

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 9/113

[12] 发明专利申请公开说明书

A61K 7/02 A61K 7/04

A61K 7/06 A61K 7/48

[21] 申请号 01101534.9

[43] 公开日 2001 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 1307865A

[22] 申请日 2001.1.20 [21] 申请号 01101534.9

[30] 优先权

[32] 2000.1.21 [33] FR [31] 2000/00794

[71] 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 C·维里特 B·卡津 V·杜因

O·奥布伦

J·-T·西蒙尼特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王其灏

权利要求书 4 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含两亲类脂和聚乙二醇酯的毫微乳液及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种水包油毫微乳液,其油滴的平均尺寸小于 150nm 的水包油毫微乳液,它包含至少 1 种油、至少 1 种优选为非离子或阴离子的两亲类脂和至少 1 种具有下列通式的聚乙二醇酯或醚: $R1 - (O - CH_2 - CH_2)_n - OR_2$ 其中: R1 代表 8 ~ 30 个碳原子的烷基基团或酰基基团,可为线型或支链的、饱和或不饱和的, R2 代表氢原子、1 ~ 30 个碳原子的烷基基团或酰基基团,可为线型或支链的、饱和或不饱和的, n 是 80 ~ 350 的数,还在于,油的数量与两亲类脂的数量的重量比介于 1 ~ 10,还涉及它在美容或在皮肤药物方面的应用。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种包含分散在水相中的油相，其油滴的数均尺寸小于 150 nm 的水包油毫微乳液，其特征在于，它包含至少 1 种油、至少 1 种两亲类脂和至少 1 种具有下列通式的聚乙二醇酯或醚：



其中：

R1 代表 8~30 个碳原子的烷基基团或酰基基团，可为线型或支链的、饱和或不饱和的，

10 R2 代表氢原子、1~30 个碳原子的烷基基团或酰基基团，可为线型或支链的、饱和或不饱和的，

n 是 80~350 的数，

还在于，油的数量与两亲类脂数量的重量比介于 1~10。

2. 权利要求 1 的毫微乳液，其特征在于，R1 是含 12~20 个碳原子的酰基基团。

15 3. 权利要求 1 或 2 的毫微乳液，其特征在于，R2 是含 12~20 个碳原子的酰基基团。

4. 权利要求 1~3 中任何一项的毫微乳液，其特征在于，n 是 100~300 的数。

20 5. 权利要求 1~4 中任何一项的毫微乳液，其特征在于，亲水部分 $-(O-CH_2-CH_2)_nO$ 与疏水部分 (R1 和/或 R2) 之间的重量比介于 8~1 000。

6. 权利要求 1~5 中任何一项的毫微乳液，其特征在于，R1 和 R2 代表 12~20 个碳原子的酰基基团，且 n 介于 100~300。

25 7. 权利要求 1~6 中任何一项的毫微乳液，其特征在于，油的数量与两亲类脂数量的重量比介于 1.2~6。

8. 以上权利要求中任何一项的毫微乳液，其特征在于，通式 (I) 的 PEG 醚或 PEG 酯的含量占到组合物总重量的 0.01~20 wt%，优选 0.1%~10 wt%。

30 9. 以上权利要求中任何一项的毫微乳液，其特征在于，它包含至少 1 种非离子两亲类脂和/或至少 1 种阴离子两亲类脂。

10. 以上权利要求中任何一项的毫微乳液，其特征在于，本发明非离子两亲类脂选自：

1) 硅氧烷表面活性剂,

2) 在等于或低于 45℃ 的温度呈流体的两亲类脂, 选自: 由至少 1 种选自含 1~60 个环氧乙烷单元的聚乙二醇、脱水山梨醇、含 2~30 个环氧乙烷单元的甘油、含 2~15 个甘油单元的聚甘油的多元醇, 与至少 1 种含至少 1 个饱和或不饱和、线型或支链 $C_8 \sim C_{22}$ 烷基链的脂肪酸构成的酯,

3) 脂肪酸或脂肪醇的、羧酸与甘油的混合酯,

4) 糖的脂肪酸酯和糖的脂肪醇醚,

5) 在等于或低于 45℃ 的温度呈固体的表面活性剂, 选自甘油的脂肪酸酯、脱水山梨醇的脂肪酸酯和氧亚乙基化的脱水山梨醇脂肪酸酯、乙氧基化脂族醚和乙氧基化脂肪酸酯,

6) 环氧乙烷 (A) 与环氧丙烷 (B) 的嵌段共聚物。

11. 权利要求 9 或 10 的毫微乳液, 其特征在于, 非离子两亲类脂选自:

- 15 - 聚乙二醇异硬脂酸酯 (8 mol 环氧乙烷),
- 二甘油基异硬脂酸酯,
- 聚甘油基单月桂酸酯以及单硬脂酸酯, 包含 10 个甘油基单元,
- 脱水山梨醇油酸酯,
- 脱水山梨醇异硬脂酸酯。

20 12. 权利要求 9~11 中任何一项的毫微乳液, 其特征在于, 阴离子两亲类脂选自:

- 烷基醚柠檬酸酯
- 烷氧基化链烯基琥珀酸酯
- 烷氧基化葡萄糖链烯基琥珀酸酯
- 25 - 烷氧基化甲基葡萄糖链烯基琥珀酸酯。

13. 以上权利要求中任何一项的毫微乳液, 其特征在于, 两亲类脂的含量占到毫微乳液总重量的 0.2~15 wt%, 优选 1%~8 wt%。

14. 以上权利要求中任何一项的毫微乳液, 其特征在于, 它还包含至少 1 种附加离子两亲类脂, 选自阳离子两亲类脂和阴离子两亲类脂, 选自:

- 磷酸二鲸蜡基酯和磷酸二肉豆蔻基酯的碱性盐;
- 硫酸胆甾醇酯的碱性盐;

-磷酸胆甾醇酯的碱性盐;

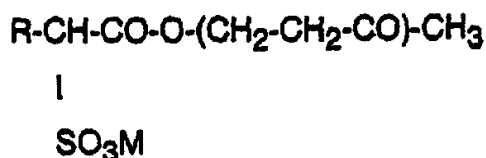
-脂酰氨基酸及其盐, 例如酰基谷氨酸一钠和二钠, 例如 N-硬脂酰-L-谷氨酸二钠盐;

-磷脂酸钠盐;

5

-磷脂;

-烷基磺酸衍生物, 特别是下列通式的:

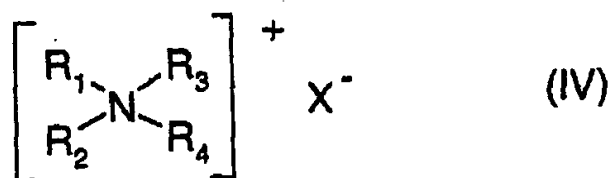


其中 R 代表 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{22}$ 烷基基团, 特别是基团 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, 作为混合物或单独地, M 是碱金属或碱土金属, 例如钠。

10 15. 权利要求 14 的毫微乳液, 其特征在于, 阳离子两亲类脂选自季铵盐和脂族胺。

16. 权利要求 15 的毫微乳液, 其特征在于, 季铵盐选自:

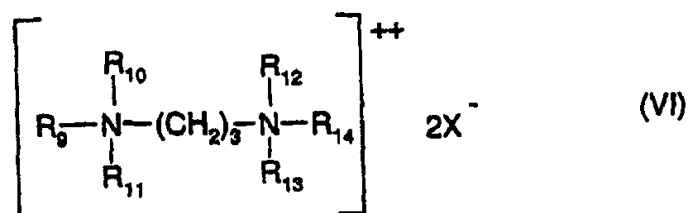
-下面通式 (IV) 的季铵盐:



15 其中基团 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$, 可相同或不同, 代表含 1 ~ 30 个碳原子的线型或支链脂族基团, 或者代表如芳基基团或烷芳基的芳族基团, X 是阴离子, 选自卤素、磷酸根、乙酸根、乳酸根、 $(\text{C}_2 \sim \text{C}_6)$ 烷基硫酸根和烷基-或烷芳基磺酸根,

-咪唑啉季铵盐,

-通式 (VI) 的二季铵盐:



20 其中 R_9 代表含约 16 ~ 30 个碳原子的脂族基团, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} , 选自氢和含 1 ~ 4 个碳原子的烷基基团, X 是阴离子, 选自卤

素、乙酸根、磷酸根、硝酸根和甲基硫酸根，

-含至少 1 个酯官能团的季铵盐。

17. 权利要求 14~16 中任何一项的毫微乳液，其特征在于，所述附加阳离子或阴离子两亲类脂在毫微乳液中的含量占到毫微乳液总重量的 0.01%~10 wt%，更具体地 0.2%~5 wt%。

