

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 7/00

A61K 7/48 A61K 7/42

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99809764.0

[43] 公开日 2001 年 9 月 12 日

[11] 公开号 CN 1312703A

[22] 申请日 1999.8.17 [21] 申请号 99809764.0

[30] 优先权

[32] 1998.8.18 [33] GB [31] 9818016.9

[86] 国际申请 PCT/US99/18656 1999.8.17

[87] 国际公布 WO00/10513 英 2000.3.2

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.16

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 Y·B·布朗 D·M·卡西迪

C·格雷厄姆

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 李 瑛

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含有金红石和锐钛矿氧化钛和柔润剂的
化妆品组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种适合局部涂敷在皮肤上的化妆品组合物,其中含有:(a)金红石和锐钛矿氧化钛的混合物;和(b)不超过约 3.5%(重量)的柔润剂。本发明组合物提供良好的遮盖作用,同时无条纹或结块。

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

权 利 要 求 书

1. 一种化妆品组合物，其中含有：
 - (a) 金红石和锐钛矿氧化钛的混合物；和
 - (b) 不超过约 3.5% 重量的柔润剂。
2. 按照权利要求 1 的化妆品组合物，其中金红石氧化钛和锐钛矿氧化钛在该混合物中的比例是约 1: 20 至约 20: 1，优选约 1: 5 至约 5: 1。
3. 按照权利要求 1 或 2 的化妆品组合物，其中混合物中至少约 50%，优选至少约 90% 的金红石和锐钛矿氧化钛颗粒具有大于 0.05 μm 的粒度。
4. 按照上述权利要求任一项所述的化妆品组合物，其中金红石和锐钛矿氧化钛具有的重均粒度是约 0.06 μm 至约 3.0 μm ，优选约 0.2 μm 至约 0.6 μm 。
5. 按照上述权利要求任一项所述的化妆品组合物，其中金红石和锐钛矿氧化钛的混合物构成组合物总重量的约 0.1% 至约 50%，优选约 5% 至约 10%。
6. 按照上述权利要求任一项所述的化妆品组合物，其中该组合物含有不超过约 2%，优选不超过约 1% 重量的柔润剂。
7. 按照上述权利要求任一项所述的化妆品组合物，其中含有紫外线过滤剂。
8. 按照权利要求 7 所述的化妆品组合物，其中所述紫外线过滤剂选

自微粉化氧化钛和氧化锌。

9. 按照上述权利要求任一项所述的化妆品组合物，其中含有约 1% 至约 30%，优选约 5% 至约 15% 重量的保湿剂。

10. 按照上述权利要求任一项所述的化妆品组合物，其中该组合物是包含连续油相和不连续水相的油包水乳液形式。

11. 一种用于减少缺陷、瑕疵或皱纹外观的处理皮肤的化妆方法，该方法包括施用有效量的上述权利要求任一项所述的组合物。

说明书

含有金红石和锐钛矿氧化钛和柔润剂的化妆品组合物

本发明涉及化妆品组合物，并且特别涉及着色粉底化妆组合物和遮盖剂。

发明背景

皮肤常遭受多种外部(环境)因素以及内在(慢性老化)因素的影响。不论是外部因素或内在因素，这些影响可能导致皮肤皱纹。对于许多人而言，皮肤皱纹是令人忧郁的青春逝去的标志。因此人们尝试减少皱纹的出现。而这些处理从美容霜和保湿剂至不同形式的美容手术。但是，这些处理总不成功。特别是，试图利用美容粉底掩盖皱纹常常导致面容使旁观者过于明显地看出涂敷了大量化妆品。现有方法甚至可能导致皱纹意外更多的出现，因某些化妆品沉积在皮肤皱褶中，由此增强皱纹和其他处皮肤的对比。美容手术十分昂贵，不总能够成功，并且对于许多人而言，为美容目的诉诸于手术方法是不受欢迎的。

皮肤还会受到瑕疵、变色和较小皮肤疾病如痤疮、色素沉着过度(较常见的如雀斑)和其他突然发作(flare-up)的影响。这些特征常常被认为是缺陷并且可在某些个人中引起窘迫或抑郁。

