

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780043152.8

[51] Int. Cl.

C08F 4/38 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 8/44 (2006.01)

C08F 226/00 (2006.01)

A61K 9/06 (2006.01)

A61K 47/32 (2006.01)

[43] 公开日 2010年1月20日

[11] 公开号 CN 101631805A

[51] Int. Cl. (续)

A61K 8/04 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

[22] 申请日 2007.9.14

[21] 申请号 200780043152.8

[30] 优先权

[32] 2006.9.21 [33] EP [31] 06121075.3

[86] 国际申请 PCT/EP2007/059692 2007.9.14

[87] 国际公布 WO2008/034767 德 2008.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.21

[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 I·加西亚卡斯特罗 S·恩古延金

W·雅内尔 M·劳本德尔

R·维尔纳

[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4页 说明书63页

[54] 发明名称

作为含水和含醇组合物的增稠剂的阳离子聚合物

[57] 摘要

本发明涉及一种通过使用至少两种不同的水不溶性引发剂自由基聚合包含 99.99 - 10 重量%的至少一种每分子具有至少一个阳离子源和/或阳离子基团的 α , β - 烯属不饱和化合物、0 至小于 25 重量%的至少一种不同于 a) 的含酰胺基团的单烯属不饱和化合物和 0.01 - 5 重量%的交联剂的混合物而生产聚合物的方法。

1. 一种通过在组分 f)存在下自由基聚合组分 a)-e)而生产聚合物的方法:

- a) 99.99-10 重量%的至少一种每分子具有至少一个阳离子源和/或阳离子基团的 α,β -烯属不饱和化合物,
- b) 0 至小于 25 重量%的至少一种不同于 a)的含酰胺基团的单烯属不饱和化合物,
- c) 0.01-5 重量%的交联剂,
- d) 0-15 重量%的至少一种包含至少一个选自任选取代的 C_5-C_{30} 烷基、 C_5-C_{30} 链烯基、 C_5-C_8 环烷基、芳基、芳基烷基和杂芳基的基团的单烯属不饱和化合物 d1)和/或组分 d)的反应性前体 d2),
- e) 0-30 重量%的不同于 a)-d)的其他单烯属不饱和化合物,条件是组分 a)-e)的量加起来为 100 重量%,
- f) 基于组分 a)-e)的总和为 0-70 重量%的含聚醚的化合物,其中在该方法过程中使用至少两种不同的水不溶性引发剂 A 和 B。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中 a)选自:

- ai) α,β -烯属不饱和单-和二羧酸与可以在胺氮上单-或二烷基化的氨基醇的酯,
- aii) α,β -烯属不饱和单-和二羧酸与具有至少一个伯或仲氨基的二胺的酰胺,
- aiii) N,N-二烯丙基胺,
- aiv) 乙烯基-和烯丙基取代的氮杂环,
- av) 乙烯基-和烯丙基取代的杂芳族化合物, 和
- avi) 它们的混合物。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中 a)选自 aiv), 尤其是通式(I)的乙烯基咪唑, 其中 R^1-R^3 为氢、 C_1-C_4 烷基或苯基:

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CHOR}^{14}-\text{CH}_2-$,

R^{11} 为氢、氨基- C_1-C_6 烷基、 C_1-C_{24} 烷基、 $\text{R}^{13}-\text{C}(=\text{O})-$ 或 $\text{R}^{13}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$,

R^{12} 为其碳链可以被 1-10 个非相邻氧原子间隔的 C_1-C_{20} 亚烷基;

R^{13} 为 C_1-C_{24} 烷基,

R^{14} 为氢、 C_1-C_{24} 烷基或 $\text{R}^{13}-\text{CO}-$,

A 为 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,

B 为 $-(\text{CH}_2)_t-$ 、需要的话被取代的亚环烷基、需要的话被取代的亚杂环烷基
或需要的话被取代的亚芳基,

n 为 1 或者当 R^7 为多元醇基团时为 1-8,

s 为 0-500, 优选 0-100,

t 为 1-12, 优选 2-6,

u 在每种情况下相互独立地为 1-5000, 优选 1-1000,

v 在每种情况下相互独立地为 0-5000, 优选 1-1000,

w 在每种情况下相互独立地为 0-5000, 优选 1-1000.

9. 根据权利要求 7 的方法, 其中所用含聚醚的组分 f) 为氧化乙烯和/或氧化丙烯的均聚物和共聚物, 其重均分子量 M_w 为 1000-100 000g/mol, 优选 5000-50 000g/mol 并且可以在一端或两端被封端。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法, 其中所述含聚醚的组分 f) 在聚合过程中基于组分 a)-e) 的总量以 5-70 重量%, 优选 10-50 重量%的量存在。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法, 其中所述交联剂 c) 选自季戊四醇三烯丙基醚、亚甲基双丙烯酰胺、 N,N' -二乙烯基亚乙基脲、三烯丙基胺和三烯丙基单烷基铵盐, 乙二醇、丁二醇、三羟甲基丙烷或甘油的丙烯酸酯或与氧化乙烯和/或表氯醇反应的乙二醇、丁二醇、三羟甲基丙烷或甘油的丙烯酸酯。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项的方法, 其中待聚合的混合物包含 0.05-2 重量%的交联剂 c)。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项的方法, 其中化合物 d) 选自(甲基)丙烯酸 $\text{C}_{12}-\text{C}_{30}$ 烷基酯和 $\text{C}_{12}-\text{C}_{30}$ 烷基乙烯基醚。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项的方法, 其中化合物 d) 选自甲基丙烯

酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酰胺及其混合物。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项的方法，其中若将未质子化或未季铵化的单体或仅部分质子化或季铵化的单体作为组分 a) 用于聚合，则所述聚合物在聚合之后或聚合过程中以 20-99mol% 部分质子化或季铵化或完全质子化或季铵化。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法，其中所述引发剂 A 和 B 的选择应使各自的分解温度为至少 70°C。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中各自的分解温度相差至少 10°C。

18. 根据权利要求 1-17 中任一项的方法，其中所述聚合物的季铵化基本上直接在聚合之后在聚合溶液中进行。

19. 一种通过根据权利要求 1-18 中任一项的方法得到的聚合物。

20. 至少一种根据权利要求 19 的聚合物在改变含水、含醇或含水/含醇组合物的流变性中的用途。

21. 一种化妆品或药物组合物，包含至少一种根据权利要求 19 的聚合物。

22. 根据权利要求 21 的组合物，以 0.01-20 重量%的量包含至少一种根据权利要求 19 的聚合物。

23. 根据权利要求 21 或 22 的组合物，进一步包含至少一种聚合物，尤其是以共聚形式包含 N-乙烯基内酰胺的聚合物。

24. 根据权利要求 21-23 中任一项的组合物，其中所述组合物为凝胶，尤其是发用凝胶。

25. 根据权利要求 21 或 22 的组合物，其中所述组合物为局部药物施用的凝胶或霜剂。

26. 根据权利要求 21-25 中任一项的组合物，基本基于水。

27. 根据权利要求 21-25 中任一项的组合物，基本基于醇。

作为含水和含醇组合物的增稠剂的阳离子聚合物

本发明涉及一种通过使用至少两种不同的水不溶性引发剂自由基聚合包含 99.99-10 重量%的至少一种每分子具有至少一个阳离子源(cationogenic)和/或阳离子基团的 α,β -烯属不饱和化合物、0 至小于 25 重量%的至少一种不同于 a)的含酰胺基团的单烯属不饱和化合物和 0.01-5 重量%的交联剂的混合物而生产聚合物的方法。

聚合物广泛用于发用化妆品中。它们在发用化妆品中的任务是影响头发的性能，尤其是赋予头发保持性、改善可梳性和赋予清爽的触感。

因此，将调理剂用于改善干和湿可梳性、触感、光泽和外观，并且赋予毛发抗静电性能。优选使用具有极性且通常为阳离子性的官能团的水溶性聚合物，这些官能团对因其结构而呈负性的头发表面具有较大亲和力。各种发用处理聚合物的结构和作用模式描述于 *Cosmetic & Toiletries* 103(1988) 23 中。标准市售调理剂聚合物例如为阳离子羟乙基纤维素，基于 N-乙烯基吡咯烷酮的阳离子聚合物，例如 N-乙烯基吡咯烷酮和季铵化 N-乙烯基咪唑、丙烯酰胺和二烯丙基二甲基氯化铵的共聚物，或聚硅氧烷。

为了固定发型，使用乙烯基内酰胺均聚物和共聚物以及含羧酸盐基团的聚合物。发用定型树脂的要求例如为在高大气湿度下的强保持性、弹性、从头发上洗掉的能力、在配制剂中的相容性以及头发的清爽感。

不同性能如头发的清爽感、定型和聚合物在发用化妆品制剂中的同时增稠效果的组合通常存在困难。

这在凝胶配制剂中尤其重要。此外，常用定型聚合物通常与增稠聚合物不相容，导致化妆品制剂浑浊和沉淀。由交联聚丙烯酸(丙烯酸聚合物)或共聚物组成的经典增稠剂所具有的缺点是由于交联而不能形成适合头发定型的膜。它们确保凝胶的稠度，但在凝胶在头发上干燥之后它们不再需要且因此可能破坏该配制剂的与应用相关的美学性能(定型效果、水分敏感性、透明度、凝胶结构)。

此外，流变改性剂也用于药物制剂中。因此，局部施用的制剂如软膏、霜剂、凝胶、乳液或滴剂尤其包含影响粘度的试剂。对应的试剂也在糖浆中发现。

为此常用于药物制剂中的试剂是已经提到的丙烯酸聚合物(CTFA 名称“Carbomer”)。对于该应用，这些试剂必须用无机或有机碱中和，结果 pH 增加。增稠效果因此依赖于 pH。在酸性条件下，增稠效果不足。

此外，当尤其对于局部施用使用活性成分酸时丙烯酸交联聚合物(carbomer)所要求的中和就存在问题。此时活性成分必须在制剂中转化成其盐，这在经由皮肤吸收的情况下阻碍吸收。

除此以外的事实是在碱性条件下不稳定的活性成分如抗坏血酸在中和的丙烯酸交联聚合物存在下具有分解的倾向。

现有技术

WO 04/100910(BASF)描述了包含至少一种聚合物的化妆品组合物，该聚合物可以通过在聚合物接枝基质存在下自由基聚合各自包含至少一个含氮杂环的 α,β -烯属不饱和化合物而得到。具体而言，描述了在聚乙二醇存在下制备的乙烯基吡咯烷酮-乙烯基咪唑共聚物。所述聚合物并未交联。

WO 93/22380(ISP)描述了水凝胶、粘合剂和涂料，其包含通过在水中的溶液聚合制备的 80-99 重量%的 N-乙烯基吡咯烷酮和 1-20 重量%的 N-乙烯基咪唑或 4-乙烯基吡啶的交联共聚物。没有描述在阳离子聚合物的生产过程中使用至少两种不同的引发剂。

DE 198 33 287(BASF)描述了在混合下在作为惰性稀释剂的超临界二氧化碳中在高于 31°C 至 150°C 的温度和高于 73 巴的压力下由如下单体生产聚合物：(a1) 5-99.99 重量%的包含季铵化的或可季铵化的氮原子的可自由基聚合单体或该类单体的混合物、(a2) 5-95 重量%的 N-乙烯基内酰胺、(b) 0.01-20 重量%的具有至少两个烯属不饱和基团的交联单体和(c) 0-50 重量%的其他可自由基聚合单体。没有描述在该阳离子聚合物的生产过程中使用至少两种不同的水不溶性引发剂。

DE 197 31 907(BASF)描述了乙烯基咪唑和 N-乙烯基吡咯烷酮的交联阳离子聚合物，其通过在含水溶剂混合物中的凝胶聚合、反转悬浮聚合或

反转乳液聚合而生产。没有描述在该阳离子聚合物的生产过程中使用至少两种不同的水不溶性引发剂。

WO 93/25595 描述了基于季铵化的丙烯酸二烷基氨基烷基酯或二烷基氨基烷基丙烯酰胺的交联阳离子共聚物。没有描述在该阳离子聚合物的生产过程中使用至少两种不同的水不溶性引发剂。

EP-A 687694 描述了一种在不包含芳族基团且除了氧外不含杂原子的有机溶剂或溶剂混合物中通过自由基沉淀聚合而生产基于乙烯基咪唑的聚合物的方法。没有描述使用至少两种不同的水不溶性引发剂。

EP A 0 893 117 和 EP 1 064 924 描述了高分子量交联阳离子聚合物作为溶液聚合物的用途。这些聚合物在洗发剂中具有良好的调理效果。没有描述在阳离子聚合物的生产过程中使用至少两种不同的水不溶性引发剂。

DE C 33 36 047 描述了活性成分双氯芬酸的可局部施用的组合物，其包含用有机仲胺中和的丙烯酸交联聚合物作为增稠剂。

EP-A 450 123 描述了局部施用的包含双氯芬酸钠的组合物，其为了避免有机仲胺中和所伴随的缺点而包含纤维素衍生物作为增稠剂。

发明目的

本发明的目的是一种生产聚合物的方法，该聚合物作为透明含水、含醇或含水/含醇制剂的除水和/或醇以外的唯一成分允许以最低可能浓度增稠该制剂。

本发明的另一目的是发现高度适于化妆品应用且尤其是在发用化妆品领域中具有良好应用性能如清爽感觉、良好的调理和定型效果以及同步增稠性能的聚合物。此外，包含这些聚合物的制剂，尤其是凝胶的视觉透明性以及良好的凝胶结构也是重要的。

待提供的聚合物还应确保所得组合物对盐具有高稳定性且还应与化妆品上常用聚合物在 5-8 的 pH 范围内相容。

目的还在于提供甚至在最宽的可能 pH 范围内允许有效改变流变性的聚合物。这些聚合物当然应可以成本有效的方法得到且在生产之后要求最少的可能后处理措施。

本发明的另一目的是提供作为药物制剂用增稠剂，尤其是局部施用的

制剂用增稠剂的聚合物。该目的尤其涉及提供在 1-10 的宽 pH 范围内具有增稠效果的聚合物。此外，该目的还在于发现用于药物制剂的增稠剂，其甚至在小浓度下也发挥出足够的效果。此外，要提供的聚合物应有助于避免在活性成分酸情况下的成盐问题。本发明的目的还在于对在碱性或中性介质中敏感的活性成分发现凝胶配制剂。

上述目的由可以通过一种通过在组分 f) 存在下自由基聚合组分 a)-e) 而生产聚合物的方法得到的聚合物实现：

- a) 99.99-10 重量%的至少一种每分子具有至少一个阳离子源和/或阳离子基团的 α,β -烯属不饱和化合物，
- b) 0 至小于 25 重量%的至少一种不同于 a) 的含酰胺基团的单烯属不饱和化合物，
- c) 0.01-5 重量%的交联剂，
- d) 0-15 重量%的至少一种包含至少一个选自任选取代的 C_5-C_{30} 烷基、 C_5-C_{30} 链烯基、 C_5-C_8 环烷基、芳基、芳基烷基和杂芳基的基团的单烯属不饱和化合物 d1) 和/或组分 d) 的反应性前体 d2)，
- e) 0-30 重量%的不同于 a)-d) 的其他单烯属不饱和化合物，条件是组分 a)-e) 的量加起来为 100 重量%，
- f) 基于组分 a)-e) 的总和为 0-70 重量%的含聚醚的化合物，其中在该方法过程中使用至少两种不同的水不溶性引发剂 A 和 B。

本发明的优选实施方案是可以通过上述方法得到的聚合物，其中 α,β -烯属不饱和化合物 a) 选自：

- ai) α,β -烯属不饱和单-和二羧酸与可以在胺氮上单-或二烷基化的氨基醇的酯，
- a ii) α,β -烯属不饱和单-和二羧酸与具有至少一个伯或仲氨基的二胺的酰胺，
- a iii) N,N-二烯丙基胺，
- a iv) 乙烯基-和烯丙基取代的氮杂环，
- a v) 乙烯基-和烯丙基取代的杂芳族化合物，和
- a vi) 它们的混合物。

在本发明范围内，术语“烷基”包括直链和支化烷基。合适的短链烷基例如为直链或支化 C₁-C₇ 烷基，优选 C₁-C₆ 烷基，特别优选 C₁-C₄ 烷基。这些尤其包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、2-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、2-庚基、3-庚基、2-乙基戊基、1-丙基丁基、辛基等。

合适的更长链 C₈-C₃₀ 烷基或 C₈-C₃₀ 链烯基为直链和支化烷基或链烯基。这里优选主要为线性的烷基，正如也在天然或合成脂肪酸和脂肪醇以及合适的话可以额外为单-、二-或多不饱和的羰基合成醇中出现的那样。这些例如包括正己(烯)基、正庚(烯)基、正辛(烯)基、正壬(烯)基、正癸(烯)基、正十一烷(烯)基、正十二烷(烯)基、正十三烷(烯)基、正十四烷(烯)基、正十五烷(烯)基、正十六烷(烯)基、正十七烷(烯)基、正十八烷(烯)基、正十九烷(烯)基等。

“环烷基”优选为 C₅-C₈ 环烷基，如戊基、环己基、环庚基或环辛基。

在本发明范围内，术语“杂环烷基”包括通常具有 4-7 个，优选 5 或 6 个环原子的饱和脂环族基团，其中环碳原子中的 1 或 2 个被选自元素氧、氮和硫的杂原子替换且可以任选被取代，其中在取代的情况下这些杂脂环族基团可以带有 1、2 或 3 个，优选 1 或 2 个，特别优选 1 个选自烷基、芳基、COOR、COO⁻M⁺ 和 NE¹E²，优选烷基的取代基。作为该类杂脂环族基团的举例，可以提到吡咯烷基、哌啶基、2,2,6,6-四甲基哌啶基、咪唑烷基、吡唑烷基、噁唑烷基、吗啉基、噻唑烷基、异噻唑烷基、异噁唑烷基、哌嗪基、四氢噻吩基、四氢呋喃基、四氢吡喃基、二噁烷基。

“芳基”包括未取代和取代的芳基并且优选为苯基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基、萘基、茚基、蒽基、菲基、并四苯基，尤其是苯基、甲苯基、二甲苯基或 2,4,6-三甲苯基。

