[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61K 8/89 (2006.01)
A61Q 1/00 (2006.01)
A61Q 1/04 (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510085001.1

[43] 公开日 2006 年 1 月 18 日

[11] 公开号 CN 1720895A

[22] 申请日 2005.7.15
[21] 申请号 200510085001.1
[30] 优先权
[32] 2004. 7.16 [33] FR [31] 0451559
[71] 申请人 欧莱雅
地址 法国巴黎
[72] 发明人 清水桃子 沙维尔·伯林
[74] 专利代理机构 中国商标专利事务所有限公司
代理人 桑丽茹
权利要求书 11 页 说明书 86 页

[54] 发明名称

含确定的硅氧烷聚合物和成膜剂的化妆组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种施用于皮肤、唇部和/或表皮衍生物的美容化妆品和/或护理组合物，其特别地包含硅氧烷聚合物和成膜剂。 本发明的组合物特别表现出改进的持久力、令人满意甚或改进的光泽及改进的舒适性。

1、无水化妆组合物，其特征在于它在生理学可接受介质中包含至少一种成膜剂和至少一种如通式（I）所示的硅氧烷聚合物：

$$R^1_aR^2_bR^3_cSiO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (I)$$

其中：

- a 在 1～2.5 之间变化，同时 b 和 c 各自独立在 0.001～1.5 之间变化；
- R^1 每次出现时相同或不同，其选自：
  - C_1～C_{30} 烷基，适合时用一个或多个氟原子、氨基和/或羧基取代该烷基，
  - 芳基和芳烷基，
  - 通式（II）所示基团：

$$-C_dH_{2d}-O-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_fR^4 \qquad (II)$$

其中：

- R^4 为 C_1~C_{30} 烃基或是 R^5-(CO)-基，R^5 为 C_1~C_{30} 烃基，
- d、e 和 f 为整数，d 在 0～15 之间变化，e 和 f 各自独立地在 0～50 之间变化，以及
- 它们的组合；

- R^2 是如通式（III）所示的基团：

$$-Q-O-X \qquad (III)$$

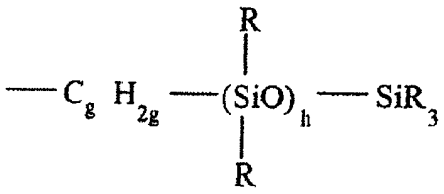
其中：

- Q 为 C_2~C_{20} 的二价烃基，其可以包含至少一个醚键和/或至少一个酯键，
- X 为多羟基化的烃基，条件是 R^2 为通式（IIIA）所示基团：

$$-C_3H_6-O[CH_2CH(OH)CH_2O]_nH \quad (IIIA)$$

其中 n 为 1～5 的整数，R^1 不是 C_{12} 烷基，

- R^3 为通式（IV）所示的有机硅氧烷基团：



(IV)

其中:

- 每个R基各自独立地表示选自C_1～C_{30}烷基的基团,适合时用一个或多个氟原子取代烷基;芳基和芳烷基,
- g和h为整数, g在1～5之间变化,而h在0～500之间变化。

2、 无水化妆组合物,其特征在于其在生理学可接受介质中包含至少一种成膜剂和至少一种如通式(I)所示的硅氧烷聚合物:

$$R^1_aR^2_bR^3_cSiO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (I)$$

其中:

- a在1～2.5之间变化,同时b和c各自独立在0.001～1.5之间变化;

R^1每次出现时相同或不同,其选自:

- C_1～C_{30}烷基,适合时可以用一个或多个氟原子、氨基及/或羧基取代该烷基,
- 芳基和芳烷基,
- 通式(II)所示基团:

$$-C_dH_{2d}-O-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_fR^4 \qquad (II)$$

其中:

- R^4为C_1～C_{30}烃基或是R^5-(CO)-基,R^5为C_1～C_{30}烃基,
- d、e和f为整数,d在0～15之间变化,e和f各自独立地在0～50之间变化,以及
- 它们的组合;

-R^2如通式(III)所示的基团:

$$-Q-O-X \qquad (III)$$

其中：

- Q 为 C_2～C_{20} 的二价烃基，其可以包含至少一个醚键和/或至少一个酯键，
- X 为多羟基化的烃基，
- R^3 为通式（IV）所示的有机硅氧烷基团：

$$-C_gH_{2g}-(SiO)_h-SiR_3 \qquad (IV)$$

其中：

- 每个 R 基各自独立地表示选自 C_1～C_{30} 烷基的基团，适合时用一个或多个氟原子取代该烷基；芳基和芳烷基，
- g 和 h 为整数， g 在 1～5 之间变化，而 h 在 0～500 之间变化，

所述成膜剂相对于通式（I）所示硅氧烷聚合物重量的重量比小于 5：1，特别地是小于 1：1，更特别地是小于或等于 1：2。

3、无水化妆组合物，其特征在于其在生理学可接受介质中包含至少一种非结晶成膜剂、至少一种不同于成膜剂的硅氧烷化合物及至少一种通式（I）所示硅氧烷聚合物：

$$R^1_aR^2_bR^3_cSiO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (I)$$

其中：

- a 在 1～2.5 之间变化，同时 b 和 c 各自独立在 0.001～1.5 之间变化

R^1 每次出现时相同或不同，其选自：

- C_1～C_{30} 烷基，适合时可以用一个或多个氟原子、氨基及/或羧基取代该烷基，
- 芳基和芳烷基，
- 通式（II）所示基团：

$$-C_dH_{2d}-O-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_fR^4 \qquad (II)$$

其中：

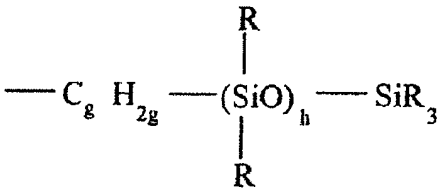
- R^4 为 C_1～C_{30} 烃基或是 R^5-(CO)-基，R^5 为 C_1～C_{30} 烃基，
- d、e 和 f 为整数，d 在 0～15 之间变化，e 和 f 各自独立地在 0～50 之间变化，以及
- 它们的组合；

- R^2 如通式（III）所示：

$$-Q-O-X \qquad (III)$$

其中：

- Q 为 C_2 to C_{20} 的二价烃基，其可以包含至少一个醚键和/或至少一个酯键，
- X 为多羟基化的烃基，
- R^3 为通式（IV）所示的有机硅氧烷基团：



$$(IV)$$

其中:

- 每个 R 基各自独立地表示选自 C_1～C_{30} 烷基的基团，适合时用一个或多个氟原子取代该烷基；芳基和芳烷基，
- g 和 h 为整数， g 在 1～5 之间变化，而 h 在 0～500 之间变化。

4、唇部美容化妆组合物，其特征在它在生理学可接受介质中包含至少一种成膜剂及至少一种通式（I）所示硅氧烷聚合物：

$$R^1_aR^2_bR^3_cSiO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (I)$$

其中：

- a 在 1～2.5 之间变化，同时 b 和 c 各自独立在 0.001～1.5 之间变化

R^1 每次出现时相同或不同，其选自：

- C_1～C_{30} 烷基，适合时用一个或多个氟原子、氨基及/或羧基取代该烷基，
- 芳基和芳烷基，
- 通式（II）所示基团：

$$-C_dH_{2d}-O-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_fR^4 \qquad (II)$$

其中：

- R^4 为 C_1～C_{30} 烃基或是 R^5-(CO)-基，R^5 为 C_1～C_{30} 烃基，
- d、e 和 f 为整数，d 在 0～15 之间变化，e 和 f 各自独立地在 0～50 之间变化，以及
- 它们的组合；

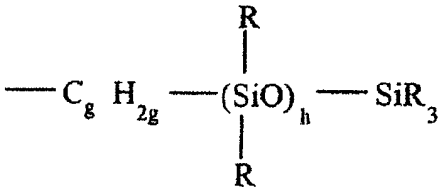
- R^2 如通式（III）所示：

$$-Q-O-X \qquad (III)$$

其中：

- Q 为 C_2 ～C_{20} 的二价烃基，其可以包含至少一个醚键和/或至少一个酯键，
- X 为多羟基化的烃基，

- R^3 为通式（IV）所示的有机硅氧烷基团：



$$(IV)$$

其中：

- 每个 R 基各自独立地表示选自 C_1～C_{30} 烷基，适合时用一个或多个氟原子取代该烷基的基团；芳基和芳烷基，
- g 和 h 为整数， g 在 1～5 之间变化，而 h 在 0～500 之间变化；

所述成膜剂选自非硅氧烷成膜剂和不含丙烯酸单元的硅氧烷成膜剂。

5、化妆组合物，其特征在于它在生理学可接受介质中包含至少一种含少于40个碳原子的烃酯、至少一种成膜剂及至少一种通式（I）所示硅氧烷聚合物：

$$R^1_aR^2_bR^3_cSiO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (I)$$

其中：

- a在1～2.5之间变化，同时b和c各自独立在0.001～1.5之间变化

R^1每次出现时相同或不同，其选自：

- C_1～C_{30}烷基，适合时可以用一个或多个氟原子、氨基及/或羧基取代该烷基，
- 芳基和芳烷基，
- 通式（II）所示基团：

$$-C_dH_{2d}-O-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_fR^4 \qquad (II)$$

其中：

- R^4 为C_1～C_{30}烃基或是R^5-(CO)-基，R^5为C_1～C_{30}烃基，
- d、e和f 为整数，d在0～15之间变化，e和f各自独立地在0～50之间变化，以及
- 它们的组合；

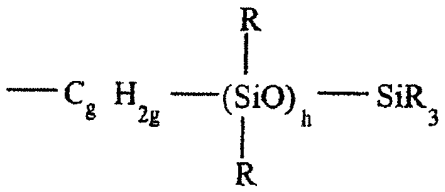
- R^2如通式（III）所示：

$$-Q-O-X \qquad (III)$$

其中：

- Q 为C_2 ～C_{20}的二价烃基，其可以包含至少一个醚键和/或至少一个酯键，
- X 为多羟基化的烃基，

- R^3为通式（IV）所示的有机硅氧烷基团：



(IV)

其中:

- 每个R基各自独立地表示选自C_1～C_{30}烷基的基团，适合时用一个或多个氟原子取代该烷基；芳基和芳烷基，
- g和h为整数，g在1～5之间变化，而h在0～500之间变化；

所述成膜剂选自非硅氧烷成膜剂和不含丙烯酸单元的硅氧烷成膜剂。

6、如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述硅氧烷聚合物为通式（I）所示化合物，其中R^1为C_1～C_{10}烷基、特别地是C_1～C_6烷基、更特别地是C_1～C_4烷基。

7、如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述硅氧烷聚合物为通式（I）所示化合物，其中：

- a介于1～1.4之间，同时b和c各自独立地介于0.02～0.04之间，
- R^1为C_1～C_{10}烷基、特别地是C_1～C_6烷基，更特别地是C_1～C_4烷基，
- R^2如式（IIIA）所示:

$$-C_3H_6O[CH_2CH(OH)CH_2O]_nH \quad (IIIA)$$

其中：

- n介于1～5之间，
- R^3如分子式（IVA）所示：

$$-C_2H_4(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_m Si(CH_3)_3 \quad (IVA)$$

其中：

- m介于3～9之间。

8、如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述硅氧烷聚合物为通式（I）所示化合物，

$$R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (I)$$

其中：

- a 介于 1～1.4 之间，同时 b 和 c 各自独立地介于 0.02～0.04 之间，
- R^1 为甲基，
- R^2 如分子式（IIIA）所示，其中 n 介于 1～5 之间，
- R^3 如分子式（IVA）所示，其中 m 介于 3～9 之间。

9、如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述成膜剂选自自由基聚合物、天然来源的缩聚物和聚合物，特别地是丙烯酸聚合物、聚亚胺酯、聚酯、聚酰胺、聚脲和纤维素聚合物如硝化纤维素。

10、如权利要求 1 及 3 至 9 中任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述成膜剂相对于通式（I）所示硅氧烷聚合物的重量比小于 5：1，特别地是小于 1：1，更特别地是小于或等于 1：2。

11、如权利要求 1，2 及 4 至 10 中任一权利要求所述的组合物，特征在于所述成膜剂为非结晶成膜剂。

12、如权利要求 1 至 3 及 6 和 10 中任一权利要求所述组合物，其特征在于所述成膜剂为硅氧烷成膜剂。

13、如权利要求 1 至 3 及 6 和 10 中任一权利要求所述组合物，其特征在于所述成膜剂为不含丙烯酸单元的硅氧烷成膜剂。

14、如权利要求 1 至 4 及 6 至 13 中任一权利要求所述组合物，其特征在于所述组合物还包含至少一种含少于 40 个碳原子的烃酯。

15、如权利要求 5 或 14 所述组合物，其特征在于所述烃酯为单酯。

16、如权利要求5、14和15中任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述烃酯对应于分子式RCOOR'，其中RCOO 为含2～28个碳原子的脂肪酸基，R'为含1～28个碳原子的烃链。

17、如权利要求5及14至16中任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述烃酯包含少于22个碳原子。

18、如权利要求5及14至17中任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述烃酯选自合成酯，尤其是脂肪酸酯如羽脂腺油(purcellin oil)、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸乙酯、硬脂酸辛酯，羟基化的酯如乳酸异硬脂酸酯、羟基硬脂酸辛酯、已二酸二异丙酯，脂肪醇的庚酸酯，辛酸酯和癸酸酯，新戊酸酯如新戊酸异癸酯、新戊酸异十三酯、新戊酸异硬脂酸酯、新戊酸辛十二烷基酯，异壬酸酯如异壬酯异壬酯、异壬酸辛酯、异壬酸异癸酯、异壬酸异十三烷基酯、异壬酸异硬脂酰酯，异丙醇的酯如肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸异丙酯或异硬脂酸异丙酯，辛酸十六烷基酯、辛酸十三烷基酯、2-乙基已基-4-双庚酸酯和棕榈酸酯、苯甲酸烷基酯、聚乙二醇二庚酸酯、丙二醇二-2-乙基已酸酯及其混合物。

19、如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于包括至少一种烃油，其选自氢化聚异丁烯、庚酸异硬脂酸酯、异壬酸异壬基酯、二季戊四醇四羟基硬脂酸酯/四异硬脂酸酯、2-辛基十二烷醇、异壬酸异十三烷基酯、苹果酸二异硬脂酸酯和它们的混合物。

20、如权利要求1、2及4至19中任一权利要求所述的组合物，其特征在于它还包括至少一种硅氧烷化合物。

21、如权利要求3或20所述的组合物，其特征在于所述硅氧烷化合物选自硅油、硅氧烷橡胶、硅氧烷树脂、硅氧烷弹性体和它们的混合物。

22、如前述权利要求所述的组合物，其特征在于所述硅氧烷聚合物特别地是丙烯酸酯/丙烯酸硬脂酰酯/甲基丙烯酸硅氧烷酯共聚物。

23、如权利要求第21所述的组合物，其特征在于所述硅油选自：

-直链或环链硅油，特别是具有≤8厘沲(8×10^{-6} m^2/s)粘度的硅油，尤其是八甲基化环四硅氧烷、十甲基环化五硅氧烷、十二甲基环化六硅氧烷、七甲基己基三硅氧烷、七甲基辛基三硅氧烷、六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷或十二甲基五硅氧烷，和

-硅油，诸如非挥发性聚二甲基硅氧烷(PDMSs)，聚二甲基硅氧烷包含烷基或烷氧基基团，该基团是侧链和/或在硅链的末端，这些基团每一个都含有2到24个碳原子、苯基硅氧烷，如苯基三甲基硅油、苯基二甲基硅油、苯基三甲基甲硅烷氧基联苯硅氧烷，联苯二甲基硅油、联苯甲基联苯三硅氧烷和2-苯乙基三甲基硅酸甲硅烷氧基酯，和

-它们的混合物。

24、如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于它是铸造形式。

25、如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述组合物还包含至少一种着色剂。

26、如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于它还包含至少一种选自蜡、糊状脂肪物质及其混合物的化合物。

27、如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于它还包括至少一种填料。

28、如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于它是皮肤和/或唇部护理和/或化妆组合物，特别地是唇膏。

29、权利要求2，6，7和8中任一权利要求所述的至少一种通式（I）硅氧烷聚合物与至少一种成膜剂联合用于制备表现出改进持久力的化妆组合物的用途。

30、如权利要求29所述的用途，其特征在于所述成膜剂如权利要求9至13所定义。

31、如权利要求29或30所述的用途，其特征在于通式（I）所述硅氧烷聚合物进一步还联合有至少一种硅氧烷化合物。

含确定的硅氧烷聚合物和成膜剂的化妆组合物

技术领域

本发明涉及一种施用于皮肤、唇部和/或表皮衍生物的美容化妆品和/或护理组合物，其特别地包含硅氧烷聚合物和成膜剂。

本发明的组合物特别表现出改进的持久力、令人满意甚或改进的光泽及改进的舒适性。

更具体地说，本发明所涉及的化妆组合物为施用于皮肤、唇部和/或表皮衍生物的美容化妆品和/或护理组合物，尤其是唇膏、膏油、唇线笔、液体粉底或固体粉底、特别是棒状或圆盘状铸造形式的固体粉底、遮瑕产品及皮肤着色产品、临时纹身、眼部化妆品如眼线膏尤其是笔形的眼线膏，和染眉毛油尤其是蛋糕状染眉毛油，或是眼影。

背景技术

一般来说化妆组合物的目的是在施用时施加一种美感效果并随着时间流逝保持这种美感效果。它们特别需要抵挡住各种易于改变其美感效果的外部因素，如使用粉底时出汗或流泪，或是使用唇膏时的唾液。

因此，化妆组合物如唇膏不必迁移入细线或皱纹、或转移到纤维上。它们必须易于使用并能随着时间流逝保持舒适的感觉，同时维持令人满意的美感特性。

申请 JP 6-305933 和 JP 7-330547 描述了包含硅氧烷烷基甘油醚衍生物的组合物。申请 JP 6-157236、JP 9-071504 和 JP 10-310504 提出了含有油基质及包含聚甘油化硅氧烷衍生物或氟烷基聚甘油化硅氧烷衍生物。专利 EP 0 475 130 及申请 JP 2-844453、JP 2-587797 描述了包含硅氧烷烷基甘油衍生物的组合物。申请 JP 5-186596 和 JP 6-145023 描述了包含糖类、丁二醇或甘油羟基化的硅氧烷衍生物的其它组合物。

发明内容

本发明的目的之一是提供包含聚甘油化硅氧烷衍生物的化妆组合物，其在角质物质上表现出改进的持久力而对光泽没有损害甚或对其有所改进，而且改进了舒适

程度。

就本发明的目的来说，术语“角质物质”包括皮肤、粘膜如唇部、指甲以及角质纤维如睫毛和头发。

本发明的化妆组合物特别方便于皮肤和唇部上使用。

本发明的发明人意外地发现将下列通式（I）所示硅氧烷聚合物和至少一种成膜剂合用可以特别方便地制成化妆组合物，所制成的组合物表现出改进的持久力，而对光泽没有损害甚至可以改进平均光泽度，而且可能易于显示改进的舒适度：

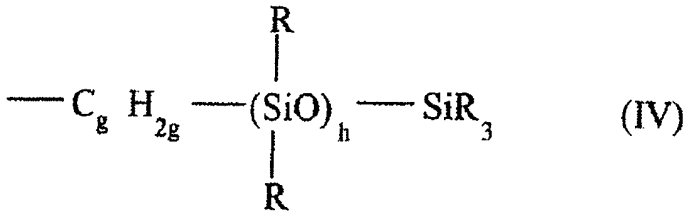
$$R^1_aR^2_bR^3_cSiO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (I)$$

其中 R^1 特别地是烷基，R^2 如通式（III）所示：

$$Q\text{-}O\text{-}X \qquad (III)$$

其中 Q 为二价烃基，X 为多羟基化的烃基。

同时 R^3 为通式（IV）所示的有机硅氧烷基团：



$$(IV)$$

其中每个 R 基各自独立地代表烷基。

因此根据第一方面，本发明提供了无水化妆组合物，其在生理学可接受的介质中包含至少一种成膜剂和至少一种具有通式（I）的硅氧烷聚合物，该成膜剂相对于通式（I）所示硅氧烷聚合物的重量比小于 5：1，特别地是小于 1：1，更特别地是小于或等于 1：2：

$$R^1_aR^2_bR^3_cSiO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (I)$$

其中：

- a 在 1～2.5 之间变化，同时 b 和 c 各自独立在 0.001～1.5 之间变化，
- R^1 每次出现时相同或不同，其选自：
  - C_1～C_{30} 烷基，适合时，可用一个或多个氟原子、氨基及/或羧基取代该

烷基，

- 芳基和芳烷基，
- 通式（II）所示基团：

$$-C_dH_{2d}-O-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_fR^4 \qquad (II)$$

其中：

- R^4 为 C_1 ～C_{30} 烃基或是 R^5-(CO)-基，R^5 为 C_1 to C_{30} 烃基，和
- d、e 和 f 为整数，d 在 0～15 之间变化，e 和 f 各自独立地在 0～50 之间变化，以及
- 它们的组合；

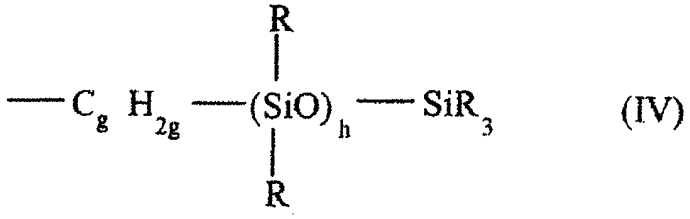
- R^2 是如通式（III）所示的基团：

$$-Q-O-X \qquad (III)$$

其中：

- Q 为二价 C_2～C_{20} 烃基，其可包含至少一个醚键和/或至少一个酯键，和
- X 为多羟基化的烃基，

- R^3 为通式（IV）所示的有机硅氧烷：



$$(IV)$$

其中:

- 每个 R 基各自独立地表示选自 C_1～C_{30} 烷基的基团，适合时，用一个或多个氟原子合适取代该烷基；芳基和芳烷基，
- g 和 h 为整数， g 在 1～5 之间变化，而 h 在 0～500 之间变化。

本发明的第二方面提供了无水化妆组合物，其在生理学可接受介质中包含至少一种非结晶成膜剂、除成膜剂外的硅氧烷化合物和至少一种前述通式（I）定义的硅氧烷聚合物。

本发明的第三方面提供了一种化妆唇部化妆品，其在生理学可接受介质中包含至少一种选自非硅氧烷成膜剂和无丙烯酸单元硅氧烷成膜剂的成膜剂和至少一种如前述通式（I）所定义的硅氧烷聚合物，所述成膜剂。

本发明的第四方面也提供了一种化妆组合物，其在生理学可接受介质中包含至少一种含有少于40个碳原子的烃基酯、至少一种选自非硅氧烷成膜剂和无丙烯酸单元的硅氧烷成膜剂的成膜剂以及至少一种如前述通式(I)所定义的硅氧烷聚合物。

本发明的第五方面还提供了一种无水化妆组合物，其在生理学可接受介质中包含至少一种成膜剂及前述通式(I)所定义的硅氧烷聚合物，前提是R^2为通式(IIIA)所示基团时：

$$-C_3H_6-O[CH_2CH(OH)CH_2O]_nH \quad (IIIA)$$

其中n为1～5之间的整数，R^1不是C_{12}烷基。

本发明的第六方面提供了一种前述所定义的化妆组合物特别是唇膏，其用于对唇部和/或皮肤进行化妆及/或护理。

本发明的另一方面提供了合成支持体，其上部分或所有表面存在至少一层本发明的组合物。

另一方面本发明也提供了化妆和/或护理角质物质尤其是皮肤和/或唇部的方法，其包括在向其施用至少一种本发明的化妆组合物。

另一方面本发明提供了至少一种前述通式（I）所定义硅氧烷聚合物与至少一种成膜剂联用来制备化妆组合物的用途，所述组合物表现出改进的持久力、光泽和舒适度。

改进的持久力意指对水和/或油的耐受力得到改进和/或转移和/或迁移减少了。

本发明的化妆组合物可以是糊剂、液体、凝胶、乳膏或固体。特别地，本发明的化妆组合物为铸造形式，更特别地说为棒状。组合物也可以是水包油或油包水的简单乳液或复合乳液，或是无水的固态或可变形凝胶。

特别地，组合物为无水形式。

就本发明目的来说，术语“铸造型组合物”指组合物在溶化状态下导入模具中冷却后得到的固体或半固体组合物。组合物可以铸造成棒状或蜡笔状，或是圆盘形。

依据一个特别的实施方式，本发明的化妆组合物为铸造型即固体或半固体状，更特别地说是棒状。

为测定本发明中化妆组合物的硬度，用所述组合物制备了圆切面直径为12.7mm的组合物棒。将其成型后置于20℃，24小时后进行测量。

可以通过“干酪金属丝”方法测定硬度，该方法包括用直径是250μm的硬钨金属丝横切棒状物，金属丝以100mm/min的速率相对于该棒向前移动。硬度对应于20℃时金属丝施加在棒上的最大剪切力，利用Indelco-Chatillon所售的DFGS2测力计测定该力。用克表示硬度。

根据该方法，棒状形式的本发明化妆组合物的硬度特别地从50到300g变化，尤其从70到250g变化，更特别地从100到230g变化。

本发明化妆组合物的优势之一是具有改进的色彩持久性，特别地表现为颜色迁移或转移减少，和/或对水和/或油表现出改进的颜色牢固性，和/或实施化妆时迁移减少。

本发明化妆组合物的另一优势是维持舒适的感觉，并且有效地粘附于皮肤而没有粘的感觉。

本发明化妆组合物的第三个优势是随着时间流逝维持美感效果尤其是光泽效果。

本发明化妆组合物的第四个优势是给予柔软和光滑的感觉并维持有效的保湿作用。

本发明化妆组合物的第五个优势在于对易于改变其美感特性的外部因素表现出良好的持久力，如使用唇膏时的排汗或就餐。

通式（I）所示硅氧烷聚合物

专利申请EP 1 213 316详细描述了根据通式（I）所示硅氧烷聚合物的硅氧烷聚合物及其在本发明化妆组合物中的可能用途，将其引入本申请作为参考文献。

通式（I）所示硅氧烷聚合物具有可用做表面活性剂和/或油基的优点。

在本发明中，适合于实现本发明组合物的通式（I）所示硅氧烷聚合物没有表

面处理剂的功能。

只要加入的量充足，就具有改进本发明化妆组合物的持久力或光泽和/或舒适度的优势。

特别地，可用于本发明化妆组合物的硅氧烷聚合如下列通式（I）所示：

$$R^1_aR^2_bR^3_cSiO_{(4-a-b-c)/2} \quad (I)$$

其中：

a) a 在 1～2.5 之间变化，同时 b 和 c 各自独立在 0.001～1.5 之间变化；

b) R^1 每次出现时相同或不同，其选自：

- C_1～C_{30} 烷基，适合时用一个或多个氟原子和/或氨基以和/或羧基取代该烷基，
- 芳基和芳烷基，
- 通式（II）所示基团：

$$-C_dH_{2d}-O-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_fR^4 \quad (II)$$

其中：

- R^4 为 C_1～C_{30} 烃基或是 R^5-(CO)-基，R^5 为 C_1 ～ C_{30} 烃基，
- d、e 和 f 为整数，d 在 0～15 之间变化，e 和 f 各自独立地在 0～50 之间变化，以及
- 它们的组合；

