[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
**A61K 7/06**
A61K 7/48

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01814511.6

[43] 公开日 2003 年 10 月 8 日

[11] 公开号 CN 1447677A

[22] 申请日 2001.8.17 [21] 申请号 01814511.6
[30] 优先权
[32] 2000. 8.22 [33] DE [31] 10041211.4
[86] 国际申请 PCT/EP01/09491 2001.8.17
[87] 国际公布 WO02/15854 德 2002.2.28
[85] 进入国家阶段日期 2003.2.21
[71] 申请人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 T·施奈德 M·戈奇 A·内杰勒
S·恩古延金 S·弗伦茨尔
C·伍德

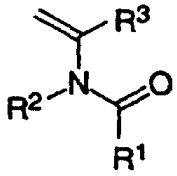
[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 5 页 说明书 65 页

[54] 发明名称 含有 N－乙烯基胺和/或开链 N－乙烯基酰胺单元的亲水性接枝共聚物在化妆品配制剂中的用途

[57] 摘要

本发明涉及接枝共聚物在化妆品应用中的用途，该共聚物通过将 a) 至少一种通式(I)的开链 N－乙烯基酰胺化合物(式中 $R^1$、$R^2$、$R^3$为 H 或 $C_1$－$C_6$烷基)和 b) 任选的一种或几种其它可共聚单体自由基接枝共聚到聚合物接枝基体 c) 上获得，前提条件是如果聚合物接枝基体是含有聚醚的化合物，则该可共聚的聚合物 b) 不代表乙烯基酯。

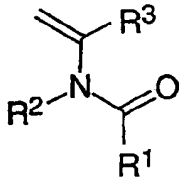


(I)

ISSN1008-4274

1. 接枝共聚物在化妆品应用中的用途，该共聚物可通过将

a)至少一种式(I)的开链 N-乙烯基酰胺化合物，



(I)

其中 $R^1$、$R^2$、$R^3$ 为 H 或 $C_1$-$C_6$ 烷基，

和

b)任选的一种或多种其它可共聚单体

自由基接枝共聚到聚合物接枝基体 c)上获得，前提条件是如果聚合物接枝基体是含有聚醚的化合物，则该可共聚的聚合物 b)不为乙烯基酯。

2. 根据权利要求 1 所要求的用途，其中接枝聚合物为水溶性或水可分散的聚合物。

3. 根据权利要求 1 所要求的用途，其中式(I)中的基团 $R^1$、$R^2$ 和 $R^3$ 为 H。

4. 根据权利要求 1 所要求的水溶性或水可分散的接枝共聚物的用途，其中 c)选自

c1)含有聚醚的化合物，

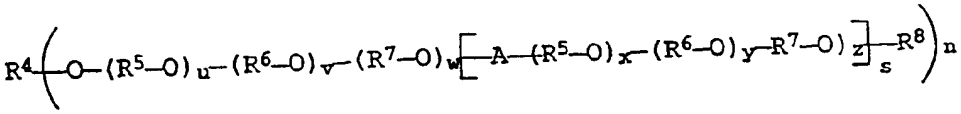
c2)含有至少 5 重量%的乙烯基吡咯烷酮单元的聚合物，

c3)含有至少 50 重量%的乙烯基醇单元的聚合物，

和/或

c4)含有糖结构的天然物质。

5. 根据权利要求 4 所要求的水溶性或水可分散的接枝共聚物的用途，其中含有聚醚的化合物 c1)选自平均分子量>300 的式 II 聚合物



(II)

式中各变量彼此独立地具有下面的含义：

$R^4$是氢、$C_1$-$C_{24}$烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-、多元醇基团;

$R^8$是氢、$C_1$-$C_{24}$烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

$R^5$-$R^7$是-$(CH_2)_2$-、-$(CH_2)_3$-、-$(CH_2)_4$-、-$CH_2$-CH($R^9$)-、-$CH_2$-CH$OR^{10}$-$CH_2$-;

$R^9$是$C_1$-$C_{24}$烷基;

$R^{10}$是氢、$C_1$-$C_{24}$烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

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

B是任选被取代的-$(CH_2)_t$-或亚芳基;

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。

6. 根据权利要求5所要求的水溶性或水可分散的接枝共聚物的用途，其中含有聚醚的化合物c1)选自平均分子量(数均)为300-100,000的式II聚合物，式中各变量彼此独立地具有下面的含义:

$R^4$是氢、$C_1$-$C_{12}$烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-、多元醇基团;

$R^8$是氢、$C_1$-$C_{12}$烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

$R^5$-$R^7$是-$(CH_2)_2$-、-$(CH_2)_3$-、-$(CH_2)_4$-、-$CH_2$-CH($R^9$)-、-$CH_2$-CH$OR^{10}$-$CH_2$-;

$R^9$是$C_1$-$C_{12}$烷基;

$R^{10}$是氢、$C_1$-$C_{12}$烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

n是1-8;

s是0;

u是2-2000;

v是0-2000;

w是0-2000。

7. 根据权利要求 4 所要求的水溶性或水可分散的接枝共聚物的用途，其中含有聚醚的化合物 c1)选自平均分子量(数均)为 500-50,000 的式 II 聚合物，式中各变量彼此独立地具有下面的含义:

$R^4$ 是氢、$C_1$-$C_6$ 烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

$R^8$ 是氢、$C_1$-$C_6$ 烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

$R^5$-$R^7$ 是-$(CH_2)_2$-、-$(CH_2)_3$-、-$(CH_2)_4$-、-$CH_2$-$CH(R^9)$-、-$CH_2$-$CHOR^{10}$-$CH_2$-;

$R^9$ 是 $C_1$-$C_6$ 烷基;

$R^{10}$ 是氢、$C_1$-$C_6$ 烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

n 是 1;

s 是 0;

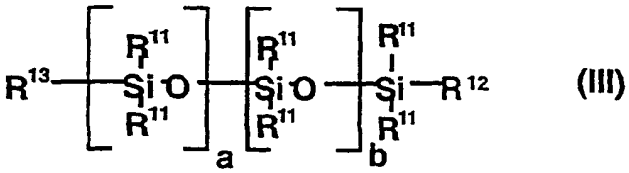
u 是 5-500;

v 是 0-500;

w 是 0-500。

8. 根据权利要求 4 所要求的水溶性或水可分散的接枝共聚物的用途，其中含有聚醚的化合物 c1)选自含有聚醚的聚硅氧烷衍生物。

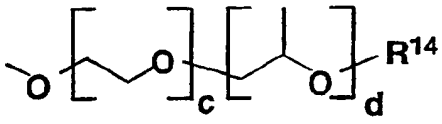
9. 根据权利要求 4 所要求的水溶性或水可分散的接枝共聚物的用途，其中含有聚醚的化合物 c1)选自式 III 的含有聚醚的聚硅氧烷衍生物



(III)

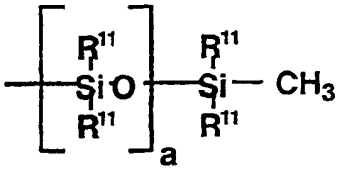
式中:

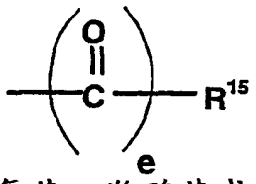
$R^{12}=CH_3$ 或



$R^{13}=CH_3$ 或 $R^{12}$

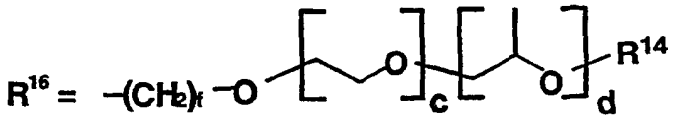
$R^{14}=H, CH_3$,





$R^{15}$是可含有氨基、羧酸基或磺酸酯基团的 $C_1$-$C_{40}$有机基，或者当 e=0 时是无机酸的阴离子，

式中各基团 $R^{11}$可以相同或不同，并且是含有 1-20 个碳原子的脂族烃基、含有 3-20 个碳原子的脂环族烃基、芳族基团或与 $R^{16}$相同，其中：



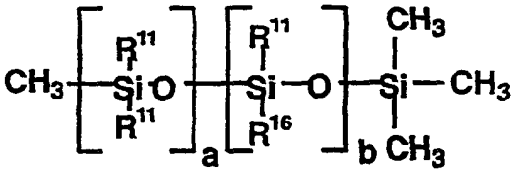
前提条件是基团 $R^{11}$、$R^{12}$或 $R^{13}$中至少一个是根据上述定义的含有聚氧化烯的基团，

f 是 1-6 的整数，

a 和 b 是使聚硅氧烷嵌段的分子量为 300-30 000 的整数，

c 和 d 可以是 0-50 之间的整数，前提条件是 c 和 d 的总和大于 0，并且 e 为 0 或 1。

10. 根据权利要求 9 所要求的聚合物的用途，其中式 III 具有下面的含义：



。

11. 根据权利要求 4 所要求的水溶性或水可分散的接枝共聚物的用途，其中含有聚醚的化合物 c1)选自可通过聚乙烯亚胺与氧化烯反应获得的聚合物。

12. 根据权利要求 4 所要求的聚合物的用途，其中含有聚醚的化合物 c1)通过烯属不饱和的含有氧化烯的单体与任选的其它可共聚单体的聚合来制备。

13. 根据权利要求 12 所要求的聚合物的用途，其中含有聚醚的化合物 c1)通过聚氧化烯乙烯基醚与任选的其它可共聚单体的聚合来制备。

14. 根据权利要求 12 所要求的聚合物的用途，其中含有聚醚的化合物 c1)通过聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯和任选的其它可共聚单体的聚合来制备。

15. 根据权利要求 4 所要求的水溶性或水可分散的接枝共聚物的用途，其中用于合成接枝基体 c2)的 N-乙烯基吡咯烷酮的其它共聚单体选自以下物质：

N-乙烯基己内酰胺；N-乙烯基咪唑和烷基取代的 N-乙烯基咪唑以及它们与羧酸或无机酸的盐和它们的季铵化产物；不饱和磺酸；二烯丙基氯化铵；乙烯基酯；乙烯基醚；苯乙烯；烷基苯乙烯；单烯属不饱和羧酸及其盐、酯、酰胺和腈；马来酸酐及其单酯；(甲基)丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯和它们与羧酸或无机酸的盐，以及季铵化产物。

16. 根据权利要求 4 所要求的水溶性或水可分散的接枝共聚物的用途，其中接枝基体 c4)选自单糖；低聚糖；多糖；氧化方式、水解方式或酶催方式降解的多糖；化学改性的低聚糖或多糖及其混合物。

17. 根据权利要求 1 所要求的聚合物的用途，其中其它共聚单体 b)选自以下物质：

单烯属不饱和羧酸及其盐、酯、酰胺和腈；马来酸酐及其单酯；二烯丙基氯化铵；乙烯基酯；苯乙烯；烷基苯乙烯；不饱和磺酸；N-乙烯基内酰胺；乙烯基醚；1-乙烯基咪唑和烷基取代的乙烯基咪唑和它们与羧酸或无机酸的盐，以及它们的季铵化产物；(甲基)丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯及其季铵化产物。

18. 根据权利要求 1 所要求的聚合物的用途，其中该聚合物至少部分地皂化。

# 含有 N-乙烯基胺和/或开链 N-乙烯基酰胺单元的亲水性接枝共聚物在化妆品配制剂中的用途

本发明涉及接枝共聚物作为化妆品组合物中的成分的用途。此处的接枝共聚物通过将含有 N-乙烯基酰胺单元的单烯属不饱和开链单体接枝到聚合物接枝基体上得到。

聚合物广泛地用于化妆品和药物中。例如在皂类、霜剂和洗液中，它们通常用作配方试剂，例如用作增稠剂、泡沫稳定剂或吸水剂，或用于减轻其它成分的刺激作用，或用于改进活性成分的皮肤应用。相反，它们在发用化妆品中的任务是影响头发的性能。

例如，调理剂用于改进干和湿梳理性、手感、光泽和外观，以及赋予头发抗静电性能。优选使用带有极性、通常为阳离子官能团的水溶性聚合物，这些官能团对头发表面有较大的亲合性，头发由于其结构而呈负电性。各种头发处理聚合物的结构和作用模式已描述在 Cosmetic & Toiletries 103(1988)23 中。市购的调理聚合物例如是阳离子性羟乙基纤维素；基于 N-乙烯基吡咯烷酮(例如 N-乙烯基吡咯烷酮与季铵化 N-乙烯基咪唑的共聚物)、丙烯酰胺和二烯丙基二甲基氯化铵或聚硅氧烷的阳离子聚合物。

为了固定发型，使用乙烯基内酰胺均聚物和共聚物和含有羧酸酯基团的聚合物。对头发定型树脂的要求例如是在高大气湿度下的强力坚挺、弹性、从头发上洗掉、在配制剂中的相容性以及头发的舒适感。

不同性能例如头发的强力坚挺和舒适感的结合通常困难。

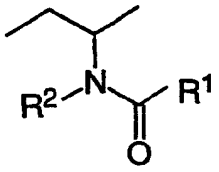
WO-A-96/03969 描述了包含 N-乙烯基甲酰胺均聚物或 N-乙烯基甲酰胺单元与选自以下物质的另一乙烯基单体的共聚物的护发组合物：苯乙烯类；丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯类；式 $CH_2$=CH-OCO-烷基的乙烯基酯类；N-烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺；富马酸、衣康酸和马来酸的酯类；乙烯基醚类；羟基官能化的丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类；丙烯酰胺类；非烷基取代的丙烯酰胺类和环酰胺类。环酰胺的特定实例是 N-乙烯

基吡咯烷酮。乙烯基单体的其它实例是仲胺、叔胺和季铵，例如二甲基二烯丙基氯化铵、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯或甲基丙烯酸二甲氨基丙酯。

DE 19640363 描述了 N-乙烯基甲酰胺和季铵化 N-乙烯基咪唑的共聚物及其在化妆品中的用途。

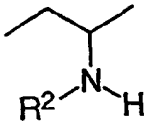
DE 19907587.5 描述了可通过至少一种乙烯基酯在含有聚醚的化合物和任选的一种或多种可共聚单体存在下的自由基聚合反应，随后至少部分地皂化酯官能团来获得的聚合物在发用化妆品配制剂中的用途。可共聚单体尤其是乙烯基甲酰胺。

DE-A1-44 09 903 描述了含有 N-乙烯基单元的接枝聚合物、它们的制备方法和它们的用途。在这里，单烯属不饱和单体接枝到接枝基体上，后者是在每种情况下都含有至少 5 重量%的下式单元的聚合物