18. 以上权利要求中任何一项的毫微乳液，其特征在于，所述油选自植物油、动物油、合成油、矿物油、卤化油、无机酸与醇的酯、液态羧酸酯以及硅氧烷。

19. 权利要求 1~18 中任何一项的毫微乳液，其特征在于，油的含量占到毫微乳液总重量的 2%~40 wt%，优选 4%~30 wt%。

20. 权利要求 1~19 中任何一项的毫微乳液，其特征在于，它包含水溶性或脂溶性美容或皮肤药物有效成分。

21. 以上权利要求中任何一项的毫微乳液，其特征在于，所述油滴的平均尺寸介于 30 nm~100 nm。

22. 权利要求 1~21 中任何一项的毫微乳液，其特征在于，它的浊度介于 60 NTU~600 NTU。

23. 一种局部使用的美容组合物，其特征在于，它由权利要求 1~22 中任何一项的毫微乳液组成或包含该毫微乳液。

24. 权利要求 1~22 中任何一项规定的毫微乳液当作或者在身体和/或面部皮肤和/或粘膜和/或头皮和/或头发和/或指甲和/或睫毛和/或眉毛用的护理产品和/或洗涤产品和/或化妆产品和/或卸妆产品中的应用。

25. 一种处理皮肤、头发、粘膜、指甲、睫毛、眉毛和/或头皮的非治疗处理方法，其特征在于，将权利要求 1~22 中任何一项的毫微乳液或者权利要求 23 的组合物施涂到皮肤、头发、粘膜、指甲、睫毛、眉毛和/或头皮上。

26. 一种包含数均尺寸小于 150 nm 的油滴的水包油毫微乳液的增稠方法，其中将权利要求 1~3 中任何一项规定的 PEG 醚或酯加入到所述组合物中。



说明书

含两亲类脂和聚乙二醇酯 的毫微乳液及其应用

5 本发明涉及：一种油滴平均尺寸小于 150 nm 的水包油型毫微乳液，它包含至少 1 种油、至少 1 种两亲类脂和至少 1 种特定聚乙二醇酯(PEG ester)或醚；以及该溶剂用于局部施涂，尤其是在美容或皮肤药物方面的应用。

10 术语“毫微乳液”是指油滴尺寸小于 150 nm 的亚稳态 (metastable) O/W(水包油)乳液，这些油滴借助一种可任选地在油/水相界面处形成薄层型液晶相的两亲类脂的包覆(crown)而达到稳定。此种溶液之所以透明，归因于其油滴尺寸小，如此小的尺寸特别可采用高压均化器获得。毫微乳液以其结构而区别于微乳液。微乳液是热力学稳定的分散体，由被油溶胀的两亲液体微胞组成。再有，微乳液的制备不要求相当大的机械能(输入)。它们可简单地通过诸组分之间的接触而自发形成。微乳液的主要缺点与其高表面活性剂比例有关，这将导致在施涂到皮肤上时不能忍受或者带来粘着感。再者，它们的配方领域非常狭窄而且其温度稳定性非常有限。

20 该两亲脂相由 1 种或多种(混合物)非离子和/或离子两亲类脂构成。术语“两亲类脂”是指任何包含至少 1 个疏水部分和至少 1 个亲水部分、具有降低水的表面张力($\gamma < 55 \text{ mN/m}$)并降低水与油相之间界面张力性质的偶极结构分子。两亲类脂的同义语例如是：表面活性剂、表面剂、乳化剂。

25 先有技术公开过包含由磷脂、阳离子脂类、水以及疏水防晒剂组成的两亲脂相的毫微乳液。它们可通过高压均化器方法获得。这类乳剂的缺点是，在习惯贮存温度，即， $0^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 之间，贮存不稳定。它们将变为黄色组合物，在贮存数日之后便产生油脂腐臭气味。再者，此种乳液不能提供良好美容性能。它们描述在“DCI”评论，1996-04, pp. 46 ~ 48 中。

30 再有，文献 EP-A-728 460 和 EP-A-780 114 公开了一种基于非离子两亲类脂流体或基于硅氧烷表面活性剂的毫微乳液。

然而，所有这些毫微乳液均为流体。而某些应用场合要求产品容

易用手估量并挖起。为做到这一点，这些产品必须具有一定数值的稠度或粘度。具体地说，液态产品估量起来要困难得多，而且很容易顺手指之间流走。

已知的做法是，作为用于水介质的增稠剂，采用水溶性和水分散性聚合物，尤其是任选交联的聚合物，例如聚乙烯基多羧酸 (polycarboxyvinyllic acid)，尤其是 carbopol，所述聚合物优选具有长链和高分子量。

遗憾的是，用这样的聚合物不能获得稳定而且透明的毫微乳液形式的组合物。

因此，目前仍然需要一种增稠体系，它能够方便地使水包油毫微乳液形式的组合物增稠，或甚至胶凝水包油毫微乳液形式的组合物，却不影响组合物的美容性能。

本申请人意外地发现，包含分散在水相中的油相，其油滴平均尺寸小于 150 nm 的毫微乳液，可以用特定聚乙二醇 (PEG) 酯或醚增稠。

本发明一个目的是一种包含分散在水相中的油相，其油滴数均尺寸小于 150 nm 的水包油毫微乳液，其特征在于，它们包含至少 1 种油、至少 1 种两亲类脂和至少 1 种下文规定的聚乙二醇酯或醚，还在于，油含量与两亲类脂含量的重量比介于 1~10，优选介于 1.2~6。

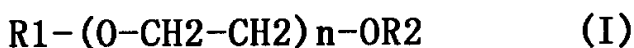
本发明另一个目的是一种使包含数均尺寸小于 150 nm 的油滴的水包油毫微乳液增稠的方法，按此法，将至少 1 种聚乙二醇酯或醚加入到所述组合物中。

不拘泥于下列解释但据信，就本发明内容而言，该介质粘度的提高归因于一种油滴网络的形成，所述网络涉及，以聚合物疏水基团之间的疏水型为一方，与油滴疏水芯为另一方二者的组合。油滴之间不稳定键的存在导致混合物粘度的提高。

本发明的毫微乳液在 4℃~45℃ 之间的温度制备，并与热敏活性剂 (有效成分) 相容。它们可包含大量油。它们尤其可包含大量香料并可改善其驻留。它们促进活性剂向皮肤表层的渗透以及活性剂在角蛋白纤维，如头发上的沉积。用此种毫微乳液处理过的头发有光泽但看上去或摸上去不油腻，容易梳理，比较柔软和富于活力。

所制取的美容组合物，尤其是护发组合物易于涂匀，容易操作并在清洗后满意地洗掉。

该聚乙二醇酯或醚具有下列通式：



其中：

5 R1 代表 8~30 个碳原子的烷基基团或酰基基团，可为线型或支链的、饱和或不饱和的，

R2 代表氢、1~30 个碳原子的烷基基团或酰基基团，可为线型或支链的、饱和或不饱和的，

n 是 80~350 的数。

R1 优选是 12~20 个碳原子的酰基基团。

10 R2 优选是 12~20 个碳原子的酰基基团。

n 优选是 100~300 的数。

亲水部分 $-(O-CH_2-CH_2)_nO$ 与疏水部分 (R1 和/或 R2) 之间的重量比优选介于 8~1 000。

15 优选使用的通式 (I) 的化合物是，式中 R1 和 R2 代表含 12~20 个碳原子的酰基基团并且 n 介于 100~300 的那些。例如可举出 PEG 150 二硬脂酸酯和 PEG 250 二硬脂酸酯。

此类化合物具体地按商品名 Emanon 3299R，由 KAO 公司，以及商品名 Kessco PEG 6000 DS 由 Akzo 公司销售。

20 本发明组合物中，通式 (I) 的 PEG 醚或酯的浓度一般介于，以组合物总重量为基准，0.01%~20%，优选 0.1%~10 wt%。

本发明毫微乳液优选包含至少 1 种非离子两亲类脂和/或至少 1 种阴离子两亲类脂。

本发明的非离子两亲类脂优选地选自：

1) 硅氧烷表面活性剂，

25 2) 在等于或低于 45℃ 的温度呈流体的两亲类脂，选自由至少 1 种选自含 1~60 个环氧乙烷单元的聚乙二醇、脱水山梨醇、含 2~30 个环氧乙烷单元的甘油、含 2~15 个甘油单元的聚甘油的多元醇，与至少 1 种含至少 1 种饱和或不饱和、线型或支链 $C_8 \sim C_{22}$ 烷基链的脂肪酸构成的酯，

30 3) 脂肪酸或脂肪醇的、羧酸与甘油的混合酯，

4) 糖的肪酸酯和糖的脂肪醇脂，

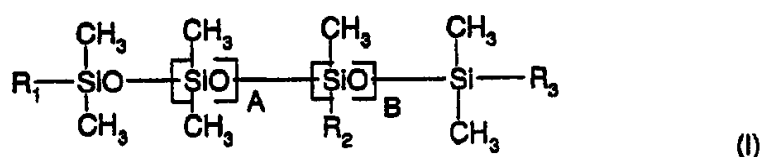
5) 在等于或低于 45℃ 的温度呈固体的表面活性剂，选自甘油的脂

肪酸酯、脱水山梨醇的脂肪酸酯和氧亚乙基化的 (oxyethylenated) 脱水山梨醇脂肪酸酯、乙氧基化脂族醚和乙氧基化脂肪酸酯,

6) 环氧乙烷(A)与环氧丙烷(B)的嵌段共聚物。

1) 可用于本发明的硅氧烷表面活性剂是包含至少 1 种氧亚乙基链
5 -OCH₃CH₂-和/或氧亚丙基链-OCH₂CH₂CH₂-的硅氧烷化合物。关于可用于本发明的硅氧烷表面活性剂, 可举出公开在文献 US-A-5 364 633 和 US-A-5 411 744 中的那些。

本发明使用的硅氧烷表面活性剂优选为通式(I)的化合物:



其中:

10 R₁、R₂ 和 R₃ 彼此独立地代表 C₁ ~ C₆ 烷基基团或基团-(CH₂)_x-(OCH₂CH₂)_y-(OCH₂CH₂CH₂)_z-OR₄, 其中 R₁、R₂ 或 R₃ 中至少 1 个不是烷基基团; R₄ 是氢、烷基基团或酰基基团;

A 是 0 ~ 200 的整数;

B 是 0 ~ 50 的整数; 条件是,

15 A 与 B 不同时等于零;

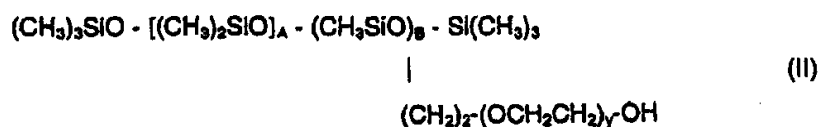
x 是 1 ~ 6 的整数;

y 是 1 ~ 30 的整数;

z 是 0 ~ 5 的整数。

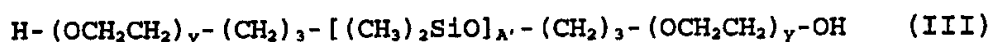
按照本发明的一种优选实施方案, 在通式(I)的化合物中, 烷基
20 基团是甲基基团, x 是 2 ~ 6 的整数, y 是 4 ~ 30 的整数。

作为通式(I)的硅氧烷表面活性剂的例子, 可举出通式(II)的化合物:



其中, A 是 20 ~ 105 的整数, B 是 2 ~ 10 的整数, y 是 10 ~ 20 的整数。

作为通式(I)的硅氧烷表面活性剂的例子,还可举出通式(III)的化合物:



其中, A' 和 y 是 10~20 的整数。

可用于本发明的化合物是 Dow Corning 公司按以下商品名销售的那些: DC 5329、DC 7439-146、DC 2-5695 和 Q4-3667。化合物 DC 5329、DC 7439-146 和 DC 2-5695 分别是这样的通式(II)化合物, 式中: A 等于 22, B 等于 2 且 y 等于 12; A 等于 103, B 等于 10 且 y 等于 12; A 等于 27, B 等于 3 且 y 等于 12。

化合物 Q4-3667 是这样的通式(III)化合物, 其中 A 是 15, y 是 13。

2) 在等于或低于 45℃ 呈流体的两亲类脂尤其是:

-分子量 400 的聚乙二醇的异硬脂酸酯, 由 Unichema 公司按商品名 PEG 400 销售;

-双甘油(diglyceryl)异硬脂酸酯, 由 Solvay 公司销售;

15 -包含 2 个甘油单元的月桂酸甘油酯, 由 Solvay 公司销售;

-油酸脱水山梨醇酯, 由 ICI 公司按商品名 Span 80 销售;

-异硬脂酸脱水山梨醇酯, 由 Nikko 公司以商品名 Nikkol SI 10R 销售;

20 -椰子油酸 α -丁基葡萄糖苷酯(α -butylglucoside cocoate)或癸酸 α -丁基葡萄糖苷酯, 由 Ulice 公司供应。

3) 可作为本发明毫微乳液中表面活性剂的脂肪酸或脂肪醇的、脂肪酸与甘油的混合酯, 尤其可选自烷基链中包含 8~22 个碳原子的脂肪酸或脂肪醇, 与 α -羟基酸和/或琥珀酸、与甘油的混合酯。该 α -羟基酸例如可以是柠檬酸、乳酸、羟基乙酸或苹果酸及其混合物。

25 衍生出可用于本发明毫微乳液的混合酯的脂肪酸或醇的烷基链, 可以是线型或支链的、饱和或不饱和的。它们尤其是硬脂酸酯、异硬脂酸酯、亚油酸酯、油酸酯、二十二烷酸酯、花生四烯酸酯、棕榈酸酯、肉豆蔻酸酯、月桂酸酯、癸酸酯、异十八烷基(isostearyl)、十八烷基(stearyl)、9,12-十八碳二烯基、油基、二十二烷基、肉豆蔻基、月桂基或辛基等烷基链, 及其混合物。

30 作为可用于本发明毫微乳液的混合酯的例子, 可举出甘油与柠檬

酸、乳酸、亚油酸和油酸的混合物的混合酯(CTFA(化妆品协会)名称:甘油柠檬酸酯/乳酸酯/亚油酸酯/油酸酯)由 Hüls 公司按商品名 Imwitor 375 销售;琥珀酸与异十八烷醇以及甘油的混合酯(CTFA 名称:琥珀酸异十八烷醇酯二甘油基酯)由 Hüls 公司按商品名 Imwitor 780 K 销售;柠檬酸和硬脂酸与甘油的混合酯(CTFA 名称:甘油硬脂酸酯柠檬酸酯)由 Hüls 公司按商品名 Imwitor 370 销售;乳酸和硬脂酸与甘油的混合酯)由 Danisco 公司按商品名 Lactodan B30 或 Rylo LA30 销售。

4)可用作本发明毫微乳液中的表面活性剂的糖的脂肪酸酯,优选在等于或低于 45℃ 呈固体,尤其可选自 $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪酸与蔗糖、麦芽糖、葡萄糖或果糖的酯或酯的混合物,以及 $C_{14} \sim C_{22}$ 脂肪酸与甲基葡萄糖的酯或酯的混合物。

构成本发明毫微乳液可使用的酯的脂肪单元的 $C_8 \sim C_{22}$ 或 $C_{14} \sim C_{22}$ 脂肪酸,分别包含具有 8~22 或 14~22 个碳原子的饱和或不饱和线型烷基链。该酯的脂肪单元尤其可选自硬脂酸酯、二十二烷酸酯、花生四烯酸酯、棕榈酸酯、肉豆蔻酸酯、月桂酸酯和癸酸酯,及其混合物。硬脂酸酯是优选使用的。

作为脂肪酸与蔗糖、麦芽糖、葡萄糖或果糖的酯或酯的混合物例子,可举出蔗糖单硬脂酸酯、蔗糖二硬脂酸酯和蔗糖三硬脂酸酯及其混合物,例如由 Croda 公司按商品名 Crodesta F50、F70、F110 和 F160 销售的产品,其 HLB(亲水/亲油平衡值)分别为 5、7、11 和 16;可举出的脂肪酸与甲基葡萄糖的酯或酯的混合物的例子是,甲基葡萄糖聚甘油基-3 二硬脂酸酯,由 Goldschmidt 按商品名 Tego-care 450 销售。还可举出葡萄糖或麦芽糖的单酯,例如甲基 o-十六酰-6-D-葡萄糖苷和 o-十六酰-6-D-麦芽糖苷(maltoside)。

可用作本发明毫微乳液中表面活性剂的糖-脂肪醇醚,在等于或低于 45℃ 呈固体,尤其可选自 $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪醇与葡萄糖、麦芽糖、蔗糖或果糖的醚或醚的混合物,以及 $C_{14} \sim C_{22}$ 脂肪醇与甲基葡萄糖的醚或醚的混合物。它们尤其是烷基聚葡萄糖苷。

生成可用于本发明毫微乳液中的醚的脂肪单元的 $C_8 \sim C_{22}$ 或 $C_{14} \sim C_{22}$ 脂肪醇,分别包含具有 8~22 或 14~22 个碳原子的饱和或不饱和线型烷基链。该醚的脂肪单元尤其可选自癸基、鲸蜡基、二十二烷基、

二十烷基、十八烷基、棕榈基、肉豆蔻基、月桂基、辛基和十六酰单元及其混合物，例如 cetearyl。

作为糖的脂肪醇醚的例子，可举出烷基聚葡萄糖苷，例如癸基葡萄糖苷和月桂基葡萄糖苷，它们例如由汉高公司分别按商品名 Plantaren 2000 和 Plantaren 1200 供应；十六烷基十八烷基(cetostearyl)葡萄糖苷，优选地以与十六烷醇十八烷醇(cetostearyl alcohol)混合物的形式，例如由 SEPPIC 公司按商品名 Montanov 68 供应，由 Goldschmidt 公司按商品名 Tego-care CG90 以及由汉高公司按商品名 Emulgade KE3302 供应；以及二十二烷基葡萄糖苷，例如以二十醇和二十二醇以及二十烷基葡萄糖苷的混合物形式，由 SEPPIC 公司按商品名 Montanov 202 供应。

所用表面活性剂更具体地说是蔗糖单硬脂酸酯、蔗糖二硬脂酸酯或蔗糖三硬脂酸酯及其混合物，甲基葡萄糖聚甘油基-3 二硬脂酸酯以及烷基聚葡萄糖苷。

5) 可用作本发明毫微乳液中表面活性剂、在等于或低于 45℃ 呈固体的甘油脂肪酸酯，尤其可选自由至少 1 种包含 16~22 个碳原子饱和和线型烷基链的酸与 1~10 个甘油单元构成的酯。在本发明毫微乳液中可使用 1 种或多种这样的甘油脂肪酸酯。

