[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
A61K 7/043
A61K 7/04

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99805850.5

[43]公开日 2001年7月4日

[11]公开号 CN 1302199A

[22]申请日 1999.3.8 [21]申请号 99805850.5
[30]优先权
[32]1998.3.9 [33]US [31]09/037,128
[86]国际申请 PCT/US99/05076 1999.3.8
[87]国际公布 WO99/45896 英 1999.9.16
[85]进入国家阶段日期 2000.11.6
[71]申请人 西班牙专业美容护肤品公司
地址 美国纽约州
[72]发明人 D·D·肖恩 G·F·考珀斯韦特
A·D·约翰斯顿 S·C·舍里斯
J·E·莫雷

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨丽琴

权利要求书5页 说明书22页 附图页数0页

[54]发明名称 人造指甲组合物和相关方法

[57]摘要

本发明包括:涂敷于指甲表面并在其上聚合以产生人造指甲结构 的含有至少一个含有多羰基—乙烯基单体的可聚合单体组合物;具有大 约10—60mils的厚度、大约550—800N/m^{2}的弹性模量、含有至少一个烯 键不饱和单体和含多羰基乙烯基单体的共聚物的聚合的人造指甲结 构;减少、改善或消除人造指甲结构从天然指甲表面剥离的方法;改 善人造指甲对天然指甲表面的粘附的方法;和减少液体单体组合物早 期胶凝的方法。

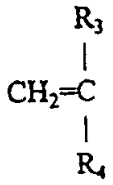
ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

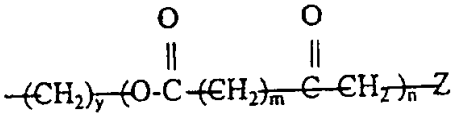
权 利 要 求 书

1. 含有一种或多种可加成聚合的烯键式不饱和单体的液体人造指甲组合物，所述改进为所述组合物还含有具有两个或多个羰基基团的单烯键式不饱和乙烯基单体。

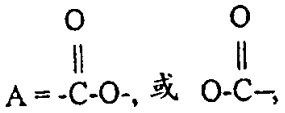
2. 权利要求 1 的组合物，其中所述含有具有两个或多个羰基基团的单烯键式不饱和乙烯基单体具有下式的结构:



其中 R_3 为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、芳基、芳烷基；和 R_4 为



其中



，X= C_{1-30} 的直链或支链烷基，m 为 1 至 5，n 为 1 至 30，y 为 0 至 50；和 Z=H 或 C_{1-30} 的直链或支链烷基。

3. 权利要求 2 的组合物，其中 R_3 为 H 或 C_{1-8} 烷基，R_4 为

$$-A-X-(OC-(CH_2)_m-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2)_n-Z,$$ 其中

$$A=\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-,$$

X= C_{1-5} 亚烷基

m=1-5,

n=1-5，和

Z= C_{1-10} 支链烷基。

4.权利要求 3 的组合物，其中 R_3 为氢或甲基，和

X= CH_2CH_2

m=1

n=1

Z= CH_3 。

5.权利要求 4 的组合物，其中含多羰基-乙烯基的单体为甲基丙烯酸乙酰乙酸基乙酯。

6.权利要求 2 的组合物，还含有至少一种其它烯键式不饱和单体。

7.权利要求 6 的组合物，其中所述其它烯键式不饱和单体包括至少一种单官能的烯键式不饱和单体。

8.权利要求 7 的组合物，其中所述单官能的烯键式不饱和单体具有下式(式 I)的结构:

$$CH_2=\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}$$

其中 R_1 为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、芳基、芳烷基；R_2 为吡咯烷酮、或取代或未取代的芳环、脂环或双环，其中所述取代基为 C_{1-30} 的直链或支链烷基、或 COOM，其中 M 为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、吡咯烷酮、或取代或未取代的芳环、脂环或双环，其中所述取代基为可被一个或多个羟基取代的 C_{1-30} 的直链或支链烷基、或 $[(CH_2)_mO]_nH$，其中所述 m 为 1-20 和 n 为 1-200。

9.权利要求 8 的组合物，其中 R_1 为 H 或 C_{1-30} 的烷基，R_2 为 COOM，其中 M 为可被一个或多个羟基取代的 C_{1-30} 直链或支链烷基。

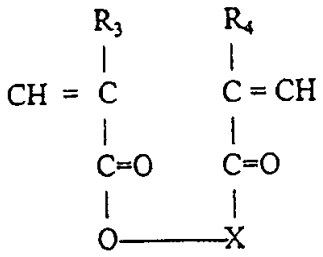
10.权利要求 9 的组合物，其中 R_1 为 H 或 CH_3 和 R_2 为 COOM，其中 M 为可被一个或多个羟基取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基。

11.权利要求 10 的组合物，其中所述其它单官能的烯键式不饱和单体为式 I 单体的混合物，其中在一种单体中 R_1 为 H 或 CH_3 和 R_2 为 COOM，其中 M 为 C_{1-10} 的烷基，在第二种单体中 R_1 为 H 或 CH_3 和 R_2 为 COOM，其中 M 为可被一个或多个羟基取代的 C_{1-10} 烷基。

12. 权利要求 11 的组合物，其中所述单官能的烯键式不饱和单体为甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯的混合物。

13.权利要求 7 的组合物，其中所述其它烯键式不饱和单体还包括至少一个双官能的烯键式不饱和单体。

14. 权利要求 13 的组合物，其中所述双官能单体具有下式：



其中 R_3 和 R_4 各自独立为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、芳基或芳烷基；和 X 为 $[(CH_2)_xO_y]_z$，其中 x 为 1-20，y 为 0-200，z 为 1-100。

