



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102131494 B

(45) 授权公告日 2016.05.11

(21) 申请号 200980114282.5

A61Q 19/10(2006.01)

(22) 申请日 2009.04.15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/125,173 2008.04.23 US

CN 101616658 A, 2009.12.30, 说明书第2页第7-9, 15-17行, 第4页倒数第3行, 第5页第13, 17, 18行, 第10页倒数第3行, 第20页第18-21行、实施例5, 18.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010.10.22

CN 1351627 A, 2002.05.29, 说明书第1页第7-8行, 第2页第24-26行, 第9页第19-21行、实施例.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/054427 2009.04.15

CN 1612779 A, 2005.05.04, 说明书第1页第1-3, 21-22行, 第2页倒数第3-4行, 第4页第8-28行, 第7页第22-29行, 第14页第16-24行、实施例4.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/130144 EN 2009.10.29

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

审查员 韩松

(72) 发明人 O·V·杜瓦克格诺夫

B·克罗斯肯伊 X-Z·周

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 黄革生

(51) Int. Cl.

A61K 8/898(2006.01)

A61K 8/90(2006.01)

权利要求书1页 说明书32页

(54) 发明名称

疏水性有益剂从沐浴剂等到角蛋白基质上的递送

(57) 摘要

本发明涉及疏水性有益剂到角蛋白基质的递送体系。所述递送体系包含双亲嵌段共聚物和疏水性有益剂,所述双亲嵌段共聚物含有硅氧烷链段和阳离子链段。本发明还涉及将疏水性有益剂递送到角蛋白基质的方法。此外,所述递送体系和递送方法对于冲洗后将疏水性有益剂保持在角蛋白基质上是有效的。所述递送体系尤其适于个人清洁、沐浴剂或洗去型洗涤剂组合物并且包含使疏水性有益剂有效沉积到角蛋白基质如皮肤或毛发上的某些双亲聚合物。

1. 一种疏水性有益剂到皮肤的递送体系,其中所述递送体系选自沐浴剂、液体肥皂或条皂,所述沐浴剂、液体肥皂或条皂包含:

I) 双亲嵌段共聚物,其中双亲嵌段共聚物由亲水性嵌段(A)和疏水性嵌段(B)构成,其中亲水性嵌段(A)由二烯丙基二甲基氯化铵形成,疏水性嵌段(B)由硫醇封端的聚二甲基硅氧烷形成,硅氧烷单元与阳离子单元的重复单元摩尔比为1:3-3:1,双亲嵌段共聚物的总分子量为500- $5.0 \times 10^5$ g/mol,阳离子嵌段的平均分子量为1000-10 000g/mol,硅氧烷嵌段的平均分子量为1000-10 000g/mol,

和

II) 疏水性有益剂,其中疏水性有益剂为防晒剂或UV吸收剂,其是水不溶或微溶性有机防晒品。

2. 根据权利要求1的递送体系,其中双亲嵌段共聚物的总分子量为800- $1.5 \times 10^5$ g/mol。

3. 根据权利要求1的递送体系,其中沐浴剂为淋浴乳或淋浴凝胶。

4. 根据权利要求1-3中任一项的递送体系,其中疏水性有益剂为微粉化的有机防晒剂。

5. 根据权利要求1-3中任一项的递送体系,其中防晒剂或UV吸收剂选自化学类。

6. 根据权利要求1-3中任一项的递送体系,其中防晒剂或UV吸收剂选自三嗪、苯并三唑类、二苯甲酮类、含乙烯基的酰胺、肉桂酸酰胺类或磺化苯并咪唑类UV吸收剂。

7. 根据权利要求1-3中任一项的递送体系,其中防晒剂或UV吸收剂选自氨基苯甲酸、阿伏苯宗、西诺沙酯、二羟苯宗、胡莫柳酯、邻氨基苯甲酸基酯、奥克立林、甲氧基肉桂酸辛基酯、水杨酸辛基酯、氧苯酮、帕地马酯O,苯基苯并咪唑磺酸、舒利苯酮,三乙醇胺水杨酸酯、Bisotrizole和双-乙基己基氧苯酚甲氧基苯酚三嗪。

8. 根据权利要求1-3中任一项的递送体系,其中所述沐浴剂、液体肥皂或条皂还包含阴离子表面活性剂。

9. 一种将疏水性有益剂递送到皮肤的方法,所述方法包括以下步骤:将如权利要求1或2定义的双亲嵌段共聚物和疏水性有益剂加入沐浴剂、液体肥皂或条皂中,施用到皮肤和冲洗,其中有效量的疏水性有益剂保持在皮肤上。

10. 根据权利要求9的方法,其中沐浴剂为淋浴乳或淋浴凝胶。

## 疏水性有益剂从沐浴剂等到角蛋白基质上的递送

[0001] 本发明涉及疏水性有益剂向角蛋白基质的递送体系。该递送体系包含双亲嵌段共聚物和疏水性有益剂,所述双亲嵌段共聚物含有硅氧烷链段和阳离子链段。本发明还涉及将疏水性有益剂递送到角蛋白基质的方法。此外,所述递送体系和递送方法对于冲洗后将疏水性有益剂保持在角蛋白基质上是有效的。

[0002] 更具体地,所述递送体系尤其适合于个人清洁、体用洗去型洗剂组合物并且包含使疏水性有益剂有效沉积到角蛋白基质如皮肤或毛发上的某些双亲聚合物。

[0003] 体用洗去型组合物在本领域是已知的。体用洗去型组合物可以是例如沐浴剂,其主要用于从皮肤除去油和灰尘。当淋浴或浸浴时可以使用洗去型洗剂。洗去型洗剂的目的是软化和调理皮肤。沐浴剂组合物惯例性地包含用于清洁目的的表面活性剂,其中所述表面活性剂可能刺激皮肤或从皮肤除去天然油。已知沐浴剂包含疏水性剂如矿脂,其可减轻刺激性表面活性剂对皮肤的作用。然而,沐浴剂通常从皮肤上冲洗掉并且随其冲洗掉许多疏水性有益剂。体用洗去型组合物,有时称作洗去型洗液,也遇到相同的结果。冲洗掉洗剂或沐浴剂降低留在皮肤上的残留疏水性有益剂的量。

[0004] 专利文献中存在大量实例,其中将疏水性有益剂作为体用洗去型组合物的一部分引入以试图在皮肤上提供保湿后效。美国专利说明书第 5,653,988 号是在沐浴剂中使用疏水性有益剂的实例并且公开了用于清洁的无水胶凝油组合物。美国专利说明书第 4,707,293 号还公开了基本上由油、蔗糖酯和至少一种其它乳化剂组成的体用清洁剂并且声称有效清洁皮肤且在皮肤上留下保护性脂层。

[0005] 用于将疏水性有益剂沉积到角质表面上的已知策略之一是使用阳离子聚合物作为沉积助剂。例如,美国专利说明书第 6,524,614 号公开了用于包括有机磷脂、至少一种两性表面活性剂、至少一种阳离子聚合物的水不溶性成分的递送体系。该阳离子聚合物起到控制沉积在角蛋白表面上的水不溶成分的量的作用。该水不溶性成分可以是亲脂性成分,例如聚硅氧烷、维生素、天然油或防晒品。

[0006] 美国专利说明书第 7,226,581、6,998,113、7,037,513 和 7,025,952 号公开了包含防晒剂的沐浴剂。所述防晒剂通常是疏水性的或水不溶性的。所引用的专利宣称甚至在冲洗后在皮肤上保持明显的日光防护。公开了阳离子聚合物作为助剂在帮助防晒剂沉积中的用途。

[0007] 此外,用于化妆品的双亲嵌段共聚物通常是已知的。双亲嵌段共聚物通常至少含有疏水和亲水的聚合物链段并且描述于公布的美国申请第 2004/0039101、2004/0009136 和 2004/0202634 号以及美国专利第 7,105,579 和 7,232,561 号。

[0008] 美国申请公布第 2005/0053569 号公开了含有至少非离子疏水性嵌段和至少阳离子嵌段的双亲嵌段共聚物在使用条件下在辅助乳液沉积在角蛋白表面中的用途。

[0009] 阳离子官能化聚硅氧烷是已知的并且公开于 WO 99/32539 中。已知这些改性聚硅氧烷在毛发漂白或染色组合物中用作调理剂,例如公开于美国申请公布第 2006/0123564 号中。

[0010] 由聚硅氧烷和聚阳离子链段形成的嵌段共聚物是已知的并且描述于美国专利说

说明书第 5,760,136 号中。

[0011] 美国专利说明书第 5,468,477 号公开了包含乙烯基-聚硅氧烷接枝共聚物的化妆品组合物。

[0012] 然而,仍需要疏水性有益剂到角蛋白基质的可供选择的递送体系,所述递送体系有效起到甚至在冲洗后使疏水性有益剂保持在基质上的作用。

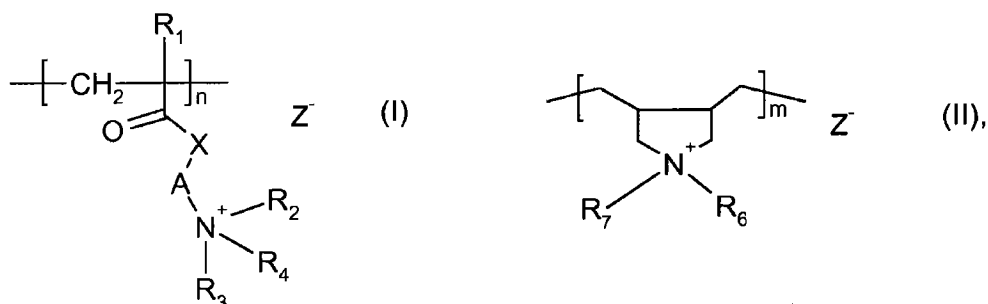
[0013] 本发明包括以下组合物。

[0014] 第一种组合物涉及疏水性有益剂到角蛋白基质的递送体系,其中该递送体系包含:

[0015] I) 双亲嵌段共聚物,其中该双亲嵌段共聚物含有亲水性(A)嵌段和疏水性(B)嵌段,

[0016] 其中在使用条件下所述亲水性嵌段(A)至少含有阳离子单体单元或潜在阳离子单体单元,并且所述单元由式(I)或(II)表示:

[0017]



[0018] 其中  $R_1$  是氢或甲基,

[0019]  $R_2$  是氢、支链或非支链  $C_{1-4}$  烷基,

[0020]  $R_3$  和  $R_4$  独立为支链或非支链  $C_{1-22}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷基羟基或苄基,或者

[0021]  $R_3$  和  $R_4$  可以与氮结合形成 5 或 6 元环,所述环含有一个或多个杂原子,

[0022]  $Z$  是酸的共轭碱,

[0023]  $X$  是氧或  $-NR_5$ ,

[0024] 其中  $R_5$  如上文在  $R_1$  中所定义,

[0025]  $A$  是 1-4 个碳原子的亚烷基,

[0026]  $R_6$  和  $R_7$  是氢、支链或非支链  $C_{1-22}$  烷基、苄基或  $C_{1-4}$  烷基羟基,

[0027]  $n$  和  $m$  是 2、3、4 或更大;和

[0028] 所述疏水性聚合物嵌段(B)含有硅氧烷单体单元,

[0029] 和

[0030] II) 疏水性有益剂。

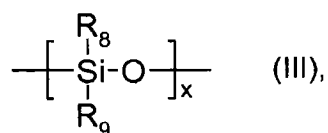
[0031] 第二种组合物的实施方案包括体用可洗去组合物,该体用可洗去组合物包含:

[0032] I) 至少含有如上文所定义的 A 嵌段和 B 嵌段的双亲嵌段共聚物;和

[0033] II) 疏水性有益剂。

[0034] 所述疏水性 B 嵌段可以例如含有式(III)的硅氧烷单体单元:

[0035]



[0036] 其中

[0037]  $\text{R}_8$ 和 $\text{R}_9$ 独立为 $\text{C}_{1-4}$ 烷基、苯基烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、烷芳基、烷基胺、烷基羟基、聚氧化烯、聚亚烷基多胺或表示以下部分式的基团：

[0038]  $\text{---R---L---}$  聚阳离子嵌段，

[0039] 其中

[0040]  $\text{R}$  是 $\text{C}_1\text{---C}_{10}$ 亚烷基、亚芳基、亚烷芳基或烷氧亚烷基，并且聚阳离子嵌段如上文嵌段 A 所定义，

[0041]  $\text{L}$  是连接基团，和

[0042]  $x$  是 2-10000 的整数。

[0043] 体用可洗去组合物是用在皮肤上并然后洗去的任何组合物。因此该组合物可以是沐浴剂、淋浴乳、沐浴凝胶、液体肥皂或条皂。

[0044] 本发明还包括将疏水性有益剂递送到角蛋白基质的方法，该方法包括以下步骤：

[0045] 形成包含所述疏水性有益剂与上述双亲嵌段共聚物的混合物，

[0046] 将所述混合物施用到角蛋白基质，和

[0047] 从角蛋白基质上冲洗所述混合物，

[0048] 其中有效量的疏水性有益剂保持在角蛋白基质上。

[0049] 本文所用的疏水性有益剂保持在角蛋白基质上的有效量是指保持施用到基质上全部有益剂的至少约 1.0- 约 50.0 重量%。

[0050] 所述组合物可以是单一或复合 (O/W、W/O、O/W/O 或 W/O/W) 乳液的形式，例如霜、乳、凝胶、凝霜、透明液体或专门为沐浴 (in-shower) 用途设计的洗剂。

[0051] 除非另作说明，所有重量百分数、其它百分数、份数和比率都基于所述组合物的总重量。除非另作说明，与所列成分有关的所有此类重量都基于活性成分水平，并且因此不包括可能包括在商购材料内的载体或副产物。

[0052] 递送体系

[0053] 根据优选的实施方案，本发明涉及递送体系，其中所述疏水性有益剂选自有机防晒剂或 UV 吸收剂、矿脂、酯油、主要包含甘油三酯和改性甘油三酯的酯油、植物和种子提取物、疏水的改性颜料颗粒和维生素或上述的任何混合物。

[0054] 递送体系是指将疏水性有益剂有效递送到皮肤或毛发的系统。该递送体系需要存在上述双亲嵌段共聚物与有益剂，其中在冲洗后有效量的疏水性有益剂保持在角蛋白基质上。

[0055] 可洗去组合物是指经设计通过液体如水洗去的组合物。洗去该组合物后，疏水性有益剂至少部分保持在角蛋白基质上。

[0056] 角蛋白基质

[0057] 角蛋白基质为毛发、皮肤、指甲或趾甲。

[0058] 疏水性有益剂

[0059] 疏水性有益剂可以是有益于角蛋白基质的任何水不溶性物质。因此，例如有益剂

可以是阻止皮肤（角质层）或毛发上水含量降低的任何材料。因此硅油、蜡、矿脂、线性或支链油、水不溶或微溶性有机防晒品、脂质、酯油、水不溶或微溶性维生素或维生素衍生物、植物提取物或疏水改性的颜料。

[0060] 本文所用的水不溶性是指在冷和热的水中基本上不溶的试剂。例如，美国药典（United States Pharmacopeia）定义了小于 100 微克 / 毫升（0.01%）为不溶。对于本发明的目的，基本上不溶是指在水中的溶解度小于 0.2 重量%。

[0061] 疏水性有益剂不同于表面活性剂。

[0062] 硅油

[0063] 因此，疏水性有益剂包括如硅油、胶及其改性物等物质，例如线性和环状聚二甲基硅氧烷、有机官能性聚硅氧烷（烷基和烷基芳基），以及氨基聚硅氧烷。

[0064] 蜡

[0065] 蜡，例如羊毛脂和蜂蜡也是本发明所用的考虑的疏水性有益剂。

[0066] 线性和支链油

[0067] 适宜作为疏水性有益剂的皮肤相容性油可以是液体和半固体的烃。这些包括线性和支链油，例如液体石蜡、角鲨烯、角鲨烷、矿物油、低粘度合成烃，例如 ExxonMobil 以商品名 PURESYN PAO 销售的聚  $\alpha$ -烯烃和以商品名 PANALANE 或 INDOPOL 销售的聚丁烯。轻质（低粘度）高度支化的烃油也是合适的。

