

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

A61K 7/32
C08F 8/44



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95192934.8

[43]公开日 1997年4月16日

[11] 公开号 CN 1147763A

[22]申请日 95.4.6

[30]优先权

[32]94.4.7 [33]GB[31]9406854.1

[86]国际申请 PCT/GB95/00800 95.4.6

[87]国际公布 WO95/27473 英 95.10.19

[85]进入国家阶段日期 96.11.6

[71]申请人 吉莱特公司

地址 美国马萨诸塞

[72]发明人 B·E·考斯顿

F·C·贝恩斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 任宗华

权利要求书 8 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 成膜抑汗聚合物

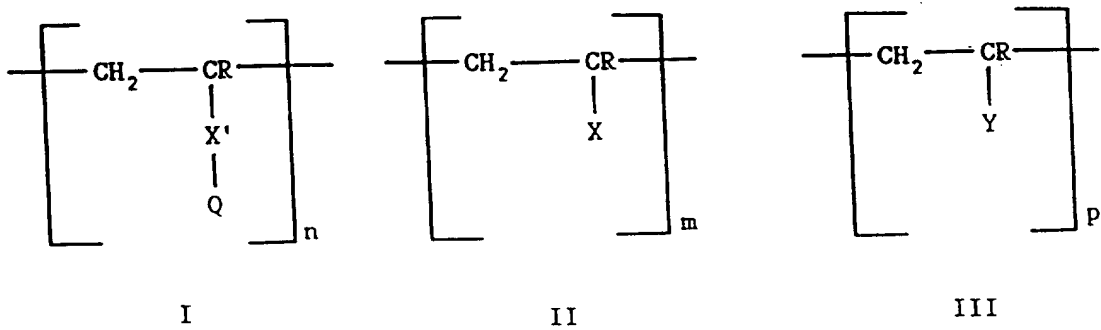
[57]摘要

新型具有碳主链和含季氮原子侧基的成膜聚合物，该季氮原子上至少一个取代基是疏水的，并含至少 8 个碳原子，该聚合物具有抑汗性能。为用作抑汗剂而将其溶于或悬浮在有少量水的非水载体中。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1.一种成膜的聚合物包括通式如下的单元:



其中

X 是可以与胺反应直接季铵化的基团或自身含有可季铵化的氮原子;

$X^1 - Q$ 是季铵化的 X 基团, Q 是季铵化含氮基团, 并且可以没有 X^1 。

Q 至少含有一个季铵化氮原子, 该氮原子上至少有一个含至少 8 个碳原子的疏水性取代基;

Y 是不能直接季铵化和不含有可季铵化氮原子的任何原子或基团。

R 是氢或烷基;

m 和 p 各自可以是零或一整数;

(n+m+p) 为 20 ~ 2000 ;

$n/(n+m+p)\%$ 为 1 % 至 100 % ;

其中: 聚合物可以包含两种或多种式 I, 式 II 和/或式 III 的不同单元。

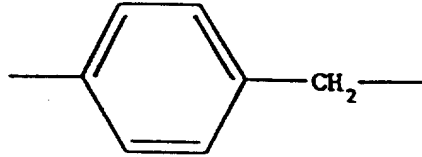
2.根据权利要求 1 的聚合物, 其中在式 I 的单元中, X^1 是亚烷基羰氧基、羰基氧亚烷基或亚芳基或芳基亚烷基。

3.根据权利要求 2 的聚合物, 其中 X^1 的通式为 $- OCOCH_2 -$ (氧与 CR 基团相接) 和 R 是氢或甲基。

4. 根据权利要求 2 的聚合物, 其中 X^1 是羰基氧亚乙基氧亚乙基(羰

基与 CR 基团相接) 和 R 是甲基。

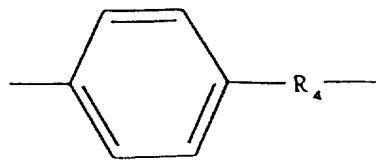
5. 根据权利要求 2 的聚合物, 其中 X^1 的通式为



(CH_2 - 与 Q 相接) 和 R 是氢。

6. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中在式 I 的单元中,

X^1 选自: $-\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}_4 -$ $-\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}_4 -$
 $-\text{CO} -$



$-\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}_4 - \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}_4 -$

$-\text{R}_4 - \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}_4 -$

$-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{COR}_4 -$

$-\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}_4 \cdot \text{OR}_4 \cdot \text{OCOR}_4 -$

$-\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{R}_4 -$

其中: 每一 R_4 独立地是亚烷基。

7. 根据权利要求 6 的聚合物, 其中 R_4 是有 1 至 6 个碳原子的亚烷基。

8. 根据权利要求 7 的聚合物, 其中 R_4 是亚甲基或亚乙基。

9. 根据权利要求 1 至 8 任一项所述的聚合物, 其中所述至少一种氮原子上的一个取代基是取代或非取代烃基, 包含有 8 至 25 个碳原子。

10. 根据权利要求 9 的聚合物, 其中所述至少一个取代基是一种被至少一种卤化物、胺、硝酸盐、羟基或芳基取代的烃基。

11. 根据权利要求 9 或 10 的聚合物, 其中烃基是线性的和饱和的。

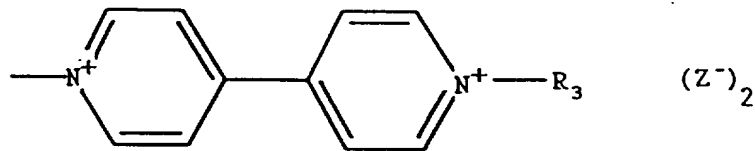
12. 根据权利要求 11 的聚合物, 其中烃基有 12 至 18 个碳原子。

13. 根据权利要求 12 的聚合物, 其中烃基是十二烷基, 十六烷基或硬脂基。

14. 根据权利要求 1 至 8 任一项的聚合物，其中 Q 选自：

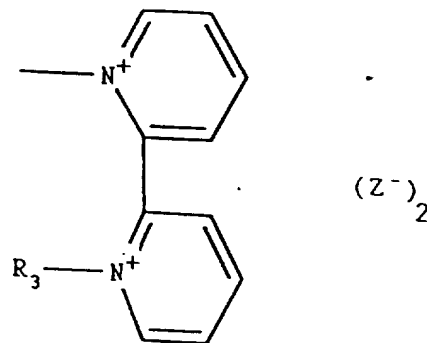
(a) $-NR_1R_2R_3Z^-$ 其中 R_1 和 R_2 是相同或不同的基团，每个基团各自是 1 至 8 个碳的已被取代或未被取代的烃基。 R_3 是 8 至 25 个碳的已被取代或未被取代的烃基， Z^- 是阴离子；

