中碳原子数优选为约1至12的具有约1至18个碳原子的醇；苯乙烯；聚苯乙烯大分子单体；乙酸乙烯酯；氯乙烯；1,1-二氯乙烯；丙酸乙烯酯； $\alpha$ -甲基苯乙烯；t-丁基苯乙烯；丁二烯；环己二烯；乙烯；丙烯；甲苯乙烯；及其混合物。优选的B单体包括异丁烯酸正丁酯、异丁烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、异丁烯酸叔丁酯、2-异丁烯酸乙基己酯、异丁烯酸甲酯，

及其混合物。最优选地，B选自丙烯酸叔丁酯、异丁烯酸叔丁酯，及其混合物。

A单体单元的含量可以为约0%至约100%、优选约5%至约80%、更优选约10%至约50%、最优选约15%至约40%；B单体单元的含量可以为  
5 0%至约100%、优选约20%至约95%、更优选约50%至约90%、最优选约60%至约85%。

任何特定的粘合剂聚合物的组合物都有助于决定其制剂性质。通过特定的A和B组分的适当的选择和组合，粘合剂聚合物可被最优化地包含在具体的溶剂赋形剂中。包括在其组合物中的粘合剂聚合物必须可溶于极性溶剂  
10 中。这根据聚合物在25°C下以该浓度存在于组合物中时，是否可以停留在溶液中或从溶液中沉淀出来来决定。为了在所选溶剂体系中的可配制性和溶解度，选择用于掺入聚合物的单体在本领域的技术人员的技术范围内。

用于本发明的示例性粘合剂聚合物包括下列物质，其中下列结构的数量显示了被装入聚合作用反应器中的单体的重量比：

- 15 (i) 丙烯酸/丙烯酸叔丁酯 25/75  
(ii) 二甲基氨基乙基异丁烯酸酯/异丁烯酸异丁酯/2-乙基己基-异丁烯酸酯 40/40/20  
(iii) 丙烯酸丁酯/丙烯酸 65/35  
(iv) 聚合物 (ii) 通过用氯甲基处理被季铵化

20 粘合剂聚合物可通过单体的自由基聚合来合成。自由基聚合方法的一般原则很好理解。参见，例如，Odián, "Principles of Polymerization", 第三版, John Wiley & Sons, 1991, 第198至334页。将所需单体和足量的共同溶剂一起置于反应器中以便反应完成时反应物的粘度合理。典型的单体填料为约20%至约50%。需要除去不受欢迎的终止剂，特别是氧。这通过抽空或用  
25 惰性气体如氩气或氮气排空做到。引入引发剂并将反应加热至开始反应的所需温度，假定使用热引发剂。可供选择地，可使用氧化还原或辐射引发剂。聚合作用可以进行，条件是达到所需的高含量的转化，典型地约数小时至数天。然后，通常通过蒸发或添加非溶剂使聚合物沉淀来除去溶剂。如果需要，聚合物可进一步纯化。

30 作为批反应的可供选择的方法，粘合剂聚合物可通过半连续或连续方法制备。在半连续方法中，在聚合反应过程中添加两次或更多次单体。当聚合

物由以不同速率在聚合作用过程中反应的几种单体制造时，这是有利的。在分开的添加点加入反应的单体的比例可由本领域普通技术人员调节以便最终产品的聚合物具有更均匀的结构。换句话说讲，最终产品的聚合物对每种填充至反应的单体类型具有更一致的单体含量分配。

- 5 如本领域已知，具有酸性官能团(如羧基)的聚合物通常以至少部分中和的形式使用以促进聚合物的溶解度/分散性。另外，使用中和形式有助于通过洗发剂将护发组合物从毛发上去除。通常，优选约 10% 至 100%、更优选约 20% 至约 90%、最优选约 40% 至约 85% 的聚合物的酸性单体被中和。

任何常规使用的碱，有机的或金属的，都可用于聚合的中和作用。金属性碱在本组合物中尤其有用。阳离子是碱金属或碱土金属的氢氧化物是用于本毛发喷剂组合物的适合的中和剂。

用于本发明毛发喷剂组合物的优选的中和剂是氢氧化钾和氢氧化钠。

其它可包括在本发明毛发喷剂组合物中的适合的中和剂的实例包括胺、特别是氨基醇如 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇(AMPD)、2-胺-2-乙基-1,3-丙二醇(AEPD)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、2-氨基-1-丁醇(AB)、单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、一异丙醇胺(MIPA)、二异丙醇-胺(DIPA)、三-异丙醇胺(TIPA)和二甲基季铵型表面活性剂(商品名)(DMS)。尤其有用的中和剂是胺和金属碱的混合物。

20 具有碱性官能团(例如氨基)的聚合物优选至少部分地被酸(例如氯化氢)中和。

如上所述，粘合剂聚合物的溶解度应该在中和作用后测定，如果存在，则也要在添加其它可以包括在极性溶剂相中的成分，如表面活性剂、增溶剂等后测定。

#### 硅氧烷接枝的粘合剂聚合物

25 其它有用的粘合剂聚合物包括包含硅氧烷(silicone)的毛发定型树脂。优选地，包含硅氧烷的毛发定型树脂可与上述粘合剂聚合物相容。这种包含硅氧烷的毛发定型树脂优选与粘合剂毛发定型聚合物一起胶态分散或溶解于美发载体。据信，保持两种毛发定型剂分散和溶解于毛发喷剂溶剂中，对于提供独特的与由本发明所述的组合物递送的优良的毛发感觉特点结合的毛发固定有益效果是重要的。

