



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102395349 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

-
- (21) 申请号 201080016760. 1 *A61K 8/89* (2006. 01)
- (22) 申请日 2010. 04. 13 *A61K 8/36* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *A61Q 19/00* (2006. 01)
12/423984 2009. 04. 15 US *A61Q 17/04* (2006. 01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 10. 14
- (86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2010/054831 2010. 04. 13
- (87) PCT申请的公布数据
W02010/119034 EN 2010. 10. 21
- (71) 申请人 荷兰联合利华有限公司
地址 荷兰鹿特丹
- (72) 发明人 T. 利特文 J. O. 卡纳利 邱强
A. 利普斯
- (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 徐厚才 杨思捷
- (51) Int. Cl.
A61K 8/31 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 5 页

(54) 发明名称

用于在保持稳定的同时改善感觉的包括大于
10% 硅酮的矿脂基组合物

(57) 摘要

本发明公开了包含用特定配料和比例的脂肪
酸结构化的硅酮油的矿脂基组合物。

1. 组合物, 包含
 - (1) 大于或等于 50wt% 到 90wt% 的矿脂;
 - (2) 大于 10wt% 到 40wt% 的硅酮油; 和
 - (3) 用于结构化所述硅酮的脂肪酸共混物, 其包括 C_{12} - C_{30} 脂肪酸, 其中 $C_{14}:C_{12}$ 之比约为 1.18:1 到 2.0:1, $C_{16}:C_{12}$ 之比为约 1.8:1 到 2.5:1, 和 $C_{18}:C_{12}$ 之比为约 1.5:1 到 2.3:1, 且其中结构化的硅酮油包括 8-40wt% 的脂肪酸。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中结构化的硅酮包括 10-32wt% 的脂肪酸。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中在与矿脂合并之前通过混合、加热和冷却预先形成 (2) 和 (3)。
4. 根据前述权利要求任一项所述的组合物, 其中将 (1)、(2) 和 (3) 合并在一起。
5. 根据权利要求 2 - 5 任一项所述的组合物, 进一步包括具有大于 70% 长链烷基的共聚物。
6. 根据权利要求 5 所述的组合物, 其中所述共聚物包括乙烯基酰胺单体且长链烷基是链长为 C_{12} 或更大的 α -烯烃。
7. 根据权利要求 6 所述的组合物, 其中所述共聚物为乙烯基吡咯烷酮的共聚物且长链烷基为 C_{12} 到 C_{30} α -烯烃。
8. 根据权利要求 5 所述的组合物, 其中在与硅酮油脂肪酸合并之前将所述共聚物与矿脂合并。
9. 根据前述权利要求任一项所述的组合物, 其中硅酮油为聚二烷基硅氧烷。
10. 根据前述权利要求任一项所述的组合物, 其中 (3) 的脂肪酸是饱和的、无支链的脂肪酸。
11. 根据前述权利要求任一项所述的组合物, 还包括熔化温度高于 20-25° C 的直链或支链的脂肪酸 / 酯和 / 或脂肪醇。
12. 用于形成权利要求 3 的组合物的方法, 其中在 75° C 的温度预混合硅酮油和脂肪酸, 将混合物冷却至室温以形成结构化的硅酮, 然后在 75° C 将结构化的硅酮与矿脂混合。
13. 用于形成权利要求 4 的组合物的方法, 其中在 75° C 合并硅酮、脂肪酸和矿脂, 然后冷却至室温。
14. 化妆品组合物, 包含权利要求 1 - 11 任一项的组合物。
15. 身体或面部护理组合物, 包含 1% -80% 的权利要求 1 - 11 任一项的组合物。

用于在保持稳定的同时改善感觉的包括大于 10% 硅酮的矿脂基组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包括较大量硅酮油 (silicone oils) 的矿脂基 (petrolatum based) 组合物 (即具有 $\geq 50\%$ 的矿脂)。

背景技术

[0002] 尽管硅酮油改善矿脂基组合物的油腻或发粘感,但大量硅酮 (例如, $>10\%$) 的使用会导致不稳定,因为随着时间流逝硅酮倾向于作为透明层析出 (例如,过多的硅酮会稀释矿脂的结构从而其不能“保持”所述硅酮)。本发明涉及其中硅酮通过特定的脂肪酸共混物来结构化的矿脂基组合物 (通常,在现有技术中硅酮是使用硅酮基弹性体来结构化的)。使用脂肪酸来结构化用于矿脂基质中的硅酮 (通过选择正确的脂肪酸配料和量) 使得硅酮能够被合并到矿脂中 (即,以 $>10\text{wt}\%$ 硅酮的含量) 而不产生稳定性问题。从而由于硅酮的存在矿脂具有改善的感官感觉 (例如,减少油腻感),并同时克服了通常在这些硅酮含量下会遇到的稳定性问题 (例如,相稳定性)。

[0003] 在与本申请同日提交的另一申请中,申请人要求保护“结构化的”硅酮组合物,其中所述硅酮使用具有大于 70% 长链烷基 (例如 α 烯烃,如优选二十烷) 的共聚物 (例如乙烷基吡咯烷酮或其它的共聚物) 来结构化,任选地使用脂肪酸进一步结构化。在该另一申请的硅酮中,共聚物的含量为约 1-30%。一般地,这种共聚物结构化的硅酮不会被用于矿脂来结构化矿脂 (例如会被用于结构化其它类型的油),因为过多的所述聚合物会使矿脂变得“粘稠”。在本发明的矿脂基组合物中,所述结构化的硅酮如所指出的那样包含特定的脂肪酸共混物来增进稳定性。所述硅酮可任选地包含少量带有高数量长链烷基的共聚物 (例如乙烯基吡咯烷酮/烯烃共聚物),该共聚物在其它情形下是增强感官感觉所需要的 (这被认为有助于形成小的圆晶体)。如果使用过多的聚合物 (典型地大于矿脂的 5wt%), 矿脂会变得粘稠和发粘且将不具有理想的铺展性。

[0004] 矿脂基组合物 (即,其中柔润矿脂构成组合物的的大于或等于 50% 的组合物) 由于通过矿脂提供的出色的增湿特性而为人所需。然而,它具有会被消费者察觉的感官感觉缺陷。特别地,由于油性/油腻和“发粘” (即,摸上去稍稍粘着或胶粘) 感,矿脂的适用范围具有一定限制。

[0005] 硅酮油可以改善这种矿脂基组合物的感官感觉性能 (油性;粘性),但显著含量硅酮油 (例如, $>10\%$) 的使用会导致共混物的不稳定,随着时间流逝硅酮油倾向于作为透明层析出。也就是说,尽管矿脂本身是自结构化的油 (借助于由正烷烃形成的长晶体结构化),但是如果混入了过多的硅酮 (如本发明中感官感觉改善所需的 $>10\%$), 硅酮通常将稀释矿脂结构 (所谓的“软化”所述矿脂) 并析出,除非如申请人所出乎意料地发现地那样,所述硅酮本身被恰当地结构化 (例如,以“匹配”所述矿脂的性质)。

[0006] 出人意料地,申请人发现,如果硅酮使用特定共混比例的脂肪酸 (与传统的硅酮凝胶增稠剂/胶凝剂相比) 来结构化,则矿脂基组合物中的硅酮将提供硅酮的益处 (例如