(b)



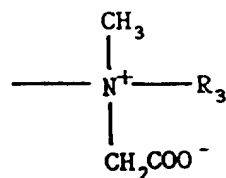
其中 R_3 和每个 Z^- 各自独立地如上述 (a) 定义的；

(c)



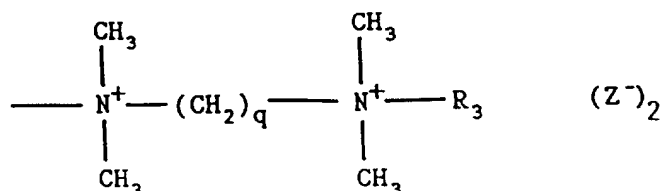
其中 R_3 和每个 Z^- 各自独立地如上述 (a) 定义的；

(d)

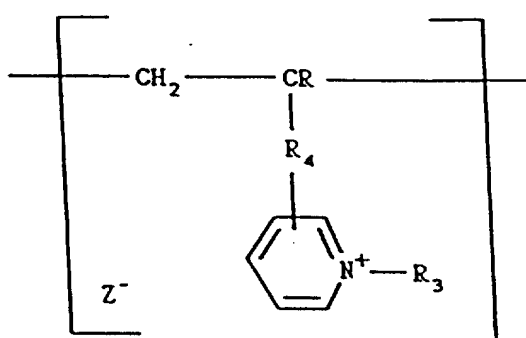


其中 R_3 如上述 (a) 定义的；

(e)

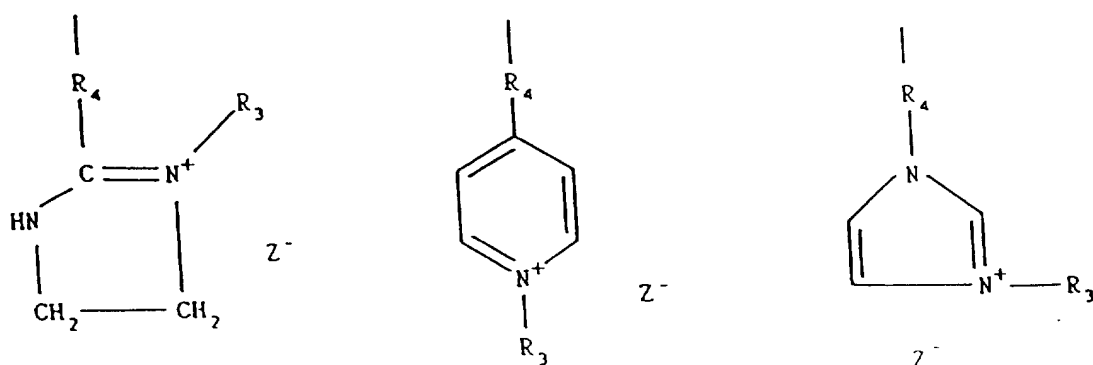


- 其中 R_3 和 Z^- 各自独立地如上述(a)所定义, 并且 q 是从 2 至 10。
15. 根据权利要求 14 所述的聚合物, 其中 R_1 和 R_2 是烷基。
16. 根据权利要求 14 或 15 所述的聚合物, 其中 R_3 是线性饱和烃基。
17. 根据权利要求 16 的聚合物, 其中 R_3 是一种 C_{12} 至 C_{18} 的基团。
18. 根据权利要求 14、15、16 或 17 的聚合物, 其中 Z^- , 如果存在的话, 是一种卤化物。
19. 根据权利要求 14 至 18 任一项的聚合物, 其中 q 是 2, 3 或 4。
20. 根据权利要求 1 的聚合物, 它包括下式的通式 I 单元:



其中: R 是氢或一种烷基, R_4 是一个单键或一个亚烷基, R_3 是疏水的并含有至少 8 个碳原子, Z^- 是阴离子。

21. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中通式 I 的单元中, $X^1 - Q$ 选自



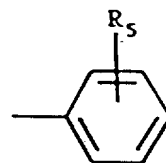
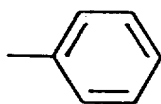
其中 R_4 是单键或亚烷基, R_3 是疏水的并含有至少 8 个碳原子, Z^- 是阴离子。

22. 根据上述任何权利要求的聚合物:

它包括通式 III 的单元, 其中 Y 选自:

$-H$; $-OH$; $-CONH_2$; $-CO.O.R_4.OH$;

$-R_4OH$; $-CONHR_4OH$;



$-CO.O.R_5$; $-CO.O.R_4.O.R_4.OH$;

其中 R_4 是亚烷基, R_5 是烷基。

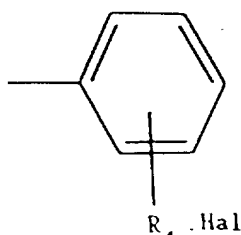
23. 根据权利要求 22 的聚合物, 其中 R_4 和 R_5 都包含 1 至 6 个碳原子。

24. 根据权利要求 23 的聚合物, 其中 R_4 是亚甲基或亚乙基。

25. 根据权利要求 1 的聚合物, 它包括通式 II 的单元, 其中 X 选自:

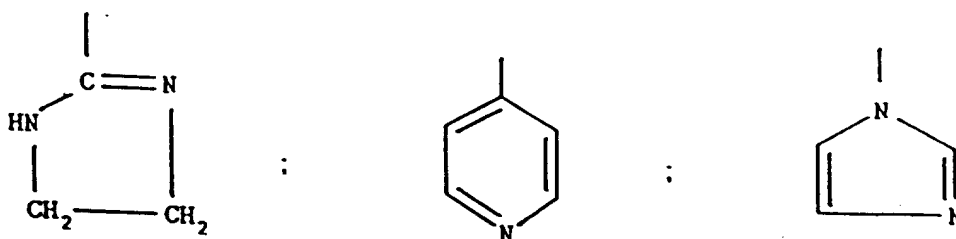
$-Hal$; $-R_4Hal$; $-O.CO.R_4.Hal$

$CO.O.R_4.Hal$; $-CO.Hal$;



$CO.O.R_4.OCOR_4Hal$;

$CO.NH.O.CO.R_4Hal$;



