

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610168661.0

[51] Int. Cl.

A61K 8/90 (2006.01)
A61K 8/898 (2006.01)
A61K 8/89 (2006.01)
A61K 8/84 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1994263 A

[51] Int. Cl. (续)

A61K 8/02 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61Q 5/12 (2006.01)

[22] 申请日 2006.12.22

[21] 申请号 200610168661.0

[30] 优先权

[32] 2005.12.22 [33] FR [31] 0513195

[71] 申请人 欧莱雅

地址 法国巴黎

[72] 发明人 C·贝博特

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 陈长会

权利要求书 14 页 说明书 46 页

[54] 发明名称

化妆品组合物，化妆方法和该组合物的用途

[57] 摘要

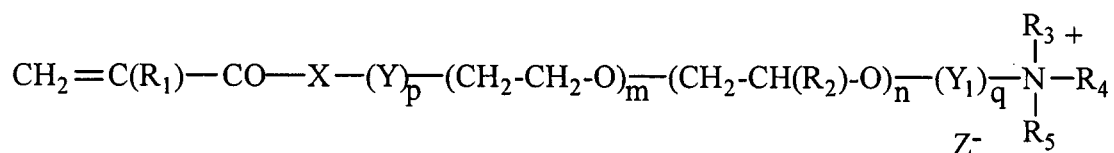
本发明涉及用于处理角蛋白纤维特别是人角蛋白纤维例如头发的化妆品组合物，其特征在于它在化妆上可接受的介质中包含至少一种阳离子的聚(乙烯基内酰胺)聚合物，至少一种脂肪醇和至少一种分子量大于 80 的多元醇。

1. 用于处理角蛋白纤维特别是人角蛋白纤维例如头发的化妆品组合物，其特征在于它在化妆上可接受介质中包含：

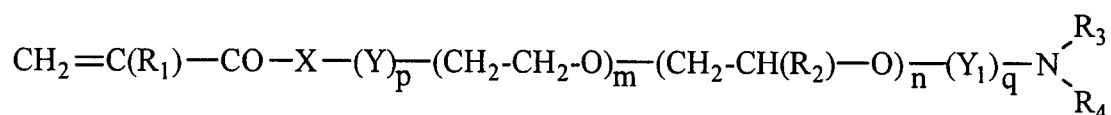
- 至少一种阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物，该聚合物包含：

-a) 至少一种乙烯基内酰胺或烷基乙烯基内酰胺型的单体；

-b) 至少一种如下结构(Ia)或(Ib)的单体：



(Ia)



(Ib)

其中

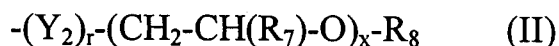
X 表示氧原子或基团 NR_6 ，

R_1 和 R_6 相互独立表示氢原子或直链或支链的 C_1 - C_5 烷基，

R_2 表示直链或支链的 C_1 - C_4 烷基，

R_3 、 R_4 和 R_5 相互独立表示氢原子、直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基，

或式(II)的基团：



Y 、 Y_1 和 Y_2 相互独立表示直链或支链的 C_2 - C_{16} 亚烷基，

R_7 表示氢原子或直链或支链的 C_1 - C_4 烷基，或直链或支链的 C_1 - C_4 羟烷基，

R_8 表示氢原子或直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基，

p 、 q 和 r 相互独立地表示值 0 或者值 1，

m 和 n 相互独立表示从 0 至 100 的范围内的整数，

x 表示在 1 至 100 的范围内的整数，

Z 表示有机或无机酸阴离子，

其中限制性条件是：

-取代基 R_3 、 R_4 、 R_5 或 R_8 的至少一种表示直链或支链的 C_9 - C_{30} 烷基，

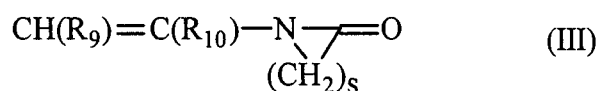
-若 m 或 n 不等于零，则 q 等于 1，

-若 m 或 n 等于零，则 p 或 q 等于 0；

-至少一种脂肪醇，和

-至少一种分子量大于 80 的多元醇。

2. 根据权利要求 1 的化妆品组合物，其特征在于所述乙烯基内酰胺或烷基乙烯基内酰胺单体是结构(III)的化合物：



其中：

s 表示从 3 至 6 范围内的整数，

R_9 表示氢原子或 C_1 - C_5 烷基，

R_{10} 表示氢原子或 C_1 - C_5 烷基，

限制性条件是： R_9 和 R_{10} 中的至少一个表示氢原子。

3. 根据权利要求 2 的化妆品组合物，其特征在于式(III)的单体是乙烯基吡咯烷酮。

4. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于，在式(Ia)或(Ib)中，所述基团 R_3 、 R_4 和 R_5 相互独立表示氢原子或直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基。

5. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于所述单体 b)是式(Ia)的单体。

6. 根据权利要求 5 的化妆品组合物, 其特征在于, 在式(Ia)中, m 和 n 等于零。

7. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物, 其特征在于式(Ia)单体的抗衡离子 Z 选自卤离子、磷酸根离子、甲氧基硫酸根离子和甲苯磺酸根离子。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的化妆品组合物, 其特征在于所述阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物含有一种或多种另外的阳离子或非离子单体。

9. 根据权利要求 8 的化妆品组合物, 其特征在于所述阳离子聚(乙烯基内酰胺)是三元共聚物, 该三元共聚物包含:

- a) 一种式(III)的单体,
- b) 一种式(Ia)的单体, 其中 $p=1$, $q=0$, R_3 和 R_4 相互独立表示氢原子或 C_1 - C_5 烷基并且 R_5 表示 C_9 - C_{24} 烷基, 和
- c) 一种式(Ib)的单体, 其中 R_3 和 R_4 相互独立表示氢原子或 C_1 - C_5 烷基。

10. 根据权利要求 9 的化妆品组合物, 其特征在于所述三元共聚物包含, 40 重量%至 95 重量%的单体(a), 0.25 重量%至 50 重量%的单体(b)和 0.1 重量%至 55 重量%的单体(c)。

11. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物, 其特征在于所述阳离子聚(乙烯基内酰胺)选自乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/十二烷基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基甲苯磺酸铵三元共聚物、乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/椰油基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基甲苯磺酸铵三元聚合物和乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/月桂基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基甲苯磺酸铵或月桂基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基氯化铵三元共聚物。

12. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于所述阳离子聚(乙烯基内酰胺)是乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/月桂基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基氯化铵三元共聚物。

13. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于所述阳离子聚(乙烯基内酰胺)的重均分子量在 500 和 20 000 000 之间，优选在 200 000 和 2 000 000 之间并且更优选在 400 000 和 800 000 之间。

14. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于所述阳离子聚(乙烯基内酰胺)相对于所述组合物的总重量以 0.05 重量%至 30 重量%范围内的量使用，优选以 0.1 重量%至 15 重量%范围内的量并且还更优选以 0.2 重量%至 10 重量%范围内的量使用。

15. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于所述脂肪醇是直链或支链的，并且是饱和或不饱和的。

16. 根据权利要求 15 的化妆品组合物，其特征在于所述脂肪醇具有结构 R-OH，其中 R 表示饱和或不饱和的、直链或支链的含有 8 至 40 并且优选 8 至 30 个碳原子的基团。

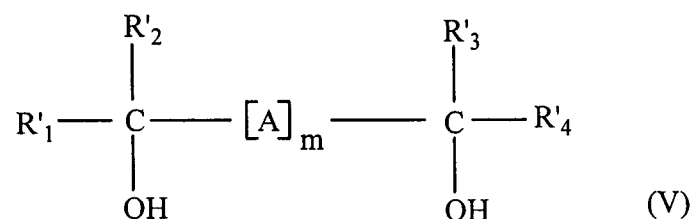
17. 根据权利要求 16 的化妆品组合物，其特征在于所述脂肪醇选自月桂醇、十六烷醇、十八烷醇、油醇、山萘醇、亚油醇、十一烯醇、棕榈油醇、花生四烯醇、瓢儿菜醇和它们的混合物。

18. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于所述脂肪醇在室温下是固体或糊状的。

19. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于所述脂肪醇相对于所述组合物的总重量以 0.1 重量%至 30 重量%范围内的量使

用, 优选以 0.2 重量%至 20 重量%范围内的量并且还更优选以 0.5 重量%至 10 重量%范围内的量使用。

20. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物, 其特征在于所述多元醇的分子量在 90 和 350 之间并且对应下式(V):



其中, R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立表示氢原子、 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 单-或多羟烷基,

A 表示含有 1 至 18 个碳原子的直链或支链的亚烷基, 这个基团包含 0 至 9 个氧原子,

m 表示 0 或 1。

21. 根据权利要求 20 的化妆品组合物, 其特征在于所述多元醇选自其中 $m=0$ 的式 V 的多元醇。

22. 根据权利要求 21 的化妆品组合物, 其特征在于所述多元醇选自 1,2,3-丙三醇、频哪醇(2,3-二甲基-2,3-丁二醇)、1,2,3-丁三醇、2,3-丁二醇和山梨醇。

23. 根据权利要求 20 的化妆品组合物, 其特征在于所述多元醇选自其中 $m=1$ 并且 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基的式 V 的多元醇。

24. 根据权利要求 23 的化妆品组合物, 其特征在于所述多元醇选自聚乙二醇。

25. 根据权利要求 24 的化妆品组合物, 其特征在于所述多元醇选自其

中 $m = 1$ 并且 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基、并且其分子量小于 200 的式 V 的多元醇。

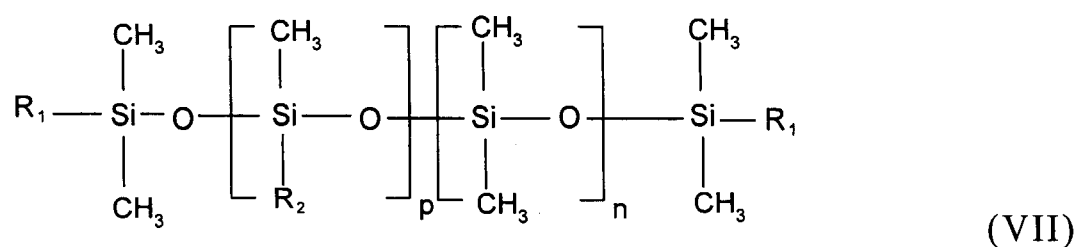
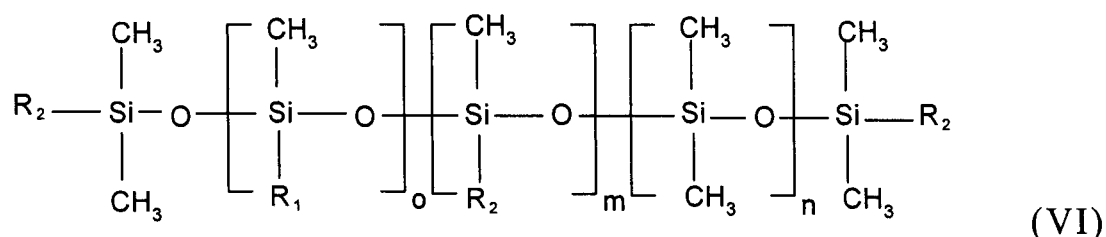
26. 根据权利要求 25 的化妆品组合物, 其特征在于所述多元醇选自 3-甲基-1,3,5-戊三醇、1,2,4-丁三醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇(2,2-二甲基-1,3-丙二醇)、异戊二醇(3-甲基-1,3-丁二醇)和己二醇(2-甲基-2,4-戊二醇)。

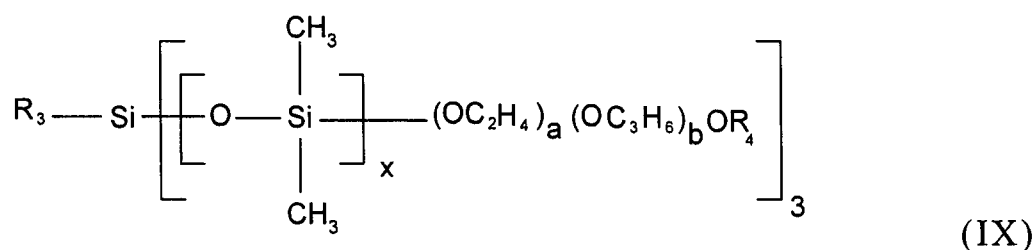
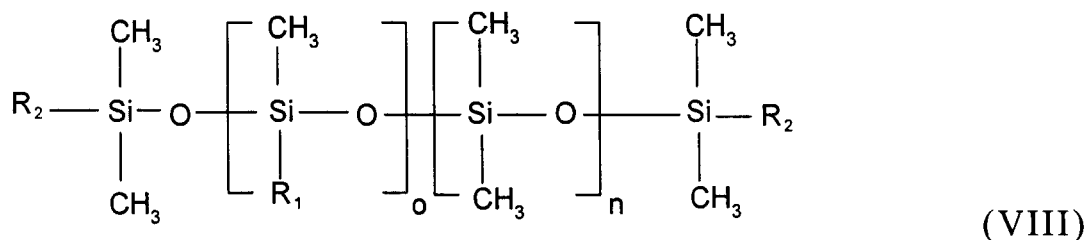
27. 根据权利要求 22 的化妆品组合物, 其特征在于所述多元醇是 1,2,3-丙三醇。

28. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物, 其特征在于所述多元醇相对于所述组合物的总重量以 0.1 重量%至 30 重量%范围内的量存在, 优选以 0.5 重量%至 20 重量%范围内的量并且还更优选以 1 重量%至 15 重量%范围内的量存在。

29. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物, 其特征在于它还包含至少一种硅氧烷。

30. 根据权利要求 29 的化妆品组合物, 其特征在于所述硅氧烷是选自如下通式(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)和(X)的化合物的氧化烯化的硅氧烷:





其中：

- R₁，可以相同或不同，表示直链或支链的 C₁-C₃₀ 烷基或苯基，
- R₂，可以相同或不同，表示基团 -C_cH_{2c}-O-(C₂H₄O)_a(C₃H₆O)_b-R₅ 或基团 -C_cH_{2c}-O-(C₄H₈O)_a-R₅，

- R₃ 和 R₄，可以相同或不同，表示直链或支链的 C₁ 至 C₁₂ 烷基并且优选甲基，

- R₅，可以相同或不同，选自氢原子、直链或支链的包含 1 至 12 个碳原子的烷基、直链或支链的包含 1 至 6 个碳原子的烷氧基、直链或支链的包含 2 至 30 个碳原子的酰基、羟基、-SO₃M、在胺上任选取代的 C₁-C₆ 的氨基烷氧基、在胺上任选取代的 C₂-C₆ 的氨酰基、-NHCH₂CH₂COOM、-N(CH₂CH₂COOM)₂、在所述胺上和在所述烷基链上任选取代的氨基烷基、C₂-C₃₀ 羧基酰基、用一种或两种取代的氨基烷基任选取代的基团、-CO(CH₂)_dCOOM、-COCHR₇(CH₂)_dCOOM、-NHCO(CH₂)_dOH、-NH₃Y、磷酸酯基，

-M，可以相同或不同，表示氢原子、Na、K、Li、NH₄ 或有机胺，

-R₇ 表示氢原子或基团 -SO₃M，

-d 在 1 至 10 的范围内，

-m 在 0 至 20 的范围内，

-n 在 0 至 500 的范围内，

-o 在 0 至 20 的范围内,

-p 在 1 至 50 的范围内,

-a 在 0 至 50 的范围内,

-b 在 0 至 50 的范围内,

-a + b 大于或等于 2,

-c 在 0 至 4 的范围内,

-x 在 1 至 100 的范围内,

-Y 表示单价无机或有机阴离子如卤离子(氯离子或溴离子)、硫酸根或羧酸根(乙酸根、乳酸根或柠檬酸根),

其中限制性条件是: 当硅氧烷是其中 R_5 表示氢原子的式(VII)时, 则 n 大于 12,



其中式 (X):

- R_2 和 R'_2 , 可以相同或不同, 表示单价 C_1 - C_{30} 烃基基团,

-n 是在 2 至 4 的范围内的整数,

-q 是大于或等于 4, 优选在 4 和 200 之间并且还更特别在 4 和 100 之间的数,

-r 是大于或等于 4, 优选在 4 和 200 之间并且还更特别在 5 和 100 之间的数,

-s 是大于或等于 4, 优选在 4 和 1000 之间并且还更特别在 5 和 300 之间的数,

-Z 表示经由碳-硅键连接到相邻硅原子并且经由氧原子连接到聚氧化烯嵌段($C_nH_{2n}O$)上的二价有机基团,

-每一个硅氧烷嵌段的平均分子量在约 400 和约 10 000 之间, 每一个聚氧化烯嵌段的平均分子量在约 300 和约 10 000 之间,

-所述硅氧烷嵌段占所述嵌段共聚物的约 10 重量%至约 95 重量%,

-嵌段共聚物的数均分子量可能在 2500 至 1 000 000 之间。

31. 根据权利要求 29 的化妆品组合物, 其特征在于所述硅氧烷是硅橡胶胶料。

32. 根据权利要求 31 的化妆品组合物, 其特征在于所述硅橡胶胶料选自在溶剂中单独或以混合物的形式使用的数均分子量在 200 000 和 1 000 000 之间的聚有机硅氧烷类。

