



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101084247 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

(21) 申请号 200580044052.8

(22) 申请日 2005.10.19

(30) 优先权数据

102004051648.0 2004.10.22 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.06.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/011239 2005.10.19

(87) PCT申请的公布数据

W02006/045508 DE 2006.05.04

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 S·恩古延金 G·温特

M·劳本德尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1473168 A, 2004.02.04, 全文.

CN 1138592 A, 1996.12.25, 说明书第1页第6-8行.

CN 1406255 A, 2003.03.26, 权利要求29和30.

EP 0100890 A2, 1984.02.22, 说明书第2页第3-35行.

审查员 翟晓晓

权利要求书 3 页 说明书 52 页

(54) 发明名称

阴离子甲基丙烯酸乙酯共聚物及其用途

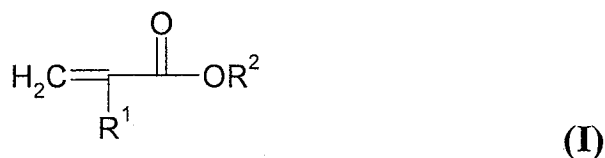
(57) 摘要

本发明涉及共聚物,其含有聚合形式的甲基丙烯酸乙酯、至少一种 α , β -烯属不饱和的含酰胺基的化合物和至少一种单烯属不饱和羧酸。本发明还涉及含有至少一种此类共聚物的化妆品和药物组合物,以及涉及该共聚物的用途。

1. 一种可通过单体混合物 M 的自由基聚合反应获得的共聚物, 所述单体混合物 M 包含:

a) 50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯或

50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯和至少一种不同于甲基丙烯酸乙酯的具有通式 I 的化合物的混合物



其中

R^1 是 H 或 CH_3 ,

R^2 是 C_1 - C_4 -烷基,

b) 2-25 重量%的至少一种 α , β -烯属不饱和的含酰胺基的化合物, 所述 α , β -烯属不饱和的含酰胺基的化合物是甲基丙烯酰胺和 / 或 N-(叔丁基) 丙烯酰胺,

c) 15-35 重量%的两种单烯属不饱和羧酸, 所述单烯属不饱和羧酸是甲基丙烯酸和丙烯酸的混合物, 其中甲基丙烯酸与丙烯酸的重量比是至少大于 1,

d) 0-20 重量%的视合适而使用的不同于 a)、b) 和 c) 的其它可自由基聚合的单体, 其中该单体混合物 M 包含至少 20 重量%的甲基丙烯酸乙酯。

2. 根据权利要求 1 的共聚物, 其中 a) 是甲基丙烯酸乙酯, 或是由甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸叔丁基酯组成的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的共聚物, 其中甲基丙烯酸与丙烯酸的重量比是大于 2。

4. 根据权利要求 1 或 2 的共聚物, 它包含作为组分 d) 的共聚合形式的至少一种化合物, 所述化合物的每分子具有可自由基聚合的 α , β -烯属不饱和双键和至少一个阳离子原基团和 / 或阳离子基团。

5. 根据权利要求 1 或 2 的共聚物, 其中

a) 是甲基丙烯酸乙酯,

b) 是甲基丙烯酰胺和 / 或 N-(叔丁基) 丙烯酰胺,

c) 是甲基丙烯酸和丙烯酸的混合物, 和如果合适的话

d) 是选自 N-[3-(二甲基氨基) 丙基] (甲基) 丙烯酰胺、甲基丙烯酸 N-(叔丁基) 氨基乙基酯、乙烯基咪唑和它们的混合物中的单体。

6. 根据权利要求 1 或 2 的共聚物, 包含:

a) 60-75 重量%的甲基丙烯酸乙酯,

b) 7-15 重量%的至少一种化合物 b),

c) 18-27 重量%的两种化合物 c), 和

d) 0-15 重量%的至少一种化合物 d)。

7. 根据权利要求 1 或 2 的共聚物, 包含:

a) 60-70 重量%的甲基丙烯酸乙酯,

b) 8-12 重量%的至少一种化合物 b),

c) 20-25 重量%的两种化合物 c), 和

d) 0-10 重量%的至少一种化合物 d)。

8. 根据权利要求 5 的共聚物, 包含:

a) 50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯,

b) 2-15 重量%的甲基丙烯酰胺,

c) 15-25 重量%的甲基丙烯酸和 1-10 重量%的丙烯酸。

9. 根据权利要求 5 的共聚物, 包含:

a) 50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯,

b) 3-25 重量%的 N-(叔丁基) 丙烯酰胺,

c) 15-25 重量%的甲基丙烯酸和 1-10 重量%的丙烯酸。

10. 一种化妆品组合物, 它包含:

A) 至少一种根据权利要求 1-9 中任一项的共聚物, 和

B) 至少一种化妆品可接受的载体。

11. 根据权利要求 10 的组合物, 其中该组分 B) 选自:

i) 水,

ii) 水混溶性有机溶剂,

iii) 油, 脂肪, 蜡,

iv) 与 iii) 不同的、由 C₆-C₃₀-一元羧酸与单-、二-或三元醇形成的酯,

v) 饱和的无环和环状的烃,

vi) 脂肪酸,

vii) 脂肪醇,

viii) 推进剂气体,

和它们的混合物。

12. 根据权利要求 10 或 11 的组合物, 其中该组分 B) 选自:

i) 水,

ii) C₂-C₄-链烷醇,

iii) 油, 脂肪, 蜡,

iv) 与 iii) 不同的、由 C₆-C₃₀-一元羧酸与单-、二-或三元醇形成的酯,

v) 饱和的无环和环状的烃,

vi) 脂肪酸,

vii) 脂肪醇,

viii) 推进剂气体,

和它们的混合物。

13. 根据权利要求 10 或 11 的组合物, 其中该组分 B) 选自:

i) 水,

ii) 乙醇,

iii) 油, 脂肪, 蜡,

iv) 与 iii) 不同的、由 C₆-C₃₀-一元羧酸与单-、二-或三元醇形成的酯,

v) 饱和的无环和环状的烃,

vi) 脂肪酸,

- vii) 脂肪醇,
- viii) 推进剂气体,
- 和它们的混合物。

14. 根据权利要求 10 或 11 的组合物,它包含与组分 A) 和 B) 不同的至少一种添加剂,该添加剂选自化妆品活性成分、乳化剂、表面活性剂、防腐剂、芳香油、增稠剂、发用聚合物、头发和皮肤调理剂、接枝聚合物、水溶性或水可分散的含硅聚合物、光防护剂、漂白剂、凝胶形成剂、护理剂、着色剂、微染剂、鞣剂、染料、颜料、基础剂、湿润剂、上脂剂、胶原、蛋白质水解物、类脂、抗氧化剂、防沫剂、抗静电剂、润肤剂和软化剂。

15. 根据权利要求 10 或 11 的组合物,该组合物是凝胶、泡沫、喷雾剂、摩丝、软膏、霜剂、乳液、悬浮液、洗液、乳剂或糊料的形式。

16. 根据权利要求 10 或 11 的组合物,其中该组合物具有至多 80 重量%的挥发性有机组分比例。

17. 根据权利要求 10 或 11 的组合物,其中该组合物具有至多 55 重量%的挥发性有机组分比例。

18. 根据权利要求 1-9 中任一项的共聚物用于皮肤清洗组合物、皮肤护理和保护组合物、指甲护理组合物、装饰性化妆品的制剂以及头发处理组合物中的用途。

19. 根据权利要求 18 的用途,在头发处理组合物中用作定形剂和 / 或作为调理剂。

20. 根据权利要求 19 的用途,其中所述组合物是发用凝胶、洗发剂、定形泡沫、生发油、喷发胶或发用泡沫的形式。

阴离子甲基丙烯酸乙酯共聚物及其用途

[0001] 叙述

[0002] 本发明涉及共聚物,其包含甲基丙烯酸乙酯、至少一种 α , β -烯属不饱和的含酰胺基的化合物和至少一种单烯属不饱和羧酸,涉及包含至少一种此类共聚物的化妆品和药物组合物,以及涉及这些共聚物的用途。

现有技术

[0003] 具有成膜性能的聚合物可以在药物和化妆品领域中找到不同的用途。

[0004] 在制药业中,它们例如用作固体药物形式的涂层或粘结剂。

[0005] 在化妆品中,具有成膜性能的聚合物尤其用于定形头发,改进头发的结构和头发的成型。它们例如用作用于改进干和润梳理性、触摸手感、光亮和外观的调理剂,以及为头发赋予抗静电性能。对于用作定形树脂的成膜聚合物的要求例如是强保持力(甚至在高大气湿度下),高的挠曲刚度和弹性,从头发上洗掉的能力,在配制剂中的相容性以及用它所处理的头发的令人愉快的感觉。具有复杂的性能谱的产物的提供常常意味着困难性。因此需要用于发用化妆品组合物的成膜聚合物,它能够形成基本上光滑的、无粘性的膜,尤其具有良好的定形作用和同时为头发赋予良好的感觉性质,如弹性、令人愉快的感觉和体积感(volume)。

[0006] 在喷发胶配制剂中,也希望具有良好的气体推进剂相容性、用于低-VOC 配制剂(VOC=挥发性有机化合物)中的适合性、良好的可喷性、在水或水/醇溶剂混合物中的良好溶解度以及良好的洗掉能力。

[0007] 在碱性条件下水溶性的以(甲基)丙烯酸酯为基础的共聚物常常在化妆品领域中用作头发定形组合物。

[0008] EP-A 331994 描述了头发-定形制剂,它包含以下组分的共聚物:a)40-60 重量%的甲基丙烯酸 C_3-C_{12} -烷基酯,b)20-40 重量%的 C_4-C_{10} -N-烷基取代的丙烯酰胺和 c)10-25 重量%的(甲基)丙烯酸。优选使用 a)甲基丙烯酸异丁酯、b)N-叔辛基丙烯酰胺和 c)丙烯酸的共聚物。

[0009] EP-A 491629 描述了包含被中和的四元共聚物的气溶胶制剂,该四元共聚物由以下单体组成:a)4-6 重量%的丙烯酸,b)42-52 重量%的 N-乙烯基吡咯烷酮,c)15-25 重量%的 N-叔丁基丙烯酰胺和 d)20-26 重量%的甲基丙烯酸乙酯。

[0010] DE 2817369 描述了共聚物,其中至少三种单体单元具有甲基丙烯酸结构,其中该共聚物由 22-64mol%的甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯、13-72mol%的甲基丙烯酸甲酯,6-23mol%的甲基丙烯酸和 0-22mol%的至少一种 N-取代的烷基(甲基)-丙烯酰胺组成。

[0011] EP-A 62002 描述了三元共聚物,它通过以下单体的共聚合反应制备:

[0012] a)40-60 重量%的在烷基结构部分中具有 1-4 个碳原子的 N-烷基丙烯酰胺或 N-烷基甲基丙烯酰胺与 b)35-50 重量%的丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1-C_4 -羟烷基酯或优选 C_1-C_4 -烷基酯和 c)3-11 重量%的 α , β -不饱和一元羧酸或二元羧酸。

[0013] DE 3227334 描述了通过以下单体的自由基共聚合反应获得的共聚物:20-75 重量

份的至少一种(甲基)丙烯酸 C_2-C_{20} -烷基酯, 5-50 重量份的至少一种含氮的、中性反应型水溶性单体, 1-25 重量份的至少一种含阳离子基团的单体和 1-25 重量份的至少一种可与 a)、b) 和 c) 共聚合的烯属不饱和 C_3-C_5 -羧酸, 该共聚物在乙醇中在 25℃ 下测量具有 15-75 的根据 Fikentscher 测得的 K 值。

[0014] DE 4223006 描述了头发处理组合物, 它包含作为成膜剂的共聚物, 该共聚物可通过 (a) 30-80 重量% 的丙烯酸或甲基丙烯酸酯(在各情况下它作为均聚物具有大于 20℃ 的玻璃化转变温度) 或丙烯酸和甲基丙烯酸酯的混合物(它们在共聚合中产生具有大于 20℃ 的玻璃化转变温度的共聚物), (b) 5-25 重量% 的丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的混合物和 (c) 10-45 重量% 的 N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺或它们的混合物, 在自由基形成用聚合引发剂存在下的共聚合反应来获得, 并且以游离羧酸基团的形式, 该共聚物具有 10-80 的 K 值(根据 H. Fikentscher 在 1 重量% 浓度的乙醇溶液中在 25℃ 下测定), 其中该共聚物是通过沉淀聚合反应的方法制备的。

[0015] EP-A 805169 描述可通过以下单体的自由基聚合反应获得的共聚物:

[0016] a) 30-72 重量% 的丙烯酸叔丁酯或甲基丙烯酸叔丁酯或它们的混合物,

[0017] b) 10-28 重量% 的丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的混合物, 和

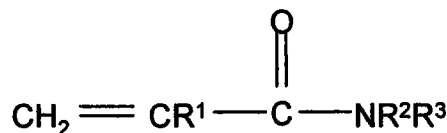
[0018] c) 0-60 重量% 的至少一种其它可自由基共聚的单体。

[0019] 具有申请号 10357486.7 (它在本申请的优先权日还未公开) 的德国专利申请描述了可通过包含以下单体的单体混合物的自由基聚合反应获得的共聚物:

[0020] a) 丙烯酸叔丁基酯和 / 或甲基丙烯酸叔丁基酯,

[0021] b) 以下通式的至少一种 α, β -烯属不饱和的含酰胺的化合物的通式

[0022]



[0023] 其中

[0024] R^1 是 H 或 C_1-C_4 -烷基,

[0025] R^2 和 R^3 彼此独立地是 H 或 C_1-C_4 -烷基, 或 R^2 和 R^3 与和它们键接的氮原子一起也可以是 4- 到 7- 员杂环,

[0026] 前提条件是基团 R^1 、 R^2 和 R^3 的碳原子的总和是至多 4, 和

[0027] c) 丙烯酸。

[0028] EP-A 256458 描述由以下单体的自由基聚合反应获得的用作头发固定剂的共聚物:

[0029] a) 20-60 重量% 的乙基吡咯烷酮,

[0030] b) 20-60 重量% 的在 N 原子上单- 或二烷基化的且在烷基中具有 1-8 个碳原子的丙烯酰胺或它们的混合物,

[0031] c) 5-60 重量% 的在烷基中具有 1-4 个碳原子或在羟烷基中具有 2-4 个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基或羟烷基酯或这些酯的混合物, 或 3-12 重量% 的丙烯酸或甲基丙烯酸, 或 2-48 重量% 的在烷基中具有 1-4 个碳原子和在羟烷基中具有 2-4 个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基或羟烷基酯或这些酯的混合物, 和 3-12 重量% 的丙烯酸或甲基

丙烯酸,其中重量%是以单体的总重量为基础,该共聚物可溶于具有 1-4 个碳原子的低级醇和具有 15-75 的 K 值。

[0032] 越来越严格的环境保护法规和不断加强的生态意识逐渐要求在例如喷发胶中有日益降低份额的挥发性有机组分 (VOC)。

[0033] 根据该 VOC 指标 (溶剂指标), VOC 是挥发性有机化合物,它在 293.15K 下具有 0.01kPa 或更高的蒸气压,和在特殊的使用条件下具有相应的挥发性。

[0034] 在喷发胶中的 VOC 含量基本上是由非水溶剂和推进剂设定的。因此之故,代替非水溶剂,越来越多地寻求使用水作为溶剂。然而,有机溶剂的这一替代与诸多问题有关,特别在喷发胶配方领域中。

[0035] 因此,满足相应 VOC 法规要求的现有技术的上述成膜聚合物的配制剂例如是不可喷雾的或仅仅在进一步稀释之后是可喷雾的并因此在喷发胶中使用时仅仅有有限的适合性。这进而导致所形成的膜有时不具有所需的机械特性和因此对头发有不充分的定形作用和差的保持力。

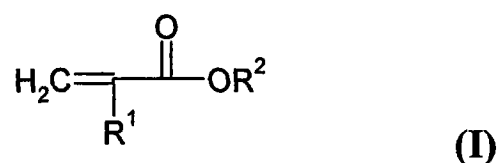
[0036] 对于头发定形树脂的要求例如是在高大气湿度下的强保持力,弹性,从头发上洗掉的良好能力,在配制剂中的相容性,所形成的膜的更大可能的光滑度和低粘性,以及用它处理的头发的令人愉快感觉。对于喷发胶配制剂,用于形成细的喷雾散布面的小液滴的均匀分布也尤其是所希望的。具有复杂的性能谱的产物的提供常常意味着困难性。

[0037] 本发明的目的是提供适合于化妆品低 VOC 制剂的聚合物,它在使用时导致所形成膜的在高大气湿度下的强保持力,从头发上洗掉的良好能力,在低 VOC 配制剂中的相容性,良好的流变性质,如高挠曲刚度和弹性,和最大可能的光滑度和低粘性,以及用它处理的头发的令人愉快的感觉,并且对于在低 VOC 喷发胶制剂中的情况产生良好的喷雾散布面。

[0038] 这一目的是通过提供可由单体混合物 M 的自由基聚合反应获得的共聚物来实现的,该单体混合物包含:

[0039] a) 50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯或 50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯和至少一种通式 I 化合物的混合物

[0040]



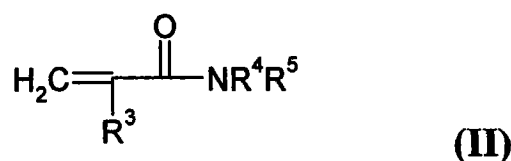
[0041] 其中

[0042] R^1 是 H 或 CH_3 ,

[0043] R^2 是 C_1 - C_4 -烷基,

[0044] b) 3-25 重量%的具有通式 II 的至少一种 α, β -烯属不饱和的含酰胺基的化合物

[0045]



[0046] 其中

[0047] R^3 是 H 或 C_1-C_4 - 烷基,

[0048] R^4 和 R^5 彼此独立地是 H 或 C_1-C_4 - 烷基, 或 R^4 和 R^5 与和它们键接的氮原子一起也可以是 4- 到 7- 员杂环,

[0049] 前提条件是基团 R^3 、 R^4 和 R^5 的碳原子的总和是至多 4,

[0050] c) 15-35 重量%的至少一种单烯属不饱和羧酸,

[0051] d) 0-20 重量%的视合适而使用的不同于 a)、b) 和 c) 的其它可自由基聚合的单体,

[0052] 其中该单体混合物 M 包含至少 20 重量%的甲基丙烯酸乙酯。

[0053] 在下面的文本中, 从丙烯酸和甲基丙烯酸得到的化合物有时简单地表示为对从丙烯酸衍生的化合物增加字节“(甲基)”来提及。

[0054] 对于本发明的目的, 水溶性的单体和聚合物被理解为指在 20°C 下以至少 1g/l 的量溶于水中的单体和聚合物。水可分散性单体和聚合物被理解为指在施加剪切力(例如通过搅拌)的情况下崩解成可分散的颗粒的单体和聚合物。亲水性单体优选是水溶性的或至少水可分散性的。根据本发明的共聚物一般是水溶性的。

[0055] 根据本发明的共聚物适合以特别有利的方式用于化妆品组合物中, 尤其用于头发处理组合物中。它们优选用于产生弹性发型, 兼有强保持力。有利地, 它们另外同时具有良好的气体推进剂相容性, 以及在水中或在水/醇溶剂混合物中的良好溶解度。它们因此能够进行配制得到具有高的气体推进剂含量(VOC 至少 85 重量%)的喷发胶或得到具有低 VOC 值的配制剂(一般不超过 55 重量%, 以组合物的总重量为基础)。在任何情况下, 该喷发胶配制剂的特征在于非常好的可喷性和从头发上洗掉的能力。

[0056] 组分 a)

[0057] 组分 a) 是甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸乙酯和至少一种其它单体的混合物, 该其它单体选自(甲基)丙烯酸甲基酯, 丙烯酸乙酯, 乙基丙烯酸甲基酯, (甲基)丙烯酸正丙基酯, (甲基)丙烯酸异丙基酯, 乙基丙烯酸正丙基酯, 乙基丙烯酸乙基酯, 乙基丙烯酸异丙基酯, (甲基)丙烯酸正丁基酯, 乙基丙烯酸正丁基酯, (甲基)丙烯酸叔丁基酯, 乙基丙烯酸叔丁基酯, (甲基)丙烯酸异丁基酯, 乙基丙烯酸异丁基酯, (甲基)丙烯酸仲丁基酯, 乙基丙烯酸丁基酯。

[0058] 基于用于聚合反应中的单体的总重量, 本发明的共聚物包含至少 50 重量%、优选至少 55 重量%、特别优选至少 60 重量%和至多 80 重量%、优选至多 75 重量%和尤其至多 70 重量%的共聚合形式的组分 a)。