(IV)

和/或




(V)

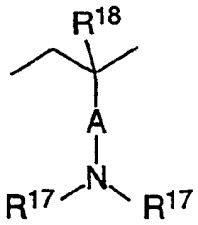
其中 $R^1$和 $R^2$为 H 或 $C_1$-$C_6$烷基。适合的单烯属不饱和单体是其聚合反应不受游离形式或盐形式胺基抑制的所有烯属不饱和单体，例如单烯属不饱和单-和二羧酸、它们的盐和它们与 $C_1$-$C_{30}$醇类的酯。没有提及这些接枝共聚物作为化妆品配制剂中的活性成分的适宜性。

WO 96/34903 描述了含有 N-乙烯基单元的接枝聚合物、它们的制备方法和它们的用途。在这里，单烯属不饱和单体接枝到接枝基体上(后者是含有至少 3 个 $C_2$-$C_4$氧化烯单元的聚合物，和/或聚四氢呋喃)，然后至少部分地皂化。没有提及这些接枝共聚物作为化妆品配制剂中的活性成分的适宜性。

US-A-5 334 287 公开了可通过 N-乙烯基羧酰胺、优选 N-乙烯基甲酰胺和任选的其它单体在每种情况下在单糖、低聚糖、多糖或其衍生物存在下的自由基引发聚合反应，然后任选地水解已共聚的 N-乙烯基羧酰胺基团，形成乙烯基胺单元而获得的接枝聚合物。没有提及这些接枝共聚物作为化妆品配制剂中的活性成分的适宜性。

在 WO 9825981 中，通过将疏水单体如苯乙烯接枝到含有式(IV)和/或(V)的结构单元的聚合物上合成了两亲接枝聚合物。所获得的接枝聚合物尤其可用作化妆品配制剂中的添加剂。

DE-A1-196 40 363 要求保护水溶性共聚物作为化妆品配制剂中的活性成分的用途。作为特征性结构单元，该共聚物含有式(VI)的单元：

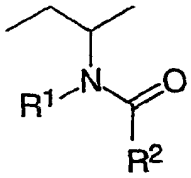


(VI)

其中 A 为化学键或亚烷基，基团 $R^{17}$ 彼此独立地是 H、烷基、环烷基、芳基或芳烷基，$R^{18}$ 是 H、烷基或芳烷基。

含有单醛改性的乙烯基胺聚合物的护体肤霜可从 US 5 270 379 中获知。

用作例如头发定型剂且由式(V)的 N-乙烯基酰胺单体制得的共聚物可从 DE 14 95 692 中获知，



(V)

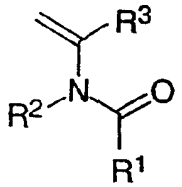
其中 $R^1$ 和 $R^2$ 是 H 或 $C_1$-$C_5$ 烷基，共聚单体选自乙烯基醚；乙烯基内酰胺；卤代乙烯；一元饱和羧酸的乙烯基酯；(甲基)丙烯酸的酯、酰胺和腈；马来酸的酯、酸酐和酰亚胺。

US 4 713 236 描述了基于含有乙烯基胺单元的聚合物的头发调理剂。这里可以具体提及聚乙烯胺及其盐；α-取代的聚乙烯胺，例如聚(α-氨基丙烯酸)；以及除了含有乙烯基胺之外还含有共聚形式的共聚单体如乙烯醇、丙烯酸、丙烯酰胺、马来酸酐、磺酸乙烯酯和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸的共聚物。

本发明的目的是发现高度适合于化妆品应用并且例如在发用化妆品领域中具有良好应用相关性能如舒适感，同时具有良好调理作用和良好定型作用的聚合物。

我们已经发现这一目的根据本发明通过将亲水性接枝共聚物用于化妆品应用中来实现，该共聚物可通过将化合物 a)和 b)自由基接枝共聚到聚合物接枝基体 c)上获得：

a) 至少一种式(I)的开链 N-乙烯基酰胺化合物，



(I)

其中 $R^1$、$R^2$、$R^3$ 为 H 或 $C_1$-$C_6$ 烷基，和

b)任选的一种或多种其它可共聚单体。

在本发明所用聚合物的制备中，可在聚合过程中产生到聚合物接枝基体 c)上的接枝，这可使得聚合物具有有利性能。然而，也可采用除接枝以外的其它机理。

取决于接枝度，本发明所用聚合物应理解为指纯接枝聚合物以及上述接枝聚合物与未接枝化合物 c)和单体 a)和 b)的均聚物或共聚物的混合物。

这里，水溶性聚合物应理解为指在 20℃下在水中的溶解度至少为 1g/l 的聚合物。水可分散的聚合物在这里应理解为指搅拌时分裂成可分散颗粒物的聚合物。

对于本发明所用聚合物的制备，例如使用下列单体作为式(I)的开链 N-乙烯基酰胺化合物 a)：N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基-N-甲基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、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。这组单体中，优选使用 N-乙烯基甲酰胺。

当然也可将 a)组各单体的混合物如 N-乙烯基甲酰胺和 N-乙基乙酰胺的混合物进行共聚。

聚合物接枝基体 c)优选选自

c1) 含有聚醚的化合物，

c2) 含有至少 5 重量%的共聚形式的乙烯基吡咯烷酮单元的聚合物，

c3) 含有至少 50 重量%的乙烯基醇单元的聚合物，以及

c4) 含有糖结构的天然物质。

可使用的含有聚醚的化合物 c1)是基于氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和其它氧化烯的聚氧化烯或聚甘油。取决于单体结构单元的性质，聚合物含有以下结构单元：

$-(CH_2)_2-O-$、$-(CH_2)_3-O-$、$-(CH_2)_4-O-$、$-CH_2-CH(R^9)-O-$、$-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-O-$，

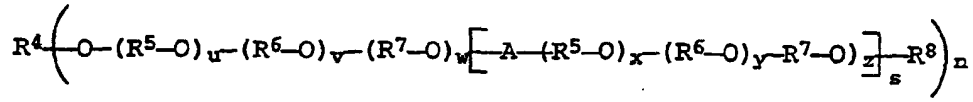
其中

$R^9$是 $C_1$-$C_{24}$烷基；

$R^{10}$是氢、$C_1$-$C_{24}$烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-。

该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(c1)，优选使用分子量>300 的式 II 聚合物



(II)

式中各变量彼此独立地具有下面的含义：

$R^4$是氢、$C_1$-$C_{24}$烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-、多元醇基团；

$R^8$是氢、$C_1$-$C_{24}$烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-；

$R^5$-$R^7$是$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-$、$-(CH_2)_4-$、$-CH_2-CH(R^9)-$、$-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-$；

$R^9$是 $C_1$-$C_{24}$烷基；

$R^{10}$是氢、$C_1$-$C_{24}$烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-；

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

B 是任选被取代的$-(CH_2)_t-$或亚芳基；

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。

以聚氧化烯为基础制备的聚醚的末端伯羟基和聚甘油的仲 OH 基团在这里可以以未保护形式游离存在，或用链长为 $C_1$-$C_{24}$ 的醇加以醚化或用链长为 $C_1$-$C_{24}$ 的羧酸加以酯化，或与异氰酸酯反应得到尿烷。

对于 $R^4$ 和 $R^8$-$R^{10}$ 所提及的烷基是支化或未支化的 $C_1$-$C_{24}$ 烷基链，优选为甲基、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。

可提及的上述烷基的优选代表是支化或未支化的 $C_1$-$C_{12}$ 烷基链，特别优选为 $C_1$-$C_6$ 烷基链。

聚醚的分子量(数均)为至少 300，优选为 300-100 000，特别优选为 500-50 000，非常特被优选为 800-40 000。

有利的是，使用氧化乙烯的均聚物或氧化乙烯含量为 40-99 重量%的共聚物。对于优选使用的氧化乙烯聚合物，因此共聚的氧化乙烯的含量为 40-100mol%。这些共聚物的适合的共聚单体是氧化丙烯、氧化丁烯和/或 1,1-二甲基氧化乙烯。适合的实例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；以及氧化乙烯、氧化丙烯与至少一种氧化丁烯的共聚物。共聚物中氧化乙烯的含量优选为 40-99mol%，氧化丙烯的含量为 1-60mol%，共聚物中氧化丁烯的含量为 1-30mol%。与直链的均聚物或共聚物一样，也可使用支化的均聚物或共聚物作为含有聚醚的化合物 b)。

支化聚合物可通过例如将氧化乙烯和任选的氧化丙烯和/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，或加成到糖醇类如

D-山梨醇和 D-甘露糖醇上，也可加成到多糖如纤维素和淀粉上来制备。在该聚合物内，氧化烯单元可呈无规分布或为嵌段形式。

然而，还可使用摩尔质量为 1 500-25 000 的、由聚氧化烯和脂族-或芳族二羧酸例如草酸、琥珀酸、己二酸和对苯二甲酸形成的聚酯(例如 EP-A-0 743 962 中所述)作为含有聚醚的化合物。另外，还可使用通过聚氧化烯与光气或碳酸酯例如碳酸二苯酯反应所获得的聚碳酸酯和通过聚氧化烯与脂族-和芳族二异氰酸酯反应所形成的聚氨酯类。

特别优选的聚醚 c1)是平均分子量(数均)为 300-100 000 的式 II 聚合物，式中各变量彼此独立地具有下面的含义:

$R^4$ 是氢、$C_1$-$C_{12}$ 烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-、多元醇基团;

$R^8$ 是氢、$C_1$-$C_{12}$ 烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

$R^5$-$R^7$ 是-$(CH_2)_2$-、-$(CH_2)_3$-、-$(CH_2)_4$-、-$CH_2$-CH($R^9$)-、-$CH_2$-CH$OR^{10}$-$CH_2$-;

$R^9$ 是 $C_1$-$C_{12}$ 烷基;

$R^{10}$ 是氢、$C_1$-$C_{12}$ 烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-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 c1)是平均分子量(数均)为 500-50 000 的式 II 聚合物，式中各变量彼此独立地具有下面的含义:

$R^4$ 是氢、$C_1$-$C_6$ 烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

$R^8$ 是氢、$C_1$-$C_6$ 烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

$R^5$-$R^7$ 是-$(CH_2)_2$-、-$(CH_2)_3$-、-$(CH_2)_4$-、-$CH_2$-CH($R^9$)-、-$CH_2$-CH$OR^{10}$-$CH_2$-;

$R^9$ 是 $C_1$-$C_6$ 烷基;

$R^{10}$ 是氢、$C_1$-$C_6$ 烷基、$R^9$-C(=O)-、$R^9$-NH-C(=O)-;

n 是 1;

s 是 0;

u 是 5-500;

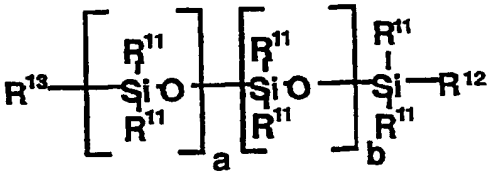
v 是 0-500;

w 是 0-500。

然而，所用聚醚也可以是聚硅氧烷衍生物。适合的聚硅氧烷衍生物是 INCI 名为聚二甲基硅氧烷共聚醇的已知化合物或聚硅氧烷表面活性剂，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)可获得的那些化合物。这些化合物包括 CAS 编号为 64365-23-7、68937-54-2、68938-54-5、68937-55-3 的化合物。

聚硅氧烷通常用于发用化妆品以改进手感。因此，含有聚醚的聚硅氧烷衍生物用作本发明聚合物中的聚醚(c1)还可改善头发的手感。

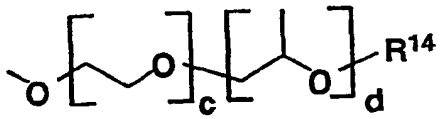
含有聚醚的聚硅氧烷衍生物的优选代表是含有下列结构单元的那些:



(III)

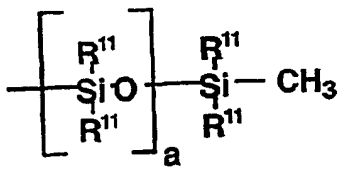
式中:

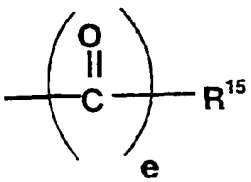
$R^{12}=CH_3$ 或



$R^{13}=CH_3$ 或 $R^{12}$

$R^{14}=H, CH_3$,

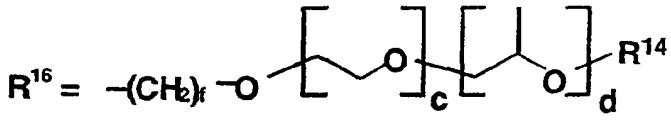




$R^{15}$是可含有氨基、羧酸基或磺酸酯基团的 $C_1$-$C_{40}$有机基，或者当 e=0 时

是无机酸的阴离子，

式中各基团 $R^{11}$ 可以相同或不同，并且是含有 1-20 个碳原子的脂族烃基、含有 3-20 个碳原子的脂环族烃基、芳族基团或与 $R^{12}$ 相同，其中：



前提条件是基团 $R^{11}$、$R^{12}$ 或 $R^{13}$ 中至少一个是根据以上定义的含有聚氧化烯的基团，

f 是 1-6 的整数，

a 和 b 是使聚硅氧烷嵌段的分子量为 300-30 000 的整数，

c 和 d 可以是 0-50 之间的整数，前提条件是 c 和 d 的总和大于 0，并且 e 为 0 或 1。

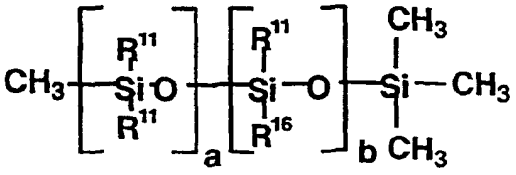
优选的基团 $R^{12}$ 和 $R^{16}$ 是其中 c+d 之和为 5-30 的那些基团。

基团 $R^{11}$ 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，具体地为环己基；芳族基团，具体为苯基或萘基；混合的芳族-脂族基如苄基或苯乙基和甲苯基和二甲苯基和 $R^{16}$。

特别适合的基团 $R^{14}$ 是满足以下条件的那些：当 $R^{14}$ 为 $-(CO)_c-R^{15}$ 时，$R^{15}$ 是含有 1-40 个碳原子并可进一步带有潜离子基团如 $NH_2$、COOH、$SO_3H$ 的所需烷基、环烷基或芳基。

