

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00807299. X

C08F 26/06
C08F126/06 C08F 26/08
C08F 26/10 C08F 4/12
A61K 31/79 A61K 7/06
A61K 7/11

[43] 公开日 2002 年 5 月 22 日

[11] 公开号 CN 1350558A

[22] 申请日 2000.4.5 [21] 申请号 00807299. X

[30] 优先权

[32] 1999.5.7 [33] US [31] 09/307,211

[86] 国际申请 PCT/US00/09065 2000.4.5

[87] 国际公布 W000/68282 英 2000.11.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.7

[71] 申请人 ISP 投资有限公司

地址 美国德拉华州

[72] 发明人 J·杰乔维茨 K·-C·刘

R·L·小麦穆伦

T·温克勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 邵 红

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 护理和定型的三元共聚物

[57] 摘要

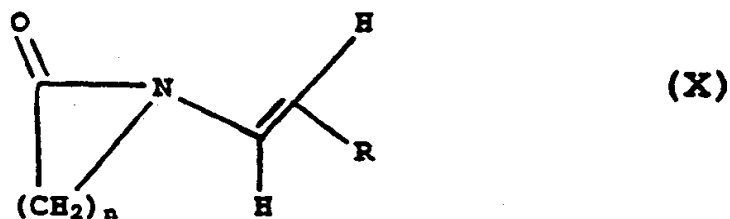
本文所描述的是用于护理/定型的三元共聚物,该共聚物由乙烯基吡咯烷酮(VP),二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺(DMAPMA)和 C₉-C₂₄烷基二甲基氨基-丙基甲基丙烯酸季铵化的单体(QDMAPMA)按限定的组成比例组成。含有这种三元共聚物的头发和皮肤护理组合物显示了有益的低粘性和高抗湿性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

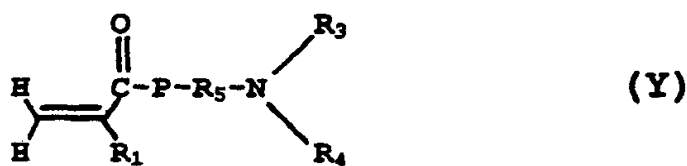
1. 一种包含以下单体的三元共聚物；
X, Y和Z;



5

其中:

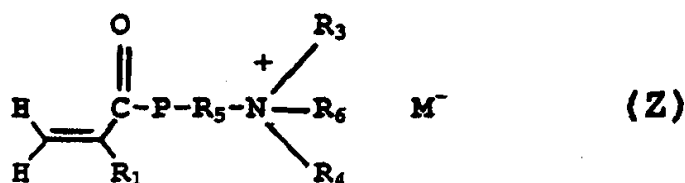
$n = 3 - 6$; R是氢或者 $C_1 - C_5$ 烷基和X的重量百分比为40 - 95 wt %;



10

其中:

P是氧或者 NR_2 ; R_1, R_2, R_3, R_4 各自独立地为氢或者 $C_1 - C_5$ 烷基;
 R_5 是 $C_2 - C_{16}$ 烷基亚烃基; 和Y的重量百分比为0.1 - 55 wt %; 和



15

其中:

P是氧或者 NR_2 ; R_1, R_2, R_3, R_4 各自为氢或者 $C_1 - C_5$ 烷基; R_5 是 $C_2 - C_{16}$ 亚烃基; R_6 是 $C_9 - C_{24}$ 烷基; M是一种卤化物、甲苯磺酸盐或者磷酸盐阴离子; 和Z的重量百分比为0.25 - 50 wt%.