[0068] 矿脂

[0069] 矿脂是独特的烃材料并且是本发明的有用组分。在制备中和通过配方设计师通过与其它油共混可控制其半固体性质。

[0070] 酯油

[0071] 其它试剂为例如饱和和不饱和的碳链长度为  $C_{12}$ - $C_{30}$  的高级脂肪酸和高级脂肪醇，酯油。酯油如名称所暗示在分子中具有至少一个酯基。用于本发明的一种常见酯油是脂肪酸单酯和聚酯，例如辛酸鲸蜡基酯、异壬酸辛基酯（isononanoate）、乳酸肉豆蔻基酯、乳酸鲸蜡基酯、肉豆蔻酸异丙基酯、肉豆蔻酸肉豆蔻基酯、棕榈酸异丙酯、己二酸异丙酯、硬脂酸丁酯、油酸癸酯、异硬脂酸胆固醇酯、单硬脂酸甘油酯、二硬脂酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯、乳酸烷基酯、柠檬酸烷基酯和酒石酸烷基酯；蔗糖酯和聚酯、山梨醇酯等。

[0072] 另一类有用的酯油主要包含甘油三酯和改性的甘油三酯。这些包括植物油，例如霍霍芭油（jojoba）、豆油、底芥酸菜子油、葵花油、红花油、米糠油、鳄梨油、杏仁油、橄榄油、芝麻油、桃仁油、蓖麻油、椰子油、樱草油和貂油。还可使用合成甘油三酯。改性甘油三酯包括例如乙氧化和马来酸酯化甘油三酯衍生物等材料。专有的酯共混物如由 Finetex 以 Finsolv 销售的那些也是合适的，其是乙基己酸甘油酯。

[0073] 脂质

[0074] 设想到脂质，例如胆固醇、神经酰胺、蔗糖酯和伪神经酰胺作为疏水性有益剂；

[0075] 维生素

[0076] 认为水不溶性或微溶性维生素家族或衍生物、黄酮类和类胡萝卜素是疏水性有益剂。所考虑的具体实例是维生素 A 或类维生素 A 和衍生物家族。具体实例包括酯如棕榈酸视黄醇酯或乙酸视黄醇酯、视网醛、视黄醇或视黄酸。

[0077] 具有抗氧化剂性能的维生素 E 或脂溶性维生素家族，例如生育酚和生育三烯酚；

[0078] 维生素 D 或脂溶性激素原家族,例如维生素 D<sub>2</sub>(或麦角骨化醇)和维生素 D<sub>3</sub>(或胆骨化醇);

[0079] 维生素 K 或为 2-甲基-1,4-萘醌衍生物的亲脂性、疏水性维生素家族;

[0080] 类胡萝卜素例如 β-胡萝卜素、角黄素、玉米黄质、番茄红素、叶黄素 (lutein)、藏花酸、辣椒质、花青素、叶黄素 (xanthophyll) 和虾青素;

[0081] 类黄酮,例如芸香苷、槲皮苷、橘皮苷、地奥司明、异栎素、橙皮苷 (hespeddin)、柚皮甙和甲基橙皮苷。

[0082] 类胡萝卜素和类黄酮在低水平下具有活性。这些可以例如以低至 0.001-1.0 重量%或 0.01-约 0.1 重量%的水平使用。因为类胡萝卜素和类黄酮在低水平时具有活性且是有色的,可以优选以 0.001-约 0.05 重量%的水平使用。

[0083] 维生素,例如维生素 E,可以以较高浓度使用。因此,例如维生素浓度可以在 0.001-约 5.0 重量%之间任意变动。

[0084] 植物提取物和种子提取物

[0085] 水不溶性或水微溶性植物(包括种子提取物,例如印楝籽油)提取物例如柳草提取物;土豆提取物如 DERMOLECTINE 和 CAPILECTINE;槲寄生提取物;鳄梨提取物;麦芽提取物;菜豆提取物;其它蔬菜提取物,例如胡萝卜、大豆、燕麦、甜菜、黄瓜、花椰菜、南瓜和番茄提取物;烟草提取物;其它草木植物提取物,例如茛苳、辣根、垂柳、人参、罂粟或芝麻;其它水果提取物,例如柑桔、柠檬、西瓜、香蕉和椰子。

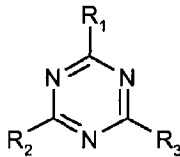
[0086] 随递送体系施用的植物提取物和种子提取物的用量例如为可洗去组合物的 0.01-约 10.0 重量%。

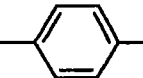
[0087] 有机防晒品

[0088] 水不溶性或微溶性有机防晒品包括 UV 吸收剂。UV 吸收剂可以是 UV-B 或 U-A 吸收剂或者 UV-B 和 UV-A 吸收剂的组合。

[0089] 水不溶性或微溶性有机防晒品可为非微粉化、微粉化或可微粉化的。或者,防晒品可以是水不溶性或微溶性油。

[0090] 作为疏水性有益剂的合适水不溶性或微溶性有机防晒品或 UV 吸收剂可以选自例如三嗪、苯并三唑类、二苯甲酮类、含乙烯基的酰胺、肉桂酸酰胺类或磺化苯并咪唑类 UV 吸收剂等化学类。

[0091] 三嗪化合物类可例如以式 (1)  表示,其中

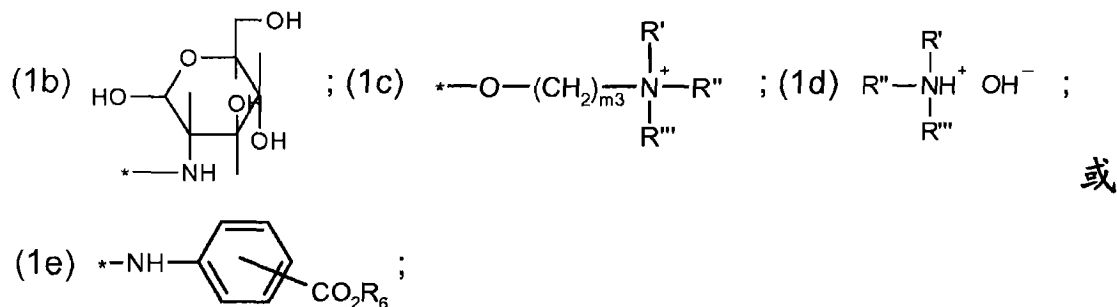
[0092] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和 R<sub>3</sub>彼此独立地为氢;羟基;C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基;NH<sub>2</sub>;NHR<sub>4</sub>;N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;OR<sub>4</sub>;C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳基;苯氧基;苯胺基;吡咯基;其中各苯基、苯氧基、苯胺基或吡咯基部分没有被取代或被一个、两个或三个选自以下的基团取代:OH、羧基、CO-NH<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基、亚甲基樟脑基、-(CH=CH)<sub>m</sub>C(=O)-OR<sub>4</sub>基团、-C(=O)-OH基团或相应的碱金属盐,铵盐,单-、二-或三 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基铵盐,单-、二-或三 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇铵盐或其 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基酯,或

被式 (1a)  $-(\text{CH}_2)_{m_1}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{R}_5$  的基团取代；

[0093]  $\text{R}_4$  是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷基；

[0094]  $\text{R}_5$  是羟基；未取代或被一个或多个 OH 基团取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷基； $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷氧基；氨基；单-或二  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷基氨基；M；下式的基团：

[0095]



[0096] 其中

[0097]  $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$  和  $\text{R}'''$  彼此独立地为未取代或被一个或多个 OH 基团取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{14}$  烷基；

[0098]  $\text{R}_6$  是氢；M； $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷基；或式  $-(\text{CH}_2)_{m_2}-\text{OT}_1$  的基团；

[0099] M 是金属阳离子；

[0100]  $\text{T}_1$  是氢；或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  烷基；

[0101]  $m$  是 0 或 1；

[0102]  $m_1$  是 1-5；

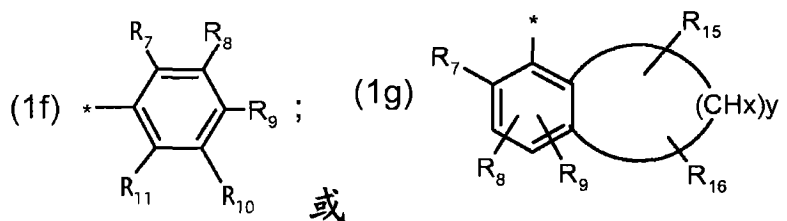
[0103]  $m_2$  是 1-4；和

[0104]  $m_3$  是 2-14。

[0105] 式 (1) 化合物可以是下列这些，其中

[0106]  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  彼此独立地为下式的基团：

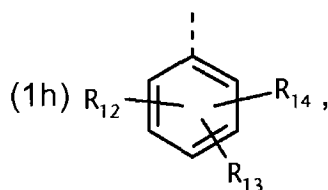
[0107]



[0108]  $\text{R}_7$  和  $\text{R}_{11}$  彼此独立地为氢； $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  烷基；或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  芳基；

[0109]  $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$  和  $\text{R}_{10}$  彼此独立地为氢；或下式的基团：

[0110]



[0111] 其中，在式 (1f) 中，基团  $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$  和  $\text{R}_{10}$  中的至少一个是式 (1h) 的基团；

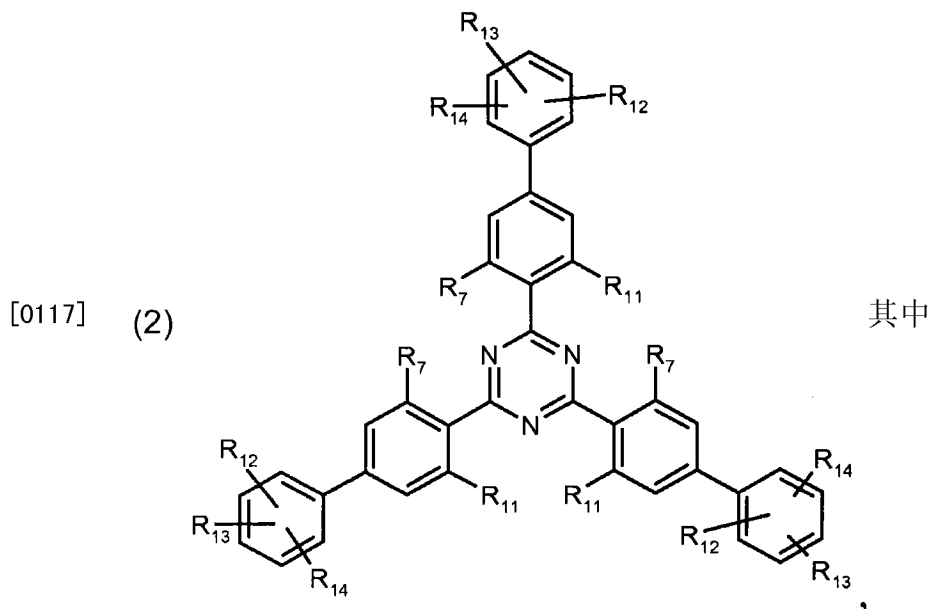
[0112]  $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 和  $R_{16}$ 彼此独立地为氢；羟基；卤素； $C_1$ - $C_{18}$ 烷基； $C_1$ - $C_{18}$ 烷氧基； $C_6$ - $C_{12}$ 芳基；联苯基； $C_6$ - $C_{12}$ 芳氧基； $C_1$ - $C_{18}$ 烷硫基；羧基； $-COOM$ ； $C_1$ - $C_{18}$ 烷基羧基；氨基羰基；或单-或二  $C_1$ - $C_{18}$ 烷基氨基； $C_1$ - $C_{10}$ 酰基氨基； $-COOH$ ；

[0113]  $M$  是碱金属离子；

[0114]  $x$  是 1 或 2；和

[0115]  $y$  是 2-10 的数值。

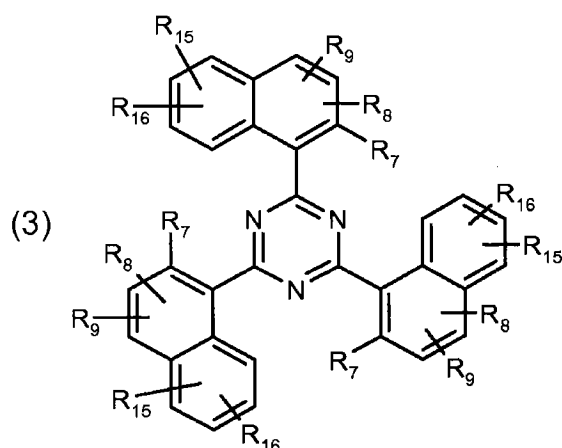
[0116] 三嗪衍生物更具体的实例是下式化合物：



[0118]  $R_7$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 和  $R_{14}$ 如式 (1f)、(1g) 或 (1h) 中所定义,最优选其中  $R_7$ 和  $R_{11}$ 是氢的式 (2) 化合物。

[0119] 此外,下式的三嗪衍生物是优选的：

[0120]



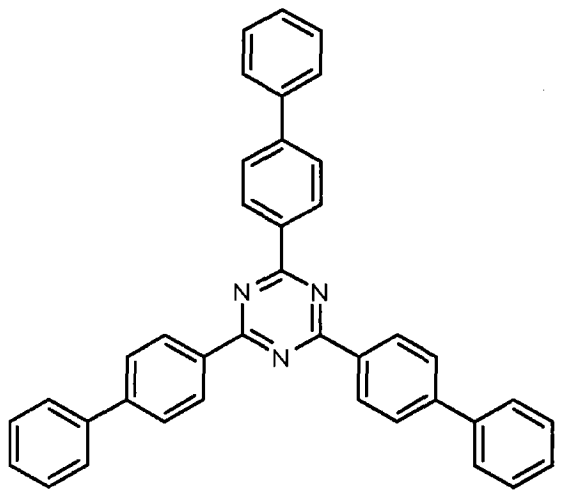
[0121] 其中

[0122]  $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{15}$ 和  $R_{16}$ 如式 (1g) 中所定义,最优选其中  $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{15}$ 和  $R_{16}$ 是氢或彼此独立地为  $C_1$ - $C_{18}$ 烷基的式 (3) 化合物。

[0123] 最优选作为组分 (a) 的是下式的三嗪衍生物：

[0124]

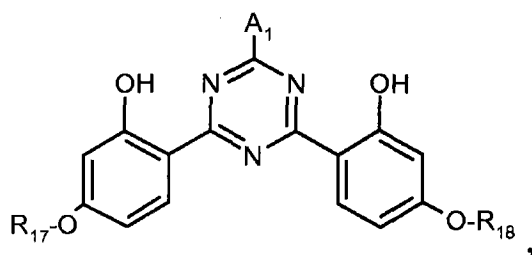
(4)



[0125] 进一步优选的三嗪衍生物对应于下式：

[0126]

(5)



其中

[0127]  $R_{17}$ 和 $R_{18}$ 彼此独立地为 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基； $C_2$ - $C_{18}$ 烯基；式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{T}_1$ 的基团；

或式 $-(\text{CH}_2)_{m_1}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{m_2}-\text{T}_2$ 的基团；式

$$R_{19}-\left[ \begin{array}{c} R_{20} \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ R_{21} \end{array} \right]_{p_1}-\begin{array}{c} R_{20} \\ | \\ \text{Si}-R_{22} \\ | \\ R_{21} \end{array} \quad (5a)$$

的基团；

[0128]  $R_{19}$ 是直接的键；直链或支链 $C_1$ - $C_4$ 亚烷基或式 $-\text{C}_{m_1}\text{H}_{2m_1}-$ 或 $-\text{C}_{m_1}\text{H}_{2m_1}-\text{O}-$ 的基团；

[0129]  $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 和 $R_{22}$ 彼此独立地为 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基； $C_1$ - $C_{18}$ 烷氧基或式 $-\text{O}-\text{Si}-\text{R}_{23}$ 的基团；

$$\begin{array}{c} R_{23} \\ | \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{R}_{23} \\ | \\ R_{23} \end{array}$$

[0130]  $R_{23}$ 是 $C_1$ - $C_5$ 烷基；

[0131]  $\text{T}_1$ 和 $\text{T}_2$ 彼此独立地为氢；或 $C_1$ - $C_8$ 烷基；

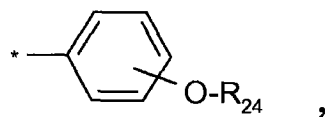
[0132]  $m_1$ 、 $m_2$ 和 $m_3$ 彼此独立地为1-4；

[0133]  $p_1$ 为0；或1-5的数值；

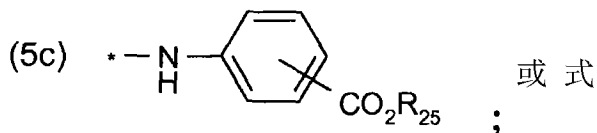
[0134]  $A_1$ 是下式的基团：

[0135]