减少的矿脂油腻和 / 或发粘感) 同时避免由硅酮与矿脂相互作用引起的不稳定性, 甚至在使用 >10% 的硅酮含量提供硅酮益处时也是如此。

[0007] 专利 6, 264, 963、6, 238, 682、5, 849, 314、5, 744, 146、5, 643, 899、5, 558, 872、5, 494, 657、5, 387, 417、5, 308, 526 泛泛记述了含矿脂的低水配方; 美国专利 5, 643, 899 记述了含胆甾醇、酰基神经酰胺、神经酰胺以及必要和非必要的脂肪酸的组合物。这些组合中有些通过添加已知的增湿剂如矿脂和甘油来进一步改进。然而, 在该配方中不存在硅酮油。

[0008] 就申请人所知, 没有文献中披露过本发明所公开的包含用特定共混比例的脂肪酸结构化的硅酮的矿脂组合物。

[0009] 在另一实施方案中, 本发明涉及包括所述矿脂基组合物的化妆品组合物。

发明内容

[0010] 本发明提供包含用特定的脂肪酸共混物结构化的硅酮的矿脂基组合物。这使得可以在保持矿脂稳定性 (无分离) 的同时将硅酮的感官感觉益处加入到矿脂中 (即, 当硅酮以 >10wt% 的含量使用时)。关键是确保硅酮以本发明所述的新方式结构化。具体地, 在一个实施方案中, 本发明包括组合物, 其包括:

(1) $\geq 50\text{wt}\%$ 到 $90\text{wt}\%$ 的矿脂;

(2) $>10\text{wt}\%$ (例如最高约 $40\text{wt}\%$) 的硅酮油; 和

(3) 用于结构化所述硅酮的脂肪酸共混物 (整个组合物的 $1-13\text{wt}\%$, 优选地 $3-6\text{wt}\%$), 其包括 C_{12} 到 C_{30} , 优选地 C_{12} 到 C_{22} , 更优选地 C_{12} 到 C_{18} 脂肪酸, 其中 $C_{14}:C_{12}$ 之比为约 $1.18:1$ 到 $2.0:1$, $C_{16}:C_{12}$ 之比为约 $1.8:1$ 到 $2.5:1$, 和 $C_{18}:C_{12}$ 之比为约 $1.5:1$ 到 $2.3:1$, 且其中所述 "结构化的" 硅酮油包括 $8-40\text{wt}\%$, 优选地 $10-32\text{wt}\%$, 更优选地 $10-20\text{wt}\%$ 的脂肪酸 (例如, 脂肪酸构成脂肪酸与硅酮混合物的 $8-40\%$)。

[0011] 本发明的组合物可通过在高温 (通常为约 75°C) 混合所有组分 (例如, 矿脂、硅酮、脂肪酸) 然后冷却至室温来制备; 或通过在高温 (约 75°C) 预混合硅酮油和脂肪酸, 冷却至室温 ($20-25^\circ\text{C}$), 然后在高温 (约 75°C) 混合该结构化的硅酮和矿脂来制备。

[0012] 在本发明的一个实施方案中, 所述包括硅酮和结构化脂肪酸共混物的矿脂组合物进一步包括具有 $>70\%$, 优选地 $>75\%$ 长链 (例如 C_{12} 到 C_{30} ; 优选地 C_{18} 到 C_{24}) 烷基的共聚物。优选乙烯基酰胺单体特别是环状乙烯基酰胺单体 (例如, 乙烯基吡咯烷酮) 与长链 (例如, $C_{12}-C_{30}$) α -烯烃 (例如, 二十烷) 的共聚物。通常, 将所述共聚物添加到所述矿脂中 (在与脂肪酸结构化的硅酮混合之前), 加热矿脂 ($65-75^\circ\text{C}$) 然后冷却至室温。然后将所述矿脂 / 聚合物混合物与硅酮和脂肪酸共混物合并。

[0013] 当所述共聚物的用量为约 $0.01-3\%$, 优选地 $0.05-2\%$ 时, 其有助于降低矿脂的粘度使矿脂更容易铺展。即使不使用聚合物 (如果高含量的硅酮被用于增强铺展, 更高含量的脂肪酸共混物被用于结构化硅酮和矿脂混合物同时确保硅酮不相分离), 也可以发生铺展, 但所述聚合物的使用使得可以使用较少的硅酮同时仍提供良好的铺展性。应当注意, 所用聚合物含量被认为有助于形成降低粘度和提升铺展性的小的、圆晶体。然而, 当聚合物含量升高超过某一含量时, 粘度反而升高且铺展性降低。稳定的硅酮 (通过脂肪酸结构化而稳定化) 在降低粘度的、更高铺展性的矿脂 (通过使用更高量的硅酮, 或较少的硅酮与少量的共聚物) 中的结合有助于得到易于铺展、同时提供硅酮的增湿益处并改善整体感官感觉

(例如避免矿脂的油膩感)的柔润剂。

[0014] 在另一申请中,申请人公开了结构化的硅酮油,其需要具有高数量的长链烷基的共聚物。优选乙烯基酰胺单体、特别是环状的乙烯基酰胺单体(例如,乙烯基吡咯烷酮)的共聚物,长链 α -烯烃(例如,二十烷)为所述共聚物主链上的长烷基链。这种共聚物并非必须用作本发明的矿脂组合物的一部分,但是如果使用,则优选如上所述以少量使用(例如,以确保更好的铺展性)。在该另一申请中,所述共聚物结构化的硅酮可以进一步包括脂肪酸。

[0015] 在另一实施方案中,本发明涉及包括所述矿脂组合物的化妆品组合物。

[0016] 在阅读以下详细说明和附加的权利要求之后,这些及其它方面、特征和优点对于所属领域技术人员来说将变得显而易见。为避免疑问,本发明一个方面的任何特征都可用于本发明的任何其它方面。应当指出,以下说明书中给出的实施例意在阐述本发明而不意在将本发明局限于这些实施例本身。除了在实验实施例中,或另外指出之外,在本文中用于表示分量或反应条件的所有数字都应被理解为在一切情况下都用术语“约”修饰。同样,除非另有陈述,否则所有百分比都为占总组合物的重量/重量百分比。以“x到y”形式表示的数值范围理解为包括x和y。当对于一个特定特征,以“x到y”的形式记述了多个优选范围时,应当理解还考虑了组合不同端点的所有范围。当说明书或权利要求中使用术语“包括”时,其并不意在排除未具体叙及的任何项目、步骤或特征。除非另外指出,所有温度都为摄氏温度($^{\circ}\text{C}$)。除非另外指出,所有量度都为国际单位制单位。引用的所有文献都 - 在相应部分 - 通过引用并入本文。

附图说明

[0017] 本发明将参考附图仅通过实施例来描述,其中:

图1显示了不含脂肪酸且凡士林(petroleum jelly)与不同比例(20、27、30%)硅酮混合的样品的流变曲线(flow curves)。所述硅酮未用脂肪酸结构化。当向硅酮中添加脂肪酸时(3.3%脂肪酸、26.7%硅酮流体DC 704、0.1%乙烯基吡咯烷酮共聚物、69%凡士林,参见实施例4),流变曲线显示该体系与未添加脂肪酸和聚合物的样品(三个比较例)相比具有低粘度(更低的应力/速率依赖性)。测量在 30°C 进行。脂肪酸由此允许较大的硅酮用于矿脂,并在这些含量提高铺展性(更低的粘度)和提供良好感官感觉(例如,在 $1\text{s}^{-1}(10^{\circ})$ 的剪切速率开始更低的应力),其被认为被消费者更好的感知。尽管可以使用更大量的聚合物,但它们可能提供不太期望的感官感觉效果。