取代的芳基优选具有 1、2、3、4 或 5 个，尤其是 1、2 或 3 个选自烷

基、烷氧基、羧基、羧酸化物基团、三氟甲基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、磺酸化物基团、 NE^1E^2 、亚烷基- NE^1E^2 、硝基、氰基或卤素的取代基。

“杂芳基”优选为吡咯基、吡唑基、咪唑基、吲哚基、呋唑基、吡啶基、喹啉基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基或吡嗪基。

“芳基烷基”是包含烷基和芳基二者的基团，这些芳基烷基经由芳基或经由烷基连接于带有它们的化合物上。

单体 a)

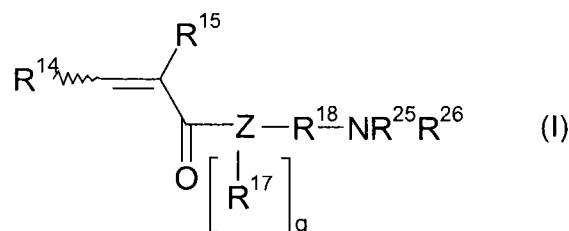
适合本发明方法的单体 a)例如通常为在 WO 03/080001 第 18 页第 27 行至第 22 页第 38 行中称为“直接前体 a2”的化合物，该文献全部引入本文作为参考。“阳离子源”应理解为指分子能够通过质子化/季铵化转化成阳离子电荷状态的能力。

合适的阳离子源单体 a)为 ai) α,β -烯属不饱和单-和二羧酸与氨基醇的酯。优选的氨基醇是 C_2 - C_{12} 氨基醇，它们在胺氮上被单-或二 C_1 - C_8 烷基化。这些酯的合适酸组分例如为丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、马来酸单丁基酯及其混合物。

合适的单体 a)还有 aii)上述 α,β -烯属不饱和单-和二羧酸与具有至少一个伯或仲氨基的二胺的酰胺。优选具有一个叔氨基和一个伯或仲氨基的二胺。

优选的酸组分为丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。

优选的 α,β -烯属不饱和单-和二羧酸与氨基醇或二胺的酯 ai)或酰胺 aii)因此为通式 I 的(甲基)丙烯酸氨基烷基酯和氨基烷基(甲基)丙烯酰胺：



其中

R^{14} 和 R^{15} 相互独立地选自氢、 C_1 - C_8 线性或支链烷基、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，优选氢、甲基或乙基； R^{17} 为氢或甲基，

R^{18} 为具有 1-24 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基, 其任选被烷基取代, 优选 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 、 $CH_2-CH(OH)-CH_2$,

g 为 0 或 1,

Z 在 $g=1$ 时为氮或在 $g=0$ 时为氧,

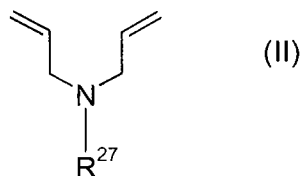
R^{25} 和 R^{26} 各自相互独立地选自氢、 C_1-C_{40} 线性或支链烷基、甲酰基、 C_1-C_{10} 线性或支链酰基、 N,N -二甲基氨基乙基、2-羟基乙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、羟基丙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基或苄基, 优选氢、甲基、乙基、正丙基和苄基。

优选的单体 ai) 尤其为(甲基)丙烯酸 N -甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N -乙基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N -正丙基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N -正丁基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N -叔丁基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N -二甲基氨基甲基酯、(甲基)丙烯酸 N,N -二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N -二乙基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N -二甲基氨基丙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N -二乙基氨基丙基酯和(甲基)丙烯酸 N,N -二甲基氨基环己基酯。尤其将丙烯酸 N -叔丁基氨基乙基酯和甲基丙烯酸 N -叔丁基氨基乙基酯用作单体 ai)。

酰胺可以未取代形式、 N -烷基或 N -烷基氨基单取代或 N,N -二烷基取代或 N,N -二烷基氨基二取代形式存在, 其中烷基或烷基氨基衍生于 C_1-C_{40} 线性、 C_3-C_{40} 支链或 C_3-C_{40} 碳环单元。

优选的单体 aii) 为 N -[2-(二甲基氨基)乙基]丙烯酰胺、 N -[2-(二甲基氨基)乙基]甲基丙烯酰胺、 N -[3-(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺、 N -[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、 N -[4-(二甲基氨基)丁基]丙烯酰胺、 N -[4-(二甲基氨基)丁基]甲基丙烯酰胺、 N -[2-(二乙基氨基)乙基]丙烯酰胺、 N -[4-(二甲基氨基)环己基]丙烯酰胺、 N -[4-(二甲基氨基)环己基]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]甲基丙烯酰胺和 N -[3-(二乙基氨基)丙基]丙烯酰胺。

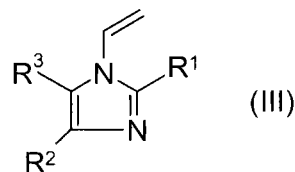
此外, 单体 a) 还可以选自 aiii) 通式 II 的 N,N -二烯丙基胺:



其中 R^{27} 为氢或 C_1-C_{24} 烷基。特别优选 N,N-二烯丙基胺和 N,N-二烯丙基-N-甲基胺，尤其是 N,N-二烯丙基-N-甲基胺。特别优选 N,N-二烯丙基-N-甲基胺，其可以季铵化形式市购，例如以名称 DADMAC(二烯丙基二甲基氯化铵)市购。

特别优选的阳离子源单体 a) 还有 aiv) 乙烯基-和烯丙基取代的氮杂环，如 N-乙烯基咪唑，N-乙烯基咪唑衍生物，例如 N-乙烯基-2-甲基咪唑，乙烯基-和烯丙基取代的杂芳族化合物，如 2-和 4-乙烯基吡啶、2-和 4-烯丙基吡啶。

非常特别优选通式(III)的 N-乙烯基咪唑：



其中 R^1-R^3 为氢、 C_1-C_4 烷基或苯基。

通式(III)化合物的实例给予下表 1 中：

表 1

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

R ¹	R ²	R ³
H	Me	Ph
Me	H	Ph

Me=甲基

Ph=苯基

最优选作为单体 a) 的是 aiv) N-乙烯基咪唑，即式 III 化合物，其中所有基团 R¹-R³ 为氢。

由本发明方法生产的聚合物包含至多 99.99 重量%且至少 10 重量%，优选至少 30 重量%，进一步优选至少 60 重量%，特别优选至少 70 重量%的共聚的单体 a)。

尤其对于在发用化妆品制剂中作为增稠剂的本发明优选用途，共聚的单体 a) 的分数为至少 60 重量%，优选至少 70 重量%的聚合物是有利的。

除非另有明确注释，用于组分 a)-e) 的数据“重量%”指组分 a)-e) 的总和为 100 重量%。

a) 到季铵化合物的转化在反应过程中或优选在反应之后进行。在随后转化的情况下，可以首先分离中间体聚合物并提纯或优选基本直接转化。季铵化可以完全或部分进行。就此而言，优选将至少 10mol%，进一步优选至少 20mol%，特别优选至少 30mol%，尤其是至少 50mol% 的引入单体 a) 转化成对应的季铵形式。a) 在水中的溶解度越低，则转化为季铵化合物的比例优选越高。

优选以主要，即大于 70mol%，优选大于 90mol%，特别优选大于 95mol%，最优选大于 99mol% 呈阳离子源的形式，即未季铵化或质子化的形式将单体 a) 用于聚合并仅在聚合过程中或特别优选在聚合之后通过季铵化将它们转化成季铵化或质子化形式。

在聚合之后是指 90 重量%，优选 95 重量%，进一步优选 99 重量%，尤其是 99.9 重量% 的单体 a)-e) 共聚并且不再以可聚合形式存在。

季铵化优选直接在聚合之后在聚合混合物中进行。优选不在聚合之后和季铵化之前进行进一步加工步骤如蒸馏、洗涤、沉淀或其他分离或提纯步骤。

质子化/季铵化

在本发明的优选实施方案中，该聚合物在聚合之后部分或完全质子化或季铵化，因为用于聚合的单体 a) 优选为未季铵化或未质子化单体或为仅部分季铵化或质子化单体。

单体(a) 优选以未季铵化或未质子化形式聚合，其中在后一情况下所得聚合物优选在聚合之后季铵化/质子化。

若单体以季铵化形式使用，则它们可以作为干燥的物质使用或以在适于单体的溶剂(例如在极性溶剂如水、甲醇、乙醇、丙酮)中的浓溶液、在其他组分 a)-f) 中的浓溶液(若这些组分适合作为溶剂的话)形式或以电解质溶液使用。

适合质子化的例如为无机酸，如 HCl、H₂SO₄，以及一元羧酸，例如甲酸和乙酸，二元羧酸和多官能羧酸，例如草酸和柠檬酸，以及所有其他释放质子的化合物和能够质子化对应氮原子的物质。特别适合质子化的是水溶性酸。

可以提到的优选无机酸是磷酸、亚磷酸、硫酸、亚硫酸和盐酸，特别优选磷酸。

可以提到的可能有机酸是一元-和多元任选取代的脂族和芳族羧酸，一元-和多元任选取代的脂族和芳族磺酸或一元-和多元任选取代的脂族和芳族膦酸。

所提到的优选有机酸是羟基羧酸，如乙醇酸、乳酸、酒石酸和柠檬酸，特别优选乳酸。

聚合物的质子化在聚合过程中进行、直接在聚合后进行或仅在化妆品制剂的配制过程中进行，在该过程中通常建立生理上相容的 pH。

质子化应理解为指该聚合物的至少一些可质子化基团，优选至少 20mol%，优选大于 50mol%，特别优选大于 70mol%，最优选大于 90mol% 被质子化，从而使该聚合物整体呈阳离子电荷。

适合质子化化合物 a) 的例如为在烷基中具有 1-24 个碳原子的烷基卤化物，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、丙基溴、己基溴、十二烷基溴、月桂基溴，以及苜基卤化物，尤其是苜基氯和苜基溴。优选的季铵化试剂是甲基氯。为了

用长链烷基季铵化, 优选对应的烷基溴化物, 如己基溴、十二烷基溴或月桂基溴。

其他合适的季铵化试剂是硫酸二烷基酯, 尤其是硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。

碱性单体 a) 的季铵化还可以使用氧化烯如氧化乙烯或氧化丙烯在酸存在下进行。

优选的季铵化试剂是甲基氯、硫酸二甲酯或硫酸二乙酯, 特别优选甲基氯。

使用所述季铵化试剂之一季铵化该聚合物通过通常已知的方法进行。

由本发明方法所生产的聚合物优选用于优选在 1-12, 特别优选 2-10 的 pH 范围内改变含水组合物的流变性。

在 pH 1-pH 5 范围内, 有利的是聚合物的可季铵化基团小于 20%, 优选小于 10%, 特别优选至小于 1% 以季铵化形式存在。

在 pH 6-pH 10 范围内, 有利的是聚合物的可季铵化基团至少 10%, 优选至少 20% 且至多 99%, 优选至多 90% 以季铵化形式存在。

在本发明的优选实施方案中, 可以由本发明方法得到的聚合物的可季铵化基团 40-80mol%, 优选 50-70mol% 被季铵化。

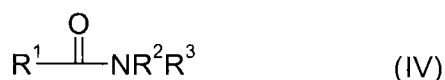
在 pH 5-pH 6 之间, 这些聚合物取决于它们的单体定量和/或定性组成可以有利地以部分季铵化形式或未季铵化形式存在。

熟练技术人员通过常规试验可以发现由本发明方法生产的聚合物的可季铵化基团在一定 pH 范围内是否必须有利地在大于 50mol%、50mol% 或小于 50mol% 的程度上以季铵化形式存在, 以实现所需效果如流变改性。通过其他常规试验还可以确定最适合所需效果的季铵化程度(=季铵化基团的量与季铵化基团和未季铵化的可季铵化基团的量之和的商)。

在本发明的一个实施方案中, 该聚合物仅包含共聚形式的单体 a) 和 c)。单体 b)

由本发明方法所生产的聚合物以共聚形式包含 0 至小于 25 重量%, 优选 1-20 重量%, 特别优选 5-20 重量% 的至少一种不同于 a) 的含酰胺基团的单烯属不饱和化合物 b)。

单体 b) 优选选自通式 IV 的化合物:



其中

R^1 为式 $\text{CH}_2=\text{CR}^4$ - 的基团, 其中 R^4 为 H 或 C_1 - C_4 烷基且 R^2 和 R^3 相互独立地为 H、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基, 或 R^2 和 R^3 与它们所键合的氮原子一起为 5-8 员氮杂环, 或

R^2 为式 $\text{CH}_2=\text{CR}^4$ - 的基团且 R^1 和 R^3 相互独立地为 H、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基, 或 R^1 和 R^3 与它们所键合的酰胺基团一起为具有 5-8 个环原子的内酰胺。

优选由本发明方法生产的聚合物以共聚形式包含作为单体 b) 的至少一种 N-乙烯基内酰胺。适合作为 N-乙烯基内酰胺 b) 的是未取代的 N-乙烯基内酰胺和 N-乙烯基内酰胺衍生物, 所述衍生物例如可以具有一个或多个 C_1 - C_6 烷基取代基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等。这些包括例如 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基哌啶酮、N-乙烯基己内酰胺, N-乙烯基-5-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-5-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-6-甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-6-乙基-2-哌啶酮、N-乙烯基-7-甲基-2-己内酰胺、N-乙烯基-7-乙基-2-己内酰胺等及其混合物。

优选由本发明方法生产的聚合物以掺入形式包含单体 b), 其中在式 IV 中 R^2 为 $\text{CH}_2=\text{CH}$ - 且 R^1 和 R^3 与它们所键合的酰胺基团一起为具有 5 个环原子的内酰胺。

作为单体 b), 特别优选使用 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺, N-乙烯基甲酰胺、(甲基)丙烯酰胺或其混合物, 其中 N-乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酰胺是最优选的。

在一个实施方案中, 由本发明方法生产的聚合物仅包含掺入形式的单体 a) 和 b), 其中优选 N-乙烯基咪唑作为 a) 且优选 N-乙烯基吡咯烷酮作为 b)。

由本发明方法生产的聚合物包含小于 25 重量%, 优选至多 23 重量%, 尤其至多 20 重量% 的共聚形式的 b)。

在本发明的一个实施方案中, 由本发明方法生产的聚合物包含至少 1

重量%，特别优选至少 2 重量%，尤其是至少 5 重量%且小于 25 重量%，优选至多 20 重量%的共聚形式的 b)。

交联剂 c)

在本发明的另一优选实施方案中，用于生产适合本发明应用的聚合物的交联剂 c)选自每分子具有至少 2 个可自由基聚合的烯属不饱和非共轭双键的化合物。

合适的交联剂 c)例如为至少二元的醇的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯丙基醚或乙烯基醚。这里母体醇上的 OH 基团可以被完全或部分醚化或酯化，但是交联剂包含至少两个烯属不饱和基团。

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(羟基甲基)环己烷、羟基新戊酸新戊二醇单酯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双[4-(2-羟基丙基)苯基]丙烷、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、3-硫代戊烷-1,5-二醇，以及每种情况下分子量为 200-10,000 的聚乙二醇、聚丙二醇和聚四氢呋喃。

除氧化乙烯和氧化丙烯均聚物外，还可以使用氧化乙烯或氧化丙烯的嵌段共聚物，或包含引入形式的氧化乙烯和氧化丙烯基团的共聚物。

具有多于 2 个 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、三乙氧基氰尿酸、脱水山梨糖醇，以及糖如蔗糖、葡萄糖和甘露糖。本文中优选的多元醇还有二糖和三糖。

当然，多元醇也可以在与氧化乙烯或氧化丙烯反应后作为相应的乙氧基化物和丙氧基化物使用。多元醇也可以首先与表氯醇反应转变成相应的缩水甘油醚。

其它合适的交联剂是乙烯基酯或一元不饱和醇与烯属不饱和 C₃-C₆ 羧酸例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸的酯。这类醇的实例是烯丙醇、1-丁烯-3-醇、5-己烯-1-醇、1-辛烯-3-醇、9-癸烯-1-醇、二环

戊烯醇、10-十一碳烯-1-醇、肉桂醇、香茅醇、巴豆醇或顺-9-十八碳烯-1-醇。然而，也可以用多元羧酸，如丙二酸、酒石酸、偏苯三甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、柠檬酸或琥珀酸对一元不饱和醇进行酯化。

其它合适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。

合适的交联剂 c) 还有具有至少两个双键的直链或支化、线性或环状的脂族或芳族烃，在脂族烃情况下，所述至少两个双键必须不是共轭的，例如二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、4-乙烯基-1-环己烯、三乙烯基环己烷或分子量为200-20 000的聚丁二烯。

合适的交联剂还有(甲基)丙烯酸、衣康酸和马来酸的酰胺及至少双官能胺的N-烯丙基胺。这类胺是例如1,2-二氨基甲烷、1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,12-十二烷二胺、哌嗪、二亚乙基三胺或异佛尔酮二胺。同样合适的是烯丙胺与如前面所述的不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或至少二元的羧酸的酰胺。

还适合作为交联剂的是三烯丙基胺和三烯丙基单烷基铵盐如三烯丙基甲基氯化铵或甲基硫酸三烯丙基甲基铵盐。

合适的还有脲衍生物、至少二官能的酰胺、氰脲酸酯或氨基甲酸酯的N-乙烯基化合物，如脲、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。

亚烷基双丙烯酰胺如亚甲基双丙烯酰胺以及N,N'-(2,2)丁烷和1,1'-双(3,3'-乙烯基苯并咪唑啉-2-酮)-1,4-丁烷也是合适的。

其它合适的交联剂是例如亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯，如乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇丙烯酸酯、二甘醇甲基丙烯酸酯、丙烯酸乙烯酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基二噁烷、季戊四醇烯丙基醚以及这些交联剂的混合物。

其它合适的交联剂是二乙烯基二噁烷、四烯丙基硅烷或四乙烯基硅烷。

特别优选使用的交联剂例如为亚甲基双丙烯酰胺、三烯丙基胺和三烯

丙基烷基铵盐、二乙烯基咪唑、季戊四醇三烯丙基醚、N,N'-二乙烯基亚乙基脒、多元醇与丙烯酸或甲基丙烯酸反应产物，以及聚氧化烯的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯，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的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。