20

2. 按照权利要求1的三元共聚物, 其中:
X是乙烯基吡咯烷酮,

Y是二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺, 和

Z是一种 $C_{12} - C_{18}$ 烷基丙烯酸季铵化的衍生物。

3. 按照权利要求2的三元共聚物, 其中, X是大约60 - 90 wt %, Y是大约5 - 30 wt %和Z是大约1 - 30 wt %。

5 4. 按照权利要求2的三元共聚物, 其中, Z是 C_{12} 烷基季铵化的单体。

5. 按照权利要求1的三元共聚物, 其中, 重均分子量是200,000至2,000,000。

10 6. 按照权利要求5的三元共聚物, 其中所述的分子量是400,000至800,000。

7. 按照权利要求2的三元共聚物, 该共聚物是水溶性的或者可在水中分散的。

8. 按照权利要求1的三元共聚物, 当其浇在一种载体表面上时会形成一种透明的具有抗湿性、疏水性的膜。

15 9. 按照权利要求1的三元共聚物, 该共聚物是表面活性的和对水解稳定的。

10. 按照权利要求1的三元共聚物, 该共聚物是一种均相三元共聚物。

20 11. 一种化妆品组合物, 其中包含约0.1-10wt%权利要求1的三元共聚物。

12. 按照权利要求11的化妆品组合物, 该组合物是头发或者皮肤护理产品。

说明书

护理和定型的三元共聚物

发明背景

5 发明领域

本发明涉及用于头发和皮肤护理组合物的聚合物，更具体地说，是涉及具有有益的低粘性和高抗湿性的护理和定型的三元共聚物。

现有技术

10 VP和DMAPMA的共聚物一直就在广泛地用作头发和皮肤护理组合物中的活性组分。一般来说，这些共聚物是护发剂和洗发香波等产品的适用聚合物，但人们希望能提供新的聚合物，这些聚合物要具有各种个人护理产品中改良的性能特征。

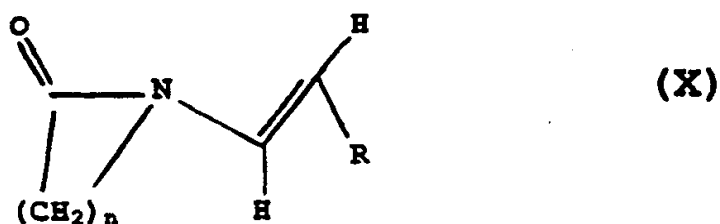
发明概述

15 在此描述的是乙烯基吡咯烷酮 (VP)，二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺 (DMAPMA) 和 $C_1 - C_{24}$ 烷基二甲基氨基丙基甲基丙烯酸季铵化的单体 (QDMAPMA) 按限定组合物比例组成的三元共聚物，该共聚物可用于护发和护肤组合物，其特征在于它的低粘性和高抗湿性。

发明详述

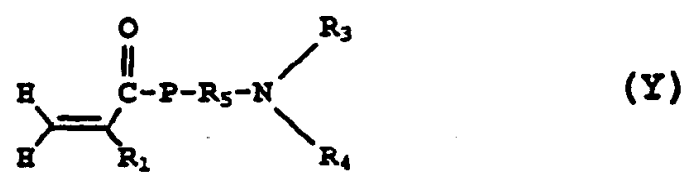
本发明的三元共聚物包含以下X、Y和Z单体，其结构式如下：

20



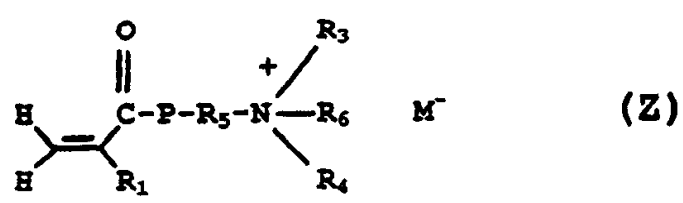
其中：

X是一种乙烯基环酰胺，例如乙烯基吡咯烷酮； $n = 3 - 6$ ；R是氢或者 $C_1 - C_5$ 烷基和X的重量百分比为40 - 95；优选的为60 - 90wt %；