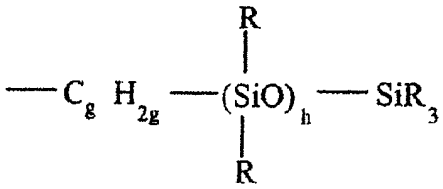
c) R^2 如通式（III）所示：

$$-Q-O-X \quad (III)$$

其中：

- Q 为 C_2～C_{20} 的二价烃基，其可包含至少一个醚键和/或至少一个酯键，
- X 为多羟基化的烃基。

d) R^3 为通式（IV）所示的有机硅氧烷基团：



(IV)

其中:

- 每个R基各自独立地代表选自C_1～C_{30}烷基，适合时用一个或多个氟原子取代该烷基；芳基和芳烷基，
- g和h为整数，g在1～5之间变化，而h在0～500之间变化。

当R基为选自一个或多个氟原子合适取代的C_1～C_{30}烷基、芳基和芳烷基的基团时，其意义与上述所定义的R^1相同。

应当注意到通式（I）所示硅氧烷聚合物的R^1、R^2和R^3呈随机分布或统计学分布，也就是说在聚合物结构中不以预定的顺序出现。类似地，R^1、R^2和R^3可分别表征通式（I）所示化合物中不同种类的基团。

在一特别的实施方式中，

在a)中：

- 更特别地，a在1.2～2.3变化，同时b和c各自独立地在0.05～1之间变化。

在b)中：

- 当R^1为烷基时，可以是C_1～C_{30}烷基，特别地是C_1～C_{25}烷基，更特别地是C_1～C_{20}烷基，特别地是C_1～C_{10}烷基，更特别地是C_1～C_6烷基和C_1～C_4烷基。更特别地说可以是甲基、乙基、正丙基或异丙基、正丁基或异丁基或叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或月桂基。它也可以是环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基或环己基。也可以是直链或支链的、单不饱和或多不饱和的烷基。也可以是一个或多个氟原子取代的烷基，如三氟丙基、或十七氟代癸基。也可以是一个或多个氨基取代的烷基，如2-氨乙基、3-氨丙基和（2-乙氨基）-3-氨丙基。也可以是一个或多个羧基取代的烷基，如3-羧丙基。
- R^1也可以是芳基或芳烷基，如苯基、甲苯基、苄基和苯乙基。
- R^1也可以是下列通式（II）所示的有机基团：

$$-C_dH_{2d}-O-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_fR^4 \qquad (II)$$

根据一个特别的具体实施方式，R^1 可以是羟基化的基团或饱和或不饱和、直链或支链烯基醚经过加成反应后所得的基团，其中 d=0 并具有如下分子式：

$$-O-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_fR^4$$

在这种情况下，当 e 和 f 为 0 时，R^1 为 4～30 个碳原子的烷氧基，例如 C_4～C_{10} 低级烷氧基如丁氧基或戊氧基，或是 C_{11}～C_{30} 高级烷氧基如油酰氧基或硬脂酰氧基等,如十六烷醇、油醇和十八烷醇，或者由酸或脂肪酸产生的基团诸如醋酸、乳酸、丁酸、油酸、硬脂酸和二十二碳烷酸。

当 e 和 f 大于 1 时，R^1 是来源于烯化氧加成反应的羟基。

当 e 和 f 等于 0 时，特别有利地 d 等于 3，5 或 11。在这种情况下，根据取代基 R^4 的性质，R^1 是烯丙醚、戊烯基醚、十一碳烯醚基或烯丙基硬脂酰醚、戊烯基二十二烷醚或十一碳烯基油烯醚基。

当 e 或 f 不等于 0 时，烷氧基和酯基通过聚氧化烯存在。

无论 e 和 f 是什么，特别有利地 d 在 3 到 5 的范围。

根据一个实施方式，R^1 基可以是任意上述所定义基团之一或是这些基团中两个或多个的组合。

有利地 R^1 为选自甲基、十二烷基和其组合的烷基。

另外，当 R^1 表示单个通式（I）中两个或多个基团如甲基和十二烷基时，这些基团以其特定的频率在结构中随机出现。

特别地 R^1 基中至少 50%，尤其至少 70%、更特别地是 100%是甲基。

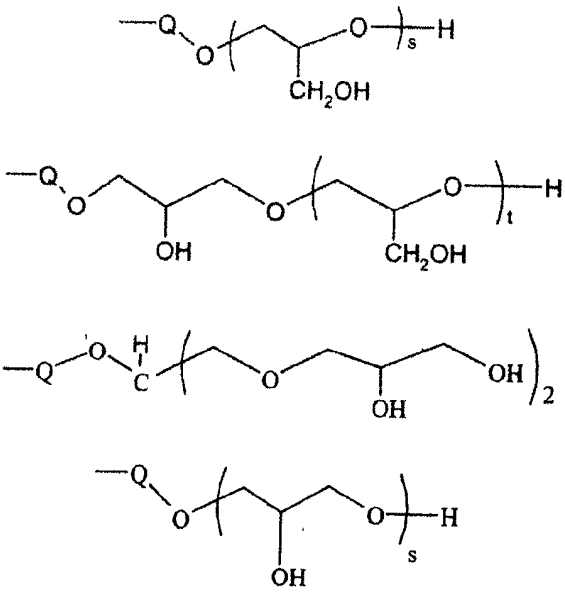
在 c)中：

- Q 特别地是选自下列的二价烃基：$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-$、$-CH_2CH(CH_3)-CH_2$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_5-$、$-(CH_2)_6-$、$-(CH_2)_7-$、$-(CH_2)_8-$、$-(CH_2)_9-$、$-(CH_2)_{10}-$、$-(CH_2)_{11}-$、$-(CH_2)_2-CH(CH_2CH_2CH_3)-$、$-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$、$-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-O-CH_2CH(CH_3)-$ 和 $-CH_2-CH(CH_3)-COO(CH_2)_2-$。

有利地是，Q 为选自$-(CH_2)_2-$ 和 $-(CH_2)_3-$的二价烃基.

- X 特别地是包含至少两个羟基的多羟基化烃基，特别地是选自甘油衍生物和糖类衍生物的烃基。

甘油基可以为具有下列结构式的化合物，其中 Q 的含义与通式（III）中的含义相同，s 和 t 为 1～20 的整数，特别是 1～15 及 1～10、更特别地是 1～5 的整数。



在上述分子式中，一个或多个羟基可由烷氧基或酯基取代。

可在通式（III）中使用的糖类基团可以是单糖型如糖基、甘露糖基、半乳糖基、核糖基、阿拉伯糖基、木糖基或果糖基，或是寡糖型如麦芽糖基、纤维素二糖基、乳糖基或麦芽三糖基，或是多糖型如纤维素或淀粉。

特别地，糖基为单糖型或寡糖型。

在 d)中：

- 每个 R 基可各自独立表示选自特别为 C_1～C_{20}、更特别为 C_1～C_{10}，尤其是 C_1～C_6 烷基的基团，这些基团可适当地用一个或多个氟原子取代。当 R 表示选自上述烷基的基团，适当时用一个或多个氟原子取代该烷基时，其含义与前述所定义的 R^1 基相同。
- 根据一个特别的实施方式 g 等于 2，
- 根据一个特别的实施方式 h 在 1～50 之间。

但是，如上所定义，根据本发明的某些特定方面尤其是第五方面，通式（I）所示硅氧烷聚合物是当 R^2 基如通式（IIIA）所示：

$$-C_3H_6O[CH_2CH(OH)CH_2O]_nH \quad (IIIA)$$

其中 n 介于 1～5 之间，R^1 是除了 C_{12} 的烷基。

根据一个特别的实施方式，适合于实现本发明的通式（I）所示硅氧烷聚合物是这样的：

- a 介于 1～1.4 之间，同时 b 和 c 各自独立地介于 0.02～0.03 之间，
- R^1 为 C_1～C_{10} 烷基、特别是 C_1～C_6 烷基，更特别的是 C_1～C_4 烷基，
- R^2 如式（IIIA）所示：

$$-C_3H_6O[CH_2CH(OH)CH_2O]_nH \quad (IIIA)$$

其中：

- n 介于 1～5 之间，
- R^3 如分子式（IVA）所示：

$$-C_2H_4(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_m Si(CH_3)_3 \quad (IVA)$$

其中：

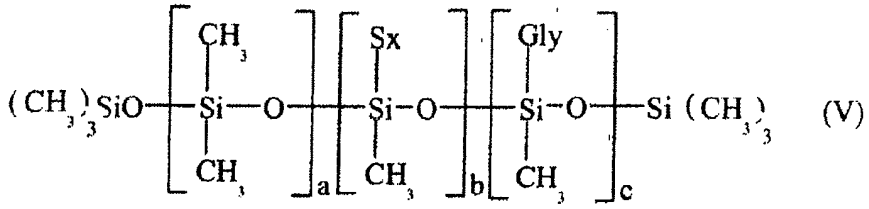
- m 介于 3～9 之间。

根据另一特别的具体实施方式，可用于本发明化妆组合物的通式（I）所示硅氧烷聚合物具有如下特征：

- a 介于 1～1.4 之间， b 和 c 各自独立地介于 0.02 ～0.04 之间，
- R^1 为甲基，
- R^2 如通式（IIIA）所示，其中 n 介于 1～5 之间，以及
- R^3 如通式（IVA）所示，其中 m 介于 3～9 之间。

有利的是，本发明化妆组合物中使用的通式（I）所示硅氧烷聚合物可选自聚甘油基-3 聚甲基甲硅烷氧乙基二甲硅油，十二烷基聚甘油基-3 聚甲基甲硅烷氧乙基二甲硅油和聚甘油基-3 二硅氧烷二甲硅油，它们的分子式分别是：

-聚甘油基-3 聚甲基甲硅烷氧乙基二甲硅油（分子式（V））：



(V)

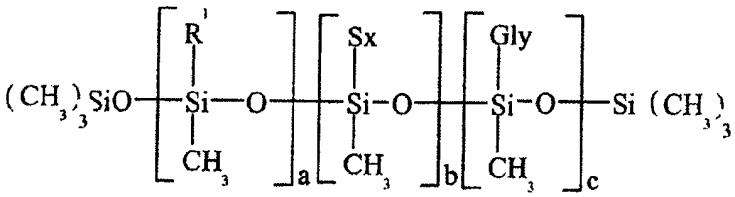
其中：

Sx: $-C_2H_4[(CH_3)_2SiO]_mSi(CH_3)_3$

Gly: $-C_3H_6O[CH_2-CH(OH)CH_2O]_nH$

其中 a = 1-1.4, b = 0.02-0.04, c = 0.02-0.04, m = 3-9, n = 1-5,

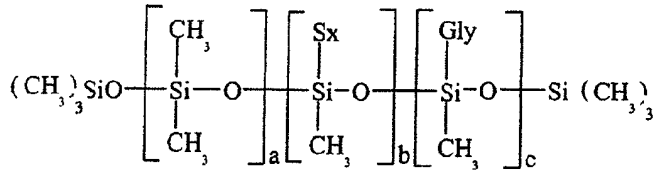
-十二烷基聚甘油基-3 聚甲基甲硅烷氧乙基二甲硅油（分子式 （VI））：



(VI)

其中 Sx、Gly、a、b、c、m 和 n 的含义与上面所述相同，R^1 为甲基或十二烷基。

-聚甘油基-3 二硅氧烷二甲硅油（分子式（VII））：



(VII)

其中 Gly、a、b、c、m 和 n 的含义与上面所述相同，而 Sx 为

$-O(CH_3)_2SiO-Si(CH_3)_3$

通式（I）所示硅氧烷聚合物在本发明化妆组合物中相对于组合物总重的比例，按重量计可以为 0.1% ～40%，特别地是 0.5%～30%，更特别地是 1% ～25%，特别是 5%～20%、7%～15%。

本发明中特别使用了自由形式通式（I）的硅氧烷聚合物。

在本发明的含义范围中，术语“自由形式”理解为意指通式（I）的硅氧烷聚合物形式中，不使用联合另一种物质或吸附在另一种物质上的聚合物，诸如，例如 EP 1 416 016 和 EP 1 424 373 文献中所述，其中它以粉末或着色剂涂层形式存在以阻断组成相应粉末的颗粒表面活性。

根据具体实施方式，有利地通式（I）的硅氧烷聚合物选自 Shin-Etsu 所售名称是 KF6100®, KF6104® and KF6105®的聚合物。

根据另一个实施方式，所售名称是 KF6104®的聚合物特别适于本发明化妆组合物的制备。

根据另一个实施方式，Shin-Etsu 所售名称是 KF6104®的化合物特别适于制备本发明的化妆组合物，该化妆组合物显示了对角质物质改进的持久力，而不影响光泽，实际上也改进了平均光泽。

生理学可接受的介质

“生理学可接受的介质”指可施用于人类皮肤、唇部或角质物质的无毒介质。生理学可接受的介质通常适于组合物所施用基质的性质，也适于组合物欲采用的包装形式。

生理学可接受的介质可包括水相和/或脂相。

根据一个特别的实施方式，所述水相或脂相可形成组合物的连续相。

根据一个变化形式，本发明化妆组合物可以为乳液的形式，其中前述定义的通式（I）所示硅氧烷聚合物可具有表面活性剂的功效。

就本发明目的来说，乳液包含亲脂相和亲水相，后者从体系上说不是水。

因此本发明化妆组合物可以是油包水乳液、水包油乳液、多相乳液或无水乳液的形式。

因此本发明化妆组合物可以是无水乳液的形式。

特别地，组合物可以含有连续脂相，其可包含少于 10％重量百分比的水分，特别是少于 5%重量百分比的水分。

本发明化妆组合物可方便地为无水的：也就是说相对于组合物总重量，所含水分少于 5％，特别是少于 3％、特别是少于 2％，更特别的是少于 1％。特别地，它们可以是油性凝胶、油性液体、糊剂或棒状，或是含有离子和/或非离子液体的小泡分散体。

成膜剂

“成膜聚合物”指本身或有辅助成膜试剂存在时可形成连续膜的聚合物，该膜可粘附于基质特别是角质物质，优选为粘合膜，最好是其粘附和机械性能可以使该膜与所述底物分离的膜。

可用于本发明化妆组合物的其他成膜聚合物，包括合成聚合物、自由基型或缩聚型聚合物、天然来源的聚合物及其混合物制备。成膜聚合物可以特别地包括丙烯酸聚合物、聚亚胺酯、聚脂、聚胺、聚脲和诸如硝化纤维素的纤维素聚合物。

在一个实施方式中，成膜聚合物至少是一种选自下面的聚合物：

- 当液体脂相包含至少一种油时，为可溶于液体脂相的成膜聚合物，尤其是脂溶性聚合物；
- 可分散于液体脂相中的成膜聚合物，尤其是聚合物颗粒的非水性分散体形式的聚合物，特别地是硅油或烃油分散体；在一个实施方式中，非水性聚合物分散体包含上述表面稳定的聚合物颗粒；
- 成膜聚合物颗粒的水性分散体，常称为乳胶；此时组合物除了液体脂相外必须还包括水相；
- 水溶性成膜聚合物；此时组合物除了液体脂相外还包括水相。

I. 可分散于液体脂相中的成膜剂

1) 接枝聚合物

本发明组合物可包含液体脂相中接枝烯聚合物的颗粒分散体作为成膜剂。

术语“烯聚合物”指烯键不饱和单体聚合后所得到的聚合物。

接枝烯聚合物尤其不含与所述接枝聚合物不同的稳定聚合物，如 EP 749 747 及下文所述的聚合物，因此接枝烯聚合物颗粒不用此类额外的稳定聚合物进进表面稳定。因此接枝聚合物在无另外的颗粒表面稳定剂时分散于液体脂相中。

术语“接枝”聚合物指的是含有骨架的聚合物，该骨架包含至少一个支链，该支链位于链的一侧或末端，优选位于链的一侧。

有利地，接枝烯聚合物包含烯骨架，其不溶于所述液体脂相，和与该骨架共价结合的所述支链，支链溶于液体脂相中。

接枝烯聚合物尤其为非交联聚合物。特别地，聚合物为仅包含一种可聚合基团的单体聚合后所得。

根据本发明的一个实施方式，接枝烯聚合物为接枝丙烯酸聚合物。

接枝烯聚合物可特别地由下列单体在有机聚合介质中经自由基聚合作用而得：

- 至少一种烯单体，尤其是至少一种丙烯酸单体，和可选地至少一种另外的非丙烯酸乙烯基单体来形成所述不可溶骨架；
- 至少一种包含可聚合末端基团以形成所述支链的大单体，所述大单体的重量平均分子量大于或等于200，聚合的大单体含量占聚合物重量的0.05%~20%。

液体脂相可以包含所述接枝烯聚合物的有机聚合介质。

与接枝聚合物中所提供的介质相对应，有机液体分散介质可与聚合介质相同。

但是，聚合介质可全部或部分地用另一种有机液体介质代替。所述其他有机液体介质可在聚合后加到聚合介质中。然后所述聚合介质完全或部分蒸发。

液体脂相可包含除分散介质中所存在化合物之外的液体有机化合物。选择这些化合物使接枝聚合物在液体脂相中保持分散的形式。

因为组合物中加入了所得的接枝聚合物分散体，有机液体分散介质存在于本发明组合物的液体脂相中。

液体脂相优选地主要包含下文所定义的一种或多种液体有机化合物。

特别地，液体脂相为非水性液体有机相，室温（25°C）时该相与水不能混溶。

术语“液体有机化合物”指室温（25°C）时为液体并随其重量流动的非水性化合物。

术语“硅氧烷化合物”指包含至少一个硅原子的化合物。

液体有机分散介质中存在的液体有机化合物或油包括：

- 液体有机化合物，尤其是硅氧烷或非硅氧烷化合物，根据Hansen 溶解度空间（Hansen solubility space）其总体溶解参数小于或等于18 $(MPa)^{1/2}$，优选小于或等于17 $(MPa)^{1/2}$，
- 一元醇，根据Hansen 溶解度空间其总体溶解参数小于或等于20 $(MPa)^{1/2}$，
- 以及它们的混合物。

依据 Hansen 溶解度空间的总体溶解参数 δ 在 Eric A. Grulke 所著“聚合物手册（Polymer Handbook）”一书第三版第 VII 章（19~559 页）中的文章“溶解度参数值”作了定义，关系式为：

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$$

其中：

- δ_D 表示分子碰撞诱导偶极形成时产生的伦敦分散力，
- δ_P 表示永久偶极之间的德拜相互作用力，
- δ_H 表示特定相互作用的力（如氢键、酸/碱、供体/受体，等）。

C. M. Hansen 在“三维溶解度参数”[J. Paint Technol. 39, 105 (1967)]一文中描述了 Hansen 溶解度空间中溶剂的定义。

这些具有 Hansen 溶解度空间总体溶解参数小于或等于 18 $(MPa)^{1/2}$ 的液体有机化合物，尤其是硅氧烷化合物或非硅氧烷化合物可以包括液体脂类物质，尤其是油；其可选自天然或合成的油、碳油、烃油、氟油和硅油，可选地这些油可以有分枝、单独使用合混合使用它们。

这些油可以包括脂肪酸酯和多元醇形成的植物油，特别是甘油三酯，如葵花油、芝麻油或菜籽油，或从含有长链（即含有 6～20 个碳原子的链）的酸或醇衍生的酯，尤其是 RCOOR’分子式的酯，其中 R 为含有 7～19 个碳原子的高级脂肪酸，R’为含 3～20 个碳原子的烃链，如棕榈酸酯、已二酸酯和苯甲酸酯尤其是已二酸二异丙酯。

上述也可以包含挥发性的直链烷烃、支链烷烃和/或环烷烃，尤其是液体石蜡、液体凡士林油或氢化聚异丁烯、异十二烷或“ISOPARS”、挥发性异链烷烃；也可包括酯、醚和酮。

提到的还可以包括硅油和挥发性硅油，尤其是环形挥发性硅油，硅油可以是可选地可用脂肪基或芳基取代的聚二甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷，这些取代基可选地可以氟化、或带有诸如羟基、硫羟和/或胺基的官能团。

特别地，可以提到的是挥发性和/或非挥发性硅油，可选地该硅油可以带有分枝。

特别地，Hansen 溶解度空间总体溶解度参数小于或等于 18 $(MPa)^{1/2}$ 的非硅氧烷液体有机化合物包含：

- 含至少 6 个碳原子，尤其是 6～30 个碳原子的直链、支链或环酯；
- 含至少 6 个碳原子，尤其是 6～30 个碳原子的醚以及；
- 含至少 6 个碳原子，尤其是 6～30 个碳原子的酮。

“具有 Hansen 溶解度空间总体溶解度参数小于或等于 20 $(MPa)^{1/2}$ 的液体一元醇”的表述指含 6～30 个碳原子的脂肪族脂性液体一元醇，其烃链不含取代基。本发明一元醇包括油醇、正癸醇、辛基十二烷醇和亚油醇。

当本发明化妆组合物的液体脂相为非硅氧烷液体脂相时，接枝聚合物中的大单体有利地是下述碳大单体。

特别地，当本发明化妆组合物的液体脂相为非硅氧烷液体脂相时，组合物中的接枝聚合物有利地是非硅氧烷接枝聚合物。

术语“非硅氧烷接枝聚合物”指主要含碳大单体和可选地含有不超过 7%重量比，优选不超过 5%重量比的硅氧烷大单体，甚至不含硅氧烷大单体的接枝聚合物。

当本发明化妆组合物的液体脂相为硅氧烷液体脂相时，接枝聚合物中的大单体有利地为下述的硅氧烷大单体。

特别地，当液体脂相为硅氧烷液体脂相时，组合物中的接枝聚合物有利地为硅氧烷接枝聚合物。

术语“硅氧烷接枝聚合物” 指主要含硅氧烷碳大单体和可选地含有不超过 7%重量比，优选不超过 5%重量比的碳大单体，甚至不含碳大单体的接枝聚合物。

a) 单体

可以根据液体有机分散介质选择组成聚合物骨架的单体、大单体，聚合物的分子量及单体和大单体的比例以便有利地获得接枝聚合物颗粒的分散体，尤其是稳定分散体，可能由本领域内的熟练技术人员做出这种选择。

术语“稳定分散体”尤其是指离心后，如 4000rpm 离心 15 分钟后不易形成固体沉积或发生液相/固相分离的分散体。

因此形成分散体中颗粒的接枝烯聚合物包含不溶于所述分散介质中的骨架和可溶于所述分散介质的部分。

接枝烯聚合物可以是随机的聚合物。

根据本发明，术语“接枝烯聚合物”指可通过下列物质自由基聚合作用得到的聚合物：

- 一种或多种烯单体；
- 有机聚合介质中的一种或多种大单体。

根据本发明，术语“接枝丙烯酸聚合物”指可通过下列物质自由基聚合作用得到的聚合物：

- 一种或多种丙烯酸单体，和可选地一种或多种另外的非丙烯酸乙烯基单体；

- 在有机聚合介质中的一种或多种大单体。

有利地是，丙烯酸单体重量占丙烯酸单体和可选的非丙烯酸乙烯基单体混合物重量的50%～100%、优选地55%～100%（尤其是55%～95%），优选60%～100%（尤其是60%～90%）。

特别地，丙烯酸单体选自其均聚物在所考虑条件下不溶于分散介质的单体，即室温（20℃）下，均聚物在所述分散介质中的浓度大于或等于5%重量比时，呈固体（或非溶解）形式。

根据本发明，“含有可聚合末端基团的大单体”意思是只在聚合物的一个末端上包含可聚合末端基团的任何聚合物，该末端基团在聚合反应中与组成骨架的丙烯酸单体及其他可选的非丙烯酸乙烯基单体反应。大单体可以形成接枝丙烯酸聚合物的支链。大单体的可聚合基团有利地可以为烯化不饱和基团，该基团可与组成骨架的单体发生自由基聚合。

术语“碳大单体”指由烯不饱和非硅氧烷单体聚合，主要是由丙烯酸和/或非丙烯酸乙烯基单体聚合所得到的非硅氧烷大单体，尤其是低聚大单体。

术语“硅氧烷大单体”指有机聚硅氧烷大单体，特别是聚二甲基硅氧烷大单体。

特别地，大单体选自其均聚物在所考虑条件下可溶于分散介质的大单体，即室温下，均聚物在所述分散介质中完全溶解时浓度大于或等于5%重量比。

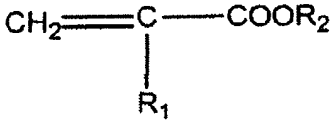
因此，接枝丙烯酸聚合物包含骨架（或主链），该骨架包含特别是一个或多个丙烯酸单体聚合而成的丙烯酸单位序列和来源于大单体反应的支链（或接枝），所述支链与所述主链以共价键结合。

在所述条件下，骨架（或主链）不溶于分散介质中，而支链（或接枝）可溶于该分散介质中。

在本专利申请中，术语“丙烯酸单体”指选自（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸酯（也称为异丁烯酸酯）和（甲基）丙烯酰胺（也称为异丁烯酰胺）的单体。

做为可用于构成聚合物不溶性骨架的丙烯酸单体，可以提到的包括下列单独的单体或混合物，和它们的盐：

- (i) 分子式（VIII）所示异丁烯酸酯：



(VIII)

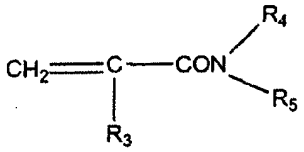
其中：

- R_1 为氢原子或甲基；
- R_2 表示选自下列基团的基团：

- 含 1～6 个碳原子的直链或支链烷基；所述基团链中可以包含一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子；和/或可包含一个或多个选自-OH、卤素原子（F、Cl、Br 或 I）及-NR'R"（选自直链或支链 C_1-C_4 烷基的 R'和 R"可相同或不同）的取代基；和/或有至少一个聚氧烯化基团取代，特别是 C_2-C_4 烯基、尤其是聚氧乙烯和/或聚氧丙烯，所述聚氧烯基团含有 5～30 个氧化烯单体重复；
- 含 3～6 个碳原子的环烷基，该基团链中可以包括一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子，和/或可能包括包含一个或多个选自-OH 和卤素原子（F、Cl、Br 或 I）的取代基。

所述及的 R_2 实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、甲氧乙基、乙氧乙基、甲氧聚氧乙烯基（350 OE）、三氟乙基、2-羟乙基、2-羟丙基、二甲氨基乙基、二乙氨基乙基或二甲氨基丙基；

- (ii) 分子式（IX）所示异丁烯酰胺：



(IX)

其中：

- R_3 为氢原子或甲基；
- R_4 和 R_5 可相同或不同，表示氢原子或含 1～6 个碳原子的直链或支链烷基，其可包含一个或多个选自-OH、卤素原子（F、Cl、Br 或 I）和-NR'R"（选自直链或支链 C_1-C_4 烷基的 R'和 R"可相同或不同）的取代基；或
- R_4 表示氢原子，而 R_5 表示 1,1-二甲基-3-氧丁基。

对于构成 R_4 和 R_5 的烷基实例来说，可以包括正丁基、叔丁基、正丙基、二甲氨基乙基、二乙氨基乙基和二甲氨基丙基；

- (iii) 包含至少一个羧酸、磷酸或磺酸官能团的（甲基）丙烯酸单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸或丙烯酰胺丙烷磺酸。

这些丙烯酸单体中，最特别地是甲基、乙基、丙基、丁基和异丁基异丁基（甲基）丙烯酸酯；甲氧乙基或乙氧乙基（甲基）丙烯酸酯，三氟乙基甲基丙烯酸酯，二甲氨乙基甲基丙烯酸酯、二乙氨乙基甲基丙烯酸酯、2-羟丙基甲基丙烯酸酯、2-羟乙基甲基丙烯酸酯、2-羟丙基丙烯酸酯、2-羟乙基丙烯酸酯、二甲氨丙基甲基丙烯酰胺；和其盐；和其混合物。

