

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 7/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

A61K 7/48 C08F283/06

C08F290/14 C08F283/12

[21] ZL 专利号 01814515.9

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189152C

[22] 申请日 2001.8.16 [21] 申请号 01814515.9

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 21 [33] DE [31] 10041163.0

[86] 国际申请 PCT/EP2001/009437 2001.8.16

[87] 国际公布 WO2002/015853 德 2002.2.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.21

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·戈切 C·伍德

审查员 孟晋东

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 30 页

[54] 发明名称 美发配方

[57] 摘要

本发明涉及聚合物在美发配方中的用途，该聚合物可由 a) 至少一种 $C_1 - C_{24}$ 羧酸的乙烯基酯在 b) 含聚醚的化合物的存在下和 c) 一种或多种其它能共聚的单体进行自由基聚合而得到。

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

1. 可由 a) 至少一种 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯在 b) 由聚乙烯亚胺与氧化烯反应得到的含聚醚的化合物的存在下和 c) 非必要的一种或多种其它能共聚的单体进行自由基聚合得到的聚合物在美发配方中的用途。

2. 权利要求 1 所述的聚合物的用途, 其中所述氧化烯是氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯或其混合物。

3. 权利要求 1 所述的聚合物的用途, 其中所述氧化烯是氧化乙烯。

4. 权利要求 1 所述的聚合物的用途, 其中所述聚乙烯亚胺的分子量为 300-20000。

5. 权利要求 1 所述的聚合物的用途, 其中 c) 选自: 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 富马酸, 丁烯酸, 马来酸酐及其半酯, 丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁基酯, 甲基丙烯酸正丁基酯, 丙烯酸叔丁基酯, 甲基丙烯酸叔丁基酯, 丙烯酸异丁基酯, 甲基丙烯酸异丁基酯, 丙烯酸 2-乙基己基酯, 丙烯酸硬脂基酯, 甲基丙烯酸硬脂基酯, N-叔丁基丙烯酰胺, N-辛基丙烯酰胺, 丙烯酸 2-羟乙基酯, 丙烯酸羟丙基酯, 甲基丙烯酸 2-羟乙基酯, 甲基丙烯酸羟丙基酯, 亚烷基二醇 (甲基) 丙烯酸酯, 苯乙烯, 不饱和磺酸, 例如丙烯酰氨基丙磺酸, 乙烯基吡咯烷酮, 乙烯基己内酰胺, 乙烯基醚 (例如甲基、乙基、丁基或十二烷基乙烯基醚), 乙烯基甲酰胺, 乙烯基甲基乙酰胺, 乙烯基胺, 1-乙烯基咪唑, 1-乙烯基-2-甲基咪唑, 甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基甲基酯和 N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺; 3-甲基-1-乙烯基氯化咪唑翁, 3-甲基-1-乙烯基咪唑翁甲基硫酸盐, 甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯, 用氯代甲烷、硫酸二甲酯或硫酸二乙酯季铵化的 N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺。

6. 权利要求 1 所述的聚合物的用途, 其中定量比是:

a) 10-90 重量%

b) 2-90 重量%

c) 0-50 重量%。

7. 一种具有以下组成的美发配方:

-
- a) 0.05-20 重量%的权利要求 1 的聚合物,
 - b) 20-99.95 重量%的水和/或醇,
 - c) 0-79.05 重量%的其它组分。

美发配方

本发明涉及一种含水或含水/醇的美发组合物，其含有作为成膜剂的聚合物，该聚合物通过乙烯基酯和非必要的其它可自由基共聚的单体在含聚醚的化合物存在下聚合制得。

近 50 年来，合成聚合物已用于固定发型。开始时优选使用乙烯基内酰胺的均聚物和共聚物，后来，含有羧酸酯基团的聚合物愈发重要。对于固定头发用树脂的要求是例如在高大气湿度下的强保持性、弹性、从头发上的可洗脱性以及与其它配方组分的相容性。不同性能的组合存在问题。例如，具有良好固定性能的聚合物通常显示低弹性，意味着当发型经受机械应力时，固定的作用通常由于聚合物膜的损害而显著受损。

所以需要特别改进弹性发型的形成，这种弹性发型即使在高大气湿度下也具有强保持性，以及良好的洗脱性，同时头发的手感好。

本发明的目的是寻找含成膜聚合物的美发组合物，其赋予发型以强保持性和高弹性。

我们已经发现该目的根据本发明通过在美发配方中使用一种聚合物来实现，该聚合物可由 a) 至少一种乙烯基酯在 b) 含聚醚的化合物存在下和非必要的至少一种其它可共聚的单体 c) 进行自由基聚合而得到。

聚乙烯醇在聚亚烷基二醇上的接枝聚合物是公知的。

DE 1 077 430 描述了一种制备乙烯基酯在聚亚烷基二醇上的接枝聚合物的方法。

DE 1 094 457 和 DE 1 081 229 描述了一种通过乙烯基酯的水解制备聚乙烯醇在聚亚烷基二醇上的接枝聚合物的方法，及其用作保护胶体、水溶性包装膜、用作织物和化妆品中的胶料和涂饰剂的用途。

在本发明所用的聚合物的制备中，可以在聚合期间接枝到含聚醚的化

合物 b) 上, 这会得到聚合物的有利性能。但是, 也可以考虑除接枝以外的机理。

根据接枝的程度, 本发明所用的聚合物指纯的接枝聚合物以及上述接枝聚合物与非接枝的含聚醚的化合物和单体 a) 和 c) 的均聚物和共聚物的混合物。

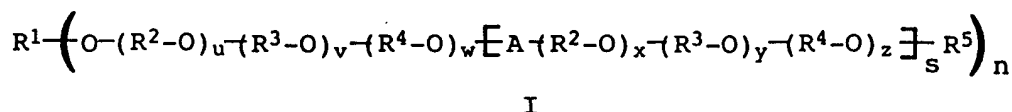
可以使用的含聚醚的化合物 (b) 是基于氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯以及其它氧化烯的聚氧化烯, 或聚甘油。根据单体构成嵌段的类型, 聚合物含有以下结构单元:

$-(CH_2)_2-O-$ 、 $-(CH_2)_3-O-$ 、 $-(CH_2)_4-O-$ 、 $-CH_2-CH(R^6)-O-$ 、 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-O-$ 其中 R^6 是 C_1-C_{24} -烷基;

R^7 是氢、 C_1-C_{24} -烷基、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$ 。

结构单元可以是均聚物或无规共聚物和嵌段共聚物。

作为聚醚 (b), 优选使用式 I 的聚合物,



其中各变量独立地具有以下含义:

R^1 是氢、 C_1-C_{24} -烷基、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$ 、多元醇基团;

R^5 是氢、 C_1-C_{24} -烷基、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$;

R^2 至 R^4 是 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2-CH(R^6)-$ 、 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;

R^6 是 C_1-C_{24} -烷基;

R^7 是氢、 C_1-C_{24} -烷基、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$;

A 是 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-B-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O-$;

B 是 $-(CH_2)_t-$ 、亚芳基, 其任选被取代;

n 是 1-1000;

s 是 0-1000;

t 是 1-12;

u 是 1-5000;

v是0-5000;

w是0-5000;

x是0-5000;

y是0-5000;

z 是 0-5000.

