

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 7/06

A61K 7/11

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00121986.3

[43] 公开日 2001 年 4 月 18 日

[11] 公开号 CN 1291469 A

[22] 申请日 2000.6.17 [21] 申请号 00121986.3

[30] 优先权

[32] 1999.6.18 [33] FR [31] 99/07769

[71] 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 D·帕斯奎特 E·贝利

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 王其灏

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 呈聚硅氧烷包水乳剂形式的、含有至少一种固定聚合物的发用化妆品组合物

[57] 摘要

本发明的主题是提供呈聚硅氧烷包水乳剂形式的并且含有在化妆学可接受介质中的下列组分的发用化妆品组合物：

(i) 大于 10% 的非氧化烯化聚硅氧烷，选自直链或环状的、挥发的或不挥发的并且芳基化的或非芳基化聚硅氧烷；

(ii) 至少一种乳化氧化烯化聚硅氧烷；和

(iii) 至少一种阴离子、阳离子、两性的或非离子的固定聚合物。

本发明还有一个主题是该组合物在头发制剂如护理产品、调理剂或用于固定和/或保持头发形状的产品的设备中的应用。

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

权 利 要 求 书

1、以聚硅氧烷包水乳剂形式提供的发用化妆品组合物，其特征在于，在化妆学可接受的介质中，含有：

- 5 (i) 大于10%的非氧化烯化聚硅氧烷，选自直链或环状的、挥发的或不挥发的并且芳基化的或非芳基化聚硅氧烷；
 (ii) 至少一种乳化氧化烯化聚硅氧烷；和
 (iii) 至少一种阴离子、阳离子、两性的或非离子的固定聚合物。

2、权利要求1的组合物，其特征在于，非氧化烯化聚硅氧烷存在的相对浓度(重量)在15和50%之间而更优选在15和30%之间。

3、根据任一上述权利要求的组合物，其特征在于，氧化烯化聚硅氧烷在组合物中相对于活性材料的浓度(重量)在0.1—10%之间，更优选在0.5—5%并且再更优选在1—3%之间。

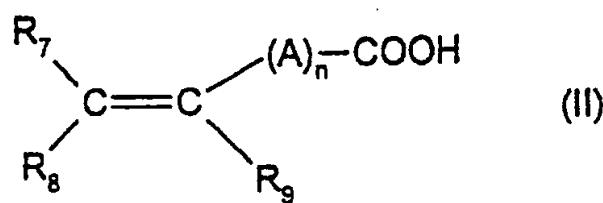
4、根据任一上述权利要求的组合物，其特征在于，固定聚合物的相对浓度在0.1—20%(重量)之间并且优选在0.5—10%之间。

5、根据任一上述权利要求的组合物，其特征在于，它还另外含有辅助乳化剂。

6、根据任一上述权利要求的组合物，其特征在于，它还另外含有电解质。

7、根据任一上述权利要求的组合物，其特征在于，固定聚合物是选自下列的20 阴离子聚合物：

- 含有衍生自下式的不饱和一元羧酸或二元羧酸单体的羧基单元的聚合物，



式中n是从0—10的整数，A是指亚甲基基团，可以任选键连接到不饱和基团的碳原子上，或当n大于1时经杂原子，如氧或硫，键连接或不键连接到相邻的亚甲基基团上，R₇是指氢原子或苯基或苄基，R₈是指氢原子或低级烷基或羧基基团，而R₉是

指氢原子、低级烷基基团或-CH₂-COOH、苯基或苄基基团;

- 含有衍生自磺酸单元的, 如乙烯基磺酸、苯乙烯基磺酸或丙烯酰胺基烷基磺酸单元的聚合物。

8、根据权利要求1-6中任一权利要求的组合物, 其特征在于, 固定聚合物是选
5 自含有衍生自下列单元的聚合物的两性聚合物:

a) 至少一种选自在氮原子上被烷基基团取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的单体,

b) 至少一种含有一个或多个反应羧基的酸性共聚单体, 和

c) [lacuna]至少一个碱性共聚单体, 如含有丙烯酸和甲基丙烯酸的伯、仲、

10 叔和季胺取代基的酯和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯与硫酸二甲酯或二乙酯酯的季铵化产物。

9、根据权利要求1-6中任一权利要求的组合物, 其特征在于, 固定聚合物是选自下列的非离子聚合物:

- 聚烷基噁唑啉;

15 - 乙酸乙烯酯的均聚物;

- 乙酸乙烯酯与丙烯酸酯的共聚物;

- 乙酸乙烯酯与乙烯的共聚物;

- 乙酸乙烯酯与马来酸酯的共聚物;

- 聚乙烯与马来酸酐的共聚物;

20 - 丙烯酸烷基酯的均聚物和甲基丙烯酸烷基酯的均聚物;

- 丙烯酸酯共聚物, 如丙烯酸烷基酯与甲基丙烯酸甲酯烷基酯的共聚物;

- 丙烯腈与非离子单体的共聚物, 所示非离子单体优选自例如丁二烯和(甲基)丙烯酸烷基酯;

- 丙烯酸烷基酯与尿烷的共聚物;

25 - 聚酰胺; 和

- 化学改性或不改性的非离子瓜耳胶。

10、根据权利要求1-6中任一权利要求的组合物, 其特征在于, 固定聚合物是选自下列的阳离子聚合物:

- 丙烯酰胺与用硫酸二甲酯季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物,

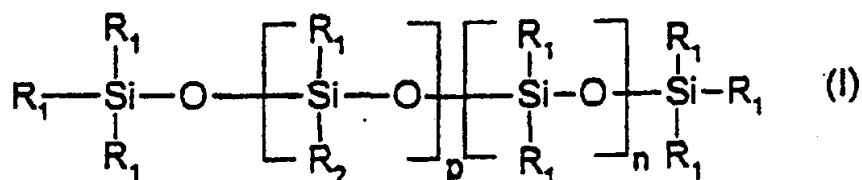
30 - 丙烯酰胺与甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物,

- 丙烯酰胺与甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵甲基硫酸酯的共聚物,
- 可季铵化的或可不季铵化的乙烯吡咯烷酮/丙烯酸或甲基丙烯酸的二烷基胺基烷基酯共聚物,
- 甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯/乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮三元共聚物,
- 5 - 季铵化的二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/乙烯基吡咯烷酮共聚物,
- 季铵化多糖, 如含有阳离子三烷基铵基团的瓜尔胶,
- 乙烯吡咯烷酮与乙烯基咪唑的季铵共聚物,
- 壳聚糖和它们的盐,
- 阳离子纤维素衍生物。

10 11、根据权利要求1-6中任一权利要求的组合物, 其特征在于, 固定聚合物是官能化的或非官能化的并含有聚硅氧烷或含有非聚硅氧烷的聚氨酯。

12、根据权利要求1-6中任一权利要求的组合物, 其特征在于, 固定聚合物是含有聚硅氧烷部分和由非硅氧烷有机链构成部分的接枝聚硅氧烷型聚合物, 两个部分中的一个构成该聚合物的主链而另一部分接枝到上述主链上。

15 13、根据上述任一权利要求的组合物, 其特征在于, 氧化烯化聚硅氧烷优选自通式(I)的化合物:



在该式中:

- 20 - R_1 是相同的或不同的, 表示氢原子、直链或支链C₁-C₃₀烷基基团或苯基基团,
- R_2 是相同的或不同的, 表示 $(C_xH_{2x})(OC_2H_4)_a(OC_3H_6)_bOR_3$,
- R_3 是相同的或不同的, 选自氢原子、有1至12个碳原子直链或支链烷基或有2至12个碳原子的直链或支链酰基的基团,
- 25 - n 在0至1000之间变动,
- p 在1至8之间变动,
- a 在0至50之间变动,