非常特别优选的交联剂是季戊四醇三烯丙基醚、亚甲基双丙烯酰胺、N,N'-二乙烯基亚乙基脒、三烯丙基胺和三烯丙基单烷基铵盐，以及乙二醇、丁二醇、三羟甲基丙烷或甘油的丙烯酸酯，或与氧化乙烯和/或表氯醇反应的乙二醇、丁二醇、三羟甲基丙烷或甘油的丙烯酸酯。季戊四醇三烯丙基醚是最优选的。

当然还可以使用上述化合物的混合物。交联剂优选在反应介质中是可溶的。如果交联剂在反应介质中的溶解度低，则可以将它溶解在单体中或单体混合物中，或可以将它以在与反应介质混溶的溶剂中的溶解形式计量加入。特别优选的交联剂是在单体混合物中可溶的那些。

交联剂 c) 基于单体 a)-e) 的总用量以至少 0.01 重量%，优选至少 0.02 重量%，进一步优选至少 0.05 重量%，特别优选 0.1 重量且至多 10 重量%，优选至多 5 重量%，进一步优选至多 2 重量%，特别优选至多 1 重量%的量用于本发明的应用。

在本发明的特别优选实施方案中，季戊四醇三烯丙基醚的用量为 0.1-0.7 重量%，最优选为 0.3-0.6 重量%。

交联剂以重量%计的量涉及用于生产聚合物的单体 a)-e) 的混合物的量。

其他单烯属不饱和化合物 d)

根据本发明，待聚合的单体混合物还包含 0-15 重量%的至少一种包含至少一个选自任选取代的 C₅-C₃₀ 烷基、C₅-C₃₀ 链烯基、C₅-C₈ 环烷基、芳基、芳基烷基和杂芳基的基团的单烯属不饱和化合物 d1) 和/或组分 d) 的反应性前体(d2)。

化合物 d) 在适合本发明应用的聚合物中带有疏水性基团。

化合物 d1) 可以是本身疏水的单体，如(甲基)丙烯酸与脂族 C₅-C₃₀ 醇或胺的酯或酰胺，例如(甲基)丙烯酸己基酯或己基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙

烯酸正庚基酯或正庚基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正辛基酯或正辛基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正壬基酯或正壬基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正癸基酯或正癸基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正十一烷基酯或正十一烷基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯或正十二烷基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正十三烷基酯或正十三烷基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正十四烷基酯或正十四烷基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正十五烷基酯或正十五烷基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正十六烷基酯或正十六烷基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正十七烷基酯或正十七烷基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸正十八烷基酯或正十八烷基(甲基)丙烯酸酰胺和(甲基)丙烯酸正十九烷基酯或正十九烷基(甲基)丙烯酸酰胺。

化合物 d1)例如还可以为被疏水性基团取代的聚亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸酯,例如烷基取代的聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

作为 d1)合适的还有长链烯丙基醚或乙烯基醚,如 C₅-C₃₀ 烷基乙烯基醚或 C₅-C₃₀ 链烯基乙烯基醚。

作为 d1)合适的还有包含烯属不饱和基团的聚丁烯的可自由基聚合衍生物。其中优选的化合物 d1)例如为聚异丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)与(甲基)丙烯酸羟烷基酯的反应产物以及聚异丁烯基琥珀酰亚胺(PIBSA)与(甲基)丙烯酸羟烷基酯的反应产物。

WO 04/035635 第 12 页第 26 行至 27 页第 2 行详细描述了生产聚异丁烯衍生物的方法,这些衍生物随后可以通过常规反应与包含烯属不饱和基团的组分反应而得到合适的化合物 d)。这里完整参考该描述。可以反应得到合适的化合物 d)的聚丁烯衍生物例如为以商标名 Glissopal[®] 或 Kerocom[®] (均为 BASF)市售的产品。

在本发明的特别优选实施方案中,将 2-10 重量%的十八烷基乙烯基醚和/或丙烯酸二十二烷基酯和/或甲基丙烯酸硬脂基酯和/或(甲基)丙烯酸月桂基酯用作化合物 d)。

在本发明的另一特别优选实施方案中,所用化合物 d)为(甲基)丙烯酸与聚乙二醇单-C₁₆-C₂₂ 烷基醚的酯。优选的聚乙二醇单-C₁₆-C₂₂ 烷基醚每分子包含 25-80 个氧化乙烯单元。

例如, 可以使用的化合物 d) 为(甲基)丙烯酸与 Lutensol[®] AT 25、Lutensol[®] AT 50 或 Lutensol[®] AT 80 的酯。

还合适的是乙氧基化(例如用 25mol 氧化乙烯)的 C₁₆-C₁₈ 脂肪醇混合物的甲基丙烯酸酯, 例如以 PLEX[®]O-6877 或 PLEX[®]O-6954(Degussa) 市购。

在本发明范围内, 组分 d) 的反应性前体 d2) 应理解为指可以在其通过聚合引入之前或之后由合适的话类似于聚合物的反应与至少一个选自任取代的 C₅-C₃₀ 烷基、C₅-C₃₀ 链烯基、C₅-C₈ 环烷基、芳基、芳基烷基和杂芳基的基团共价连接的那些可自由基聚合单体。例如可以提到带有环氧基团的单烯属不饱和化合物。这些环氧基团例如在通过聚合引入聚合物中之后通过与 C₅-C₃₀ 烷基链的 C₅-C₃₀ 醇反应而共价连接。

其他优选的化合物 d) 选自(甲基)丙烯酸 C₁₂-C₃₀ 烷基酯和 C₁₂-C₃₀ 烷基乙烯基醚。

适合本发明应用的聚合物以共聚形式包含至多 20 重量%, 优选至多 15 重量%, 特别优选至多 10 重量%且优选至少 1 重量%, 特别优选至少 2 重量%, 尤其是至少 4 重量%的化合物 d)。

尤其对于聚合物在皮肤化妆品制剂中作为增稠剂的用途, 有利的是共聚组分 d) 的分数为至少 2 重量%, 优选至少 4 重量%。

含聚醚的化合物 f)

适合本发明应用的聚合物可以通过在基于组分 a)-e) 的量为 0-70 重量%的含聚醚的化合物 f) 存在下聚合而得到。

合适的含聚醚的化合物 f) 通常为具有聚亚烷基二醇基团的水溶性或水分散性非离子聚合物。优选聚亚烷基二醇基团的分数基于化合物 f) 的总重量为至少 40 重量%。作为含聚醚的化合物 f), 例如可以使用聚亚烷基二醇、基于聚亚烷基二醇的聚酯以及聚醚聚氨酯。

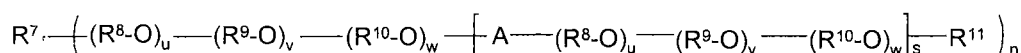
组分 f) 优选为选自基于氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯的聚氧化烯, 聚四氢呋喃和聚甘油的聚醚。取决于用于其制备的单体结构单元类型, 该含聚醚的化合物 f) 包含下列结构单元: $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-O-}$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CHOR}^a\text{-CH}_2\text{-O-}$, 其中 R^a 为 C₁-C₂₄ 烷基, 优选 C₁-C₄ 烷基。

均聚物或共聚物均合适，其中共聚物可以以无规分布或嵌段形式包含氧化烯单元。

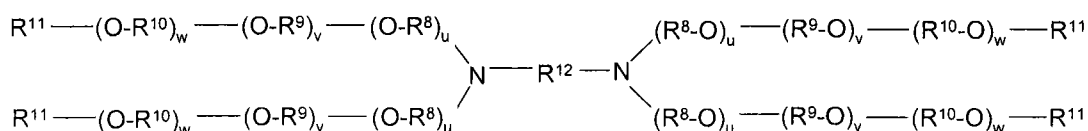
化合物 f) 可以额外具有桥连基团，其选自例如 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^b-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^b-$ 、 $-\text{NR}^c-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^b-$ ，其中 R^b 和 R^c 相互独立地为氢， C_1-C_{30} 烷基，优选 C_1-C_4 烷基，或环烷基。

优选聚醚 f) 的数均分子量 M_n 至少为 300。

优选聚醚 f) 具有通式 Va 或 Vb:



Va



Vb

其中:

R^7 为羟基、氨基、 C_1-C_{24} 烷氧基、 $\text{R}^{13}-\text{COO}-$ 、 $\text{R}^{13}-\text{NH}-\text{COO}-$ 或多元醇基团，

R^8 、 R^9 和 R^{10} 相互独立地为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CHOR}^{14}-\text{CH}_2-$ ，

R^{11} 为氢、氨基- C_1-C_6 烷基、 C_1-C_{24} 烷基、 $\text{R}^{13}-\text{C}(=\text{O})-$ 或 $\text{R}^{13}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ ，

R^{12} 为其碳链可以被 1-10 个非相邻氧原子间隔的 C_1-C_{20} 亚烷基；

R^{13} 为 C_1-C_{24} 烷基，

R^{14} 为氢、 C_1-C_{24} 烷基或 $\text{R}^{13}-\text{CO}-$ ，

A 为 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ，

B 为 $-(\text{CH}_2)_t-$ 、需要的话被取代的亚环烷基、需要的话被取代的亚杂环烷基或需要的话被取代的亚芳基，

n 为 1 或者当 R^7 为多元醇基团时为 1-8，

s 为 0-500，优选 0-100，

t 为 1-12，优选 2-6，

- u 在每种情况下相互独立地为 1-5000, 优选 1-1000,
v 在每种情况下相互独立地为 0-5000, 优选 1-1000,
w 在每种情况下相互独立地为 0-5000, 优选 1-1000。

优选的组分 f) 为式 Va 的聚醚。

基于氧化烯、四氢呋喃或甘油生产的聚醚的伯端羟基以及聚甘油的仲羟基可以是游离的或者可以用 C₁-C₂₄ 醇醚化、用 C₁-C₂₄ 羧酸酯化或者可以与异氰酸酯反应得到氨基甲酸酯。适合该目的的醇例如为脂族伯醇, 如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇, 芳族伯醇, 如苯酚、异丙基苯酚、叔丁基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚和萘酚, 脂族仲醇, 如异丙醇, 脂族叔醇, 如叔丁醇, 以及多元醇, 如二醇, 如乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和丁二醇, 还有三醇, 如甘油和三羟甲基丙烷。然而, 羟基还可以通过还原性胺化, 例如使用氢气/氨混合物在加压下交换为伯氨基, 或者可以通过与丙烯腈的氰基乙基化和氢化转化成氨基亚丙基端基。这里不仅仅可以随后通过与醇或与碱金属氢氧化物溶液、胺和羟胺反应而进行羟基端基的封端, 而且这些化合物可以用作路易斯酸, 例如三氟化硼, 还在聚合开始时用作引发剂。最后, 羟基还可以通过烷基化试剂如硫酸二甲酯反应而封端。

式 Va 和 Vb 中的烷基可以是在开头所定义的支持或未支持 C₁-C₂₄ 烷基, 其中优选 C₁-C₁₂ 烷基, 特别优选 C₁-C₆ 烷基。

聚醚的平均分子量 M_n 为至少 300 且至多 100 000, 优选为 500-50 000, 特别优选 2000-35 000, 非常特别优选 2000-10 000。

有利的是将聚四氢呋喃, 可以是线性或支持的氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和氧化异丁烯的均聚物和共聚物用作接枝基质 b)。根据本发明, 术语均聚物还意欲包括除了聚合的氧化烯单元外还包含已经用于引发环醚的聚合或用于聚合物的封端的反应性分子的那些聚合物。

优选的化合物 f) 例如为以商标名 Pluriol™、Pluronic™、Lutensol™、Pluracol™ 和 Plurafac™ (均来自 BASF), Lupranol™ (Elastogran) 或 PolyTHF® (BASF) 市购的那些含聚醚的化合物。

通常多元醇大分子单体也可以用作组分 f)。该多元醇大分子单体对熟练技术人员是已知的。具体可以参见 US 5,093,412 和 WO 05/003200 中所

公开的多元醇大分子单体，这些文献在此整体作为参考。

在本发明的优选实施方案中，聚合在含聚氧化烯的聚硅氧烷作为化合物 f) 存在下进行。

合适的含聚氧化烯的聚硅氧烷例如描述于下列说明书中(其公开在此作为参考):

DE 专利 16 94 366: 其涉及聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物，其聚硅氧烷嵌段以本身已知的方式构成且其聚氧化烯嵌段由 25-70 重量%的平均分子量为 1600-4000 且氧化乙烯含量为 20-100 重量%、其余为氧化丙烯和合适的话高级氧化烯的聚氧化烯和 30-75 重量%的平均分子量为 400-1200 且氧化乙烯含量为 65-100 重量%、其余为氧化丙烯和合适的话高级氧化烯的聚氧化烯组成。

DE-A 25 41 865: 聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物就其聚氧化烯嵌段定义为使得一个聚氧化烯嵌段的平均分子量为 900-1300 且由 30-55 重量%的氧化乙烯、其余为氧化丙烯组成，而另一聚氧化烯嵌段的平均分子量为 3800-5000 且由 30-50 重量%的氧化乙烯、其余为氧化丙烯组成。

EP-A 0 275 563: 所述嵌段共聚物包含三种不同的聚氧化烯嵌段，即包含 20-60 重量%的氧化乙烯单元且分子量为 3000-5500 的嵌段，具有 20-60 重量%的氧化乙烯且分子量为 800-2900 的另一嵌段和仅由聚氧化丙烯单元组成且分子量为 130-1200 的第三嵌段。

优选的含聚氧化烯的聚硅氧烷由 EP-A 0 670 342 描述。EP-A 0 670 342 在第 3 页第 22 行至第 4 页第 56 行描述了具有如下基团的聚硅氧烷: 1) 至少两个聚醚基团 A 和 B，其中平均分子量为 600-5500 的聚氧化烯基团 A 由 20-100 重量%氧化乙烯单元和 80-0 重量%氧化丙烯单元组成且平均分子量为 700-5000 的聚氧化烯基团 B 由 0 至 <20 重量%氧化乙烯单元和 100-80 重量%氧化丙烯单元组成，和 2) 与 Si 键合的具有 6-30 个碳原子的烃基。

特别合适的聚硅氧烷衍生物是以 INCI 名称聚二甲基硅氧烷共聚醇已知的化合物或聚硅氧烷表面活性剂，例如可以商标名 Abil[®](Goldschmidt)、Alkasil[®](Rhône-Poulenc)、Silicone Polyol 共聚物[®](Genesee)、Belsil[®](Wacker)、Silwet[®](Witco)或 Dow Corning[®](Dow Corning)得到的那

些。这些包括 CAS 号为 64365-23-7、68937-54-2、68938-54-5、68937-55-3 的化合物。

特别合适的聚硅氧烷衍生物是在 WO 99/04750 第 10 页第 24 行至第 12 页第 8 行和第 13 页第 3-34 行中所述的化合物。

WO 01/013884 第 24 页第 22 行至第 26 页第 41 行描述了其他特别优选的含聚氧化烯的聚硅氧烷。

整体参考上述说明书和来自现有技术的引用。

特别优选组分 a)-e)的混合物在基于组分 a)-e)的总量为 5-25 重量%的分子量 M_n 为至少 2000 至至多 35 000, 优选至多 10 000 的聚乙二醇和/或 5-25 重量%的(甲基)丙烯酸与聚乙二醇单- C_{16} - C_{22} 烷基醚的酯存在下的聚合。

组分 a)-e)的混合物优选在基于组分 a)-e)的总量为至多 50 重量%, 特别优选至多 40 重量%的组分 f)存在下聚合。

在本发明的另一实施方案中, 组分 a)-e)的混合物在基于组分 a)-e)的总量为 5-70 重量%, 优选 10-50 重量%, 特别优选 20-40 重量%的组分 f)存在下聚合。

其他单体 e)

适合本发明应用的聚合物需要的话可以以共聚形式包含 0-30 重量%的不同于 a)-d)的其他单烯属不饱和化合物。

优选这些其他单体 e)选自 α,β -烯属不饱和单-和二羧酸与 C_1 - C_{30} 链烷醇、 C_2 - C_{30} 链烷二醇和 C_2 - C_{30} 氨基醇的酯, α,β -烯属不饱和单-和二羧酸与 C_2 - C_{30} 二胺和具有一个伯或仲氨基的 C_2 - C_{30} 氨基醇的酰胺, α,β -烯属不饱和单羧酸的酰胺及其 N-烷基和 N,N-二烷基衍生物, 饱和单羧酸的 N-乙烯基酰胺, 乙烯醇和烯丙醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯, 乙烯基醚, α,β -烯属不饱和单-和二羧酸, 乙烯基芳烃, 卤乙烯, 偏二卤乙烯, C_1 - C_8 单烯烃, 具有至少两个共轭双键的非芳族烃及其混合物。

合适的额外单体 e)是(甲基)丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基酯、乙基丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸正辛基酯、(甲基)丙烯酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、(甲基)

丙烯酸乙基己基酯、(甲基)丙烯酸正壬基酯、(甲基)丙烯酸正癸基酯、(甲基)丙烯酸正十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸棕榈基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、(甲基)丙烯酸三十烷基酯、(甲基)丙烯酸十六碳烯基酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸亚油基酯、(甲基)丙烯酸亚麻基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯及其混合物。

合适的额外单体 e)还有 α,β -烯属不饱和单-和二羧酸与氨基醇, 优选 C_2 - C_{12} 氨基醇的酯。这些可以优选在胺氮上 C_1 - C_8 单烷基化或-二烷基化。这些酯的合适酸组分例如是丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、马来酸单丁基酯及其混合物。优选使用丙烯酸的酯、甲基丙烯酸的酯及其混合物。

合适的还有(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基甲基酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基丙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙基氨基丙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基环己基酯等。

合适的额外单体 e)还有 N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、叔丁基(甲基)丙烯酰胺、正辛基(甲基)丙烯酰胺、1,1,3,3-四甲基丁基(甲基)丙烯酰胺、乙基己基(甲基)丙烯酰胺、正壬基(甲基)丙烯酰胺、正癸基(甲基)丙烯酰胺、正十一烷基(甲基)丙烯酰胺、十三烷基(甲基)丙烯酰胺、肉豆蔻基(甲基)丙烯酰胺、十五烷基(甲基)丙烯酰胺、棕榈基(甲基)丙烯酰胺、十七烷基(甲基)丙烯酰胺、十九烷基(甲基)丙烯酰胺、二十烷基(甲基)丙烯酰胺、二十二烷基(甲基)丙烯酰胺、二十四烷基(甲基)丙烯酰胺、二十六烷基(甲基)丙烯酰胺、三十烷基(甲基)丙烯酰胺、十六碳烯基(甲基)丙烯酰胺、油基(甲基)丙烯酰胺、亚油基(甲基)丙烯酰胺、亚麻基(甲基)丙烯酰胺、硬脂基(甲基)丙烯酰胺、月桂基(甲基)丙烯酰胺及其混合物。

