[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
A61K 7/11
A61P 43/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99127360.5

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188105C

[22] 申请日 1999.11.2 [21] 申请号 99127360.5
[30] 优先权
[32] 1998.11.2 [33] DE [31] 19850363.6
[71] 专利权人 BASF 公司
地址 联邦德国路德维希港
[72] 发明人 H·维特勒 R·迪英 A·桑纳
J·恩格瑟尔 W·M·道施
审查员 何 瑜

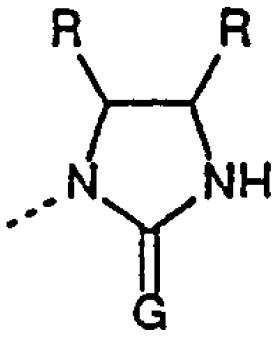
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用于化妆品配方的聚合物

[57] 摘要

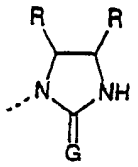
本发明涉及键合了式 I 基团的聚合物作为头发定型聚合物的用途，其中 R 是 H 或相同或不同的有机基团，它们还可以彼此键合，和 G 是 O 或 NH。



I

ISSN1008-4274

1.聚合物用作头发定型的用途，该聚合物键合了下式 I 的基团：



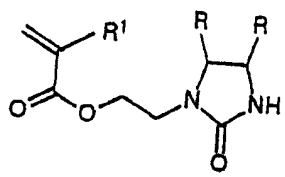
I

其中

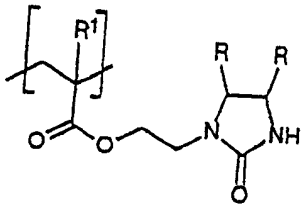
R 是H或者两个R一起是基团-NH-C(O)-NH-，和

G 是O或NH。

2.权利要求1的用途，其中聚合物用式 II 的单体制备或含有式III的重复单元，



II



III

其中

R^1 是H或CH_3，和

R 与权利要求1中所定义的相同。

3. 权利要求1的用途，其中可以在溶液，悬浮液，乳液或熔融态制备聚合物，或者将聚合物成溶解、悬浮或乳化态使用。

4. 权利要求2的用途，该聚合物用式II的单体制备或含有至少一种式III的重复单元，该聚合物至少75%的重量由选自丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙酯、苯乙烯、N-叔丁基丙烯酰胺、甲基丙烯酸、丙烯酸、巴豆酸、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡硌烷酮、乙烯基咪唑和N-甲基乙烯基咪唑啉镓盐的单体构成。

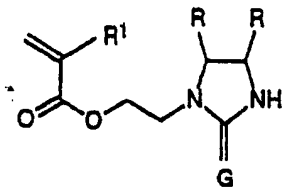
5. 权利要求1的用途，用作喷发胶、定型泡沫、摩丝、发胶、定型乳

和定型霜。

6．一种固发组合物，它包括键合了权利要求1所定的通式I的基团的聚合物。

7．一种共聚物，它由下述成分组成：

a) 0.05-95%重量的式IIa的单体，



IIa

其中

R^1 是H或CH_3,

G 是O或NH,

R 是H或者两个R一起是基团-NH-C(O)-NH-；和

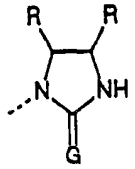
b) 99.95—10%重量的乙烯基己内酰胺和/或乙烯基吡咯烷酮;

条件是其中成分a）和b）的总量为100％重量。

用于化妆品配方的聚合物

技术领域

本发明涉及键合了式 I 基团的聚合物在化妆品中的用途并作为头发定型(hair-setting)聚合物，



I

其中

R 是H或相同或不同的有机基团,它们还可以彼此键合，和

G 是0或NH。

背景技术

在头发化妆品配方中常使用聚合物。尤其在B. Hoffbauer,R. Brott著的Aerosol and Spray Report 36 (10),9-15(1997)中和在Dale H.Johnson(编者)编辑的 " Hair and Hair Care 〃， Marcel Dekker Inc.,New York 1997,第105-165页中描述了对头发化妆品配方的要求。

由于对利于环境保护的产品的需要连续不断地增多，因此在化妆品制剂如喷发剂，发胶或定型泡沫中应保持尽可能低含量的可挥发性有机化合物(VOC)或降低可挥发性有机化合物的含量。 但是，使用常规聚合物存在各种困难，如喷发胶的水含量提高，则其粘度增加，所以不再可能保证将聚合物均匀地用到头发上。接着发生的成膜导致了不令人满意的结果如发光，手感差和粘结。人们已经试图通过使用基于聚酰胺(DE4428003)或聚酯或聚酯酰胺(US5158762)的聚合物解决该问题。但是，这些化合物在用水清洗方面存在缺点或在标准的商用气雾挥发剂/溶剂混合物中的可溶性不够。

