

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 7/48 A61K 7/08

A61K 7/06 A61K 7/02

A61K 7/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194266.5

[45] 授权公告日 2002 年 12 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1096846C

[22] 申请日 1996.5.15 [21] 申请号 96194266.5

[30] 优先权

[32] 1995.5.29 [33] FR [31] 95/06321

[86] 国际申请 PCT/FR96/00738 1996.5.15

[87] 国际公布 WO96/38128 法 1996.12.5

[85] 进入国家阶段日期 1997.11.28

[73] 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 V·劳利尔 M·梅尔鸟尔 G·加班

K·霍尔兹

[56] 参考文献

EP0486344A1 1992.5.20 A61K7/48

EP0544349A1 1993.6.2 A23L1/275

EP0605284A1 1994.7.6 A61K7/02

WO9208759A1 1992.5.29 C08L3/02

审查员 王晓浒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 含膨化热塑性中空微粒的淀粉基固体组合物及其局部应用

[57] 摘要

本发明涉及其基质由富含淀粉的产品形成的多孔性网络组成的膨化固体组合物,它包含烯基的不饱和单体或所述单体混合物的均聚物或共聚物的至少某些膨化热塑中空微粒。这些组合物构成新型制剂,用于化妆或治疗皮肤病。这些组合物或者采用膨化柱状、粒状、叶片状或鳞片状形式,或者是粉末形式。当压成粉末状时,它们也可以再水化后用作化妆或保健组合物,或者直接应用。

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

1. 其基质由含淀粉产物形成的多孔性网络组成的膨化固体组合物，它至少包含由选自甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯、偏氯乙烯、丙烯腈、苯乙烯及其衍生物的含烯基的不饱和单体或所述单体的混合物形成的均聚物或共聚物的膨化热塑中空微粒，该热塑中空微粒是包含 0~60%衍生自偏氯乙烯的单元、20~90%衍生自丙烯腈的单元和 0~50%由丙烯酸或苯乙烯单体衍生的单元的膨化共聚物微粒，各组分重量百分比之和等于 100，热塑中空微粒的重量相当于组合物总量的 2~30%，淀粉基多孔性网络组成的基质占组合物总重的 70~98%。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于该热塑中空微粒是丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯均聚物或共聚物的微粒、苯乙烯与丙烯腈共聚物微粒或者是偏氯乙烯与丙烯腈或氯乙烯共聚物微粒。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于该膨化热塑中空微粒是偏氯乙烯与丙烯腈的膨化共聚物或偏氯乙烯，丙烯腈与甲基丙烯酸甲酯的膨化三元共聚物的中空微粒。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的组合物，其特征在于该微粒的粒径为 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的组合物，其特征在于该热塑中空微粒密度范围为 $15 \sim 200\text{kg}/\text{cm}^3$ 。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的组合物，其特征在于该含淀粉的产品选自于谷类或土豆粉、纯淀粉、对直链淀粉/支链淀粉的比率进行改性的淀粉、交联淀粉和用官能团改性的淀粉。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的组合物，其中水含量低于组合物总重的 5%。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的组合物，其特征在于它还包
括一种脂相。

9. 根据权利要求 8 的组合物，其中该脂相包含动物、植物、矿

物或合成的油和/或蜡中的一种或混合物。

10. 权利要求 1 至 9 中任一项的组合物，其特征在于它含有选自如下的添加剂：颜料、矿物填料或有机填料、表面活性剂、脂溶性活性剂、常用于化妆品的脂溶性添加剂、抗氧化剂、自由基清除剂、
5 水合剂、润湿剂和防晒剂。

11. 如权利要求 1 至 10 中任一项所定义的组合物的制备方法，其特征在于该组合物由含淀粉的产品、聚合物或共聚物的中空微粒及其它可能的组份在水存在下通过在双螺杆挤出机中混合，以揉压、
膨胀和挤出得到。

10 12. 根据权利要求 11 的方法，其特征在于初始物料是在室温下由双螺杆挤出机的入口加入到加料区，然后在挤出机的各区揉压，挤出机温度保持在 100℃ 以下；得到的物质送到挤出机的出口由一喷嘴挤出并在那里得到膨胀；然后挤出产品可任选地根据标准干燥程序干燥。