这些酯尤其可选自硬脂酸酯、二十二烷酸酯、花生酸酯和棕榈酸酯及其混合物。优选使用硬脂酸酯和棕榈酸酯。

作为可用于本发明毫微乳液的表面活性剂的例子，可举出十甘油基单硬脂酸酯、二硬脂酸酯、三硬脂酸酯和五硬脂酸酯(CTFA 名称：聚甘油基-10 硬脂酸酯、聚甘油基-10 二硬脂酸酯、聚甘油基-10 三硬脂酸酯、聚甘油基-10 五硬脂酸酯)，例如由 Nikko 公司分别按商品名 Nikkol Decaglyn 1-S、2-S、3-S 和 5-S 销售的产品；以及二甘油基单硬脂酸酯(CTFA 名称：聚甘油基-2 硬脂酸酯)，例如由 Nikko 公司按商品名 Nikkol DGMS 销售的产品。

可用作本发明毫微乳液中表面活性剂的脱水山梨醇脂肪酸酯，在等于或低于 45℃ 呈固体，选自脱水山梨醇 $C_{16} \sim C_{22}$ 脂肪酸酯和脱水山梨醇和氧亚乙基化 $C_{16} \sim C_{22}$ 脂肪酸酯。它们由至少 1 种含至少 1 个 16~22 个碳原子的饱和和线型烷基链的脂肪酸，分别与山梨醇或乙氧基化山梨醇生成。氧亚乙基化的酯一般包含 1~100 个乙二醇单元，优选 2~

40 个环氧乙烷(EO)单元。

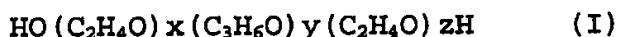
这些酯尤其可选自硬脂酸酯、二十二烷酸酯、花生酸酯、棕榈酸酯及其混合物。优选使用硬脂酸酯和棕榈酸酯。

作为可用于本发明毫微乳液中的表面活性剂的例子，可举出脱水山梨醇单硬脂酸酯(CTFA:脱水山梨醇硬脂酸酯)，由 ICI 公司按商品名 Span 60 供应，脱水山梨醇单硬棕榈酸酯(CTFA:脱水山梨醇棕榈酸酯)，由 ICI 公司按商品名 Span 40 供应，以及脱水山梨醇三硬脂酸酯 20 EO(CTFA 名称:Polysorbate-65)，由 ICI 公司按商品名 Tween 65 销售。

可用于本发明毫微乳液、在等于或低于 45℃ 的温度呈固体的乙氧基化脂族醚，优选由 1~60 个环氧乙烷单元和至少 1 种含 16~22 个碳原子的脂肪醇链构成的醚。该醚的脂族链尤其可选自二十二烷基、二十二烷基、十八烷基和鲸蜡基单元及其混合物，例如 cetearyl(十六烷醇十八烷醇混合物)。可举出的乙氧基化脂族醚的例子是，包含 5、10、20 和 30 个环氧乙烷单元的二十二醇醚(CTFA 名称:Beheneth-5、Beheneth-10、Beheneth-20、Beheneth-30)，例如由 Nikko 公司按商品名 Nikkol BB5、BB10、BB20、BB30 供应的产品，以及包含 2 个环氧乙烷单元的十八烷醇醚(CTFA 名称:Steareth-2)，例如由 ICI 公司按商品名 Brij 72 销售的产品。

可用作本发明毫微乳液中表面活性剂的、在等于或低于 45℃ 的温度呈固体的乙氧基化脂肪酸酯，是由 1~60 个环氧乙烷单元与至少 1 种含 16~22 个碳原子的脂肪酸链脂肪酸生成的酯。该酯中的脂族链尤其可选自硬脂酸酯、二十二烷酸酯、花生酸酯和棕榈酸酯单元以及它们的混合物。可举出的乙氧基化脂肪酸酯的例子是，含 40 个环氧乙烷单元的硬脂酸酯，例如由 ICI 公司按商品名 Myrj 52(CTFA 名称:PEG-40 硬脂酸酯)销售的产品，以及包含 8 个环氧乙烷单元的二十二烷酸酯(CTFA 名称:PEG-8 二十二烷酸酯)，例如由 Gattefosse 公司按商品名 Compritol HD5 ATO 销售的产品。

6)可用作本发明毫微乳液中表面活性剂的环氧乙烷(A)与环氧丙烷(B)的嵌段共聚物，尤其可选自通式(I)的嵌段共聚物：



其中 x 、 y 和 z 是满足 $x+z$ 介于 $2 \sim 100$ 并且 y 介于 $14 \sim 60$ 这一条件的整数, 及其混合物, 更具体地选自 HLB 值介于 $2 \sim 16$ 的通式 (I) 的嵌段共聚物。

此种嵌段共聚物尤其可选自: poloxamer, 尤其是 Poloxamer 231, 例如由 ICI 公司按商品名 Pluronic L81 销售的产品, 相当于在通式 (I) 中 $x=z=6$, $y=39$ (HLB 2); Poloxamer 282, 例如由 ICI 按商品名 Pluronic L92 销售的产品, 相当于在通式 (I) 中 $x=z=10$, $y=47$ (HLB 6); Poloxamer 124, 例如由 ICI 按商品名 Pluronic L44 销售的产品, 相当于在通式 (I) 中 $x=z=11$, $y=21$ (HLB 16)。

在优选使用的非离子两亲类脂当中, 包括:

-聚乙二醇异硬脂酸酯 (8 mol 环氧乙烷),

-二甘油基异硬脂酸酯,

-聚甘油基单月桂酸酯以及单-或二硬脂酸酯, 包含 10 个甘油基单元,

-脱水山梨醇油酸酯,

-脱水山梨醇异硬脂酸酯。

本发明阴离子两亲类脂尤其选自:

-烷基醚柠檬酸酯

-烷氧基化链烯基琥珀酸酯

-烷氧基化葡萄糖链烯基琥珀酸酯

-烷氧基化甲基葡萄糖链烯基琥珀酸酯。

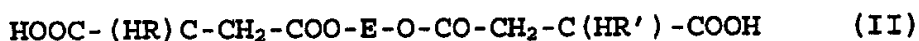
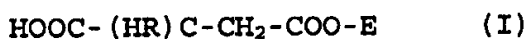
可用作本发明毫微乳液中表面活性剂的烷基醚柠檬酸酯, 尤其可选自由柠檬酸与至少 1 种包含 $8 \sim 22$ 个碳原子线型或支链、饱和或不饱和烷基链并包含 $3 \sim 9$ 个乙氧基基团的氧亚乙基化脂肪醇构成的单酯、二酯或三酯, 以及它们的混合物。具体地说, 可以在本发明毫微乳液中使用 1 种或多种上述柠檬酸酯的混合物。

这些柠檬酸酯例如可选自柠檬酸与含 $3 \sim 9$ 个乙氧基化基团的乙氧基化月桂醇的单-、二-和三酯, 例如由 Witco 公司按商品名 Witconol EC 销售的产品, 特别是 Witconol EC 2129, 它主要含 dilaureth-9 citrate 和 Witconol EC 3129, 它主要含 trilaureth-9

citrate.

当作表面活性剂使用的烷基醚柠檬酸酯优选以中和到 pH 为约 7 的形式使用，中和剂选自无机碱，例如氢氧化钠、氢氧化钾或氨，以及有机碱，例如一乙醇胺，二乙醇胺、三乙醇胺、1,3-氧甲基丙二醇、
5 N-甲基葡萄糖胺，碱性氨基酸，例如精氨酸和赖氨酸，乃至上述的混合物。

可用作本发明毫微乳液中表面活性剂的琥珀酸链烯基酯尤其是，乙氧基化和/或丙氧基化衍生物，它们优选地选自通式(I)或(II)的化合物：



10 其中：

-基团 R 和 R' 选自 6~22 个碳原子的线型或支链链烯基基团，

-E 选自，通式 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ 氧亚乙基链，其中 n 介于 2~100；通式 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$ 的氧亚丙基链，其中 n' 介于 2~100；包含通式 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ 的氧亚乙基链和通式 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$ 的氧亚丙基链的无规和嵌段共聚物，其中 n
15 与 n' 之和介于 2~100；包含分布在所有羟基官能团上的平均 4~100 个氧亚乙基和/或氧亚丙基单元的氧亚乙基化和/或氧亚丙基化葡萄糖基团；包含分布在所有羟基官能团上的平均 4~100 个氧亚乙基和/或氧亚丙基单元的氧亚乙基化和/或氧亚丙基化甲基葡萄糖基团。

在通式(I)和(II)中，n 和 n' 是平均值，因此不一定是整数。选
20 择介于 5~60 的 n，更优选介于 10~30 的 n 值，是有利的。

有利的是，基团 R 和/或 R' 选自 8~20，优选 14~22 个碳原子的线型链烯基基团。它例如可以是含 16 个碳原子的十六碳烯基基团或者含 18 个碳原子的十八碳烯基基团。

上述通式(I)和(II)的化合物，其中 E 选自氧亚乙基链、氧亚丙基链和含氧亚乙基链和氧亚丙基链的共聚物者，可按照文献 WO-A-
25 94/00508、EP-A-107 199 以及 GB-A-2 131 820 中给出的说明来制备，在此将它们收作参考。

通式(I)和(II)的表面活性剂中的酸官能团-COOH，在本发明毫微乳液中通常以用中和剂中和后的形式存在，该中和剂例如选自无机

碱，例如氢氧化钠、氢氧化钾或氨，以及有机碱，，例如一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、1,3-氨甲基丙二醇、N-甲基葡萄糖胺，碱性氨基酸，例如精氨酸和赖氨酸，乃至上述的混合物。