00·06·19

-b在0至50之间变动,

-(a+b)大于或等于1

-x在1至5之间变动,

数均分子量大于或等于15 000并且优选在25 000和75 000之间。

5 14、根据上述任一权利要求的组合物, 其特征在于, 它另外还含有选自下列的化妆添加剂: 脂肪物质、增稠剂、软化剂、保湿剂、着色剂、香味剂、防腐剂、表面活性剂、蛋白质和维生素。

15、根据上述任一权利要求的组合物, 其特征在于, 它是用瓶子或罐的形式包装。

10 16、美发方法, 其特征在于, 该方法包括往头发上施用根据权利要求1- 15 中任一权利要求的组合物。

17、权利要求16的方法, 其中, 组合物是用于固定和/或保持头发形状的。

18、根据权利要求1-15中任一权利要求的组合物在制备头发化妆产品中的应用。

15 19、权利要求18的应用, 其中, 头发产品是用于保持头发形状和/或固定头发的产品。

20、权利要求18的应用, 其中, 头发产品是的发用调理剂, 如光泽产品。

21、权利要求18的应用, 其中, 头发产品是头发护理产品。

22、用于保持头发形状和/或固定头发的头发产品, 其特征在于, 它含有权利要求1- 15中任一权利要求的组合物。

说 明 书

呈聚硅氧烷包水乳剂形式的、含有
至少一种固定聚合物的发用化妆品组合物

5

本发明的主题是提供呈聚硅氧烷包水乳剂形式并且含有至少一种固定聚合物的发用化妆品组合物。本发明的目的也在于该组合物在诸如护理产品、调理产品或用于固定和/或保持头发形状的产品的头发制剂的制备中的使用。

10 发用化妆品组合物通常含有至少一种聚合物，优选阴离子、非离子或两性的聚合物。它们能够例如赋予头发固定的性质。

最普遍使用的制剂通常是以气雾剂摩丝、气雾喷射剂、泵送喷雾剂或凝胶的形式提供的。

15 摩丝通常可以使化妆组合物在头发上获得良好的分布，此外，也易于使用。由于在这些产品中所使用的聚合物通常不发泡或发泡差，有必要加入发泡剂和/或改进摩丝质量的试剂。

通常所使用的发泡剂和/或改进摩丝质量的试剂是，例如阴离子、非离子或两性表面活性剂。但这些表面活性剂有时候在湿头发上引起对头发快速和精细定型有害的二次发泡。

20 还有，摩丝在头发上施用有时候会表现出使发型平直的缺点。最后，摩丝的施用必须要用气雾剂装置。

气雾剂喷雾剂能够在头发上快速而均匀地分布产品，并获得例如非常高质量的形状保持和发型固定。但是，有时候它们表现出施用时粘腻的感觉和干燥后粗糙的感觉的缺点：它们的化妆质量有限。此外，正如摩丝一样，它们需要使用气雾剂装置。

25 在具体提供摩丝或喷雾剂形式的发用化妆品组合物的现有技术的公开的文献中，文献EP 260 641披露的乳剂含有0.1~5% (重量)具有20与40°C之间的浊点的二甲基聚硅氧烷/聚氧化烯共聚物、0.05~10%的聚硅氧烷油和0.1~10%的溶于水或者是水和醇混合物的固定聚合物，以及呈水/醇混合物的离子或非离子表面活性剂。

30 凝胶是另一种常用的剂型，借助它们所含的聚合物，可以提供例如赋予发型以有效的形状保持作用。但也观察到一些缺陷，如施用后(由于某些增稠剂的存在)纹

理平直、粘腻感、不很自然和缺少柔性的发型。

本申请公司惊异地和意外地发现，和所有预期的相反，通过选择作为化妆赋形剂的水和聚硅氧烷的一种特殊的乳剂(下文详细描述)，可以制备不表现出上述缺点的发用化妆品组合物。

5 本发明的主题是提供呈聚硅氧烷包水乳剂形式的并且在化妆学可接受介质中含有下列组分的发用化妆品组合物：

- (i) 大于10%的非氧化烯化聚硅氧烷，选自直链或环状的、挥发的或不挥发的并且芳基化的或非芳基化聚硅氧烷；
- (ii) 至少一种乳化氧化烯化聚硅氧烷；和
- 10 (iii) 至少一种阴离子、阳离子、两性的或非离子的固定聚合物。

本发明另一个主题是使用这种组合物的美发方法。

本发明的再一个主题更为具体的是使用这种组合物固定和/或保持发型的方法。

本发明的还有一个主题是这种组合物在头发用品的制备中，尤其是打算用于发型的固定和/或成型的那些头发用品的制备中的应用。

15 在本发明的含义中，术语“聚硅氧烷包水乳剂”意思是带有由水相形成的非连续相和由脂肪相形成的连续相的分散体，连续相主要是由上述聚硅氧烷构成的。

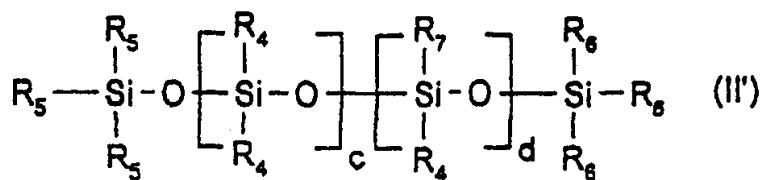
本发明的发用化妆品组合物有利在 200 s^{-1} 的剪切速率下表现出大于5 ps的粘度(用Rheomat RM 180在 25°C 测量，在30秒钟后读数)，更有利的是大于10 ps。

在本发明的含义中，术语“非氧化烯化聚硅氧烷”意思是指任何带有支链或交20 联的和直链或环状结构的分子量可变动的有机硅氧烷聚合物或低聚物，通过合适的官能化的硅烷的聚合或缩聚获得并且主要是由硅原子通过氧原子彼此形成硅氧烷键 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 相互连接的主单元重复构成，任选取代的烃基基团直接从碳原子与上述硅原子键连。最普通的烃基基团是烷基基团，特别是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，尤其是甲基、氟烷基和芳基而尤其是苯基。

25 非氧化烯化的硅氧烷可以用例如羧基基团改性。

可以使用例如带有相当于式II'的羧基官能团的非氧化烯化的聚硅氧烷：

00·06·19



式中：

- R_4 基团是相同的或不同的并且选自直链或支链 C_1-C_{22} 烷基基团、 C_1-C_{22} 烷氧基和苯

5 基基团，

- R_5 、 R_6 和 R_7 基团是相同的或不同的并且选自直链或支链的 C_1-C_{22} 烷基基团，或 C_1-C_{22} 烷氧基基团，

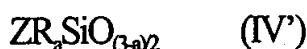
- c 和 d 是 $0 \sim 1000$ 范围内的数， $c+d$ 的和优选在 $2 \sim 1000$ 范围内。

有利的是使用 Wacker 公司以商品名 Oil M 642, SLM 23 000/1 或 SLM 23 000/2,
10 或 General Electric 公司以商品名 176-12057，或 OSI 公司以商品名 FZ 3703，或 Toray
Silicone 公司以商品名 BY 16 880 出售的产品。

聚硅氧烷聚合物的数均分子量优选在约 10,000 和 1,000,000 之间而更优选在约
10,000 和 100,000 之间。

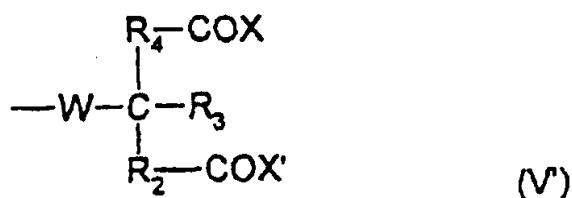
特别适合在本发明中使用的其它非氧化烯化聚硅氧烷是含有至少一个取代基团
15 的硅氧烷，该取代基团含有至少两个相同的或不同的选自羧酸或其盐、酰胺和酯的
基团，至少这些基团中的一个羧酸或其盐。

