



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105916479 B

(45)授权公告日 2020.02.14

(21)申请号 201480069585.0

(22)申请日 2014.12.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105916479 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(30)优先权数据

1362795 2013.12.17 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/078003 2014.12.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/091513 EN 2015.06.25

(73)专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

(72)发明人 J·波塔尔 X·舒尔茨 S·托潘

M·维西克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段家荣 彭昶

(51)Int.Cl.

A61K 8/31(2006.01)

A61Q 1/04(2006.01)

A61Q 1/10(2006.01)

A61K 8/81(2006.01)

A61K 8/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 102196800 A,2011.09.21,

EP 0749747 A1,1996.12.27,

FR 2937645 A1,2010.04.30,

US 5616598 A,1997.04.01,

JP 特表2008-515865 A,2008.05.15,

JP 特表2007-517856 A,2007.07.05,

JP 特开2004-285066 A,2004.10.14,

JP 特开平9-110633 A,1997.04.28,

CN 101977582 A,2011.02.16,

审查员 邱婷

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

聚合物颗粒在非水性介质中的分散体及其
化妆用途

(57)摘要

本发明涉及聚合物颗粒在包含至少一种基于烃的油的非水性介质中的分散体,所述聚合物用稳定剂表面稳定,颗粒的聚合物为(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯聚合物,稳定剂为(甲基)丙烯酸异冰片酯聚合物。本发明还涉及包含所述聚合物颗粒的分散体的组合物。用于护理和化妆角蛋白材料的化妆用途。

1. 至少一种聚合物颗粒在包含至少一种基于烃的油的非水性介质中的分散体,所述聚合物颗粒用稳定剂表面稳定,所述颗粒的聚合物为(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯聚合物;所述稳定剂为(甲基)丙烯酸异冰片酯聚合物,其选自(甲基)丙烯酸异冰片酯均聚物和(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯的统计共聚物,所述统计共聚物以大于4的(甲基)丙烯酸异冰片酯/(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯的重量比存在,其中所述聚合物颗粒具有50至500nm的平均尺寸;存在于分散体中的稳定剂+颗粒的聚合物的组合包含10重量%至50重量%的聚合的(甲基)丙烯酸异冰片酯和50重量%至90重量%的聚合的(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯,相对于稳定剂+颗粒的聚合物的组合的总重量;和所述基于烃的油选自包含8至16个碳原子的非极性基于烃的油。

2. 根据权利要求1的分散体,其特征在于所述颗粒的聚合物为丙烯酸甲酯和/或丙烯酸乙酯聚合物。

3. 根据前述权利要求任一项的分散体,其特征在于所述颗粒的聚合物包含烯键式不饱和酸单体或其酸酐。

4. 根据权利要求3的分散体,其特征在于所述烯键式不饱和酸单体或其酸酐选自(甲基)丙烯酸、马来酸和马来酸酐。

5. 根据权利要求3的分散体,其特征在于所述颗粒的聚合物包含相对于聚合物总重量的80重量%至100重量%的(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯和0至20重量%的烯键式不饱和酸单体。

6. 根据权利要求5的分散体,其特征在于所述颗粒的聚合物选自:

丙烯酸甲酯均聚物

丙烯酸乙酯均聚物

丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯共聚物

丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物

丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/马来酸酐共聚物

丙烯酸甲酯/丙烯酸共聚物

丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物

丙烯酸甲酯/马来酸酐共聚物

丙烯酸乙酯/马来酸酐共聚物。

7. 根据权利要求1的分散体,其特征在于所述颗粒的聚合物以相对于分散体总重量的5重量%至70重量%的含量存在。

8. 根据权利要求7的分散体,其特征在于所述颗粒的聚合物以相对于分散体总重量的30重量%至60重量%的含量存在。

9. 根据权利要求1的分散体,其特征在于所述聚合物颗粒具有75至400nm的平均尺寸。

10. 根据权利要求1的分散体,其特征在于所述聚合物颗粒具有100nm至250nm的平均尺寸。

11. 根据权利要求1的分散体,其特征在于所述稳定剂为(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯的统计共聚物,所述统计共聚物以大于或等于5的(甲基)丙烯酸异冰片酯/(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯的重量比存在。

12. 根据权利要求1的分散体,其特征在于所述稳定剂选自:

丙烯酸异冰片酯均聚物

丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯的统计共聚物

丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯的统计共聚物

甲基丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯的统计共聚物。

13. 根据权利要求1的分散体,其特征不在于所述基于烃的油为异十二烷。

14. 根据权利要求1的分散体,其特征不在于其包含相对于分散体总重量的30重量%至65重量%的固体。

15. 根据权利要求14的分散体,其特征不在于其包含相对于分散体总重量的40重量%至60重量%的固体。

16. 根据权利要求1的分散体,其特征不在于其包含增塑剂,所述增塑剂选自柠檬酸三正丁酯、三丙二醇单甲基醚和三甲基五苯基三硅氧烷。

17. 组合物,其在生理上可接受的介质中包含根据前述权利要求任一项的分散体。

18. 根据权利要求17的组合物,其特征不在于其包含化妆品添加剂,所述化妆品添加剂选自水、芳香剂、防腐剂、填料、染料、UV-遮蔽剂、油、蜡、表面活性剂、保湿剂、维生素、抗氧化剂、聚合物和增稠剂。