(5b)

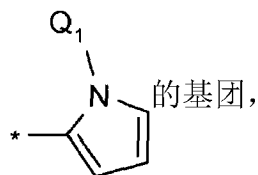


(5c)



或式

(5d)



的基团，

[0136]  $R_{24}$ 是氢;  $C_1$ - $C_{10}$ 烷基;  $-(CH_2CHR_{26}-O)_{n_1}-R_{25}$ ;  $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-T_1$ ; 或式  $-(CH_2)_{m_1}-O-(CH_2)_{m_2}-T_2$ 的基团;

[0137]  $R_{25}$ 是氢;  $M$ ;  $C_1$ - $C_5$ 烷基; 或式  $-(CH_2)_{m_2}-O-T_1$ 的基团;

[0138]  $R_{26}$ 是氢; 或甲基;

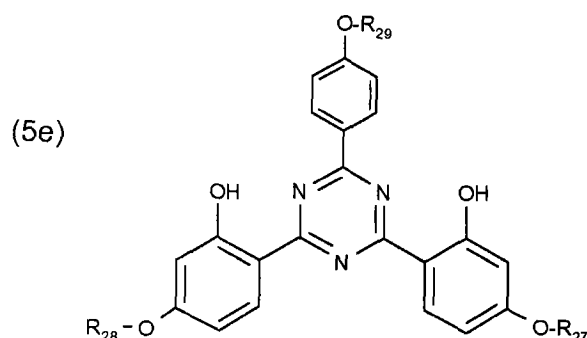
[0139]  $Q_1$ 是  $C_1$ - $C_{18}$ 烷基;

[0140]  $M$ 是金属阳离子; 和

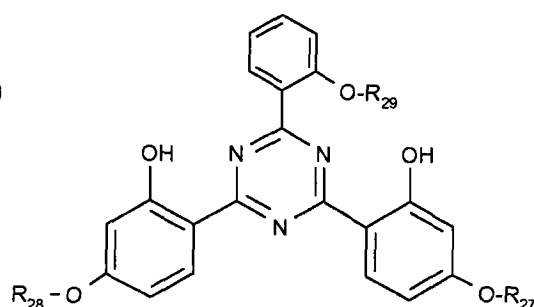
[0141]  $n_1$ 是 1-16。

[0142] 通过下式给出三嗪的其它实例:

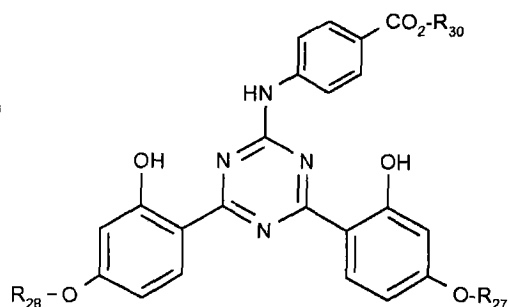
[0143]



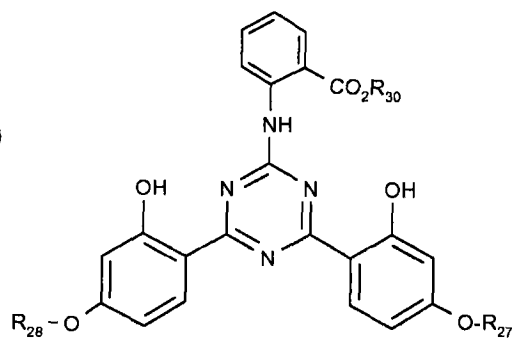
, (5f)



(5g)



; (5h)



[0144] 其中

[0145]  $R_{27}$ 和  $R_{28}$ 彼此独立地为  $C_3$ - $C_{18}$ 烷基; 或  $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-T_1$ ;

[0146]  $R_{30}$ 是  $C_1$ - $C_{10}$ 烷基 或式 (5a1)  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-T_2$  的基团 或式

(5a2)  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-T_2$ 的基团;

[0147]  $R_{30}$ 是氢;  $M$ ;  $C_1$ - $C_5$ 烷基;  $-\text{NH}-C_1$ - $C_5$ 烷基, 优选  $-\text{NH}-$ 叔烷基; 或式  $-(CH_2)_m-\text{O}-T_2$ 的基团;

[0148]  $T_1$ 和  $T_2$ 彼此独立地为氢; 或  $C_1$ - $C_5$ 烷基; 和

[0149]  $m$ 是 1-4。

[0150] 所关心的是如下式 (5e) 和 (5f) 的化合物, 其中

[0151]  $R_{27}$ 和  $R_{28}$ 彼此独立地为  $C_3$ - $C_{18}$ 烷基; 或  $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-T_1$ ;

[0152]  $R_{29}$ 是  $C_1$ - $C_{10}$ 烷基;

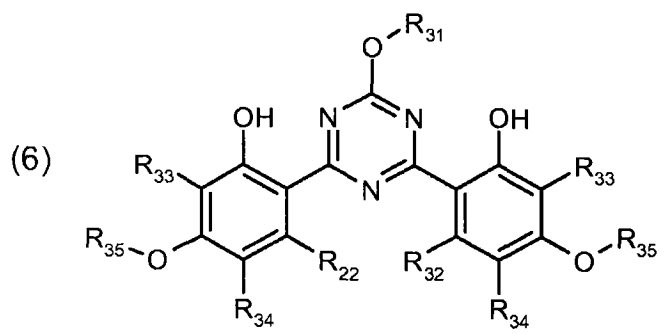
[0153] 和如下式 (5g) 和 (5h) 的化合物, 其中

[0154]  $R_{27}$ 和  $R_{28}$ 彼此独立地为  $C_3$ - $C_{18}$ 烷基或  $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-T_1$ ;和

[0155]  $T_1$ 是氢;或  $C_1$ - $C_5$ 烷基。

[0156] 此外,令人感兴趣的三嗪对应于下式:

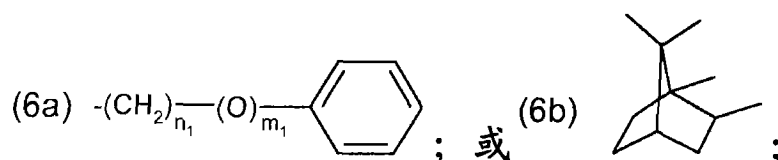
[0157]



[0158] 其中

[0159]  $R_{31}$ 是  $C_1$ - $C_{30}$ 烷基; $C_2$ - $C_{30}$ 烯基;未取代的或  $C_1$ - $C_5$ 烷基单-或多取代的  $C_5$ - $C_{12}$ 环烷基; $C_1$ - $C_5$ 烷氧基- $C_1$ - $C_{12}$ 烷基;氨基- $C_1$ - $C_{12}$ 烷基; $C_1$ - $C_5$ 单烷基氨基- $C_1$ - $C_{12}$ 烷基; $C_1$ - $C_5$ 二烷基氨基- $C_1$ - $C_{12}$ 烷基;下式的基团:

[0160]



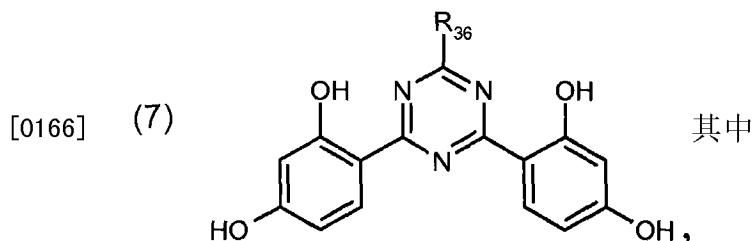
[0161]  $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 和  $R_{34}$ 彼此独立地为氢;羟基; $C_1$ - $C_{30}$ 烷基;或  $C_2$ - $C_{30}$ 烯基;

[0162]  $R_{35}$ 是氢;或  $C_1$ - $C_5$ 烷基;

[0163]  $m_1$  是 0 或 1;和

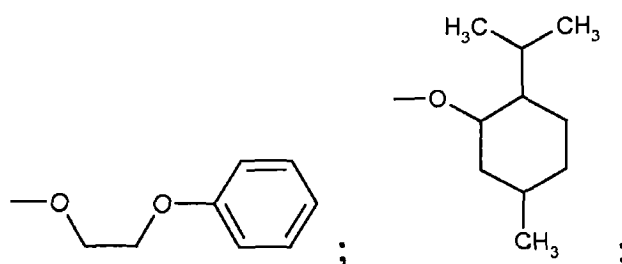
[0164]  $n_1$  是 1-5。

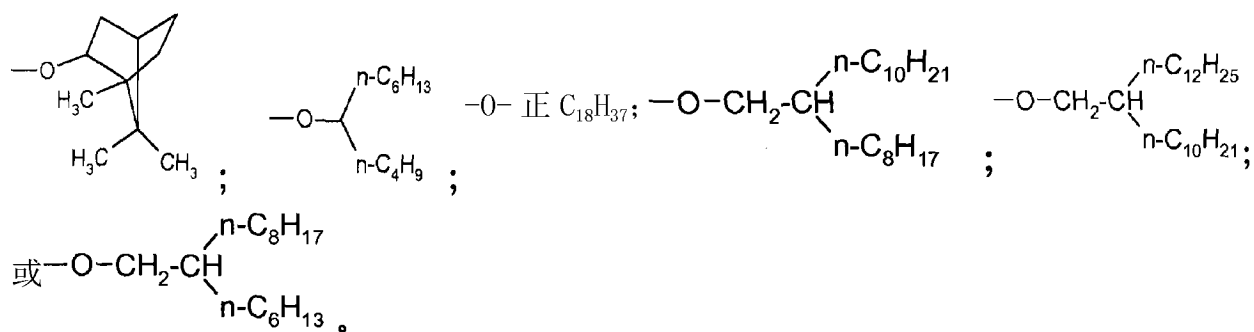
[0165] 优选的化合物对应于下式:



[0167]  $R_{36}$  是  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})$ ;  $-\text{O}-$  异  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ ;  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})(\text{n-C}_8\text{H}_{17})$ ;

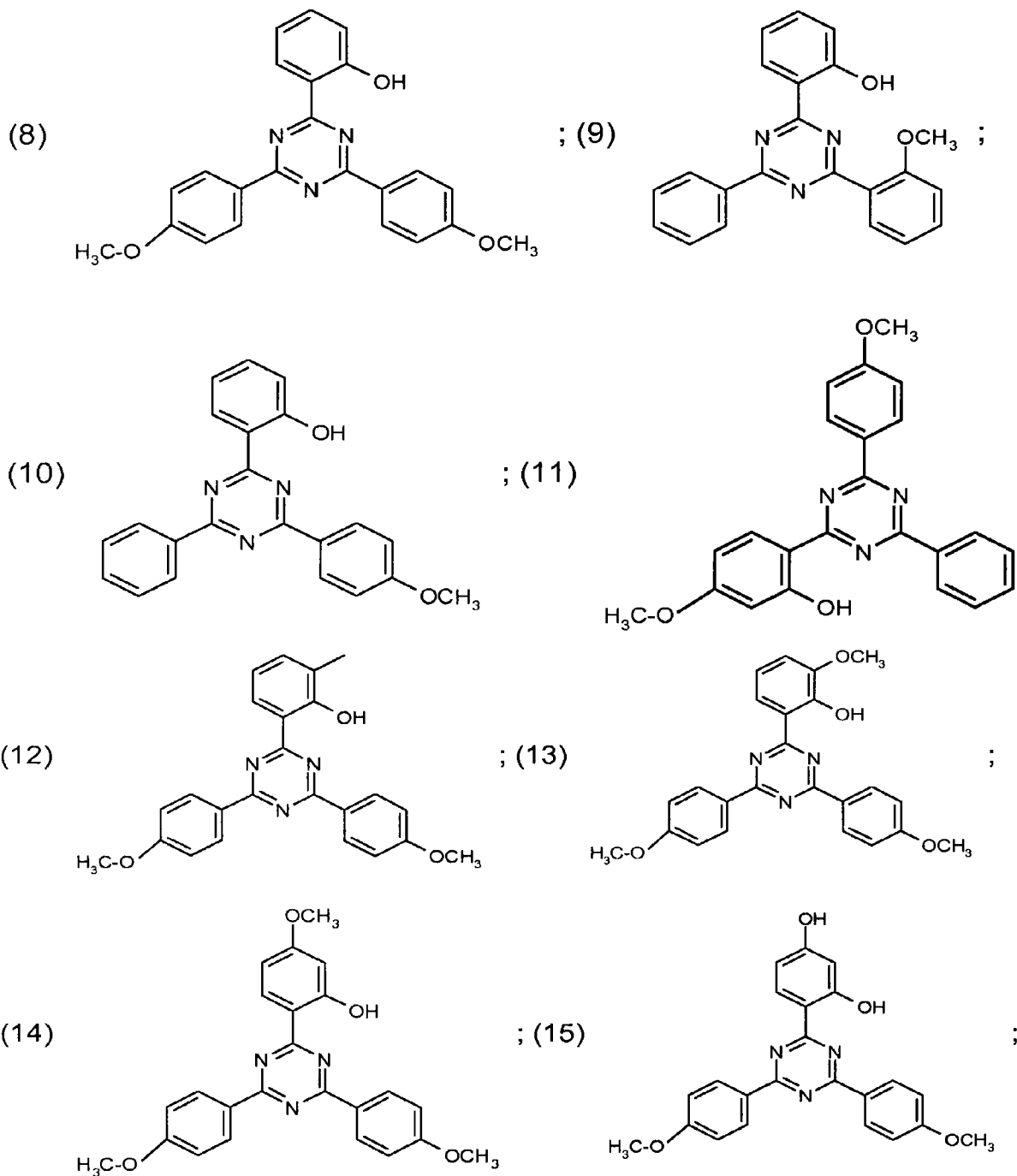
或  $-\text{O}-2\text{-乙基己基}$ ;  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;





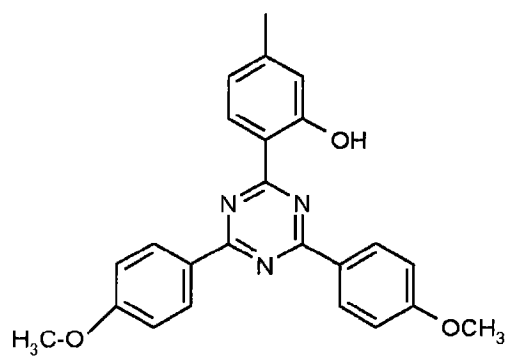
[0168] 作为疏水性有益剂的进一步优选的三嗪衍生物是具有下式之一的那些化合物：

[0169]

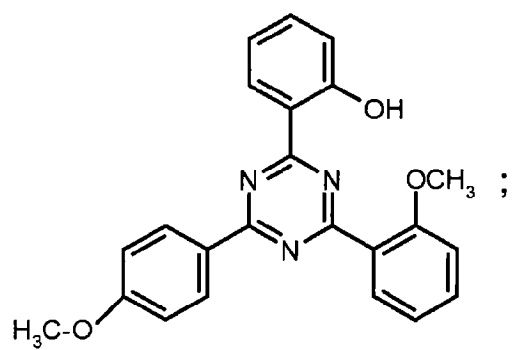


[0170]

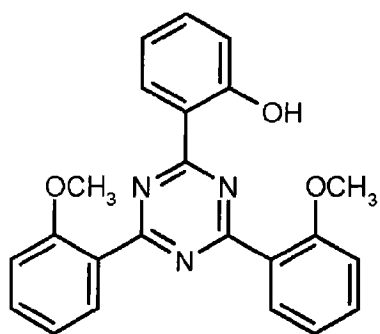
(16)



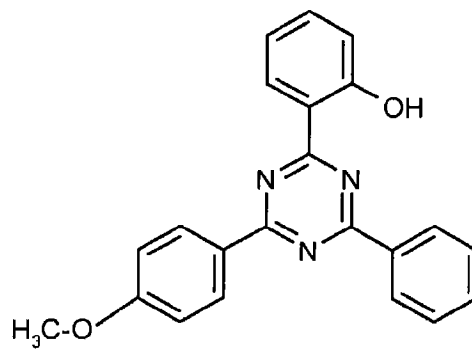
; (17)