其中， R_4 是亚烷基， Hal 是卤素。

26. 根据权利要求 25 的聚合物，其中 R_4 含有 1 至 6 个碳原子。

27. 根据权利要求 26 的聚合物，其中 R_4 是亚甲基或亚乙基。

28. 根据上述任何权利要求的聚合物，它是含有至少两种单体的共聚物。

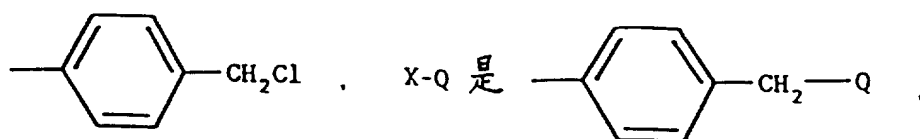
29. 根据权利要求 1 至 28 中任何一项的聚合物，它包含两种或多种通式 I 不同的单元。

30. 根据权利要求 1 至 29 中任何一项的聚合物，其中： $(n+m+p)$ 为 200 至 500。

31. 根据权利要求 1 的聚合物，其中 X 是 $-\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ ， $\text{X}^1 - \text{Q}$ 是 $-\text{OCOCH}_2 - \text{Q}$ ， Y 是 OH ，和 R 是氢。

32. 根据权利要求 1 的聚合物，其中 X 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2 - \text{Cl}$ ， $\text{X}^1 - \text{Q}$ 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2 - \text{Q}$ ， Y 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ， R 是氢。

33. 根据权利要求 1 的聚合物，其中 X 是



P 是 0。

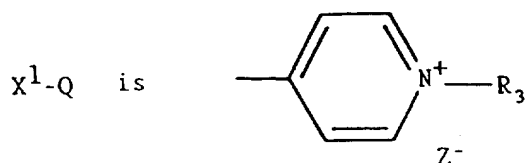
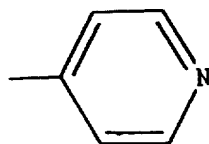
34. 根据权利要求 1 的聚合物，其中 X 是 $-\text{OCOCH}_2\text{Cl}$ ， $\text{X}^1 - \text{Q}$ 是 $-\text{OCOCH}_2 - \text{Q}$ ， Y 是 H 和 R 是氢。

35. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中 X 是 $-\text{OCOCH}_2\text{Cl}$, $\text{X}^1 - \text{Q}$ 是 $-\text{OCOCH}_2 - \text{Q}$, Y 是苯基和 OH, R 是氢。

36. 根据权利要求 31 至 35 中任一项的聚合物, 其中 Q 是硬脂基二甲氨基或是十二烷基二甲氨基基团。

37. 根据权利要求 31 至 35 中任一项的聚合物, 其中存在两种不同的 Q 基团。

39. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中 X 是



R 是氢

式中 R_3 是 $\text{C}_8 - \text{C}_{25}$ 的疏水取代基, Z^- 是卤化物。

40. 根据权利要求 1 - 39 任一项的聚合物, 其中 $n/(n+m+p)\%$ 为 25% - 95%。

41. 根据权利要求 40 的聚合物, 其中 $n/(n+m+p)\%$ 为至少 75%。

42. 一种抑汗剂组合物, 作为主要的或仅有的活性抑汗剂成分, 它含有权利要求 1 - 41 任一项所述的成膜聚合物和可与少量水混合的化妆可接受的非水载体。

43. 根据权利要求 42 的组合物, 它含有少于 5% (重量) 的铝抑汗剂。

44. 根据权利要求 42 的组合物, 它不含铝。

45. 根据权利要求 42、43 或 44 的组合物, 其中所述非水载体是醇、二元醇、丙三醇、碳酸亚丙酯、或挥发性硅氧烷或它们的两种或多种混

合物。

46.根据权利要求 45 的组合物，其中非水载体是乙醇、丙二醇、丁二醇、二丙二醇、碳酸亚丙酯、丙三醇或挥发性硅氧烷，或它们的两种或多种混合物。

47.根据权利要求 42 - 46 任一项的组合物，它含有 1% - 20% (重量) 的成膜聚合物。

48.根据权利要求 47 的组合物，它含有 6% - 10% (重量) 的成膜聚合物。

49.根据权利要求 42 - 48 任一项的组合物，其中非水载体含有多至 30% (体积) 的水。

50.根据权利要求 42 - 48 任一项的组合物，其中非水载体是与少量水的混合物，水量应低到足以使组合物为清液或稳定分散液。

51. 根据权利要求 42 - 50 任一项的组合物，它是分散液形式，其中分散相平均粒径为 5 - 10 微米。

52. 根据权利要求 42 - 51 任一项的抑汗剂组合物，为棒状、卷状、凝胶、膏体或气溶胶。

52. 根据权利要求 1 - 41 任一项所述成膜聚合物的溶液或分散液作为抑汗剂的应用。

说明书

成膜抑汗聚合物

本发明涉及成膜聚合物及其作为抑汗剂的应用。

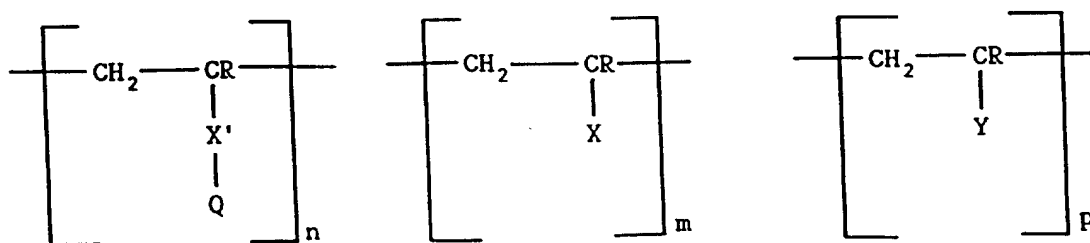
众所周知，多年来碱式氯化铝 (ACH) 用作抑汗剂材料，含有 ACH 的产品一般现有的是如气溶胶、棒状、卷状、凝胶和膏体等形式。尽管 ACH 是一种十分有效的抑汗剂，但是它也有缺陷并一般地令人担心含铝材料用作此目的的满意程度。

WO93/24105 描述了典型的抑汗剂组合物，主要含有有效抑汗量的无毒非水溶性吸着成膜聚合物。优选的一种聚合物是由烷基烯属酰胺/烯属酸或酯的共聚物单独组成或与线性 PVP - α - 链烯共聚物或其它非水溶性聚合物组合而成。据报道，上述组份通过在皮膜表面形成水不溶性附着薄膜起到抑汗的作用。介绍了它们可以与 CH 共用或单独使用。

过去很多报道描述了将成膜聚合物用在皮膜上可以具有不同用途。然而要通过这种方式达到良好的抑汗作用是十分困难的。不但抑汗效果难以掌握，而且很难解决将适当直接性(substantivity)聚合物提供在皮肤上以达到在使用时聚合物在适当位置上保持这个重要问题。