其中：

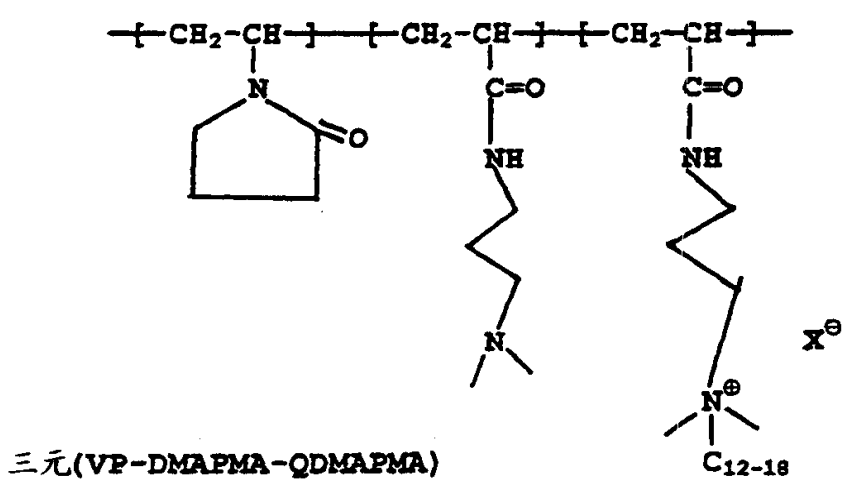
Y是丙烯酸衍生物；P是氧或者NR₂；R₁、R₂、R₃、R₄各自为氢或者C₁-C₅烷基；R₅是C₂-C₁₆烷基亚烃基；和Y的重量百分比为0.1-55 wt %；优选的为5-30 wt %；



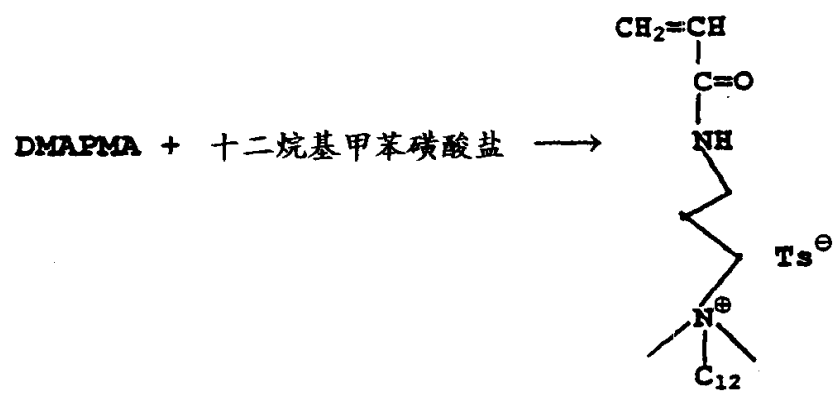
其中：

10 Z是一种丙烯酸的季铵化衍生物；P是氧或者NR₂；R₁、R₂、R₃、R₄各自为氢或者C₁-C₅烷基；R₅是C₂-C₁₆亚烃基；和R₆是C₉-C₂₄烷基；M是一种卤化物、甲苯磺酸盐或者磷酸阴离子；和Z的重量百分比为0.25-50 wt %，优选的为1-30 wt %。

15 本发明的三元共聚物是其疏水性得到改进的其中具有长烷基链的阳离子聚合物。这样一种典型的三元共聚物具有以下结构式：



单体Z可由DMAPMA的甲苯磺酰化方法制备，其反应如下：



在本发明的优选实施方案中，X是乙烯基吡咯烷酮；Y是二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺，和Z是一种C₁₂ - C₁₈烷基丙烯酸季铵化的衍生物；

X是大约60 - 90 wt %，Y是大约5 - 30 wt %和Z是大约1 - 30 wt %；Z是C₁₂烷基季铵化的单体；该三元共聚物的重均分子量是200,000 - 2,000,000；优选的是400,000 - 800,000；它是水溶性的或者可在水中分散的；并且当它浇在一种载体表面上时，可生成一种透明的具有抗湿性、疏水性的薄膜；它是一种表面活性的并且对水解稳定的和均相的三元共聚物。

包含约0.1 - 10Wt%该三元共聚物并具有优越性质的化妆品组合物可以按照本发明方便地制得。

本发明的均相三元共聚物优选的是按照Kou - Chang Liu等人在美国专利5,626,836中所描述的方法制得。

实施例1

十二烷基二甲基甲基丙烯酰亚氨基丙基甲苯磺酸铵的制备。

[DMAPMA - C₁₆ Ts]