15 13. 根据权利要求 12 的方法，其特征在于揉压区加热到 60~80℃。

14. 根据权利要求 1 至 10 中任一项的组合物作为化妆品的用途。

15. 根据权利要求 1 至 10 中任一项的组合物作为皮肤、粘膜、
头皮或头发的养护/或保健的产品的用途。

20

含膨化热塑性中空微粒的 淀粉基固体组合物及其局部应用

5 本发明涉及其基质由淀粉基多孔网络组成且含膨化热塑中空微粒的膨化固体组合物及其局部应用。

在食品工业中人们已经熟知由一台或多台单螺杆或双螺杆挤出机挤出得到的基于淀粉和食品成份的膨化产品，尤其是开胃小吃、炸土豆片、玉米片、谷类制早餐食品和饼干。

10 申请人意外地发现了用于美容和治疗皮肤病的新型药剂形式，即膨化固体组合物形式，其基质由富含淀粉的产物制备的多孔网络组成，且有含烯基不饱和单体或该单体混合物的均聚物或共聚物的膨化热塑中空微粒。

而且，申请人发现本发明的组合物出乎意料地可在低于 100 °C 的温度下由挤出/膨胀得到，因此可含热敏的或 100 °C 以上不稳定的美容用或治疗皮肤病用的物质。

15 根据本发明的组合物本身可构成新型化妆产品，如脸粉、眼影或腮红，或构成诸如干洗发粉的新型保健产品或诸如卸妆品的新型养护产品。它们外观上为膨化柱状、丸状，叶片状或鳞片状，可以包含足够量的填料以获得良好的分解性和满意的柔软性。

另外，它们可含大量的脂相，从而允许舒适上的改善和能使在皮肤上的应用更为便利，例如，能不用化妆工具（刷子、海绵、小粉扑）直接应用它们。

25 申请人出乎意料地发现，向淀粉基多孔性网络组成的基质中导入含烯基的不饱和单体或该类单体的混合物的均聚物或共聚物的膨化热塑中空微粒，并不降低膨胀度，且能使大量的脂类如油和/或蜡可导入基质中。

更具体地，根据本发明的组合物可以包含大量的蜡，以赋予它膜稳定性、分布性和遮光性的性质。常用于化妆品的密实粉末不能含大量的脂类，诸如重量超过 10 % 的蜡。它们的加入粉末中导致产品有一蜡层覆盖且不能被分散。

30 由含烯基的不饱和单体或此类单体的混合物形成的膨化中空微粒

均聚物或共聚物是极低密度的填料，低于 0.1 g/cm^3 ，而且其柔软性及在化妆品或养护组合物中吸收脂类的性质已为人们所熟知。然而，人们也知道事实上它们难于压实。

5 对“难压实填料”的理解是指某种原料，其在某一百分比（依赖于该原料而定）以上不能被机械压力所压实。通常，这些类型的填料不能用于密实粉末型的化妆产品。含少量此类型填料的产品贮藏时不再保持完整无损，且不再显示良好的抗冲性能和/或可接受的平滑表面。

10 根据本发明的组合物因为其新型淀粉基多孔性结构而能包含这些难压实填料，赋予其一种极柔软且不滑腻的性质，且没有了现有技术中含这种填料的化妆用组合物的缺陷。

本发明的组合物，由于其新型淀粉基多孔性结构，所以能构成一种新形式的化妆品，该化妆品的美容性能是全新的，尤其是由于掺混了低密填料，它们有了新的柔软性和轻的质感。

15 根据本发明的组合物可以为膨化柱状、粒状、叶片状或鳞片状形式，直接用于皮肤或脸部或压实成粉末状，以常规方式用作诸如化妆粉末，

它们可以采取粉末形式用于养护和/或保健，直接用于皮肤、头皮或头发，例如用于护体的干香波或疏松香粉。

20 它们也可以为膨化柱状、粒状、叶片状或鳞片状形式，以干态贮存，浸于水介质中后极易于再水化以重新制成制剂用于例如粉底霜的化妆品，或者用于护理或保健制剂，诸如香脂、乳液、起泡浴液、凝胶和香波。因此可以将水敏性的美容活性试剂混入这些制剂形式中，它们在低于 45°C 的温度下贮藏时是稳定的。

25 根据本发明的组合物以干态贮存，使用时再水化后重组成如上文提到的美容制剂。这种组合物相对于适合再水化的传统制剂形式来说具有优点，它极易于再水化，且对洗涤组合物尤其是香波来说，其刺激性更小，因为其中的表面活性剂被加入到膨化淀粉基质中。