优选的无机基团 $R^{15}$ 是磷酸根和硫酸根(e=0)。

特别优选的含有聚醚的聚硅氧烷衍生物是具有下式结构的那些：



。

另外，含有聚氧化烯的烯属不饱和单体的均聚物和共聚物如聚氧化烯(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也可用作聚醚(c1)。当然还可使用这些单体与其它烯属不饱和单体的共聚物。

然而，作为含有聚醚的化合物 c1)，也可使用聚乙烯亚胺与氧化烯的反

应产物。在这种情况下，所用氧化烯优选是氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和它们的混合物，特别优选氧化乙烯。可使用的聚乙烯亚胺是数均分子量为 300-20 000、优选为 500-10 000、非常特别优选为 500-5 000 的聚合物。所用氧化烯与聚乙烯亚胺的重量比在 100:1-0.1:1 范围内，优选在 50:1-0.5:1 范围内，非常特别优选在 20:1-0.5:1 范围内。

然而，作为接枝基体也可使用含有至少 5 重量%乙烯基吡咯烷酮单元的聚合物 c2)。优选的是，用作接枝基体的这些聚合物含有至少 10 重量%、非常特别优选至少 30 重量%的乙烯基吡咯烷酮。

适合作为乙烯基吡咯烷酮的共聚单体而用于合成接枝基体(c2)的单体例如是 N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基-2-甲基咪唑、N-乙烯基-4-甲基咪唑、氯化 3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓、甲基硫酸 3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓、二烯丙基氯化铵、苯乙烯、烷基苯乙烯。

用于制备接枝基体 c2)的其它适合的共聚单体例如是单烯属不饱和 $C_3$-$C_6$ 羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、富马酸及这类羧酸的酯、酰胺和腈，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟异丁酯、甲基丙烯酸羟异丁酯、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、马来酸酐及其单酯、(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-二甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈；乙烯基醚类如甲基-、乙基-、丁基-或十二烷基乙烯基醚；阳离子单体如(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯和二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺，例如丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙基酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯；以及最后提到的单体与羧酸或无机酸的盐，和季铵化产物。

接枝基体通过使用在聚合条件下形成自由基的化合物通过已知方法如溶液聚合、沉淀聚合、悬浮聚合或乳液聚合方法来制备。聚合温度通常在 30℃-200℃范围内，优选在 40-110℃范围内。适合的引发剂例如是偶氮和过氧化合物，以及常用的氧化还原引发剂体系如过氧化氢和具有还原作用

的化合物，例如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、甲醛合次硫酸氢钠和肼的结合物。这些体系也可另外地含有少量重金属盐。

均聚物和共聚物(接枝基体 c2)的 K 值至少为 7，优选为 10-250。然而，该聚合物的 K 值可高达 300。K 值根据 H. Fikentscher，Cellulose-Chemie，第 13 卷，第 58-64 页和第 71-74 页(1932)，于 25℃下在 0.1%-5%的浓度(取决于 K 值范围)下在水溶液中测定。

然而，作为接枝基体，还可使用含有至少 50 重量%的乙烯基醇单元的聚合物 c3)。优选的是，这些聚合物含有至少 70 重量%、非常特别优选 80 重量%的聚乙烯醇单元。这些聚合物通常通过聚合乙烯基酯，随后至少部分地醇解、氨解或水解来制备。优选的是线性和支化 $C_1$-$C_{12}$ 羧酸的乙烯基酯，非常特别优选的是乙酸乙烯酯。当然，也可混合使用各乙烯基酯。

适合作为乙烯基酯的共聚单体而用于合成接枝基体(c3)的单体例如是 N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基-2-甲基咪唑、N-乙烯基-4-甲基咪唑、氯化 3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓、甲基硫酸 3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓、二烯丙基氯化铵、苯乙烯、烷基苯乙烯。

用于制备接枝基体 c3)的其它适合的共聚单体例如是单烯属不饱和 $C_3$-$C_6$ 羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、富马酸和它们的酯、酰胺和腈，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟异丁酯、甲基丙烯酸羟异丁酯、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、马来酸酐及其单酯、(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-二甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈；乙烯基醚类例如甲基-、乙基-、丁基-或十二烷基乙烯基醚；阳离子单体如(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯和二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺，例如丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙基酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯；以及最后提到的单体与羧酸或无机酸的盐，和季铵化产物。

优选的是，接枝基体 c3)是通过均聚乙酸乙烯酯，随后至少部分地水解、

醇解或氨解所制备的聚合物。

接枝基体 c3)通过使用在聚合条件下形成自由基的化合物通过已知方法例如溶液聚合、沉淀聚合、悬浮聚合或乳液聚合方法来制备。聚合温度通常在 30℃-200℃范围内，优选在 40-110℃范围内。适合的引发剂例如是偶氮和过氧化合物和常用的氧化还原引发剂体系如过氧化氢和具有还原作用的化合物，例如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、甲醛合次硫酸氢钠和肼的结合物。这些体系也可另外地含有少量重金属盐。

对于接枝基体 c3)的制备，初始单体和任选的其它单体的酯基在聚合之后通过水解、醇解或氨解而至少部分地裂解。该工艺步骤下面一般称作皂化。皂化按照本身已知的方式通过添加碱或酸、优选通过添加氢氧化钠或氢氧化钾的水和/或醇溶液来进行。特别优选使用氢氧化钠或氢氧化钾的甲醇溶液。皂化在 10-80℃范围内、优选在 20-60℃范围内的温度下进行。皂化度取决于碱或酸的用量、皂化温度、皂化时间和溶液的水含量。

特别优选的接枝基体 c3)是通过均聚乙酸乙烯酯，随后至少部分地皂化所制备的聚合物。含有聚乙烯醇单元的这些聚合物可以以商品名 Mowiol® 市购。然而，作为接枝基体，也可使用含有糖结构的天然物质 c4)。这些天物质例如是植物或动物来源的糖类或通过微生物代谢所形成的产物及其降解产物。适合的接枝基体 c4 )例如是低聚糖；多糖；氧化方式、酶催方式或水解方式降解的多糖；氧化-水解方式降解的或氧化-酶催方式降解的多糖；化学改性的低聚糖或多糖以及它们的混合物。

优选的产品是 US 5,334,287 中第 4 栏第 20 行到第 5 栏第 45 行中所提到的化合物。

另外使用的优选烯属不饱和共聚单体(b)可通过下式来描述:

$$X\text{-}C(O)CR^{20}=CHR^{19}$$

其中

X 选自基团-OH、-OM、$-OR^{21}$、$NH_2$、$-NHR^{21}$、$N(R^{21})_2$;

M 是选自 $Na^+$、$K^+$、$Mg^{++}$、$Ca^{++}$、$Zn^{++}$、$NH_4^+$、烷基铵、二烷基铵、三烷基铵和四烷基铵的阳离子;

基团 $R^{21}$ 可相同或不同并选自 H、$C_1$-$C_{40}$ 线性或支链烷基、N,N-二甲基氨

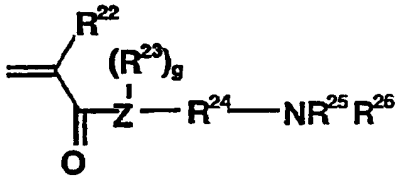
基乙基、2-羟乙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、羟丙基、甲氧基丙基或乙氧基丙基;

$R^{20}$和$R^{19}$彼此独立地选自-H、$C_1$-$C_8$线性或支链烷基链、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。

适合的单体(b)的代表性但非限制性实例例如是丙烯酸或甲基丙烯酸和它们的盐、酯和酰胺。该盐可由任何所需的无毒金属、铵或取代铵抗衡离子衍生而来。

所述酯可以衍生自$C_1$-$C_{40}$线性、$C_3$-$C_{40}$支化或$C_3$-$C_{40}$碳环醇，衍生自具有2-约8个羟基的多官能醇如乙二醇、己二醇、甘油和1,2,6-己三醇，衍生自氨基醇或衍生自醇醚如甲氧基乙醇、乙氧基乙醇、(烷基)聚乙二醇、(烷基)聚丙二醇或乙氧基化脂族醇，例如与1-200个氧化乙烯单元反应的$C_{12}$-$C_{24}$脂族醇。

也适合的是式(VII)的丙烯酸和甲基丙烯酸N,N-二烷基氨基烷基酯以及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:



(VII)

其中

$R^{22}$为H、含有1-8个碳原子的烷基，

$R^{23}$为H、甲基，

$R^{24}$为含有1-24个碳原子的亚烷基(任选被烷基取代)，

$R^{25}$、$R^{26}$为$C_1$-$C_{40}$烷基，

Z为氮(g=1)或氧(g=0)。

所述酰胺可以是未取代的、N-烷基单取代的或N-烷基氨基单取代的、或N,N-二烷基取代的或N,N-二烷基氨基二取代的形式，其中烷基或烷基氨基衍生自$C_1$-$C_{40}$线性、$C_3$-$C_{40}$支化或$C_3$-$C_{40}$碳环单元。另外，烷基氨基可季铵化。

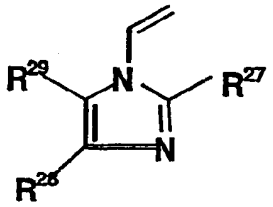
式VII的优选共聚单体是(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基甲基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基甲基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯、(甲

基)丙烯酸 N,N-二乙基氨基乙基酯、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。

同样可使用的共聚单体(b)是取代的丙烯酸类和它们的盐、酯和酰胺，其中碳原子上的取代基位于丙烯酸的两个或三个位置上，并且彼此独立地选自 $C_1$-$C_4$烷基、-CN、COOH，特别优选甲基丙烯酸、2-戊烯酸(Ethacrylsäure)和 3-氰基丙烯酸。这些取代的丙烯酸的盐、酯和酰胺可选自上面对丙烯酸的盐、酯和酰胺所描述的那些化合物。

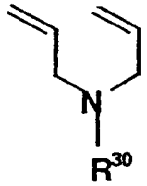
其它适合的共聚单体(b)是 $C_1$-$C_{40}$线性、$C_3$-$C_{40}$支化或 $C_3$-$C_{40}$碳环羧酸的烯丙基酯，乙烯基-或烯丙基卤(优选氯乙烯和烯丙基氯)，乙烯基醚(优选甲基-、乙基-、丁基-或十二烷基乙烯基醚)，乙烯基内酰胺(优选乙烯基吡咯烷酮和乙烯基己内酰胺)，乙烯基-或烯丙基取代的杂环化合物(优选乙烯基吡啶、乙烯基噁唑啉和烯丙基吡啶)。

也适合的是式 VIII 的 N-乙烯基咪唑，其中 $R^{27}$-$R^{29}$彼此独立地是氢、$C_1$-$C_4$烷基或苯基：




(VIII)

其它适合的共聚单体(b)是式( IX)的二烯丙基胺：




(IX)

其中 $R^{30}$为 $C_1$-$C_{24}$烷基。

其它适合的共聚单体(b)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、乙烯基甲苯以及这些单体的混合物。

特别适合的共聚单体(b)是丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸

叔丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸癸酯、2-戊烯酸甲酯、2-戊烯酸乙酯、2-戊烯酸正丁酯、2-戊烯酸异丁酯、2-戊烯酸叔丁酯、2-戊烯酸 2-乙基己基酯、2-戊烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸2,3-二羟丙酯、甲基丙烯酸 2,3-二羟丙酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、2-戊烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙基酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙基酯、2-戊烯酸 2-甲氧基乙基酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙基酯、2-戊烯酸 2-乙氧基乙基酯、甲基丙烯酸羟丙酯、单丙烯酸甘油酯、单甲基丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸聚亚烷基二醇酯、不饱和磺酸如丙烯酰胺基丙烷磺酸;

丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、2-戊烯酰胺(Ethacrylamid)、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、马来酸酐及其单酯、巴豆酸、衣康酸、二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯基醚(例如甲基-、乙基-、丁基-或十二烷基乙烯基醚)、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、烯丙基醇和它们的混合物。

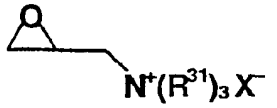
其中特别优选的是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、马来酸酐及其单酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、N-叔丁基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯、苯乙烯、不饱和磺酸(例如丙烯酰胺基丙烷磺酸)、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺、乙烯基醚(例如甲基-、乙基-、丁基-或十二烷基乙烯基醚)、1-乙烯基咪唑、1-乙烯基-2-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；氯化 3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓，甲基硫酸 3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓，甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙基酯以及用氯甲烷、硫酸单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。

含有一个碱性氮原子的单体可以以下述方式季铵化:

适合于将胺类季铵化的化合物例如是烷基中含有 1-24 个碳原子的卤代烷烃，例如甲基氯、甲基溴、甲基碘、乙基氯、乙基溴、丙基氯、己基氯、十二烷基氯、月桂基氯和苄基卤，尤其苄基氯和苄基溴。其它适合的季铵化剂是硫酸二烷基酯，尤其硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。碱性胺类的季铵化也可在酸存在下用氧化烯如氧化乙烯或氧化丙烯来进行。优选的季铵化剂是甲基氯、硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。

季铵化可在聚合之前或聚合之后进行。

另外，可使用不饱和酸例如丙烯酸或甲基丙烯酸与式(X)($R^{31}$ 为 $C_1$-$C_{40}$ 烷基)的季铵化表氯醇的反应产物




(X)

它们的实例是: (甲基)丙烯酰氧基羟丙基三甲基氯化铵和(甲基)丙烯酰氧基羟丙基三乙基氯化铵。

碱性单体也可通过用无机酸如硫酸、盐酸、氢溴酸、氢碘酸、磷酸或硝酸，或用有机酸如甲酸、乙酸、乳酸或柠檬酸来中和而阳离子化。

除上述共聚单体之外，作为共聚单体(b)，还可使用“大分子单体”，例如如EP 408 311中所述的具有一个或多个可自由基聚合的基团的含有聚硅氧烷的大分子单体或烷基噁唑啉大分子单体。

此外，还可组合或单独使用例如EP 558423中所述的含有氟的单体、具有交联作用的化合物或调节分子量的化合物。

可使用的调节剂是本领域熟练技术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)以及三溴一氯甲烷和对所得聚合物的分子量具有调节作用的其它化合物。