作为可用于本发明毫微乳液中的表面活性剂的例子，可举出琥珀
 5 酸十六碳烯基酯 18 EO(通式I的化合物，其中 R=十六碳烯基，
 $E=(C_2H_4O)_n$, $n=18$)、琥珀酸十六碳烯基酯 45 EO(通式I的化合物，其
 中 R=十六碳烯基， $E=(C_2H_4O)_n$, $n=45$)、琥珀酸双十六碳烯基酯 18 EO(通
 式I的化合物，其中 $R=R'$ =十六碳烯基， $E=(C_2H_4O)_n$, $n=18$)、琥珀酸双
 十六碳烯基葡萄糖酯 10 EO(通式II的化合物，其中 $R=R'$ =十六碳烯
 10 基，E=含 10 个氧亚乙基团的氧化烯基化葡萄糖)、琥珀酸双十六碳烯
 基葡萄糖酯 20 EO(通式II的化合物，其中 $R=R'$ =十六碳烯基，E=含 20
 个氧亚乙基团的氧亚乙基化葡萄糖)、琥珀酸双十八碳烯基甲基葡萄
 糖酯 20 EO(通式II的化合物，其中 $R=R'$ =十八碳烯基，E=含 20 个氧
 亚乙基团的氧亚乙基化甲基葡萄糖)，以及上述的混合物。

15 根据其本质偏于亲水抑或偏于亲油而定，该非离子和阴离子两亲
 类脂可引入到毫微乳液的水相抑或油相中。

非离子或阴离子两亲类脂在本发明毫微乳液中的含量，例如可介
 于，毫微乳液总重量的 0.2%~15 wt%，优选 1%~8 wt%。

油相数量与表面活性剂数之间的重量比介于 1~10，优选 1.2~
 20 10，更优选 1.5~6，更优选 2~5。短语“油相数量”，在这里是指
 该相组分去掉非离子或阴离子两亲类脂以后的该组分总重量。

按照本发明一种具体实施方案，本发明毫微乳液还包含 1 种或多
 种除去上面所描述的那些以外的附加离子两亲类脂。它们作为添加剂
 加入的目的主要是为了进一步改善分散体的稳定性。

25 可用于本发明毫微乳液中的附加离子两亲类脂优选地选自，选自
 下列的两亲类脂和阴离子表面活性剂：

-磷酸二鲸蜡基酯和磷酸二肉豆寇基酯的碱性盐；

-硫酸胆甾醇酯的碱性盐；

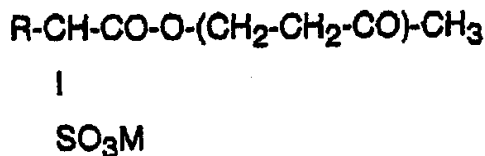
-磷酸胆甾醇酯的碱性盐；

30 -脂酰氨基酸及其盐，例如酰基谷氨酸一钠和二钠，例如 N-硬脂
 酰-L-谷氨酸二钠盐，由 Ajinomoto 公司按商品名 Acylglutamate(酰
 基谷氨酸盐)HS21 销售；

-磷脂酸钠盐;

-磷脂;

-烷基磺酸衍生物, 特别是下列通式的:

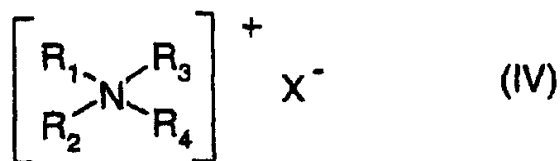


其中 R 代表 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{22}$ 烷基基团, 特别是基团 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, 作为混合物或单独地, M 是碱金属或碱土金属, 例如钠。

可用于本发明毫微乳液中的阳离子两亲类脂优选地选自季铵盐和脂族胺, 以及它们的盐。

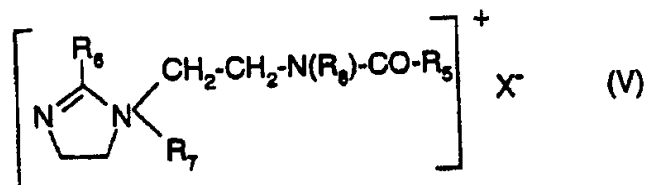
季铵盐, 例如是:

-如下面通式 (IV) 的那些:



其中基团 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$, 可相同或不同, 代表 1~30 个碳原子的线型或支链脂族基团, 或者代表芳基基团, 例如芳基或烷芳基。脂族基团可包含杂原子, 例如, 特别是氧、氮、硫和卤素。脂族基团例如可选自烷基、烷氧基、聚氧 ($\text{C}_2 \sim \text{C}_6$) 亚烷基、烷基酰胺、($\text{C}_{12} \sim \text{C}_{22}$) 烷基酰氨基 ($\text{C}_2 \sim \text{C}_6$) 烷基、($\text{C}_{12} \sim \text{C}_{22}$) 烷基乙酸酯以及包含约 1~30 个碳原子的羟烷基基团; X 是阴离子, 选自卤素、磷酸根、乙酸根、乳酸根、($\text{C}_2 \sim \text{C}_6$) 烷基硫酸根和烷基-或烷芳基磺酸根,

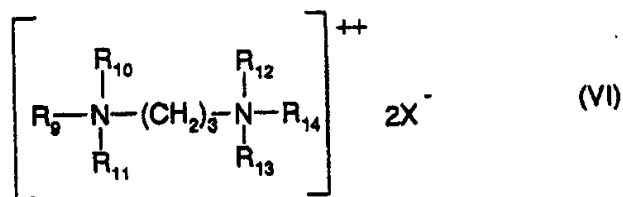
-咪唑啉 (imidazolinium) 季铵盐, 例如下面通式 (V) 的那些:



其中 R_5 代表 8~30 个碳原子的链烯基或烷基基团, 例如牛脂的脂肪酸衍生物, R_6 代表氢原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基基团或 8~30 个碳原子的链烯基或烷基基团, R_7 代表 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基基团, R_8 代表氢原子或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基基团,

基基团，X 是阴离子，选自卤素、磷酸根、乙酸根、乳酸根、烷基硫酸根和烷基-或烷芳基磺酸根。R₅ 和 R₆ 优选代表 12~21 个碳原子的链烯基或烷基基团的混合物，例如牛脂的脂肪酸衍生物，R₇ 代表甲基，R₈ 代表氢。此类产品例如由 Rewo 公司按商品名“Rewoquat W 75”销售，

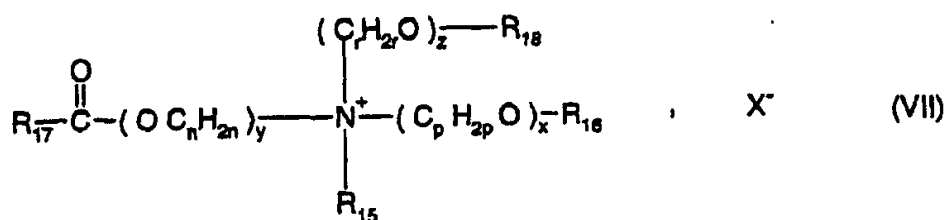
-通式 (VI) 的二季铵盐：



其中 R₉ 代表约 16~30 个碳原子的脂族基团，R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃ 和 R₁₄ 可相同或不同，选自氢和 1~4 个碳原子的烷基基团，X 是阴离子，选自卤素、乙酸根、磷酸根、硝酸根和甲基硫酸根。此类二季铵盐尤其包含二氯化丙烷牛脂二铵。

-含至少 1 个酯官能团的季铵盐。

可用于本发明的含至少 1 个酯官能团的季铵盐，例如是下面通式 (VII) 的那些：

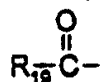


其中：

-R₁₅ 选自 C₁~C₆ 烷基基团和 C₁~C₆ 羟烷基或二羟烷基基团；

-R₁₆ 选自：

-基团

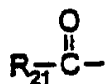


-线型或支链饱和或不饱和的 C₁~C₂₂ 烃为基础的 R₂₀，

-氢原子，

-R₁₈ 选自：

-基团



-线型或支链饱和或不饱和的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烃为基础的 R_{22} ,

-氢原子,

$-\text{R}_{17}$ 、 R_{19} 和 R_{21} , 可相同或不同, 选自线型或支链饱和或不饱和的

5 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{21}$ 烃为基础的基团,

-n、p 和 r, 可相同或不同, 是 2~6 的整数;

-y 是 1~10 的整数;

-x 和 z, 可相同或不同, 是 0~10 的整数;

-X⁻是简单或复杂、有机或无机阴离子;

10 条件是总和 $x+y+z$ 是 1~15, 当 $x=0$ 时, R_{16} 代表 R_{20} , 而当 $z=0$ 时, R_{18} 代表 R_{22} .