其组合物通常可以包括按组合物重量计约 0.1% 至约 15%、优选 0.5% 至约 8%、更优选约 1% 至约 8% 的硅氧烷接枝聚合物。只要其有效量用于为组合物提供粘合剂或成膜性质并且组合物可被配制并有效用于其既定目的，则并不有意排除使用更高或更低含量的聚合物。粘合剂聚合物是指当作为溶液应用于表面并干燥后，该聚合物形成薄膜。如本领域技术人员已知，这种薄膜具有粘性和内聚强度。

硅氧烷接枝聚合物的特征在于聚硅氧烷部分共价地键合到聚合碳基主链的侧链上。聚合物主链的选择应使其与非硅氧烷粘合剂定型聚合相容。“相容”是指，当置于合适的溶剂中时聚合物形成稳定的溶液，即，聚合物不竞争溶解度，所以不引起相分离，和当溶液干燥时形成均匀的薄膜，而没有两种聚合物的宏观相位(macrophase)分离。适合的溶剂是以上述含量基本完全溶解非硅氧烷和硅氧烷接枝聚合物的溶剂。聚合物混合形成比较透明的头发定型剂体系(450nm 处透射比% 通常大于 80%)。公认的是某些增塑剂可以形成浑浊薄膜以及不恰当的中和水平。所以，这不在相容性的定义之内。相容性可通过将粘合剂聚合物和硅氧烷接枝的毛发定型树脂溶于共同的溶剂中，然后将溶剂蒸发形成薄膜来测定。不相容的聚合物形成具有较差机械性能的浑浊薄膜，这归因于两种聚合物的大规模的相分离。可供选择地，干燥聚合物溶液形成薄膜后，相容性可以通过 Tg 来评估。相容的聚合物具有单一的 Tg，而不相容的聚合物则显示出两个 Tg。尽管相容性可以发生在完全不同结构的两个聚合物之间，但优选通过使硅氧烷接枝聚合物的非硅氧烷主链的组合物相似于或等于粘合剂聚合物的组合物来获得相容性。

主链优选为衍生自烯化不饱和单体的聚合作用的碳链，并且还可以是纤维素链或其它衍生自碳水化合物的聚硅氧烷部分为侧链的聚合物链。主链还可以包括醚基、酯基、酰胺基、尿烷基等。聚硅氧烷部分可以是在聚合物上取代的或可以通过包含聚硅氧烷可聚合单体(例如，烯化不饱和单体、醚和/或环氧化物)与包含非聚硅氧烷可聚合单体的共聚作用制得。

聚硅氧烷接枝聚合物的重均分子量应为至少约 20,000。除了其为了实际原因，如处理、审美特点、可配制性等限制本发明的应用性之外，分子量没有上限。一般地，重均分子量小于约 10,000,000，更一般地小于约 5,000,000，和典型地小于约 3,000,000。优选地，重均分子量在约 50,000 和约 2,000,000

之间、更优选在约 75,000 和约 1,000,000 之间、最优选在约 100,000 和约 750,000 之间。

5 优选地，干燥后形成薄膜的粘合剂具有至少约  $-20^{\circ}\text{C}$ ，优选至少约  $20^{\circ}\text{C}$  的  $T_g$  或  $T_m$ ，以便它们不会过度发粘，或摸起来“发粘”。如果给定的聚合物存在这种转化，则本文所用缩写“ $T_g$ ”指聚合物主链的玻璃化转变温度，缩写“ $T_m$ ”指主链的结晶熔点。优选地， $T_g$  和  $T_m$ ，如果存在，则都高于约  $-20^{\circ}\text{C}$ ，更优选高于约  $20^{\circ}\text{C}$ 。

10 用于本发明组合物的硅氧烷接枝聚合物包括从主链形成硅氧烷大分子单体侧链的“包含硅氧烷”的(或“包含聚硅氧烷”)单体，和形成聚合物的有机主链的包含非硅氧烷的单体。

硅氧烷接枝聚合物应该满足下列三个标准：

(1) 当干燥时，单独存在或存在粘合剂聚合物时，聚合物相都分散到包括聚硅氧烷部分的非连续相和包括非聚硅氧烷部分的连续相中；

(2) 聚硅氧烷部分共价地键合到非聚硅氧烷部分；和

15 (3) 聚硅氧烷部分的分子量为至少约 500。

当用于组合物中时，例如应用于毛发或皮肤的个人护理组合物、非聚硅氧烷部分应允许聚合物沉积到目标表面上，如毛发或皮肤上。

20 不受理论的限制，据信相分离特性提供了聚合物的具体方向，和成膜或粘合剂有益效果，所述聚合物导致所需的触觉组合。本发明组合物的相分离性质可测定如下：

聚合物以固体薄膜从溶剂(即，溶解主链和聚硅氧烷接枝部分的溶剂)中脱落。然后切割成片并用透射电子显微镜检查。微相分离通过观察连续相内的包含物来证明。这些包含物应具有适当的尺寸匹配硅氧烷链的尺寸(典型地，数百个 nm 或更少)和适当的密度以匹配本硅氧烷的数量。这种行为在具有这种结构的聚合物的文献中进行了很好的说明(参见，例如，S. D. Smith, Ph.D. Thesis, University of Virginia, 1987, 和其中所引参考文献，所述论文引入本文以供参考)。