将360克十二烷基甲苯磺酸盐和200克DMPMA的混合物在无溶剂情况下慢慢地加热至70℃。在70℃连续搅拌2小时。然后，将反应冷却至室温，固化的产物不经提纯就进一步用于聚合。

实施例2

VP / DMAPMA / DMAPMAA - 季铵化C₁₂ Ts的三元共聚物

将(280 g) N-乙烯基吡咯烷酮(VP)和(1400 g)去离子水加入

到装有气体入口、液体入口、温度计和冷凝器的2公升树脂锅里。用KOH将溶液的pH值调至约7.5。然后引入氮气流，在反应期间，该气流会鼓泡通过溶液。将溶液逐渐地加热到65℃进行Lupersol® 11催化反应，或者加热到78℃进行Vazo® 67引发过程。然后在4小时强烈搅拌下将(17.5 g) DMAPMA和(52.5 g) DMAPMAA - 季铵化C₁₂ Ts连续地和均匀地加入到锅中，以便在整个反应期间使单体VP、DMAPMA和DMAPMAA - 季铵化C₁₂ Ts的相对浓度在预定水平上实际上保持恒定。

当DMAPMA和DMAPMAA - 季铵化(Quat.) C₁₂ Ts加入锅中后，立刻加入催化剂Lupersol® 11 (溶于矿油精的叔丁基过氧化特戊酸盐)或者Vazo® 67 (2,2-偶氮二(2-甲基丁腈))。加入催化剂的速度要使2毫升的lupersol在4小时里完全加完。然后在68℃ (或者如果是vazo 67引发剂就为78℃) 下继续保持溶液3小时。该产物是由VP、DMAPMA和DMAPMAA - 季铵化C₁₂ Ts生成的均相三元共聚物水溶液，其中含有预定的组合物，表明该方法中所用的每一种单体都具有相应的数量并且其中基本上无任何残留的均聚物或者共聚物。该三元共聚物产品的收率基本上是定量的。

实施例1 - 6 VP / DMAPMA / QDMAPMAA - DTs三元共聚物(十二烷基甲苯磺酸盐疏水物)

实施例	组成 (wt%) VP/DMAPMA/ DMAPMAA-Ts	浓度 % w/w	η $\times 10^3$	D	η $\times 10^3$ [cps]	残余物 VP [ppm]	残余物 DMAPMA [ppm]	残余物 HDMAPMA %C ₁₂ OH
1	74/19.3/6.7	10	540	4.7	117	210	<100	0.34
2	74/19.3/6.7	15	560	4.6	163	640	<100	0.58
3	74/19.3/6.7	10	550	4.6	34.6	640	<100	0.58
4*	80/71/12.9	20	-	-	41.4	-	-	-
5*	80/10.36/9.64	20	-	-	35	-	-	-
6*	77/20/3	20	-	-	26.8	-	-	-

* 所用的Vazo 67引发剂

实施例7 椰油基二甲基甲基丙烯酰氨基丙基甲苯磺酸铵的制备

5 将284.4克C₁₆ - C₁₈甲苯磺酸盐和126.7克DMAPMA的混合物在无溶剂情况下慢慢地加热至70℃。在70℃连续搅拌3小时。然后在搅拌下将温度提升至80℃并维持6小时。然后，将反应冷却至室温，固化产物不经提纯就进一步用于聚合。

实施例8 VP / DMAPMA / DMAPMAA C₁₆-C₁₈季铵化Ts的三元共聚物

10 按照实施例2中所述的相同程序进行VP / DMAPMA / DMAPMAA - 季铵化C₁₆ Ts的共聚合反应。

实施例8 - 10 VP / DMAPMA / DMAPMAA - C₁₆ Ts的聚合物(十六烷基甲苯磺酸盐疏水物)

实施例	组成 (wt%) VP/DMAPMA/ DMAPMAA-C ₁₆ Ts	浓度 % w/w
8	74/19.3/6.7	15
9	74/20/6	20
10	77/20/3	20