基于聚氧化烯制备的聚醚的端伯羟基以及聚甘油的仲羟基可以以游离的未保护的形式存在,或用 C_1 - C_{24} 链长的醇醚化,或用 C_1 - C_{24} 链长的羧酸酯化,或与异氰酸酯反应形成聚氨酯。

对于 R^1 和 R^5 至 R^7 可以提及的烷基是支化或未支化的 C_1 - C_{24} -烷基链,优选甲基,乙基,正丙基,1-甲基乙基,正丁基,1-甲基丙基,2-甲基丙基,1,1-二甲基乙基,正戊基,1-甲基丁基,2-甲基丁基,3-甲基丁基,2,2-二甲基丙基,1-乙基丙基,正己基,1,1-二甲基丙基,1,2-二甲基丙基,1-甲基戊基,2-甲基戊基,3-甲基戊基,4-甲基戊基,1,1-二甲基丁基,1,2-二甲基丁基,1,3-二甲基丁基,2,2-二甲基丁基,2,3-二甲基丁基,3,3-二甲基丁基,1-乙基丁基,2-乙基丁基,1,1,2-三甲基丙基,1,2,2-三甲基丙基,1-乙基-1-甲基丙基,1-乙基-2-甲基丙基,正庚基,2-乙基己基,正辛基,正壬基,正癸基,正十一烷基,正十二烷基,正十三烷基,正十四烷基,正十五烷基,正十六烷基,正十七烷基,正十八烷基,正十九烷基或正二十烷基。

可以提及的上述烷基的优选代表例子是支化或未支化的 C_1 - C_{12} -烷基链、特别优选 C_1 - C_6 -烷基链。

聚醚的分子量在小于 1000000 (数均) 的范围内,优选在 300-100000 的范围内,特别优选在 500-50000 的范围内,非常特别优选在 800-40000 的范围内。

有利地使用氧化乙烯的均聚物或具有 40-99 重量%氧化乙烯含量的共聚物。对于优选使用的氧化乙烯聚合物,共聚的氧化乙烯的含量因此是 40-100 摩尔%。适用于这些共聚物的共聚单体是氧化丙烯、氧化丁烯和/或异氧化丁烯。合适的例子是氧化乙烯与氧化丙烯的共聚物,氧化乙烯与氧化丁烯的共聚物,氧化乙烯、氧化丙烯与至少一种氧化丁烯的共聚物。

共聚物的氧化乙烯含量优选是 40-99 摩尔%，氧化丙烯含量是 1-60 摩尔%，在共聚物中的氧化丁烯含量是 1-30 摩尔%。除了直链均聚物或共聚物，还可以使用支化的均聚物或共聚物作为含聚醚的化合物 b)。

支化聚合物可以例如如下制备：将氧化乙烯和非必要的氧化丙烯和/或氧化丁烯加成到多元醇基团上，例如加成到季戊四醇、甘油上，或加成到糖醇例如 D-山梨醇和 D-甘露糖醇上，也可以加成到多糖例如纤维素和淀粉上。在聚合物内，氧化烯单元可以无规分布或以嵌段的形式存在。

但是，例如如 EP-A-0 743 962 所述，也可以使用聚氧化烯与脂族或芳族二羧酸形成的聚酯作为含聚醚的化合物，其摩尔质量为 1500-25000，所述二羧酸例如是草酸、琥珀酸、己二酸和对苯二甲酸。另外，也可以使用通过聚氧化烯与光气或碳酸酯例如碳酸二苯基酯反应得到的聚碳酸酯，以及通过聚氧化烯与脂族和芳族二异氰酸酯反应得到的聚氨酯。

特别优选的聚醚 (b) 是具有平均分子量 300-100000 (数均) 的式 I 的聚合物，其中各变量独立地具有以下含义：

R^1 是氢、 C_1 - C_{12} -烷基、 R^6 -C(=O)-、 R^6 -NH-C(=O)-、多元醇基团；

R^5 是氢、 C_1 - C_{12} -烷基、 R^6 -C(=O)-、 R^6 -NH-C(=O)-；

R^2 至 R^4 是 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2-CH(R^6)-$ 、 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$ ；

R^6 是 C_1 - C_{12} -烷基；

R^7 是氢、 C_1 - C_{12} -烷基、 R^6 -C(=O)-、 R^6 -NH-C(=O)-；

n 是 1-8；

s 是 0；

u 是 2-2000；

v 是 0-2000；

w 是 0-2000。

非常特别优选的聚醚 b) 是具有平均分子量 500-50000 (数均) 的式 I 的聚合物，其中各变量独立地具有以下含义：

R^1 是氢、 C_1 - C_6 -烷基、 R^6 -C(=O)-、 R^6 -NH-C(=O)-；

R^5 是氢、 C_1 - C_6 -烷基、 R^6 -C(=O)-、 R^6 -NH-C(=O)-；

R^2 至 R^4 是 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(R^6)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CHOR}^7-\text{CH}_2-$;

R^6 是 C_1 - C_6 -烷基;

R^7 是氢、 C_1 - C_6 -烷基、 $R^6-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $R^6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$;

n 是1;

s 是0;

u 是5-500;

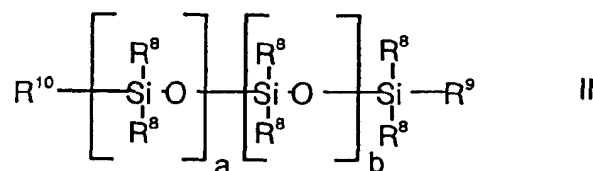
v 是0-500;

w 是0-500。

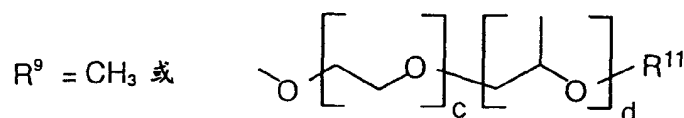
但是, 聚醚也可以是硅衍生物。合适的硅衍生物是以 INCI 命名的化合物聚二甲基硅氧烷共聚醇或硅氧烷表面活性剂, 例如以商品名 Abil[®] (T. Goldschmidt), Alkasil[®] (Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer[®] (Genesee), Belsil[®] (Wacker), Silwet[®] (Witco, Greenwich, CT, USA) 或 Dow Corning (Dow Corning)获得的那些。它们包括 CAS 编号为 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3 的化合物。

有机硅化合物通常用于美发品中来改进手感。所以, 在本发明聚合物中用作 (b) 的含聚醚的硅衍生物另外会改进头发的感觉。

这种含聚醚的硅衍生物的优选代表例子是含有以下结构单元的那些:

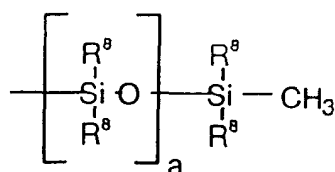


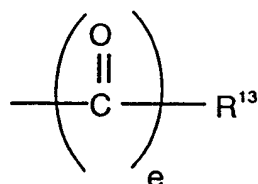
其中:



$R^{10} = \text{CH}_3 \text{ 或 } R^9$

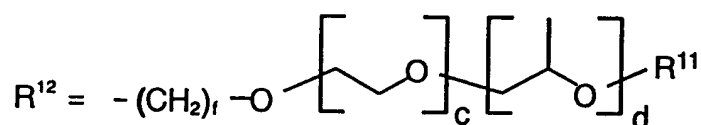
$R^{11} = \text{H}, \text{CH}_3,$





R^{13} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 有机基团, 其可以含有氨基、羧酸或磺酸盐基团, 或对于 $e=0$ 的情况, R^{13} 也可以是无机酸的阴离子,

和其中基团 R^8 可以相同或不同, 衍生自具有 1-20 个碳原子的脂族烃, 是具有 3-20 个碳原子的环状脂族烃, 具有芳族特性或与 R^{12} 相同, 其中:



前提是 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的至少一个基团是上述含聚氧化烯的基团, 和 f 是 1-6 的整数,

a 和 b 是这样的整数, 使得聚硅氧烷嵌段的分子量是 300-30000,

c 和 d 是 0-50 的整数, 前提是 $c+d$ 的总和大于 0, 和 e 是 0 或 1。

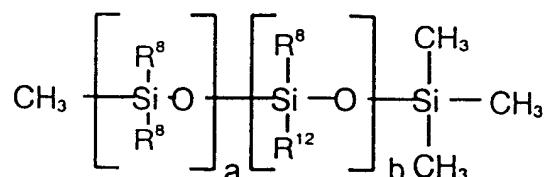
优选的基团 R^9 和 R^{12} 是其中 $c+d$ 的总和为 5-30 的那些。

基团 R^8 优选选自以下基团: 甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基和十八烷基; 脂环族基团, 特别是环己基; 芳族基团, 特别是苯基或萘基, 混合的芳族-脂族基团, 例如苄基或苯乙基和甲苯基和二甲苯基和 R^{12} 。

特别合适的基团 R^{11} 是这样的, 其中在 $\text{R}^{11} = -(\text{CO})_e - \text{R}^{13}$ 情况下, R^{13} 是任何所需的烷基、环烷基或芳基, 其具有 1-40 个碳原子并可以带有其它产生离子的基团例如 NH_2 、 COOH 、 SO_3H 。

在 $e=0$ 的情况下, 优选的无机基团 R^{13} 是磷酸根和硫酸根。

特别优选的含聚醚的硅衍生物是具有以下结构的那些:



另外，含聚氧化烯的烯属不饱和单体的均聚物和共聚物也可以用作聚醚(b)，所述单体例如是聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯、聚氧化烯乙烯基醚、聚氧化烯(甲基)丙烯酰胺、聚氧化烯烯丙基酰胺或聚氧化烯乙烯基酰胺。当然还可以使用这些单体与其他烯属不饱和单体的共聚物。