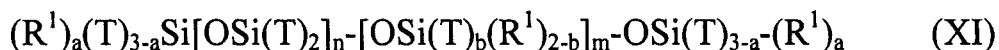
33. 根据权利要求 32 的化妆品组合物, 其特征在于单独或以混合物的形式使用的所述硅橡胶胶料选自下列结构:

- 聚二甲基硅氧烷
- 聚二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷胶料,
- 聚二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷,
- 聚二甲基硅氧烷/苯基甲基硅氧烷,
- 聚二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷和下列混合物:
- 由链端羟基化的聚二甲基硅氧烷和环状聚二甲基硅氧烷形成的混合物;
- 由聚二甲基硅氧烷胶料与环状硅氧烷形成的混合物;
- 不同粘度的聚二甲基硅氧烷的混合物。

34. 根据权利要求 29 的化妆品组合物, 其特征在于所述硅氧烷是氨基硅氧烷。

35. 根据权利要求 34 的化妆品组合物, 其特征在于所述氨基硅氧烷选自:

(a) 对应下式(XI)的化合物:



其中:

T 是氢原子或苯基、羟基或 C₁-C₈ 烷基并且优选甲基或 C₁-C₈ 烷氧基, 优选甲基,

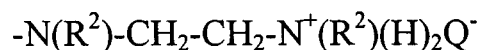
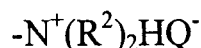
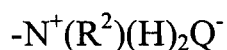
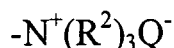
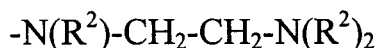
a 表示数 0 或从 1 至 3 的整数并且优选 0,

b 表示 0 或 1, 并且特别是 1,

m 和 n 是使总数(n+m)可以特别在 1 至 2000 并且特别在 50 至 150 的

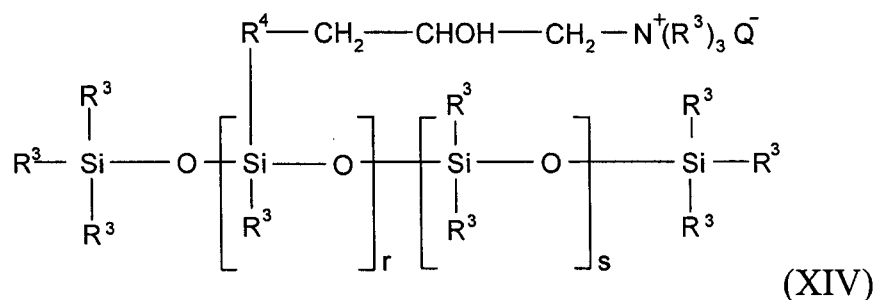
范围内的数, n 可以表示从 0 至 1999 并且特别从 49 至 149 的数, 并且 m 可以表示从 1 至 2000 并且特别从 1 至 10 的数;

R^1 是式 $-C_qH_{2q}L$ 的单价基, 其中 q 是从 2 至 8 的数, 并且 L 是选自如下基团的任选季铵化的氨基:



其中 R^2 可以表示氢原子、苯基、苄基或饱和单价烃基基团, 例如 C_1 - C_{20} 烷基并且 Q^- 表示卤离子, 例如氟离子、氯离子、溴离子或碘离子。

(b) 对应下式(XIV)的化合物:



其中

R^3 表示单价 C_1 - C_{18} 烃基基团, 并且特别是 C_1 - C_{18} 烷基或 C_2 - C_{18} 链烯基, 例如甲基,

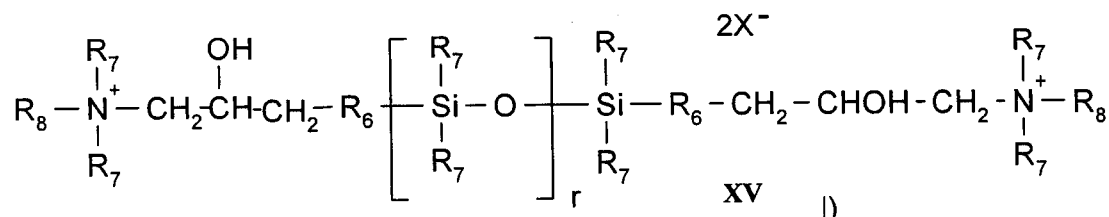
R^4 表示二价烃基基团, 特别是 C_1 - C_{18} 亚烷基或二价 C_1 - C_{18} , 和例如 C_1 - C_8 , 亚烷氧基;

Q^- 是卤离子, 特别是氯离子;

r 表示从 2 至 20 并且特别是从 2 至 8 的平均统计值;

s 表示从 20 至 200 并且特别是从 20 至 50 的平均统计值。

(c) 式(XV)的季铵硅氧烷:



其中:

R_7 , 可以相同或不同, 表示包含 1 至 18 个碳原子的单价烃基基团并且特别是 C_1 - C_{18} 烷基, C_2 - C_{18} 链烯基或包含 5 或 6 个碳原子的环;

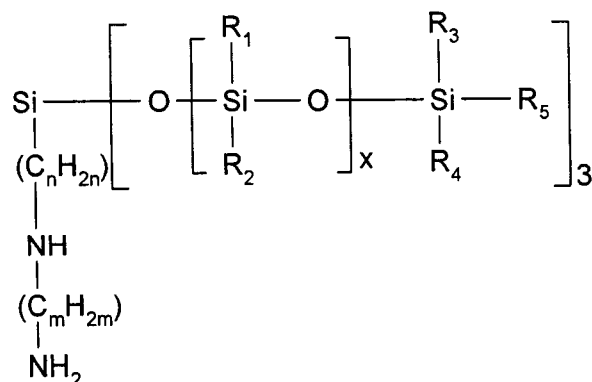
R_6 表示二价烃基基团, 特别是 C_1 - C_{18} 亚烷基或二价 C_1 - C_{18} ;

R_8 , 可以相同或不同, 表示氢原子、包含 1 至 18 个碳原子的单价烃基基团并且特别是 C_1 - C_{18} 烷基, C_2 - C_{18} 链烯基或基团- R_6 - NHCOR_7 ;

X^- 是阴离子, 如卤离子, 特别是氯离子, 或有机酸盐;

r 表示从 2 至 200 并且特别是从 5 至 100 的平均统计值。

(d) 式(XVI)的氨基硅氧烷:



其中:

- R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 , 可以相同或不同, 表示 C_1 - C_4 烷基或苯基,

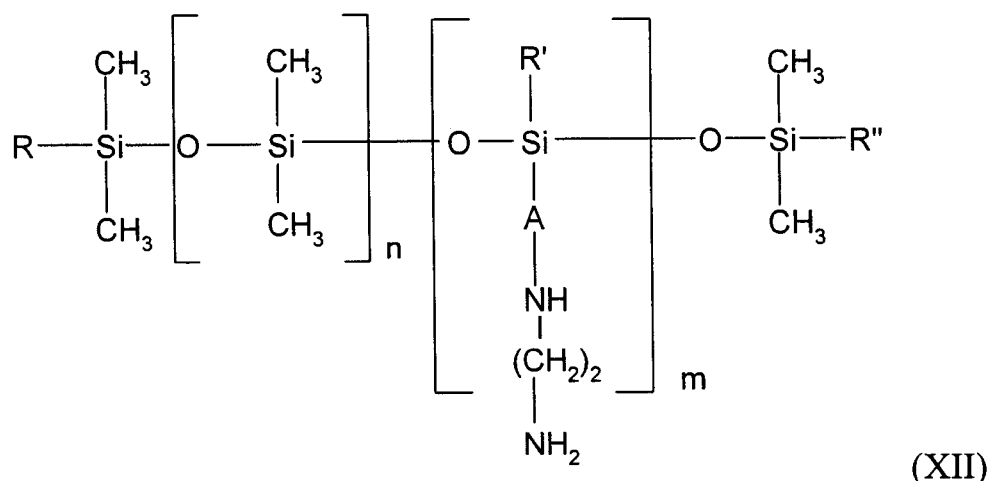
- R_5 表示 C_1 - C_4 烷基或羟基,

- n 是在 1 至 5 的范围内的整数,

- m 是在 1 至 5 的范围内的整数, 并且

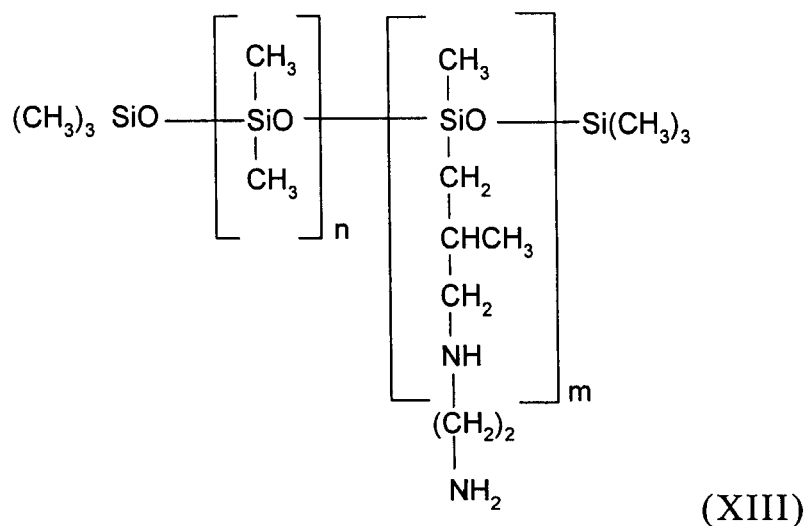
其中选择 x 使得胺值在 0.01 至 1 meq/g 之间。

36. 根据权利要求 35 的化妆品组合物, 其特征在于对应式(XI)的氨基硅氧烷选自对应下式的化合物:



其中 R、R'和 R", 可以相同或不同, 表示 C₁-C₄ 烷基, 优选 CH₃; C₁-C₄ 烷氧基, 优选甲氧基; 或 OH; A 表示直链或支链的 C₃-C₈ 并且优选 C₃-C₆ 亚烷基; m 和 n 是依赖于分子量并且其总数在 1 和 2000 之间的整数。

37. 根据权利要求 35 的化妆品组合物, 其特征在于式(XI)的氨基硅氧烷是已知为“三甲基甲硅烷基氨基封端的聚二甲基硅氧烷”的硅氧烷, 该硅氧烷对应下式(XIII):



其中 n 和 m 具有以上根据式(XI)给出的含义。

38. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于它还包含至少一种另外的固定聚合物。

39. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物, 其特征在于它还包

含至少一种另外的固定聚合物。

40. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于，在剪切速率为 1 s^{-1} 下，它具有在 25°C 下在 500 和 500 000 cps 之间的粘度，优选在 25°C 下在 500 和 100 000 cps 之间的粘度还更优选在 25°C 下在 500 和 50 000 cps 之间的粘度。

41. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于所述阳离子聚乙烯基内酰胺/脂肪醇的重量比在 0.1 和 5 之间，所述阳离子聚乙烯基内酰胺/多元醇的重量比在 0.01 和 5 之间，并且所述脂肪醇/多元醇的重量比在 0.01 和 5 之间。

42. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于它还包含选自如下化合物的至少一种化妆品助剂：阳离子、阴离子、两性或非离子表面活性剂，除本发明的那些以外的硅氧烷，酯类调理剂，消泡剂，保湿剂，润肤剂，增塑剂，水溶和脂溶、硅氧烷基或非硅氧烷基遮光剂，永久或暂时的染料，香料，塑解剂，防腐剂，神经酰胺，伪神经酰胺，维生素和维生素原，包括泛醇，蛋白质，多价螯合剂，增溶剂，碱化剂，抗蚀剂，脂肪物质如植物、动物、矿物油和合成油，还原剂或抗氧化剂和氧化剂。

43. 根据权利要求 42 的化妆品组合物，其特征在于所述化妆品助剂相对于所述组合物的总重量以在 0.001 重量%至 50 重量%的范围内的浓度存在。

44. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于所述化妆上可接受的介质是含水、醇或水-醇介质。

45. 根据权利要求 44 的化妆品组合物，其特征在于所述水-醇介质包含 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 低级醇、多元醇单醚和它们的混合物。

46. 根据权利要求 45 的化妆品组合物，其特征在于所述醇是乙醇。

47. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于它为膏、摩丝、凝胶或头发调理剂的形式。

48. 根据前述权利要求中任一项的化妆品组合物，其特征在于它包装在喷雾器、泵配送瓶或气雾剂装置中。

49. 根据权利要求 48 的化妆品组合物，其特征在于它包装在气雾剂装置中。

50. 根据权利要求 49 的化妆品组合物，其特征在于它包含选自如下物质的推进剂：空气、氮气、二氧化碳、二甲醚、C₃-C₅ 烷烃和 1,1-二氟代乙烷和它们的混合物。

51. 气雾剂装置，所述气雾剂装置由包含根据前述权利要求中任一项的组合物的容器和用于分布所述组合物的装置形成。

52. 化妆处理方法，其特征在于它包括根据权利要求 1 至 49 中任一项的化妆品组合物的施用，特别是向头发上的施用。

53. 根据权利要求 49 的化妆处理方法，其特征在于所述组合物的施用之后没有漂洗。

54. 化妆品组合物的护发用途，所述化妆品组合物根据权利要求 1 至权利要求 49 中的任一项。

化妆品组合物，化妆方法和该组合物的用途

本发明涉及用于处理角蛋白纤维，特别是人类角蛋白纤维如头发的化妆品组合物，所述化妆品组合物包含至少一种阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物，至少一种脂肪醇和至少一种多元醇，涉及该组合物的护发用途并且还涉及使用它的化妆品处理方法。

通过外界大气因素如光和不利的天气和通过机械或化学处理如刷、梳理、漂白、烫发和/或染色的作用，头发通常受损并且变脆。结果，头发通常难以处理并且特别难以散开或造型，并且发尖，甚至密集的发尖由于头发缺乏精力和活力而难以保持有魅力的造型。

因而，为了克服该问题，现在普通的实践是将便于散开和梳理湿发的包含调理剂的护发产品涂敷到头发，从而确保发型的良好保持并且在干了之后赋予头发以柔性、有形、蓬松和弹性。

这些护发产品应当在头发上同时具有充分的粘度和良好的铺展性质以便能够，例如，以很好铺展的稠化形式，例如不会流到前额、颈部或面部上，或流到眼睛中的乳膏或护理凝胶。

而且，这个充分的粘度可以避免所述护理产品在头发上不均匀的分布，它最终导致在作为整体的发尖上的均匀化妆品效果。

通常使用脂肪醇配制这些头发用组合物并且这些组合物通常包含阳离子表面活性剂或硅氧烷作为调理剂。

类似地，特别有利的是，在这些头发用组合物中使用阳离子聚合物而赋予头发良好的化妆品性质，并特别改善头发的可管理性。

然而，将阳离子聚合物引入到这些护发组合物中通常赋予它们不令人满意的铺展性质。

因而，确实必须找到特别用于对头发护理或造型的化妆品组合物，所述化妆品组合物没有上述这些缺点，同时赋予头发满意的化妆特性，特别

是用于改善发型的可管理性。

本申请人刚刚惊奇并有利地发现，通过将阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物、脂肪醇和分子量大于 80 的多元醇组合，可以特别获得可以在头发上很好铺展并且具有足够粘度的化妆品配方，同时赋予头发以良好的化妆性，特别是改善发型的可管理性。

优选地，根据本发明的化妆品组合物用标准粘度计在 25°C 以 1 s⁻¹ 的剪切速率测量的粘度大于 500 cps。

可以提到的粘度计包括锥形/平板几何形状的粘度计，例如 Thermoelectron RS600 粘度计。

因而，本发明的一个主题特别是用于处理角蛋白纤维，特别是人类角蛋白纤维如头发的包含这种组合的化妆品组合物。

本发明的另一个主题包括护发用的根据本发明的化妆品组合物的用途。

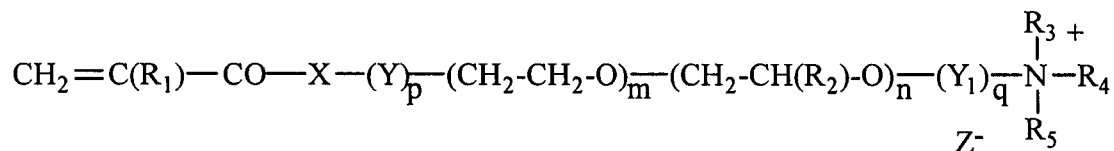
本发明的一个主题还是使用根据本发明的化妆品组合物的化妆处理方法。

本发明的一个主题还是包含根据本发明的组合物的气雾剂装置。

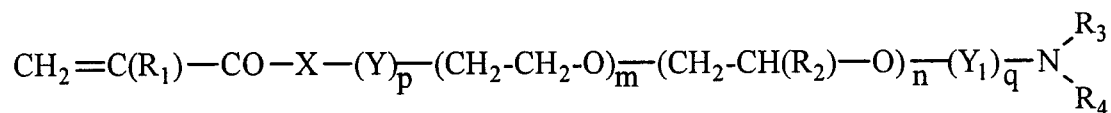
在理解如下的描述和实施例之后，本发明的其它主题、特征、方面和优点将显示得更清楚。

根据本发明，在化妆用可接受的介质中，用于处理角蛋白纤维，特别是人类角蛋白纤维如头发的化妆品组合物包含：

- 至少一种阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物，其包含：
 - a)至少一种乙烯基内酰胺或烷基乙烯基内酰胺类单体；
 - b)至少一种如下结构(Ia)或(Ib)的单体：



(Ia)



(Ib)