19. 用于处理角蛋白材料的非治疗化妆方法,其包括向角蛋白材料施用根据权利要求17和18任一项的组合物。

20. 用于护理或化妆角蛋白材料的非治疗化妆方法,其包括向角蛋白材料施用根据权利要求17和18任一项的组合物。

聚合物颗粒在非水性介质中的分散体及其化妆用途

[0001] 本发明涉及分散在非水性介质中的聚合物颗粒的分散体,以及还涉及包含这样的分散体的化妆品组合物。

[0002] 已知实践是在化妆品中使用纳米尺寸的聚合物颗粒在有机介质例如基于烃的油,例如烃中的分散体。聚合物特别在化妆品产品,例如睫毛油、眼线膏、眼影膏或唇膏中用作成膜剂。

[0003] 文献EP-A-749 747在实施例中描述了用聚苯乙烯/共聚(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物来稳定的丙烯酸系聚合物在基于烃的油(液体石蜡、异十二烷)中的分散体。然而,当固体(聚合物+稳定剂)含量超过25重量%时,分散体然后变得非常粘,因此由于这些产品的最终组成在粘度上变化很大,在化妆品产品中带来配制困难。另外,施用分散体至皮肤后获得的膜是略有光泽的。

[0004] 文献W0-A-2010/046 229描述了用丙烯酸系单体的嵌段以及特别是三嵌段稳定聚合物来稳定的丙烯酸系聚合物在异十二烷中的分散体。在实施例中,根据实施例1A,稳定聚合物通过可逆链转移受控自由基聚合来制备。该聚合方法难以在工业规模上进行,因为其需要大量的中间纯化步骤以获得最终的聚合物分散体。

[0005] 因此,需要在包含基于烃的油的非水性介质中稳定的丙烯酸系聚合物的稳定分散体,其易于工业制造,以及其使得能够获得具有良好化妆品性质,尤其是良好的光泽度的膜。

[0006] 本申请人已经发现用基于(甲基)丙烯酸异冰片酯聚合物的特别稳定剂来稳定的(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯聚合物颗粒在基于烃的油中的新型分散体具有良好的稳定性,尤其是在室温(25℃)下储存七天后,其易于工业制造,而不使用大量的合成步骤以及其在施用于载体后使得能够获得具有良好化妆品性质,特别是良好的光泽度、良好的耐油性且非粘性的膜。

[0007] 因此,本发明的一个主题为至少一种用稳定剂表面稳定的聚合物颗粒在包含至少一种基于烃的油的非水性介质中的分散体,颗粒的聚合物为(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯聚合物;稳定剂为(甲基)丙烯酸异冰片酯聚合物,其选自(甲基)丙烯酸异冰片酯均聚物和(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯的统计共聚物,所述统计共聚物以大于4的(甲基)丙烯酸异冰片酯/(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯的重量比存在。对于这些统计稳定共聚物,限定的重量比使得能够获得稳定的聚合物分散体,特别是在室温(25℃)下储存七天后。

[0008] 本发明的另一个主题为组合物,其在生理上可接受的介质中包含如前所定义的聚合物颗粒分散体。

[0009] 本发明的又一个主题为用于角蛋白材料的非治疗化妆处理的方法,其包括向角蛋白材料施用如前所定义的组合物。处理方法特别是用于护理或化妆角蛋白材料的方法。

[0010] 因此,根据本发明的分散体由非水性介质中的通常为球形的至少一种表面稳定的聚合物的颗粒组成。

[0011] 颗粒的聚合物为(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯聚合物。

[0012] (甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯单体可选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸叔丁酯。

[0013] 有利地使用丙烯酸C1-C4烷基酯单体,优选地,颗粒的聚合物为丙烯酸甲酯和/或丙烯酸乙酯聚合物。

[0014] 颗粒的聚合物还可包含烯键式不饱和酸单体或其酸酐,尤其选自包含至少一个羧酸、磷酸或磺酸官能团的烯键式不饱和酸单体,例如巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、苯乙烯磺酸、乙烯基苯甲酸、乙烯基磷酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺基丙磺酸或丙烯酰胺基甘醇酸(acrylamidoglycolic acid)及其盐。