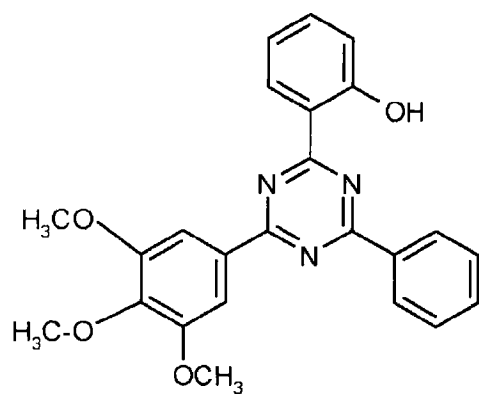
(18)



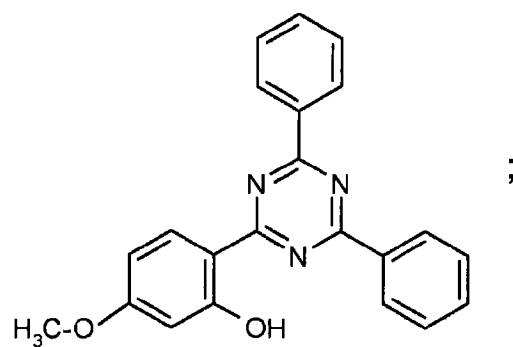
; (19)



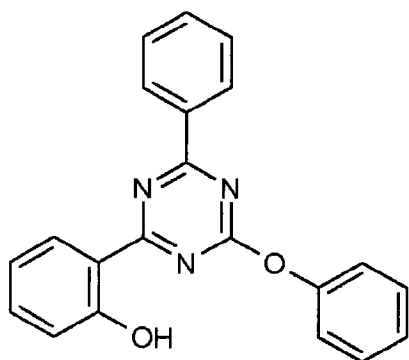
(20)



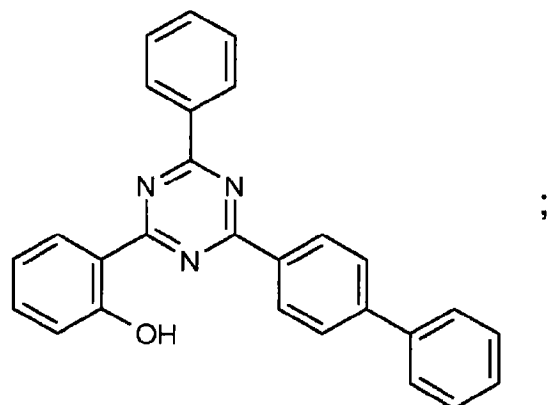
; (21)



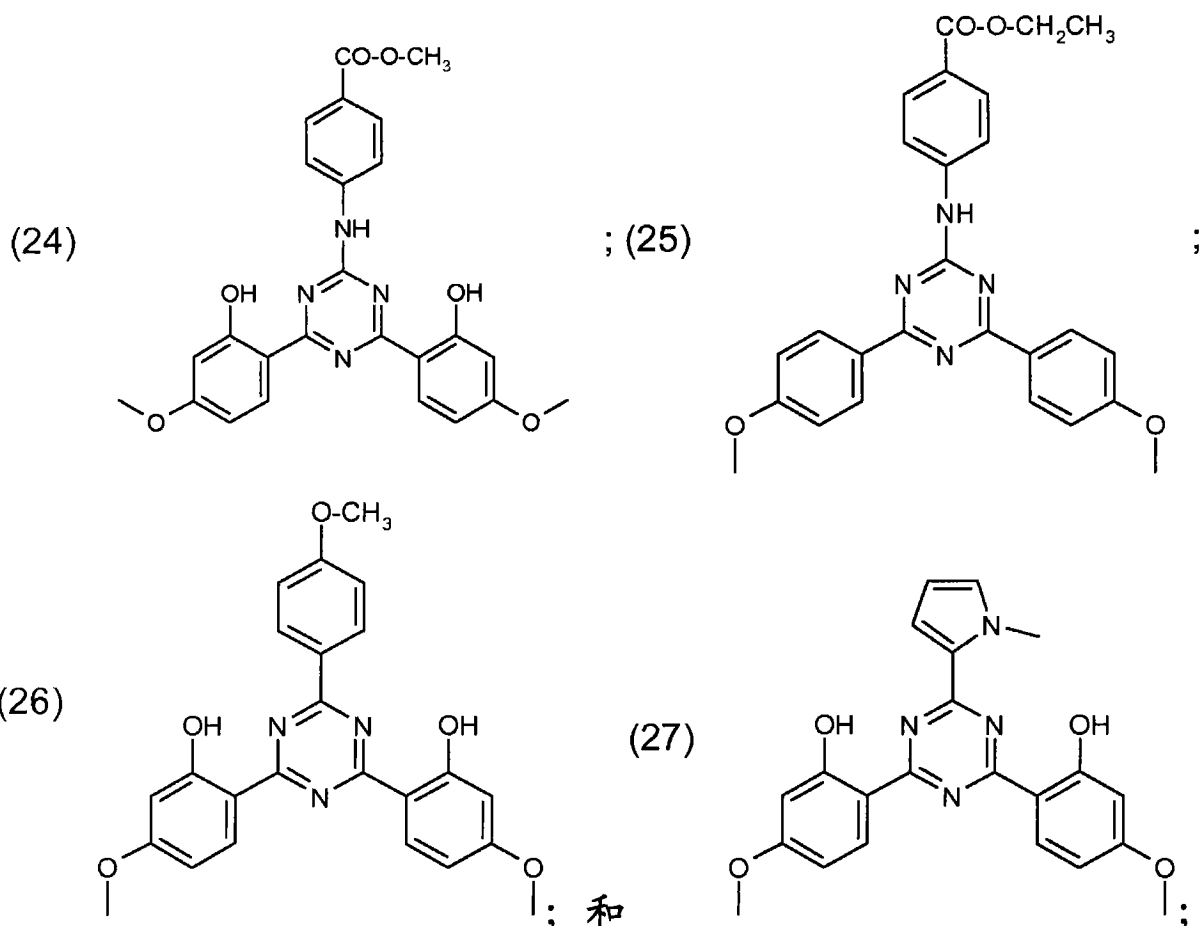
(22)



; (23)

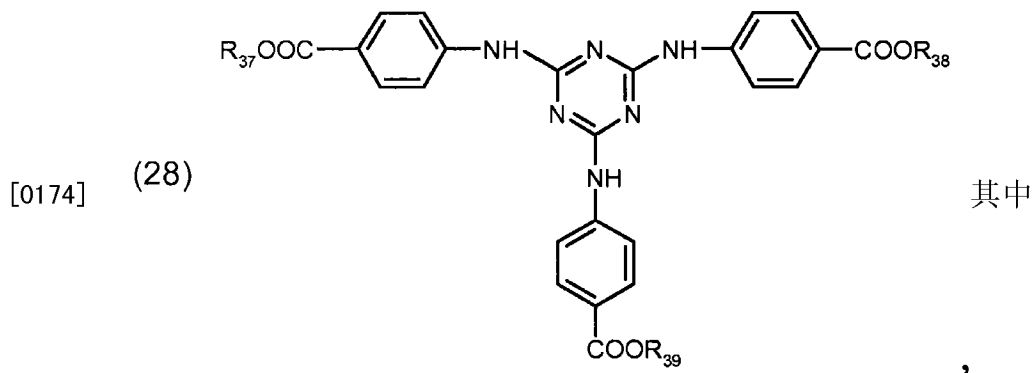


[0171]



[0172] 以及 2,4,6-三(4'-氨基苯亚甲基丙二酸二异丁基酯)-s-三嗪和 2,4-双(4'-氨基苯亚甲基丙二酸二异丁基酯)-6-(4'-氨基亚苄基樟脑)-s-三嗪。

[0173] 特别优选的式 (1) 化合物是具有下式的那些：

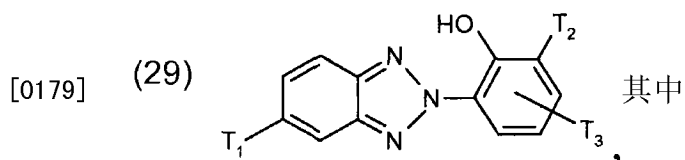


[0175]  $R_{37}$ 、 $R_{38}$  和  $R_{39}$  彼此独立地为氢；碱金属；或铵基  $N^+(R_{40})_4$ ；

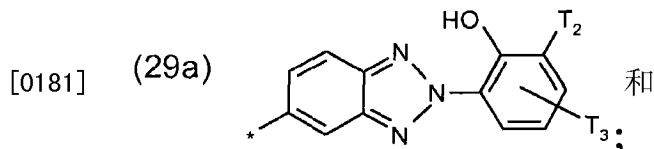
[0176]  $R_{40}$  是氢；或有机基团； $C_1$ - $C_3$  烷基；或含有 1-10 个氧化乙烯单元和其末端 OH 基团可被  $C_1$ - $C_3$  醇醚化的聚氧乙烯基团。

[0177] 关于式 (28) 化合物，当  $R_{37}$ 、 $R_{38}$  和  $R_{39}$  是碱金属时，其优选是钾或尤其是钠；当  $R_{37}$ 、 $R_{38}$  和  $R_{39}$  是基团  $N(R_{40})_4$ （其中  $R_{40}$  具有其之前的含义）时，其优选是单-、二-或三  $C_1$ - $C_4$  烷基铵盐、单-、二-或三  $C_2$ - $C_4$  链烷醇铵盐或其  $C_1$ - $C_3$  烷基酯；当  $R_{40}$  是  $C_1$ - $C_3$  烷基时，其优选是  $C_1$ - $C_2$  烷基，更优选甲基；当  $R_{30}$  是聚氧乙烯基团时，其优选含有 2-6 个氧化乙烯单元。

[0178] 苯并三唑有机 UV 吸收剂疏水性有益剂例如可具有下式：

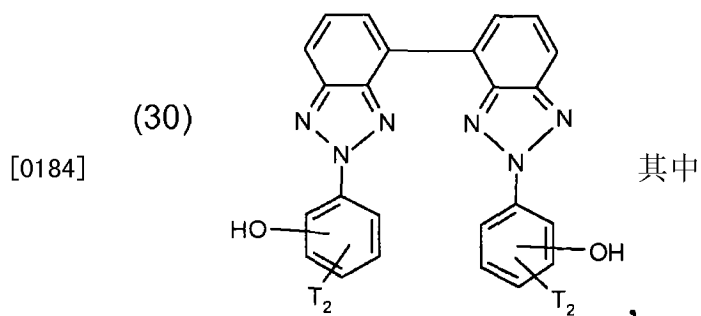


[0180] T<sub>1</sub>是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基,或优选氢;或下式的基团:



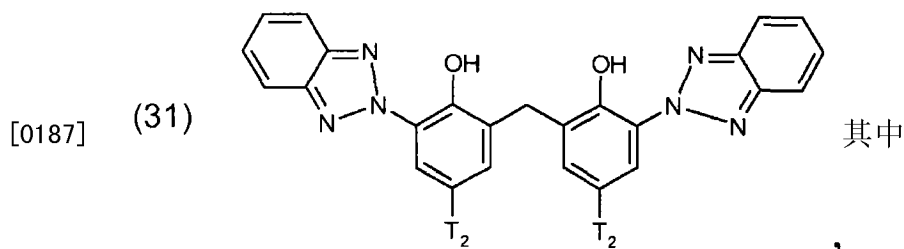
[0182] T<sub>2</sub>和 T<sub>3</sub>彼此独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基,优选异辛基;或被苯基,优选 α, α-二甲基苄基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。

[0183] 一类对应于下式 (30) 的苯并三唑有机 UV 吸收剂是重要的。



[0185] T<sub>2</sub>具有其之前的含义。

[0186] 另一类所关心的苯并三唑有机 UV 吸收剂对应于下式:



[0188] T<sub>2</sub>是氢;C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基,优选异辛基,或被苯基,优选 α, α-二甲基苄基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。

[0189] 一类含有乙烯基的酰胺有机 UV 吸收剂是例如下式所示:

[0190] (32) R<sub>41</sub>-(Y)<sub>m</sub>-CO-C(R<sub>42</sub>)=C(R<sub>43</sub>)-N(R<sub>44</sub>)(R<sub>45</sub>), 其中

[0191] R<sub>41</sub>是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基,优选 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>烷基,或任选被一个、两个或三个选自 OH、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基或 CO-OR<sub>46</sub>的取代基取代的苯基,

[0192] R<sub>46</sub>是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基;

[0193] R<sub>42</sub>、R<sub>43</sub>、R<sub>44</sub>和 R<sub>45</sub>相同或不同并且各自是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基,优选 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>烷基;或氢;

[0194] Y 是 -NH-;或 -O-;和

[0195] m 是 0;或 1。

[0196] 式 (32) 化合物的具体实例是 4-甲基-3-戊烯-2-酮、3-甲基氨基-2-丁烯酸乙基酯、3-甲基氨基-1-苯基-2-丁烯-1-酮和 3-甲基氨基-1-苯基-2-丁烯-1-酮。

[0197] 一类肉桂酸酰胺有机 UV 吸收剂例如对应于下式:

[0198] (33)  $R_{47}O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NR}_{48}\text{R}_{49}$  其中

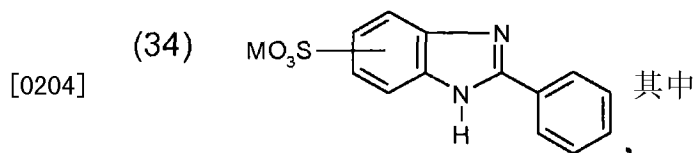
[0199]  $R_{47}$  是羟基或  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷氧基, 优选甲氧基或乙氧基;

[0200]  $R_{48}$  是氢或  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基, 优选甲基或乙基; 和

[0201]  $R_{49}$  是  $-(\text{CONH})_m-\text{C}_6\text{H}_5$ , 其中  $m$  是 0 或 1, 且苯基任选被一个、两个或三个选自  $\text{OH}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷氧基或  $\text{CO-OR}_{50}$  的取代基取代; 和

[0202]  $R_{50}$  是  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基。

[0203] 一类磺化苯并咪唑有机 UV 吸收剂例如对应于下式:



[0205]  $M$  是氢; 或碱金属, 优选钠, 碱土金属, 例如镁或钙, 或锌。

[0206] 用于本发明的进一步优选类型的微粉化或可微粉化紫外吸收剂是:

[0207] 用作疏水性有益剂的其它类水不溶性或微溶性 UV 吸收剂例如:

[0208] - 对氨基苯甲酸衍生物, 例如 4-二甲基氨基苯甲酸 2-乙基己基酯;

[0209] - 水杨酸衍生物, 例如水杨酸 2-乙基己基酯; 胡莫柳酯 (homosalate); 和水杨酸异丙酯;

[0210] - 二苯甲酮衍生物, 例如 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮;

[0211] - 二苯甲酰基甲烷衍生物, 例如 1-(4-叔丁基苯基)-3-(4-甲氧基苯基)-丙烷-1,3-二酮;

[0212] - 二苯基丙烯酸酯, 例如 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯和 3-(苯并呋喃基)-2-氰基丙烯酸酯;

[0213] - 3-咪唑-4-基丙烯酸和 3-咪唑-4-基丙烯酸酯;

[0214] - EP-A-582189、美国专利说明书第 5,338,539 号、美国专利说明书第 5,518,713 号和 EP-A-613893 中公开的苯并呋喃衍生物, 优选 2-(对氨基苯基)苯并呋喃衍生物;

[0215] - 聚合物 UV 吸收剂, 例如尤其描述在 EP-A-709080 中的亚苄基丙二酸酯衍生物;

[0216] - 肉桂酸衍生物, 例如尤其公开在美国专利说明书第 5,601,811 号和 WO 97/00851 中的 4-甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯或异戊醇盐 (isoamylate) 或肉桂酸衍生物;

[0217] - 樟脑衍生物, 例如 3-(4'-甲基)亚苄基苄烷-2-酮、3-亚苄基-苄烷-2-酮、 $N-[(2\text{-(和 4)-2-氧龙脑-3-亚基甲基})\text{苄基}]$  丙烯酰胺聚合物、3-(4'-三甲基铵)亚苄基苄烷-2-酮甲基硫酸盐、3,3'-(1,4-亚苄基二次甲基)-双(7,7-二甲基-2-氧代双环-[2.2.1]庚烷-1-甲磺酸)及其盐、3-(4'-磺基)亚苄基苄烷-2-酮及其盐;

[0218] - 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸及其盐; 和

[0219] - 邻氨基苯甲酸 盐 酯。

[0220] 上述类别的 UV 吸收剂可以是非微粉化、微粉化、可微粉化或油状形式。

[0221] 与 UV 吸收剂的物理形式无关, 这些 UV 吸收剂在水中是水不溶性或微溶性。这种物理形式实际上可以使水溶性 UV-A 转变为水不溶性 UV-A。例如, 将 UV-A 微粉化可将其转变为水不溶性形式。