[0059] 作为组分 a), 优选的是甲基丙烯酸乙酯。

[0060] 如果甲基丙烯酸乙酯存在于有其它(甲基)丙烯酸酯作为组分 a) 的混合物中, 则甲基丙烯酸乙酯在所要聚合的全部单体的单体混合物 M 中的份额是至少 20 重量%。

[0061] 组分 b)

[0062] 作为组分 b), 该共聚物包含共聚合形式的至少一种通式 I 的 α , β - 烯属不饱和一元羧酸的酰胺。优选, 在通式 I 的化合物中, 基团 R^2 和 R^3 两者都是 H, 或基团 R^2 和 R^3 中的一个 H 和另一个是 C_1-C_4 - 烷基。

[0063] 优选, 通式 I 的酰胺是从作为 α , β - 烯属不饱和一元羧酸的丙烯酸、甲基丙烯酸或乙基丙烯酸形成的。优选, 组分 b) 选自丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N- 甲基(甲基)丙烯

酰胺, N- 乙基 (甲基) 丙烯酸酰胺, N- 丙基 (甲基) 丙烯酸酰胺, N- 异丙基 (甲基) 丙烯酸酰胺, N- (正丁基) 丙烯酸酰胺, N- (仲丁基) 丙烯酸酰胺, N- (叔丁基) 丙烯酸酰胺, N, N- 二甲基 (甲基) 丙烯酸酰胺, N, N- 二乙基丙烯酸酰胺, N- 丙烯酰基 - 吗啉, N- 丙烯酰基哌嗪, N- (甲基) 丙烯酰基吡咯烷和它们的混合物。

[0064] 优选, 组分 b) 对应于通式 II, 其中 R^4 是 H 和 R^5 是 H 或 C_1-C_4 - 烷基。因此, 优选的是其氮原子携带至少一个氢原子的通式 II 的那些组分 b)。

[0065] 组分 b) 优选选自丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸酰胺、N- 甲基 (甲基) 丙烯酸酰胺、N- 乙基 (甲基) 丙烯酸酰胺、N- 正丙基 (甲基) 丙烯酸酰胺、N- 异丙基 (甲基) 丙烯酸酰胺、N- (正丁基) 丙烯酸酰胺、N- (仲丁基) 丙烯酸酰胺、N- (叔丁基) 丙烯酸酰胺和它们的混合物。

[0066] 组分 b) 进一步优选包含甲基丙烯酸酰胺和 / 或 N- (叔丁基) 丙烯酸酰胺, 或由这些组分中的一种组成, 或由甲基丙烯酸酰胺和 N- (叔丁基) 丙烯酸酰胺的混合物组成。

[0067] 以用于聚合反应的单体的总重量为基础, 根据本发明的共聚物包含至少 2 重量%、优选至少 4 重量%、特别优选至少 7 重量%和至多 25 重量%、优选至多 20 重量%、特别优选至多 16 重量%和特别至多 12 重量%的共聚合形式的组分 b)。

[0068] 组分 c) :

[0069] 以用于聚合反应的单体的总重量为基础, 本发明的共聚物包含至少 15 重量%、优选至少 18 重量%、特别优选至少 20 重量%和至多 35 重量%、优选至多 30 重量%、特别优选至多 27 重量%和特别至多 25 重量%的共聚合形式的作为组分 c) 的至少一种单烯属不饱和羧酸。

[0070] 对于共聚物的制备, 单烯属不饱和羧酸 c) 可以以部分或完全去除质子化形式的使用。它的抗衡离子则优选从以下对于在聚合过程中调节 pH 所述的碱衍生或属于所得聚合物。

[0071] 单烯属不饱和羧酸 c) 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α - 氯丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸和富马酸。组分 c) 进一步包含具有 4-10 个、优选 4-6 个碳原子的单烯属不饱和二羧酸 (例如马来酸) 的半酯, 如马来酸单甲基酯。c) 还包括上述酸的盐, 尤其钠、钾和铵盐。组分 c) 可以以它们本身使用或作为彼此的混合物使用。所给出的重量分数全部指酸形式。

[0072] 组分 c) 优选是选自丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α - 氯丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸和它们的混合物, 特别优选丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的二元混合物, 特别是甲基丙烯酸。

[0073] 本发明优选提供根据本发明的共聚物, 其中组分 c) 由甲基丙烯酸组成或由甲基丙烯酸和至少一种其它单烯属不饱和羧酸的混合物组成。

[0074] 尤其, c) 是甲基丙烯酸或甲基丙烯酸和丙烯酸的混合物。

[0075] 在本发明的优选实施方案中, 甲基丙烯酸与至少一种其它单烯属不饱和羧酸的重量比是至少大于 1, 优选大于 2, 特别优选大于 3。

[0076] 本发明的优选实施方案是可通过单体混合物 M 的自由基聚合反应获得的共聚物, 该单体混合物 M 包含 :

[0077] a) 50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯,

[0078] b) 2-15 重量%的甲基丙烯酰胺, 和

[0079] c) 15-25 重量% 甲基丙烯酸和 1-10 重量% 丙烯酸的混合物。

[0080] 本发明的其它优选实施方案是可通过单体混合物 M 的自由基聚合反应获得的共聚物, 该单体混合物 M 包含:

[0081] a) 50-80 重量% 的甲基丙烯酸乙酯,

[0082] b) 3-25 重量% 的 N-叔丁基丙烯酰胺, 和

[0083] c) 15-30 重量% 的甲基丙烯酸。

[0084] 本发明的其它优选实施方案是可通过单体混合物 M 的自由基聚合反应获得的共聚物, 该单体混合物 M 包含:

[0085] a) 50-80 重量% 的甲基丙烯酸乙酯,

[0086] b) 3-25 重量% 的 N-叔丁基丙烯酰胺, 和

[0087] c) 15-25 重量% 甲基丙烯酸和 1-10 重量% 丙烯酸的混合物。

[0088] 组分 d):

[0089] 本发明的共聚物可以另外包含 0-10 重量% 的共聚合形式的至少一种具有可自由基聚合的 α , β -烯属不饱和双键的化合物。

[0090] 优选, 该组分 d) 每个分子包含阳离子原基团和 / 或阳离子基团。

[0091] 组分 d) 的阳离子原基团和 / 或阳离子基团优选是含氮的基团, 如伯氨基、仲氨基和叔氨基, 和季铵基团。含氮基团优选是叔氨基。优选的是将无电荷形式的化合物 d) 用于聚合反应中。然而, 带电荷形式的使用也是合适的。带电荷的阳离子基团可以例如通过质子化从胺氮产生, 例如用一元羧酸或多元羧酸, 如乳酸或酒石酸, 或无机酸, 如磷酸、硫酸和盐酸。

[0092] 优选, 组分 d) 选自 α , β -烯属不饱和的单-和二羧酸与氨基醇形成的酯 (它可以在胺氮上被单-或二烷基化), α , β -烯属不饱和的单-和二羧酸与具有至少一个伯或仲氨基的二胺所形成的酰胺, N,N-二烯丙基胺, N,N-二烯丙基-N-烷基胺和它们的衍生物, 乙烯基-和烯丙基-取代的氮杂环, 乙烯基-和烯丙基-取代的杂芳族化合物, 和它们的混合物。

[0093] 合适的化合物 d) 是 α , β -烯属不饱和的单和二羧酸与氨基醇形成的酯。优选的氨基醇是 C_2 - C_{12} -氨基醇, 它在胺氮上被 C_1 - C_8 -单-或二烷基化。这些酯的合适酸组分是例如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、马来酸单丁基酯和它们的混合物。优选的是使用丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的混合物。特别优选的化合物 d) 是 (甲基) 丙烯酸 N-甲基氨基乙基酯、(甲基) 丙烯酸 N-乙基氨基乙基酯、(甲基) 丙烯酸 N-(正丙基) 氨基乙基酯、(甲基) 丙烯酸 N-(正丁基) 氨基乙基酯、(甲基) 丙烯酸 N-(叔丁基) 氨基乙基酯、(甲基) 丙烯酸 N,N-二甲基氨基甲基酯、(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-二甲基氨基丙基酯、(甲基) 丙烯酸 N,N-二乙基氨基丙基酯和 (甲基) 丙烯酸 N,N-二甲基氨基环己基酯。尤其, 丙烯酸 N-(叔丁基) 氨基乙基酯和甲基丙烯酸 N-(叔丁基) 氨基乙基酯用作化合物 d)。

[0094] 合适的单体 d) 也可以是上述 α , β -烯属不饱和的单和二羧酸与具有至少一个伯或仲氨基的二胺所形成的酰胺。优选的是具有一个叔氨基和一个伯或仲氨基的二胺。作为单体 e), 优选的是使用 N-[2-(二甲基氨基) 乙基] 丙烯酰胺、N-[2-(二甲基氨基) 乙

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) 丙基] 甲基丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基) 丁基] 丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基) 丁基] 甲基丙烯酰胺、N-[2-(二乙基氨基) 乙基] 丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基) 环己基]- 丙烯酰胺和 N-[4-(二甲基氨基) 环己基] 甲基丙烯酰胺。

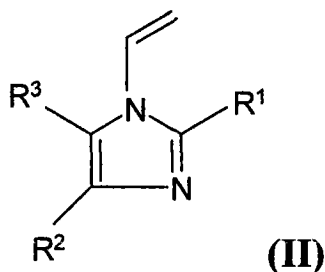
[0095] 特别优选的是使用 N-[3-(二甲基氨基) 丙基] 丙烯酰胺和 / 或 N-[3-(二甲基氨基) 丙基] 甲基丙烯酰胺。

[0096] 合适的单体 d) 还可以是 N,N- 二烯丙基胺和 N,N- 二烯丙基 -N- 烷基胺和它们的酸加成盐。这里的烷基优选是 C_1 - C_{24} - 烷基。例如, 优选的是 N,N- 二烯丙基 -N- 甲基胺。

[0097] 合适的单体 d) 也可以是乙烯基 - 和烯丙基 - 取代的氮杂环, 如 N- 乙烯基咪唑, N- 乙烯基咪唑衍生物, 例如 N- 乙烯基 -2- 甲基咪唑, 乙烯基 - 和烯丙基 - 取代的杂芳族化合物, 如 2- 和 4- 乙烯基吡啶、2- 和 4- 烯丙基吡啶, 和它们的盐。

[0098] 合适的单体 d) 也可以是通式 (II) 的 N- 乙烯基咪唑, 其中 R^1 - R^3 是氢、 C_1 - C_4 - 烷基或苯基

[0099]



[0100] 通式 (II) 的化合物的例子在下面的表 1 中给出 :

[0101] 表 1

[0102]

R^1	R^2	R^3
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H

R ¹	R ²	R ³
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph

[0103] Me = 甲基

[0104] Ph = 苯基

[0105] 特别优选的是选自以下的组分 d) 的化合物：(甲基)丙烯酸 N-(叔-丁基氨基)乙基酯，(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯，N-[3-(二甲基氨基)丙基](甲基)丙烯酰胺，乙烯基咪唑，和它们的混合物。

[0106] 根据本发明的共聚物包含至多 10 重量%、特别优选至多 7 重量%、尤其至多 5 重量%的共聚合形式的至少一种单体 d)，基于用于聚合反应的单体的总重量。如果使用单体 d)，则它优选以至少 0.5 重量%、特别优选至少 2 重量%和特别至少 3 重量%的量使用。

[0107] 在优选的实施方案中，根据本发明的共聚物包含共聚合形式的：a) 甲基丙烯酸乙酯，b) 甲基丙烯酰胺和 / 或 N-(叔丁基)丙烯酰胺，c) 甲基丙烯酸或甲基丙烯酸和丙烯酸的混合物，和如果合适的话其它单体 d)，该单体 d) 选自 N-[3-(二甲基氨基)丙基](甲基)-丙烯酰胺、甲基丙烯酸 N-(叔丁基)氨基乙基酯、乙烯基咪唑和它们的混合物。

[0108] 本发明的优选实施方案是包含以下单体的共聚物：

[0109] a) 60-75 重量%的甲基丙烯酸乙酯，

[0110] b) 7-15 重量%的至少一种化合物 b)，

[0111] c) 18-27 重量%的至少一种化合物 c)，和

[0112] d) 0-15 重量%的至少一种化合物 d)。

[0113] 本发明的其它优选实施方案是包含以下单体的共聚物：

[0114] a) 60-70 重量%的甲基丙烯酸乙酯，

[0115] b) 8-12 重量%的至少一种化合物 b)，

[0116] c) 20-25 重量%的至少一种化合物 c)，和

[0117] d) 0-10 重量%的至少一种化合物 d)。

[0118] 本发明的其它优选实施方案是包含以下单体的共聚物：

[0119] a) 50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯，

[0120] b) 2-15 重量%的甲基丙烯酰胺，

[0121] c) 15-25 重量%的甲基丙烯酸和 1-10 重量%的丙烯酸。

[0122] 本发明的其它优选实施方案是包含以下单体的共聚物：

[0123] a) 50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯，

[0124] b) 3-25 重量%的 N-(叔丁基) 丙烯酰胺，

[0125] c) 15-30 重量%的甲基丙烯酸。

[0126] 本发明的其它优选实施方案是包含以下单体的共聚物：

[0127] a) 50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯，

[0128] b) 3-25 重量%的 N-(叔丁基) 丙烯酰胺，

[0129] c) 15-25 重量%的甲基丙烯酸和 1-10 重量%的丙烯酸。

[0130] 本发明的其它优选实施方案是包含以下单体的共聚物：

[0131] a) 50-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯，

[0132] b) 3-25 重量%的 N-(叔丁基) 丙烯酰胺，

[0133] c) 15-30 重量%的甲基丙烯酸和

[0134] d) 1-7 重量%的选自以下这些中的单体：N-[3-(二甲基氨基) 丙基] (甲基) 丙烯酰胺，甲基丙烯酸 N-(叔丁基) 氨基乙基酯，乙烯基咪唑，和它们的混合物。

[0135] 根据本发明的共聚物可以另外包含共聚合形式的、与组分 a) 到 d) 不同并且可与其可共聚的单体 e)。

[0136] 组分 e) 优选地选自 α ， β -烯属不饱和单-和二羧酸与 C_1 - C_{30} -链烷醇和 C_1 - C_{30} -链烷二醇形成的酯， α ， β -烯属不饱和的单-和二羧酸与具有伯或仲氨基的 C_2 - C_{30} -氨基醇形成的酰胺，N-乙烯基内酰胺，饱和一元羧酸的 N-乙烯基酰胺， α ， β -烯属不饱和一元羧酸和它的 N-烷基和 N,N-二烷基衍生物的伯酰胺，乙烯醇和烯丙醇与 C_1 - C_{30} -一元羧酸形成的酯，乙烯基醚，乙烯基芳烃，乙烯基卤，偏二卤乙烯， C_1 - C_8 -单烯烃，具有至少两个共轭双键的非芳族烃和它们的混合物。

[0137] 适合作为单体 e) 的 N-乙烯基内酰胺是未被取代的 N-乙烯基内酰胺和 N-乙烯基内酰胺衍生物，该衍生物可以具有例如一个或多个 C_1 - C_6 -烷基取代基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等等。这些包括例如 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基哌啶酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基-5-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-5-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-6-甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-6-乙基-2-哌啶酮、N-乙烯基-7-甲基-2-己内酰胺、N-乙烯基-7-乙基-2-己内酰胺等等。

[0138] 在优选的实施方案中，根据本发明的共聚物不包含共聚合形式的 N-乙烯基内酰胺。

[0139] 适合作为单体 e) 的 N-乙烯基酰胺化合物例如是 N-乙烯基-甲酰胺、N-乙烯基-N-甲基甲酰胺、N-乙基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、N-乙烯基-N-乙基乙酰胺、N-乙烯基丙酰胺、N-乙烯基-N-甲基丙酰胺和 N-乙烯基丁酰胺。在优选的实施方案中，根据本发明的共聚物不包含共聚合形式的 N-乙烯基酰胺化合物。

[0140] 合适的附加单体 e) 也可以是丙烯酸 2-羟乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、乙基

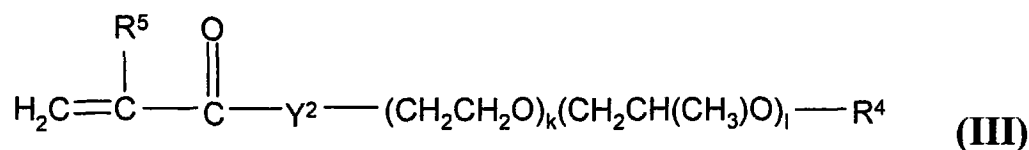
丙烯酸 2- 羟乙基酯、丙烯酸 2- 羟丙基酯、甲基丙烯酸 2- 羟丙基酯、丙烯酸 3- 羟丙基酯、甲基丙烯酸 3- 羟丙基酯、丙烯酸 3- 羟丁基酯、甲基丙烯酸 3- 羟基丁基酯、丙烯酸 4- 羟丁基酯、甲基丙烯酸 4- 羟基丁基酯、丙烯酸 6- 羟基己基酯、甲基丙烯酸 6- 羟基己基酯、丙烯酸 3- 羟基 -2- 乙基己基酯和甲基丙烯酸 3- 羟基 -2- 乙基己基酯。

[0141] 合适的附加单体 e) 也可以是 2- 羟乙基丙烯酰胺、2- 羟乙基甲基丙烯酰胺、2- 羟乙基乙基丙烯酰胺、2- 羟丙基丙烯酰胺、2- 羟丙基甲基丙烯酰胺、3- 羟丙基丙烯酰胺、3- 羟丙基甲基丙烯酰胺、3- 羟丁基丙烯酰胺、3- 羟丁基甲基丙烯酰胺、4- 羟丁基丙烯酰胺、4- 羟丁基甲基丙烯酰胺、6- 羟基己基丙烯酰胺、6- 羟基己基甲基丙烯酰胺、3- 羟基 -2- 乙基己基丙烯酰胺和 3- 羟基 -2- 乙基己基甲基丙烯酰胺。

[0142] 合适的单体 e) 也可以是聚醚丙烯酸酯, 对于本发明的目的, 它一般被理解为指 α , β - 烯属不饱和单 - 和二羧酸与聚醚多元醇形成的酯。合适的聚醚多元醇是具有末端羟基和包含醚键的线性或支化物质。通常, 它们具有在约 150-20000 范围内的分子量。合适的聚醚多元醇是聚(亚烷基) 二醇, 如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃和氧化烯共聚物。用于制备氧化烯共聚物的合适氧化烯是例如环氧乙烷、环氧丙烷、表氯醇、1,2- 和 2,3- 环氧丁烷。氧化烯共聚物可以包含无规分布或嵌段形式的共聚合氧化烯单元。优选的是环氧乙烷 / 环氧丙烷共聚物。

[0143] 作为组分 e), 优选的是通式 III 的聚醚丙烯酸酯

[0144]



[0145] 其中

[0146] 氧化烯单元的顺序是任意的,

[0147] k 和 l 彼此独立地是 0-1000 的总数, k 和 l 的总和是至少 5,

[0148] R^4 是氢, C_1 - C_{30} - 烷基或 C_5 - C_8 - 环烷基,

[0149] R^5 是氢或 C_1 - C_8 - 烷基,

[0150] Y^2 是 O 或 NR^6 , 其中 R^6 是氢、 C_1 - C_{30} - 烷基或 C_5 - C_8 - 环烷基。

[0151] 优选, k 是 1-500、尤其 3-250 的整数。优选, l 是 0-100 的整数。

[0152] 优选, R^5 是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基或正己基, 尤其是氢、甲基或乙基。

[0153] 优选, 在通式 II 中的 R^4 是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、正戊基、正己基、辛基、2- 乙基己基、癸基、月桂基、棕榈基或硬脂基。

[0154] 优选, 在通式 HI 中的 Y^2 是 O 或 NH。

[0155] 合适的聚醚丙烯酸酯 e) 是例如上述 α , β - 烯属不饱和单 - 和 / 或二羧酸和它的酰氯、酰胺和酸酐与聚醚多元醇形成的缩聚产物。合适的聚醚多元醇可以通过环氧乙烷、1,2- 环氧丙烷和 / 或表氯醇与起始剂分子 (如水或短链醇 R^4 -OH) 进行反应来容易地制备。氧化烯可以单独地、一个接着一个交替地或作为混合物来使用。聚醚丙烯酸酯 e) 可以本身使用或在用于制备根据本发明所用的聚合物的混合物中使用。