合适的额外单体 e)还有丙烯酸 2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙基

酯、乙基丙烯酸 2-羟基乙基酯、丙烯酸 2-羟基丙基酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙基酯、丙烯酸 3-羟基丙基酯、甲基丙烯酸 3-羟基丙基酯、丙烯酸 3-羟基丁基酯、甲基丙烯酸 3-羟基丁基酯、丙烯酸 4-羟基丁基酯、甲基丙烯酸 4-羟基丁基酯、丙烯酸 6-羟基己基酯、甲基丙烯酸 6-羟基己基酯、丙烯酸 3-羟基-2-乙基己基酯和甲基丙烯酸 3-羟基-2-乙基己基酯等。

合适的额外单体 e) 还有 N-[2-(二甲基氨基)乙基]丙烯酰胺、N-[2-(二甲基氨基)乙基]甲基丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基)丁基]丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基)丁基]甲基丙烯酰胺、N-[2-(二乙基氨基)乙基]丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基)环己基]丙烯酰胺和 N-[4-(二甲基氨基)环己基]甲基丙烯酰胺。

合适的额外单体 e) 还有丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基丙酰胺及其混合物。

合适的额外单体 e) 还有具有 3-25 个，优选 3-6 个碳原子的单烯属不饱和和单-和二羧酸，其还可以其盐或酸酐形式使用。其实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α -氯代丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、富马酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基硫酸、乙烯基磷酸、10-十一碳烯酸、4-戊烯酸、肉桂酸、3-丁烯酸、5-己烯酸、6-庚烯酸、7-辛烯酸、柠康酸、中康酸、苯乙烯磺酸、苯乙烯硫酸、丙烯酸 3-磺基丙基酯、衣康酸二(3-磺基丙基)酯、甲基丙烯酸 3-磺基丙基酯、3-烯丙氧基-2-羟基丙烷-1-磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基乙烷磺酸、丙烯酸 2-磺基乙基酯、衣康酸二(2-磺基乙基)酯、甲基丙烯酸 2-磺基乙基酯、甲基丙烯酸 3-磺基丙基酯、3-烯丙氧基-2-羟基丙烷-1-磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基乙烷-1-磺酸及其碱金属和铵盐，尤其是其钠和钾盐。

若将阴离子和/或阴离子源(anionogenic)化合物用作单体 e)，则基于组分 a)-e) 的总量共聚至多 10 重量%，优选至多 5 重量%，特别优选至多 1 重量%的这些化合物。在本发明非常特别优选的实施方案中，将至多 0.5 重量%的阴离子和/或阴离子源化合物用作单体 e)。

合适的额外单体 e) 还有乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、苯乙烯、 α -甲

基苯乙烯、邻氯苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、乙烯醇和具有 1-18 个碳原子的一元醇的醚如甲基乙烯基醚、乙烯醇与具有 1-18 个碳原子的一元羧酸的酯如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯，以及它们的混合物。

组分 e) 最优选选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酰胺及其混合物。

聚合

根据本发明，待聚合组分 a)-e) 的混合物合适的话可以在 f) 存在下借助形成自由基的引发剂聚合或通过高能辐射的作用聚合，后者也应理解为指高能电子的作用。

本发明方法优选为其中选择水不溶性引发剂 A 和 B 以使它们各自的分解温度至少为 70°C 的方法。

为了生产本发明共聚物，使用至少两种自由基引发剂，它们允许在至少两个相中基本独立的引发。这里得到具有特别低的残留单体含量的共聚物。

优选对共聚使用至少两种分解温度相差至少 10°C 的自由基引发剂。在本发明范围内，分解温度定义为 1 小时内 50% 的分子分解成自由基的温度，即半衰期为 1 小时。

在本发明的一个实施方案中，对该程序而言共聚进行直到共聚物在大于或等于较低分解温度且小于较高分解温度的温度下沉淀结束，并且在沉淀之后在大于或等于较高分解温度的温度下进行进一步反应。

在一个优选实施方案中，本发明方法包括在第一聚合温度下的第一聚合相和在高于第一聚合温度的第二聚合温度下的第二聚合相，其中对于聚合使用至少两种引发剂，其在第一聚合温度下的半衰期的不同应使这些引发剂中的至少一种在第一聚合相过程中分解成自由基且这些引发剂中的至少一种在第一聚合相过程中基本不分解成自由基，而是在第二聚合相过程中分解成自由基。优选在该程序中第二聚合相基本在共聚物沉淀之后开始。

“基本”在共聚物沉淀之后应理解为指基于共聚物的总重量，共聚物优选至少 80 重量%，更优选至少 90 重量%，尤其是至少 95 重量%以沉淀形式

存在。

引发剂的半衰期可以由熟练技术人员已知的常规方法测定，例如如出版物“高聚物用引发剂”，Akzo Nobel, No. 10737所述。优选第一聚合引发剂在第一聚合温度下的半衰期和第二聚合引发剂在第二聚合温度下的半衰期在约1分钟至3小时，特别优选5分钟至2.5小时的范围内。需要的话可以使用例如1秒钟至1分钟的更短半衰期，或长于3小时的半衰期，条件是确保在更高温度下分解的引发剂基本在第二聚合相过程中分解成自由基。

除了第一和第二聚合相外，可以在不同聚合温度下应用其他聚合相。因此，例如可以在第一聚合温度下进行第一聚合相，该第一聚合温度的选择应使得发生受控聚合(即例如同时避免温度通过反应热的不需要升高、过高的反应速率等)。然后例如可以在高于第一聚合温度但低于第二聚合温度的温度下进行后聚合，该温度的选择应使在更高温度下分解的引发剂基本不分解成自由基。在该后聚合(需要的话可以再次向其中加入在较低温度下分解的引发剂和/或在后聚合条件下分解的另一引发剂)结束之后，随后进行第二聚合相。

该方法尤其为其中引发剂A和B的分解温度相差至少 10°C ，优选至少 15°C ，进一步优选至少 20°C ，尤其至少 25°C 的方法。

在本发明范围内，水不溶是指小于10g，优选小于1g引发剂在标准条件下溶于1升水中而得到对人眼透明的溶液。

水不溶性引发剂A和B优选选自水不溶性重氮和过氧化物化合物。

适合本发明方法的引发剂A和B例如选自过氧化二苯甲酰、过氧化琥珀酰、过氧化二叔丁基、过苯甲酸叔丁基酯、过新戊酸叔丁基酯、过辛酸叔丁基酯、过氧-2-乙基己酸叔丁基酯、过马来酸叔丁基酯、过氧化苯甲酰、过氧新戊酸叔戊基酯、氢过氧化枯烯、过氧二氨基甲酸二异丙基酯、过氧化二(邻甲苯基)、过氧化二癸酰、过氧化二辛酰、过氧化二月桂酰、过氧异丁酸叔丁基酯、过乙酸叔丁基酯、过氧化二叔戊基、氢过氧化叔丁基、偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯或2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)。

自由基引发剂优选选自过氧化苯甲酰、过氧新戊酸叔戊基酯、2,2'-偶

氮二(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺)和过氧-2-乙基己酸叔丁基酯。

合适的引发剂还有 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮二[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、1-[(氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮二(N-环己基-2-甲基丙酰胺)。上述引发剂例如可以 Wako[®] 和 Trigonox[®] 品级市购。

在本发明的一个实施方案中, 优选对于进行到至少 80 重量%, 优选至少 90 重量%, 特别优选 95 重量%, 尤其是至少 99 重量%的所用单体 a)-e) 已经聚合的聚合选择分解温度比引发剂 B 低至少 10°C 的引发剂作为引发剂 A。

引发剂 B 优选用于所谓的后聚合。后聚合在至少 80 重量%, 优选至少 90 重量%, 特别优选至少 95 重量%, 尤其是至少 99 重量%的所用单体 a)-e) 已经聚合之后进行。

后聚合优选在大于进行主聚合的温度的温度下进行。

在一个实施方案中, 进行后聚合的温度比主聚合的温度高至少 5°C, 优选至少 10°C, 特别优选至少 15°C, 尤其至少 20°C。

优选用于主聚合(第一反应相)的至少一种引发剂 A 的量优选基于单体 a)-e) 的总用量为 0.001-2.0 重量%, 进一步优选 0.01-1.5 重量%, 特别优选 0.05-1.0 重量%, 尤其是 0.1-0.5 重量%。

优选用于后聚合(第二反应相)的至少一种引发剂 B 的量优选基于单体 a)-e) 的总用量为 0.001-2.5 重量%, 进一步优选 0.01-2.0 重量%, 特别优选 0.1-1.5 重量%, 尤其是 0.3-1.0 重量%。

在本发明的优选实施方案中, 引发剂 B 的量(以重量计)大于引发剂 A 的量。特别优选的是 B 的量(以重量计)为引发剂 A 的量(以重量计)的至少 1.5 倍, 进一步优选至少 2 倍, 特别优选至少 3 倍。

在优选的引发剂组合情况下, 在较低温度下分解的引发剂是过氧-2-乙基己酸叔丁基酯(CAS No. 3006-82-4; Trigonox[®] 21S)且在较高温度下分解

的引发剂选自过氧新戊酸叔丁基酯(例如 Atochem 的 Luperox[®]11 M75)、过辛酸叔丁基酯、过氧化月桂酰(LPO, CAS No. 105-74-8)或 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷(Trigonox[®]101)。

主聚合(第一反应相)在 40-200°C, 优选 50-140°C, 特别优选 70-120°C 的温度下进行。通常在大气压力下进行, 但也可以在减压或加压, 优选 1-5 巴下进行。

后聚合(第二反应相)在 50-220°C, 优选 60-150°C, 特别优选 80-130°C 的温度下进行。通常在大气压力下进行, 但也可以在减压或加压, 优选 1-5 巴下进行。

本发明方法可以通过首先初始引入一些, 例如约 10% 的包含组分 f)、溶剂、单体 a)-e) 和引发剂 A 的待聚合混合物, 将该混合物加热到聚合温度并在聚合开始之后根据聚合进程加入剩余的待聚合混合物而半连续进行。

聚合物还可以通过首先引入组分 f), 将其加热到聚合温度, 一次、分批或优选连续加入单体 a)-e) 和引发剂 A 的混合物并聚合而得到。

适于本发明方法的溶剂例如为醇类, 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, 以及二醇类, 如乙二醇、丙二醇和丁二醇, 还有二元醇的甲基或乙基醚, 二甘醇, 三甘醇, 甘油, 二噁烷, 乙酸丁酯, 乙酸乙酯和甲苯, 特别优选乙酸乙酯、乙酸丁酯及其混合物。

聚合特别优选作为沉淀聚合进行。

本发明方法优选为沉淀聚合。对于该聚合, 使用其中聚合用原料在其中可溶且所得聚合物在其中不溶的溶剂。合适的溶剂例如为芳族烃如甲苯、二甲苯、苯或脂族烃如正链烷烃、环己烷, 乙酸酯如乙酸乙酯、乙酸丁酯, 醚类如乙醚、二丙基醚、二丁基醚、甲基叔丁基醚、二甘醇二甲醚, 酮类如丙酮、甲基乙基酮和这些溶剂的混合物。例如乙酸乙酯和乙酸丁酯的混合物是特别合适的, 因为在该溶剂混合物中聚合物以可以容易分离的方式引入(沉降速率增加)并且此外在乙酸丁酯和乙酸乙酯的混合物中反应温度可以选择得高于乙酸乙酯的沸腾温度, 同时通过沸腾的乙酸乙酯进行蒸发冷却。

聚合优选在基于所有在聚合过程中存在的组分的总量小于 69 重量%的环己烷和小于 12 重量%的水存在下进行。聚合优选在小于 50 重量%，特别优选小于 40 重量%，尤其为 30-0 重量%的环己烷存在下进行。聚合优选在小于 10 重量%，特别优选小于 8 重量%，尤其为 5-0 重量%的水存在下进行。

在优选实施方案中，用于聚合的溶剂由至少 30 重量，优选至少 50 重量%，尤其是至少 70 重量%的乙酸乙酯或乙酸正丁酯或其混合物组成。

在本发明的一个实施方案中，溶剂由 80-100 重量%，优选 90-100 重量%的乙酸乙酯和/或乙酸正丁酯组成。

沉淀聚合通常在 20-150°C，优选 40-120°C，尤其是 60-100°C 的温度下进行。

沉淀聚合通常在 1-15 巴，尤其是 1-6 巴的压力下进行。

若聚合在大气压力下进行，则溶剂或溶剂混合物通过相应的沸腾温度决定了最大反应温度。然而，在加压下的聚合同样是可能的。

沉淀聚合通常可以在至多约 40 重量%的固体含量下进行。优选范围为 25-40 重量%。尤其在高固体含量的情况下，建议在保护性胶体聚合物的存在下进行聚合。合适的保护性胶体聚合物是易于溶解于所用溶剂中且不与单体反应的那些。适合作为保护性胶体的聚合物例如为马来酸与乙烯基烷基醚和/或具有 8-20 个碳原子的烯烃的共聚物或马来酸与 C₁₀-C₂₀ 醇的半酯或马来酸与 C₁₀-C₂₀ 烷基胺的单-和二酰胺的对应共聚物，以及具有 1-20 个碳原子的烷基的聚乙烯醇醚或聚乙烯基甲基、乙基、异丁基或十八烷基醚。保护性胶体聚合物的用量通常为 0.05-4 重量%(基于单体)，优选 0.1-2 重量%。通常有利的是使用两种或更多种保护性胶体聚合物的混合物。

聚合通过首先引入溶剂、组分 f)、保护性胶体聚合物和可能的话交联剂 c)，加热并通过加入引发剂和单体 a)、b)、d)和 e)(可能的话溶于相同溶剂或溶剂混合物中)进行聚合而进行。然而，还可以首先引入部分量的单体和引发剂 A(例如 10%)，加热该混合物至聚合温度并在开始反应之后根据聚合进程加入剩余的待聚合混合物。同样可以首先以部分量引入所用交联剂并与剩余组分一起加入剩余部分。在较低固体含量的情况下，还可以在

分批反应中首先引入所有进料。

在优选实施方案中，生产适合本发明应用的聚合物的聚合以进料程序进行。这里全部或部分、分批或连续、一起或以单独进料将部分或所有反应物加入反应混合物中。

例如若组分 a)-e)在某些溶剂中的溶解性显著不同，则单独进料是有利的。例如，在乙烷基咪唑作为 a)和甲基丙烯酰胺作为 b)以及其他组分 c)-e)的共聚过程中，使用单独进料的方法是有利的，因为乙烷基咪唑和甲基丙烯酰胺的溶解度显著不同。

单体和引发剂通常在 1-10 小时，优选 2-5 小时内计量加入。

在聚合物的生产过程中，合适的话还可以存在其他聚合物，如聚酰胺、聚氨酯、聚酯、烯属不饱和单体的均聚物和共聚物。该类有时也用于化妆品中的聚合物的实例是以商标名 Amerhold™、Ultrahold™、Ultrahold Strong™、Luviflex™ VBM、Luvimer™、Acronal™、Acudyne™、Stepanhold™、Lovocryl™、Versatyl™、Amphomer™或 Eastma AQ™、Luviset™ 品级、Sokalan™ 品级、Luviquat™ 品级已知的聚合物。

在后聚合步骤之后，将沉淀的聚合物与反应混合物分离，为此可以使用在常规沉淀聚合中分离聚合物的任何常规方法。该类方法是过滤、离心、蒸发溶剂或这些方法的组合。为了进一步将聚合物由未聚合的成分提纯，可以洗涤该聚合物。为此原则上可以使用适合聚合的相同溶剂。考虑到本发明的有利方法，残留单体的量与已知方法相比非常低。

若要干燥聚合物，则建议在聚合之后或在烷基化之后进行溶剂交换并使用低沸点溶剂如丙酮进行干燥。

在聚合过程中，还可以使用可以借助其控制聚合物分子量且通常称为调节剂的物质。

调节剂

单体混合物的自由基聚合可以在至少一种调节剂存在下进行。调节剂优选基于组分 a)-e)的总重量以 0.0005-5 重量%，特别优选 0.001-2.5 重量%，尤其是 0.01-1.5 重量%的用量使用。

调节剂(聚合调节剂)通常为用于具有高链转移常数的化合物的术语。

调节剂增加链转移反应速率并因此降低所得聚合物的聚合度，但不影响总反应速率。

调节剂可以区分为单官能、双官能或多官能调节剂，这取决于分子内可能导致一个或多个链转移反应的官能基团数。合适的调节剂例如由 K. C. Berger, G. Brandrup, J. Brandrup, E. H. Immergut 详细描述于 *Polymer Handbook*, 第3版, John Wiley & Sons, New York, 1989, 第 II/81-II/141 页中。

合适的调节剂例如为醛类，如甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛。

此外，还可以使用的调节剂为甲酸、其盐或酯，如甲酸铵，2,5-二苯基-1-己烯，羟基硫酸铵和羟基磷酸铵。

其他合适的调节剂是卤素化合物，例如烷基卤，如四氯甲烷、氯仿、一溴三氯甲烷、溴仿、烯丙基溴，以及苄基化合物如苄基氯或苄基溴。

其他合适的调节剂为烯丙基化合物，如烯丙醇，官能化烯丙基醚，如烯丙基乙氧基化物，烷基烯丙基醚或甘油单烯丙基醚。

作为调节剂优选使用以键合形式包含硫的化合物。

这类化合物例如为无机亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐和连二亚硫酸盐或有机硫化物、二硫化物、多硫化物、亚砷和砷。这些包括二正丁基硫醚、二正辛基硫醚、二苯基硫醚、硫二甘醇、乙硫基乙醇、二异丙基二硫化物、二正丁基二硫化物、二正己基二硫化物、二乙酰基二硫化物、二乙醇硫化物、二叔丁基三硫化物、二甲亚砷、二烷基硫醚、二烷基二硫化物和/或二芳基硫醚。