[0222] 如果将 UV 吸收剂微粉化, 优选通过 GB-A-2 303 549 中所述的方法制备, 即通过以

下方法,所述方法包括在研磨装置中在基于微粉化有机 UV 吸收剂为 1.0-50.0 重量%,优选 5-40.0 重量%的具有式  $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$  的烷基聚葡萄糖苷或其酯存在下研磨粗粒形式的相应有机 UV 吸收剂,其中 n 是 8-16 的整数,x 是葡萄糖苷部分 ( $C_6H_{10}O_5$ ) 的平均聚合度并且为 1.4-1.6。

[0223] 适用于制备微粒的任何已知方法都可用于制备微粉化 UV 吸收剂,例如湿磨,湿捏合,由合适的溶剂喷雾干燥,通过根据 RESS 法(超临界溶液的快速膨胀)的膨胀,通过从合适的溶剂(包括超临界流体)中再沉淀(GASR 法=气体反溶剂重结晶/PCA 法=利用压缩的反溶剂沉淀)。

[0224] 如果将 UV 吸收剂微粉化,它们通常具有 0.02-2.0,优选 0.03-1.5,更尤其 0.05-1.0 微米的平均粒度。

[0225] 可微粉化的 UV 吸收剂也可以以粉末形式的干基质或者以油使用。

[0226] 最优选的有机水不溶性或微溶性防晒品是政府批准在皮肤上用作防晒剂的那些。这些可以是例如氨基苯甲酸、阿伏苯宗、西诺沙酯、二羟苯宗、胡莫柳酯、邻氨基苯甲酸酯、奥克立林、甲氧基肉桂酸辛基酯、水杨酸辛基酯、氧苯酮、帕地马酯 O, 苯基苯并咪唑磺酸、舒利苯酮,或三乙醇胺水杨酸酯、肉桂酸酯衍生物或羟基苯并三唑如 Bisotrizole、双-乙基己基氧苯酚甲氧基-苯酚三嗪或 Bemotrizinol。

[0227] 疏水改性的颜料颗粒

[0228] 还设想到疏水改性的颜料颗粒作为疏水性有益剂。特别地,可以用疏水剂如聚硅氧烷处理颜料颗粒并将其结合到体用洗去型组合物中。例如美国公开的专利申请第 2004/0223929 号披露了疏水改性的颜料在可洗去组合物中的用途。商购的疏水化颜料例如可以按商品名 TIMIRON 从 USCosmetics 以及按商品名 KOBPEARL 从 Kobo Product Inc 购买。

[0229] 尤其优选疏水化颜料,例如用疏水涂料处理的效应颜料。本领域已知的效应颜料通常由无机薄片材料如云母、玻璃或反射性材料形成。薄片涂覆有介电材料如  $TiO_2$ 。薄片的颜色将由涂层的数目、介电材料的厚度和芯材(云母、玻璃或反射性材料)的种类决定。将最终的效应颜料疏水化。

[0230] 这些疏水化颜料可以与上述双亲嵌段共聚物组合,这种组合更易于将颜料沉积到皮肤上并且有助于使它们在冲洗后保持沉积在皮肤上。

[0231] 为了更完全但非穷举地列出用于角蛋白基质的具体水不溶的疏水性有益剂,例如香料、防晒品(或紫外光吸收剂)、皮肤护理和毛发护理剂,参见美国专利说明书第 6,861,397 号。

[0232] 疏水性有益剂占可洗去型配制剂总重量的重量百分比根据待沉积的有益剂的类型而变动。例如,矿脂的通常用量为约 1.0-约 50.0 重量%,约 1.0-约 25.0 重量%,约 1.0-约 20.0 重量%,约 1.0-约 15.0 重量%或约 1.0-约 10.0 重量%。

[0233] 如果疏水性有益剂是防 UV 剂,则可洗去组合物中存在的该试剂的量为约 0.01-约 50.0 重量%。或者,可洗去组合物中存在的防 UV 剂的量为约 0.1-约 30.0 重量%。可洗去组合物中存在的防 UV 剂的量为约 1-约 20.0 重量%。可洗去组合物中存在的防 UV 剂的量为约 1.0-约 5.0 重量%。

[0234] 可洗去型配制剂中的特定防晒活性成分可以例如为如下浓度:

|        |               |                   |
|--------|---------------|-------------------|
| [0235] | 甲氧基肉桂酸辛基酯     | 约 2.0- 约 7.0 重量%  |
| [0236] | 水杨酸辛基酯        | 约 2.0- 约 5.0 重量%  |
| [0237] | 阿伏苯宗          | 约 1.0- 约 3.0 重量%  |
| [0238] | Bisocetrizole | 约 1.0- 约 10.0 重量% |

[0239] 如果酯油是疏水性有益剂,则总酯油占可洗去型配制剂的重量百分比量例如为约 1.0- 约 20.0 重量%或约 1.0- 约 15.0 重量%。

[0240] 疏水性有益剂可以包含若干疏水性有益剂,例如防晒品活性成分和矿脂。其它疏水性有益剂混合物可以例如为脂溶性维生素与防晒品、若干不同的防晒品或者脂溶性维生素与酯油的组合。

[0241] 如果疏水性有益剂是疏水化颜料,则该颜料占可洗去组合物不大于约 0.01- 约 20.0 重量%。例如,疏水化颜料可以占可洗去组合物的约 0.1- 约 10.0 重量%或约 0.2- 约 5.0 重量%。

[0242] 疏水性有益剂的优选序列为例如水不溶性或水微溶性有机防晒剂或 UV 吸收剂、矿脂、酯油、主要包含甘油三酯和改性甘油三酯的酯油、植物和种子提取物、疏水化颜料、维生素和上述的混合物。

[0243] 上述给出的定义和实例不是绝对的而是用于说明性目的。例如,在酯油和主要包含甘油三酯和改性甘油三酯的酯油之间存在重叠。植物和种子提取物通常包含混合物。提取的疏水性混合物可以包含例如维生素和酯油的若干组合。例如印楝籽油 (*Azadirachta indica*) 是来自印楝的果实和种子的压榨植物油。其主要包含甘油三酯和三萜类化合物。其还含有类固醇。

[0244] 疏水有益剂与双亲嵌段共聚物相比是不同的。

[0245] 双亲嵌段共聚物

[0246] 双亲嵌段共聚物通常定义为含有疏水性和亲水性嵌段的嵌段共聚物。

[0247] 本文所用“嵌段共聚物”是指含有两种或更多种不同的聚合单元,该聚合单元连接形成单个聚合物分子。所述嵌段共聚物为二-、三-和多嵌段聚合物的形式。嵌段共聚物可以是线性、接枝、结构化、梳形或星形结构。

[0248] 术语结构化和非结构化经常用于指所形成的聚合物的交联特性。

[0249] 本发明的双亲嵌段共聚物包含至少两种聚合物嵌段或链段。

[0250] 嵌段可以通过命名聚合物或命名衍生自其的单体来定义。

[0251] 出于限定本发明的目的,单体单元定义为聚合后形成的单元。

[0252] 术语单体是指聚合之前的单体。

[0253] 术语(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯衍生物。

[0254] 术语(甲基)丙烯酰胺包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺衍生物。

[0255] 嵌段可以是共聚物,含有衍生自若干单体的若干种重复单元或单体单元。嵌段 A 和嵌段 B 是衍生自不同单体的不同聚合物,但是它们可以含有若干共同的重复单元或单体单元(共聚物)。

[0256] 出于限定本发明的目的,术语“聚合物嵌段”是指嵌段共聚物的嵌段之一。聚合物嵌段为亲水性或疏水性。聚合物嵌段可以是无规的或者由多种嵌段构成。

[0257] 例如,嵌段共聚物可以是(阳离子聚合物嵌段-硅氧烷聚合物嵌段)二嵌段共聚

物, (阳离子聚合物嵌段-硅氧烷聚合物嵌段-阳离子聚合物嵌段) 三嵌段共聚物。

[0258] 当用于本发明的嵌段共聚物时, 术语疏水性和亲水性以其通常含义使用。当其指聚合物时, 亲水性是指聚合物具有结合水或吸收水的强烈倾向, 这可以产生聚合物的溶液或凝胶的溶胀和/或形成。该性能为由极性或离子性单体制备的聚合物所特有。类似地, 当其指疏水性嵌段时, 疏水性是指聚合物对水有抗性并且通常不能溶解在水中或被水溶胀。该性能为由相对非极性单体制备的聚合物所特有。

[0259] 双亲嵌段共聚物可溶于水中或者可以分散于水中。

[0260] 硅氧烷嵌段与阳离子嵌段的重量比可变动。硅氧烷: 阳离子的重量比基于所形成的双亲嵌段共聚物的总重量可以为约 1 : 100-约 100 : 1, 例如约 1 : 10-约 10 : 1 不等。设想到的其它重量比可以为约 1 : 4-约 4 : 1, 约 1 : 3-约 3 : 1, 约 1 : 2-约 2 : 1 或约 1 : 1。

[0261] 所形成的双亲嵌段共聚物的总分子量将取决于应用而宽泛地变化。例如, 双亲嵌段的平均分子量例如为约 500-约  $1.0 \times 10^6$  g/mol, 约 500-约  $5.0 \times 10^5$  g/mol, 约 800-约  $5.0 \times 10^5$  g/mol 且更优选为约 800- $1.5 \times 10^5$  g/mol。

[0262] 硅氧烷单元与阳离子单元的重复单元摩尔比可以宽泛地变动。例如, 设想到约 1 : 100-约 100 : 1, 约 1 : 25-约 25 : 1, 约 1 : 10-约 10 : 1, 约 1 : 3-约 3 : 1。

[0263] 过量的阳离子单元或硅氧烷单元可能是优选的。

[0264] 阳离子嵌段

[0265] 阳离子聚合物嵌段指的是在使用的条件下嵌段是阳离子性的。因此阳离子嵌段可以由季铵盐或者由在使用条件下变得质子化的相应胺形成。

[0266] 阳离子嵌段至少含有上述式 (I) 或 (II) 表示的单体单元,

[0267] 其中  $R_1$  是氢或甲基,

[0268]  $R_2$  是氢、支链或非支链  $C_{1-4}$  烷基,

[0269]  $R_3$  和 / 或  $R_4$  独立为支链或非支链  $C_{1-22}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷基羟基或苄基, 或者

[0270]  $R_3$  和  $R_4$  可以与氮结合形成 5 或 6 元环, 所述环含有一个或多个杂原子,

[0271]  $Z$  是酸的共轭碱,

[0272]  $X$  是氧或  $-NR_5$ ,

[0273] 其中  $R_5$  如上文  $R_1$  中所定义,

[0274]  $A$  是 1-4 个碳原子的亚烷基,

[0275]  $R_6$  和  $R_7$  是氢、支链或非支链  $C_{1-22}$  烷基、苄基或  $C_{1-4}$  烷基羟基,

[0276]  $n$  和  $m$  是 2、3、4 或更大。

[0277] 本发明双亲嵌段共聚物的亲水性 (阳离子) 嵌段例如可以衍生自二烯丙基烷基胺、(甲基)丙烯酸氨基烷基酯、(甲基)氨基烷基 (甲基)丙烯酰胺单体、它们的质子化盐或其季铵盐。

[0278] 季铵化的胺是本领域已知的。可以在亲水性聚合物嵌段 (A) 形成之后将式 (I) 和 (II) 的相应胺 (季铵化之前) 烷化以形成季铵盐。

[0279] 对可用于将嵌段共聚物的亲水性嵌段的叔氨基季铵化的季铵化剂没有限制。例如, 季铵化剂可包括烷基卤化物如甲基氯、乙基氯、甲基溴、乙基溴、甲基碘、乙基碘和长链烷基卤化物如  $C_6$ - $C_{24}$  烷基卤化物; 烷基卤化物羧酸盐如氯乙酸钠、溴乙酸钠和碘乙酸钠, 苄

基卤化物如苄基氯、苄基溴和苄基碘，磺酸酯衍生物如硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、邻甲苯磺酸甲酯、对甲苯磺酸甲酯、邻甲苯磺酸乙酯、对甲苯磺酸乙酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、苯磺酸甲酯和苯磺酸乙酯。

[0280] 阳离子嵌段可以由二烯丙基胺形成，而季铵化或者双亲嵌段可以直接由二烯丙基二烷基氯化铵形成。阳离子嵌段可以由（甲基）丙烯酸氨基烷基酯或（甲基）氨基烷基（甲基）丙烯酰胺形成，而季铵化或者双亲嵌段可以直接由季铵化单体形成。

[0281] 亲水性嵌段还可以由离子和 / 或非离子的其它烯属不饱和单体形成，只要亲水性聚合物嵌段保持其亲水性能。亲水性聚合物嵌段还可以是接枝、无规或者是进一步官能化和 / 或交联的。

[0282] 二烯丙基烷基胺、它们的质子化盐或季铵盐的代表性实例为：

[0283] 二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)、二烯丙基二乙基氯化铵、二烯丙基二甲基溴化铵、二烯丙基二甲基硫酸铵、二烯丙基二甲基磷酸铵、二烯丙基二（ $\beta$ -乙氧基乙基）氯化铵和二烯丙基二（ $\beta$ -羟乙基）氯化铵。

[0284] （甲基）丙烯酸氨基烷基酯和（甲基）氨基烷基（甲基）丙烯酰胺单体、它们的质子化盐或其季铵盐的代表性实例为：

[0285] 丙烯酸二甲基氨基乙基酯，甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯，丙烯酸二甲基氨基乙基酯甲基氯季盐，丙烯酸二甲基氨基乙基酯硫酸甲酯季盐，丙烯酸二甲基氨基乙基酯苄基氯季盐，甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯硫酸甲酯季盐，甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯苄基氯季盐，丙烯酸二乙基氨基乙基酯，甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯，丙烯酸二乙基氨基乙基酯甲基氯季盐，甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯甲基氯季盐，甲基丙烯酰胺基丙基二甲基胺，甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵，丙烯酰胺基丙基二甲基胺，丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵和二甲基氨基丙基丙烯酰胺硫酸甲酯季盐。

[0286] Z 抗衡离子实际上可以是任何抗衡离子。Z 可以是例如氯离子，溴离子，碘离子，取代或未取代的芳基磺酸根，硫酸根，烷基磺酸根如甲磺酸根、乙磺酸根，羧酸根，硝酸根，磷酸根，四氟硼酸根，四烷基硼酸根，四芳基硼酸根，高氯酸根和六氟磷酸根等抗衡离子。

[0287] 阳离子嵌段还可含有其它烯属不饱和单体。这些单体可以是非离子、阴离子或两性离子的。阳离子嵌段可以由不同的阳离子或潜在阳离子单体单元的组合形成。例如，式 (I) 和式 (II) 的单体单元均可以存在于阳离子单体嵌段中。此外，式 (I) 或 (II) 没有包括的其它阳离子单体单元也可以结合到嵌段 (A) 中。

[0288] 代表性的非离子单体或大分子单体为：

[0289] 可聚合的烯丙属、乙烯属和  $\alpha$  烯属不饱和化合物并且为电中性。合适的非离子单体包括丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-甲基（甲基）丙烯酰胺，N，N-二甲基（甲基）丙烯酰胺，N-异丙基（甲基）丙烯酰胺，N-(2-羟丙基)（甲基）丙烯酰胺，聚（乙二醇）（甲基）丙烯酸酯，聚（乙二醇）单甲基醚单（甲基）丙烯酸酯，（甲基）丙烯酸的  $C_{1-4}$  烷基酯如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯，N-羟甲基丙烯酰胺，N-乙烯基甲酰胺，N-乙烯基乙酰胺，N-乙烯基-N-甲基乙酰胺，富马酰胺，N-乙烯基-2-吡咯烷酮，甘油单（（甲基）丙烯酸酯），（甲基）丙烯酸 2-羟基乙基酯，乙烯基甲基砷，乙酸乙烯酯，二-丙酮丙烯酰胺，马来酸、富马酸、琥珀酸和衣康酸的二酯。

[0290] 代表性的阴离子单体或大分子单体为：

[0291] 衍生自选自以下的  $\alpha$  烯属不饱和单体：含有磷酸酯或膦酸酯基团的  $\alpha$  烯属不饱和单体， $\alpha$  烯属不饱和单羧酸， $\alpha$  烯属不饱和二羧酸的单烷基酯， $\alpha$  烯属不饱和二羧酸的单烷基酰胺，含有磺酸基团的  $\alpha$  烯属不饱和化合物，含有磺酸基团的  $\alpha$  烯属不饱和化合物的盐及其混合物。