[0018] 图2是触变环(thixotropic loops)的对比。所述环是根据利用触变环测试获得的值绘制的。该测试记录剪切应力的瞬时值(transient value)(y轴)对剪切速率(x轴),其中以剪切应力的瞬时值除以剪切速率来计算瞬时粘度。上曲线之下的面积越大,粘度越高,其中降低的粘度(更小的面积)与更大的铺展性相关。以 $\Delta t=10$ 秒(Δt 为记录曲线期间的剪切速率斜率间隔)记录包括27%含量非结构化的硅酮(即非脂肪酸结构化的)的矿脂组合物和用3.3%的脂肪酸共混物结构化的矿脂(参见实施例4)的触变环。总的来说,这些图形表明以脂肪酸和聚合物“结构化的”硅酮油(实施例4)的使用显著降低了组合物的粘度(相对于非结构化的),产生了提高的铺展性。此铺展性归功于硅酮油(该流体降低摩擦力)以及聚合物(Ganex[®]),其被认为使正烷烃晶体更接近球状。如上所述,当用于矿脂

时,优选硅酮铺展性大部分通过脂肪酸来实现,因为感官感觉比最初使用硅酮油和矿脂好。

[0019] 图 3 对于所述矿脂和具有“结构化”脂肪酸和共聚物的矿脂(实施例 4),再次显示了在增大剪切速率下记录的触变曲线之下的面积(A)对 $\dot{\gamma}' \Delta t^{-1}, s^{-2}$ (剪切速率除以记录曲线期间的剪切速率斜率间隔 Δt) 的依赖性。曲线上的各个点表示对于不同剪切速率在 12-60 秒记录的触变环中上曲线之下的面积(矿脂上曲线和实施例 4)。可以看出,以脂肪酸“结构化的”硅酮和聚合物的使用显著缩小了应力剪切速率曲线之下的面积。更具体地说,曲线之下的面积是最大剪切速率(在这里最大剪切速率为 $1000s^{-1}$)除以曲线的记录时间 Δt 的函数。时间越短,所述油越难以铺展,对于实施例 4 的共混物曲线 A 之下的面积为从 ~ 0 (无穷大铺展时间)到约 $0.25MPa/s$,对于单独的矿脂曲线 A 之下的面积为从 ~ 0 到约 $1.25MPa/s$ (可铺展性较差)。因此,所述图表明聚合物有助于铺展性。应当注意,理想地,聚合物构成组合物的约 0.01-1wt%,优选地 0.9wt%。某些聚合物有助于组合物的完整性(integrity),并有助于稳定。然而,过多的聚合物导致变稠。具体地,开始少量的聚合物(0.1-3%)降低矿脂的粘度,因为其被认为降低晶体的纵横比。在较大浓度,此效果消失,组合物只是变得更粘稠。

[0020] 图 4 是矿脂(两种变体)以及实施例 4(有聚合物的情况下脂肪酸结构化的)和实施例 6(没有聚合物的情况下脂肪酸结构化的)的触变环的一个例子。在 $\Delta t=10$ 秒记录环。再次地,该图表明聚合物并不是必须的,在没有它的情况下(图中的三角形)铺展性稍差(由与稍低铺展性相关联的曲线 B 之下的更大面积衡量)。对于矿脂(Peneco[®])、实施例 6 和实施例 4,曲线下的面积分别为 $0.874MPa/s$ 、 $0.234MPa/s$ 和 $0.196 MPa/s$ 。

[0021] 图 5 是乙烯基吡咯烷酮与长链 α -烯烃的共聚物的一个例子。

具体实施方式

[0022] 本发明涉及包括硅酮油的矿脂基组合物,其中所述硅酮油是用按规定比例共混的特定链长脂肪酸的共混物结构化的。在一个实施方案中,在与硅酮和脂肪酸合并之前,将乙烯基吡咯烷酮与长链(C_{12} - C_{30}) α -烯烃的共聚物与矿脂混合。

[0023] 具体地,本发明此方面的矿脂组合物包括:

(1) 大于或等于 50wt%、优选 60wt% 到 90wt% 的矿脂(矿脂为连续相,硅酮相为分散相),其中矿脂优选与较低结构化的矿脂液体相比是较高结构化的(其中结构化程度与弹性模量有关,因为结构化的和非结构化的流体可以具有相同的粘度);

(2) >10 到 40wt%、优选地 20-30wt%、更优选地 20-27wt% 的硅酮油(更高量的硅酮油通常将需要更多的脂肪酸来增大粘度;虽然较低的粘度可能对于铺展性是有益的,特别是如果没有使用任意的聚合物,但是更高的粘度有助于保持结构/稳定性);和

(3) 包括 C_{12} 到 C_{30} , 优选地 C_{12} 到 C_{22} , 更优选 C_{12} 到 C_{18} 脂肪酸的脂肪酸共混物,其中 $C_{14}:C_{12}$ 之比为约 1.18:1 到 2.0:1, $C_{16}:C_{12}$ 之比为约 1.8:1 到 2.5:1, 和 $C_{18}:C_{12}$ 之比为约 1.5:1 到 2.3:1, 且其中所述结构化的硅酮油包括 8-40wt%, 优选地 10-32wt%, 更优选地 10-20wt% 的脂肪酸,

其中在 60-75°C 混合 (1)、(2) 和 (3), 或者其中在 60-75°C 混合 (2) 和 (3), 冷却到约 20-25°C, 并在 60-75°C 将如此制备的“结构化的”硅酮与 (1) 混合。

[0024] 虽然优选所述脂肪酸是线形、饱和和无支链的,但在某些实施方案中所述脂肪酸

可以是部分不饱和的和 / 或支链的。当然,可以使用所有类型的脂肪酸的混合物。

[0025] 对于组分 (1), 在 30 °C、1rad/s 频率和应变振幅 $\gamma=0.1\%$ 测得的凡士林 Snow White® 的弹性模量 (结构化程度的函数) $G'=2000-3000\text{Pa}$, 凡士林液体的弹性模量 $G'=200-300\text{Pa}$ 。 G' 越高, 结构化程度越高。

[0026] 脂肪酸在整个配方中的量可为整个配方的 1-13wt%, 优选地 3-10wt%, 更优选地 3-6wt%。由此, 例如, 如果整个组合物中含有 15wt% 的硅酮油且脂肪酸占结构化的油的 20%, 则脂肪酸将占整个组合物的 3wt%。如以上所指出, 使用的硅酮油越多, 为确保结构化 (例如稳定性) 所需的脂肪酸就越多, 因为硅酮在与矿脂合并时可导致相不稳定性。理论上, 如果使用足够少量的硅酮, 则其可被均匀地分散在矿脂中且需要极少 (如果需要的话) 脂肪酸, 因为矿脂本身就是结构化的油。但是, 由于为提供所述美学益处需要最小的 (>10%) 硅酮油量 (最低水平), 所以需要所述范围的脂肪酸。

[0027] 在一个优选实施方案中, 矿脂组合物还包括 0.01-3wt%、优选地 0.05-2wt% 的带有 >70% 长链烷基的共聚物。优选乙烯基吡咯烷酮与长链 ($C_{12}-C_{30}$, 优选地 $C_{18}-C_{24}$) α -烯烃的共聚物。通常, 将所述聚合物与矿脂混合, 加热矿脂 (60-75 °C) 并冷却至室温。然后将所述混合物与如上所述的 (2) 和 (3) 合并。如上面所指出, 所述聚合物大大提高铺展性。如前所述, 铺展性也可使用更大量的硅酮来改善, 但这通常需要更多的脂肪酸来确保稳定性 (例如, 没有相分离)。当使用聚合物时, 可以使用较少的硅酮同时获得与使用更多硅酮但不使用聚合物时相当的铺展性。