我们现在发明了一些本身新型的成膜聚合物。当应用于皮肤时，具有优异的直接性并能产生良好的抑汗作用。

本发明的一个方面提供了一种成膜聚合物，包括通式如下的单元：



其中：

I

II

III

X 是可以与胺反应直接季铵化或自身含有可季铵化的氮原子；

$\text{X}^1 - \text{Q}$ 是季铵化的 X 基团，Q 是季铵化氮基团，可以没有 X^1 。

Q 至少含有一个季铵化氮原子，该氮原子上至少有一个含至少 8 个碳原子的疏水性取代基。

Y 是不能直接季铵化和不含有可季铵化氮原子的任何原子或基团；

R 是氢或烷基（烷基优选含 1 至 6 个碳原子的烷基）；

m 和 p 各自可以是零或一整数；

(n+m+p) 为 20 ~ 2000，优选为 20 ~ 1000；

n/(m+n+p)% 在 1% 至 100%，优选 25% 至 100%。

其中聚合物可以包含两个或多个式 I，式 II 和/或式 III 的不同单元。

这些聚合物作为抑汗剂是有用的，同时本发明也包含一种抑汗剂组合物，包括主要的或单独的活性抑汗剂成份与本发明的一种成膜聚合物及一种化妆可接受的无水载体，该载体可以与少量水份混合。

在本发明组合物中，X 基团是一种或含有可季铵化氮原子，或可以与胺反应直接季铵化的基团。如果需要，胺可以自身成为季铵化形式。

本发明的组合物中可以含有少量（通常少于 5% 重量）铝抑汗剂。但是，一般情况下，铝抑汗剂的存在会减小该组合物的效用，我们优选的组合物不含铝。组合物可以是例如气溶胶、固体棒、卷状、凝胶或膏状制剂等形式。

欧洲专利 0141269 描述了氧链上连有季铵或叔胺侧基的聚乙烯醇聚合物经在化妆品和药剂配方中制成洗涤剂或油膏涂在皮肤上以减少水分的损失。一般地，聚合物减少水分损失的功能是通过在皮肤表面形成一层薄膜实现的。这层薄膜可以减少水分透过表皮损失。然而，这是一种与 ACH 的抑汗作用不同的作用。抑汗剂的作用是阻止或明显减少汗腺排出的水份，这远多于透过表皮的水分损失两个甚至多个数量级。因此，已知用作减少透过表皮的水分损失的成膜聚合物不能期望同时具有任何显著的抑汗效果。EPA 0141269 中，在含有常规量 ACH 的抑汗剂组合物中，聚乙烯醇衍生物用量为 0.5~5%（重量），一个例子是：4% 的组合物中聚合物含 57% 的 Al Zr tetrachloro-hydrex-Gly Rezol 36G(Reheis)。这与本发明组合物是十分不同的，其由于 ACH 含量高于约 5% 以致减弱了抑汗效能。

另外，EP - A - 0141269 中所述的聚乙烯醇是可水溶或水分散性

的，因而它们将起减少透过表皮水分损失的功能，并与常规的水基化妆品和个人护肤品可相容。相反，用于本发明中的聚合物是完全非水溶性或水不分散的，需用醇或其它无水溶剂载体。实际上，在高含水量下，分散体是不稳定的。

本发明中的聚合物，很重要的是要在季氮原子上有一个相应较大的疏水性取代基（至少八个碳原子）。疏水性取代基的作用是在聚合物用作抑汗剂时，遇水即引起聚合物改变形状。据认为，改变形状用以压迫离子基团可以显著提高对人的皮肤的直接性（Substantivity）。本发明的聚合物具有良好的直接性而显示出突出的抑汗效果。

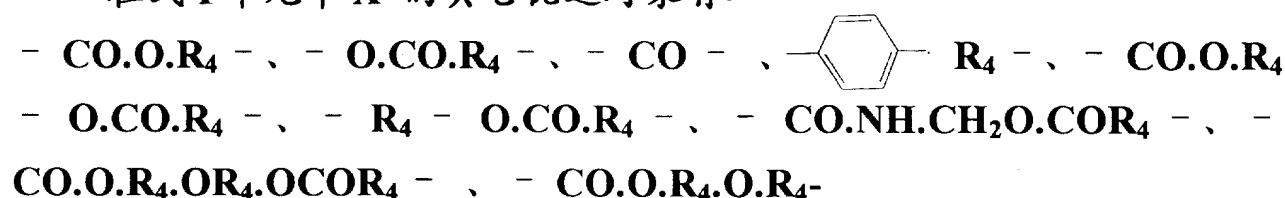
季氮基上优选的取代基是一种含 8 ~ 24 个碳原子的取代或非取代的烃基。取代基包括如卤素、氨基、硝酸盐、羟基或芳基等取代基。更优选烃基基团是一种线性饱和基团，最好是烷基，特别是 12 至 18 个碳原子的烷基，如十二烷基或十八烷基。可以理解，抑汗剂的含意是当一种物质应用在皮肤上作为抑汗剂时应减少至少 20 % 的润湿。（联邦记录 1978 年 10 月 10 日（43FR46694）和联邦记录 1982 年 8 月 20 日（162FR36492））。

习惯上，抑汗剂一般配制成卷状、棒状、气溶胶、凝胶或膏体等。按照这样的配方生产，有效抑汗剂一般优选为溶液。作为选择，还可使用分散液，条件是它是相对稳定的。因为本发明中的成膜聚合物一般不溶于水，而溶于或分散于化妆品能允许的非水载体中。成膜聚合物量一般占 1 % 至 20 %（重量），优选在 6 % 至 10 %（重量）。适用的载体有单醇如乙醇；二元醇如丙二醇、二丙二醇、丁二醇、三元醇如甘油，亚丙基碳酸酯，挥发性硅氧烷包括如环硅氧烷。线性硅氧烷和低分子量 dimethicones。还可包括一些水，条件是该组合物要保持为溶液或稳定的分散液。而加入过多的水分将使分散液不稳定。可允许的含水量随不同聚合物而改变并与非水载体有关，含水量可以低为 1 %，高至 30 % 或更多。然而，通常含水量少于非水载体的量，即与其相比，水量是次要的量。在任何特定情况，由常规性试验给出含量限制。在最终的制剂中，优选含有一些水分。