15. 权利要求 14 的组合物，其中所述 R_3 和 R_4 为 CH_3，和 X 为

$[(CH_2)_xO_y]_z$，其中 x 为 1-4，y 为 1-6 和 z 为 1-10。

16. 权利要求 15 的组合物，其中 x 为 2，y 为 1，z 为 4，所述化合物为四甘醇二甲基丙烯酸酯。

17. 权利要求 7 的组合物，它还含有至少一个三-或多官能烯键式不饱和单体。

18. 权利要求 17 的组合物，其中所述三-或多官能烯键式不饱和单体为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

19. 权利要求 7 的组合物另外包括 0.001-5%(以组合物的总重量计算)的聚合加速剂。

20. 权利要求 19 的组合物，其中所述聚合加速剂为芳族或脂族叔胺。

21. 权利要求 7 的组合物另外包括 0.001-5%的增塑剂。

22. 权利要求 21 的组合物，其中所述增塑剂为酯、溶剂、聚硅氧烷或它们的混合物。

23. 权利要求 7 的组合物另外包括 0.001-5%(以组合物的总重量计算)的紫外吸收剂。

25.含有一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸酯和脂肪醇或醚醇的酯的液体人造指甲组合物，所述改进为：其中所述组合物还包括含有两个或多个羰基基团的单烯键式不饱和乙烯基单体。

26.具有大约 10-60mils 的厚度、大约 550-800N/m^2 的弹性模量、包括至少一个烯键式不饱和单体和含多羰基-乙烯基单体的共聚物的聚合的人造指甲结构。

27.减少、改进或消除人造指甲结构从天然指甲表面剥离的方法，其中所述人造指甲结构通过在天然指甲表面的可聚合的单体组合物的聚合得到，所述方法包括将有效量的至少一种含多羰基-乙烯基单体加入到所述可聚合的单体组合物中。

28.改进人造指甲结构对天然指甲表面的粘附的方法，其中所述人造指甲结构通过在天然指甲表面聚合可聚合的单体组合物使用，包括

将有效量的至少一种含多羰基-乙烯基单体加入到所述可聚合的单体组合物中。

29.减少含有至少一种烯键式不饱和单体的液体单体组合物早期胶凝的方法，包括将有效量的至少一种含多羰基-乙烯基单体加入到所述组合物中。

30.涂敷人造指甲至指甲表面的方法，包括将含有至少一种具有两个或多个羰基基团的单烯键式不饱和乙烯基单体的可聚合组合物涂敷在所述指甲表面。

说　明　书

人造指甲组合物和相关方法

技术领域

本发明涉及：涂敷于指甲的组合物，该组合物在所述指甲表面聚合产生人造指甲结构；得到的聚合人造指甲结构；还有改善人造指甲对天然指甲表面的粘附的方法；当人造指甲粘附于指甲表面时减少形成的层压层剥离的方法；和减少用于制造人造指甲的单体组合物早期胶凝的方法。

本发明的背景

人造指甲在希望具有不象天然指甲那样容易折断或碎裂的又长又吸引人的指甲的女士中广泛使用。人造指甲通常直接通过在天然指甲表面涂敷一层含有一种或多种可加成聚合的烯键式不饱和单体的粘性液体单体组合物、将所述物质塑造成所需的造型、随后使所述物质在所述指甲表面聚合得到硬涂层形成。接着将得到的人造指甲塑造并打磨使得看起来象天然指甲。所述单体组合物常常含有一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸和脂肪醇或醚醇的酯，如丙烯酸乙酯或四甘醇二甲基丙烯酸酯。

人造指甲的制备和涂敷需要一定的技术水平。另外，所述单体组合物必需显示出一定的性质，使得该组合物能够在指甲上容易涂敷和聚合，同时提供了坚牢而又有韧性的聚合的指甲结构。所述单体组合物的重要性质为胶凝时间、凝固时间和柔韧性。换句话说，所述单体组合物必需在聚合引发开始后一定时间内达到一定的粘度。否则将浪费宝贵的时间用于等待聚合的发生，或者所涂敷的单体组合物在涂敷到指甲上时如果粘度不够，其将从指甲表面滴落并难于塑造成型。一旦将所述单体组合物涂敷在指甲上，必需在足够使熟练的指甲技术人

员涂敷和塑造所述组合物的时间内将其固化或聚合，但不要太长以致使顾客等待过长的时间。所述单体组合物必需足够的柔韧以致指甲技术人员可在固化之前将其塑造成所需的造型。硬化后的指甲结构必需是柔韧和坚牢的。柔韧是指所述指甲可抵抗一定的应力而没有折断。太小的柔韧性导致脆性并且容易折断。另一方面。太过的柔韧性将引起强度降低。因此，保持柔韧性和强度之间的平衡是相当重要的。

另外，聚合的人造指甲结构必需显示出对于指甲表面具有足够的粘附力，否则将非常容易移位。人造指甲通常不能很好地附着在指甲表面。因此，有必要首先在指甲表面涂敷底料组合物，所述组合物最常见的是单独的丙烯酸或甲基丙烯酸或在溶剂中的组合物。所述底料促进了接着涂敷的人造指甲对指甲表面的粘附。很明显，人们希望在没有降低所述人造指甲结构对指甲表面的粘附下除去所述底料组合物的使用。