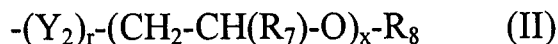
其中：

X 表示氧原子或基团 NR₆，

R₁ 和 R₆ 相互独立表示氢原子或直链或支链的 C₁-C₅ 烷基，

R₂ 表示直链或支链的 C₁-C₄ 烷基，

R₃、R₄ 和 R₅ 相互独立表示氢原子、直链或支链的 C₁-C₃₀ 烷基、或式(II)的基团：



Y、Y₁ 和 Y₂ 相互独立表示直链或支链的 C₂-C₁₆ 亚烷基，

R₇ 表示氢原子或直链或支链的 C₁-C₄ 烷基，或直链或支链的 C₁-C₄ 羟烷基，

R₈ 表示氢原子或直链或支链的 C₁-C₃₀ 烷基，

p、q 和 r 相互独立地表示值 0 或者值 1，

m 和 n 相互独立表示从 0 至 100 的范围内的整数，

x 表示在 1 至 100 的范围内的整数，

Z 表示有机或无机酸阴离子，

其中限制性条件是：

-取代基 R₃、R₄、R₅ 或 R₈ 的至少一种表示直链或支链的 C₉-C₃₀ 烷基，

-若 m 或 n 不等于零，则 q 等于 1，

-若 m 或 n 等于零，则 p 或 q 等于 0；

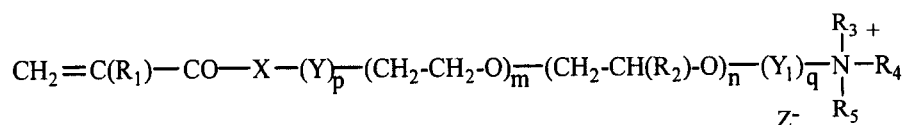
-至少一种脂肪醇，和

-至少一种分子量大于 80 的多元醇。

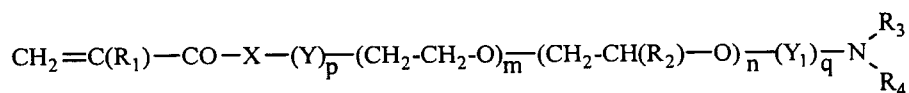
在根据本发明的化妆品组合物中使用的阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物包含：

-a)至少一种乙烯基内酰胺或烷基乙烯基内酰胺类单体；

-b)至少一种如下结构(Ia)或(Ib)的单体：



(Ia)



(Ib)

其中：

X 表示氧原子或基团 NR₆，

R₁ 和 R₆ 相互独立表示氢原子或直链或支链的 C₁-C₅ 烷基，

R₂ 表示直链或支链的 C₁-C₄ 烷基，

R₃、R₄ 和 R₅ 相互独立表示氢原子，直链或支链的 C₁-C₃₀ 烷基，或式(II)的自由基：



Y、Y₁ 和 Y₂ 相互独立表示直链或支链的 C₂-C₁₆ 亚烷基，

R₇ 表示氢原子，或直链或支链的 C₁-C₄ 烷基，或直链或支链的 C₁-C₄ 羟烷基，

R₈ 表示氢原子或直链或支链的 C₁-C₃₀ 烷基，

p、q 和 r 相互独立表示值 0 或值 1，

m 和 n 相互独立表示从 0 至 100 的范围内的整数，

x 表示在 1 至 100 的范围内的整数，

Z 表示有机或无机酸阴离子，

其中限制性条件是：

-取代基 R₃、R₄、R₅ 或 R₈ 的至少一种表示直链或支链的 C₉-C₃₀ 烷基，

-若 m 或 n 不等于零，则 q 等于 1，

-若 m 或 n 等于零，则 p 或 q 等于 0。

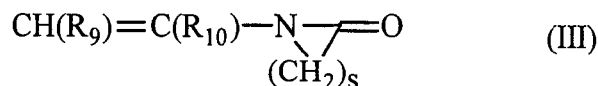
根据本发明的化妆品组合物中使用的阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物可以是交联的或非交联的并且也可以是嵌段聚合物。

优选式(Ia)的单体的抗衡离子 Z 选自卤离子、磷酸根离子、甲氧基硫酸根离子和甲苯磺酸根离子。

优选 R_3 、 R_4 和 R_5 相互独立表示氢原子，或直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基。

更优选单体 b) 是式(Ia)的单体，其中还更优选 m 和 n 等于 0。

乙烯基内酰胺或烷基乙烯基内酰胺单体优选为结构(III)的化合物：



其中：

s 表示在 3 至 6 的范围内的整数，

R_9 表示氢原子或 C_1 - C_5 烷基，

R_{10} 表示氢原子或 C_1 - C_5 烷基，

其中限制性条件是自由基 R_9 和 R_{10} 的至少一个表示氢原子。

还更优选单体(III)是乙烯基吡咯烷酮。

在根据本发明的组合物中使用的阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物也可以包含一种或多种另外的单体，优选阳离子或非离子单体。

作为根据本发明更特别优选的化合物，还可以提到如下三元共聚物，所述三元共聚物至少包含：

a) 一种式(III)的单体，

b) 式(Ia)的一种单体，其中 $p=1$ 、 $q=0$ 、 R_3 和 R_4 相互独立表示氢原子或 C_1 - C_5 烷基并且 R_5 表示 C_9 - C_{24} 烷基，和

c) 式(Ib)的一种单体，其中 R_3 和 R_4 相互独立表示氢原子或 C_1 - C_5 烷基。

还更优选可以使用包含 40 重量%至 95 重量%的单体(a)，0.1 重量%至 55 重量%的单体(c)和 0.25 重量%至 50 重量%的单体(b)的三元共聚物。

在专利申请 WO 00/68282 中描述了这些聚合物，该专利申请的内容形成本发明的整体部分。

作为根据本发明的阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物，特别使用乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/十二烷基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基甲苯磺酸铵三元共聚物、乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/椰油基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基甲苯磺酸铵三元聚合物、乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/月桂基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基甲

苯磺酸铵或月桂基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基氯化铵三元共聚物。

根据本发明的阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物的重均分子量优选在 500 和 20 000 000 之间。该分子量更优选在 200 000 和 2 000 000 并且还更优选在 400 000 和 800 000 之间。

特别优选的一种聚合物是由 ISP 公司以商品名 Styleze W20 出售的聚合物,该聚合物是乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺和月桂基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基氯化铵的三元聚合物。

在根据本发明的化妆品组合物中,阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物相对于组合物的总重量以 0.05 重量%至 30 重量%的范围内的量存在,优选以 0.1 重量%至 15 重量%的范围内的量并且还更优选以 0.2 重量%至 10 重量%的范围内的量存在。

对本发明而言,术语“脂肪醇”指任何饱和或未饱和、直链或支链的包含至少 8 个碳原子的纯脂肪醇。

所述脂肪醇没有被氧化烯化(oxyalkylenated)或甘油化(glycerolated)。

所述脂肪醇可以具有结构 R-OH,其中 R 表示饱和或未饱和的、直链或支链的包含 8 至 40 并且优选 8 至 30 个碳原子的基团;R 优选表示 C₁₂-C₂₄ 烷基或 C₁₂-C₂₄ 链烯基。R 可以用一个或多个羟基取代。

可以提到的脂肪醇的实例包括月桂醇、十六烷醇、十八烷醇、油醇、山萘醇、亚油醇(linoleyl alcohol)、十一烯醇、棕榈油醇、花生四烯醇(arachidonyl alcohol)、瓢儿菜醇和它们的混合物。

所述脂肪醇可以表示脂肪醇的混合物,该混合物指在商品中几种脂肪醇可以以混合物的形式共存。

可以提到的脂肪醇混合物包含鲸蜡硬脂醇和鲸蜡芳醇(cetearyl 醇)。

有利地,未氧化烯化的脂肪醇在 25°C 的温度是固体或糊状的。对本发明而言,表述“在 25°C 是固体或糊状的脂肪醇”指使用流变仪在 1 s⁻¹ 的剪切速率测量的粘度大于或等于 1 Pa.s 的脂肪醇。

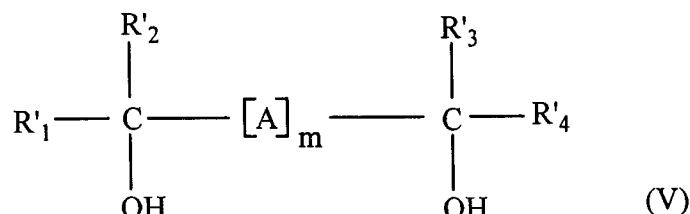
优选在根据本发明的化妆品组合物中使用的脂肪醇是十六烷醇和鲸蜡芳醇。

在所述组合物中,脂肪醇相对于组合物的总重量可以以 0.1 重量%至 30 重量%的范围内的量存在,优选以 0.2 重量%至 20 重量%的范围内的量

并且还更优选 0.5 重量%至 10 重量%的量存在。

在根据本发明的化妆品组合物中使用的多元醇具有大于 80 的分子量。

优选地，在根据本发明的化妆品组合物中可以使用的多元醇是分子量在 90 和 350 之间并且符合式(V)的多元醇。



其中 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立表示氢原子、 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 单或多羟烷基，

A 表示直链或支链的含有 1 至 18 个碳原子的亚烷基，这个基团包含 0 至 9 个氧原子，

m 表示 0 或 1。

第一组优选的多元醇由式 V 的多元醇组成，其中 $m = 0$ ，例如 1,2,3-丙三醇、频哪醇(2,3-二甲基-2,3-丁二醇)、1,2,3-丁三醇、2,3-丁二醇和山梨醇。

第二组优选的多元醇由式 V 的多元醇组成，其中 $m = 1$ 并且 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基。在这些多元醇中，特别优选聚乙二醇，例如在 CTFA 公布中称为 PEG-6 的产品(International Cosmetic Ingredient Dictionary, 第 7 版)。

第三组优选的多元醇由式 V 的多元醇组成，其中 $m = 1$ 并且 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基，并且其分子量小于 200。在这些多元醇中，优选使用 3-甲基-1,3,5-戊三醇、1,2,4-丁三醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇(2,2-二甲基-1,3-丙二醇)、异戊二醇(3-甲基-1,3-丁二醇)和己二醇(2-甲基-2,4-戊二醇)，还更优选己二醇、新戊二醇和 3-甲基-1,5-戊二醇。

还更优选地，在根据本发明的化妆品组合物中使用的多元醇是 1,2,3-丙三醇。

在所述组合物中，多元醇相对于化妆品组合物的总重量可以以 0.1 重量%至 30 重量%的范围内的量存在，优选以 0.5 重量%至 20 重量%的范围

内的量并且还更优选 1 重量%至 15 重量%的量存在。

优选地，本发明的阳离子聚乙烯基内酰胺/本发明的脂肪醇的重量比在 0.1 和 5 之间，本发明的阳离子聚乙烯基内酰胺/本发明的多元醇的重量比在 0.01 和 5 之间，并且本发明的脂肪醇/本发明的多元醇的重量比在 0.01 和 5 之间。

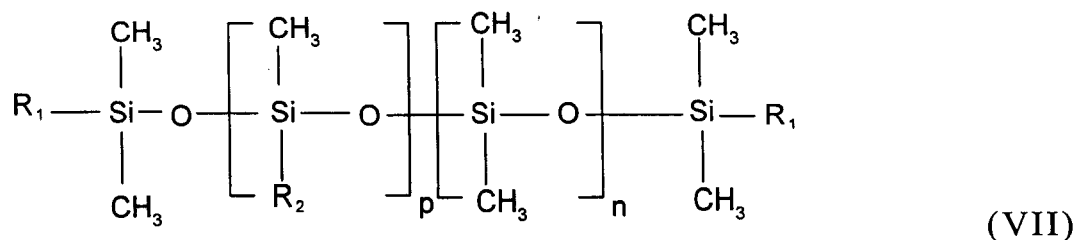
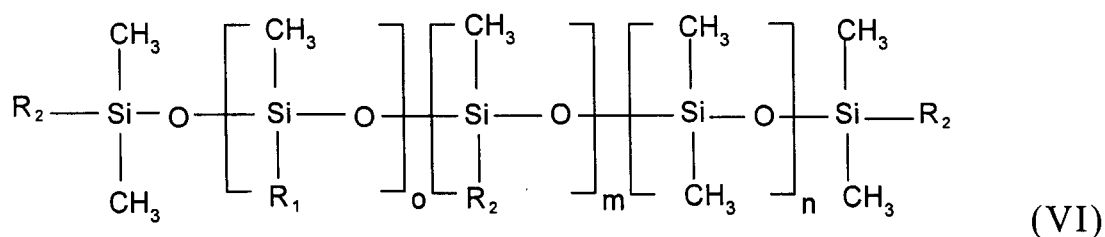
根据本发明的化妆品组合物也可以包含至少一种硅氧烷。

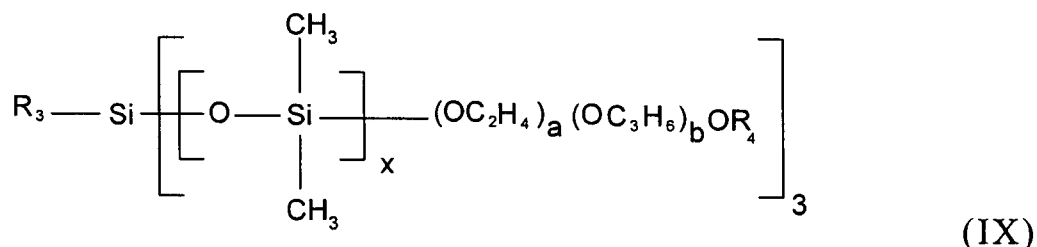
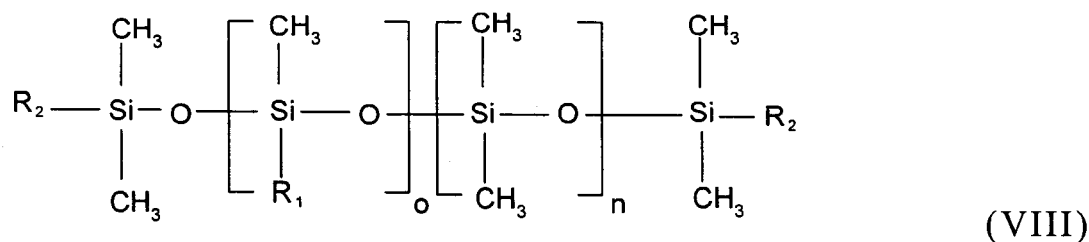
在上下文中，根据一般公认的，所述术语“硅氧烷”意指通过适当官能化的硅烷类的聚合作用和/或缩聚作用获得的任何直链的或环状的、支链的或交联结构的可变分子量的有机硅聚合物或低聚物，并且基本上由其中硅原子经由氧原子(硅氧烷键-Si-O-Si-)连接在一起的主链的重复组成，任选取代的烃基基团经由碳原子直接连接到所述硅原子。最普通的烃基基团是烷基，特别是 C₁-C₁₀ 烷基并且特别是甲基、烷基部分是 C₁-C₁₀ 的氟烷基，和芳基并特别是苯基。

优选地，所述硅氧烷是氧化烯化的硅氧烷。

对于本发明而言，所述术语“氧化烯化的硅氧烷”指任何包含至少一种 $(-C_xH_{2x}O-)_a$ 类氧化烯基的硅氧烷，其中 x 可以在 2 至 6 的范围内并且 a 大于或等于 2。

可以在所述化妆品组合物中使用的氧化烯化的硅氧烷选自如下通式 (VI)、(VII)、(VIII)、(IX)和(X)：





其中：

- R_1 ，可以相同或不同，表示直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基或苯基，
- R_2 ，可以相同或不同，表示自由基- $\text{C}_6\text{H}_{2c}\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O)}_b\text{-R}_5$ 或自由基- $\text{C}_6\text{H}_{2c}\text{-O-(C}_4\text{H}_8\text{O)}_a\text{-R}_5$ ，
- R_3 和 R_4 ，可以相同或不同，表示直链或支链的 C_1 至 C_{12} 烷基并且优选甲基，
- R_5 ，可以相同或不同，选自氢原子、直链或支链的包含 1 至 12 个碳原子的烷基、直链或支链的包含 1 至 6 个碳原子的烷氧基、直链或支链的包含 2 至 30 个碳原子的酰基、羟基、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、在胺上任选取代的 C_1 - C_6 的氨基烷氧基、在胺上任选取代的 C_2 - C_6 的氨酰基、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM})_2$ 、在所述胺上和所述烷基链上任选取代的氨基烷基、 C_2 - C_{30} 羧基酰基、用一种或两种取代的氨基烷基任选取代的基团、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_d\text{COOM}$ 、 $-\text{COCHR}_7(\text{CH}_2)_d\text{COOM}$ 、 $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_d\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_3\text{Y}$ 、磷酸酯基，
- M ，可以相同或不同，表示氢原子、 Na 、 K 、 Li 、 NH_4 或有机胺，
- R_7 表示氢原子或基团- SO_3M ，
- d 在 1 至 10 的范围内，

- m 在 0 至 20 的范围内,
- n 在 0 至 500 的范围内,
- o 在 0 至 20 的范围内,
- p 在 1 至 50 的范围内,
- a 在 0 至 50 的范围内,
- b 在 0 至 50 的范围内,
- a + b 大于或等于 2,
- c 在 0 至 4 的范围内,
- x 在 1 至 100 的范围内,

