



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1771900 B

(45) 授权公告日 2010.10.06

(21) 申请号 200510119962. X

(22) 申请日 2005.07.11

(30) 优先权数据

0408396 2004.07.29 FR

(73) 专利权人 欧莱雅

地址 法国巴黎

(72) 发明人 塞西尔·贝博特 吕迪维内·洛朗

萨班·弗里尼奥

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 程金山

(51) Int. Cl.

A61K 8/85(2006.01)

A61K 8/73(2006.01)

A61K 8/89(2006.01)

A61K 8/72(2006.01)

A61Q 5/06(2006.01)

(56) 对比文件

FR 2795636 A, 全文.

审查员 刘启明

权利要求书 3 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

含有直链磺基聚酯和改性的瓜尔胶的化妆品组合物,以及使用该组合物的方法及其用途

(57) 摘要

本发明的主题是在化妆品可接受的介质中包含至少一种水分散的直链磺基聚酯和至少一种改性的瓜尔胶的化妆品组合物,以及使用该组合物的方法。本发明还涉及在化妆品可接受的介质中包含至少一种水分散的直链磺基聚酯和至少一种改性的瓜尔胶的化妆品组合物在固定发型中的应用。

1. 在化妆品可接受的介质中含有至少一种水分散的直链磺基聚酯和至少一种改性的瓜尔胶的化妆品组合物,所述水分散的直链磺基聚酯是通过至少一种二羧酸或其一种酯、至少一种二元醇和至少一种在芳环上被 $-SO_3M$ 基团取代的双官能磺基芳基二羧基化合物缩聚得到的,其中 M 代表氢原子或金属离子,而所述改性的瓜尔胶为用至少一个 C_{1-8} 烷基烷基化的瓜尔胶、用至少一种 C_{1-8} 羟烷基基团羟烷基化的瓜尔胶或用至少一种 C_{1-8} 烷基酰化的瓜尔胶。

2. 权利要求 1 的化妆品组合物,其中水分散的直链磺基聚酯是由间苯二酸、磺基间苯二酸的钠盐、二甘醇和 1,4-环己烷二甲醇得到的。

3. 权利要求 1 或 2 所述的化妆品组合物,其中所用的水分散的直链磺基聚酯的 T_g 大于或等于 $50^\circ C$ 。

4. 权利要求 1 或 2 所述的化妆品组合物,其中所述水分散的直链磺基聚酯的浓度相对于组合物总重量为 0.1 ~ 40% 重量。

5. 权利要求 4 所述的化妆品组合物,其中所述水分散的直链磺基聚酯的浓度相对于组合物总重量为 1 ~ 30% 重量。

6. 权利要求 5 所述的化妆品组合物,其中所述水分散的直链磺基聚酯的浓度相对于组合物总重量为 5 ~ 25% 重量。

7. 权利要求 1 的化妆品组合物,其中所述改性的瓜尔胶为羟丙基化的瓜尔胶。

8. 权利要求 1 或 2 所述的化妆品组合物,其中所述改性的瓜尔胶的浓度相对于组合物的总重量为 0.05 ~ 10% 重量。

9. 权利要求 8 所述的化妆品组合物,其中所述改性的瓜尔胶的浓度相对于组合物的总重量为 0.1 ~ 5% 重量。

10. 权利要求 9 所述的化妆品组合物,其中所述改性的瓜尔胶的浓度相对于组合物的总重量为 0.5 ~ 3% 重量。

11. 权利要求 1 或 2 所述的化妆品组合物,其中所述水分散的直链磺基聚酯 / 改性的瓜尔胶的比例为 0.01 ~ 100。

12. 权利要求 11 所述的化妆品组合物,其中所述水分散的直链磺基聚酯 / 改性的瓜尔胶的比例为 1 ~ 75。

13. 权利要求 12 所述的化妆品组合物,其中所述水分散的直链磺基聚酯 / 改性的瓜尔胶的比例为 2 ~ 50。

14. 权利要求 1 或 2 所述的化妆品组合物,其含有选自下列物质的另外的固定聚合物: 阴离子的、阳离子的、两性的或非离子的固定聚合物或其混合物。

15. 权利要求 14 所述的组合物,其特征在于阳离子固定聚合物选自丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或含胺化官能团的酰胺的均聚物或共聚物、阳离子多糖、乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的季铵化共聚物、和脱乙酰壳多糖。

16. 权利要求 14 所述的组合物,其特征在于阴离子固定聚合物选自丙烯酸和甲基丙烯酸或它们盐的均聚物或共聚物、巴豆酸共聚物、 C_4-C_8 单不饱和羧酸或酸酐的共聚物、含羧酸酯基的聚丙烯酰胺、含磺基的均聚物或共聚物、阴离子聚氨基甲酸酯和阴离子接枝硅氧烷聚合物。

17. 权利要求 14 所述的组合物,其特征在于两性固定聚合物选自含有酸性乙烯基单元

和含有碱性乙烯基单元的共聚物、酰化并交联的聚氨基酰胺、含有两性离子单元的聚合物、衍生自脱乙酰壳多糖的聚合物、改性的(C₁-C₅)烷基乙烯基醚/马来酸酐共聚物、两性的聚氨基甲酸酯和两性的接枝硅氧烷聚合物。

18. 权利要求 14 的组合物,其特征在于非离子固定聚合物选自聚烷基噁唑啉、乙酸乙烯酯均聚物和共聚物、丙烯酸酯均聚物和共聚物、丙烯腈共聚物、苯乙烯均聚物和共聚物、聚酰胺、除乙烯基吡咯烷酮均聚物之外的乙烯基内酰胺均聚物、乙烯基内酰胺共聚物、非离子聚氨基甲酸酯和非离子接枝的硅氧烷聚合物。

19. 权利要求 14 所述的化妆品组合物,其中另外的固定聚合物的浓度相对于组合物总重量为 0.1 ~ 20%重量。

20. 权利要求 19 所述的化妆品组合物,其中另外的固定聚合物的浓度相对于组合物总重量为 0.5 ~ 10%重量。

21. 权利要求 1 或 2 所述的化妆品组合物,其含有除改性的瓜尔胶之外的另外的增稠聚合物。

22. 权利要求 1 或 2 所述的化妆品组合物,其中另外的增稠聚合物的浓度相对于组合物总重量为 0.01 ~ 20%重量。

23. 权利要求 22 所述的化妆品组合物,其中另外的增稠聚合物的浓度相对于组合物总重量为 0.05 ~ 10%重量。

24. 权利要求 1 或 2 所述的化妆品组合物,其包含至少一种选自硅氧烷、含硅氧烷的脂肪物质、和不含硅氧烷的脂肪物质的化合物。

25. 权利要求 24 所述的化妆品组合物,其中选自硅氧烷、含硅氧烷的脂肪物质、和不含硅氧烷的脂肪物质的化合物浓度相对于组合物总重量为 0.01 ~ 20%重量。

26. 权利要求 25 所述的化妆品组合物,其中选自硅氧烷、含硅氧烷的脂肪物质、和不含硅氧烷的脂肪物质的化合物浓度相对于组合物总重量为 0.05 ~ 10%重量。

27. 权利要求 1 或 2 所述的化妆品组合物,其包含至少一种选自下列物质的添加剂:非离子的、阴离子的、阳离子的和两性的表面活性剂,另外的非离子的、阴离子的、阳离子的和两性的聚合物,神经酰胺和假神经酰胺,维生素和维生素原,水溶性和脂溶性的不透明剂,固体填充剂以及微粒,珠光剂以及不透明剂、闪光剂、活性微粒、染料、螯合剂、增塑剂、增溶剂、酸化剂、碱化剂、中和剂、无机和有机的增稠剂、抗氧化剂、羟基酸、渗透剂、香料和防腐剂。

28. 造型或保持发型的方法,其中采用权利要求 1 至 27 之一的化妆品组合物。

29. 在化妆品可接受的介质中含有至少一种水分散的直链磺基聚酯和至少一种改性的瓜尔胶的组合物在固定和保持发型中的用途,其中所述水分散的直链磺基聚酯是通过至少一种二羧酸或其一种酯、至少一种二元醇和至少一种在芳环上被-SO₃M基团取代的双官能磺基芳基二羧基化合物缩聚得到的,其中M代表氢原子或金属离子,而所述改性的瓜尔胶为用至少一个C₁₋₈烷基烷基化的瓜尔胶、用至少一种C₁₋₈羟烷基基团羟烷基化的瓜尔胶或用至少一种C₁₋₈烷基酰化的瓜尔胶。