这些硅氧烷优选含有至少一个式 IV' 单元：



在这个式(IV')中 z 是相应于下式 V' 的基团：

20



在这个式 V' 中：

- W 、 R_2 和 R_4 是相同的或不同的，选自一个共价键合可以含有一个羟基的具有 1-6 个

碳原子的直链或支链的亚烷基基团，

-R₃表示氢原子或直链或支链C₁-C₆烷基基团，

-X和X'是相同的或不同的，选自OM，NR₅R₆和OR₇基团，

-M表示氢原子、碱金属(如Na⁺或K⁺)、NH₄⁺或含有选自下列残基的铵根：碱性氨基

5 酸，如赖氨酸、精氨酸、肌氨酸、鸟氨酸和瓜氨酸，以及氨基醇，如一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、葡萄糖胺、N-甲基葡萄糖胺或3-氨基-1,2-丙二醇，

-R₅和R₆是相同的或不同的，选自氢和直链或支链C₁-C₆烷基，或者R₅和R₆可以一起构成5-或6-元杂环，如吗啉，

-R₇选自直链或支链C₁-C₃₀烷基基团，

10 -X和X'基团中至少一个是指OM。

在式IV中，R基团是相同的或不同的，选自烷基，具体是C₁-C₁₀烷基基团而尤其是甲基基团，氟烷基基团，具体是C₁-C₁₀氟烷基基团，或C₆-C₁₂芳基基团而尤其是苯基基团，a选自0、1和2并且优选1或2。

硅氧烷的其它单元优选式VI'的那些：

15 R_bSiO_{(4b)2} (VI')

式中R具有与用于式IV相同的意义并且b等于0、1、2或3并优选等于2或3。

含有至少一个式IV'单元聚硅氧烷具体公开在专利US 4 931 062中。这些硅氧烷是，例如由Wacker公司以商品名SLM 23 105和由BASF公司以商品名Densodrin OF出售的。

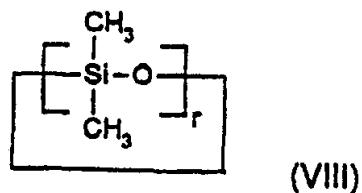
20 根据本发明，术语“挥发性硅氧烷”意思是指表现出可测蒸汽压，尤其是在25 °C在大气压下(10⁵ Pa)测量的蒸汽压，蒸汽压优选大于0.01 mm Hg (2.6 Pa) 的任何硅氧烷。优选使用在大气压下沸点约等于80至260°C的油。

在挥发聚硅氧烷中，可以指出的有：

- (i)含有3至7个硅原子且优选4至5个硅原子可以相应于下式(VIII)的环状挥发聚硅氧

25 烷：

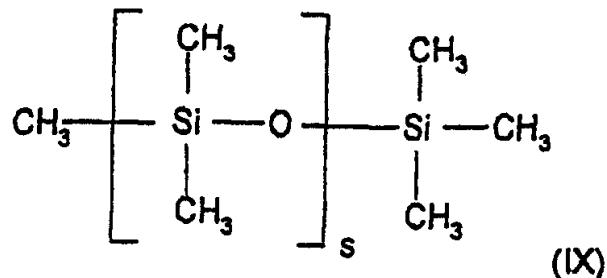
00·06·19



式中 r 在3至7之间变动(包括3和7)。

例子包括环四二甲基聚硅氧烷、环五二甲基聚硅氧烷或环六二甲基聚硅氧烷。

5 - (ii)含有2至9个硅原子的直链挥发聚硅氧烷。它们相应于下式(IX):



式中 s 在1至8之间变动(包括1和8)。

例子包括六甲基二硅氧烷或八甲基三硅氧烷。

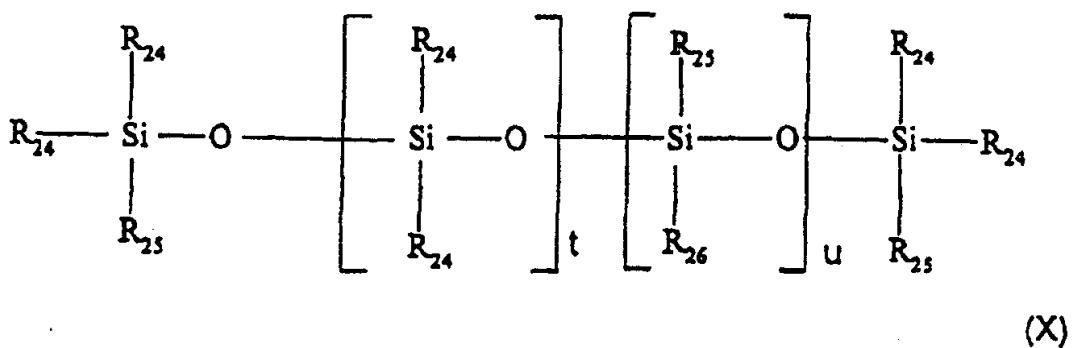
10 挥发硅氧烷优选环四二甲基硅氧烷和六甲基二硅氧烷。

根据本发明，术语“非挥发性硅氧烷”意思是指在25°C在大气压下(10^5 Pa)测量时，任何表现出蒸汽压，优选蒸汽压小于0.01 mm Hg (2.6 Pa) 的聚硅氧烷。

非挥发聚硅氧烷可以改性或可以不改性。在不改性聚硅氧烷中，可以使用例如硅氧烷油、树胶或树脂。

15 非挥发芳基化硅氧烷包括至少一种选择性取代的芳基型的基团。这些芳基基团是，例如，苯基、萘基、苄基或苯乙基。

非挥发芳基化聚硅氧烷优选下式(X)的：



式中：

R_{24} 是相同的或不同的，表示 C_1-C_{10} 烷基基团，

5 R_{26} 是相同的或不同的，表示芳基，这个芳基可以含有一个或多个任选取代的芳基环，

R_{25} 是相同的或不同的，表示 R_{26} 、 R_{24} 或 $Si(R_{24})_3$ ，

t 在0至1000之间变动，

u 在1至1000之间变动，

10 $t+u$ 的和可以在1至2000之间变动。

芳基的取代基可以是烷基、烯基、酰基、酮、卤素(如Cl和Br)或胺基。芳基的例子是苯基、用 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烯基基团取代的苯基，如烯丙基苯基、甲苯基、乙苯基或乙烯基苯基，以及它们的混合物。

15 R_{24} 优选表示甲基。 R_{26} 优选表示苯基。 R_{25} 优选表示甲基、苯基或三甲基甲硅烷基基团。更优选， $t+u$ 的和可以在1至1000之间变动。

在式(X)的化合物中，可以使用，如苯基三甲基聚硅氧烷(phenyl trimerhicone)、二苯基聚硅氧烷或苯基二聚硅氧烷(INCI命名，第5版，1993)。

作为这些化合物的例子，可以指出的有，由Bayer公司以商品名Baysilone Fluid PD5 Oil、由Dow Coming公司以商品名Dow Coming 556 Fluid、由Rhone-Poulenc公司以商品名Mirasil DPDM、Rhodorsil Oil 510 V 100、Rhodorsil Oil 550、Rhodorsil Oil 510V500或Rhodorsil Oil 710、或由Wacker公司以商品名Wacker Belsil PDM 20、PDM 20、PDM 200或PDM 100出售的那些。

作为芳基化的聚硅氧烷，可以使用含有至少一个芳基的聚硅氧烷，如聚苯基甲基硅氧烷或聚二甲基二苯基聚硅氧烷油。

本发明特别定为目标的芳基化聚硅氧烷是在法国专利FR 2 745 173(属于本申请公司, 1996年2月22日申请)披露的那些。

在本发明中使用的芳基化聚硅氧烷具体是在Kirk-Othmer 大百科全书, 第4版, Vol.22所描述的那些聚烷芳基聚硅氧烷油。

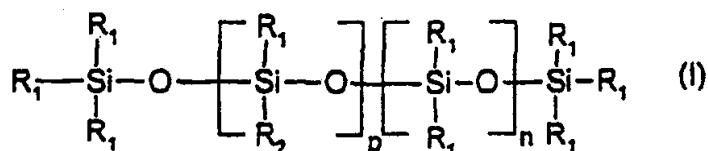
5 作为其它类型的非氧化烯化改性聚硅氧烷, 可以指出的有, 通过烷氧基化的或碘化或硫醇或羟基化或胺化或羟酰氨基基团改性的那些。非氧化烯化的硅氧烷优选自挥发聚硅氧烷或不挥发芳基化聚硅氧烷或带有羧基聚硅氧烷。