特别地，丙烯酸单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸甲氧乙基酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸 2-羟乙基甲基酯、丙烯酸和丙烯酸二甲氨乙基甲基酯及其混合物。

另外所述及的非丙烯酸乙烯基单体为

- 下列分子式所示的乙烯基酯：

$$R_6\text{-}COO\text{-}CH{=}CH_2$$

其中：

- R_6 表示含 1～6 个原子的直链或支链烷基，或是含 3～6 个碳原子的环烷基和/或芳基如苯、蒽或萘类型的基团；

- 含有至少一个羧酸、磷酸或磺酸官能团的非丙烯酸乙烯单体，如巴豆酸、马来酸酐、亚甲基丁二酸、富马酸、马来酸、苯乙烯磺酸、乙烯基苯甲酸或乙烯基磷酸，以及它们的盐；

- 含有至少一个三价氨基官能团的非丙烯酸乙烯单体，如 2-乙烯吡啶或 4-乙烯吡啶；

- 以及它们的混合物。

有利地，接枝聚合物中的丙烯酸单体包括至少（甲基）丙烯酸和至少一种选自前述第（i）和（ii）点所述的（甲基）丙烯酸酯和（甲基）丙烯酰胺的单体。优选地，所述丙烯酸单体包含至少（甲基）丙烯酸和至少一种选自 C_1-C_3 烷基（甲基）丙烯酸酯的单体。相对于聚合物的总重，（甲基）丙烯酸的含量重量比可至少占 5%，尤其是 5%～80%、优选至少 10%，尤其是 10%～70%，最优选 15%，尤其是 15%～60%。

所述及的盐为酸基与无机碱如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铝或是烷醇氨型有机碱如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或 2-甲基-2-氨基-1-丙醇中和而得的盐。

它们也可以是由叔胺单元中和，例如无机酸或有机酸中和后形成的盐。可用到的无机酸为磺酸、盐酸、氢溴酸、氢碘酸、磷酸或硼酸。可用到的有机酸为包含一个或多个羧酸基、磺酸基或磷酸基的酸。可以是直链、支链或环形脂肪酸或者可替代地脂肪族酸。这些酸也可包含一个或多个选自 O、N 的杂原子，例如可以为羟基的形式。尤其要提到的是醋酸或丙酸、对苯二甲酸及柠檬酸和酒石酸。

根据本发明的一个实施方式，接枝烯聚合物不再含义上述其他非丙烯酸乙烯基单体。在该实施方式中，接枝烯聚合物的不溶性骨架只由前面所述丙烯酸单体构成。

可以理解的是这些非聚合丙烯酸单体在所述条件下可溶于分散介质中，但这些单体形成的聚合物不溶于该分散介质。

根据本发明的一个特别实施方式，接枝烯聚合物可在有机聚合介质中由下列物质经自由基聚合而获得：

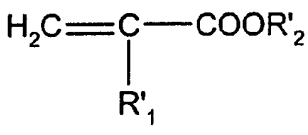
- 用于形成不溶性骨架的主要丙烯酸单体，其选自单独或混合物的 C_1-C_3 烷基（甲基）丙烯酸酯，和可选地一种或多种另外的丙烯酸单体，其选自（甲基）丙烯酸、甲基丙烯酸和下述分子式（X）所定义（甲基）丙烯酸烷基酯，以及它们的盐；
- 如前文所述，含可聚合末端基团的至少一种硅氧烷大单体。

可使用的主要丙烯酸单体包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯和甲基丙烯酸异丙酯，以及它们的混合物。

特别地，最优选丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯。

另外的丙烯酸单体可选自：

- （甲基）丙烯酸及其盐，
- 分子式（X）所示（甲基）丙烯酸酯及其盐：



(X)

其中：

- R'_1 为氢原子或甲基；
- R'_2 表示

- 含1～6个碳原子的直链或支链烷基，该基团可在链中包含一个或多个氧原子和/或包含一个或多个选自-OH、卤素原子（F、Cl、Br 或 I）及-NR'R"（选自直链或支链 C_1-C_3 烷基的R'和R''可相同或不同）的取代基；

- 含3～6个碳原子的环烷基，该基团可在链中包含一个或多个氧原子和/或可以包含一个或多个选自-OH和卤素原子（F、Cl、Br或I）的取代基；

- 以及它们的混合物。

可用到的 R'_2 实例包括甲氧乙基、乙氧乙基、三氟乙基，2-羟乙基、2-羟丙基、二甲氨基乙基、二乙氨基乙基和二甲氨基丙基。

最特别地，这些另外的丙烯酸单体可以包括（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸甲氧乙基或乙氧乙基酯、甲基丙烯酸三氟乙基酯、丙烯酸二甲胺氨乙基甲酯、甲基丙烯酸二乙氨乙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸2-羟乙酯及其盐，以及它们的混合物。

特别要提到的是丙烯酸和甲基丙烯酸。

b) 大单体

大单体在链的一端包含可聚合的基团，该基团在聚合期间能与丙烯酸单体和可选地另外的乙烯单体反应，从而形成接枝烯聚合物的支链。所述可聚合末端基团可特别地为乙烯或（甲基）丙烯酸酯（或（甲基）丙烯酰）基团，优选为（甲基）丙烯酸酯基。

优选地，大单体选自其均聚物玻璃转化温度（Tg）小于或等于 25℃，尤其是-100℃～25℃、优选是-80℃～0℃的大单体。

大单体的重量平均分子量大于或等于200，优选大于或等于300，优选的是大于大于或等于500、更优选大于或等于600。

优选的是大单体重量平均分子量（Mw）为200 ～100 000，优选500～ 50 000，优先的是800～20 000、更优先的是800 ～10 000甚至更优先的是800～6000。

本专利申请中，重量平均分子量（Mw）和数量平均摩尔质量（Mn）用液体凝胶渗透色谱法（THF溶剂，用直链聚苯乙烯标准品绘制校准曲线，折射分析检测器）测定。

特别地，碳单体可以包括：

- (i) 直链或支链 C_8-C_{22} 烷基（甲基）丙烯酸酯的均聚物及共聚物，包含选自乙烯或（甲基）丙烯酸酯基的可聚合末端基团，特别地可以提到的是带有单（甲

基）丙烯酸酯末端基团的聚（2-乙基已基丙烯酸酯）大单体；带有单（甲基）丙烯酸酯末端基团的聚（丙烯酸十二烷基酯）或聚（甲基十丙烯酸二烷基酯）大单体、带有单（甲基）丙烯酸酯末端基团的聚（硬脂酰丙烯酸酯）或聚（硬脂酰甲基丙烯酸酯）大分子单体。

专利 EP 895 467 和 EP 96 459 及 Gillman K.F.所著文章（Polymer Letters, 卷 5，477-481 页（1967））具体描述了这样的大单体。

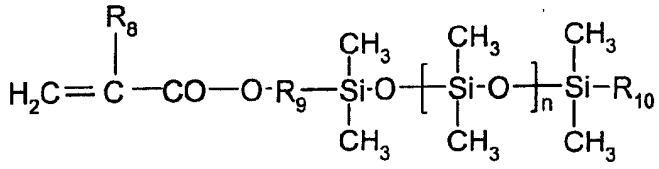
特别提到的是基于带有单（甲基）丙烯酸酯末端基团的聚（2-丙烯酸乙基已基酯）或聚（丙烯酸十二烷酯）的大单体。

- (ii) 含烯不饱和末端基团，特别是含（甲基）丙烯酸酯末端基团的的聚烯烃。此类聚烯烃实例可以包括下列大单体，这些单体可认为含有（甲基）丙烯酯末端基团： 聚乙烯大单体、聚丙烯大单体、聚乙烯/聚丙烯共聚物的大单体、聚乙烯/聚丁烯共聚物的大单体、聚异丁烯大单体、聚丁二烯大单体、聚异戊二烯大单体、以及聚（乙烯/丁烯）-聚异戊二烯大单体。

US 5 625 005 中描述了此类大单体，其涉及含（甲基）丙烯酸酯反应性末端基团的乙烯/丁烯大单体和乙烯/丙烯大单体。

特别可以提到的是聚（乙烯/丁烯）甲基丙烯酸酯，如 KRATON POLYMERS 公司销售的名称为 KRATON LIQUID L-1253 的产品。

所涉及硅氧烷大单体可特别地包括含有单（甲基）丙烯酯末端基团的聚二甲基硅氧烷，尤其是如下式（XI）所述者：



(XI)

其中

- R_8 为氢原子或甲基；
- R_9 为含 1～10 个碳原子及可选地含有一个或两个醚键-O-的二价烃基；
- R_{10} 为含 1～10 个碳原子，尤其是 2～8 个碳原子的烷基；以及
- n 为 1～300，优选为 3～200，最优先为 5～100 的整数。

可使用的硅氧烷大单体包括单甲基丙烯酰氧基丙基聚二甲基硅氧烷，如UNITED CHEMICAL TECHNOLOGIES INC. (UCT)公司销售的 PS560-K6 或GELEST INC 公司销售的MCR-M17。

更特别地，聚合大单体(构成接技聚合物的支链)占聚合物的总重量0.1%～15%，优选占0.2%～10% 更优选的占0.3%～8%。

由于特别优选的接枝烯聚合物分散于非硅氧烷液体脂相中，其可由下列物质聚合而得：

- 丙烯酸甲酯和含甲基丙烯酸酯末端基团的聚乙烯大单体/聚丁烯大单体（尤其是 KRATON L-1253），特别是在选自异十二烷、异壬酸异壬酯、辛基十二烷醇、苹果酸二异硬脂酰酯或C_{12}-C_{15}烷基苯甲酸酯（如 Finsolv TN）的溶剂中进行聚合；

- 丙烯酸甲氧乙酯和含甲基丙烯酸酯末端基团的聚乙烯大单体/聚丁烯大单体（尤其是KRATON L-1253），尤其是在异十二烷中进行聚合；

- 丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸甲酯单体和含甲基丙烯酸酯末端基团的聚乙烯大单体/聚丁烯大单体（尤其是KRATON L-1253），尤其是在异十二烷中聚合；

- 丙烯酸甲酯/丙烯酸单体和含甲基丙烯酸酯末端基团（的聚乙烯大单体/聚丁烯大单体尤其是KRATON L-1253），尤其是在异十二烷中进行聚合；

- 丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯单体和含甲基丙烯酸酯末端基团的聚乙烯大单体/聚丁烯大单体（尤其是KRATON L-1253），尤其是在异十二烷中进行聚合；

- 丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸 2-羟乙基酯单体和含甲基丙烯酸酯末端基团的聚乙烯大单体/聚丁烯大单体（尤其是KRATON L-1253），尤其是在异十二烷中进行聚合；

特别设想的接枝丙烯酸聚合物分散于硅氧烷液体脂相中，其可由下列物质聚合而得：

- 丙烯酸甲酯和重量平均分子量为 800～6000 的单甲基丙烯酰氧丙基聚二甲基硅氧烷大单体，特别是在十甲基环戊硅氧烷或苯基三甲基硅油中进行聚合；

- 丙烯酸甲酯、丙烯酸和重量平均分子量为800～6000的单甲丙烯酰氧丙基聚二甲基硅氧烷大分子单体，特别是在十甲基环戊硅氧烷或苯基三甲基硅油中进行聚合。

特别地，接枝聚合物的重量平均分子量（Mw）为 10 000～300 000、尤其是 20 000 ～200 000、最好是 25 000 ～150 000。

因为有上述特征的的优点，聚合物在特定的有机分散介质中可以自身折叠，从而形成基本为球形的颗粒，这些颗粒的外周具有展开的支链，这可确保这些颗粒的稳定性。由所述接枝聚合物特征形成的这些颗粒具有特别的颗粒性质，在所述介质中不聚集从而保持自身稳定并形成特别稳定的聚合物颗粒分散体。

特别地，分散体的接枝烯化聚合物能形成纳米级的颗粒，平均大小为 10～400nm，优选 20～200nm。

颗粒如此小的结果是分散体中接枝聚合物颗粒特别稳定，从而不易形成聚集物。因此接枝聚合物分散体是稳定的分散体，室温（25℃）下长时间（例如 24 小时）放置不形成沉淀。

特别地，接枝聚合物颗粒分散体所含聚合物固体物质（或干燥提取物）重量占固体物质重量的 40% ～70%，尤其是 45% ～65%。

c) 制备方法

可以通过下述方法制备接枝聚合物颗粒分散体，该方法包括在有机聚合介质中进行一种或多种前述丙烯酸单体与前述一种或多种大单体的自由基共聚合步骤。

如以前所提到的那样，液体有机分散介质可以与聚合介质相同，也可以不同。

传统上在聚合引发剂存在的情况下可以进行共聚合反应。聚合引发剂可以是自由基引发剂。通常，这样的聚合引发剂可选自有机过氧化物如过氧化二月桂酰、过氧化联苯甲酰或过氧化-2-乙基已酸叔丁酯，重氮基化合物如偶氮二异丁腈或偶氮二甲基戊腈。

也可用光敏引发剂或放射线如紫外线或中子或等离子体来引发反应。

为了实施此方法，通常将至少部分有机聚合介质、部分另外的丙烯酸和/或乙烯化单体（聚合后构成不溶的骨架），全部大单体（其将构成聚合物的支链）及部分聚合引发剂加到反应器中，反应器的大小适于所制备聚合物的量。在该加入阶段，反应介质形成相对均质的介质。

然后搅拌反应介质并加热到一定温度以获得单体和大单体的聚合。一定时间之后，起初均质、澄清的介质变成乳状分散体。然后加入其余部分单体和聚合引发剂的混合物。经充足时间的边搅拌边加热后，介质稳定于乳状分散体的形式，该分散

体包括稳定于产生聚合物颗粒介质中的聚合物颗粒，所述稳定是由于聚合物中存在可溶于分散介质的支链。

按固体含量（或活性材料含量）计算，接枝聚合物在本发明组合物中占组合物总重的1%～70% 、5%～60%、优选6%～45%、最好是8%～40%的重量。

2) 嵌段聚合物

本发明组合物可包含做为成膜剂的直链嵌段烯聚合物，以下称“嵌段聚合物”，其具体结构如下所述。

术语“嵌段”聚合物指包含至少两个不同嵌段、优选至少三个不同嵌段的聚合物。

该聚合物为直链结构的聚合物。相反，非直链结构的聚合物是如分支状、星形或接枝结构或其他结构的聚合物。

有利地，嵌段聚合物不含苯乙烯。术语“不含苯乙烯的聚合物”指按重量计，苯乙烯单体如苯乙烯、苯乙烯衍生物如甲基苯乙烯、氯苯乙烯或氯甲苯乙烯的含量相对于聚合物总重来说小于10%，优选地小于5%、更好地是小于2%、最好是小于1%的聚合物，甚至不含苯乙烯单体。

特别地，嵌段聚合物包含至少一种第一嵌段及另一种不同玻璃转化温度（Tg）的第二嵌段，所述第一嵌段及第二嵌段通过中间嵌段连接在一起，该中间嵌段包括第一嵌段的至少一个组成单体及第二嵌段的至少一个组成单体。

术语“至少一个嵌段”指一个或多个嵌段。

中间嵌段是包括聚合物第一嵌段的至少一个组成单体及第二嵌段的至少一个组成单体从而使这些嵌段成为“兼容”嵌段的嵌段。

需要指出的是在本文的上下文中，术语“第一”和“第二”嵌段在任何条件下均不是指嵌段聚合物结构中所述嵌段的顺序。

有利地是，嵌段聚合物的第一嵌段和第二嵌段是互不兼容的。

术语“互不兼容的嵌段”指第一嵌段聚合物和第二嵌段聚合物形成的混合物在有机液体中不能混溶，在室温（25℃）和常压（10^5 Pa）下，液体脂相中包含大部分重量的所述有机液体，相对于混合物（聚合物和溶剂）总重，液体脂相中聚合物混合物的含量大于或等于5%，可理解为：

- i) 所述聚合物在混合物中的含量重量比为10/90～90/10，

- ii) 第一嵌段聚合物和第二嵌段聚合物中每种聚合物都有等于嵌段聚合物的平均分子量± 15%的平均分子量（平均重量或平均数量）。

当液体脂相包含有机液体混合物时，如果两种或多种有机液体所占质量百分比一样，所述聚合物混合物在其中至少一种有机液体中不混溶。

当然，如果液体脂相只包含一种有机液体，则该液体为主要的有机液体。

特别地，嵌段聚合物在其骨架中不含硅原子。术语“骨架”指与支链相对的聚合物主链。

特别地，室温下（25°C），当活性材料含量至少为 1%重量，不改变 pH 时，嵌段聚合物不溶于水或水与直链或支链低级一元醇所组成的混合物中，所述一元醇含 2～5 个碳原子，如乙醇、异丙醇或正丙醇。

特别地，嵌段聚合物不是弹性体。

术语“非弹性体聚合物”指受到使其伸展（如伸展初始长度的 30%）的拉力后，即使该力消失，长度也不会回到基本与初始长度一样的长度。

a) 复原测试

更特定地，术语“非弹性体聚合物”指受到 30%拉伸后瞬间复原 R_i < 50%、延迟复原 R_{2h} < 70%的聚合物。优选的是 R_i < 30% 而 R_{2h} < 50%。

更特定地是按如下方法测定聚合物的非弹性体性质：

将聚合物溶液倒入聚四氟乙烯包被的模具中，接着在 23 ± 5°C 和相对湿度为 50 ± 10%的条件下干燥 7 天，制备聚合物膜。

这样可以得到厚约 100μm 的膜，（例如，利用打孔机）将其切成宽 15 mm 和长 80 mm 的长方形样品。

用以 Zwick 名称销售的机器在与干燥相同的温度和湿度条件下对该样品施加拉伸应力。

以 50mm/min 的速度拉伸这些样品，钳口间的距离为 50mm，与样本的初始长度（l_0）一致。

按如下方法测定瞬间复原 R_i：

- 将样品拉伸 30%（ε_{max}），即约为初始长度（l_0）的 0.3 倍，
- 施加与拉伸速度即 50 mm/min 相同的返回速度，使拉紧得以释放，回到零拉紧度（ε_i）后计算样品的残余拉伸百分比。

瞬间复原（R_i）百分数如下式计算：

$$R_i = (\varepsilon_{max} - \varepsilon_i)/\varepsilon_{max}) \times 100$$

为测定延迟复原，在复原到零拉紧度（ε_i）后两小时测定样品的残余拉伸百分比（ε_{2h}）。

延迟复原（R_{2h}）百分数如下式计算：

$$R_{2h} = (\varepsilon_{max} - \varepsilon_{2h})/\varepsilon_{max}) \times 100$$

只是作为一个指导，根据本发明任何一个实施方式的聚合物其瞬间复原 R_i 为 10%，延迟复原 R_{2h} 为 30%。

有利地是，嵌段聚合物多分散性指数 I 大于 2，如 2～9，优选大于或等于 2.5 如 2.5～8，更好的是大于或等于 2.8，尤其是 2.8～6。

嵌段聚合物的多分散性指数 I 等于重量平均分子量 Mw 与数量平均分子量 Mn 的比值。

重量平均分子量 Mw 和数量平均分子量 Mn 用液体凝胶渗透色谱法（THF 溶剂，用直链聚苯乙烯标准品绘制校准曲线，折射分析检测器）测定。

特别地，嵌段聚合物的重量平均分子量（Mw）小于或等于 300 000，例如 35 000～200 000，更特别的是 45 000～150 000。

特别地，嵌段聚合物的数量平均分子量（Mn）小于或等于 70 000，例如 10 000～60 000，更特别的是 12 000～50 000。

嵌段聚合物的每个嵌段或序列来源于一种类型的单体或数种不同类型的单体。

这就是说每个嵌段可包含均聚物或共聚物；组成所述嵌段的共聚物在顺序上可以是随机的或交替的。

有利地是，包含第一嵌段至少一个组成单体及第二嵌段至少一个组成单体的中间嵌段为随机聚合物。

特别地，中间嵌段基本源于第一嵌段的组成单体和第二嵌段的组成单体。

术语“基本上”指至少 85%、特别地是至少 90%、更好的是 95%、最好的是 100%。

有利地，中间嵌段的玻璃转化温度（Tg）介于第一嵌段及第二嵌段的玻璃转化温度（Tg）之间。

第一嵌段及第二嵌段的玻璃转化温度（Tg）可以是根据下列称为 Fox 规则的关系式，由各嵌段组成单体的理论 Tg 值所推断的理论 Tg 值：

$$1/Tg = \Sigma_i (\varpi_i/Tg_i),$$

其中 ϖ_i 是所考虑嵌段中单体 i 的质量分数，Tg_i 为单体 I 均聚物的玻璃转化温度(Tg)。该值可以在参考手册上找到，如《聚合物手册（Polymer Handbook）》，第三版，1989，John Wiley 出版社。

除非另外说明，本专利申请中第一及第二嵌段的 Tg 值均为理论 Tg 值。

第一嵌段的玻璃转化温度与第二嵌段的玻璃转化温度通常相差 10°C 以上，特别地是超过 20°C，更特别地是超过 30°C。

b) 聚合物的嵌段

特别地，嵌段聚合物的第一嵌段可选自：

a) Tg 大于或等于 40°C 的嵌段，

b) Tg 小于或等于 20°C 的嵌段，

c) Tg 在 20 和 40°C 之间的嵌段；

第二嵌段可选自 a)、b)或 c)类中与第一嵌段不同的嵌段。

本发明中短语“... 和...之间”指的值范围不包括所述范围的界限，“...～...”及“...～...的范围（之间）”指的值范围包括所述范围的界限。

a) Tg 大于或等 40°C 的嵌段

Tg 大于或等 40°C 的嵌段具有如 40～150°C，特别地是大于或等于 50°C 如 50°C～120°C，更特别地是大于或等于 60°C 如 60°C～120°C 的 Tg。

Tg 大于或等 40°C 的嵌段可以是均聚物或共聚物。

当嵌段为均聚物时，它来源于这样的单体，即由这些单体制备的均聚物的玻璃转化温度大于或等于 40°C。此第一嵌段可以是只由一种类型单体组成的均聚体（相应均聚体的 Tg 大于或等于 40°C）。

当第一嵌段为共聚物时，其可完全或部分来源于一种或多种单体，所选单体的性质和浓度使所形成共聚物的 Tg 大于或等于 40°C。例如，所述共聚物可包括：

- 使所制备均聚物的 Tg 值大于或等于 40°C，如 Tg 为 40～150°C 的单体，特别是使 Tg 值大于或等于 50°C，如 Tg 为 50～120°C，更特别地是使 Tg 值大于或等于 60°C，如 Tg 为 60～120°C 的单体；

- 使所制备均聚物的 Tg 值小于 40°C 的单体，其选自 Tg 为 20 到 40°C 之间的单体和/或 Tg 值小于或等于 20°C，如-100～20°C 的单体，特别是低于 15°C，尤其是-80°C～15°C 的单体，特别是低于 10°C，如-50°C～0°C 的单体，如后文所述。

均聚物玻璃转化温度大于或等于 40°C 的单体优选地选自下列也称为主要单体的单体：

- 分子式（XII）所示甲基丙烯酸酯：

$$CH_2=C(CH_3)-COOR_1 \quad (XII)$$

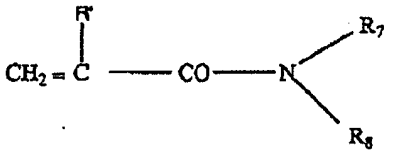
其中 R_1 表示含 1～4 个碳原子的直链或支链未取代烷基，如甲基、乙基、丙基或异丁基，或者 R_1 为 C_4～C_{12} 环烷基，

- 分子式（XIII）所示丙烯酸酯：

$$CH_2=CH-COOR_2 \quad (XIII)$$

其中 R_2 为 C_4～C_{12} 环烷基如异冰片基丙烯酸酯，或者是叔丁基，

- 分子式（XIV）所示（甲基）丙烯酰胺：



(XIV)

其中：

- R_7 和 R_8 可以相同或不同，每个表示氢原子或者是直链或支链 C_1～ C_{12} 烷基如正丁基、叔丁基、异丙基、异已基、异辛基或异壬基；或者 R_7 为 H，而 R_8 为 1，1-二甲基-3-氧丁基，
- R’ 为氢或甲基，
- 以及它们的混合物。

涉及的单体实例包括 N-丁基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N, N-二甲基丙烯酰胺和 N, N-二丁基丙烯酰胺。

特别有利的主要单体为甲基丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸异丁酯和（甲基）丙烯酸异冰片酯及其混合物。

b) Tg 小于或等于 20°C 的嵌段

Tg 小于或等 20°C 的嵌段具有如-100～20°C，优选小于或等于 15°C 尤其是 -80°C～15°C，更好地是小于或等于 10°C，如-50°C～0°C 的 Tg。

Tg 小于或等 20°C 的嵌段可以是均聚物或共聚物。

当嵌段为均聚物时，由单体制备的均聚物具有小于或等于 20℃ 的玻璃转化温度。此第二嵌段可以是只由一种类型单体组成的均聚物（相应均聚物的 Tg 小于或等于 20℃）。

当 Tg 小于或等 20℃ 的嵌段为共聚物时，其可完全或部分来源于一种或多种单体，所选单体的性质和浓度使所形成共聚物的 Tg 小于或等于 20℃。

例如，所述共聚物可以包含：

- 相应均聚物 Tg 值小于或等于 20℃，如 Tg 为-100～20℃，特别是 Tg 值小于 15℃，尤其是 Tg 为-80～15℃，更特别地是 Tg 值小于 10℃，如 Tg 为-50～0℃的一种或多种单体，

- 相应均聚物 Tg 值大于 20℃ 的一种或多种单体，如 Tg 大于或等于 40℃ 如 Tg 为 40 ～150℃ 的单体，特别是使 Tg 值大于或等于 50℃ 如 Tg 为 50～120℃，更特别地是使 Tg 值大于或等于 60℃ 如 Tg 为 60～120℃ 的单体，和/或 Tg 为 20 和 40℃ 之间的单体，如上文所述。

特别地，Tg 小于或等于 20℃ 的嵌段是均聚物。

均聚物玻璃转化温度 Tg 小于或等于 20℃ 的单体优选地选自下列也称为主要单体的单体：

-分子式（XV）所示丙烯酸酯：

$$CH_2=CHCOOR_3 \text{ (XV)}$$

R_3 表示不是叔丁基的 C_1～C_{12} 直链或支链未取代烷基，其中可插入一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子，

-分子式（XVI）所示甲基丙烯酸酯：

$$CH_2=C(CH_3)\text{-}COOR_4 \text{ (XVI)}$$

R_4 表示 C_6～C_{12} 直链或支链未取代烷基，其中可插入一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子；

- 分子式（XVII）所示的乙烯酯：

$$R_5\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH=CH_2 \text{ (XVII)}$$

其中 R_5 表示 C_4～C_{12} 直链或支链烷基；

- C_{11}～C_{12} 乙烯醇醚和 C_4～C_{12} 醇醚，

- N-(C_4～C_{12} 烷基)丙烯酰胺如 N-辛基丙烯酰胺，

- 以及它们的混合物。

Tg 小于或等20°C的嵌段其优选的主要单体是丙烯酸烷基酯，其烃链含1～10个碳原子，但不包括叔丁基，如丙烯酸甲酯、丙烯酸异丁酯和丙烯酸2-乙基已基酯及其混合物。

c) **Tg 在 20 和 40°C 之间的嵌段**

Tg 在 20 和 40°C 之间的嵌段可以是均聚物或共聚物。

当嵌段为均聚物时，由单体（或主要单体）制备的这些均聚物的玻璃转化温度在 20 和 40°C 之间。此第一嵌段可以是只由一种类型单体组成的均聚物（相应均聚物的 Tg 为 20～40°C）。