[0156] 合适的附加单体 e) 是与甲基丙烯酸乙酯不同的 α , β - 烯属不饱和单 - 和二羧

酸的酯,例如(甲基)丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸正丙基酯、(甲基)丙烯酸异丙基酯、乙基丙烯酸正丙基酯、乙基丙烯酸乙基酯、乙基丙烯酸异丙基酯、(甲基)丙烯酸正丁基酯、乙基丙烯酸正丁基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基酯、乙基丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸异丁基酯、乙基丙烯酸异丁基酯、(甲基)丙烯酸仲丁基酯、乙基丙烯酸丁基酯、(甲基)丙烯酸 2-戊基酯、(甲基)丙烯酸 3-戊基酯、丙烯酸异戊基酯、丙烯酸新戊基酯、(甲基)丙烯酸正辛基酯、(甲基)丙烯酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、(甲基)丙烯酸乙基己基酯、(甲基)丙烯酸正壬基酯、(甲基)丙烯酸正癸基酯、(甲基)丙烯酸正十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸棕榈基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十四碳烯基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、(甲基)丙烯酸三十烷基酯、(甲基)丙烯酸棕榈油基酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸亚油基酯、(甲基)丙烯酸亚麻基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、丙烯酸苯氧基乙基酯、丙烯酸叔丁基环己基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸脲基酯、(甲基)丙烯酸四氢化糠基酯和它们的混合物。

[0157] 优选的单体 e) 是 α , β -烯属不饱和单-和二羧酸与 C_1 - C_4 -链烷醇形成的酯。

[0158] 合适的附加单体 e) 也可以是 N-(正丁基)甲基丙烯酰胺、N-(仲丁基)甲基丙烯酰胺、N-(叔丁基)甲基丙烯酰胺、N-(正戊基)(甲基)丙烯酰胺、N-(正己基)(甲基)丙烯酰胺、N-(正庚基)(甲基)丙烯酰胺、N-(正辛基)(甲基)丙烯酰胺、N-(叔辛基)(甲基)丙烯酰胺、N-(1,1,3,3-四甲基丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-乙基己基(甲基)丙烯酰胺、N-(正壬基)(甲基)丙烯酰胺、N-(正癸基)(甲基)丙烯酰胺、N-(正十一烷基)(甲基)丙烯酰胺、N-十三烷基(甲基)丙烯酰胺、N-肉豆蔻基(甲基)丙烯酰胺、N-十五烷基(甲基)丙烯酰胺、N-棕榈基(甲基)丙烯酰胺、N-十七烷基(甲基)丙烯酰胺、N-十九烷基(甲基)丙烯酰胺、N-二十烷基(甲基)丙烯酰胺、N-二十二烷基(甲基)丙烯酰胺、N-二十四碳烯基(甲基)丙烯酰胺、N-二十六烷基(甲基)丙烯酰胺、N-三十烷基(甲基)丙烯酰胺、N-棕榈油基(甲基)丙烯酰胺、N-油基(甲基)丙烯酰胺、N-亚油基(甲基)丙烯酰胺、N-亚麻基(甲基)丙烯酰胺、N-硬脂基(甲基)丙烯酰胺、N-月桂基(甲基)丙烯酰胺。

[0159] 合适的附加单体 e) 也可以是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯和它们的混合物。

[0160] 合适的附加单体 e) 也可以是乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯和它们的混合物。

[0161] 上述的附加单体 e) 可以单个使用或以任何所需混合物的形式使用。

[0162] 根据本发明的共聚物包含至多 10 重量%、特别优选至多 7 重量%、尤其至多 5 重量%的共聚合形式的至少一种单体 e), 基于用于聚合反应的单体的总重量。如果使用单体 e), 则它优选以至少 0.5 重量%、尤其优选至少 2 重量%和尤其至少 3 重量%的量使用。

[0163] 交联剂 f)

[0164] 如果需要的话,本发明的共聚物可以包含共聚合形式的至少一种交联剂,即具有两个或两个以上烯属不饱和的非共轭双键的化合物。

[0165] 优选,交联剂是以 0.01-3 重量%,特别优选 0.1-2 重量%的量使用,以用于聚合反应中的单体的总重量为基础。

[0166] 合适的交联剂 f) 是例如至少二元醇的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯丙基醚或乙烯基醚。母体醇的 OH 基团在这里可以被完全或部分地醚化或酯化;然而,该交联剂包含至少两个烯属不饱和基团。

[0167] 母体醇的例子是二元醇,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-甲基戊烷-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-环己烷二醇、1,4-环己烷二醇、1,4-双(羟甲基)环己烷、羟基新戊酸新戊二醇单酯、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,2-双[4-(2-羟丙基)苯基]丙烷、二甘醇、三甘醇、四甘醇、双丙甘醇、三丙甘醇、四丙甘醇、3-硫代戊烷-1,5-二醇,以及在各情况下具有 200-10,000 分子量的聚乙二醇、聚丙二醇和聚四氢呋喃。除了环氧乙烷和/或环氧丙烷的均聚物之外,还有可能使用环氧乙烷或环氧丙烷的嵌段共聚物或包含所引入形式的环氧乙烷和环氧丙烷基团的共聚物。具有多于两个 OH 基团的母体醇的例子是三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、1,2,5-戊烷三醇、1,2,6-己烷三醇、三乙氧基氰脲酸、脱水山梨糖醇、糖(如蔗糖、葡萄糖、甘露糖)。多元醇当然也可以在与环氧乙烷或环氧丙烷反应之后使用,分别作为相应的乙氧基化物或丙氧基化物。该多元醇也可以首先通过与表氯醇反应而被转化成相应的缩水甘油醚。

[0168] 其它合适的交联剂 f) 是一元不饱和醇的乙烯基酯或该一元不饱和醇与烯属不饱和和 C_3-C_6 -羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸)形成的酯。此类醇的例子是烯丙醇、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-9-十八碳烯-1-醇。然而还有可能用多元羧酸来酯化该一元不饱和醇,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。

[0169] 其它合适的交联剂 f) 是不饱和羧酸与上述多元醇形成的酯,例如油酸、巴豆酸、肉桂酸或 10-十一碳烯酸。

[0170] 其它合适的交联剂 f) 是脲烷二丙烯酸酯和脲烷多丙烯酸酯,它们是可以商购的,例如以商品名 **Laromer®**。

[0171] 合适的交联剂 f) 也可以是具有至少两个双键的直链或支化的,线性或环状的、脂肪族或芳族的烃,对于脂肪族烃的情况,它不必是共轭的,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、三乙烯基环己烷或具有 200-20000 的分子量的聚丁二烯。

[0172] 其它合适的交联剂 f) 是至少双官能胺的丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和 N-烯丙基胺。此类胺是例如 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。同样合适的是烯丙基胺和不饱和羧酸的酰胺,如以上所述的丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或至少二元羧酸。

[0173] 三烯丙基胺和三烯丙基单烷基铵盐,例如三烯丙基甲基铵的氯化物或甲基硫酸盐,也是合适的交联剂 f)。

[0174] 也合适的是尿素衍生物、至少双官能化酰胺、氰尿酸酯或脲烷的 N- 乙烯基化合物,例如脲、亚乙基脲、亚丙基脲或酒石酰二苯胺的 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。

[0175] 其它合适的交联剂 f) 是二乙烯基二噁烷、四烯丙基硅烷或四乙烯基硅烷。

[0176] 当然还有可能使用上述化合物 f) 的混合物。优选的是使用水溶性的交联剂 f)。

[0177] 特别优选使用的交联剂 f) 是例如亚甲基双丙烯酰胺,三烯丙基胺和三烯丙基烷基铵盐,二乙烯基咪唑,季戊四醇三烯丙基醚, N, N' - 二乙烯基亚乙基脲,多元醇与丙烯酸或甲基丙烯酸酯的反应产物,聚氧化烯的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯,或已经与环氧乙烷和 / 或环氧丙烷和 / 或表氯醇反应的多元醇。

[0178] 非常特别优选的交联剂 f) 是季戊四醇三烯丙基醚,亚甲基双丙烯酰胺, N, N' - 二乙烯基亚乙基脲,三烯丙基胺和三烯丙基单烷基铵盐,以及甘醇、丁二醇、三羟甲基丙烷或甘油的丙烯酸酯,或已与环氧乙烷和 / 或表氯醇反应的甘醇、丁二醇、三羟甲基丙烷或甘油的丙烯酸酯。

[0179] 本发明的优选实施方案是可通过单体混合物 M 的自由基聚合反应获得的共聚物,该单体混合物 M 包含:

[0180] a) 40-80 重量%的甲基丙烯酸乙酯,

[0181] b) 5-20 重量%的甲基丙烯酰胺和 / 或 N-(叔丁基)丙烯酰胺,

[0182] c) 15-30 重量%的甲基丙烯酸或甲基丙烯酸和丙烯酸的混合物,

[0183] d) 0-10 重量%的 N-[3-(二甲基氨基)丙基](甲基)丙烯酰胺。

[0184] 本发明的特别优选的实施方案是可通过单体混合物 M 的自由基聚合反应获得的共聚物,该单体混合物 M 包含:

[0185] a) 60-70 重量%的甲基丙烯酸乙酯,

[0186] b) 7-15 重量%的甲基丙烯酰胺

[0187] c) c1) 12-18 重量%的甲基丙烯酸

[0188] c2) 4-9 重量%的丙烯酸,

[0189] d) 1-3 重量%的 N-[3-(二甲基氨基)丙基](甲基)丙烯酰胺。

[0190] 共聚物的制备

[0191] 根据本发明的共聚物可以例如通过溶液聚合、沉淀聚合、悬浮聚合或乳液聚合法制备。此类方法对于所属技术领域的人员原则上是已知的。优选的是利用溶液聚合法制备。

[0192] 聚合反应的优选溶剂是含水溶剂,如水和与水混溶性溶剂的混合物,例如醇类,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,和二醇类,如乙二醇、丙二醇和丁二醇,和二元醇的甲基或乙基醚,二甘醇,三甘醇,数均分子量至多约 3000 的聚乙二醇,甘油和二噁烷。聚合反应特别优选在水中或在水 / 醇混合物中进行,例如在水 / 乙醇混合物中进行。

[0193] 聚合反应一般在由于所用单体引起的 pH 下进行。如果至少一种 N- 乙烯基内酰胺用于聚合反应 (= 组分 e)), 则聚合反应介质的 pH 优选被调节到 5-8、优选 6-7 的值。理想的是在整个聚合反应中将 pH 保持在这一范围内。在聚合反应之前、过程中或之后适用于调节 pH 的一般是全部无机或有机碱 (和如果合适的酸), 尤其除了可能的成盐之外不与单体

反应的那些。合适的碱例如是碱金属和碱土金属的氢氧化物,氨,以及伯、仲和叔胺,如三乙基胺,和氨基醇类,如三乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺或 2-氨基-2-甲基丙醇。为了调节该 pH,优选的是使用至少一种叔胺,尤其选自 N,N-二甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺和它们的混合物。如果为了聚合反应而使用至少一种 N-乙烯基内酰胺(=组分 e)),则聚合反应介质的 pH 优选通过使用 N,N-二甲基乙醇胺来调节。

[0194] 聚合反应温度优选是在约 30-120℃ 范围内,特别优选 40-100℃ 范围内。聚合反应通常是在大气压力下进行,虽然它也可以在减压或升高的压力下进行。合适的压力范围是在 1 和 5 巴之间。

[0195] 对于共聚合反应,单体可以通过使用可形成自由基的引发剂来聚合。

[0196] 这里可以使用的自由基聚合反应应用引发剂是通常用于此目的的过氧和/或偶氮化合物,例如碱金属或铵的过二硫酸盐,过氧化二乙酰,过氧化二苯甲酰,过氧化琥珀酰,二叔丁基过氧化物,过苯甲酸叔丁基酯,过新戊酸叔丁基酯,过氧-2-乙基己酸叔丁基酯,过马来酸叔丁基酯,氢过氧化枯烯,过氧二氨基甲酸二异丙基酯,双-(邻-甲苯基)过氧化物,过氧化二癸酰,过氧化二辛酰,过氧化二月桂酰,过异丁酸叔丁基酯,过乙酸叔丁基酯,过氧化二-叔戊基,叔丁基氢过氧化物,偶氮二异丁腈,2,2'-偶氮双(2-脞基丙烷)盐酸盐(V50,从 Wako Pure Chemicals Industries, Ltd. 商购),或 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。也合适的是引发剂混合物或氧化还原引发剂体系例如抗坏血酸/硫酸亚铁(II)/过二硫酸钠,叔丁基氢过氧化物/亚硫酸钠,叔丁基氢过氧化物/羟基甲烷亚磺酸钠, H_2O_2/CuI 。

[0197] 为了调节分子量,聚合反应可以在至少一种调节剂存在下进行。可以使用的调节剂是所属技术领域的专业人员已知的常规化合物例如含硫化合物,例如巯基乙醇,巯基乙酸 2-乙基己基酯,巯基乙酸或十二烷基硫醇,和三溴氯甲烷或对于所得聚合物的分子量有调节作用的其它化合物。优选的调节剂是半胱氨酸。

[0198] 为了获得具有低残留单体含量的尽可能纯的聚合物,在聚合反应(主要的聚合反应)之后接着进行后聚合反应步骤。后聚合反应可以在与主要的聚合反应所用的相同的引发剂体系或不同的引发剂体系存在下进行。优选,该后聚合反应是在与主要聚合反应相同的温度下,优选在更高的温度下进行。如果需要的话,反应混合物可以在聚合反应之后或在第一个和第二个聚合步骤之间进行蒸汽抽提或进行蒸汽蒸馏。

[0199] 聚合反应一般在由于所使用的单体引起的 pH 下进行。对于聚合反应,如果使用至少一种 N-乙烯基内酰胺(=组分 e)),则聚合反应介质的 pH 优选被调节到 5-8、优选 6-7 的值。理想的是在整个聚合反应中将 pH 保持在这一范围内。在聚合反应之前、过程中或之后适用于调节 pH 的一般是全部无机或有机碱(和如果合适的酸),尤其除了可能的成盐之外不与单体反应的那些。合适的中和剂描述如下。

[0200] 如果在该聚合物的制备中使用有机溶剂,则有机溶剂可以通过所属技术领域的专业人员已知的常规方法除去,例如在减压下蒸馏。

[0201] 中和

[0202] 另外,所存在的聚合物可以被部分或完全地中和。对于尤其在头发化妆品制剂中使用聚合物,部分或完全中和是有利的。

[0203] 在优选实施方案中,聚合物被中和到例如至少 10%,优选到至少 30%,进一步优选到至少 40%,特别优选到至少 50%,非常特别优选到至少 70%和特别到至少 95%。

[0204] 在特别优选的实施方案中, 聚合物被中和到至少 99%。最优选地, 中和率是至少 100%。

[0205] 如果中和剂是以大于当量的用量使用则是更理想的, 当量被理解为指为了中和聚合物的全部可中和的基团所需要的量。

[0206] 该中和还可以用以下物质来进行:

[0207] - 在链烷醇基团中具有 2-5 个碳原子的单-、二- 或三链烷醇胺, 如果合适的话它是醚化了的形式, 例如单-、二- 和三乙醇胺, 单-、二- 和三- 正丙醇胺, 单-、二- 和三- 异丙醇胺, 2- 氨基-2- 甲基丙醇和二 (2- 甲氧基乙基) 胺,

[0208] - 具有 2-5 个碳原子的链烷二醇胺, 例如 2- 氨基-2- 甲基丙烷-1,3- 二醇和 2- 氨基-2- 乙基丙烷-1,3- 二醇, 或

[0209] - 具有总共 5-10 个碳原子的伯、仲或叔烷基胺, 例如 N, N- 二乙基丙基胺或 3- 二乙基氨基-1- 丙基胺。

[0210] 用于中和的合适碱金属氢氧化物主要是氢氧化钠或氢氧化钾和氢氧化铵。

[0211] 良好的中和结果常常用 2- 氨基-2- 甲基丙醇、三异丙醇胺、2- 氨基-2- 乙基丙烷-1,3- 二醇、N, N- 二甲氨基乙醇或 3- 二- 乙基氨基-1- 丙基胺获得。

[0212] 在根据本发明的制剂和组合物中也适合于中和该聚合物的尤其是包含氨基的硅聚合物。包含氨基的合适硅聚合物是例如 WO 97/32917 的聚硅氧烷-氨基聚氧化烯嵌段共聚物, 产品 **Silsoft®** A-843 (DimethiconeBisamino Hydroxypropyl Copolyol) 和 **Silsoft®** A-858 (Trimethylsilyl Amodi methicone Copolymer) (两者都从 Witco 获得)。进一步合适的是 EP-A 1035144 的中和聚合物和尤其根据 EP-A 1035144 的权利要求 12 的含聚硅氧烷的中和聚合物。

[0213] 所获得的液体聚合物组合物可以通过各种干燥法被转化成粉末形式, 例如喷雾干燥、流化喷雾干燥、转鼓式干燥或冷冻干燥法。优选的是使用喷雾干燥。以这种方法获得的干燥聚合物粉末通过分别地溶解或再分散在水中而再次被转化成水溶液或水分散体。粉末状共聚物的优点是有更好的可储存性, 更简单的运输选择并且一般显示出较低的微生物侵蚀倾向。

[0214] 化妆品和药物组合物

[0215] 如上所述的共聚物特别适合于制备化妆品和药物组合物。它们在这里例如用作在身体护理用的制剂中的聚合物成膜剂, 这包括它们在用于角蛋白表面如皮肤、头发、指甲的化妆品制剂中以及护口制剂中的应用。它们可以普遍地使用和被配制到非常宽范围的化妆品制剂中, 并且与通常的组分相容。尤其, 根据本发明的共聚物适合于制备发用化妆品组合物。与现有技术中已知的通常聚合物相比, 它们理想地适合于产生弹性发型兼有强保持力 (甚至在高的大气湿度下)。本发明共聚物的特征也在于良好的气体推进剂相容性, 在水或水/醇溶剂混合物中的良好溶解度, 用于低-VOC 配制剂中的适合性以及良好的被洗掉的能力。另外, 它们通常也具有良好的调理性能, 即它们在感觉性质如触感、容积、手感等上来改进用它所处理的头发。以本发明共聚物为基础的喷发胶配制剂的特征在于良好的流变性质和良好的可喷性。

[0216] 化妆品或药物学上可接受的载体 B)

[0217] 本发明的组合物具有化妆品或药物学上可接受的载体 B), 其选自:

- [0218] i) 水,
- [0219] ii) 水混溶性有机溶剂, 优选 C_2 - C_4 - 链烷醇, 尤其是乙醇,
- [0220] iii) 油, 脂肪, 蜡,
- [0221] iv) 与 iii) 不同的、由 C_6 - C_{30} - 一元羧酸与单 -、二 - 或三元醇形成的酯,
- [0222] v) 饱和的无环和环状烃,
- [0223] vi) 脂肪酸,
- [0224] vii) 脂肪醇,
- [0225] viii) 推进剂气体和它们的混合物。

[0226] 根据本发明的组合物具有例如油或脂肪组分 B), 其选自: 低极性的烃, 如矿物油; 线性饱和烃类, 优选具有多于 8 个碳原子, 如十四烷、十六烷、十八烷等等; 环状烃, 如十氢萘; 支链烃; 动植物油; 蜡; 蜡酯; 凡士林; 酯, 优选脂肪酸的酯, 例如 C_1 - C_{24} - 一元醇与 C_1 - C_{22} - 一元羧酸形成的酯, 如异硬脂酸异丙基酯、肉豆蔻酸正丙基酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸正丙基酯、棕榈酸异丙酯、棕榈酸二十六烷基酯、棕榈酸二十八烷基酯、棕榈酸三十烷基酯、棕榈酸三十二烷基酯、棕榈酸三十四烷基酯、硬脂酸二十六烷基酯、硬脂酸二十八烷基酯、硬脂酸三十烷基酯、硬脂酸三十二烷基酯、硬脂酸三十四烷基酯; 水杨酸酯, 比如 C_1 - C_{10} - 水杨酸酯, 例如水杨酸辛基酯; 苯甲酸酯, 比如苯甲酸 C_{10} - C_{15} - 烷基酯、苯甲酸苄酯; 其它化妆品用酯, 如脂肪酸三甘油酯、丙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯、乳酸 C_{10} - C_{15} - 烷基酯等等, 和它们的混合物。

[0227] 合适的聚硅氧烷油 B) 是例如线性聚二甲基硅氧烷, 聚(甲基-苯基硅氧烷), 环状硅氧烷和它们的混合物。聚二甲基硅氧烷和聚(甲基苯基硅氧烷)的数均分子量优选是在约 1000-150000g/mol 范围内。优选的环状硅氧烷具有 4- 至 8- 员环。合适的环状硅氧烷例如以名称 cyclomethicone(环甲基硅氧烷)商购。