-Y 表示单价无机或有机阴离子如卤离子(氯离子或溴离子)、硫酸盐或羧酸盐(乙酸盐、乳酸盐或柠檬酸盐)离子,

其中限制性条件是当硅氧烷是其中 R_5 表示氢原子的式(VII)时, 则 n 大于 12。

例如, 由 Goldschmidt 公司以商品名 Abil WE 09、Abil EM 90、Abil B8852、Abil B8851、Abil B8843 和 Abil B8842, 由 Dow Corning 公司以名称 Fluid DC 190、DC3225 C、Q2-5220、Q25354 和 Q2-5200, 由 Rhodia Chimie 公司以名称 Silbione Oil 70646 和 Rhodorsil Oil 10634, 由 General Electric 公司以名称 SF1066 和 SF1188, 由 SWS Silicones 公司以名称 Silicone Copolymer F 754, 由 Amerchol 公司以名称 Silsoft Beauty Aid SL, 由 Shin-Etsu 公司以名称 KF 351, 由 Wacker 公司以名称 Belsil DMC 6038, 由 Siltech 公司以名称 Silwax WD-C、Silwax WD-B、Silwax WD-IS、Silwax WSL、Silwax DCA 100 和 Siltech Amine 65, 由 Fanning Corporation 公司以名称 Fancorsil SLA 和 Fancorsil LIM1, 和 Phoenix 公司以名称 Pecosil 出售这种硅氧烷。

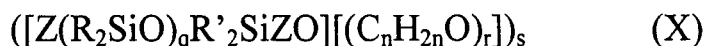
在专利 US-A-5070171、US-A-5149765、US-A-5093452 和 US-A-5091493 中特别描述了这些硅氧烷。

优选使用符合通式(VII)或(VIII)的聚氧化烯化的硅氧烷。更具体而言, 这些式满足如下条件的至少一种并且优选全部条件:

- c 等于 2 或 3,
- R_1 表示甲基,

- R₅ 表示甲基或 C₁₂-C₂₂ 酰基 CO(CH₂)_dCOOM,
- a 在 2 至 25 的范围内并且更特别是从 2 至 15,
- b 等于 0,
- n 在 0 至 100 的范围内,
- p 在 1 至 20 的范围内。

根据本发明的聚氧化烯化的硅氧烷还可以选自下式(X)的硅氧烷:



其中式 (X):

- R₂ 和 R'₂, 可以相同或不同, 表示单价 C₁-C₃₀ 烃基基团,
- n 是在 2 至 4 的范围内的整数,
- q 是大于或等于 4, 优选在 4 和 200 之间并且还更特别在 4 和 100 之间的数,
- r 是大于或等于 4, 优选在 4 和 200 之间并且还更特别在 5 和 100 之间的数,
- s 是大于或等于 4, 优选在 4 和 1000 之间并且还更特别在 5 和 300 之间的数,
- Z 表示经由碳-硅键连接到相邻硅原子并且经由氧原子连接到聚氧化烯嵌段(C_nH_{2n}O)上的二价有机基团,
- 每一个硅氧烷嵌段的平均分子量在约 400 和约 10000 之间, 每一个聚氧化烯嵌段的平均分子量在约 300 和约 10 000 之间,
- 所述硅氧烷嵌段代表所述嵌段共聚物的约 10 重量%至约 95 重量%,
- 嵌段共聚物的数均分子量可以在 2500 至 1 000 000, 优选在 3000 和 200 000 之间并且还更特别在 6000 和 100 000 之间的范围内。

R₂ 和 R'₂ 优选选自直链或支链的烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基和十二烷基, 芳基例如苯基和萘基, 芳烷基或烷芳基例如苄基和苯乙基, 和甲苯基和二甲苯基。

Z 优选为 -R''-、-R''-CO-、-R''-NHCO-、-R''-NH-CO-NH-R'''-或-R''-OCONH-R'''-NHCO-, 其中 R''是直链或支链的 C₁-C₆ 二价亚烷基, 例如亚乙基、亚丙基或直链或支链的亚丁基并且 R'''是二价亚烷基或二价亚芳基, 例如-C₆H₄-、-C₆H₄-C₆H₄-、-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-或-C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-。

还更优选 Z 表示二价亚烷基，更特别是直链或支链-C₃H₆-基或-C₄H₈-基。

在欧洲专利申请 EP 0 492 657 A1 中描述了在本发明的上下文中使用的嵌段共聚物的制备，该专利申请的教导包含于本说明书中。

例如这些产品由 OSI 公司以商品名 Silicone Fluid FZ-2172 出售。

在根据本发明的化妆品组合物中使用的硅氧烷可以是水溶液的形式或任选水分散液或乳液的形式。

可以在所述化妆组合物中使用的硅氧烷也可以是硅橡胶胶料。

可以在根据本发明的化妆品组合物中使用的硅橡胶胶料特别是具有在 200 000 和 1 000 000 之间的高数均分子量的聚二有机硅氧烷，所述聚二有机硅氧烷在溶剂中单独或作为混合物使用。这种溶剂可以选自挥发性硅氧烷、聚二甲基硅氧烷(PDMS)油、聚苯基甲基硅氧烷(PPMS)油、异链烷烃、聚异丁烯、二氯甲烷、戊烷、十二烷和十三烷或它们的混合物。

可以更特别地提到如下产品：

- 聚二甲基硅氧烷
- 聚二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅橡胶胶料，
- 聚二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷，
- 聚二甲基硅氧烷/苯基甲基硅氧烷，
- 聚二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷。

可以更特别使用的产品是混合物，例如：

-链端羟基化的聚二甲基硅氧烷或二甲硅油醇(CTFA)，和也称为环甲基硅酮(CTFA)的环状聚二甲基硅氧烷形成的混合物，例如由 Dow Corning 公司出售的产品 Q2 1401；

-由聚二甲基硅氧烷橡胶与环状硅氧烷形成的混合物，例如来自 General Electric 公司的产品 SF 1214 Silicone Fluid；该产品是 SF 30 橡胶，对应聚二甲基硅氧烷，具有 500 000 的数均分子量，溶解于对应十甲基环五硅氧烷的油 SF 1202 Silicone Fluid 中；

-两种不同粘度的 PDMS 的混合物，并且特别是 PDMS 橡胶和 PDMS 油的混合物，如来自 General Electric 公司的产品 SF 1236。产品 SF 1236 是具有 20 m²/s 的粘度的上述定义的 SE 30 橡胶和具有 5×10⁻⁶ m²/s 的粘度

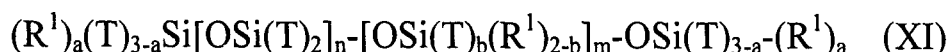
的 SF 96 油的混合物。该产品优选包含 15%SE 30 橡胶和 85%SF96 油。

可以在所述化妆品组合物中使用的硅氧烷也可以是氨基硅氧烷。

对本发明而言,所述术语“氨基硅氧烷”指包含至少一个伯、仲或叔胺官能团或季铵基的任何硅氧烷。

在根据本发明的化妆品组合物中使用的氨基硅氧烷选自:

(a) 符合下式(XI)的化合物:



其中:

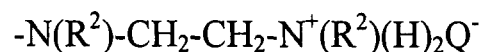
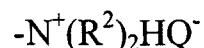
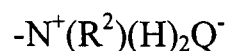
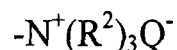
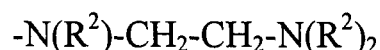
T 是氢原子或苯基、羟基(-OH)或 C₁-C₈ 烷基并且优选甲基或 C₁-C₈ 烷氧基, 优选甲氧基,

a 表示数 0 或从 1 至 3 的整数并且优选 0,

b 表示 0 或 1 并且特别是 1,

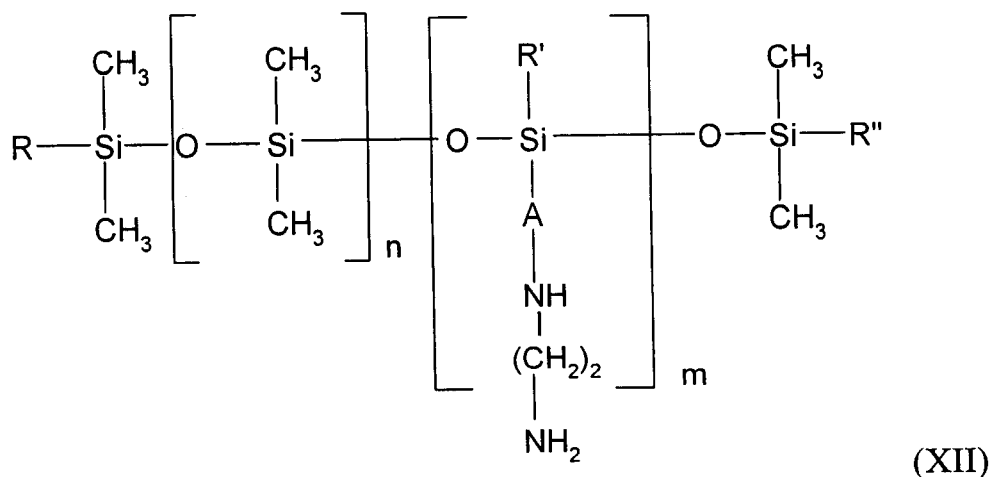
m 和 n 是使总数(n+m)可以特别在 1 至 2000 并且特别在 50 至 150 的范围内的数, n 可以表示从 0 至 1999 并且特别从 49 至 149 的数, 并且 m 可以表示从 1 至 2000 并且特别从 1 至 10 的数;

R¹ 是式-C_qH_{2q}L 的单价自由基, 其中 q 是从 2 至 8 的整数, 并且 L 是选自如下基团的任选季铵化的氨基:



其中 R² 可以表示氢原子、苯基、苄基或饱和单价烃基基团, 例如 C₁-C₂₀ 烷基并且 Q⁻ 表示卤离子, 例如氟离子、氯离子、溴离子或碘离子。

特别是, 符合式(XI)的定义的氨基硅氧烷选自符合下式的化合物:



其中 R、R'和 R"，可以相同或不同，表示 C₁-C₄ 烷基，优选 CH₃；C₁-C₄ 烷氧基，优选甲氧基；或 OH；A 表示直链或支链的 C₃-C₈ 并且优选 C₃-C₆ 亚烷基；m 和 n 是依赖于分子量并且其总数在 1 和 2000 之间的整数。

根据第一种可能性，R、R'和 R"，可以相同或不同，表示 C₁-C₄ 烷基或羟基，A 表示 C₃ 亚烷基并且 m 和 n 使化合物的重均分子量约在 5000 和 500 000 之间。这类化合物在 CTFA 目录中称为“氨基封端的聚二甲基硅氧烷类(amodimethicones)”。

根据第二种可能性，R、R'和 R"，可以相同或不同，表示 C₁-C₄ 烷氧基或羟基，基团 R'或 R"的至少一种是烷氧基并且 A 表示 C₃ 亚烷基。羟基/烷氧基摩尔比优选在 0.2/1 和 0.4/1 之间并且有利地等于 0.3/1。此外，m 和 n 使化合物的重均分子量在 2000 和 10⁶ 之间。更具体而言，n 在 0 和 999 之间并且 m 在 1 和 1000 之间，n 和 m 的总数在 1 和 1000 之间。

在该类化合物中，尤其可以提到由 Wacker 出售的产品 Belsil® ADM 652。

根据第三种可能性，不同的 R'和 R"表示 C₁-C₄ 烷氧基或羟基，基团 R'或 R"的至少一种是烷氧基，R'表示甲基并且 A 表示 C₃ 亚烷基。羟基/烷氧基摩尔比优选在 1/0.8 和 1/1.1 之间并且有利地等于 1/0.95。此外，m 和 n 使化合物的重均分子量在 2000 和 200 000 之间。更具体而言，n 在 0 和 999 之间并且 m 在 1 和 1000 之间，n 和 m 的总数在 1 和 1000 之间。

更具体而言，可以提到由 Wacker 公司出售的产品 Fluid WR® 1300。

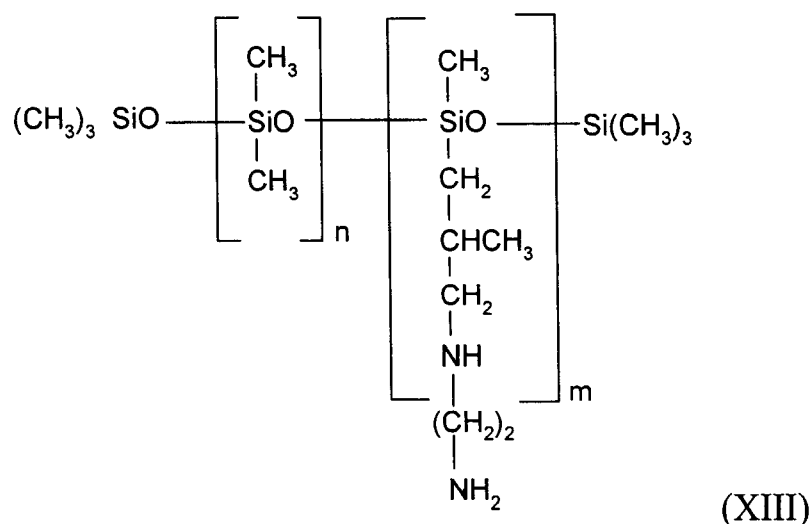
根据第四种可能性，R'和 R"表示羟基，R'表示甲基并且 A 是 C₄-C₈ 并

且优选 C₄ 的亚烷基。此外, m 和 n 使化合物的重均分子量在 2000 和 10⁶ 之间。更具体而言, n 在 0 和 1999 之间并且 m 在 1 和 2000 之间, n 和 m 的总数在 1 和 2000 之间。

这种类型的产品主要由 Dow Corning 以商品名 DC 28299 特别出售。

应指出通过凝胶渗透色谱确定这些硅氧烷的分子量(环境温度, 聚苯乙烯标准; μ 聚苯乙烯型(styragem)柱子; 洗脱液 THF; 流速 1 mm/m; 将 200 μl 包含 0.5 重量%的硅氧烷的溶液注入到 THF 中并且通过紫外线折射法进行检测)。

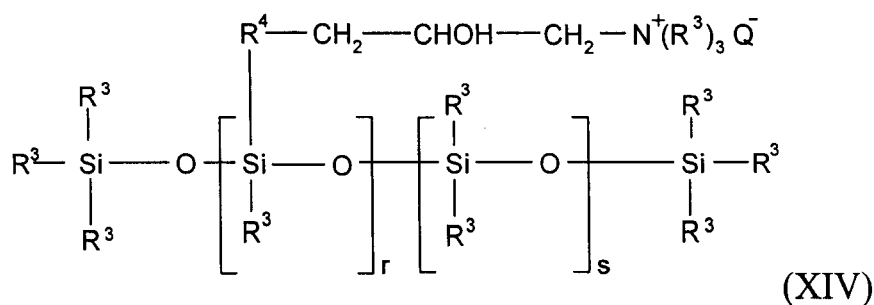
符合式(XI)的定义的产品特别是在 CTFA 目录中称为“三甲基甲硅烷基氨基封端的聚二甲基硅氧烷(trimethylsilyl amodimethicone)”的聚合物, 该聚合物符合下式(XIII):



其中 n 和 m 具有以上根据式(XI)给出的含义。

例如, 在专利申请 EP-A-95238 中描述了这些化合物; 例如, 式(XIII)的化合物由 OSI 公司以商品名 Q2-8220 出售。

(b) 符合下式(XIV)的化合物:



其中

R^3 表示单价 C_1-C_{18} 烃基基团, 并且特别是 C_1-C_{18} 烷基或 C_2-C_{18} 链烯基, 例如甲基,

R^4 表示二价烃基基团, 特别是 C_1-C_{18} 亚烷基或二价 C_1-C_{18} , 和例如 C_1-C_8 , 亚烷氧基;

Q 是卤离子, 特别是氯离子;

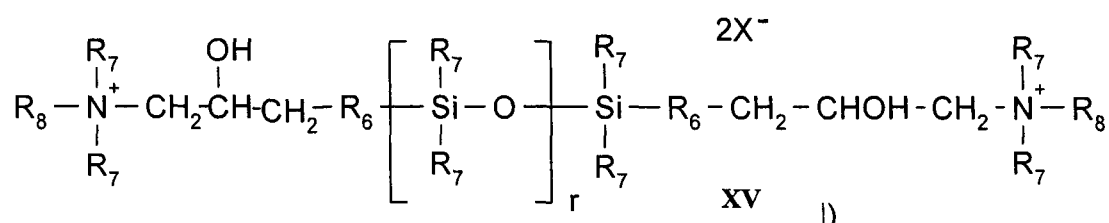
r 表示从 2 至 20 并且特别是从 2 至 8 的平均统计值;

s 表示从 20 至 200 并且特别是从 20 至 50 的平均统计值;

在专利 US-4 185 087 中更具体地描述了这些化合物。

属于该类的化合物是由 Union Carbide 公司以名称 Ucar Silicone ALE 56 出售的产品。

(c) 式(XV)的季铵硅氧烷:



其中:

R_7 , 可以相同或不同, 表示包含 1 至 18 个碳原子的单价烃基基团并且特别是 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基或包含 5 或 6 个碳原子的环, 例如甲基;

R_6 表示经由 SiC 键连接到 Si 上的二价烃基基团, 特别是 C_1-C_{18} 亚烷基或二价 C_1-C_{18} 例如 C_1-C_8 亚烷氧基;