一些情况下，也可使用含有硫醇基的聚硅氧烷化合物。

优选使用不含聚硅氧烷的调节剂。

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

母体醇的实例是二元醇如 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-环己二醇、1,4-环己二醇、1,4-双(羟甲基)环己烷、羟基新戊酸新戊二醇酯、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；一缩二丙二醇；三丙二醇；四丙二醇；3-硫代戊烷-1,5-二醇以及在每种情况下分子量都为 200-10,000 的聚乙二醇、聚丙二醇和聚四氢呋喃。除了氧化乙烯和氧化丙烯的均聚物外，还可使用氧化乙烯或氧化丙烯的嵌段共聚物或含有引入形式的氧化乙烯和氧化丙烯基团的共聚物。具有两个以上OH基团的母体醇的实例是三羟甲基丙烷，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，糖类如蔗糖、葡萄糖、甘露糖。当然还可使用多元醇与氧化乙烯或氧化丙烯的反应产物，分别作为相应的乙氧基化物或丙氧基化物。该多元醇也可首先通过与表氯醇的反应而转化为相应的缩水甘油醚。

其它适合的交联剂是乙烯基酯或由一元不饱和醇与烯属不饱和 $C_3$-$C_6$

羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸所形成的酯。这些醇的实例是烯丙基醇、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、巴豆醇或顺式-9-十八碳烯-1-醇。然而，还可用多元羧酸如丙二酸、酒石酸、偏苯三酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、柠檬酸或琥珀酸将一元不饱和醇进行酯化。

其它适合的交联剂是不饱和羧酸例如油酸、巴豆酸、肉桂酸或 10-十一碳烯酸与上述多元醇的酯。

也适合的是具有至少两个双键的直链或支链、线性或环状脂族或芳族烃，对于脂族烃的情况，它们不必是共轭的，例如是二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、4-乙烯基-1-环己烯、三乙烯基环己烷或分子量为 200-20 000 的聚丁二烯。

也适合的是由不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸与至少双官能的胺如 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的 N-烯丙基胺所形成的酰胺。也适合的是由烯丙基胺与不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或如以上所述的至少二元羧酸所形成的酰胺。

其它适合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。

还可使用尿素衍生物、至少双官能的酰胺、氰脲酸酯或尿烷的 N-乙烯基化合物，例如尿素、亚乙基脲、亚丙基脲或酒石酸二酰胺的 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。

其它适合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。

特别优选的交联剂例如是亚甲基双丙烯酰胺、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，由聚氧化烯或已经与氧化乙烯和/或氧化丙烯和/或表氯醇反应的多元醇所形成的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯，以及由多元醇如 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、

脱水山梨醇和糖类如蔗糖、葡萄糖、甘露糖所形成的烯丙基-或乙烯基醚。

非常特别优选的交联剂是季戊四醇三烯丙基醚，糖类如蔗糖、葡萄糖、甘露糖的烯丙基醚，二乙烯基苯，亚甲基双丙烯酰胺，N,N'-二乙烯基亚乙基脲，以及乙二醇、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/或表氯醇反应的乙二醇、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为 0-10 重量%，优选为 0-5 重量%，非常特别优选为 0-2 重量%。

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

本发明的共聚单体(b)，只要它们含有可电离的基团，它们就可在聚合之前或之后用酸或碱部分或完全中和，例如以将在水中的溶解度或分散度调节到所需的程度。

可使用的用于中和带有酸基的单体的中和剂例如是无机碱如碳酸钠、碱金属氢氧化物、氨，有机碱如氨基醇(具体为 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)和二胺类如赖氨酸。

为了制备所述聚合物，组分 a)和任选的组分 b)的单体可以在接枝基体 c)存在下，通过使用形成自由基的引发剂或通过高能辐射作用(它也指高能电子作用)来聚合。

可用于自由基聚合的引发剂是通常用于此目的的过氧化物和/或偶氮化合物，例如碱金属过硫酸盐或过硫酸铵、过氧化二乙酰、过氧化二苯甲酰、过氧琥珀酰、过氧化二叔丁基、过苯甲酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁基酯、过马来酸叔丁酯、氢过氧化枯烯、过氧化二氨基甲酸二异丙酯、过氧化二(邻甲苯酰基)、过氧化二癸酰、过氧化二辛

酰、过氧化二月桂酰、过异丁酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯、过氧化二叔戊基、过氧化氢叔丁基、偶氮二异丁腈、偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐或 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)。也适合的是引发剂混合物或氧化还原引发剂体系，例如抗坏血酸/硫酸铁(II)/过硫酸钠、过氧化氢叔丁基/亚硫酸氢钠、过氧化氢叔丁基/羟基甲烷亚磺酸钠。

优选使用有机过氧化物。

聚合也可利用紫外辐射的作用，任选在 UV 引发剂存在下进行。对于在 UV 射线作用下的聚合，使用通常用于此目的的适合的光引发剂和/或敏化剂。它们例如是诸如苯偶姻和苯偶姻醚，α-甲基苯偶姻或α-苯基苯偶姻之类的化合物。还可使用“三线态敏化剂”，如苄基双酮缩醇。所用 UV 辐射源除高能 UV 灯如碳弧灯、汞汽灯或氙灯之外，还有低 UV 光源如具有高的蓝光组分的荧光管。

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

聚合在 40-200℃的温度范围内、优选在 50-140℃范围内、特别优选在 60-110℃范围内进行。它通常在大气压下进行，但也可在降低的压力或升高的压力下、优选在 1-5 巴下进行。

该聚合可例如以溶液聚合、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来进行，而且可能的方法不限于这些。

对于本体聚合，其程序可以包括将接枝基体 c)溶于 a)组的至少一种单体和可能的 b)组的其它单体中，并且在添加聚合引发剂之后使该混合物充分聚合。聚合也可按以下方式半连续地进行：首先加入包含接枝基体 c)、a)组的至少一种单体、可能的 b)组的其它共聚单体和引发剂的待聚合混合物的一些(例如 10%)，将该混合物加热到聚合温度，在聚合开始之后根据聚合的进程添加剩余部分的待聚合混合物。该聚合物也可这样获得：首先将接枝基体 c)加入反应器中，将其加热到聚合温度，并且将 a)组的至少一种单体、可能的 b)组的其它共聚单体和聚合引发剂一次、逐步地或优选连续地加入，并聚合。

需要的话，上述聚合也可在溶剂中进行。适合的溶剂例如是醇类如甲

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；二醇如乙二醇、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。聚合也可在作为溶剂的水中进行。在这种情况下，最初的投料是溶液，而且取决于组分 a)的单体的添加量，它或多或少可溶于水。为了将水不溶性产物(它可在聚合过程中形成)转化成溶液，例如可添加有机溶剂，如含有 1-3 个碳原子的一元醇、丙酮或二甲基甲酰胺。然而，对于在水中聚合的情况，也可通过添加常用乳化剂或保护胶体例如聚乙烯醇将水不溶性聚合物转变成细碎的分散体。

所用乳化剂例如是离子型或非离子型表面活性剂，其 HLB 值在 3-13 范围内。HLB 值的定义可参见 W. C. Griffin 的出版物，J. Soc. Cosmetic Chem.，第 5 卷，第 249 页(1954)中。

基于聚合物，表面活性剂的量为 0.1-10 重量%。使用水作为溶剂得到聚合物的溶液或分散体。如果在有机溶剂中或在有机溶剂与水的混合物中制备聚合物溶液，则每 100 重量份聚合物使用 5-2 000、优选 10-500 重量份的有机溶剂或溶剂混合物。

优选的是可通过将

a)10-90 重量%的至少一种式 I 的开链 N-乙烯基酰胺化合物和

b)0-60 重量%的一种或多种其它可共聚单体自由基接枝共聚到

c)10-90 重量%的水溶性或水可分散的聚合物接枝基体上所获得的聚合物。

特别优选的是可通过将

a)20-80 重量%的至少一种式 I 的开链 N-乙烯基酰胺化合物和

b)0-60 重量%的一种或多种其它可共聚单体自由基接枝共聚到

c)20-80 重量%的一种或多种水溶性或水可分散的聚合物接枝基体上所获得的聚合物。

非常特别优选的是可通过将

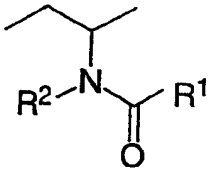
a)40-80 重量%的至少一种式 I 的开链 N-乙烯基酰胺化合物和

b)0-40 重量%的一种或多种其它可共聚单体自由基接枝共聚到

c)20-80 重量%的一种或多种水溶性或水可分散的聚合物接枝基体上所获得的聚合物。

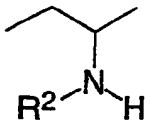
本发明的接枝共聚物可在聚合之后进行皂化。皂化在聚合物中产生阳离子基团。这可能导致在水中的溶解度得到提高和在化妆品应用中的调理性能得到改进。

从上述接枝共聚物开始，从已引入到聚合物中的那些开链 N-乙烯基酰胺(IV)中部分或完全地消去甲酰基或 $C_1$-$C_6$ 烷基-C=O-基团，形成了胺和/或铵基团，得到式(V)的单元：



(IV)

和/或



(V)

在式(IV)和(V)中，取代基 $R^1$ 和 $R^2$ 各自如以上所定义。取决于水解过程中所选择的反应条件，实现了单元(IV)的部分或完全水解。

如果接枝基体除了含有对水解不敏感的乙烯基吡咯烷酮单元之外，还含有对水解敏感的共聚单体如乙酸乙烯酯或丙烯酰胺，则水解也会在接枝基体中发生。因此，乙酸乙烯酯发生反应得到乙烯醇基团，丙烯酰胺发生反应得到丙烯酸基团。

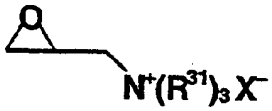
适合的水解剂是无机酸如卤化氢，它们可以气体形式或水溶液形式使用。优选使用盐酸、硫酸、硝酸和磷酸，和有机酸如 $C_1$-$C_5$ 羧酸和脂族-或芳族磺酸。要从共聚单元(IV)中消去一当量甲酰基，则需要 0.05-2mol 当量、优选 1-1.5mol 当量的酸。

结构(IV)的共聚单元的水解也可使用碱如金属氢氧化物、尤其碱金属和碱土金属氢氧化物来进行。优选使用氢氧化钠或氢氧化钾。水解也可任选在氨或胺类存在下进行。

在酸性或在碱性 pH 范围内的水解例如可在 30-170℃、优选在 50-120℃范围内的温度下进行。该水解在大约 2-8 小时、优选 3-5 小时之后完成。在这些反应时间之后，式(I)共聚单体单元的水解度达到 1-100%。特别成功的工序已证明是其中碱或酸以水溶液形式加入来进行水解的一种工序。水解之后，一般进行中和，以使水解的聚合物溶液的 pH 为 2-8，优选为 3-7。如果要避免或延迟部分水解的聚合物的继续水解，则需要中和。该水

解也可使用酶来进行。

然后可将以这种方式制备的聚合物通过使聚合物中存在的羟基和/或氨基官能团与式 X($R^{31}$ 为 $C_1$-$C_{40}$ 烷基)的环氧化物反应来阳离子化。



(X)

为此，可优选将乙烯基甲酰胺的水解所形成的聚乙烯醇单元和乙烯基胺单元的羟基与环氧化物反应。

式 X 的环氧化物也可通过相应的氯代醇与碱例如氢氧化钠就地反应来产生。

优选使用 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵或 3-氯-2-羟基丙基三甲基氯化铵。

聚合物的 K 值应该在 10-300、优选在 25-250，特别优选在 25-200、非常特别优选在 30-150 范围内。每种情况下所需的 K 值可按照本身已知的方式通过加料物质的组成来调节。K 值根据 Fikentscher，Cellulosechemie，第 13 卷，第 58-64 页和第 71-74 页(1932)，在 N-甲基吡咯烷酮中于 25℃下测定，聚合物浓度为 0.1-5 重量%，这取决于 K 值范围。

为了除去溶剂，聚合物溶液可进行蒸汽蒸馏。蒸汽蒸馏之后，获得了水溶液或水分散体，这取决于对组分 a-c 的选择。

所获得的聚合物也可随后通过使聚合物中的羟基或氨基与至少双官能试剂反应来交联。对于低交联度的情况，获得了水溶性产物；对于高交联度的情况，获得了水溶胀性或不溶性产物。

例如，根据本发明的聚合物可与二醛和二酮如乙二醛、戊二醛、丁二醛或对苯二甲醛反应。也适合的是脂族或芳族羧酸，例如马来酸、草酸、丙二酸、琥珀酸或柠檬酸，或羧酸衍生物如羧酸酯、酸酐或酰卤。也适合的是多官能环氧化物，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-双(环氧丙氧基)苯。也适合的是二异氰酸酯，例如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、甲代苯二异氰酸酯或二乙烯基砜。

也适合的是无机化合物如硼酸或硼酸盐(例如偏硼酸钠，硼砂(四硼酸

二钠))和多价阳离子的盐如铜(II)盐(例如乙酸铜(II))或锌盐、铝盐、钛盐。

硼酸和/或硼酸盐(如偏硼酸钠或四硼酸二钠)优选适合用于后续交联。在这方面，硼酸和/或硼酸盐可优选作为盐溶液形式加入到本发明的聚合物溶液中。优选将硼酸和/或硼酸盐添加到聚合物水溶液中。

在制备聚合物溶液之后，可将硼酸和/或硼酸盐直接加入该聚合物溶液中。然而，也可随后将硼酸和/或硼酸盐加入含有本发明聚合物的化妆品配制剂中，或在化妆品配制剂的制备过程中将它们加入。

基于本发明的聚合物，硼酸和/或硼酸盐的比例为 0-15 重量%，优选为 0-10 重量%，特别优选为 0-5 重量%。

可通过各种干燥方法如喷雾干燥、流化喷雾干燥、转鼓式干燥或冷冻干燥将聚合物溶液和分散体转变成粉末形式。优选使用的干燥方法是喷雾干燥。以这种方式获得的干燥的聚合物粉末可通过溶解或再分散在水中而再次用于制备水性溶液或分散体。转变成粉末形式的优点在于有更好的耐贮性、更容易运输和受微生物侵袭的倾向更低。

本发明的水溶性或水可分散的接枝共聚物高度适合用于化妆品配制剂中。

根据本发明的聚合物适合在发用化妆品制剂中用作定型剂和/或调理剂，例如头发定型剂(Haarkuren)、美发乳、护发素、美发乳剂、分岔修复流体(Spitzenfluids)、长效卷发剂的中和剂、“热油处理”制剂、调理剂、定型液或喷发胶。取决于应用范围，头发化妆品制剂可以以喷雾剂、泡沫、凝胶、凝胶喷射剂或摩丝来施用。