但是，作为含聚醚的化合物 b)，还可以使用聚乙烯亚胺与氧化烯的反应产物。在这种情况下，所用的氧化烯优选是氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和其混合物，特别优选氧化乙烯。可以使用的聚乙烯亚胺是数均分子量为 300-20000、优选 500-10000、特别优选 500-5000 的聚合物。所用的氧化烯与聚乙烯亚胺之间的重量比在 100: 1 至 0.1: 1 的范围内，优选 50: 1 至 0.5: 1，特别优选 20: 1 至 0.5: 1。

对于在聚醚 b) 存在下的聚合反应，可以提及以下能自由基聚合的单体作为组分 a)：

脂族的饱和或不饱和的 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯，所述羧酸例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、异戊酸、己酸、辛酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、棕榈炔酸、硬脂酸、油酸、花生酸、二十二烷酸、二十四烷酸、二十六烷酸和三十烷酸。

优选使用上述 C_1 - C_{12} 羧酸、特别是 C_1 - C_6 羧酸的乙烯基酯。乙酸乙烯酯是特别优选的。

当然，还可以将组 a) 的各单体的混合物进行共聚。

乙烯基酯(a)可以另外在与一种或多种烯属不饱和的能共聚的共聚单体(c)的混合物中使用，而这些额外单体的含量应该限制在至多 50 重量%。优选含量为 0-20 重量%。术语“烯属不饱和”指单体具有至少一个能自由基聚合的碳-碳双键，其可以是单-、双-、三-、或四-取代的。

额外使用的优选的烯属不饱和共聚单体(c)可以具有下式结构：



其中，X 选自基团 -OH、-OM、-OR¹⁶、NH₂、-NHR¹⁶、N(R¹⁶)₂；

M 选自下组的阳离子：Na⁺、K⁺、Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Zn⁺⁺、NH₄⁺、烷基铵、二烷基铵、三烷基铵和四烷基铵。

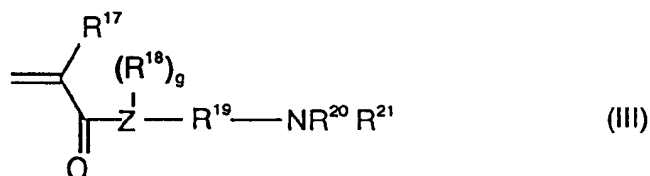
基团 R^{16} 可以是相同或不同的,选自-H、 C_1 - C_{40} 直链或支链烷基、N,N-二甲基氨基乙基、2-羟基乙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、羟基丙基、甲氧基丙基或乙氧基丙基。

R^{15} 和 R^{14} 独立地选自-H、 C_1 - C_8 直链或支链烷基链、甲氧基、乙氧基、2-羟基乙氧基、2-甲氧基乙氧基和2-乙氧基乙基。

合适的单体(c)的非限定性的代表例子是例如丙烯酸或甲基丙烯酸和其盐、酯和酰胺。所述盐可以衍生自任何希望的非毒性金属、铵或取代的铵反离子。

所述酯衍生自 C_1 - C_{40} 直链、 C_3 - C_{40} 支链或 C_3 - C_{40} 碳环醇,衍生自具有2至约8个羟基的多官能醇,例如乙二醇、己二醇、甘油和1,2,6-己三醇,衍生自氨基醇或醇醚,例如甲氧基乙醇和乙氧基乙醇,(烷基)聚乙二醇,(烷基)聚丙二醇或乙氧基化脂肪醇,例如与1-200个氧化乙烯单元反应的 C_{12} - C_{24} 脂肪醇。

也合适的是 N,N-二烷基氨基烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,和式(III)的 N-二烷基氨基烷基丙烯酰胺和 N-二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺:



其中

R^{17} =H、具有1-8个碳原子的烷基,

R^{18} =H, 甲基,

R^{19} =具有1-24个碳原子的亚烷基,任选地被烷基取代,

R^{20}, R^{21} = C_1 - C_{40} 烷基,

当 $g = 1$ 时, Z =氮, 或当 $g = 0$ 时, Z =氧。

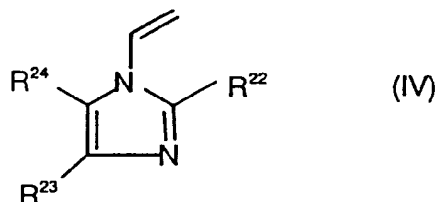
酰胺可以是未取代的,被N-烷基-或N-烷基氨基-单取代的或被N,N-二烷基-取代的或被N,N-二烷基氨基二取代的,其中烷基或烷基氨基衍生自 C_1 - C_{40} 直链、 C_3 - C_{40} 支链或 C_3 - C_{40} 碳环单元。另外,烷基氨基可以被季铵化。

优选的式III的共聚单体是N,N-二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基甲基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺和N-[3-(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺。

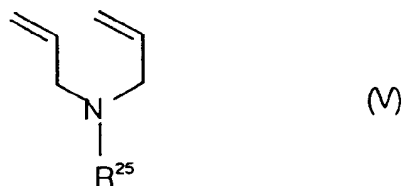
可以类似使用的共聚单体(c)是取代的丙烯酸和其盐、酯和酰胺,其中在碳原子上的取代基处于丙烯酸的两个或三个位置上,并独立地选自C₁-C₄-烷基、-CN、COOH,特别优选甲基丙烯酸、乙基丙烯酸和3-氰基丙烯酸。这些取代的丙烯酸的盐、酯和酰胺可以如在丙烯酸的盐、酯和酰胺中所述那样选择。

其它合适的共聚单体(c)是C₁-C₄₀直链、C₃-C₄₀支链或C₃-C₄₀碳环羧酸的烯丙基酯,乙烯基或烯丙基卤化物,优选氯乙烯和烯丙基氯,乙烯基醚,优选甲基、乙基、丁基或十二烷基乙烯基醚,乙烯基甲酰胺,乙烯基甲基乙酰胺,乙烯基胺;乙烯基内酰胺,优选乙烯基吡咯烷酮和乙烯基己内酰胺,乙烯基-或烯丙基取代的杂环化合物,优选乙烯基吡啶、乙烯基咪唑啉和烯丙基吡啶。

式IV的N-乙烯基咪唑也是合适的,其中R²²至R²⁴独立地是氢、C₁-C₄-烷基或苯基:



其它合适的共聚单体(c)是式(V)的二烯丙基胺



其中 R²⁵ = C₁-至C₂₄-烷基。

其它合适的共聚单体(c)是偏二氯乙烯;和具有至少一个碳-碳双键的烃,优选苯乙烯、α-甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、环

己二烯、乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、乙烯基甲苯和这些单体的混合物。

特别合适的共聚单体(c)是丙烯酸, 甲基丙烯酸, 乙基丙烯酸, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丙酯, 丙烯酸正丁基酯, 丙烯酸异丁基酯, 丙烯酸叔丁基酯, 丙烯酸2-乙基己基酯, 丙烯酸癸基酯, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸丙酯, 甲基丙烯酸正丁基酯, 甲基丙烯酸异丁基酯, 甲基丙烯酸叔丁基酯, 甲基丙烯酸2-乙基己基酯, 甲基丙烯酸癸基酯, 乙基丙烯酸甲基酯, 乙基丙烯酸乙酯, 乙基丙烯酸正丁基酯, 乙基丙烯酸异丁基酯, 乙基丙烯酸叔丁基酯, 乙基丙烯酸2-乙基己基酯, 乙基丙烯酸癸基酯, (甲基)丙烯酸硬脂基酯, 丙烯酸2,3-二羟基丙基酯, 甲基丙烯酸2,3-二羟基丙基酯, 丙烯酸2-羟基乙基酯, 丙烯酸羟丙基酯, 甲基丙烯酸2-羟乙基酯, 乙基丙烯酸2-羟乙基酯, 丙烯酸2-甲氧基乙基酯, 甲基丙烯酸2-甲氧基乙基酯, 乙基丙烯酸2-甲氧基乙基酯, 甲基丙烯酸2-乙氧基乙基酯, 乙基丙烯酸2-乙氧基乙基酯, 甲基丙烯酸羟丙基酯, 甘油单丙烯酸酯, 甘油单甲基丙烯酸酯, 聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯, 不饱和磺酸, 例如丙烯酰氨基丙磺酸;

丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 乙基丙烯酰胺, N-甲基丙烯酰胺, N,N-二甲基丙烯酰胺, N-乙基丙烯酰胺, N-异丙基丙烯酰胺, N-丁基丙烯酰胺, N-叔丁基丙烯酰胺, N-辛基丙烯酰胺, N-叔辛基丙烯酰胺, N-十八烷基丙烯酰胺, N-苯基丙烯酰胺, N-甲基甲基丙烯酰胺, N-乙基甲基丙烯酰胺, N-十二烷基甲基丙烯酰胺, 1-乙烯基咪唑, 1-乙烯基-2-甲基乙烯基咪唑, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基甲基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基甲基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丁基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基丁基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基己基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基辛基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基十二烷基酯, N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺, N-[3-(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺, N-[3-(二甲基氨基)丁基]甲基丙烯酰胺, N-[8-(二甲基氨基)辛基]甲基丙烯酰胺, N-[12-(二甲基氨基)十二烷基]甲基丙烯酰胺, N-[3-(二乙基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺, N-[3-(二乙基氨基)丙基]丙烯酰胺;

马来酸, 富马酸, 马来酸酐及其半酯, 丁烯酸, 衣康酸, 二烯丙基二甲基氯化铵, 乙烯基醚(例如: 甲基、乙基、丁基或十二烷基乙烯基醚), 乙烯基甲酰胺, 乙烯基甲基乙酰胺, 乙烯基胺; 甲基乙烯基酮, 马来酰亚胺, 乙烯基吡啶, 乙烯基咪唑, 乙烯基呋喃, 苯乙烯, 苯乙烯磺酸盐, 烯丙基醇, 和其混合物。

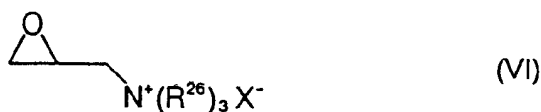
其中, 特别优选丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 富马酸, 丁烯酸, 马来酸酐及其半酯, 丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁基酯, 甲基丙烯酸正丁基酯, 丙烯酸叔丁基酯, 甲基丙烯酸叔丁基酯, 丙烯酸异丁基酯, 甲基丙烯酸异丁基酯, 丙烯酸2-乙基己基酯, 丙烯酸硬脂基酯, 甲基丙烯酸硬脂基酯, N-叔丁基丙烯酰胺, N-辛基丙烯酰胺, 丙烯酸2-羟乙基酯, 丙烯酸羟丙基酯, 甲基丙烯酸2-羟乙基酯, 甲基丙烯酸羟丙基酯, 亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯, 苯乙烯, 不饱和磺酸, 例如丙烯酰氨基丙磺酸, 乙烯基吡咯烷酮, 乙烯基己内酰胺, 乙烯基醚(例如甲基、乙基、丁基或十二烷基乙烯基醚), 乙烯基甲酰胺, 乙烯基甲基乙酰胺, 乙烯基胺, 1-乙烯基咪唑, 1-乙烯基-2-甲基咪唑, 甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基甲基酯和N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺; 3-甲基-1-乙烯基氯化咪唑鎓, 3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓甲基硫酸盐, 甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯, 用氯代甲烷、硫酸二甲酯或硫酸二乙酯季铵化的N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺。

具有一个碱性氮原子的单体可以按照以下方式季铵化:

适用于季铵化胺的是例如在烷基中具有 1-24 个碳原子的烷基卤, 例如氯代甲烷、溴代甲烷、碘代甲烷、氯代乙烷、溴代乙烷、氯代丙烷, 氯代己烷, 十二烷基氯, 月桂基氯和苄基卤, 特别是苄基氯和苄基溴。其它合适的季铵化试剂是硫酸二烷基酯, 特别是硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。碱性胺的季铵化也可以用氧化烯例如氧化乙烯或氧化丙烯在酸的存在下进行。优选的季铵化试剂是氯代甲烷, 硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。

季铵化可以在聚合反应之前或之后进行。

另外, 可以使用不饱和酸例如丙烯酸或甲基丙烯酸与式(VI)的季铵化表氯醇($R^{26} = C_1\text{-至 } C_{40}\text{-烷基}$)的反应产物,



其例子是例如：(甲基)丙烯酰氧基羟基丙基三甲基氯化铵和(甲基)丙烯酰氧基羟基丙基三乙基氯化铵。

碱性单体还可以用无机酸例如硫酸、盐酸、氢溴酸、氢碘酸、磷酸或硝酸中和，或用有机酸例如甲酸、乙酸、乳酸或柠檬酸中和。

除了上述共聚单体以外，还可以使用“大单体”作为共聚单体(c)，例如具有一个或多个能自由基聚合的基团的含硅大单体或烷基噁唑啉大单体，如在EP 408 311中所述。

另外，还可以使用含氟的单体（如在EP 558423中所述），具有交联作用的化合物，或能调节分子量的化合物，以组合或单独形式使用。

所使用的调节剂是本领域技术人员公知的常规化合物，例如硫化合物（例如巯基乙醇、巯基乙醇酸2-乙基己基酯，巯基乙醇酸或十二烷基硫醇），和三溴一氯甲烷和其它对所得聚合物的分子量具有调节作用的化合物。

在一些情况下，也可以使用含有硫醇基团的硅化合物。优选使用不含硅的调节剂。

可以使用的交联单体是具有至少两个烯属不饱和键的化合物，例如烯属不饱和羧酸（例如丙烯酸或甲基丙烯酸）与多元醇的酯，至少二元醇的醚，例如乙烯基醚或烯丙基醚。

原料醇的例子是二元醇，例如1,2-乙二醇，1,2-丙二醇，1,3-丙二醇，1,2-丁二醇，1,3-丁二醇，2,3-丁二醇，1,4-丁二醇，丁-2-烯-1,4-二醇，1,2-戊二醇，1,5-戊二醇，1,2-己二醇，1,6-己二醇，1,10-癸二醇，1,2-十二烷二醇，1,12-十二烷二醇，新戊二醇，3-甲基戊-1,5-二醇，2,5-二甲基-1,3-己二醇，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇，1,2-环己二醇，1,4-环己二醇，1,4-二(羟基甲基)环己烷，羟基新戊酸新戊二醇单酯，2,2-二(4-羟基苯基)丙烷，2,2-二[4-(2-羟基丙基)苯基]丙烷，二乙二醇，三乙二醇，四乙二醇，二丙二醇，三丙二醇，四丙二醇，3-硫代戊烷-1,5-二醇，和聚乙二醇，聚丙二醇和聚四氢呋喃，在每种情况下具有分子量200-10000。除了氧化乙烯和氧化丙烯的均聚物以外，还可以使用氧

化乙烯或氧化丙烯的嵌段共聚物，或以引入形式含有氧化乙烯或氧化丙烯基团的共聚物。具有多于两个羟基的原料醇的例子是三羟甲基丙烷，甘油，季戊四醇，1,2,5-戊三醇，1,2,6-己三醇，三乙氧基氰脲酸，脱水山梨醇，糖类例如蔗糖、葡萄糖、甘露糖。当然也可以使用多元醇，然后与氧化乙烯或氧化丙烯反应，分别对应于乙氧基化物或丙氧基化物。多元醇也可以优选通过与表氯醇的反应而被转化成相应的缩水甘油醚。

其它合适的交联剂是一元不饱和醇与烯属不饱和C3-C6羧酸乙烯基酯或乙烯基醚，所述羧酸例如是丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸。这些醇的例子是烯丙醇、1-丁烯-3-醇、5-己烯-1-醇、1-辛烯-3-醇、9-癸烯-1-醇、二环戊烯基醇、10-十一碳烯-1-醇、肉桂醇、香茅醇、巴豆醇或顺-9-十八烯-1-醇。但是，也可以用多元羧酸酯化一元不饱和醇，所述多元羧酸是例如丙二酸、酒石酸、偏苯三酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、柠檬酸或琥珀酸。

其它合适的交联剂是不饱和羧酸与上述多元醇的酯，所述不饱和羧酸例如是油酸、柠康酸、肉桂酸或10-十一碳烯酸。

具有至少两个双键（在脂族烃的情况下，双键必须不是共轭的）直链或支链的、线型或环状的脂族或芳族烃也是合适的，例如二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、4-乙烯基-1-环己烯、三乙烯基环己烯或分子量为200-20000的聚丁二烯。