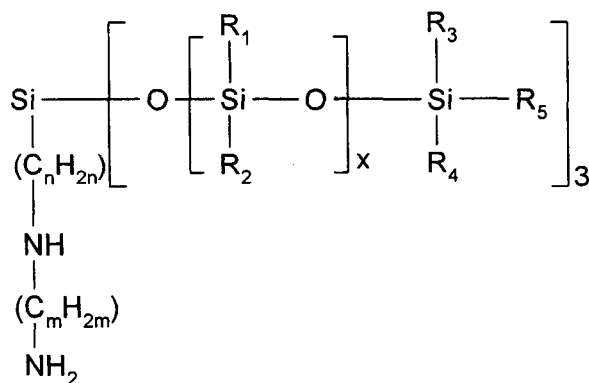
R_8 , 可以相同或不同, 表示氢原子、包含 1 至 18 个碳原子的单价烃基基团并且特别是 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基或自由基- $R_6-NHCOR_7$;

X 是阴离子, 如卤离子, 特别是氯离子或有机酸盐(乙酸盐等);

r 表示从 2 至 200 并且特别是从 5 至 100 的平均统计值。

例如, 在专利申请 EP-A 0 530 974 中描述了这些硅氧烷。

(d) 式(XVI)的氨基硅氧烷:



其中：

-R₁、R₂、R₃ 和 R₄可以相同或不同，表示 C₁-C₄ 烷基或苯基，

-R₅表示 C₁-C₄ 烷基或羟基，

-n 是在 1 至 5 的范围内的整数，

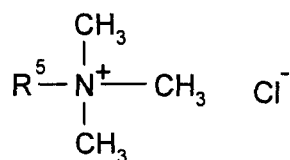
-m 是在 1 至 5 的范围内的整数，并且

其中选择 x 使得胺值在 0.01 至 1 meq/g 之间。

根据本发明特别优选的硅氧烷是包含胺基的聚硅氧烷如氨基封端的聚二甲基硅氧烷或三甲基甲硅烷基氨基封端的聚二甲基硅氧烷 (CTFA, 第四版, 1997) 并且还更具体是包含季铵基团的硅氧烷。

当使用这些化合物时，一个特别有利的实施方案包括它们与阳离子和/或非离子表面活性剂的组合使用。

经由实例，可以使用由 Dow Corning 公司以商品名 Cationic Emulsion DC 929 出售的产品，该产品除氨基封端的聚二甲基硅氧烷以外还包含如下阳离子表面活性剂，所述阳离子表面活性剂包含符合下式的产品与 CTFA 名称为 Nonoxynol-10 的式 C₉H₁₉-C₆H₄-(OC₂H₄)₁₀-OH 的非离子表面活性剂组合的混合物：



其中 R⁵表示由牛油脂肪酸衍生并且以 CTFA 名称牛酯基三甲基氯化铵 (tallowtrimonium chloride) 已知的 C₁₄-C₂₂ 链烯基和/或烷基。

还可以使用例如由 Dow Corning 公司以商品名 Cationic Emulsion DC 939 出售的产品，该产品除氨基封端的聚二甲基硅氧烷以外还包含三甲基十六烷基氯化铵阳离子表面活性剂和以 CTFA 名称 trideceth-12 已知的式

$C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_{12}-OH$ 的非离子表面活性剂。

根据本发明可以使用的另一种商业化产品是由 Dow Corning 公司以商品名 Dow Corning Q2 7224 出售的产品，该产品包含如下化合物的组合：上述式(C)的三甲基甲硅烷基氨基封端的聚二甲基硅氧烷，以 CTFA 名称 octoxynol-40 已知的式 $C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{40}-OH$ 的非离子表面活性剂，以 CTFA 名称 isolaureth-6 已知的式 $C_{12}H_{25}-(OCH_2-CH_2)_6-OH$ 的第二非离子表面活性剂和丙二醇。

所述化妆品组合物也可以包含一种或多种另外的不同于本发明聚合物的固定聚合物。

因本发明起见，术语“固定聚合物”指可以赋予给定的形状或者保持给定的形状或发型的任何聚合物。

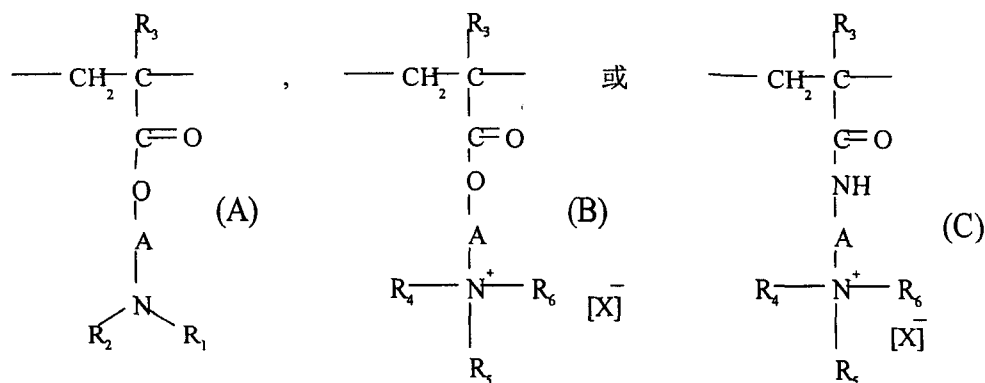
可以在根据本发明的化妆品组合物中使用的固定聚合物特别选自阳离子的、阴离子的、两性的和非离子的聚合物和它们的混合物。

因本发明起见，术语“阳离子聚合物”指包含阳离子基团和/或可以离子化为阳离子基团的基团的任何聚合物。

可以在根据本发明使用的阳离子固定聚合物优选选自如下聚合物，所述聚合物包含形成聚合物链的部分或者直接连到上面的伯、仲、叔和/或季胺基并且具有在 500 和约 5 000 000 并且优选在 1000 和 3 000 000 之间的数均分子量。

在这些聚合物中，可以更特别提到如下阳离子聚合物：

(1)由丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或酰胺和胺官能团衍生并且包含下式的单元中至少一个的均聚物或共聚物：



其中:

R_1 和 R_2 , 可以相同或不同, 各自表示氢原子或含 1 至 6 个碳原子的烷基;

R_3 表示氢原子或基团 CH_3 ;

A 是包含 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基或者包含 1 至 4 个碳原子的羟烷基;

R_4 、 R_5 和 R_6 , 可以相同或不同, 表示含 1 至 18 个碳原子的烷基或苄基;

X 表示甲基硫酸盐阴离子或卤离子如氯或溴离子。

种类(1)的共聚物还包含一种或多种共聚单体单元, 所述共聚单体单元可以选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、在氮上用低级(C_1 - C_4)烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、由丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的酯衍生的基团、乙烯基内酰胺如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基己内酰胺和乙烯基酯。

因而, 在种类(1)的这些共聚物之中, 可以提到:

-丙烯酰胺和用硫酸二甲酯或者用二甲基卤化物季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物, 如由 Hercules 公司以名称 Hercofloc[®]出售的该共聚物,

-例如在专利申请 EP-A-080 976 中描述并且由 Ciba Geigy 公司以名称 Bina Quat P 100 出售的丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的共聚物,

-丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基甲基硫酸铵的共聚物, 如由 Hercules 公司以名称 Reten 出售的产品,

-季铵化或非季铵化的乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸二烷基氨基烷基酯或甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯共聚物, 如由 ISP 公司以名称 Gafquat[®]出售的产品, 例如 Gafquat[®] 734 或 Gafquat[®] 755, 或备选地称为 Copolymer[®] 845、958 和 937 的产品。在法国专利 2 077 143 和 2 393 573 中详细描述了这些聚合物,

-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯/乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮三元共聚物, 如 ISP 公司以商品名 Gaffix[®] VC 713 出售的产品, 和

-季铵化的乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺共聚物，如 ISP 公司以名称 Gafquat[®] HS 100 出售的产品；

(2)阳离子多糖，优选含有季铵的阳离子多糖，如在美国专利 3 589 578 和 4 031 307 中描述的那些，如包含三烷基铵阳离子基团的瓜耳胶。这些产品由 Meyhall 公司特别以名称 Jaguar C13S、Jaguar C15 和 Jaguar C17 出售；

(3)乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的四元共聚物；

(4)聚氨基葡萄糖或它的盐；可以使用的盐特别是聚氨基葡萄糖乙酸盐、乳酸盐、谷氨酸盐、葡萄糖酸盐或吡咯烷酮羧酸盐。

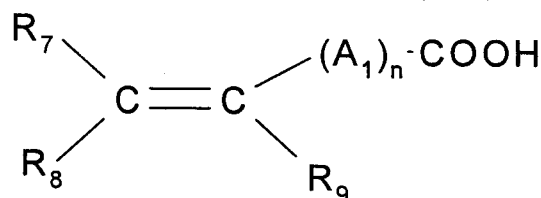
在这些化合物中，可以提到由 Aber Technologies 公司以名称 Kytan Brut Standard 出售的具有 90.5 重量%的脱乙酰度的聚氨基葡萄糖或由 Amerchol 公司以名称 Kytamer[®] PC 出售的聚氨基葡萄糖吡咯烷酮羧酸盐。

(5)阳离子纤维素衍生物如纤维素或用包含季铵的水溶性单体接枝且在专利 US 4 131 576 中特别公开的纤维素衍生物的共聚物，所述纤维素衍生物如特别用甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵、甲基丙烯酰氨基丙基三甲基铵或二甲基二烯丙基铵盐接枝的羟烷基纤维素例如羟甲基-、羟乙基-或羟丙基纤维素。

符合该定义的出售的产品更特别是由 National Starch 公司以名称 Celquat L 200 和 Celquat H 100 出售的产品。

通常使用的阴离子固定聚合物是含有由羧酸、磺酸或磷酸衍生的基团的聚合物并且具有约在 500 和 5 000 000 之间的数均分子量。

通过不饱和单羧酸或二羧酸单体如符合下式的那些提供羧基：



其中 n 是从 0 至 10 的整数，A₁ 表示当 n 大于 1 时，通过杂原子如氧或硫任选连接到不饱和基团的碳原子上或相邻的亚甲基上的亚甲基，R₇ 表示氢原子或苯基或苄基，R₈ 表示氢原子或低级烷基或羧基，R₉ 表示氢原子、低级烷基或-CH₂-COOH、苯基或苄基。

在上述式中，低级烷基优选表示含 1 至 4 个碳原子的基团并且特别是

甲基和乙基。

根据本发明优选的包含羧基的阴离子固定聚合物是：

A) 丙烯酸或甲基丙烯酸均-或共聚物或它们的盐并且特别是由 Allied Colloid 公司以名称 Versicol[®] E 或 K 和由 BASF 以名称 Ultrahold[®] 出售的产品，由 Hercules 公司以名称 Reten 421、423 或 425 的以其钠盐形式出售的丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物，聚羟基羧酸的钠盐。

B) 丙烯酸或甲基丙烯酸与任选接枝到聚烷撑二醇如聚乙二醇上和任选交联的单烯单体的共聚物，所述单烯单体如乙烯、苯乙烯、乙烯基酯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。在法国专利 1 222 944 和德国专利申请 2 330 956 中特别描述了这些聚合物，这种类型的共聚物在其链中包含任选 N-烷基化和/或羟烷基化的丙烯酰胺单元，如在卢森堡专利申请 75370 和 75371 中所特别描述或者由 American Cyanamid 公司以名称 Quadramer 所出售。还可以提到甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/丙烯酸叔丁酯三元共聚物如由 BASF 公司以名称 Luvimer[®] 100 P 出售的产品。

还可以提到作为水分散液的甲基丙烯酸/丙烯酸/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物，该共聚物由 Amerchol 公司以名称 Amerhold[®] DR 25 出售。

C) 巴豆酸共聚物，例如在其链中包含乙酸乙烯基酯或丙酸乙烯基酯单元和任选的其它单体的那些，所述其它单体例如烯丙酯或甲代烯丙酯，具有长烷基链的直链或支链饱和羧酸的乙烯醚或乙烯基酯，如包含至少 5 个碳原子的那些，可以将这些聚合物任选接枝或交联，或者备选地另外的 α -或 β -环状羧酸的乙烯基酯、烯丙酯或甲代烯丙酯单体。在法国专利 1 222 944、1 580 545、2 265 782、2 265 781、1 564 110 和 2 439 798 中尤其描述了这些聚合物。属于该类的商业化产品是由 National Starch 公司出售的树脂 28-29-30、26-13-14 和 28-13-10。

D) 由选自如下化合物的 C₄-C₈ 单饱和羧酸或酐衍生的共聚物：

-包含(i)一种或多种马来酸、富马酸或衣康酸或酐和(ii)至少一种如下单体的共聚物，所述单体选自乙烯基酯、乙烯醚、乙烯基卤化物、苯基乙烯基衍生物、丙烯酸和它的酯，这些共聚物的酐官能团任选被单酯化或单酰胺化。这些聚合物在美国专利 US 2 047 398、US 2 723 248 和 US 2 102 113 和英国专利 GB 839 805 中得到特别描述并且特别是由 ISP 公

司以名称 Gantrez[®] AN 或 ES 出售的那些,

-包含(i)一种或多种马来酐、柠康酐或衣康酐单元和(ii)一种或多种选自烯丙酯或甲代烯丙酯的单体的共聚物,所述烯丙酯或甲代烯丙酯在其链中任选包含一种或多种丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 α -烯烃、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯酸或甲基丙烯酸或乙烯基吡咯烷酮基团,

这些聚合物的酐官能团任选被单酯化或单酰胺化。

例如,本申请人在法国专利 FR 2 350 384 和 FR 2 357 241 中描述了这些聚合物。

E)包含羧酸酯基团的聚丙烯酰胺。

包含磺基的均聚物和共聚物是包含乙烯基磺基、苯乙烯磺基、萘磺基或丙烯酰氨基烷基磺基单元的聚合物。

这些聚合物可以特别选自:

-具有约在 1000 和 100 000 之间的分子量的聚乙烯磺酸盐以及含有不饱和共聚单体的共聚物,所述不饱和共聚单体如丙烯酸或甲基丙烯酸和它们的酯以及丙烯酰胺或它的衍生物,乙烯醚和乙烯基吡咯烷酮;

-聚苯乙烯磺酸盐如由 National Starch 以名称 Flexan[®] 500 和 Flexan[®] 130 出售的钠盐。在专利 FR 2 198 719 中描述了这些化合物;

-聚丙烯酰胺磺酸盐如在专利 US 4 128 631 中提到的那些并且更特别是由 Henkel 以名称 Cosmedia Polymer HSP 1180 出售的聚丙烯酰氨基乙基丙烷磺酸。

优选阴离子固定聚合物选自丙烯酸共聚物如由 BASF 以名称 Ultrahold[®] Strong 特别出售的丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基丙烯酰胺三元共聚物,由巴豆酸衍生的共聚物如乙酸乙烯酯/叔丁基苯甲酸乙烯酯/巴豆酸三元共聚物和由 National Starch 公司以名称 Resin 28-29-30 特别出售的巴豆酸/乙酸乙酯/新十二酸乙烯酯三元共聚物,由马来酸、富马酸或衣康酸或酐与乙烯基酯、乙烯醚、乙烯基卤化物、苯基乙烯基衍生物和丙烯酸及其酯衍生的聚合物如例如由 ISP 公司以名称 Gantrez[®] 出售的甲基乙烯基醚/单酯化的马来酸酐共聚物,由 Rohm Pharma 公司以名称 Eudragit[®] L 出售的甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物,由 BASF 公司以名称 Luvimer[®] MAEX 或 MAE 出售的甲基丙烯酸和丙烯酸乙酯的共聚物,由

BASF 公司以名称 Luviset CA 66 出售的乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物，由 BASF 公司以名称 Aristoflex A[®]出售的用聚乙二醇接枝的乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物。

在上述阴离子固定聚合物中，在本发明的上下文中更特别优选使用由 ISP 公司以名称 Gantrez[®] ES 425 出售的甲基乙烯基醚/单酯化的马来酸酐共聚物，由 BASF 公司以名称 Ultrahold[®] Strong 出售的丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基丙烯酰胺三元共聚物，由 Rohm Pharma 公司以名称 Eudragit[®] L 出售的甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物，由 National Starch 公司以名称 Resin 28-29-30 出售的乙酸乙烯酯/叔丁基苯甲酸乙烯酯/巴豆酸三元共聚物和巴豆酸/乙酸乙烯酯/新十二酸乙烯酯三元共聚物，和由 BASF 公司以名称 Luvimer[®] MAEX 或 MAE 出售的甲基丙烯酸和丙烯酸乙酯的共聚物。

根据本发明可以使用的两性固定聚合物可以选自包含在聚合物链上无规分布的单元 B 和 C 的聚合物，其中 B 表示由包含至少一个碱性氮原子的单体衍生的单元并且 C 表示由包含一个或多个羧基或磺基的酸单体衍生的单元，或者备选地 B 和 C 可以表示由羧基甜菜碱或磺基甜菜碱两性离子单体衍生的基团；

B 和 C 还可以表示包含伯、仲、叔或季胺基的阳离子聚合物链，其中所述胺基的至少一个含有通过烃基连接的羧基或磺基，或者备选地 B 和 C 形成包含 α,β -二羧基亚乙基单元的聚合物链的一部分，其中已经使所述羧基的一个与包含一个或多个伯或仲胺基的聚胺反应。