特别优选以键合形式包含硫的有机化合物。

优选用作聚合调节剂的化合物是硫醇(以 SH 基团形式包含硫的化合物)。优选的调节剂是单官能、双官能和多官能硫醇、巯基醇和/或巯基羧酸。

这些化合物的实例是巯基乙酸烯丙基酯、巯基乙酸乙酯、半胱氨酸、2-巯基乙醇、1,3-巯基丙醇、3-巯基-1,2-丙二醇、1,4-巯基丁醇、巯基乙酸、3-巯基丙酸、巯基琥珀酸、硫甘油、硫代乙酸、硫脲和烷基硫醇如正丁基硫醇、正己基硫醇或正十二烷基硫醇。

特别优选的硫醇是半胱氨酸、2-巯基乙醇、1,3-巯基丙醇、3-巯基-1,2-

丙二醇、硫甘油、硫脲。

包含两个键合形式的硫的双官能调节剂的实例是双官能硫醇，如二巯基丙烷磺酸(钠盐)、二巯基琥珀酸、二巯基-1-丙醇、二巯基乙烷、二巯基丙烷、二巯基丁烷、二巯基戊烷、二巯基己烷、乙二醇二巯基乙酸酯和丁二醇二巯基乙酸酯。

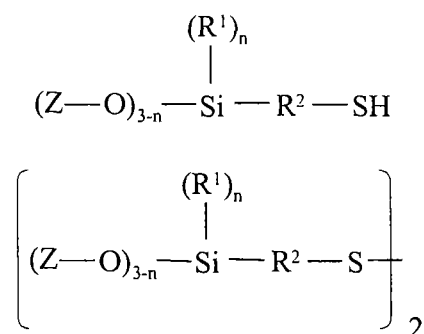
多官能调节剂的实例是包含不止两个键合形式的硫的化合物。其实例是三官能和/或四官能硫醇。

优选的三官能调节剂是三官能硫醇，如三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(4-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(5-巯基戊酸酯)、三羟甲基丙烷三(6-巯基己酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、巯基乙酸甘油酯、硫代丙酸甘油酯、硫代乙酸甘油酯、硫代丁酸甘油酯、1,1,1-丙三基三(巯基乙酸酯)、1,1,1-丙三基三(巯基丙酸酯)、1,1,1-丙三基三(巯基丁酸酯)、2-羟基甲基-2-甲基-1,3-丙二醇三(巯基乙酸酯)、2-羟基甲基-2-甲基-1,3-丙二醇三(巯基丙酸酯)、2-羟基甲基-2-甲基-1,3-丙二醇三(巯基丁酸酯)。

特别优选的三官能调节剂是巯基乙酸甘油酯、三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、2-羟基甲基-2-甲基-1,3-丙二醇三(巯基乙酸酯)。

优选的四官能硫醇是季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(2-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(4-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(5-巯基戊酸酯)、季戊四醇四(6-巯基己酸酯)。

合适的其他多官能调节剂是通过式(IVa)化合物反应形成的 Si 化合物。还适合作为多官能调节剂的是下式的 Si 化合物：



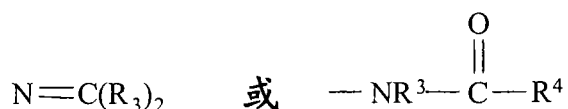
其中

n 为 0-2 的值,

R^1 为 C_1 - C_{16} 烷基或苯基,

R^2 为 C_1 - C_{18} 烷基、环己基或苯基,

Z 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 亚烷基或 C_2 - C_{18} 炔基, 其碳原子可以被非相邻氧或卤原子替换, 或为下列基团之一:



其中

R_3 为 C_1 - C_{12} 烷基, 和

R_4 为 C_1 - C_{18} 烷基。

所有上述调节剂可以单独或相互组合使用。

在本发明的一个实施方案中, 不使用调节剂。

优选根据本发明通过在组分 f) 存在下聚合组分 a)-e) 而得到的聚合物:

- a) 99.99-10 重量%的组分 a), 尤其是 N-乙烯基咪唑,
- b) 0-90 重量%的组分 b), 尤其是 N-乙烯基吡咯烷酮,
- c) 0.01-5 重量%的交联剂 c), 尤其是季戊四醇三烯丙基醚,
- d) 0-15 重量%的组分 d), 尤其是十八烷基乙烯基醚和/或甲基丙烯酸硬脂基酯,
- e) 0-30 重量%的组分 e), 尤其是甲基丙烯酸甲酯,
- f) 基于组分 a)-e) 的总和为 0-70 重量%的含聚醚的化合物 f), 尤其是聚乙二醇,

其中在该方法过程中使用至少两种不同的水不溶性引发剂 A 和 B。

进一步优选可以通过在组分 f) 存在下自由基接枝共聚组分 a)-e) 而得到的聚合物:

- a) 97.95-40 重量%的组分 a), 尤其是 N-乙烯基咪唑,
- b) 1-60 重量%的组分 b), 尤其是 N-乙烯基吡咯烷酮,
- c) 0.05-2 重量%的交联剂 c), 尤其是季戊四醇三烯丙基醚,
- d) 1-15 重量%的组分 d), 尤其是十八烷基乙烯基醚和/或甲基丙烯酸硬脂

基酯

- e) 0-20 重量%的组分 e), 尤其是甲基丙烯酸甲酯,
- f) 基于组分 a)-e)的总和为 0-50 重量%的含聚醚的化合物 f), 尤其是聚乙二醇,

其中在该方法过程中使用至少两种不同的水不溶性引发剂 A 和 B。

非常特别优选可以通过在组分 f)存在下自由基接枝共聚组分 a)-e)而得到的聚合物:

- a) 96.9-60 重量%的组分 a), 尤其是 N-乙烯基咪唑,
- b) 1-40 重量%的组分 b), 尤其是 N-乙烯基吡咯烷酮和/或甲基丙烯酰胺,
- c) 0.1-1 重量%的交联剂 c), 尤其是季戊四醇三烯丙基醚,
- d) 2-10 重量%的组分 d), 尤其是十八烷基乙烯基醚和/或甲基丙烯酸硬脂基酯和/或丙烯酸二十二烷基酯和/或(甲基)丙烯酸与聚乙二醇单-C₁₆-C₂₂烷基醚的酯和/或丙烯酸月桂基酯,
- e) 0-10 重量%的组分 e), 尤其是甲基丙烯酸甲酯,
- f) 基于组分 a)-e)的总和为 0-35 重量%的含聚醚的化合物 f), 尤其是聚乙二醇和/或聚乙二醇单-C₁₆-C₂₂烷基醚和/或聚四氢呋喃, 条件是组分 a)-e)的量加起来为 100 重量%, 其中在该方法过程中使用至少两种不同的水不溶性引发剂 A 和 B。

中和

在含水和/或含醇制剂中用作流变改性剂之前, 该聚合物可以在聚合之后并在过滤之前或之后中和。取决于单体 a)-e)的选择, 中和可能需要酸或碱。用于中和带有碱性基团的单体的中和剂是有机或无机酸。

可以提到的可能有机酸是任选取代的一元和多元脂族和芳族羧酸, 任选取代的一元和多元脂族和芳族磺酸或任选取代的一元和多元脂族和芳族膦酸, 带有酸基团的聚合物或抗坏血酸。

优选的有机酸是羟基羧酸, 即其中一个或多个氢原子被羟基替换的羧酸的衍生物。

可以提到的羟基羧酸的实例是乙醇酸、乳酸、酒石酸和柠檬酸。可以提到的优选无机酸是磷酸、亚磷酸、硫酸、亚硫酸和盐酸。

可以用于带有酸基团的单体的中和剂例如为无机碱，如碳酸钠，碱金属氢氧化物，如 NaOH 或优选 KOH，以及氨，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-羟基甲基-1,3-丙二醇，以及二胺如赖氨酸。此外还可以使用水玻璃作为中和剂，如 DE-A 103 54 015 第[0008]-[0010]段所述。还可以有利地使用 WO 03/99253 第 2 页第 5 行至第 3 页第 6 行中所述的胺作为中和剂。

改变流变性能

改变流变性能非常一般地理解为指改变材料的变形行为和流动行为。最重要的流变性能是粘度、触变性、结构粘度、震凝性和触稠性。这些术语对熟练技术人员是已知的。

粘度通常应理解为指液体的“粘性”。它源于液体中的分子间力，因此取决于内聚(分子内)和粘附(分子间)。粘度表征液体的流动行为。高粘度意味着浓稠，而低粘度意味着稀薄。

触变性通常理解为指流体在剪切后呈现更低粘度并且在静置时恢复其原有粘度的性能。

震凝性通常理解为指流体在剪切后呈现更高粘度的性能。该行为与其中粘度仅在剪切过程中更高的触稠性紧密相关。

在本发明范围内，改变流变性尤其理解为指液体粘度增加，通常也称为“增稠”。该粘度增加可以延伸至形成凝胶或固体。

含水、含醇或含水/含醇组合物

本发明进一步提供了包含至少一种可以由根据本发明的方法得到的聚合物的化妆品、皮肤病或药物制剂和组合物。

作为组合物，优选包含至少一种以 0.01-20 重量%，特别优选 0.05-10 重量%，非常特别优选 0.1-7 重量%的量使用的聚合物的含水、含醇或含水/含醇组合物。

含水组合物理解为指包含至少 40 重量%，优选至少 50 重量%，尤其是至少 60 重量%的水且同时包含小于 20 重量%的醇的组合物。

含醇组合物理解为指包含至少 40 重量%，优选 50 重量%，尤其是至

少 60 重量%的一种或多种醇且同时包含小于 20 重量%的水的组合物。

含水/含醇组合物理解为指包含至少 20 重量%的水且同时包含至少 20 重量%的醇的组合物。

本发明的优选实施方案是具有优选至少 50 重量%水和优选至多 40 重量%醇的含水/含醇组合物。

可以由本发明方法得到的聚合物的特征在于它们可以用作液相基本包含含 OH 基团的化合物的制剂的增稠剂。这些含 OH 基团的化合物基本为水和醇。

可以由本发明方法得到的聚合物适合改变含醇制剂的流变性。适合这些制剂的醇通常是所有在 STP 下为液体的醇。这些例如为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、3-甲基-1-丁醇(异戊醇)、正己醇、环己醇或二醇，如乙二醇、丙二醇和丁二醇，多元醇，如甘油、二甘醇、三甘醇，聚亚烷基二醇，如聚乙二醇，数均分子量至多为约 3000 的这些多元醇的烷基醚。

优选化妆品上可接受的醇，该醇尤其为或包含乙醇和/或异丙醇，尤其是乙醇。

可以由本发明方法得到的聚合物可以在含醇和基本无水、含水和基本无醇以及含水/含醇制剂中用作增稠剂且同时用作调理剂和定型剂。

本发明制剂的粘度优选为至少 1000mPa*s，特别优选至少 5000mPa*s，尤其是至少 10 000mPa*s 且优选至多 100 000mPa*s，特别优选至多 50 000mPa*s，尤其是至多 30 000mPa*s，使用 Brookfield DV-II+ Pro 粘度计，转子 6，20 转/分(rpm)在 25°C 下以动态粘度测定法测量，这取决于在 0.2-5.0 重量%范围内选择的聚合物浓度。

本发明的一个实施方案是化妆品制剂，尤其是含水且基本无醇的发用凝胶，其含有可由本发明方法得到的聚合物和合适的话其他成分，例如至少一种成膜和发用定型聚合物的组合。

本发明的另一实施方案是化妆品制剂，尤其是含醇且基本无水的发用凝胶，其含有可由本发明方法得到的聚合物、至少 30 重量%的 C₁-C₄ 醇和合适的话醇溶性的成膜和发用定型聚合物的组合。

与含水或含水/含醇凝胶相比,基于 C₁-C₄ 醇的(发用)凝胶可能满足对发用凝胶的其他/补充要求。例如若要制备定型凝胶,则因此还可以使用醇溶性定型聚合物。

可以由本发明方法得到的聚合物基于组合物的量优选以 0.01-20 重量%,特别优选 0.05-10 重量%,非常特别优选 0.1-7 重量%的量使用。

若使用发型固定聚合物,则优选其用量为 0.1-20 重量%,特别优选 0.5-15 重量%,非常特别优选 1-10 重量%。醇优选以 50-99 重量%,特别优选 70-98 重量%的量使用。重量%在每种情况下基于该制剂的总重量。

此时,醇溶性聚合物应理解为指在 25°C 下在至少一种具有 1-4 个碳原子的醇中至少 5 重量%可溶的那些聚合物。适合基于含醇且基本无水的发用凝胶的液态醇是在室温(20°C)下为液体且具有 1-4 个碳原子的一元或多元醇。这些尤其是通常适合化妆品目的的低级醇,如乙醇、异丙醇、甘油、乙二醇或丙二醇。特别优选具有 2-4 个碳原子的一元醇,尤其是乙醇和异丙醇。发用凝胶优选基本无水,但可以存在少量水以改善其他成分的溶解性,然而,此时醇含量显著超过水含量。基本无水是指水含量不大于 10 重量%,优选不大于 5 重量%。本发明的含醇凝胶的特征在于在定型聚合物的存在下具有良好的调理性能、高定型程度、快干性和爽快的清凉效果。

本发明制剂可以施用于湿或干发。产品适合光滑头发、烫发和卷发。

上述聚合物尤其适合生产其他化妆品和药物组合物。它们例如在这里用作身体护理用制剂中的聚合物成膜剂,包括将化妆品制剂施用于角质表面如皮肤、头发、指甲,还有口服护理制剂。它们可以一般性地使用和配制成非常宽范围的化妆品制剂并且与常规组分相容。在化妆品制剂中,适合本发明用途的聚合物可以显示特殊效果。该聚合物尤其可以用于皮肤的保湿和调理并且改进皮肤感觉。

在配制剂中,聚合物尤其用作增稠剂和调理剂。具体而言,该聚合物作为含水组合物除水外的唯一成分能够以 0.5 重量%的浓度使该组合物的粘度增加到至少 10 000mPa*s(Brookfield 粘度)并且使头发的湿可梳性与仅用水处理的头发相比增加至少 10%。

本发明的特殊优点在于在含水、含醇或含水/含醇组合物中仅使用上述

聚合物可以提供适合作为调理剂的发用凝胶(调理剂凝胶)。发用凝胶所要求的增稠效果和调理剂所要求的调理效果因此由单一成分提供。

除了适合本发明应用的聚合物外,本发明组合物优选具有至少一种选自如下的化妆品或药物上可接受的载体 B):

- i) 水,
- ii) 水溶混性有机溶剂, 优选 C_1 - C_4 链烷醇,
- iii) 油、脂肪、蜡,
- iv) 不同于 iii) 的 C_6 - C_{30} 单羧酸与一元醇、二元醇或三元醇的酯,
- v) 饱和无环和环状烃类,
- vi) 脂肪酸,
- vii) 脂肪醇和
- viii) 它们的混合物。

该组合物例如具有选自如下的油或脂肪组分 B): 低极性烃类如矿物油; 线性饱和烃类, 优选具有 8 个以上碳原子的那些如十四烷、十六烷、十八烷等; 环状烃类如十氢萘; 支化烃类; 动物和植物油; 蜡; 蜡酯; 凡士林; 酯类, 优选脂肪酸酯, 例如 C_1 - C_{24} 一元醇与 C_1 - C_{22} 一元羧酸的酯如异硬脂酸异丙基酯、肉豆蔻酸正丙基酯、肉豆蔻酸异丙基酯、棕榈酸正丙基酯、棕榈酸异丙基酯、棕榈酸二十六烷基酯、棕榈酸二十八烷基酯、棕榈酸三十烷基酯、棕榈酸三十二烷基酯、棕榈酸三十四烷基酯、硬脂酸二十六烷基酯、硬脂酸二十八烷基酯、硬脂酸三十烷基酯、硬脂酸三十二烷基酯、硬脂酸三十四烷基酯; 水杨酸酯, 例如 C_1 - C_{10} 水杨酸酯, 如水杨酸辛酯; 苯甲酸酯如苯甲酸 C_{10} - C_{15} 烷基酯、苯甲酸苄基酯; 其他化妆品酯如脂肪酸甘油三酯、丙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯、乳酸 C_{10} - C_{15} 烷基酯等及其混合物。

合适的硅油 B) 例如为线性聚二甲基硅氧烷、聚(甲基苯基硅氧烷)、环状硅氧烷及其混合物。聚二甲基硅氧烷和聚(甲基苯基硅氧烷)的数均分子量优选为约 1000-150 000g/mol。优选的环状硅氧烷具有 4-8 员环。合适的环状硅氧烷例如可以名称环状聚二甲基硅氧烷市购。

优选的油脂组分 B) 选自石蜡和石蜡油; 凡士林; 天然脂肪和油如蓖麻

油、大豆油、花生油、橄榄油、向日葵油、芝麻油、鳄梨油、可可脂、杏仁油、桃仁油、蓖麻油、鳕鱼肝油、猪油、鲸蜡、鲸蜡油、鲸油、小麦胚芽油、澳洲坚果油、月见草油、霍霍巴油；脂肪醇如月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、油醇、十六烷醇；脂肪酸如肉豆蔻酸、硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸以及与其不同的饱和、不饱和和取代脂肪酸；蜡如蜂蜡、加洛巴蜡、小烛树蜡、鲸蜡油以及上述油脂组分的混合物。

合适的化妆品和药物相容性油脂组分 B) 描述于 Karl-Heinz Schrader, *Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika* [化妆品基础和配制剂], 第 2 版, Verlag Hüthig, Heidelberg, 第 319-355 页中, 该文献引入本文供参考。