均聚物玻璃转化温度在 20 和 40°C 之间的单体优选地选自甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸环癸酯、丙烯酸新戊酯和异癸基丙烯酰胺及其混合物。

当玻璃转化温度 Tg 在 20 和 40°C 之间的嵌段为共聚物时，其可完全或部分来源于一种或多种单体（或主要单体），所选单体的性质和浓度使所形成共聚物的 Tg 在 20 和 40°C 之间。

有利地，玻璃转化温度 Tg 在 20 和 40°C 之间的嵌段为完全或部分来源下列物质的共聚物：

- 相应均聚物 Tg 值大于 40°C 如 Tg 为 40 ～150°C，特别是使 Tg 值大于或等于 50°C 如 Tg 为 50～120°C，更特别地是使 Tg 值大于或等于 60°C 如 Tg 为 60～120°C 的主要单体，如前所述，和/或
- 相应均聚物 Tg 值小于 20°C 如 Tg 为-100～20°C 的主要单体，特别是 Tg 值小于或等于 15°C 尤其是 Tg 为-80～15°C，更特别地是 Tg 值小于或等于 10°C 如 Tg 为-50～0°C 的单体，如前所述；选择所述的单体使形成第一嵌段的共聚物 Tg 为 20 和 40°C 之间。

例如，这样的主要单体可选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸2-乙基已基酯和它们的混合物。

更特别地，Tg 值小于或等于 20°C 的第二嵌段占聚合物重量的百分比为 10%～85%、更好地是 20%～70%、最好是 20%～50%。

但是，各嵌段可包含小量其他嵌段的至少一种组成单体。

因此，第一嵌段可包含第二嵌段的至少一种组成单体，反过来也是一样。

嵌段聚合物的第一和/或第二嵌段中每个嵌段除了上述单体外，还可以包含称为附加单体的一种或多种其他单体，其与上述主要单体不同。

选择这些附加单体的性质和用量，使其所在的嵌段具有理想的玻璃转化温度。

c) 附加单体

例如附加单体可选自：

- 亲水单体，如：
- 包含至少一个羧酸或磺酸官能团的烯键不饱和单体，如：
  - 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸酐、亚甲基丁二酸、富马酸和马来酸、丙烯氨基丙基磺酸、乙烯基苯甲酸、乙烯基磷酸及其盐

-含有至少一个叔胺官能团的烯键不饱和单体，如：

  - 2-乙烯吡啶、4-乙烯吡啶、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯和二甲基氨丙基甲基丙烯酰胺及其盐，
  - 分子式（XVIII）所示甲基丙烯酸酯：

$$CH_2=C(CH_3)\text{-}COOR_6 \quad (XVIII)$$

其中 R_6 为含 1～4 个碳原子的直链或支链烷基如甲基、乙基、丙基或异丁基，所述烷基可有一个或多个选自羟基（如甲基丙烯酸 2-羟丙基酯和甲基丙烯酸 2-羟乙基酯）和卤素原子（F、Cl、Br 或 I）的取代基，如甲基丙烯酸三氟乙酯，

  - 分子式（XIX）所示甲基丙烯酸酯：

$$CH_2=C(CH_3)\text{-}COOR_9 \quad (XIX)$$

R_9 表示直链或支链 C_6～C_{12} 烃基，其中可选地可插入一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子，所述烷基可用选自羟基和卤素原子（F、Cl、Br 或 I）的一个或多个取代基取代；

  - 分子式（XX）所示丙烯酸酯：

$$CH_2=CHCOOR_{10} \quad (XX)$$

R_{10} 表示直链或支链 C_1～C_{12} 烷基，所述烷基可有一个或多个选自羟基和卤素原子（F、Cl、Br 或 I）的取代基，如丙烯酸 2-羟丙基酯和丙烯酸 2-羟乙基酯，或者 R_{10} 为 C_1～C_{12} 烃基-O-POE（聚氧乙烯），其中氧乙烯基单元重复 5～30 次，如甲氧基-POE；或 R_8 表示包含 5～30 个乙烯氧化单位的聚氧乙烯化基团，

- 包含一个或多个硅原子的烯键不饱和单体，如甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷 ，

- 以及它们的混合物。

特别优选的附加单体是丙烯酸、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸三氟乙酯及其混合物。

根据一个优选实施方式，嵌段聚合物为非硅氧烷聚合物，即该聚合物不含硅原子。

相对于第一和/或第二嵌段的总重，附加单体的含量按重量计通常少于或等于30%如1%～30%，优选为5%～20%，更优选7%～15%。

特别地，第一嵌段及第二嵌段各包含至少一种选自（甲基）丙烯酸酯的单体和可选地至少一种选自（甲基）丙烯酸的单体和它们的混合物。

有利地，嵌段聚合物的第一嵌段和第二嵌段中每种嵌段完全来源于选自丙烯酸和（甲基）丙烯酸酯的至少一种单体，和可选地至少一种选自（甲基）丙烯酸的单体，和它们的混合物。

d) 制备方法

嵌段聚合物可以根据下述制备方法由自由基溶液聚合反应来制备：

- 将一部分聚合溶剂加到合适的反应器中，加热到适于聚合的温度（通常在60和120℃之间），

- 达到此温度时，在部分聚合引发剂存在的条件下加入第一嵌段组成单体，

- 经过相应于最大转化程度90%的时间T后，加入第二嵌段单体及剩余的引发剂，

- 混合物反应T'时间（3～6小时），然后冷却到室温，

- 得到溶解于聚合溶剂的聚合物。

术语“聚合溶剂”指溶剂或溶剂的混合物。聚合溶剂尤其可选自醋酸乙酯、醋酸丁酯，醇如异丙醇或乙醇，及脂肪烷如异十二烷，以及它们的混合物。特别地，聚合溶剂为醋酸丁酯与异丙醇或异十二烷的混合物。

根据第一个实施方式，嵌段聚合物包含如a)所述Tg大于或等于40℃的第一嵌段和b)所述Tg小于或等于20℃的第二嵌段。

特别地，Tg大于或等于40℃的第一嵌段是共聚物，其所来源的单体形成的均聚物的玻璃转化温度大于或等于40℃，如前文所述的单体。

有利的是，Tg 小于或等于 20°C 的第二嵌段为均聚物，该均聚物所来源的单体形成的均聚物的玻璃转化温度小于或等于 20°C，如前文所述的单体。

特别地，Tg 大于或等于 40°C 的嵌段占聚合物重量的 20% ～90%、更好的是占 30%～80%，最好是占 50%～70%的重量。

特别地，Tg 小于或等于 20°C 的嵌段占聚合物重量的 5%～75%、优选占 15%～50%，最好是占 25%～45%的重量。

有利地是，嵌段聚合物可以包含：

- Tg 大于或等于 40°C 如 85～115°C 的第一嵌段，其为丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸异丁酯的共聚物，
- Tg 小于或等于 20°C 如-85～-55°C 的第二嵌段，其为丙烯酸 2-乙基已基酯均聚物，和
- 中间嵌段，其为丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸异丁酯/丙烯酸 2-乙基已基酯的随机共聚物。

根据另一个实施方式，嵌段聚合物包含如前文 c)所述玻璃转化温度（Tg）在 20 和 40°C 之间的第一嵌段和如前文 b)所述玻璃转化温度小于或等于 20°C 或如前文所述玻璃转化温度大于或等于 40°C 的第二嵌段。

特别地，Tg 在 20 和 40°C 之间的第一嵌段占聚合物重量的 10%～85%、特别是 30%～80%，最好是 50%～70%的重量。

当第二嵌段是 Tg 大于或等于 40°C 的嵌段时，其占聚合物重量特别地是 10% ～85%、更特别地是 20%～ 70%，最特别地是 30%～70%的重量。

当第二嵌段是 Tg 小于或等于 20°C 的嵌段时，其占聚合物重量特别地是 10% ～85%、更特别地是 20%～ 70%，最特别地是 20%～50%的重量。

特别地，Tg 在 20 和 40°C 之间的第一嵌段是共聚物，其来源于相应均聚物 Tg 大于或等于 40°C 的单体和相应均聚物 Tg 小于或等于 20°C 的单体。

有利的是 Tg 小于或等于 20°C 或 Tg 大于或等于 40°C 的第二嵌段为均聚物。

根据第一个变化形式，嵌段聚合物包含：

- Tg 在 20 和 40°C 之间如 21～39°C 的第一嵌段，其为包含丙烯酸冰片酯/甲基丙烯酸异丁酯/丙烯酸 2-乙基已基酯的共聚物，
- Tg 小于或等于 20°C 如-65 to -35°C 的第二嵌段，其为甲基丙烯酸甲酯均聚物，

- 中间嵌段，其为丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸异丁酯/丙烯酸2-乙基已基酯的随机共聚物。

根据另一个变化形式，嵌段聚合物包含：

- Tg大于或等于40°C如85～115°C的第一嵌段，其为甲基丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸异丁酯的共聚物，

- Tg小于或等于20°C如-35～-5°C的第二嵌段，其为丙烯酸异丁酯均聚物，

- 中间嵌段，其为甲基丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸异丁酯/丙烯酸异丁酯的随机共聚物。

根据另一个变化形式，嵌段聚合物包括：

- Tg大于或等于40°C如60～90°C的第一嵌段，其为丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸异丁酯的共聚物，

- Tg小于或等于20°C如-35～-5°C的第二嵌段，其为丙烯酸异丁酯均聚物，

- 中间嵌段，其为丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸异丁酯/丙烯酸异丁酯的随机共聚物。

II.可溶于液体脂相的成膜剂

在一个实施方式中，成膜剂为溶于液体脂相中的有机成膜聚合物。

当组合物的液体脂相包含至少一种油时，成膜剂可以是溶于该油的聚合物。此时，其优选为脂溶性聚合物。脂溶性聚合物可以具有任何化学类型，尤其是选自下述的类型：

a) 烯烃、环烯烃、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、乙烯醚、乙烯酯或乙烯胺、含直链、支链或环状C_{4-50}烷基并且是无定形的（甲基）丙烯酸酯或胺的脂溶性无定形均聚物及共聚物。优选的脂溶性均聚物和共聚物由选自下列基团的单体获得：（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸异壬酯、（甲基）丙烯酸2-乙基已酯、（甲基）丙烯酸十二烷酯、（甲基）丙烯酸异戊酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸十三烷酯和（甲基）硬脂酰丙烯酸酯或其混合物。涉及的实例包括PHOENIX CHEM 公司以GIOVAREZ AC-5099 ML销售的丙烯酸烷基酯/丙烯酸环烷基酯共聚物，以及乙烯基吡咯烷酮共聚物，例如C_2-C_{30} 如C_3～C_{22}烯烃的共聚物及其组合。本发明所用

到的 VP 共聚物的例子包括 VP/乙烯基月桂酸酯、VP/乙烯硬脂酸酯、丁基化聚乙烯基吡咯烷酮（PVP）、VP/十六碳烯、VP/三十烯或 VP/丙烯酸/甲基丙烯酸月桂酰酯。

特别地，所涉及脂溶性共聚物包括：

- i)含硅氧烷骨架和丙烯酸接枝或含丙烯酸骨架和硅氧烷接枝的丙烯酸-硅氧烷接枝聚合物，如 3M 公司以 SA 70.5 销售的产品及专利 US 5 725 882、US 5 209 924、US 4 972 037、US 4 981 903、US 4 981 902 和 US 5 468 477 以及专利 US 5 219 560 和 EP 0 388 582 中所述产品；

- ii) 属于前述分类之一并具有氟基的脂溶性聚合物，特别是 FOMBLIN 、专利 US 5 948 393 所述产品及专利 EP 0 815 836 和 US 5 849 318 中所述（甲基）丙烯酸烷基酯/（甲基）丙烯酸全氟烷基酯共聚物；

- iii)烯化单体聚合或共聚合而成的聚合物或共聚物，包含一个或多个烯键，优选为共轭键（或二烯）。做为烯化单体聚合或共聚合而成的聚合物或共聚物，可以使用乙烯共聚物、丙烯酸共聚物或甲基丙烯酸共聚物。

在一个实施方式中，成膜剂为包含至少一种嵌段的嵌段聚合物，其嵌段由苯乙烯单元或苯乙烯衍生物（如甲基苯乙烯、氯代苯乙烯、氯代甲基苯乙烯）构成。包含至少一种苯乙烯嵌段的共聚物可以是二嵌段或三嵌段聚合物甚至是多嵌段聚合物，呈星暴状（starburst）或辐射状。包含至少一种苯乙烯嵌段的共聚物也可以包含烷基苯乙烯（AS）嵌段、乙烯/丁烯（EB）嵌段、乙烯/丙烯（EP）嵌段、丁二烯（B）嵌段、异戊二烯（I）嵌段、丙烯酸酯（A）嵌段、甲基丙烯酸酯（MA）嵌段或这些嵌段的组合。包含至少一种由苯乙烯单元或苯乙烯衍生物构成的嵌段的共聚物可以是二嵌段或三嵌段共聚物，特别是聚苯乙烯/聚异戊二烯或聚苯乙烯/聚丁二烯型，如 BASF 公司以“LUVITOL HSB”制备并销售的产品，以及聚苯乙烯/共聚（乙烯-丙烯）或者可替代地聚苯乙烯/共聚（乙烯-丁烯）型，如 SHELLE CHEMICAL Co.公司以“KRATON”或 PENRECO 公司以 GELLED PERMETHYL 99A 制备并销售的产品。

所涉及的实例可包括 KRATON G1650 (SEBS)、KRATON G1651 (SEBS)、KRATON G1652 (SEBS)、KRATON G1657X (SEBS)、KRATON G1701X (SEP)、KRATON G1702X (SEP)、KRATON G1726X (SEB)、KRATON D-1101 (SBS)、KRATON D-1102 (SBS)、KRATON D-1107 (SIS), GELLED PERMETHYL 99A-750、GELLED PERMETHYL 99A-753-58 (三嵌段和星暴状嵌段聚合物的混合)、GELLED

PERMETHYL 99A-753-59 (三嵌段和星暴状嵌段聚合物的混合)、PENRECO 公司的 VERSAGEL 5970 和 VERSAGEL 5960 (三嵌段和星暴状嵌段聚合物在异十二烷中的混合)。

也可使用苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物，如 LUBRIZOL 公司以 OS 129880、OS 129881 和 OS 84383 销售的聚合物（苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物）。

在一个实施方式中，成膜剂选自乙烯酯（乙烯基直接与酯基的氧原子相连，同时乙烯酯含有 1～19 个碳原子的饱和、直链或支链烃基，该烃基与酯基的羰基相连）和至少另外一种单体的共聚物，另外一种单体可以是乙烯酯（不同于已有的乙烯酯）、α-烯烃（含 8～28 个碳原子）、烷基乙烯醚（烷基含 2～18 个碳原子）或是烯丙酯或甲基烯丙酯（含有 1～19 个碳原子的饱和、直链或支链烃基，该烃基与酯基的羰基相连）。

特别地，这些共聚物可用交联剂进行交联，交联剂可以是乙烯型或是烯丙型或甲基烯丙型，如四烯丙氧乙烷、二乙烯基苯、二乙烯基辛二酸酯、二乙烯基十二烷二酸酯及二乙烯基十八烷二酸酯。

这些共聚物所涉及的实例包括下列共聚物：醋酸乙烯酯/硬脂酸烯丙酯、醋酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯、醋酸乙烯酯/硬脂酸乙烯酯、醋酸乙烯酯/十八烯、醋酸乙烯酯/十八烷乙烯醚、丙酸乙烯酯/月桂酸烯丙酯、丙酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯/1-十八烯、醋酸乙烯酯/1-十二烯、硬脂酸乙烯酯/乙基乙烯醚、丙酸乙烯酯/十六烷乙烯醚、硬脂酸乙烯酯/醋酸烯丙酯、2,2-二甲基辛酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯、2,2-二甲基戊酸烯丙酯/月桂酸乙烯酯、二甲基丙酸乙烯酯/硬脂酸乙烯酯、二甲基丙酸烯丙酯/硬脂酸乙烯酯、与 0.2%二乙烯基苯交联的丙酸乙烯酯/硬脂酸乙烯酯、与 0.2%二乙烯基苯交联的二甲基丙酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯、与 0.2%四烯丙氧乙烷交联的醋酸乙烯酯/十八烷乙烯醚、与 0.2%二乙烯基苯交联的醋酸乙烯酯/硬脂酸烯丙酯、与 0.2%二乙烯基苯交联的醋酸乙烯酯/1-十八烯以及与 0.2%二乙烯基苯交联的丙酸烯丙酯/硬脂酸烯丙酯。

所涉及脂溶性成膜剂也可包括脂溶性共聚物，特别是含 9～22 个碳原子的乙烯酯或者是丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯共聚合而成的共聚物，其中所述烷基含 10～20 个碳原子。

这样的脂溶性共聚物可选自聚硬脂酸乙烯酯，与二乙烯基苯、二烯丙乙基醚或邻苯二甲酸二烯丙酯交联的聚硬脂酸乙烯酯的共聚物；聚甲基丙烯酸硬脂酰酯共聚

物、聚月桂酸乙烯酯和聚甲基丙烯酸十二烷基酯，这些聚（甲基）丙烯酸酯可与乙二醇二甲基丙烯酸酯或四乙二醇二甲基丙烯酸酯交联。

上述定义的脂溶性共聚物是已知的，特别是专利申请 FR-A-2 232 303 中也有描述，其重量平均分子量为 2000～500 000，优选为 4000～200 000。

作为可在本发明中使用的脂溶性聚合物实例，包括聚亚烷基和 C_2-C_{20} 烯烃共聚物，特别是聚丁烯.

b) 无定形脂溶性缩聚物，特别是不含任何提供氢原子相互作用基团的缩聚物，如专利申请 FR 0 113 920 所述，含 C_{4-50} 烷基侧链的脂肪聚脂或者有脂肪酸而聚体缩回而成的聚酯，或者含嵌段、接枝或末端基团形式硅氧烷区段的聚脂。

c) 含烷基（醚或酯）侧链的无定形脂溶性多糖，特别是含饱和或不饱和直链或支链 C_1～C_8 烷基的烷基纤维素，如乙基纤维素和丙基纤维素。

成膜聚合物可特别地选自基于纤维素的聚合物如硝基纤维素、醋酸纤维素、醋丁酸纤维素、醋丙酸纤维素或乙基纤维素，或选自聚亚胺酯、丙烯酸聚合物、乙烯聚合物、聚乙烯醇缩丁醛、醇酸树脂，来源于醛缩合产物的树脂如芳基磺酰胺-甲醛树脂，例如甲苯磺酰胺-甲醛树脂和芳基磺酰胺环氧树脂。

尤其要用到的成膜聚合物包括硝基纤维素 RS 1/8 sec.、RS ¼ sec.、½ sec.、RS 5 sec.、RS 15 sec.、RS 35 sec.、RS 75 sec.、RS 150 sec.、AS ¼ sec.、AS ½ sec.、SS ¼ sec.、SS ½ sec.和 SS 5 sec.，尤其是由 HERCULES 公司所销售的产品；AKZO 公司的甲苯磺酰胺-甲醛树脂“KETJENTFLEX MS80”，或 FACONNIER 公司的“SANTOLITE MHP”和 “SANTOLITE MS80”，或 PAN AMERICANA 公司的“RESIMPOL 80”，及 DAINIPPON 公司的醇酸树脂“BECKOSOL ODE 230-70-E”，ROHM & HAAS 公司的丙烯酸树脂“ACRYLOID B66”和 BAXENDEN 公司的聚亚胺酯“TRIXENE PR 4127”。

d) 通常可在硅油中溶解或膨胀的硅氧烷树脂。这些树脂交联聚有机硅氧烷聚合物。

已知硅氧烷树脂命名称为“MDTQ”，根据树脂含有的各种硅氧烷单体，描述树脂，“MDTQ”的每个字母表示一种类型单元。

字母 M 表示分子式 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 单功能单元，其硅原子只与含有该单元的聚合物中的一个氧原子相连。

字母 D 表示分子式 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 双功能单元，其硅原子与两个氧原子相连。

字母 T 表示分子式$(CH_3)SiO_{3/2}$三功能单元。

在上述所定义 M、D 和 T 单元中，至少一个甲基可用除甲基外的 R 基进行取代如含 2～10 个碳原子的烃基（尤其是烷基）或苯基，或替代的羟基。

最后，字母 Q 指四功能单元 $SiO_{4/2}$，其中硅原子与四个氧原子相连，其本身与聚合物的其余部分相连。

不同性质的各种树脂可从这些不同的单元获得，这些聚合物的性质随着单体（或单元）的种类、取代基的种类和数量、聚合链的长度、支链程度和侧链的大小而变化。

所涉及的硅氧烷树脂实例包括：

- 甲硅烷氧基硅酸酯，其可以是分子式（XXI）所示的三甲基甲硅烷氧基硅酸酯：

$$[(CH_3)_3\text{-}Si\text{-}O]_x\text{-}(SiO_{4/2})_y \qquad (XXI)$$

(MQ 单元)，其中 x 和 y 为 50～80 的整数；

- 分子式$(CH_3SiO_{3/2})_x$（T 单元）所示聚倍半硅氧烷，其中 x 大于 100，至少一个甲基可以用上述 R 基取代；

- 聚甲基倍半硅氧烷，其是聚倍半硅氧烷，其中没有一个甲基是用另一基团取代的。文献 US 5 246 694 对这样的聚甲基倍半硅氧烷作了描述，在此将其引入作为参考。

作为可从商业途径获得的聚甲基倍半硅氧烷树脂的例子，包括下列销售的物质：

- WACKER 销售的 RESIN MK 如 BELSIL PMS MK：聚合物含 $CH_3SiO_{3/2}$ 重复单元（T 单元），也可含有最多占重量百分比 1%的$(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 单元（D 单元），平均分子量约为 10 000；

- SHIN-ETSU 销售的 KR-220L，其由分子式 $CH_3SiO_{3/2}$ 所示 T 单元构成、并含有 Si-OH (硅烷醇)末端基团；销售的 KR-242A，其含有 98%的 T 单元和 2%的二甲基 D 单元，并含有 Si-OH 末端基团；或是销售的 KR-251，其含有 88%的 T 单元和 12%的二甲基 D 单元，并含有 Si-OH 末端基团。

可能涉及的甲硅烷氧基硅酸酯树脂包括三甲基甲硅烷氧基硅酸酯树脂（TMS），可选的是粉末形式。GENERAL ELECTRIC 公司以名称 SR1000 或 WACKER 公司以名称 TMS 803 销售这样的树脂。提到是在溶剂诸如环甲基硅油中销售的三甲基甲

硅烷氧基硅酸酯，如 SHIN-ETSU 以名称“KF-7312J”或 DOW CORNING 以名称“DC 749” 和“DC 593”销售的环甲硅油。

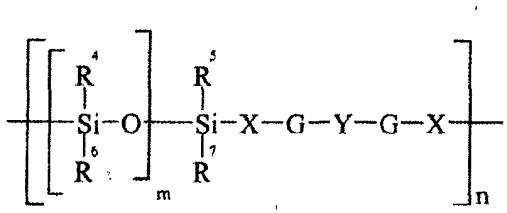
e) 聚有机硅氧烷型的硅氧烷聚酰胺，如文档 US-A-5 874 069、US-A-5 919 441、US-A-6 051 216 和 US-A-5 981 680 中所述的那些。

根据本发明，这些硅氧烷聚合物可属于下列两大家族：

1) 包含至少两个能形成氢原子相互作用的基团的聚有机硅氧烷，所述两个基团位于聚合链上；和/或

2) 包含至少两个能形成氢原子相互作用的基团的聚有机硅氧烷，所述两个基团位于接枝或支链上。

包含至少两个能在聚合物链中形成氢原子相互作用的基团的聚合物可以是包含至少一个与分子式（XXII）对应的单元的聚合物：



(XXII)

其中：

1) R^4、R^5、R^6 和 R^7 可以相同也可以不同，表示选自下述基团：

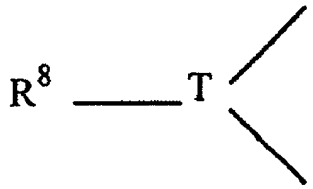
饱和或不包和的直链、支链或环 C_1～C_{40} 烃基，其链中可含一个或多个氧原子、硫原子及/或氮原子，也可部分或完全被氟原子取代，

- C_6～C_{10} 芳基，可选地被一个或多个 C_1～C_4 烷基取代，
- 可含有一个或多个氧原子、硫原子及/或氮原子的聚有机硅氧烷链；

2) X 基可以相同也可以不同，表示直链或支链 C_1～C_{30} 烯化二基（alkylenediyl）基团，其链中可包含一个或多个氧原子及/或氮原子；

3) Y 为饱和或不饱和的二价 C_1～C_{50} 直链或支链烯烃、亚芳基、环烯烃、烷基亚芳基或芳香基烯烃基，可包含一个或多个氧原子、硫原子及/或氮原子，和/或具有下列原子或原子基团之一作为取代基：氟、羟基、C_3～C_8 环烷基、C_1～C_{40} 烷基、C_5 ～C_{10} 芳基、可选地有 1～3 个 C_1～C_3 烷基取代的苯基、C_1～C_3 羟烷基和 C_1～C_6 氨烷基；或

4) Y 表示与分子式(XXIII)对应的基团：



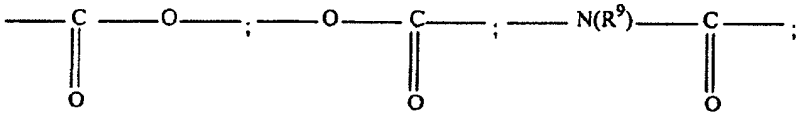
(XXIII)

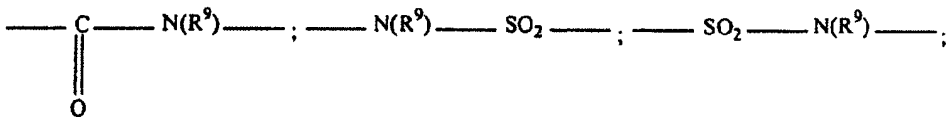
其中：

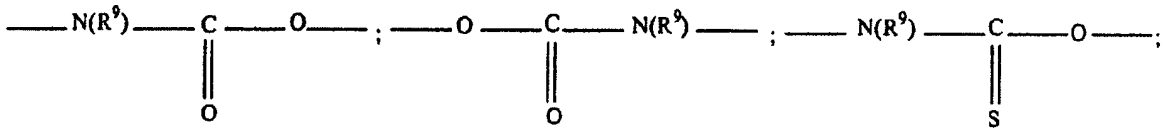
- T 表示饱和或不饱和的三价或四价的 C_3～C_{24} 直链或支链烃基，其可选地含聚有机硅氧烷链取代，也可含有一个或多个选自 O、N 和 S 的原子，或者 T 表示选自 N、P 和 Al 的三价原子；和

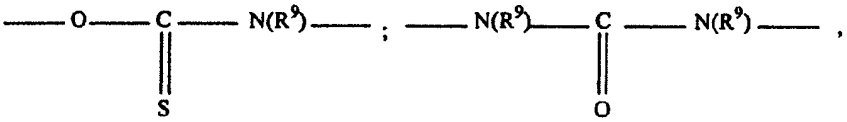
- R^8 表示直链或支链 C_1～C_{50} 烷基或聚有机硅氧烷链，可含有一个或多个酯、酰胺、尿烷、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲及/或磺酰胺基团，这些基团可与聚合物的另外的链连接；