[0228] 优选的油或脂肪组分 B) 选自链烷烃和链烷烃油; 凡士林; 天然的油脂, 如蓖麻油、豆油、花生油、橄榄油、向日葵油、芝麻油、鳄梨油、可可脂、杏仁油、桃油、蓖麻油、鱼肝油、猪脂、鲸脑油、鲸蜡、鲸油、麦胚油、昆士兰果油、月见草油、霍霍巴油; 脂肪醇, 如月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、油醇、鲸蜡醇; 脂肪酸, 如肉豆蔻酸、硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸和与它们不同的饱和的、不饱和的和取代的脂肪酸; 蜡, 如蜂蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、鲸脑油, 以及上述油脂组分的混合物。

[0229] 合适的化妆品和药物学上相容的油脂组分 B) 已描述在卡尔-海因茨施拉德(Karl-Heinz Schrader), Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika[化妆品的基本原理和配方], 第二版, Verlag Hüthig, Heidelberg, 第 319-355 页, 因此被引入这里供参考。

[0230] 合适的亲水性载体 B) 选自水, 优选具有 1-8 个碳原子的一元、二元或多元醇, 如乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 丙二醇, 甘油, 山梨糖醇, 等等。

[0231] 根据本发明的化妆品组合物可以是皮肤化妆品, 头发化妆品, 皮肤、卫生保健或药物组合物。由于它们的成膜性能, 如上所述的共聚物尤其适合作为头发和皮肤化妆品的添加剂。

[0232] 优选, 根据本发明的组合物是喷发胶、凝胶、泡沫体、软膏、乳油、乳液、悬浮液、洗液、乳剂或糊料的形式。如果需要的话, 也可以使用脂质体或微球体。

[0233] 在本发明的优选实施方案中, 组合物具有至多 80 重量%, 优选至多 55 重量%和尤

其至多 30 重量%的挥发性有机组分的含量。优选的主题因此是对应于低-VOC 标准（即 VOC-80 和 VOC-55 标准）的组合物。

[0234] 根据本发明的化妆品或药物学上的活性组合物可以另外包含化妆品和 / 或皮肤学上的活性成分和助剂。

[0235] 优选,根据本发明的化妆品组合物包含至少一种以上定义的共聚物（=组分 A）、至少一种以上定义的载体 B）和至少一种与前面这些不同的成分,该成分选自化妆品活性成分、乳化剂、表面活性剂、防腐剂、芳香油、增稠剂、发用聚合物、头发和皮肤调理剂、接枝聚合物、水溶性或水可分散的含硅聚合物、光防护剂、漂白剂、凝胶形成剂、护理剂、着色剂、微染剂（tinting agents）、鞣剂、染料、颜料、基础剂、湿润剂、上脂剂（regreasing agents）、胶原、蛋白质水解物、类脂、抗氧化剂、防沫剂、抗静电剂、润肤剂和软化剂。

[0236] 增稠剂

[0237] 在该配制剂中的常规增稠剂是交联的聚丙烯酸和它们的衍生物,多糖和它们的衍生物,如黄原酸胶、冻琼脂、藻酸盐或纤基乙酸钠,纤维素衍生物,例如羧甲基纤维素或羧基羧甲基纤维素,脂肪醇,甘油一酸酯和脂肪酸,聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮。优选使用非离子性的增稠剂。

[0238] 化妆品和 / 或皮肤学上的活性成分

[0239] 合适的化妆品和 / 或皮肤学活性成分是例如着色活性成分,皮肤和头发染色剂,微染剂,鞣剂,漂白剂,角蛋白硬化物质,抗微生物活性成分,滤光活性成分,驱虫剂活性成分,充血物质,角质层分离的和角膜成形物质,去头皮屑活性成分,抗炎药,角质化物质,抗氧化活性成分和作为自由基清除剂的活性成分,皮肤加湿或湿润剂物质,上脂活性成分,抗红斑或抗变应性的活性成分和它们的混合物。

[0240] 适用于在没有天然或人工暴露于 UV 射线的情况下将皮肤变成棕褐色（tanning）的人工皮肤变棕褐色活性成分是例如二羟丙酮,四氧嘧啶和胡桃壳提取物。合适的角蛋白硬化物质一般是活性成分并且也用于止汗药,例如硫酸铝钾、羟基氯化铝、乳酸铝等等。抗微生物活性成分用于破坏微生物和 / 或用于抑制它们的生长和因此同时用作防腐剂和用作除臭物质,这些物质减少身体臭气味的形成或强度。这些包括例如所属技术领域的专业人员已知的常规防腐剂,如对 - 羟基苯甲酸酯、咪唑烷基脲、甲醛、山梨酸、苯甲酸、水杨酸等。此类除臭物质是例如蓖麻醇酸锌、三氯苯氧氯酚、十一碳烯酸烷基醇酰胺、柠檬酸三乙酯、洗必太等。

[0241] 合适的滤光活性成分是能吸收在 UV-B 和 / 或 UV-A 区域中的 UV 射线的物质。合适的紫外线滤光剂是例如 2,4,6- 三芳基 -1,3,5- 三嗪,其中芳基可以在各情况下携带至少一个取代基,该取代基优选选自羟基、烷氧基（特别是甲氧基）、烷氧基羰基（特别是甲氧基羰基和乙氧基羰基）和它们的混合物。也合适的是对 - 氨基苯甲酸酯、肉桂酸酯、二苯甲酮、茚酮衍生物,和能阻止 UV 射线的颜料,如二氧化钛、滑石和氧化锌。

[0242] UV 光防护性滤光剂的例子是：

[0243]

No.	物质	CAS No.
1	4- 氨基苯甲酸	150-13-0
2	3-(4' - 三甲基铵) 苄叉基茨烷 -2- 酮甲基硫酸盐	52793-97-2
3	水杨酸 3,3,5- 三甲基环己基酯 (胡莫柳酯)	118-56-9
4	2- 羟基 -4- 甲氧基二苯甲酮 (oxybenzone = 氧苯酮)	131-57-7
5	2- 苯基咪唑 -5- 磺酸和它的钾, 钠和三乙醇胺盐	27503-81-7
6	3,3' -(1,4- 亚苯基二次甲基) 双 (7,7- 二甲基 -2- 氧代双环 [2.2.1] 庚烷 -1- 甲烷磺酸) 和它的盐	90457-82-2
7	4- 双 (聚乙氧基) 氨基苯甲酸聚乙氧基乙基酯	113010-52-9
8	4- 二甲基氨基苯甲酸 2- 乙基己基酯	21245-02-3
9	水杨酸 2- 乙基己基酯	118-60-5
10	4- 甲氧基肉桂酸 2- 异戊基酯	71617-10-2
11	4- 甲氧基肉桂酸 2- 乙基己基酯	5466-77-3
12	2- 羟基 -4- 甲氧基二苯甲酮 -5- 磺酸 (sulisobenzene = 磺异苯酮) 和钠盐	4065-45-6
13	3-(4' - 磺基) 苄叉基 - 茨烷 -2- 酮和盐	58030-58-6
14	3- 苄叉基茨烷 -2- 酮	16087-24-8
15	1-(4' - 异丙基苯基) -3- 苯基丙烷 -1,3- 二酮	63260-25-9

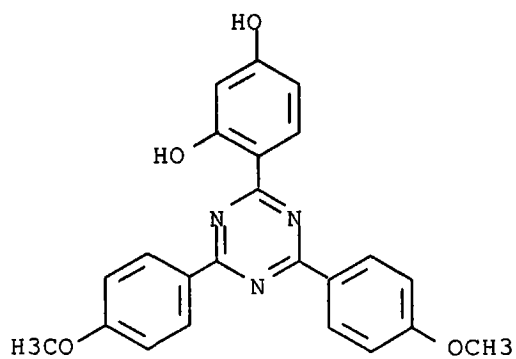
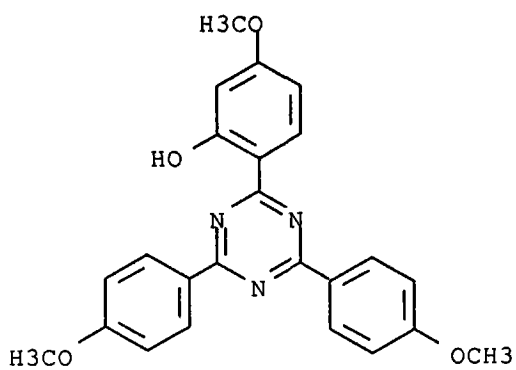
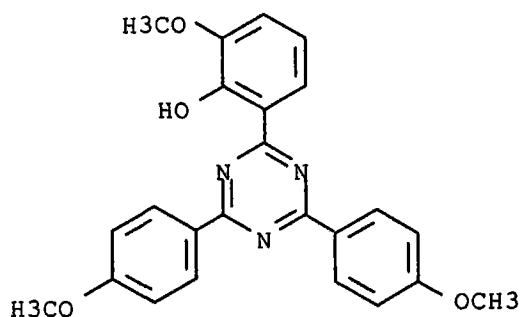
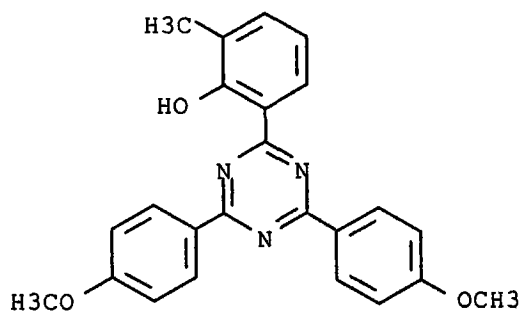
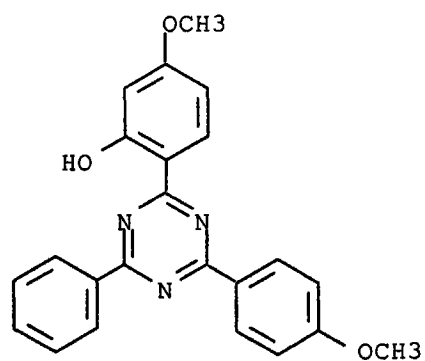
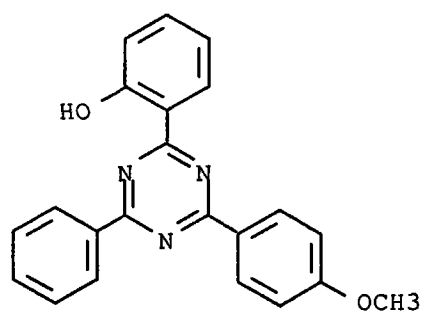
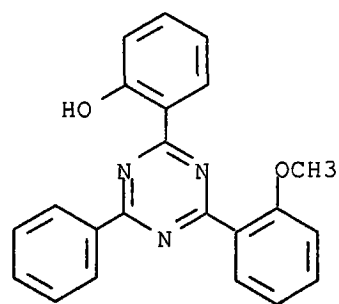
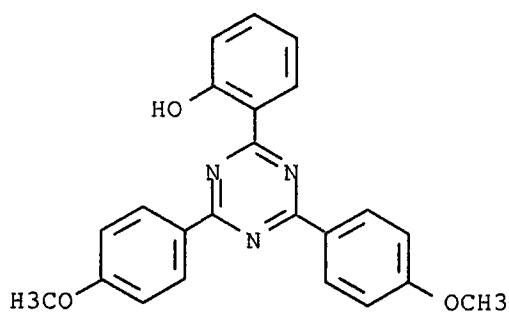
[0244]

No.	物质	CAS No.
16	水杨酸 4- 异丙基苄基酯	94134-93-7
17	2,4,6- 三苯胺 -(o- 羰基 -2' - 乙基己基 -1' - 氧基) -1,3,5- 三嗪	88122-99-0

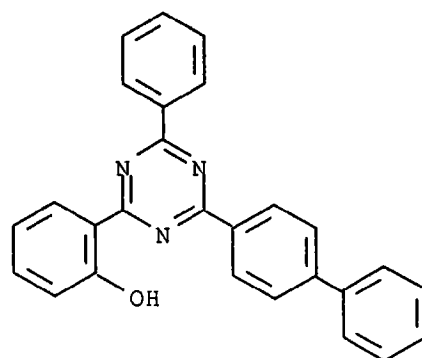
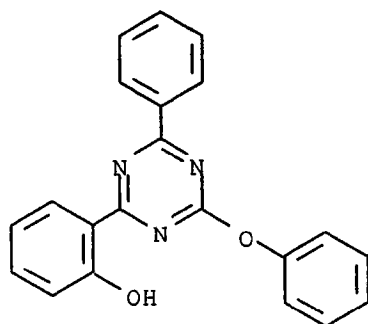
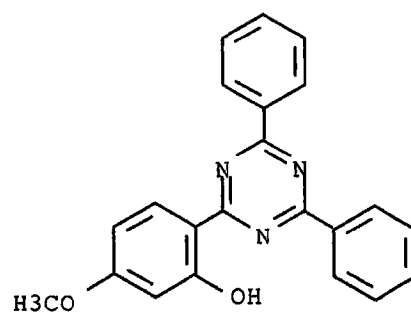
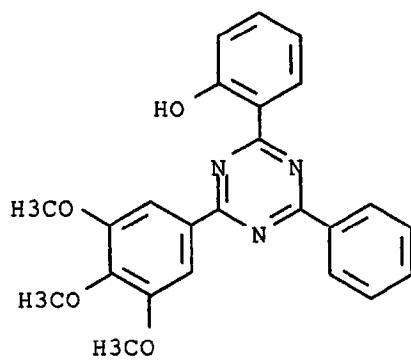
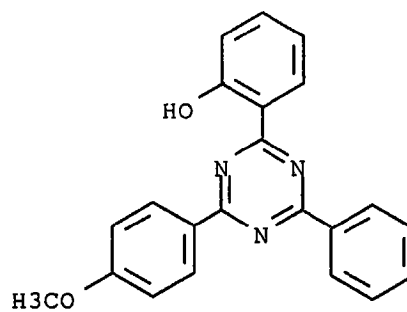
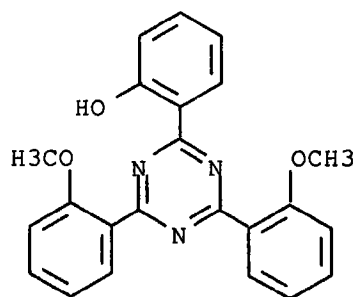
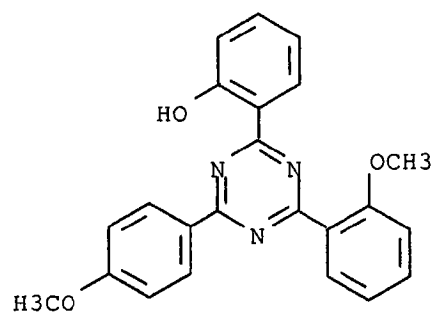
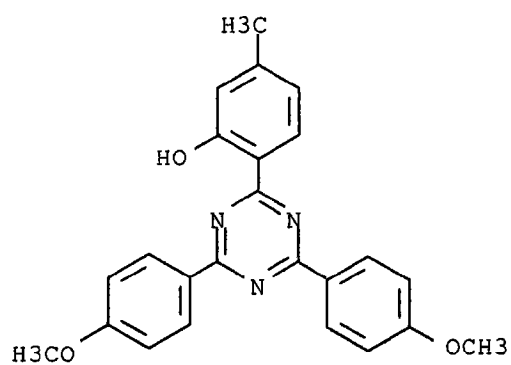
No.	物质	CAS No.
18	3-咪唑-4-基丙烯酸和它的乙酯	104-98-3
19	邻氨基苯甲酸孟基酯或 2-氨基苯甲酸 5-甲基-2-(1-甲基乙基)酯	134-09-8
20	对-氨基苯甲酸甘油基酯或 4-氨基苯甲酸 1-甘油基酯	136-44-7
21	2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮 (dioxylbenzone = 二羟基二苯甲酮)	131-53-3
22	2-羟基-4-甲氧基-4-甲基二苯甲酮 (美克西酮)	1641-17-4
23	水杨酸三乙醇胺盐	2174-16-5
24	二甲氧基苯基乙醛酸或 :3,4-二甲氧基苯基乙醛酸钠	4732-70-1
25	3-(4'-磺基)苄叉基苄烷-2-酮和它的盐	56039-58-8
26	2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮	131-55-5
27	2,2'-亚甲基双[6(2H-苯并三唑-2-基)(1,1,3,3,4-四甲基丁基)苯酚]	103597-45-1
28	2,2'-(1,4-亚苯基)-双-1H-苯并咪唑-4,6-二磺酸, Na 盐	180898-37-7
29	2,4-双-[4-(2-乙基己氧基)2-羟基]苯基-6-(4-甲氧基苯基)-(1,3,5)-三嗪	187393-00-6
30	3-(4-甲基苄叉基)苄酮	36861-47-9
31	4-双(聚乙氧基)对氨基苯甲酸聚乙氧基乙基酯	113010-52-9
32	2,4-二羟基二苯甲酮	131-56-6
33	2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮 5,5'-二钠磺酸盐	3121-60-6

[0245] 其它可结合使用的光防护剂尤其是下列化合物：

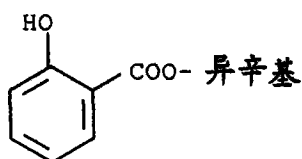
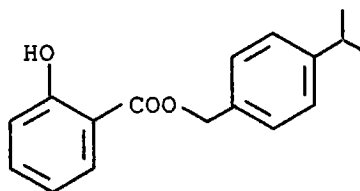
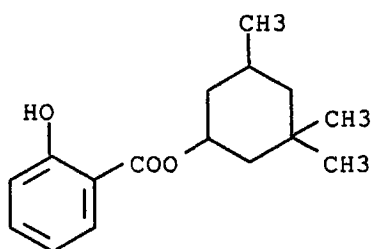
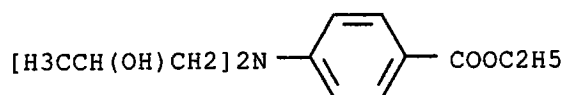
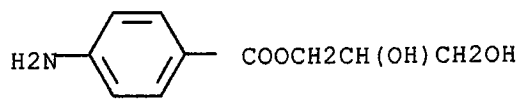
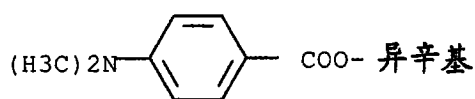
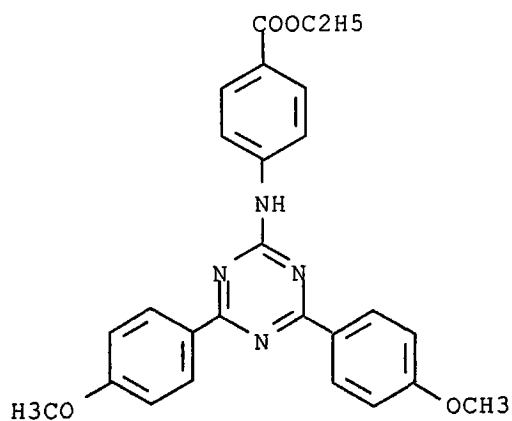
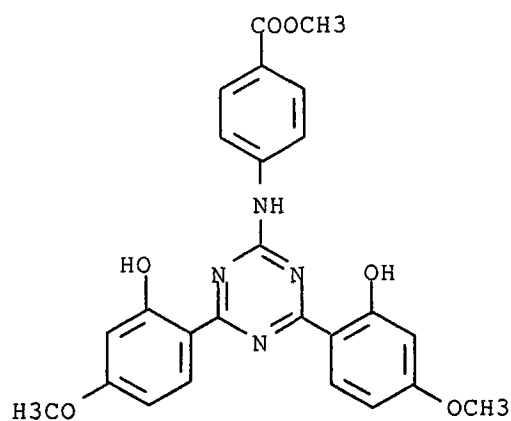
[0246]



[0247]



[0248]



[0249] 也合适的是能阻止 UV 射线的颜料,如二氧化钛、滑石和氧化锌。

[0250] 适用于本发明制剂中的光防护剂也可以是在 EP-A 1084696 的段落 [0036] 至 [0053] 中描述的化合物,将其整个内容引入这里供参考。