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

化妆品组合物为皮肤化妆品或发用化妆品组合物。

优选该组合物以喷雾剂、凝胶、泡沫、软膏、霜剂、乳液、悬浮液、洗剂、乳剂或糊剂的形式使用。需要的话还可以使用脂质体或微球。

该化妆品、皮肤病或药物组合物可以额外包含化妆品活性成分、皮肤病活性成分或药物活性成分和助剂。

优选该组合物包含至少一种如上所定义的适合本发明应用的聚合物、至少一种如上所定义的载体 B) 和至少一种与其不同的成分, 后者选自化妆品活性成分、乳化剂、表面活性剂、防腐剂、芳香油、其他增稠剂、发用聚合物、头发和皮肤调理剂、接枝聚合物、水溶性或水分散性含聚硅氧烷的聚合物、光保护剂、漂白剂、凝胶形成剂、护理剂、着色剂、染色剂、晒黑剂、染料、颜料、稠度调节剂、保湿剂、加脂剂、胶原蛋白、蛋白水解物、类脂、抗氧化剂、消泡剂、抗静电剂、润肤剂和软化剂。

其他增稠剂/凝胶形成剂

除了可以通过本发明方法得到的聚合物外, 化妆品、皮肤病或药物组合物还可以包含其他增稠剂/凝胶形成剂。然而, 优选不使用其他增稠剂。

其他增稠剂/凝胶形成剂优选以使得增稠剂/凝胶形成剂的总量为 0.01-10 重量%, 尤其是 0.1-5 重量% 或 0.5-3 重量% 的量存在。

额外的聚合物凝胶形成剂可以是合成均聚物或共聚物，其中至少一种单体带有至少一个酸基团，优选羧酸基团、磺酸基团或磷酸基团。

然而，它们还可以是天然聚合物，尤其是多糖，其中至少一种类型的具有至少一个酸基团的糖，例如葡糖醛酸。

合适的额外合成凝胶形成剂例如由至少一种选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸单酯、丙烯酰胺基烷基磺酸和/或甲基丙烯酰胺基烷基磺酸的单体构成。

合成凝胶形成剂例如可以为丙烯酸的交联或未交联均聚物(丙烯酸交联聚合物)，分子量例如为 2 000 000-6 000 000(对应的凝胶形成剂以商标名 Carbopol[®]市售)；丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物，分子量例如为 2 000 000-6 000 000；丙烯酸酯/硬脂基聚氧乙烯(20)醚甲基丙烯酸酯共聚物；丙烯酸或甲基丙烯酸与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚物(丙烯酸酯共聚物)；丙烯酸酯/丙烯酸 C₁₀₋₃₀ 烷基酯交联共聚物；丙烯酸酯-乙烯醇共聚物；聚苯乙烯磺酸及其混合物。

天然凝胶形成剂可以是天然或改性的天然聚合物，例如藻酸、角叉胶、羧甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、羧甲基葡聚糖、羧甲基羟丙基瓜耳甲、纤维素硫酸盐、葡聚糖硫酸盐、刺梧桐胶、黄原胶及其混合物。

合适的凝胶形成剂尤其是由至少一种通式(I) $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$ 的烯属不饱和单体形成的均聚物或共聚物，其中 R^1 选自 $\text{A}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-\text{R}^3$ 和 COOH ， A 选自 $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$ 和 CH_2O ， x 为 1-100，优选 10-50 的数， R^3 为 C_1-C_{30} 烷基，优选 C_8-C_{30} 烷基， R^2 选自 H 、 C_1-C_{30} 烷基和 CH_2-R^1 ，条件是基团 R^1 和 R^2 中至少一个包含基团 $\text{A}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-\text{R}^3$ 。合适的共聚物例如由至少一种通式(I)的烯属不饱和单体和至少一种通式(II) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)\text{COOR}^5$ 的烯属不饱和单体形成，其中 R^4 和 R^5 相互独立地选自 H 和具有 1-30 个，优选 1-12 个，特别优选 1-4 个碳原子的烷基。优选 A 选自 $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 和 CH_2O ， R^2 选自 H 和甲基或式(I)的单体为衣康酸衍生物。同样优选式(II)的单体为丙烯酸、甲基丙烯酸或其 C_1-C_4 烷基酯之一。合适的共聚物例如为丙烯酸或甲基丙烯酸/丙烯酸或甲基丙烯酸聚乙氧基烷基酯共聚物(INCI 名称：丙烯酸酯/硬脂基聚氧乙烯(20)醚甲基丙烯酸酯共聚物，丙烯酸酯/棕

桐基聚氧乙烯(25)醚丙烯酸酯共聚物), 例如以商标名 Acrysol[®]-22、Acrysol[®]ICS、Aculyn[®]-22 或 Synthalen[®] W-2000 市售, 或丙烯酸或甲基丙烯酸/聚乙氧基烯丙基醚共聚物(INCI 名称: 硬脂基聚氧乙烯(10)醚烯丙基醚丙烯酸酯共聚物), 例如以商标名 Salcare[®] SC 90 市售。

合适的凝胶形成剂例如为通式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR}^1)\text{CH}_2\text{COOR}^2$ 的衣康酸单酯和至少一种选自丙烯酸酯单体的第二类型单体构成的共聚物, 其中取代基 R^1 和 R^2 之一为氢且另一个为基团 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-\text{R}^3$; x 为 1-100, 优选 10-40, 特别优选 20 的数; R^3 为具有 8-30 个, 优选 12-20 个碳原子的烷基, 特别优选鲸蜡基或硬脂基。丙烯酸酯单体优选选自丙烯酸、甲基丙烯酸及其单酯, 尤其是在烷基中具有 1-10 个, 优选 1-4 碳原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯。合适的共聚物例如为丙烯酸或甲基丙烯酸/衣康酸聚乙氧基烷基酯共聚物(INCI 名称: 丙烯酸酯/硬脂基聚氧乙烯(20)醚衣康酸酯共聚物和丙烯酸酯/十六烷基聚氧乙烯(20)醚衣康酸酯共聚物, 丙烯酸酯/氨基丙烯酸酯/ C_{10-30} 烷基 PEG-20 衣康酸酯共聚物), 例如以名称 Structure[®] 2001、Structure[®] 3001 和 Structure[®] Plus 市售。

合适的凝胶形成剂还有由至少一种选自丙烯酰-或甲基丙烯酰胺基烷基磺酸的单体构成的均聚物或共聚物。该聚合物优选由通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{A}-\text{SO}_3\text{H}$ 的单体构成, 其中 A 为二价 C_2-C_6 烃基, 优选 C_3 -或 C_4 -烃基, 特别优选基团 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 。该单体优选与至少一种可自由基共聚的非离子单体, 尤其是乙烯基内酰胺, 特别优选乙烯基吡咯烷酮共聚。该凝胶形成剂例如具有的 INCI 名为牛磺酸丙烯酰基二甲基铵/VP 共聚物。合适的市售产品为 Aristoflex[®] AVC。此外, 非聚合物和/或非离子聚合物增稠剂如羟乙基纤维素可以作为辅助增稠剂存在于本发明组合物中。

化妆品和/或皮肤病活性成分

合适的化妆品和/或皮肤病活性成分例如为着色活性成分, 皮肤和头发着色剂, 染色剂, 晒黑剂, 漂白剂, 角蛋白硬化物质, 抗菌活性成分, 滤光活性成分, 驱虫活性成分, 充血物质, 溶角蛋白和促角蛋白物质, 去头屑活性成分, 消炎药, 角化物质, 抗氧化活性成分和作为自由基清除剂起作用的活性成分, 皮肤加湿或保湿物质, 加脂活性成分, 抗红斑狼疮或抗

过敏活性成分及其混合物。

适合使用 UV 射线没有自然或人工刺激地晒黑皮肤的人造皮肤晒黑活性成分例如为二羟基丙酮、阿脲和核桃壳提取物。合适的角蛋白硬化物质通常为也用于止汗剂中的活性成分，例如硫酸铝钾、羟基氯化铝、乳酸铝等。抗菌活性成分用于破坏微生物或抑制它们的生长并因此既用作防腐剂又用作减少体臭形成或其强度的祛臭物质。这些例如包括本领域熟练技术人员已知的常规防腐剂如对羟基苯甲酸酯、咪唑烷基脲、甲醛、山梨酸、苯甲酸、水杨酸等。这类祛臭物质例如为蓖麻醇酸锌、三氯羟基二苯醚、十一碳烯酸烷醇酰胺、柠檬酸三乙酯、氯己定等。

合适的滤光活性成分是在 UV-B 和/或 UV-A 范围内吸收 UV 射线的物质。合适的 UV 过滤剂例如为其中芳基在每种情况下可以带有至少一个优选选自羟基、烷氧基(尤其是甲氧基)、烷氧羰基(尤其是甲氧羰基和乙氧羰基)及其混合物的取代基的 2,4,6-三芳基-1,3,5-三嗪。还合适的是对氨基苯甲酸酯、肉桂酸酯、二苯甲酮类、樟脑衍生物以及防止 UV 射线的颜料如二氧化钛、滑石和氧化锌。

适用于含水组合物中的光保护剂是所有在 EP-A 1 084 696 第[0036]-[0053]段中所述的化合物，其在此全部作为参考。

可以用于本发明制剂中的所述 UV 光保护过滤剂的列举当然不用于限制。

抗菌剂

此外，抗菌剂还可以用于含水组合物中。这些通常包括所有对革兰氏阳性细菌具有特殊效果的合适防腐剂，例如三氯羟基二苯醚(2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚)、氯己定(1,1'-六亚甲基二[5-(4-氯苯基)双胍]和 TTC(3,4,4'-三氯甲酰苯胺)。市售产品是 Phenonip[®]、Euxyl[®] 400、Euxyl[®] 100 或 Euxyl[®] 500。

季铵化合物原则上同样合适，但优选用于消毒皂和洗液。

许多香料也具有抗菌性能。对革兰氏阳性细菌具有特定效力的特殊组合用于所谓的祛臭香料组合物。

大量精油或其特征性成分如丁子香油、薄荷油或百里香油也具有优异

的抗菌效力。

抗菌有效物质通常以约 0.1-0.3 重量%的浓度使用。

合适的驱虫活性成分是能够使人类避开或驱除某些动物，尤其是昆虫的化合物。这些例如包括 2-乙基-1,3-己二醇、N,N-二乙基间甲苯甲酰胺等。

刺激血液流过皮肤的合适充血物质例如为精油如偃松、熏衣草、迷迭香、刺柏果、马栗提取物、白桦叶提取物、干草花提取物、乙酸乙酯、樟脑、薄荷醇、薄荷油、迷迭香提取物、桉树油等。

合适的溶角蛋白和促角蛋白物质例如为水杨酸、巯基乙酸钙、巯基乙酸及其盐、硫等。

合适的去头屑活性成分例如为硫、硫/聚乙二醇脱水山梨醇单油酸酯、硫/蓖麻醇(ricinol)聚乙氧基化物、吡啶硫酮锌、吡啶硫酮铝等。对抗皮肤刺激的合适消炎药例如为尿囊素、没药醇、红没药醇、春黄菊提取物、泛醇等。

该化妆品、皮肤病或药物组合物可以包含至少一种其他化妆品或药物上可接受的聚合物作为化妆品和/或药物活性成分(合适的话例如也作为助剂)。

其他药物活性成分

除了已经描述的皮肤病活性成分外，可以使用选自下列应用领域的活性成分：抗生素，例如磺酰胺，抗组胺药，抗真菌剂，消炎药，抗风湿药，促进循环的试剂，类甾醇类，如类皮质激素，性激素，例如助孕剂，伤口愈合剂，如 D-泛醇。

尤其可以将下列物质用作非甾类抗炎活性成分：布洛芬，酮洛芬，吲哚美辛，双氯芬酸，水杨酸甲酯，水杨酸羟基乙基酯，依托芬那酯。

其他聚合物

优选额外包含至少一种非离子、阴离子、阳离子或两性聚合物的组合物。

合适的额外阴离子聚合物的实例是丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物及其盐；聚羧基羧酸的钠盐、水溶性或水分散性聚酯、聚氨酯和聚脲。

还优选额外包含聚氨酯作为阴离子聚合物的组合物。

在优选实施方案中，本发明制剂/组合物包含至少一种下述常规定型聚合物。

特别合适的额外聚合物是描述于 DE 4225045 A1 中的水溶性或水分散性聚氨酯，其整体在此作为参考。Luviset[®] P.U.R.(BASF)是特别合适的。

还特别优选如 DE 19807908 A1 所述的含聚硅氧烷的聚氨酯，其整体在此作为参考。Luviset[®] Si-P.U.R.(BASF)是特别合适的。

特别合适的聚合物是(甲基)丙烯酸和聚醚丙烯酸酯的共聚物，其中聚醚链由 C₈-C₃₀ 烷基封端。这些例如包括丙烯酸酯/二十二烷基聚氧乙烯(25)醚甲基丙烯酸酯共聚物，其可以名称 Aculyl[®] 由 Rohm and Haas 得到。特别合适的聚合物还有丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸的共聚物(例如 Luvimer[®] 100P)，丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的共聚物(例如 Luviumer[®] MAE)，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、巴豆酸和合适的话其他乙烯基酯的共聚物(例如 Luviset[®] 品级)，合适的话与醇反应的马来酸酐共聚物，阴离子聚硅氧烷，如羧基官能的，丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸(例如 Luviskol[®] VBM)，丙烯酸和甲基丙烯酸与疏水性单体如(甲基)丙烯酸的 C₄-C₃₀ 烷基酯、C₄-C₃₀ 烷基乙烯基酯、C₄-C₃₀ 烷基乙烯基醚和透明质酸的共聚物。阴离子聚合物的实例还有乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物，例如以名称 Resyn[®] (National Starch)和 Gafset[®] (GAF)市购，以及乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸乙烯基酯共聚物，例如可以商标 Luviflex[®] (BASF)得到。其他合适的聚合物是可以 Luviflex[®] VBM-35(BASF)得到的乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸酯三元共聚物，以及含磺酸钠的聚酰胺或含磺酸钠的聚酯。

此外，合适的阴离子聚合物例如包括 Balance[®] CR(National Starch; 丙烯酸酯共聚物)，Balance[®] 0/55(National Starch; 丙烯酸酯共聚物)，Balance[®] 47(National Starch; 辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙基酯共聚物)，Aquaflex[®] FX 64(ISP; 异丁烯/乙基马来酰亚胺/羟乙基马来酰亚胺共聚物)，Aquaflex[®] SF-40(ISP/National Starch; VP/乙烯基己内酰胺/DMAPA 丙烯酸酯共聚物)，Allianz[®] LT-120(ISP; Rohm & Haas; 丙烯酸酯/琥珀酸 C₁₋₂ 酯/羟基丙烯酸酯共聚物)，Aquarez[®]

HS(Eastman; 聚酯-1), Diaformer[®] Z-400(Clariant; 甲基丙烯酰基乙基内铵盐/甲基丙烯酸酯共聚物), Diaformer[®] Z-711(Clariant; 甲基丙烯酰基乙基 N-氧化物/甲基丙烯酸酯共聚物), Diaformer[®] Z-712(Clariant; 甲基丙烯酰基乙基 N-氧化物/甲基丙烯酸酯共聚物), Omnirez[®] 2000(ISP; 在乙醇中的聚(甲基乙烯基醚/马来酸的单乙基酯), Amphomer[®] HC(National Starch; 丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺共聚物), Amphomer[®] 28-4910(National Starch; 辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙基酯共聚物), Advantage[®] HC 37(ISP; 乙基己内酰胺/乙基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯的三元共聚物), Advantage[®] LC55 和 LC80 或 LC A 和 LC E, Advantage[®] Plus(ISP; VA/马来酸丁基酯/丙烯酸异冰片基酯共聚物), Aculyne[™] 258(Rohm & Haas; 丙烯酸酯/羟基丙烯酸酯共聚物), Luviset[®] P.U.R.(BASF, 聚氨酯-1), Luviflex[®] Silk(BASF), Eastman[®] AQ 48(Eastman), Styleze[®] CC-10(ISP; VP/DMAPA 丙烯酸酯共聚物), Styleze[®] 2000(ISP; VP/丙烯酸酯/甲基丙烯酸月桂基酯共聚物), DynamX[®](National Starch; 聚氨酯-14 AMP-丙烯酸酯共聚物), Resyn[®] XP(National Starch; 丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺共聚物), Fixomer[®] A-30(Ondeo Nalco; 聚甲基丙烯酸(和)丙烯酰胺基甲基丙烷磺酸), Fixate[®] G-100(Noveon; AMP-丙烯酸酯/甲基丙烯酸烯丙基酯共聚物)。

合适的额外聚合物还有 US 3,405,084 中所述的乙基吡咯烷酮, (甲基)丙烯酸 C₁-C₁₀ 烷基、环烷基和芳基酯以及丙烯酸的三元共聚物。合适的额外聚合物还有 EP-A-0 257 444 和 EP-A-0 480 280 中所述的乙基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸叔丁基酯和(甲基)丙烯酸的三元共聚物。合适的额外聚合物还有 DE-A-42 23 066 中所述的以共聚形式包含至少一种(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和 N-乙基吡咯烷酮和/或 N-乙基己内酰胺的共聚物。这里参考这些文献的公开内容。

合适的含羧酸基团的聚合物还有含羧酸基团的聚氨酯。

EP-A-636361 描述了具有聚硅氧烷嵌段和聚氨酯/聚脲嵌段的合适嵌段共聚物, 其含有羧酸和/或磺酸基团。合适的含聚硅氧烷的聚氨酯还描述于 WO 97/25021 和 EP-A-751 162 中。合适的聚氨酯也描述于 DE-A-42 25 045

中，其整体在此作为参考。

这些聚氨酯原则上由如下组分构成：

- i) 至少一种每分子包含两个或更多个活性氢原子的化合物，
- ii) 至少一种包含羧酸基团的二醇或其盐，和
- iii) 至少一种多异氰酸酯。

组分 i) 例如为二醇、二胺、氨基醇及其混合物。这些化合物的分子量优选为约 56-280。需要的话，至多 3mol% 的所述化合物可以被三醇或三胺替换。

可以使用的二醇 i) 例如为乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇，二-、三-、四-、五-或六甘醇及其混合物。优选使用新戊二醇和/或环己烷二甲醇。合适的氨基醇 i) 例如为 2-氨基乙醇、2-(N-甲基氨基)乙醇、3-氨基丙醇、4-氨基丁醇、1-乙基氨基丁-2-醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、4-甲基-4-氨基戊-2-醇等。合适的二胺 i) 例如为乙二胺、丙二胺、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷和 1,6-二氨基己烷和 α,ω -二氨基聚醚，其可以通过聚氧化烯与氨的胺化制备。