30 测定相分离特点的第二种方法涉及在聚合物薄膜表面上检查相对于整体聚合物中的浓度的硅氧烷的浓度富集。由于硅氧烷优选低能量空气界面，所以它优选定向在聚合物表面。这生成了定向在薄膜表面的具有硅氧烷的表面。这可通过干燥薄膜表面的 ESCA(化学分析的电子能谱法)实验证明。当

分离薄膜表面时,这种分析显示了高含量的硅氧烷和大大减小的含量的主链聚合物。(这里表面是指薄膜厚度的初始几十埃)。通过改变询问横梁(interrogating beam)的角度,表面可从不同深度分析)。

优选的硅氧烷接枝聚合物包括有机主链,优选衍生自烯化不饱和单体的碳主链,如接枝到主链上的乙烯基聚合物主链,和聚硅氧烷大分子单体(尤其优选的是聚二烷基硅氧烷,最优选聚二甲基硅氧烷)。聚硅氧烷大分子单体的重均分子量应为至少约 500、优选约 1,000 至约 100,000、更优选约 2,000 至约 50,000、最优选约 5,000 至约 20,000。有机主链设想包括衍生自可聚合的,烯化不饱和单体,包括乙烯基单体的那些,和其它缩合单体(例如,聚合形成聚酰胺和聚酯的那些),开环单体(例如,乙基噁唑啉和己内酯)等。还被设想的是基于纤维素链的主链,含醚主链等。

非硅氧烷聚合物和硅氧烷接枝聚合物的优选重量比率为约 1:10 至约 1:1, 优选约 1:5 至约 1:1。

有用的聚合物的实例及其如何制备详细描述于公布于 1987 年 9 月 15 日的 Mazurek 的美国专利 4,693,935, 公布于 1988 年 3 月 1 日的 Clemens 等人的美国专利 4,728,571 中,二者均引入本文以供参考。

适合的硅氧烷接枝聚合物还公开于欧洲专利申请 90307528.1, Hayama 等人作为欧洲专利申请 0 408 311 A2 于 1991 年 1 月 11 日公布,公布于 1991 年 10 月 29 日的 Suzuki 等人的美国专利 5,061,481, 公布于 1992 年 4 月 21 日的 Bolich 等人的美国专利 5,106,609, 公布于 1992 年 3 月 31 日的 Bolich 等人的美国专利 5,100,658, 公布于 1992 年 3 月 31 日的 Ansher-Jackson 等人的美国专利 5,100,657, 公布于 1992 年 4 月 14 日的 Bolich 等人的美国专利 5,104,646, 提交于 1991 年 8 月 27 日的 Bolich 等人的美国序列号 07/758,319, 和提交于 1991 年 8 月 27 日的 Torgerson 等人的美国序列号 07/758,320, 所有这些文件均引入本文以供参考。

优选的硅氧烷接枝聚合物由衍生自下列物质的单体单元组成:至少一个游离基可聚合的烯化不饱和单体或单体和至少一个游离基可聚合的包含聚硅氧烷的烯化的不饱和单体或单体。

其硅氧烷接枝聚合物通常包括按重量计约 1% 至约 50% 的包含聚硅氧烷的单体单元,即,单体单元包含聚硅氧烷的单体(本文称为“C”单体),和按重量计约 50% 至约 99% 的包含非聚硅氧烷的单体。

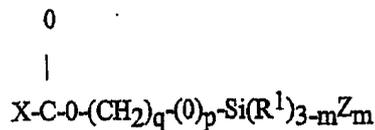
包含非聚硅氧烷的单体单元可得自极性的, 或亲水的, 单体, “A”单体, 或极性亲水单体, 低极性, 或疏水的, “B”单体的混合物或两者的混合物。“A”和“B”单体的定义, 和“A”和“B”单体的代表性的实例和那些用于粘合剂聚合物中的“A”和“B”单体相同。

- 5 只要聚合物主链溶于其极性溶剂, 聚合物主链与粘合剂聚合物相容并且当干燥时硅氧烷接枝共聚物表现为相分离, 则 A、B 和 C 单体的具体的相对量可以改变。

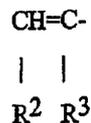
可聚合的包含聚硅氧烷的单体(C 单体)通过下式举例说明:



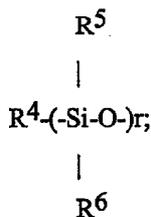
- 其中 X 是与 A 和 B 单体可共聚的烯化不饱和基团, 如乙烯基; Y 是二价连接基团; R 是氢、羟基、低链烷基(例如, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、芳基、烷芳基、烷氧基或烷氨基; Z 是数均分子量至少约 500 的一价硅氧烷聚合部分, 是在共聚作用下基本不起反应的, 和是上述乙烯基聚合物主链的侧链; n 是 0 或 1; 和 m 是 1 至 3 的整数。C 具有如上所述的重均分子量。优选 C 单体具有选自下列的式:



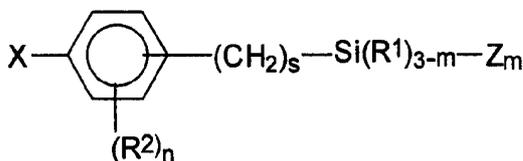
- 在该式中, m 是 1、2 或 3(优选 m = 1); p 是 0 或 1; q 是 2 至 6 的整数; R<sup>1</sup> 是氢、羟基、低链烷基、烷氧基、烷氨基、芳基或烷芳基(优选 R<sup>1</sup> 是烷基); X 是



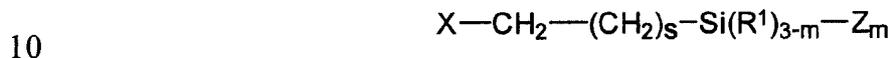
- R<sup>2</sup> 是氢或-COOH(优选 R<sup>2</sup> 是氢); R<sup>3</sup> 是氢、甲基或-CH<sub>2</sub>COOH(优选 R<sup>3</sup> 是甲基); Z 是



5  $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 独立地是低链烷基、烷氧基、烷氨基、芳基、烷芳基(alkaryl)、  
氢或羟基(优选 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 是烷基);和 $r$ 是约5或更高,优选约10至约1500  
的整数(最优选 $r$ 是约100至约250)。最优选地, $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 是甲基, $p=0$ ,  
和 $q=3$ 。还优选C单体具有选自下列的式:



或



其中: $s$ 是0至约6,优选0、1或2,更优选0或1的整数; $m$ 是1至3,  
优选1的整数; $R^2$ 是C1-C10烷基或C7-C10烷基芳基,优选C1-C6烷基或  
C7-C10烷基芳基,更优选C1-C2烷基; $n$ 是0至4,优选0或1,更优选0  
15 的整数。

一般地,硅氧烷接枝聚合物优选包括按聚合物重量计约50%至约99%、  
更优选约60%至约98%、最优选约75%至约95%的包含非硅氧烷大分子  
单体的单体单元,例如,总的A和B单体单元,和约1%至约50%,优选  
约2%至约40%、更优选约5%至约25%的包含硅氧烷大分子单体的单体  
20 单元,例如C单体单元。A单体单元的含量可以为约0%至约99%、优选  
约5%至约80%、更优选约10%至约50%、最优选约15%至约40%;B  
单体单元的含量可以为0%至约99%、优选约1%至约90%、更优选约5%  
至约85%、最优选约15%至约80%;和C单体单元的含量为约1%至约50%、  
优选约2%至约40%、更优选约5%至约25%。

A 和 B 单体的组合优选占聚合物的约 50.0% 至约 99.9% (更优选约 60% 至约 99%、更优选约 75% 至约 95%)。任何具体共聚物的组合物都有助于决定其制剂性质。实际上, 通过具体 A、B 和 C 组分的适当的选择和组合, 共聚物能被最优化地用于包含在具体的赋形剂中。例如, 溶解于含水制剂的聚合物优选具有组成: 约 0% 至约 70% (优选约 5% 至约 70%) 的单体 A, 约 30% 至约 98% (优选约 30% 至约 80%) 的单体 B, 和约 1% 至约 40% 的单体 C。可分散的聚合物具有优选的组成: 约 0% 至约 70% (更优选约 5% 至约 70%) 的单体 A, 约 20% 至约 80% (更优选约 20% 至约 60%) 的单体 B, 和约 1% 至约 40% 的单体 C。

10 具体的硅氧烷接枝聚合物的组合物有助于决定其制剂性质。通过特定 A、B 和 C 组分的适当的选择和组合, 硅氧烷接枝聚合物被最优化地用于包含在具体的赋形剂中。包括在组合物中的硅氧烷接枝聚合物的主链必须可溶解于极性溶剂, 下文中称为硅氧烷接枝聚合物, 总体上, 可溶于极性溶剂。这根据聚合物在 25 °C 下在以该浓度存在于组合物中时能否保持在溶液中或从溶液中沉淀出来或硅氧烷接枝聚合物的浓度范围是否在本文所述的范围内来决定。为了在所选极性溶剂体系中的可配制性和溶解度, 选择用于掺入聚合物的单体在本领域的技术人员的技术范围内。

用于本发明的示例的硅氧烷接枝聚合物包括下列物质, 其中组合物以用于合成中的单体的重量份数给出:

20 (i) 丙烯酸/n-丁基丙烯酸酯/聚二甲基硅氧烷(PDMS)大分子单体  
20,000 分子量 大分子单体 20/70/10

(ii) 二甲基氨基乙基异丁烯酸酯/异丁烯酸异丁酯/2-乙基己基-异丁烯酸酯/PDMS 大分子单体-20,000 分子量 大分子单体 40/30/15/15

25 (iii) 丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/PDMS 大分子单体-10,000 分子量 大分子单体  
63.5/20/16.5