30. 权利要求 29 所述的化妆品组合物的用途,其中水分散的直链磺基聚酯是由间苯二酸、磺基间苯二酸的钠盐、二甘醇和 1,4-环己烷二甲醇得到的。

31. 权利要求 29 或 30 所述的化妆品组合物的用途,其中改性的瓜尔胶为羟丙基化的瓜

尔胶。

32. 根据权利要求 29 所述的化妆品组合物的用途,其中所得到的发型为防水发型。

含有直链磺基聚酯和改性的瓜尔胶的化妆品组合物,以及 使用该组合物的方法及其用途

技术领域

[0001] 本申请的主题是一种在化妆品可接受的介质中含有至少一种水分散的直链磺基聚酯以及至少一种改性的瓜尔胶的化妆品组合物,以及使用该组合物的方法。本申请还涉及到在化妆品可接受的介质中含有至少一种水分散的直链磺基聚酯以及至少一种改性的瓜尔胶的化妆品组合物用于固定发型的应用。

背景技术

[0002] 用于造型和 / 或保持发型的化妆品组合物可以是喷雾组合物,其基本上由通常为乙醇溶液的溶液和一种或多种称为固定成分的组分组成,其中固定成分通常是聚合物树脂,其功能是在头发间形成连结或给头发涂膜。这些固定成分通常与各种化妆品辅助剂配制成混合物。

[0003] 这些化妆品组合物通常以泵作用的喷雾形式包装,或包装在用推进剂加压的适当的气溶胶容器中;气溶胶系统一方面含液相(或可分配的),另一方面含有推进剂。

[0004] 凝胶、乳膏或泡沫形式的定型组合物也可以使用。

[0005] 一旦用于毛发,固定化合物应当使头发固定。

[0006] 实际上,当与水长时间接触时,例如当与雨水或汗水接触或沐浴;海水浴或在游泳池中游泳等时,定型组合物中作为定型剂通常使用的聚合物并不能够维持发型的固定。

发明内容

[0007] 申请公司惊奇地并且有利地发现:在化妆品可接受的介质中含有至少一种水分散的直链磺基聚酯以及至少一种改性的瓜尔胶的化妆品组合物不仅可以固定并造型发型,还可以在当头发与水长时间接触时保持发型造型。

[0008] 在本申请的含义中,该现象称为“防水”。

[0009] 术语“长时间”,在本申请的含义中,应理解与水接触的时间最少 1 分钟,优选 10 分钟,更优选 20 分钟。

[0010] 本发明的组合物还能获得抗空气潮湿的发型。

[0011] 根据本发明的组合物能很好地固定和保持发型,也就是说定型效果持续一整天、甚至几天,并且显示出良好的防水性,尤其能耐受多次的沐浴;这些组合物还显示出洗发时能洗去的优点。

[0012] 这些组合物还具有良好的化妆品特性。

[0013] 本发明的主题是一种在化妆品上可接受的介质中含有至少一种水分散的直链磺基聚酯以及至少一种改性的瓜尔胶的化妆品组合物。

[0014] 本发明的另一个主题是使用本发明的化妆品组合物造型或维持发型的方法。

[0015] 本发明的第三个主题涉及在化妆品可接受的介质中含有至少一种水分散的直链磺基聚酯以及至少一种改性的瓜尔胶的化妆品组合物作为定型组合物用于固定并保持发

型的用途,尤其是在后者与水长时间接触时,也就是在与雨水或汗水接触的情况下或者在游泳时;例如海水浴或在游泳池中游泳。根据发明的第三个主题,使用该组合物能够获得防水的发型(头发的造型)。

[0016] 根据本发明的第三个主题,本发明使用的化妆品组合物可以以各种形式提供:乳剂、喷雾剂、泡沫剂、凝胶或乳霜。

[0017] 本发明的其它主题、特征、方面以及优点将在阅读以下说明和实施例后而更加清晰明显。

[0018] 术语“定型化妆品组合物”,在本申请的含义中,应理解为用于造型或保持发型的组合物。

[0019] 本申请的组合物中所用的化妆品可接受的介质为水、水/醇或醇介质,任选地包含至少一种另外的有机溶剂。

[0020] 本发明的组合物中所用的醇为单羟基烷醇,选自低级 C₁-C₄ 醇,例如乙醇、异丙醇、叔丁醇或正丁醇;优选所用醇为乙醇。

[0021] 本发明组合物中醇的浓度以组合物总重量计是 0~50%重量,优选为 0~10%重量,更优选为 0~5%重量。

[0022] 本发明组合物中所用的另外的有机溶剂包括多元醇如丙二醇、多元醇醚及其混合物。

[0023] 本发明组合物中所用的另外的有机溶剂的浓度以组合物总重量计是 0~30%重量,优选 0~20%重量。

[0024] 本发明组合物中包含水分散的直链磺基聚酯。

[0025] 术语“水分散的直链磺基聚酯”,应理解为任何能够形成分散体的磺基聚酯,所述分散体是两相系统,其中第一相由均匀分布在第二相中的细分散的粒子形成的,所述第二相为连续相。

[0026] 术语“磺基聚酯”应理解为由至少一种二羧酸或者其一种酯、至少一种二元醇以及至少一种在芳环上被 -SO₃M 基团取代的双官能的磺基芳基二羧基化合物通过缩聚作用形成的共聚酯,其中 M 代表氢原子或金属离子,例如 Na⁺、Li⁺ 或 K⁺。

[0027] 水可分散的直链磺基聚酯的重均分子量通常为约 1000 至 60 000,并优选 4000 至 20 000。由凝胶渗透色谱(或 GPC)测定。

[0028] 这些磺基聚酯的玻璃化转变温度(T_g)通常为 10°C~100°C。优选所用的聚酯的 T_g 大于或等于 50°C。

[0029] 玻璃化转变温度(T_g)根据标准 ASTM D3418-97 由差示扫描量热法(DSC)测量。

[0030] 它们在专利申请 US 3 734 874、US 3 779 993、US 4 119 680、US 4 300 580、US 4 973 656、US 5 660 816、US 5 662 893 和 US 5 674 479 中有详细描述。

[0031] 本发明优选使用的磺基聚酯至少包含从间苯二酸、磺基芳基二羧酸盐以及二甘醇中衍生出的单元,更具体地说,本发明所用的磺基聚酯是由间苯二酸、磺基间苯二酸的钠盐、二甘醇和 1,4-环己烷二甲醇获得的。

[0032] 作为磺基聚酯的例子的特别值得一提的是按照 INCI 命名的二甘醇/CHDM/异邻苯二甲酸酯/SIP 已知的磺基聚酯,以及 Eastman Chemical 出售的商品名为“Eastman AQ Polymer”(AQ35S, AQ38S, AQ55S, AQ48 Ultra)的磺基聚酯。

[0033] 本发明组合物中所用的水分散直链磺基聚酯的浓度以组合物总重量计是 0.1 ~ 40% 重量, 优选为 1 ~ 30% 重量, 更优选为 5 ~ 25% 重量。

[0034] 本发明组合物包含至少一种改性的瓜尔胶。

[0035] 术语“改性的瓜尔胶”, 在本发明的含义中, 应理解为被至少一个 C₁₋₈ 烷基烷基化的瓜尔胶、被至少一个 C₁₋₈ 羟烷基羟烷基化的瓜尔胶或被至少一种 C₁₋₈ 酰基酰基化的瓜尔胶。

[0036] 优选羟丙基化的瓜尔胶, 如 Rhodia 出售的商品名为 Jaguar HP105 的瓜尔胶。

[0037] 本发明组合物中所用的改性瓜尔胶的浓度以组合物总重量计是 0.05 ~ 10% 重量, 优选为 0.1 ~ 5% 重量, 更优选为 0.5 ~ 3% 重量。

[0038] 有利地, 水可分散直链磺基聚酯 / 改性瓜尔胶的比例为 0.01 至 100, 优选 1 至 75, 更优选 2 至 50。

[0039] 本申请的组合物还包含一种或多种另外的化妆品辅料, 例如下文中所述的物质。

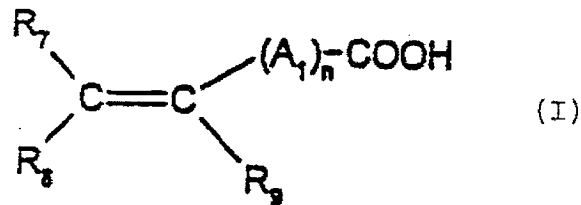
[0040] 本领域使用的所有阴离子的、阳离子的、两性的或非离子的固定聚合物以及它们的混合物可以用于本申请的组合物。

[0041] 另外的固定聚合物可以溶于化妆品可接受的介质或不溶于该相同的介质, 在这种情况下, 使用固体或液体聚合物粒子的分散体形式 (乳液或假乳液)。

[0042] 通常使用的阴离子固定聚合物是包含衍生自羧酸、磺酸或磷酸的基团, 并具有约 500-5 000 000 的数均分子量的聚合物。

[0043] 羧基由不饱和的单或双羧酸单体, 例如符合下列通式的单体提供:

[0044]



[0045] 其中 n 是 0-10 的整数, A₁ 表示亚甲基, 当 n 大于 1 时, 任选通过杂原子如氧或硫连接到不饱和基团的碳原子或临近的亚甲基上, R₇ 表示氢原子、苯基或苄基, R₈ 表示氢原子或低级烷基或羧基, R₉ 表示氢原子, 低级烷基或 -CH₂-COOH、苯基或苄基。

[0046] 在上述通式中, 低级烷基基团优选表示含有 1 至 4 个碳原子的基团, 尤其指甲基和乙基。

[0047] 优选阴离子固定聚合物选自: 丙烯酸和甲基丙烯酸或其盐的均聚物或共聚物、巴豆酸共聚物、C₄-C₈ 单不饱和羧酸或酸酐的共聚物、含羧酸酯基的聚丙烯酰胺、含磺基的均聚物或共聚物、阴离子聚氨基甲酸酯和阴离子接枝的硅氧烷聚合物。

[0048] 本发明中包含羧基的优选的阴离子固定聚合物是:

[0049] A) 丙烯酸或甲基丙烯酸均聚物或共聚物, 或其盐, 特别是 Allied Colloid 公司出售的 Versicol[®] E 或 K 产品和 BASF 公司出售的 Ultrahold[®], 丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物, Hercules 公司以商品名 Reten 421、423 或 425 出售它们的钠盐形式, 或多羟基羧酸的钠盐。

[0050] B) 丙烯酸或甲基丙烯酸与单乙烯单体如乙烯、苯乙烯、乙烯酯类、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚物, 任选接枝到聚亚烷基二醇如聚乙二醇上和任选被交联。这类聚合物特别描述于法国专利 1 222 944 和德国申请 2 330 956 中, 这类共聚物在它们的链中含有任

选 N-烷基化和 / 或羟烷基化的丙烯酰胺单元,如卢森堡专利申请 75370 和 75371 具体的描述和 American Cyanamid 公司出售的商品名为 Quadramer 的产品。还可以提及丙烯酸和 C₁-C₄ 烷基甲基丙烯酸酯的共聚物和乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸和甲基丙烯酸 C₁-C₂₀ 烷基酯,如甲基丙烯酸月桂酯的三聚物,如 ISP 公司出售的商品名为 Acrylidone[®] LM 的产品,和甲基丙烯酸 / 丙烯酸乙酯 / 丙烯酸叔丁酯三聚物,如 BASF 公司出售的商品名为 Luvimer[®] 100P 的产品。

[0051] 还可以提及 Amerchol 公司以商品名 Amerhold[®] DR 25 出售的水分散体形式的甲基丙烯酸 / 丙烯酸 / 丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸甲酯共聚物。

[0052] C) 巴豆酸的共聚物,例如那些在链中含乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯单元和任选其它单体例如线性或支化的、含有长烃链的饱和羧酸的烯丙酯或甲代烯丙酯,乙烯醚或乙烯基酯的共聚物,所述长烃链例如那些包含至少 5 个碳原子的烃链,这些聚合物可任选被接枝或被交联,或备选具有 α - 或 β - 环羧酸的乙烯酯,烯丙酯或甲代烯丙酯的另一种单体。这类聚合物特别描述于法国专利 1 222 944、1 580545、2 265 782、2 265 781、1 564 110 和 2 439 798 中。属于这类的市售产品是 National Starch 出售的树脂 28-29-30、26-13-14 和 28-13-10。

[0053] D) C₄-C₈ 单不饱和羧酸或酸酐的共聚物,其选自:

[0054] - 包含下述物质的共聚物:(i) 一种或多种马来酸,富马酸或衣康酸或酸酐,和(ii) 至少一种选自乙烯基酯、乙烯醚、乙烯卤化物、苯乙烯衍生物、或丙烯酸和它的酯的单体,这些共聚物的酸酐官能团任选被单酯化或单酰胺化。这类聚合物具体描述于美国专利 2 047 398、2 723 248、2 102 113,德国专利 839 805 中。市售的产品特别是 ISP 公司出售的商品名为 Gantrez[®] AN 或 ES 的产品。

[0055] - 包含下述物质的共聚物:(i) 一种或多种马来酸酐,柠康酸酐或衣康酸酐单元,和(ii) 一种或多种选自烯丙酯或甲代烯丙酯的单体,在所述烯丙酯或甲代烯丙酯的链中任选包含一个或多个丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 α - 烯炔、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯酸或甲基丙烯酸或乙烯基吡咯烷酮基团,

[0056] 这些共聚物的酸酐官能团任选被单酯化或单酰胺化。

[0057] 这些聚合物是,例如描述于申请公司的法国专利 2 350 384 和 2 357 241。

[0058] E) 包含羧酸酯基团的聚丙烯酰胺。

[0059] 包含磺基的均聚物和共聚物是含乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、萘磺酸或丙烯酰胺烷基磺酸单元的聚合物。

[0060] 这些聚合物可特别选自:

[0061] - 具有分子量约 1000-100 000 的聚乙烯基磺酸的盐,以及具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及其衍生物,乙烯醚和乙烯基吡咯烷酮的共聚物;

[0062] - 聚苯乙烯磺酸的盐,例如 National starch 公司出售的如商品名为 Flexan[®] 500 和 Flexan[®] 130 的钠盐。这些化合物描述于法国专利 2 198 719 中。

[0063] - 聚丙烯酰胺磺酸的盐,例如那些在美国专利 4 128 631 中提及的盐,和更具体地, Henkel 出售的商品名为 Cosmedia Polymer HSP 1180 的聚丙烯酰胺乙基丙磺酸。

[0064] 本发明可用的另外的阴离子固定聚合物,可以提及的是 Noveon 公司以商品名 Fixate G-100 销售的阴离子支化的嵌段聚合物。

[0065] 依照本发明,阴离子固定聚合物优选选自丙烯酸共聚物例如 BASF 公司特别以商品名 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;衍生自巴豆酸的共聚物例如乙酸乙酯 / 叔丁基苯甲酸乙酯 / 巴豆酸三元共聚物和 National Starch 公司以商品名 Resin 28-29-30 出售的巴豆酸 / 乙酸乙酯 / 新十二酸乙酯三元共聚物;衍生自马来酸、富马酸和衣康酸或酸酐与乙烯醚、乙烯基酯、乙烯基卤化物、苯乙烯衍生物、丙烯酸及其酯的聚合物,例如 ISP 公司以商品名 Gantrez[®] 出售的单酯化的甲基乙烯基醚 / 马来酸酐共聚物;Rohm Pharma 公司以商品名 Eudragit[®] L 销售的甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物;BASF 公司以商品名 Luvimer[®] MAEX 或 MAE 出售的甲基丙烯酸和丙烯酸乙酯的共聚物;BASF 公司以商品名 Luviset CA66 销售的乙酸乙酯 / 巴豆酸共聚物;BASF 公司以商品名 Aristoflex[®] A 销售的用聚乙二醇接枝的乙酸乙酯 / 巴豆酸共聚物,或 Noveon 公司以商品名 Fixate G-100 销售的聚合物

[0066] 在上述的阴离子固定聚合物中,在本发明的上下文中更特别优选使用 ISP 公司以商品名 Gantrez[®] ES 425 出售的单酯化的甲基乙烯基醚 / 马来酸酐共聚物;BASF 公司出售的商品名为 Ultrahold[®] Strong 的丙烯酸 / 丙烯酸乙酯 / N-叔丁基丙烯酰胺三元共聚物;Rohm Pharma 公司出售的商品名为 Eudragit[®] L 的甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物;National Starch 公司出售的商品名为 Resin28-29-30 的乙酸乙酯 / 叔丁基苯甲酸乙酯 / 巴豆酸的三元共聚物和巴豆酸 / 乙酸乙酯 / 新十二酸乙酯三元共聚物;BASF 公司出售的商品名为 Luvimer[®] MAEX 或 MAE 的甲基丙烯酸和丙烯酸乙酯的共聚物;ISP 公司出售的商品名为 Acrylidone[®] LM 的乙烯基吡咯烷酮 / 丙烯酸 / 甲基丙烯酸月桂酯三元共聚物或由 Noveon 公司出售的商品名为 Fixate G-100 的聚合物。