[0015] 优选地,烯键式不饱和酸单体选自(甲基)丙烯酸、马来酸和马来酸酐。

[0016] 盐可选自碱金属,例如钠或钾的盐;碱土金属,例如钙、镁或锶的盐;金属盐,例如锌、铝、锰或铜盐;式 NH_4^+ 的铵盐;季铵盐;有机胺的盐,例如甲胺、二甲胺、三甲胺、三乙胺、乙胺、2-羟基乙胺、二(2-羟乙基)胺或三(2-羟乙基)胺的盐;赖氨酸或精氨酸盐。

[0017] 因此,颗粒的聚合物可以包含或基本上由80重量%至100重量%的(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯和0至20重量%的烯键式不饱和酸单体组成,相对于聚合物的总重量。根据本发明的第一实施方案,聚合物基本上由一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯单体的聚合物组成。

[0018] 根据本发明的第二实施方案,聚合物基本上由(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯和(甲基)丙烯酸或马来酸酐的共聚物组成。

[0019] 颗粒的聚合物可以选自:

[0020] 丙烯酸甲酯均聚物

[0021] 丙烯酸乙酯均聚物

[0022] 丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯共聚物

[0023] 丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物

[0024] 丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/马来酸酐共聚物

[0025] 丙烯酸甲酯/丙烯酸共聚物

[0026] 丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物

[0027] 丙烯酸甲酯/马来酸酐共聚物

[0028] 丙烯酸乙酯/马来酸酐共聚物。

[0029] 有利地,颗粒的聚合物为非交联聚合物。

[0030] 分散体的颗粒的聚合物优选具有2000至10 000 000以及优选150 000至500 000的数均分子量。

[0031] 颗粒的聚合物可以以相对于分散体总重量的21重量%至58.5重量%以及优选36重量%至42重量%的含量存在于分散体中。

[0032] 稳定剂为(甲基)丙烯酸异冰片酯聚合物,其选自(甲基)丙烯酸异冰片酯均聚物以及(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯的统计共聚物,所述统计共聚物以大于4,优选大于4.5,更优选大于或等于5的(甲基)丙烯酸异冰片酯/(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯的重量比存在。有利地,所述重量比为4.5至19,以及优选5至19,以及最优选5至12。

[0033] 有利地,稳定剂选自:

[0034] 丙烯酸异冰片酯均聚物

- [0035] 丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯的统计共聚物
- [0036] 丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯的统计共聚物
- [0037] 甲基丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯的统计共聚物
- [0038] 重量比如前所述。
- [0039] 稳定聚合物优选具有10 000至400 000以及优选20 000至200 000的数均分子量。
- [0040] 稳定剂与聚合物颗粒的表面相接触,以及因此使得可以在表面稳定这些颗粒,以保持这些颗粒为分散体的非水性介质中的分散体形式。稳定剂为与颗粒的聚合物不同的化合物。
- [0041] 有利地,存在于分散体中的稳定剂+颗粒的聚合物的组合包含10重量%至50重量%的聚合的(甲基)丙烯酸异冰片酯和50重量%至90重量%的聚合的(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯,相对于稳定剂+颗粒的聚合物的组合的总重量。
- [0042] 优选地,存在于分散体中的稳定剂+颗粒的聚合物的组合包含15重量%至30重量%的聚合的(甲基)丙烯酸异冰片酯和70重量%至85重量%的聚合的(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯,相对于稳定剂+颗粒的聚合物的组合的总重量。
- [0043] 聚合物分散体的油性介质包含基于烃的油。基于烃的油为在室温(25℃)下为液体的油。
- [0044] 术语“基于烃的油”意思为基本由或甚至由碳和氢原子,以及任选的氧和氮原子组成的油,且不包含任何硅或氟原子。其可以包含醇、酯、醚、羧酸、胺和/或酰胺基团。
- [0045] 基于烃的油可以选自:
- [0046] 包含8至16个碳原子的基于烃的油,以及尤其是:
- [0047] -支链C₈-C₁₄烷烃,例如石油来源的C₈-C₁₄异烷烃(也称为异链烷烃),例如异十二烷(也称为2,2,4,4,6-五甲基庚烷)、异癸烷、异十六烷和例如以商品名Isopar或Permethyl销售的油,
- [0048] -直链烷烃,例如正十二烷(C₁₂)和正十四烷(C₁₄),其由Sasol分别以条目Parafol 12-97和Parafol 14-97销售,以及其混合物,十一烷-十三烷混合物,正十一烷(C₁₁)和正十三烷(C₁₃)的混合物,其获自Cognis公司的专利申请W0 2008/155 059的实施例1和2,及其混合物。
- [0049] -短链酯(总共包含3至8个碳原子),例如乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯或乙酸正丁酯,
- [0050] -植物来源的基于烃的油,例如由甘油的脂肪酸酯组成的甘油三酯,其脂肪酸可具有C₄至C₂₄变化的链长,这些链可以是直链或支链,以及饱和或不饱和的;这些油尤其是庚酸或辛酸的甘油三酯,或者,小麦胚芽油、葵花油、葡萄籽油、芝麻籽油、玉米油、杏仁油、蓖麻油、乳木果油、鳄梨油、橄榄油、豆油、甜杏仁油、棕榈油、菜籽油、棉籽油、榛子油、澳洲坚果油、霍霍巴油、苜蓿油、罂粟油、南瓜油、葫芦油(marrow oil)、黑加仑油、月见草油、小米油、大麦油、藜麦油、黑麦油、红花油、桐树油、西番莲油和麝香玫瑰油;乳木果脂;或者辛酸/癸酸甘油三酯,例如由Stéarinerie Dubois公司销售的那些或由Dynamit Nobel公司以名称Miglyol 810[®]、812[®]和818[®]销售的那些,
- [0051] -包含10至40个碳原子的合成醚;
- [0052] -矿物或合成来源的直链或支链烃,例如凡士林(petroleum jelly)、聚癸烯、氢化