(iv) 丙烯酸叔丁酯/丙烯酸/PDMS 大分子单体-20,000 分子量 大分子单体  
60/20/20

30 硅氧烷接枝聚合物可通过包含聚硅氧烷的单体与包含非聚硅氧烷的单体的自由基聚合合成。合成步骤通常与那些描述用于粘合剂共聚物的方法相同。硅氧烷大分子单体与“A”和“B”单体一起加入反应器, 并且反应按粘合剂共聚物实例进行。对于本领域技术人员显而易见的是, 与粘合剂共聚物相比,

为聚合反应选择不同的溶剂以保持整个聚合作用过程中溶液中的单体和聚合物可能是必须的。

不受理论的限制, 据信在形成上述硅氧烷接枝聚合物过程中, 有一些不结合硅氧烷接枝的聚合物; 这种聚合物具有相对低的重均分子量, 例如, 低于 20,000。

#### 阳离子粘合剂共聚物

适合的阳离子聚合物包括聚季铵盐-4(Celquat H-100; L200-供应商 National Starch); 聚季铵盐-10(Celquat SC-240C; SC-230 M -供应商 National Starch); (UCARE 聚合物系列- JR-125, JR-400, LR-400, LR-30M, LK, 供应商 Amerchol); 聚季铵盐-11(Gafquat 734; 755N -供应商 ISP); 聚季铵盐-16 (Luviquat FC 370; FC550; FC905; HM- 552 供应商 BASF); PVP/二甲氨基乙基丙烯酸酯(共聚物 845; 937; 958 -ISP 供应商); 乙烯基己内酰胺/PVP/二甲氨基乙基异丁烯酸酯共聚物(Gaffix VC-713; H2OLD EP-1 -供应商 ISP); 脱乙酰壳多糖(Kytamer L; Kytamer PC -供应商 Amerchol); 聚季铵盐-7(Merquat 550 -供应商 Calgon); 聚季铵盐-18(Mirapol AZ-1 由 Rhone-Poulenc 提供); 聚季铵盐-24 (Quatrisoft 聚合物 LM-200 -供应商 Amerchol); 聚季铵盐-28(Gafquat HS-100 -供应商 ISP); 聚季铵盐-46(Luviquat Hold -供应商 BASF); 和脱乙酰壳多糖甘醇酸酯(Hydagen CMF; CMFP -供应商 Henkel); 羟基乙基鲸蜡基二胺磷酸盐(Luviquat Mono CP -供应商 BASF); 和瓜耳羟基丙基氯化三铵(Jaguar C 系列-13S, -14S, -17, 162,-2000, Hi-CARE 1000- 供应商 Rhône-Poulenc)。

适合的两性聚合物包括丙烯酸辛酯/丙烯酸酯/丁基氨基乙基异丁烯酸酯共聚物(Amphomer 28-4910, Amphomer LV-71 28-4971, Lovocryl-47 28-4947 -National Starch 提供), 和异丁烯酰基乙基甜菜碱/异丁烯酸酯共聚物 (Diaformer 系列 供应商 Mitsubishi)。

部分为两性离子的聚合物也是有用的。它们在很宽的 pH 范围内具有正电荷但包含仅在碱性 pH 内呈负电荷的酸性基团。聚合物在较低 pH 下为正电荷以及在较高 pH 下为中性(兼有负电荷和正电荷)。两性离子聚合物可以选自如本领域已知的纤维素衍生物、小麦衍生物和壳多糖衍生物。可用于本发明的两性离子聚合物的非限制性实例包括聚季铵盐-47(Merquat 2001-供应商 Calgon(丙烯酸, 异丁烯酰基酰胺丙基三甲基氯化铵, 和丙烯酸甲酯的两

性离子共聚物)); 羧基丁基脱乙酰壳多糖 (Chitolam NB/101 -由 Pilot Chemical Company 销售, 由 Lamberti 制造); 和二羧基乙基脱乙酰壳多糖 (N-[(3'-羟基-2',3'-二羧基)乙基]- $\beta$ -D-(1,4)-葡萄糖胺)(得自 Amerchol, 例如 CHITOLAM NB/101)。

- 5 有用的非离子聚合物包括 PVP 或聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-15, K-30, K-60, K-90, K-120 -供应商 ISP)(Luviskol K 系列 12, 17, 30, 60, 80, 和 90 -供应商 BASF); PVP/VA (PVP/VA 系列 S-630; 735, 635, 535, 335, 235 -供应商 ISP)(Luviskol VA)PVP/DMAPA 丙烯酸酯共聚物(Styleze CC-10 -供应商 ISP); PVP/VA/丙酸乙烯酯共聚物(Luviskol VAP 343 E, VAP 343 I, VAP 343 PM -供
- 10 应商 BASF); 羟乙基纤维素(Cellosize HEC -供应商 Amerchol); 和羟基丙基瓜耳树脂(Jaguar HP 系列-8, -60, -105, -120 -供应商 Rhône-Poulenc)。