另一个与人造指甲相关的问题为“起皱”，或更技术性地描述为“剥离”。这导致当天然指甲生长时其表面曲面离开了人造指甲。这种剥离在所述两个表面之间产生了缝隙，容易聚集污垢和细菌。剥离是那些有人造指甲的人引起感染的主要原因。还有剥离也引起不舒服和不良卫生。

另外，生产人造指甲组合物的另一个问题为所述单体组合物在出售其的容器中就聚合成为固体。这是指如“早期胶凝”或“早期聚合”。很明显，在指甲美容院收到的时候已经固化了的产品是不适合使用的并将被退回生产商。在一些情况下，在美容院收到产品时已接近早期聚合。但美容院的货主并没有意识到这一点，而是使用所述产品来制造人造指甲。所得的人造指甲常常缺乏粘附力和强度。

因此存在改进人造指甲的胶凝时间、凝固时间、柔韧性、强度、粘附力和其它特性以及减少早期胶凝和剥离或起皱的需要。

本发明的目标是提供显示出改进的胶凝时间、凝固时间和柔韧性的人造指甲单体组合物。

本发明的目标是提供显示出改进的强度、柔韧性和对指甲的粘附的聚合的人造指甲结构。

本发明的目标是提供人造指甲结构对天然指甲表面的改进的粘附力而没必要采用底料组合物处理指甲表面的方法。

本发明的目标是提供显示出减少早期胶凝倾向的人造指甲组合物。

本发明的目标是提供减少人造指甲和天然指甲表面的剥离或天然指甲从人造指甲结构的移位引起的起皱的方法。

本发明的简述

我们发现上述表明的目标可在含有一种或多种其它可加成的聚合的烯键式不饱和单体的液体人造指甲组合物中实现，在所述组合物中还可含有具有两个或多个羰基基团(下文中称为“含多羰基乙烯基的单体”)的单烯键式不饱和乙烯基单体。

本发明还包括具有大约 10-60 密尔(mil)的厚度、大约 550-800N/m^2 的弹性模量、包括至少一种烯键式不饱和单体和含多羰基-乙烯基的单体的共聚物的聚合的人造指甲结构。

本发明包括减少、改进或消除人造指甲结构从天然指甲表面剥离的方法，其中所述人造指甲结构通过在天然指甲表面的可聚合的单体组合物的聚合得到，所述方法包括将有效量的至少一种含多羰基-乙烯基的单体加入到所述可聚合的单体组合物中。

本发明包括改进人造指甲结构对天然指甲表面的粘附的方法，其中所述人造指甲结构通过在天然指甲表面聚合可聚合的单体组合物涂敷，包括将有效量的至少一种含多羰基-乙烯基的单体加入到所述可聚合的单体组合物中。

本发明包括减少含有至少一种其它的烯键式不饱和单体的液体单体组合物早期胶凝的方法，包括将有效量的至少一种含多羰基-乙烯基的单体加入到所述组合物中。

详细描述

除非另外指明，否则所有的份数和百分比均为重量份数和重量百分比。

术语“指甲表面”是指天然指甲表面，或粘附了预制人造指甲或指甲尖端的天然指甲。换句话说，本发明的可聚合组合物可直接涂敷在天然指甲的角质表面上，或涂敷在粘着有预制人造指甲或指甲尖端增强的指甲表面上。

术语“密尔上”是指千分之一英寸。

术语“可聚合”是指所述组合物在暴露于适当的化学的、热、光(如可见光或紫外光)或其它类型的刺激物下在指甲表面可聚合。所述聚合可通过自由基或阳离子机理发生。

“弹性正切模量”或“弹性模量”是指在弹性极限内的应力与相应的应变的比。所述弹性模量使用题为“用于非增强和增强塑料和电绝缘物质的挠曲性能的标准测试方法”的 ASTM 测试方法 D 790-86 进行测试，随后通过画出负荷挠度曲线的初始直线部分的最陡部分的切线并使用以下的公式计算其数值，单位为每平方米牛顿(N/m^2)(或每平方英寸磅):

$E_B=L^3m/4bd^3$

其中:

E_B=弯曲时的弹性模量，N/m^2(或 psi)

L=支架间距，单位米(英寸)

b=试验梁的宽，单位米(英寸)

d=试验梁的深，单位米(英寸)

m=负荷挠度曲线的初始直线部分的切线的斜率，挠度单位 N/m(lbf/in)。

可聚合组合物

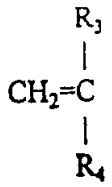
本发明包括涂敷于指甲并在其上聚合产生人造指甲结构的可聚

合单体组合物。优选所述可聚合组合物具有在室温下为半流动凝胶至自由流动液体一致性的无水液体。在使用前由指甲技术员立即将所述可聚合组合物涂敷在指甲表面并塑造成型。经过聚合得到人造指甲结构，随后将其塑造并打磨。本发明的可聚合组合物含有至少一种含多羰基-乙烯基的单体。

含多羰基-乙烯基的单体

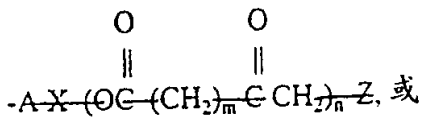
所述组合物含有至少一种含多羰基-乙烯基的单体，其含量优选大约 0.1-98.5%、更优选 0.5-95%、最优选 1-15%。

所述含多羰基-乙烯基的单体包括那些具有以下通式的单体:

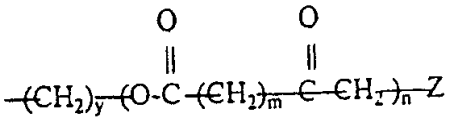


其中 R_3 为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、芳基、芳烷基；和

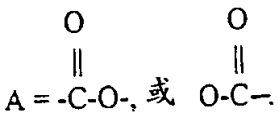
R_4 为



或



其中



或

，X= C_{1-30} 的直链或支链烷基，m 为 1 至 5，n 为 1 至 30，y 为 0 至 50；和 Z=H 或 C_{1-30} 的直链或支链烷基。

优选 R_3 为 H 或 C_{1-8} 的烷基，优选甲基，和 R_4 为

$$-A\text{-}X\text{-}(OC\text{-}(CH_2)_m\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_2)_n\text{-}Z$$，其中

$$A = \overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-},$$

X= C_{1-5} 的亚烷基

m=1-5，

n=1-5，和

Z= C_{1-10} 的支链烷基

最优选 R_3 为氢或甲基，和 R_4 如以上所定义，其中：

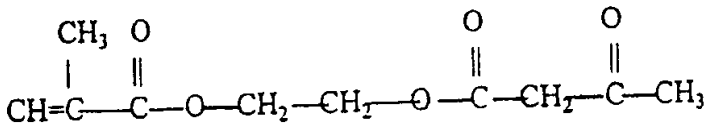
X= CH_2CH_2

m=1

n=1

Z= CH_3

在本发明的优选实施方案中所述含多羰基-乙烯基的单体为具有下式的甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯：



其它成分

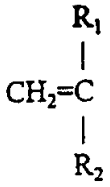
所述可聚合组合物另外还可含有各种如以下所阐述的其它成分：

另一种烯键式不饱和单体

优选所述可聚合组合物含有 5 至 98%，优选 10 至 96%，更优选 25 至 95%(以组合物的总重量计算)的至少一种其它烯键式不饱和单体。所述烯键式不饱和单体可为单-、二-、三-或多官能的可加成聚合烯键。对于各种烯键式不饱和单体，只要所选的单体在暴露于适当的刺激物下能够直接在指甲表面聚合产生聚合的人造指甲结构就是适合的。

适合的单官能烯键式不饱和单体的例子包括那些具有下式的单体:

I.



其中 R_1 为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、芳基、芳烷基；R_2 为吡咯烷酮或取代或未取代的芳环、脂环或双环，其中所述取代基为 C_{1-30} 的直链或支链烷基或 COOM，其中 M 为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、吡咯烷酮或取代或未取代的芳环、脂环或双环，其中所述取代基为可被一个或多个羟基取代的 C_{1-30} 的直链或支链烷基或 $[(CH_2)_mO]_nH$，其中 m 为 1-20 和 n 为 1-200。

优选所述单官能的烯键式不饱和单体为上式 I 单体，其中 R_1 为 H 或 C_{1-30} 的烷基，R_2 为 COOM，其中 M 为可被一个或多个羟基取代的 C_{1-30} 的直链或支链烷基。

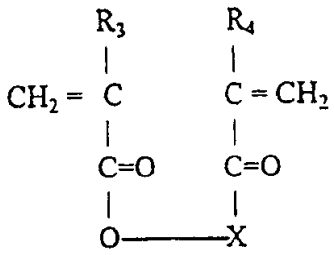
更优选 R_1 为 H 或 CH_3，R_2 为 COOM，其中 M 为可被一个或多个羟基取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基。在本发明的优选实施方案中，所述单官能的烯键式不饱和单体为上式 I 单体的混合物，其中在一种单体中 R_1 为 H 或 CH_3，R_2 为 COOM，其中 M 为 C_{1-10} 的烷基，而且在第二

种单体中 R_1 为 H 或 CH_3 而 R_2 为 COOM，其中 M 为可被一个或多个羟基取代的 C_{1-10} 的烷基。

在本发明的优选实施方案中，所述单官能的烯键式不饱和单体包括一种或多种甲基丙烯酸酯单体和一种或多种甲基丙烯酸羟烷酯单体的混合物，优选大约 50-98.5%的甲基丙烯酸酯单体和 5-20%的甲基丙烯酸羟烷酯单体。最优选为含有 60 至 98.5%的甲基丙烯酸乙酯和 7 至 15%的甲基丙烯酸羟丙酯的组合物。

在所述组合物中也可以使用上述单官能单体的二-、三-和多官能单体以及低聚体。通常认为这些二-、三-和多官能单体是交联单体，因为它们在聚合过程中或之后有助于所述单体组合物产生交联。优选的双官能单体包括那些具有以下通式的单体:

II.



其中 R_3 和 R_4 各自独立为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、芳基或芳烷基；而 X 为 $[(CH_2)_xO_y]_z$，其中 x 为 1-20，y 为 1-20 和 z 为 1-100。特别优选双官能的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，如上述式 II 的化合物，其中 R_3 和 R_4 为 CH_3，而 X 为 $[(CH_2)_xO_y]_z$，其中 x 为 1-4，y 为 1-6 而 z 为 1-10。

特别优选双官能的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，如上述式 II 的化合物，其中 R_3 和 R_4 为 CH_3，X 为 $[(CH_2)_xO_y]_z$，其中 x 为 2，y 为 1，z 为 4。优选所述可聚合组合物含有 0.1 至 25%，优选 0.5 至 20%，更优选 1 至 15%(重量)的双官能单体。特别优选其中的双官能单体为二甲基丙烯酸乙二醇酯。最优选其中的双官能单体为二甲基丙烯酸四乙二醇酯。