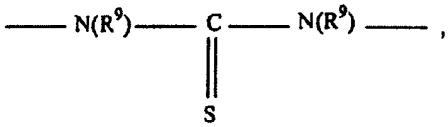
5) G 基团，可相同也可不同，表示选自下述的二价基团：

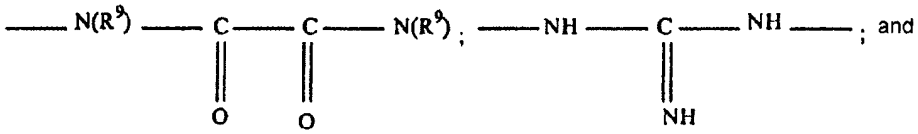


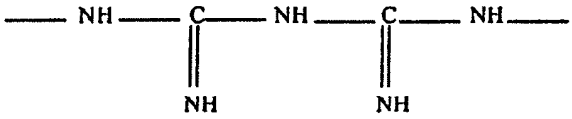






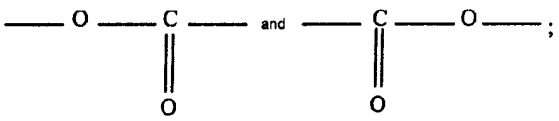






其中 R^9 表示氢原子或直链或支链 C_1～C_{20} 烷基，条件是聚合物的 R^9 至少有 50%是氢原子，而且聚合物中至少有两个 G 基不是下述基团：

5



6) n 为 2～500 的整数，特别是 2～200 的整数； m 为 1～1000 的整数，特别是 1～700 的整数，最好是 6～200 的整数。

根据本发明，聚合物中 R^4、R^5、R^6 和 R^7 基团的 80%优选为选自甲基、乙基、苯基和 3,3,3-三氟丙基。

根据本发明，Y 可以为各种二价基团，还可以可选地包含一个或两个自由原子价，以便与聚合物或共聚物的其他单元形成键。优选地是 Y 选自下述基团：

a) 直链 C_1～C_{20}、优选为 C_1～C_{10} 亚烷基，

b) 支链 C_{30}～C_{56} 亚烷基，可包含环和未共轭的不饱和，

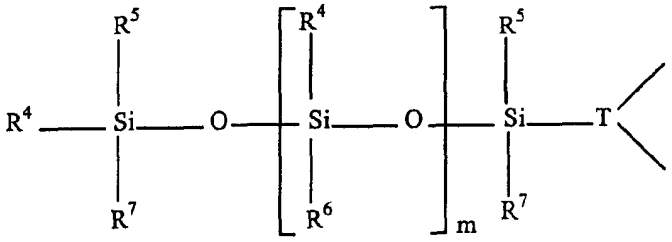
c) C_5-C_6 环亚烷基，

d) 亚苯基，可选地被一个或多个 C_1～C_{40} 烷基取代，

e) 含 1～5 个酰胺基的 C_1～C_{20} 亚烷基，

f) C_1～C_{20} 亚烷基，含有一个或多个选自羟基、C_3～C_8 环烷基、C_1～C_3 羟烷基和 C_1～C_6 烷胺的取代基，

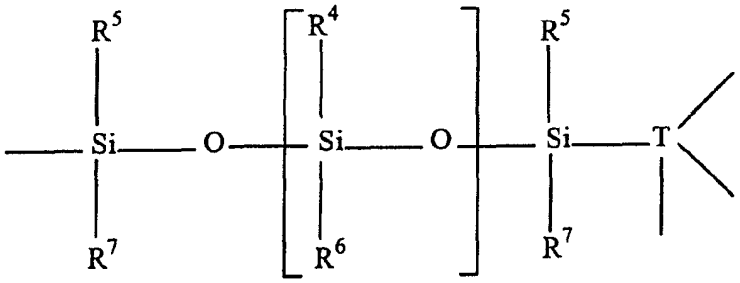
g) 分子式(XXIV)所示的聚有机硅氧烷链：



(XXIV)

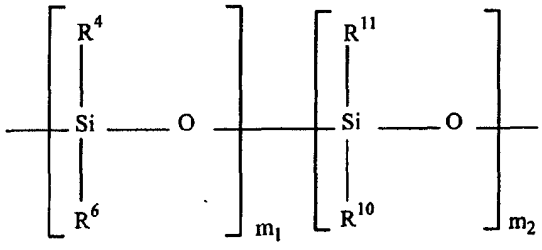
其中 R^4、R^5、R^6、R^7、T 和 m 如前述所定义，以及

h) 分子式(XXV)所示聚有机硅氧烷链：



(XXV)

第二家族的聚有机硅氧烷可以是含有至少一个与分子式(XXVI)对应的单元的聚合物：



(XXVI)

其中

- R^4 和 R^6 可以相同也可以不同，如上述分子式(XXII)所定义，
- R^{10} 为上述 R^4 和 R^6 所定义的基团；或是分子式-X-G-R^{12} 所示基团，其中 X 和 G 如上述分子式(XXII)定义，而 R^{12} 为氢原子或是直链、支链或环状的饱和或不饱和 C_1～C_{50} 烃基，其链中可选地包含一个或多个选自 O、S 和 N 的原子，可选地一个或多个氟原子和/或一个或多个羟基取代该烃基；或是可选的有一个或多个 C_1～C_4 烷基取代的苯基，
  - R^{11} 为分子式-X-G-R^9 所示基团，其中 X、G 和 R^{12} 如上文所定义，
  - m_1 为 1～998 的整数，以及
  - m_2 为 2～500 的整数。

根据本发明，所用聚合物可以是均聚物，也就是说包含几个相同单元，特别是分子式(XXII)或分子式(XXVI)所示单元的聚合物。

根据本发明，也可能使用由共聚物组成的聚合物，所述共聚物包含几个不同的分子式(XXII)所示单元，也就是说该聚合物中一个单元内的 R^4、R^5、R^6、R^7、X、G、Y、m 和 n 中至少之一与其他单位内的不同。共聚物也可由分子式(XXVI)的几个单元构成，其中至少一个单元内的 R^4、R^6、R^{10}、R^{11}、m_1 和 m_2 中至少之一与其他单位内的不同。

也可能使用包含至少一个分子式(XXII)所示单元及至少一个分子式(XXVI)所示单元的共聚物，分子式(XXII)所示单元和分子式(XXVI)所示单元可能相同，也可能互不相同。

根据一个变化形式，也有可能使用还包含至少种烃基单元的共聚物，该烃基单元包含能形成氢相互作用的两个基团，其选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、尿烷、硫脲、草酰氨基、胍基和双胍基及其组合。

这些共聚物可以嵌段共聚物或接枝共聚物。

III. 不溶于脂相的成膜剂

根据本发明，成膜聚合物可以是室温如约 25°C 时不溶于组合物脂相的固体。不同于多聚来源的蜡在其熔点时可溶于液体有机相（或脂相）中，聚合物在其软化点时也不溶于脂相。从这个意义上说，所述聚合物不是蜡。

1)聚合物

有利地，本发明组合物在生理学可接受脂相中包含一种或多种聚合物的至少一种基本为球形的聚合物颗粒的稳定分散体。

这些分散体在所述液体有机相中可以为稳定分散中的聚合物纳米颗粒形式。纳米颗粒的优选平均大小为 5 和 800 nm 之间，更好的是 50 和 500 nm 之间。但是也有可能得到达到为 1 μm 大小的聚合物颗粒。

特别地，分散体中的聚合物颗粒不溶于水溶性醇，如乙醇。

可在本发明组合物中使用的分散体聚合物优选分子量约为 2000～10 000 000 g/mol，Tg 为-100°C ～300°C、更好的是-50°C～100°C、优选是-10°C～50°C。

可使用低 Tg 的成膜聚合物，优选 Tg 低于或等于皮肤温度，尤其是低于或等于 40°C。

在这些成膜聚合物中，可能涉及到的是丙烯酸或乙烯自由基均聚物或共聚物，优选地其 Tg 低于或等于 40°C，尤其为-10°C～30°C，可单独使用或以混合物使用。

术语“自由基聚合物” 指不饱和尤其是烯键不饱和单体聚合所得聚合物，每个单体能够均聚合（与缩聚不同）。自由基聚合物也可以是乙烯聚合物或共聚物尤其是丙烯酸聚合物。

丙烯酸聚合物可由烯键不饱和单体聚合而得，所述单体包含至少一个酸基和/或这些单体酸的酯基和/或这些酸的酰胺。

可使用的含酸基的单体包括 α,β-烯键不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸或亚甲基丁二酸。优选使用（甲基）丙烯酸和巴豆酸，更优选使用（甲基）丙烯酸。

酸单体酯可方便地选自（甲基）丙烯酸酯（也称为（异丁烯酸酯）如（甲基）丙烯酸烷基酯特别是 C_1-C_{20} 烷基酯，优选 C_1-C_8 烷基酯；（甲基）丙烯酸芳香基酯特别是 C_6-C_{10} 芳香基酯；（甲基）丙烯酸羟烷基酯特别是 C_2-C_6 羟烷基酯。所涉及的（甲基）丙烯酸烷基酯包括（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基已基酯和（甲基）丙烯酸十二烷基酯。所涉及的（甲基）丙烯酸羟烷基酯包括（甲基）丙烯酸羟乙基酯和（甲基）丙烯酸 2-羟丙基酯。所涉及的（甲基）丙烯酸芳香基酯包括丙烯酸苄酯或丙烯酸苯酯。

特别适合于本发明化妆组合物的（甲基）丙烯酸酯为（甲基）丙烯酸烷基酯。

优选使用的自由基聚合物包括（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸烷基酯尤其是 C_1-C_4 烷基酯的共聚物。也可更优先选用可选地与丙烯酸聚合的丙烯酸甲酯。

可涉及的酸单体酰胺包括（甲基）丙烯酰胺尤其是 N-烷基（甲基）丙烯酰胺，特别是 C_2-C_{12} 烷基酰胺，如 N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺和 N-辛基丙烯酰胺，以及 N-二（C_1-C_4）烷基（甲基）丙烯酰胺。

丙烯酸聚合物也可由烯键不饱和单体聚合而得，所述单体包含至少一个胺基，该胺基可以是游离形式或部分或完全中和的形式，或部分或完全为季胺化形式。例如，这样的单体可以是（甲基）丙烯酸二甲基氨乙基酯、二甲基氨乙基甲基丙烯酰胺、乙烯胺、乙烯吡啶或二烯丙基二甲基氯化铵。

乙烯聚合物也可由选自乙烯酯和苯乙烯酯单体的至少一种单体经均聚反应或共聚反应得到。特别地，这些单体可以与酸单体及/或其酯和/或其胺聚合，例如前文所述。所涉及的乙烯酯实例包括醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、叔丁基苯甲酸乙烯酯。所涉及苯乙烯单体包括苯乙烯和 α-甲基苯乙烯。

所列出的单体清单是非限制性的，可使用本领域内熟练技术人员所熟知、属于丙烯酸和乙烯单体一类（包括用硅氧烷链改性的单体）的任何单体。

对于其他可使用的乙烯单体来说，提到的也可以包括：

- N-乙烯基砒咯烷酮、N-乙烯己内酰胺、乙烯基-N-(C_1-C_6)烷基吡咯、乙烯基恶唑、乙烯基噻唑、乙烯基嘧啶和乙烯基咪唑，
- 烯烃，如乙烯、丙烯、丁烯、异丙烯或丁二烯。

乙烯基聚合物可与一种或多种双功能单体交联，尤其是包含至少两处烯键不饱和的单体，如乙二醇二甲基丙烯酸酯或二烯丙基邻苯二甲酸酯。

本发明分散体中的聚合物可以以非限制性的方式选自下列聚合物或共聚物：聚亚胺酯、丙烯酸聚亚胺酯、聚脲、聚脲-聚亚胺酯、聚酯-聚亚胺酯、聚醚-聚亚胺酯、聚酯、聚酰胺酯、醇酸树脂、丙烯酸和/或乙烯聚合物或共聚物，丙烯酸-硅氧烷共聚物，聚丙烯酰胺，硅氧烷聚合物如硅氧烷聚亚胺酯或丙烯酸硅氧烷，氟聚合物，以及它们的混合物。

在脂相中的分散体聚合物可占组合物固体重量的 5%～40%，优选 5%～35%，最好是 8%～30%。

2) 稳定剂

根据一个实施方式，用稳定剂表面稳定分散体中的聚合物颗粒，该稳定剂在室温下为固体。此时，只要聚合物的量不少于 5%，分散体中固体的量为聚合物＋稳定剂的总量。

特别地，聚合物颗粒通过稳定剂进行表面稳定，所述稳定剂可以是单独使用或混合物的嵌段聚合物、接枝聚合物和/或随机聚合物。可以通过任何已知的方法发生稳定，特别是通过聚合时直接加入稳定聚合物来进行稳定。

稳定剂也可在聚合物聚合之前存在于混合物中。但是，也可将其持续加入，尤其是单体也是连续加入时。

可使用相对于起始单体混合物重量 2～30%重量，优选 5～20%重量的稳定剂。

当以接枝聚合物及/或嵌段聚合物为稳定剂时，应选择合成溶剂以使所述聚合物-稳定剂的至少一部分接枝或嵌段溶于所述溶剂中，而其余的接枝或嵌段不溶于其中。聚合过程中使用的聚合物-稳定剂应该可以在合成溶剂中溶解或分散。另外，优选这样的稳定剂：其不溶性嵌段或接枝对聚合期间形成的聚合物有一定的亲和力。

所涉及的接枝聚合物是用烃链接枝的硅氧烷聚合物，用硅氧烷链接枝的烃聚合物。

因此，有可能使用包含至少一种聚有机硅氧烷型嵌段和至少一种自由基聚合物嵌段的接枝-嵌段或嵌段共合物，如丙烯酸/硅氧烷型的接枝共聚物，尤其在非水性介质含有硅氧烷时可以使用它们。

也有可能使用包含至少一种聚有机聚硅氧烷型嵌段和至少一种聚醚嵌段的接枝-嵌段或嵌段共合物。聚有机聚硅氧烷嵌段可特别地是聚二甲基硅氧烷或聚(C_2-C_{18})

烷基甲基硅氧烷；聚醚嵌段可以聚(C_2-C_{18})亚烷烃，尤其是聚氧乙烯及/或聚氧丙烯。特别地，可以使用二甲基硅油共聚多元醇或(C_2-C_{18})烷基二甲基硅油共聚多元醇如DOW CORNING 公司以"DOW CORNING 3225C"销售的产品，十二烷基甲基硅油如 DOW CORNING 公司以"DOW CORNING Q2-5200"销售的产品。

所涉及接枝嵌段或嵌段聚合物包括含有至少一个嵌段的那些共聚物，所述嵌段由至少一种烯化单体和至少一种乙烯聚合物尤其是苯乙烯聚合物的嵌段聚合而成，所述烯化单体可选地含有一个或多个共轭烯键，如乙烯或诸如丁二烯和异戊二烯之类的二烯烃。当烯化单体包含几个可选共轭烯键时，聚合后剩余的烯键不饱和常会氢化。因此，在已知的方法中，异戊二烯聚合引起氢化后形成乙烯-丙烯嵌段，丁二烯的聚合在羟化后形成乙烯-丁烯嵌段。所涉及的这些聚合物包括嵌段共聚物，尤其是"二嵌段"或"三嵌段"型共聚物，如聚苯乙烯/聚异戊二烯（SI）、聚苯乙烯/聚丁二烯（SB）如 BASF 以"LUVITOL HSB"销售的产品；聚苯乙烯/共聚（乙烯-丙烯）（SEP）类型如 SHELL CHEMICAL CO.公司以"KRATON"销售的产品；或是如聚苯乙烯/共聚（乙烯-丁烯）（SEB）的类型。特别地是可使用 KRATON G1650 (SEBS)、KRATON G1651 (SEBS)、KRATON G1652 (SEBS)、KRATON G1657X (SEBS)、KRATON G1701X (SEP)、KRATON G1702X (SEP)、KRATON G1726X (SEB)、KRATON D-1101 (SBS)、KRATON D-1102 (SBS)和 KRATON D-1107 (SIS)。这些聚合物通常称为氢化或非氢化的二烯共聚物。

也可使用 PENRECO 公司的 GELLED PERMETHYL 99A-750、99A-753-59 和 99A-753-58 (三嵌段和星状聚合物的混合物)、VERSAGEL 5960 (三嵌段＋星状聚合物); LUBRIZOL 公司的 OS129880、OS129881 和 OS84383 (苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物)。

对于包含至少一个嵌段的接枝或嵌段共合物，可以提到的包括聚（甲基丙烯酸甲酯）/聚异丁烯二嵌段或三嵌段共聚物或含聚（甲基丙烯酸甲酯）骨架及聚异丁烯接枝的接枝共聚物，其中由至少一种含有一个或多个烯键的烯化单体和至少一种丙烯酸聚合物嵌段聚合得到该嵌段。

对于包含至少一个嵌段的接枝或嵌段聚合物，包括聚氧乙烯/聚丁二烯或聚氧乙烯/聚异丁烯二嵌段或三嵌段共聚物，其中由含有一个或多个烯键的至少一种烯化单体和聚烯，诸如 C_2-C_{18} 聚烯烃（尤其是聚乙烯及/或聚氧丙烯）的至少一种嵌段聚合获得该嵌段。

当使用随机聚合物做为稳定剂时，选择该随机聚合物使得有足够量的基团使其能溶于所需的合成溶剂中。

也可使用基于来源于 C_1-C_4 醇的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸酯及基于来源于 C_8-C_{30} 醇的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸酯的共聚物。特别地，可以提到的是硬脂酰甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物。

当聚合物的合成溶剂无极性时，可有利地选其作稳定剂聚合物，其提供对颗粒最全面的覆盖，然后几个聚合物-稳定剂链被吸附到聚合反应所得的聚合物颗粒上。

因此在这种情况下，优选使用接枝聚合物或嵌段聚合物作为稳定剂，以便具有更好的界面活性。具体地说，不溶于合成溶剂的嵌段或接枝在颗粒的表面提供了大量的覆盖。

当合成溶剂包含至少一种硅油时，优选的稳定剂选自接枝-嵌段或嵌段共聚物，所述共聚物包含至少一个聚有机硅氧烷型的嵌段和自由基聚合物或聚醚或聚酯类型的至少一个嵌段，如聚氧丙烯化及/或氧乙烯基化的嵌段。

当合成溶剂不含硅油时，优选的稳定剂选自：

a) 接枝-嵌段或嵌段共聚物，其包含至少一个聚有机硅氧烷型的嵌段和自由基聚合物或聚醚或聚酯的至少一个嵌段，

b) 源自 C_1-C_4 醇的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸酯与源自 C_8-C_{30} 醇的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸酯的共聚物，

c) 包含至少一个嵌段的接枝-嵌段或嵌段共聚物，所述嵌段由含共轭烯键的至少一种烯单体聚合而成，

以及乙烯或丙烯酸聚合物或聚醚或聚酯或其混合物的至少一个嵌段。

优选以二嵌段聚合物为稳定剂。

适当时也可使用脂溶性或在脂相中为分散体的成膜聚合物，用量相对于组合物总重为 0.01%～20%（作为活性材料）如 1%～10%。

IV.可分散于水相中的成膜剂

根据另一个实施方式，当本发明组合物包含水相时，成膜聚合物可选自聚合物颗粒的水相分散体。

含一种或多种成膜聚合物的水相分散体可由本领域内的熟练技术人员根据其常识制备，尤其是通过乳液聚合或预先已形成聚合物的分散体来制备。

能在本发明组合物中使用的成膜聚合物包括缩聚型或自由基型的合成聚合物、天然来源的聚合物及其混合物制备。

1) 缩聚物

缩聚物也可以包括阴离子型、阳离子型、非离子型或两性聚亚胺酯，聚亚胺酯-丙烯酸，聚亚胺酯-聚乙烯吡咯烷酮，聚酯-聚亚胺酯、聚醚-聚亚胺酯、聚脲、聚脲/聚亚胺酯。

例如，聚亚胺酯可以是脂肪族、环脂肪族或芳香族聚亚胺酯，聚脲/聚亚胺酯或聚脲共聚物，可单独使用或以混合物使用，其含有：

- 直链或支链脂肪族及/或环脂环族及/或芳香族聚酯来源的至少一个嵌段，以及/或
- 脂肪族及/或环脂环族及/或芳香族聚醚来源的至少一个嵌段，以及/或
- 至少一个取代或未取代的分支或未分支的硅氧烷嵌段，如聚二甲基硅氧烷或聚甲基苯基硅氧烷，以及/或
- 至少一个含氟基的嵌段。

本发明中所定义的聚亚胺酯也可从分支或未分支的聚酯或从醇酸树脂制备，所述醇酸树脂含有可移动氢原子，也含有羧酸或羧酸盐基团、或磺酸或磺酸盐基团、或可替代地，可中和的叔胺或季铵基；其中通过与二异腈酸酯和双功能有机共反应性化合物（如二氢、二氨或羟氨）聚加成来改性所述可移动氢原子。

可以提及的是聚酯、聚酰胺酯、脂肪链聚酯、聚酰胺和环氧酯树脂。

在已知的方法中，将脂肪族或芳香族二酸与脂肪族或芳香族二醇或与多元醇缩聚获得聚酯。琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸或癸二酸均可用作脂肪族二酸。对苯二甲酸、间苯二甲酸或其衍生物如邻苯二甲酸酐可用作芳香族二酸。乙二醇、丙二醇、二乙二醇、新戊二醇、环已基二甲醇和 4,4-N-(1-甲亚丙基)双酚可用作脂肪族二醇。丙三醇、季戊甲醇、山梨醇和三羟甲基丙烷可用作多元醇。

聚酰胺酯可用类似于聚酯的方式通过二酸与二胺或氨基醇的缩聚而获得。乙二胺、己二胺或间-或对-苯二胺可用作二胺。乙醇胺可用作氨基乙醇。

对于可在缩聚时使用的含阴离子基团的单体，可以提及的是二羟甲基丙酸、1,2,4-苯三甲酸或其衍生物如 1,2,4-苯三甲酸酐、戊二醇-3-磺酸钠盐及 5-磺基-1，3-苯二羧酸钠盐。脂肪链聚酯可利用脂肪链二醇缩聚来获得。环氧酯树脂可通过含 α, ω-二环氧末端的脂肪酸缩聚而得。

自由基聚合物可特别地是丙烯酸及/或乙烯聚合物或共聚物。优选阴离子聚合物。对于可在自由基聚合时使用的含阴离子基团的单体，可以提及的是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸酐或2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸。

丙烯酸聚合物可由选自丙烯酸或甲基丙烯酸的酯及/或酰胺的单体共聚合而得。作为酯型单体的实例，可以提及的是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸2-乙基已基酯、和甲基丙烯酸月桂酯。作为酰胺型单体的实例，可以提及的是N-叔丁基丙烯酰胺和N-叔辛基丙烯酰胺。

特别地，可使用烯键不饱和单体共聚合所得丙烯酸聚合物，所述单体含有亲水基团，优选为具有非离子性质，如丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸2-羟丙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯和甲基丙烯酸2-羟丙基酯。

乙烯聚合物可由选自乙烯酯、苯乙烯或丁二烯的单体经均聚合或共聚合而得。作为乙烯酯的实例，可以提及的是醋酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和叔丁基苯甲酸乙烯酯。

也可使用丙烯酸/硅氧烷共聚物，或是硝基纤维素/丙烯酸共聚物。

2) 自由基聚合物

可以提及的是由一种或多种自由基单体经自由基聚合后所得聚合物，所述自由基单体在至少一种聚合物已经存在的颗粒内部和/或部分地在其表面，所述聚合物选自聚亚胺酯、聚脲、聚酯、聚酰胺酯和/或醇酸树酯。这些聚合物通常称为“杂种聚合物”。

当使用聚合物颗粒的水分散体时，所述水分散体的固体含量按重量计可占3%～60%，优选10%～50%。

聚合物颗粒在水分散体中的大小可在10和500 nm之间，优选在20和150 nm之间，使得可以生成显著光泽的膜。但是，也可使用大到1微米的颗粒。

可使用的成膜聚合物水分散体包括AVECIA-NEORESINS公司以“NEOCRYL XK-90®”、“NEOCRYL A-1070®”、“NEOCRYL A-1090®”、“NEOCRYL BT-62®”、“NEOCRYL A-1079®”和“NEOCRYL A-523®”销售的丙烯酸分散体，DOW CHEMICAL公司以“DOW LATEX 432®”销售的产品；DAITO KASEY KOGYO公司以“DAITOSOL 5000 AD®”或“DAITOSOL 5000 SJ”销售的产品；INTERPOLYMER公司以“SYNTRAN 5760”销售的产品；或是AVECIA-NEORESINS以“NEOREZ R-981®”和“NEOREZ R-974®”销售的聚亚胺酯

水分散体；GOODRICH 公司以 “AVALURE UR-405®”、“AVALURE UR-410®”、“AVALURE UR-425®” 、 “AVALURE UR-450®” 、 “SANCURE 875®” 、“SANCURE 861®”、“SANCURE 878®” 和 “SANCURE 2060®” 销售的产品；BAYER 公司以“IMPRANIL 85®” 销售的产品及 HYDROMER 公司以“AQUAMERE H-1511®”销售的产品；EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS 以商品名“EASTMAN AQ®”销售的磺聚酯；乙烯分散体如 MEXOMER PAM， 聚醋酸乙烯酯水分散体如 NISSHIN CHEMICAL 公司的 “VINYBRAN®”，或是 UNION CARBIDE 所销售的产品，乙烯吡咯烷酮、二甲氨丙基甲基丙烯酰胺、和月桂基二甲基丙基甲基丙烯酰氨基氯化铵三聚物的水分散体，如 ISP 公司的 STYLEZE W，聚亚胺酯/聚丙烯酸杂种聚合物的水分散体，如 AIR PRODUCTS 公司以“HYBRIDUR®” 销售或 NATIONAL STARCH 以 “DUROMER®” 销售的产品；核心/外壳型分散体：如 ATOFINA 公司以 KYNAR 销售的分散体(核心：氟 – 外壳：丙烯酸) 或文献 US 5 188 899 所述分散体 (核心：硅 – 外壳：硅氧烷)，以及它们的混合物。

当组合物包含水相时，成膜聚合物可以是水溶性聚合物。因此，水溶性聚合物溶解于组合物的水相中。

所涉及的水溶性成膜聚合物包括下述阳离子聚合物：

1) 丙烯酸聚合物或共聚物，如聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯；第（1）家族的共聚物也可含有一个或多个来源于共聚单体的单元，共聚单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、氮原子上有低级烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸及其酯，乙烯内酰胺如乙烯吡咯烷酯或乙烯已内酰胺，或乙烯酯。

因此，对于第（1）族的这些共聚物，其包括：

- 被硫酸二甲酯或二甲基卤素季铵化的丙烯酰胺和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物，如 HERCULES 以名称 HERCOFLOC 销售的产品，

- 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物，如专利申请 EP-A-080 976 中所述及 CIBA GEIGY 公司以名称 BINA QUAT P 销售的产品，

- 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基甲硫化铵的共聚物，HERCULES 以名称 RETEN 销售的产品，

- 乙烯吡咯烷酮/丙烯酸或甲基丙烯酸二烷基氨烷基酯的季铵化或非季铵化共聚物，如 ISP 公司以名称"GAFQUAT"销售的产品，例如"GAFQUAT 734"或"GAFQUAT 755"，或者可替代地称为"COPOLYMER 845, 958 和 937"的产品。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乙基酯/乙烯已内酰胺/乙烯吡咯烷酮的三聚物，如 ISP 公司以 GAFFIX VC 713 销售的的产品，以及