根据本发明的组合物是膨化固体组合物，其基质由富含淀粉的产物形成的多孔性网络组成，且包含由含烯基的不饱和单体或该类单体混合物形成的均聚物或共聚物的至少一些热塑性中空微粒。

30 根据本发明可用的微粒可以由无毒且对皮肤无刺激性的含烯基的不饱和单体制成。

本发明的微粒可以根据例如专利和专利申请 EP - 56219、EP -

348372、EP - 486080、EP - 320473、EP - 112807和US - 3615972的方法得到。

微粒的内部空穴原则上含一种气体，可以是空气、氮气或诸如异丁烷或异戊烷的烃类化合物。

5 在用于制备本发明的膨化热塑中空微粒的单体中可以提及甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯，如丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯；偏氯乙烯；丙烯腈；苯乙烯及其衍生物；丁二烯及其衍生物；和它们的混合物。

可以使用，如丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯的聚合物或共聚物、由苯乙烯和丙烯腈形成的共聚物以及偏氯乙烯与丙烯腈或氯乙烯的共聚物。

10 优选使用这样一种共聚物，它包含：0 - 60 %的偏氯乙烯或它的一种衍生物，20 - 80 %的丙烯腈或其一种微生物，0 - 50 %的(甲基)丙烯酸或苯乙烯单体，重量百分比之和等于100。所述的(甲基)丙烯酸单体是，例如，(甲基)丙烯酸甲酯或乙酯。苯乙烯单体为，例如，

15 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。

更优选地，用于本发明的微粒是偏氯乙烯与丙烯腈的膨化共聚物的中空微粒，或是偏氯乙烯、丙烯腈与甲基丙烯酸甲酯的膨化共聚物的中空微粒。这些微粒可以是干燥的或水合的。

本发明的微粒的粒径为 $1\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 有利，更好地是为 $5\mu\text{m}$ - $60\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 之间则更佳。

优选地，微粒密度选自 15 kg/m^3 至 200 kg/m^3 的范围之内，更好地为 40 kg/m^3 - 120 kg/m^3 ， 60 kg/m^3 - 80 kg/m^3 则更佳。

可用于本发明的微粒为，例如，偏氯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸酯的膨化三元共聚物的微球，由Casco Nobel公司以EXPANCEL为商标名

25 销售，产品参考牌号为551 DE 50（粒径约为 $40\mu\text{m}$ ）、551 DE 20（粒径约为 $30\mu\text{m}$ ，密度约 65 kg/m^3 ）、551 DE 12（粒径约 $12\mu\text{m}$ ）、551 DE 80（粒径约 $80\mu\text{m}$ ）和461 DE 50（粒径约 $50\mu\text{m}$ ）。也可以使用由相同膨化三元共聚物组成的粒径约 $18\mu\text{m}$ 、密度约 70 kg/m^3 的微球，即下文的EL 23。

30 膨化热塑中空微粒存在于本发明组合物中的浓度范围优选地相当于组合物总重量的2 - 30 %。

用于本发明组合物的富含淀粉的产品优选地选自于谷物类粉末，诸

如面粉、玉米粉、米粉、麦片和麦芽粉或土豆粉；常用于食品的纯淀粉，诸如玉米、土豆、木薯和燕麦淀粉；就直链淀粉/支链淀粉的比率作了改性的淀粉，诸如由 AMYLUM 公司销售的产品 HYLON VII；通过交联或官能团改性的淀粉，诸如由 AMYLUM 公司以 RESISTAMYL E2 为商标名销售的交联玉米淀粉、由 AMYLUM 公司以 MYPLUS W7 为商标名销售的轻微季铵化玉米淀粉、由 AMYLUM 公司以 SUPRAMYL P60 为商标名销售的土豆淀粉或者由 AMYLUM 以 MERIGEL EF6 为商标名销售的羟基丙基化的玉米淀粉。