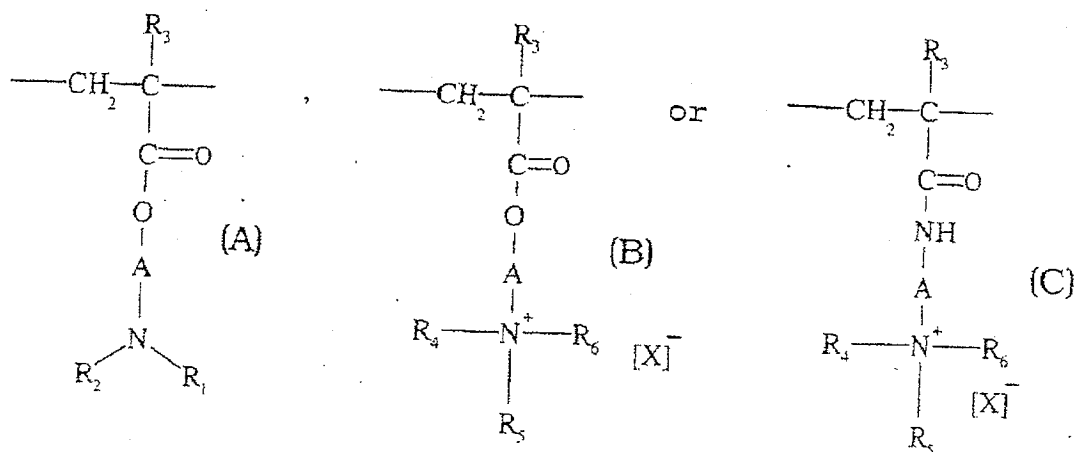
[0067] 可以按照本发明使用的阳离子固定成膜聚合物优选选自含有伯胺基、仲胺基、叔胺基和 / 或季铵基团的聚合物,这些基团形成聚合物链的一部分或直接与聚合物链相连,聚合物的分子量为 500 至大约 5 000 000,优选为 1 000 至 3 000000。

[0068] 阳离子固定成膜聚合物优选选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或含胺官能团酰胺的均聚物或共聚物、阳离子多糖、乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的季铵化共聚物、和脱乙酰壳多糖。

[0069] 在这些聚合物中,可以特别举出如下的阳离子聚合物:

[0070] (1) 衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或酰胺的均聚物或共聚物,它们含有至少一个如下式的单元:

[0071]



[0072] 其中：

[0073] R_3 表示氢原子或 CH_3 基；

[0074] A 是含有 1 ~ 6 个碳原子的直链或支链烷基，或者含有 1 ~ 4 个碳原子的羟烷基；

[0075] R_4 、 R_5 、 R_6 相同或不同，表示具有 1 ~ 18 个碳原子的烷基或苄基；

[0076] R_1 和 R_2 相同或不同，各自表示氢原子或具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基；

[0077] X 表示甲基硫酸根 (methosulfate) 阴离子或卤素如氯或溴。

[0078] (1) 类的共聚物还含有一个或多个衍生自共聚单体的单元，所述共聚单体可以选自：丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、在氮原子上被低级 (C_1 - C_4) 烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的酯的基团、乙烯基内酰胺如乙烷基吡咯烷酮或乙烷基己内酰胺、乙烯基酯。

[0079] 因此，在此 (1) 类共聚物中可以提及：

[0080] - 丙烯酰胺和经由硫酸二甲酯或甲基卤化物季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯的共聚物，如 Hercules 公司销售的商品为 **Hercofloc[®]** 的产品，

[0081] - 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的共聚物，如在专利申请 EP-A-080 976 中公开的以及 Ciba-Geigy 以商品名 Bina Quat P 100 销售的产品，

[0082] - 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲铵硫酸二甲酯的共聚物，如 Hercules 公司销售的商品名为 Reten 的产品，

[0083] - 季铵化或非季铵化的乙烷基吡咯烷酮 / 二烷基氨基烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚物，如 ISP 公司销售的商品名为“**Gafquat[®]**”的商品如“**Gafquat[®] 734**”或“**Gafquat[®] 755**”，或商品名为“**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 中有详细的叙述，

[0084] - 含脂肪链和含乙烷基吡咯烷酮单元的聚合物，如 ISP 公司销售的商品名为 Styleze W20 和 Styleze W10 的产品。

[0085] - 甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯 / 乙烷基己内酰胺 / 乙烷基吡咯烷酮的三元共聚物，如 ISP 公司销售的商品名为 Gaffix VC 713 的产品，

[0086] - 和季铵化的乙烷基吡咯烷酮 / 二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺共聚物，如 ISP 公司销售的商品名为 **Gafquat[®] HS 100** 的产品。

[0087] (2) 阳离子多糖，优选包含季铵，如在美国专利 3 589 578 和 4 031 307 中描述的那些，如含有三烷基铵阳离子基团的瓜耳胶。市售的这种产品有 Meyhall 公司的商品名为

Jaguar C13 S、Jaguar C15 和 Jaguar C17 的产品。

[0088] (3) 乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的季铵化共聚物；

[0089] (4) 脱乙酰壳多糖或其盐；可以使用的盐具体是脱乙酰壳多糖醋酸盐、乳酸盐、谷氨酸盐、葡糖酸盐或吡咯烷酮羧酸盐。

[0090] 在这些化合物中，可以提及的有脱乙酰率为 90.5% 重量的脱乙酰壳多糖，如 Aber Technologies 公司出售的商品名为 Kytan Brut Standard 的商品、Amerchol 公司出售的商品名为 Kytamer[®] PC 的脱乙酰壳多糖吡咯烷酮羧酸盐。

[0091] (5) 阳离子纤维素衍生物，如用含有季铵基团的可溶于水的单体接枝的纤维素或纤维素衍生物的共聚物，在美国专利 4 131 576 中有公开，如羟基烷基纤维素，如特别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羟甲基纤维素、羟乙基纤维素或羟丙基纤维素。

[0092] 符合此定义的商品更具体的是 National Starch 公司销售的商品名为“CelquatL 200”和“Celquat H 100”的产品。

[0093] 可用于本发明中的两性固定聚合物选自包含无规地分布在聚合物链中的 B 和 C 单元的聚合物，其中 B 表示由含有至少一个碱性氮原子的单体衍生的单元，C 表示由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 可表示由羧酸甜菜碱或磺基甜菜碱两性离子单体衍生的基团；

[0094] B 和 C 也可表示含有伯、仲、叔或季胺基团的阳离子聚合物链，其中至少一个胺基团带有通过羟基连接的羧基或磺基；或者 B 和 C 形成含有 α, β -二羧基亚乙基单元的聚合物链的一部分，其中一个羧基已用于与含有一个或多个伯或仲胺基团的聚胺反应。

[0095] 优选地，两性固定聚合物选自含有酸性乙烯基单元和含有碱性乙烯基单元的共聚物、酰化并交联的聚氨基酰胺、含有两性离子单元的聚合物、衍生自脱乙酰壳多糖的聚合物、改性的 (C_1-C_5) 烷基乙烯基醚 / 马来酸酐共聚物、两性的聚氨基甲酸酯和两性的接枝硅氧烷聚合物。

[0096] 与上述定义相应的更特别优选的两性固定聚合物选自以下聚合物：

[0097] 1) 含有酸性乙烯基单元和含有碱性乙烯基单元的共聚物，诸如得自下列单体共聚合的那些共聚物：衍生自带羧基的乙烯基化合物的单体，更具体地如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或 α -氯代丙烯酸；和衍生自含有至少一个碱性原子的取代的乙烯基化合物的碱性单体，更具体地如二烷氨基烷基甲基丙烯酸酯和二烷氨基烷基丙烯酸酯，或二烷氨基烷基甲基丙烯酰胺和二烷氨基烷基丙烯酰胺。这类化合物公开在美国专利 3 836 537 中。

[0098] 2) 含有由以下衍生的单元的聚合物：

[0099] a) 选自在氮原子上用烷基取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的至少一种单体，

[0100] b) 含有一个或多个反应性羧基的至少一种酸性共聚单体，和

[0101] c) 至少一种碱性共聚单体，如含有伯、仲、叔和季胺取代基的丙烯酸和甲基丙烯酸的酯，和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯与硫酸二甲基或二乙基酯的季铵化产物。

[0102] 本发明中更特别优选的 N-取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是其中烷基含有 2-12 个碳原子的化合物，更具体地是 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，和相应的甲基丙烯酰胺。

[0103] 酸性共聚单体更具体地选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸或富马

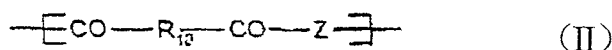
酸,和含有 1 至 4 个碳原子的马来酸或富马酸或酸酐的烷基单酯。

[0104] 优选的碱性共聚单体是氨基乙基、丁氨基乙基、N, N' - 二甲氨基乙基和 N-叔丁基氨基乙基的甲基丙烯酸酯。

[0105] CTFA 名称 (第 4 版, 1991) 为辛基丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸丁氨基乙酯共聚物的共聚物, 例如 National Starch 公司以商品名 Amphomer[®] 或 Lovocryl[®] 47 销售的产品是尤其可用的。