用于遮盖皱纹、瑕疵和其他缺陷的化妆组合物通常采用液体或乳油悬浮液、乳液、凝胶、加压粉末或无水油和蜡组合物的形式。许多用户偏爱简易方便的液体组合物。化妆用化妆组合物公开在US-A-3444291、US-A-4486405、US-A-4804532、US-A-3978207US-A-4659562、US-A-5143722和Nakamura等人在第十四届I. F. S. C. C.会议(Barcelona 1986)的预印本，I卷，51-63(1986)。化妆用化妆组合物常常含有具有多种功能的氧化钛。最常见氧化钛作为紫外线过滤剂、着色剂或作为遮光剂使用。譬如，JP-A-07/267824描述了氧化钛在化妆品中的应用，其可以提供在闪光灯下不使面部出现不自然白色的组合物；US-B-5700451描述了一种含有氧化钛作为紫外线过滤剂的防

晒组合物；US-B-5599547 描述的睫毛油组合物含有氧化钛作为着色剂；和 JP-A-02/9810 公开了用作紫外阻断剂的氧化钛形式的锐钛矿和金红石结晶的混合物。

粉底组合物可以涂敷在面部和机体的其他部分，使皮肤色调和纹理均匀化，并且可以遮蔽毛孔、瑕疵和皱纹。粉底组合物还可有助于湿润皮肤，平衡皮肤的油含量并且提供对抗阳光、风吹和严酷环境有害作用的保护作用。理想地，粉底组合物应易于涂敷，应赋予皮肤光滑、无瑕疵外观并且在使用时不会感到“浓稠”或“结块”。然而，许多粉底组合物难以获得光滑的涂敷。这导致组合物的分布不均匀，由此可引起皮肤出现“条纹”或高度“化妆”。此外，一些组合物，尤其是液体组合物可以引起皮肤“粘结着”化妆品的不适感。

因此希望提供一种化妆品组合物，特别是粉底组合物，其可明显减少皱纹的出现并且不使面部出现条纹、结块或高度化妆。

令人惊奇地，目前发现同时含有金红石和锐钛矿二氧化钛的化妆品组合物并且其中含有不超过约 3.5% 柔润剂的组合物可以提供良好的瑕疵和皱纹覆盖作用，同时具有低条纹和结块性。

发明概述

按照本发明，提供一种适合局部施用在皮肤上的化妆品组合物，其中含有：

- (a) 金红石和锐钛矿氧化钛的混合物；和
- (b) 不超过约 3.5% (重量) 的柔润剂。

本发明组合物提供良好的遮盖作用，同时具有低条纹或结块感。

此处所有的浓度和比例是以该化妆品组合物的重量计，除非另外说明。

所有平均值是重量平均值，除非另外指出。

发明详述

本发明的化妆品组合物含有金红石和锐钛矿氧化钛的混合物，并且其进一步的特征在于含有等于或小于 3.5% 的柔润剂。这些要素详细公开在下文中。

此处所用的术语“结块”是指化妆品的不期望的局部聚集作用。

此处所用的术语“条纹”是指化妆所致不期望的反差区域。

此处所用的术语“遮盖”是指用化妆组合物掩盖皮肤上的瑕疵和皱纹。

氧化钛

氧化钛是通式如下的无机氧化物：



氧化钛是多晶型的，也就是，它可以若干种晶态存在。本发明组合物的一个基本特征在于它们含有锐钛矿和金红石结晶形式的氧化钛的混合物。

金红石氧化钛具有约 4.30g/cm^3 的密度和四角形、六角形紧密堆积结构。金红石氧化钛的折射率为 2.72。金红石氧化钛可购自例如 Kobo Products Inc. (South Plainfield, New Jersey, USA) 以商品名 Kobo RPTD 11S2 和 U.S. Cosmetics Corp. (Dayville, USA) 以商品名 T-CR 837, SAT 金红石二氧化钛。

锐钛矿氧化钛具有约 3.90g/cm^3 的密度并且是四角形、立方体的紧密堆积结构。锐钛矿氧化钛的折射率是 2.55。锐钛矿氧化钛可购自 Kobo Products Inc. 以商品名 Kobo RBTD 11S2, Whittaker, Clark Daniels, South Plainfield, New Jersey, USA 以商品名 TiO_2 9729, 和 Cardre Inc. (South Plainfield, New Jersey, USA) 以商品名 Carde 70429 出售的产品。

金红石氧化钛和锐钛矿氧化钛在混合物中的比例优选是约 1:100 至约 100:1, 优选约 1:50 至约 50:1, 更优选约 1:20 至约 20:1, 进一步更优选约 1:10 至约 10:1, 进一步更优选约 5:1 至约 1:5。特别优选当金红石氧化钛和锐钛矿氧化钛的比是约 3:1 至约 1:3 时, 尤其是约 1.5:1 至约 1:1.5。