聚异丁烯例如Pareleam[®]、角鲨烷和液体石蜡及其混合物。

[0053] -合成酯,例如式 R_1COOR_2 的油,其中 R_1 表示包含1至40个碳原子的直链或支链脂肪酸残基以及 R_2 表示,特别是包含1至40个碳原子的支链的基于烃的链,条件为 $R_1+R_2 \geq 10$,例如鸭子尾脂腺油(purcellin oil)(辛酸鲸蜡硬脂醇酯)、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、苯甲酸 C_{12} 至 C_{15} 烷基酯、月桂酸己酯、己二酸二异丙酯、异壬酸异壬酯、棕榈酸2-乙基己酯、异硬脂酸异硬脂醇酯、月桂酸2-己基癸酯、棕榈酸2-辛基癸酯、肉豆蔻酸2-辛基十二醇酯、庚酸、辛酸、癸酸或蓖麻醇酸的烷基或多烷基酯,例如丙二醇二辛酸酯;羟基化酯,例如乳酸异硬脂醇酯、苹果酸二异硬脂醇酯和乳酸2-辛基十二醇酯;多元醇酯和季戊四醇酯,

[0054] -在室温为液体的脂肪醇,其具有包含12至26个碳原子的支链和/或不饱和的基于碳的链,例如辛基十二烷醇、异硬脂醇、油醇、2-己基癸醇、2-丁基辛醇和2-十一烷基十五烷醇。

[0055] 有利地,基于烃的油是非极性的(因此仅由碳和氢原子形成)。

[0056] 基于烃的油优选选自包含8至16个碳原子,优选8至14个碳原子的基于烃的油,特别是如上所述的非极性油。

[0057] 优选地,基于烃的油为异十二烷。

[0058] 分散体的聚合物颗粒优选具有50至500nm,尤其是75至400nm以及还更好为100至250nm的平均尺寸,尤其是数均尺寸。

[0059] 通常,根据本发明的分散体可以下面的方式来制备,其作为实例给出。

[0060] 聚合可以在分散体进行,即通过在形成期间聚合物的沉淀,用稳定剂保护形成的颗粒。

[0061] 在第一步骤中,通过在被称为合成溶剂的溶剂中混合稳定聚合物的一种或多种组成单体与自由基引发剂,以及通过聚合这些单体来制备稳定聚合物。在第二步骤中,将颗粒的聚合物的一种或多种组成单体加入到形成的稳定聚合物中以及在自由基引发剂存在下进行这些加入的单体的聚合。

[0062] 当非水性介质为非挥发性基于烃的油时,聚合可在非极性有机溶剂(合成溶剂)中进行,随后加入非挥发性基于烃的油(其应可以与所述合成溶剂混溶)以及选择性地蒸馏出合成溶剂。

[0063] 因此,选择合成溶剂,其使得稳定聚合物的单体和自由基引发剂在其中是可溶的,以及获得的聚合物颗粒在其中是不可溶的,以使它们在其形成过程中在其中沉淀。

[0064] 特别地,合成溶剂可选自烷烃,例如庚烷或环己烷。

[0065] 当非水性介质为挥发性基于烃的油时,聚合可直接在所述油中进行,所述油也因此作为合成溶剂。单体也应该在其中是可溶的,自由基引发剂也应如此,以及获得的颗粒的聚合物应该在其中是不可溶的。