在优选的实施方案中，本发明的头发化妆品配制剂包含

a)0.05-20 重量%的根据本发明的聚合物，

b)20-99.95 重量%的水和/或醇，和

c)0-79.5 重量%的其它组分。

醇理解为指化妆品中常用的所有醇类，例如乙醇、异丙醇、正丙醇。

其它组分理解为指化妆品中常用的添加剂，例如推进剂、消泡剂、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。所用界面活性化合物可是阴离子的、阳离子的、两性的或中性的。其它常用组分也

可例如是防腐剂；香料油；不透明剂；活性成分；UV 过滤剂；护理物质如泛醇、胶原、维生素类、蛋白质水解产物、α-和β-羟基羧酸；稳定剂；pH 调节剂；着色剂；粘度调节剂；凝胶形成剂；盐；保湿剂；再加脂剂和其它常用添加剂。

这些还包括化妆品领域中已知的、可与本发明的聚合物相结合使用的全部定型用聚合物和调理用聚合物，这要视所需的特定性能而定。

适合的传统头发化妆品用聚合物例如是阴离子聚合物。这些阴离子聚合物是丙烯酸和甲基丙烯酸或它们的盐的均聚物和共聚物，丙烯酸和丙烯酰胺和它们的盐的共聚物；多羟基羧酸的钠盐，水溶性或水可分散的聚酯，聚氨酯类(Luviset® P.U.R.)和聚脲类。特别适合的聚合物是丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸的共聚物(例如 Luvimer® 100P)；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、巴豆酸和任选的其它乙烯基酯的共聚物(例如 Luviset® 品级)；任选与醇类反应的马来酸酐共聚物；阴离子性聚硅氧烷(例如羧基官能化聚硅氧烷)；乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸的共聚物(例如 Luviskol® VBM)。

非常特别优选的阴离子型聚合物是酸值大于或等于 120 的丙烯酸酯类聚合物以及丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸的共聚物。

其它适合的头发化妆品用聚合物是 INCI 名称为 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)、用硫酸二乙酯季铵化的 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(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 Polyquaternium-10)、丙烯酰胺共聚物(Polyquaternium-7)。

其它适合的头发化妆品用聚合物也可以是中性聚合物，例如聚乙烯吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯酯和/或丙酸乙烯基酯的共聚物、聚硅氧烷、聚乙烯基己内酰胺和乙烯基己内酰胺与 N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物、聚乙烯亚胺和它们的盐、聚乙烯胺和它们的盐、纤维素衍生物、聚天

冬氨酸盐和衍生物。

为了产生某些性能，制剂也可额外地包含基于聚硅氧烷化合物的调理物质。适合的聚硅氧烷化合物例如是聚烷基硅氧烷、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)和氨基官能化的聚硅氧烷化合物如氨基封端的聚二甲基硅氧烷(CTFA)。

本发明的聚合物尤其适合在头发定型制剂中、尤其喷发胶(气溶胶喷发胶和没有推进剂气体的泵型喷发胶)和发用泡沫(气溶胶泡沫和没有推进剂气体的泵压泡沫)中用作定型剂。

在优选的实施方案中，这些制剂包含以下组分:

a)0.1-10 重量%的本发明聚合物，

b)20-99.9 重量%的水和/或醇，

c)0-70 重量%的推进剂，和

d)0-20 重量%的其它组分。

推进剂是常用于喷发胶和气溶胶泡沫的推进剂。优选的是丙烷/丁烷、戊烷、二甲基醚、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、二氧化碳、氮气或压缩空气的混合物。

本发明优选的气溶胶型发用泡沫的配制剂包含以下组分:

a)0.1-10 重量%的本发明聚合物，

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，和

e)0-10 重量%的其它组分。

可以使用的乳化剂是发用泡沫中常用的所有乳化剂。适合的乳化剂可为非离子型、阳离子型或阴离子型。

非离子型乳化剂(INCI 命名法)的实例是月桂基聚氧乙烯醚如月桂基聚氧乙烯(4)醚；十六烷基聚氧乙烯醚如十六烷基乙二醇醚、聚乙二醇十六烷基醚；十六/十八醇聚氧乙烯醚如十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚；聚乙二醇脂肪酸甘油酯；羟基化卵磷脂；脂肪酸的乳酸酯；烷基聚糖苷。

阳离子乳化剂的实例是十六烷基二甲基-2-羟乙基磷酸二氢铵、十六烷

基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、椰油基三甲基甲基硫酸铵、Quaternium-1 至 x(INCI)。

阴离子乳化剂可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-烯烃磺酸盐，尤其是其碱金属盐和碱土金属盐，例如钠盐、钾盐、镁盐、钙盐和铵盐和三乙醇胺盐。所述烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸盐可在分子中含有 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。

本发明的适合用于定型发胶的制剂例如具有如下组成:

a)0.1-10 重量%的本发明聚合物，

b)60-99.85 重量%的水和/或醇，

c)0.05-10 重量%的凝胶形成剂，和

d)0-20 重量%的其它组分。

可使用的凝胶形成剂是化妆品中常用的所有凝胶形成剂。这些凝胶形成剂包括轻微交联的聚丙烯酸如 Carbomer(INCI); 纤维素衍生物如羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、阳离子改性纤维素; 多糖如黄原胶; 三(辛酸/癸酸)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)十三烷基聚氧丙烯(1)聚氧乙烯(6)醚; 丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物、硬脂基聚氧乙烯(10)醚烯丙基醚丙烯酸酯共聚物; Polyquaternium-37(和)矿脂(和)十三烷基聚氧丙烯(1)聚氧乙烯(6)醚; Polyquaternium-37(和)二(癸酸/辛酸)丙二醇酯(和)十三烷基聚氧丙烯(1)聚氧乙烯(6)醚; Polyquaternium-7; Polyquaternium-44。

本发明聚合物也可在洗发配制剂中用作定型和/或调理剂。带有阳离子电荷的聚合物尤其适合用作调理剂。

优选的洗发配制剂包含以下组分:

a)0.05-10 重量%的本发明聚合物，

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，和

e)0-10 重量%的其它化妆品成分。

在洗发配制剂中，可使用洗发液中常用的全部阴离子型、中性型、两性型或阳离子型表面活性剂。

适合的阴离子型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-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-烯烃磺酸盐，尤其是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。所述烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸盐可在分子中含有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。

适合的实例是十二烷基硫酸钠、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。

适合的两性表面活性剂例如是烷基甜菜碱、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、烷基两性基乙酸盐(Alkylamphoacetate)或烷基两性基丙酸盐、烷基两性基二乙酸盐或烷基两性基二丙酸盐。

例如可使用椰油基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性基丙酸钠(Natriumcocamphopropionat)。

适合的非离子型表面活性剂的实例是脂族醇或烷基链中含有6-20个碳原子的烷基酚(其可为线性或支化的)与氧化乙烯和/或氧化丙烯的反应产物。氧化烯的量是大约 6-60mol/mol 醇。也适合的是烷基胺氧化物、单-或二烷基链烷醇酰胺、聚乙二醇的脂肪酸酯、烷基聚糖苷或脱水山梨醇醚酯。

另外，洗发配制剂可以包括常规的阳离子表面活性剂如季铵化合物，例如十六烷基三甲基氯化铵。

在洗发配制剂中，可将常用的调理剂与本发明聚合物相结合使用，以获得某些效果。这些试剂例如包括 INCI 名称为 Polyquaternium 的阳离子聚合物，尤其是乙烯基吡咯烷酮/N-乙烯基咪唑鎓盐的共聚物(Luviquat®

FC，Luviquat® HM，Luviquat® MS，Luviquat® Care)；用硫酸二乙酯季铵化的 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(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 Polyquaternium-10)；丙烯酰胺共聚物(Polyquaternium-7)。还可使用蛋白质水解产物和基于聚硅氧烷化合物的调理物质，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。其它适合的聚硅氧烷化合物是聚二甲基硅氧烷共聚醇(CTFA)和氨基官能化的聚硅氧烷化合物如氨基封端的聚二甲基硅氧烷(CTFA)。

合成实施例

除非另有说明，否则都是用 1%浓度的水溶液测定 K 值。

实施例 1:

将 72.8g 平均分子量为 4000 的聚乙二醇(Pluriol E 4000，BASF Aktiengesellschaft)、180g 蒸馏水、2.8g 75%浓度的磷酸和 2.8g 50%浓度的氢氧化钠溶液引入装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌式反应器中，并在氮气氛下回流。在回流下，在 1.5 小时内计量加入 297.1g 乙烯基甲酰胺，并在 2 小时内计量加入 10g 过辛酸叔丁酯在 32g 三甘醇单甲基醚中的溶液，使混合物在该温度下经 1.5 小时进一步聚合至完全。由于反应混合物在反应过程中变得呈高度粘性，因此在聚合反应开始 45 分钟后在 1.5 小时内计量加入 250g 蒸馏水。当反应完成时，用 500g 蒸馏水稀释混合物。得到略显黄色的聚合物溶液，其固体量为 36.3%，K 值为 47.4。

实施例 2: 实施例 1 的皂化

将 500g 实施例 1 中获得的溶液与 100g 蒸馏水和 1g 焦亚硫酸钠一起加热到 80℃。在加入 33g 25%浓度的氢氧化钠溶液之后，将混合物于 80℃下搅拌 3 小时。冷却后，使用 15g 38%浓度的盐酸将混合物 pH 调节至 8。所得溶液显黄色且稍微浑浊。

实施例 3

将 163.8g 平均分子量为 9000 的聚乙二醇(Pluriol E 9000，BASF Aktiengesellschaft)引入到装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌

反应器中，然后在氮气氛下熔化。1 小时后，于 90℃下在 1.5 小时的时间内计量加入 18.5g N-乙烯基甲酰胺和 1.35g 过辛酸叔丁酯在 16.1g 三甘醇单甲基醚中的溶液。然后，使混合物进行后聚合反应达 1 小时。在后聚合过程中，用蒸馏水稀释反应混合物。所得聚合物的 K 值为 33.6。

实施例 4

将 127.4g 平均分子量为 9000 的聚乙二醇(Pluriol E 9000，BASF Aktiengesellschaft)计量加入到装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中。在 1 小时内计量加入 54.6g N-乙烯基甲酰胺和 70mg 丁二醇二乙烯基醚，然后于 90℃下在 1.5 小时内计量加入 1.88g 过辛酸叔丁基酯在 16.1g 三甘醇单甲基醚中的溶液，然后使混合物在该温度下进行后聚合达 1 小时。在后聚合过程中，用蒸馏水稀释混合物。得到稍微显黄色的透明溶液，其 K 值为 41.2。

实施例 5

将 72g 平均分子量为 8000 的 PEG-PPG 嵌段共聚物(Lutrol F 68，BASF Aktiengesellschaft)、180g 蒸馏水、2.8g 75%浓度的磷酸和 2.8g 50%浓度的氢氧化钠溶液引入到装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中，然后在氮气氛下加热至回流。在回流下，在 1.5 小时内计量加入 410g 乙烯基甲酰胺，并在 2 小时内计量加入 10g 过辛酸叔丁酯在 32g 三甘醇单甲基醚中的溶液，使混合物在该温度下进一步聚合 1.5 小时至完全。由于反应混合物在反应过程中变得呈高度粘性，因此在聚合反应开始 45 分钟之后在 1.5 小时内计量加入 250g 蒸馏水。当反应完成时，用 500g 蒸馏水稀释混合物。得到稍微显黄色的聚合物溶液，其 K 值为 45。

实施例 6

用 72g 平均分子量为 3500 的烷基聚乙二醇(Pluriol A 2000，BASF Aktiengesellschaft)按与实施例 5 类似的方式进行聚合。所得聚合物溶液的 K 值为 48。

实施例 7

用 103g 平均分子量为 20 000 的聚乙二醇按与实施例 5 类似的方式进行聚合。所得聚合物溶液的 K 值为 53。

实施例 8

用 137g 平均分子量为 35 000 的聚乙二醇按与实施例 5 类似的方式进行聚合。所得聚合物溶液的 K 值为 57。

实施例 9

用 103g 平均分子量为 20 000 的聚乙二醇按与实施例 5 类似的方式进行聚合。所得聚合物溶液的 K 值为 55。

实施例 10

用 202g 聚二甲基硅氧烷共聚醇( Belsil DMC 6031TM，Wacker Chemie GmbH)与实施例 5 类似的方式进行聚合。所得聚合物溶液的 K 值为 47。

实施例 11

用 137g 乙氧基化聚乙烯亚胺(由 12.5%的平均分子量为 1400 的聚乙烯亚胺和 87.5%的氧化乙烯制得)与实施例 5 类似的方式进行聚合。所得聚合物溶液的 K 值为 49。

实施例 12

将 1000g K 值为 85.0 的聚乙烯吡咯烷酮的 21.4%浓度的溶液在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 80℃。然后在 2 小时内均匀地计量加入 91.7g N-乙烯基甲酰胺，并在 2.5 小时内计量加入 1.83g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐在 98.2g 水中的溶液。当该单体进料完成时，用 239g 水稀释反应混合物。然后，使混合物进行后聚合反应达 30 分钟，将温度升高到 85℃，并添加 0.9g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物溶液的固含量为 22.5%，K 值为 85.1(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 13

将 1000g K 值为 90 的聚乙烯吡咯烷酮的 21.0%浓度的溶液、339g 水和 0.9g 磷酸二氢钠在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 80℃。然后在 2 小时内均匀地计量加入 90g N-乙烯基甲酰胺，并在 2.5 小时内计量加入 1.8g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐在 98.2g 水中的溶液。当该单体进料完成时，用 300g 水稀释反应混合物。然后使混合物进行后聚合反应达 30 分钟，然后将温度升高到 85

℃，并添加 0.5g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物溶液的固含量为 16.1%，K 值为 87.6(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 14

将 428.6g K 值为 90 的聚乙烯吡咯烷酮的 21.0%浓度的溶液、690g 水和 2.1g 磷酸二氢钠在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 80℃。然后在 2 小时内均匀地计量加入 210g N-乙烯基甲酰胺，并在 2.5 小时内计量加入 4.2g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐在 97.8g 水中的溶液。当该单体进料完成时，用 200g 水稀释反应混合物。然后，使混合物进行后聚合反应达 30 分钟，然后将温度升高到 85℃，并添加 0.8g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物溶液的固含量为 18.4%，K 值为 71.7(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 15