组分 i) 还可以是数均分子量为约 300-5000，优选约 400-4000，尤其是 500-3000 的聚合物。可以使用的聚合物 i) 例如为聚酯二醇、聚醚醇及其混合物。聚醚醇优选为聚亚烷基二醇，例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃等，氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物或氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯的嵌段共聚物，它们以无规分布或嵌段形式包含共聚的氧化烯单元。合适的聚四氢呋喃 i) 可以通过四氢呋喃在酸性催化剂如硫酸或氟代硫酸存在下的阳离子聚合制备。该生产方法对熟练技术人员是已知的。可以使用的聚酯二醇 i) 优选具有约 400-5000，优选 500-3000，尤其是 600-2000 的数均分子量。合适的聚酯二醇 i) 是所有常用于生产聚氨酯那些，尤其是基于芳族二羧酸如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠或钾等，脂族二羧酸如己二酸和琥珀酸等以及脂环族二羧酸如 1,2-、1,3-或 1,4-环己烷二甲酸的那些。合适的二醇尤其为脂族二醇，如乙二醇、丙二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、1,4-二羟甲基环己烷等。

每分子具有两个活性氢原子和至少一个羧酸基团的合适化合物 ii) 例如为二羟甲基丙酸和包含二羟甲基丙酸的混合物。

组分 iii) 是常规脂族、脂环族和/或芳族多异氰酸酯，如四亚甲基二多异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯及其异构体混合物，邻-和间苯二亚甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯及其混合物，尤其是异佛尔酮二异氰酸酯和/或二环己基甲烷二异氰酸酯。需要的话，至多 3mol% 的所述化合物可以被三异氰酸酯替换。

合适的额外聚合物还有阳离子聚合物。这些例如包括 INCI 名称为 Polyquaternium 的聚合物，例如乙烷基吡咯烷酮/N-乙烷基咪唑鎓盐共聚物 (LuviquatTM FC、LuviquatTM HM、LuviquatTM MS、LuviquatTM Care)、用硫酸二乙酯季铵化的 N-乙烷基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯共聚物 (LuviquatTM PQ 11)、N-乙烷基己内酰胺/N-乙烷基吡咯烷酮/N-乙烷基咪唑鎓盐的共聚物 (LuviquatTM Hold)；阳离子纤维素衍生物 (Polyquaternium-4 和-10)、丙烯酰胺基共聚物 (Polyquaternium-7) 和脱乙酰壳多糖。合适的阳离子(季铵化)聚合物还有 MerquatTM (基于二甲基二烯丙基氯化铵的聚合物)，GafquatTM (通过使聚乙烯基吡咯烷酮与季铵化合物反应形成的季铵聚合物)，PolymerTM JR (带有阳离子基团的羟乙基纤维素) 和基于植物的阳离子聚合物，例如瓜耳胶聚合物如来自 Rhodia 的 Jaguar® 品级。

合适的额外聚合物还有两性或两性离子聚合物，如可以名称 AmphomerTM (National Starch) 得到的辛基丙烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸叔丁基氨基乙基酯/甲基丙烯酸 2-羟基丙基酯共聚物以及例如如德国专利申请 DE 39 29 973、DE 21 50 557、DE 28 17 369 和 DE 37 08 451 所公开的两性离子聚合物。丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵/丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物及其碱金属和铵盐是优选的两性离子聚合物。其他合适的两性离子聚合物是可以名称 AmersetteTM (AMERCHOL) 市购的甲基丙烯酰乙基内铵盐/甲基丙烯酸酯共聚物以及甲基丙烯酸羟基乙基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯和丙烯酸的共聚物

(Jordapon™)。

适合作为额外聚合物的中性聚合物例如为聚乙烯基吡咯烷酮，N-乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯和/或丙酸乙烯酯的共聚物，聚硅氧烷，聚乙烯基己内酰胺和其他与N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物，聚乙烯亚胺及其盐，聚乙烯基胺及其盐，纤维素衍生物，聚天冬氨酸盐及衍生物。这些例如包括Luviflex™ Swing(聚乙酸乙烯酯和聚乙二醇的部分皂化共聚物，BASF)。

合适的聚合物还有水溶性或水分散性非离子聚合物或低聚物，如聚乙烯基己内酰胺，例如Luviskol™ Plus(BASF)，或聚乙烯基吡咯烷酮及其共聚物，尤其是与乙烯基酯如乙酸乙烯酯的共聚物，例如Luviskol™ VA 37(BASF)；聚酰胺，例如基于衣康酸和脂族二胺，例如如DE-A-43 33 238所述。

合适的聚合物还有含硅氧烷的水溶性或水分散性非离子聚合物，例如聚醚硅氧烷，如Tegopren™(Goldschmidt)或Belsil™(Wacker)。

用于皮肤清洁和护理的组合物

通过加入可以由根据本发明方法得到的聚合物，可以在某些配制剂中显著改进皮肤相容性。

可以由本发明方法得到的聚合物还可以有利地用于皮肤清洁组合物中。

皮肤清洁组合物是液体至凝胶稠度的皂，如透明皂、高级香皂、祛臭皂、乳皂、婴儿皂、皮肤保护皂、擦洗皂和合成洗涤剂、膏状皂、软香皂和洗涤膏，液体洗涤、淋浴和沐浴制剂如洗液、淋浴浴液和凝胶、泡沫浴、油浴和擦洗制剂、剃须泡沫、洗剂和霜剂。

可以由本发明方法得到的聚合物还可以用于改性用于皮肤护理和保护的化妆品组合物、指甲护理组合物或装饰性化妆品制剂的流变性。该类皮肤化妆品组合物例如为面霜、面膜、祛臭剂和其他化妆水。用于装饰性化妆品的组合物例如包括遮瑕笔、舞台化妆品、睫毛油和眼影、唇膏、眼线笔、眼线膏、腮红、脂粉和画眉笔。

此外，可以由本发明方法得到的聚合物可以用于毛孔清洁用鼻贴、抗痘组合物、驱虫剂、剃须组合物、脱毛组合物、贴身护理组合物、足部护

理组合物以及婴儿护理中。

皮肤护理组合物尤其为 W/O 或 O/W 护肤膏、日霜和晚霜、眼霜、雪花膏、抗皱霜、润肤霜、漂白霜、维生素霜、爽肤水、护理液和润肤液。

皮肤化妆品和皮肤病组合物优选基于该组合物的总重量包含 0.05-20 重量%，优选 0.1-15 重量%，非常特别优选 0.1-10 重量%的可以由本发明方法得到的聚合物。

使用可由本发明方法得到的聚合物改变流变性的光保护性试剂尤其与常规助剂(如聚乙烯基吡咯烷酮)相比具有增加 UV 吸收成分的停留时间的性能。

取决于应用领域，该组合物可以适合皮肤护理的形式施用，例如以霜剂、泡沫、凝胶、棒、摩丝、乳剂、喷雾剂(泵喷雾剂或含喷射剂的喷雾剂)或洗剂施用。

除了流变改性和调理聚合物和合适的载体外，皮肤化妆品制剂还可以包含其他常用于皮肤化妆品的活性成分和上述助剂。这些优选包括乳化剂，防腐剂，芳香油，化妆品活性成分如植三醇，维生素 A、E 和 C，视黄醇，没药醇，泛醇，光保护剂，漂白剂，着色剂，染色剂，晒黑剂，胶原蛋白，蛋白水解物，稳定剂，pH 调节剂，染料，盐，其他增稠剂，凝胶形成剂，稠度调节剂，聚硅氧烷，保湿剂，加脂剂和其他常用添加剂。

皮肤化妆品和皮肤病组合物的优选油和脂肪组分是上述矿物和合成油，例如石蜡，硅油和具有 8 个以上碳原子的脂族烃，动物和植物油如向日葵油、椰子油、鳄梨油、橄榄油，羊毛脂或蜡，脂肪酸，脂肪酸酯如 C₆-C₃₀ 脂肪酸甘油三酯，蜡酯如霍霍巴油，脂肪醇，凡士林，氢化羊毛脂和乙酰化羊毛脂及其混合物。

为了设定某些性能如改善触感、铺展性能、活性成分和助剂(如颜料)的耐水性和/或粘合，皮肤化妆品和皮肤病制剂还可以额外包含基于聚硅氧烷的调理物质。合适的聚硅氧烷化合物例如为聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚芳基烷基硅氧烷、聚醚硅氧烷和有机硅树脂。

制剂的生产

化妆品或药物或皮肤病制剂通过熟练技术人员已知的常规方法生产。

在本发明的优选实施方案中，化妆品和皮肤病制剂呈凝胶形式。

在本发明的另一优选实施方案中，化妆品和皮肤病制剂呈乳液形式，尤其是油包水(W/O)或水包油(O/W)乳液形式。

然而，还可以选择其他类型的配制剂，例如水分散体、油、油凝胶、多重乳液(例如呈 W/O/W 或 O/W/O 乳液形式)、无水软膏或软膏基质等。

乳液通过已知方法制备。除了至少一种可以由根据本发明的方法得到的聚合物外，该乳液通常包含常用成分如脂肪醇、脂肪酸酯，尤其是脂肪酸甘油三酯，脂肪酸，羊毛脂及其衍生物，天然或合成油或蜡以及在水存在下的乳化剂。对乳液类型和合适乳液的制备呈特异性的添加剂的选择例如描述于 Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika[化妆品基础和配制剂], Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 第2版, 1989, 第三部分中, 该文献充分引入本文供参考。

例如用于护肤膏等的合适乳液通常包含借助合适的乳化剂体系在油相或脂肪相中乳化的水相。

可以存在于乳液的脂肪相中的优选脂肪组分是烃油如石蜡油，鸭子尾脂腺油(purcellin oil)，全氢化角鲨烯和微晶蜡在这些油中的溶液；动物或植物油如甜杏仁油、鳄梨油、琼崖海棠油(calophyllum oil)、羊毛脂及其衍生物、蓖麻油、芝麻油、橄榄油、霍霍巴油、烛果油、深海鱼油(hoplostethus oil)；在大气压力下的蒸馏起点为约 250°C 且蒸馏终点为 410°C 的矿物油如凡士林油；饱和或不饱和脂肪酸的酯，例如肉豆蔻酸烷基酯如肉豆蔻酸的异丙基、丁基或鲸蜡基酯，硬脂酸十六烷基酯，棕榈酸乙基或异丙基酯，辛酸或癸酸甘油三酯和蓖麻醇酸鲸蜡基酯。

脂肪相还可以包含可溶于其他油中的硅油如二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷以及聚硅氧烷二醇共聚物、脂肪酸和脂肪醇。

此外，还可以使用蜡，例如加洛巴蜡、小烛树蜡、蜂蜡、微晶蜡、地蜡以及 Ca、Mg 和 Al 的油酸盐、肉豆蔻酸盐、亚油酸盐和硬脂酸盐。

此外，乳液可以呈 O/W 乳液形式。该乳液通常包含油相，将该油相稳定于水相中的乳化剂和通常呈增稠形式的水相。合适的乳化剂优选为 O/W 乳化剂如聚甘油酯、脱水山梨糖醇酯或部分酯化的甘油酯。

洗涤、淋浴和沐浴制剂

根据另一优选实施方案，可由本发明方法得到的流变改性聚合物特别有利地用于淋浴凝胶、洗发水配制剂或沐浴制剂中。

此外，该类配制剂通常包含阴离子表面活性剂作为基础表面活性剂和两性或/或非离子表面活性剂作为辅助表面活性剂。其他合适的活性成分和/或助剂通常选自类脂、芳香油、染料、有机酸、防腐剂和抗氧化剂，以及增稠剂/凝胶形成剂、皮肤调理剂和保湿剂。

这些配制剂优选基于配制剂总重量包含 2-50 重量%，优选 5-40 重量%，特别优选 8-30 重量%的表面活性剂。

在洗涤、淋浴和沐浴制剂中可以使用所有常用于身体清洁组合物中的阴离子、中性、两性或阳离子表面活性剂。

合适的阴离子表面活性剂例如为烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、N-烷酰基肌氨酸盐、酰基牛磺酸盐、酰基羟乙磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐、 α -烯烴磺酸盐，尤其是碱金属和碱土金属盐，例如钠、钾、镁、钙以及铵和三乙醇胺盐。烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸盐可以在分子中具有 1-10 个氧化乙烯或氧化丙烯单元，优选 1-3 个氧化乙烯单元。

这些例如包括月桂基硫酸钠、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。

合适的两性表面活性剂例如为烷基内铵盐、烷基酰胺基丙基内铵盐、烷基磺基内铵盐、烷基甘氨酸盐、烷基羧基甘氨酸盐、烷基两性乙酸盐或两性丙酸盐、烷基两性二乙酸盐或两性二丙酸盐。

例如可以使用椰油基二甲基磺基丙基内铵盐、月桂基内铵盐、椰油酰胺基丙基内铵盐或椰油基两性丙酸钠。

合适的非离子表面活性剂例如为脂族醇或在可以为线性或支化的烷基链中具有 6-20 个碳原子的烷基酚与氧化乙烯和/或氧化丙烯的反应产物。氧化烯的量为约 6-60mol/mol 醇。还合适的是烷基胺氧化物、单-或二烷基

链烷醇酰胺、聚乙二醇的脂肪酸酯、乙氧基化脂肪酸酰胺、烷基聚糖苷或脱水山梨糖醇醚酯。

此外，洗涤、淋浴和沐浴制剂可以包含常规阳离子表面活性剂，例如季铵化合物如鲸蜡基三甲基氯化铵。

此外，淋浴凝胶/洗发水配制剂可以包含增稠剂，例如氯化钠、PEG-55、丙二醇油酸酯、PEG-120 甲基葡萄糖二油酸酯及其他，还有防腐剂、其他活性成分以及助剂和水。

头发处理组合物

本发明的特别优选实施方案是头发处理组合物，尤其是已经如上所述的增稠的制剂和发用凝胶。

本发明的头发处理组合物优选基于该组合物的总重量以 0.01-20 重量%，特别优选 0.05-10 重量，非常特别优选 0.1-7 重量%的量包含至少一种可以由根据本发明的方法得到的聚合物。

正如已经详细描述的那样，本发明的头发处理组合物优选呈发用凝胶形式。

然而，它们还可以呈发用摩丝、洗发剂、发胶、发用泡沫、护发素(end fluid)、长效卷发中和剂、染发剂和漂白或焗油处理剂形式。

取决于应用领域，该发用化妆品制剂可以作为凝胶、凝胶喷雾剂、(气溶胶)喷雾剂、(气溶胶)泡沫、霜剂、洗剂或蜡形式施用。

这里发胶包括气溶胶喷雾剂和不含喷射气体的泵喷雾剂。发用泡沫包括气溶胶泡沫和不含喷射气体的泵送泡沫。发胶和发用泡沫优选主要或仅包含水溶性或水分散性组分。若用于本发明发胶和发用泡沫中的化合物是水分散性的，则它们可以粒径通常为 1-350m，优选 1-250nm 的含水微分散体形式使用。这些制剂的固体含量通常为约 0.5-20 重量%。这些微分散体通常不要求乳化剂或表面活性剂来进行其稳定化。

在本发明的一个实施方案中，本发明组合物包含的挥发性有机组分(VOC)的含量为至多 80 重量%，特别优选至多 55 重量%。

本发明的发用化妆品制剂/组合物在一个实施方案中包含：

- i. 0.05-10 重量%至少一种可以由根据本发明的方法得到的聚合物，

- ii. 20-99.95 重量%水和/或醇,
- iii. 0-50 重量%至少一种喷射气体,
- iv. 0-5 重量%至少一种乳化剂,
- v. 至多 25 重量%的其他成分。

其他成分应理解为指常用于化妆品中的添加剂,例如喷射剂、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以是阴离子、阳离子、两性或中性。其他常用成分还可以为例如防腐剂、芳香油、不透明剂、活性成分、UV 过滤剂、护理物质如泛醇、胶原蛋白、维生素、蛋白水解物、 α -和 β -羟基羧酸、蛋白水解物、稳定剂、pH 调节剂、染料、粘度调节剂、凝胶形成剂、染料、盐、保湿剂、加脂剂、络合剂和其他常用添加剂。

所有上述适合化妆品组合物的成分合适的话还可以用于发用化妆品组合物。这些还包括所有在化妆品中已知的常规和上述定型、固定和调理剂聚合物。

为了设定某些性能,制剂还可以额外包含基于聚硅氧烷化合物的其他调理物质。合适的聚硅氧烷化合物例如为聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚芳基烷基硅氧烷、聚醚硅氧烷、有机硅树脂或聚二甲基硅氧烷共聚醇(CTFA)和氨基官能聚硅氧烷化合物如氨基封端的聚二甲基硅氧烷(CTFA)。

可以使用的乳化剂是所有常用于发用泡沫中的乳化剂。合适的乳化剂可以是非离子、阳离子或阴离子的或两性的。

特别适合气溶胶泡沫的喷射剂是二甲基醚和合适的话卤代的烃如丙烷、丁烷、戊烷或 HFC-152 a 的混合物。喷射剂的定量比在这里取决于其他溶剂和所需应用而变化。

非离子乳化剂(INCI 命名法)的实例是月桂基聚氧乙烯醚,例如月桂基聚氧乙烯(4)醚;十六烷基聚氧乙烯醚,例如十六烷基乙二醇醚,聚乙二醇鲸蜡基醚;十六/十八醇聚氧乙烯醚,例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,脂肪酸乳酰酯,烷基聚糖苷。

阳离子乳化剂的实例是鲸蜡基二甲基-2-羟基乙基磷酸二氢铵、鲸蜡基

三甲基氯化铵、鲸蜡基三甲基溴化铵、椰油基三甲基铵甲基硫酸盐、Quaternium-1-x(INCI)。

阴离子乳化剂例如可以选自烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、N-烷酰基肌氨酸盐、酰基牛磺酸盐、酰基羟乙磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐、 α -烯烃磺酸盐，尤其是碱金属和碱土金属盐，例如钠、钾、镁、钙以及铵和三乙醇胺盐。烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸盐可以在分子中具有 1-10 个氧化乙烯或氧化丙烯单元，优选具有 1-3 个氧化乙烯单元。

根据本发明，该聚合物还可以在洗发剂中用作增稠剂。优选的洗发剂配制剂包含：

- i. 0.05-10 重量%至少一种适合本发明应用的聚合物，
- ii. 25-94.95 重量%水，
- iii. 5-50 重量%表面活性剂，
- iv. 0-5 重量%的其他调理剂，
- v. 0-10 重量%其他化妆品成分。