[0251] 能够用于本发明制剂中的所指定的 UV 光防护性滤光剂的列表当然没有限制作用。

[0252] 抗微生物剂

[0253] 另外,抗微生物剂也可以用于本发明的制剂中。通常,这些包括对于革兰氏阳性细菌具有特定作用的全部合适防腐剂,例如三氯苯氧氯酚(2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚)、洗必太(1,1'-六亚甲基双[5-(4-氯苯基)缩二脲]和 TTC(3,4,4'-三氯碳酰替苯

胺)。

[0254] 季铵化合物原则上同样是合适的,但优选用于消毒皂和洗涤液。

[0255] 很多的香料也具有抗微生物性质。对于革兰氏阳性细菌特别有效的特定结合用于所谓的除臭药芳香剂的组成中。

[0256] 许多的精油或它们的特征性成分,例如丁香油(丁子香酚)、薄荷油(薄荷醇)或麝香草油(麝香草酚),也显示出明显的抗微生物有效性。

[0257] 抗菌有效性物质一般是以约 0.1-0.3 重量%的浓度使用。

[0258] 合适的驱虫剂活性成分是从人体上阻止或排斥某些动物(尤其昆虫)的化合物。这些包括例如 2-乙基-1,3-己二醇、N,N-二乙基-间-甲苯酰胺等等。

[0259] 合适的充血物质能刺激在皮肤中的血流,是例如精油,如矮松树油、熏衣草油、薄荷、杜松子油、烤栗提取物、桦树叶浸出物、万寿菊提取物、乙酸乙酯、苧酮、薄荷醇、薄荷油、薄荷提取物、桉叶油等等。

[0260] 合适的角质层分离的和角膜成形物质是例如水杨酸,巯基乙酸钙,巯基乙酸和它的盐,硫黄,等等。

[0261] 合适的去头皮屑活性成分是例如硫,硫聚乙二醇山梨醇酐单油酸酯,硫间苯二酚聚乙氧基化物,锌 2-巯基吡啶氧化物,铝 2-巯基吡啶氧化物,等等。合适的抗炎药能抑制皮肤刺激性,例如是尿囊素、红没药醇、 α -红没药醇、甘菊提取物、泛酰醇等等。

[0262] 作为化妆品和/或药物活性成分(以及如果合适的话,作为助剂),本发明的化妆品组合物可以包含至少一种化妆品或药物学上可接受的聚合物。

[0263] 优选作为附加聚合物的阴离子聚合物例如是丙烯酸和甲基丙烯酸的均聚物和共聚物,和它们的盐。这些还包括丙烯酸的交联聚合物,以 INCI 名称 Carbomer 获得。丙烯酸的此类交联均聚物例如以名称 **Carbopol®** 从 BF GOODRICH 商购。也优选的是疏水改性的交联聚丙烯酸酯聚合物,如从 Noveon 获得的 **Carbopol®** Ultrez 21。

[0264] 合适的附加阴离子聚合物的其它例子是丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物以及它们的盐;多羟基羧酸的钠盐,水溶性或水可分散性聚酯、聚氨酯和聚脲。特别合适的聚合物是(甲基)丙烯酸和聚醚丙烯酸酯的共聚物,其中该聚醚链的末端是 C_8 - C_{30} -烷基。这些包括例如丙烯酸酯/beheneth-25 甲基丙烯酸酯共聚物,它以名称 **Aculyn®** 从 Rohm und Haas 获得。特别合适的聚合物也可以是丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸的共聚物(例如 **Luvimer®** 100P),丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的共聚物(例如 **Luvimer®** MAE),N-叔丁基丙烯酰胺、丙烯酸乙酯、丙烯酸的共聚物(**Ultrahold®** 8,强),乙酸乙烯酯、巴豆酸和如果合适的话其它乙烯基酯的共聚物(例如 **Luviset®** 等级),马来酸酐共聚物,如果合适的话已与醇反应,阴离子聚硅氧烷(例如羧基官能化的聚硅氧烷),丙烯酸丁叔酯、甲基丙烯酸(例如 **Luviskol®** VBM),丙烯酸和甲基丙烯酸与疏水性单体例如甲基(丙烯酸) C_4 - C_{30} -烷基酯、 C_4 - C_{30} -烷基乙烯基酯, C_4 - C_{30} -烷基乙烯基醚之间的共聚物和透明质酸。阴离子聚合物的例子也可以是乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物,例如以名称 **Resyn®** (National Starch) 和 **Gafset®** (GAF) 商购,和乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸乙烯基酯共聚物,例如以商品名 **Luviflex®** (BASF) 获得。其它合适的聚合物是以名称 **Luviflex®** VBM-35 (BASF) 获得的乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸酯三元共聚物以及含磺酸钠的聚酰胺或含磺酸钠的聚酯。

[0265] 另外,合适的阴离子聚合物包括例如 **Balance®** CR (National Starch; 丙烯酸酯

共聚物), **Balance®** 0/55 (National Starch ; 丙烯酸酯共聚物), **Balance®** 47 (National Starch ; 辛基丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸丁基氨基乙基酯共聚物), **Aquaflex®** FX 64 (ISP ; 异丁烯 / 乙基马来酰亚胺 / 羟乙基马来酰亚胺共聚物), **Aquaflex®** SF-40 (ISP / National Starch ; VP / 乙烯基己内酰胺 / DMAPA 丙烯酸酯共聚物), **Allianz®** LT-120 (ISP ; Rohm&Haas ; 丙烯酸酯 / C₁₋₂ 烷基琥珀酸酯 / 羟基丙烯酸酯共聚物), **Aquarez®** HS (Eastman ; 聚酯 -1), **Diaformer®** Z-400 (Clariant ; 甲基丙烯酰氧基乙基甜菜碱 / 甲基丙烯酸酯共聚物), **Diaformer®** Z-711 (Clariant ; 甲基丙烯酰氧基乙基 N-氧化物 / 甲基丙烯酸酯共聚物), **Diaformer®** Z-712 (Clariant ; 甲基丙烯酰氧基乙基 N-氧化物 / 甲基丙烯酸酯共聚物), **Omnirez®** 2000 (ISP ; 聚 (甲基乙烯基醚 / 马来酸) 的单乙基酯, 在乙醇中), **Amphomer®** HC (National Starch ; 丙烯酸酯 / 辛基丙烯酰胺共聚物), **Amphomer®** 28-4910 (National Starch ; 辛基丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸丁基氨基乙基酯共聚物), **Advantage®** HC 37 (ISP ; 乙烯基己内酰胺 / 乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的三元共聚物), **Advantage®** LC55 和 LC80 或 LC A 和 LC E ; **Advantage®** Plus (ISP ; VA / 马来酸丁基酯 / 丙烯酸异冰片基酯共聚物), **Aculyne®** 258 (Rohm&Haas ; 丙烯酸酯 / 羟基酯丙烯酸酯共聚物), **Luviset®** P. U. R. (BASF, 聚氨酯 -1), **Luviflex®** Silk (BASF), **Eastman®** AQ48 (Eastman), **Styleze®** CC-10 (ISP ; VP / DMAPA 丙烯酸酯共聚物), **Styleze®** 2000 (ISP ; VP / 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸月桂酯共聚物), **DynamX®** (National Starch ; 聚氨酯 -14AMP- 丙烯酸酯共聚物), **Resyn®** XP (National Starch ; 丙烯酸酯 / 辛基丙烯酰胺共聚物), **Fixomer®** A-30 (Ondeo Nalco ; 聚甲基丙烯酸 (和) 丙烯酰胺基甲基丙烷磺酸), **Fixate®** G-100 (Noveon ; AMP- 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸烯丙酯共聚物)。

[0266] 合适的附加聚合物也可以是描述在 US 3,405,084 中的乙烯基吡咯烷酮、C₁-C₁₀- 烷基 - 环烷基 - 和芳基 (甲基) 丙烯酸酯与丙烯酸的三元共聚物。合适的附加聚合物也可以是描述在 EP-A-0257444 和 EP-A-0480280 中的乙烯基吡咯烷酮、(甲基) 丙烯酸叔丁基酯和 (甲基) 丙烯酸的三元共聚物。合适的附加聚合物也可以是描述在 DE-A-4223066 中的共聚物, 它包含共聚合形式的至少一种 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸和 N- 乙烯基吡咯烷酮和 / 或 N- 乙烯基己内酰胺。这些文件的公开内容被引入这里供参考。

[0267] 含有羧酸基团的合适聚合物也可以是含有羧酸基团的聚氨酯。

[0268] EP-A-636361 公开了含有羧酸和 / 或磺酸基团的具有聚硅氧烷嵌段和聚氨酯 / 聚脲嵌段的合适嵌段共聚物。合适的含聚硅氧烷的聚氨酯也描述在 WO 97/25021 和 EP-A-751162 中。合适的聚氨酯也描述在 DE-A-4225045 中, 它因此被引入这里供参考。

[0269] 这些聚氨酯主要是由以下物质组成

[0270] i) 每分子包含两个或多个活性氢原子的至少一种化合物,

[0271] ii) 至少一种含羧酸基团的二醇或其盐, 和

[0272] iii) 至少一种多异氰酸酯。

[0273] 组分 i) 是例如二醇、二胺、氨基醇或它们的混合物。这些化合物的分子量优选是在约 56-280 范围内。如果需要的话, 至多 3m01% 的该化合物可以被三醇或三胺替代。

[0274] 可以使用的二醇 i) 是例如乙二醇, 丙二醇, 丁二醇, 新戊二醇, 环己烷二甲醇,

二-、三-、四-、五-或六乙二醇和它们的混合物。优选使用新戊二醇和/或环己烷二甲醇。合适的氨基醇 i) 是例如 2-氨基-乙醇, 2-(N-甲基氨基)乙醇, 3-氨基丙醇, 4-氨基丁醇, 1-乙基氨基-丁-2-醇, 2-氨基-2-甲基-1-丙醇, 4-甲基-4-氨基戊-2-醇等等。合适的二胺 i) 是例如乙二胺, 丙二胺, 1,4-二氨基丁烷, 1,5-二氨基戊烷和 1,6-二氨基己烷, 和 α , ω -二氨基聚醚, 它可以通过聚氧化烯与氨的胺化作用来制备。

[0275] 组分 i) 也可以是具有在约 300-5000 范围内、优选约 400-4000 范围内、尤其在 500-3000 范围内的数均分子量的聚合物。可以使用的聚合物 i) 是例如聚酯二醇、聚醚多元醇和它们的混合物。聚醚多元醇优选是聚(亚烷基)二醇, 例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃等等, 环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物或环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷的嵌段共聚物, 该共聚物包含无规分布或嵌段形式的共聚合氧化烯单元。合适的聚四氢呋喃 i) 可以通过四氢呋喃在酸性催化剂(例如硫酸或氟硫酸)存在下的阳离子聚合反应来制备。该制备方法所属技术领域的专业人员已知的。优选使用的聚酯二醇 i) 具有在约 400-5000 范围内、优选 500-3000、尤其 600-2000 范围内的数均分子量。合适的聚酯二醇 i) 是通常用于制备聚氨酯的所有那些, 尤其以芳族二羧酸(如对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 邻苯二甲酸, Na 和 K 磺酸盐间苯二甲酸等等)、脂族二羧酸(如己二酸或琥珀酸等等)和环脂族二羧酸(如 1,2-、1,3-或 1,4-环己烷二羧酸)为基础的那些。合适的二醇尤其是脂肪族二醇类, 如乙二醇、丙二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、1,4-二羟甲基环己烷等等。

[0276] 每分子具有两个活性氢原子和至少一个羧酸基团的合适化合物 ii) 例如是二羟甲基丙酸和包含二羟甲基丙酸的混合物。

[0277] 组分 iii) 是通常的脂肪族、环脂族和/或芳族的多异氰酸酯, 如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯和它们的异构体混合物、邻-和间-亚二甲苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、二环己甲烷二异氰酸酯和它们的混合物, 尤其异佛尔酮二异氰酸酯和/或二环己甲烷二异氰酸酯。如果需要的话, 至多 3mol% 的该化合物可以被三异氰酸酯替代。

[0278] 合适的附加聚合物也可以是阳离子聚合物。这些包括例如具有 INCI 名称 Polyquaternium 的聚合物, 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/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的、被硫酸二乙酯季铵化的共聚物 (**Luviquat®** PQ 11), 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), 丙烯酰胺基共聚物 (polyquaternium-7) 和脱乙酰壳多糖。合适的阳离子(季铵化)聚合物也可以是 **Merquat®** (以二甲基二烯丙基氯化铵为基础的聚合物), **Gafquat®** (通过聚乙烯吡咯烷酮与季铵化合物反应所形成的季铵衍生物), **Polymer®** JR (具有阳离子基团的羟乙基纤维素) 和阳离子型植物来源聚合物, 例如瓜耳树胶聚合物, 如从 Rhodia 得到的 **Jaguar®** 级。

[0279] 合适的附加聚合物也可以是两性的或两性离子的聚合物, 如以名称 **Amphomer®** (National Starch) 获得的辛基丙烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯

酸叔丁基氨基乙基酯 / 甲基丙烯酸 2- 羟丙基酯共聚物, 和例如公开在德国专利申请 DE 3929973、DE2150557、DE2817369 和 DE 3708451 中的两性离子聚合物。丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵 / 丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物和它们的碱金属和铵盐是优选的两性离子聚合物。其它合适的两性离子聚合物是甲基丙烯酰基乙基甜菜碱 / 甲基丙烯酸酯共聚物, 它以名称 **Amersette®** (AMERCHOL) 商购, 以及甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙基酯和丙烯酸的共聚物 (**Jordapon®**)。

[0280] 适合作为附加聚合物的中性聚合物例如是聚乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯和 / 或丙酸乙基酯的共聚物, 聚硅氧烷, 聚乙烯基己内酰胺和具有 N- 乙烯基吡咯烷酮、聚亚乙基亚胺和其盐的其它共聚物, 聚乙烯胺和它的盐, 纤维素衍生物, 聚天门冬氨酸盐和衍生物。这些包括例如 **Luviflex®** Swing (聚乙酸乙烯酯和聚乙二醇的部分水解共聚物, BASF)。

[0281] 合适的聚合物也可以是非离子的、水溶性或水可分散性的聚合物或低聚物, 如聚乙烯基己内酰胺, 例如 **Luviskol®** Plus (BASF), 或聚乙烯基吡咯烷酮和它的共聚物, 特别它与乙烯基酯 (如乙酸乙烯酯) 的共聚物, 例如 **Luviskol®** VA 37 (BASF); 聚酰胺, 例如以衣康酸和脂族二胺为基础, 已描述在例如 DE-A-4333238 中。

[0282] 合适的聚合物也可以是非离子的、含硅氧烷的水溶性或水可分散性的聚合物, 例如聚醚硅氧烷, 如 **Tegopren®** (Goldschmidt) 或 **Belsil®** (Wacker)。

[0283] 根据本发明的药物组合物的配方基料优选包含药物学上可接受的助剂。药物学上可接受的助剂是已知用于制药业、食品技术和相关领域中的助剂, 尤其在有关的药典 (例如 DAB Ph. Eur. BP NF) 中列出的那些, 以及其性能中不排除生理应用的其它助剂。

[0284] 合适的助剂可以是: 润滑剂, 润湿剂, 乳化和悬浮剂, 防腐剂, 抗氧化剂, 抗刺激剂, 螯合剂, 乳液稳定剂, 成膜剂, 凝胶形成剂, 气味掩蔽剂, 树脂, 水胶体, 溶剂, 增溶剂, 中和剂, 渗透促进剂, 颜料, 季铵化合物, 上脂剂和超上脂剂, 软膏, 乳油或乳油物质, 聚硅氧烷衍生物, 稳定剂, 杀菌剂, 推进剂, 干燥剂, 不透明剂, 增稠剂, 蜡, 增塑剂, 白油。在这方面的一个实施方案是以专业知识为基础的, 该专业知识已给出在例如 Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete [Lexikon of auxiliaries for pharmacy, cosmetics and related fields], 第 4 版, Aulendorf: ECVEditio-Kantor-Verlag, 1996。

[0285] 为了制备根据本发明的皮肤学组合物, 活性成分可以与合适助剂 (赋形剂) 混合或用合适助剂 (赋形剂) 稀释。赋形剂可以是能够用作活性成分的媒介物、载体或介质的固体、半固体或液体材料。其它助剂的掺混可以按照所属技术领域的专业人员已知的方法来进行, 如果需要的话。另外, 聚合物和聚电解质复合物适合作为在制药业中的助剂, 优选作为或用于固体药物形式的涂层或粘结剂。它们也可以用于霜剂中和用作药片涂层和药片粘结剂。

[0286] 药物制剂

[0287] 本发明的一个主题涉及包含本发明聚合物和药物学上常用的活性成分和添加剂的药物组合物。

[0288] 由于各种理由, 固体药物给药形式 (如药片、胶囊剂、丸料、粒料、晶体等等) 被涂覆了膜覆盖层。因此例如不良气味或味觉能够被掩蔽, 和吞咽能力得到改进。活性成分的

稳定性由于有涂层而提高,因为更低的水蒸汽和氧进入到药片内。给药形式看上去漂亮并且通过引入染料能够更好地区分。另外,活性成分的释放速度尤其借助于膜涂层来调节。

[0289] 通常,在瞬间释放形式和缓释形式之间加以区分。

[0290] 对于瞬间释放形式,药片的崩解和活性成分从给药形式中的释放将(如有可能)不受涂层的影响,因此之故,膜涂层必须快速地溶解在胃液中。另外,它必须具有良好的膜性能。拉伸强度和断裂伸长率应该是高的,以使得膜涂层能够承受在药物加工-尤其配方设计-过程中和在发货和/或贮存过程中所遇到的机械作用。

[0291] 通常用于涂覆瞬间释放药片的一种产品是羟丙基甲基纤维素(HPMC)。随着浓度提高,羟丙基甲基纤维素在水溶液中有急剧的粘度提高。类似的情形也可由羟基丙基纤维素(HPC)表现出来。

[0292] 因为用于药片涂层的成膜剂溶液必须精细地雾化和所形成的液滴必须彻底地润湿药片的表面并且必须还是容易喷雾的,所以粘度不应该超过特定限度(在150和250mPas之间),这取决于喷嘴和仪器的类型。因此之故,对于HPMC,使用仅仅较低浓度的成膜剂浓度。

[0293] 在文献中陈述的**Pharmacoat®** 606(Shin-etsu)的推荐浓度是5-7重量%(Pharmaceutical Coating Technology, Ed. Graham Cole, Taylor and Francis Ltd. 1995 and technical datasheets from the manufacturer)。这些低的喷雾浓度会导致较长的处理时间和因此高的成本。

[0294] 另外,羟丙基甲基纤维素具有其它缺点,尤其对于膜的润湿特性、颜料结合能力、机械性能、吸湿性以及水蒸汽和氧的渗透性,在药片膜和芯之间的溶解速率和崩解时间差异。

[0295] 由羟丙基甲基纤维素构成的膜的低弹性常常导致药片膜破裂,当在潮湿条件下贮存时由于芯溶胀所导致。甚至增塑剂的使用无法导致这一问题的值得注意的改进。相反,这会导致粘性膜和由于迁移的结果而导致药片性能的改变。

[0296] 目标在于延长活性组分作用的那些在长时间中有药物释放的口服药物形式(一般为缓释形式)越来越显得重要。由于减少的取用频率,通过避免血浆峰所引起的副作用的减少、药物在血液中更均匀的水平 and 局部刺激的避免,它们有利地与改进的患者适应性相关。除了涂有水不溶性但半渗透性的或含有孔隙的涂膜(药物经由该膜扩散)的一种含有药物的芯的配制剂之外,该释放可以通过将药物包埋到基质中来控制和延长。另外,离子交换树脂和治疗系统(例如OROS)的使用是可能的。

[0297] 药物在水胶体基质中的包埋尤其提供了简单和有成本效率的制备和高药物安全性的优点,因为单剂量倾卸作用(dose dumping effects)不会发生。这里一般使用的助剂,如羟丙基甲基纤维素(HPMC)、羟基丙基纤维素、藻酸或藻酸盐和黄原胶,具有应用缺点。这些缺点是:不充分的流动性质,这妨碍直接的压片,药物释放对于克分子渗透压浓度(盐含量)的依赖性和对于释放介质的pH的依赖性。这对于HPMC以及羟基丙基纤维素,黄原胶和藻酸盐是如此。黄原胶的使用也会导致较低硬度的药片、藻酸盐的直接压片会导致所得压紧物具有仅仅轻微的缓释性能(最大值8h)。天然溶胀材料(例如藻酸盐)总体具有高电荷可变性(high chargevariability)。