[0028] 所述矿脂组合物在液体凝胶和 / 或清洁组合物中, 有助于提供与硅酮相关的官感感觉。

[0029] 下面对所述组合物做更详细地描述。

[0030] 本发明的组合物的第一关键组分是矿脂。作为 "矿脂基" 组合物是指矿脂占组合物的 $\geq 50\text{wt}\%$ 、矿脂优选地为组合物的 60-95wt%。

[0031] 矿脂是易燃、半固体状的烃混合物, 由石油获得, 熔点为从稍低于 100 °F (37 °C) 到高于 100 °F (37 °C) 几度。当是纯的是, 矿脂为无色的或浅黄色的 (当没有高度蒸馏时), 半透明且无臭无味。它不溶于水。矿脂的一个来源为例如 Penreco 的 Petrolatum Snow White®。

[0032] 一般而言, 矿脂 (无论是具有较低 G' 的较低结构化的凡士林, 还是较高结构化的 PJ Snow White®, 或 PJ yellow) 由于正烷烃 (石蜡) 的存在被结构化, 石蜡的分数取决于蒸馏工艺和原油源。对于本发明, 优选较高结构化的矿脂。结构化由组分的模量和屈服应力来定义。例如, 在 30 °C、1rad/s 的频率和 0.1% 的应变振幅测得的凡士林 Snow White® 的弹性模量 $G'=2000-3000\text{Pa}$, 而较低结构化的凡士林液体的 $G'=200-300\text{Pa}$ 。

[0033] 本发明的第二关键组分是将被用于矿脂中的脂肪酸结构化的硅酮油。由于相分离问题, 这种油以前未被使用过, 特别是未被以所要求保护的含量使用过。所述组合物可通过在高温混合矿脂 (PJ) (任选地包括乙烯基吡咯烷酮与烯烃的共聚物, 例如以增进最终组合物的铺展性)、脂肪酸和硅酮, 并且当冷却后获得结构化来制备。如上所述, 也可以先加热硅酮和脂肪酸然后冷却以结构化 (例如, 预混合)。然后加热此脂肪酸结构化的硅酮材料与 PJ (和任选的共聚物) 合并并在冷却时形成最终的组合物。

[0034] 一种典型的硅酮油为聚二甲基硅氧烷, 其中两个甲基连接到硅原子以形成 (H_3C)

$[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_n\text{Si}(\text{CH}_3)$, 其中 n 限定链的长度 (n 通常 >4)。 n 的上限由期望的硅酮油粘度决定, 可以为 4-850, 优选地 8-400。

[0035] 也可以连接苯基而非甲基, 并将形成例如苯基三(三甲基甲硅氧基)硅烷(1个苯基)、四苯基-二甲基二硅氧烷(4个苯基)、三甲基五苯基三硅氧烷(5个苯基)。通常, 例如, 可将烷基或苯基与其它烷基的组合接枝到硅酮主链上。如有必要可将硅酮油类混合在一起以实现化妆品配方的更好的官感感觉、铺展性、结构化和稳定性。

[0036] 作为商品销售的硅酮油的例子包括 Dow Corning 销售的化妆品级硅酮流体 DC-704[®]、DC 556 和 PH-1555 HRI。优选的油包括 DC 704 或 DC 556。

[0037] 通常, 在矿脂基组合物中不会使用大量的硅酮, 因为矿脂和硅酮会相分离。然而申请人出人意料地发现, 如果将硅酮用正确组成和比例的脂肪酸结构化, 则可以使用 $\geq 10\%$ 到 40%、优选地 20-30%、更优选地 20-27% 的硅酮(使用的硅酮越多, 为确保硅酮的粘度增大和避免分离问题所需的脂肪酸就越多)。其益处在于(由于硅酮的使用)减少矿脂的油性 / 或油腻感同时还避免相分离(由于所述结构化的硅酮的粘度增大和稳定性)。

[0038] 具体地, 用于结构化硅酮的脂肪酸为 C_{12} - C_{18} 酸, 其中较长的链与 C_{12} 脂肪酸的比例如下:

$\text{C}_{14}:\text{C}_{12}$ 之比(例如豆蔻酸对月桂酸): 1.18:1-2.0:1

$\text{C}_{16}:\text{C}_{12}$ 之比(例如棕榈酸对月桂酸): 1.8:1-2.5:1

$\text{C}_{18}:\text{C}_{12}$ 之比(例如硬脂酸对月桂酸): 1.5:1-2.3:1。

[0039] 通常, 全部脂肪酸占脂肪酸与硅酮组合的百分比为约 8-40%, 优选地为两者的 10-32%。脂肪酸占整个配方的 1-13%, 优选地 3-10%。

[0040] 当指定的脂肪酸、硅酮和矿脂合并时, 据信由脂肪酸形成的晶体的纵横比(其较长尺寸与其较短尺寸之比)以产生所观察到的矿脂组合物铺展性增大以及粘性和油腻性降低的方式减小。当还使用 0.01-3% 的乙烯基吡咯烷酮与长链烯烃的共聚物时, 这些属性可得到进一步增强(并且据信甚至进一步减小由脂肪酸形成的晶体的纵横比)。

[0041] 如上所述, 硅酮油优选地大部分或完全用直链(无支链)、饱和脂肪酸结构化。此外, 硅酮可以与熔融温度高于室温(定义为 20-25 $^{\circ}\text{C}$)、优选地高于 35 $^{\circ}\text{C}$ 的支链脂肪酸和 / 或酯, 以及脂肪醇合并。

[0042] 在本发明的另一实施方案中, 本发明的矿脂基、高硅酮含量的组合物(例如在以下实施例部分给出的实施例 3-6)可配制成含水或无水的化妆品组合物(例如, 身体或面部护理组合物), 其含有例如作为疏水或脂肪相的一部分的所述用硅酮结构化的矿脂组合物(在下文中称作“PCSWS”)。

[0043] 例如, 大多数化妆品制剂以不同浓度水平包含包括油的混合物、脂肪和 / 或蜡的疏水或脂肪相。例如, 对于水包油或油包水乳液、凝胶、用于面部和身体护理的油、乳剂和化妆产品如胭脂或口红来说就是如此。

[0044] 本发明的 PCSWS 可以占化妆品组合物总重的例如 1-80%。对于水包油乳液或身体护理组合物, PCSWS 更典型地将占化妆品组合物的 1-30wt%、优选地 2-15wt%、更优选地 2-10wt%。通常, 水将占此类组合物的 70-99wt%、优选地 80-90wt%。

[0045] 随着组合物中的水越来越少, PCSWS 可能达到化妆品的 50-80wt%。在一个典型的面部护理应用中, PCSWS 将占化妆品组合物的 40-70wt%、优选地 45-65wt%。

[0046] 可被用于化妆品组合物的疏水或脂肪相中的其它组分是植物或动物油、合成油、脂肪和 / 或蜡。

[0047] 在植物或动物油中,可以使用的包括杏仁油、鳄梨油、橄榄油、枣油 (jujube oil)、芝麻油、大豆油、菜籽油、角鲨烯、羊毛脂以及任何上述油的衍生物。

[0048] 在合成油中,可以使用的是棕榈酸乙基酯和棕榈酸异丙基酯、肉豆蔻酸烷基酯 (肉豆蔻酸异丙基、丁基或十六烷基酯)、辛酸或癸酸的三酸甘油酯、蓖麻醇酸十六烷基酯、辛酸十八烷基酯、氢化聚异丁烯等。