DE 39 02 067描述了用于浸渍聚酯纤维织物的含水聚合物分散体的用途，该含水聚合物分散体含有脲基甲基丙烯酸酯作为单体单元的脲基甲基丙烯酸酯聚合物。其优点是减少了甲醛的释放。使用脲基甲基丙烯酸酯共聚物改进了聚合物与纤维的粘合性。

DE 39 02 555描述用于涂敷塑料表面的含水塑料分散体的用途，该含水塑料分

散体由脲基甲基丙烯酸酯作单体单元的脲基甲基丙烯酸酯聚合物组成。其优点是提高了与硬PVC、聚碳酸酯、ABS、聚苯乙烯和PPO表面的粘合性。

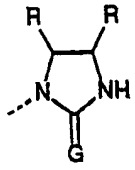
AU 8425444描述含有脲基甲基丙烯酸酯的醋酸乙烯酯共聚物。该共聚物可以作为无纺纺织品织物的粘合剂。

WO97/45468报告了一种具有表面活性剂作用的乙酰乙酸氧(acetacetoxy)改性的聚合物。这些聚合物特别适于作涂敷材料。还提到可以在香波中使用这些聚合物。所述的聚合物除了含有乙酰乙酸氧基团外，尤其还含有脲基甲基丙烯酸酯。

发明内容

本发明的目的是改变在头发化妆品应用中常用聚合物的成分或应用原理，提高其加工或操作性能并同时改进其应用性能，而不必然损坏某些性能如表面活性。这特别与应用过程中或应用后的定型，清洗和粘度有关。特殊的应用证明其具有其它优选的性能。例如用于发胶，下面的性能特别重要：粘度，成膜性，固定作用(setting action)，无胶粘性(即使在大气湿度)，易梳理性，清洗性(wash-off)，手感，发光，粘性，抗静电作用和在水、醇、二甲醚、丙烷和丁烷中和在它们的混合物中的溶解度。固发聚合物的这些性能和与这些性能有关的聚合物的特性对于本领域普通技术人员来讲是公知的。另外，重要的是适量聚合物的生产成本和活性。

我们已经发现，通过使用键合了式Ⅰ基团的聚合物作为固发聚合物可以达到该目的，



Ⅰ

其中

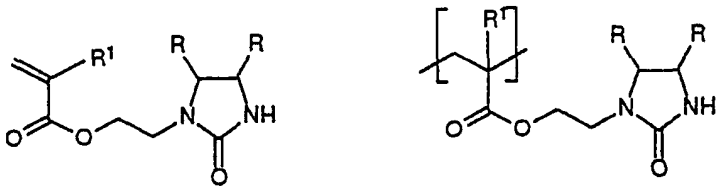
R 是H或相同或不同有机基团,它们还可以彼此键合，和

G 是O或NH。

我们已经发现在头发化妆品配方中使用含有基团Ⅰ(亚乙基脲的衍生物)的聚合物P是有益的。聚合物P在头发化妆品配方中的新用途的优点通过在降低溶液粘度但不改变固定作用下改进清洗性能证明。

适于新用途的特别适用的聚合物P是用式Ⅱ的单体制备的或含有式Ⅲ重复单

元的那些聚合物，



II III

其中

R^1 是H或CH_3,和

R 是R或H或任何有机基团，它们可以相同或不相同还可以彼此键合，优选H，或两个R是基团-NH-C(O)-NH-。

令人惊奇的是，人们发现尽管在聚合物合成中式II的单体通常用作提高聚合物粘度的试剂，但是可以容易地从人体头发中洗掉聚合物P。尽管用于纺织品的含有脲基甲基丙烯酸酯的粘合剂(相应于现有技术的那些粘合剂)提供的脲基甲基丙烯酸酯涂层不易清洗掉,但是用于新的预定用途(如用作发胶)的聚合物P的清洗性特别好。另外，当用于发胶时，其固定作用、手感和相容性与标准的市售聚合物如BASF Aktiengesellschaft 产的Luvimer™100相当。其它的使用性能相同或较好，其溶液粘度也比Luvimer™100P的低。这有利于用作喷发胶或气溶胶。总之，它的使用和应用性能比市售产品的好。

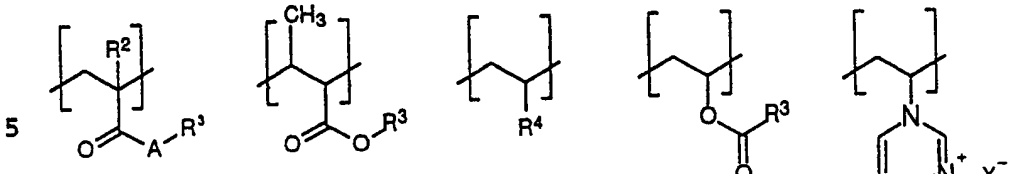
能够像溶液一样将聚合物P喷涂成膜。干燥后，这些膜显示的硬度比标准的市售固发聚合物的硬度要大。这同样表明，和市售产品相比它更适于作固定头发的组合物。