包含共聚的甲基丙烯酰胺作为组分 b) 的聚合物尤其适合用作洗发剂和其他含表面活性剂的组合物的增稠剂。

所有常用于洗发剂中的阴离子、中性、两性或阳离子表面活性剂均可以用于洗发剂配制剂中。

合适的阴离子表面活性剂例如为烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、N-烷酰基肌氨酸盐、酰基牛磺酸盐、酰基羟乙磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐、 α -烯烃磺酸盐，尤其是碱金属和碱土金属盐，例如钠、钾、镁、钙以及铵和三乙醇胺盐。烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸盐可以在分子中具有 1-10 个氧化乙烯或氧化丙烯单元，优选 1-3 个氧化乙烯单元。

例如月桂基硫酸钠、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是合适的。

合适的两性表面活性剂例如为烷基内铵盐、烷基酰胺基丙基内铵盐、烷基磺基内铵盐、烷基甘氨酸盐、烷基羧基甘氨酸盐、烷基两性乙酸盐或两性丙酸盐、烷基两性二乙酸盐或两性二丙酸盐。

例如可以使用椰油基二甲基磺基丙基内铵盐、月桂基内铵盐、椰油酰胺基丙基内铵盐或椰油基两性丙酸钠。

合适的非离子表面活性剂例如为脂族醇或在可以为线性或支化的烷基链中具有 6-20 个碳原子的烷基酚与氧化乙烯和/或氧化丙烯的反应产物。氧化烯的量为约 6-60mol/mol 醇。还合适的是烷基胺氧化物、单-或二烷基链烷醇酰胺、聚乙二醇的脂肪酸酯、乙氧基化脂肪酸酰胺、烷基聚糖苷或脱水山梨糖醇醚酯。

此外，洗发剂配制剂可以包含常规阳离子表面活性剂，例如季铵化合物如鲸蜡基三甲基氯化铵。

在洗发剂配制剂中，为了实现一定效果，除了本身也适合作为调理剂的本发明聚合物外还可以使用其他常规调理剂。这些例如包括 INCI 名称为 Polyquaternium 的上述阳离子聚合物，尤其是乙烯基吡咯烷酮/N-乙烯基咪唑鎓盐共聚物(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/甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯共聚物(Luviquat[®] PQ 11)、N-乙烯基己内酰胺/N-乙烯基吡咯烷酮/N-乙烯基咪唑鎓盐的共聚物(Luviquat[®] Hold)；阳离子纤维素衍生物(Polyquaternium-4 和-10)、丙烯酰胺基共聚物(Polyquaternium-7)。此外，可以使用蛋白水解物，还有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、聚醚硅氧烷或有机硅树脂。其他合适的聚硅氧烷化合物是二甲基聚硅氧烷共聚多元醇(CTFA)和氨基官能的聚硅氧烷化合物，如氨基二甲基聚硅氧烷(CTFA)。此外，也可以使用阳离子瓜耳胶衍生物，如瓜耳胶羟丙基三甲基氯化铵(INCI)。

根据本发明适合定型凝胶的制剂例如可以具有下列组成：

- i. 0.1-10 重量%的至少一种适合本发明应用的聚合物，
- ii. 80-99.9 重量%的水和/或醇，

iii. 0-20 重量%的其他成分。

若要设定凝胶的特殊流变性能或其他应用性能，则适合本发明应用的聚合物作为凝胶形成剂的用途是特别有利的。考虑到适合本发明应用的聚合物与其他化妆品上常用的凝胶形成剂的优异相容性，这些凝胶形成剂也可以组合使用。

在本发明的一个实施方案中，在一个相中根据本发明增稠的制剂或化妆品凝胶优选至少 20 重量%，特别优选至少 40 重量%，尤其是至少 50 重量%的水和优选至多 40 重量%的醇配制。可以存在的醇是已经如上所述且通常用于化妆品目的的具有 1-4 个碳原子的低级一元醇，例如乙醇和异丙醇。

在优选实施方案中，尤其是为了改善被处理头发的光泽，凝胶以 0.1-15 重量%，优选 1-10 重量%的量包含多元醇，优选具有 2-6 个碳原子和 2-6 个羟基的那些。特别优选甘油、乙二醇和丙二醇，尤其是 1,2-丙二醇和山梨醇。为了改善光泽，还可以使用硅油，尤其是聚二甲基硅氧烷(二甲基聚硅氧烷)和芳基取代的聚二甲基硅氧烷(例如苯基三甲基聚硅氧烷)。

颜料

在特殊实施方案中，本发明的凝胶适合同时调理和暂时头发着色且额外包含至少一种暂时着色头发的颜料。

暂时着色头发应理解为指持续到下次洗发且可以通过用常规洗发剂洗发而再次除去的人发颜色改变。颜料优选以 0.01-25 重量%，特别优选 5-15 重量%的量存在。颜料优选不为纳米颜料，而是微颜料。优选的粒度为 1-200 μm ，尤其是 3-150 μm ，特别优选 10-100 μm 。

颜料是基本不溶于施用介质中且可以是无机或有机的着色剂。无机-有机混合颜料也是可能的。优选无机颜料。无机颜料的优点是它们的优异耐光性、耐气候性和耐温度性。无机颜料可以是天然的，例如由白垩、赭石、棕土、绿土、烧赭石或石墨生产。颜料可以是白色颜料，如二氧化钛或氧化锌，黑色颜料，如氧化铁黑，有色颜料，如群青或氧化铁红，光泽颜料，金属效应颜料，珠光颜料以及荧光或磷光颜料，其中优选至少一种颜料为有色非白颜料。合适的是金属氧化物、氢氧化物和水合氧化物，混

合相颜料, 含硫硅酸盐, 金属硫化物, 配合金属氰化物, 金属硫酸盐、铬酸盐和钼酸盐, 以及金属本身(青铜颜料)。二氧化钛(CI 77891)、氧化铁黑(CI 77499)、氧化铁黄(CI 77492)、氧化铁红和棕(CI 77491)、锰紫(CI 77742)、群青(磺基硅酸钠铝, CI 77007, 颜料蓝 29)、水合氧化铬(CI 77289)、铁蓝(亚铁氰化铁, CI 77510)、胭脂红(胭脂虫红)是尤其合适的。

特别优选基于用金属氧化物或金属氧氯化物, 如二氧化钛或氧氯化铋和合适的话其他赋予颜色的物质如铁氧化物、铁蓝、群青、胭脂红等涂敷的云母且其中颜色可以通过改变层厚而确定的颜料。该类颜料例如以商标 Rona[®]、Colorona[®]、Dichrona[®]和 Timiron[®](德国 Merck)销售。

有机颜料例如为天然颜料乌贼染料、藤黄、骨碳、卡塞尔棕、靛蓝、叶绿素和其他植物颜料。合成有机颜料例如为偶氮颜料、蒽醌类、靛青类、二噁嗪、喹吡啶酮、酞菁、异吲哚啉酮、茈和茈酮, 金属配合物、碱性蓝和二酮基吡咯并吡咯颜料。

本发明进一步提供了包含至少一种适合本发明应用的聚合物和至少一种其他聚合物, 尤其是以共聚形式包含 N-乙烯基内酰胺的聚合物的含水组合物。

优选的共聚 N-乙烯基内酰胺为未取代的 N-乙烯基内酰胺和可能具有例如一个或多个 C₁-C₆ 烷基取代基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等的 N-乙烯基内酰胺衍生物。这些例如包括 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基哌啶酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基-5-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-5-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-6-甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-6-乙基-2-哌啶酮、N-乙烯基-7-甲基-2-己内酰胺、N-乙烯基-7-乙基-2-己内酰胺等及其混合物。含水组合物特别优选包含至少一种适合本发明应用的聚合物和聚乙烯基吡咯烷酮。这里特别合适的是 K 值为至少 30, 优选至少 60, 特别优选至少 90 的聚乙烯基吡咯烷酮。该类聚乙烯基吡咯烷酮例如可以商标名 Luviskol[™](BASF)市购。该类组合物甚至在本发明聚合物和以共聚形式包含 N-乙烯基内酰胺(尤其是聚乙烯基吡咯烷酮)的聚合物的总浓度为约 0.5-10 重量%, 优选 1-5 重量%下, 尤其是作为凝胶, 也显示出非常好的性能, 如含水组合物的高粘度和透明度, 以及在应用于头发

上的情况下非常好的定型。

存在形式

有利的是本发明化妆品组合物在合适的容器如管、小盒、罐、瓶或挤瓶中储存并由这些容器使用。因此，包含本发明组合物的管、小盒、罐、瓶或挤瓶也是按照本发明。

根据本发明有利的是将本发明化妆品制剂储存在罐、小盒、瓶、挤瓶、泵喷雾罐或气溶胶罐中并由其使用。因此，包含本发明制剂的瓶、挤瓶、泵喷雾罐或气溶胶罐也是按照本发明。

本发明制剂有利地用于护理毛发，尤其是头发。

本发明化妆品制剂作为洗发剂和/或发用调理剂，即作为调理头发的组合物的用途同样也是按照本发明。

药物制剂

药物制剂的优选聚合物包含 N-乙烯基内酰胺，尤其是 N-乙烯基咪唑，其还可以以季铵化形式存在，其中季铵化尤其用甲基进行。

此外，局部制剂可以常规量包含常规助剂。

合适的助剂例如为表面活性剂。合适的表面活性剂例如为聚烷氧基化脱水山梨糖醇酸酯、聚烷氧基化蓖麻油或聚烷氧基化氢化蓖麻油，例如 Cremophor[®] 品级，如 Cremophor RH 40。

药物制剂通常基本为含水体系。然而，这些制剂此外还可以包含有机溶剂如乙醇、异丙醇、丙二醇、聚丙二醇或甘油。

实施例

下列实施例用于详细说明本发明，但不限制本发明。

通过本发明方法生产聚合物

在带有氮气入口、回流冷凝器和计量装置的搅拌反应器中将初始进料在氮气下加热到约 100°C。然后在约 2 小时内加入进料 1 和 1/3 的进料 2。然后在约 2 小时内计量加入剩余 2/3 的进料 2。使该混合物在约 100°C 进一步聚合约 2 小时。然后将该混合物加热到约 120°C 并在约 1 小时内计量加入进料 3。然后使该混合物进一步后反应约 6 小时，以实现最低可能含量的残留单体。将该混合物冷却到约 60°C 并减压。

缓慢加入所需量的 MeCl，然后将该混合物再次加热到约 100°C 并在搅拌下反应约 2 小时。然后将该混合物冷却至室温并将该装置减压。然后用氮气冲洗该装置至少 1 小时。该混合物的固体含量通常为 25-30 重量%。

将产物过滤，用乙酸乙酯洗涤并在约 100°C 下真空干燥，从而在每种情况下得到细碎的白色粉末。

下表说明通过本发明方法生产且满足对其设置的要求的聚合物。

除非另有说明，定量数据以克[g]表示，定量比以重量比(w/w)表示。

实施例：

所用缩写：

SMA: 甲基丙烯酸硬脂基酯

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

MAM: 甲基丙烯酰胺

n-EtAc: 乙酸乙酯

MeCl: 甲基氯

n-BuAc: 乙酸正丁酯

PEG: 聚乙二醇

VI: N-乙烯基咪唑

QVI: N-乙烯基咪唑鎓甲基氯化物(用甲基氯季铵化的 VI)

VP: N-乙烯基吡咯烷酮

VFA: N-乙烯基甲酰胺

V-Cap: N-乙烯基己内酰胺

AS: 丙烯酸

PETAE: 季戊四醇三烯丙基醚

实施例号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
初始进料													
n-EtAc[g]	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750
组分 c) PETAE[g]	338	338	-	338	-	-	-	-	-	-	-	-	338
部分进料 2[g]	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
进料 1													
n-EtAc[g]	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750
b)(VP[g])	60	-	60	75	75	120	37.5	45	150	45	52.5	45	45
a)(VI[g])	675	735	675	675	675	1080	675	690	585	690	675	690	690
d)(SMA[g])	15	15	15	-	-	-	-	-	15	15	-	-	-
e)(MMA[g])	-	-	-	-	-	-	37.5	15	-	-	22.5	15	15
c)(PETAE[g])	-	-	338	-	45	7.29	3.38	3.38	3.38	3.38	3.38	3.38	-
进料 2													
n-EtAc[g]	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732
引发剂 1	135	135	135	135	135	2.16	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.2	1.35
进料 3													
n-EtAc[g]	214	214	214	214	214	214	214	214	214	214	214	214	214
引发剂 2	6.30	6.30	6.30	6.30	6.30	10.08	6.30	6.30	6.30	6.30	6.30	6.30	6.30
进料 4 n-EtAc	562.5	562.5	562.5	562.5	562.5	562.5	562.5	562.5	562.5	562.5	562.5	562.5	562.5
MeCl	287	287	287	287	287	460	287	287	287	287	287	287	287
Visco 1	28000	22000	23000	26000	22400	23100	25000	28000	23200	23500	24100	25300	28200
Visco 0.5	15010	12900	14000	15300	14200	13800	14800	14300	12600	13200	13700	14700	16050
季铵化程度	61	59	60	62	61	59	62	60	71	63	58	62	61

实施例号	14	15	16
初始进料			
n-EtAc[g]	750	750	750
组分 c) PETAE[g]	3.38	3.38	-
部分进料 2[g]	40	40	40
进料 1			
n-EtAc[g]	750	750	750
组分 b) VP[g]	60	60	90
组分 a) VI[g]	675	675	600
b)(MAM[g])	-	-	30
d)(SMA[g])	15	15	
e)(MMA[g])	-	-	30
c)(PETAE[g])	-	-	3.38
进料 2			
n-EtAc[g]	732	732	732
引发剂 1	1.2	1.35	1.35
进料 3			
n-EtAc[g]	214	214	214
引发剂 2	6.30	6.30	6.30
进料 4 n-EtAc	-	-	562.5
MeCl	287	287	287
Visco 1	28200	27600	25000
Visco 0.5	15200	15100	14500
季铵化程度	61	59	70

引发剂 1: 过辛酸叔丁基酯(Trigonox[®] 21 S, 过氧-2-乙基己酸叔丁基酯, CAS No. 3006-82-4)

引发剂 2: 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷(Trigonox[®] 101, CAS No. 78-63-7)

** 粘度: 数值以 Pa*s 表示;

** Visco 1: 浓度为 1 重量%的烷基化聚合物的水溶液粘度

** Visco 0.5: 浓度为 0.5 重量%的烷基化聚合物的水溶液粘度

聚合物 1-16 的溶液粘度使用 Brookfield DV-II+ Pro 粘度计在常规条件下使用转子 6 在 20rpm 下在常规 250ml 烧杯中测定。

在本发明的优选方法(聚合和烷基化直接相继进行)之后, 将所有聚合物过滤、洗涤和干燥。

与应用相关的测试

对上述聚合物进行下列与应用相关的测试:

粘度:

凝胶的粘度使用 Brookfield DV-II+ Pro 粘度计在常规条件下使用转子 6 在 20rpm 下在常规 250ml 烧杯中测定。

凝胶结构:

使用扁平刮刀在玻璃板上铺展 1mm 厚的凝胶膜。然后根据下列等级评价凝胶膜的表面性质: 1=完全光滑和均匀, 2=基本光滑和均匀, 可见轻微的表面结构, 3=斑痕膜, 可见显著的表面结构, 4=多砂, 高度结构化
透明度:

将直径为约 8cm 的 250ml 烧杯无气泡地填充凝胶。通过对着黑色背景与包含 0.2 重量% Carbopol® Ultrez 21 和 3 重量% Luviset® Clear 的对比凝胶相比较而评价透明度。

定型(手工试验):

将一绺头发(高加索人发, 未漂白, 直径 5mm)用发用凝胶处理并均匀形成圆形(凝胶施用量: 1g)。在 20°C 和 65% 相对大气湿度下干燥 24 小时后, 通过在拇指、食指和中指之间弯曲该绺头发评价该发用凝胶的定型效果。

洗掉能力:

将用类似于定型测定的聚合物处理的一绺头发在约 37°C 的热 Texapon® NSO 溶液(6ml Texapon® NSO(28 重量%))在 1 升温水中)中通过浸渍和挤压 5 次而洗涤约 15 秒。然后将该绺头发漂洗直到干净并再次以相同方式处理。然后在滤纸上充分挤压该绺头发并留下干燥过夜。将干燥的该绺头发辊压并肉眼和感觉(手工试验)分析残留物。

包含本发明增稠剂和 3% Luviskol® K90 的发用凝胶:

实施例	聚合物浓度 粘度[mPas]/pH	透明度	结构	洗掉能力/感觉	定型
1	0.5 重量% 21800/7.4	轻度浑浊	2	仍然良好/非常软	良好
2	0.5 重量%	几乎透明	2	仍然良好/非常软	良好

	23050/7.1				
3	0.5 重量% 18750/7.4	轻度浑浊	2	仍然良好/非常软	良好
4	0.5 重量% 22900/7.3	几乎透明	2-3	仍然良好/非常软	良好
5	0.5 重量% 16700/7.2	几乎透明	2	仍然良好/非常软	非常好 good
6	0.5 重量% 23000/7.4	轻度浑浊	2	仍然良好/非常软	良好
7	0.5 重量% 17060/7.4	透明	2	仍然良好/非常软	良好
8	0.5 重量% 18660/7.2	透明	2	仍然良好/非常软	良好
9	0.5 重量% 17620/7.2	浑浊	1-2	仍然良好/非常软	良好
10	0.5 重量% 15100/ 6.94	透明, 泛黄	2-3	仍然良好/非常软	非常好
11	0.5 重量% 13080/ 7.29	透明, 泛黄	2-3	仍然良好	非常好
12	0.5 重量% 17900/7.0	几乎透明	2-3	仍然良好	良好
13	0.5 重量% 18700/7.2	几乎透明	3	仍然良好	良好
14	0.5 重量% 15120/7.0	几乎透明	1-2	仍然良好	非常好
15	0.5 重量% 21100/7.4	几乎透明	2-3	仍然良好/非常软	良好
16	0.5 重量% 19600/7.2	几乎透明 透明	2-3	仍然良好/非常软	仍然良好