金红石和锐钛矿氧化钛的混合物通常占该组合物总重的约 0.1% 至约 50% (重量), 优选约 0.5% 至约 40% (重量), 更优选约 1% 至约 20% (重量), 进一步优选约 5% 至约 10% (重量)。

混合物中的金红石和锐钛矿氧化钛优选基本上由尺寸大于 $0.05\mu\text{m}$ 的颗粒组成。优选至少约 50%，优选至少约 75%，更优选至少约 90% 的颗粒具有大于 $0.05\mu\text{m}$ 的粒度。

为了提供最佳遮盖作用，混合物中的金红石和锐钛矿氧化钛优选具有约 $0.06\mu\text{m}$ 至约 $3.0\mu\text{m}$ ，更优选约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $0.75\mu\text{m}$ ，进一步优选约 $0.2\mu\text{m}$ 至约 $0.60\mu\text{m}$ 的重均粒度。

柔润剂

本发明组合物的第二基本特征在于它们含有不超过约 3.5% (重量)，优选不超过约 3% (重量)，更优选不超过约 2% (重量)，进一步优选不超过约 1% (重量) 的柔润剂。在此所用“柔润剂”是指非挥发性、不含聚硅氧烷、油性、基本不溶于水的皮肤调理材料。

此处所用的术语“油性”是指具有大于 8 个碳原子、特别是 8-30 个碳原子的直链或支链脂肪链的物质。

此处所用“非挥发性”是指在一个大气压和 25°C 下蒸气压不超过 0.1mm Hg 的物质。此处所用术语“挥发性”是指不是非挥发性或在相同条件下蒸气压超过 0.1mm Hg 的物质。

此处所用术语“不溶”是指在 25°C 和一个大气压下溶解度不超过 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3$ 的物质。

柔润剂的例子包括： $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 羧酸； $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 羧酸的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基酯； $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 羧酸的 $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 烷基酯； $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 羧酸的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 二元醇单酯和二酯以及 $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 羧酸的甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯。这些物质实例包括硬脂酸、棕榈酸、己二酸二异丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、棕榈酸乙基己酯、异硬脂酸甲酯、新戊酸异癸酯、异壬酸异壬酯、苯甲酸 C_{12-15} 烷基酯、马来酸二乙基己酯、蓖麻油酸鲸蜡酯、霍霍巴油和可可脂。

柔润剂的进一步实例包括具有长度为 10-24 个碳原子的直链或支链碳链的烃类，例如矿物油、矿脂和角鲨烷。

柔润剂的其他实例包括具有 10-30 个碳原子的直链或支链醇，例如硬脂醇、异硬脂醇、二十二醇、鲸蜡醇和异鲸蜡醇。

柔润剂的其他实例包括液体的多元醇羧酸酯。这些多元醇酯衍生自

多元醇基团或部分和一个或多个羧酸基团或部分。换言之，这些酯含有衍生自多元醇的部分和一个或多个衍生自羧酸的部分。这些物质的实例包括葡萄糖四油酸酯、大豆油脂肪酸(不饱和)的葡萄糖四酯、混合大豆油脂肪酸的甘露糖四酯、油酸的半乳糖四酯、亚油酸阿糖四酯、木糖四亚油酸酯、半乳糖五油酸酯、山梨糖醇四油酸酯、不饱和大豆油脂肪酸山梨糖醇六酯、木糖醇五油酸酯、蔗糖四油酸酯、蔗糖五油酸酯、蔗糖六油酸酯、蔗糖七油酸酯和蔗糖八油酸酯。

虽然本发明的组合物必需含有不超过约 3.5% 柔润剂，但从稳定性的观点看，优选所述组合物含有少量柔润材料，尤其是具有大于 16 个碳原子的碳链的柔润剂。通常，本发明的组合物含有 0% 至约 2% (重量)，优选约 0.01% 至约 1% (重量)，更优选约 0.1% 至约 0.75% (重量) 的柔润剂。

本发明所用的柔润剂优选包括山萘酸二十烷酯、三羟基硬脂精和合成蜡。

本发明的化妆品组合物还含有适合局部施用在皮肤上的用于氧化钛的赋形剂。所述赋形剂可以包括任何所属技术领域已知的、局部施用在皮肤上安全的物质。赋形剂可以采取任何适宜作为化妆品使用的形式，例如乳液、凝胶、霜剂、露、悬浮液等。优选，本发明的组合物是具有至少一个水相和至少一个油相的乳液形式。更优选本发明的化妆品组合物是油包水乳液的形式。