三官能和多官能单体也适用于本发明的可聚合单体组合物。这类单体实例包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，如三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯或三丙烯酸三羟甲基丙烷酯。本发明优选的组合物含有 0.001-5%、优选 0.005-4%、最优选 0.01-3% (重量)的多官能单体，如三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯或三丙烯酸三羟甲基丙烷酯。

聚合加速剂

本发明的单体组合物可含有 0.001-5%、优选 0.001-4%、更优选 0.005-3%(重量)的聚合加速剂或催化剂，优选其为芳族或脂肪族叔胺。适合的脂肪族或芳族叔胺包括那些在 C.T.F.A. Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook(1997 年，第 7 版)的第 1532-1534 页中阐述的化合物，该文献通过引用结合到本文中。优选的芳族叔胺例如 N,N-二(C_{1-6})烷基-对-甲苯胺(如 N,N-二甲基-对-甲苯胺和 N,N-二乙基-对-甲苯胺)或 N,N-二(C_{1-6})烷基苯胺(如 N,N-二甲基苯胺)。优选的加速剂为 N,N-二甲基-对-甲苯胺。

所述胺聚合加速剂用作在所述单体组合物的单体的链增长和/或交联中的催化剂。当所述可聚合组合物在液体/粉末体系中通过化学方式聚合时，在这种情况下最常用的加速剂为上述的胺与有机过氧化物(如苯甲酰过氧化物)的结合。通常所述胺加速剂存在于所述单体组合物中而过氧化物存在于粉末组合物中，在将所述组合物施用到指甲上之前立即将它们与所述单体组合物混合引起聚合，在下文中讨论。

增塑剂

本发明组合物可含有 0.001-5%、优选 0.001-4%、更优选 0.005-3%(重量)的增塑剂。所述增塑剂使聚合的指甲结构的柔韧性增加而脆性降低。合适的增塑剂为酯、低挥发性溶剂或非离子物质如非离子的有机表面活性剂或聚硅氧烷。

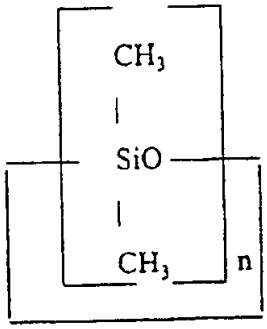
合适的酯包括具有常规结构 RCO-OR'的物质，其中 RCO-代表羧

酸基，其中-OR'为醇基。优选R和R'为具有6至30个碳原子并可以是饱和或未饱和的脂肪基。适合的酯的例子为那些在C.T.F.A. Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook(1997年，第7版)的第1558-1564页中阐述的物质，该文献通过引用结合到本文中。在本发明的优选实施方案中，所述增塑剂为式RCO-OR'的酯，其中R和R'各自独立为直链或支链的C_{6-30}烷基。优选R为C_{6-12}烷基、优选C_8烷基，R'为C_{16-22}烷基、优选C_{18}烷基。优选的增塑剂为异壬酸异十八酯。

其它合适的增塑剂为低挥发性溶剂，如链烷烃、丁内酯、二甲苯和甲基异丁基酮等。适合的链烷烃包括具有7至14个碳原子的异链烷烃。其它溶剂的例子包括那些在C.T.F.A. Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook(1997年，第7版)的第1670至1672页中阐述的溶剂，该文献通过引用结合到本文中。特别优选丁内酯。

适合的增塑剂还有不同聚硅氧烷。适合的聚硅氧烷包括挥发性或非挥发性聚硅氧烷流体、有机硅树脂和聚硅氧烷半固体或固体。

挥发性聚硅氧烷为具有在20℃下至少2mm汞柱蒸气压力的可测量蒸气压的线型和环状聚硅氧烷。挥发性聚硅氧烷为具有以下通式的环状聚硅氧烷:



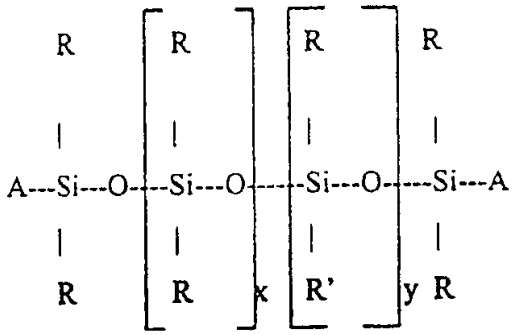
其中n=3-7。

可在本发明的组合物中使用的线型挥发性聚硅氧烷还具有以下通式:

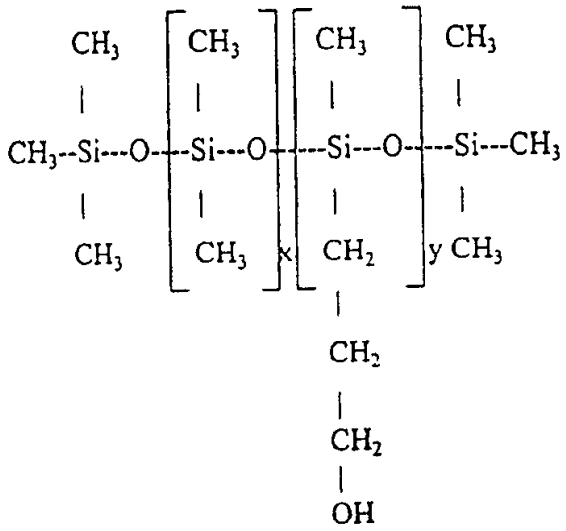
$(CH_3)_3Si\text{-}O\text{-}[Si(CH_3)_2\text{-}O]_n\text{-}Si(CH_3)_3$