在本发明中的分散液的情况，分散相粒子大小优选在 5 至 10 微米。

精确地选择成膜聚合物不是关键的。优选的聚合物是那些式 I 单元中， X^1 是亚烷基羰基氧基团、羰基氧亚烷基或亚芳基或芳基亚烷基的聚合物。优选 X^1 有 $-OCOCH_2-$ 结构式（氧原子键接在 $-CR-$ 基团上）和 R 是氢原子或甲基；或者 X^1 是羰基氧亚乙基-氧亚乙基基团（碳原子键接在 $-CR-$ 基团上和 R 是甲基；或者 X^1 是苯甲基（苯甲基 CH_2- 键接在 Q 上），R 是氢。这些聚合物可以得自于不同的物质如聚乙烯醇、卤代烷基聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸羟烷基酯。使用氯乙酸酯可将卤素引入羟基侧链中，然后卤素季铵化。

在式 I 单元中 X^1 的其它优选对象有：



其中每个 R_4 各自独立地是亚烷基。 R_4 优选是最多为 6 个碳原子的亚烷基，最好是亚甲基或亚乙基。

本发明的成膜聚合物中如上定义的 X^1 基团可以从许多已知的聚合物制得，包括如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸卤代烷基酯、聚丙烯酰氯、氯甲基聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸羟烷基酯、多糖、聚烯丙基醇、聚 N-羟甲基丙烯酰胺、聚丙烯酸烷基酯、聚甲基丙烯酸烷基酯和聚甲基丙烯酸缩水甘油酯。这些已知聚合物的侧基可以通过不同的方式转变成本发明中的 X^1-Q 侧基。这对于本技术领域人员是清楚。例如：

(a) 可以通过曼尼期反应将聚丙烯酰胺上的酰氨基 NH_2 季铵化。

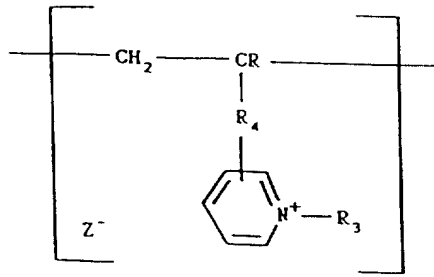
(b) 那些侧基中有卤素的已知聚合物可以通过与胺反应而直接季铵化。

(c) 那些侧链中有羟基（或环氧基）的聚合物可以转化成氯乙酸酯（或等当量的卤羧酸酯）衍生物，然后季铵化。

(d) 有羧基酯基的聚合物能与如二元醇进行酯基转移，然后可以象 (c) 中那样处理。这些工艺仅仅是例子。

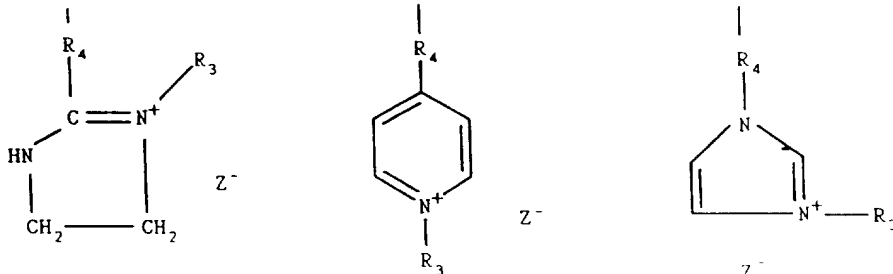
本发明中的聚合物当然也可以由已知的侧链中至少含有一个可季铵化的氮原子的聚合物制备。这些已知的聚合物包括例如聚乙烯基吡啶、咪唑啉聚合物和聚乙烯咪唑。本发明的聚合物包括：

(i) 聚合物包含通式如下式 I 单元。



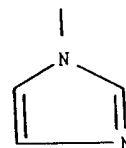
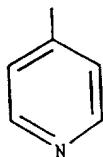
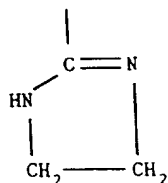
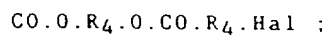
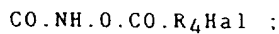
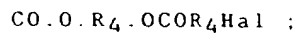
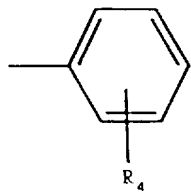
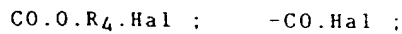
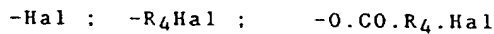
其中 R 是氢原子或烷基。R₄ 是单键或亚烷基，R₃ 是含有至少 8 个碳原子的疏水性基团，Z⁻ 是阴离子。

(ii) 在式 I 单元中，X¹ - Q 选自如下基团的聚合物：



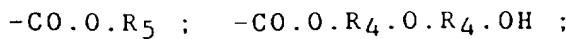
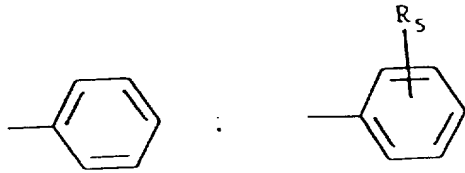
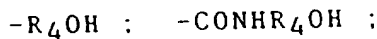
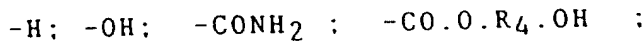
其中 R₄ 是单键或亚烷基，R₃ 是含有至少 8 个碳原子的疏水基，Z⁻ 是阴离子。

本发明优选聚合物是含有式 II 单元的聚合物，式 II 中的 X 选自



其中 R_4 是亚烷基，Hal 是卤素，优选氯或溴。优选 R_4 含有 1 至 6 个碳，最好是亚甲基或亚乙基。

本发明的聚合物中， m 和 p 可以各自独立为 0。一般地， m 和 p 都不为 0。当 P 不为 0 时，较好的式 III 单元包括其中 Y 选自



的那些式 III 单元。其中 R_4 是亚烷基， R_5 是烷基。优选 R_4 和 R_5 同时含有 1 至 6 个碳原子， R_4 最好是亚甲基或亚乙基。

本发明的季铵化聚合物中，其季氮原子上有一个长链取代基，例如一个有 8 个或 8 个以上，最好是 8 至 25 个碳原子的取代基。任何具有 8 个或 8 个以上碳原子的烃基都可以采用。优选的取代基是 C_{12} （十二烷基）、 C_{16} （十六烷基）和 C_{18} （十八烷基），但是其它取代基亦可使用，如烷芳基。优选的 R_1 和 R_2 取代基是烃基，例如具有 1 至 8 个碳原子的烷基。优选甲基，但是其自身可根据要求有取代基。烃基上可能的取代基有卤素、氨基、硝基、羟基或芳基。