[0049] 在可以使用的蜡中包括巴西棕榈蜡、蜂蜡、地蜡、小烛树蜡、褐煤蜡和微晶蜡。

[0050] 所述疏水相还可以包含少量的脂肪醇 (例如,典型地 0.1-3wt%、优选地 0.2-1wt%)。这些包括长链醇如十六烷醇、十八烷醇、十四烷醇、氢化十八烷醇 (hydrostearyl alcohol)、油醇等。此外,所述脂肪相可以包含某些聚合物,例如聚乙烯吡咯烷,通常为约 0.1-0.5wt%。

[0051] 如上所述,疏水相的总量,包括 PCSWS 在内,随化妆品组合物是否是主要含水、有些含水或非水而变化,且通常可以以化妆品组合物的 3 到 99wt% 变化。

[0052] 如上所述,化妆品组合物可以是主要含水的或主要无水的。所述组合物可以为流体乳液、霜或更结实的 (substantial) 乳液。它们可以为,例如,乳剂或软膏、用于手部护理的乳剂或膏、卸妆膏或乳剂、粉底、防晒乳剂或膏、人工晒黑乳剂或膏、防汗乳剂或膏、剃须膏或泡沫。

[0053] 在一种形式中,所述组合物可以主要包括 (>50 wt %、优选地 >55wt%) 疏水相,其中所述疏水相的 80%-100% 为 PCSWS,且所述组合物呈防晒油 (例如,含 0.1-3%、优选地 0.5-2% 的吸收紫外线的遮光剂)、毛发护理油、身体或毛发护理油、剃须前或剃须后油、沐浴油、凝胶、油膏或棒的形式。

[0054] 当呈膏或乳剂形式时,所述化妆品组合物通常为油包水或水包油乳液形式,其中在化妆品乳液中疏水或脂肪相 (主要包括,80-100%PCSWS) 占 4-60wt%,水占 30-90wt%,以及乳化剂占 0.5-20wt%、优选地 1-12wt%。

[0055] 在乳化剂中可使用的非限制性例子如下:

脂肪聚氧乙烯或聚甘油醇、氧乙烯或非氧乙烯烷基硫酸酯 / 盐、至少一种羊毛脂酸盐 (lanoate) (例如,镁、钙、锂、锌或铝羊毛脂酸盐和氢化的羊毛脂和 / 或羊毛脂醇,脂肪酸和多元醇如甘油或丙二醇的酯) 的混合物。甘油和丙二醇还是功能性的,例如充当保湿剂。还可使用脂肪酸和聚氧乙烯脱水山梨糖醇的单酯。

[0056] 化妆品组合物还可以包括增稠剂和胶凝剂 (gellifying agents)。它们包括例如硅酸铝和镁;醚-乙烯属 / 马来酞共聚物 (例如以 "Viscofas"[®] 销售的聚合物);羧基乙烯属 (carboxyvinyl) 聚合物如以 Carbopol[®] 名字销售的那些;或有机改性的蒙脱土和中性油的凝胶例如产品 Miglyol gel[®]。

[0057] 此外,所述化妆品组合物可包括各种其它组分,通常以 0.1-3wt% 的含量,包括着色剂、芳香剂、防腐剂、螯合剂、UV 过滤剂、颜料、珠光剂、无机或有机填料和维生素。

[0058] 方案

油腻性和粘性最初由触觉经验评价,然后使用专门开发的流变测试评价,其中所述流变测试被发现与结构化的油的铺展性触觉评价相关联。使用应变控制的流变仪 (ARES, TA

Instruments) 采用板-板几何结构(25mm 平行板,1mm 间隙)执行流变测量。使用在不同时间间隔, $\Delta t=2-60s$ (图 1)记录的从 $\dot{\gamma}'=0$ 到 $1000s^{-1}$ (上升)和 $1000s^{-1}$ 到 0(下降)的剪切速率斜率记录了触变环,并使用 TA Orchestration Software 的积分工具确定上升曲线之下的面积。在不同时间间隔 Δt 记录的应力曲线 A 之下的面积被用作铺展性的量度(图 3)。在经验公式 $A=B\log(\dot{\gamma}'_{\max} \Delta t^{-1})$ 中使用系数 B 表征铺展性,其中 $\dot{\gamma}'_{\max}$ 为用于记录触变环的最大剪切速率, Δt 为斜率时间(例如, $1000/\Delta t$)。由此,例如,所述公式可以为 $A=B\log(1000/\Delta t)$,其中 B 表征油的铺展性。系数 B 被用作铺展性指数,对于纯的 Petrolatum Snow White 来说 $B=0.49$ (表征为油腻和发粘),对于矿脂、硅酮油、脂肪酸和聚合物的混合物 $B=0.137$ (数字越小,表示铺展性越好)。

[0059] 由受过训练的专家小组评价组合物的铺展性和皮肤感觉。该小组由五(5)名已经使用这些材料数年并制造和/或抽查过数百个实验室制备的配方的科学家组成。所述小组成员/科学家被要求评定组合物的可铺展性、粘性和油腻性。组合物在 1-5 级上评定(例如,5 为最油腻或最不可铺展,1 为最好),铺展性和感觉结果与铺展性以及感觉的流变性评价相关联(图 2-4)。

[0060] 对最好的代表的物理稳定性进行视觉上的评价,并且当在室温和在烘箱中在 $45^{\circ}C$ 在三个月期间进行评价时,没有观察到相分离。在该温度,组合物被发现在浊点之下。“小”晶体与油(液体)相处于平衡。冷却的制剂是稳定的,且未显示相分离。

[0061] 使用平行板(25mm)以 1 毫米的间隙在 $T=30^{\circ}C$ 测量了流变曲线。初始和最终剪切速率分别为 0.1 和 $1000s^{-1}$;每十进位 10 个数据点。对于每个剪切速率,测量时间为 10 秒,测量间隔为 5 秒。

实施例

[0062] 对比例 A-G 和实施例(硅酮预混物)

本发明的矿脂组合物可通过预先形成“结构化的”硅酮组合物(即,硅酮+脂肪酸组合物)然后与矿脂合并形成最终的矿脂组合物来制备;或者通过同时合并脂肪酸、硅酮和矿脂来制备,两种方法都如上面说明中所描述。但是,优选在与矿脂合并之前将硅酮预结构化。

[0063] 当在矿脂组合物中使用脂肪酸结构化的硅酮时(即假定在制备中使用正确比例的脂肪酸),所得矿脂组合物是稀的(在流变上非“糊状”)、松软的、易铺展的并具有油性而非油腻感。

[0064] 铺展性由为矿脂及其混合物建立的经验公式 $A=B\log(\dot{\gamma}'_{\max} \Delta t^{-1})$ (参见方案部分)中的系数“B”定义,其中 A 为在时间间隔 Δt 期间记录的“剪切应力-剪切速率”曲线之下的面积, $\dot{\gamma}'_{\max}$ 为范围内限定的最大剪切速率。应力在 10 秒间隔从 0 增大到特定值,这就是所谓的“斜率(ramp)”。原则上,铺展性由应力曲线之下的面积表征,该应力曲线由 10s(10 秒)时间从 0 到 $1000s^{-1}$ 的剪切速率即所述斜率记录。

[0065] 为了显示与本发明的特定限定的 C_{12} 、 C_{14} 、 C_{16} 和 C_{18} 比例相比,由例如单个脂肪酸或脂肪酸对结构化的硅酮之间的差异,申请人制备了以下对比 A-G:

组成, wt%	A	B	C	D	E	F	G
月桂酸	16	16	32	16			5.4
肉豆蔻酸	16				32		

棕榈酸				16			
硬脂酸		16				32	26.6
DC704(硅酮流体)	68	68	68	68	68	68	68

[0066] 对每个例子的最终硅酮产物的描述如下：

A 凝固成相当易碎的实体(entity) (开始是刚性的,但容易破裂),其在施加(例如优选地用抹刀)足够的力之后变为粒状(grainy-like)。

[0067] B 凝固成相当硬的实体,其在施加足够的力之后变为相当硬的膏状。

[0068] C 凝固成相当易碎的实体,其在施加足够的力之后变为具有凝胶颗粒的液体。

[0069] D 凝固成相当硬的实体,其在施加足够的力之后变为硬膏状。

[0070] E 凝固成相当硬的实体,其在施加足够的力之后变为硬膏状。

[0071] F 凝固成过硬的实体,其在施加足够的力之后变为堆叠在一起的云母状薄片。

[0072] G 凝固成非常硬的实体,其在施加足够的力之后变得相当软。

[0073] 在A-G的每一情形,脂肪酸的脂肪酸比例都在权利要求要求的范围之外,并且所得硅酮如以上不同方式的每一种中所述具有瑕疵(例如,未按照本发明“结构化”)。例如,它们不具有良好的铺展性和其它凝胶特性,如本发明所具有的那些。

[0074] 相比之下,申请人还制备了如下所述的实施例1和2,最终硅酮描述如下：

组成, %	1	2
月桂酸	3.25	2.1
肉豆蔻酸	3.85	3.8
棕榈酸	4.05	4.7
硬脂酸	3.85	4.5
DC704(硅酮)	85	84.9

[0075] 1. 甚至仅用15%的脂肪酸就将硅酮油结构化;混合物看上去稀且呈乳状,易铺展,并具有油性次要感(oily secondary feel)。实施例1还可描述为在皮肤上具有稀乳状(主要(primary))感觉和次要油性感觉的均匀的结构化的油。

[0076] 2. 没观察到分离,在皮肤上具有稀乳状(主要)感觉和次要油性感觉的白色的、均匀的、结构化的油。

[0077] 正如所看到的那样,本发明的组合物1和2具有本发明所期望的可铺展流变性。此外,由于硅酮,它们具有所希望的油性感觉。

[0078] 实施例1和2是易铺展的。此外,当用于矿脂组合物中时,脂肪酸结构化的硅酮油不与矿脂产生相分离(即,由于脂肪酸结构化)。

[0079] 上述实施例1或2确实形成凝胶,但应当指出并不意在代表权利要求的矿脂组合物。它们只意在表明在硅酮油存在的情况下脂肪酸形成凝胶的能力。

[0080] 实施例3-6 - 矿脂组合物 + 结构化的油

本发明包括矿脂组合物,其包含说明书和上面实施例中所述的结构化的硅酮。如上所示,所述结构化的硅酮可以独立地制备(优选)或不独立制备。

[0081] 在下面的实施例3-5中,矿脂组合物还包括0.05-2wt%的乙烯基吡咯烷酮与长链 α -烯烃的共聚物(例如Ganex® V-220)。实施例6不含聚合物。在所述实施例中,将矿脂、共聚物(如果有的话)、硅酮油和脂肪酸全部混合并一起加热。组合物的实施例如下所示：

组成, wt%	3	4	5	6
PetrolatumSnowWhite(Penreco)	69.9	69.9	69.9	70
0.01-3%, 优选0.05-2.0%GanexV-220	0.1	0.1	0.1	0

月桂酸	0.63	0.46	0.42	0.63
肉豆蔻酸	1.12	0.83	0.75	1.12
棕榈酸	1.5	1.03	0.94	1.5
硬脂酸	1.35	0.98	0.89	1.35
DC704	至 100	至 100	至 100	至 100

[0082] 实施例 3、4、5 组合物易铺展且稳定。

[0083] 实施例 6, 不含聚合物, 由于硅酮的加入所以仍提供硅酮感觉, 但铺展性稍差, 如由值 B 下的较高面积测量的那样 (参见方案部分), 推测是由于不含有助于铺展性的聚合物。

[0084] 实施例 H

为了表明最终的结构化的矿脂组合物必须包括正确平衡的脂肪酸 (而不是在不含脂肪酸的情况下仅含聚合物), 申请人制备了比较例 H 来与实施例 3、4 和 5 对比。对比例 H 如下列出:

组成, %	H
PetrolatumSnowWhite (Penreco)	69.9
GanexV-220	0.1
月桂酸	0
肉豆蔻酸	0
棕榈酸	0
硬脂酸	9.6
DC704	20.4

[0085] 与组合物 3、4 和 5 相比, 组合物 H 的铺展不好。

[0086] 当不使用脂肪酸时 (比较例 H), 组合物的铺展不好。此外, 当不使用乙烯基吡咯烷酮聚合物时, 组合物的铺展不好。

[0087] 实施例 7

为了表明没有用脂肪酸结构化的硅酮 (与本发明的脂肪酸结构化的硅酮相比) 不能提供如同本发明那样的可铺展流变性, 申请人测量了具有与凡士林混合 (分别以 20%、27% 和 30% 硅酮对矿脂的比例) 的硅酮、但没有脂肪酸结构化剂的三个试样的流动, 与包括 3.3% 脂肪酸混合物、26.7% 硅酮、0.1% 聚合物和矿脂的混合物的流动做对比。此混合物即上面实施例 4 的组合物。流变曲线结果在图 1 中给出。

[0088] 图 1 所示的流变曲线表明, 与未添加脂肪酸和聚合物的速率相比, 脂肪酸结构化的硅酮体系具有更低的粘度 (更低的应力 / 速率依赖性)。更低的曲线 (较小的曲线面积) 与更低的粘度和更高的铺展性相关联。完全不可预见添加本发明的脂肪酸共混物和硅酮能提供所观察到的最终矿脂性能。

[0089] 实施例 8

为再次显示本发明的实施例 (实施例 4) 相对于没有用脂肪酸结构化的硅酮油的提高的铺展性, 申请人比较了实施例 4 的流变曲线与 27% 硅酮和矿脂的混合物的流变曲线 (参见图 2)。

[0090] 所用过程是如方案中所述。正如所看到的那样, 脂肪酸结构化的硅酮 (较低的曲线) 具有更小的曲线下面积, 表明优异的铺展性。

[0091] 实施例 9

为再次显示优异的铺展性, 申请人测量了面积对 $\dot{\gamma} \cdot \Delta t^{-1}, s^{-2}$ 的依赖性, 如图 3 所示。实施例 4 (曲线 a 下的面积) 比较例 H 的铺展性好得多。

[0092] 具体地,脂肪酸结构化的组合物(实施例4)具有显著减小的应力剪切速率曲线之下的面积,表明在测量的剪切速率范围内的铺展性和更低粘度。

[0093] 实施例10

为表明聚合物进一步提高了铺展性,申请人测量了包含脂肪酸和聚合物的组合物(实施例4)与含脂肪酸但不含聚合物的组合物(实施例6)的触变环。

[0094] 由曲线下的面积可以看出,含聚合物的实施例比不含的可铺展性更好。

[0095] 实施例11

为证明包括结构化的硅酮的矿脂组合物的实用性,申请人制备了以下用于身体护理(实施例A)和面部护理(实施例B)的组合物。

[0096] A)

成分	wt%
实施例3的组合物:	5
PJ	3.5
结构化的硅酮*	1.5
聚合物	0.2
醇	0.73
乳化剂	0.75
遮光剂	1.25
TiO ₂	0.2
EDTA	0.04
保湿剂	1.00
防腐剂	0.2
维生素	1.25
水	余量

[0097] 结构化的硅酮* 月桂酸-0.032%;肉豆蔻酸-0.056%;棕榈酸-0.075%;硬脂酸-0.068%;DC704-1.27%

B)