[0066] 单体在聚合前优选以5-20重量%的比例存在于合成溶剂中。总量的单体可在反应开始前存在于溶剂中,或部分单体可在聚合反应进行时逐渐加入。

[0067] 自由基引发剂可特别是偶氮二异丁腈或过氧化-2-乙基己酸叔丁酯。

[0068] 聚合可在70至110℃的温度下进行。

[0069] 当聚合物颗粒在聚合期间形成时,通过稳定剂使它们表面稳定。

[0070] 稳定可通过任何已知方式来进行,以及特别是通过在聚合期间直接加入稳定剂。

[0071] 稳定剂还优选在颗粒的聚合物的单体的聚合前存在于混合物中。但是,也可以连续添加它,尤其是当也连续添加颗粒的聚合物的单体时。

[0072] 可使用相对于使用的单体(稳定剂+颗粒的聚合物)的总重量的10重量%至30重量%以及优选15重量%至25重量%的稳定剂。

[0073] 聚合物颗粒分散体有利地包含相对于分散体总重量的30重量%至65重量%以及优选40重量%至60重量%的固体。

[0074] 有利地,油性分散体可包含增塑剂,其选自柠檬酸三正丁酯、三丙二醇单甲基醚(INCI名称:PPG-3甲基醚)和三甲基五苯基三硅氧烷(由Dow Corning公司以名称Dow Corning PH-1555HRI Cosmetic Fluid销售)。这些增塑剂使得可以改进聚合物膜的机械强度。

[0075] 增塑剂可以以相对于颗粒的聚合物总重量的5重量%至50重量%的量存在于油性分散体中。

[0076] 根据本发明获得的聚合物分散体可被用于包含生理上可接受的介质的组合物中,特别是化妆品组合物中。

[0077] 术语“生理上可接受的介质”意在表示与人角蛋白材料,例如皮肤、嘴唇、指甲、睫毛、眉毛或毛发相容的介质。

[0078] 术语“化妆品组合物”被理解为表示与角蛋白材料相容的组合物,其具有令人愉快的颜色、气味和感觉以及其不引起容易阻止消费者使用它的不可接受的不适(刺痛、紧绷或发红)。

[0079] 术语“角蛋白材料”被理解为表示皮肤(身体、面部、眼周、头皮)、头发、睫毛、眉毛、体毛、指甲或嘴唇。

[0080] 根据本发明的组合物可包含化妆品添加剂,其选自水、芳香剂、防腐剂、填料、染料、UV-遮蔽剂、油、蜡、表面活性剂、保湿剂、维生素、神经酰胺、抗氧化剂、自由基清除剂、聚合物和增稠剂。

[0081] 根据本发明的组合物可以以相对于组合物总重量的1重量%至50重量%以及优选10重量%至45重量%的含量包含分散体的聚合物。

[0082] 有利地,根据本发明的组合物为化妆品组合物,特别是嘴唇化妆品组合物、睫毛油、眼线膏、眼影膏或粉底。

[0083] 根据一个实施方案,根据本发明的组合物是无水组合物。术语“无水组合物”的意思为包含少于2重量%的水,或甚至少于0.5%的水,以及特别不含水的组合物。在适当情况下,如此少量的水可尤其通过可包含残量的水的组合物的成分被引入。

[0084] 在随后的实施例中更详细地举例说明本发明。

[0085] 评估油性分散体的化妆品性质:

[0086] 将待评估的油性分散体置于对比卡(例如由Byk-Gardner公司以条目Byko-charts销售)上以及将沉积的膜在室温(25°C)下干燥24小时。干燥的膜具有约50 μ m的厚度。

[0087] 使用光泽计(来自Labomat的三角度Refo 3/Refo 3D)在20°角下测量膜的光泽度。

[0088] 通过将三滴橄榄油沉积在对比卡的黑色部分上的干燥的膜上来测定膜对脂肪物质的耐性(resistance)。留下液滴分别与干燥的膜接触10分钟、30分钟和60分钟,然后将油滴擦去并观察与油接触的膜的区域的外观。如果膜被油滴损坏,那么聚合物膜被认为是不

耐橄榄油的。

[0089] 通过用手指触摸干燥的膜来评估聚合物膜的粘性方面。

[0090] 在实施例中描述的试剂的所有百分比为重量百分比。

[0091] 实施例1

[0092] 在第一步骤中,将1300g的异十二烷、337g的丙烯酸异冰片酯、28g的丙烯酸甲酯和3.64g的过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(来自Akzo的Trigonox 21 S)置于反应器中。丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯的质量比为92/8。在氩气下伴随搅拌在90℃下加热混合物。

[0093] 2小时反应后,将1430g的异十二烷加入到反应器原料中以及将混合物加热到90℃。

[0094] 在第二步骤中,1376g的丙烯酸甲酯、1376g的异十二烷和13.75g的Trigonox 21 S的混合物运行(run in)超过2小时30分钟,以及将混合物留下反应7小时。然后加入3.3升的异十二烷并将部分的异十二烷蒸发掉以获得50重量%的固体含量。

[0095] 获得用包含92%的丙烯酸异冰片酯和8%的丙烯酸甲酯的统计共聚物稳定剂稳定的丙烯酸甲酯颗粒在异十二烷中的分散体。

[0096] 油性分散体包含总计(稳定剂+颗粒)80%的丙烯酸甲酯和20%的丙烯酸异冰片酯。

[0097] 分散体的聚合物颗粒具有约160nm的数均尺寸。

[0098] 在室温(25℃)下储存7天后,分散体是稳定的。

[0099] 用油性分散体获得的膜具有以下性质:

[0100]

在20°下的光泽度	对脂肪物质的耐性	粘性
72	耐脂肪物质	非粘性

[0101] 实施例2

[0102] 根据实施例1的制备方法来制备聚合物在异十二烷中的分散体,使用:

[0103] 步骤1:275.5g的丙烯酸异冰片酯、11.6g的丙烯酸甲酯、11.6g的丙烯酸乙酯、2.99g的Trigonox 21、750g的异十二烷,随后在反应后,添加750g的异十二烷。

[0104] 步骤2:539.5g的丙烯酸甲酯、539.5g的丙烯酸乙酯、10.8g的Trigonox 21 S、1079g的异十二烷。反应后,添加2升的异十二烷并蒸发以获得35重量%的固体含量。

[0105] 获得用丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯(92/4/4)统计共聚物稳定剂稳定的丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯(50/50)共聚物颗粒在异十二烷中的分散体。

[0106] 油性分散体包含总计(稳定剂+颗粒)40%的丙烯酸甲酯、40%的丙烯酸乙酯和20%的丙烯酸异冰片酯。

[0107] 在室温(25℃)下储存7天后,分散体是稳定的。

[0108] 用油性分散体获得的膜具有以下性质:

[0109]

在20°下的光泽度	对脂肪物质的耐性	粘性
71	耐脂肪物质	非粘性

[0110] 实施例3

[0111] 根据实施例1的制备方法来制备聚合物在异十二烷中的分散体,使用:

[0112] 步骤1:315.2g的丙烯酸异冰片酯、12.5g的丙烯酸甲酯、12.5g的丙烯酸乙酯、3.4g的Trigonox 21、540g的异十二烷、360g的乙酸乙酯;随后在反应后,添加540g的异十二烷和360g的乙酸乙酯。

[0113] 步骤2:303g的丙烯酸甲酯、776g的丙烯酸乙酯、157g的丙烯酸、11g的Trigonox 21S、741.6g的异十二烷和494.4g的乙酸乙酯。反应后,添加3升的异十二烷/乙酸乙酯混合物(60/40重量/重量)并完全蒸发乙酸乙酯和部分蒸发异十二烷以获得44重量%的固体含量。

[0114] 获得用丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯(92/4/4)统计共聚物稳定剂稳定的丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/丙烯酸(24.5/62.8/12.7)共聚物颗粒在异十二烷中的分散体。

[0115] 油性分散体包含总计(稳定剂+颗粒)10%的丙烯酸、20%的丙烯酸甲酯、50%的丙烯酸乙酯和20%的丙烯酸异冰片酯。

[0116] 在室温(25℃)下储存7天后,分散体是稳定的。

[0117] 用油性分散体获得的膜具有以下性质:

[0118]

在20°下的光泽度	对脂肪物质的耐性	粘性
74	耐脂肪物质	非粘性

[0119] 实施例4

[0120] 根据实施例1的制备方法来制备聚合物在异十二烷中的分散体,使用:

[0121] 步骤1:315.2g的丙烯酸异冰片酯、12.5g的丙烯酸甲酯、12.5g的丙烯酸乙酯、3.4g的Trigonox 21、540g的异十二烷、360g的乙酸乙酯;随后在反应后,添加540g的异十二烷和360g的乙酸乙酯。

[0122] 步骤2:145g的丙烯酸甲酯、934g的丙烯酸乙酯、157g的丙烯酸、12.36g的Trigonox 21 S、741.6g的异十二烷和494.4g的乙酸乙酯。反应后,添加3升的异十二烷/乙酸乙酯混合物(60/40重量/重量)并完全蒸发乙酸乙酯和部分蒸发异十二烷以获得44重量%的固体含量。

[0123] 获得用丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯(92/4/4)统计共聚物稳定剂稳定的丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/丙烯酸(11.7/75.6/12.7)共聚物颗粒在异十二烷中的分散体。

[0124] 油性分散体包含总计(稳定剂+颗粒)10%的丙烯酸、10%的丙烯酸甲酯、60%的丙烯酸乙酯和20%的丙烯酸异冰片酯。

[0125] 在室温(25℃)下储存7天后,分散体是稳定的。

[0126] 用油性分散体获得的膜具有以下性质:

[0127]

在20°下的光泽度	对脂肪物质的耐性	粘性
73	耐脂肪物质	非粘性

[0128] 实施例5

[0129] 根据实施例1的制备方法来制备聚合物在异十二烷中的分散体,使用:

[0130] 步骤1:48g的丙烯酸异冰片酯、2g的丙烯酸甲酯、2g的丙烯酸乙酯、0.52g的

Trigonox 21、57.6g的异十二烷、38.4g的乙酸乙酯；随后在反应后，添加540g的异十二烷和360g的乙酸乙酯。

[0131] 步骤2:98g的丙烯酸甲酯、73g的丙烯酸乙酯、25g的马来酸酐、1.96g的Trigonox 21 S、50.4g的异十二烷和33.60g的乙酸乙酯。反应后，添加1升的异十二烷/乙酸乙酯混合物(60/40 重量/重量)并完全蒸发乙酸乙酯和部分蒸发异十二烷以获得46.2重量%的固体含量。

[0132] 获得用丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯(92/4/4)统计共聚物稳定剂稳定的丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/马来酸酐(50/37.2/12.8)共聚物颗粒在异十二烷中的分散体。

[0133] 油性分散体包含总计(稳定剂+颗粒)10%的马来酸酐、30%的丙烯酸甲酯、40%的丙烯酸乙酯和20%的丙烯酸异冰片酯。

[0134] 在室温(25℃)下储存7天后，分散体是稳定的。

[0135] 用油性分散体获得的膜具有以下性质：

[0136]

在20°下的光泽度	对脂肪物质的耐性	粘性
70	耐脂肪物质	非粘性

[0137] 实施例6

[0138] 根据实施例1的制备方法来制备聚合物在异十二烷中的分散体，使用：

[0139] 步骤1:48.5g的甲基丙烯酸异冰片酯、4g的丙烯酸甲酯、0.52g的Trigonox 21、115g的异十二烷；随后在反应后，添加80g的异十二烷。

[0140] 步骤2:190g的丙烯酸甲酯、1.9g的Trigonox 21 S、190g的异十二烷。反应后，添加1升的异十二烷并部分蒸发异十二烷以获得48重量%的固体含量。

[0141] 获得用甲基丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯(92/8)统计共聚物稳定剂稳定的丙烯酸甲酯聚合物颗粒在异十二烷中的分散体。

[0142] 油性分散体包含总计(稳定剂+颗粒)80%的丙烯酸甲酯和20%的甲基丙烯酸异冰片酯。

[0143] 在室温(25℃)下储存7天后，分散体是稳定的。

[0144] 用油性分散体获得的膜具有以下性质：

[0145]

在20°下的光泽度	对脂肪物质的耐性	粘性
69	耐脂肪物质	非粘性

[0146] 实施例7和8(本发明)和9和10(本发明之外)

[0147] 根据实施例1的程序，通过改变丙烯酸异冰片酯和丙烯酸甲酯的质量比以及观察获得的分散体作为稳定剂的化学组成的函数的稳定性，制备用包含丙烯酸异冰片酯和任选的丙烯酸甲酯的稳定剂稳定的聚丙烯酸甲酯的几种油性分散体。

[0148] 所有的分散体包含总计(稳定剂+颗粒)80%的丙烯酸甲酯和20%的丙烯酸异冰片酯。

[0149] 实施例7：

[0150] 步骤1:50g的丙烯酸异冰片酯、0.5g的Trigonox 21、96g的异十二烷；随后在反应

后,添加80g的异十二烷。

[0151] 步骤2:200g的丙烯酸甲酯、2g的Trigonox 21 S、200g的异十二烷。反应后,添加80g的异十二烷并蒸发以获得31重量%的固体含量。

[0152] 获得用聚丙烯酸异冰片酯稳定剂稳定的聚丙烯酸甲酯颗粒在异十二烷中的分散体。

[0153] 实施例8:

[0154] 步骤1:48.5g的丙烯酸异冰片酯、8.5g的丙烯酸甲酯、0.57g的Trigonox 21、115g的异十二烷;随后在反应后,添加75g的异十二烷。

[0155] 步骤2:185.5g的丙烯酸甲酯、1.85g的Trigonox 21 S、185.5g的异十二烷。反应后,添加75g的异十二烷并蒸发以获得31重量%的固体含量。

[0156] 获得用丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯(85/15)统计共聚物稳定剂稳定的聚丙烯酸甲酯颗粒在异十二烷中的分散体。

[0157] 实施例9(本发明之外)

[0158] 步骤1:48.5g的丙烯酸异冰片酯、12g的丙烯酸甲酯、0.6g的Trigonox 21、115g的异十二烷;随后在反应后,添加60g的异十二烷。

[0159] 步骤2:182g的丙烯酸甲酯、1.82g的Trigonox 21 S、182g的异十二烷。反应后,添加60g的异十二烷并蒸发以获得31重量%的固体含量。

[0160] 获得用丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯(80/20)统计共聚物稳定剂稳定的聚丙烯酸甲酯颗粒在异十二烷中的分散体。

[0161] 实施例10(本发明之外)