[0106] (3) 生自通式 II 的聚氨基酰胺的部分或完全酰基化和交联的聚氨基酰胺:

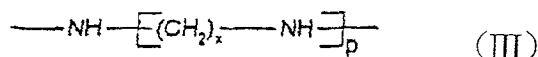
[0107]



[0108] 其中 R₁₀ 表示由饱和二羧酸、含有烯式双键的脂肪族单-或二羧酸、这些酸的具有 1-6 个碳原子的低级链烷醇的酯所衍生的二价基团, 或表示将所述酸中的任何一种加成到双伯或双仲胺上所衍生的基团, Z 表示衍生自双伯、单或双仲聚亚烷基聚胺的基团, 且优选地表示:

[0109] a) 60-100mol% 的基团 (III)

[0110]

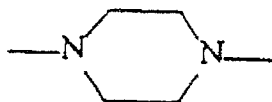


[0111] 其中 x = 2 且 p = 2 或 3, 或者 x = 3 且 p = 2

[0112] 该基团衍生自二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或二亚丙基三胺;

[0113] b) 0-40mol% 的上述基团 (III), 其中 x = 2 且 p = 1, 且衍生自乙二胺, 或衍生自哌嗪的基团:

[0114]



[0115] c) 0-20mol% 的衍生自六亚甲基二胺的 -NH-(CH₂)₆-NH- 基团,

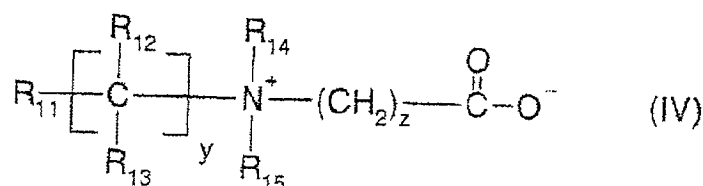
[0116] 这些聚氨基酰胺通过选自表卤代醇、双环氧化合物、双酐或双不饱和衍生物的双官能交联剂的加成反应进行交联, 交联剂用量为每个聚氨基酰胺的胺基使用 0.025-0.35mol, 并通过与丙烯酸、氯乙酸或链烷磺内酯或其盐的反应进行酰化。

[0117] 饱和羧酸优选选自带有 6-10 个碳原子的酸, 例如己二酸、2, 2, 4-三甲基己二酸或 2, 4, 4-三甲基己二酸、对苯二酸; 含有烯式双键的酸, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸或衣康酸。

[0118] 酰化所采用的链烷磺内酯优选是丙烷磺内酯或丁烷磺内酯; 烷基化剂的盐优选是钠盐或钾盐。

[0119] (4) 含有通式 IV 的两性离子单元的聚合物:

[0120]



[0121] 其中 R₁₁ 表示可聚合的不饱和基, 诸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基

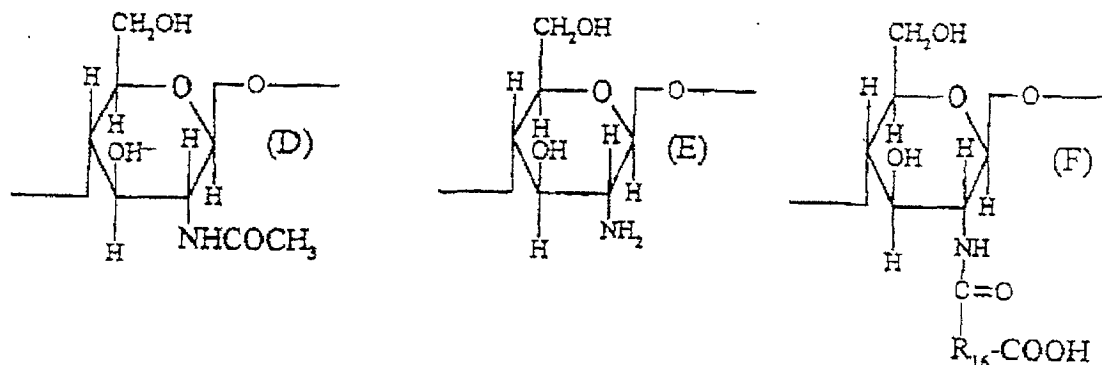
丙烯酰胺基团, y 和 z 表示 1-3 的整数, R_{12} 和 R_{13} 表示氢原子或甲基、乙基或丙基, R_{14} 和 R_{15} 表示氢原子或烷基, R_{14} 和 R_{15} 中碳原子的总数不超过 10。

[0122] 含有这种单元的聚合物还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酸的二甲酯或二乙氨基乙酯, 或丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯, 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, 或乙酸乙烯酯。

[0123] 作为实例, 可以提及的有甲基丙烯酸甲酯 / 二甲基羧甲基氨基乙基甲基丙烯酸甲酯共聚物, 如 Sandoz 公司以商品名 Diaformer Z301 销售的产品。

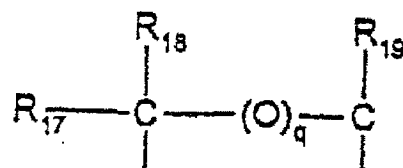
[0124] (5) 由含有下式单体单元的脱乙酰壳多糖衍生的聚合物:

[0125]



[0126] 单元 D 的比例为 0-30%, 单元 E 的比例为 5-50%, 单元 F 的比例为 30-90%, 可以了解, 单元 F 中的 R_{16} 表示具有以下通式的基团:

[0127]

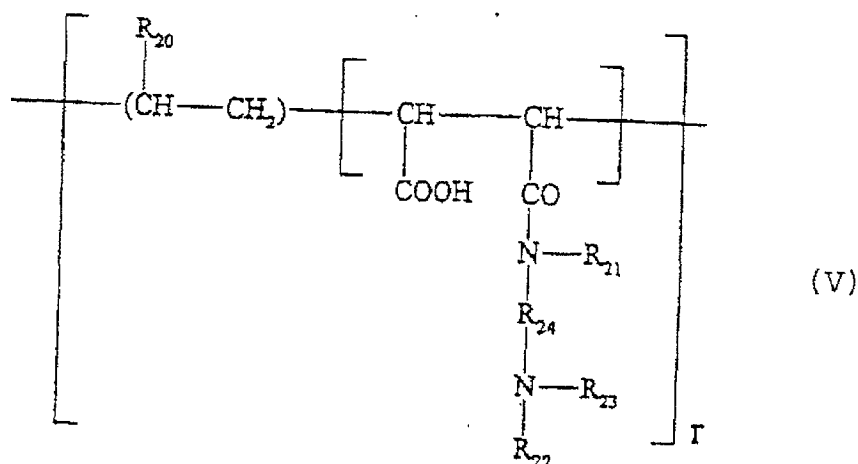


[0128] 其中, 如果 $q = 0$, 则 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} , 它们相同或不同, 各自表示氢原子, 甲基, 羟基, 乙酰基或氨基残基, 单烷基胺残基或二烷基胺残基, 它们任选地被一个或多个氮原子中断, 和 / 或任选地被一个或多个胺、羟基、羧基、烷硫基或磺基取代, 或其中烷基带有氨基残基的烷硫基残基, 这种情况下, 至少一个 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 基团是氢原子;

[0129] 或者, 如果 $q = 1$, 则 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 各自表示氢原子, 以及这些化合物与碱或酸形成的盐。

[0130] (6) 对应于通式 (V) 的聚合物, 例如公开在法国专利 1 400 66 中的聚合物:

[0131]

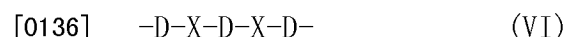


[0132] 其中 R_{20} 表示氢原子或 CH_3 、 CH_3CH_2O 或苯基, R_{21} 表示氢原子或低级烷基如甲基或乙基, R_{22} 表示氢原子或 C_1-C_6 低级烷基如甲基或乙基, R_{23} 表示 C_1-C_6 低级烷基如甲基或乙基, 或对应于通式 $-R_{24}-N(R_{22})_2$ 的基团, R_{24} 表示 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 基团, R_{22} 具有上述的含义。

[0133] (7) 衍生自 N-羧基烷基化的脱乙酰壳多糖的聚合物, 诸如 Jan Dekker 公司销售的商品名为“Evalsan”的 N-(羧基甲基)脱乙酰壳多糖或 N-(羧基丁基)脱乙酰壳多糖。

[0134] (8) -D-X-D-X- 型的两性聚合物, 选自:

[0135] a) 通过氯乙酸或氯乙酸钠和含有至少一个下式单元的化合物反应得到的聚合物:



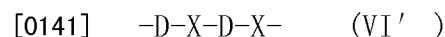
[0137] 其中 D 表示以下基团:

[0138]



[0139] X 表示符号 E 或 E'、E 或 E 相同或不同, 表示一种二价基团, 该基团是主链上含有高达 7 个碳原子的直链或支链的亚烷基, 其是未取代的或被羟基取代的, 其可另外含有氧、氮或硫原子, 或 1-3 个芳环和 / 或杂环; 氧、氮和硫原子以醚、硫醚、亚砷、砷、铈、烷基胺或链烯基胺基团或羟基、苄基胺、氧化胺、季铵、酰胺、酰亚胺、醇、酯和 / 或尿烷基的形式存在。

[0140] b) 下式的聚合物:



[0142] 其中 D 表示以下基团:

[0143]



[0144] X 表示符号 E 或 E', 且至少一个 E', E 的意义同上, E' 表示一种二价基团, 该基团是主链上带有高达 7 个碳原子的直链或支链的亚烷基, 其是未取代的或被一个或多个羟基所取代, 且含有一个或多个氮原子, 该氮原子被烷基链取代, 该烷基链任选地被氧原子中断, 并必须含有一个或多个羧基官能团和一个或多个羟基官能团, 并通过与氯乙酸或氯乙

酸钠反应而甜菜碱化。

[0145] (9) 通过用 N,N-二烷基氨基烷基胺如 N,N-二甲氨基丙基胺半酰胺化,或通过用 N,N-二烷基氨基链烷醇半酯化而部分改性的 (C₁-C₅) 烷基乙烯基醚 / 马来酸酐共聚物。这些共聚物也可含有其它乙烯基共聚单体如乙烯基己内酰胺。

[0146] 以上所述的两性固定聚合物中,本发明中最特别优选的两性固定聚合物是 (3) 类的那些,例如 CTFA 名称为辛基丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸丁氨基乙酯共聚物的共聚物,例如 National Starch 公司以商品名 Amphomer[®]、Amhomer[®] LV 71 或 Lovocryl[®] 47 销售的产品,以及 (4) 类的聚合物,例如甲基丙烯酸甲酯 / 二甲基羧甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物,如 Sandoz 公司以商品名 Diaformer Z301 销售的产品。

[0147] 本发明中可用的非离子固定聚合物选自例如:

[0148] - 聚烷基噁唑啉;

[0149] - 乙酸乙烯酯均聚物;

[0150] - 乙酸乙烯酯共聚物,例如乙酸乙烯酯和丙烯酸酯的共聚物,乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物,或乙酸乙烯酯和马来酸酯的共聚物如马来酸二丁酯;

[0151] - 丙烯酸酯均聚物和共聚物,例如,丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚物,如 Rohm & Haas 公司销售的商品名为 Primal[®] AC-261 K 和 Eudragit[®] NE 30 D 的产品, BASF 公司提供的商品名为 8845 的产品, Hoechst 公司提供的商品名为 Appretan[®] N9212 产品;

[0152] - 丙烯腈和非离子单体的共聚物,所述非离子单体选自例如丁二烯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯;可提及的是 Rohm & Haas 销售的商品名为 CJ 0601 B 的产品;

[0153] - 苯乙烯均聚物;

[0154] - 苯乙烯共聚物,例如,苯乙烯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物如 Hoechst 公司销售的商品名为 Mowilith[®] LDM 6911、Mowilith[®] DM 611 和 Mowilith[®] LDM 6070 的产品;或者 Rhône-Poulenc 公司销售的商品名为 Rhodopas[®] SD 215 和 Rhodopas[®] DS 910 的产品;苯乙烯、甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯的共聚物;苯乙烯和丁二烯的共聚物;或苯乙烯、丁二烯和乙烯基吡啶的共聚物;

[0155] - 聚酰胺;

[0156] - 不同于乙烯基吡咯烷酮均聚物的乙烯基内酰胺均聚物,例如 BASF 公司出售的商品名为 Luviskol[®] Plus 的聚乙烯己内酰胺;和

[0157] - 乙烯基内酰胺共聚物,例如 BASF 公司出售的商品名为 Luvitec[®] VPC55K65W 的聚 (乙烯基吡咯烷酮 / 乙烯基内酰胺) 共聚物,聚 (乙烯基吡咯烷酮 / 乙酸乙烯酯) 共聚物,例如 ISP 公司出售的商品名为 PVPVA[®] S630L 的产品, BASF 公司的 Luviskol[®] VA 73、VA 64、VA 55、VA 37 和 VA 27;和聚 (乙烯基吡咯烷酮 / 乙酸乙烯酯 / 丙酸乙烯酯) 三元共聚物,例如 BASF 公司出售的商品名为 Luviskol[®] VPA 343 的产品。

[0158] 上述提及的非离子聚合物的烷基优选具有 1-6 个碳原子。

[0159] 依照本发明,还可以使用接枝硅氧烷型固定聚合物,包含聚硅氧烷部分和由非硅氧烷有机链组成的部分,两部分之一组成聚合物的主链,另一部分接枝到所述主链上。

[0160] 这些聚合物是例如描述于专利申请 EP-A-0 412 704、EP-A-0 412 707、EP-A-0 640 105 和 WO 95/00578、EP-A-0 582 152 和 WO 93/23009 和美国专利 4693 935、4 728

571 和 4 972 037。

[0161] 这些聚合物可以是两性的,阴离子的或非离子的,并且优选阴离子的或非离子的。

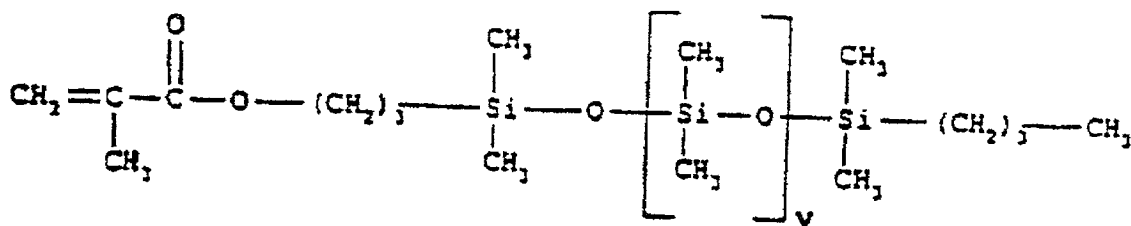
[0162] 这类聚合物是,例如,可通过由下述物质组成的单体的混合物的自由基聚合反应获得的共聚物:

[0163] a) 50-90%重量的丙烯酸叔丁酯,

[0164] b) 0-40%重量的丙烯酸,

[0165] c) 5-40%重量的下式的硅氧烷大分子单体;

[0166]



[0167] 其中 v 是 5-700 的数字,相对于单体的总重量来计算重量百分比。

[0168] 接枝硅氧烷聚合物的其它实例具体来讲是聚二甲基硅氧烷 (PDMS),在其上通过硫代丙烯型的连接链接枝了聚(甲基)丙烯酸型和聚(甲基)丙烯酸烷基酯型的混合聚合物单元;和聚二甲基硅氧烷 (PDMS),在其上通过硫代丙烯型的连接链接枝了聚(甲基)丙烯酸异丁酯型的聚合物单元。

[0169] 作为其它类型的硅氧烷固定聚合物,可提及 BASF 公司出售的 Luviflex[®] Silk 产品。

[0170] 作为固定聚合物,还可以使用官能化或非官能化的、硅氧烷或非硅氧烷,阳离子的、非离子的、阴离子的或两性的聚氨基甲酸酯,及其混合物。

[0171] 本发明特别针对的聚氨基甲酸酯描述于申请 EP 0 751 162、EP 0 637 600、EP 0 648 485 和 FR 2 743 297 中,这些申请的申请人是所有权人,和描述于 BASF 公司的申请 EP 0 656 021 和 WO 94/03510,和 National starch 公司的申请 EP 0 619111 中。

[0172] 作为特别适于本发明的聚氨基甲酸酯,可提及的是 BASF 公司出售的商品名为 Luviset Pur[®]和 Luviset[®] Si Pur 的产品。

[0173] 当按照本发明的组合物含有一种或多种另外的固定聚合物时,它们的浓度相对于组合物的总重量计是 0.1%~20%重量,优选 0.5%~10%重量。

[0174] 本发明申请的组合物除改性瓜尔胶外,也可以包含至少一种另外的增稠聚合物作为附加的化妆品辅助剂,也称为“流变学改性剂”。

[0175] 流变学改性剂可选自脂肪酸酰胺(椰子二乙醇-或单乙醇酰胺,氧乙烯化的烷基醚羧酸单乙醇酰胺)、纤维素增稠剂(羟乙基纤维素,羟丙基纤维素,羧甲基纤维素)、微生物来源的胶(黄原胶、硬葡聚糖胶)、交联丙烯酸或丙烯酰胺氨基丙烷磺酸的均聚物,以及缔合(associative)聚合物。