#### 其它粘合剂聚合物

- 多元醇共聚物也可用作本发明的粘合剂聚合物。多元醇共聚物包括应用组合物并使其在毛发上干燥后, 适于以液体或半固体留在干燥毛发上的液体
- 15 或半固体毛发定型剂。这些毛发定型剂提供了留在毛发上的特征为可改进焊接的液体薄膜, 所述焊接提供干燥毛发再定型性能而无需在毛发上再次使用组合物或额外的定型帮助。

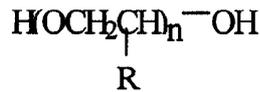
- 多元醇共聚物的浓度可以随每个所选的毛发定型制剂而变化, 但这种浓度通常在按组合物重量计约 3% 至约 50%、更优选约 5% 至约 25%、甚至
- 20 更优选约 7% 至约 15% 的范围内。

- 用于本发明组合物的适合的定型剂包括任何已知的或其它有效的毛发定型剂, 除了聚亚烷基甘油基醚, 其在环境条件下是液体或半固体并且在组合物被应用并在干燥毛发上干燥后可保持液体或半固体。已经发现特定的液体或半固体的定型剂, 尤其是低分子量聚亚烷基二醇可以在毛发上形成液体
- 25 薄膜, 其允许毛发纤维被例如风的力所分开, 然后利用如梳、刷、或用手指抓毛发等定型技术去粘附。这种由本文所定义的定型剂提供的分散/去粘附性质导致数日的改善的干燥毛发再定型性能, 而不会留下过度发粘或僵硬的毛发感觉, 并且不必再次应用本文所述的组合物和/或在头发上添加其它额外的定型助剂。

- 30 适用于本发明泡沫(foamong)组合物的定型剂的非限制性实例包括水溶性物质如聚亚烷基二醇, 聚乙烯/聚丙二醇共聚物, 聚乙烯/聚丙烯二醇共聚

物，聚甘油，及其混合物，和/或其衍生物，和/或其混合物，包括在环境条件也是液体或半固体的水溶性聚亚烷基甘油基醚。在上下文中，术语“水溶性”指 25 C 下水中溶解度按重量计大于 0.6%、优选大于 1.0%、更优选大于约 1.5% 的那些定型物质。

5 适用于本发明的优选定型剂包括符合下式的那些水溶性聚亚烷基二醇：



其中 R 选自 H、甲基以及它们的混合物。当 R 为 H 时，这些物质为环氧乙烷的聚合物，也被称为聚环氧乙烷、聚氧乙烯和聚乙二醇。当 R 为甲基时，这些物质为氧化丙烯的聚合物，也被称为聚氧化丙烯、聚氧丙烯和聚丙二醇。当 R 为甲基时，还应理解可存在所得聚合物的各种位置异构体。

在上述结构中，n 的平均值为 4 至约 35、优选约 5 至约 35、更优选约 5 至约 30、甚至更优选约 5 至约 20。

15 优选的聚亚烷基乙二醇聚合物具体实例包括聚乙烯/聚丙二醇共聚物(例如，甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基，和戊氧基，聚乙烯/聚丙二醇)，三甘油，六甘油，PPG-4, PPG-6, PEG-5, PEG-6, PEG-8, PEG-12, PEG-14, PEG-18, PEG-20, PEG-32, 及其混合物。最优选的是数均分子量为约 190 至约 1500、优选约 300 至约 1200、更优选约 400 至约 1000 的那些聚亚烷基乙二醇；和  
20 约 5 至约 35、优选约 5 至约 30、更优选约 5 至约 20 个重复的氧化亚烷基，其中每个重复的氧化亚烷基具有 2 至 6 个碳原子。最优选的聚亚烷基乙二醇的具体实例包括，但不限于 PPG-4，其中 R 等于甲基并且 n 的平均值为约 4；PEG-8，其中 R 等于 H 并且 n 的平均值为约 8(PEG-8 也称为 Carbowax 400，得自 Union Carbide)；PEG-12，其中 R 等于 H 并且 n 的平均值为约 12(PEG-12  
25 也称为 Carbowax 600，得自 Union Carbide)；和 PEG-20，其中 R 等于 H 并且 n 的平均值为约 20(PEG-20 也称为 Carbowax 900，得自 Union Carbide)。

### 任选成分

#### 增稠剂

用于本发明的市售羧酸/羧酸酯共聚物包括：CTFA 名为丙烯酸酯/C<sub>10-30</sub> 30 烷基丙烯酸酯交联聚合物，商品名为 Pemulene TR-1™，Pemulene TR-2™，

Carbopol 1342™, Carbopol 1382™, 和 Carbopol ETD 2020™, 都得自 B. F. Goodrich Company.