还可以按照本发明将聚合物P用于化妆品。就在化妆品中的最新用途而论，例如，其优点是较低粘度变得突出起来的。

可以仅由式II的单体制备聚合物P,或由式II的单体与烯属不饱和化合物的混合物制备聚合物P。优选使用0.05—100%重量的式II单体，和0-99.95%重量其它可共聚单体。

此外，能够从预聚物得到聚合物P。因此，可以从丙烯酸，甲基丙烯酸和酯类，酰胺类，这些酸的卤化物和其它衍生物制得的预聚物反应得到含有式I基团的聚

合物。特别是，使用2-羟基乙基(亚乙基脲)(CAS号3699-54-5)，可以得到含有类型III重复单元的聚合物。同样也可以按照本发明，将以这种方法从预聚物合成的聚合物P用于化妆品制品和头发化妆品制剂。在本发明的优选实施例中，用于新的预定用途的聚合物P通过式II的单体与适当的可共聚单体(E)共聚合反应得到，聚合物另外含有如式IV，V，VI，VII和/或VIII的重复单元。



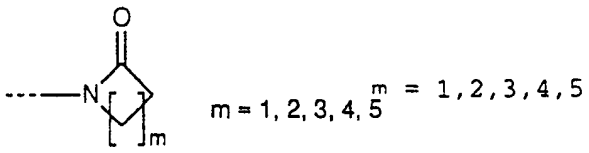
IV V VI VII VIII

其中

R^2 是H或甲基，

R^3 是H或支化的或未支化的烷基或羟烷基，

R^4 是



A 是O或NH

X^- 是阴离子，特别是Cl^-，$SO_4CH_3^-$, $SO_4C_2H_5^-$,$H_2PO_4^-$。

特别优选的式II单体是脲基甲基丙烯酸酯(R^1=CH_3,R=H)。

可以使用的适宜的可共聚单体(E)优选烯属不饱和单体。在此，可以使用单一单体，也可以使用两种或多种单体的混合物。[空白]。

例如，可以是溶液聚合反应，乳液聚合反应，反向乳液聚合反应，悬浮聚合反应，反向悬浮聚合反应或沉淀聚合反应，而不限制其它可以使用的方法。对于溶液聚合反应，可将水或常用的有机溶剂作溶剂。还可以在熔融态制备。

优选可通过自由基引发聚合的单体。术语“烯属不饱和”意思是单体具有至

少一个能够被单-、二-、三-、或四取代的可聚合碳-碳双键。

单体(E)可构成聚合物P的99.95%重量,优选85到98%重量。

用下列通式描述优选的烯属不饱和单体(E):

$$X\text{-}C(O)CR^7=CHR^6$$

其中

X是选自基团-OH,-OM,-OR^8, NH_2,-NHR^8,$N(R^8)_2$的基团;

M是选自Na+,K+,Mg++,Ca++,Zn++,NH_4+,烷基铵,二烷基铵，三烷基铵和四烷基铵的阳离子;

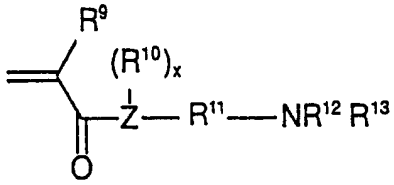
R^8可以相同或不同，它选自-H,C_1-C_{40}线性或支链的烷基,N,N-二甲基氨乙基,2-羟乙基,2-甲氧基乙基,2-乙氧基乙基,羟丙基,甲氧基丙基或乙氧基丙基。

R^7与R^6是彼此不同的, 选自-H,C_1-C_8线性或支链的烷基,甲氧基,乙氧基,2-羟乙氧基,2-甲氧乙氧基或2-乙氧乙基。

适宜单体(E)的代表例(但不限于此)是丙烯酸和其盐类,酯类和其酰胺类。可以从任何所需要的无毒金属,铵或取代的氨基抗衡离子得到盐类。

可以从C_1-C_{40}线性或C_3-C_{40}支链的，或C_3-C_{40}的碳环醇；从具有2-约8个羟基的多官能团醇如乙二醇，己二醇,甘油，和1,2,6-己三醇；从氨基醇或从醇醚如甲氧基乙醇，乙氧基乙醇,或聚乙二醇得到酯类。

同样适用的单体是式(EⅡ)的N,N-二烷基氨烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，即N-二烷基氨烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。



(EII)

其中

R^9 =H,1-8个碳原子的烷基,

R^{10} =H，甲基,

R^{11} =具有1-24个碳原子的亚烷基，可选择性地用C_1-C_6烷基取代,

R^{12},R^{13} =C_1-C_{40}烷基

Z=氮其中X=1,或氧其中X=0。

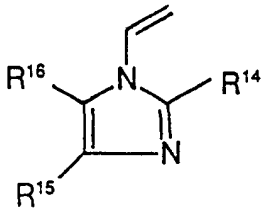
酰胺可以是未被取代的、N-烷基-或N-烷基氨基单取代的或N,N-二烷基-取代的或N,N-二烷基氨基二取代的，烷基或烷基氨基衍生自C_1-C_{40}线性、C_3-C_{40}支链、或C_3-C_{40}的碳环单元。另外，烷基氨基可被季铵化。