- 乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲基氨丙基酯的季铵共聚物，如 ISP 公司以"GAFQUAT HS 100"销售的的产品。

2) 专利 US 3 589 578 和 US 4 031 307 中更特别描述的季铵多糖，如含三烷基铵阳离子基的瓜尔胶。特别地，MEYHALL 公司以商品名 JAGUAR C13S、JAGUAR C15 和 JAGUAR C17 销售的这类产品；

3) 乙烯吡咯烷酮和乙烯咪唑的四价共聚物；

4) 壳聚糖及其盐；

5) 阳离子纤维素衍生物，如带有水可溶单体接枝的纤维素或纤维素衍生物的共聚物，所述单体含四价铵；和专利 US 4 131 576 中所述的那些产品，如羟烷基纤维素，例如羟甲基-、羟乙基-或羟丙基纤维素，特别地是其接枝有甲基丙烯酰基氧乙基三甲基铵、甲基丙烯酰胺丙基三甲基铵或二甲基二烯丙基铵盐。更特别地，与此定义相应的所售产品是 NATIONAL STARCH COMPANY 公司以"CELQUAT L 200"和"CELQUAT H 100"所销售的产品。

可以涉及的成膜水溶性聚合物是下列两性聚合物：

1) 来源于乙烯化合物的单体与来源于取代乙烯化合物的碱性单体共聚合所得聚合物，其中所述乙烯化合物含有羧基，特别是如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、α 氯代丙烯酸；所述取代乙烯化合物包含至少一个碱性原子，如甲基丙烯酸和丙烯酸的二烷基氨烷基酯、二烷基氨基烷基的甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺。专利 US 3 836 537 描述了此类化合物，

2) 含来源于下述物质单元的聚合物：

a) 选自氮原子有烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的至少一种单体，

b) 含一个或多个反应性羧基的至少一种酸性共聚单体，和

c) 至少一种碱性共聚单体，如含伯胺、仲胺、叔胺和季胺取代基的丙烯酸和甲基丙烯酸的酯，甲基丙烯酸二甲基氨乙基酯用硫酸二甲酯或硫酸二乙酯季铵化的产品，

d) 交联的烷基聚氨基酰胺，其可完全或部分来源于聚氨基酰胺，

3) 含两性离子单元的聚合物，

4) 壳聚糖衍生的聚合物，

5) 衍生于壳聚糖的 N-羧基烷基化聚合物，如 JAN DEKKER 公司以“EVALSAN”名称销售的N-羧基甲基壳聚糖或N-羧基丁基壳聚糖，

6) (C_1-C_5)烷基乙烯醚/马来酸酐共聚物，其被 N,N-二烷基氨烷基胺如 N,N-二甲基氨基丙胺经半酰胺作用，或是用N,N-二烷醇胺经半酯化作用进行部分改性。这些共聚物也可包含其他乙烯共聚单体，如乙烯已内酰胺。

优选的是水溶性成膜聚合物选自：

- 蛋白质，如植物来源的蛋白如小麦蛋白和大豆蛋白，动物来源的蛋白如角蛋白，如角蛋白水解物和硫酸角蛋白；
- 阴离子、阳离子、两性或非离子壳聚糖或壳聚糖聚合物；
- 纤维素聚合物，如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素和羧甲基纤维素，及季铵化纤维素衍生物；
- 丙烯酸聚合物或共聚物，如聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯；
- 乙烯聚合物，如聚乙烯吡咯烷酮；甲基乙烯醚与马来酸酐的共聚物；醋酸乙烯酯和巴豆酸的共聚物；乙烯吡咯烷酮和醋酸乙烯酯的共聚物；
- 乙烯吡咯烷酮和已内酰胺的共聚物，聚乙烯醇；
- 天然来源的聚合物，其可选地被修饰，如：
  - 阿拉伯胶、瓜尔胶、 黄原胶衍生物、刺梧桐树胶；
  - 藻酸盐和角叉菜胶；
  - 葡糖胺聚糖、透明质酸及其衍生物；
  - 虫胶树脂、山达脂、达玛树脂、榄香脂和柯巴脂；
  - 脱氧核糖核酸；
  - 粘多糖，如透明质酸和硫酸软骨素及其混合物。

如果需要用水进行或多或少可观察到的膜移除，可特别地可以使用这些聚合物。

为了改进油性或水性聚合物的成膜性质，可在聚合物系统中加入聚结剂，其选自于已知的聚结剂。

V.硅氧烷成膜剂

1) 骨架聚合物

根据本发明的一个实施方式，成膜聚合物可选自非硅氧烷有机骨架的聚合物，骨架带有含聚硅氧烷的单体接枝。适当地，这些聚合物可以是脂溶性的、脂分散的、水溶性的或可在水性介质中分散的聚合物。

非硅氧烷有机骨架接枝有含聚硅氧烷单体的聚合物包含有机主链，该主链由不含硅氧烷的有机单体形成，所述链被接枝，在所述链中和可选地在至少其末端之一有至少一个聚硅氧烷大单体。

下文中，与常规意义一致，短语“聚硅氧烷大单体”理解为结构中包含聚硅氧烷型聚合物链的任何单体。

构成接枝硅氧烷聚合物主链的非硅氧烷有机单体可选自含烯不饱和的自由基可聚合单体，缩聚可聚合的单体如形成聚胺、聚酯或聚亚胺酯的那些单体，以及开环单体如恶唑啉或己内酯型单体。

根据本发明，非硅氧烷有机骨架接枝有含聚硅氧烷单体的聚合物可根据本领域内熟练技术人员已知的任意方法获得，特别是通过下列两步之间的反应来获得：

（i） 在聚硅氧烷链上正确地起作用的起始聚硅氧烷大单体和

（ii） 本身通过官能团正确地起作用的一种或多种非硅氧烷有机化合物，该官能团能与所述硅氧烷带有的一个或多个官能团反应，形成二价键；

此类反应的一个经典实例是硅氧烷一个末端上的乙烯基与主链中含烯键不饱和的单体双键之间的自由基反应。

根据本发明，非硅氧烷有机骨架接枝有含聚硅氧烷单体的聚合物优选为选自专利 US 4 693 935、US 4 728 571 和 US 4 972 037 以及专利申请 EP-A-0 412 704、EP-A-0 412 707、EP-A-0 640 105 和 WO 95/00578 中所述的聚合物。这些共聚物可由含烯键不饱和的单体与含乙烯末端基团的单体开始自由基聚合而得，或是含官能团化基团的聚烯烃与含末端官能团的聚硅氧烷大单体发生反应而得，其中该末端官通团可与所述官能团化基团发生反应。

适于实施本发明的一个特别的接枝硅氧烷聚合物包含下面的接枝硅氧烷聚合物，其包含

a) 重量占 0～98% 的至少一种低亲脂极性的自由基可聚合亲脂性单体（A），其含有烯键不饱和；

b) 重量占 0～98% 的至少一种含烯键不饱和的极性亲水性单体（B），可与（A）型的单体共聚合；

c) 重量占 0.01%～50%的至少一种聚硅氧烷大单体（C），如通式(XXVII)所示：

$$X(Y)_nSi(R)_{3-m}Z_m \qquad (XXVII)$$

其中：

- X 指可与单体(A)和(B)共聚合的乙烯基；
- Y 指含二价键的基团；
- R 指氢原子、C_1-C_6 烷基或烷氧基或是 C_6-C_{12} 芳基；
- Z 指一价聚硅氧烷单元，其数量平均分子量至少为 500；
- n 等于 0 或 1， m 为 1～3 的整数；百分数按相对于(A)、 (B)和(C)单体的总重量来计算。

这些聚合物的数量平均分子量为 10 000～2 000 000，优选玻璃转化温度 Tg 或结晶熔化温度 Tm 至少为-20℃。

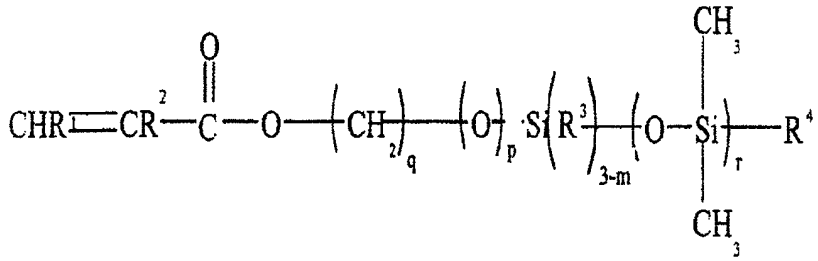
亲脂性单体（A）的实例可以包括：C_1-C_{18}醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯、C_{12}-C_{30}醇的甲基丙烯酸酯，苯乙烯，聚苯乙烯大单体，醋酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，α-甲基苯乙烯，叔丁基苯乙烯，丁二烯，环已二烯，乙烯，丙烯，乙烯基甲苯，1,1-二氢全氟烷醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯及其同系物，ω-羟氟烷基醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯，氟烷基磺酰胺醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯，氟烷基醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯，氟代醚基醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯，以及它们的混合物。优选的（A）单体选自甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基已基酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸的 2-（N-甲基全氟辛基磺酰胺）乙基酯和丙烯酸的 2-（N-丁基全氟辛基磺酰胺）乙基酯及其混合物。

作为极性单体（B）的实例，包括丙烯酸、甲基丙烯酸、N, N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、季铵化甲基丙烯酸二甲氨乙基酯、（甲基）丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐及其半酯、（甲基）丙烯酸羟烷基酯、

二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯吡咯烷酮、乙烯醚、马来酰亚胺、乙烯吡啶、乙烯咪唑、杂环乙烯极性化合物、磺酸苯乙烯、烯丙醇、乙烯醇和乙烯已内酰胺，或其混合物。优选的单体（B）选自丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨乙基酯、季铵化甲基丙烯酸二甲氨乙基酯、乙烯吡咯烷酮及其混合物。

特别可以提及的是SHIN-ETSUtsu所售的KP 561或KP 562产品如单体（A）和选自C_{18}-C_{22}醇和甲基丙烯酸的酯。

优选地，分子式(XXVII)所示聚硅氧烷大单体（C）选自与下列通式(XXVIII)对应的大单体：

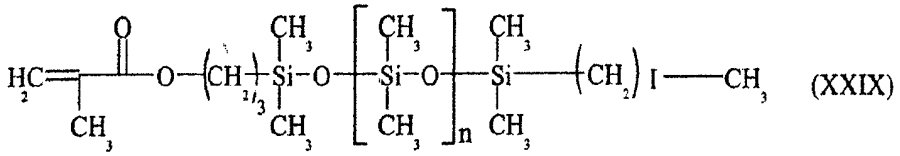


(XXVIII)

其中：

- R^1 为氢原子或-COOH (优选为氢原子)；
- R^2 为氢原子、甲基或-CH_2COOH (优选为甲基)；
- R^3 为C_1-C_6烷基、烷氧基或烷氨基、C_6-C_{12} 芳基或羟基(优选为甲基)；
- R^4为C_1-C_6烷基、烷氧基或烷氨基、C_6-C_{12} 芳基或羟基(优选为甲基)；
- q 为2～6的整数（优选为3）；
- p 为0或1；
- r 为5～700的整数；
- m 为1～3的整数（优选为1）

优选使用通式(XXIX)所示聚硅氧烷大单体：



(XXIX)

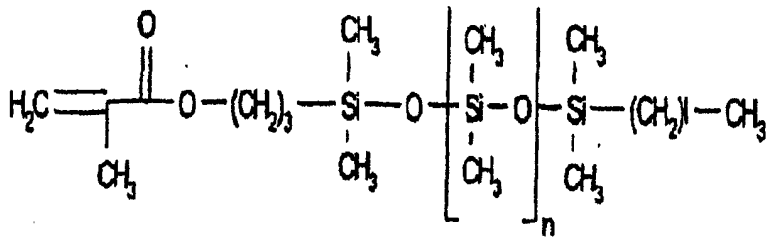
其中n为5～700的整数， I 为0～3的整数。

本发明的一个实施方式包括使用一种共聚物，所述共聚物可由下列单体的混合物经自由基聚合而得到：

a) 按重量计 60%的丙烯酸叔丁酯；

b) 按重量计 20%的丙烯酸；

c) 按重量计 20%的分子式(XXX)所示硅氧烷大单体：



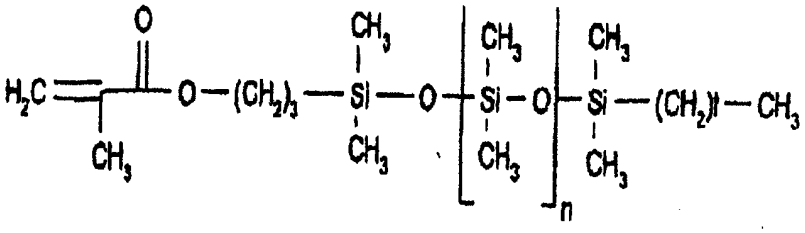
(XXX)

其中 n 为 5～700 的整数，I 为 0～3 的整数，重量百分比以相对于单体总重来计算。

本发明另一个特别的实施方式包括使用一种共聚物，所述共聚物可由下列单体组成的混合物经自由基聚合而得到：

a) 按重量计 80%的丙烯酸叔丁酯；

b) 按重量计 20%的分子式(XXXI)所示硅氧烷大单体：



(XXXI)

其中 n 为 5～700 的整数，I 为 0～3 的整数，重量百分比以相对于单体总重来计算。

适合于实施本发明的含非硅氧烷有机骨架的另一特别家族的接枝硅氧烷聚合物包括接枝硅氧烷共聚物，其可由聚硅氧烷大单体与聚烯烃型聚合物上的反应性末端官能团经反应性挤出成型而获得，所述聚烯烃型聚合物包含的反应性基团可与聚硅氧烷大单体的末端官能团反应形成二价键将硅氧烷接枝到聚烯烃的主链上。专利申请 WO 95/00578 中描述了这些聚合物及其制备方法。

反应性聚烯烃优选地选自聚乙烯及乙烯来源单体如丙烯、苯乙烯、烷基苯乙烯、丁烯、丁二烯、（甲基）丙烯酸酯、乙烯酯或等价物的聚合物，其包含能与聚硅氧烷大单体末端官能团反应的反应性官能团。更特别地，其选自乙烯或乙烯衍生物与选自下列单体的共聚物：含羧基官能团如（甲基）丙烯酸的单体、含酸酐官能团如马来酸酐的单体、含酰基氯官能团如（甲基）丙烯酰氯官能团的单体、含酯官能团如（甲基）丙烯酸酯的单体及含异腈酸酯官能团的单体。

硅氧烷大单体优选地选自聚硅氧烷链末端或所述链末端附近有官能团化基团的聚硅氧烷，所述官能团化基团选自醇、硫醇、环氧基及伯胺和仲胺，更特别地选自与通式(XXXII)对应的基团：

$$T\text{-}(CH2)_6\text{-}Si\text{-}[\text{-}(OSiR^5R^6)t\text{-}R^7]y \quad (XXXII)$$

其中 T 选自 NH_2、NHRN 和环氧基、OH 或 SH 官能团，R^5、R^6、R^7 和 RN 独立地指 C_1-C_6 烷基、苯基、苄基或 C_6-C_{12} 烷苯基或氢， s 为 2～100 的数，t 为 0～1000 的数，y 为 1～3 的数。其数量平均分子量优选为 5000～300 000，更优选 8000～200 000，最优选 9000～40 000。

根据一个特别实施方式，成膜聚合物可从 MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING 公司购买商品名为“SILICONE PLUS”的聚合物。例如，以商品名 SA 70-5 IBMMF 销售的聚(甲基丙烯酸异丁基酯-共- FOSEA)-g-聚(二甲基硅氧烷)。

2) 硅氧烷骨架聚合物

根据本发明的另一优选形式，成膜聚合物选自接枝有非硅氧烷有机单体的硅氧烷聚合物。适合时，这些聚合物可以是脂溶性的、脂分散的、水溶性的或可在水性介质中分散的聚合物。

所述接枝硅氧烷聚合物包含非硅氧烷有机单体接枝的聚硅氧烷骨架，该单体包含硅氧烷（或聚硅氧烷$(/SiO\text{-})_n$）主链，在链中和可选地在其至少一个末端上接枝至少一个不含硅氧烷的有机基团。

根据本发明，包含非硅氧烷有机单体接枝的聚硅氧烷骨架的聚合物可以是已有的商业产品，也可用本领域内熟练技术人员已知的任意方法来获得，特别是通过下列步骤之间的反应而获得：

（i）起始硅氧烷，其上的一个或多个硅原子已被正确地官能团化，与

（ii）本身被官能团正确地官能团化的非硅氧烷有机化合物，该官能团可与所述硅氧烷的官能团反应形成共价键；

此类反应的经典实例之一是/Si-H 基和乙烯基 CH_2=CH-之间的氢化硅烷化或可替代地硫代官能团-SH 与同样乙烯基团之间的反应。

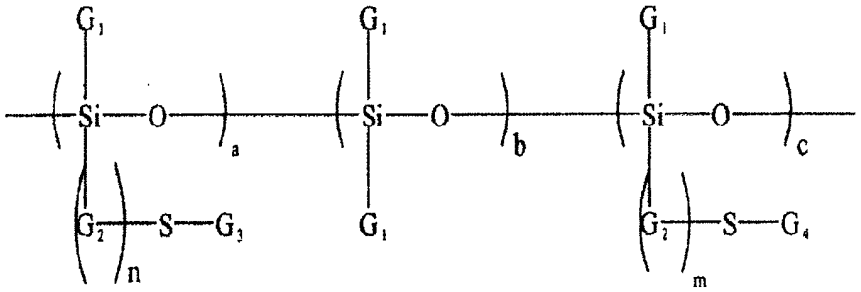
专利申请 EP-A-0 582 152、WO 93/23009 和 WO 95/03776 中描述了适于实施本发明的含聚硅氧烷骨架的聚合物实例及其特定的制备模式，其中所述骨架含非硅氧烷有机单体接枝，本说明书以非限制性方式引用了其教导的所有内容。

根据本发明一项特别优选的实施方式，所使用的含接枝有非硅氧烷有机单体的聚硅氧烷骨架的硅氧烷聚合物包括至少一种非硅氧烷阴离子单体和/或非硅氧烷疏水有机单体与硅氧烷的自由基共聚合产物；其中所述非硅氧烷阴离子单体或非硅氧烷疏水有机单体包含烯键不饱和，所述硅氧烷的链中至少含一个、优选含两个或多个可与所述非硅氧烷单体的所述烯键不饱和发生反应以形成共价键的官能团，，特别是含硫官能团。

根据本发明，所述含烯键不饱和的阴离子单体优选地选自直链或支链的不饱和羧酸，可以是单独或混合选用；可选地所述酸可以呈部分或完全中和的盐形式，更特别的是这些不饱和羧酸，可以是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、亚甲基丁二酸、富马酸和巴豆酸。特别地，合适的盐为烷基碱金属盐、碱土金属盐和铵盐。同样应注意的是在最终的接枝硅氧烷聚合物中，具阴离子性质的有机基团可在反应后用碱（氯化钠、氨水等）进行后中和以使其变成盐，所述有机基团包含至少一种不饱和羧酸型阴离子单体的自由基（均聚）聚合反应产物。

根据本发明，含烯键不饱和的疏水单体优选地选自烷醇的丙烯酸酯及/或烷醇的甲基丙烯酸酯，可以是单独或混合选用。烷醇优选为 C_1-C_{30} 烷醇，更优选为 C_1-C_{22} 烷醇。优选的单体选自（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸异壬酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基已基酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸异戊酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸十三烷基酯和硬脂酰（甲基）丙烯酸酯或是其混合物。

特别适于实施本发明的含接枝有非硅氧烷有机单体的聚硅氧烷骨架的一类硅氧烷聚合物家族包含结构中含有下述分子式(XXXIII)所示单元的硅氧烷聚合物：



(XXXIII)

其中 G_1 基可以相同也可以不同，为氢原子或 C_1-C_{10} 烷基甚至是苯基；G_2 基可以相同也可以不同，为 C_1-C_{10} 烯烃基、G_3 为含烯键不饱和的至少一种阴离子单体的（均聚）聚合反应所得聚合物残基；G_4 为含烯键不饱和的至少一种疏水单体的（均聚）聚合反应所得聚合物残基； m 和 n 等于 0 或 1，a 为 0～50 的整数，b 可以是 10 和 350 之间的整数，c 为 0～50 的整数；条件是 a 和 c 中有一个参数不为 0。

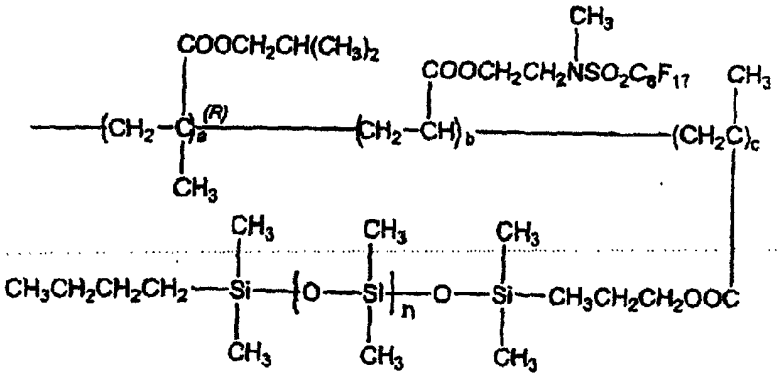
优选地，上述文本中分子式(XXXIII)所示单元具备下列至少一项甚至优选具备全部特征：

- G_1 基为烷基优选为甲基；
- n 不为 0，同时 G_2 基为二价 C_1-C_3 基，优选为丙烯基；
- G_3 为羧酸型至少一种单体（均聚）聚合产物的聚合物基，所述羧酸含有烯键不饱和，优选为丙烯酸和/或甲基丙烯酸；
- G_4 为（C_1-C_{10}）（甲基）丙烯酸烷基酯型至少一种单体（均聚）聚合产物的聚合物基，优选为（甲基）丙烯酸异丁酯或甲酯。

特别地，与分子式(XXXIII)对应的硅氧烷聚合物实例为聚二甲基硅氧烷（PDMSs），其通过硫代丙烯型二级键接枝有聚（甲基）丙烯酸型和聚（甲基）丙烯酸烷基酯型的混合聚合物单元。

特别地，其他与分子式(XXXIII)对应的硅氧烷聚合物实例为聚二甲基硅氧烷（PDMSs），其通过硫代丙烯型次级键接枝有聚（甲基）丙烯酸异丁酯型的聚合物单元。

此类聚合物包括含有至少一种分子式(XXXIV)基团的聚合物：



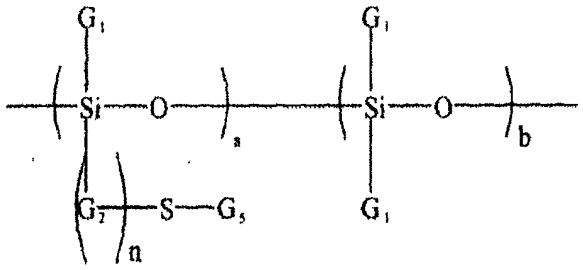
(XXXIV)

其中：

a、b 和 c 可以相同也可以不同，各为 1～100 000 的数；末端基团可以相同也可以不同，各选自直链 C_1-C_{20} 烷基、支链 C_3-C_{20} 烷基、C_3-C_{20} 芳基、直链 C_1-C_{20} 烷氧基和支链 C_3-C_{20} 烷氧基。

专利 US 4 972 037、5 061 481、5 209 924、5 849 275、6 033 650 以及 WO 93/23446 和 WO 95/06078 公开了此类聚合物。

特别适于实施本发明的含接枝有非硅氧烷有机单体的聚硅氧烷骨架的硅氧烷聚合物另一家族包含硅氧烷聚合物，该硅氧烷聚合物结构中包含下述分子式(XXXV)所示的单元：



(XXXV)

其中 G_1 和 G_2 基与上述意义相同； G_5 为至少一种烯键不饱和疏水单体的（均聚）聚合反应或至少一种烯键不饱和阴离子单体与至少一种烯键不饱和疏水单体的（均聚）聚合反应所得到的聚合物残基；n 等于 0 或 1；a 为 0～50 的整数，b 可以是 10 和 350 之间的整数；条件是 a 不为 0。

上述文本中分子式(XXXV)所示单元优选具备下列至少一项甚至优选具备全部特征：

- G_1 基为烷基优选为甲基；
- n 不为 0，同时 G_2 基为二价 C_1-C_3 基，优选为丙烯基。

本发明含接枝有非硅氧烷有机单体的聚硅氧烷骨架的硅氧烷聚合物，其数量平均分子量优选为 10 000～1 000 000，更优选 10 000～100 000。

根据一个特别的实施方式，特别适于在本发明中使用的成膜硅氧烷聚合物可以是包含羧酸盐基团和聚二甲基硅氧烷基团的共聚物。

本专利申请中短语“含羧酸盐基团和聚二甲基硅氧烷基团的共聚物”指由(a)一种或多种羧基（酸或酯）单体与(b)一种或多种聚二甲基硅氧烷（PDMS）链获得的共聚物。

本专利申请中术语“羧基单体”同时指羧酸单体和羧酸酯单体。因此，单体（a）可选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、亚甲基丁二酸、巴豆酸及其酯和这些单体的混合物。所涉及的酯可包括下列单体：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、亚甲基丁二酸酯和/或巴豆酯酯。更特别在，这些酯形式的单体选自直链或支链，优选 C_1-C_{24}，更优选地 C_1-C_{22} 烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，烷基优选地选自甲基、乙基、硬脂酰基、丁基和 2-乙基已基及其混合物。

共聚物可以包含至少一个可选自丙烯酸和甲基丙烯酸以及丙烯酸和甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、硬脂酰酯、丁酯和 2-乙基已基酯，和其混合物羧酸基团，所述羧酸基团做为羧酸基团。

与常规所接受的含义一致，术语“聚二甲基硅氧烷”（也称为有机聚硅氧烷，缩写为 PDMS）指任意直链结构、各种分子量的有机硅聚合物或寡聚物，其可由适合官能团化的硅烷聚合及/或缩聚而成，并其本上包含重复的主要单元，所述单元中硅原子通过氧原子（硅氧键≡Si-O-Si≡）连在一起，并包括经碳原子与所述硅原子直接相连的三甲基。可用于获得共聚物的 PDMS 链包括至少一个可聚合基团，优选位于该链的末端之一，即 PDMS 可在链的两个末端含有一个可聚合基团，或是在链的一个末端包含一个可聚合基团而在另一端包含三甲硅基末端基团。尤其是可聚合基团可以是丙烯酸或甲基丙烯酸基团，特别是 $CH_2=CR_1$-CO-O-R_2 基，其中 R_1 为氢原子或甲基，R_2 为 $-CH_2-$、$-(CH_2)_n-$（n=3,5,8 或 10）、$-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-$。

所用共聚物通常根据聚合和接枝的常规方法来获得，例如，如文档 US-A-5 061 481 和 US-A-5 219 560 中所述，将(A)包含至少一个可聚合基团（如位于链的一个末端或两相末端均有）的 PDMS 和(B)至少一个羧基单体经过自由基聚合而得。