然而，不考虑氮原子上的三个取代基的特定对象的选择，重要的是三个基团要共同起到疏水作用促进如前所述聚合物的直接性。如果取代基过大形成对季铵离子的空间位阻，可能影响对皮肤的直接性。一般地，这些基团中的两个相对于含至少 8 个碳原子的主疏水基而言为较小基团。

季铵化氮原子可以直接连在聚合物的主链上，但是通常是键接在主链的一个支链上。为了促进季铵基团的形成和稳定，侧链上最好含有一些失电子原子或基团。因此，如上所述，侧链可以由卤代羧酸盐例如卤代醋酸盐在卤素位置上取代季铵氮原子形成。其它的卤代支链也可以用于制备季铵化化合物，如对-氯甲基单元。

支链也可以是芳族叔胺，如 2-吡啶基或 4-吡啶基或脂族胺，如

二烷基氨基乙基酯和由卤代烷基生成的季铵化物。

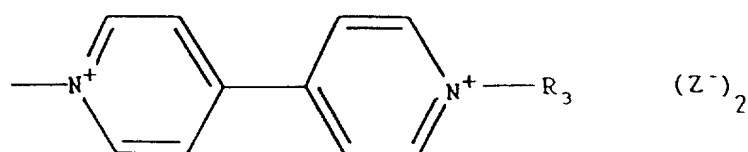
支链可以是醇或酯类，季铵的加入方法既可是由季铵化环氧开环加成的碱或路易斯酸催化方法，或是以过渡金属催化剂催化三烷基氧-卤化铵的酯基转移反应方法。

聚合物主链性质并不关键，但是不应该含有与最终使用的 polyquat 不相容的取代基。一种相当优选的材料是可由 OH 基与侧链相连的聚乙烯醇。

本发明中的成膜聚合物中，优选 Q 基选自以下基团：

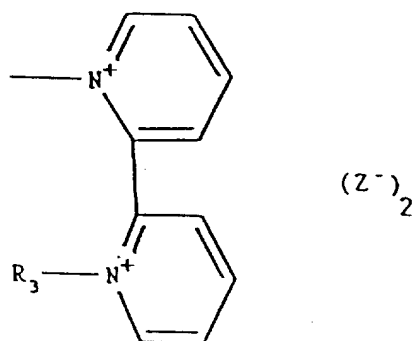
(a) $-NR_1R_2R_3Z^-$ 其中 R_1 和 R_2 是相同或不同的基团，每个基团各自是 1 至 8 个碳的已被取代或未被取代的烃基。 R_3 是 8 至 25 个碳的已被取代或未被取代的烃基， Z^- 是阴离子。

(b)



其中 R_3 和每个 Z^- 独立地是如(a)中所定义；

(c)

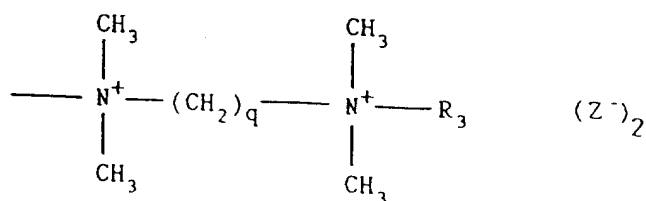


其中 R_3 和每个 Z^- 独立地是如(a)中所定义；



其中 R_3 如 (a) 中所定义;

(e)



其中 R_3 和每个 Z^- 独立地是如(a)中所定义; q 为 2 至 10。

优选 R_1 和 R_2 都是烷基, R_3 是线性饱和烃基, 优选是 C_{12} 至 C_{18} 的直链饱和烃基。上述通式和所有说明书及权利要求书中的 Q 、 Z^- 优选是卤化物离子, 最好是氯或溴。

在上述二季铵化物 (e) 中 q 优选是 2, 3 或 4。

本发明中使用的成膜聚合物可具有非常高的抑汗效果。效果可以由标准的前臂出汗降低试验和标准的 FDA 腋窝出汗降低试验 (联邦标准 1982 年 8 月 20 日 (162FR36492) 测试。例如, 我们发现在醇水分散液 (30% 水) 中, 浓度为 3% (重量) 的效果要优于传统的含 20% ACH 的溶液。在不同聚合物中, 其效果有所变化。一般, 效果随着季氮取代基的链长增加而提高。效果也有随组份中水含量增加而提高的趋势。

本发明的季铵化聚合物中不必每个侧链 (或主链上的侧基) 都季铵化。随着季铵化程度的增加, 效果逐渐提高, 但是令人满意的有效抑汗作用可由较低季铵化作用实现。季铵化程度可以低至 1%, 但是, 一般优选约 25% 至 95% 或更多, 优选的是至少 75%, 最好是至少 85%。

季铵化聚合物材料可以根据它们的精细结构按上述多种途径制备。然而, 一般是使有适宜反应性侧链的聚合物与叔胺反应。如聚氯醋酸乙酯可以与硬脂酰二甲胺反应制备抑汗剂 polyquat 硬脂基二甲胺季铵化

聚氯乙酸乙烯酯。聚氯乙酸乙烯酯可以由聚乙烯醇与氯乙酰氯反应制成。本领域熟练人员了解这些反应类型，在此不再赘述。

如上所述，polyquat 的抑汗效果由于水的存在而提高。因此，优选在可能有水的配方中使用 polyquat 抑汗剂。因此，我们愿意在卷状、膏体、凝胶和棒状配方中使用，而不用于气溶胶中。

本发明的聚合物分子量可有非常宽的范围，但是我们愿意使用其 $(m+n+p)$ 在 20 至 2000 个单元，最好在 200 至 1000 个单元的聚合物。如果取代程度为 25%，聚合物中 25% 的单元为上述通式 I。而在极高取代程度下（如 95%）则实际所有的聚合物结构单元都是通式 I 的单元。

在同一聚合物中可以含有两种或多种不同的通式 I 的基团，如混合 polyquats。这些聚合物通常在季铵化过程中用两种不同的胺制备。这在获得杀菌效果上特别有用。

本发明中的聚合物可以是均聚物或由两种或多种单体制备的共聚物。使用共聚物的优点是能够获得与所需成膜聚合物更接近的性质。例如，聚乙烯醇通过由乙烯醇和乙烯共聚制备，则更柔软。本发明的最终聚合物由乙烯衍生的单元是其中 Y 是氢原子的通式 III 的单元。

为了用本发明中的成膜抑汗聚合物配制成一种常规的抑汗剂配方，将本发明中的一种组合物与配方中的其它成分混合。进行此混合的多种方式对本技术领域的技术人员是很明显的。例如，棒状可以用皂凝胶、蜡或二亚苄基山梨糖醇产物制成。无需对其做更详细的说明。