由这些富含淀粉的产品形成的淀粉基多孔性网络组成的基质在根据本发明的组合物中存在的比例范围优选地为相当于组合物重量的 70 ~ 98 %。

根据本发明的组合物具有的水份含量优选地不超过组合物重量的 5 %，较特定的范围是 1 ~ 2 %。

另外，根据本发明的组合物可以包含脂相。这种脂相可以包括动物、植物、矿物或合成的油和/或蜡中的一种或它们的混合物。

在可用的油中，可以提及：貂油，龟油，豆油，葡萄核油，麻油，玉米油，菜油，向日葵油，棉籽油，鳄梨油，橄榄油，蓖麻油，西蒙得木油，花生油；炔油类，如液态石蜡油，角鲨烷，凡士林；脂族酯类，如肉豆蔻酸异丙酯，棕榈酸异丙酯，硬脂酸丁酯，月桂酸己酯，异壬酸异壬酯，棕榈酸 - 2 - 乙基己酯，月桂酸 - 2 - 己基癸酯，棕榈酸 - 2 - 辛基癸酯，肉豆蔻酸 - 2 - 辛基十二烷酯或乳酸 - 2 - 辛基十二烷酯，琥珀酸 - 2 - 乙基己酯，马来酸双异十八烷酯，三异十八烷酸甘油酯或三异十八烷酸二甘油酯；硅油类，诸如聚甲基硅氧烷类，聚甲基苯基硅氧烷类，脂肪酸改性的聚硅氧烷类，脂肪醇或聚氧化烯类，氟化硅氧烷类，全氟硅油；高级脂肪酸，诸如肉豆蔻酸，棕榈酸，硬脂酸，山 酸，油酸，亚油酸，亚麻酸或异十八烷酸；高级脂肪醇，诸如鲸蜡醇、十八烷醇或油醇。

在可用的蜡中，可以提及：蜂蜡，羊毛脂蜡和中华白蜡；巴西棕榈树、小烛树和小冠巴西棕蜡，软木纤维蜡，甘蔗蜡，日本蜡，氢化西蒙得木蜡和诸如氢化向日葵油、氢化蓖麻油、氢化椰子油及氢化羊毛脂的氢化油；石蜡，微晶蜡，褐煤蜡和地蜡；聚乙烯蜡，由 Fischer - Tropsch 合成得到的蜡，蜡质共聚物及其酯类，和诸如聚烷氧基及聚烷基硅氧烷

的硅氧烷蜡。

脂相存在的比例范围优选地相当于组合物总重的 2 ~ 30 %，更特定地为 5 ~ 15 %。

而且，脂相可以包含常用于化妆品（如香水）的添加剂，诸如亲油性美容活性剂和/或脂溶性添加剂。优选地，这些添加剂的含量可以相当于脂相总重的 0 ~ 20 %。

另外，根据本发明的组合物可以包含颜料，其优选含量为最终组合物总重量的 0 ~ 50 %。这些颜料可以选自于无机颜料、有机颜料和珠光颜料。

10 在无机颜料中，可以提及，例如二氧化钛（金红石或锐钛矿），可以进行表面处理，黑色、黄色、红色和棕色铁氧化物；锰紫；群青；氧化铬，可以水合；以及铁蓝。

在有机颜料中可以提及，例如 D&C 红、D&C 橙、D&C 黄、炭黑和色淀胭脂红碱。

15 具体地，珠光颜料可以选自：白光颜料，诸如具有氧化钛涂层的云母或氟氧化铋；彩色珠光颜料，诸如用氧化铁着色的钛云母，用铁蓝或氧化铬着色的钛云母，用上文述及的有机颜料着色的钛云母，以及氟氧化铋基颜料。

20 本发明的组合物还可包含其它常用于化妆品的无机或有机填料，诸如滑石、云母、高岭土、硅石、氧化锌和氧化钛、碳酸钙、碳酸镁和碳酸氢镁、非膨化合成的聚合物粉末及由 C₈ - C₂₂ 羧酸衍生的金属皂，它们存在的浓度范围优选地相当于组合物重量的 0 ~ 50 %。

25 本发明的组合物还可包含常用于化妆品的一种或多种非离子、阴离子、阳离子或两性表面活性剂。所用表面活性剂的量优选地相当于组合物总重的 2 ~ 30 %。

另外，根据本发明的组合物也可包含水溶性美容活性剂。

在美容活性剂中可以列举：抗氧化剂或自由基清除剂；水合或湿润剂，如甘油和胶原蛋白；紫外掩蔽剂，如二苯酮。这些水溶性美容活性剂可以以重 0 ~ 20 % 的量存在于最终组合物中，优选含量为重 5 ~ 15 %。

30 在热敏性活性剂中，可以提及诸如 V_E 的维生素。

当然，本领域的技术人员将会明确地选择这些可能的辅佐化合物和/或它们的加入量，以使得根据本发明的组合物的固有优越性能不会或者

说基本上不会因这些待加入添加剂的加入而改变。

本发明还涉及如上定义的组合物的制备方法，其特征在于该组合物是由富含淀粉的产品、热塑中空微粒及上文提及的可能的添加组份在水存在下通过在双螺杆挤出机中混合、揉压和膨胀制得。