- 5 组合物可包含中和剂以中和本发明的羧酸/羧酸酯共聚物。这类中和剂的非限制性实例包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铝、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺、氨基甲基丙醇、氨基丁三醇、四羟基丙基乙二胺及它们的混合物。

聚合物浓度典型地为按组合物重量计约 0.01% 至约 10%、优选约 0.05% 至约 5%、更优选约 0.1% 至约 2%。

#### 增塑剂

- 10 本组合物可任选的包含用于聚合物的增塑剂。所有适合用于护发产品或用于局部应用于毛发或皮肤的增塑剂都可使用。各种增塑剂都是本领域已知的。其包括柠檬酸乙酰基三乙酯、柠檬酸三乙酯、甘油、己二酸二异丁酯、硬脂酸丁酯和丙二醇。增塑剂典型地以按组合物重量计约 0.01% 至约 10%、优选约 0.05% 至约 3%、更优选约 0.05% 至约 1% 的含量使用。

#### 15 离子强度改性剂体系

- 可任选的, 本发明的组合物可以包含用于减少毛发喷剂组合物的粘度的有效量的非表面活性离子强度改性剂体系。当使用时, 离子强度改性剂将以按组合物重量计至少约 0.01% 的含量存在于本组合物中。上限取决于可存在于其具体组合物中以便使毛发浓缩(setting)树脂保持溶解或分散的离子强度改性剂的最大量。本领域的技术人员可以理解的是, 当组合物的离子强度增加时, 树脂最终会从溶液中脱离, 或在极性液体载体中不再保持溶解或分散。离子强度改性剂体系含量的上限将根据具体的离子强度改性剂, 液体赋形剂, 树脂, 和其它存在于组合物中的成分而改变。因此, 例如, 与具有较多水的组合物相比, 具有液体赋形剂的包含少量水的组合物所使用的离子强度改性剂的最大含量倾向于较低。一般地, 组合物包括按重量计约 4% 或更少的, 更一般地约 2% 或更少的, 和典型地约 1% 或更少的离子强度改性剂。25 优选地, 组合物包括约 0.01% 至约 0.5%, 更优选地约 0.01% 至约 0.1% 的离子强度改性剂体系。

- 30 离子强度改性剂体系包括单体阳离子和阴离子的混合物。离子强度改性剂体系的离子是非表面活性的, 即, 它们不会显著地减小表面张力。为了该目的, 当非表面活性指水溶液浓度为 0.5% 时, 表面张力的减少不多于 5.0

达因/cm<sup>2</sup>的离子，通常，离子强度改性剂体系的离子的特征为在任意脂族链或直链或支链有机杂链上，每个电荷具有最大为四个或更少的碳原子，优选两个或更少的碳原子。

离子强度改性剂体系包括酸-碱反应产物的单体离子。因而，碱性离子和酸性离子 OH<sup>-</sup>和 H<sup>+</sup>不是离子强度改性剂体系的组成部分，尽管它们存在于组合物中。离子以其作为游离的离子，即分离形式存在于组合物中的形式掺入组合物。不需要所有加入的离子都以游离离子存在于组合物中，但至少部分地溶解或分离于组合物中。离子强度改性剂可通过，例如，通过加入可溶解的盐，或通过加入酸和碱的混合物，或通过其组合掺入毛发定型组合物中。离子强度改性剂体系的阴离子和阳离子都包括在组合物中，这是本发明的必要方面。

适用的阳离子包括，例如，碱金属，如锂、钠和钾，和碱土金属，如镁、钙和锶。优选的二价阳离子是镁。优选的一价金属离子是锂、钠和钾，尤其是钠和钾。适合添加到组合物上的部件包括，例如，添加碱，如氢氧化物、氢氧化钠和氢氧化钾，和如可溶解于液体载体的盐，例如，如下所述的单体阴离子的盐。

其它适合的阳离子包括有机离子，如季铵离子和阳离子胺，如铵一-、二-和三-乙醇胺，三乙基胺，吗啉，氨基甲基丙醇(AMP)，氨基乙基丙二醇等。铵和胺优选以盐，如盐酸盐的形式提供。

可使用的单体阴离子包括卤素离子，如氯化物、氟化物、溴化物和碘化物，尤其是氯化物，硫酸酯、乙基硫酸酯、硫酸二甲酯、环己基氨基磺酸盐、硫代硫酸盐、甲苯磺酸盐、二甲苯磺酸盐、柠檬酸酯、硝酸盐、碳酸氢盐、己二酸盐、琥珀酸盐、糖精、苯甲酸盐、乳酸盐、硼酸盐、羟乙基磺酸盐、酒石酸盐，和可以以分离形式存在于毛发定型组合物中的其它单体阴离子。离子可以，例如以至少部分溶于液体赋形剂的酸或盐的形式加入组合物，例如，乙酸根、柠檬酸根、硝酸根、氯化物、硫酸根等的钠盐或钾盐。优选地，这种盐完全溶解于赋形剂中。

离子强度改性剂的使用在挥发性减小的有机溶剂组合物中尤其有用，尤其是利用包含聚合物的硅氧烷大分子单体的那些。

30 非极性支链烃

组合物可以包含挥发性的非极性支链烃。支链烃溶剂可以以按组合物重量计约 0.1% 至约 15%、优选约 0.5% 至约 10%、更优选约 2% 至约 8% 的含量存在。

支链烃溶剂的特征为沸点为至少约 105 C、优选至少约 110 C、更优选至少约 125 C、最优选至少约 150 C。沸点通常为约 260 C 或更低，优选约 200 C 或更低。所选的烃必须是应用到毛发和皮肤上是安全的。

支链烃溶剂选自 C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> 支链烃，及其混合物，优选 C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> 支链烃，更优选 C<sub>12</sub> 支链烃。优选饱和烃，尽管不必有意排除不饱和烃。