为了使本发明更易理解，下面以举例的方式提供实施例。

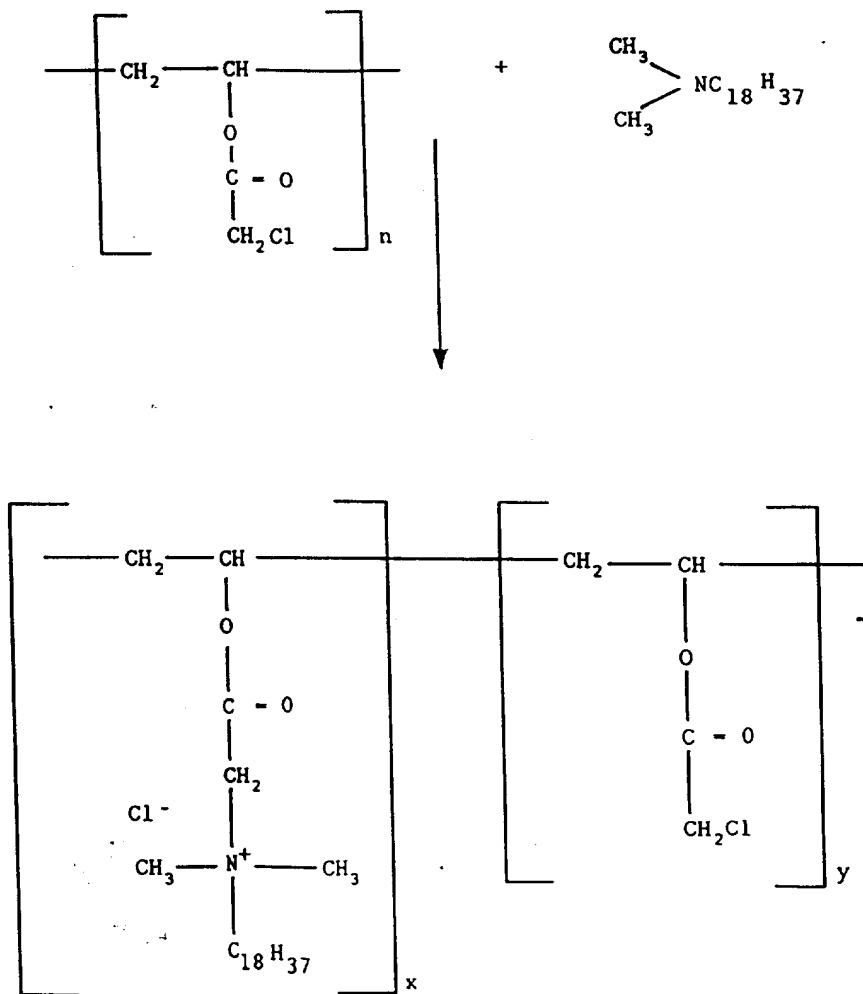
实施例 1：制备羟基聚合物的氯乙酸酯衍生物

适量的含羟基聚合物（0.1mol）中加入 0.3mol 氯乙酰氯和几滴水。在室温无水条件下搅拌 4 小时得到的多相混合物。用醋酸乙酯稀释形成的粘稠均匀混合物。聚合物用过量乙醇沉淀、过滤、减压干燥，得到浅棕色粉末。产率为 75%。

该反应以聚乙烯醇样品进行。所用聚乙烯醇分别是分子量为 9000，14000，22000 和 49000；聚合度接近 200，300，500 和 1100；水解度在 98.4%，88% 和 80%。水解度显示聚醋酸乙烯酯向聚乙烯醇的转化程度。

实施例 2：聚氯醋酸乙烯酯与硬脂基二甲胺（SDMA）的季铵化反应。

季铵化 SDMA 是由聚氯醋酸乙烯酯与硬脂基二甲胺反应制备。



式中 $n=x+y$

聚氯乙酸乙烯酯由实施例 1 所述的分子量为 9000 的聚乙烯醇制备。将此聚氯乙酸乙烯酯 0.1mol 先溶解于 150ml 醋酸乙酯中，向溶液中加入所需要量的硬脂基二甲胺。回流反应 3 小时。析出季铵化聚合物。沥出过量的醋酸乙酯，生成物在室温下与醋酸乙酯研制、过滤和在减压箱中干燥。加入等摩尔量的 SDMA，用氮分析法测定取代约为 88%。元素分析显示 88% 季铵化。

聚氯醋酸乙烯酯与 SDMA 的比值可按 1: 0.5；1: 0.4，1: 0.3，1: 0.2 和 1: 0.1 改变，能够得到不同季铵化程度的产物。使用二甲基甲酰胺代替醋酸乙酯作溶剂时也可以得到相同的结果。

	理论值 (重量%)	实验值 (重量%)
碳	69.0	64.5
氢	11.5	10.3
氮	3.4	3.0

实施例 3: 用十二烷二甲胺代替硬脂基二甲胺重复实施例 2 的实验, 结果相同。

实施例 4: 实施例 2 和实施例 3 中, 不同的 polyquat 溶液的作用做了常规试验并与传统的 ACH 溶液 比较。结果表明: 硬脂基季铵化物比十二烷基季铵化物效果更好, 并且效果随着季铵化程度的提高而增强。一般地, 效果接近 ACH, 应用于人体皮肤的直接性优良。试验结果如下:

polyquat 配方的前臂出汗降低试验效果

		配方 % w/w			有效性 %
聚氯醋酸	聚合物	乙醇	挥发性	水	
乙烯酯			硅氧烷		
SDMA			VS344		
1: 1	8	62	-	30	70.6
	5	65	-	30	64.0
	3.5	66.5	-	30	54.0
	2	68	-	30	17.5
	8	72	-	20	47.8
	8	82	-	10	39.2
	8	62	30	-	45.9
1: 0.5	8	62	-	30	55.3
1: 0.25	8	62	-	30	43.8
聚氯醋酸					
乙烯酯					
DDMA					
1: 1	8	62	-	30	56.6
1: 0.25	8	62	-	30	16.8

聚氯醋酸乙烯酯由聚合度 320 的聚乙烯醇制备。

标准 FDA 烘箱有效性试验

		配方 % w/w			有效性 %
聚氯醋酸	聚合物	乙醇	挥发性	水	
乙烯酯			硅氧烷		
SDMA			VS344		
1:	1	8	62	-	30
					28.4