将 214g K 值为 90 的聚乙烯吡咯烷酮的 21.0%浓度的溶液、428g 水和 19.3g N-乙烯基甲酰胺在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 80℃。然后将 0.39g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐一次加入其中，并在该反应温度下聚合两个小时。然后，将温度升高到 85℃，并添加 0.18g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物溶液的固含量为 9.7%，K 值为 85(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 16

将 231g K 值为 30 的聚乙烯吡咯烷酮的 30.3%浓度的溶液、405g 水、0.7g 磷酸二氢钠和 30g N-乙烯基甲酰胺在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 80℃。然后将反应装置抽真空，以使混合物在该反应温度和回流下温和地沸腾。然后将 0.6g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐一次加入其中，并在该反应温度下聚合两个小时。然后，将温度升高到 85℃，并添加 0.3g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物溶液的固含量为 15.3%，K 值为 36.7(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 17

将 99g K 值为 30 的聚乙烯吡咯烷酮的 30.3%浓度的溶液、498g 水、0.7g 磷酸二氢钠和 70g N-乙烯基甲酰胺在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 90℃。然后将 1.4g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐一次加入其中，并在该反应温度下聚合两个小时。然后将温度升高到 95℃，并添加 0.7g2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物溶液的固含量为 13.8%，K 值为 59.5(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 18

将 115.8g K 值为 90 的聚乙烯吡咯烷酮的 21.6%浓度的溶液、484g 水、0.3g 磷酸二氢钠和 25g N-乙烯基甲酰胺在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 70℃。然后将反应装置抽真空，以使混合物在该反应温度和回流下温和地沸腾。然后将 0.5g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐一次加入其中，并在该反应温度下聚合三小时。然后提高真空度，并将温度升高到 85℃，并添加另外 0.25g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物溶液的固含量为 7.6%，K 值为 74.9(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 19

将 116.8g K 值为 85 的聚乙烯吡咯烷酮的 21.4%浓度的溶液、483g 水、0.3g 磷酸二氢钠和 25g N-乙烯基甲酰胺在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 70℃。然后将反应装置抽真空，以使混合物在该反应温度和回流下温和地沸腾。然后将 0.5g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐一次加入其中，并在该反应温度下聚合三小时。然后提高真空度，并将温度升高到 85℃，并添加另外 0.25g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物溶液的固含量为 7.8%，K 值为 78(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 20

用 K 值为 30 的由 70 重量%乙烯基吡咯烷酮和 30 重量%乙酸乙烯酯形成的共聚物( Luviskol VA 73，BASF Aktiengesellschaft)作为接枝基体按

与实施例 17 类似的方式进行聚合。所得聚合物溶液的 K 值为 55。

实施例 21

用 K 值为 30 的由 60 重量%乙烯基吡咯烷酮和 40 重量%乙酸乙烯酯形成的共聚物( Luviskol VA 64，BASF Aktiengesellschaft)作为接枝基体按与实施例 17 类似的方式进行聚合。所得聚合物溶液的 K 值为 53。

实施例 22

将 165g K 值为 30 的聚乙烯吡咯烷酮的 30.3%浓度的溶液、451.5g 水、0.5g 磷酸二氢钠和 50g N-乙烯基甲酰胺在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 90℃。然后将 1.0g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐一次加入其中，并在该反应温度下聚合两个小时。然后将温度升高到 95℃，并添加 0.5g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物溶液的固含量为 14.4%，K 值为 38.6(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 23：实施例 22 的皂化

将 450g 实施例 22 制备的聚合物加热至 80℃。在 1 小时内均匀地滴加 52g 50%浓度的氢氧化钠溶液。然后将混合物搅拌两个小时，冷却，用 62g 浓盐酸调节至 pH 7。水解度为 100%。

实施例 24：实施例 22 的皂化

将 450g 实施例 22 制备的聚合物加热至 80℃。在 1 小时内均匀地滴加 26g 50%浓度的氢氧化钠溶液。然后将混合物搅拌两个小时，冷却，用 31g 浓盐酸调节至 pH 7。水解度为 50%。

实施例 25

将 150g 平均分子量为 31 000 的部分皂化聚乙烯醇的 20%浓度的溶液(Mowiol 4-88，Clariant)、498g 水、0.7g 磷酸二氢钠和 70g N-乙烯基甲酰胺在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 90℃。然后将 1.4g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐一次加入其中，并在该反应温度下聚合两个小时。然后将温度升高到 95℃，并添加 0.7g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物的 K 值为 45.3(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 26

将 150g 平均分子量为 67 000 的部分皂化聚乙烯醇的 20%浓度的溶液(Mowiol 8-88，Clariant)、498g 水、0.7g 磷酸二氢钠和 70g N-乙烯基甲酰胺在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 90℃。然后将 1.4g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐一次加入其中，并在该反应温度下聚合两个小时。然后将温度升高到 95℃，并添加 0.7g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物的 K 值为 65.3(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 27

将 200g 平均分子量为 61 000 的完全皂化聚乙烯醇的 15%浓度的溶液(Mowiol 10-98，Clariant)、498g 水、0.7g 磷酸二氢钠和 70g N-乙烯基甲酰胺在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 90℃。然后将 1.4g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐一次加入其中，并在该反应温度下聚合两个小时。然后将温度升高到 95℃，并添加 0.7g 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐，使混合物聚合另外的 1 小时至完全。所得聚合物的 K 值为 68.4(以 1%浓度的水溶液测定)。

实施例 28: 实施例 27 的皂化

将 450g 实施例 22 制备的聚合物加热至 80℃。在 1 小时内均匀地滴加 52g 50%浓度的氢氧化钠溶液。然后将混合物搅拌两个小时，冷却，用 62g 浓盐酸调节至 pH 7。水解度为 100%。

实施例 29

将 1010g 蒸馏水、2.4g 磷酸二氢钠和 97.1g 马铃薯淀粉(82.4%浓度)在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 70℃。在该温度下，在 2 小时内添加 120g N-乙烯基甲酰胺，并在 3 小时内加入 0.98g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐在 97.6g 蒸馏水中的溶液。将该反应溶液在 70℃下搅拌另外的 3 小时。得到白色分散体，其固含量为 15.0%。

实施例 30

将 400g 实施例 24 制备的分散体(N-乙烯基甲酰胺与马铃薯淀粉的重量

比为 60:40)在 5 分钟内滴加到含有 53.0g 38%浓度的盐酸的上述反应器中。然后将混合物加热到 70℃达 8 小时。聚合物水解达 90%。

实施例 31

将 1993g 蒸馏水、3.6g 磷酸二氢钠和 40g 麦芽糖糊精在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 70℃。在该温度下，在 3 小时内加入 160g N-乙烯基甲酰胺，并在 4 小时内加入 0.98g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐在 95g 蒸馏水中的溶液。将该反应溶液在 70℃下搅拌另外的 2 小时。得到稍微浑浊的溶液，其固含量为 14.6%，K 值为 60。

实施例 32

将 1996g 蒸馏水、1.4g 磷酸二氢钠和 78.1g 葡萄糖糖浆(Glycosesirup，76.8%浓度)在装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中在温和的氮气流中加热至 70℃。在该温度下，在 2 小时内加入 142g N-乙烯基甲酰胺，并在 3 小时内加入 0.7g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐在 95g 蒸馏水中的溶液。将该反应溶液在 70℃下搅拌另外的 3 小时。得到透明无色的粘性溶液，其固含量为 15.7%，K 值为 71.1。

实施例 33

| | | |
|---|---|---|
| 加料 1: | 乙烯基吡咯烷酮 | 140g |
| | 乙烯基甲酰胺 | 40g |
| 加料 2: | 乙醇 | 60g |
| Wako V 59 | | 0.5g |
| 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈) | | |
| 加料 3: | 乙醇 | 12g |
| | Wako V 59 | 1.5g |

---

初始投料:

| | | |
|---|---|---|
| | 乙醇 | 30g |
| | 蒸馏水 | 120g |
| | Mowiol 4/88 (20%浓度) | 100g |
| 加料 1 | | 18g |
| 加料 2 | | 6g |

---

将100g部分皂化聚乙烯醇Mowiol 4-88的20%浓度的溶液(Clariant)、18g加料1、6g加料2的30g乙醇和120g水溶液加入装有氮气入口管、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中，在温和的氮气流中加热至约80℃。剩余的加料1在3小时内计量加入，加料2在4小时内计量加入，使混合物进行聚合。

将聚合物溶液在搅拌下于80℃下保持另外的1小时。将加料3于大约80℃的温度下在大约30分钟内加入，使产物进一步进行后聚合达另外的3小时。所得聚合物(下面称作33d)的K值为51.4(以1%浓度的N-甲基吡咯烷酮溶液测定)。

下面的接枝共聚物根据该通用程序来制备:

| 实施例序号 | 乙烯基吡咯烷酮(重量%) | 乙烯基甲酰胺(重量%) | 聚乙烯醇(重量%) | K值(1%NMP溶液) |
|---|---|---|---|---|
| 33 a | -- | 80 | 20 | 未溶解，无法测定 |
| 33 b | 50 | 30 | 20 | 58.9 |
| 33 c | 60 | 20 | 20 | 57.2 |
| 33 d | 70 | 20 | 10 | 51.4 |
| 33 e | 50 | 20 | 30 | 49.8 |

所有产物优选用作头发定型聚合物。它们与基于聚丙烯酸例如Carbopol 940(Goodrich)的增稠剂非常相容，而且使用在水中浓度大约为0.25-2重量%的Carbopol 940可配制良好的凝胶。

应用实施例

实施例1: 气溶胶型发用泡沫配制剂:

2.00% 实施例1的共聚物

2.00% Luviquat Mono LS(椰油基三甲基甲基硫酸铵)

67.7% 水

10.0% 丙烷/丁烷3.5巴(20℃)

适量 香料油

实施例2(对比例):

2.00% Luviquat Hold(Polquaternium-46)，基于聚合物含量

2.00% Luviquat Mono LS(椰油基三甲基甲基硫酸铵)

67.7% 水

10.0% 丙烷/丁烷 3.5 巴(20℃)

适量 香料油

实施例 3: 气溶胶型发用泡沫:

| | | INCI 名称 |
|---|---|---|
| 4.00% | 实施例 17 的共聚物 | |
| 0.20% | Cremophor A 25 | 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚 |
| 1.00% | Luviquat Mono CP | 羟乙基十六烷基二甲基磷酸铵 |
| 5.00% | 乙醇 | |
| 1.00% | 泛醇 | |
| 10.0% | 丙烷/丁烷 3.5 巴(20℃) | |
| 适量 | 香料油 | |

补足 100%所需的水

实施例 4: 泵压泡沫:

| | | INCI 名称 |
|---|---|---|
| 2.00% | 实施例 26 的共聚物 | |
| 2.00% | Luviflex Soft(聚合物含量) | |
| 1.20% | 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 | |
| 0.20% | Cremophor A 25 | |
| 0.10% | Uvinul P 25 | PEG-25 PABA |
| 适量 | 防腐剂 | |
| 适量 | 香料油 | |

补足 100%所需的水

实施例 5: 泵型喷发胶

| | | INCI 名称 |
|---|---|---|
| 4.00% | 实施例 32 的共聚物 | |
| 1.00% | 泛醇 | |
| 0.10% | Uvinul MS 40 | 5-苯甲酰基-4-羟基-2-甲氧基苯磺酸 |
| 适量 | 防腐剂 | |
| 适量 | 香料油 | |

补足 100%所需的水

实施例 6: 泵型喷发胶:

| | | INCI |
|---|---|---|
| 4.00% | 实施例 22 的共聚物 | |
| 1.00% | 泛醇 | |
| 0.10% | Uvinul M 40 | 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 |
| 适量 | 防腐剂 | |
| 适量 | 香料油 | |
| 补足 100%所需的乙醇 | | |

实施例 7: 喷发胶:

| | | INCI |
|---|---|---|
| 5.00% | 实施例 10 的共聚物 | |
| 0.10% | 硅油 Dow Corning DC 190 | 聚二甲基硅氧烷共聚醇 |
| 35.00% | 二甲醚 | |
| 5.00% | 正戊烷 | |
| 补足 100%所需的乙醇 | | |
| 适量 | 香料油 | |

实施例 8: 喷发胶 VOC 55%:

| | | INCI |
|---|---|---|
| 3.00% | 实施例 4 的共聚物 | |
| 7.00% | Luviset P.U.R. | Polyurethane-1 |
| 40.00% | 二甲醚 | |
| 15.00% | 乙醇 | |
| 适量 | 香料油 | |
| 补足 100%所需的水 | | |

实施例 9: 发用凝胶:

| | | INCI |
|---|---|---|
| 0.50% | Carbopol 980 | Carbomer |
| 3.00% | 实施例 33b 的共聚物 | |
| 0.10% | 植烷三醇 | |
| 0.50% | 泛醇 | |

适量 香料油

适量 防腐剂

补足 100%所需的水

实施例 10: 洗发剂和淋浴凝胶

| | | INCI |
|---|---|---|
| 0.50% | 实施例 27 的共聚物 | |
| 40.00% | Texapon NSO | 月桂基醚硫酸钠 |
| 5.00% | Tego Betaine L 7 | 椰油酰胺基丙基甜菜碱 |
| 5.00% | Plantacare 2000 | 癸基葡糖苷 |
| 1.00% | 丙二醇 | |
| 适量 | 柠檬酸 | |
| 适量 | 防腐剂 | |
| 1.00% | 氯化钠 | |
| 补足 100%所需的水 | | |

应用实施例 11: 护肤膏

根据下面的配方首先制备本发明的水/油乳膏(护肤膏 A):

| 添加剂 | | 重量% |
|---|---|---|
| Cremophor A 6 | 十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚和硬脂醇 | 2.0 |
| Cremophor A 25 | 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚 | 2.0 |
| Lanette O | 十六/十八醇 | 2.0 |
| Imwitor 960 K | 硬脂酸甘油酯 SE | 3.0 |
| 石蜡油 | | 5.0 |
| 霍霍巴油 | | 4.0 |
| Luvitol EHO | 辛酸十六烷基/十八烷基酯 | 3.0 |
| ABIL 350 | 聚二甲基硅氧烷 | 1.0 |
| Amerchol L 101 | 矿物油和羊毛脂醇 | 3.0 |
| Veegum Ultra | 硅酸镁铝 | 0.5 |
| 1,2-丙二醇 | 丙二醇 | 5.0 |
| Abiol | 咪唑烷基脲 | 0.3 |
| 苯氧基乙醇 | | 0.5 |
| D-泛醇 USP | | 1.0 |
| 聚合物(制备例 28) | | 0.5 |
| 水 | | 补足 100 所需量 |