不饱和羧酸例如丙烯酸和甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸的酰胺以及至少二官能胺的N-烯丙基胺也是合适的，二官能胺例如是1,2-二氨基甲烷、1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,12-十二烷二胺、哌嗪、二亚乙基三胺或异佛尔酮二胺。也合适的是烯丙基胺和不饱和羧酸或至少上述二元羧酸的酰胺，不饱和羧酸例如是丙烯酸和甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸。

其它合适的交联剂是三烯丙基胺或相应的铵盐，例如三烯丙基甲基氯化铵或三烯丙基甲基甲基硫酸铵。

也可以使用脲衍生物、至少二官能酰胺、氰脲酸酯或氨基甲酸酯（例如脲、亚乙基脲、亚丙基脲或酒石酰胺）的N-乙烯基化合物，例如N,N'-

二乙烯基亚乙基脲或 N,N'-二乙烯基亚丙基脲。其它合适的交联剂是二乙烯基二噁烷、四烯丙基硅烷或四乙烯基硅烷。

特别优选的交联剂是例如亚甲基二丙烯酰胺，二乙烯基苯，三烯丙基胺和三烯丙基铵盐，二乙烯基咪唑，N,N'-二乙烯基亚乙基脲，多元醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的反应产物，聚氧化烯或已与氧化乙烯和/或氧化丙烯和/或表氯醇反应的多元醇得到的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯，和多元醇的烯丙基或乙烯基醚，多元醇例如 1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、失水山梨醇和糖类例如蔗糖、葡萄糖、甘露糖。

非常特别优选的交联剂是季戊四醇三烯丙基醚，糖类例如蔗糖、葡萄糖、甘露糖的烯丙基醚，二乙烯基苯，亚甲基二丙烯酰胺，N,N'-二乙烯基亚乙基脲，和二醇、丁二醇、三羟甲基丙烷或甘油的（甲基）丙烯酸酯，或已与氧化乙烯和/或表氯醇反应的二醇、丁二醇、三羟甲基丙烷或甘油的（甲基）丙烯酸酯。

具有交联作用的单体的比例是 0-10 重量%，优选 0.1-5 重量%，特别优选 0.2-2 重量%。

在制备本发明聚合物的聚合过程中，在一些情况下，也可以存在其它聚合物，例如聚酰胺，聚氨酯，聚酯，烯属不饱和单体的均聚物和共聚物。这些聚合物的例子（其中一些聚合物也用于化妆品中）是以商品名 Amerhold™， Ultrahold™， Ultrahold Strong™， Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ 或 Eastma AQ™公知的聚合物。

本发明的共聚单体（c）只要含有可离子化的基团，就可以在聚合之前或之后用酸或碱将其部分或完全中和，以便例如将在水中的溶解度或分散度调节到希望的程度。

用于带有酸基团的单体的中和剂是例如无机碱，例如碳酸钠、碱金属氢氧化物和氨，有机碱例如氨基醇，特别是 2-氨基-2-甲基-1-丙醇、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、三[(2-羟基)-1-丙基]胺、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇，和二胺，例如赖氨酸。

为了制备聚合物,组分 a) 的单体可以在聚醚存在下或使用能形成自由基的引发剂来聚合,或通过高能辐射来聚合,高能辐射也是高能电子的作用。

可以用于自由基聚合的引发剂是常用于此目的的过氧和/或偶氮化合物,例如碱金属或过氧二硫酸铵,二乙酰基过氧化物,过氧化二苯甲酰,琥珀酰基过氧化物,二叔丁基过氧化物,过苯甲酸叔丁酯,过戊酸叔丁基酯,过氧-2-乙基己酸叔丁酯,过马来酸叔丁酯,氢过氧化枯烯,过氧化氢,过氧基二氨基甲酸二异丙基酯,二-(邻甲苯酰基)过氧化物,二癸酰基过氧化物,二辛酰基过氧化物,二月桂酰基过氧化物,过异丁酸叔丁基酯,过乙酸叔丁基酯,二叔戊基过氧化物,氢过氧化叔丁基,偶氮二异丁腈,偶氮-(2-脒基丙烷)二盐酸盐或 2,2'-偶氮(2-甲基-丁腈)。引发剂混合物或氧化还原体系也是合适的,例如抗坏血酸/硫酸铁(II)/过氧二硫酸钠,氢过氧化叔丁基/亚硫酸钠,氢过氧化叔丁基/羟基甲烷亚磺酸钠。优选使用有机过氧化物。

引发剂或引发剂混合物的用量是基于所用单体的 0.01-10 重量%,优选 0.1-5 重量%。

聚合反应在 40-200℃ 的温度下进行,优选 50-140℃,特别优选 60-110℃。聚合通常在大气压下进行,但也可以在降低或升高的压力下进行,优选 1-5 巴。

聚合反应可以例如以溶液聚合、本体聚合、乳液聚合、反相乳液聚合、悬浮聚合、反相悬浮聚合或沉淀聚合的形式进行,但对可能的方法没有限制。

在本体聚合的情况下,工艺涉及将含聚醚的化合物 b) 溶解在至少一种组 a) 的单体以及可能存在的组 c) 的其它共聚单体中,加入聚合引发剂后,使该混合物完全聚合。聚合也可以半连续地进行,其中先加入一部分例如 10% 的待聚合的混合物,其含有含聚醚的化合物 b)、至少一种组 a) 的单体以及可能存在的组 c) 的其它共聚单体和引发剂,然后将该混合物加热到聚合温度,在开始聚合后,根据聚合的进程加入剩余的待聚合的混合物。聚合物也可以如下获得:将组 b) 的含聚醚的化合物加入反应器中,将其加热到聚合温度,一次、逐步或优选连续地加入至少一种组 a) 的单体、可能存在的组 c) 的其它共聚单体和聚合引发剂,然后聚合。

如果需要,上述聚合也可以在溶剂中进行。合适的溶剂是例如醇类,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正己醇和环己醇;二醇类,例如乙二醇、丙二醇和丁二醇,二元醇的甲基或乙基醚,二甘醇、三甘醇、甘油和二噁烷。聚合反应也可以在作为溶剂的水中进行。在这种情况下,初始加料是一种溶液,根据所加入的组分 a) 单体的量,该溶液可以或多或少地溶于水。为了将在聚合期间形成的水不溶性产物转化成溶液,可以例如加入有机溶剂,例如具有 1-3 个碳原子的一元醇,丙酮或二甲基甲酰胺。但是,在水中聚合的情况下,还可以通过加入常规的乳化剂或保护胶体例如聚乙烯醇将水不溶性聚合物转化成细分散的分散液。

所用的乳化剂是例如离子或非离子性表面活性剂,其 HLB 值为 3-13。HLB 值的定义可以在 W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., 第 5 卷, 249 (1954) 中找到。

表面活性剂的量是基于聚合物的 0.1-10 重量%。使用水作为溶剂得到聚合物的溶液或分散液。如果聚合物的溶液在有机溶剂或在有机溶剂和水的混合物中制备,则每 100 重量份聚合物中使用 5-2000、优选 10-500 重量份的有机溶剂或溶剂混合物。

优选可通过 a) 10-98 重量%的至少一种 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯在 b) 2-90 重量%的至少一种含聚醚的化合物和 c) 0-50 重量%的一种或多种其它能共聚的单体存在下进行自由基聚合得到的聚合物。

特别优选可通过 a) 50-97 重量%的至少一种 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯在 b) 3-50 重量%的至少一种含聚醚的化合物和 c) 0-30 重量%的一种或多种其它能共聚的单体存在下进行自由基聚合得到的聚合物。

非常特别优选可通过 a) 60-97 重量%的至少一种 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯在 b) 3-40 重量%的至少一种含聚醚的化合物和 c) 0-20 重量%的一种或多种其它能共聚的单体存在下进行自由基聚合得到的聚合物。

所得的聚合物也可以随后通过聚合物中的羟基或氨基与至少双官能试剂反应而交联。在低度交联的情况下,得到水溶性产物,而在高度交联的情况下,得到水溶胀性或水不溶性产物。

例如,本发明的聚合物可以与醛、二醛、酮和二酮反应,例如甲醛、乙醛、乙二醛、戊二醛、琥珀二醛或对苯二醛。脂族或芳族羧酸也是合适的,例如马来酸、草酸、丙二酸、琥珀酸或柠檬酸,或羧酸衍生物,例如羧酸酯、酸酐或卤化物。多官能环氧化物也是合适的,例如表氯醇、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚或1,4-二(缩水甘油氧基)苯。二异氰酸酯也是合适的,例如1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯或二乙烯基砜。