式EII的优选单体是N,N-二甲基铵甲基(甲基)丙烯酸酯,N,N-二乙基铵甲基(甲基)丙烯酸酯,N,N-二甲基铵乙基(甲基)丙烯酸酯,,N,N-二乙基铵乙基(甲基)丙烯酸酯。

可以使用的其它单体(E)是被取代的丙烯酸及其盐、其酰胺类和酯类，在丙烯酸的2或3位置的碳原子上取代，取代基彼此不同，可以选自C_1-C_4烷基,-CN,-COOR,特别优选甲基丙烯酸,乙基丙烯酸(ethacrylic)和3 - 氰丙烯酸(cyanoacrylic)。这些取代的丙烯酸的盐类、酯与酰胺可以选自如上所描述的丙烯酸的盐、酯和酰胺。

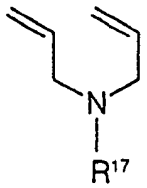
另外的适宜单体(E)是C_1-C_{40}线性或C_3-C_{40}支链的、或C_3-C_{40}的碳环羧酸的乙烯基和烯丙基酯(例如乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，新壬酸乙烯酯，新十一烷酸乙烯酯或叔丁基苯甲酸乙烯酯)；乙烯基或烯丙基氯化物，优选氯乙烯和烯丙基氯，乙烯基醚，优选甲基、乙基、丁基、或十二烷基乙烯基醚，乙烯基甲酰胺，乙烯基甲基乙酰胺,乙烯基胺,乙烯基内酰胺,优选乙烯基吡咯烷酮和乙烯基己内酰胺,乙烯基-或的烯丙基-取代的杂环化合物,优选乙烯基吡啶,乙烯基恶唑啉和烯丙基吡啶。

其它适用的单体(E)是式EIII的N-乙烯基咪唑，其中R^{14}至R^{16}是彼此独立的氢，C_1-C_4烷基或苯基：



(EIII)

同样适用的单体是式EIV的二烯丙基胺：



(EIV)

其中R^{17}= C_1-C_{24}烷基。

其它适用的单体(E)是偏二氯乙烯,具有至少一个碳-碳双键的烃，优选苯乙烯,α-甲基苯乙烯,叔-丁基苯乙烯,丁二烯,异戊二烯,环己二烯,乙烯,丙烯,1-丁烯,2-丁烯,异丁烯,乙烯基甲苯,和这些单体的混合物。

特别适用的单体(E)是丙烯酸,甲基丙烯酸,乙基丙烯酸,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸丙酯,丙烯酸正丁酯,丙烯酸酸异丁酯,丙烯酸叔丁酯,丙烯酸2-乙基己酯,丙烯酸癸酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸丙酯,甲基丙烯酸正丁酯,甲基丙烯酸异丁酯,甲基丙烯酸叔丁酯,甲基丙烯酸2-乙基己酯,甲基丙烯酸癸酯,乙基丙烯酸甲酯(methyl ethacrylate), 乙基丙烯酸乙酯, 乙基丙烯酸正丁酯， 乙基丙烯酸异丁酯， 乙基丙烯酸叔丁酯， 乙基丙烯酸2-乙基己酯， 乙基丙烯酸癸酯， 丙烯酸2,3-二羟丙酯， 甲基丙烯酸2,3-二羟丙酯， 丙烯酸2-羟乙酯， 丙烯酸羟丙酯， 甲基丙烯酸2-羟乙酯， 乙基丙烯酸2-羟乙酯， 丙烯酸2-甲氧乙酯， 甲基丙烯酸2-甲氧乙酯， 乙基丙烯酸2-甲氧乙酯， 甲基丙烯酸2-乙氧乙酯， 乙基丙烯酸2-乙氧乙酯， 甲基丙烯酸羟丙酯，单丙烯酸甘油酯，单甲基丙烯酸甘油醇酯，(甲基)丙烯酸聚亚烷基二醇酯,不饱和磺酸,如丙烯酰胺丙磺酸;丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,乙基丙烯酰胺,N-甲基丙烯酰胺,N,N-二甲基丙烯酰胺,N-乙基丙烯酰胺,N-异丙基丙烯酰胺,N-丁基丙烯酰胺,N-叔丁基丙烯酰胺,N-辛基丙烯酰胺,N-叔辛基丙烯酰胺,N-十八烷基丙烯酰胺,N-苯基丙烯酰胺， N-甲基甲基丙烯酰胺,N-乙基甲基丙烯酰胺,N-十二烷基甲基丙烯酰胺,1-乙烯基咪唑, 1-乙烯基-2-甲基咪唑,(甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基甲酯, (甲基)丙烯酸N,N-二乙氨基甲酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯, (甲基)丙烯酸N,N-二乙氨基乙酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基丁酯, (甲基)丙烯酸N,N-二乙氨基丁酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基己酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基辛酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基十二烷基酯,N-[3-(二甲基氨)丙基]甲基丙烯酰胺, N-[3-(二甲基氨)丙基]丙烯酰胺, N-[3-(二甲基氨)丁基]甲基丙烯酰胺, N-[8-(二甲基氨)辛基]甲基丙烯酰胺, N-[12-(二甲基氨)十二烷基]甲基丙烯酰胺, N-[3-(二乙基氨)丙基]甲基丙烯酰胺, N-[3-(二乙基氨)丙基]丙烯酰胺; 马来酸,富马酸,马来酸酐及其单酯,巴豆酸,衣康酸,二烯丙基二甲基氯化铵,乙烯基醚(例如甲基,乙基,丁基或十二烷基乙烯基醚),乙烯基甲酰胺，乙烯基甲基乙酰胺,乙烯基胺;甲基·乙烯基(甲)酮，马来酰亚胺,乙烯基吡啶,乙烯基咪唑,乙烯基呋喃,苯乙烯,苯乙烯磺酸酯，烯丙醇及其混合物。