所得共聚物的分子量常为 3000～200 000，优选为 5000～100 000。

共聚物可以是其天然形式或是溶剂中的分散形式，所述溶剂可以是含 2～8 个碳原子的低级醇如异丙醇，或是油如挥发性硅油（如环戊基硅氧烷）。

关于可使用的共聚物，可以提及的是：含聚二甲基硅氧烷接枝的丙烯酸和硬脂酰丙烯酸酯共聚物，含聚二甲基硅氧烷接枝的硬脂酰甲基丙烯酸酯共聚物，含聚二甲基硅氧烷接枝的丙烯酸和硬脂酰甲基丙烯酸酯共聚物，含聚二甲基硅氧烷接枝的甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基已基酯和硬脂酰甲基丙烯酸酯共聚物。特别地，可使用的共聚物，提及的是 SHIN-ETSU 公司以 KP-561（CTFA 名：丙烯酸酯/二甲基硅油）、KP-541（CTFA 名：丙烯酸酯/二甲基硅油和异丙醇）和 KP-545 销售（CTFA 名：丙烯酸酯/二甲基硅油和环戊硅氧烷）销售的共聚物，其中 KP-541 的共聚物按重量计有 60%分散于异丙醇中，KP-545 的共聚物按重量计有 30%分散于环戊硅氧烷中。根据本发明的一项优选实施方式，优选使用 KP561；该共聚物不分散于溶剂中，而是呈蜡状，其熔点约为 30℃。

更通常地，聚合物总量应足以在皮肤及/或唇部形成可粘附膜，该膜不会随皮肤及/或唇部的运动而剥离或碎裂。

当聚合物的玻璃转化温度超过所需温度太高时，可同时使用增塑剂以降低所用混合物的玻璃转化温度。增塑剂可选自本领域应用常规所用的增塑剂，尤其是可作为聚合物溶剂的化合物。

在本发明化妆组合物中，相对于组合物的总重，成膜剂按重量计可占 0.1%～20%，特别的是 0.5% ～20%、尤其是 1% ～20%。

有利的是，在本发明化妆组合物中成膜剂与通式（I）所示硅氧烷聚合物重量的相对重量比值为小于 5:1，特别地是小于 1:1，更特别地是小于或等于 1:2。

硅氧烷化合物

就本发明目的来说，术语“硅氧烷化合物”指除通式（I）所示硅氧烷聚合物外包含至少一个硅原子的化合物。

本发明组合物除了包含通式（I）所示聚合物外可有利地包含硅氧烷化合物，其选自前述提及的硅油、硅氧烷橡胶、前述提及的硅氧烷树脂、硅氧烷弹性体及其混合物。

根据一项特别的实施方式，本发明组合物可有利地包含一种非挥发性流体硅氧烷化合物。

当硅氧烷化合物为硅油时，该硅油可以前述所定义的硅油。

当硅氧烷化合物为硅氧烷树脂时，该硅氧烷树脂可以是前述与成膜剂相关部分所定义的硅氧烷树脂。

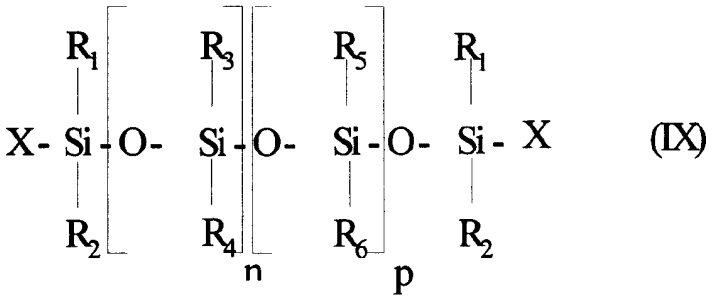
本发明组合物也可以包括硅氧烷橡胶。

硅氧烷橡胶为流体或固体化合物，平均分子量大于或等于 200 000 g/mol，特别地是 200 000～4 000 000 g/mol 和 200 000～2 000 000 g/mol。

按 ASTMD-445 标准测量，流体硅氧烷橡胶的粘度可以是 1000～10 000 000 cSt，特别地是 100 000～1 000 000 cSt，更特别地是 300 000～700 000 cSt。

硅氧烷橡胶可有利地是未接枝聚合物，即将至少一种没有随后侧链反应的单体与另一种化合物聚合所得聚合物。硅氧烷橡胶优选地选自二甲基硅氧烷醇（dimethiconol）、氟代硅氧烷、二甲基硅氧烷及其混合物。硅氧烷橡胶优选为均聚物。

特别地，可以使用对应于下面分子式的橡胶：



(IX)

其中

- R_1、R_2、R_5 和 R_6 各自独立表示含 1～6 个碳原子的烷基，其可选地有至少一个氟原子取代，

- R_3 和 R_4 同时或分别为含 1～6 个碳原子的烷基或是芳基，

- X 为含 1～6 个碳原子的烷基、羟基、乙烯基或烯丙基或含 1～6 个碳原子的烷氧基，

- N 和 p 选自使硅氧烷化合物的重量平均分子量大于或等于 200 000 g/mol 的数字，

- P 有利地是 0。

上述分子式中 R_1 至 R_6 表示甲基而取代基 X 表示羟基的聚合物是二甲基硅醇（dimethiconols）。实例包括分子式(IX)中 p=0，n 在 2000 和 40 000 之间、优选在 3000 和 30 000 之间的聚合物。也可以提及的是分子量 1 500 000 和 2 000 000 g/mol 之间的聚合物。

根据一项实施方式，硅氧烷树脂是 DOW CORNING 以 D2-9085 所销售的聚二甲基硅氧烷中(5 cSt)的二甲基硅醇，混合物的粘度为 1550 cSt；或是 DOW CORNING 以 DC 1503 所销售的聚二甲基硅氧烷中（5 cSt）的二甲基硅醇。同样优选 DOW CORNING 以 Q2-1403 或 Q2-1401 所销售的二甲基硅醇(分子量为 1 770 000 g/mol)，混合物的粘度为 4000 cSt。

可在本发明中使用的硅氧烷树脂包括：

- 取代基 R_1 至 R_6 和 X 表示甲基，如 GENERAL ELECTRIC 公司以 SE30 销售及 WACKER 以 AK 500 000 销售的产品，

- 取代基 R_1 至 R_6 和 X 表示甲基、p 和 n 使其分子量为 250 000 g/mol，如 RHODIA 公司以 SILBIONE 70047 销售的产品，

- 取代基 R_1 至 R_6 表示甲基、取代基 X 表示羟基，如 DOW CORNING 公司以 Q2-1401 或 Q2-1403 销售的产品，

- 取代基 R_1、R_2、R_5、R_6 和 X 表示甲基、聚代基 R_3 和 R_4 表示芳基、n 和 p 使其分子量为 600 000 g/mol，如 RHODIA-CHIMIE 以 761 名字销售的产品。

硅氧烷橡胶可以与硅油以混合物的形式加到组合物中，所述硅油的粘度为 0.5～10 000 cSt，特别地是 0.5～500 cSt，更特别地是 1～10 cSt。

硅氧烷橡胶混合物中的硅油可选自聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷及其混合物。液体硅氧烷可以是挥发性硅氧烷，如含 3～7 个-$(CH_3)_2SiO$-单元的环聚二甲基硅氧烷。

特别地，硅油也可以是粘度在 8 和 10 000 cSt 之间、优选在 10 cSt 级的非挥发性聚二甲基硅氧烷硅油，如 DOW CORNING 以 DC 200 销售的硅氧烷。

橡胶/油混合物中的硅氧烷橡胶比例优选为 10/90 和 20/80 之间。所述橡胶/油混合物的粘度优选为 1000 和 10 000 cSt。

本发明高分子量二甲硅油包括专利 US 4 152 416 中所述二甲硅油。例如，其以 SE30、SE33、SE 54 和 SE 76 销售。

本发明二甲硅油也可以是与上述分子基式中 R_1 至 R_6 和 X 为甲基、p=0 时一致的化合物。这些化合物的分子量优选在 200 000 和 300 000 之间，更优选 240 000 和 260 000 g/mol 之间。

本发明二甲硅油也可包括聚二甲基硅氧烷、（聚二甲基硅氧烷）-（甲基乙烯硅氧烷）共聚物、聚（二甲基硅氧烷）（二苯基）（甲基乙烯硅氧烷）共聚物及其混合物。

特别地，本发明高分子量的氟代硅氧烷橡胶其分子量为 200 000～ 300 000 g/mol，特别是 240 000 和 260 000g/mol。

可在本发明化妆组合物中使用的硅氧烷聚合物也可以是硅氧烷弹性体。硅氧烷弹性体有利地是聚甘油化硅氧烷弹性体。后者与通式（I）所示硅氧烷聚合物不同。

可在本发明化妆组合物中使用的聚甘油化硅氧烷弹性体是弹性体交联的有机聚硅氧烷，其可通过二有机聚硅氧烷和聚甘油化化合物的交联加成反应尤其是在铂催化剂作用下获得，其中二有机聚硅氧烷含有至少一个与硅结合的氢，聚甘油化化合物具有烯不饱和基团。

特别地，弹性体交联的有机聚硅氧烷通过下列两种物质的交联加成反应而获得：（A）含至少两个均与硅原子相结合的氢的二有机聚硅氧烷，和（B）含有至少两个烯键不饱和基团的甘油化的化合物；尤其是在铂催化剂的存在下进行加成。

特别地，有机聚硅氧烷可通过含二甲基乙烯硅氧烷末端基团的聚甘油化化合物与含三甲基甲硅烷氧基末端基团的甲基羟基聚硅氧烷在铂催化剂的存在下进行反应而获得。

化合物（A）是弹性体有机聚硅氧烷形成的碱基反应物，交联是化合物（A）与化合物（B）在催化剂（C）存在条件下加成反应的结果。

特别地，化合物（A）是每个分子中含至少两个与不同硅原子相结合的氢原子的有机聚硅氧烷。

化合物（A）可以为任何分子结构，特别是直链结构或支链结构或是环形结构。

化合物（A）在25℃时的粘度可为1～50 000厘沱，特别是可与化合物（B）很好混溶的粘度。

与化合物（A）硅原子结合的有机基团可以是含1～18个碳原子的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、癸基、十二烷基（月桂基）、肉豆蔻基、十六烷基或硬脂酰；取代烷基如2-苯乙基、2-苯丙基和3,3,3-三氟丙基；芳基如苯基、甲苯基和二甲苯基；取代芳基如苯乙基；以及取代一价烃基如环氧基、羧酸酯基或巯基。所述有机基团优选地选自甲基、苯基和月桂基。

因此化合物（A）可选自含三甲基甲硅烷氧基末端基团的甲基羟基聚硅氧烷，含三甲基甲硅烷氧基末端基团的二甲基硅氧烷-甲基羟基硅氧烷共聚物、环状二甲基硅氧烷甲基羟基硅氧烷共聚物和含三甲基甲硅烷氧基末端基团的二甲基硅氧烷-甲基羟基硅氧烷-月桂甲基硅氧烷共聚物。

化合物（B）可以是与下述分子式（B'）对应的聚甘油化化合物：

$$C_mH_{2m-1}\text{-O-[Gly]}_n\text{-}C_mH_{2m-1} \qquad (B')$$

其中m 为2～6的整数，n为2～200、优选2～100、更优选2～50的整数，n为优选为2～20、更优选2～10、优先选2～5，特别地是等于3；Gly指：

$$\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-O-} \quad 或 \quad \text{-}CH_2\text{-}CH(CH_2OH)\text{-O-}$$

有利地是每分子化合物（B）的乙烯基数以及与每分子化合物（A）硅原子结合的氢原子数的总数至少为4。

有利地，加入一定量的化合物（A），使化合物（A）中硅原子所结合氢原子总数与化合物（B）中烯键不饱和基团总数的分子比为1/1～ 20/1。

化合物（C）为交联反应的催化剂，特别地是氯铂酸、氯铂酸- 烯烃复合物、氯铂酸-烯基硅氧烷复合物、氯铂酸-二酮复合物、铂黑及支持物上的铂。

按重量计，催化剂(C)优选为以化合物(A)和(B)总重每1000份加入0.1~1000份，更优选加入1～100份铂金属。

聚甘油化硅氧烷弹性体可以通过至少一种烃油及/或一种硅油中的凝胶形式运送。聚甘油化硅氧烷弹性体在这些凝胶中常为非球形颗粒。

可使用 SHIN-ETSU 公司以“KSG-710”、“KSG-810”、“KSG-820”、“KSG-830”和“KSG-840”销售的聚甘油化硅氧烷弹性体。

相对于组和物总重，聚甘油化硅氧烷弹性体所占重量含量为 0.1%～ 50%，特别地是 0.1%～40%、0.5%～30%和 0.5%～20%，更特别地是 1%～10%。

可在本发明化妆组合物使用的硅氧烷弹性体也可选自乳化硅氧烷弹性体。

可在本发明化妆组合物使用的硅氧烷弹性体也可选自非乳化硅氧烷弹性体。

术语“非乳化”指不含亲水链如聚氧烯化或聚甘油化单元的有机聚硅氧烷弹性体。

球形非乳化硅氧烷弹性体是弹性体交联的有机聚硅氧烷，其可由含至少一个与硅原子结合的氢原子的二有机聚硅氧烷及含有与硅原子结合的烯键不饱和基团的二有机聚硅氧烷交联加成反应制备，尤其是在铂催化剂存在的条件下制备；或是含末端羟基的二有机聚硅氧烷与含至少一个与硅原子结合的氢的二有机聚硅氧烷之间发生脱氢交联缩合反应来制备，尤其是在有机锡化合物存在的条件下来制备；或是含末端羟基的二有机聚硅氧烷与可水解二有机聚硅氧烷交联缩合反应来制备；或是有机硅氧烷的热交联反应尤其是在有机过氧化物催化剂存在的条件下反应来制备；或以高能射线如γ射线、紫外线或电子束的方法进行有机硅氧烷交联来制备。

弹性体交联的有机聚硅氧烷优选通过下列两种物质的交联加成反应获得：（A2）含至少二个均与硅原子结合的氢的二有机聚硅氧烷，和（B2）含至少两个与硅原子结合的烯键不饱和基团的二有机聚硅氧烷；尤其是在（C2）铂催化剂存在的条件下来制备，如申请 EP-A-295886 中所述。

化合物(A2)是用于弹性体有机聚硅氧烷形成的碱基反应物，交联是化合物(A2)与化合物（B2）在催化剂（C2）存在条件下加成反应的作用。

有利地是化合物（A2）为含有至少两个低级烯基（如 C2-C4）的二有机聚硅氧烷；所述烯基可选自乙烯基、烯丙基及丙烯基。这些低级烯基可以位于有机聚硅氧烷分子内任意位置，但有利的是位于有机聚硅氧烷分子的末端。有机聚硅氧烷（A2）可以有支链、直链、环状或网状结构，但是直链结构特别合适。化合物（A2）可具有液态至橡胶态的的粘度。优选化合物（A2）25°C 粘度至少为 100 厘沱。

有机聚硅氧烷（A2）可选自甲基乙烯基硅氧烷、甲基乙烯硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、含末端二甲基乙烯甲硅烷氧基团的二甲基聚硅氧烷、含末端二甲基乙烯甲硅烷氧基团的二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、含末端二甲基乙烯甲硅烷氧基基团的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷-甲基乙烯硅氧烷共聚物、含末端三甲基甲硅烷氧基团的二甲基硅氧烷-甲基乙烯硅氧烷共聚物、含末端三甲基甲硅烷氧基团的二甲

基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷-甲基乙烯硅氧烷共聚物、含末端二甲基乙烯基甲硅烷氧基团的甲基（3,3,3-三氟丙基）聚硅氧烷，以及含末端二甲基乙烯基甲硅烷氧基团的二甲基硅氧烷-甲基（3,3,3-三氟丙基）硅氧烷共聚物。

特别地，化合物（B2）为每分子中具有至少两个氢与硅原子结合的有机聚硅氧烷，因此是化合物（A2）的交联剂。

有利的是，每分子化合物（A2）的烯基团数与每分子化合物（B2）与硅原子结合的氢原子数的总数至少为4。

化合物（B2）可以是任意分子结构，特别是直链结构或支链结构或是环形结构。

化合物（B2）在25℃时的粘度可为1～50 000厘沱，特别是可与化合物（A）很好混溶的粘度。

有利地，以一定量加入化合物（B2），使化合物（B2）中硅原子所结合氢原子总数与化合物（A2）中烯键不饱和基团总数的分子比为1/1～ 20/1。

化合物（B2）可选自含末端三甲基甲硅烷氧基团的甲基羟基聚硅氧烷、含末端三甲基甲硅烷氧基团的二甲基硅氧烷-甲基羟基硅氧烷共聚物以及环状二甲基硅氧烷-甲基羟基硅氧烷共聚物。

化合物（C2）为交联反应的催化剂，特别地是氯铂酸、氯铂酸-烯烃复合物、氯铂酸-烷烯基硅氧烷复合物、氯铂酸-二酮复合物、铂黑及支持物上的铂。

按重量计，催化剂（C2）优选为以化合物（A2）和（B2）总重每1000份加入0.1~1000份，更优选加入1～100份铂金属。

可以与上述（A2）和（B2）有机硅氧烷中硅原子结合的其他有机基团可以是烷基如甲基、乙基、丙基、丁基和辛基；取代烷基如2-苯乙基、2-苯丙基和3,3,3-三氟丙基；芳基如苯基、甲苯基和二甲苯基；取代芳基如苯乙基；以及取代一价烃基如环氧基、羧酸酯基或巯基。

弹性体交联的有机聚硅氧烷颗粒可以在至少一种烃油及/或一种硅油中含有的弹性体有机聚硅氧烷凝胶形式运送。这些凝胶中，有机聚硅聚氧烷颗粒常为非球形颗粒。

弹性体交联有机硅氧聚合物颗粒也可以是粉末状，尤其是球形粉末。

特别地，申请JP-A-61-194009、EP-A-242219、EP-A-285886和EP-A-765656中描述了球形非乳化弹性体，在此将其内容引入作为参考。

可以使用的球形非乳化弹性体是 DOW CORNING 公司以“DC 9040”、“DC 9041”、“DC 9509”、“DC 9505”和“DC 9506”销售的产品。

如专利 US 5 538 793 所述，球形非乳化硅氧烷弹性体也可以以包被有硅氧烷树脂的弹性体交联有机聚硅氧烷粉末形式存在，在此将其内容引入作为参考。SHIN-ETSU 公司以“KSP-100”、“KSP-101”、“KSP-102”、“KSP-103”、“KSP-104”和“KSP-105”销售此类弹性体。

其他球形粉末状弹性体交联有机聚硅氧烷可以是氟带烷基官能团化的杂化硅氧烷粉末尤其是 Shin Etsu 公司以“KSP-200”销售的产品，也可以是苯基官能团化的杂化硅氧烷粉末，特另是 Shin Etsu 公司以“KSP-300”销售的产品。

相对于组和物总重，非乳化球形硅氧烷弹性体所占重量含量可为 0.1%～ 95%，特别地是 0.5%～75%、1%～50%和 1%～40%，更特别地是占 1% to 30%。

短链烃酯

本发明组含物除了含硅氧烷聚合物和成膜剂外还可包含短链酯。

就本发明目的来说“短链烃酯”指碳原子数少于 40 的烃酯。

化妆组合物可包含至少一种短烃酯。

本发明中所用酯可以是单酯、双酯或多元酯，更特别地是单酯即只含一个酯官能团的酯。这些酯可以是直链、支链或环状的酯，可以是饱和或不饱和酯。特别地它们是支链饱和的酯。其可以是挥发性或非挥发性的酯。

特别地，烃酯可与分子式 RCOOR’对应，其中 RCOO 表示含 2～28 个碳原子的为脂肪酸残基，R’为含 1～28 个碳原子的烃链。更特别地是，R 和 R’基可使相应酯为非挥发性酯的基团。

有利地是，可在本发明化妆组合物中使用的单烃酯、双烃酯或多元烃酯含有少于 40 个碳原子而多于 10 个碳原子。

尤其是这些非挥发酯可为 C_{10}～C_{25} 酯，更特别地是 C_{14}～C_{22} 酯。其可选自 C_2～C_{18} 酸与 C_2～C_{20} 醇或 C_2～C_8 多元醇或其混合物的酯。

有利的是其含有少于 22 个碳原子。

根据一项特别地实施方式，当烃脂所含碳原子数少于 22 时不是挥发油。

因此所述酯可选自下述非限制性酯清单：新戊酸的酯如新戊酸异癸酯、新戊酸异十三烷酯、异硬脂酰新戊酸酯和新戊酸辛基月桂酯；异壬酸的酯如异壬酯、异壬

酸辛酯、异壬酸异癸酯、异壬酸异十三烷酯和异壬酸异硬脂酰酯；也可以是异丙醇的酯如肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯，硬脂酸或异硬脂酸异丙酯、辛酸十六烷基酯、辛酸十三烷基酯、4-二庚酸及棕榈酸 2-乙基已基酯、苯甲酸烷基酯、聚乙二醇二庚酸酯、丙二醇二 2-乙基已基酯及其混合物。所述酯也可选自合成酯，尤其是脂肪酸的合成酯如羽脂腺油(purcellin oil)、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸乙酯和硬脂酸辛酯；羟化酯如乳酸异硬脂酰酯，羟基硬脂酸辛酯，已二酸二异丙酯，脂肪醇的庚酸酯、辛酸酯和癸酸酯，及其混合物。

异壬酸异壬酯、异壬酸异十三烷基酯、硬脂酰庚酸酯及其混合物特别适于本发明的实现。

根据一项特别地实施方案，本发明化妆组合物中所用短链烃酯为异壬酸异壬酯、异壬酸异十三烷基酯、硬脂酰庚酸酯的混合物。

相对于组合物的总重，这些烃酯在组合物中的使用比例为 5%～90%，特别是 10%～60%尤其是 20%～50%。

脂相

本发明化妆组合物可包括脂相，特别地，脂相包括室温(20～25°C)和常压下为固体的油和脂肪。

油是室温(20～25°C)和常压下为液体的任意脂类物质。液体脂相除了包含油外也可含有其他溶解于油中的化合物，如凝胶剂和/或结构化剂。

本发明化妆组合物可包括至少一种、特别地是至少两种油。

相对于本发明化妆组合物的总重，所述油所占比例可为 0.1～99%，特别地是至少 1%～90%，更特别地是 5%～70%，尤其是 10%～60%甚至是 20%～50%。

重量

适于制备本发明中化妆组合物的油可以是挥发性或挥发性、硅氧烷或非硅氧烷油。

就本发明目的来说，“挥发性油”是室温和常压下与皮肤接触后小于 1 小时之内蒸发的油（或非水介质）。挥发油可以是室温下为液体的挥发性化妆用油，特别地其在室温和常压下的蒸汽压不为零，特别的是蒸汽压为 0.13 Pa～40 000 Pa (10^{-3}～300 mmHg)，优选地是 1.3 Pa～13 000 Pa (0.01～100 mmHg)，最优选的是 1.3 Pa～1300 Pa (0.01～10 mmHg)。

就本发明目的来说，“非挥发性油”是蒸汽压小于 0.13 Pa 的油。挥发性或非挥发性油可以是烃油特别是动物或植物来源的烃油、合成油、硅油、氟油及其混合物。

就本发明目的来说，“硅油”是含至少一个硅原子特别是至少一个 Si-O 基的油。

“ 烃油”是主要包含氢和碳、可选地包含氧、氮、硫和/或磷原子的油。

挥发性烃油可选自含 8～16 个碳原子尤其是支链 C_8-C_{16} 烷基（也称为异链烷链）的烃油如异十二烷（也称为 2,2, 4,4,6-五甲基庚烷）、异癸烷、异十六烷，以及以商品名 ISOPARS®或 PERMETHYLS®销售的油。

挥发性油也可能使用挥发性硅氧烷，如挥发性直链或环状硅氧烷尤其是粘度≤8 厘沱 ($8 \times 10^{-6} m^2/s$)及特别地含 2～10 个硅原子及 2～7 个硅原子的硅氧烷，这些硅氧烷可选地包含具有 1～10 个碳原子的烷基或烷氧基。本发明中可使用的挥发性硅油可特别地由粘度为 5 及 6cSt 的二甲硅油、八甲基环四硅氧烷、十甲基环戊硅氧烷、十二甲基环已硅氧烷、六甲基已基三硅氧烷、六甲基辛基三硅氧烷、六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基戊硅氧烷及其混合物。

也可使用挥发性氟油，如壬氟甲氧丁烷或全氟甲基环戊烷及其混合物。

本发明化妆组合物的脂相可包括至少一种挥发性油。

根据一项特别的实施方式，本发明化妆组合物所含挥发性油与相对于组合物总重量相比低于 30%，特别地是低于 15%、10%，更特别地是少于 5%。

根据另一项实施方式，本发明化妆组合物无挥发性油。

本发明化妆组合物的脂相也可含至少一种非挥发性油。

非挥发性油可特别地选自非挥发性的烃油及/或硅油，合适时也可为氟化烃油。

非挥发性烃油可特别地由下述物质制备：

- 动物来源的烃油，
- 植物来源的烃油，如植物甾醇酰基硬脂酰酯如植物甾醇酰基硬脂酰油酸酯、植物甾醇酰基硬脂酰异硬脂酸酯和戊二酸的月桂酯/辛基月桂酯/植物甾醇酰基硬脂酰酯（AJINOMOTO, ELDEW PS203），含脂肪酸-甘油酯的甘油三酯，其中脂肪酸可以含长度为 C_4～C_{24} 的链，这些链可能是直链或支链及饱和或不饱和的；特别地，这些油为庚酸甘油三酯或辛酸甘油三酯、麦胚油、葵花油、葡萄籽油、芝麻油、玉米油、杏仁油、

蓖麻油、牛油树油(shea oil)、鳄梨油、橄榄油、大豆油、甜杏仁油、棕榈油、菜籽油、棉子油、榛子油、澳大利亚坚果油、荷荷芭（jojoba）油、紫花苜蓿油、罂粟油、南瓜油，西葫芦油、黑醋栗油、月见草油、小米油、大麦油、奎藜籽（quinoa）油、黑麦油、红花油、白果油、西番莲油或麝香玫瑰油、烛果油；或是其他辛酸/癸酸甘油三酯如STEARINERIES DUBOIRS 公司所销售及 DYNAMIT NOBEL 公司以 MIGLYOL 810®、812®和 818®销售的产品；

- 含 10～40 个碳原子的合成醚；
- 矿物或合成来源的直链或支链烃，如凡士林、聚癸烯、氢化聚异丁烯如 parleam、角鲨烷及其混合物，特别地是氢化聚异丁烯；
- 所述的合成酯；
- 多元醇酯和季戊四醇酯，如二季戊四醇四羟基硬脂酸/四异硬脂酸；
- 二元醇聚合物及二酸二聚体的酯，如 NIPPON FINE CHEMICAL 公司以 Lusplan DD-DA5®和 Lusplan DD-DA7®销售的产品，以及于 2003 年 3 月 6 日提交的申请 FR 0302809 中所述的产品，其内容在此引入本申请作为参考；
- 室温为液体的脂肪醇，其包含有 12～26 个碳原子的支链和/或不饱和烃链，如 2-辛十二烷醇、异硬脂醇、油醇、2-己基癸醇、2-丁辛醇和 2-十一烷戊基-癸醇；
- 高级脂肪酸，如油酸、亚油酸、亚麻酸及其混合物；
- 二烷基碳酸酯，所述两个烷基链可相同也可不同，如 COGNIS 公司以 CETIOL CC®销售的二辛基碳酸酯。

可在本发明组合物中使用的非挥发性硅油可以是非挥发性聚二甲基硅氧烷（PDMS），含下侧链烷基或烷氧基及/或烷基或烷氧基在硅氧烷链末端的聚二甲基硅氧烷，这些基团各含有 2～24 个碳原子；苯基硅氧烷如苯基三甲基硅油、苯基二甲基硅油、苯基三甲基甲硅烷氧基二苯基硅氧烷、二苯基二甲基硅油、二苯基甲基二苯基三硅氧烷和 2-苯乙基三甲基甲硅烷氧基硅酸酯，及其混合物。