烷基基团 R_{15} 可以是线型或支链的, 更具体地说是线型的。

R_{15} 优选代表甲基、乙基、羟乙基或二羟丙基基团, 更具体地说是甲基或乙基基团。

15 有利的是, 总和 $x+y+z$ 是 1~10。

当 R_{16} 是以烃为基础的基团 R_{20} 时, 它可以是长链, 包含 12~22 个碳原子, 或者可以是短链, 包含 1~3 个碳原子。

当 R_{18} 是以烃为基础的基团 R_{22} 时, 它优选包含 1~3 个碳原子。

20 R_{17} 、 R_{19} 和 R_{21} 可相同或不同, 优选选自线型或支链、饱和或不饱和的 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{21}$ 烃为基础的基团, 更具体地选自线型或支链、饱和或不饱和 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{21}$ 烷基和链烯基基团。

x 和 z, 可相同或不同, 优选是 0 或 1。

y 优选是 1。

n、p 和 r, 可相同或不同, 优选是 2 或 3, 更优选等于 2。

25 该阴离子优选是卤素(氯、溴或碘)或者烷基硫酸根, 更具体地, 甲基硫酸根。然而, 也可使用甲烷磺酸根、磷酸根、硝酸根、甲苯磺酸根, 由有机酸衍生的阴离子, 例如乙酸根或乳酸根, 或者任何其他与含酯官能团的铵相容的阴离子。

阴离子 X^- 尤其优选是氯或甲基硫酸根。

30 更具体地使用通式(VII)的铵盐, 其中:

-R₁₅ 代表甲基或乙基基团;

-x 和 y 等于 1;

-z 等于 0 或 1;

-n、p 和 r 等于 2;

5 -R₁₆ 选自:

-基团

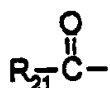


-甲基、乙基或 C₁₄ ~ C₂₂ 烃为基础的基团,

-氢原子;

-R₁₈ 选自:

10 -基团



-氢原子。

R₁₇、R₁₉ 和 R₂₁, 可相同或不同, 选自线型或支链、饱和或不饱和的 C₁₃ ~ C₁₇ 烃为基础的基团, 优选选自线型或支链、饱和或不饱和 C₁₃ ~ C₁₇ 烷基和链烯基基团。该以烃为基础的基团优选是线型的。

15 可举出的例子是通式(VII)的化合物, 例如下列的盐(特别是氯或甲基硫酸盐): 二酰氧基-乙基二甲基铵的、二酰氧基乙基羟乙基甲基铵的、一酰氧基乙基二羟乙基甲基铵的、三酰氧基乙基甲基铵和一酰氧基乙基羟乙基二甲基铵的, 以及它们的混合物。酰基基团优选包含 14 ~ 18 个碳原子, 更具体地由植物油, 例如棕榈油和向日葵油衍生而来。当该化合物包含若干酰基时, 这些基团可相同或不同。

20 这些产品例如可直接由三乙醇胺、三异丙醇胺、烷基二乙醇胺或烷基二异丙醇胺, 任选地经过烷氧基化, 与植物或动物源脂肪酸或者与脂肪酸混合物之间的酯化反应制取, 或者由其甲基酯的酯交换制取。该酯化反应以后, 采用烷基化剂, 例如烷基(优选甲基或乙基)卤化物、二烷基(优选二甲基或二乙基)硫酸酯、甲烷磺酸甲酯、对甲苯磺酸甲酯、乙二醇表氯醇或甘油表氯醇, 进行季铵化。

此类化合物例如由汉高公司按商品名 Dehyquart, 由 Stepan 按 Stepanquat, Ceca 按 Noxamium, 或者 Rewo-Witco 按 Rewoquat WE 18

供应。

本发明组合物优选包含一-、二-和三-酯的季铵盐混合物，其中绝大部分是二酯盐。

可使用的铵盐混合物的一例包含 15%~30 wt% 甲基硫酸(酰氧基乙基二羟乙基甲基铵)。45%~60% 甲基硫酸(二酰氧基乙基羟乙基甲基铵)和 15%~30% 甲基硫酸(三酰氧基乙基甲基铵)的混合物，其中酰基基团包含 14~18 个碳原子，并且由棕榈油，任选地经过部分氢化，衍生而来。

还可以使用含至少 1 个酯官能团的铵盐，如公开在美国专利申请 4 874 554 和 4 137 180 中。

优选的通式(IV)的季铵盐当中，一方面包括氯化四烷基铵，例如二烷基二甲基铵或烷基三甲基铵的氯化物，其中烷基基团包含约 12~22 个碳原子，尤其是二十二烷基三甲基铵、双十八烷基二甲基铵、鲸蜡基三甲基铵或苳基二甲基十八烷基铵等的氯化物，或者，另一方面包括硬脂酰氨基丙基二甲基(乙酸肉豆蔻基酯)铵的氯化物，由 Van Dyk 公司按商品名“Ceraphyl 70”销售。

按照本发明，最优选的季铵盐是氯化二十二烷基三甲基铵。

当毫微乳液包含 1 种或多种附加阳离子或阴离子两亲类脂时，它们在本发明毫微乳液中优选以，以乳剂总重量为基准 0.01%~10 wt% 的浓度存在，更优选 0.2%~5 wt%。

可用于本发明毫微乳液中的油优选地选自下列物质：

-动物或植物油，由多元醇的脂肪酸酯，尤其是液态甘油三酯，例如向日葵油、玉米油、豆油、鳄梨油、西蒙德木油、骨髓油、葡萄子油、芝麻油、榛子油、鱼油、甘油 tricaprocaprylate，或通式 R_9COOR_{10} 的植物或动物油，其中 R_9 代表 7~29 个碳原子的高级脂肪酸残基， R_{10} 代表 3~30 个碳原子的线型或支链烃为基础的链，特别是例如 purcellin oil 或西蒙德木蜡；

-天然或合成香精油，例如桉树油、杂熏衣草油、熏衣草油、岩兰油、山苍子油、柠檬油、檀香木油。迷迭香油、春黄菊油、香薄荷油、肉豆蔻仁油、肉桂油、牛膝草油和佛手柑香油；

-合成油；

-矿物油，例如十六烷和液体石蜡；

-卤化油，特别是碳氟化合物，例如氟代胺，如全氟三丁胺，含氟烃，例如全氟十氢化萘、氟代酯和氟代醚；

-无机酸与醇的酯；

-液态羧酸酯；

5 -挥发性或非挥发性硅氧烷。

挥发性或非挥发性硅油优选以与另一种非硅油（不含硅原子的油）的混合物形式使用。当使用时，硅油占到油总重量的 5~50 wt%。

合成油尤其是聚烯烃，特别是聚 α -烯烃，更具体地：

-氢化或非氢化的聚丁烯型的，优选氢化或非氢化聚异丁烯。

10 分子量低于 1 000 的异丁烯低聚物及其与分子量大约 1 000，优选介于 1 000~15 000 的聚异丁烯的混合物是优选使用的。

液态羧酸酯可以是一-、二-、三-或四羧酸酯。酯中碳原子的总数一般大于或等于 10，优选小于 100，更优选小于 80。

15 该单羧酸酯尤其是饱和或不饱和的、线型或支链的 $C_1 \sim C_{26}$ 脂族酸与饱和或不饱和、线型或支链的 $C_1 \sim C_{26}$ 脂族醇的单酯，酯中碳原子总数一般大于或等于 10。

还可使用 $C_4 \sim C_{22}$ 二羧酸或三羧酸与 $C_1 \sim C_{22}$ 醇的酯，以及一-、二-或三羧酸与 $C_2 \sim C_{26}$ 二-、三-、四-或五羟基醇的酯。

20 在上面提到的酯当中优选使用的是棕榈酸乙酯、棕榈酸异丙酯、棕榈酸 2-乙基己基酯、棕榈酸 2-辛基癸基酯，肉豆蔻酸烷基酯，例如肉豆蔻酸异丙酯、肉豆蔻酸丁酯、肉豆蔻酸鲸蜡基酯或肉豆蔻酸 2-辛基癸酯、硬脂酸乙酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸异丁酯；马来酸二辛酯、月桂酸乙酯、月桂酸 2-己基癸酯、异壬酸异壬酯、辛酸鲸蜡基酯。

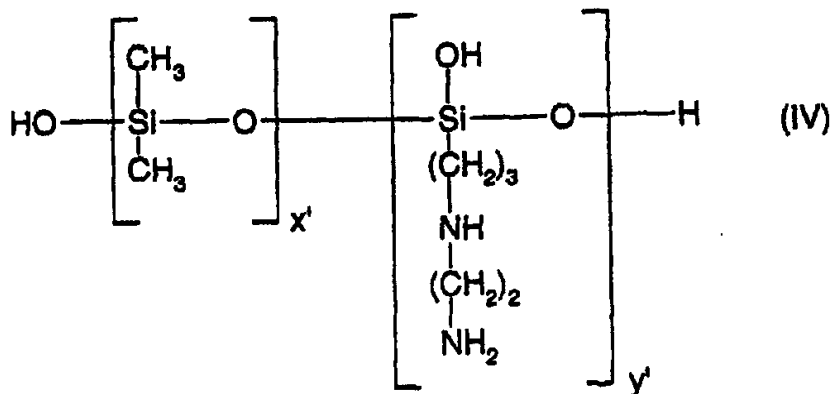
25 本发毫微乳液包含，以乳剂总重量为基准，优选 2%~40 wt%油，更优选 4%~30 wt%，优选 8%~20 wt%。

按照一种尤其优选用作护发组合物的实施方案，本发明组合物还包含至少 1 种氨基硅氧烷。

30 上文及下文中，就普遍接受的定义而言，术语“硅氧烷或聚硅氧烷”应理解为任何有机硅聚合物或低聚物，它具有线型或环状、支链或交联的结构，可变分子量、通过适当官能化硅烷的聚合和/或缩聚而制成，并主要由这样的主单元的重复构成，其中硅原子通过氧原子连接起来（硅氧烷键 $\equiv Si-O-Si \equiv$ ），任选地还有以取代的烃为基础的基