优选的聚烷芳基硅油是聚二甲基二苯基聚硅氧烷油和聚苯基甲基聚硅氧烷油。

10 例如, 可以指出由Rhone-Poulenc公司以商品名Silbione出售的聚二甲基二苯基聚硅氧烷油和由Goldschmidt公司以商品名Abil AV20-200-350-1000出售的聚苯基甲基聚硅氧烷油。还可以指出由Dow Coming公司以商品名DC 556 出售的苯基化聚硅氧烷。

根据本发明, 氧化烯化聚硅氧烷优选自通式(I)的化合物:

15



在该式中:

-R₁是相同的或不同的, 表示氢原子、直链或支链C₁-C₃₀烷基或苯基,

-R₂是相同的或不同的, 表示

20 -(C_xH_{2x})-(OC₂H₄)_a-(OC₃H₆)_b-OR₃,

-R₃是相同的或不同的, 选自氢原子、有1至12个碳原子直链或支链烷基基团或有2至12个碳原子的直链或支链酰氨基基团,

-n在0至1000之间变动,

-p在1至8之间变动,

25 -a在0至50之间变动,

-b在0至50之间变动,

-(a+b)大于或等于1

-x在1至5之间变动,

数均分子量大于或等于15 000并且优选在25 000和75 000之间。

优选使用满足至少一个而最好全部下列条件的通式①氧化烯化聚硅氧烷：

-R₁是指甲基基团,

5 -R₃表示氢原子、甲基基团或乙酰基基团且优选氢原子，

- p在2至6之间变动,

- a 在5和40之间并优选在15和30之间,

- b在5和40之间并优选在15和30之间,

- x 等于2或3,

10 -n在20至600之间变动，优选在50至500之间，更优选在200至500之间。

这些聚硅氧烷，在例如专利US4 311 695中有披露，该专利用作为参考。

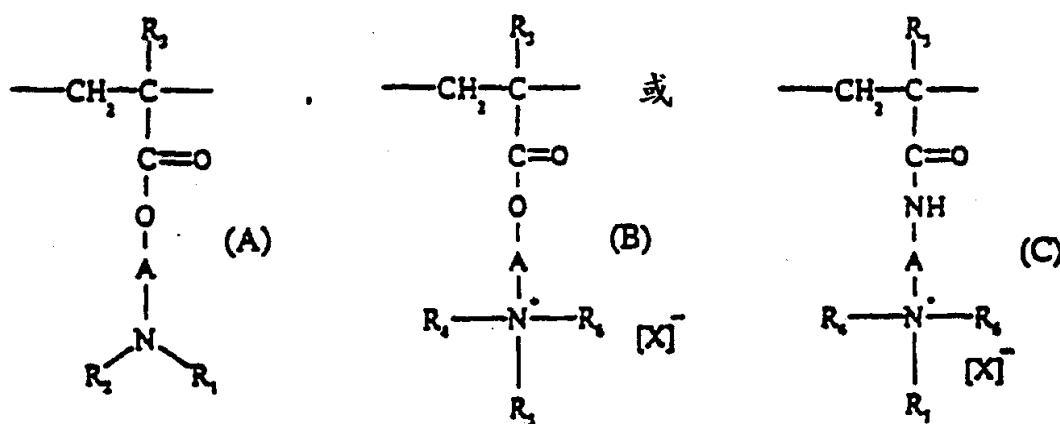
最特别优选的聚硅氧烷是，例如由Dow Coming公司以商品名Fluid DC 3225 C出售的作为在环二甲基硅酮(Dow Coming 344)中的 10%(重量)溶液的那些，或由Union Carbide公司以商品名Silwet L 7001出售的聚硅氧烷。

15 下文将描述可以用于本发明的阳离子、阴离子、两性和非离子固定聚合物(B)。

根据本发明可以使用的阳离子固定聚合物优选自含有伯、仲、叔和/或季氨基基团的聚合物，这些氨基构成该聚合物链的一部分，或直接与后者键连接，并且分子量在约500至5 000 000之间，优选在1 000至3 000 000之间。

在这些聚合物中，更特别可以指出以下的阳离子聚合物：

20 (1) 衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸酯或含有至少一个下式单元的酰胺的均聚物
或共聚物:



式中：

R_3 表示氢原子或 CH_3 基团；

A是有1至6个碳原子的直链或支链烷基基团，或含有1至4个碳原子的羟烷基基团或苄基；

5 R_4 、 R_5 和 R_6 是相同的或不同的，表示有1至18个碳原子的烷基；

R_1 和 R_2 表示氢或有1至6个碳原子的烷基；

X是指硫酸甲酯阴离子或卤化物，如氯或溴化物。

族(1)的共聚物另外还可以含有一个或多个衍生自可以选自下列共聚单体的单元：丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、由低级烷基在氮原子上取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、或它们的酯；乙烯基内酰胺，如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基己内酰胺，或乙烯基酯。

因此，在族(1)的这些共聚物中，可以指出的有：

- 丙烯酰胺与用硫酸二甲酯或用二甲基卤化物季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物，如由Hercules公司以商品名Hercofloc出售的那些，
- 15 - 丙烯酰胺与甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物，它们在例如专利申请EP-A-080 976中有披露并且由Ciba-Geigy公司以商品名Bina Quat P 100出售，
- 由Hercules公司以商品名Reten出售的丙烯酰胺与甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵甲基硫酸酯的共聚物，
- 可任选季铵化的乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸酯或甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯的共聚物，如由ISP公司以商品名“Gafquat”出售的产品，如“Gafquat 734”或“Gafquat 755”，以及商品名“Copolymer 845、958和937”的产品，这些聚合物在法国专利2 077 143和2 393 573中有详细的披露，
- 20 - 甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯/乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮三元共聚物，如由ISP公司以商品名Gaffix VC 713出售的产品，
- 以及季铵化的二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/乙烯基吡咯烷酮共聚物，如由ISP公司以商品名“Gafquat HS 100”出售的产品。

(2) 季铵化多糖，尤其是美国专利3 589 578和4 031 307中公开的，如含有阳离子三烷基铵基团的瓜尔胶。

这类产品具体由Meyhall公司以商品名Jaguar C13 S、Jaguar C15、Jaguar C17出售。

(3) 乙烯基吡咯烷酮与乙烯基咪唑的季胺共聚物，如由BASF公司以商品名Luviquat TFC出售的产品。

(4) 壳聚糖和它们的盐；

能够使用的这类盐具体是壳聚糖乙酸酯、乳酸酯、谷氨酸酯、葡萄糖酸酯或吡咯烷5 酮羧酸酯。

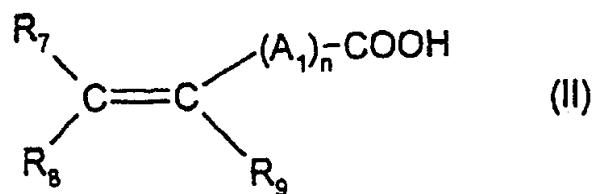
在这些化合物中，可以指出的有，由Aber Technologies公司以商品名Kytan Crude Standard出售的脱乙酰度为90.5% (重量) 的壳聚糖，或由Amerchol公司以商品名kytamer PC出售的壳聚糖吡咯烷酮羧酸酯。