这些物质中特别优选丙烯酸,甲基丙烯酸,马来酸,富马酸,巴豆酸,马来酐及其单

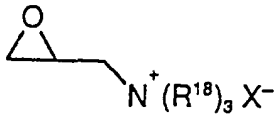
酯,丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸乙酯,丙烯酸正丁酯,甲基丙烯酸正丁酯,丙烯酸叔丁酯,甲基丙烯酸叔丁酯,丙烯酸酸异丁酯,甲基丙烯酸异丁酯, 丙烯酸2-乙基己酯,N-叔丁基丙烯酰胺，N-辛基丙烯酰胺，丙烯酸2-羟乙酯，丙烯酸羟丙酯，甲基丙烯酸2-羟乙酯，甲基丙烯酸羟丙酯，甲基丙烯酸亚烷基二醇酯，不饱和磺酸,如丙烯酰胺丙磺酸，乙烯基吡咯烷酮，乙烯基己内酰胺,乙烯基醚(例如甲基,乙基,丁基或十二烷基乙烯基醚),乙烯基甲酰胺，乙烯基甲基乙酰胺,乙烯基胺，1-乙烯基咪唑,1-乙烯基-2-甲基咪唑,甲基丙烯酸N,N-二甲氨基甲酯，N-[3-(二甲基氨)丙基]甲基丙烯酰胺；3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓氯化物，3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓甲基磺酸酯，甲基丙烯酸N,N-二甲氨基甲酯，用氯代甲烷、硫酸二甲酯或硫酸二乙酯季铵化的N-[3-(二甲基氨)丁基]甲基丙烯酰胺。

可以用下列方式季铵化具有碱性氮原子的单体。

适于季铵化胺类化合物是在烷基中具有1到24碳原子的烷基卤代烃，如氯代甲烷,甲基溴,甲基碘,乙基氯,乙基溴化物,丙基氯,己基氯,十二烷基氯,月桂基氯与苄基卤化物,特别是苄基氯与苄基溴。另外的适宜季铵化试剂是二烷基硫酸酯,尤其是硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。还可以在酸性条件下用烯化氧类如环氧乙烷或环氧丙烷，进行碱性胺类的季铵化作用。优选的季铵化试剂是氯代甲烷，硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。

可以在聚合反应前或在聚合反应后进行季铵化作用。

另外可以使用不饱和酸如丙烯酸或甲基丙烯酸与式(EV)的表氯醇(R^{18}=C_1-C_{40}烷基)季铵化反应得到的产物，



(EV).

它们的例子是(甲基)丙烯酰氧羟丙基三甲基氯化铵和(甲基)丙烯酰氧羟丙基三乙基氯化铵。

碱性单体还可以通过用无机酸如硫酸,盐酸,氢溴酸,氢碘酸,磷酸或硝酸或用有机酸,如甲酸,醋酸,乳酸,或柠檬酸对它们的中和作用被阳离子化。

除了使用上述提到的单体外，单体(E)可以是大单体如EP408411中所述的具有一个或几个可自由基聚合基团的含有硅的大单体或烷基恶唑(alkyloxazolene)大单

体。

此外，可以混合使用或单独使用例如在EP558423中描述了含有氟的单体具有交联作用或调节分子量的化合物。

本发明还涉及用式II的单体制备的或含有至少一种式III的重复单元的单体所制备的聚合物在化妆品，特别是在头发化妆品产品、护发组合物和固发组合物中的用途，其中聚合物不含有伴随乙酰乙氧(acetoacetoxy)官能团产生的具有表面活性剂性质的基团，该聚合物至少75%的重量由选自丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙酯、苯乙烯、N-叔丁基丙烯酰胺、甲基丙烯酸、丙烯酸、巴豆酸、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡硌烷酮、乙烯基咪唑和N-甲基乙烯基咪唑啉镓盐的单体构成。本发明还涉及用式II的单体制备的或含有至少一种式III的重复单元的聚合物在化妆品，特别是在头发化妆品产品、护发组合物和固发组合物中的用途，其中聚合物是通过溶液聚合反应或本体聚合反应制备的，或以溶解态使用该聚合物。