无机化合物也是合适的,例如硼酸或硼酸盐,它们总体指下述硼酸盐,例如偏硼酸钠、硼砂(四硼酸二钠),和多价阳离子的盐,例如铜(II)盐例如乙酸铜(II)或锌、铝、钛盐。

硼酸和硼酸盐(例如偏硼酸钠或四硼酸二钠)优选适用于随后的交联。在这方面,硼酸或硼酸盐可以优选作为盐溶液加入本发明聚合物的溶液中。优选将硼酸或硼酸盐加入聚合物的水溶液中。

硼酸和硼酸盐可以在制备后直接加入聚合物溶液中。但是也可以随后将硼酸或硼酸盐加入含本发明聚合物的化妆品配料中,或将其在化妆品配料的制备过程中加入。

硼酸和硼酸盐的比例是基于本发明聚合物的0-15重量%,优选0.1-10重量%,特别优选0.5-5重量%。

聚合物溶液和分散液可以通过各种干燥方法被转化成粉末形式,例如喷雾干燥、流化喷雾干燥、转鼓干燥或冷冻干燥。所用的优选干燥方法是喷雾干燥。以此方式得到的干燥的聚合物粉末可以用于通过在水中溶解或再分散而再次制备水溶液或分散液。转化成粉末形式的优点是储存性更好,更容易运输和对微生物攻击的抵抗力更强。

代替蒸汽蒸馏的聚合物溶液,也可以将含醇的聚合物溶液直接转化成粉末形式。

本发明的含水溶性或水分散性聚氧化烯或聚甘油的聚合物非常适合用于美发组合物中。

本发明的通过乙烯基酯和非必要的其它共聚单体在含聚醚的化合物存

在下自由基聚合得到的聚合物适用作美发制剂中的定型剂和/或调理剂，例如头发处理剂、美发乳、洗发剂、发乳、处理发梢的流体、用于长效卷发的中和剂、“焗油处理”制剂、调理剂、定型液或喷发胶。根据应用的领域，美发制剂可以以喷雾、泡沫、凝胶、凝胶型喷雾或摩丝形式使用。

在优选的实施方案中，本发明的美发配方包含：

a) 0.05-20 重量%的本发明的聚合物，该聚合物通过乙烯基酯和非必要的其它共聚单体在含聚醚的化合物存在下自由基聚合得到，

b) 20-99.95 重量%的水和/或醇，

c) 0-79.50 重量%的其它组分。

醇应该理解为在化妆品领域中常用的所有醇，例如乙醇、异丙醇、正丙醇。

其它组分应该理解为在化妆品中常用的添加剂，例如推进剂，消泡剂，表面活性化合物即表面活性剂，乳化剂，泡沫形成剂和增溶剂。所用的表面活性化合物可以是阴离子、阳离子、两性或中性的。另外，其它常规组分可以是例如防腐剂、芳香油、遮光剂、活性成分、UV 过滤剂，护理物质例如泛醇、骨胶原、维生素、蛋白质水解物、 α -和 β -羟基羧酸，稳定剂，pH 调节剂，染料，粘度调节剂，凝胶形成剂，盐，润湿剂，再脂化剂和其它常规添加剂。

它们包括所有在化妆品中公知的可以与本发明聚合物组合使用的定型和调理聚合物，除非要设定非常特别的性能。

合适的传统美发聚合物是例如阴离子聚合物。这些阴离子聚合物是丙烯酸和甲基丙烯酸或其盐的均聚物和共聚物，丙烯酸和丙烯酰胺及其盐的共聚物；聚羟基羧酸的钠盐，水溶性或水分散性聚酯，聚氨酯（Luviset®P.U.R.）和聚脲。特别合适的聚合物是丙烯酸叔丁基酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸的共聚物（例如 Luvinmer® 100P），N-叔丁基丙烯酰胺、丙烯酸乙酯、丙烯酸的共聚物（Ultrahold® 8, strong），乙酸乙烯酯、巴豆酸和非必要的其它乙烯基酯的共聚物（例如 Luviset® 级），马来酸酐共聚物，任选地与醇反应阴离子聚硅氧烷（例如羧基官能的），乙烯基吡咯

烷酮、丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸的共聚物（例如 Luviskol® VBM）。

非常特别优选的阴离子聚合物是酸值大于或等于 120 的丙烯酸酯以及丙烯酸叔丁基酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸的共聚物。

其它合适的美发聚合物是具有根据 INCI 命名为聚季铵盐（Polyquaternium）的阳离子聚合物，例如乙烯基吡咯烷酮/N-乙烯基咪唑鎓盐的共聚物（Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care），N-乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯的共聚物，用硫酸二乙酯季铵化（Luviquat® PQ11），N-乙烯基己内酰胺-N-乙烯基吡咯烷酮/N-乙烯基咪唑鎓盐的共聚物（Luviquat® Hold）；阳离子纤维素衍生物（Polyquaternium-4 和-10），丙烯酰胺共聚物（Polyquaternium-7）。

其它合适的美发聚合物也是中性聚合物，例如聚乙烯基吡咯烷酮，N-乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯和/或丙酸乙烯酯的共聚物，聚硅氧烷，聚乙烯基己内酰胺以及其与 N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物，聚乙烯亚胺及其盐，聚乙烯基胺及其盐，纤维素衍生物，聚天冬氨酸盐和衍生物。

为了建立某些性能，所述制剂还可以另外含有基于硅化合物的调节物质。合适的硅化合物是例如聚烷基硅氧烷，聚芳基硅氧烷，聚芳基烷基硅氧烷，聚醚硅氧烷，硅树脂或聚二甲基硅氧烷共聚醇（CTFA）和氨基官能的硅化合物例如氨基封端的聚二甲基硅氧烷（CTFA）。

本发明的聚合物特别适合作为美发制剂中的定型剂，特别是喷发胶（气溶胶和泵型喷雾剂，不需要推进剂气体）和头发泡沫（气溶胶泡沫和泵型泡沫，不需要推进剂气体）。在优选的实施方案中，这些制剂包含：

a) 0.1-10 重量%的本发明的聚合物，该聚合物通过乙烯基酯和非必要的其它共聚单体在含聚醚的化合物存在下自由基聚合得到，

b) 20-99.9 重量%的水和/或醇，

c) 0-70 重量%的推进剂，

d) 0-20 重量%的其它组分。

推进剂是常用于喷发胶或气溶胶泡沫的那些。优选丙烷/丁烷、戊烷、二甲基醚、1,1-二氟乙烷（HFC-152a）、二氧化碳、氮或压缩空气的混合物。

根据本发明优选用于气溶胶型头发泡沫的配方包含:

a) 0.1-10 重量%的本发明的聚合物, 该聚合物通过乙烯基酯和非必要的其它共聚单体在含聚醚的化合物存在下自由基聚合得到,

b) 55-94.8 重量%的水和/或醇,

c) 5-20 重量%的推进剂,

d) 0.1-5 重量%的乳化剂,

e) 0-10 重量%的其它组分。

乳化剂可以是常用于头发泡沫的任何乳化剂。合适的乳化剂是非离子、阳离子或阴离子性的。非离子乳化剂的例子 (INCI 命名) 是月桂基聚氧乙烯醚类, 例如月桂基聚氧乙烯 (4) 醚; 十六烷基聚氧乙烯醚类, 例如十六烷基乙二醇醚, 聚乙二醇十六烷基醚; 十六/十八聚氧乙烯醚类 (cetareths), 例如 cetareth-25, 聚二醇脂肪酸甘油酯, 羟基化 lecithin, 脂肪酸的乳酰酯, 烷基聚苷。阳离子乳化剂的例子是十六烷基二甲基-2-羟基乙基二氢磷酸铵, 十六烷基三氯化铵, 十六烷基三溴化铵, 椰油基甲基硫酸铵, Quaternium-1 至 x (INCI)。阴离子乳化剂可以例如选自烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、N-烷氧基 sarcosinates, 酰基氨基乙磺酸盐、酰基羟乙基磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐、 α -烯烃磺酸盐, 特别是碱金属和碱土金属盐, 例如钠、钾、镁、钙和铵和三乙醇胺盐。烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸盐可以在分子中具有 1-10 个氧化乙烯或氧化丙烯单元, 优选 1-3 个氧化乙烯单元。