(5) 阳离子纤维素衍生物，如纤维素的共聚物或与用含季铵的水溶性单体接枝10 的纤维素衍生物的共聚物，尤其是在美国专利US 4 131 567中公开的，例如羟烷基纤维素，如羟甲基、羟乙基或羟丙基纤维素，尤其是用甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵、甲基丙烯酰氨基丙基三甲基铵或二甲基二烯丙基铵盐接枝的。

根据这一规定的市售产品更具体的是由National Starch公司以商品名“Celquat L200”和“Cequat H 100”出售的产品。

15 通常所使用的阳离子固定聚合物是含有羧酸、磺酸或磷酸衍生的基团并且分子量在约500至5 000 000之间的聚合物。

1) 羧基是由不饱和一羧酸或二羧酸单体提供的，如相应于下式的那些：



20 式中n是从0至10的整数，A₁是指亚甲基基团，可以任选键连接到不饱和基团的碳原子上，或当n大于1时经杂原子，如氧或硫，键连接到相邻的亚甲基基团上，R₇是指氢原子或苯基或苄基，R₈是指氢原子或低级烷基或羧基基团，而R₉是指氢原子、低级烷基基团或-CH₂-COOH、苯基或苄基基团。在上述化学式中，优选的低级烷基是指有1至4个碳原子的基团尤其是甲基和乙基。

25 本发明优选的含有羧基的阳离子固定聚合物是：

A) 丙烯酸或甲基丙烯酸的或它们的盐均聚物或共聚物，尤其是由Allied Colloid 公司以商品名Versicol E或K 和BASF公司以商品名Ultrahld出售的产品。由Hercules公

司以其钠盐形式以商品名Reten 421、423或425出售的丙烯酸合丙烯酰胺的共聚物或聚羟基羧酸的钠盐的共聚物。

B) 丙烯酸或甲基丙烯酸与单烯基单体，如乙烯、苯乙烯、乙烯基酯或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚物，可接枝或不接枝到聚亚烷基二醇上，如聚乙二醇，并且可
5 交联或不交联。这种聚合物具体在法国专利1 222 944和德国专利申请2 330 956中有披露，这种类型的共聚物在其链上任选地具有N-烷基化的和/或-羟烷基化的丙烯酰胺单元，具体如在卢森堡专利申请75370和75371中所公开的，或由American Cyanamid公司以商品名Quadrimer所提供的。还可以指出的是，丙烯酸与甲基丙烯酸烷C1-C4烷基酯的共聚物，以及乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸/甲基丙烯酸C1-C20烷基酯
10 （如甲基丙烯酸月桂酯）的三元共聚物，如由ISP公司以商品名Acrylidone LM出售的，以及甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/丙烯酸叔丁酯三元共聚物，如由BASF公司以商品名Luvimer 100 P出售的产品。

C) 由巴豆酸衍生的共聚物，如在其链中含有乙酸或丙酸乙烯酯单元和其它任选单体的那些，如烯丙基或甲基烯丙基酯，乙烯基醚或含有长烃链（如含有至少5个碳
15 原子的那些）的直链或支链饱和羧酸的乙烯基酯，这些聚合物可以接枝和交联或不接枝和不交联，即， α -或 β -环状羧酸的乙烯基、烯丙基或甲基烯丙基的酯。这些聚合物，除了在别处之外，在法国专利1 222 944、1 580 545、2 265 782、2 265 781、
1 564 110和2 439 798中做了披露。在这一范围内市售的产品有由National Starch公司出售的Resin 28-29-30,26-13-14和28-13-10。

20 D) 由C4-C8—不饱和羧酸或酸酐衍生的选自下列的共聚物：

- 含有(i)和(ii)的共聚物，(i)一种或多种马来酸、富马酸或衣康酸或酸酐，(ii)至少一种选自下列的单体：乙烯酯、乙烯醚、乙烯基卤化物、苯基乙烯基衍生物，或丙烯酸或其酯，这些共聚物的酸酐官能团可以任选地一酯化或一胺化；这些聚合物具体在专利US 2 047 398、2 723 248和2 102 113以及专利GB 839 805中做了披露并且具体由ISP公司以商品名Gantrez AN或ES出售。

- 含有(i)和(ii)的共聚物，(i)一种或多种马来酸、柠檬酸或衣康酸酐，(ii)一种或多种选自下列的单体：烯丙基或甲基烯丙基酯，在它们的链中可以含有或不含一个或多个丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 α -烯烃、丙烯酸或甲基丙烯酸酯、丙烯酸或甲基丙烯酸或乙烯基吡咯烷酮基团，这些共聚物的酸酐官能团可以一酯化或一胺化或不酯化或胺化。这些聚合物例如在本申请公司的法国专利2 350 384和2 357 241中做了披

露。

E) 含羧酸酯基团的聚丙烯酰胺。

含有磺基的聚合物是含有乙烯基磺基、苯乙烯磺基、萘磺基或丙烯酰胺烷基磺基单元的聚合物。

5 这些聚合物尤其可以选自：

- 分子量在约1 000和100 000之间的聚苯乙烯磺酸的盐，以及带有不饱和共聚单体，如丙烯酸或甲基丙烯酸和它们的酯以及丙烯酰胺或其衍生物、乙烯基醚和乙烯基吡咯烷酮，的共聚物。
- 聚苯乙烯磺酸的盐，分子量约500 000和约100 000，由National Starch公司分别以商品名Flexan 500和Flexan 130出售的钠盐。这些化合物在专利FR2 198 719中做了披露。
- 聚丙烯酰胺磺酸的盐，[lacuna]在专利US 4 128 631中提出的那些，更具体是由Henkel公司以商品名Cosmedia Polymer HSP 1180出售的聚丙烯酰胺乙基丙磺酸。

根据本发明，阴离子固定聚合物优选自丙烯酸共聚物，如由BASF公司以商品名Ultrahold Strong出售的丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基丙烯酰胺三元共聚物，由巴豆酸衍生的共聚物，如乙酸乙烯酯/叔丁基苯甲酸乙烯酯/巴豆酸三元共聚物合巴豆酸/乙酸乙烯酯/新十二烷酸乙烯酯三元共聚物(由National Starch公司以商品名Resin 28-29-30出售)，衍生自以下的聚合物：马来酸、富马酸或衣康酸或酸酐与乙烯基的酯、乙烯基的醚、乙烯基卤化物、苯基乙烯基衍生物，或丙烯酸和其酯，如一酯化的甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物(由ISP公司以商品名Gantrez ES 425出售)，甲基丙烯酸与甲基丙烯酸甲酯的共聚物(由Rohm Pharma公司以商品名Eudragit L出售)，甲基丙烯酸与丙烯酸乙酯的共聚物(由BASF公司以商品名Luvimer MAEX或MAE出售)，乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物(由BASF公司以商品名Luviset CA 66出售)和用聚乙二醇[lacuna]接枝的乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物(由BASF公司以商品名Aristoflex A出售)。

最特别优选的阴离子固定聚合物选自于：一酯化的甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物(由ISP公司以商品名Gantrez ES 425出售)，丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基丙烯酰胺三元共聚物(由BASF公司以商品名Ultrahold Strong出售)，甲基丙烯酸与甲基丙烯酸甲酯的共聚物(由Rohm Pharma公司以商品名Eufragit L出售)，乙酸乙烯酯/叔丁基苯甲酸乙烯酯/巴豆酸三元共聚物和巴豆酸/乙酸乙烯酯/新十二烷酸乙烯酯三元共聚

物(由National Starch公司以商品名Resin 28-29-30出售), 甲基丙烯酸与丙烯酸乙酯的共聚物(由BASF公司以商品名Luvimer MAEX或MAE出售)或乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸/甲基丙烯酸月桂酯三元共聚物(由ISP公司以商品名Acrylidone LM出售)。

根据本发明, 可以使用的两性固定聚合物可以选自于在聚合物链中含有随机分布的B和C单元的聚合物, 其中B是指自含有至少一个碱性氮原子的单体衍生的单元而C是指自含有一个或多个羧基或磺基的酸性单体衍生的单元, 或者B和C是指自两性离子羧基甜菜碱或磺基甜菜碱单体衍生的基团;