[0292] 阴离子单体的代表性实例包括丙烯酸，甲基丙烯酸，乙烯基磺酸，乙烯基磺酸的盐，乙烯基苯磺酸，乙烯基苯磺酸的盐， $\alpha$ -丙烯酰胺甲基丙磺酸， $\alpha$ -丙烯酰胺基甲基丙磺酸的盐，甲基丙烯酸 2-磺基乙基酯，甲基丙烯酸 2-磺基乙基酯的盐，丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)，丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的盐，马来酸，富马酸，衣康酸，琥珀酸，苯乙烯磺酸酯及其盐或者它们的混合物。

[0293] 两性离子单体衍生自烯属不饱和单体。用于本发明目的两性离子单体定义为含有阴离子电荷和阳离子电荷的单体。

[0294] 代表性的实例为：

[0295] N,N-二甲基-N-丙烯酰氧基乙基-N-(3-磺基丙基)-铵甜菜碱，

[0296] N,N-二甲基-N-丙烯酰氧基乙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱，

[0297] N,N-二甲基-N-丙烯酰胺基丙基-N-(3-磺基丙基)-铵甜菜碱，

[0298] N,N-二甲基-N-丙烯酰胺基丙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱，

[0299] 2-(甲硫基)乙基甲基丙烯酰基-S-(磺基丙基)-硫~~磺~~甜菜碱，

[0300] 2-[(2-丙烯酰基乙基)二甲基氨基]乙基 2-甲基磷酸酯，

[0301] 2-(丙烯酰氧基乙基)-2'-(三甲基铵)乙基磷酸酯，

[0302] [(2-丙烯酰氧基乙基)二甲基氨基]甲基膦酸，

[0303] 2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱 (MPC)，

[0304] 2-[(3-丙烯酰胺基丙基)二甲基氨基]乙基 2'-异丙基磷酸酯 (AAPI)，

[0305] 1-乙烯基-3-(3-磺基丙基)咪唑~~磺~~氢氧化物，

[0306] (2-丙烯酰氧基乙基)羧甲基甲基硫~~磺~~氯化物，

[0307] 1-(3-磺基丙基)-2-乙烯基吡啶~~磺~~甜菜碱，

[0308] N-(4-磺基丙基)-N-甲基-N,N-二烯丙基胺铵甜菜碱 (MDABS)，

[0309] N,N-二烯丙基-N-甲基-N-(2-磺基乙基)铵甜菜碱或它们的混合物。

[0310] 阳离子嵌段的平均分子量可例如为。阳离子聚合物嵌段可为任何分子量。然而优选的平均分子量为约 500-约  $1.0 \times 10^6$  g/mol，约 500-约  $5.0 \times 10^5$  g/mol，约 800-约  $5.0 \times 10^5$  g/mol，更优选约 800- $1.0 \times 10^5$  g/mol，例如，约 800-约 10000 g/mol 或约 1,000-约 5000 g/mol。

[0311] 硅氧烷嵌段

[0312] 疏水性嵌段衍生自微溶于水的含有硅氧烷的单体。硅氧烷疏水性嵌段的重要属性是其一旦形成，则所得嵌段在水中不溶或不可溶胀。疏水性或硅氧烷聚合物嵌段可以由其它烯属不饱和单体形成。疏水性或硅氧烷聚合物嵌段还可以是接枝、进一步官能化和/或交联的。

[0313] 疏水性嵌段含有上述定义的式 (III) 的硅氧烷单体单元，其中

[0314]  $R_8$  和  $R_9$  独立为烷基、苯基烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、烷芳基、烷基胺、烷基羟基、聚氧化烯和聚亚烷基多胺或

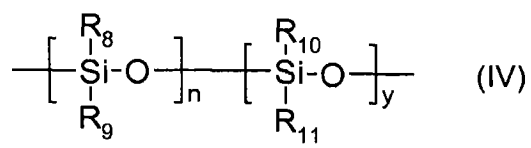
- [0315]  $-R-L-$  聚阳离子嵌段，
- [0316] 其中聚阳离子嵌段定义为上述嵌段 A，
- [0317] R 是  $C_1-C_{10}$  亚烷基、亚芳基、亚烷芳基或烷氧亚烷基，
- [0318] L 是连接基团，
- [0319] y 是 1-10000 的整数，
- [0320] a 是 1-12 的整数，
- [0321] 和
- [0322] n 是 2-10000 的整数。
- [0323] 本文所用的连接基团是  $-S-$  或  $-O-$  基团。
- [0324] 烷基定义为线性或支链的  $C_1-C_{20}$ 。例如，烷基可以是  $C_1-C_4-$ 、 $C_1-C_8-$ 、 $C_1-C_{12}-$  或  $C_1-C_{14}$  烷基。
- [0325]  $C_1-C_{20}$  烷基是直链或支链的烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基或叔戊基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基或二十烷基。
- [0326] 例如，硅氧烷嵌段可以是聚二甲基硅氧烷或聚二乙基硅氧烷。聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane) 也称作聚二甲基硅氧烷 (dimethicone)。
- [0327] 甲基、乙基和丙基或它们的混合尤其适合作为  $R_8$  和  $R_9$ 。
- [0328] 芳基可以是苯基或烷基取代的苯基。
- [0329]  $C_1-C_{10}$  亚烷基例如为支链或非支链基团，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基或十亚甲基。
- [0330] 亚芳基例如为取代或未取代的亚苯基或亚萘基，各自未取代或被  $C_1-C_4$  烷基取代，例如为 1,2-、1,3- 或 1,4- 亚苯基或 1,2-、1,3-、1,4-、1,6-、1,7-、2,6- 或 2,7- 亚萘基。
- [0331] 亚烷芳基例如为亚苄基和 2- 苯基亚乙基。
- [0332] 烷氧亚烷基例如为间隔有氧的亚烷基，例如  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_3\text{O}-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_4\text{O}-\text{CH}_2-$ 。
- [0333] 已知芳化聚硅氧烷增强毛发的光泽特性，折射率为约 1.46 或更高，尤其为约 1.52 或更高。
- [0334] 聚甲基苯基硅氧烷是芳化硅氧烷的实例。
- [0335] 烷芳基可以例如为甲基、乙基、叔丁基取代的苯基。
- [0336] 聚氧化烯例如为聚环氧丙烷和 / 或聚环氧乙烷。聚氧化烯可以改性聚二烷基硅氧烷。或者，可以使用环氧烷的混合物来改性基础聚硅氧烷。例如可以使用聚环氧丙烷或聚环氧乙烷来改性聚二甲基硅氧烷。这些物质通常称作聚二甲基硅氧烷共聚醇。因此聚硅氧烷嵌段可含有聚二甲基硅氧烷共聚醇。
- [0337] 烷氧基可以是  $C_1-C_4$  支链或线性烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和正丁氧基和叔丁氧基。
- [0338] 芳氧基可以例如为苯氧基或烷基取代的苯氧基。
- [0339] 烷基胺例如为被胺取代的  $C_1-C_4$  支链或线性烷基。烷基链的一个或多个胺取代可发生在链上的任何位置，例如在末端。
- [0340] 烷基羟基是被羟基取代的  $C_1-C_4$  支链或线性烷基。烷基链的羟基取代可发生在链

上的任何位置,例如在末端。

[0341] 聚亚烷基多胺是间隔有胺的亚烷基链。

[0342] 例如,式 (IV) 代表在硅氧烷上的聚亚烷基多胺取代。

[0343]



[0344]  $R_8$ 、 $R_9$ 和  $n$  如上所定义, $R_{10}$ 可以是羟基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基或  $C_1$ - $C_4$ 烷基, $R_{11}$ 是  $-(CH_2)_{1-4}-NR_{12}-(CH_2)_{1-4}-NR_{12}R_{13}$ ,  $y$  是 1-10000 的整数。 $R_{12}$ 和  $R_{13}$ 相同或不同并且是氢或  $C_1$ - $C_4$ 烷基。

[0345] 双亲嵌段共聚物的硅氧烷嵌段可以例如为式 (IV)。

[0346] 当  $R_8$ 和  $R_9$ 是甲基时,上述聚合物 (IV) 有时称作“氨基封端聚二甲基硅氧烷 (amodimethicone)”。

[0347] 公开合适硅氧烷的文献包括美国专利说明书第 2,826,551 ;3,964,500 和 4,364,837 号,以及英国专利说明书第 849,433 号。

[0348] 硅氧烷嵌段中重复单元的数目 ( $n$ ) 为约 2-约 10000,例如约 10-5000 和约 20-约 1000。

[0349] 硅氧烷聚合物嵌段或链段可以由其它单体形成。其它单体可以或不可以含有硅。例如,构成硅氧烷聚合物嵌段的单体单元的所有单体含有硅氧烷。

[0350] 疏水性嵌段即使其可以含有不同于含硅氧烷单元的其它单体单元,但该嵌段应该保持其疏水特性。

[0351] 硅氧烷嵌段聚合物可含有多于一种硅氧烷嵌段。例如,硅氧烷嵌段聚合物可含有聚二甲基硅氧烷嵌段和聚甲基苯基硅氧烷嵌段,或聚二乙基硅氧烷嵌段和聚二甲基硅氧烷嵌段。

[0352] 硅氧烷嵌段可以是例如聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷芳基硅氧烷、聚醚硅氧烷共聚物及其混合物。

[0353] 硅氧烷嵌段中重复单元的数目 ( $n$  或  $y$ ) 为约 2-约 10000,例如为约 10-5000 和约 20-约 1000 不等。

[0354] 硅氧烷嵌段的平均分子量可以是任何平均分子量。硅氧烷聚合物嵌段可以为例如约 500-约  $1.0 \times 10^6$  g/mol,约 500-约  $5.0 \times 10^5$  g/mol,约 800-约  $5.0 \times 10^5$  g/mol 且更优选约 800- $1.0 \times 10^5$  g/mol,例如为约 800-约 10000 g/mol 或约 1000-约 5000 g/mol。

[0355] 双亲嵌段共聚物的制备

[0356] 双亲嵌段共聚物可以通过在适当封端的聚硅氧烷的存在下使阳离子单体或潜在阳离子单体聚合来形成。

[0357] 用于本发明目的用链转移基团适当封端是指用硫醇、黄原酸酯、二硫酯、三硫酯、二硫代氨基甲酸酯、仲醇或硝酰封端或侧链封端。例如,美国专利说明书第 6,858,696 号公开了用黄原酸酯衍生的聚硅氧烷。

[0358] 硫醇封端的疏水性嵌段可以通过例如用硫代乙酸、硫代苯甲酸、硫代丙酸、硫代丁酸、硫代戊酸或仲醇等试剂处理具有末端双键或羟基的聚硅氧烷树脂而合成。该合成描述于例如公开的日本申请第 09031145 (1995) 号和 Ying Jun Du 等, J. Applied Polymer. Sci,

2003,594 中。

[0359] 用双键或羟基封端的各种平均分子量的聚硅氧烷可商购得到。例如, Siltech Coporation 以商标名 SILMER OH 和 SILMER VIN 提供一类反应性聚硅氧烷。

[0360] 嵌段共聚物可以然后通过通过在引发剂和适当封端的聚硅氧烷嵌段的存在下使阳离子单体或潜在阳离子单体聚合而直接形成。

[0361] 还可用侧链转移基团如硫醇对聚硅氧烷嵌段进行接枝。然后在具有硫醇侧基的聚硅氧烷聚合物的存在下使阳离子单体如 DADMAC 或甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯聚合, 生成具有接枝阳离子嵌段的接枝嵌段共聚物。

[0362] 聚合引发剂可以是任何引发剂, 例如通过热、光或电磁辐射来活化的那些或者氧化剂或还原剂。

[0363] 典型的引发剂为例如偶氮二化合物如偶氮二异丁腈、偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、偶氮二环己烷腈、偶氮二(2-脒基丙烷)盐酸盐、偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丁基脒盐酸盐和 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), 过氧化物引发剂如过氧化苯甲酰、2,4-二氯过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、过氧化二碳酸二异丙酯、氢过氧化枯烯、叔丁基氢过氧化物、二枯烯基过氧化物、氢过氧化对~~盖~~烷、氢过氧化蒎烷、过氧化甲基乙基酮、过氧化环己酮、过氧二碳酸二异丙酯、过氧月桂酸叔丁酯、过氧化邻苯二甲酸二叔丁酯、二苄基氧化物和 2,5-二甲基己烷-2,5-二(氢过氧化), 和氧化还原引发剂如过氧化苯甲酰-N,N-二甲基苯胺、过氧焦硫酸-亚硫酸氢钠和过硫酸盐如过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵。

[0364] 还设想到光引发剂。

[0365] 反应溶剂包括例如脂族烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和十四烷, 脂环族烃如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、环辛烷和环己烯, 芳烃如苯、甲苯和二甲苯, 卤代烃如二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、二氯丙烷、三氯乙烯、氯苯、二氯苯和 2,4-二氯甲苯, 酯如乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丁酯, 酮如丙酮和甲基乙基酮, 和二~~噁~~烷, 四氢呋喃, 乙腈, 二甲基甲酰胺, 二甲亚砜, 和醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇。

[0366] 还设想到向溶剂中加入表面活性剂。

[0367] 这些可单独使用或以它们的混合物使用。溶剂的混合物可能是优选的。递送体系或可洗去组合物的其它成分

[0368] 递送体系或可洗去组合物必须含有双亲嵌段共聚物和至少一种疏水性有益剂。I) 双亲嵌段共聚物和 II) 疏水性有益剂的重量比某种程度上取决于递送体系或可洗去组合物的总配方。然而 I) 与 II) 的重量比为约 1 : 30-约 30 : 1。例如, 约 1 : 20-约 20 : 1, 约 1 : 10-约 10 : 1, 约 1 : 5-约 5 : 1, 约 1 : 2-约 2 : 1 是典型的。

[0369] 可洗去组合物可以含有至少一些水。

[0370] 优选地, 可洗去组合物还含有油相。因此例如该组合物可以是油 / 水或水 / 油乳液。

[0371] 任选的成分

[0372] 本发明的组合物可以含有一种或多种其它皮肤护理组分。在优选的实施方案中, 在所述组合物要与人体角蛋白组织接触时, 其它组分应该适合于应用于角蛋白组织, 换言

之,当结合到该组合物中时它们适合用于与人体角蛋白组织接触而在可靠的医学判断范围内无不适当的毒性、不相容性、不稳定性、过敏反应等。

[0373] CTFA 化妆品成分手册,第二版(1992)描述了常用于个人护理行业的许多化妆品和药物成分,其适合用于本发明的组合物。

[0374] 本文有用的其它组分可以通过它们提供的益处或通过它们的推测作用模式进行分类。然而,应理解的是本文有用的其它组分在某些情况下可提供多于一种的益处或通过多于一种的作用模式发挥作用。因此,本文是出于方便而进行分类,且并不意欲将活性成分限制在该特定应用或所列应用。

[0375] 结构剂

[0376] 本发明的组合物可任选包含油结构剂。该结构剂可以提供具有恰当流变性能的分散相(如果该组合物包含分散相)。这可以有助于提供有效沉积且保留到皮肤上,该结构化油或油相的粘度在  $1\text{sec}^{-1}$  测量时应该为 100–约 200000 泊。

[0377] 该结构剂可以是有机或无机结构剂。适合于本发明的有机增稠剂的实例为固体脂肪酸酯,天然或改性的脂肪,脂肪酸,脂肪胺,脂肪醇,天然和合成的蜡,和矿脂,以及 Shell 以名称 KRATON 销售的嵌段共聚物。无机结构化试剂包括疏水改性的二氧化硅或疏水改性的粘土。无机结构剂的实例为来自 Rheox 的 BENTONE 27V、BENTONE 38V 或 BENTONE GEL MIO V;以及来自 Cabot Corporation 的 CAB-O-SIL TS720 或 CAB-O-SIL M5。

[0378] 满足上述要求的结构剂与所选皮肤相容性油可以形成 3 维网状物以增强所选油的粘性。发现这种结构化油相,即用 3 维网状物构建,对于用作浸浴所用湿皮肤处理组合物是极其理想的。这些结构化油可以非常有效地沉积和保持在湿皮肤上并且在冲洗和干燥后得到保持,从而在冲洗皮肤后提供长久益处而不导致过于油性/油腻的湿感觉和干感觉。认为这种结构化油的非常理想的使用中和使用后的性能归因于其剪切稀化流变性能和弱的网状物结构。因为其高低剪切粘度,在皮肤调理剂施用期间 3 维网状结构化油可以良好地粘附和保持在皮肤上。沉积在皮肤上之后,在摩擦期间易于产生该网状物,这是由于晶体网状物的弱结构化及其较低的高剪切粘度。