其中 n=0-7，优选为 0-5。

合适的水不溶性非挥发性硅氧烷流体包括聚烷基硅氧烷，聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、聚醚硅氧烷共聚物、胺官能聚硅氧烷和它们的混合物。这些聚硅氧烷具有以下的通式:



其中 R 和 R'各自独立为烷基、芳基或被一个或多个羟基或氨基取代的烷基，x 和 y 各自独立为 0-100,000，条件是 x+y 至少等于 1，A 为甲硅烷氧基封端单元。优选 A 为甲基，R 为甲基和 R'为被至少一个羟基取代的 C_{1-4} 的烷基，最优选具有下式结构的聚硅氧烷:



已知其 CTFA 名为聚羟丙基二甲基硅氧烷。

本领域中已知具有增塑作用的其它化合物也适合用作增塑剂成分。优选其中增塑剂成分为酯、聚硅氧烷和溶剂的混合物。

紫外吸收剂

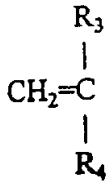
本发明的组合物可含有一种或多种紫外吸收剂，它们有助于减轻在人造指甲中常见的发黄。紫外吸收剂可把入射的紫外辐射转化为危害较小的红外辐射(热)或可见光。紫外吸收剂的推荐量为 0.001-5%、优选 0.005-4%、更优选 0.01-3%(以组合物的总重量计算)。合适的紫外吸收剂包括羟基苯并三唑化合物(如 2-(2-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑)，此外还有二苯酮 1-12,3-亚苄基樟脑、水杨酸苄基酯、冰片酮(borneolone)、bumetrizole、对氨基苯甲酸、丁基对氨基苯甲酸、丁基甲氧基二苯甲酰甲烷、桂醚酯、DEA-甲氧基肉桂酸酯、二苯并噁唑基(dibenzoxazoyl)萘、双　酰三油酸酯、二异丙基甲基肉桂酸酯等。优选羟基苯并三唑化合物，特别是 2-(2-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑。

聚合调节剂

在所述组合物中最好还包括一种或多种有助于调节所述单体组合物聚合的化合物。聚合调节剂有助于阻止所述单体组合物的聚合太快发生。氢醌和类似物质均为合适的聚合调节剂。建议聚合调节剂的范围为大约 0.0001-5%、优选 0.001-4%、更优选 0.005-3%(以组合物的总重量计算)。

本发明优选的可聚合组合物包括:

1-20%下式的含多羰基-乙烯基的单体:



其中 R_3 为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、芳基、芳烷基；和

R_4 为

$$-A\text{-}X\text{-}(O\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}(CH_2)_m\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_2)_n\text{-}Z,\ 或$$

$$-(CH_2)_y\text{-}(O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}(CH_2)_m\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_2)_n\text{-}Z$$

其中

$$A = -\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-},\ 或\ O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}.$$

，X= C_{1-30} 的直链或支链烷基，m 为 1 至 5，n 为 1 至 30，y 为 0 至 50；Z=H 或 C_{1-30} 的直链或支链烷基；

25-95%以下通式的单烯键式不饱和单官能单体:

$$CH_2=\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}$$

其中 R_1 为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、芳基、芳烷基；R_2 为：吡咯烷酮或取代或未取代的芳环、脂环或双环，其中所述取代基为 C_{1-30} 的直链或支链烷基或 COOM，其中 M 为 H、C_{1-30} 的直链或支链烷基、吡咯烷酮或取代或未取代的芳环、脂环或双环，其中所述取代基为可被一个或多个羟基取代的 C_{1-30} 的直链或支链烷基或$[(CH_2)_mO]_nH$，其中所述 m 为 1-20，n 为 1-200。

<u>聚合物粉末</u>

本发明的可聚合组合物可通过暴露于辐射能(如热或紫外光)下进行聚合。如果是这样，将所述组合物施用于指甲并塑造成所需的形状。

将涂敷的指甲暴露于辐射能中使其发生聚合。另一方面，最常用的方法是将可聚合的组合物以称为“粉末/液体”聚合方法与含有聚合物粉末的粉末混合。合适的聚合物粉末优选含有至少一些进行交联的烯式不饱和键的聚合物或共聚物。所述聚合物粉末混合物通常含有线型颗粒链增长或交联的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物，它们可为无规或嵌段共聚物形式。最典型的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物为甲基丙烯酸乙酯或甲酯、丙烯酸乙酯或甲酯、或一种或多种这些聚合物的组合物。最常用的是甲基丙烯酸乙酯或甲酯共聚物。所述聚合物粉末组合物还可含有聚合物加速剂或催化剂，催化剂与所述可聚合组合物中的加速剂一起发挥作用。最优选过氧化物，如苯甲酰过氧化物。所述聚合物粉末还可含有其它成分如二氧化钛和其它染料和/或颜料。