[0162] 步骤1:48.5g的丙烯酸异冰片酯、21g的丙烯酸甲酯、0.7g的Trigonox 21、130g的异十二烷;随后在反应后,添加65g的异十二烷。

[0163] 步骤2:173g的丙烯酸甲酯、1.73g的Trigonox 21 S、173g的异十二烷。反应后,添加65g的异十二烷并蒸发以获得31重量%的固体含量。

[0164] 获得用丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯(70/30)统计共聚物稳定剂稳定的聚丙烯酸甲酯颗粒在异十二烷中的分散体。

[0165] 比较实施例1和7至10的聚丙烯酸甲酯的油性分散体在合成结束12小时后的稳定性,并获得下面的结果。

[0166]

实施例	稳定剂	稳定性
1	92 丙烯酸异冰片酯/8 丙烯酸甲酯	稳定
7	100 丙烯酸异冰片酯	稳定

[0167]

8	85 丙烯酸异冰片酯/15 丙烯酸甲酯	稳定
9	80 丙烯酸异冰片酯/20 丙烯酸甲酯	相分离以及凝结为固体
10	70 丙烯酸异冰片酯/30 丙烯酸甲酯	相分离以及凝结为固体

[0168] 获得的结果显示,当稳定剂为丙烯酸异冰片酯均聚物或具有>80/20的丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯重量比的丙烯酸异冰片酯/丙烯酸甲酯共聚物时,聚丙烯酸甲酯在异十二烷中的分散体是稳定的。

[0169] 此外,用实施例7和8的油性分散体获得的膜具有以下性质:

[0170]

在20°下的光泽度	对脂肪物质的耐性	粘性
72	耐脂肪物质	非粘性
69	耐脂肪物质	非粘性
65	耐脂肪物质	非粘性

[0171] 实施例11和12(本发明之外)

[0172] 用其它带有环状基团的单体代替丙烯酸异冰片酯来进行试验,进行实施例1的步骤1,即制备环状单体/丙烯酸甲酯(92/8)统计共聚物稳定剂。在异十二烷中制备的全部稳定剂导致凝结为固体的粘性沉淀物形式的介质。这显示与在前所述的实施例1至8中制备的稳定剂相比,这样的稳定剂不适于形成油性分散体,因为它们与异十二烷不相容。

[0173]

实施例	稳定剂	在异十二烷中的相容性
11	丙烯酸环己酯/丙烯酸甲酯(92/8)	不相容(粘性沉淀物)
12	甲基丙烯酸环己酯/丙烯酸甲酯(92/8)	不相容(粘性沉淀物)

[0174] 实施例13:

[0175] 实施例1的聚合物分散体 96%

[0176] 柠檬酸三正丁酯 4%

[0177] 施用至对比卡并在25℃和45%的相对湿度下干燥24小时后获得的膜具有良好的拉伸强度。膜还有光泽、耐橄榄油和非粘性。

[0178] 实施例14:

[0179] 实施例1的聚合物分散体 96%

[0180] 三丙二醇单甲基醚 4%

[0181] 施用至对比卡并在25℃和45%的相对湿度下干燥24小时后获得的膜具有良好的拉伸强度。膜还有光泽、耐橄榄油和非粘性。

[0182] 实施例15:

[0183] 实施例1的聚合物分散体 96%

[0184] 三甲基五苯基三硅氧烷

[0185] (来自Dow Corning的Dow Corning PH-1555HRI Cosmetic Fluid) 4%

[0186] 施用至对比卡并在25℃和45%的相对湿度下干燥24小时后获得的膜具有良好的拉伸强度。膜还有光泽、耐橄榄油和非粘性。

[0187] 实施例16:

[0188] 制备包含下面成分的皮肤化妆品组合物:

[0189] 实施例1的聚合物分散体 91.2%

[0190] 三丙二醇单甲基醚 3.8%

[0191] 铁氧化物 5%

[0192] 施用至皮肤的组合物使得能够获得有光泽的化妆品膜,其耐油且非粘性。

[0193] 可以用实施例2至8的分散体代替实施例1的聚合物分散体。

[0194] 实施例17:

[0195] 制备包含下面成分的嘴唇化妆品组合物:

实施例 1 的聚合物分散体 **91.2%**

三甲基五苯基三硅氧烷 **3.8%**

[0196] **异壬酸异壬酯** **5%**

Red 7 **1%**

[0197] 施用至嘴唇的组合物使得能够获得有光泽的化妆品膜,其耐油且非粘性。

[0198] 可以用实施例2至8的分散体代替实施例1的聚合物分散体。

[0199] 实施例18:

[0200] 制备包含下面成分的睫毛化妆品组合物:

实施例 1 的聚合物分散体 **57.6%**

柠檬酸三正丁酯 **2.4%**

[0201] **异十二烷** **20%**

黑色铁氧化物 **20%**

[0202] 施用至睫毛的组合物使得能够获得有光泽的化妆品膜,其耐油且非粘性。

[0203] 可以用实施例2至8的分散体代替实施例1的聚合物分散体。