成分	wt%
实施例4的组合物:	57
PJ	39.9
结构化的硅酮**	17.1
聚合物	0.2
醇	0.73
乳化剂	2.5
遮光剂	1.25
TiO ₂	0.2
EDTA	0.04
保湿剂	1
防腐剂	0.2
维生素	1.25
水	余量

[0098] 结构化的硅酮** 月桂酸-0.26%;肉豆蔻酸-0.47%;棕榈酸-0.58%;硬脂酸-0.56%;DC704-15.22%。

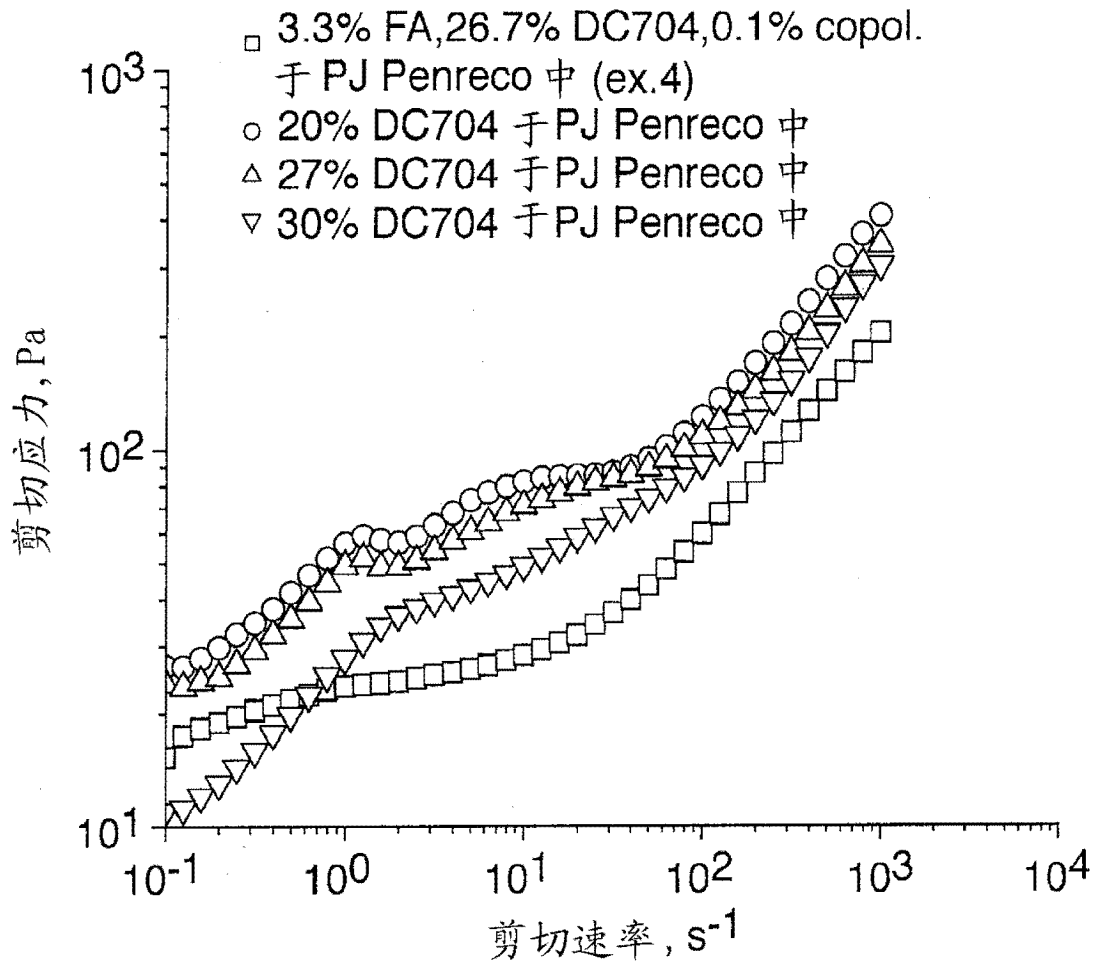