在本发明的优选实施方案中，使用“粉末/液体”方法进行可聚合组合物的聚合。使用前将适量的可聚合组合物倒在盘或其它合适容器中。将刷或其它成型工具浸入所述组合物中以在该工具的尖端形成小液珠。随后将这些小液珠浸入在另一个盘中的聚合物粉末混合物中。在将刷上的液体单体小液珠浸入聚合物粉末材料时，在成形工具的尖端上形成了松软、粘性及成块的颗粒物质。或者，所述粉末可在液体中淤浆化得到松软的团块物质并将成形工具浸入所述预捏体中。通常0.2至1.3份的聚合物粉末与1份液体单体组合物的比例可提供合适的聚合。所述液体单体软化并部分溶解所述粉末。随后使用携载松软物质的成形工具的尖端在指甲表面雕塑一个新的指甲外形。粉末中的过氧化物和液体单体中的胺一起催化所述单体组合物聚合产生人造指甲结构，接着按需要将其造型并打磨。为了使所述可聚合组合物显示出所需的可塑性，所述组合物应该：当将可聚合组合物和上述提及的粉末催化剂混合物(1: 0.5)混合并在15℃下贮存时，该混合物应在400至1400s、优选600至1200s、最优选800至1000s内凝胶化至粘度为100,000厘泊。

上述方法描述了当采用化学方式聚合时所述可聚合组合物的使

用。然而如前面所述，所述可聚合组合物可通过如暴露于紫外光及热等其它方法聚合，在这些情况下不必使用粉末混合物引发聚合。

人造指甲结构

本发明还涉及具有大约 10-60、优选 20-50、更优选 25-45 密尔厚度以及大约 550-800N/m^2 的弹性模量、包括至少一种烯键式不饱和单体和含多羰基-乙烯基的单体的共聚物的人造指甲结构。

如上述提及的 ATSM 方法 D790-86 中所描述，采用三点弯曲试验的 ASTM 测试法定义的每平方米牛顿(Newton)测量刚度。

优选所述人造指甲结构含有上式 I 的烯键式不饱和单体和上述通式的含多羰基-乙烯基的单体的共聚物。更优选所述人造指甲结构含有一种或多种单官能烯键式不饱和单体、一种或多种双官能烯键式不饱和单体、一种或多种三-或多官能烯键式不饱和单体和含二羰基-乙烯基的单体的共聚物。最优选所述人造指甲结构含有甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯和三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯。本发明的人造指甲结构还可在模具中制造并通过粘附或其它类似方式附着在手指甲上。

减少剥离的方法

本发明还包括减少、改进或消除人造指甲结构从天然指甲表面剥离的方法，其中所述人造指甲结构通过在天然指甲表面的可聚合的单体组合物的聚合得到，包括将有效量的至少一种含多羰基-乙烯基的单体加入所述可聚合的单体组合物中。优选所述含多羰基-乙烯基单体如本文所描述，并且可聚合单体组合物含有至少一种烯键式不饱和单体，优选式 I 的单体。可减少剥离的量为大约 1-15%(重量，以可聚合组合物的全部组合物计算)。剥离与粘附呈负相关，换句话说，粘附性越强则剥离的倾向越小。

提高粘附强度的方法

本发明还包括改进人造指甲与指甲表面的粘附的方法，其中所述人造指甲结构的应用是在指甲表面聚合可聚合的单体组合物，包括将有效量的至少一种含多羰基-乙烯基的单体加入所述可聚合的单体组合物中。所述组合物的含多羰基-乙烯基的单体和其它成分如本文所阐述。与不含含多羰基-乙烯基的单体的指甲组合物比较，所得到的人造指甲结构与指甲表面的粘附强度增加。

减少早期胶凝的方法

本发明还包括减少含有至少一种烯键式不饱和单体的液体单体组合物早期胶凝的方法，包括将有效量的至少一种含多羰基-乙烯基的单体加入所述单体组合物中。

优选的烯键式不饱和单体和含多羰基-乙烯基的单体如本文所描述。加入含多羰基-乙烯基的单体极大地改进了胶凝时间。通常在维持45℃下，含有有效量的含多羰基-乙烯基的单体的可聚合组合物保持不胶凝比没有含多羰基-乙烯基的单体的类似组合物的时间延长 1 至 20 天，优选 1 至 10 天。

本发明将结合以下实施例作进一步描述，它们的阐述仅是为了说明本发明。

实施例 1

如下制备人造指甲组合物:

	w/w%
甲基丙烯酸乙酯	74.0(单体)
甲基丙烯酸羟丙基酯	9.798(单体)
甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯	5.0(AAEMA 单体)
二甲基丙烯酸四乙二醇酯	9.0(可交联单体)
N,N-二甲基-对甲苯胺	1.0(加速剂)
2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑	0.5(紫外线吸收剂)
异壬酸异十八酯	0.2(增塑剂)
聚羟丙基二甲基硅氧烷	0.2(增塑剂)
丁内酯	0.2(增塑剂)
三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯	0.1(可交联单体)
D&C 紫罗兰 2 号	0.001(色料)
氢醌	0.001(聚合调节剂)

通过按所列出顺序合并并充分混合所述成分制得上述组合物。所述组合物为一致性粘稠液体。将所述组合物保存在棕色玻璃广口瓶中。

实施例 2

测试根据本发明的可聚合组合物的早期胶凝。按以下制备组合物:

				w/w%
	1	2	3	4
甲基丙烯酸乙酯	79.	72.	74.	78.75
甲基丙烯酸羟丙酯	9.798	9.798	9.798	9.798
二甲基丙烯酸四乙二醇酯	9.0	9.0	9.0	9.0
甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯	----	7.0	5.0	0.25
N,N-二甲基-对甲苯胺	1.0	1.0	1.0	1.0
2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑	0.50	0.50	0.50	0.50
三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯	0.10	0.10	0.10	0.10
丁内酯	0.20	0.20	0.20	0.20
异壬酸异十八酯	0.20	0.20	0.20	0.20
聚羟丙基二甲基硅氧烷	0.20	0.20	0.20	0.20
D&C 紫罗兰 2 号	0.001	0.001	0.001	0.001
氢醌	0.001	0.001	0.001	0.001