本发明涉及固发组合物，该组合物包括键合了上述所定义的式Ⅰ基团的聚合物。

在此的术语“固发组合物”包括优选的喷发胶，定型泡沫，摩丝，发胶，定型乳和定型霜。

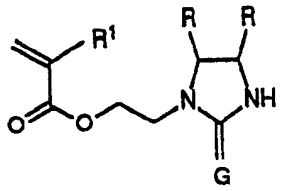
可以以溶液，悬浮液，乳液或熔融态制备新用途的聚合物P,或将聚合物P变成溶解的，悬浮的或乳化的态使用。

可以在液体中将聚合物P溶解、悬浮或乳化，该液体包括至少一种下列各物质，二甲基醚，丙烷，丁烷 ，乙醇，异丙醇，水和/或卤代烃。

本发明还涉及键合了式Ⅰ基团的聚合物在化妆品，特别是在头发化妆品产品中的用途，该聚合物中95-99.5%重量的单体不含有式Ⅰ的基团。

本发明涉及由下列成分组成的共聚物：

a)0.05-95%重量的式IIa的单体，



IIa

其中

R^1 是H或CH3,

G 是O或NH,

R 是H或相同或不同有机基团,它们还可以彼此键合，和

b)从99.95—10%重量的乙烯基已内酰胺和/或乙烯基吡咯烷酮。

用于聚合物P的聚合反应的调节剂可以是本领域普通技术人员公知的常规化合物，如硫化合物(巯基乙醇，巯基乙酸2-乙基已基酯，巯基乙酸或十二烷基硫醇)和三溴氯甲烷和对所得到的聚合物分子量具有调节作用的其它化合物。

还可以适当地使用含有硫醇的硅化合物。

适用的交联单体是具有至少两个烯属不饱和双键的化合物如烯属不饱和羧酸如丙烯酸或甲基丙烯酸与多元醇的的酯,至少二羟基醇的醚类如乙烯基醚或烯丙醚。同样适用的单体是具有至少两个双键的直链或支链的、线性或环状脂族或芳香的烃,其中的脂族烃必须是不共轭的。同样适用的单体是丙烯酸和甲基丙烯酸的酰胺类和至少二羟基胺如1,2-乙二胺,1,3-丙二胺的N烯丙基酰胺类。同样适用的单体是三烯丙基胺或相应的铵盐(类),尿素衍生物的N-乙烯基化合物,至少双官能团的酰胺,氰尿酸酯或聚氨酯。其它的适合交联剂二乙烯基二噁烷，四烯丙基硅烷或四乙烯基硅烷。

特别优选的交联剂是例如亚甲基双丙烯酰胺，三烯丙基胺和三烯丙基铵盐,二乙烯基咪唑，N,N'-二乙烯基亚乙基脲，多羟基醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的反应产物，已与环氧乙烷/或环氧丙烷和/或表氯醇反应的聚烯化氧或多羟基醇的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。

在单体(E)的聚合反应中或在聚合物P的用途中，还可以存在适用的其它聚合物如聚酰胺,聚氨酯,聚酯,烯属不饱和单体的均聚物和共聚物。这类聚合物(某些还可以用于化妆品)的例子是已知的聚合物，商品名称Amerhold™,Ultrahold™, Ultrahold Strong™,Luviflex™ VBM,Luvimer™,Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™,Lovocryl™,Versatyl™,Amphomer™或Eastman AQ™。

如果单体(E)含有可离子化的基团，为了调节单体在水中的可溶性和分散性达到一定程度，可以在聚合反应前或在聚合反应后用酸或碱部分地或完全地中和单体。

能用于具有酸基团的单体的中和试剂是例如无机碱如碳酸钠,碱金属氢氧化物和氨,有机碱如氨基醇,具体的是2-氨基-2-甲基-1-丙醇,单乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺,三异丙醇胺,三[(2-羟基)-1-丙基)胺,2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇,2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇,与二胺类,如赖氨酸。

能用于具有可阳离子化基团的单体的中和试剂是例如无机酸如盐酸,硫酸或磷

酸,和有机酸如羧酸,乳酸,柠檬酸或其它酸。

此外，在聚合反应过程中和/或在聚合反应后，可以单独地或以混合物的形式加入助剂如增塑剂、成膜助剂、颜料、香料或其它助剂。

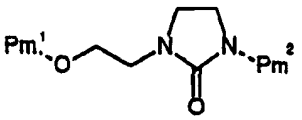
在本发明的优选实验方案中，伴随乙酰乙氧(acetoacetoxy)官能团产生的具有表面活性剂性质的非烯属不饱和单体可被用于制备聚合物P(WO 7/45468)。一旦通过与适当的表面活性剂混合制备了聚合物，这能赋予聚合物最有利于特殊预定用途的界面性能。