团直接通过碳原子连接到所述硅原子上。最常见的以烃为基础的基团是烷基基团，尤其是 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基基团，特别是甲基、氟代烷基基团、芳基基团，尤其是苯基，以及链烯基基团，尤其是乙烯基；其他类型可连接的基团，不论直接抑或经过某一以烃为基础的基团连接到硅氧烷链上的，尤其是氢、卤素，特别是氯、溴或氟、巯基、烷氧基基团、聚氧化烯(或聚醚)基团，尤其是聚氧亚乙基和/或聚氧亚丙基、羟基或羟烷基基团、酰胺基团、酰氧基或酰氧基烷基基团、两性或甜菜碱基团，阴离子基团，例如羧酸根、巯基乙酸根、磺基琥珀酸根、硫代硫酸根、磷酸根和硫酸根，以上所列举的内容显然从任何意义上不具有限制(所谓“有机改性”硅氧烷)的意义。

按照本发明，术语“氨基硅氧烷”代表任何含至少 1 种伯、仲或叔胺或季铵基团的硅氧烷。对此可举出：(a) 在 CTFA 字典中被称作“amodimethicone”的聚硅氧烷，对应于下列通式：



其中， x' 和 y' 是取决于分子量的整数，一般地，满足所述重均分子量介于大约 5 000 ~ 500 000 这一条件；

(b) 对应于下列通式的氨基硅氧烷：



其中：

G 是氢原子或苯基、OH 或 $C_1 \sim C_8$ 烷基基团，例如甲基，

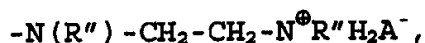
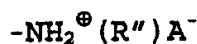
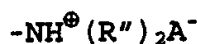
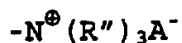
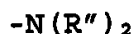
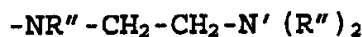
a 代表数字 0 或 1 ~ 3 的整数，尤其是 0，

b 代表 0 或 1，尤其是 1，

m 和 n 是数字，满足： $(n+m)$ 之和介于 1 ~ 2 000，尤其是 50 ~ 150，其中 n 可代表 0 ~ 1 999 的数，尤其是 49 ~ 149，而 m 可代表 1 ~ 2 000 的数，尤其是 1 ~ 10；

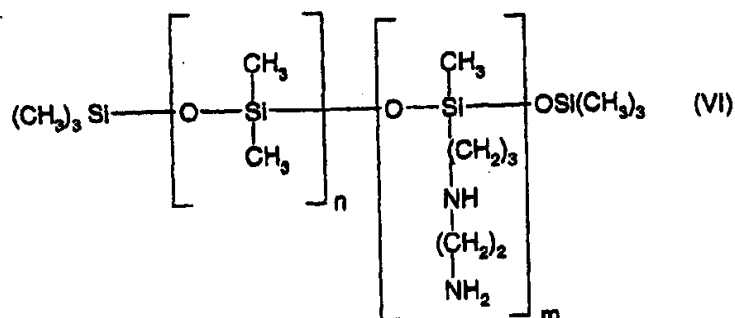
R' 是通式 $-\text{C}_q \text{H}_{2q} \text{L}$ 的一价基团，其中 q 是 2 ~ 8 的数，L 是任选地经

过季铵化的胺基团, 选自:



其中 R'' 可代表氢、苯基、苄基或饱和一价烃为基础的基团, 例如 1~20 个碳原子的烷基基团, A^- 代表卤素离子, 例如氟、氯、溴或碘。

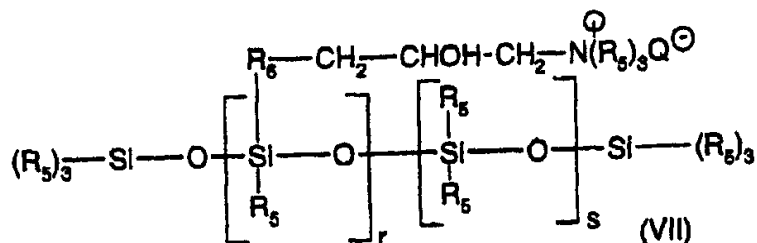
符合该定义的产品是一种被称作
5 “trimethylsilylamodimethicone(三甲基甲硅烷基氨基二甲基硅氧)” 的硅氧烷, 对应于下列通式:



其中 n 和 m 的含义同上(参见通式 V)。

此类聚合物例如描述在专利申请 EP-A-95238 中。

(c) 对应于下列通式的氨基硅氧烷:



10 其中:

R_5 代表 1~18 个碳原子的一价烃为基础的基团, 尤其是 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ 链烯基基团, 例如甲基;

R_6 代表二价烃为基础的基团, 尤其是 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ 亚烷基基团或者二价 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$, 例如 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 亚烷氧基基团, 它们通过 SiC 键连接到硅上;

Q^- 是阴离子, 例如卤素离子、尤其是氯或者有机酸盐(乙酸盐等);

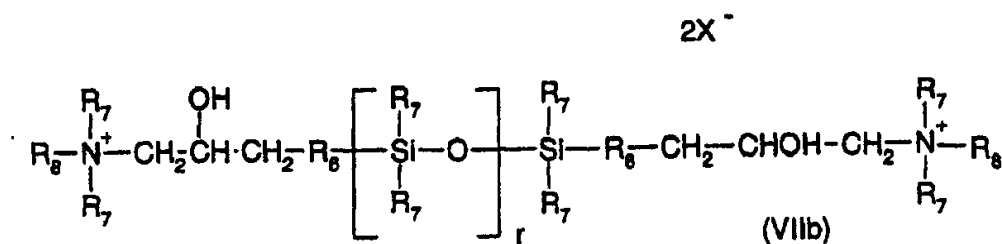
r 代表一统计平均值, 介于 2~20, 尤其是 2~8;

s 代表一统计平均值, 介于 20~200, 尤其是 20~50.

此种氨基硅氧烷尤其描述在美国专利 4 185 087 中.

- 5 属于这一类范围的一种硅氧烷是由联合碳化物公司按商品名
“Ucar Silicone ALE 56” 销售的硅氧烷.

d) 下列通式的季铵硅氧烷:



其中:

- 10 R_7 , 可相同或不同, 代表 1~18 个碳原子的一价烃为基础的基团,
尤其是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基基团, $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 链烯基基团或含 5~6 个碳原子的环,
例如是甲基;

R_6 代表二价烃为基础的基团, 尤其是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 亚烷基基团, 或者二
价 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$, 例如 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 亚烷氧基基团, 通过 SiC 键连接到硅上;

- 15 R_8 , 可相同或不同, 代表氢原子、1~18 个碳原子的一价烃为基
础的基团, 尤其是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基基团, $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 链烯基基团或者基团-
 $\text{R}_6 - \text{NHCOR}_7$;

X^- 是阴离子, 例如卤素离子, 尤其是氯或者有机酸盐(乙酸盐等);

r 代表一统计平均值, 介于 2~200, 尤其是 5~100.

此种硅氧烷例如描述在专利申请 EP-A-0 530 974 中.

- 20 属于这一类范围的硅氧烷是由 Goldschmidt 公司按商品名 Abil
Quat 3270、Abil Quat 3272 和 Abil Quat 3474 销售的硅氧烷.

按照本发明, 该氨基硅氧烷可呈油的、水的、醇的或者水-醇的
溶液形式, 分散体或者乳剂形式.

- 25 一种尤其有利的实施方案是它们以乳剂形式的应用, 尤其是采取
微乳液或者毫微乳液形式.

例如可使用由 Dow Corning 公司按商品名“Cationic Emulsion DC
929” 销售的产品, 包含, 除了 amodimethicone 之外, 还有由牛脂脂

肪酸衍生的阳离子表面活性剂，被称作 Tallotrimonium(CTFA)，并配合以非离子表面活性剂，被称作“Nonoxynol 10”。

例如，还可使用由 Dow Corning 公司按商品名“Cationic Emulsion DC 939”销售的产品，包含，除了 amodimethicone 之外，
5 还有由阳离子表面活性剂氯化三甲基鲸蜡基铵，配合以非离子表面活性剂，trideceth-12。

另一种可用于本发明的市售产品是由 Dow Corning 按商品名“Dow Corning Q2 7224”销售的产品，配合以通式 (IV) 的 trimethylsilylamodimethicone、通式 $C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-OH$ 的
10 非离子表面活性剂，其中 $n=40$ ，也称作 octoxynol-40，另一种通式 $C_{12}H_{25}-(OCH_2-CH_2)_n-OH$ 的非离子表面活性剂，其中 $n=6$ ，亦称作 isolaureth-6，以及二醇。