		w/w%
	5	6
甲基丙烯酸乙酯	78.5	78.
甲基丙烯酸羟丙酯	9.798	9.798
二甲基丙烯酸四乙二醇酯	9.0	9.0
甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯	0.50	1.0
N,N-二甲基-对甲苯胺	1.0	1.0
2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑	0.50	0.50
三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯	0.10	0.10
丁内酯	0.20	0.20
异壬酸异十八酯	0.20	0.20
聚羟丙基二甲基硅氧烷	0.20	0.20
D&C 紫罗兰 2 号	0.001	0.001
氢醌	0.001	0.001

通过将每一个样品倒入 20ml 的硼硅玻璃闪烁管中并放在 45℃的烘箱中测试组合物 1-6 的稳定性。每天检查样品并记录在容器中所述组合物完全胶凝前的天数。这个试验是单体组合物显示出早期胶凝倾向的可靠指标。结果如下:

样品号	管别	天数	样品号	管别	天数
1	(a)	5	4	(a)	6
	(b)	5		(b)	7
	(c)	5		(c)	8
	(d)	6		(d)	9
	(e)	6	5	(a)	6
	(f)	6		(b)	7.5
	(g)	7		(c)	8
	(h)	8		(d)	10-11
	(i)	8	6	(a)	8.5
	(j)	8		(b)	9
2	(a)	10		(c)	12
	(b)	11		(d)	12
	(c)	11			
	(d)	12			
	(e)	13.5			
	(f)	9			
	(g)	9			
	(h)	12			
	(i)	12			
	(j)	12.5			
3	(a)	19			
	(b)	19			
	(c)	19			
	(d)	19			
	(e)	19			
	(f)	15			
	(g)	18			
	(h)	18			
	(i)	18			
	(j)	18			

不包含含有多羰基-乙烯基的单体样品 1 在 45℃下大约 5 至 8 天后胶凝。含有不同量的含多羰基-乙烯基的单体的样品 2-6 尤其是甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯在 45℃下 6-19 天后胶凝。分别含有 7%和 5%的甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯的样品 2 和 3 的胶凝时间为 9 至 19 天。

实施例 3

不同的人造指甲与指甲表面的粘附强度通过在角质底层上涂敷一层 25 密尔组合物涂层进行测试。使用 Romulus III Hesiometer 切入所述角质底层上的涂层，记录下使涂层从所述基底层上脱离所需的力，单位为焦耳/平方米(焦尔/m^2)。结果如下:

产品	无底料组合物	有底料组合物*
实施例 2(1)	387.9	534
实施例 2(2)	811	590
实施例 2(3)	593	542
Tammy Taylor	239	285
OPI L-3000		336
Kismet	149.4	203
Premium		276
Polymax/OPI	144.7	195
Choice		330
Cosmic		514
Galaxy		436
Simplicite		250
European Touch		320

*在施用液体单体组合物前将含有 100%(重量)的甲基丙烯酸的底料组合物施加到指甲上。

所述结果说明本发明的可聚合组合物不论有或没有预先在指甲上施加底料组合物均提高与角质层粘附强度。

实施例 4

按以下制备组合物:

	w/w%			
	# 1	# 2	# 3	# 4
甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯	98	96	97.5	96
二甲基-对甲苯胺	1	2	1.5	1
二甲基丙烯酸四乙二醇酯	0	0	0	3
UV-9*	1	2	1	0
Violet 染料	0.0002	0.0004	0	0

*Ultraviolet9 为一种紫外吸收剂。

将上述成分混合在一起。将一份所述组合物与一份 100%聚(甲基丙烯酸乙酯)均聚物合并并混合。将所述组合物涂敷到指甲上并塑造形成人造指甲结构。

实施例 5

在各组人员进行实施例 2 的组合物(2)和(3)的试验。经过训练的指甲技术人员将组合物(2)涂敷到 14 名成员的指甲上和将组合物(3)涂敷到 13 名成员的指甲上。技术人员使用液体/粉末聚合方法按常规的方式涂敷所述材料。随后请所述技术人员回答下面一系列的问题:

1.所述人造指甲的整体保持强度怎样?(保持强度或粘附强度是所述人造指甲与指甲表面的粘附强度)

%小组成员	(2)	(3)
非常高	64.3	53.8
高	14.3	30.8
中等	7.1	0
低	7.1	0
非常低	0	0
没有回答	7.1	15.4

2.你的顾客中有没有游离边缘分离?(指人造指甲从天然指甲尖端表面

分离，也称为剥离)

%小组成员	(2)	(3)
有	7.1	0
没有	71.4	84.6
没有回答	21.4	15.4

3. 你的顾客中有没有出现隆起的情况?如果有，在什么部位？(指人造指甲从指甲表面隆起)

%小组成员	(2)	(3)
根本没有	35.7	84.6
其它	50.0	15.4
没有回答	14.3	0

4. 你的顾客中有没有断裂?(指人造指甲断裂)

%小组成员	(2)	(3)
没有	57.1	69.2
其它	35.7	30.8

5

虽然本发明结合优选实施方案进行了描述，但并不是将本发明的范围限定在所阐述的具体形式中，相反，它覆盖如在附加的权利要求书中定义的在本发明的宗旨和范围内的替换物、改进物和同等物。