B和C也可以是指含有伯、仲、叔或季胺基团的阳离子聚合物链, 其中至少一个氨基团中带有经烃基团相连接的羧基或磺基, 或者B和C构成含有 α,β -二羧基亚乙基单元的聚合物的链的一部分, 其中的一个羧基已经与含有一个或多个伯或仲氨基团的多元胺进行反应了。

相对于上述规定的最特别优选的两性固定聚合物选自下列聚合物:

1)从带有羧基(更具体如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或 α -氯丙烯酸)的乙烯基化合物衍生的单体, 与自含有至少一个碱性原子的取代乙烯基化合物衍生的碱性单体的共聚合反应中生成的聚合物, 更具体如甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯和丙烯酸二烷基氨基烷基或二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺和二烷基氨基烷基丙烯酰胺。这些化合物在美国专利第3 836 537中披露。

2)含有衍生自下列的单元的聚合物:

a) 至少一种选自在氮原子上被烷基基团取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的单体,

b) 至少一种含有一个或多个反应羧基的酸性共聚单体, 和

c) 至少一个碱性共聚单体, 如含有丙烯酸和甲基丙烯酸的伯、仲、叔和季胺取代基的酯和甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯与硫酸二甲酯或二乙酯的季铵化产物。

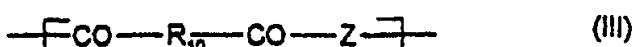
更特别优选的本发明的N-取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是其中烷基基团含有2至12个碳原子的基团, 而尤其是N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔-辛基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-癸基丙烯酰胺或N-十二烷基丙烯酰胺, 以及相应的甲基丙烯酰胺。

更特别优选的酸性共聚单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸或富马酸, 以及马来酸或富马酸或酸酐的具有1至4个碳原子的烷基单酯。

优选的碱性共聚单体是甲基丙烯酸的氨基乙酯、丁基氨基乙酯、N,N'-二甲基氨基乙酯或N-叔-丁基氨基乙酯。

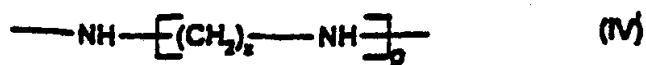
特别优选CTFA命名(第4版, 1991)为下列的共聚物: 辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙酯共聚物, 如由National Starch公司以商品名Amphomer或5 Lovocryl 47出售的产品。

3) 衍生自通式III的聚氨基酰胺的部分或全部烷基化和交联的聚氨基酰胺:



其中R₁₀表示从下列衍生的二价基团: 饱和二元羧酸、含有烯双键的脂族一元或二10 元羧酸、这些酸的有1至6个碳原子低级烷醇的酯、或从任一上述酸与双伯或双仲胺的加成所衍生的基团, 而z是指双伯、一或双仲聚亚烷基聚胺的基团并且优选表示:

a) 占60~100 mol%比例的式IV基团



15

式中x=2和p=2或3, 或者x=3和p=2

这个基团衍生自二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或二亚丙基三胺;

b) 占0~40 mol%比例的上述式(IV)基团, 式中x=2和p=1并且这个基团从乙二胺衍生, 或从下式哌嗪衍生的基团:

20

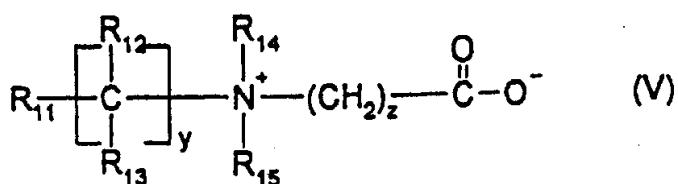


c) 占0~20 mol%比例的衍生自六亚甲基二胺的-NH-(CH₂)₆-NH-基团, 这些多氨基酰胺通过选自下列的双官能团交联剂的加成进行交联: 表卤代醇、双环氧化合物、二酸酐或双不饱和衍生物, 这些聚氨基酰胺的每个氨基团所用的交联剂为0.025~0.35 mol, 并且通过与丙烯酸、氯乙酸或链烷烃磺内酯或它们的盐的反应进行烷基化。

饱和羧酸优选具有6至10个碳原子的酸，如己二酸、2,2,4三甲基己二酸和2,4,4三甲基己二酸，或对苯二甲酸，以及含有烯属双键的酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸或衣康酸。

在这个烷基化反应中使用的链烷磺内酯优选是丙烷或丁烷磺内酯而烷基化剂的5 盐优选钠或钾盐。

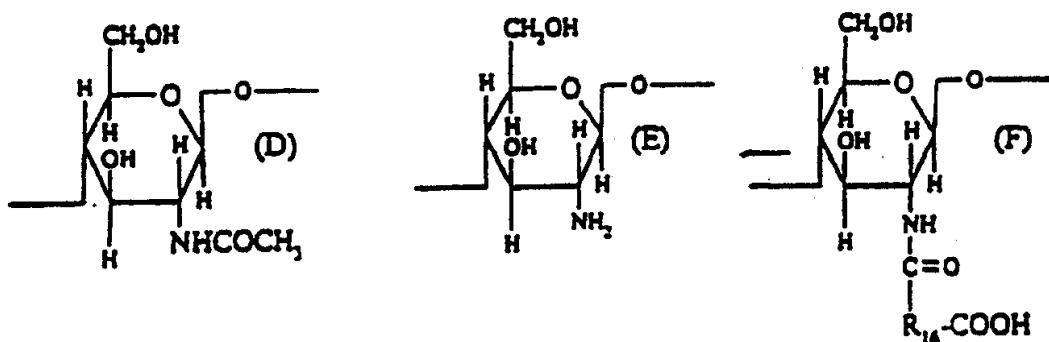
4) 含有式V的两性离子单元的聚合物：



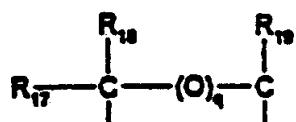
式中R₁₁是指可聚合的不饱和基团，如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺基团，y和z表示1至3的整数，R₁₂和R₁₃表示氢原子或甲基、乙基或丙基，并且R₁₄和R₁₅表示氢原子或在R₁₄和R₁₅中碳原子的总数不超过10的烷基基团。含有这样单元的聚合物也可以含有衍生自非两性离子单体的单元，如丙烯酸或甲基丙烯的二甲酯或二乙基氨基乙酯或丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，或乙酸乙烯酯。

15 可以指出的例子有，甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸二甲基羧甲基氨基乙基酸甲酯共聚物，如由Sandoz公司以商品名Diaformer z301出售的产品。

5) 衍生于含有相应于下式单体单元的脱乙酰壳多糖：



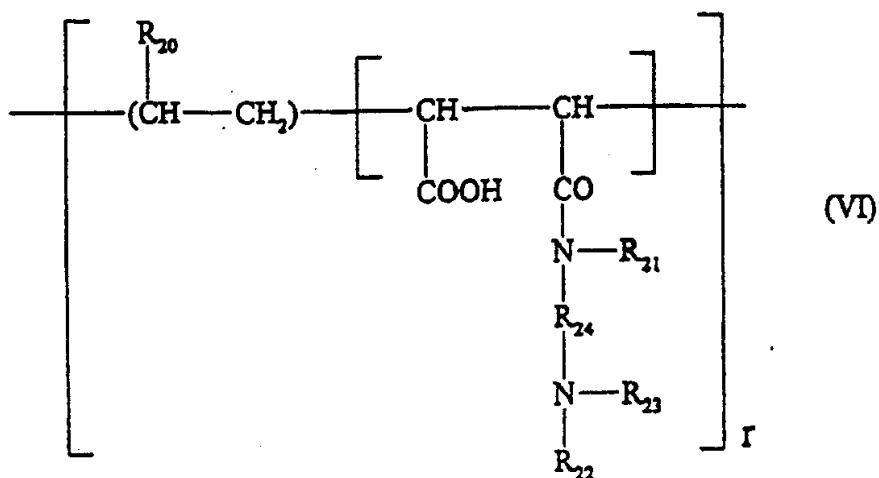
20 单元D存在的比例在0—30%之间，单元E的比例在5—50%之间而单元F的比例在30—90%之间，当然，在这个单元F中，R₁₆表示下式的基团：