根据本发明优选用于定型发胶的制剂可以例如具有以下组成:

a) 0.1-10 重量%的本发明的聚合物, 该聚合物通过乙烯基酯和非必要的其它共聚单体在含聚醚的化合物存在下自由基聚合得到,

b) 60-99.85 重量%的水和/或醇,

c) 0.05-10 重量%的凝胶形成剂,

d) 0-20 重量%的其它组分。

凝胶形成剂可以是常用于化妆品的任何凝胶形成剂。这些包括轻微交

联的聚丙烯酸, 例如 carbomer (INCI), 纤维素衍生物, 例如羟丙基纤维素、羟乙基纤维素, 阳离子改性的纤维素, 多糖, 例如黄原胶, 辛酸/己酸甘油三酯, 丙烯酸钠共聚物, Polyquaternium-32 (和) paraffinum liquidum (INCI), 丙烯酸钠共聚物 (和) paraffinum liquidum (和) PPG-1 trideceth-6, 丙烯酰氨丙基三氯化铵/丙烯酰胺共聚物, 硬脂基聚氧乙烯醚-10 烯丙基醚丙烯酸酯共聚物, Polyquaternium-37 (和) paraffinum liquidum (和) PPG-1 trideceth-6, Polyquaternium-37 (和) 丙二醇二己酸酯 (和) PPG-1 trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44。

本发明的聚合物还可以在洗发剂配方中用作定型和/或调理剂。合适的调理剂特别是具有阳离子电荷的聚合物。

优选的洗发剂配方包含:

- a) 0.05-10 重量%的本发明的聚合物, 该聚合物通过乙烯基酯和非必要的其它共聚单体在含聚醚的化合物存在下自由基聚合得到,
- b) 25-94.95 重量%的水,
- c) 5-50 重量%的表面活性剂,
- d) 0-5 重量%的其它调理剂,
- e) 0-10 重量%的其它化妆品组分。

在洗发剂配方中, 可以使用在洗发剂中常用的所有阴离子、中性、两性或阳离子表面活性剂。

合适的阴离子表面活性剂例如是烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、N-烷氧基 sarcosinates, 酰基氨基乙磺酸盐、酰基羟乙基磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐、 α -烯烃磺酸盐, 特别是碱金属和碱土金属盐, 例如钠、钾、镁、钙和铵和三乙醇胺盐。烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸盐可以在分子中具有 1-10 个氧化乙烯或氧化丙烯单元, 优选 1-3 个氧化乙烯单元。

合适的例子是十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、十二烷基醚硫酸钠、十二烷基醚硫酸铵、月桂酰基 sarcosinate 钠、油基琥珀酸钠、十二烷基磺

基琥珀酸铵、十二烷基苯磺酸钠、三乙醇胺十二烷基苯磺酸盐。

合适的两性表面活性剂是例如烷基甜菜碱、烷基氨基丙基甜菜碱、烷基磺基甜菜碱、烷基氨基乙酸盐、烷基羧基氨基乙酸盐、烷基两性乙酸盐或丙酸盐，烷基两性二乙酸盐或-二丙酸盐。

例如可以使用椰油基二甲基磺基丙基甜菜碱、月桂基甜菜碱、椰油氨基丙基甜菜碱或椰油两性丙酸钠。

合适的非离子表面活性剂的例子是在烷基链中具有 6-20 个碳原子的脂族醇或烷基酚（可以是直链或支链的）与氧化乙烯和/或氧化丙烯的反应产物。氧化烯的量是约 6-60 摩尔/摩尔醇。也合适的是烷基胺氧化物，单-或二烷基链烷醇酰胺，聚乙二醇的脂肪酸酯，烷基聚苷或山梨醇醚酯。

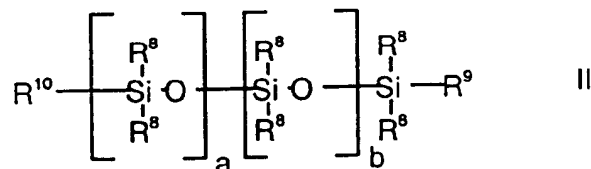
洗发剂配方还可以含有常规的阳离子表面活性剂，例如季铵化合物，例如十六烷基三甲基氯化铵。

为了达到特定的效果，常规调理剂可以在洗发剂配料中与本发明的聚合物组合使用。这些调理剂包括例如具有根据 INCI 命名为聚季铵盐（Polyquaternium）的阳离子聚合物，特别是乙烯基吡咯烷酮/N-乙烯基咪唑翁盐的共聚物（Luviquat[®] FC, Luviquat[®] HM, Luviquat[®] MS, Luviquat[®] Care），N-乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯的共聚物，用硫酸二乙酯季铵化（Luviquat[®] PQ11），N-乙烯基己内酰胺/N-乙烯基吡咯烷酮/N-乙烯基咪唑翁盐的共聚物（Luviquat[®] Hold）；阳离子纤维素衍生物（Polyquaternium-4 和-10），丙烯酰胺共聚物（Polyquaternium-7）。另外，还可以使用蛋白质水解物，和基于硅化合物的调节物质，例如聚烷基硅氧烷，聚芳基硅氧烷，聚芳基烷基硅氧烷，聚醚硅氧烷或有机硅树脂。其它合适的硅化合物是聚二甲基硅氧烷共聚醇（CTFA）和氨基官能的硅化合物例如氨基封端的聚二甲基硅氧烷（CTFA）。

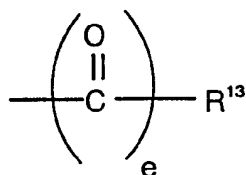
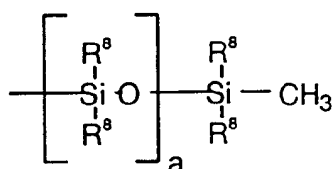
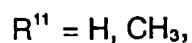
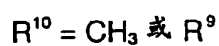
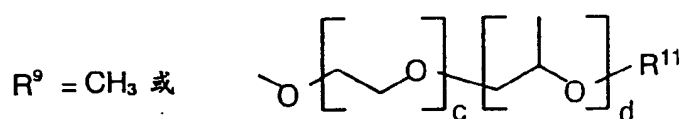
本发明进一步提供可通过 a) 至少一种 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯在 b) 含聚醚的硅衍生物和 c) 非必要的一种或多种其它能共聚的单体存在下进行自由基聚合得到的聚合物。

优选可通过 a) 至少一种 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯在 b) 具有以下结构

单元 II 的含聚醚的硅衍生物和 c) 非必要的一种或多种其它能共聚的单体存在下进行自由基聚合得到的聚合物:

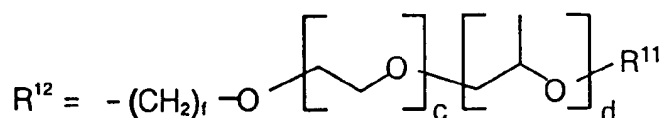


其中:



R^{13} 是 C_{1-40} 有机基团, 其可以含有氨基、羧酸或磺酸盐基团, 或在 $e=0$ 的情况下, 还可以是无机酸的阴离子,

其中, 基团 R^8 可以相同或不同, 可以衍生自具有 1-20 个碳原子的脂族烃, 可以是具有 3-20 个碳原子的环状脂族烃, 是具有芳族特性或与 R^{12} 相同, 其中:

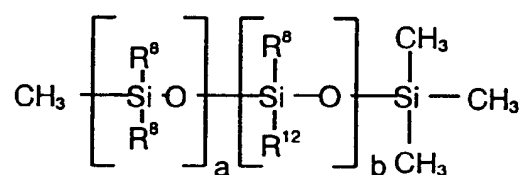


前提是基团 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的至少一个是含聚氧化烯的上述基团，和 f 是1-6的整数，

a 和 b 是这样的整数，使得聚硅氧烷嵌段的分子量为300-30000，

c 和 d 可以是0和50之间的整数，前提是 $c+d$ 之和大于0， e 是0或1。

非常特别优选可通过 a)至少一种 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯在 b)具有以下结构的含聚醚的硅衍生物和 c)非必要的一种或多种其它能共聚的单体存在下进行自由基聚合得到的聚合物：



本发明进一步提供可通过 a)至少一种 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯在 b)由聚乙烯亚胺与氧化烯反应得到的含聚醚的化合物和 c)非必要的一种或多种其它能共聚的单体存在下进行自由基聚合得到的聚合物。