在聚合物P作为固发组合物的新用途中，其优点是通过适当混合烯属不饱和单体使得聚合物的玻璃转化温度值高于20℃。

特别优选的用于固发聚合物的烯属不饱和单体(E)是丙烯酸正丁酯,甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸叔丁酯,丙烯酸乙酯,苯乙烯,N-叔-丁基丙烯酰胺,甲基丙烯酸,丙烯酸,巴豆酸,乙酸乙烯酯,乙烯基丙酸酯,乙烯基己内酰胺,乙烯基吡硌烷酮,乙烯基咪唑和N-甲基乙烯基咪唑啉盐。

本发明进一步提供聚合物p与其它聚合物的混合物的用途。特别适用的有关聚合物是那些在化妆品中常用的聚合物。这类聚合物例如聚甲基丙烯酸酯,聚酯，聚氨酯,具有季铵化的氮原子聚合物，具有乙烯基吡硌烷酮、乙烯基己内酰胺、乙酸乙烯酯或乙烯基醚重复单元的聚合物，具有甲基丙烯酸1-(N,N-二甲基氨)-2-乙酯重复单元的聚合物，具有咪唑基基团的聚合物(例如商品名称Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ , VBM,Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™或Eastman AQ™)。

本发明进一步提供一种聚合物的用途，在该聚合物中除了所述的单体外，还含有其它的基团(IX)，例如在DE4301673 A1中详细说明的，从脲基甲基丙烯酸酯，尤其是从羟乙基亚乙基脲(CAS号3699-54-5)和N-(甲基丙烯酰氧乙基)-N'-(甲基丙烯酰基)亚乙基脲(CAS号157312-17-9)的合成中得到的副产物。



IX

至少两个基团Pm^1和Pm^2之一是高分子量基团。

附图说明

图1用于比较实施例1的聚合物 和市售商品 Luvimer™100的性能。

图2用于比较实施例1的聚合物和市售商品 Luvimer™100的粘度。

具体实施方式

实施例

实施例1-4

将50g原料1和3.75g原料2滴加到搅拌的初装料(initial charge)中。然后将该混合物加热到78℃。而后,在1.5 h内滴加剩余的原料1, 在2h内滴加剩余的原料2。对混合物进一步搅拌2h。而后,在15min内滴加剩余的原料3,并在78℃对该混合物进一步搅拌2 h。

实施例1

初装料:175g乙醇

原料1：248g丙烯酸叔丁酯, 82.5g甲基丙烯酸，37.5 g丙烯酸乙酯,15.5g 50%重量的甲基丙烯酸2-(2-氧代咪唑烷-1-基)乙酯的水溶液。

原料2：1.5g过新戊酸叔丁酯,100g乙醇。

原料3：0.5g过新戊酸叔丁酯,57.5g乙醇。

实施例2

初装料:175g乙醇

原料1：248g丙烯酸叔丁酯, 82.5g甲基丙烯酸，37.5 g丙烯酸乙酯,75g乙醇，36.6g 50%重量的甲基丙烯酸2-(2-氧代咪唑烷-1-基)乙酯(CAS号86261-90-7)的水溶液。

原料2：1.5g过新戊酸叔丁酯,100g乙醇。

原料3：0.5g过新戊酸叔丁酯,57.5g乙醇。

实施例3

初装料:200g 乙醇(酒精)

原料1：248g丙烯酸叔丁酯, 82.5g甲基丙烯酸，37.5 g丙烯酸乙酯,18.8g 50%重量的甲基丙烯酸2-(2-氧代咪唑烷-1-基)乙酯(CAS号86261-90-7)的水溶液。

原料2：2.5g过新戊酸叔丁酯,100g乙醇。

原料3：0.5g过新戊酸叔丁酯,57.5g乙醇。

实施例4

初装料:200g 乙醇

原料1：248g丙烯酸叔丁酯, 82.5g甲基丙烯酸，37.5 g丙烯酸乙酯,75.1g 25%重量的甲基丙烯酸2-(2-氧代咪唑烷-1-基)乙酯(CAS号86261-90-7)的水

溶液。

原料2：2.5g过新戊酸叔丁酯,75g乙醇。

原料3：0.5g过新戊酸叔丁酯,57.5g乙醇。

实施例5

按照在水中的康尼(Knig)和再分散性测定摆动硬度。

将实施例1-4的聚合物和标准市售聚合物分别溶解在乙醇中，并用2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP) 中和使为固含量20%。使用箱形(box-type)涂敷棒(缝宽200μm)将溶液铺到玻璃板上以得到薄膜，并在室温干燥24小时。根据康尼(Knig) 和在水中再分散性的摆测硬度如表所示。

为了比较，使用从BASF Aktiengesellschaft购到的标准市售固发聚合物Luvimer™ 100 P。Luvimer 100 P是丙烯酸叔丁酯,丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸的共聚物。

聚合物	摆动硬度	再分散性
实施例1	162	完全
实施例2	153	完全
实施例3	148	完全
实施例4	155	完全
Luvimer™ 100 P	143	完全