更特别优选的符合上面给定的定义的两性固定聚合物选自如下聚合物：

(1)含有酸性乙烯基和碱性乙烯基单元的共聚物如由如下单体的共聚合产生的那些：含有羧基的乙烯基化合物衍生的单体，例如更特别是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、 α -氯丙烯酸；和碱性单体，所述碱性单体由包含至少一个碱性原子的取代的乙烯基化合物衍生，例如更特别是甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯和丙烯酸二烷基氨基烷基酯，二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺和二烷基氨基烷基丙烯酰胺。在专利 US 3 836 537 中描述了这些化合物。

(2)包含由如下单体衍生的单元的聚合物:

a) 至少一种选自在氮原子上用烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的单体,

b) 至少一种包含一个或多个反应性羧基的酸性共聚单体, 和

c) 至少一种碱性共聚单体, 如丙烯酸和甲基丙烯酸的包含伯、仲、叔和季胺取代基的酯和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯与硫酸二甲酯或硫酸二乙酯的季铵化的产物。

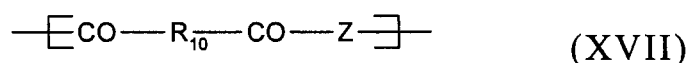
根据本发明更特别优选的 N-取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是其中烷基包含 2 至 12 个碳原子的化合物, 并且更特别是 N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-癸基丙烯酰胺、N-十二烷基丙烯酰胺和相应的甲基丙烯酰胺。

所述酸性共聚单体更特别选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸和富马酸以及马来酸或富马酸或酐的含 1 至 4 个碳原子的烷基单酯。

优选的碱性共聚单体是甲基丙烯酸氨基乙酯、甲基丙烯酸丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N,N'-二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸 N-叔丁基氨基乙酯。

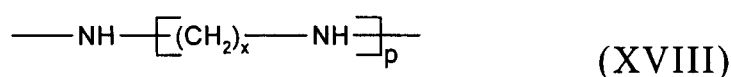
特别使用其 CTFA(第四版, 1991)名称为辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙酯共聚物的共聚物, 如由 National Starch 公司以名称 Amphomer® or Lovocryl® 47 出售的产品。

(3)部分或全部由如下通式的聚氨基酰胺衍生的交联和酰化的聚氨基酰胺:



其中 R_{10} 表示饱和二羧酸、包含烯双键的单-或二羧酸脂族酸、这些酸的含 1 至 6 个碳原子的低级链烷醇的酯衍生的二价基团, 或者由所述酸的任一种加到双(伯)或双(仲)胺上衍生的基团, 并且 Z 表示由双(伯)、单-或双(仲)聚亚烷基-聚胺衍生的基团并且优选表示:

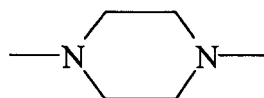
a) 60 至 100mol%的如下基团:



其中 $x=2$ 并且 $p=2$ 或 3 , 或者备选地 $x=3$ 并且 $p=2$

该基团由二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或二亚丙基三胺衍生;

b) 0 至 40mol% 的其中 $x=2$ 且 $p=1$ 并且由乙二胺衍生的上述基团 (XVIII) 或者由哌嗪衍生的基团:



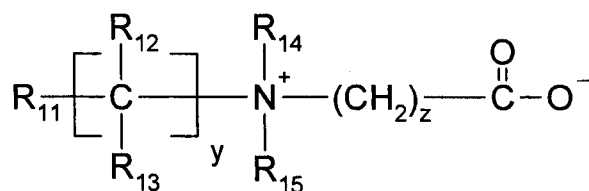
c) 0 至 20mol% 的由六亚甲基二胺衍生的 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ 基,

以每聚氨基酰胺的胺基使用从 0.025 至 0.35 mol 的交联剂, 通过如下双官能团交联剂的加成反应使这些聚氨基酰胺交联, 所述双官能团交联剂选自表卤代醇、双环氧化合物、双酐和双不饱和衍生物, 并且通过丙烯酸、氯乙酸或链烷磺内酯或它们的盐的作用将其酰化。

这些饱和羧酸优选选自含 6 至 10 个碳原子的酸, 如己二酸、2,2,4-三甲基己二酸和 2,4,4-三甲基己二酸、对苯二甲酸、包含烯双键的酸例如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸。

在酰化中使用的链烷磺内酯优选为丙烷磺内酯或丁烷磺内酯, 酰化剂的盐优选为钠或钾盐。

(4) 下式的包含两性离子单元的聚合物:



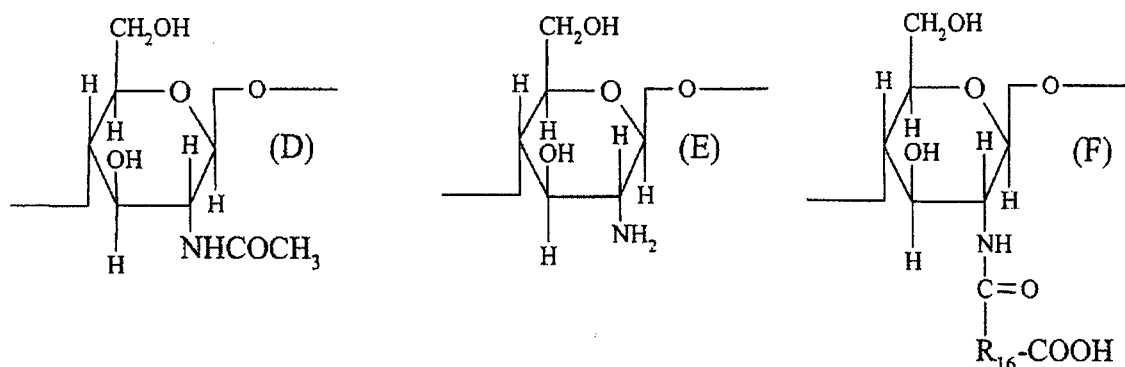
其中 R_{11} 表示可聚合的不饱和基团如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺基团, y 和 z 各自表示从 1 至 3 的整数, R_{12} 和 R_{13} 表示氢原子、甲基、乙基或丙基, R_{14} 和 R_{15} 表示氢原子或烷基, 但是在 R_{14} 和 R_{15} 中的碳原子总数不超过 10。

包含这种单元的聚合物还可以包含由非两性离子单体衍生的单元, 所述非两性离子单体例如丙烯酸二甲基氨基乙酯或丙烯酸二乙基氨基乙酯,

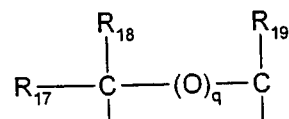
甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯或甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯，或者丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，或乙酸乙烯酯。

作为实例，还可以提到甲基丙烯酸甲酯/甲基二甲基羧甲基氨基溶乙基甲基丙烯酸酯(methyl methacrylate/methyl dimethylcarboxymethylammonioethyl methacrylate)如 Sandoz 公司以名称 Diaformer Z301 出售的产品。

(5)由包含符合下式的单体单元的聚氨基葡萄糖衍生的聚合物:



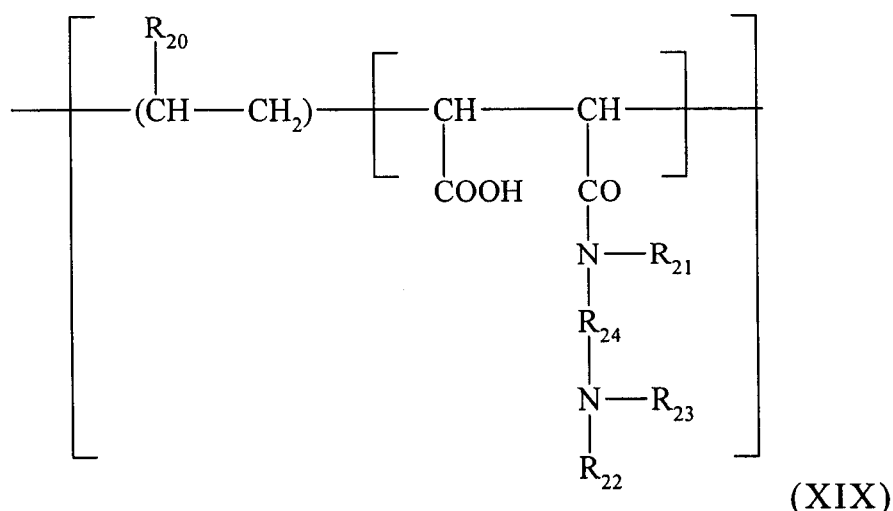
单元(D)以在 0 和 30%之间的比例存在，单元(E)以在 5%和 50%之间的比例存在并且单元(F)以在 30%-90%的比例存在，应该理解在此单元(F)中 R_{16} 表示下式的基团:



其中，如果 $q = 0$ ，则 R_{17} , R_{18} 和 R_{19} ，可以相同或不同，各自表示氢原子，甲基，羟基，乙酰氧基或氨基残基，被一个或多个氮原子任选断开和/或用一个或多个胺基、羟基、羧基、烷硫基或磺基任选取代的单烷基胺残基或二烷基胺残基，其中烷基含有氨基残基的烷硫基残基，在此情况下基团 R_{17} , R_{18} 和 R_{19} 中的至少一个是氢原子；

或者如果 $q = 1$ ，则 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 各自表示氢原子以及通过这些化合物和碱或酸形成的盐。

(6)例如在法国专利 1 400 366 中描述了符合通式(XIX)的聚合物:



其中 R_{20} 表示氢原子、 CH_3O 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 或苯基； R_{21} 表示氢原子或低级烷基如甲基或乙基； R_{22} 表示氢原子或 C_{1-6} 低级烷基如甲基或乙基； R_{23} 表示 C_{1-6} 低级烷基如甲基或乙基或符合式： $-\text{R}_{24}-\text{N}(\text{R}_{22})_2$ 的基团，其中 R_{24} 表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基， R_{22} 具有上述含义，

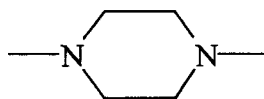
(7)由聚氨基葡萄糖的 N-羧烷基化衍生的聚合物，如由 Jan Dekker 公司以名称 Evalsan 出售的 N-羧甲基聚氨基葡萄糖或 N-羧丁基聚氨基葡萄糖。

(8) -D-X-D-X-类型的两性聚合物选自：

a) 通过将氯乙酸或氯乙酸钠作用于含有至少一个下式单元的化合物获得的聚合物：

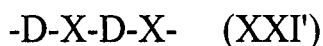


其中 D 表示基团

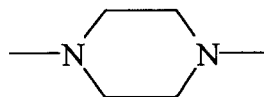


并且 X 表示所述符号 E 或 E'，E 或 E'，可以是相同的或不同的，表示在所述主链中含有多达 7 个碳原子的具有直链或支链的亚烷基的二价基团，它是未取代的或者是用羟基取代的并且它可以包含，除了所述氧、氮和硫原子外，还包含 1 至 3 个芳环和/或杂环；所述氧、氮和硫原子以醚、硫醚、亚砷、砷、铈、烷基胺或烯基胺、羟基、苄胺、氧化胺、季铵、酰胺、酰亚胺、醇、酯和/或氨基甲酸酯基团的形式存在。

b) 下式的聚合物：



其中 D 表示基团



并且 X 表示所述符号 E 或 E' 并且至少一次 E'; E 具有上面给出的所述含义并且 E' 是在所述主链中含有多达 7 个碳原子的具有直链或支链的亚烷基的二价基团, 它是未取代的或者用一个或多个羟基取代的并且含有一个或多个氮原子, 所述氮原子是用被氧原子任选中断的烷基链取代的并且必要地包含一个或多个羧基官能团或者一个或多个羟基官能团并且通过与氯乙酸或氯乙酸钠的反应而甜菜碱化。

(9) 通过用 N,N-二烷基氨基烷基胺例如 N,N-二甲基氨基丙胺半酰胺化或者通过用 N,N-二烷基氨基链烷醇半酯化部分修饰的(C₁-C₅)烷基乙烯基醚/马来酸酐共聚物。这些共聚物也可以包含其它乙烯基共聚单体例如乙烯基己内酰胺。

在上面描述的两性固定共聚物中, 根据本发明最特别优选的两性固定共聚物是种类(3)的那些, 例如 CTFA 名称是辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯类/丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物的共聚物, 例如由 National Starch 公司以名称 Amphomer[®]、Amphomer[®] LV 71 或 Lovocryl[®] 47 出售的产品, 和种类(4)的那些例如, 由例如 Sandoz 公司以名称 Diaformer[®] Z301 出售的甲基丙烯酸甲酯/甲基二甲基羧甲基氨基溶乙基甲基丙烯酸酯 (methyl methacrylate/methyl dimethylcarboxymethylammonioethyl methacrylate) 的共聚物。

根据本发明可以使用的非离子的固定聚合物选自, 例如:

- 聚烷基噁唑啉;
- 乙酸乙烯酯均聚物;
- 乙酸乙烯酯共聚物, 例如乙酸乙烯酯和丙烯酸酯的共聚物; 乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物; 乙酸乙烯酯和马来酸酯例如马来酸二丁酯的共聚物;
- 丙烯酸酯的均聚物和共聚物, 例如丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚物, 例如由 Rohm & Haas 公司以名称 Primal[®] AC-261 K 和 Eudragit[®] NE 30 D、由 BASF 公司以名称 8845 或者由 Hoechst 公司以名称

Appretan® N9212 出售的产品;

- 丙烯腈和非离子单体例如选自丁二烯和烷基（甲基）丙烯酸酯的共聚物; 可以提到由 Rohm & Haas 公司以名称 CJ 0601 B 出售的产品;

- 苯乙烯均聚物;

- 苯乙烯共聚物, 例如苯乙烯和（甲基）丙烯酸烷基酯的共聚物, 例如由 Hoechst 公司出售的产品 Mowilith® LDM 6911、Mowilith® DM 611 和 Mowilith® LDM 6070, 和 Rhodia Chimie 公司出售的产品 Rhodopas® SD 215 和 Rhodopas® DS 910; 苯乙烯、甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯的共聚物; 苯乙烯和丁二烯的共聚物; 或者苯乙烯、丁二烯和乙烯基吡啶的共聚物;

- 聚酰胺;

- 除乙烯基吡咯烷酮均聚物以外的乙烯基内酰胺均聚物, 例如由 BASF 公司以名称 Luviskol® Plus 出售的聚乙烯基己内酰胺; 和

- 乙烯基内酰胺共聚物例如由 BASF 公司以商品名称 Luvitec® VPC 55K65W 出售的聚（乙烯基吡咯烷酮/乙烯基内酰胺）共聚物, 聚（乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯）共聚物例如由 ISP 公司以名称 PVPVA® S630L、由 BASF 公司以名称 Luviskol® VA 73、VA 64、VA 55、VA 37 和 VA 28 出售的那些; 和聚(乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯/丙酸乙烯酯)的三元共聚物, 例如由 BASF 公司以名称 Luviskol® VAP 343 出售的产品。

上述的非离子聚合物的烷基优选含有 1 至 6 个碳原子。

也可以将官能化的或非官能化的, 硅氧烷或非硅氧烷, 阳离子的, 非离子的, 阴离子的或两性的聚氨酯或它们的混合物用作固定聚合物。

本发明特别意指的聚氨酯是在如下专利中公开的那些: 本申请人是有人的专利 EP 0 751 162、EP 0 637 600、EP 0 648 485 和 FR 2 743 297, 和来自 BASF 公司的专利 EP 0 656 021 或 WO 94/03510 和来自 National Starch 公司的专利 EP 0 619 111。

作为特别适用于本发明的聚氨酯, 可以提到由 BASF 公司以名称 Luviset Pur®和 Luviset® Si-Pur 出售的产品。

另外的固定聚合物相对于所述化妆品组合物的总重量, 以从 0.01 重量%至 20 重量%, 优选从 0.05 重量%至 15 重量%并且还更优选从 0.1 重量%

至 10 重量%范围内的量存在于根据本发明的化妆品组合物中。

根据本发明的化妆品组合物还包含一种或多种固定聚合物,也称为“流变改性剂”。

所述流变改性剂可以选自脂肪酸酰胺(椰油二乙醇酰胺或单乙醇酰胺,或羧酸烷基醚的氧乙烯化的单乙醇酰胺)、纤维素基的稠化剂(羟乙基纤维素、羟丙基纤维素或羧甲基纤维素)、瓜耳胶和它的衍生物(羟丙基瓜耳胶)、微生物来源的胶(黄原胶、硬葡聚糖胶)、丙烯酸或丙烯酰胺丙烷磺酸的交联均聚物、和缔合聚合物例如下面描述的不同于本发明聚合物的那些。

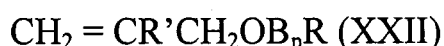
可以在根据本发明的化妆品组合物中使用的缔合聚合物是在含水介质中能够互相或与其它分子可逆地结合的水溶性聚合物。

它们的化学结构包含亲水区和以至少一个脂肪链为特征的疏水区。

根据本发明可以使用的缔合聚合物可以是属于阴离子、阳离子、两性的或,优选,非离子类型。

可以提到的阴离子类型的缔合聚合物中有:

- (I) 包含至少一个亲水单元和至少一个脂肪链烯丙醚单元的那些,更特别地是其亲水单元由烯键式不饱和阴离子单体组成更特别地是由乙烯基羧酸组成并且最特别地是由丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物组成的那些,其脂肪链烯丙醚单元对应下式(XXII)的单体:



其中 R'表示 H 或 CH₃, B 表示亚乙氧基, n 是零或表示从 1 至 100 范围内的整数, R 表示烃基基团,其选自烷基、芳基烷基、芳基、烷基芳基和环烷基,含有 8 至 30 个碳原子,优选 10 至 24 个碳原子并且还更优选 12 至 18 个碳原子。更特别优选的式(XXII)的单元是其中 R'表示 H、n 等于 10 并且 R 表示硬脂酰(C₁₈)基的单元。

在专利 EP-0 216 479 中,根据乳液聚合方法,描述并且制备了这种类型的阴离子缔合聚合物。

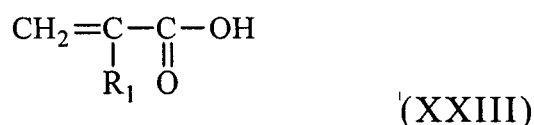
在根据本发明特别优选的这些阴离子缔合聚合物中有由如下单体形成的聚合物: 20 重量%至 60 重量%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸、5 重量%至 60 重量%的低级烷基(甲基)丙烯酸酯、2 重量%至 50 重量%的式(XXII)

的脂肪链烯丙醚和 0 重量%至 1 重量%的交联剂, 所述交联剂是熟知的可共聚的不饱和多烯键式单体, 例如邻苯二甲酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、(聚)乙二醇二甲基丙烯酸酯或亚甲基双丙烯酰胺。

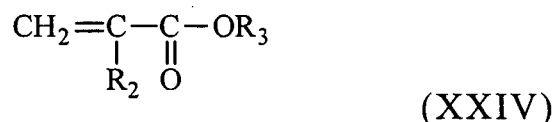
在后面的聚合物中, 最优选的那些是甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯和聚乙二醇(10 EO)硬脂醇醚(Steareth-10)的交联三元共聚物, 特别是由 Allied Colloids 公司以名称 Salcare SC 80[®]和 Salcare SC 90[®]出售的那些, 它们是甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯和 steareth-10 烯丙醚(40/50/10)的交联三元共聚物的 30%水乳液。

- (II) 包含至少一个不饱和烯烃羧酸类型的亲水单元和至少一个不饱和和羧酸类型的(C₁₀-C₃₀)烷基酯的疏水单元的那些。

优选地, 这些聚合物选自其中不饱和烯烃羧酸类型亲水单元符合下式 (XXIII) 单体:



其中 R₁ 表示 H、CH₃、或 C₂H₅, 即丙烯酸、甲基丙烯酸或乙基丙烯酸单元, 并且其中不饱和羧酸类型的(C₁₀-C₃₀)烷基酯的疏水单元对应下式 (XXIV) 的单体:



其中 R₂ 表示 H 或 CH₃ 或 C₂H₅ (即丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙基丙烯酸酯单元)并且优选 H (丙烯酸酯单元)或 CH₃ (甲基丙烯酸酯单元), R₃ 表示 C₁₀-C₃₀ 并优选 C₁₂-C₂₂ 烷基。

根据本发明的不饱和羧酸的(C₁₀-C₃₀)烷基酯包括, 例如, 丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯和丙烯酸十二酯, 和相应的甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸十二酯。

例如, 根据专利 US 3 915 921 和 US 4 509 949 描述和制备了这个类型的阴离子聚合物。

在可以更特别使用的这种类型的阴离子缔合聚合物中有由包含下列物质的单体混合物形成的聚合物:

- (i) 基本上是丙烯酸,
- (ii) 上述式(XXIV)的酯, 其中 R_2 表示 H 或 CH_3 、 R_3 表示含有 12 至 22 个碳原子的烷基, 和
- (iii) 交联剂, 它是熟知的可共聚的不饱和多烯键式单体, 例如邻苯二甲酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、(聚)乙二醇二甲基丙烯酸酯和亚甲基双丙烯酰胺。

在可以更特别使用的这种类型的阴离子缔合聚合物中有由如下物质组成的那些: 95 重量%至 60 重量%的丙烯酸(亲水单元)、4 重量%至 40 重量%的 C_{10} - C_{30} 丙烯酸烷基酯(疏水单元)和 0 重量%至 6 重量%的交联的可聚合单体组成的那些, 或者备选地由 98 重量%至 96 重量%的丙烯酸(亲水单元)、1 重量%至 4 重量%的 C_{10} - C_{30} 丙烯酸烷基酯(疏水单元)和 0.1 重量%至 0.6 重量%的交联的可聚合单体(例如上面描述的那些)组成的那些。

在上面所述的聚合物中, 根据本发明最特别优选的那些是由 Goodrich 公司以商品名称 Pemulen TR1[®]、Pemulen TR2[®]和 Carbopol 1382[®]出售的产品, 并且还更优选 Pemulen TR1[®], 和由 SEPPIC 公司以名称 Coatex SX[®]出售的产品。

- (III) 马来酸酐/ C_{30} - C_{38} α -链烯烃/马来酸烷基酯的三元共聚物, 例如由 Newphase Technologies 公司以名称 Performa V 1608[®]出售的产品(马来酸酐/ C_{30} - C_{38} α -烯烃/马来酸异丙酯的共聚物)。

- (IV) 丙烯酸的三元共聚物, 其包含:

- (a) 约 20 重量%至 70 重量%的含有 α,β -单烯键不饱和的羧酸,
- (b) 约 20 重量%至 80 重量%的含有不同于(a)的 α,β -单烯键不饱和的非表面活性剂单体,
- (c) 约 0.5 重量%至 60 重量%的非离子的单氨基甲酸酯(monourethane), 它是一羟基表面活性剂与含单烯键不饱和的单异氰酸酯的反应产物,

例如在专利申请 EP-A-0 173 109 中描述的那些并且更特别地是在实施例 3 中描述的三元共聚物, 也就是甲基丙烯酸/丙烯酸甲酯/山萘醇二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯乙氧基化的(40 EO)三元共聚物, 作为 25%的水

分散体。

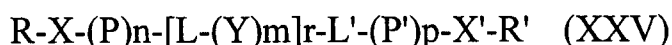
- (V) 在它们的单体中包含含有 α,β -单烯键不饱和的羧酸和含有 α,β -单烯键不饱和的羧酸和氧化烯化的脂肪醇的酯的共聚物。

优选地, 这些化合物也包含含有 α,β -单烯键不饱和的羧酸和 C_1 - C_4 醇的酯作为单体。

可以提到的这个类型化合物的实例是由 Rohm & Haas 出售的 Aculyn 22[®], 它是甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸十八酯氧化烯化的三元共聚物。

在阳离子类型的缔合聚合物中可以提到的是:

-(I) 阳离子缔合的聚氨酯, 其种类已经由本申请人在法国专利申请号 00/09609 中描述; 它可以由下面的通式(XXV)表示:



其中:

R 和 R', 可以相同或不同, 表示疏水基团或氢原子;

X 和 X', 可以相同或不同, 表示包含任选含疏水基团的胺官能团的基团, 或备选地是基团 L'';

L、L'和 L'', 可以相同或不同, 表示从二异氰酸酯衍生的基团;

P 和 P', 可以相同或不同, 表示包含任选含疏水基团的胺官能团的基团;

Y 表示亲水基团;

R 是 1 和 100 之间, 优选是 1 和 50 之间并且特别是 1 和 25 之间的整数;

n、m 和 p 各自相互独立地在从 0 至 1000 的范围内;

所述分子含有至少一个质子化或季胺化的胺官能团和至少一个疏水基团。

在这些聚氨酯的一个优选实施方案中, 唯一的疏水基团是链端的基团 R 和 R'。

阳离子缔合聚氨酯的一个优选种类是符合上述式(XXV)的那一个并且其中:

R 和 R'都独立地表示疏水基团,

X 和 X'各自表示基团 L",

n 和 p 在 1 和 1000 之间, 并且

L、L'、L"、P、P'、Y 和 m 具有上面给出的含义。

阳离子缔合聚氨酯的另一个优选种类是符合上式(XXV)的那一个, 其中:

R 和 R' 都独立地表示疏水基团, X 和 X' 各自表示基团 L", n 和 p 是 0, 并且 L、L'、L"、Y 和 m 具有上面给出的含义。

n 和 p 为 0 指这些聚合物不包含如下单体衍生的单元, 所述单体包含在缩聚过程中结合到聚合物中的胺官能团。这些聚氨酯的质子化的胺官能团由下列反应产生: 在链端的过量异氰酸酯官能团水解、接着是用含有疏水基团的烷基化试剂, 即 RQ 或 R'Q 类型的化合物, 形成的伯胺官能团的烷基化, 其中 R 和 R'如上所定义并且 Q 表示离去基团例如卤化物、硫酸盐等。

阳离子缔合聚氨酯的再另一个优选种类是符合上述式(XXV)的那一个, 其中:

R 和 R'都独立地表示疏水基团,

X 和 X'都独立地表示包含季胺的基团,

n 和 p 是零, 并且

L、L'、Y 和 m 具有上面给出的含义。

所述阳离子缔合聚氨酯的数均分子量优选在 400 和 500 000 之间, 特别在 1000 和 400 000 之间并且理想地在 1000 和 300 000 之间。

所述表达“疏水基团”是指含有饱和或不饱和、直链或支链的烃基链的自由基或聚合物, 其可以含有一个或多个杂原子例如 P、O、N 或 S, 或者含有全氟代或硅氧烷链的自由基。

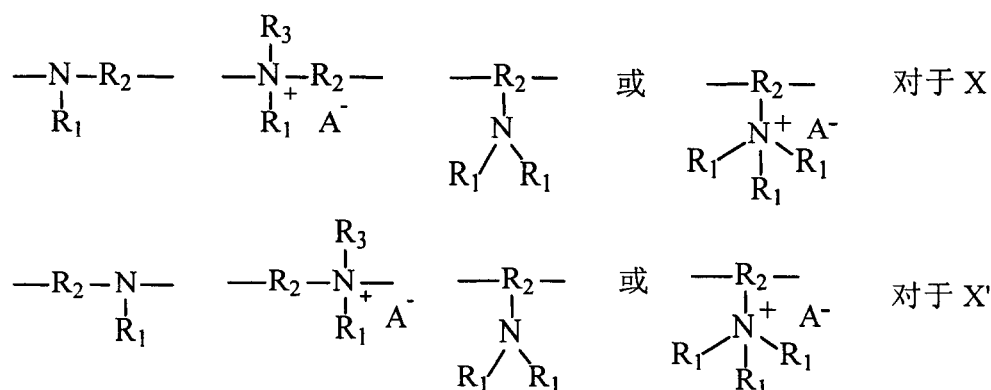
当所述疏水基团表示烃基基团时, 它包含至少 10 个碳原子, 优选 10 至 30 个碳原子, 特别是 12 至 30 个碳原子并且更优选 18 至 30 个碳原子。

优选地, 所述烃基基团衍生自单官能团的化合物。

作为实例, 所述疏水基团可以从脂肪醇例如十八醇、十二醇或癸醇衍生。例如, 它也可以表示烃基的聚合物例如聚丁二烯。

当 X 和/或 X'表示包含叔胺或季胺的基团时, X 和/或 X'可以表示下式

之一:



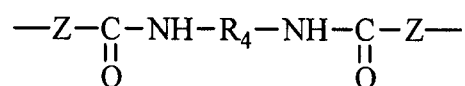
其中:

R_2 表示直链或支链的含有 1 至 20 个碳原子的亚烷基, 任选包含饱和或不饱和的环, 或者表示一个或多个碳原子可能用选自 N、S、O 和 P 的杂原子替代的亚芳基;

R_1 和 R_3 , 可以是相同或不同的, 表示直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基或链烯基或芳基, 至少一个碳原子可能用选自 N、S、O 和 P 的杂原子替代;

A^- 是生理上可接受的抗衡离子。

基团 L、L' 和 L'' 表示下式的基团:

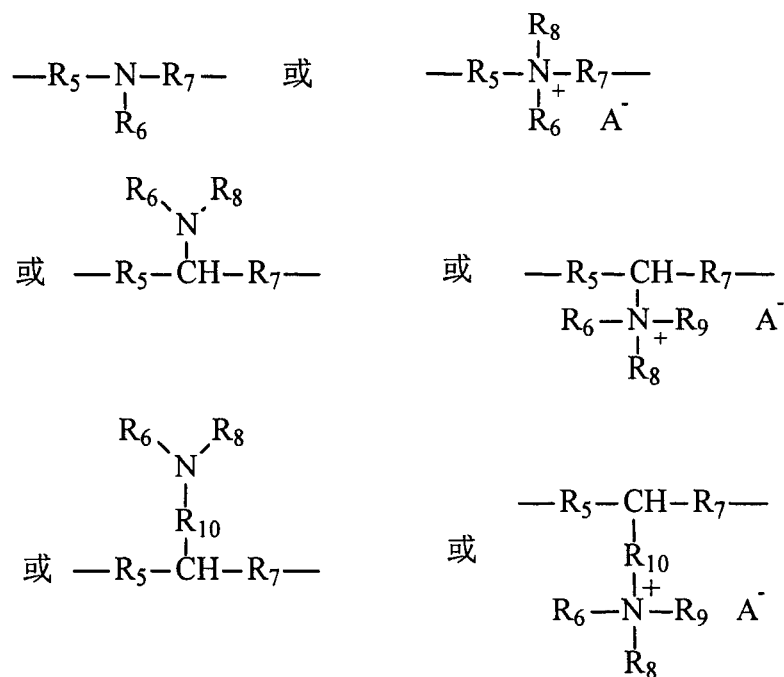


其中:

Z 表示 -O-、-S- 或 -NH-; 和

R_4 表示直链或支链的含有 1 至 20 个碳原子的亚烷基, 任选包含饱和的或不饱和的环, 或表示亚芳基, 一个或多个碳原子可能用选自 N、S、O 和 P 的杂原子替代。

包含胺官能团的基团 P 和 P' 可以表示至少一个下式:



其中:

R_5 和 R_7 具有如上面定义的 R_2 的相同含义;

R_6 、 R_8 和 R_9 具有如上面定义的 R_1 和 R_3 的相同含义;

R_{10} 表示直链或支链的, 任选可能含有一个或多个选自 N、S、O 和 P 的杂原子的不饱和的亚烷基基团; 并且

A^- 是生理上可接受的抗衡离子。

关于 Y 的含义, 所述术语“亲水基团”是指聚合的或非聚合的水溶性基团。

作为实例, 当它不是聚合物时, 可以提到乙二醇、二甘醇和丙二醇。

当它是亲水聚合物时, 根据一个优选实施方案, 可以提到, 例如, 聚醚、磺化聚酯、磺化聚酰胺或这些聚合物的混合物。所述亲水化合物优选是聚醚并且特别是聚(环氧乙烷)或聚(环氧丙烷)。

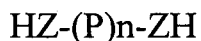
根据本发明可以使用的式(XXV)的阳离子缔合聚氨酯是从二异氰酸酯和从含不稳定氢官能团的多种化合物形成的。含不稳定氢的官能团可以是在与二异氰酸酯官能团的反应后分别提供聚氨酯、聚脲和聚硫脲的醇、伯胺或仲胺或硫醇官能团。所述表达“根据本发明可以使用的聚氨酯”包括这三类聚合物, 即聚氨酯本身、聚脲和聚硫脲, 并且也包括其共聚物。

涉及式(XXV)聚氨酯制备的第一类型的化合物是包含至少一个含胺官能团的单元的化合物。这个化合物可以是多官能的, 但是优选所述化合物

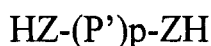
是双官能的，就是说，根据一个优选的实施方案，这个化合物包含两个例如由羟基、伯胺、仲胺或硫醇官能团运载的不稳定的氢原子。也可以使用多官能化合物比例低的多官能和双官能化合物的混合物。

如上所述，这个化合物可以包含多于一个的含胺官能团的单元。在这个情况下，它是具有含胺官能团单元的重复单元的聚合物。

这个类型的化合物可以用下式之一表示：



或



其中 Z、P、P'、n 和 p 如上所定义。

可以提到的含胺官能团的化合物实例包括 N-甲基二乙醇胺、N-叔-丁基二乙醇胺和 N-磺乙基二乙醇胺。

式(XXV)的聚氨酯的制备中涉及的第二化合物是对应下式的二异氰酸酯：



其中 R_4 如上所定义。

作为实例，可以提到亚甲基二苯基-二异氰酸酯、亚甲基环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、亚萘基二异氰酸酯、丁烷二异氰酸酯和己烷二异氰酸酯。

式(XXV)的聚氨酯的制备中涉及的第三化合物是要形成式(XXV)的聚合物的末端疏水基团的疏水化合物。

这个化合物由疏水基团和含不稳定氢的官能团组成，例如羟基、伯胺或仲胺、或硫醇官能团。

作为实例，这个化合物可以是脂肪醇例如，特别是，十八醇、十二醇或癸醇。当这个化合物包含聚合链时，它可以是，例如， α -羟基化氢化的聚丁二烯。

式(XXV)的聚氨酯的疏水基团也可以由包含至少一个叔胺单元的化合物的叔胺的季胺化反应而产生。因而，经由季胺化试剂引入所述疏水基团。这个季胺化试剂是 RQ 或 $\text{R}'\text{Q}$ 类型的化合物，其中 R 和 R' 如上所定义并

且 Q 表示离去基团例如卤化物、硫酸盐等。

所述阳离子的缔合聚氨酯也可以包含亲水嵌段。这个嵌段是由所述聚合物制备中涉及的第四类型化合物提供的。这个化合物可以是多官能的。优选它是双官能的。也可以具有其中多官能化合物的比例低的混合物。