适合的非极性溶剂的实例包括上述链长的异链烷烃。异链烷烃购自 Exxon Chemical Co.。实例包括 Isopar™ G (C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> 异链烷烃)，Isopar™ H 和 K (C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> 异链烷烃)，和 Isopar™ L (C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> 异链烷烃)。最优选的非极性溶剂是 C<sub>12</sub> 支链烃，尤其是异十二烷。异十二烷以 Permethyl™ 99A 购自 Preperse, Inc. (South Plainfield, NJ, USA)。

硅氧烷接枝聚合物的硅氧烷大分子单体部分溶解于本发明组合物中的非极性烃溶剂中。这可以较容易地通过验证当接枝到硅氧烷接枝聚合物上时，相同组合物和分子量的硅氧烷大分子单体是否溶于非极性烃溶剂中来测定。通常，大分子单体应该在 25°C 下以按烃溶剂重量计为 0.1%、优选为 1%、更优选为 5%、最优选为 15% 的浓度溶解。

然而，非极性烃溶剂不溶于组合物的极性溶剂中。这可以在不存在硅氧烷接枝聚合物或其它乳化剂时测定，并且可以较容易地通过观察混合在一起后极性或非极性溶剂是否形成独立相来验证。

并不旨在必须局限于任何特定理论，据信非极性烃溶剂溶解硅氧烷接枝聚合物的硅氧烷大分子单体部分。相信这有助于在干燥后获得更光滑的聚合物薄膜。由于烃溶剂没有极性溶剂相容易挥发，所以当组合物干燥后，烃溶剂在相对长的时间内以溶解形式保持了硅氧烷部分，因而，最小化了硅氧烷部分的集合体，所以聚合物易于干燥成光滑的薄膜。

#### 毛发定型组合物

本发明包括各种毛发定型组合物，包括毛发喷剂组合物、摩丝和毛发浓缩滋补剂。通常，组合物是较高粘度的组合物，优选地，适用于凝胶和摩丝应用。然而，也可以考虑低粘度毛发喷剂。

#### 加工方法

本发明组合物可以常规制剂和混合技术制备。

### 使用方法

5 本发明组合物以常规方法使用以提供本发明的毛发定型/固定的有益效果。这种方法通常都涉及将毛发安排为目标样式之前或之后，应用有效量的产品以干燥、微湿、或湿润毛发。然后干燥或允许干燥组合物。有效量是指考虑到毛发长度和结构，足以提供所需的毛发控制和定型有益效果的量。通常，根据具体的产物制剂、分配器类型、毛发长度和发型种类，约 0.5g 至约 50g 的产品被应用到毛发上。

### 实施例

10 以下列实施例说明的组合物举例说明了本发明毛发定型组合物的具体的实施方案，但并非旨在对其进行限制。在不背离本发明精神和范围的前提下，技术人员可以进行其它改变。本发明毛发定型组合物的这些示例性实施方案提供了定型和体积化有益效果。

15 下面的实施例中描述的组合物通过常规制剂和混合方法制备，其实施例如下所阐明。除非另外指明，所有示例的量以重量百分比列出，并排除了微量组分，如稀释剂、防腐剂、有色溶液、假想成分、植物药物等。

### 实施例 1

下面是本发明的代表性的毛发定型凝胶组合物。

20

<u>成分</u>	<u>重量百分比</u>
Luviskol VA 37E (1)	2.50
Expancel DE091(2)	1.5
水	适量 100%
25 卡波姆 940 (3)	0.50
泛醇	0.05
聚山梨酸酯 80	0.20
香料	0.20

(1) 得自 BASF Corp.

30

(2) 得自 Akzo Nobel

(3) 得自 BFGoodrich Corp.

本产物通过将 Luviskol VA 37E 和卡波姆 940 分散到水中来制备。将混合物搅拌约一个半小时并加入剩余组分。

## 5 实施例 2

下面是本发明代表性的喷雾凝胶毛发组合物。

	<u>成分</u>	<u>重量百分比</u>
	水	适量至 100%
10	乙醇	15.00
	泛醇	0.05
	香料	0.20
	聚季铵盐-11 (1)	1.00
	Tospearl 240(2)	2.00

15 (1) 得自 ISP Corp.

(2) 得自 GE Silicones

本产物通过将聚季铵盐-11 溶解于水中，然后加入乙醇来制备。将混合物搅拌一个半小时并将其它组分混合到其中。

## 20 实施例 3

下面是本发明代表性的毛发定型摩丝组合物。

	<u>成分</u>	<u>重量百分比</u>
	水	适量至 100%
25	月桂胺氧化物	0.20
	泛醇	0.05
	香料	0.05
	Celquat-H100 (1)	1.00
	Tospearl 240	1.5
30	异丁烷	7.00

(1) 得自 National Starch Corp.

本产物通过将 Celquat-H100 聚合物溶解于水中然后混合一个半小时来制备。加入其它组分(异丁烷除外)并且再混合 10 分钟。然后用 93 份该批产品填充铝气溶胶罐，并且最后压入 7 份异丁烷，所述铝气溶胶罐具有旋在固定位置的阀。该组合物对于应用到毛发上以提供调理、定型和固定作用是有用的。