有利的是，氨基硅氧烷的含量占到乳剂总重量的 0.05~10 wt%，优选介于 0.1~5 wt%，更优选 0.3%~3 wt%。

15 本发明乳剂，需要的话包含溶剂，专门为了改善制剂的透明度。该溶剂优选地选自下列化合物：

- $C_1 \sim C_8$ 低级醇，例如乙醇；

-二醇，例如甘油、丙二醇、1,3-丁二醇、二丙二醇、含 4~16，
优选 8~12 个环氧乙烷单元的聚乙二醇。

20 诸如上面所提到的那些溶剂在本发明溶剂中的含量优选占到乳剂总重量的 0.01%~30 wt%。

另外，上面所规定的醇若以大于或等于 5 wt%，优选大约 15% 的含量使用，则可以获得不需要防腐剂的乳剂。

25 本发明乳剂可包含水溶性或脂溶性有效成分，它们具有美容或皮肤药物活性。脂溶性有效成分存在于乳剂的油滴中，而水溶性有效成分则存在于乳剂的水相中。可举出的有效成分的例子是维生素及其衍生物，例如维生素 E、维生素 E 乙酸酯、维生素 C 及其酯、B 维生素、维生素 A 醇或视黄醇、维生素 A 酸或视黄酸及其衍生物，维生素原，例如泛醇，维生素 A 棕榈酸酯、烟酰胺、麦角钙化甾醇、抗氧化剂、香
30 精油、润湿剂、硅氧烷或非硅氧烷防晒剂、防腐剂、螯合剂、柔软剂、染料、粘度改性剂、泡沫改性剂、泡沫稳定剂、珠光剂、颜料、润湿剂、去头屑剂、抗皮脂溢剂、蛋白质、神经酰胺、假神经酰胺、包含

链的线型或支链 $C_{16} \sim C_{40}$ 链, 例如 18-甲基二十烷酸、增塑剂、羧基酸、电解质、聚合物, 特别是阳离子聚合物, 以及香料。

本发明乳剂中的油滴的平均尺寸优选介于 20 nm ~ 150 nm, 更优选 30 nm ~ 100 nm, 最优选 40 nm ~ 80 nm。

- 5 本发明毫微乳液通常具有从透明到泛蓝的外观。其透明度, 按 600 nm 处的透射系数衡量, 介于 10 ~ 90%; 替代地, 按浊度衡量, 介于 60 NTU ~ 600 NTU, 优选 70 NTU ~ 400 NTU, 浊度采用 Hach, 2100 P 型便携式浊度计测定。

- 10 本发明毫微乳液的制备方法的特征在于, 水相与油相在低于 45 °C 的室温和剧烈搅拌下在一起混合, 然后在高于 5×10^7 Pa, 优选 $6 \times 10^7 \sim 18 \times 10^7$ Pa 的压力下进行高压均化。采用该方法, 便可在室温制备毫微乳液, 该乳剂与热敏活性化合物(有效成分)相容, 并且可包含大量油类, 特别是含脂肪物质的香料, 而不致出现香料的变性。

- 15 本发明另一个目的在于一种局部使用的组合物, 例如美容或皮肤药物组合物, 其特征在于, 它由上面规定的毫微乳液构成, 或者在于它包含此种毫微乳液。

按照本发明的组合物可用于洗涤、清洁并从诸如头发、皮肤、睫毛、眉毛、指甲以及粘膜上清除化妆品。

- 20 本发明组合物更具体地以洗发剂、清洗液或驻留的调理剂、头发永久起波浪、蓬松、染色或漂白等用途组合物形式施涂, 或者以用于在染色、漂白、永久波浪或蓬松操作之前或之后, 或者在永久波浪或蓬松操作之类 2 个步骤之间施涂。

- 25 该组合物也可以是头发定型洗液、吹干洗液、定型组合物(漆膜(lacquer))以及造型组合物, 例如凝胶或摩丝。该洗液可包装成各种各样形式, 具体地说, 在蒸发器中, 定量压出的瓶子中或者气溶胶容器中, 以便组合物以蒸发形式或者以泡沫奶油形式(摩丝)的施涂。例如, 倘若希望获得喷雾、漆膜或摩丝以便给头发定型或处理时, 就应指出此种包装。

- 30 当本发明组合物包装成气溶胶形式以获得气溶胶漆膜或摩丝时, 它包含至少 1 种喷射剂, 选自挥发性烃类, 例如正丁烷、丙烷、异丁烷和戊烷, 氯代烃和/或氟代烃及其混合物。二氧化碳、一氧化二氮、二甲醚、氮气或压缩空气也可用作喷射剂。

本发明的组合物可用来护理或化妆角蛋白物质，例如头发、身体和/或面部皮肤、睫毛、眉毛、指甲和粘膜。

本发明另一目的是上面所规定的乳剂作为护理和/或化妆和/或卸妆产品的基础，用于身体和/或面部皮肤和/或头皮和/或头发和/或指甲和/或睫毛和/或眉毛和/或粘膜(例如，嘴唇)的应用，例如作为洗液、乳浆、乳液、面霜和 eaux de toilette。

最后，本发明还涉及一种用于皮肤、头发、睫毛、眉毛、指甲、粘膜或头皮的非治疗护理方法，其特征在于，将上面规定的毫微乳液施涂到皮肤、头发、睫毛、眉毛、指甲、粘膜或头皮上。

下面的实施例将使本发明能更清楚地理解，然而不具有限制性。

实施例

采用以下程序：

-在第 1 相 A 中，非离子和阳离子两亲类脂与油以及亲油有效成分乃至附加物在大约 80℃ 的温度进行均化；在用刮刀搅拌的情况下让混合物冷却至 50℃；

-然后，加入香料、防腐剂和 cyclomethicone(环甲基硅氧烷)，继续冷却至 30℃；

-在第 2 相 B 中，65%水与水溶性或水可分散有效成分以及附加物在 20~30℃ 的温度进行混合；

-制备第 3 相 C，包含 35%水和 PEG 酯。该相在 80℃ 进行熔融，然后冷却至 60℃；

-相 A 和 B 随后利用涡轮混合均化器在一起混合，然后，混合物利用高压均化器，例如 Soavi-Niro 机器，在 1 200 bar 压力下进行 4 遍均化处理，此间产物温度维持在低于约 35℃ 的水平。

在搅拌和室温条件下加入相 C。

实例 1

制备组成如下的毫微乳液：

相 A：

-PEG-400 异硬脂酸酯，Unichema 供应	2g
-氯化二十二烷基三甲基铵，包含 80%AM (Genamin DDMP, Goldschmidt 供应)	2g (1.6g AM)
-鳄梨油	5.25g

-西蒙德木油	5.25g
-香料	qs
-防腐剂	qs
-环戊基二甲基硅氧烷(DC245, Dow Corning)	3.5g

相 B:

- trimethylsilylamodimethicone 微乳液,	6g (1.2g AM)
包含 20%AM, 通用电气按商品名 SME253 供应	
-二丙二醇	10g
-脱水山梨醇一月桂酸酯, 以 20 mol 环氧乙烷进行了乙氧基化(Tween 20, ICI 出品)	0.5g
-去离子水	38g
-甘油	5g

相 C:

-PEG-150 二硬脂酸酯(Kessco PEG 6000 DS, Akzo 供应)	1g
-水	21g

获得一种油滴尺寸为约 63 nm 的毫微乳液。该组合物在室温和 45 °C 下可稳定贮存 2 个月。

组合物浊度等于 275 NTU; 粘度, 7 000 mPa. s(cP)。

5 浊度测定采用 Hach, 型号 2100 P 的浊度计, 在 25°C 测定, 单位为 NTU(Nephelometric 浊度单位)。(机器采用 formazine 进行标定)。

粘度采用 Rheomat 108 流变仪, 在 25°C、剪切速率 200 s⁻¹(转子 4)条件下测定。

10 用该组合物处理过的头发容易梳理、柔软、有光泽。

如果 PEG-150 二硬脂酸酯换成同等数量 Carbopol Ultrez, 则获得一种未增稠、不透明(浊度大约 1 000 NTU)且贮存不稳定的组合物。

实例 2:

制备组成如下的毫微乳液:

相 A:

- 聚甘油基二硬脂酸酯 (10 mol) (Decaglyn 2S, Nikko 供应) 2g
- 氯化二十二烷基三甲基铵, 包含 80%AM 1g (0.8g AM)
(Genamin DDMP, Goldschmidt 供应)
- 鳄梨油 3.75g
- 西蒙德木油 3.75g
- 香料 qs
- 防腐剂 qs
- 环戊基二甲基硅氧烷 (DC245, Dow Corning) 2.5g

相 B:

- trimethylsilylamodimethicone 微乳液, 1g (0.2g AM)
包含 20%AM, 通用电气按商品名 SME253 供应
- 二丙二醇 10g
- 脱水山梨醇一月桂酸酯, 以 20 mol 环氧乙烷氧亚乙基化 (Tween 20, ICI 出品) 0.4g
- 去离子水 48g
- 甘油 3g

相 C:

- PEG-250 二硬脂酸酯 (Emanon 3299R, KAO 供应) 1g
- 水 26g

获得一种油滴尺寸为约 70 nm 的毫微乳液。该组合物在室温和 45 °C 下可稳定贮存 2 个月。

组合物浊度等于 330 NTU; 粘度, 4 800 mPa. s (cP).

浊度测定采用 Hach, 型号 2100 P 的浊度计, 在 25 °C 测定, 单位为 NTU (Nephelometric 浊度单位)。 (机器采用 formazine 进行标定)。

粘度采用 Rheomat 108 流变仪, 在 25 °C、剪切速率 200 s⁻¹ (转子 4) 条件下测定。

用该组合物处理过的头发容易梳理、柔软、有光泽。