[0298] 粘结剂用于药物给药形式中以便提高可加工性和机械强度。它们通常被用于药

片、颗粒和丸料中，并导致改进的流动性、更高的抗断裂性和更低的易碎性。

[0299] 目前使用的粘结剂（如麦芽糖糊精或聚乙烯吡咯烷酮）常常导致不令人满意的抗断裂性和易碎性。其它粘结剂（如淀粉糊和羟丙基甲基纤维素（HPMC）因为它们的高粘度只能以低浓度使用。

[0300] 另外，成膜助剂用于溶液和喷雾剂中，这些溶液或喷雾剂被施加于皮肤或粘膜上或系统地引入到身体。例子是用于治疗创伤的制剂，喷洗敷料，以及施用于完整皮肤或粘膜上的制剂。这里，皮肤被膜保护，和活性成分能够渗透进入皮肤和 / 或穿过皮肤。

[0301] 对于经皮吸收剂型和对于创伤膏药（wound plasters），与上述给药形式一样，足够的柔性是需要的，而这是现用的产品所不具备的。为了获得所需柔性目的的可能的增塑剂的使用是不希望的，这归因于毒理学和药物学上的原因。

[0302] 本发明的目的是提供可在药物制剂中作为涂层、粘结剂和 / 或成膜剂的水溶性或水可分散性聚合物，它不具有以上给出的缺点。

[0303] 令人吃惊地，已经发现根据本发明的聚合物适合于用于药物制剂中。

[0304] 它们特别适合作为涂层、粘结剂、成膜剂以及作为在药物制剂中的活性成分释放基质。

[0305] 本发明的聚合物可以用于许多药物制剂中。

[0306] 可提及的有涂层的制剂的例子是涂膜片剂，涂膜微片剂，糖衣片，有涂层的锭剂，胶囊剂，晶体，颗粒剂或丸剂。

[0307] 含粘结剂的制剂是例如片剂，微片剂，芯，稠粒剂或粒剂。

[0308] 另外，根据本发明的聚合物可以用于溶液和喷雾剂的制备，它们被施用于皮肤或粘膜上形成膜。

[0309] 它的例子是伤口的喷雾敷料，消毒喷雾剂，有制霉菌剂的溶液，含有抗生素的口腔喷雾剂或洗液等。在经皮吸收剂型中的使用也是可能的。

[0310] 根据本发明的聚合物容易润湿亲油性表面并具有优异的保护胶体性能。当被引入悬浮液和乳液中时，它们本身沉积在分散相的颗粒上并使它们稳定化。因此，它们可以在分散体系中用作润湿助剂和稳定剂。

[0311] 由于与微溶于水的药物之间的相互作用，它们改进了它们的溶解度和溶解速率，从而使药物的再吸收性和生物利用率得到改进。这些有利的作用例如对于活性成分在其中不以溶解形式存在的给药形式是明显的，例如片剂、丸剂、悬浮液等等。

[0312] 根据本发明的聚合物，如果合适的话，还与其它助剂相结合，可以与活性成分一起被加工得到聚合物 - 活性成分熔体，该熔体或者被挤出和压延得到药物，或者在挤出之后被粉碎得到粒剂或粉末剂，和然后仅仅加工成药物形式，例如被压缩得到片剂。这里，根据本发明的聚合物将以上已列出的性能引入到制剂中。

[0313] 在不同的药物制剂中，根据本发明的聚合物可以以优异的方式实现下列功能：

[0314] 分散助剂，悬浮助剂，润湿剂，微溶性药物的增溶剂，乳化剂，结晶抑制剂，抗结块的活性成分，保护胶体，用于延长和增强与粘膜的接触作用的生物粘合剂，散布助剂，粘度调节剂，用于制备含药物的固溶体的助剂，用于调节在缓释剂型中活性成分释放的助剂。

[0315] 根据本发明的聚合物的溶解度可以通过中和程度的合适选择在一定的限度之内调节。

[0316] 因此,不溶性或仅仅微溶性的、但可分散于水中的本发明聚合物也可以用作缓释聚合物。

[0317] 当用于生产栓剂和阴道球剂时,根据本发明的聚合物一方面确保给药形式的柔性和另一方面促进崩解和活性成分的溶解,并且它们为粘膜涂覆了含有活性成分的膜,这会增强吸收。

[0318] 片剂溶胀到不同的程度,这取决于所使用的助剂和活性成分、贮存时间和贮存条件(如温度和湿度)。如果芯溶胀,则刚性膜涂层会产生裂纹。成膜剂的弹性因此是重要的参数。

[0319] 根据本发明的聚合物,如果合适的话加以中和,可以以纯的形式施涂或与常规助剂一起被施涂于含活性成分的芯上。常规助剂例如是:着色用的着色颜料,用于提高遮盖力的白颜料(如二氧化钛),作为防粘剂的滑石和二氧化硅,作为增塑剂的聚乙二醇、甘油、丙二醇、甘油三乙酸酯、柠檬酸三乙酯,和用于改进润湿特性的各种表面活性物质,如十二烷基硫酸钠、聚山梨酸酯 80、Pluronic 和 cremophors。以举例方式给出的物质不代表任何限制。适合用于可溶于胃液的薄膜包衣中的全部已知添加剂都可以使用。

[0320] 可以使用的涂覆方法是常用的方法,如在流化床或水平鼓式涂布机上的涂覆,以及浸涂和浅盘涂覆方法。除该药片施涂之外,根据本发明的聚合物还可以用于涂覆其它药物制剂,如颗粒剂、丸剂、晶体或胶囊剂。该新型涂层是以 5-200 μm 、优选 10-100 μm 的通常厚度施涂。

[0321] 当用作粘结剂时,在湿和干粘结剂之间加以区分,这取决于加工方法。后者尤其用于直接压片和用于干法成粒或压缩。在这些情况下,该粘结剂与活性成分和如果合适的话其它助剂混合,然后进行直接压片,或成粒或压缩。

[0322] 与此相反,对于湿法成粒,活性成分-助剂混合物用粘结剂在水或有机溶剂中的溶液润湿,湿的物料在加压下流过筛网,然后加以干燥。该润湿和干燥也可以并行进行,例如在流化床成粒中。

[0323] 对于最优的加工,粘结剂应该得到低粘度溶液,因为粘稠溶液导致形成不均匀的微粒剂。

[0324] 粘结剂应该导致形成均匀的、硬的、耐磨性的微粒剂或药片。抗断裂性对于药片是特别重要的,因为许多活性成分难以压缩和因此获得具有不足够的机械稳定性的药片。

[0325] 另外,药物形式的崩解以及活性成分的释放速率应该受到粘结剂的可以忽略的不利影响。

[0326] 最常使用的粘结剂的例子是聚乙烯基吡咯烷酮,乙酸乙烯酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物,明胶,淀粉糊,麦芽糖糊精,羟烷基化和羧烷基化的纤维素衍生物,如羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素钠,和各种类型的天然胶,如阿拉伯树胶、果胶或藻酸盐。

[0327] 许多这些粘结剂在溶液中具有高粘度并且难以加工。高粘度指所要造粒的粉末颗粒被不充分地和不匀地润湿,导致不足够的颗粒强度和不适宜的粒度分布。

[0328] 另外,许多粘结剂是吸湿性的,并且在吸收水时发生溶胀。这会导致微粒剂和片剂的性能的急剧变化。

[0329] 令人吃惊地,现在已发现包含砷基的磺化聚合物具有优异的粘结效果,而且在相对于配制剂总量的 0.5-20 重量%范围内、优选在 1-10 重量%范围内的浓度下对于崩解具

有可以忽略的影响作用。由于良好的润湿特性,而且对于具有差溶解度的活性成分的释放有可能得到改进。聚合物溶液的较低粘度也应该强调。

[0330] 如果需要的话,适合于皮肤化妆品和/或头发化妆品制剂的药物学上可接受的添加剂和助剂当然可以用于药物制剂中。

[0331] 当聚合物用作粘结剂时,获得了粒剂和片剂,它们具有优异的机械稳定性并且甚至经过长贮存时间之后仍然是稳定的。

[0332] 本发明的其它优选实施方案是皮肤清洗组合物。

[0333] 优选的皮肤清洗组合物是液体到凝胶稠度的皂,如透明皂,香皂,除臭皂、乳油皂、小儿皂、皮肤防护皂、磨蚀皂和合成洗涤剂,糊状皂,润滑皂和洗涤浆,液体洗涤剂,淋浴并浴用配制剂,如洗涤用洗液、淋浴液和凝胶剂,泡沫浴,油浴和擦洗制剂,剃须泡沫、洗液和乳油。

[0334] 本发明的其它优选实施方案是用于皮肤护理和保护的化妆品组合物、指甲护理组合物或装饰性化妆品的制剂。

[0335] 合适的皮肤化妆品组合物是例如脸补养药,面膜,除臭药和其它化妆用洗液。用于装饰性化妆品的组合物包括例如隐蔽涂棒 (concealing sticks),阶段化妆,睫毛油和眼影,口红,眼影铅笔,眼线膏,使脸色红润的化妆品,脂粉和眉笔。

[0336] 另外,根据本发明的共聚物可以用于毛孔清洗的鼻子抽提剂,用于抗粉刺的组合物、驱虫剂、剃须组合物、脱发组合物、亲密的护理组合物、护足组合物中,和用于婴儿护理液中。

[0337] 根据本发明的皮肤护理组合物尤其是 W/O 型或 O/W 型护肤霜,日夜霜,眼霜,面霜,抗皱霜,保湿霜,漂白霜,维生素霜,皮肤洗液,护理洗液和保湿洗液。

[0338] 以本发明共聚物为基础的皮肤化妆品和皮肤学组合物显示出有利的作用。该聚合物可以尤其有助于皮肤的保湿和调理,和有助于皮肤触感的改善。聚合物也在配制剂中用作增稠剂。本发明聚合物的添加可以在某些配制剂中在皮肤相容性上有相当大的改进。

[0339] 皮肤化妆品和皮肤学组合物优选包含约 0.001-30 重量%、优选 0.01-20 重量%、非常特别优选 0.1-12 重量%的至少一种本发明共聚物,以组合物的总重量为基础。

[0340] 特别以本发明共聚物为基础的光防护组合物具有提高 UV 吸收成分的停留时间的性能,与通常的助剂如聚乙烯吡咯烷酮相比。

[0341] 取决于应用领域,根据本发明的组合物可以以适合于皮肤护理的形式施用,例如以霜剂、泡沫剂、凝胶、棒、摩丝、乳剂、喷雾剂(泵喷雾剂或含推进剂的喷雾剂)或洗液的形式。

[0342] 除根据本发明的共聚物和合适载体之外,该皮肤化妆品制剂还可以包含如上所述的在皮肤化妆品中常用的其它活性成分和助剂。这些包括优选乳化剂,防腐剂,芳香油,化妆品活性成分(如植烷三醇),维生素 A、E 和 C,视黄醇,红没药醇,泛酰醇,光防护剂,漂白剂,着色剂,微染剂,鞣剂,胶原,蛋白质水解物,稳定剂,pH 调节剂,染料,盐,增稠剂,凝胶形成剂,基础剂,聚硅氧烷,湿润剂,上脂剂和其它常用添加剂。

[0343] 皮肤化妆品和皮肤学组合物的优选的油脂组分是上述矿物油和合成油,例如链烷烃、聚硅氧烷油和具有大于 8 个碳原子的脂肪族烃,动植物油,例如向日葵油、椰子油、鳄梨油、橄榄油、羊毛脂,或蜡,脂肪酸,脂肪酸酯,例如 C₆-C₃₀-脂肪酸的三酸甘油酯,蜡酯,例如

霍霍巴油, 脂肪醇, 凡士林, 氢化羊毛脂和乙酰化羊毛脂, 和它们的混合物。

[0344] 根据本发明的共聚物也可以与普通聚合物混合, 如果需要设定特定性能的话。

[0345] 为了设定某些性能, 例如在触感上的改进、铺展性能、耐水性和 / 或该活性成分和助剂 (如颜料) 的结合作用, 皮肤用化妆品和皮肤用制剂可以另外还包含以聚硅氧烷化合物为基础的调理物质。合适的聚硅氧烷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、聚醚硅氧烷或硅树脂。

[0346] 该化妆品或皮肤学制剂是通过所属技术领域的专业人员已知的普通方法制备的。

[0347] 优选地, 化妆品和皮肤学组合物是乳液的形式, 尤其是油包水 (W/O) 或水包油 (O/W) 乳液的形式。然而, 还有可能选择其它类型的配制剂, 例如水分散体、凝胶剂、油剂、油凝胶、多重乳状液 (例如 W/O/W 或 O/W/O 乳液形式)、无水软膏和软膏基质等等。

[0348] 乳液通过已知的方法制备。除至少一种根据本发明的共聚物之外, 该乳液一般还包含普通的成分, 如脂肪醇、脂肪酸酯 (尤其脂肪酸三酸甘油酯)、脂肪酸、羊毛脂和它们的衍生物, 天然或合成油或蜡和在有水存在下的乳化剂。为乳液类型所特定的添加剂的选择以及合适乳液的制备方法例如已描述在 Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika [化妆品基础和配方], Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 第 2 版, 1989, 第三部分, 因此引入这里供参考。

[0349] 合适的乳液 (例如用于护肤霜等等) 一般包含水相, 它利用合适的乳化剂体系被乳化在油相或脂肪相中。为了制备水相, 可以使用本发明的共聚物。

[0350] 可以在乳液的脂肪相中存在的优选的脂肪组分是: 烃油, 如石蜡油、普赛林油 (purcellin oil)、全氢化角鲨烯和微晶蜡在这些油中的溶液; 动物或植物油, 如甜杏仁油、鳄梨油、胡桐油、羊毛脂和它们的衍生物、蓖麻油、芝麻油、橄榄油、霍霍巴油、烛果油、棘胸鱼油; 在大气压力下蒸馏起点是约 250°C 和蒸馏终点是 410°C 的矿物油, 例如凡士林油; 饱和或不饱和脂肪酸的酯, 如肉豆蔻酸烷基酯, 例如肉豆蔻酸异丙基酯、肉豆蔻酸丁基酯或肉豆蔻酸鲸蜡基酯, 硬脂酸十六烷基酯, 棕榈酸乙基或异丙基酯, 辛酸或癸酸三甘油酯和蓖麻醇酸十六烷基酯。

[0351] 该脂肪相也可以包含可溶于其它油中的聚硅氧烷油, 如二甲聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷和聚硅氧烷二醇共聚物, 脂肪酸和脂肪醇。

[0352] 除根据本发明的共聚物之外, 还可以使用蜡, 例如巴西棕榈蜡、小烛树蜡、蜂蜡、微晶蜡、地蜡和 Ca、Mg 和 Al 油酸盐、肉豆蔻酸盐、亚油酸盐和硬脂酸盐。

[0353] 另外, 根据本发明的乳液可以是 O/W 乳液的形式。此类乳液通常包含油相、乳化剂 (它使油相稳定在水相中) 和水相 (它通常是增稠形式)。合适的乳化剂优选是 O/W 乳化剂, 如聚甘油酯、脱水山梨糖醇酯或部分酯化的甘油酯。

[0354] 根据其它优选的实施方案, 根据本发明的组合物是淋浴凝胶、洗发剂配制剂或浴用配制剂。

[0355] 此类配制剂包含至少一种本发明的共聚物和作为基础表面活性剂的常用阴离子表面活性剂以及作为助表面活性剂的两性和 / 或非离子型表面活性剂。其它合适的活性成分和 / 或助剂一般选自类脂, 芳香油, 染料, 有机酸, 防腐剂和抗氧化剂, 以及增稠剂 / 凝胶形成剂, 皮肤用调理剂和湿润剂。

[0356] 这些配制剂优选包含 2-50 重量%、优选 5-40 重量%、特别优选 8-30 重量% 的表

面活性剂,以配制剂的总重量为基础。

[0357] 在该洗涤、淋浴和浴用配制剂中,可以使用在身体清洗组合中常用的所有阴离子、中性、两性或阳离子表面活性剂。

[0358] 合适的阴离子表面活性剂是例如烷基硫酸盐,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-链烷酰基肌氨酸盐,酰基氨基乙磺酸盐,酰基羟乙磺酸盐,烷基磷酸盐,烷基醚磷酸盐,烷基醚羧酸盐, α -烯烴磺酸盐,尤其是碱金属和碱土金属盐,例如钠盐、钾盐、镁盐、钙盐和铵盐和三乙醇胺盐。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个环氧乙烷或环氧丙烷单元,优选1-3个环氧乙烷单元。

[0359] 这些包括,例如十二烷基硫酸钠,月桂基硫酸铵,月桂基醚硫酸钠,月桂基醚硫酸铵,月桂基肌氨酸钠,油基琥珀酸钠,月桂基磺基琥珀酸铵,十二烷基苯磺酸钠,十二烷基苯磺酸三乙醇胺盐。

[0360] 合适的两性表面活性剂是例如烷基甜菜碱,烷基酰胺基丙基甜菜碱,烷基磺基甜菜碱,烷基甘氨酸盐,烷基羧基甘氨酸盐,烷基两亲基乙酸盐或丙酸盐,烷基两亲基二乙酸盐或二丙酸盐。

[0361] 例如,可以使用椰油二甲基磺基丙基甜菜碱、月桂基甜菜碱、椰油酰胺基丙基甜菜碱或椰油两亲基丙酸钠盐。

[0362] 合适的非离子型表面活性剂是例如在线性或支化的烷基链中具有6-20个碳原子的脂族醇或烷基酚与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物。氧化烯的量是约6-60摩尔/每摩尔醇。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,乙氧基化脂肪酸酰胺,烷基聚糖苷或脱水山梨糖醇醚酯。

[0363] 另外,洗涤、淋浴和浴用配制剂可以包含通常的阳离子表面活性剂,例如季铵化合物,例如氯化十六烷基三甲基铵。

[0364] 另外,淋浴用凝胶/洗发剂配制剂可以包含增稠剂,例如氯化钠、PEG-55、丙二醇油酸盐、PEG-120 甲基葡萄糖二油酸盐和其它物质,和防腐剂、其它活性成分和助剂和水。

[0365] 本发明的特别优选的实施方案是头发处理组合物。

[0366] 根据本发明的头发处理组合物优选包含约0.1-30重量%、优选0.5-20重量%的至少一种本发明共聚物,基于组合物的总重量。

[0367] 根据本发明的头发处理组合物优选是定形泡沫体、发用摩丝、头发用凝胶剂、洗发剂、喷发胶、头发用泡沫体、终结流体、烫发剂的中和剂、头发着色剂和漂白剂或“热油处理剂”的形式。取决于应用领域,头发化妆品制剂可以以(气溶胶)喷雾剂、(气溶胶)泡沫体、凝胶、凝胶喷雾剂、乳油、洗液或蜡的形式施用。这里喷发胶包括气溶胶喷雾剂以及没有气体推进剂的泵压喷雾剂。头发用泡沫体同时包含气溶胶泡沫体以及没有气体推进剂的泵压泡沫体。喷发胶和头发泡沫体优选主要或仅仅包含水溶性或水可分散性组分。如果用于根据本发明的喷发胶和头发泡沫体中的化合物是水分散性的,则它们可以以通常1-350nm、优选1-250nm粒径的水性微分散体的形式施用。这些制剂的固体含量这里通常是在约0.5-20重量%范围内。这些微分散体一般不需要乳化剂或表面活性剂来实现它们的稳定化。

[0368] 在优选的实施方案中,根据本发明的头发化妆品配制剂包含:

[0369] a) 0.05-20重量%的至少一种本发明共聚物,

[0370] b) 20-99.95 重量%的水和 / 或醇,

[0371] c) 0-50 重量%的至少一种气体推进剂,

[0372] d) 0-5 重量%的至少一种乳化剂,

[0373] e) 0-3 重量%的至少一种增稠剂, 和

[0374] f) 至多 25 重量%的其它成分。

[0375] 醇被理解为指在化妆品中常用的全部醇, 例如乙醇、异丙醇、正丙醇。

[0376] 其它成分被理解为指在化妆品中常用的添加剂, 例如推进剂、防沫剂、界面活性化合物 (即表面活性剂)、乳化剂、泡沫形成剂和增溶剂。所使用的界面活性化合物可以是阴离子、阳离子、两性的或中性的。其它常用成分也可以是例如防腐剂、芳香油、不透明剂、活性成分、紫外线过滤剂、护理物质 (如泛酰醇)、胶原、维生素类、蛋白质水解物、 α -和 β -羟基羧酸、水解蛋白质水解物、稳定剂、pH 调节剂、染料、粘度调节剂、凝胶形成剂、染料、盐、湿润剂、上脂剂、配位剂和其它常用添加剂。