图 1

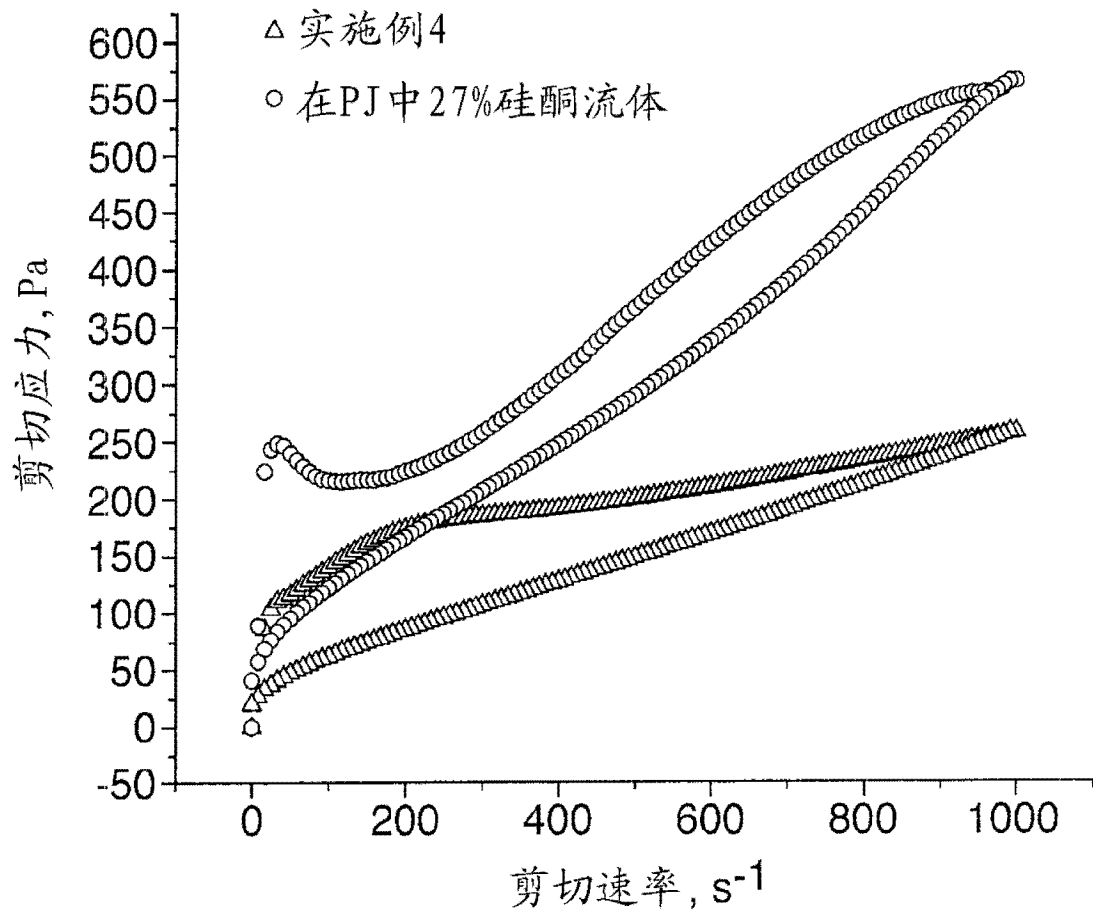


图 2

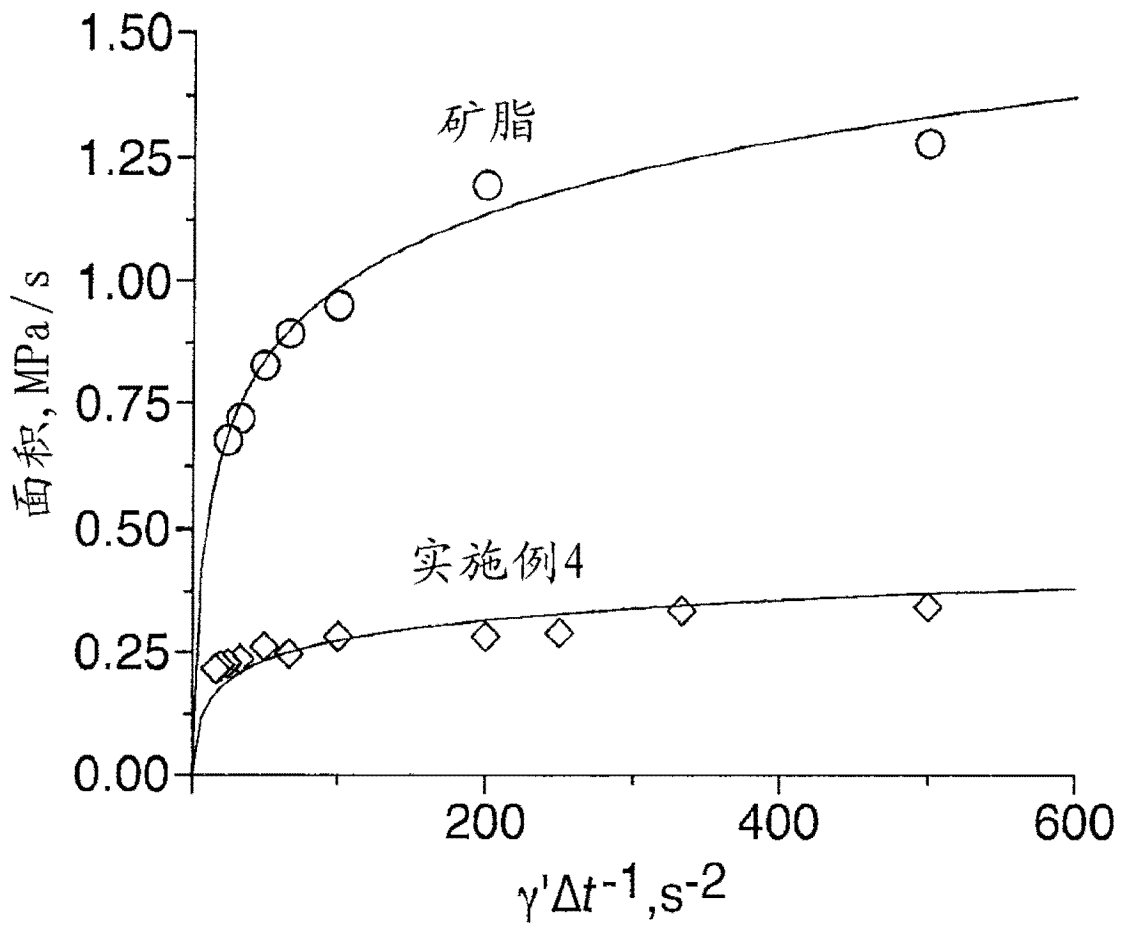


图 3

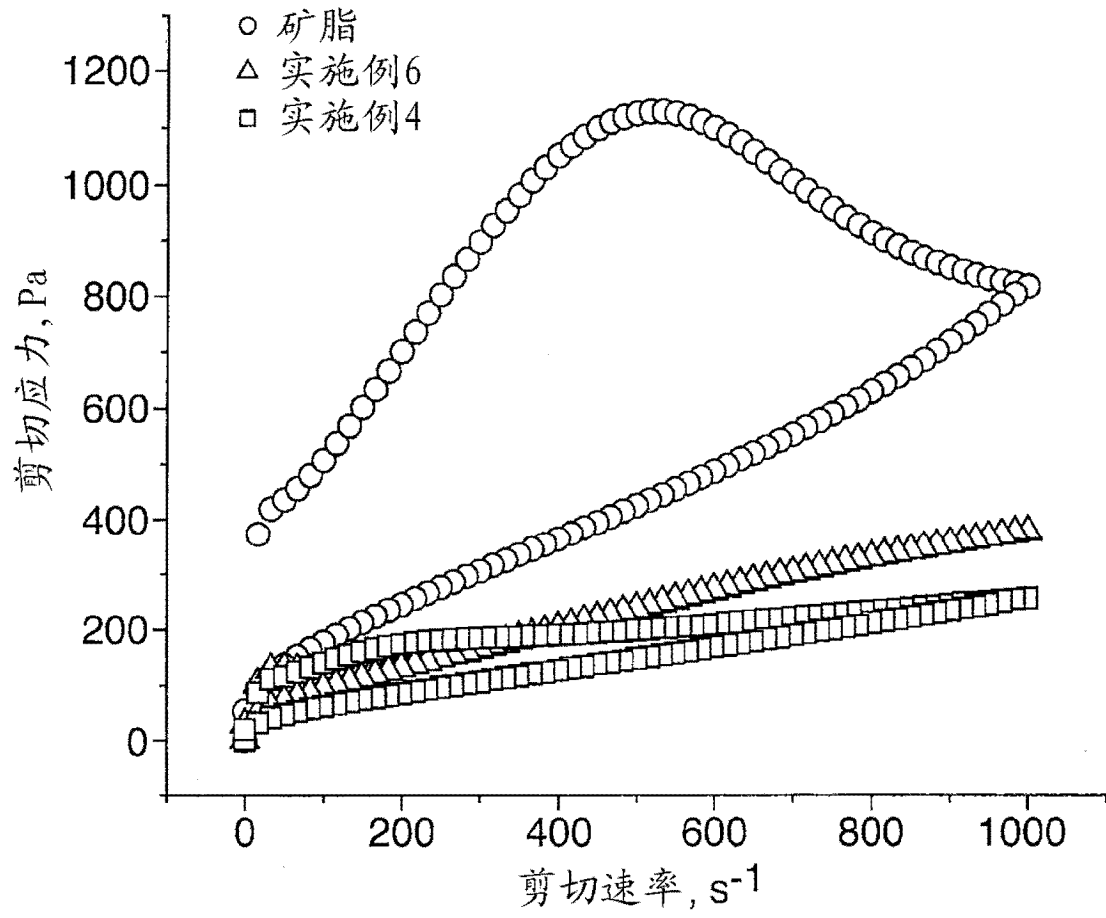
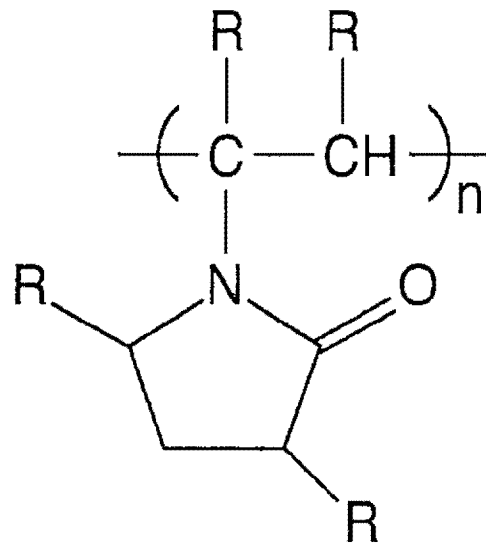


图 4

Ganex V220的分子结构 (PVP-二十烷共聚物)



R=H 或烷基基团

图 5