5 用于本发明的制备过程中的挤出机选自于双螺杆挤出机，如专利申请 FR 94/00756 中所述的那种。

在室温下，优选在约 20 °C 下将初始物料由双螺杆挤出机的入口导入加料区，然后送到输送区，此区优选温度为约 50 °C，然后在挤出机的各区揉压，挤出机温度维持在 100 °C 以下，优选范围是 60 ~ 80 °C；得到的物质送到挤出机的出口经由一喷嘴挤出，并在此得到膨胀；如需要，
10 挤出产品可根据标准干燥程序（烘箱，通风干燥箱）干燥。

在混和相过程中，富含淀粉的产品胶凝化并在挤出后形成构成最终膨化产品的基质的多孔网络。

本发明制备方法的一个惊人的优点是含烯基的不饱和单体及该单体
15 混合物的聚合物或共聚物的热塑中空微粒的使用，可以使组合物在 60 ~ 80 °C 温度下得到膨胀。这种方法可以得到包含在 100 °C 以上温度时是热敏性的美容或治疗皮肤病用的物质（如维生素或高于 100 °C 时分解的某些油类）的膨化产品。

本发明的另一研究主题是新型美容或治疗皮肤病用的组合物，其特征
20 在于它们是由如上文所定义的膨化固体组合物组成。

这些组合物可以采取膨化柱状、粒状、叶片状或鳞片状形式，或者也可粉碎成粉末状。

这些组合物可以是化妆品。它们可以直接或者借助于化妆工具（如
25 刷子、粉扑或敷粉贴）来施用于脸部。它们可以以干态贮存，使用时浸入水中后再水合重新形成液态或半液态化妆水剂，如粉底霜。

根据本发明的组合物可以是用于皮肤、粘膜，头皮或头发的养护和/或保健产品。

它们可以以粉末形式直接用于皮肤、头皮或头发，例如，用于护体的干香波或疏松香粉。这些组合物也可以采取粉末形式或者膨化柱状、
30 粒状或鳞片形式，适合于在浸入水中后再水合以重制成水剂，用于养护和/或保健，如香脂、美容奶液、凝胶、起泡浴液或香波。

下面的实施例用来说明本发明，但不限制其范围。

实施例

实施例 1、用于再水化的粉末形式的干香波最终产品配方如下:

- | | |
|--|----------|
| - 面粉 | 重 35.0 % |
| - 玉米淀粉 | 重 35.0 % |
| - 由 CASCO NOBEL 公司以 EXPANCEL 550DE 为商标名销售的偏氯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯共聚物的膨化微粒 | 重 15.0 % |
| - 月桂基醚硫酸钠 | 重 15.0 % |

操作方式:

- 5 30 ℃ 温度下将初始物料由挤出机的入口加入。然后将它们送到输送区, 优选温度约 50 ℃, 随后在挤出机的各个区域揉压, 挤出机维持温度 60 - 80 ℃。被揉压的物质送到挤出机的出口, 由直径 5mm 的喷嘴挤出。螺杆旋转速度为 500 rpm。在喷嘴出口处得到的柱状物经由安装于挤出机出口处的标准齿形滚筒式粉碎机压成粉末状。

- 10 实施例 2、用于再水化的“膨化叶片状”的护脸霜

最终产品配方如下:

- | | |
|---|----------|
| - 面粉 | 重 24.0 % |
| - 淀粉 | 重 24.0 % |
| - 由 CASCO NOBEL 公司以 EXPANCEL 550 DE 为商标名销售的偏氯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯共聚物的膨化微粒 | 重 10.0 % |
| - 由 MAPRECOS 公司以 SB700 为商标名销售的硅胶 | 重 40.0 % |
| - 维生素 E | 重 2.0 % |

操作方式:

- 15 在 30 ℃ 下将初始物料由双螺杆挤出机的入口导入。然后将其送到输送区, 优选温度约 50 ℃, 随后在挤出机的各区揉压, 挤出机温度保持在 60 ~ 80 ℃。被揉压的物质送到挤出机的出口处, 经由直径 5mm 的喷嘴挤出。在喷嘴出口处得到的膨化带状物被切割成目标尺寸的片状形式。