[0377] 如果合适的话, 适合于化妆品组合物的全部成分也可用于头发化妆品组合物。

[0378] 这些还包括在化妆品中已知的全部发型设计和调理用聚合物, 它们可以与根据本发明的聚合物联合使用, 如果需要设定非常特定的性能。

[0379] 为了设定某些性能, 该制剂可以另外还包含以聚硅氧烷化合物为基础的调理物质。合适的聚硅氧烷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, 硅树脂或二甲聚硅氧烷共聚物多元醇 (CTFA) 和氨基官能化聚硅氧烷化合物如氨基二甲聚硅氧烷 (CTFA)。

[0380] 根据本发明的共聚物特别适合在发型设计制剂中用作定形剂, 尤其在喷发胶 (气溶胶喷雾剂和没有气体推进剂的泵压喷雾剂) 和头发用泡沫体 (气溶胶泡沫和没有气体推进剂的泵压泡沫)。

[0381] 在优选的实施方案中, 喷雾制剂包含:

[0382] a) 0.1-10 重量%的至少一种本发明共聚物,

[0383] b) 20-99.9 重量%的水和 / 或醇,

[0384] c) 0-70 重量%的至少一种推进剂,

[0385] d) 0-20 重量%的其它成分。

[0386] 推进剂是通常用于喷发胶和气溶胶泡沫中的推进剂。优选的是丙烷 / 丁烷的混合物, 戊烷, 二甲醚, 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a), 二氧化碳, 氮气或压缩空气。

[0387] 根据本发明优选的气溶胶型头发用泡沫的配制剂包含:

[0388] a) 0.1-10 重量%的至少一种本发明共聚物,

[0389] b) 55-99.8 重量%的水和 / 或醇,

[0390] c) 5-20 重量%的推进剂,

[0391] d) 0.1-5 重量%的乳化剂,

[0392] e) 0-10 重量%的其它成分。

[0393] 可以使用的乳化剂是通常用于头发用泡沫中的全部乳化剂。合适的乳化剂可以是非离子的、阳离子或阴离子或两性的。

[0394] 特别适合于气溶胶泡沫体的推进剂是二甲醚和合适的话卤代烃 (如丙烷, 丁烷, 戊烷或 HFC-152a) 的混合物。

[0395] 实施例的非离子乳化剂 (INCI 名称) 是月桂基醚类, 例如月桂基醚-4; 十六烷基聚氧乙烯醚, 例如十六烷基聚氧乙烯醚-1, 聚乙二醇十六烷基醚; 十六烷基硬脂基聚氧乙烯醚, 例如十六烷基硬脂基聚氧乙烯醚-25, 聚二醇脂肪酸甘油酯, 羟基化卵磷脂, 脂肪酸的乳酸基酯, 烷基聚糖苷。

[0396] 阳离子乳化剂的例子是十六烷基二甲基-2-羟乙基铵磷酸二氢盐, 十六烷基三甲基氯化铵, 十六烷基三甲基溴化铵, 椰油烷基三甲基铵甲基硫酸盐, Puaternium-1 至 x (INCI)。

[0397] 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-链烷酰基肌氨酸盐, 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 -烯烴磺酸盐, 尤其碱金属和碱土金属盐, 例如钠盐、钾盐、镁盐、钙盐和铵盐和三乙醇胺盐。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 个环氧乙烷或环氧丙烷单元, 优选 1-3 个环氧乙烷单元。

[0398] 根据本发明适于发型设计凝胶剂的制剂可以例如具有下列组成:

[0399] a) 0.1-10 重量%的至少一种本发明共聚物,

[0400] b) 80-99.85 重量%的水和 / 或醇,

[0401] c) 0-3 重量%、优选 0.05-2 重量%的凝胶形成剂,

[0402] d) 0-20 重量%的其它成分。

[0403] 然而, 凝胶形成剂的使用对于确定该凝胶剂的特定流变性能或其它应用性能是有利的。可以使用的凝胶形成剂是在化妆品中常用的全部凝胶形成剂。这些包括轻微交联的聚丙烯酸, 例如 Carbomer (INCI), 纤维素衍生物, 例如羟基丙基纤维素、羟乙基纤维素、阳离子改性纤维素; 多糖, 例如黄原酸胶; 辛酸 / 癸酸三甘油酯, 丙烯酸钠共聚物, polyquaternium-32 (和) 矿脂 (INCI), 丙烯酸钠共聚物 (和) 矿脂 (和) PPG-1trideceth-6, 丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵 / 丙烯酰胺共聚物, steareth-10 烯丙基醚丙烯酸酯共聚物, Polyquaternium-37 (和) 矿脂 (和) PPG-1trideceth-6, Polyquaternium 37 (和) 丙二醇二癸酸盐二辛酸盐 (和) PPG-1trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44。

[0404] 根据本发明的共聚物可以作为调理剂用于化妆品制剂中。

[0405] 根据本发明的共聚物, 如以上定义, 可以优选作为定形和 / 或调理剂用于洗发剂配制剂中。优选的洗发剂配制剂包含:

[0406] a) 0.05-10 重量%的至少一种本发明共聚物,

[0407] b) 25-94.95 重量%的水,

[0408] c) 5-50 重量%的表面活性剂,

[0409] c) 0-5 重量%的其它调理剂,

[0410] d) 0-10 重量%的其它化妆品用成分。

[0411] 在该洗发剂配制剂中, 在洗发剂中常用的全部阴离子、中性、两性的或阳离子的表面活性剂都可以使用。

[0412] 合适的阴离子表面活性剂是例如烷基硫酸盐, 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-链烷酰基肌氨酸盐, 酰基氨基乙磺酸盐, 酰

基羟乙磺酸盐,烷基磷酸盐,烷基醚磷酸盐,烷基醚羧酸盐, α -烯烃磺酸盐,尤其该碱金属和碱土金属盐,例如钠盐、钾盐、镁盐、钙盐和铵盐和三乙醇胺盐。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 个环氧乙烷或环氧丙烷单元,优选 1-3 个环氧乙烷单元。

[0413] 合适化合物的例子是十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸铵、月桂基醚硫酸钠、月桂基醚硫酸铵、月桂酰肌氨酸钠、油基琥珀酸钠、月桂基磺基琥珀酸铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸三乙醇胺盐。

[0414] 合适的两性表面活性剂是例如烷基甜菜碱,烷基酰胺基丙基-甜菜碱,烷基磺基甜菜碱,烷基甘氨酸盐,烷基羧基甘氨酸盐,烷基两亲基乙酸盐或两亲基丙酸盐,烷基两亲基二乙酸盐或两亲基二丙酸盐。

[0415] 例如,可以使用椰油二甲基磺基丙基甜菜碱,月桂基甜菜碱,椰油酰胺基丙基甜菜碱或椰油两亲基丙酸钠盐。

[0416] 合适的非离子型表面活性剂是例如在线性或支化的烷基链中具有 6-20 个碳原子的脂族醇或烷基酚与环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的反应产物。氧化烯的量是约 6-60 摩尔 / 每摩尔醇。另外,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、烷基聚糖苷或脱水山梨糖醇醚酯是合适的。

[0417] 此外,该洗发剂配制剂可以包含通常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。

[0418] 在该洗发剂配制剂中,为实现某些功能所常用的调理剂可以与根据本发明的共聚物相结合使用。这些包括例如具有 INCI 名称 Polyquaternium 的上述阳离子聚合物,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 / 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的被硫酸二乙酯季铵化的共聚物 (**Luviquat® PQ 11**), 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), 丙烯酰胺基共聚物 (polyquaternium-7)。还有可能使用蛋白质水解物,和以聚硅氧烷化合物为基础的调理物质,例如聚烷基硅氧烷,聚芳基硅氧烷,聚芳基烷基硅氧烷,聚醚硅氧烷或硅树脂。其它合适的聚硅氧烷化合物是二甲聚硅氧烷共聚物多元醇 (CTFA) 和氨基官能化聚硅氧烷化合物,如氨基二甲聚硅氧烷 (amodimethicones (CTFA))。阳离子瓜尔胶衍生物如瓜尔胶羟丙基三甲铵氯化物 (INCI) 也可以使用。

[0419] 本发明进一步提供了以上定义的共聚物作为助剂在制药业、优选作为固体药物形式的涂层或用于该涂层中,用于改进流变性质,作为表面活性化合物,作为或用于粘合剂,以及作为或用于纺织品、纸、印刷和皮革工业所用的涂料中的用途。

[0420] 本发明参考下列非限制性实施例来更详细地解释。

[0421] 实施例

[0422] 使用的缩写是如下这些:

[0423] EMA 甲基丙烯酸乙酯

[0424] MAM 甲基丙烯酰胺

[0425] MAA 甲基丙烯酸

- [0426] AA 丙烯酸
- [0427] DMAPMAM N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺
- [0428] NtBAM N-叔丁基丙烯酰胺
- [0429] NtBAEMA 甲基丙烯酸 N-(叔丁基)氨基乙基酯
- [0430] VI 乙烯基咪唑
- [0431] TEA 三乙醇胺
- [0432] 一般制备程序:在乙醇/水(2:1)中的溶液聚合
- [0433] 实施例 No. 17
- [0434] 制备组成为 EMA/MAM/MAS/AS/NtBAEMA = 65/7/22/3/3 的聚合物的 500g 30 重量%的乙醇/水 [2.1:1] 溶液
- [0435] 初始投料
- [0436] 27g 水
- [0437] 40g 乙醇
- [0438] 16.6g 原料 1
- [0439] 0.85g 原料 2
- [0440] 原料 1:
- [0441] 97.5g 甲基丙烯酸乙基酯
- [0442] 70.0g 在水中的 15 重量%甲基丙烯酰胺
- [0443] 33.0g 甲基丙烯酸
- [0444] 4.5g 丙烯酸
- [0445] 4.5g 甲基丙烯酸 N-叔丁基氨基乙基酯
- [0446] 122.5g 乙醇
- [0447] 原料 2
- [0448] 3.0g **Waco[®]** V50
- [0449] 14g 水
- [0450] 原料 3
- [0451] 0.75g 过新戊酸叔丁基酯 75%浓度
- [0452] 43.75g 乙醇
- [0453] 原料 4
- [0454] 37.75g 氨基乙基丙醇 AMP
- [0455] 25.15g 水
- [0456] 105g 乙醇
- [0457] 在装有回流冷凝器,内部温度计和四个单独加料设备的搅拌装置中,最初引入 16.6g 的原料 1、0.85g 的原料 2、27g 水和 40g 乙醇,混合物在搅拌下被加热至约 65℃。
- [0458] 在聚合反应开始之后,可以明显看出粘度的轻微提高,在 67℃下原料 1 的剩余部分经过 3 小时的时间添加和原料 2 的剩余部分经过 4 小时的时间添加进去。反应溶液在 70℃下进行后搅拌约另外两个小时。原料 3 经过 30 分钟在大约 70℃下计量加入。聚合物混合物在 80 下进行后聚合反应约另外两个小时。聚合物溶液用 AMP 在原料 4 中经过 10 分钟中和。这得到 500g 的大约 30 重量%浓度的聚合物水-乙醇溶液。

[0459] 同样地制备以下实施例 1-20 的聚合物。

[0460] 对于单体给出的量是以%（重量）计。

[0461]

实施 例编 号	EMA	MAM	NtBA M	MAA	AA	NtBA-E MA	VI	DMAP- MAM	中和剂 / 中和度 [% }
1	55	--	20	25	--	--	--	--	AMP/80-TEA/20 [*]
2	50	--	25	25	--	--	--	--	AMP/100
3	65	--	10	20	5	--	--	--	AMP/100
4	68	--	10	17	5	--	--	--	AMP/100
5	70	10	--	17	3	--	--	--	AMP/100
6	68	10	--	17	5	--	--	--	AMP/100
7	68	10	--	15	7	--	--	--	AMP/100
8	60	15	--	20	5	--	--	--	AMP/100
9	65	10	--	22	3	--	--	--	AMP/100
10	70	5	--	22	3	--	--	--	AMP/100
11	70	5	--	25	--	--	--	--	AMP/50-TEA/50 [*]

实施 例编 号	EMA	MAM	NtBA M	MAA	AA	NtBA-E MA	VI	DMAP- MAM	中和剂 / 中和度 [%]
12	70	5	--	22	3	--	--	--	AMP/100
13	60	10	--	25	5	--	--	--	AMP/100
14	55	10	--	25	10	--	--	--	AMP/100
15	60	--	12	25	--	3	--	--	AMP/100
16	60	--	12	25	--	--	3	--	AMP/100
17	65	7	--	22	3	3	--	--	AMP/100
18	65	7	--	22	3	--	3	--	AMP/100
19	65	10	--	22	--	--	--	3	AMP/50-TEA/50 [*]
20	65	--	10	20	--	--	--	3	AMP/50-TEA/50'

[0462] *通过掺混两种中和剂 AMP 和 TEA, 由 80+20 或 50+50 中和实现 100% 中和。

[0463] K 值的测定：

[0464] 根据 Fikentscher, Cellulosechemie, 13 卷, 第 58-64 页 (1932) 在 25℃ 下在水 / 乙醇溶液或乙醇溶液中测量 K 值, 并代表了摩尔量的量度。聚合物的水 / 乙醇溶液或乙醇溶

液包含在 100mL 溶液中的 1g 聚合物。当聚合物是水分散体的形式时,合适量的分散体(取决于分散体的聚合物含量)用乙醇装满到 100ml,以便达到在 100ml 溶液中 1g 聚合物的浓度。

[0465] K 值是在从 Schott 商购的 Micro-Ubbelohde 毛细管型 M 1c 上测量的。

[0466] 挠曲刚度的测定:

[0467] 为了测量挠曲刚度,制备本发明聚合物的 3.0 重量%溶液。

[0468] 挠曲刚度测量是对于 5-10 个头发发辫(各约 3g 和 24cm 长度)在 20℃和 65%的相对湿度下进行。

[0469] 将称量的干头发发辫浸入 3%聚合物溶液中,通过浸入和取出各三次来确保均匀分布。

[0470] 多余的成膜剂溶液在大拇指和食指之间夹除,然后发辫在滤纸之间压挤来小心地压挤。发辫然后通过手工来成形,得到圆形横截面。它们在 20℃和 65%相对湿度下的恒温恒湿控制室中干燥一夜。利用张力压缩试验设备在恒温恒湿控制室中在 20℃和 65%相对湿度下进行实验。将发辫对称地放置在样品夹持器的两个圆柱形卷棒上。发辫然后使用圆形凸模精确地在中间从上被弯曲 40mm(聚合物膜的破损)。为此所需要的力通过使用称量池(50N)来测量并以牛顿给出。

[0471]

实施例 No.	EMA	MAM	N ^t B AM	MA A	AA	DMAP MAM	K 值	挠曲刚度 [cN]
6	68	10	--	17	5	--	38.5	400cN
7	68	10	--	15	7	--	42.2	370cN

[0472] 应用实施例

[0473] 实施例 1:

[0474] VOC 80 气溶胶喷发胶 重量%

[0475] 实施例 No. 1 的聚合物 12.00

[0476] (30%浓度的水-乙醇分散体)

[0477] 水 13.60

[0478] 二甲醚 40.00

[0479] 乙醇 34.40

[0480] 其它添加剂:聚硅氧烷,芳香剂,防沫剂...

[0481] 该实施例可以用实施例 2-4 和 10-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的 VOC 80 气溶胶喷发胶。

[0482] 实施例 2:

[0483] VOC 80 气溶胶喷发胶 重量%

[0484] 实施例 No. 1 的聚合物 12.00

[0485] (30%浓度的水-乙醇分散体)

[0486]	Luvimer[®]100P	1.0
[0487]	水	12.20
[0488]	二甲醚	40.00
[0489]	乙醇	34.40
[0490]	氨基甲基丙醇(95%浓度)	0.40
[0491]	其它添加剂:聚硅氧烷,芳香剂,防沫剂...	
[0492]	该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的 VOC 80 气溶胶喷发胶。	
[0493]	实施例 3:	
[0494]	VOC 55 气溶胶喷发胶	重量%
[0495]	实施例 No. 1 的聚合物	15.00
[0496]	(30%浓度的水-乙醇分散体)	
[0497]	水	37.00
[0498]	二甲醚	40.00
[0499]	乙醇	8.00
[0500]	其它添加剂:聚硅氧烷,芳香剂,防沫剂...	
[0501]	该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的 VOC 55 气溶胶喷发胶。	
[0502]	实施例 4:	
[0503]	VOC 55 气溶胶喷发胶	重量%
[0504]	实施例 No. 1 的聚合物	12.00
[0505]	(30%浓度的水-乙醇分散体)	
[0506]	Luviset[®] P. U. R. (30%浓度的水-乙醇分散体)	3.00
[0507]	水	35.90
[0508]	二甲醚	40.00
[0509]	乙醇	9.10
[0510]	其它添加剂:聚硅氧烷,芳香剂,防沫剂...	
[0511]	该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的 VOC 55 气溶胶喷发胶。	
[0512]	实施例 5:	
[0513]	VOC 55 气溶胶喷发胶	重量%
[0514]	实施例 No. 1 的聚合物	12.00
[0515]	(30%浓度的水-乙醇分散体)	
[0516]	Luvimer[®] Pro55 (30%浓度的分散体)	3.00
[0517]	水	35.90
[0518]	二甲醚	40.00
[0519]	乙醇	8.80
[0520]	氨基甲基丙醇(95%浓度)	0.30
[0521]	其它添加剂:聚硅氧烷,芳香剂,防沫剂...	

[0522] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的 VOC 55 气溶胶喷发胶。

[0523] 实施例 6 :

[0524]	VOC 55 气溶胶喷发胶	重量%
--------	---------------	-----

[0525]	实施例 No. 1 的聚合物	12.00
--------	----------------	-------

[0526] (30%浓度的水-乙醇分散体)

[0527]	Stepanhold[®] R-1 ^{*)} (Stepan Chemical Co.)	1.00
--------	---	------

[0528]	水	37.40
--------	---	-------

[0529]	二甲醚	40.00
--------	-----	-------

[0530]	乙醇	9.40
--------	----	------

[0531]	氨基甲基丙醇 (95%浓度)	0.20
--------	----------------	------

[0532] 其它添加剂:聚硅氧烷,芳香剂,防沫剂...

[0533] ^{*)}Stepanhold R-1 = 聚(乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸)

[0534] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的 VOC 55 气溶胶喷发胶。

[0535] 实施例 7 :

[0536]	VOC 55 泵压喷雾剂	重量%
--------	--------------	-----

[0537]	实施例 No. 1 的聚合物	15.00
--------	----------------	-------

[0538] (30%浓度的水-乙醇分散体)

[0539]	水	37.00
--------	---	-------

[0540]	乙醇	48.00
--------	----	-------

[0541] 其它添加剂:聚硅氧烷,芳香剂,防沫剂...

[0542] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的 VOC 55 泵压喷发胶。

[0543] 实施例 8 :

[0544]	VOC 55 泵压喷雾剂	重量%
--------	--------------	-----

[0545]	实施例 No. 1 的聚合物	12.00
--------	----------------	-------

[0546] (30%浓度的水-乙醇分散体)

[0547]	Luviset[®] Clear ^{*)} (BASF AG) 20%浓度	5.00
--------	--	------

[0548]	水	33.60
--------	---	-------

[0549]	乙醇	49.40
--------	----	-------

[0550] 其它添加剂:聚硅氧烷,芳香剂,防沫剂...