以同样方式制备两种对比膏:

护肤膏 B(没有添加聚合物)

用这些护肤篙 A 和 B 进行下列对比试验 1 和 2，以评估在皮肤上的感觉。

将 100μl 乳液均匀地分布在手背上，在 30 分钟的接触时间之后感官试验在皮肤上的感觉。每种情况下相互对比两种乳液(右/左手)。每种情况下由 10 位受试者进行试验。

分级标准:

2(比对比膏显著柔软)

1(比对比膏稍微柔软)

0(相同)

-1(比对比膏稍微粗糙)

-2(比对比膏显著粗糙)

对比试验 1 的结果(护肤膏 A 和对比霜膏 B 之间的对比):

| 级别 | 受试者的人数 |
|---|---|
| 2 | 5 |
| 1 | 4 |
| 0 | 1 |
| -1 | - |
| -2 | - |

应用实施例 12: 淋浴凝胶

根据下列配方首先制备本发明的淋浴凝胶配制剂(淋浴凝胶 A):

| | 添加剂 | 重量% |
|---|---|---|
| Texapon NSO | 月桂基醚硫酸钠 | 40.0 |
| Tego Betaine L7 | 椰油酰胺基丙基甜菜碱 | 5.0 |
| Plantacare 2000 | 癸基葡糖苷 | 5.0 |
| 香料 | | 0.2 |
| 制备例 30 的聚合物 | | 0.2 |
| Euxyl K 100 | 苄醇、甲基氯代异噻唑啉酮、2-甲基异噻唑啉酮 | 0.1 |
| D-泛醇 USP | | 0.5 |
| 柠檬酸(pH 6-7) | | 适量 |
| NaCl | | 2.0 |
| 水 | | 补足 100 所需量 |

以同样的方式制备三种对比淋浴凝胶:

淋浴凝胶 B: (本发明的共聚物由相同量的阳离子改性的羟乙基纤维素替代)

淋浴凝胶 C: (没有添加聚合物)

用淋浴凝胶 A、B 和 C 进行下列对比试验 3，以测定泡沫的乳脂性能(Schaumcremigkeit):

将 2.0g 每一种上述配制剂施于左手掌上，用自来水使其起泡沫，然后在双手之间涂擦 1 分钟之后，评估泡沫在手掌中的感觉:

级别 1: 非常乳脂状

级别 2: 乳脂状

级别 3: 感觉单调/贫乏(stumpf/gehaltlos)

对比试验 3 的结果(从 10 受试者获得的平均级数):

| 淋浴凝胶 | 从 10 受试者获得的平均值 |
|---|---|
| A | 1.3 |
| B | 2.1 |
| C | 2.8 |

应用实施例 13: 保湿配制剂

配制剂 A

| 添加剂 | | 重量% |
|---|---|---|
| a) Cremophor A6 | 十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚和硬脂醇 | 2.0 |
| Cremophor A25 | 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚 | 2.0 |
| 石蜡油(高粘度) | | 10 |
| Lanette O | 十六/十八醇 | 2.0 |
| 硬脂酸 | | 3.0 |
| Nip-Nip | 对羟基苯甲酸甲酯/对羟基苯甲酸丙酯 70:30 | 0.5 |
| Abiol | 咪唑烷基脲 | 0.5 |
| b) 聚合物(制备例 3) | | 3.0 |
| 水 | | 补足 100.0 所需量 |

将二相加热至 80℃，将相 a)搅拌到 b)中，均化，搅拌直到冷却为止，然后用 10%浓度的 NaOH 水溶液将混合物 pH 调节至 6。

以同样方式但不添加聚合物来制备对比膏(配制剂 B)。

用配制剂 A 和 B 对 8 位受试者进行主体试验。为此，在每种情况下将

配制剂以 2 mg/cm$^2$ 的量施于受试者的前臂上。在 30 分钟之后，用 Corneometer CM 825(Khazaka & Courage)测定皮肤的水分含量。在施涂配制剂 A 之后，测得 45 Corneometer 单位的平均值，对于配制剂 B 测得其平均值为 35。

应用实施例 14：保持皮肤水分的 O/W 膏

| 添加剂 | 重量% |
|---|---|
| 单硬脂酸甘油酯 | 2.0 |
| 十六烷醇 | 3.0 |
| 石蜡油，subliquidum | 15.0 |
| 凡士林 | 3.0 |
| 三(辛酸/癸酸)甘油酯 | 4.0 |
| 辛基十二烷醇 | 2.0 |
| 氢化椰油脂 | 2.0 |
| 磷酸十六烷基酯 | 0.4 |
| 聚合物(制备例 33) | 3.0 |
| 甘油 | 3.0 |
| 氢氧化钠 | 适量 |
| 香料油 | 适量 |
| 防腐剂 | 适量 |
| 水 | 补足 100 所需量 |

应用实施例 15：O/W 洗液

| 添加剂 | 重量% |
|---|---|
| 硬脂酸 | 1.5 |
| 脱水山梨醇单硬脂酸酯 | 1.0 |
| 脱水山梨醇单油酸酯 | 1.0 |
| 石蜡油，subliquidum | 7.0 |
| 十六烷醇 | 1.0 |
| 聚二甲基硅氧烷 | 1.5 |
| 甘油 | 3.0 |
| 聚合物(制备例 30) | 0.5 |
| 香料油 | 适量 |
| 防腐剂 | 适量 |
| 水 | 补足 100 所需量 |

应用实施例 16: W/O 膏

| 添加剂 | 重量% |
|---|---|
| 聚氧乙烯(7)氢化蓖麻油 | 4.0 |
| 羊毛蜡醇 | 1.5 |
| 蜂蜡 | 3.0 |
| 液体甘油三酸酯 | 5.0 |
| 凡士林 | 9.0 |
| 地蜡 | 4.0 |
| 石蜡油，subliquidum | 4.0 |
| 甘油 | 2.0 |
| 聚合物(制备例 29) | 2.0 |
| 硫酸镁*7$H_2O$ | 0.7 |
| 香料油 | 适量 |
| 防腐剂 | 适量 |
| 水 | 补足 100 所需量 |

应用实施例 17: 水凝胶型护肤剂

| 添加剂 | 重量% |
|---|---|
| 聚合物(制备例 10) | 3.0 |
| 山梨醇 | 2.0 |
| 甘油 | 3.0 |
| 聚乙二醇 400 | 5.0 |
| 乙醇 | 1.0 |
| 香料油 | 适量 |
| 防腐剂 | 适量 |
| 水 | 补足 100 所需量 |

应用实施例 18: 水分散体型凝胶

| 添加剂 | 重量% |
|---|---|
| 聚合物(制备例 26) | 3.0 |
| 山梨醇 | 2.0 |
| 甘油 | 3.0 |
| 聚乙二醇 400 | 5.0 |
| 液体甘油三酸酯 | 2.0 |
| 乙醇 | 1.0 |
| 香料油 | 适量 |

| 防腐剂 | 适量 |
|---|---|
| 水 | 补足 100 所需量 |

应用实施例 19：液体皂

| 添加剂 | 重量% |
|---|---|
| 椰油脂肪酸钾盐 | 15 |
| 油酸钾 | 3 |
| 甘油 | 5 |
| 聚合物(制备例 28) | 2 |
| 硬脂酸甘油酯 | 1 |
| 二硬脂酸乙二醇酯 | 2 |
| 特定添加剂，配合剂，香料 | 适量 |
| 水 | 补足 100 所需量 |

应用实施例 20：身体护理用膏

| 添加剂 | 重量% |
|---|---|
| Cremophor A6 十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚和硬脂醇 | 2.0 |
| Cremophor A 25 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚 | 2.0 |
| 葡萄(Vitis vinifera)籽油 | 6.0 |
| 硬脂酸甘油酯 SE | 3.0 |
| 十六/十八醇 | 2.0 |
| 聚二甲基硅氧烷 | 0.5 |
| Luvitol EHO 辛酸十六/十八烷基酯 | 8.0 |
| Oxynex 2004 丙二醇，BHT，棕榈酸抗坏血酸酯，硬脂酸甘油酯，柠檬酸 | 0.1 |
| 防腐剂 | 适量 |
| 1,2-丙二醇 USP | 3.0 |
| 甘油 | 2.0 |
| EDTA BD | 0.1 |
| D-泛醇 USP | 1.0 |
| 水 | 补足 100 所需量 |
| 聚合物(制备例 7) | 1.5 |
| 生育酚乙酸酯 | 0.5 |

该配制剂的 pH 值为 6.8。粘度(Brookfield)。

在下面的应用实施例中，所有量都按重量%计。

应用实施例 21：湿粉底

A

1.70 硬脂酸甘油酯

1.70 十六烷醇

1.70 十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚

1.70 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚

5.20 三(辛酸/癸酸)甘油酯

5.20 矿物油

B

适量 防腐剂

4.30 丙二醇

2.50 制备例 11 的聚合物

59.50 蒸馏水

C

适量 香料油

D

2.00 铁氧化物

12.00 二氧化钛

制备:

将相 A 和相 B 分别加热至 80℃。然后用搅拌器将相 B 混入相 A 中。冷却至 40℃，并加入相 C 和相 D。反复均化。

应用实施例 22: 无油化妆品

A

0.35 硅酸铝镁

5.00 丁二醇

0.15 黄原胶

B

53.0 蒸馏水

适量 防腐剂

0.2 脱水山梨醇聚氧乙烯(20)醚月桂酸酯

1.6 四羟丙基乙二胺

C

1.0 硅石

2.0 尼龙-12

4.15 云母

6.0 二氧化钛

1.85 铁氧化物

D

4.0 硬脂酸

1.5 硬脂酸甘油酯

7.0 月桂酸苄酯

5.0 异二十烷

适量 防腐剂

E

1.0 蒸馏水

0.5 泛醇

0.1 咪唑烷基脲

5.0 制备例 6 的聚合物

制备:

用丁二醇将相 A 润湿，将其加入相 B 中，并彻底地混合。将 AB 相加热至 75℃。将相 C 加料物质粉碎，将其加入相 AB 中，并彻底地均化。混合相 D 的加料物质，将其加热至 80℃，并加入相 ABC 中。混合一定时间，直至混合物变均匀为止。将混合物转移到装有螺旋桨式混合器的容器中。混合相 E 的加料物质，将其加入相 ABCD 中，并彻底地混合。

应用实施例 23 眼线膏

A

40.6 蒸馏水

0.2 乙二胺四乙酸二钠

适量 防腐剂

B

0.6 黄原胶

0.4 硅酸铝镁

3.0 丁二醇

0.2 脱水山梨醇聚氧乙烯(20)醚月桂酸酯

15.0 氧化铁/Al粉/硅石(例如 BASF 的 Sicopearl Fantastico Gold ™)

D

10.0 蒸馏水

30.0 制备例 9 的聚合物

制备:

预先混合相 B. 用螺旋桨式混合器将相 B 混入相 A 中，让增稠剂溶胀。用相 D 润湿相 C，将该混合物加入相 AB 中，并彻底地混合。

应用实施例 24 闪光凝胶

A

32.6 蒸馏水

0.1 乙二胺四乙酸二钠

25.0 Carbomer(2%浓度的水溶液)

0.3 防腐剂

B

0.5 蒸馏水

0.5 三乙醇胺

C

10.0 蒸馏水

9.0 制备例 31 的聚合物

1.0 Polyquaternium-46

5.0 氧化铁

D

15.0 蒸馏水

1.0 D-泛醇 50 P(泛醇和丙二醇)

制备:

使用螺旋桨式混合器按给定顺序彻底混合相 A 的加料物质。然后将相 B 加入相 A 中。缓慢搅拌直到混合物变均匀为止。彻底地均化相 C，直到颜料充分分散为止。将相 C 和相 D 加入相 AB 中，并彻底地混合。

应用实施例 25: 防水睫毛油

A

46.7 蒸馏水

3.0 Lutrol E 400(聚乙二醇-8)

0.5 黄原胶

适量 防腐剂

0.1 咪唑烷基脲

1.3 四羟基丙基乙二胺

B

8.0 巴西棕榈蜡

4.0 蜂蜡

4.0 异二十烷

4.0 聚异丁烯

5.0 硬脂酸

1.0 硬脂酸甘油酯

适量 防腐剂

2.0 月桂酸苄酯

C

10.0 氧化铁/Al 粉/硅石(例如 BASF 的 Sicopearl Fantastico Gold ™)

E

8.0 Polyurethane-1

2.0 制备例 38 的聚合物

制备:

将相 A 和相 B 分别加热至 85℃。保持该温度，并将相 C 加入相 A 中，然后均化直到颜料均匀分散为止。将相 B 加入相 AC 中，均化 2-3 分钟。

然后添加相 E，并缓慢搅拌。冷却混合物至室温。

应用实施例 26 防晒凝胶

相 A

1.00 聚氧乙烯(40)氢化蓖麻油

8.00 甲氧基肉桂酸辛酯(BASF 的 Uvinul MC 80™)

5.00 二氰基-3,3-二苯基丙烯酸-2-乙基己酯(BASF 的 Uvinul N 539 ™)

0.80 辛基三嗪酮(BASF 的 Uvinul T 150 ™)

2.00 丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷(BASF 的 Uvinul BMBM ™)

2.00 生育酚乙酸酯

适量 香料油

相 B

2.50 制备例 26 的聚合物

0.30 丙烯酸酯/丙烯酸 $C_{10-30}$ 烷基酯交联聚合物

0.20 Carbomer

5.00 甘油

0.20 乙二胺四乙酸二钠

适量 防腐剂

72.80 蒸馏水

相 C

0.20 氢氧化钠

制备:

混合相 A 的各组分。让相 B 溶胀，在均化下将其搅拌到相 A 中。用相 C 中和，并再次均化。

应用实施例 27 含有 $TiO_2$ 和 $ZnO_2$ 的防晒乳液

相 A

6.00 聚氧乙烯(7)氢化蓖麻油

2.00 聚氧癸基乙烯(11)聚氧乙烯(45)聚氧癸基乙烯(11)嵌段共聚物

3.00 肉豆蔻酸异丙酯

8.00 霍霍巴(Buxus chinensis)油

4.00 甲氧基肉桂酸辛酯(Uvinul MC 80)

2.00 4-甲基亚苄基樟脑(Uvinul MBC 95)