式中，如果 $q = 0$ ， R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 是相同的或不同的，每一个表示氢原子、甲基、羟基、乙酰氨基或氨基残基、一烷基氨基或二烷基氨基，可以任选地由一个或多个氮原子间隔的和/或由一个或多个胺、羟基、羧基、烷基硫或磺基取代或不取代，或烷基基团带有氨基残基的烷基硫残基，在这种情况下，至少一个 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 基团是氢原子；或者，如果如果 $q = 1$ ， R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 各自分别表示氢原子，以及由这些化合物与碱或酸形成的盐。

6) 衍生自N-羧烷基化壳聚糖的聚合物，如N-(羧甲基)壳聚糖或N-(羧丁基)壳聚糖(由Jan Dekker公司以商品名“Evalsan”出售)。

7) 相应于通式(VI)的聚合物，如在法国专利1 400 366所公开的：



式中 R_{20} 表示氢原子或 CH_3O 、 CH_3CH_2O 或苯基， R_{21} 表示氢原子或低级烷基如甲基或乙基， R_{22} 表示氢原子或如甲基或乙基的低级烷基并且 R_{23} 表示如甲基或乙基的低级烷基或相应于式 $-R_{24}-N(R_{22})_2$ 的基团， R_{24} 表示 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 基团而 R_{22} 具有上述的意义，以及含有至多6个碳原子的这些基团的高级同系化合物。

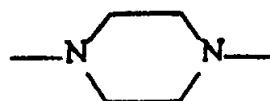
8) 选自下列的-D-X-D-X-型两性聚合物：

a) 通过氯乙酸或氯乙酸钠与含有至少一个下式单元的化合物反应得到的聚合物:



式中D是指下式基团

5



而X是指符号E或E'，E或E'是相同的或不同的，是指在主链中含有最多7个碳原子直链或支链的亚烷基基团的二价基团，主链被或不被羟基基团取代并且可以另外含有氧、氮或硫原子或1至3个芳族环和/或杂环；氧、氮和硫原子以醚、硫醚、亚砜、
10 研、锍、烷基胺或亚烷基胺基团或羟基、苄基胺、氧化胺、季铵、酰胺、酰亚胺、醇、酯和/或尿烷的形式存在。

b) 下式的聚合物:



其中D是指下式基团

15



式中X是指符号E或E'合至少一次E'，E具有上述的意义而E'是在主链中含有最多7个碳原子直链或支链亚烷基基团的二价基团，主链被或不被一个或多个羟基基团取代并且含有一个或多个氮原子，这个氮原子用烷基链取代，烷基链被氧原子阻断或
20 不阻断并且必要时含有一个或多个羧基官能团或一个或多个羟基官能团并通过与氯乙酸或氯乙酸钠的反应进行铵内酯化。

9) (C1-C5)烷基乙烯基醚/马来酸酐共聚物，用N,N-二烷基氨基烷基胺(如N,N-二甲基氨基丙基胺)通过半酰胺化反应，或用N,N-二烷基胺通过半酯化反应进行部分改性。这些共聚物也可以含有其它乙烯基共聚单体，如乙烯基己内酰胺。

25 特别优选的本发明的两性固定聚合物是族(3)的那些，如以CTFA命名为辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙酯共聚物的共聚物，如由National Starch公

司以商品名Amphomer、Amphomer LV 71或Lovocryl 47出售的产品，以及族4)的那些，如甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸甲基二甲基羧基甲基氨基乙基甲基酯共聚物，如由Sandoz公司以商品名Diaformer Z301所出售的。

根据本发明可以使用的非离子固定聚合物，例如选自：

- 5 - 乙烯基吡咯烷酮的均聚物；
- 乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯酯的共聚物；
- 聚烷基 哒琳，如由Dow Chemical公司以商品名PEOX 50 000、PEOX 200 000、PEOX 500 000出售的聚乙基 哒琳；
- 乙酸乙烯酯的均聚物，如由Hoechst公司以商品名Appretan EM出售的产品或由10 Rhone-Poulenc公司以商品名Rhodopas A 012出售的产品；
- 乙酸乙烯酯与丙烯酸酯的共聚物，如由Rhone-Poulenc公司以商品名Rhodopas A D 310出售的产品；
- 乙酸乙烯酯与乙烯的共聚物，如由Hoechst公司以商品名Appretan TV提供的产品；
- 15 - 乙酸乙烯酯与马来酸酯(如马来酸二丁酯)的共聚物，如由Hoechst公司以商品名Appretan MB Extra提供的产品；
- 聚乙烯与马来酸酐的共聚物；
- 丙烯酸烷基酯的均聚物和甲基丙烯酸烷基酯的均聚物，如由Matsumoto公司以商品名Micropearl RQ 750提供的产品或如由BASF公司以商品名Luhydran A 848 S提供的产品；
- 20 - 丙烯酸酯共聚物，如丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸甲酯烷基酯的共聚物，如由Rohm & Haas公司以商品名Primal AC-261 K和Eudragit NE 30 D，由BASF公司以商品名Acronal 601、Luhydran R 8833或8845、或由Hoechst公司以商品名Appretan N 9213或N9212提供的产品；
- 丙烯腈与非离子单体(如选自丁二烯和(甲基)丙烯酸烷基酯)的共聚物；可以指出的有由Nippon Zeon公司以商品名Nipol LX 531 B提供的产品或由Rohm & Haas公司以商品名CJ 0601 B提供的那些；
- 聚氨酯，如由Rohm & Haas公司以商品名Acrosol RM 1020或Acrosol RM 2020提供的产品或由DSM Resins公司以商品名Uraflex XP 401 UZ或Uraflex XP 402 UZ提供的产品；
- 30 - 丙烯酸烷基酯与尿烷的共聚物，如由National Starch公司以商品名8538-33提供的

产品:

- 聚酰胺, 如Rhone-Poulenc公司提供的产品Estapor LO 11;
- 化学改性或未改性的非离子瓜耳胶。

未改性的非离子瓜耳胶是, 如由Unipectine公司以商品名Vidogum GH 175

5 和由Meyhall公司以商品名Jaguar C出售的商品。

根据本发明可以使用的改性的非离子瓜耳胶优先用C₁-C₆羟烷基改性。其例子可以指出的有, 羟甲基、羟乙基、羟丙基和羟丁基基团。

这些瓜耳胶是本领域技术人员熟知的, 并且可以例如通过让相应的氧化烯(如氧化丙烯)与瓜耳胶进行反应来制备, 以获得用羟丙基基团改性的瓜耳胶。

10 这种可以用羟烷基基团改性或不改性的非离子瓜耳胶, 是例如由Meyhall公司以商品名Jaguar HP 8、Jaguar HP 60和Jaguar HP 120、Jaguar DC 293和Jaguar HP 105或由Aqualon公司以商品名Galactasol 4H4FD2出售。

非离子聚合物的烷基基团具有1至6个碳原子, 除非另有说明。

特别适合制备本发明的组合物的非离子聚合物选自:

15 乙烯基内酰胺共聚物, 如乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯酯的共聚物和乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯/丙酸乙烯酯共聚物

聚乙烯基己内酰胺Luviskol Plus (BASF)

乙酸乙烯酯均聚物, 如Appretan EM (Hoechst)或Rhodopas A 012 (Rhone-Poulenc)

聚烷基 呋啉, 如PEO 50 000和PEOX 500 000 (Dow Chemical)

20 乙酸乙烯酯与丙烯酸酯的共聚物, 如Rhodopas AD 310 (Rhone-Poulenc)

乙酸乙烯酯与乙烯的共聚物, 如Appretan TV (Hoechst)