[0551] ^{*)} **Luviset[®]** Clear = 聚(乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酰胺 / 乙烯基咪唑)#

[0552] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的 VOC 55 泵压喷发胶。

[0553] 实施例 9 :

[0554]	VOC < 10 泵压喷雾剂	重量%
--------	----------------	-----

[0555]	实施例 No. 1 的聚合物	12.00
--------	----------------	-------

- [0556] (30%浓度的水-乙醇分散体)
- [0557] **Luviset[®]** Clear ^{*)} (BASF AG) 20%浓度 5.00
- [0558] 水 83.00
- [0559] 其它添加剂:聚硅氧烷,芳香剂,防沫剂...
- [0560] ^{*)} **Luviset[®]** Clear = 聚(乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺/乙烯基咪唑)
- [0561] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的 VOC 55 泵压喷发胶。
- [0562] 实施例 10:
- [0563] 定形泡沫 重量%
- [0564] 实施例 No. 1 的聚合物 10.00
- [0565] (30%浓度的水-乙醇分散体)
- [0566] **Luviset[®]** Clear ^{*)} (BASF AG) 20%浓度 5.00
- [0567] **Cremophor[®]** A 25 (Ceteareth 25/BASF) 0.20
- [0568] **Comperlan[®]** KD (Coamide DEA/Henkel) 0.10
- [0569] 水 74.70
- [0570] 丙烷/丁烷 10.00
- [0571] 其它添加剂:芳香剂,防腐剂....
- [0572] 制备:称量和在搅拌下溶解。装瓶和添加气体推进剂。
- [0573] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的 VOC 55 泵压喷发胶。
- [0574] 实施例 11:
- [0575] 含 **Aculyn[®]** 28 的发用凝胶剂: 重量%
- [0576] 相 1:
- [0577] 实施例 No. 1 的聚合物 12.00
- [0578] (30%浓度的水-乙醇分散体)
- [0579] 蒸馏水 37.00
- [0580] 氨基甲基丙醇(38%浓度的溶液) 1.0
- [0581] 其它添加剂:防腐剂,可溶性乙氧基化聚硅氧烷,芳香剂...
- [0582] 相 2:
- [0583] **Aculyn[®]** 28 (1%浓度的水悬浮液) 50.00
- [0584] 制备:相 1 和 2 分别称量和均化。相 2 然后慢慢地搅拌到相 1 中。形成了几乎澄明的、稳定的凝胶。
- [0585] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的含 Aculyn 28 的发用凝胶。
- [0586] 实施例 12:
- [0587] 含有羟乙基纤维素的发用凝胶 重量%
- [0588] 相 1:

- [0589] 实施例 No. 1 的聚合物 12.00
- [0590] (30%浓度的水-乙醇分散体)
- [0591] 蒸馏水 38.00
- [0592] 其它添加剂:防腐剂,可溶性乙氧基化聚硅氧烷,芳香剂...
- [0593] 相 2:
- [0594] **Natrosol**[®] HR 250 (5%浓度的溶液) 50.00
- [0595] 羟乙基纤维素 (Hercules)
- [0596] 制备:
- [0597] 相 1 和 2 分别称量和均化。然后将相 2 慢慢地搅拌到相 1 中。形成了基本上澄明的、稳定的凝胶。
- [0598] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的含羟乙基纤维素的发用凝胶。
- [0599] 实施例 13:
- [0600] 调理洗发剂 重量%
- [0601] A) **Texapon**[®] NSO 28%浓度 50.00
- [0602] (聚氧乙烯烷基硫酸钠 /Henkel)
- [0603] **Comperlan**[®] KS (Coamide DEA/Henkel) 1.00
- [0604] 实施例 No. 14 的聚合物 12.00
- [0605] (30%浓度的水-乙醇分散体)
- [0606] 适量芳香油
- [0607] B) 水 27.5
- [0608] 氯化钠 1.5
- [0609] 适量防腐剂...
- [0610] 制备:
- [0611] 相 1 和 2 分别称量和均化。然后将相 2 慢慢地搅拌到相 1 中。形成了基本上澄明的、稳定的凝胶。
- [0612] 该实施例可以用实施例 15-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的调理洗发剂。
- [0613] 实施例 14:
- [0614] 标准 O/W 霜剂:
- [0615] 油相: 重量% CTFA 名称
- [0616] **Cremophor**[®] A6 3.5 Ceteareth-6 (和) 硬脂醇
- [0617] **Cremophor**[®] A25 3.5 Ceteareth-25
- [0618] 单硬脂酸甘油酯 s. e. 2.5 硬脂酸甘油酯
- [0619] 石蜡油 7.5 石蜡油
- [0620] 鲸蜡醇 2.5 十六烷醇
- [0621] **Luvitol**[®] EHO 3.2 十六烷基十八烷基辛酸酯

- [0622] 维生素 E 乙酸酯 1.0 醋酸生育酚
- [0623] Nip-nip 0.1 甲基和丙基 4- 羟基苯甲酸酯 (7 : 3)
- [0624] 水相 :
- [0625] 实施例 No. 14 的聚合物 3.0
- [0626] (30%浓度的水 - 乙醇分散体)
- [0627] 水 71.6
- [0628] 1,2- 丙二醇 1.5 丙二醇
- [0629] **Germall®** II 0.1 咪唑烷基脲
- [0630] 制备 :
- [0631] 单独地称量油相和水相,并在约 80℃的温度下均化。将水相慢慢地搅拌到油相中,然后在搅拌下慢慢地冷却到室温。
- [0632] 该实施例可以用实施例 15-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的标准 O/W 霜剂。
- [0633] 除非有其它描述,否则以下给出的各组分的量总是以% (重量) 计。
- [0634] 实施例 15 :防晒凝胶
- [0635] 重量%
- [0636] 相 A
- [0637] 1.00 氢化蓖麻油 PEG-40
- [0638] 8.00 甲氧基肉桂酸辛基酯 (BASF 的 **Uvinul®** MC 80)
- [0639] 5.00 氰双苯丙烯酸辛酯 (BASF 的 **Uvinul®** N 539)
- [0640] 0.80 辛基三嗪酮 (BASF 的 **Uvinul®** T 150)
- [0641] 2.00 丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷 (BASF 的 **Uvinul®** BMBM)
- [0642] 2.00 乙酸生育酚
- [0643] 适量 (q. s.) 芳香油
- [0644] 相 B
- [0645] 10.00 聚合物 1 (30%浓度的水 - 乙醇分散体)
- [0646] 0.30 丙烯酸酯 / 丙烯酸 C10-30 烷基酯共聚物
- [0647] 0.20 Carbomer
- [0648] 5.00 甘油
- [0649] 0.20 EDTA 二钠
- [0650] 适量 防腐剂
- [0651] 65.30 蒸馏水
- [0652] 相 C
- [0653] 0.20 氢氧化钠
- [0654] 制备 :
- [0655] 混合相 A 的各组分。让相 B 溶胀并搅拌到相 A 中加以均化。用相 C 中和并再次均化。
- [0656] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能

的防晒凝胶。

[0657] 实施例 16：

[0658] 洁身液泡沫体

[0659] 相 A

[0660] 1.50 Ceteareth-25

[0661] 1.50 Ceteareth-6

[0662] 4.00 十六烷基十八烷基醇

[0663] 10.00 十六烷基十八烷基辛酸酯

[0664] 1.00 二甲基聚硅氧烷

[0665] 相 B

[0666] 3.00 聚合物 1 (30%浓度的水 - 乙醇分散体)

[0667] 2.00 泛酰醇

[0668] 2.50 丙二醇

[0669] 适量 防腐剂

[0670] 74.50 蒸馏水

[0671] 相 C

[0672] 适量 芳香油

[0673] 制备：

[0674] 将相 A 和 B 单独地加热到约 80℃。将相 B 搅拌到相 A 中，然后加以均化。冷却到约 40℃，添加相 C 和再次简单地均化。装瓶：90%活性成分和 10%丙烷 / 丁烷，在 3.5 巴下 (20℃)。

[0675] 该实施例可以用实施例 2-7 的聚合物来重复。在各情况下，获得了具有良好性能的洁身液泡沫。

[0676] 实施例 17：剃须泡沫

[0677] 6.00 Ceteareth-25

[0678] 5.00 泊洛沙姆 (Poloxamer) 407

[0679] 52.00 蒸馏水

[0680] 1.00 三乙醇胺

[0681] 5.00 丙二醇

[0682] 1.00 羊毛脂油 PEG-75

[0683] 5.00 根据本发明的聚合物 1

[0684] (30%浓度的水 - 乙醇分散体)

[0685] 适量 防腐剂

[0686] 适量 芳香油

[0687] 25.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠

[0688] 制备：

[0689] 所有组分一起称量，然后搅拌到溶解为止。装瓶：90 份的活性物质和 10 份的丙烷 / 丁烷 25：75 混合物。

[0690] 该实施例可以使用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下，获得了具有良好性

能的剃须泡沫。

[0691] 制备：

[0692] 溶解相 A。将相 B 喷洒到相 A 中，然后溶解。添加相 C，然后在减压下在 RT 下搅拌约 45min。

[0693] 该实施例可以用实施例 2-7 的聚合物来重复。在各情况下，获得了具有良好性能的牙膏。

[0694] 实施例 18a：淋浴用凝胶

[0695] 50.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠，聚氧乙烯烷基硫酸镁，Laureth-8 硫酸钠，Laureth-8 硫酸镁

[0696] 1.00 椰油酰胺 (Cocoamide)DEA

[0697] 4.00 聚合物 1(30%浓度的水 - 乙醇分散体)

[0698] 2.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠，乙二醇二硬脂酸酯，椰油酰胺 MEA，Laureth-10

[0699] 适量 防腐剂

[0700] 适量 芳香油

[0701] 2.00 氯化钠

[0702] 41.00 蒸馏水

[0703] 制备：

[0704] 将全部的组分一起称量，搅拌到溶解为止。

[0705] 该实施例可以用实施例 2-7 的聚合物来重复。在各情况下，获得了具有良好性能的淋浴用凝胶。

[0706] 实施例 18b：淋浴用凝胶

[0707] 30.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠

[0708] 6.00 椰油两亲基二乙酸钠

[0709] 6.00 椰油酰胺基丙基甜菜碱

[0710] 3.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠，乙二醇二硬脂酸酯，椰油酰胺 MEA，Laureth-10

[0711] 7.70Polyquaternium-44

[0712] 1.50 聚合物 1(25%浓度的水分散体)

[0713] 1.00 泛酰醇

[0714] 适量 防腐剂

[0715] 适量 芳香油

[0716] 适量 柠檬酸

[0717] 0.50 氯化钠

[0718] 44.30 蒸馏水

[0719] 制备：

[0720] 将相 A 的各组分称量，然后溶解。将 pH 调节至 6-7。

[0721] 该实施例可以用实施例 2-7 的聚合物来重复。在各情况下，获得了具有良好性能的淋浴用凝胶。

[0722] 实施例 19：澄明的淋浴用凝胶

[0723] 40.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠

- [0724] 5.00 癸基葡萄糖苷
- [0725] 5.00 椰油酰胺基丙基甜菜碱
- [0726] 0.50 Polyquaternium-10
- [0727] 8.00 聚合物 1 (30%浓度的水 - 乙醇分散体)
- [0728] 1.00 泛酰醇
- [0729] 适量 芳香油
- [0730] 适量 防腐剂
- [0731] 适量 柠檬酸
- [0732] 2.00 氯化钠
- [0733] 38.50 蒸馏水
- [0734] 制备：
- [0735] 将相 A 的各组分称量，然后溶解得到透明溶液。
- [0736] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下，获得了具有良好性能的澄明的淋浴用凝胶。
- [0737] 实施例 20 :淋浴液
- [0738] A
- [0739] 40.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠
- [0740] 5.00 C₁₂₋₁₅pareth-15 磺酸钠
- [0741] 5.00 癸基葡萄糖苷
- [0742] 适量 芳香油
- [0743] 0.10 植烷三醇
- [0744] B
- [0745] 35.80 蒸馏水
- [0746] 0.1 瓜耳树胶羟丙基三甲铵氯化物
- [0747] 10.00 聚合物 1 (30%浓度的水 - 乙醇分散体)
- [0748] 1.00 泛酰醇
- [0749] 适量 防腐剂
- [0750] 1.00 Laureth-3
- [0751] 适量 柠檬酸
- [0752] 2.00 氯化钠
- [0753] 制备：
- [0754] 混合相 A 的各组分。一个接一个地添加相 B 的各组分，然后混合。将 pH 调节至 6-7。
- [0755] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下，获得了具有良好性能的淋浴液。
- [0756] 实施例 21 :液体皂
- [0757] A
- [0758] 43.26 蒸馏水
- [0759] 0.34 氨基甲基丙醇

[0760] 3.40 聚(丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸)(**Luviflex**[®] Soft, BASF)

[0761] B

[0762] 40.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠

[0763] 10.00 椰油酰胺基丙基甜菜碱

[0764] 1.00 聚合物 1(20%浓度的水分散体)

[0765] 适量 芳香油

[0766] 适量 防腐剂

[0767] 2.00 氯化钠

[0768] 制备:

[0769] 将相 A 的各组分称量,然后溶解至澄明为止。一个接一个地添加相 B 的各组分,然后混合。

[0770] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的液体皂。

[0771] 实施例 22:清鲜爽肤用凝胶

[0772] A

[0773] 0.60 Carbomer

[0774] 45.40 蒸馏水

[0775] B

[0776] 0.50 红没药醇

[0777] 0.50 金合欢醇

[0778] 适量 芳香油

[0779] 5.00 PEG-40 氢化蓖麻油

[0780] 2.50 聚合物 1(30%浓度的水-乙醇分散体)

[0781] 1.00 四羟基丙基乙二胺

[0782] 1.50 薄荷醇

[0783] 43.00 醇

[0784] q. s. C. I. 74180, Direct Blue 86

[0785] 制备:

[0786] 让相 A 溶胀。溶解相 B。将相 B 搅拌到相 A 中。

[0787] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下,获得了具有良好性能的清鲜爽肤用凝胶。

[0788] 实施例 23:气溶胶型发用泡沫体

[0789] A

[0790] 2.00 椰油烷基三甲基铵甲磺酸盐

[0791] 0.20 芳香油

[0792] B

[0793] 64.40 蒸馏水

[0794] 6.70 聚合物 1(25%浓度的水分散体)

[0795] 0.50 聚(丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸)(**Luviflex**[®] Soft, BASF)

- [0796] 0.10 氨基甲基丙醇
- [0797] 0.20 Ceteareth-25
- [0798] 0.20 三甲基甲硅烷基氨基二甲聚硅氧烷, Trideceth-10, 十六烷基三甲基氯化铵
- [0799] 0.10 PEG-25PABA
- [0800] 0.20 羟乙基纤维素
- [0801] 0.20 PEG-8
- [0802] 0.20 泛酰醇
- [0803] 15.00 醇
- [0804] C
- [0805] 10.00 丙烷 / 丁烷, 3.5 巴 (20℃)
- [0806] 制备:
- [0807] 混合相 A 和 B, 然后用气体推进剂装瓶。
- [0808] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下, 获得了具有良好性能的气溶胶型发泡泡沫。
- [0809] 实施例 24: 泵压摩丝
- [0810] A
- [0811] 2.00 椰油烷基三甲基铵甲磺酸盐
- [0812] 适量 (q. s.) 芳香油
- [0813] C
- [0814] 74.30 蒸馏水
- [0815] 7.00 Polyquaternium-46 (10% 浓度的水溶液)
- [0816] 15.00 聚合物 1 (20% 浓度的水分散体)
- [0817] 0.50 PEG-8
- [0818] 1.00 泛酰醇
- [0819] 适量 防腐剂
- [0820] 0.20 PEG-25PABA (乙氧基化对氨基苯甲酸)
- [0821] 制备:
- [0822] 混合相 A 的各组分。将相 B 的各个组分一个接一个地添加进去, 溶解得到透明溶液。
- [0823] 该实施例可以用实施例 2-7 的聚合物来重复。在各情况下, 获得了具有良好性能的泵压摩丝。
- [0824] 实施例 25: 气溶胶泡沫
- [0825] 10.00 聚合物 1 (30% 浓度的水 - 乙醇分散体)
- [0826] 5.00 PVP/VA 共聚物 (40% 浓度的水溶液)
- [0827] 0.50 羟乙基十六烷基二甲铵磷酸盐
- [0828] 0.20 Ceteareth-25
- [0829] 0.40 芳香油 PC 910.781/cremophor
- [0830] 73.90 蒸馏水

- [0831] 适量 防腐剂
- [0832] 10.00 丙烷 / 丁烷, 3.5 巴 (20℃)
- [0833] 制备 :
- [0834] 一起称量所有组分, 搅拌直到溶解, 然后装瓶。
- [0835] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下, 获得了具有良好性能的气溶胶型泡沫。
- [0836] 实施例 26 : 彩色定型摩丝
- [0837] A
- [0838] 2.00 椰油烷基三甲基铵甲磺酸盐
- [0839] 适量 (q. s.) 芳香油
- [0840] B
- [0841] 20.00 聚合物 1 (30% 浓度的水 - 乙醇分散体)
- [0842] 0.50 丙烯酸酯共聚物 (**Luvimer[®]** 100P, BASF)
- [0843] 0.10 氨基甲基丙醇
- [0844] 0.20 Ceteareth-25
- [0845] 0.20 泛酰醇
- [0846] 0.20 羟乙基纤维素
- [0847] 10.00 醇
- [0848] 56.67 蒸馏水
- [0849] 0.08 C. I. 12245, Basic Red 76
- [0850] 0.05 C. I. 42510, Basic Violet 14
- [0851] C
- [0852] 10.00 丙烷 / 丁烷, 3.5 巴 (20℃)
- [0853] 制备 :
- [0854] 一起称量所有组分, 搅拌直到溶解, 然后装瓶。仅仅适合于暗金黄色和棕色头发!
- [0855] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下, 获得了具有良好性能的彩色定型摩丝。
- [0856] 实施例 27 : 泵压型发用泡沫
- [0857] A
- [0858] 1.50 椰油三甲铵甲磺酸盐
- [0859] 适量 芳香油
- [0860] B
- [0861] 10.00 聚合物 1 (20% 浓度的水分散体)
- [0862] 84.04 蒸馏水
- [0863] C
- [0864] 0.46 氨基甲基丙醇
- [0865] 4.00 PEG/PPG-25/25 二甲聚硅氧烷 / 丙烯酸酯共聚物
- [0866] 适量 防腐剂
- [0867] 制备 :

[0868] 混合相 A。将相 B 搅拌到相 A 中。添加相 C, 和搅拌直到溶解。

[0869] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下, 获得了具有良好性能的泵压型发泡泡沫。

[0870] 实施例 28 : 蜡 (Aquawax)

[0871] 50.00 聚合物 1 (20% 浓度的水分散体)

[0872] 适量 芳香油

[0873] 适量 氢化蓖麻油 PEG-40

[0874] 0.10 邻苯二甲酸二乙酯

[0875] 0.10 己酸十六烷基 / 硬脂基乙基酯 (Cetearylethyl hexanoate)

[0876] 0.10 PEG-7 甘油基椰油酸酯

[0877] 0.10 防腐剂

[0878] 47.60 蒸馏水

[0879] 2.00 辛酸 / 癸酸三甘油酯, 丙烯酸酯共聚物

[0880] 制备 :

[0881] 混合所有组分和加以均化。后搅拌 15 分钟。

[0882] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下, 获得了具有良好性能的蜡。

[0883] 实施例 29 : 洗发剂

[0884] 30.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠

[0885] 6.00 椰油两亲基乙酸钠

[0886] 6.00 椰油酰胺基丙基甜菜碱

[0887] 3.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠, 乙二醇二硬脂酸酯, 椰油酰胺 MEA, Laureth-10

[0888] 3.00 聚合物 1 (30% 浓度的水 - 乙醇分散体)

[0889] 2.00 二甲聚硅氧烷

[0890] 适量 芳香剂

[0891] 适量 防腐剂

[0892] 适量 柠檬酸

[0893] 1.00 氯化钠

[0894] 加至 100 蒸馏水

[0895] 制备 :

[0896] 称量组分和进行溶解。将 pH 调节至 6-7。

[0897] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下, 获得了具有良好性能的洗发剂。

[0898] 实施例 30 : 去头屑洗发剂

[0899] 40.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠

[0900] 10.00 椰油酰胺基丙基甜菜碱

[0901] 10.00 聚氧乙烯烷基磺基琥珀酸二钠

[0902] 2.50 聚氧乙烯烷基硫酸钠, 乙二醇二硬脂酸酯, 椰油酰胺 MEA, Laureth-10

[0903] 3.00 聚合物 1 (30% 浓度的水 - 乙醇分散体)

[0904] 0.50 甘宝素 (Climbazole)

[0905] 适量 芳香剂

[0906] 适量 防腐剂

[0907] 0.50 氯化钠

[0908] 加至 100 蒸馏水

[0909] 制备：

[0910] 称量组分和进行溶解。将 pH 调节至 6-7。

[0911] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下，获得了具有良好性能的去头屑洗发剂。

[0912] 实施例 31：澄明的淋浴用凝胶

[0913] 40.00 聚氧乙烯烷基硫酸钠

[0914] 5.00 癸基葡糖苷

[0915] 5.00 椰油酰胺基丙基甜菜碱

[0916] 3.00 聚合物 1 (30% 浓度的水 - 乙醇分散体)

[0917] 1.00 泛酰醇

[0918] 适量 芳香剂

[0919] 适量 防腐剂

[0920] 适量 柠檬酸

[0921] 2.00 氯化钠

[0922] 加至 100 蒸馏水

[0923] 制备：

[0924] 称量组分和进行溶解。将 pH 调节至 6-7。

[0925] 该实施例可以用实施例 2-20 的聚合物来重复。在各情况下，获得了具有良好性能的澄明的淋浴用凝胶。