[0176] 用于发明中的缔合聚合物是在含水介质中能可逆地相互缔合或与其它分子缔合的水溶性聚合物。

[0177] 它们的化学结构中包含亲水的部分以及以至少一条脂肪链为特征的疏水部分。

[0178] 本发明可用的缔合聚合物可以是阴离子的、阳离子的、两性的或非离子型。

[0179] 另外的增稠聚合物的浓度相对于组合物总重量计是 0.01%~20%重量,优选为

0.05%~10%重量。

[0180] 本申请组合物还可包含作为附加化妆品辅料的化合物,选自硅氧烷、包含硅氧烷的脂肪物质或不含硅氧烷的脂肪物质。

[0181] 可用于本发明组合物中的硅氧烷可为直链的、环状的、支链的或非支链的以及挥发性的或非挥发性的。它们可以是溶解的,分散的或微分散的形式,并且可以以油、树脂或胶的形式提供。它们尤其可以是不溶于化妆品可接受介质的聚有机硅氧烷。

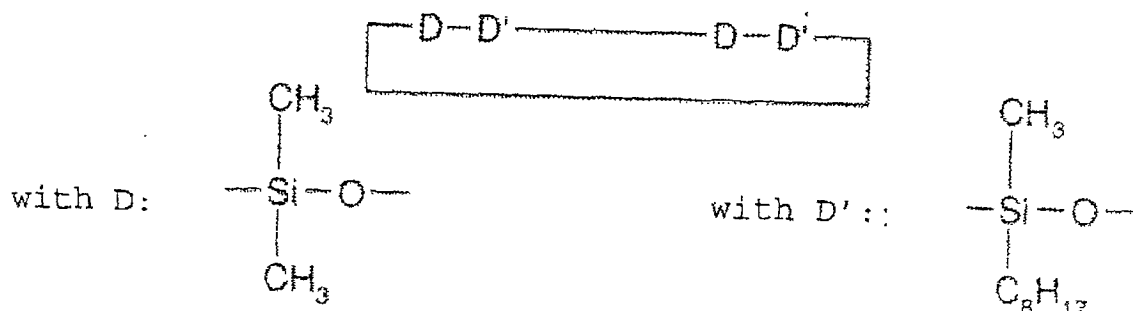
[0182] Walter Noll 在 *Chemistry and Technology of Silicones* (1968) (Academic 出版社) 中对有机聚硅氧烷作了更详细的定义。它们可以是挥发性或非挥发性的。

[0183] 当它们是挥发性的时,聚硅氧烷更具体地选自沸点在 60°C~260°C 之间的那些,并且更加具体地是:

[0184] (i) 含有 3-7 个并优选 4-5 个硅原子的环状聚硅氧烷类,这些例如是 Union Carbide 以商品名“Volatile Silicone 7207”出售的八甲基环四硅氧烷或 Rhodia 出售的 Silbione 70045 V2, Union Carbide 以商品名“Volatile Silicone 7158”出售的十甲基环戊烷硅氧烷,或 Rhodia 出售的“Silbione 70045 V5”,和它们的混合物。

[0185] 也可以提及二甲基硅氧烷/甲基烷基硅氧烷类的环状共聚物,例如 Union Carbide 公司以商品名“Silicone Volatile FZ 3109”出售的产品,具有下面化学结构:

[0186]



[0187] 可以提及的环状硅氧烷与硅衍生的有机化合物的混合物,诸如是八甲基环状四硅氧烷和四三甲代甲硅烷基季戊四醇的混合物 (50/50) 和八甲基环状四硅氧烷和 1,1'-氧(2,2,2',2',3,3'-六三甲代甲硅烷氧基)二新戊烷;

[0188] (ii) 含有 2-9 个硅原子且 25°C 下粘度小于或等于 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 的直链挥发性硅氧烷类。实例是 Torary Silicone 公司以商品名“SH 200”出售的十甲基四硅氧烷。属于此类的硅氧烷也公开在 *Cosmetics and Toiletries*, 91 卷, Jan 76, 第 27-32 页, Todd & Byers “Volatile Silicone Fluid for Cosmetics”中。

[0189] 在非挥发性硅氧烷类中,可特别提及的是聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、硅氧烷胶和树脂、用有机官能团改性的聚有机硅氧烷,和它们的混合物。

[0190] 可用于本发明的有机改性硅氧烷是如上定义的硅氧烷,并且在结构内含有的一种或多种经烃基相连的有机官能团。

[0191] 在有机改性硅氧烷中,可提及含有如下的聚有机硅氧烷:

[0192] - 任选含有 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 烷基的聚亚乙氧基和/或聚亚丙氧基,例如由 Dow Corning 公司以商品名 DC 1248 出售的聚二甲基硅氧烷共聚醇的产品,或由 Union Carbide 公司提供的油 Silwet[®] L 722、L 7500、L 77 或 L 711,和由 Dow Corning 公司以商品名 Q2 5200 出售的

(C₁₂) 烷基甲基硅氧烷共聚醇；

[0193] - 取代或未取代胺化基团, 例如由 Genesee 公司以商品名 GP 4 Silicone Fluid 和 GP 7100 出售的产品, 和由 Dow Corning 公司以商品名 Q2 8220 和 Dow Corning929 或 939 出售的产品。所述取代的胺化基团特别是 C₁-C₄ 氨基烷基；

[0194] - 硫羟基, 例如由 Genesee 以商品名“GP 72A”和“GP 71”出售的产品；

[0195] - 烷氧基化基团, 例如由 SWS Silicones 以商品名“Silicone Copolymer F-755”出售的产品和由 Goldschmidt 公司提供的 Abil Wax[®] 2428、2434 和 2440；

[0196] - 羟基化基团, 例如含有羟烷基官能团的聚有机硅氧烷, 其公开在法国专利申请 FR-A-85 16334 中；

[0197] - 酰氧基烷基, 例如公开在专利 US-A-4 957 732 中的聚有机硅氧烷；

[0198] - 羧酸类的阴离子基团, 例如公开在 Chisso 公司的专利 EP 186 507 中的产品中的阴离子基团；烷基羧基类的阴离子基团, 例如存在于下列物质中的那些阴离子基团：Shin-Etsu 公司的产品 X-22-3701E；2- 羟基烷基磺酸盐类；或 2- 羟基烷基硫代硫酸盐类, 例如 Goldschmidt 公司以商品名“Abil[®] S201”和“Abil[®] S255”出售的产品。

[0199] - 羟基酰氨基, 例如公开在专利申请 EP 342 834 中的聚有机硅氧烷。可提及的例如 Dow Corning 公司的产品 Q2-8413。

[0200] 本发明组合物所用的聚硅氧烷油是含直链或环状硅氧烷链的挥发性或非挥发性聚甲基硅氧烷, 其在室温下为液体或糊状, 特别是环聚二甲基硅氧烷 (环二甲基硅酮), 如环己硅氧烷；含烷基、烷氧基或苯基作为侧链或在硅氧烷链的末端含有烷基, 烷氧基或苯基的聚二甲基硅氧烷, 其中这些基团中含 2-24 个碳原子；苯代的聚硅氧烷, 例如苯基聚三甲基硅氧烷, 苯基聚二甲基硅氧烷, 苯基 (三甲基硅氧烷基) 二苯基硅氧烷, 二苯基聚二甲基硅氧烷, 二苯基 (甲基二苯基) 三硅氧烷, (2- 苯基乙基) 三甲基硅氧基硅酸酯和聚甲基苯基硅氧烷；以及它们的混合物

[0201] 可用于本发明组合物的硅氧烷胶是具有高分子量的聚二有机硅氧烷, 其分子量为 200 000 ~ 2 000 000。它们可单独使用或以溶剂混合物的形式使用, 可选自挥发性硅氧烷、聚二甲基硅氧烷油、聚甲基苯基硅氧烷油、聚二苯基二甲基硅氧烷油、异链烷烃、二氯甲烷、戊烷、烃或它们的混合物。

[0202] 优选使用的硅氧烷胶的分子量为少于 1 500 000。硅氧烷胶为例如, 聚二甲基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚 (二苯基硅氧烷 / 二甲基硅氧烷) 类、聚 (二甲基硅氧烷 / 甲基乙烯基硅氧烷) 类、聚 (二甲基硅氧烷 / 苯基甲基硅氧烷) 类或聚 (二苯基硅氧烷 / 二甲基硅氧烷 / 甲基乙烯基硅氧烷)。