乙酸乙烯酯与马来酸酯的共聚物, 如Appretan MB Extra (Hoechst)

丙烯酸烷基酯均聚物和甲基丙烯酸烷基酯均聚物, 如Luhydran A 848 S(BASF)

丙烯酸酯共聚物, 如Primal AC-261 K (Rohm & Haas)、Acronal 610 (BASF)或

25 Appretan N 9213 (Hoechst)

丙烯腈与非离子单体的共聚物, 如CJ 0601 B(Rohm & Haas)

聚氨酯, 如Acrysol RM 1020或Acrysol RM 2020 (Rohm & Haas)

丙烯酸烷基酯与尿烷的共聚物, 如8538-33 (National Starch)

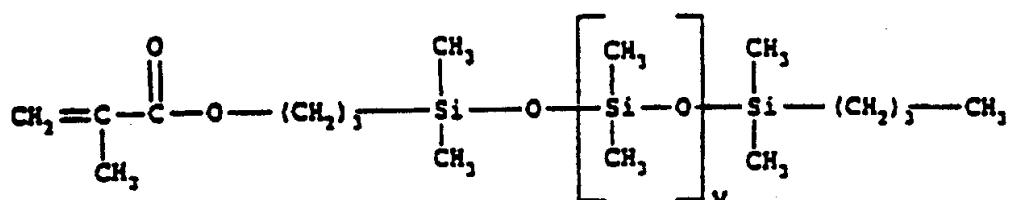
聚酰胺, 如Estapor LO 11 (Rhone-Poulenc)

30 根据本发明, 也可以使用含有聚硅氧烷部分和由非硅氧烷有机链构成部分的接枝硅氧烷型的固定聚合物, 两个部分中的一个构成聚合物的主链而另一部分接枝到上述主链上。这些聚合物在专利申请EP-A-0 412 704、EP-A-0 412 707、EP-A-0 064

105和WO 95/00578、EP-A-0 582 152和WO 93/23009和美国专利US 4 693 935、US 4 728 571和US 4 972 037中披露。这些聚合物优选阳离子或非离子的。

这些聚合物是，例如由下列单体构成的混合物通过游离基聚合反应能够获得的共聚物：

- 5 a) 50~90%(重量)丙烯酸叔丁酯；
 b) 0~40%(重量)丙烯酸；
 c) 5~40%(重量)下式聚硅氧烷大分子单体：



- 10 式中v是5至700范围内的整数；重量百分比以相对于单体总重量来计算。

接枝聚硅氧烷聚合物的其它例子具体是，其上经过硫代丙烯型连接键，接枝上聚(甲基)丙烯酸型和聚((甲基)丙烯酸烷基酯)型的混合聚合单元的聚二甲基聚硅氧烷(PDMS)，以及其上经过硫代丙烯型连接键，接枝上聚((甲基)丙烯酸异丁酯)型的聚合物单元的聚二甲基聚硅氧烷(PDMS)。

- 15 作为固定聚合物，也可以使用官能化的或非官能化的和含聚硅氧烷的或含非聚硅氧烷的聚氨酯。

本发明特别定为目标的聚氨酯是在专利EP 0 751 162、EP 0 637 600、FR 2 743 297和EP 0 648 485(本申请公司是它们的专利权人)，和在专利EP 0 656 021或WO 94/05310(BASF公司)和EP 0 619 111(National Starch公司)中所公开的那些。

- 20 非氧化烯化聚硅氧烷在组合物中存在的相对浓度(重量)大于10%，优选在15—50%(重量)之间而更优选在15—30%(重量)之间。

氧化烯化聚硅氧烷在组合物中相对于活性材料的浓度(重量)优选在0.1—10%之间，更优选在0.5—5%之间并且再更优选在1—3%之间。

- 25 固定聚合物在组合物中的相对浓度优选在0.1—20%(重量)之间而更优选在0.5—10%之间。

化妆学可接受的介质优选由水或一种或多种化妆学可接受的溶剂，如一元醇、

多元醇、乙二醇醚或脂肪酸酯，或水/溶剂混合物组成，这些溶剂优选C₁-C₄醇。

本发明的组合物另外还含有至少一种选自下列的添加剂：脂肪物质、增稠剂、软化剂、保湿剂、着色剂、香味剂、防腐剂、表面活性剂、蛋白质和维生素。

这些添加剂在本发明的组合物中可以不存在或优选以相对于组合物总重量的
5 0.001—20% (重量)的比例存在。每种添加剂的精确含量取决于其性质并且容易由本领域的技术人员确定并将取决于所选择的头发涂覆方式。

尤其是，可以加入辅助乳化剂，优选聚山梨酯20型的非离子辅助乳化剂，或电解质，如氯化钠或硫酸镁，和/或多元醇型润肤剂，如甘油或丙二醇。

当然，本领域的技术人员会悉心地选择这些欲添加到本发明组合物中的可选择
10 的化合物，以便使真正附加到本发明组合物上的有益性质不被，或基本上不被这种预想的添加不利影响。

呈聚硅氧烷包水乳剂形式的本发明组合物可以在很多种头发产品中使用，如用于固定和/或保持头发形状的产品，调理剂（如光泽制剂），或头发护理产品。

这些本发明的头发制剂优先用瓶子或罐包装。

15 借助构成本发明组合物的优选实施方案的下列非限定性例，本发明可以被更好地理解。

全部的用量是以相对于组合物总重量的百分比表示的并且a.m.的意思是活性材料。

在这些例子中使用的产品列于下表中：

DC 245 Fluid	非氧化烯化聚硅氧烷，Dow Coming出售
DC 200 Fluid	非氧化烯化聚硅氧烷，Dow Coming出售
DC 5225 C	乳化氧化烯化聚硅氧烷，Dow Coming出售
DC 556 Fluid	非氧化烯化聚硅氧烷，Dow Coming出售
DC 2-5185C	乳化氧化烯化聚硅氧烷，Dow Coming出售
Montanox 20	聚山梨醇酯20，Seppic出售
Luviquat HM 552	Polyquaternium 16，BASF出售
Luviskol VA 64 P	PVC/VA共聚物，BASF出售
Amerhold DR 25	丙烯酸共聚物，Amerchol出售

00·06·19

制备下列的本发明的乳剂。

定型乳剂 1	
DC 245 Fluid (Dow Coming)	7
DC 5225 C (Dow Coming)	7
DC 200 Fluid (Dow Coming)	5
NaCl	1
Motanox 20 (Seppic)	0.5
Luviquat HM 552 (BASF)	2
Luviskol VA 64 P (BASF)	2
防腐剂	适量
水	适量至100

定型乳剂 2	
DC 245 Fluid (Dow Coming)	15
DC 5225 Fluid (Dow Coming)	10
DC 200 Fluid (Dow Coming)	15
NaCl	1
Motanox 20 (Seppic)	0.5
Amerhold DR (Amerchol)	16
AMP	0.35
防腐剂	适量
水	适量至100

光泽乳剂 3	
DC 245 Fluid (Dow Coming)	7
DC 5225 C (Dow Coming)	10
聚乙二醇	38
NaCl	1
Luviskol VA 64 P (BASF)	0.1
乙醇	11.2
防腐剂	适量
水	适量至100

00·06·19

光泽乳剂 4	
DC 245 Fluid (Dow Corning)	10
DC 2-5185C (Dow Corning)	5
DC 556 Fluid (Dow Corning)	15
NaCl	1
Montanox 20 (Seppic)	1
Aristoflex A (Clariant)	3.33
AMP	0.25
防腐剂	适量
水	适量至100

护理乳剂 5	
DC 245 Fluid (Dow Corning)	5
DC 5225 C (Dow Corning)	7
DC 1501 Fluid (Dow Corning)	10
NaCl	1
Montanox 20 (Seppic)	0.5
DC 21388 乳剂	10
Luviskol VA 64 P	0.1
防腐剂	适量
水	适量至100