[0379] 表面活性剂

[0380] 为了分散相的乳化以及向非起泡系统提供可接受的扩散和在使用中的性能,许多表面活性剂可用于本发明中。对于清洗应用,表面活性剂相还用于清洁皮肤并且为用户提供可接受量的泡沫。该组合物含有例如不大于约 50.0 重量%的表面活性剂,不大于约 30.0 重量%,不大于约 15.0 重量%,且大于约 5.0 重量%的表面活性剂。该组合物含有至少约 5.0 重量%的表面活性剂,至少约 3.0 重量%,至少约 1.0 重量%,和至少约 0.1 重量%的表面活性剂。

[0381] 表面活性剂例如包括选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、非起泡表面活性剂、乳化剂及其混合物的那些。用于本发明组合物的表面活性剂的非限制性实例公开于美国专利说明书第 6,280,757 号中。

[0382] A) 阴离子表面活性剂

[0383] 用于本发明组合物的阴离子表面活性剂的实例公开于 Allured Publishing Corporation 出版的 McCutcheon's,清洁剂和乳化剂,北美版(1986);McCutcheon's,功能材料,北美版(1992);和美国专利说明书第 3,929,678 号中。

[0384] 许多阴离子表面活性剂在本文中是有用的。阴离子表面活性剂的非限制性实例包括选自肌氨酸盐、硫酸盐、羟乙磺酸盐、牛磺酸盐、磷酸盐、乳酰酸盐、谷氨酸盐,及其混合物的那些。

[0385] 用于本发明的其它阴离子材料是脂肪酸皂类,例如具有约 8- 约 24 个碳原子,优选约 10- 约 20 个碳原子的脂肪酸的碱金属盐如钠盐或钾盐。用于制备皂类的这些脂肪酸可以得自天然来源,例如植物或动物衍生的甘油酯(例如棕榈油、椰子油、豆油、蓖麻油、动物脂、猪油等)。所述脂肪酸还可以合成制备。皂类及其制备描述于美国专利说明书第 4, 557, 853 号中。

[0386] 其它阴离子材料包括磷酸盐,例如单烷基、二烷基和三烷基磷酸酯盐。本文有用的优选阴离子起泡表面活性剂的非限制性实例包括选自如下的那些:月桂基硫酸钠,月桂基硫酸铵,月桂基聚氧乙烯醚硫酸铵,月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠,十三烷基聚氧乙烯醚硫酸钠,鲸蜡基硫酸铵,鲸蜡基硫酸钠,椰油酰羟乙磺酸铵,月桂酰羟乙磺酸钠,月桂酰乳酰酸钠,月桂酰乳酰胺三乙醇胺,己酰乳酰酸钠,月桂酰肌氨酸钠,肉豆蔻酰肌氨酸钠,椰油酰肌氨酸钠,月桂酰基甲基牛磺酸钠,椰油酰甲基牛磺酸钠,月桂酰谷氨酸钠,肉豆蔻酰谷氨酸钠和椰油酰谷氨酸钠及其混合物。

[0387] 典型表面活性剂的实例为月桂基硫酸铵,月桂基聚氧乙烯醚硫酸铵,月桂酰肌氨酸钠,椰油酰肌氨酸钠,肉豆蔻酰肌氨酸钠,月桂酰乳酰酸钠和月桂酰乳酰胺三乙醇胺。

[0388] B) 非离子表面活性剂

[0389] 用于本发明组合物的非离子表面活性剂的非限制性实例公开于 McCutcheon 的上述引文中。

[0390] 用于本发明的非离子表面活性剂包括选自如下的那些:烷基糖苷,烷基聚葡萄糖苷,多羟基脂肪酸酰胺,烷氧化脂肪酸酯,蔗糖酯,胺氧化物及其混合物。

[0391] 用于本文的优选非离子表面活性剂的非限制性实例为选自如下的那些: $C_8-C_{14}$ 葡萄糖酰胺, $C_8-C_{14}$ 烷基聚葡萄糖苷,蔗糖椰油酸酯,蔗糖月桂酸酯,月桂基胺氧化物,椰油胺氧化物及其混合物。

[0392] C) 两性表面活性剂

[0393] 本文所用的术语两性表面活性剂也旨在包括两性离子表面活性剂,本领域熟练配方设计师已知其为两性表面活性剂的子集。

[0394] 许多两性起泡表面活性剂可用于本发明的组合物。特别有用的是广泛描述为脂族仲胺和叔胺的衍生物,优选其中氮处于阳离子状态的那些,其中脂族基团可以是直链或支链并且其中所述基团之一含有可电离水溶解性基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。

[0395] 用于本发明组合物的两性表面活性剂的非限制性实例公开于 McCutcheon 的上述引文中。

[0396] 两性离子表面活性剂的非限制性实例为选自如下的那些:甜菜碱,磺基甜菜碱,羟基磺基甜菜碱,烷基亚氨基乙酸盐,亚氨基二链烷酸盐,氨基链烷酸盐及其混合物。

[0397] 本文使用的典型表面活性剂如下,其中阴离子表面活性剂选自月桂酰肌氨酸铵,十三烷基聚氧乙烯醚硫酸钠,月桂酰肌氨酸钠,月桂基聚氧乙烯醚硫酸铵,月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠,月桂基硫酸铵,月桂基硫酸钠,椰油酰羟乙磺酸铵,椰油酰基羟乙磺酸钠,月桂酰

羟乙磺酸钠, 鲸蜡基硫酸钠, 月桂酰乳酰酸钠, 月桂酰乳酰酸三乙醇胺及其混合物, 其中非离子表面活性剂选自月桂基胺氧化物, 椰油胺氧化物, 癸基聚葡萄糖, 月桂基聚葡萄糖, 蔗糖椰油酸酯,  $C_{12}$ - $C_{14}$  葡糖酰胺, 蔗糖月桂酸酯及其混合物; 和其中两性表面活性剂选自月桂酰两性基二乙酸二钠 (disodium lauroamphodiacetate), 月桂酰两性基乙酸钠, 鲸蜡基二甲基甜菜碱, 椰油酰胺基丙基甜菜碱, 椰油酰胺基丙基羟基磺基甜菜碱及其混合物。

#### [0398] D) 非起泡表面活性剂

[0399] 许多非起泡表面活性剂在本文中是有用的。本发明的组合物可以包含足够量的一种或多种非起泡表面活性剂以乳化分散相 (如果组合物具有分散相) 进而产生合适的粒度和在湿皮肤上的良好施用性能。

[0400] 这些非起泡组合物的实例为: 聚乙二醇 20 脱水山梨糖醇单月桂酸酯 (聚山梨醇酯 20), 聚乙二醇 5 豆甾醇, 硬脂基聚氧乙烯 (20) 醚, 十六 / 十八烷基聚氧乙烯 (20) 醚, PPG-2 甲基葡萄糖醚二硬脂酸酯, 十六烷基聚氧乙烯 (10) 醚, 聚山梨醇酯 80, 鲸蜡基磷酸酯, 鲸蜡基磷酸钾, 鲸蜡基磷酸二乙醇胺, 聚山梨醇酯 60, 硬脂酸甘油酯, PEG-100 硬脂酸酯, 聚环氧乙烷 20 脱水山梨糖醇三油酸酯 (聚山梨醇酯 85), 脱水山梨糖醇单月桂酸酯, 聚环氧乙烷 4 月桂基醚硬脂酸钠, 聚甘油基 -4 异硬脂酸酯, 月桂酸己酯, 硬脂基聚氧乙烯 (20) 醚, 十六 / 十八烷基聚氧乙烯 (20) 醚, PPG-2 甲基葡萄糖醚二硬脂酸酯, 十六烷基聚氧乙烯 (10) 醚, 鲸蜡基磷酸二乙醇胺, 硬脂酸甘油酯, PEG-100 硬脂酸酯及其混合物。

#### [0401] E) 乳化剂体系

[0402] 可洗去组合物或递送体系可以是乳液、凝胶、稳定分散体、液体或皂类。在该组合物是乳液的情况下, 存在可用于一些实施方案的若干市售乳化剂混合物。实例包括来自 ISP 的 PROLIPID 141 (硬脂酸甘油酯、山萘醇、棕榈酸、硬脂酸、卵磷脂、月桂醇、肉豆蔻醇和鲸蜡醇) 和 151 (硬脂酸甘油酯、鲸蜡 / 硬脂醇、硬脂酸、1-propanamium、3-氨基-N-(2-(羟乙基)-N,N-二甲基、N-C(16-18) 酰基衍生物, 氯化物); 来自 Croda 的 POLAWAX NF (乳化蜡 NF), INCROQUAT BEHENYL TMS (山萘基三甲基硫酸铵和鲸蜡 / 硬脂醇); 和来自 Gattefosse 的 EMULLIUM DELTA (鲸蜡醇、硬脂酸甘油酯、PEG-75 硬脂酸酯、十六烷基聚氧乙烯 (20) 醚和硬脂基聚氧乙烯 (20) 醚)。

#### [0403] 增稠剂 / 水相稳定剂

[0404] 在一些实施方案中, 本发明的组合物还可以包括一种或多种增稠剂 / 水相稳定剂。因为不同的稳定剂具有不同的增稠功效, 难以提供准确的组成范围, 然而, 当其存在时, 该组合物优选包含不大于约 10.0 重量%。

[0405] 用于本发明的增稠剂的实例包括羧酸聚合物例如卡波姆 (例如从 B. F. Goodrich 以商品名 **Carbopol**<sup>®</sup> 900 系列商购的那些, 如 CARBOPOL 954)。其它合适的羧酸聚合物试剂包括  $C_{10}$ - $C_{30}$  烷基丙烯酸酯与一种或多种丙烯酸、甲基丙烯酸或其短链 ( $C_1$ - $C_4$  醇) 酯之一的单体的共聚物, 其中交联剂为蔗糖或季戊四醇的烯丙基醚。这些共聚物也称作丙烯酸酯 /  $C_{10}$ - $C_{30}$  烷基丙烯酸酯交联聚合物并且可从 B. F. Goodrich 作为 CARBOPOL 1342、CARBOPOL 1382、PEMULEN TR-1 和 PEMULEN TR-2 购得。

[0406] 增稠剂的其它实例包括交联的聚丙烯酸酯聚合物, 其包括阳离子和非离子聚合物。

[0407] 增稠剂的其它实例包括聚丙烯酰胺聚合物, 尤其是非离子聚丙烯酰胺聚合

物,其包括取代的支链或非支链聚合物。这些聚丙烯酰胺聚合物中更优选的是 CTFA 命名为聚丙烯酰胺的非离子聚合物、异链烷烃和月桂基聚氧乙烯 (7) 醚,其从 Seppic Corporation(Fairfield, NJ., USA) 以商品名 SEPIGEL 305 得到。用于本发明的其它聚丙烯酰胺聚合物包括丙烯酰胺和取代丙烯酰胺与丙烯酸和取代丙烯酸的多嵌段共聚物。这些多嵌段共聚物的商购实例包括来自 Lipo Chemicals, Inc., (Patterson, NJ., USA) 的 HYPAN SR150H、SS500V、SS500W、SSSA100H。

[0408] 用于本发明的另一类增稠剂是多糖。多糖胶凝剂的实例包括选自纤维素和纤维素衍生物的那些。烷基羟烷基纤维素醚中优选的是 CTFA 命名为鲸蜡基羟乙基纤维素的材料,其是鲸蜡醇和羟乙基纤维素的醚,以商品名 **Natrosol**<sup>®</sup> CS PLUS 售自 Aqualon Corporation(Wilmington, Del., USA)。其它有用的多糖包括硬葡聚糖,其是 (1-3) 连接的葡萄糖单元与每三个 (1-6) 连接的葡萄糖单元的线性链,其商购的实例为来自 Michel Mercier Products Inc. (Mountainside, NJ., USA) 的 **Clearogel**<sup>®</sup> CS11。

[0409] 用于本发明的另一类增稠剂是胶。用于本发明的胶的实例包括锂蒙脱石、水合二氧化硅、黄原酸胶及其混合物。

[0410] 用于本发明的另一类增稠剂是改性淀粉。可以使用丙烯酸酯改性的淀粉,例如来自 Grain Processing Corporation 的 **Waterlock**<sup>®</sup>。来自 National Starch 的商品名为 **Structure**<sup>®</sup> XL 的羟丙基淀粉磷酸酯是有用的改性淀粉的另一个实例,其它有用的实例包括来自 Clariant 的 **Aristoflex**<sup>®</sup> HMB( 丙烯酰二甲基牛磺酸铵 / 山箭基聚氧乙烯 (25) 醚甲基丙烯酸酯交联共聚体 ) 和阳离子 Stabylen。

[0411] 阳离子聚合物

[0412] 本发明还可以含有有机阳离子沉积聚合物,该阳离子沉积聚合物的浓缩物可以为 0- 约 0.025 重量%至约 3.0 重量%,约 0.05- 约 2.0 重量%,约 0.1- 约 1.0 重量%。

[0413] 用于本发明的合适阳离子沉积聚合物含有含阳离子氮的部分,例如季铵或阳离子质子化氨基部分。阳离子质子化的胺可以是伯、仲或叔胺( 优选仲或叔 ),这取决于特定物质和个人清洁组合物的选定 pH。

[0414] 用于个人护理组合物的阳离子沉积聚合物的实例包括多糖聚合物,例如阳离子纤维素衍生物。优选的阳离子纤维素聚合物是与三甲基铵取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素的盐,在行业 (CTFA) 中称作 POLYQUATERNIUM 10,其可以以其 Polymer KG、JR 和 LR 系列聚合物得自 Amerchol Corp. (Edison, N. J., USA),其中最优选的是 KG-30M。

[0415] 其它合适的阳离子沉积聚合物包括阳离子瓜尔胶衍生物,例如瓜儿胶羟丙基三甲基氯化铵,其具体实例包括商购自 Rhodia Inc. 的 Jaguar 系列( 优选 JAGUAR C-17 ),和商购自 Aqualon 的 N-Hance 聚合物系列。

[0416] 其它合适的阳离子沉积聚合物包括合成的阳离子聚合物。适合用于本发明清洁组合物的阳离子聚合物是水溶性或水分散性、非交联的、阳离子电荷密度为约 4- 约 7meq/g 且平均分子量为约 1000- 约  $1.0 \times 10^6$  的阳离子聚合物。

[0417] 个人护理组合物中阳离子聚合物的浓度为组合物的约 0.025- 约 5.0 重量%,优选约 0.1- 约 3.0 重量%,更优选约 0.2- 约 1.0 重量%。

[0418] 用于清洁组合物的商购合成阳离子聚合物的非限制性实例为聚甲基丙烯酰胺基

丙基三甲基氯化铵,以商品名 POLYCARE 133 购自 Rhodia, Cranberry, NJ., U. S. A.