[0203] 这些硅氧烷胶在链的末端可被三甲代甲硅烷基或二甲基羟基甲硅烷基基团封端。

[0204] 本发明组合物中可用的硅氧烷树脂为包括 R₂SiO_{2/2}、RSiO_{3/2} 和 SiO_{4/2} 单元的交联硅氧烷体系, 其中 R 表示含有 1-6 个碳原子的烃基团或苯基。这些产品中特别优选的是其中 R 表示 C₁-C₆ 低级烷基或苯基的硅氧烷树脂。

[0205] 本发明组合物中可用的不含硅氧烷的脂肪物质为有机的或无机的, 天然的或合成的, 不含硅氧烷的油类, 蜡或树脂。

[0206] 在本发明的含义中, 油是亲油化合物, 其在室温 (大约 25°C) 下是液体, 具有可逆的固 / 液变化状态。动物油和植物油包含作为主要成分的丙烷 -1, 2, 3- 三醇的三酯。

[0207] 可提及的可用于本发明组合物中的油例如有：

[0208] - 动物来源的烃油，如全氢化角鲨烯；

[0209] - 植物来源的烃油，如含 4-10 个碳原子的液体脂肪酸甘油三酯，例如庚酸或辛酸甘油三酯，或另外例如葵花籽油、玉米油、大豆油、黄瓜油、葡萄籽油、芝麻油、榛子油、杏仁油、澳洲坚果油、arara 油、蓖麻油或鳄梨油、辛 / 癸酸的甘油三酯，例如由 Stéarineries Dubois 公司销售的产品或由 Dynamit Nobel 公司以商品名 Miglyol 810、812 和 818 销售的产品、西蒙得木油或牛油树脂油；

[0210] - 合成酯和合成醚，特别是脂肪酸的合成酯和合成醚，例如式 R^6COOR^7 和 R^6OR^7 的油，其中 R^6 表示含 8-29 个碳原子的脂肪酸残基，并且 R^7 表示含 3-30 个碳原子的支链或非支链烃链，如 purcellin 油、异壬酸异壬酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸 2-乙基己酯、硬脂酸 2-辛基十二烷基酯、芥酸 2-辛基十二烷基酯或异硬脂酸异硬脂基酯；羟基化酯如乳酸异硬脂基酯、羟基硬脂酸辛酯、羟基硬脂酸辛基十二烷基酯、苹果酸二异硬脂基酯或柠檬酸三异鲸蜡基酯；脂肪醇的庚酸酯、辛酸酯和癸酸酯；多元醇酯如二辛酸丙二醇酯、二庚酸新戊二醇酯、和二异壬酸二甘醇酯；以及季戊四醇酯，例如四异硬脂酸季戊四醇酯；

[0211] - 矿物或合成来源的直链或支链烃，如挥发性或非挥发性液体石蜡及其衍生物、液体矿脂、聚癸烯，或氢化聚异丁烯，如 Parleam 油；

[0212] - 含 8-26 个碳原子的液体脂肪醇，例如辛基十二烷醇、2-丁基辛醇、油醇、亚油醇或亚麻醇；

[0213] - 烷氧基化特别是乙氧基化脂肪醇，如 oleth-12。

[0214] - 部分含烃的氟化油，例如在文献 JP-A-2 295912 中描述的部分含烃的氟化油。作为氟化油还可提及全氟甲基环戊烷和全氟 (1,3-二甲基环己烷)，例如：由 BNFL Fluorochemicals 以名称“Flutec PC1[®]”和“Flutec PC3[®]”销售的产品；全氟 (1,2-二甲基环丁烷)；全氟链烷烃如由 3M 公司以商品名“PF 5050[®]”和“PF 5060[®]”销售的十二氟戊烷和十四氟己烷，另外还有由 Atochem 公司以名称“Foralkyl[®]”销售的溴代全氟辛烷；九氟甲氧基丁烷如由 3M 公司以名称“MSX 4518[®]”销售的产品，以及九氟乙氧基异丁烷；或全氟吗啉衍生物如由 3M 公司以名称“PF 5052[®]”销售的 4-(三氟甲基)全氟吗啉。

[0215] 上述列举的油类中术语“烃油”意思是主要含碳和氢原子和任选地含酯基、醚基、氟基、羧酸基和 / 或醇基的任何油。

[0216] 本发明的含义中，蜡是一种亲油性的化合物，其在室温（大约 25°C）下是固体，固 / 液状态呈现可逆的变化，其熔点大于约 40°C，可高达 200°C，并且在固态时呈现各向异性晶体排列。作为基本的组成部分动物和植物蜡包括长链醇的羧酸酯。通常，蜡的晶体的大小使该晶体衍射和 / 或散射光，使包含该晶体的组合物在外观上或多或少呈现不透明的浑浊。当蜡达到熔点时，它与油可混溶并且形成显微镜下均匀的混合物，但是，当混合物的温度降到室温时，在混合物油中的蜡会重新结晶，并可以用显微镜和肉眼观察到该重结晶。

[0217] 可用于本发明中的蜡，可提及动物来源的蜡如：蜂蜡、鲸蜡、羊毛脂蜡和羊毛脂衍生物；植物蜡如向日葵蜡、米蜡或苹果皮蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、小冠巴西棕榈蜡、日本蜡、可可油、软木纤维蜡或甘蔗蜡；矿物蜡例如石蜡、凡士林蜡、褐煤蜡或微晶蜡、纯地蜡或地蜡；合成蜡诸如聚乙烯蜡或费 - 托蜡；及其混合物。

[0218] 选自硅氧烷、含硅氧烷的脂肪物质以及不含硅氧烷的脂肪物质的化合物的浓度相对于组合物的总重量为 0.01 至 20%，优选 0.05 至 10% 重量。

[0219] 本发明的定型组合物另外还包含至少一种添加剂，选自非离子的、阴离子的、阳离子的和两性的表面活性剂，除本发明组合物中使用的固定聚合物之外的其他非离子的、阴离子的、阳离子的和两性的聚合物，神经酰胺和假神经酰胺，包括泛醇的维生素和维生素原，可含有或不含有硅氧烷的水溶性和脂溶性的防晒剂，固体填充剂以及微粒，例如有色或无色的无机和有机颜料、珠光剂以及遮光剂、闪光剂、活性微粒、染料、螯合剂、增塑剂、增溶剂、酸化剂、碱化剂、中和剂、无机和有机增稠剂、抗氧化剂、羟乙酸、渗透剂、香料、防腐剂。

[0220] 本领域技术人员应小心地选择任选的添加剂和它们的量，使它们不会对本发明组合物的性质造成损害。

[0221] 存在本发明组合物中的这些添加剂占组合物总重量的 0 至 20% 重量。

[0222] 下列实施例对本发明起解释作用，不应理解成对本发明有任何限制。

实施例

[0223] 制备下列制剂 A 和 B

[0224]

制剂 A	活性物质%
二甘醇/CHDM/间苯二酸酯/SIP 的共聚物(Eastman AQ 55 S-Eastman)	20
羟丙基瓜尔胶 (Jaguar HP 105-Rhodia)	1.5
卡波姆(Carbopol Ultrez 10 - Noveon)	0.25
去离子水	适量 100
香料和配料	适量

[0225]

制剂 B	活性物质%
二甘醇/CHDM/间苯二酸酯/SIP 的共聚物(Eastman AQ 55 S-Eastman)	10
羟丙基瓜尔胶 (Jaguar HP 105-Rhodia)	2
去离子水	适量 100
香料和配料	适量

[0226] Eastman 公司出售的 Eastman AQ 55S 是二甘醇 / 1,4- 环己烷二甲醇 / 间苯二酸酯 / 磺基间苯二酸酯的共聚物。

[0227] 程序

[0228] - 将 2g 待试验的制剂施用于一绺重 2.7g、长 27cm 的天然毛发。

- [0229] - 直径 1cm 的卷发夹上卷起处理过的毛发,使其成型。
- [0230] - 使其在空气中干燥,然后轻轻地将毛发从卷发夹上展开。
- [0231] - 将这样成型的毛发在室温下浸入 8 升盐水浴 (3% NaCl) 中,并在 100 转 / 分钟下磁力搅拌。
- [0232] - 测量该络毛发随着时间变化的长度,从而评价头发造型的保持效果。
- [0233] 头发造型的保持效果的测量:
- [0234] 头发造型的保持效果% : $(L_i - L) / (L_i - L_0) * 100$
- [0235] L : 在时间 t 时卷曲的一络毛发的长度
- [0236] L_0 : 在造型和从卷发夹上取下后的卷曲的该络毛发的长度
- [0237] L_i : 在使用卷发夹成型前的该络毛发的长度
- [0238]

浸泡时间	头发造型的保持效果%	
	A	B
0	100	100
25 秒	100	100
30 秒	100	100
35 秒	100	100
40 秒	100	100
10 分钟	100	100