有利地是，所述本发明中化妆组合物所含油特别地选自氢化聚异丁烯、异硬脂庚酸酯、异壬酸异壬酯、异壬酸异十三烷基酯，二异硬脂马来酸酯，二季戊四醇四羟基硬脂酸酯/四异硬脂酸酯，2-辛月桂醇，及其混合物。

根据一项特别的实施方案，本发明中化妆组合物中的油为氢化聚异丁烯、异硬脂庚酸酯、异壬酸异壬酯、异壬酸异十三烷基酯，二异硬脂马来酸酯，二季戊四醇四羟基硬脂酸酯/四异硬脂酸酯，2-辛月桂醇的混合物。

相对于组合物总重，非挥发油在本发明组合物中的含量占 20%～99%，特别是 30%～80%尤其是 40%～80%重量。

根据一项实施特别的实施方式，当本发明化妆组合物的液体脂相是硅油时，其相对于组合物总重所占含量为0～90%、特别地是0.1%～80%、尤其是2%～80%。重量。

根据另一实施方式，本发明组合物中硅油含量与通式（I）所示硅氧烷聚合物的相对重量比为 80:1，特别地是 60:1，更特别地是 40:1。

液体脂相可以通过加入所述脂相的凝胶剂合适地增稠、胶化或结构化，如于 2004 年 7 月 1 日公布的申请 WO 2004/55080 所述，其内容在此引入本申请中作为参考。

本发明组合物也可包含至少一种选自石蜡、糊状脂类物质及其混合物的化合物。

石蜡在室温（25℃）时为固体，具有可逆固体/液体状态转化的性质，其熔化温度高于 30℃ 并可能高至 200℃；硬度超过 0.5 Mpa，并在固体状态时表现出各向异性结晶结构。其可以是烃基、氟代及/或以硅氧烷为基础，可以是动物、植物、矿物或有机来源。例如，其可选自蜂蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、石蜡、氢化蓖麻油、合成蜡诸如聚乙烯蜡（优选地其具有 400 和 600 之间的分子量）或 Fischer-Tropsch 蜡、硅氧烷蜡，诸如具有 16 到 45 个碳原子的烷基或烷氧基二甲基硅油、纯地蜡或地蜡诸如，例如具有小于 40℃熔点的异链烷烃，诸如 Nippon Seirou 所售的 EMW-0003，α-烯烃寡聚物诸如 New Phase Technologies 所售聚合物 Performa V® 825, 103 和 260, 乙烯-丙烯共聚物，诸如 Performalene® EP 700，和具有大于 85℃熔点的微晶蜡，诸如 Nippon Seirou 所售 Hi-Mic® 1070, 1080, 1090 和 3080，和它们的混合物。

有利地，本发明化妆组合物中使用的蜡选自聚乙烯蜡、小烛树蜡和它们的混合物。

根据具体的实施方式，本发明的化妆组合物包含聚乙烯蜡和小烛树蜡的混合物。

根据具体的实施方式，本发明化妆组合物中存在的蜡重量含量占组合物总重的

约 1.5%到约 20%，特别地约 3 到约 15%，特别地约 5%到约 10%，更特别地约 6.5%到约 8.5%。

在本发明含义中，术语“糊状”理解为意指具有可逆的固/液状态转变，包含在 23℃下的液态部分和固体部分的脂肪化合物。也考虑了聚乙烯基月桂酸酯的糊状。

有利地，本发明含义中的糊状化合物在 20℃显示了范围从 0.001 到 0.5Mpa，优选地从 0.002 到 0.4Mpa 的硬度。

本发明组合物中能够使用的糊状化合物包括羊毛脂和羊毛脂衍生物，诸如乙酰化羊毛脂、氧化丙烯化羊毛脂或羊毛脂酸异丙酯和它们的混合物。也可以使用特别是具有 20 到 65 个碳原子的脂肪酸酯或脂肪醇酯，诸如柠檬酸三异十八烷基酯或十六烷基酯；丙酸二十烷酯；聚乙烯基月桂酸酯；胆固醇酯，诸如植物来源的甘油三酯，例如氢化的植物油，粘性聚酯和它们的混合物。可以使用植物来源的甘油三酯，包括氢化的蓖麻油衍生物诸如来自于 Rheox 的 “Thixin®”。

可以提到的聚酯包括由羧酸和脂肪族羟基羧酸酯酯化作用产生的聚酯，例如日本公司 Kokyu Alcohol Kogyo 所售的 Risocast® DA-L (由氢化蓖麻油和二亚油酸以 2 比 1 比例进行酯化反应得到的酯)和 Risocast® DA-H (由氢化蓖麻油和异硬脂酸以 4 比 3 比例进行酯化反应得到的酯)。

有利地适于本发明化妆组合物制备的糊状化合物包括氢化的椰子树甘油酯。

糊状硅氧烷化合物也可以包括诸如具有高分子量的聚二甲基硅氧烷(PDMSs)，特别是具有 8 到 24 个碳原子的烷基或烷氧基类型侧链和 20-55℃熔点的聚二甲基硅氧烷(PDMSs)，诸如硬脂酰二甲基硅油，特别是 Dow Corning 所售商标为 DC2503® and DC25514®的产品，和它们的混合物。

水相

根据本发明的一些方面，本发明组合物可包含至少一种水性介质，其可形成组合物的连续相。

水相可基本由水构成。

其也可包含水和可与水混溶的有机溶剂（25°C 时按重量计在水中的互溶度大于 50%）的混合物，如 1～5 个碳原子的低级一元醇如乙醇、异丙醇，2～8个碳原子的二元醇如丙二醇、乙二 醇、1,3-丁二醇和二丙二醇，C_3-C_4酮和 C_2-C_4 醛。

相对于组合物的总重，水相（水和可选地可与水混溶的有机溶剂）所占含量按重量计可为 0.1%～40%，特别地是 0.1%～20%尤其是 0.1%～10%。

着色剂

有利地是，本发明化妆组合物可加入一种或多种着色试剂，至少一种有机或无机的着色剂，尤其是在化妆组合物中常规使用的颜料及珍珠母。

术语颜料为意指白色或有色，无机或有机颗粒，其在水溶液中不溶并且用于着色和/或不透明化所得到的薄膜。。

相对于化妆组合物的总重，颜料所占含量按重量计可为 0.01%～15%，特别地是 0.02%～5%。。可在本发明中使用的矿物颜料可由氧化钛、氧化锆或氧化铈和氧化锌、氧化铁或三氧化二铬，铁蓝、锰紫、群青蓝和氢氧化铬。

所术颜料也可含有诸如绢云母/棕色氧化铁/二氧化钛/硅石类型的结构。CHEMICALS AND CATALYSTS 公司销售的COVERLEAF NS 或JS 是此类颜料之一，其反差比约为 30。

着色物质也可以包含具有结构的颜料，例如该结构可以是具有包含氧化铁的二氧化硅微球类型。显示这种结构的颜料例子是 Miyoshi 所售名称为 PC Ball PC-LL-100P 的颜料，该颜料由包含黄色氧化铁的二氧化硅微球组成。

本发明中可以使用的有机颜料包括文献 EP-A-542669, EP-A-787730, EP-A-787731 和 WO-A-96/08537 中公开的碳黑、D&C 类型颜料、基于钡、锶、钙或铝胭脂虫红的色淀或二酮吡咯并吡咯（DPP）。

“珍珠母”指任意形状的虹彩或非虹彩的有色颗粒，其可特别地由某些贝类的壳或产生或是合成的，通过光波干涉显示出色彩效果。

珍珠母可选自有珍珠光泽的颜料如有氧化铁包被的钛云母、氧氯化铋包被的云母，氧化铬包被的钛云母、有机染料包被的钛云母及基于氯氧化铋的珍珠质颜料。有珍珠光泽的颜料也包含在其表而至少迭生两连续层金属氧化物及/或有机着色剂的云母颗粒。

作为珍珠母的实例，其也可有二氧化钛、氧化铁、天然颜料或氯氧化铋包被的天然云母。

市场上可得到的珍珠母是 ENGELHARD 公司销售的 TIMICA、 FLAMENCO 和 DUOCHROME (基于云母)，MERCK 公司销售的 TIMIRON 云母，ECKART 销

售的基于云母的珍珠母以及 SUN CHEMICAL 公司销售的基于合成云母的 SUNSHINE。

更特别地，珍珠母可以具有黄色、粉红色、红色、青铜色、橙色、棕色、金色和/或铜色色彩或闪光。

本发明范围中可以使用珍珠母的例子是 Engelhard 所售特别是名称为 Brillant Gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle Gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite)和 Monarch Gold 233X (Cloisonne)的金色珍珠母；Merck 所售特别是名称为 Bronze Fine (17384) (Colorona)和 Bronze (17353) (Colorona)和 Engelhard 所售名称为 Super Bronze (Cloisonne)的青铜色珍珠母；Engelhard 所售特别是名称为 Orange 363C (Cloisonne)和 Orange MCR 101 (Cosmica) 和 Merck 所售名称为 Passion Orange (Colorona)和 Matte Orange (17449) (Microna)的橙色珍珠母；Engelhard 所售名称为 Nu Antique Copper 340XB (Cloisonne)和 Brown CL4509 (Chromalite)的棕色珍珠母；Engelhard 所售特别是名称为 Copper 340A (Timica)的具有铜色闪光的珍珠母；Merck 所售特别是名称为 Sienna Fine (17386) (Colorona)的具有红色闪光的珍珠母；Engelhard 所售特别是名称为 Yellow (4502) (Chromalite)的具有黄色闪光的珍珠母；Engelhard 所售特别是名称为 Sunstone G012 (Gemtone)具有金色闪光的红色珍珠母;Engelhard 所售特别是名称为 Tan Opale G005 (Gemtone)的粉色珍珠母；Engelhard 所售特别是名称为 Nu Antique Bronze 240 AB (Timica)具有金色闪光的黑色珍珠光母;Merck 所售特别是名称为 Matte Blue (17433) (Microna)的蓝色珍珠母；Merck 所售特别是名称为 Xirona Silver 具有银色闪光的白色珍珠母;Merck 所售特别是名称为 Indian Summer (Xirona)的金绿色略带粉红橙色的珍珠母和它们的混合物。

本发明化妆组合物也可包含水溶性或脂溶性染料，其含量按重量计相对于化妆组合物总重为 0.01%～10%，特别地是 0.01%～5%。例如，苏丹红、DC 红 17、DC 绿 6、β-胡萝卜素、大豆油、苏丹棕、DC 黄 11、DC 紫 2、DC 橙 5 和喹啉蓝均是脂溶性染料。例如，甜菜根汁和亚甲基蓝是水溶性染料。

本发明化妆组合物也可包括至少一种具有特定光学效果的材料。

该效果不同于简单常规的色彩效果，即，诸如常规着色物质诸如，例如单色颜料产生的均匀和稳定的效果。在本发明含义中，术语“稳定的”意指在不同角度观察颜色无变化的效果，或者没有对温度改变反应的可变效果。

例如，这种物质可以选自具有金属闪光的颗粒，测向色彩（goniochromatic）着

色剂，衍射颜料，热变色颜料，荧光增白剂和纤维，特别是干涉纤维。当然，可以联合各种物质以提供两种效果的同时出现，甚至是本发明的新效果。

特别地，可在本发明中使用的金属闪烁颗粒选自下述颗粒：

-至少一种金属及/或至少一种金属衍生物的颗粒；

-包含一种物质或多种物质、有机或矿物质的基质、至少部分地由至少一层金属闪烁层包被的颗粒，所述金属闪烁层包括至少一种金属及/或至少一种金属衍生物；

-上述颗粒的混合物。

可在所述颗粒中存在的金属是 Ag、Au、Cu、Al、Ni、Sn、Mg、Cr、Mo、Ti、Zr、Pt、Va、Rb、W、Zn、Ge、Te、Se及其混合物或是其合金。优选的金属是Ag、Au、Cu、Al、Zn、Ni、Mo、Cr及其混合物或合金（如青铜合金和黄铜）。

“金属衍生物”指衍生于金属的化合物尤其是氧化物、氟化物、氯化物及硫化物。

以举例说明的方式，这些颗粒包括铝颗粒，如 SILBERLINE 公司以 STARBRITE 1200 EAC®销售及 ECKART 公司以 METALURE®销售的产品。

提到的也可以包括铜或合金混合物形成的金属粉末，诸如 Radium Bronze 所售参考标准 2844，金属颜料，诸如铝或青铜，例如 Eckhart 所售名称为 Rotosafe 700 的产品，Eckhart 所售名称为 Visionaire Bright Silver 的二氧化硅涂层铝颗粒，和金属合金颗粒，诸如 Echart 所售名称为 Visionaire Bright Natural Gold 的涂层有二氧化硅的青铜（铜和锌合金）粉末。

颗粒可以包含玻璃基质，诸如 Nippon Sheet Glass 所售名称为 Microglass Metashine 的玻璃基质。

例如，测向色彩（goniochromatic）着色剂可以选自干涉多层的结构和液晶着色剂。

本发明产生的组合物中可以使用的对称性多层干涉结构的例子是例如下面的结构 :$Al/SiO_2/Al/SiO_2/Al$, DuPont de Nemours 所售具有这种结构的颜料；$Cr/MgF_2/Al/MgF_2/Cr$, Flex 销售的名称为 Chromaflair 的具有这种结构的颜料；$MoS_2/SiO_2/Al/SiO_2/MoS_2$;$Fe_2O_3/SiO_2/Al/SiO_2/Fe_2O_3$ 和 $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$，BASF 销售的名称为 Sicopearl 的具有这些结构的颜料；MoS_2/SiO_2/氧化云母/SiO_2/MoS_2; Fe_2O_3/SiO_2/氧化云母/SiO_2/Fe_2O_3; $TiO_2/SiO_2/TiO_2$ 和 $TiO_2/Al_2O_3/TiO_2$;

$SnO/TiO_2/SiO_2/TiO_2/SnO$; $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$; SnO/云母/$TiO_2/SiO_2/TiO_2$/云母/SnO, Merck (Darmstadt)所售名称为 Xirona®的具有这些结构的颜料。举例说明，这些颜料可以是 Merck 所售名称为 Xirona Magic 的具有二氧化硅/氧化肽/氧化锡结构的颜料，Merck 所售名称为 Xirona Indian Summer 的具有二氧化硅/棕色氧化铁结构的颜料和 Merck 所售名称为 Xirona Caribbean Blue 具的有二氧化硅/氧化钛/云母/氧化锡结构的颜料。提到的也可以包括来自于 Shiseido 的 Infinite Colors 颜料。根据各个层的厚度和性质获得不同的效果。因此，对于结构 $Fe_2O_3/SiO_2/Al/SiO_2/Fe_2O_3$，对于 320 到 350 nm 的 SiO_2 层，色彩从绿金到红灰变化；对于 380 到 400nm 的 SiO_2 层，色彩从红色到金色变化；对于 410 到 420nm 的 SiO_2 层，色彩从紫色到绿色变化；对于 430 到 440nm 的 SiO_2 层，色彩从铜色到红色变化。

具有聚合多层结构的颜料例子包括 3M 所售名称为 Color Glitter 的颜料。

可以使用液晶测向色彩颗粒，例如 Chenix 所售的这种颗粒和 Wacker 所售名称为 Helicone® HC 的这种颗粒。

多元醇

根据一项实施方式，本发明中化妆组合物也可进一步包含至少一种多元醇或多羟基醇。

在本发明的含义中，术语“多羟基醇”或“多元醇”应该被理解为意指包含至少 2 个自由羟基的任何有机分子。

有利地适于制备本发明化妆组合物的多羟基醇是具有 2 到 20 个碳原子，尤其是 2 到 10 个碳原子，更特别地是具有 2 到 6 个碳原子的多羟基醇。

有利地，例如，多元醇可以选自甘油、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、二丙二醇、二乙二醇、山梨糖醇、羟丙基山梨糖醇、1,2,6-己三元醇、二元醇醚（特别地具有 3 到 16 个碳原子），诸如单、二或三丙二醇（C_1-C_4）烷基醚或单、二或三乙二醇（C_1-C_4）烷基醚，和它们的混合物。

填料

有利地，本发明化妆组合物也也可以包含至少一种有机或矿物性质的填料，其特别地可以赋予对其上渗出液的改进稳定性。

术语“填料”应该理解为意指任何形状的无色或白色固体颗粒，其在组合物介质中是分散的不溶形式。它们的矿物或有机性质可以赋予组合物硬度和/或化妆的柔软性、无光泽性和均一性。

本发明组合物中使用的填料可以具有薄片状、球状或球形，或者是纤维形式，或者是在这些确定形式之间的任何其它形式中间体。

本发明的填料可以有或无表面涂层；特别地，可以用硅氧烷、氨基酸、氟化衍生物或任何其它物质处理它们的表面，这促进了组合物中填料的分散和相容性。

在本发明含义中，可以相互交换地使用术语“矿物填料”和“无机填料”。

本发明组合物中可以使用的矿物填料包括滑石、云母、硅石、三甲基硅酸甲硅烷氧基酯、高岭土、膨润土、沉淀的碳酸钙、碳酸镁、碳酸氢镁、羟磷灰石、氮化硼、中空二氧化硅微球（来自于 Maprecos 的二氧化硅珠）、玻璃或陶瓷微胶囊、基于二氧化硅的填料诸如 Aerosil 200 or Aerosil 300; Asahi Glass 所售的 Sunsphare L-31 或 Sunphare H-31；Asahi Chemical 所售的 Chemicelen；硅石和二氧化肽组合物，诸如 Nippon Sheet Glass 所售 TSG 系列，和它们的混合物。

本发明组合物中可以使用的有机填料包括聚酰胺粉末（来自于 Atochem 的 Nylon® Orgasol），聚-β-丙氨酸粉末、聚乙烯粉末、聚四氟乙烯（Teflon®）粉末、月桂酰赖氨酸、淀粉、四氟乙烯聚合物形成的粉末、聚合物形成的中空微球，诸如 Expancel (Nobel Industrie)，沉淀的碳酸钙、碳酸镁和碳酸氢镁、来源于具有 8 到 22 个碳原子，优选地 12 到 18 个碳原子有机羧酸的金属皂，例如硬脂酸锌、硬脂酸镁、硬脂酸锂、月桂酸锌或肉豆蔻酸镁，Polypore® L 200 (Chemdal Corporation)，硅氧烷树脂微珠(例如，来自于 Toshiba 的 Tospearl®)或聚亚胺酯粉末，特别是包含共聚物的交联聚亚胺酯形成的粉末，所述共聚物包含三甲基醇己内酯。特别地，它可以是二己基二异氰酸酯/三甲基醇己内酯聚合物。例如，特别地，可以商购 Toshiki 名称为 Plastic Powder D-400®或 Plastic Powder D-800®的这种颗粒，和它们的混合物。

填料相对于组合物总重其在本发明化妆组合物所占重量为 0.001%～35%，优选为 0.5%～15%。

例如，填料的平均颗粒大小为小于 100 μm，尤其是 1 和 50 μm 之间，如 4～20 μm。

根据一项特别的实施方式，本发明组合物至少包含一种填料，其相对于组合物总重所占比例为 0.01%～60%，特别地是 0.5%～20%，更特别地是 1% ～10%。

添加剂

本发明化妆组合物也可包含本领域中常用的任何添加剂，其选自凝胶剂；表面活性剂，如于2003年7月7日提交的申请FR 2834452中所述的，其内容引入本申请作为参考；抗氧化剂、香精油、防腐剂、香料、中和剂、保湿剂、抗菌剂、维生素如维生素B3、维生素E及其衍生物，以及UV保护剂。

根据一项特别地实施方式，适于方便地实现本发明组合物的硅氧烷表面活性剂是非交联型。

根据一项特别的实施方式，本发明组合物可有利地不含属于铵型表面活性剂家族的表面活性剂。

当然，本领域内的熟练技术人员将会小心选择可选的添加剂加到本发明化妆组合物中，使本发明组合物具有其本质的有利性质而不会因加入添加剂而受到不利影响。

根据一项特别的看法，本发明化妆组合物中使用的具体通式（I）的硅氧烷聚合物选自聚甘油基-3-聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲基硅油，月桂酰聚甘油-3聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲基硅油、聚甘油基-3-二硅氧烷二甲基硅油和它们的混合物。

根据另一项看法，本本发明化妆组合物中使用的具有通式（I）的硅氧烷聚合物选自Shin-Etsu所售，名称为KF 6100®, KF 6104®和KF 6105®的硅氧烷聚合，和它们的混合物。

根据另一项看法，本发明的化妆组合物包含聚甘油基-3-聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲基硅油和做为成膜剂的丙烯酸酯/丙烯酸硬脂酰酯/甲基丙烯酸二甲基硅油共聚物，特别是Shin-Etsu所售名称为KP 561®的共聚物。

根据另一项看法，本发明的化妆组合物包含聚甘油基-3-聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲基硅油和至少一种蜡，所述蜡特别地选自聚乙烯蜡、小烛树蜡、氢化椰子树甘油酯蜡和它们的混合物。

根据另一项看法，本发明化妆组合物结合了聚甘油基-3-聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲基硅油和和至少一种含少于40个碳原子的烃酯，其特别地选自硬脂酰庚酸酯、异壬酸异壬酯和异壬酸异十三酯及其混合物。

显而易见的是，本发明化妆组合物中可使用的某些组分可以是一种类型化合物，同时也是另一类化合物。例如，异壬酸异壬酯同时属于非挥发性油和含少于40个碳原子的链烃酯。

因此，本领域内熟练技术人员调整属于不同类别产品的用量使其在配方中的存在转化为所需的效果，并且适当时，对应于属于所述不同类的产品存在可以获得的效果，这些均没有超出其工作的范围。

特别地，本发明化妆组合物可以是唇部化妆品特别地是唇膏或唇油。

下文以举例说明的方式给出组合物的实施例，对本发明无任何限制。

实施例1：唇膏

制备包含 Shin-Etsu 所售名称为 KF 6104®的聚甘油基-3-聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲基硅油的唇膏，并且其具有表I中详细说明的组分。

表I

	质量百分比
氢化聚异丁烯(NOF 公司的 Parleam HV)	4
异壬酸异壬酯	12
2-辛基十二醇	4.5
苹果酸二异硬脂酸酯	33.9
月桂酸/棕榈酸/软脂酸/硬脂酸(50/20/10/10)的甘油三酯（Sasol 公司的 Softisan 100®）	4
N-月桂酰 L-赖氨酸	1
丙烯酸酯/丙烯酸硬脂酰酯/甲基丙烯酸二甲基硅油共聚物(Shin Etsu 公司的 KP 561 P®)	4
二甲硅油 6 cSt (KF 96)	4
聚甘油基-3-聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲基硅油(Shin Etsu 公司的 KF6104®)	13
防腐剂	适量
聚乙烯蜡 (MW 500)	6.6
聚乙烯蜡(MW 400)	3.8
二甲基硅烷处理表面的疏水性煅制二氧化硅 (Degussa 公	2

司的 Aerosil R 972®)	
颜料	7.0
二甲基硅油(DOW CORNING 公司的 Antifoam C ®)	0.2
合计	100

方法

通过在加热条件下（95℃）混合异壬酸异壬基酯、2-辛基十二烷醇和苹果酸二异硬脂酸酯及聚甘油基-3-聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲基硅油和二甲基硅油制备油相。在约 95℃，保持搅拌这样制备的油相，并且向混合物添加填料（N-月桂酰-L-赖氨酸和煅制二氧化硅）。

然后，向混合物添加蜡、颜料糊状形式的颜料、氢化聚异丁烯和二甲基硅油。

随后在唇膏铸模中铸造所获得的混合物，冷却直到获得固体组合物。

然后，根据说明书中上述方法测定该组合物的保持性、舒适度和光泽。

根据相同的方法也测定了下面两种商购产品的保持性和光泽：

-对照 A：Maybelline 所售的 Jelly Plumpy，包含苯基三甲基硅油做为硅氧烷聚合物，

-对照 B：Kao 所售的 Aube Rouge Glacé，包含具有下面分子式的甘油化硅氧烷做为硅氧烷聚合物：

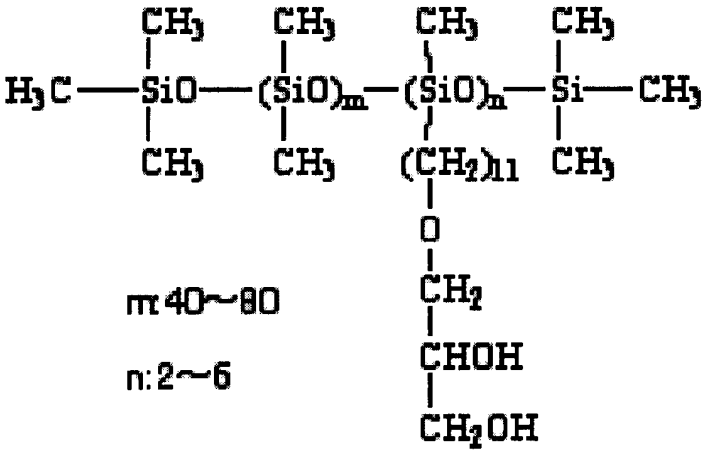


表 II 中列出了所获得的结果。

表 II

制剂	对水的抗性	对油的抗性	转移	舒适度指数	平均光泽
对照 A	14.4	23.4	47.3		42.5
对照 B	7.0	8.5	42.0	85.6	48.2
本发明	5.9	7.9	32.1	99.5	48.3

在这些测定中，前臂内部的色彩是 L* = 63.9, a* = 8.4, b* = 13.3,，纸手帕色彩是 L* = 97.9, a* = 0.6 和 b* = 3.3。

本发明的唇膏比现有商购产品 A 和 B 显示了更好的保持性和更好的舒适度，等同，实际上相等的光泽。

此外，本发明的唇膏比现有技术对照 B 迁移少 3 到 4 倍。

实施例 2 和 3：唇膏

百分比按重量计

	实施例 2	实施例 3
氢化聚异丁烯(NOF 公司的 Parleam HV)		4
氢化聚异丁烯(NOF 公司的 Parleam HV)	6	
异壬酸异壬酯	8	12
2-辛基十二醇	4.5	4.5
苹果酸二异硬脂酸酯	33.9	23.9
聚甘油基-2 二异硬脂酸酯(Nishin Oil 公司的 Cosmol 42 V)		5
聚甘油基-2 二异硬脂酸酯(Nishin Oil 公司的 Cosmol 43 V)		4
山梨聚糖倍半油酸酯(Nishin Oil 公司的 Cosmol 82)		1
月桂酸/棕榈酸/软脂酸/硬脂酸(50/20/10/10)的甘油三酯（Sasol 公司的 Softisan 100 ®）	3	4
N-月桂酰 L-赖氨酸	1	1
聚月桂酸乙烯酯	3	
丙烯酸酯/丙烯酸硬脂酰酯/甲基丙烯酸二甲基硅油共聚物(Shin Etsu 公司的 KP 561 P®)	2	4
二甲硅油 6 cSt (KF 96)	5	4

聚甘油基-3-聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲基硅油(Shin Etsu 公司的 KF6104®)	13	13
防腐剂	适量	
聚乙烯蜡 (MW 500)	5.5	6.6
聚乙烯蜡(MW 400)	1.1	
小烛树蜡	4.8	
微晶蜡		3.8
用二甲基硅烷处理表面的疏水性煅制二氧化硅(Degussa 公司的 Aerosil R 972®)	2	2
颜料	7.0	7
二甲基硅油(DOW CORNING 公司的 Antifoam C ®)	0.2	0.2
合计	100	100