[0419] 其它任选的成分

[0420] 任选成分의 其它非限制性实例包括选自维生素及其衍生物的有益剂,例如抗坏血酸、维生素 E、生育酚乙酸酯等;防晒品;增稠剂,例如以 CROTHIX 得自 Croda 的多元醇烷氧基酯;防腐剂,其用于维持清洁组合物的抗微生物完整性;抗粉刺药剂,例如间苯二酚、水杨酸等;抗氧化剂;皮肤舒缓和愈合剂,例如芦荟提取物、尿囊素等;螯合剂和多价螯合剂;以及适合于审美目的的试剂,例如香料,精油,皮肤感觉剂 (skin sensate),颜料,珠光剂如云母和二氧化钛,色淀,染色剂等,例如丁香油、薄荷醇、樟脑、桉油和丁子香酚,抗菌剂及其混合物。这些材料可在足以提供所需益处的范围内使用,这对本领域技术人员将是显而易见的。

## 实施例

[0421] 下面的实施例进一步描述和说明了在本发明范围内的实施方案。这些实施例仅出于说明目的而给出且不能解释为限制本发明。除非另有规定,所有百分数表示基于所述组合物的总重量的重量%。

[0422] 缩略语

[0423] SPF 指防晒系数。

[0424] **SILMER<sup>®</sup>** VIN 100 约 4400-6000M<sub>n</sub> 的乙烯基封端的二甲基硅氧烷预聚物。

[0425] DADMAC CIBA Corp. Tarrytown, NY 提供的二烯丙基二甲基氯化铵,

[0426] FM1 CIBA Corp. Tarrytown, NY 提供的甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯。

[0427] **VITRO-SKIN<sup>®</sup>** 模仿人体皮肤의 表面性能。其含有蛋白质和脂质组分并且设计为具有类似于人体皮肤의 形貌、pH、临界表面张力和离子强度。该基材目前被超过 155 个全球领先的公司使用并且已在许多科学报告和专利中得到引用。其已成功应用在包括测量防晒系数 (SPF) 在内的各种体外方法中。在本文中术语体外皮肤可与商品名 **VITRO-SKIN<sup>®</sup>** 互换使用。

[0428] **TINOSORB<sup>®</sup> M** Bisotrizole

[0429] OMC Octinoxate

[0430] M<sub>n</sub> 数均分子量。

[0431] 嵌段或接枝嵌段共聚物的合成

[0432] 实施例 1

[0433] 线性三嵌段共聚物,将乙烯基末端官能性的聚硅氧烷转化为硫醇。

[0434] 将 20.0g 乙烯基末端官能性的聚二甲基硅氧烷 (Silmer VIN 100, Siltech) 溶解于 20.0ml 甲苯中。向其中加入 550mg 偶氮二异丁腈和 0.8ml 硫代乙酸。将该混合物用氮气鼓泡 30 分钟并在 80℃ 下加热 6 小时。将其在冰 / 水中冷却并用甲醇冲洗三次。在真空下除去残留溶剂。

[0435] 将 15.0g 所述产物溶解于 20.0ml 甲苯中,加入 2.0ml 10% 的溶解在甲醇中的氢氧化钠。将该混合物用氮气鼓泡并搅拌 8 小时。用甲醇将其冲洗 3 次。在真空下除去残留溶剂。

## [0436] 实施例 2

[0437] 向 25.0g 乙烯基末端官能性的聚二甲基硅氧烷 (SILMER VIN 200, Siltech) 在 20.0ml 甲苯中的溶液加入 413mg 偶氮二异丁腈和 0.6ml 硫代乙酸。将该混合物用氮气鼓泡 30 分钟。并在 80℃ 下加热 7 小时。让其冷却并用甲醇将其冲洗 3 次。在真空下除去残留溶剂。向 2.0g 该产物在 2ml 醚 (在氢化锂铝 (LAH) 中保存过) 中的溶液加入 50mg LAH, 并将该混合物在室温下搅拌 48 小时。然后过滤该混合物, 并且在真空下除去溶剂。

## [0438] 实施例 3

[0439] 将羟基末端官能性的聚二甲基硅氧烷转化为硫醇

[0440] 将 20.0g 羟基末端官能性的聚二甲基硅氧烷 (SILMER OH100, Siltech) 溶解于 50ml 二氯甲烷中。向其中加入 2ml 吡啶和 4.0g 对甲苯磺酰氯。将该混合物在室温下搅拌 24 小时。用甲醇将该产物冲洗 3 次, 且在真空下除去残留溶剂。

[0441] 将 5.0g 该产物溶解于 15ml 甲苯中并向其中加入 0.45g 硫代乙酸钾在 1.5ml 甲醇中的溶液。将该混合物用氮气鼓泡 30 分钟。并在 105℃ 下搅拌 24 小时。让该混合物冷却, 用甲醇将其冲洗 3 次, 并且在真空下除去残留溶剂。将该产物溶解于 10ml 甲苯中, 并向其中加入 1ml 10% 的溶解在甲醇中的氢氧化钠。将该混合物鼓泡 30 分钟。并搅拌 8 小时。用甲醇将其冲洗 3 次, 并且在真空下除去残留溶剂。

## [0442] 实施例 4

[0443] 合成聚二甲基硅氧烷和二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC) 的嵌段共聚物

[0444] 向聚合烧瓶中装入 4.0g 实施例 1 的硫醇末端官能性的聚二甲基硅氧烷、6.0g 无水 DADMAC、20ml 正丁醇和 164mg 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐。在 DADMAC 溶解后, 将该混合物用氮气鼓泡 30 分钟, 然后将其加热并在 70℃ 下搅拌 24 小时。让其冷却。用丙酮使该产物沉淀并将其过滤。在真空中干燥该白色固体过夜。将该产物在 100ml THF 中搅拌 1 小时, 然后过滤, 用 THF 冲洗并在真空中干燥。

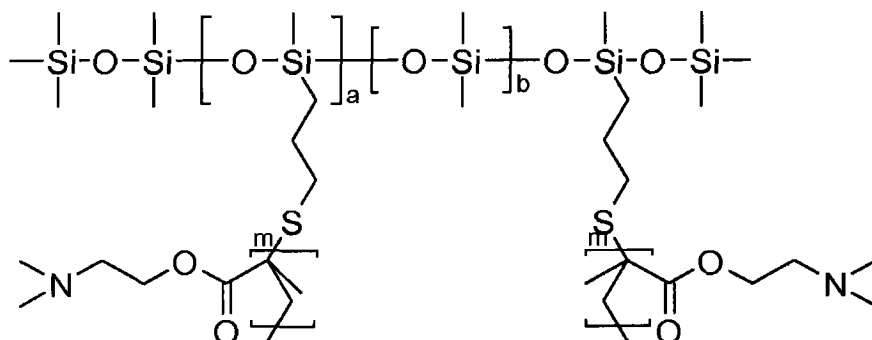
## [0445] 实施例 5-9

[0446] 类似于实施例 4 合成聚硅氧烷和 DADMAC 的若干其它双亲三嵌段共聚物, 但是改变起始聚硅氧烷和聚二甲基硅氧烷 (乙烯基封端) 的平均分子量。形成如下表 1 中所示的聚二甲基硅氧烷和聚 DADMAC 的三嵌段共聚物。

## [0447] 实施例 10

[0448] 接枝的嵌段共聚物

[0449]



[0450] 向 (巯基丙基) 甲基硅氧烷 - 二甲基硅氧烷 共聚物 (SMS-022, 2-3mol % SH, Gelest, Inc. 1 当量) 和 甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯 (FM1, Ciba, 100 当量) 在 THF 中的混

合物加入 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN, 1.2 当量)。用氮气吹扫该溶液 0.5 小时并使其在 70°C 下反应过夜。通过溶剂蒸发回收聚合物。

[0451] 表 1

[0452] 硅氧烷和 DADMAC 的嵌段共聚物

[0453]

| 实施例 | 聚硅氧烷<br>嵌段 $M_n$ | 聚<br>DADMAC<br>嵌段 MW | 嵌段或接<br>枝的嵌段<br>共聚物的<br>总 MW | Si/DADMAC<br>或 Si/FM1 | 重量% Si |
|-----|------------------|----------------------|------------------------------|-----------------------|--------|
| 5   | 4400a            | 4400                 | 13200                        | 0.50:1                | 14     |
| 6   | 4400             | 3700                 | 11800                        | 0.59:1                | 17     |
| 7   | 4400             | 2800                 | 10000                        | 0.80:1                | 21     |
| 8   | 6000             | 2400                 | 10800                        | 1.24:1                | 29     |
| 9   | 6000             | 1200                 | 8400                         | 2.44:1                | 44     |

[0454] 应用实施例

[0455] 防晒品或矿脂到 **VITRO-SKIN<sup>®</sup>** 上的递送和冲洗后保持的残留物。

[0456] 实施例 11

[0457] 将防晒品以 4 重量% 浓度 (按原样) (对应于 2 重量% 的防晒活性成分) 后加入到商购沐浴剂中。还将硅氧烷 / 阳离子 (在使用条件中) 嵌段共聚物以不同浓度后加入到沐浴剂中。利用 **VITRO-SKIN<sup>®</sup>** 作为有效模仿人体皮肤的表面性能的角蛋白基质。

[0458] 实施例 12

[0459] 典型的沐浴剂配制剂:

[0460] 月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠 (**Standapol<sup>®</sup>** Es-3) 20.0-30.0 重量%

[0461] 椰油酰胺基丙基甜菜碱 2.0-5.0%

[0462] Peg-6 辛 / 癸酸甘油酯 3.0-6.0%

[0463] 甘油 3.0-5.0%

[0464] 月桂基葡萄糖苷和月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠 8.0-12.0%

[0465] 矿物油 2.0-10.0%

[0466] 矿脂 2.0-10.0%

[0467] 防腐剂 0.05-1.0%

[0468] 水适量 至 100%

[0469] 可以将双亲嵌段共聚物以约 1-5 重量% 加入到上述沐浴剂配制剂中。留在 **VITRO-SKIN<sup>®</sup>** 上的防晒品残留物的测定

[0470] 使用以下实验设备:

[0471] **VITRO-SKIN<sup>®</sup>** N-19、泡沫块、水化室、无粉橡胶指套和得自 IMS, Inc. (70 Robinson Blvd., Orange, CT, USA) 的无玻璃的载片架;

[0472] 水浴 (#05-719-7F)、Corning 热板搅拌器 (#11-497-8A)、Calfamo 小型数字搅拌器 (#14-500-7)、得自 Fisher Scientific Catalog 的甘油水溶液 (#AC277366-0010); 和

[0473] 得自 Optometries LLC. (8 Nemco Way, Stony Brook Industrial Park, Ayer, MA, USA) 的 Optometries SPF 290。

[0474] 基质(**VITRO-SKIN**<sup>®</sup>)制备

[0475] 将**VITRO-SKIN**<sup>®</sup> (N-19, 货号 6243) 预切成 4.1cm×4.1cm 的小块,并在试验前将其置于封闭、控制湿度的室中 16-22 小时。该室中的湿度由置于该室底部的 14.7% 的甘油水溶液调节。

[0476] 将该基质放置液体上方的架子上。该步骤在产品施用之前确保该基质可再现水化。将水化基质块置于无玻璃的载片架中并且让其干燥 15 分钟,接着是测试产品施用和洗去程序。将产品施用到基质的“皮肤形貌”侧上,所述基质放置在 parafilm 覆盖的泡沫块上。按类似的方式处理单独基质块但将没有试验配制剂施用和冲洗用作体外 SPF 测量的参照。

[0477] 开启 Optometries SPF 290S,接着根据制造商的仪器指引进行校准、空白测量和样品测量。

[0478] 将试验配制剂施用到体外皮肤

[0479] 使用移液管和天平将 0.18g 试验配制剂(来自实施例 11)分配到每个基质块上。使用手指套采用圆周运动约 20 秒将试验配制剂施用到基质上。施加后立刻将基质放置于无玻璃的载片中并使用水瓶用水冲洗。冲洗时间是 15 秒钟。洗去后将基质空气干燥约 15 分钟接着按以下简述进行体外 SPF 测量。对于各个试验配制剂使用至少三个载片。

[0480] 使用来自 Optometries Group 的 Optometries SPF-290 进行 SPF 测量。在来自相同膜片的未处理的**VITRO-SKIN**<sup>®</sup>上进行参照扫描,所述膜片用于试验配制剂且已按类似的方式预水化。**VITRO-SKIN**的“皮肤形貌”侧应该朝上。将各个试验配制剂载片放置在积分球上方。在每个试验载片的 5 个分开区域上进行最少 5 次连续测量。对所试验的各个其它载片重复参照扫描。

[0481] **VITRO-SKIN**<sup>®</sup>上残留矿脂的测定

[0482] 本发明描述的方法通过如下从**VITRO-SKIN**<sup>®</sup> (N-19) 的经表皮水分流失 (TEWL) 测定沉积在体外皮肤上的矿脂的量。将与矿脂配制剂组合的双亲嵌段共聚物施用到**VITRO-SKIN**<sup>®</sup>基质。水分流失的测量表示矿脂从留下型或洗去型配制剂沉积到体外皮肤上的有效性。还可以按相同的方式测定组合物确保在冲洗后残留矿脂保持在皮肤上的能力。

[0483] 将**VITRO-SKIN**<sup>®</sup> (N-19) 预切成 6.3×6.3cm 的小块,并在试验前将其置于封闭、控制湿度的室中 16-22 小时。该室中的湿度由置于该室底部的 14.7% 的甘油水溶液调节。将基质放置在液体上方的架子上。该步骤在产品施用之前确保**VITRO-SKIN**<sup>®</sup>可再现水化。

[0484] 使用 Delfin VapoMeter 探针或 cyberDERM RG1 Evaporimeter 探针进行 TEWL 测量。根据上述程序制备**VITRO-SKIN**<sup>®</sup>基质。将水化基质块安装在无玻璃的载片中且空气干燥 15 分钟。在 TEWL 测量期间使用未处理的 **VITRO-SKIN** 作为参照。将含有双亲嵌段共聚物与矿脂的试验配制剂以相同的试验样品施用剂量施用到置于塑料覆盖的泡沫块上的 **VITRO-SKIN** 的“皮肤形貌”侧上。对于各个试验还通过施用 2mg/cm<sup>2</sup>,或精确的 0.07938g

到基质上将矿脂即已知的封闭剂 (occlusive agent) 用作参照点。在试验配制剂施用后, 立刻用覆盖有手指套的手指将该配制剂擦进膜内。

[0485] 其后将该膜放置在所安装的载片中并空气干燥约 15 分钟。格外小心以确保粗糙面朝上且该膜平坦。将安装的基质连同未处理的基质和矿脂处理的基质放入测试室内。然后使用 Cyberderm 或 Delfin 探针在施加后初始 15 分钟、半小时和一个小时测量各个基质。对于每个探针按照标准操作程序。仅在气候温度为 20-22℃ 和相对湿度为 20-30% 时进行测量。

[0486] 可以将上述相同程序应用于用含有矿脂和双亲嵌段共聚物的洗去型试验配制剂处理的 **VITRO-SKIN<sup>®</sup>**, 但冲洗处理过的体外皮肤样品并确定所得 TEWL。所述标准物是用已知量的矿脂处理的基质 (体外皮肤)。这用于确定洗去后多少矿脂保持在表面上的半定量假设。

[0487] 表 2

[0488] 洗去后皮肤上的防晒品沉积

[0489]

| 商购沐浴剂                                     | 在<br>VITRO-<br>SKIN <sup>®</sup> 上<br>的 SPF | SPF 的<br>STDV | UV-A/UV-B<br>比 <sup>2</sup> | Boots 星<br>级评级法 <sub>3</sub> | CW <sup>4</sup><br>(nm) |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|
| <sup>1</sup> DBW+4%<br>TINOSORB M         | 1.33                                        | 0.16          | 0.664                       | 3                            | 381.2                   |
|                                           | 1.25                                        | 0.07          | 0.858                       | 4                            | 382.9                   |
|                                           | 1.12                                        | 0.02          | 0.546                       | 2                            | 380.3                   |
| DBW+4%<br>TINOSORB M+<br>实施例 6 的嵌段<br>共聚物 | 2.08                                        | 0.1           | 0.94                        | 5                            | 383.5                   |
|                                           | 3.34                                        | 1.07          | 0.849                       | 4                            | 383.4                   |
|                                           | 2.47                                        | 0.13          | 0.91                        | 5                            | 383.7                   |

[0490] <sup>1</sup>商购的 Dove 清新保湿沐浴剂。

[0491] 该沐浴剂包含: 水, 向日葵籽油或甘氨酸豆油, 月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠, 月桂酰两性基乙酸钠或椰油酰胺基丙基甜菜碱, 甘油, 矿脂, 月桂酸, 椰油酰胺 MEA, 瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵, 羊毛脂醇, 柠檬酸, DMDM 乙内酰脲和 EDTA 四钠。

[0492] <sup>2), 3)</sup> Boots 星级评级是根据 Boots 星级评级体系 (5 星分类) 的星级评级 (UV-A/UV-B 比)。星级评级计算作为防晒产品的 UV-A 吸收性能的指标, 与根据 Boots 星级评级体系实际测量 UV-A : UV-B 比的修订指南中所述的 UV-B 有关。UV-A : UV-B 吸收比的计算将得到从 0 (等于无 UV-A 吸收) 直到 1.0 (UV-A 吸收等于 UV-B) 的值。

[0493] <sup>4)</sup> 防晒品的吸收光谱的特征在于系数即临界波长 (CW), 这是整个光谱吸收曲线达到整个 290-400nm 的 90% 时的波长。该值 (CW) 用于确定 UV 防护的幅度并且是用于评价防晒产品长波功效的推荐方法。对于进一步细节, 参见 Diffey, BL, (1994), Intl J. Cosmet. Sci., 16:47-52。