实施例11 月桂基-二甲基甲基丙烯酰氨基丙基氯化铵的制备

15 将350克DMAPMA和280克氯十二碳烯(1.5:1)的混合物与111.2克水(15%)和6滴浓硫酸一起搅拌。反应混合物加热至95℃并且用氮

气鼓泡通过它，用GC对其转化率进行监测。在24小时之后将反应混合物冷却下来(氯乙烯转化率为95%)，产物不经提纯就进一步用于聚合。

实施例12 - 17 VP / DMAPMA / QDMAPMA月桂基氯的三元共聚物

5 按照实施例2中所述的相同程序进行VP / DMAPMA / DMAPMAA - 季铵化C₁₆ Cl的三元共聚反应。

实施例	组成 (wt%) VP/DMAPMA/ QDMAPMAA-LCL	浓度 % w/w	M _n 10 ³	D	η x10 ³ [cps]	残余物 VP [ppm]	残余物 LCLA [ppm]
12	77/70/3	20	615	5.5	28	600	400
13	74/70/6	20	510	5.4	35	600	800
14	71/70/9	20	485	6.2	64	500	1300
15	93.3/3.7/3	20	493	5.3	13	200	400
16	86.5/7.5/6	20	550	6.8	14	400	800
17	79.8/11.2/9	20	575	7.2	30	300	1300

实施例18 护发润湿膏制剂

10 组分A

- 86.4%去离子水
- 0.5% SLES (Cerasynt LP; ISP)
- 0.1% NaEDTA (乙二胺四乙酸二钠盐二水合物; Aldrich)

组分B

15 2.55鲸蜡基十八醇 (Lanette Wax 0; Henkel公司)

组分C

10% Aculyn 46 (改性聚乙二醇, 酶改性淀粉; Rohm & Haas公司)

组分D

0.5%实施例13的护理添加剂

20 步骤

在缓慢搅拌下将组分A加热至60℃。一旦组分A显得混合良好并且均质化后，将组分B加至组分A中。继续慢速搅拌并且使溶液冷却至环境温度。在搅拌下加入组分C和最后加入组分D。

实施例19 护发洗发香波制剂

组分A

15%月桂基硫酸铵 (Standapol A, Henkel公司)

15%月桂基硫酸钠 (Rhodapon SB - 8208 / S, Rhone Poulenc)

8%椰油氨基丙基甜菜碱 (Mitratine CB, Rhone Poulenc)

5 2%月桂酰胺DEA (Monamid 716, Mona Industries)

组分B

1%实施例13的护理添加剂

58.8%去离子水

组分C

10 0.2%二偶氮烷基脲/碘丙炔基氨基甲酸丁酯 (Germall Plus, ISP)

程序

在缓慢搅拌下将组分A加热至60℃大约达半小时或者至溶液变成透明。同时，在搅拌下将组分B加热至55℃直至得到均质溶液。在连续搅拌下将组分B加至组分A中。切断热源。一旦得到的溶液达到45
15 ℃，便加入组分C。继续搅拌(缓慢地)直至目标溶液冷却至环境温度。

通过在实际使用条件下检验，将这种护发剂和洗发剂的制剂与已知聚合物的类似制剂相比较，本发明的三元共聚物具有出色的湿梳性，出色的干爽感和柔软感以及出色的湿润感。

而且就其刚劲性、抗湿性、干爽感和湿润感而言，其特征在于它们具有出色的定型性质。
20

实施例20 定型水

在水溶液中使用1wt%实施例1的三元共聚物和0.1%防腐剂制成一种定型水制剂。

实施例21 定型摩丝

25 将1克实施例1的三元共聚物、0.1克防腐剂和98.9克去离子水溶解后制备成一种浓缩物。

在带有摩丝分散器的气溶胶罐中将70克上述浓缩物和30克碳氢化合物推进剂进行混合制成定型摩丝制剂。

尽管本发明的内容已参照其某些实施方案进行了详细描述，但是应当理解，本领域的技术人员也可以对其做出改变和改进。因此，仅
30 希望通过以下权利要求对其内容进行限定。