本发明进一步提供可通过 a)至少一种 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯在 b)烯属不饱和的含聚醚的化合物的均聚物和共聚物以及 c)非必要的一种或多种其它能共聚的单体存在下进行自由基聚合得到的聚合物。

本发明进一步提供可通过 a)至少一种 C_1 - C_{24} 羧酸的乙烯基酯在 b)含聚醚的化合物以及 c)非必要的一种或多种其它能共聚的单体存在下进行自由基聚合得到的交联聚合物，其中所用的交联剂在聚合期间已经存在，或者在聚合之后加入。

制备实施例

实施例 1-32 的制备工序

在聚合容器中，在搅拌和温和的氮气流下将含聚醚的化合物加热到80℃。在搅拌下，在3小时内计量加入乙酸乙烯酯和非必要的其它单体。同时，在3小时内相似地加入1.4克过戊酸叔丁基酯在30克甲醇中的溶液。

然后将混合物于 80℃再搅拌 2 小时。冷却后，将聚合物溶解在 450 毫升甲醇中。随后通过蒸汽蒸馏交换溶剂，得到水溶液或分散液。

K 值是在乙醇中的 1%浓度下测定的。

表

实施例	接枝基体	乙烯基酯	共聚单体	K 值
1	PEG 1500 ¹ 72 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	55
2	PEG 4000 72 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	59
3	PEG 6000, 273 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	47
4	PEG 6000, 137 g	乙酸乙烯酯, 410 g		53
5	PEG 6000, 615 g	乙酸乙烯酯 410 g	-	44
6	PEG 6000, 410 g	乙酸乙烯酯 410 g		47
7	PEG 9000, 137 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	60
8	聚甘油 2200, 72 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	56
9	PEG-PPG嵌段共聚物 8000 ² , 72 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	49
10	甲基聚乙二醇 2000 ³ 72 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	47
11	烷基聚乙二醇3500 ⁴ 72 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	50
12	PPG 4000 ⁵ 72	乙酸乙烯酯 410 g		51
13	PEG 20000 72 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	72
14	PEG 20000 410 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	57
15	PEG 20000 137 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	62
16	PEG 20000 615 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	59
17	PEG 35000 615 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	69
18	PEG 35000 137g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	85

19	PEG 35000 205 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	72
20	聚二甲基硅氧烷共聚醇 ⁶ , 202 g	乙酸乙烯酯, 410 g	-	62
21	甲基丙烯酸钠/甲基聚乙二醇 甲基丙烯酸酯的共聚物 ⁷ 103 g	乙酸乙烯酯, 410 g		48
22	乙氧基化聚乙烯亚胺 ⁸ 279 g	乙酸乙烯酯, 410 g		56
23	PEG 6000, 72 g	乙酸乙烯酯, 386 g	甲基丙烯酸甲酯, 24 g	52
24	PEG 20000, 72 g	乙酸乙烯酯, 205 g	N-乙烯基吡咯烷酮, 205 g	64
25	PEG 20000, 72 g	乙酸乙烯酯, 362 g	3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓 硫酸二甲酯, 48 g	54
26	PEG 6000, 72 g	乙酸乙烯酯, 164 g	N-乙烯基甲酰胺, 246 g	62
27	PEG 6000, 72 g	乙烯基 acetate, 326 g	N-乙烯基甲酰胺, 82 g	70
28	PEG 35000, 270 g	乙酸乙烯酯, 410 g		63
29	PEG 35000, 270 g	乙酸乙烯酯, 410 g	季戊四醇三烯丙基醚, 1.6 g	76
30	PEG 35000, 270 g	乙酸乙烯酯, 410 g	季戊四醇三烯丙基醚, 0.8 g	70
31	PEG 35000, 270 g	乙酸乙烯酯, 410 g	N,N'-二乙烯基亚乙基 脲 0.7 g	78
32	PEG 12000, 270 g	乙酸乙烯酯, 410 g	季戊四醇三烯丙基醚, 1.6 g	55

1 PEG x: 具有平均分子量x的聚乙二醇

2 Lutrol F 68, 来自BASF Aktiengesellschaft (PPG: 聚丙二醇)

3 Pluriol A 2000 E, 来自BASF Aktiengesellschaft

4 Lutensol AT 80, 来自BASF Aktiengesellschaft (C₁₆-C₁₈ 脂肪醇 + 80 EO)

5 平均分子量为4000的聚丙二醇

6 Belsil DMC 6031TM, 来自 Wacker Chemie GmbH

7 甲基丙烯酸钠/甲基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的摩尔比为 4:1; 甲基聚乙二醇的摩尔质量为约1000

8 由12.5%的聚乙烯亚胺 (平均分子量为1400)和87.5%的氧化乙烯制备
配方实施例:

实施例 33:

气溶胶型头发泡沫配方:

2.00 %的实施例3的共聚物

2.00 %的Luviquat Mono LS (椰油基三甲基甲基硫酸铵)

67.7 %的水

10.0 %的丙烷/丁烷 3.5 巴 (20℃)

适量: 芳香油

实施例 34 (对比实施例):

2.00 %聚合物含量Luviquat Hold (Polyquaternium-46)

2.00 %的Luviquat Mono LS (椰油基三甲基甲基硫酸铵)

67.7 %的水

10.0 %的丙烷/丁烷 3.5 巴 (20℃)

适量: 芳香油

采用实施例 33 和实施例 34 (对比实施例), 在仿真头模型上进行半头实验。通过受过训练的发型师和实验室辅助人员进行这些实验。

1 (优秀) 至3 (差) 的评价标准:

	实施例 33	实施例 34(对比实施例)
发泡:	1	1
泡沫的稠度:	1	1
分散性:	1	1
湿发的感觉:	1-	2
湿态相容性:	1-	2+
保持性:	1	2+
干态相容性:	2+	2
粘附性:	1	1-
干发的感觉:	1-	2+
头发的弹性:	1	2-

与实施例 34 (对比实施例)的配方相比, 实施例 33的配方具有更好的保持性, 更好的湿态相容性, 更低的粘附性和提高的头发弹性。

实施例 35: 气溶胶型头发泡沫:**INCI****4.00%的实施例17的共聚物****0.20%的Cremophor A 25****Ceteareth-25****1.00%的Luviquat Mono CP****羟乙基十六烷基磷酸二铵****5.00%的乙醇****1.00%的戊烯醇****10.0%的丙烷/丁烷 3.5 巴 (20℃)****适量: 芳香油****用水加至100%****实施例 36: 泵式泡沫:****INCI****2.00%的实施例26的共聚物****2.00%的Luviflex Soft (聚合物含量)****1.20%的2-氨基-2-甲基-1-丙醇****0.20%的Cremophor A 25****0.10%的Uvinul P 25****PEG-25 PABA****适量: 防腐剂****适量: 芳香油****用水加至100%****实施例 37: 泵型喷雾剂****INCI****4.00%的实施例24的共聚物****1.00%的戊烯醇****0.10%的Uvinul MS 40****Benzophenone-4****适量: 防腐剂****适量: 芳香油**

用水加至100%

实施例 38: 泵型喷雾剂:

INCI

4.00%的实施例 14的共聚物

1.00%的戊烯醇

0.10%的Uvinul M 40

Benzophenone-3

适量: 防腐剂

适量: 芳香油

用乙醇加至100%

实施例 39: 喷发胶:

INCI

5.00%的实施例 23的共聚物

0.10%的Dow Corning DC 190硅油

聚二甲基硅氧烷共聚醇

35.00%的二甲基醚

5.00%的正戊烷

用乙醇加至100%

适量: 芳香油

实施例 40: 喷发胶 VOC 55%:

INCI

3.00%的实施例4的共聚物

7.00%的Luviset P.U.R.

聚氨酯-1 (Polyurethane-1)

40.00%的二甲基醚

15.00%的乙醇

适量: 芳香油

用水加至100%

实施例 41: 头发凝胶:

0.50%的Carbopol 980
3.00%的实施例27的共聚物
0.10%的Phythantriol
0.50%的戊烯醇
适量: 芳香油
适量: 防腐剂
用水加至100%

INCI
Carbomer

实施例 42: 洗发剂或沐浴凝胶

0.50%的实施例25的共聚物
40.00%的Texapon NSO
5.00%的Tego Betain L 7
5.00%的Plantacare 2000
1.00%的丙二醇
适量: 柠檬酸
适量: 防腐剂
1.00%的氯化钠
用水加至 100%

INCI

十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠
椰油氨基丙基甜菜碱
癸基苷