聚氯醋酸乙烯酯由聚合度 200，水解度 88 % 的聚乙烯醇制备。

实施例 5：由聚甲基丙烯酸 2 - 羟乙基酯的氯乙酸酯衍生物与硬脂基二甲基胺的季铵化

将由聚甲基丙烯酸 2 - 羟乙基酯的氯乙酸酯衍生物 0.01mol 溶解于 100ml 二甲基甲酰胺中。溶液中加入硬脂基二甲胺 0.012mol，在 60℃ 下搅拌 72 小时。聚合物在过量的醋酸乙酯中析出。用新的醋酸乙酯研制两次并减压干燥，得到淡黄色粉末，产率 60 %。

元素分析显示季铵化率为 40 %。

	理论值 (重量%)	实验值 (重量%)
碳	64.8	61.2
氢	10.6	9.5
氮	5.4	2.2

实施例 6：聚(4 - 乙烯基吡啶)与 1 - 溴十六烷的季铵化反应。

在 0.02mol 分子量 5000，聚合度约为 475 的聚(4 - 乙烯基吡啶) 100ml 甲醇的粘性溶液中加入 0.04mol 1 - 溴十六烷，回流搅拌 5 天。减压蒸馏去除溶剂。用二氯甲烷重复溶解和在过量的冷乙醚中析出的方法提纯聚合物。聚合物减压干燥，得到浅棕色粉末，产率 85 %。卤化物分析显示季铵化率 97 %，溴分析 18.9%。(预期值 19.5%)。

实施例 7：聚乙烯基苜基氯与硬脂基二甲胺的季铵化反应

2 克分子量 55000，聚合度约为 360 的聚乙烯基苜基氯，3.9 克硬脂基二甲胺加入到 25ml 乙醇中，加热、回流搅拌 24 小时。用

400ml 丙酮将反应混合析出并离心分离。得到白色粉末并减压干燥至恒重为 5 克。元素分析显示季铵化率 90 %。

	理论值 (重量%)	实验值 (重量%)
碳	77.4	71.8
氢	11.6	10.6
氯	7.9	7.3
氮	3.1	2.7

实施例 8: 聚氯醋酸乙烯酯与硬脂基二甲胺和 4, 4'-联吡啶 N - 苄基溴的共季铵化反应

首先如下进行 4, 4'-联吡啶与苄基溴的单季铵化反应。

将 0.05 摩尔苄基溴滴加到 0.065mol 4, 4'-联吡啶于 100ml 无水丙酮的溶液中, 混合物回流 4 小时。过滤形成的固体, 在乙醚和乙醇的混合液中结晶, 得到纯净生成物, 产率 60 %。

	理论值 (重量%)	实验值 (重量%)
碳	62.2	62.1
氢	4.9	4.7
氮	8.5	8.5

然后在 0.01mol 聚氯醋酸乙烯酯于 100ml 二甲基甲酰胺的溶液中加入单季铵化 4, 4'-联吡啶 (2×10^{-4} mol), 于 50 °C 搅拌 24 小时。(聚氯醋酸乙烯酯是由例 1 中的分子量为 14000, 聚合度约为 300 的聚乙烯醇制备。)然后加入硬脂基二甲胺 (1×10^{-2} mol) 加热和连续搅拌至 48 小时。析出物用醋酸乙酯研制两次, 干燥后得到白色粉末, 产率 75 %。

实施例 9: 聚氯醋酸乙烯酯与硬脂基二甲胺同 N - 十八烷 - N, N, N', N'-四甲基乙二胺溴化物的共季铵化反应

首先, 如下进行 N, N, N', N'-四甲基乙二胺与 1 - 溴十八烷的单季铵化反应。将 1 - 溴十八烷 (0.03 摩尔) 滴加到 N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (0.04 摩尔) 在乙醇 (200 毫升) 中的溶液中。该混合物回流 24 小时, 并且减压除去溶剂, 得到蜡状物质。产率 70 %。

将 N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (2×10^{-4} mol) 加到聚氯乙酸乙烯酯 (0.01mol) 在二甲基甲酰胺 (100 毫升) 中的溶液中, 在 50 °C 下搅拌 24 小时。这种聚氯乙酸乙烯酯由分子量为 14000DP 约为 300, 的聚乙烯醇按实施例 1 的方法制成的, 然后加入硬脂基二甲胺 (1×10^{-2} 摩尔) 并加热和搅拌 48 小时, 将所形成的沉淀物与乙酸乙酯研制 (两次) 并干燥得到白色粉末。产率 75 %。

实施例 10

乙烯醇 - 乙烯共聚物与 SDMA 的季铵化反应

按实施例 1 的方法将乙烯醇 - 乙烯共聚物转变为氯乙酸酯衍生物。

将氯乙酸乙烯酯 - 乙烯共聚物 (0.04 摩尔、乙烯含量 27 摩尔 %) 溶解在二甲基甲酰胺 (150 毫升) 中, 加入硬脂基二甲胺 (0.035 摩尔) 并在 50 °C 下搅拌混合物 72 小时, 形成的这种固体沉淀物与新的乙酸乙酯研制 (两次) 并在减压下干燥得到一种纯白的粉末, 产率 80 %。

实施例 11

苯乙烯 - 烯丙基醇共聚物与硬脂基二甲胺的季铵化反应

将苯乙烯 - 烯丙基醇共聚物 (分子量 1600, DP 约 20) 按实施例 1 的方法转变为氯乙酸酯衍生物。

将苯乙烯 - 氯乙酸烯丙基酯共聚物 (0.04 摩尔, 苯乙烯含量 94 % 摩尔) 溶解在乙酸乙酯 (150 毫升) 中, 加入硬脂基二甲胺 (3×10^{-3} 摩尔) 并在 50 °C 下搅拌混合物 72 小时, 减压除去溶剂, 在二氯甲烷中重复溶解并在过量的冷乙醚中沉淀提纯这种聚合物。减压干燥这种聚合物得到淡黄色粉末, 产率 75 %。

实施例 12

本发明的卷状实例如下:

	%
polyquat (实施例 2)	8.0
Tridosan	0.3

水	1.0
cyclomethicone DC 344	30.0
乙醇	60.7

实施例 13： 本发明的棒状产品的实例如下：

	%
polyquat (实施例 2)	8.00
乙醇	53.95
水	16.45
硬脂醇	14.00
蓖麻油	3.00
滑石	2.20
二氧化硅	1.40
PEG	1.00

实施例 14

本发明的一种气溶胶的实施例如下：

	%
聚氯乙酸乙烯酯/DMA(1： 1)	4
乙醇	74.5
柠檬酸三乙基酯	1.5
CAP30	20