3.00 二氧化钛，聚二甲基硅氧烷

1.00 聚二甲基硅氧烷

5.00 氧化锌，聚二甲基硅氧烷

相 B

2.00 制备例 24 的聚合物

0.20 乙二胺四乙酸二钠

5.00 甘油

适量 防腐剂

58.80 蒸馏水

相 C

适量 香料油

制备:

将相 A 和 B 分别加热至大约 85℃。将相 B 搅拌到相 A 中，并均化。冷却至大约 40℃，添加相 C，并再次简单地均化。

应用实施例 28 防晒液剂

相 A

6.00 甲氧基肉桂酸辛酯(BASF 的 Uvinul MC 80 ™)

2.50 4-甲基亚苄基樟脑(BASF 的 Uvinul MBC 95 ™)

1.00 辛基三嗪酮(BASF 的 Uvinul T 150 ™)

2.00 丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷(BASF 的 Uvinul BMBM ™)

2.00 PVP/十六碳烯共聚物

5.00 十四烷基聚氧丙烯(3)醚

0.50 聚二甲基硅氧烷

0.10 BHT，棕榈酸抗坏血酸酯，柠檬酸，硬脂酸甘油酯，丙二醇

2.00 十六烷醇

2.00 十六烷基磷酸钾

相 B

2.50 制备例 25 的聚合物

5.00 丙二醇

0.20 乙二胺四乙酸二钠

适量 防腐剂

63.92 蒸馏水

相 C

5.00 矿物油

0.20 Carbomer

相 D

0.08 氢氧化钠

相 E

适量 香料油

制备:

将相 A 和 B 分别加热至大约 80℃。在均化下将相 B 搅拌到相 A 中，简单地后均化。将相 C 制成淤浆，将其搅拌到相 AB 中，用相 D 中和，并进行后均化。冷却至大约 40℃，添加相 E，再次均化。

应用实施例 29: 可除去的面膜

相 A

57.10 蒸馏水

6.00 聚乙烯醇

5.00 丙二醇

相 B

20.00 醇

4.00 聚乙二醇-32

适量 香料油

相 C

5.00 Polyquaternium-44

2.70 制备例 8 的聚合物

0.20 尿囊素

制备:

将相 A 加热至至少 90℃，搅拌直到溶解为止。在 50℃下溶解相 B，并将其搅拌到相 A 中。在大约 35℃补偿乙醇损失。添加相 C，并搅拌。

应用实施例 30: 面膜

相 A

3.00 十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚

1.50 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚

5.00 十六/十八醇

6.00 辛酸十六/十八烷基酯

6.00 矿物油

0.20 红没药醇

3.00 硬脂酸甘油酯

相 B

2.00 丙二醇

5.00 泛醇

2.80 制备例 7 的聚合物

适量 防腐剂

65.00 蒸馏水

相 C

适量 香料油

0.50 生育酚乙酸酯

制备:

将相 A 和 B 分别加热至大约 80℃。在均化下将相 B 搅拌到相 A 中，简单地后均化。冷却至大约 40℃，添加相 C，再次均化。

应用实施例 31: 爽身泡沫

相 A

1.50 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚

1.50 十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚

4.00 十六/十八醇

10.00 辛酸十六/十八烷基酯

1.00 聚二甲基硅氧烷

相 B

3.00 制备例 2 的聚合物

2.00 泛醇

2.50 丙二醇

适量 防腐剂

74.50 蒸馏水

相 C

适量 香料油

制备:

将相 A 和 B 分别加热至大约 80℃。将相 B 搅拌到相 A 中，并均化。冷却至大约 40℃，添加相 C，并再次简单地均化。容器包装：90%的活性成分和 10%的丙烷/丁烷，在 3.5 巴(20℃)下。

应用实施例 32：干燥和敏感皮肤用的洗脸液

相 A

2.50 聚氧乙烯(40)氢化蓖麻油

适量 香料油

0.40 红没药醇

相 B

3.00 甘油

1.00 羟乙基十六烷基二甲基磷酸铵

5.00 金缕梅(Hamamelis virginiana)馏出物

0.50 泛醇

0.50 制备例 25 的聚合物

适量 防腐剂

87.60 蒸馏水

制备:

溶解相 A 直到透明为止。将相 B 搅拌到相 A 中。

应用实施例 33：具有剥离效果的洗面膏

相 A

70.00 蒸馏水

3.00 制备例 15 的聚合物

1.50 Carbomer

适量 防腐剂

相 B

适量 香料油

7.00 椰油酰基水解蛋白钾盐

4.00 椰油酰胺基丙基甜菜碱

相 C

1.50 三乙醇胺

相 D

13.00 聚乙烯(BASF 的 Luwax A™)

制备：

让相 A 溶胀。溶解相 B 直到透明为止。将相 B 搅拌到相 A 中。用相 C 中和。然后搅拌到相 D 中。

应用实施例 34：洗脸皂

相 A

25.0 椰油酸钾

20.0 椰油基两性二乙酸二钠

2.0 月桂酰二乙醇胺

1.0 硬脂酸乙二醇酯

2.0 制备例 23 的聚合物

50.0 蒸馏水

适量 柠檬酸

相 B

适量 防腐剂

适量 香料油

制备:

将相 A 加热至 70℃，搅拌直至均匀为止。用柠檬酸调节 pH 至 7.0-7.5。冷却至 50℃，并添加相 B。

应用实施例 35: 洗面奶，O/W 型

相 A

1.50 十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚

1.50 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚

2.00 硬脂酸甘油酯

2.00 十六烷醇

10.00 矿物油

相 B

5.00 丙二醇

适量 防腐剂

1.0 制备例 29 的聚合物

66.30 蒸馏水

相 C

0.20 Carbomer

10.00 辛酸十六/十八烷基酯

相 D

0.40 四羟基丙基乙二胺

相 E

适量 香料油

0.10 红没药醇

制备:

将相 A 和 B 分别加热至大约 80℃。在均化下将相 B 搅拌到相 A 中，然后简单地后均化。将相 C 制成淤浆，将其搅拌到相 AB，用相 D 中和，并进行后均化。冷却至大约 40℃，添加相 E，再次均化。

应用实施例 36: 透明皂

4.20 氢氧化钠

3.60 蒸馏水

2.0 制备例 32 的聚合物

22.60 丙二醇

18.70 甘油

5.20 椰油酰二乙醇胺

10.40 氧化椰油胺

4.20 十二烷基硫酸钠

7.30 肉豆蔻酸

16.60 硬脂酸

5.20 生育酚

制备:

将所有组分混合。在 85℃下熔化混合物直至透明为止。紧接着将其倾倒入模具中。

应用实施例 37: 剥离型霜剂, O/W 型

相 A

3.00 十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚

1.50 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚

3.00 硬脂酸甘油酯

5.00 十六/十八醇, 十六/十八烷基硫酸钠

6.00 辛酸十六/十八烷基酯

6.00 矿物油

0.20 红没药醇

相 B

2.00 丙二醇

0.10 乙二胺四乙酸二钠

3.00 制备例 33e 的聚合物

适量 防腐剂

59.70 蒸馏水

相 C

0.50 生育酚乙酸酯

适量 香料油

相 D

10.00 聚乙烯

制备:

将相 A 和 B 分别加热至大约 80℃。将相 B 搅拌到相 A 中，并均化。冷却至大约 40℃，添加相 C，并再次简单地均化。然后将其搅拌到相 D 中。

应用实施例 38: 剃须泡沫

6.00 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚

5.00 聚氧乙烯(98)聚氧丙烯(67)聚氧乙烯(98)嵌段共聚物

52.00 蒸馏水

1.00 三乙醇胺

5.00 丙二醇

1.00 聚氧乙烯(75)羊毛脂油

5.00 制备例 5 的聚合物

适量 防腐剂

适量 香料油

25.00 月桂基醚硫酸钠

制备:

将每种组分称量到一起，然后搅拌直至溶解为止。容器包装: 90 份的活性物质和 10 份的 25:75 的丙烷/丁烷混合物。

应用实施例 39: 剃须后的香脂

相 A

0.25 丙烯酸酯/丙烯酸 $C_{10-30}$ 烷基酯交联聚合物

1.50 生育酚乙酸酯

0.20 红没药醇

10.00 三(辛酸/癸酸)甘油酯

适量 香料油

1.00 聚氧乙烯(40)氢化蓖麻油

相 B

1.00 泛醇

15.00 乙醇

5.00 甘油

0.05 羟乙基纤维素

1.92 制备例 2 的聚合物

64.00 蒸馏水

相 C

0.08 氢氧化钠

制备:

将相 A 的各组分混合。在均化下将相 B 搅拌到相 A 中，并简单地后均化。用相 C 中和，并再次均化。

应用实施例 40: 身体护理用膏

相 A

2.00 十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚

2.00 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚

2.00 十六/十八醇

3.00 硬脂酸甘油酯 SE

5.00 矿物油

4.00 霍霍巴(Buxus chinensis)油

3.00 辛酸十六/十八烷基酯

1.00 聚二甲基硅氧烷

3.00 矿物油，羊毛脂醇

相 B

5.00 丙二醇

0.50 硅酸铝镁

1.00 泛醇

1.70 制备例 4 的聚合物

6.00 Polyquaternium-44

适量 防腐剂

60.80 蒸馏水

相 C

适量 香料油

制备:

将相 A 和 B 分别加热至大约 80℃。将相 B 均化。在均化下将相 B 搅拌到相 A 中，并简单地地后均化。冷却至大约 40℃，添加相 C，并再次简单地均化。

应用实施例 41：牙膏

相 A

34.79 蒸馏水

3.00 制备例 31 的聚合物

0.30 防腐剂

20.00 甘油

0.76 单氟磷酸钠

相 B

1.20 羧甲基纤维素钠

相 C

0.80 香料油

0.06 糖精

0.10 防腐剂

0.05 红没药醇

1.00 泛醇

0.50 生育酚乙酸酯

2.80 硅石

1.00 十二烷基硫酸钠

7.90 脱水磷酸二钙

25.29 二水合磷酸氢钙

0.45 二氧化钛

制备:

溶解相 A。将相 B 展开到相 A 中，然后溶解。添加相 C，并在室温和减压下搅拌大约 45 分钟。

应用实施例 42: 啉口剂

相 A

2.00 香料油

4.00 聚氧乙烯(40)氢化蓖麻油

1.00 红没药醇

30.00 乙醇

相 B

0.20 糖精

5.00 甘油

适量 防腐剂

5.00 聚氧乙烯(98)聚氧丙烯(67)聚氧乙烯(98)嵌段共聚物

0.5 制备例 7 的聚合物

52.30 蒸馏水

制备:

将相 A 和相 B 分别溶解，直到透明为止。将相 B 搅拌到相 A 中。

应用实施例 43: 牙科用粘胶

相 A

0.20 红没药醇

1.00 β-胡萝卜素

适量 香料油

20.00 辛酸十六/十八烷基酯

5.00 硅石

33.80 矿物油

相 B

5.00 制备例 15 的聚合物

35.00 聚乙烯吡咯烷酮(20%浓度的水溶液)

制备:

将相 A 彻底地混合。将相 B 搅拌到相 A 中。

应用实施例 32: 护肤膏, O/W 型

相 A

8.00 十六/十八醇

2.00 十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚

2.00 十六/十八醇聚氧乙烯(25)醚

10.00 矿物油

5.00 辛酸十六/十八烷基酯

5.00 聚二甲基硅氧烷

相 B

3.00 制备例 19 的聚合物

2.00 泛醇, 丙二醇

适量 防腐剂

63.00 蒸馏水

相 C

适量 香料油

制备:

将相 A 和 B 分别加热至大约 80℃。在均化下将相 B 搅拌到相 A 中, 然并简单地后均化。冷却至大约 40℃, 添加相 C, 再次均化。

应用实施例 44: 护肤膏, W/O 型

相 A

6.00 聚氧乙烯(7)氢化蓖麻油

8.00 辛酸十六/十八烷基酯

5.00 肉豆蔻酸异丙酯

15.00 矿物油

2.00 聚氧癸基乙烯(11)聚氧乙烯(45)聚氧癸基乙烯(11)嵌段共聚物

0.50 硬脂酸镁

0.50 硬脂酸铝

相 B

3.00 甘油

3.30 制备例 10 的聚合物

0.70 硫酸镁

2.00 泛醇

适量 防腐剂

48.00 蒸馏水

相 C

1.00 生育酚

5.00 生育酚乙酸酯

适量 香料油

制备:

将相 A 和 B 分别加热至大约 80℃。将相 B 搅拌到相 A 中，并均化。冷却至大约 40℃，添加相 C，并再次简单地均化。

应用实施例 45: 护唇膏

相 A

10.00 辛酸十六/十八烷基酯

5.00 聚丁烯

相 B

0.10 Carbomer

相 C

2.00 十六/十八醇聚氧乙烯(6)

2.00 十六/十八醇聚氧乙烯(25)

2.00 硬脂酸甘油酯

2.00 十六烷醇

1.00 聚二甲基硅氧烷

1.00 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮

0.20 红没药醇

6.00 矿物油

相 D

8.00 制备例 33a 的聚合物

3.00 泛醇

3.00 丙二醇

适量 防腐剂

54.00 蒸馏水

相 E

0.10 三乙醇胺

相 F

0.50 生育酚乙酸酯

0.10 生育酚

适量 香料油

制备:

将相 A 溶解，直到透明为止。添加相 B，并均化。添加相 C，并于 80℃下熔融。将相 D 加热至 80℃。将相 D 加入相 ABC 中，并均化。冷却至大约 40℃，添加相 E 和相 F，再次均化。

应用实施例 46: 有光泽的唇膏

相 A

5.30 小烛树(Euphorbia Cerifera)蜡

1.10 蜂蜡

1.10 微晶蜡

2.00 棕榈酸十六烷酯

3.30 矿物油

2.40 蓖麻油，甘油蓖麻酸酯，辛基十二烷醇，巴西棕榈蜡，小烛树蜡

0.40 红没药醇

16.00 辛酸十六/十八烷基酯

2.00 氢化椰油单、双、三甘油酯

适量 防腐剂

1.00 制备例 33e 的聚合物

60.10 篦麻(Ricinus Communis)油

0.50 生育酚乙酸酯

相 B

0.80 C. I. 14 720:1，酸性红 14 铝色淀(Acid Red 14 Aluminum Lake)

相 C

4.00 云母，二氧化钛

制备:

称量相 A 的各组分，然后熔融。引入相 B 直到均匀为止。添加相 C，并搅拌进去。在搅拌下冷却至室温。