含有不稳定氢的官能团是醇、伯胺或仲胺或硫醇官能团。这个化合物可以是在所述链的末端用这些含有不稳定氢的官能团之一封端的聚合物。

作为实例，当它不是聚合物时，可以提到乙二醇、二甘醇和丙二醇。

当它是亲水聚合物时，可以提到，例如，聚醚、磺化聚酯和磺化聚酰胺，或者这些聚合物的混合物。所述亲水化合物优选聚醚并特别是聚（环氧乙烷）或聚（环氧丙烷）。

在式(XXV)中称为 Y 的亲水基是任选的。具体而言，含季胺或质子化官能团的单元可以足以为提供对于这个类型的聚合物在水溶液中必需的溶解度或水分散性。

虽然亲水基团 Y 的存在是任选的，然而，包含这样基团的阳离子的缔合聚氨酯是优选的。

- (II) 含有非环状胺侧基的季铵化的纤维素衍生物类和聚丙烯酸酯类。

所述季铵化纤维素衍生物特别是：

- 用包含至少一个脂肪链例如含有至少 8 个碳原子的烷基、芳基烷基或烷基芳基的基团修饰的季铵化纤维素，或者它们的混合物。

- 用包含至少一个脂肪链例如含有至少 8 个碳原子的烷基、芳基烷基或烷基芳基的基团修饰的季铵化羟乙基纤维素，或者它们的混合物。

由上面的季铵化纤维素或羟乙基纤维素带有的烷基优选含有 8 至 30 个碳原子。所述芳基优选表示苯基、苄基、萘基或蒽基基团。

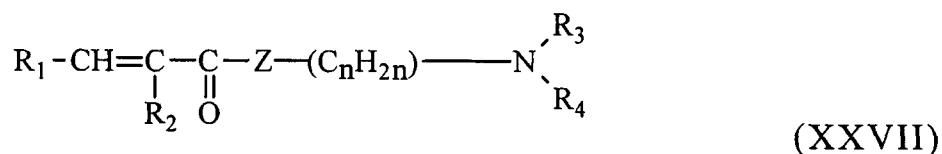
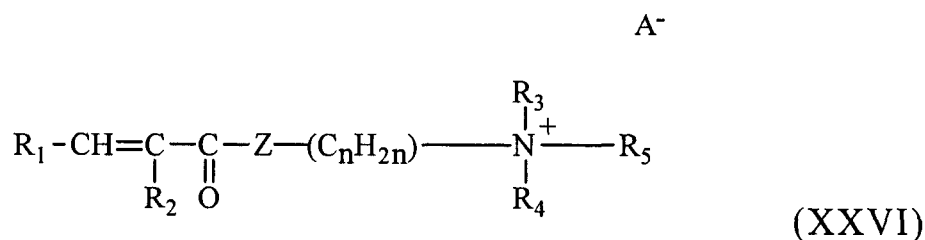
可以提到的含有 C₈-C₃₀ 脂肪链的季铵化烷基羟乙基纤维素的实例包括由 Amerchol 公司出售的产品 Quatrisoft LM 200[®]、Quatrisoft LM-X 529-18-A[®]、Quatrisoft LM-X 529-18B[®] (C₁₂ 烷基)和 Quatrisoft LM-X 529-8[®] (C₁₈ 烷基)，和由 Croda 公司出售的产品 Crodacel QM[®]、Crodacel QL[®] (C₁₂ 烷基)和 Crodacel QS[®] (C₁₈ 烷基)。

优选所述两亲缔合聚合物选自包含至少一个非环状阳离子单元的那些。还更特别地，相对于单体摩尔的总数，优选的那些制备自或含有 1 至

20 摩尔%，优选 1.5 至 15 摩尔%并且还更特别是 1.5 至 6 摩尔%的脂肪链单体。

优选的根据本发明的两性缔合聚合物包含或通过将下列化合物共聚而制备：

1) 至少一种式(XXVI)或(XXVII)的单体：



其中 R_1 和 R_2 ，可以相同或不同，表示氢原子或甲基， R_3 、 R_4 和 R_5 ，可以相同或不同，表示含有 1 至 30 个碳原子的直链或支链的烷基，

Z 表示 NH 基团或氧原子，

n 是从 2 至 5 的整数，

A^- 是从有机酸或无机酸衍生的阴离子，例如甲基硫酸根阴离子或卤离子例如氯离子或溴离子；

2) 至少一种式(XXVIII)的单体



其中 R_6 和 R_7 ，可以相同或不同，表示氢原子或甲基；

和

3) 至少一种式(XXIX)的单体：



其中 R_6 和 R_7 ，可以相同或不同，表示氢原子或甲基， X 表示氧或氮原子并且 R_8 表示含有 1 至 30 个碳原子的直链或支链的烷基；

至少一种式(XXVI)、(XXVII)或(XXVIII)的单体包含至少一个脂肪链。

优选本发明的式(XXVI)和(XXVII)的单体选自由下列化合物组成的

组:

- 甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯,
- 甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯,
- 甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯,
- 二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺,

这些单体任选是例如用 C_1 - C_4 烷基卤化物或 C_1 - C_4 二烷基硫酸酯季铵化的。

更具体而言, 式(XXVI)的单体选自丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵和甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵。

优选本发明的式(XXVII)的单体选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和 2-甲基巴豆酸组成的组。更具体而言, 式(XXVIII) 的单体是丙烯酸。

优选本发明的式(XXIX)的单体选自由 C_{12} - C_{22} 组成的组并且更优选 C_{16} - C_{18} 烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

构成本发明的脂肪链两性聚合物的单体优选已经是中和的和/或季铵化的。

阳离子/阴离子电荷的数目比优选约等于 1。

根据本发明的两性缔合聚合物优选包含 1 摩尔%至 10 摩尔%并且优选 1.5 摩尔%至 6 摩尔%的包含脂肪链的单体(式(XXVI)、(XXVII)或(XXVIII)的单体)。

根据本发明的两性缔合聚合物的重均分子量可以在 500 至 50 000 000 的范围内并且优选在 10 000 和 5 000 000 之间。

根据本发明的两性缔合聚合物也可以含有其它单体例如非离子单体并且特别例如 C_1 - C_4 烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

例如, 在专利申请 WO 98/44012 中描述并制备了根据本发明的两性缔合聚合物。

在根据本发明的两性缔合聚合物中, 优选的那些是丙烯酸/(甲基)丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵/甲基丙烯酸十八酯的三元共聚物。

优选根据本发明可以使用的非离子类型的缔合聚合物选自:

- (1) 用包含至少一个脂肪链的基团修饰的纤维素;

可以提到的实例包括:

- 用包含至少一个脂肪链例如烷基、芳基烷基或烷基芳基或其混合物的基团修饰的羟乙基纤维素，并且其中所述烷基优选 C_8-C_{22} ，例如由 Aqualon 公司出售的产品 Natrosol Plus Grade 330 CS[®] (C_{16} 烷基)，或由 Berol Nobel 公司出售的产品 Bermocoll EHM 100[®]，

- 用烷基苯基聚烷撑二醇醚基团修饰的那些，例如由 Amerchol 公司出售的产品 Amercell Polymer HM-1500[®] (壬基苯基聚乙二醇(15)醚)。

-(2) 用包含至少一个脂肪链的基团修饰的羟丙基瓜耳胶，例如由 Lamberti 公司出售的产品 Esaflor HM 22[®] (C_{22} 烷基链)，和由 Rhône-Poulenc 公司出售的产品 RE210-18[®] (C_{14} 烷基链)和 RE205-1[®] (C_{20} 烷基链)。

-(3) 乙烯基吡咯烷酮和脂肪链疏水单体的共聚物；可以提到的实例包括：

- 由 I.S.P.公司出售的产品 Antaron V216[®]或 Ganex V216[®] (乙烯基吡咯烷酮/十六碳烯共聚物)

- 由 I.S.P.公司出售的产品 Antaron V220[®]或 Ganex V220[®] (乙烯基吡咯烷酮/二十碳烯共聚物)

-(4) 例如， C_1-C_6 烷基甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和包含至少一个脂肪链的两性单体的共聚物，如由 Goldschmidt 公司以名称 Antil 208[®]出售的氧乙稀化的丙烯酸甲酯/丙烯酸十八酯共聚物。

-(5) 例如，亲水的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和包含至少一个脂肪链的疏水单体的共聚物，如，甲基丙烯酸聚乙二醇酯/甲基丙烯酸月桂酯共聚物。

-(6) 聚氨酯聚醚，在它们的链中同时包含通常具有聚氧乙稀化性质的亲水嵌段和可以只是脂肪族序列和/或脂环族和/或芳族序列的疏水嵌段。

-(7) 具有含至少一个脂肪链的氨基塑料醚骨架的聚合物，例如由 Sud-Chemie 公司出售的 Pure Thix[®]化合物。

优选地，所述聚氨酯聚醚包含至少两个被亲水嵌段分开的含有 6 至 30 个碳原子的烃基亲脂链，所述烃基链可能是悬垂链，或在所述亲水嵌段末端的链。特别是，可以包括一个或多个悬垂链。另外，所述聚合物可以在亲水嵌段的一端或两端包含烃基链。

所述聚氨酯聚醚可以是多嵌段的，特别是以三嵌段的形式。疏水嵌段可以在所述链的每一端(例如：含亲水中央嵌段的三嵌段共聚物)或既分布

在两端又分布在链中(例如:多嵌段共聚物)。这些相同的聚合物也可以是接枝聚合物或星放射状聚合物。

所述非离子的脂肪链聚氨酯聚醚可以是三嵌段共聚物,其中亲水嵌段是包含 50 至 1000 个氧乙烯基团的聚氧乙烯化的链。非离子的聚氨酯聚醚在所述亲水嵌段之间包含氨基甲酸酯键,由此得名。

通过扩展,也包括在所述非离子脂肪链聚氨酯聚醚中的是其中亲水嵌段经由其它化学键连接到亲脂嵌段的那些。

作为可以在本发明中使用的非离子脂肪链聚氨酯聚醚的实例,可以使用由 Rheox 公司出售的含有尿素官能团的 Rheolate 205[®],或 Rheolate[®] 208、204 或 212,并且也可以使用 Acrysol RM 184[®]。

也可以提到来自 Akzo 的含有 C₁₂₋₁₄ 烷基链的产品 Elfacos T210[®],和含有 C₁₈ 烷基链的产品 Elfacos T212[®]。

也可以使用来自 Rohm & Haas 的以在水中 20%的固体含量出售的含有 C₂₀ 烷基链和氨基甲酸(乙)酯键的产品 DW 1206B[®]。

也可以使用这些聚合物的溶液或分散体,特别是在水中或水-醇介质中。可以提到的这样的聚合物的实例是由 Rheox 公司出售的 Rheolate[®] 255、Rheolate[®] 278 和 Rheolate[®] 244。也可以使用由 Rohm & Haas 公司出售的产品 DW 1206F、DW 1206J。

根据本发明可以使用的聚氨酯聚醚特别是在 G. Fonnum, J. Bakke 和 Fk. Hansen 的论文- Colloid Polym. Sci., 271, 380-389 (1993)中描述的那些。

还更特别优选使用可以通过至少三种化合物的缩聚获得的聚氨酯聚醚,所述三种化合物包含(i)至少一种包含 150 至 180 摩尔的环氧乙烷的聚乙二醇, (ii) 十八烷醇或癸醇,和(iii)至少一种二异氰酸酯。

这样的聚氨酯聚醚是由 Rohm & Haas 公司以名称 Aculyn 44[®]和 Aculyn 46[®]特别出售的[Aculyn 46[®]是在麦芽糖糊精(4%)和水(81%)的基质中 15 重量%的含 150 或 180 摩尔环氧乙烷的聚乙二醇、十八烷醇和亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)(SMDI)的缩聚物; Aculyn 44[®]是在丙二醇(39%)和水(26%)的混合物中 35 重量%的含 150 或 180 摩尔环氧乙烷的聚乙二醇、癸醇和亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)(SMDI)的缩聚物]。

另外的固定聚合物相对于所述组合物的总重量以 0.01 重量%至 20 重

量%范围内的量,优选以 0.05 重量%至 10 重量%范围内的量并且还更优选以 0.1 重量%至 10 重量%范围内的量存在于根据本发明的化妆品组合物中。

根据本发明的化妆品组合物也可以包含一种或多种选自如下物质的辅助剂:阳离子的、阴离子的、两性的或非离子的表面活性剂,不同于本发明的硅氧烷,酯型的调理剂,消泡剂,保湿剂,润肤剂,增塑剂,水溶的和脂溶的、硅氧烷基或非硅氧烷基的遮光剂,永久的或暂时的染料,香料,塑解剂,防腐剂,神经酰胺,伪神经酰胺,维生素和维生素原,包括泛醇,蛋白质,多价螯合剂,增溶剂,碱化剂,抗蚀剂,脂肪物质如植物、动物、矿物油或合成油,还原剂或抗氧化剂,和氧化剂。

本领域技术人员将注意选择任选的辅助剂和它们的量以使它们不损害本发明的组合物的性质。

优选地,所述化妆品辅助剂以相对于所述组合物总重量的 0.001 重量%至 50 重量%范围内的浓度存在。

所述术语“化妆上可接受的介质”指与角蛋白材料并且特别是头发相容的介质。

化妆上可接受的介质可以是醇的、含水的或水-醇的介质。因而,所述介质可以特别仅包括水或醇或者水和一种或多种化妆上可接受的溶剂如 C₁-C₄ 低级醇、多元醇单醚和它们的混合物的混合物。优选地,所述醇是乙醇。

根据本发明的化妆品组合物可以是膏、摩丝、凝胶或头发调理剂的形式。

优选地,根据本发明的组合物是在 25°C 用 Thermoelectron RS600 流变仪在剪切速率为 1 s⁻¹ 下测量的粘度为至少 500 cps 的凝胶形式。

所述化妆品组合物可以利用来自 Thermoelectron 的 RS600 流变仪在剪切速率为 1 s⁻¹ 下测量,一般具有在 25°C 下 500-500 000 cps 的粘度,优选在 25°C 下粘度在 500 和 100 000 cps 之间,还更优选在 25°C 下粘度在 500 和 50 000 cps 之间。

也可以将根据本发明的化妆品组合物包装在泵-分配器瓶中或者在化妆品中是普通的气雾剂装置。

根据本发明的气雾剂体系中使用的推进剂可以选自空气、氮气、二氧化碳、二甲醚、C₃至C₅烷烃和1,1-二氟代乙烷和它们的混合物。

本发明也可以涉及包含上述组合物的气雾剂装置和用于分布这个组合物的装置。

本发明也涉及用于处理头发的化妆方法例如定型，其包括：将有效量的上述组合物涂敷到湿的或干的头发，并且任选在任选的留存时间之后或任选的干燥之后漂洗所述头发。

本发明也涉及化妆品护发组合物的用途。

下面给出实施例作为本发明非限制性的说明。

实施例

从下列化合物制备根据本发明的组合物(A)：

组合物 A

Styleze W20 ⁽¹⁾	2 %
十六烷醇	4 %
甘油	5 %
氨基封端的聚二甲基硅氧烷	1.5 %
十六烷基三甲基氯化铵	1 %
羟丙基瓜耳胶	1 %
硬脂酸甘油酯	1 %
聚乙烯基吡咯烷酮	3 %
防腐剂	适量 %
水	适量加至 100 %

⁽¹⁾ 由 ISP 公司以名称 Styleze W20 出售的乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺/月桂基二甲基氨基丙烯酸酰胺丙基氯化铵三元共聚物

从下列化合物制备根据本发明的组合物(B):

组合物 B

Styleze W20 ⁽¹⁾	5 %
十六烷醇	4 %
甘油	10 %
氨基封端的聚二甲基硅氧烷	1.5 %
山箭基三甲基氯化铵	1 %
防腐剂	适量%
水	适量加至 100 %

⁽¹⁾ 由 ISP 公司以名称 Styleze W20 出售的乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/月桂基二甲基甲基丙烯酰胺丙基氯化铵三元共聚物

从下列化合物制备根据本发明的组合物(C):

组合物 C

Styleze W20 ⁽¹⁾	4 %
十六烷醇	4 %
甘油	5 %
氨基封端的聚二甲基硅氧烷	2 %
山箭基三甲基氯化铵	1.5 %
Laureth-4	0.5 %
矿物油	2 %
防腐剂	适量%
水	适量加至 100 %

⁽¹⁾ 由 ISP 公司以名称 Styleze W20 出售的乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺/月桂基二甲基甲基丙烯酸酰胺丙基氯化铵三元共聚物

从下列化合物制备根据本发明的组合物(D):

组合物 D

Styleze W20 ⁽¹⁾	0.5 %
十六烷醇	4 %
甘油	3 %
十六烷基三甲基氯化铵	1 %
二甲基硅油醇(dimethiconol)	2 %
防腐剂	适量%
水	适量加至 100 %

⁽¹⁾ 由 ISP 公司以名称 Styleze W20 出售的乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺/月桂基二甲基甲基丙烯酸酰胺丙基氯化铵三元共聚物

根据本发明的化妆品组合物中每一种化合物的百分比都是由活性材料相对于所述组合物的总重量计算的。

将组合物(A)至(D)涂敷到欧洲人头发。

观察到根据本发明的组合物具有良好的铺展性质和满意的粘度。

这些化妆品组合物同样可以以满意的方式使头发变柔顺。