实施例6

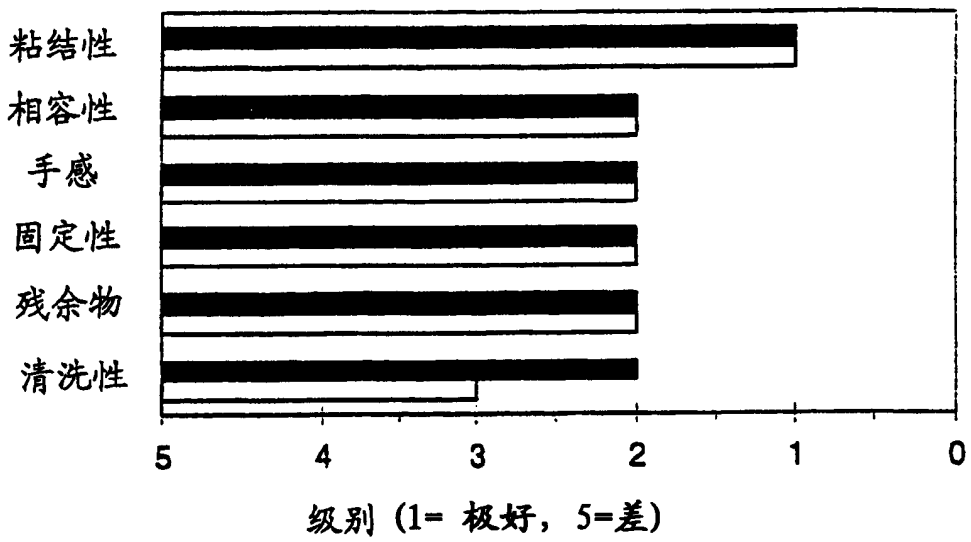
测试适于作头发处理剂的实施例1的聚合物和标准市售聚合物(从BASF Aktiengesellschaft购到的Luvimer™ 100 P)：向具有人体头发的假头套的半边喷洒确定量的聚合物的标准配方(3-4重量份聚合物，用AMP中和聚合物，40重量份二甲醚，用乙醇加足100重量份)。干燥后，从感觉上评价头发的性能(粘性,相容性,手感,固定性,残余物,清洗性)。发现，实施例1的聚合物的整体性能比市售商品Luvimer™ 100 P的性能好(图1)。

实施例7

在VOC-80配方(40重量份聚合物，用2-氨甲基-1-丙醇中和聚合物，16重量份水，40重量份二甲醚，用乙醇加足100重量份)中使用聚合物与实施例2比较清洗性。评价实施例1的聚合物的清洗性是良好(2级)，而评价Luvimer™ 100 P的清洗性是满意(3级)。

实施例8

用Haake流变仪研究实施例1中聚合物的45%乙醇溶液(样品)和Luvimer™ 100 P的45%乙醇溶液(对照)。使用的测量仪器是同轴圆筒(粘度)计。结果表明实施例1中的聚合物粘度低于Luvimer™ 100 P的粘度(图2)。



■ 4重量份实施例1的聚合物，用AMP中和聚合物，40重量份二甲醚，用乙醇加足100重量份 。

□ 3重量份Luvimer™ 100，用AMP中和聚合物，40重量份二甲醚，用乙醇加足100重量份 。

图 1

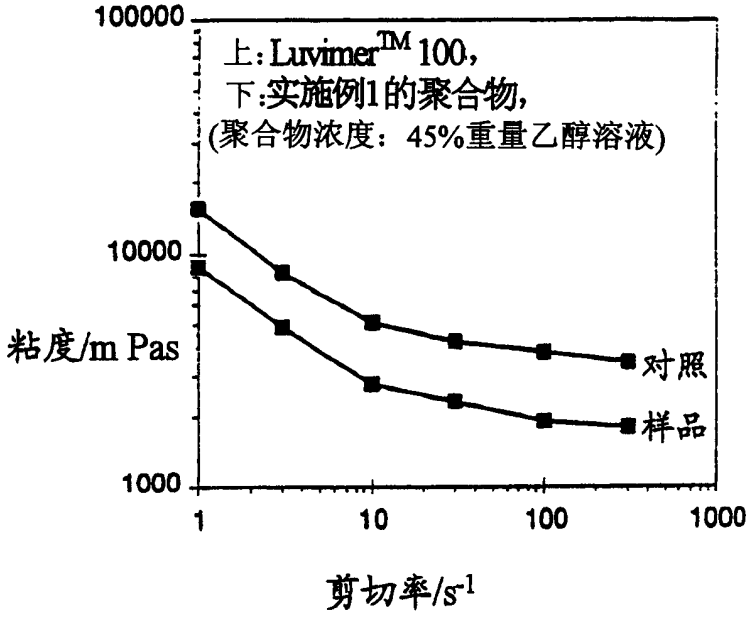

100000
10000
1000
上:Luvimer™ 100,
下:实施例1的聚合物,
(聚合物浓度：45%重量乙醇溶液)
粘度/m Pas
对照
样品
1
10
100
1000
剪切率/s-1

图 2