如果本发明的组合物含有油相，它一般含有约 20% 至约 95% (重量)，优选约 30% 至约 70% (重量) 的油相，和约 5% 至约 80% (重量)，更优选约 30% 至约 70% (重量) 的水相。这些水相优选含有占该水相重量约 40% 至约 95% (重量)，更优选约 60% 至约 80% (重量) 的水。本发明组合物中水的总含量优选是该组合物重量的约 10% 至约 60%，更优选约 20% 至约 50%。

本发明的组合物一般含有挥发性聚硅氧烷和非挥发性聚硅氧烷的混合物。通常，这些聚硅氧烷存在于油相中。优选油相中含有占该油相约 0.01% 至约 25% (重量)，更优选约 0.05% 至约 10% (重量) 的非挥

发性聚硅氧烷。油相一般含有占该油相约 75% 至约 99.99%，更优选约 90% 至约 99.95% (重量) 的挥发性聚硅氧烷。

各种挥发性聚硅氧烷的描述可见 Todd 等人所著的“化妆品用挥发性聚硅氧烷液体”，91《化妆品和盥洗用品》27-32(1976)中，该文献在此引入作为参考。适用的挥发性聚硅氧烷包括环状和直链挥发性聚有机硅氧烷。

优选的环状聚硅氧烷包括含有平均约 3 至约 9 个硅原子，优选约 4 至 5 个硅原子的环状二甲基硅氧烷链。优选的直链聚硅氧烷包括含有平均约 2 至约 9 个硅原子的聚二甲基硅氧烷。直链挥发性聚硅氧烷一般在 25℃ 下具有小于约 5 厘沱的粘度，而环状物质具有小于约 10 厘沱的粘度。适用于本发明的硅油实例包括：Dow Corning 344, Dow Corning 245, Dow Corning 345 和 Dow Corning 200 (由 Dow Corning 公司制造)：聚硅氧烷 7207 和聚硅氧烷 7158 (由 Union Carbide 公司制造)。SF: 202 (通用电气制造) 和 SWS-03314 (由 Stauffer Chemical 制造)。

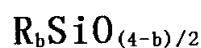
非挥发性聚硅氧烷具有如上定义的蒸气压，并且在 25℃ 下优选具有约 10 至约 100000 cps，更优选约 100 至约 10000cps，甚至更优选约 500 至约 6000cps 的平均粘度。然而，也可以采用更低粘度非挥发性聚硅氧烷调理剂。粘度可通过玻璃毛细管粘度计按照如 Dow Corning 公司试验方法 CTM0004 (1970 年 7 月 20 日) 所述测量。

适用于本发明的非挥发性聚硅氧烷流体包括聚烷基硅氧烷类，聚芳基硅氧烷类，聚烷芳基硅氧烷类，具有氨基官能取代的聚硅氧烷，聚醚硅氧烷共聚物和它们的混合物。适用于本发明的硅氧烷可以被任何数目的结构部分，包括，如甲基、羟基、氧化乙烯、氧化丙烯、氨基和羧基取代和/或封端，只要该物质仍然适用于局部用化妆品。然而，也可以采用其他具有皮肤调理性质的聚硅氧烷流体。适用的非挥发性聚烷基硅氧烷流体包括，例如聚二甲基硅氧烷。这些聚硅氧烷可购自例如通用电气公司的 Viscasil (RTM) 系列产品和 Dow Corning 的 Dow Corning 200 系列。优选粘度在 25℃ 下为约 $10\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 至约 $100000\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。适用的聚烷芳基硅氧烷流体还包括例如聚甲基苯基硅氧烷。这些硅氧烷是

购自例如通用电气公司的 SF 1075 甲基苯基流体或 Dow Corning 的 556 化妆品级流体。适用的聚醚硅氧烷共聚物包括，例如聚环氧丙烷改性的二甲基聚硅氧烷(例如 Dow Corning DC-1248)，虽然也可以采用氧化乙烯或氧化乙烯和氧化丙烯的混合物。

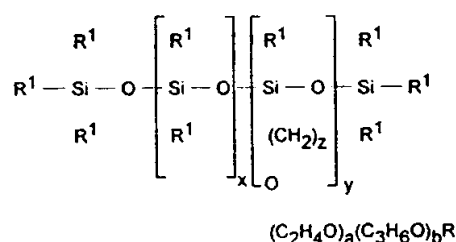
公开了适当聚硅氧烷流体的参考文献包括：US-A-2826551, Green; US-A-3964500, Drakoff, 1976 年 6 月 22 日授权；US-A-4364837, Pader; 和 GB-A-849433, Woolston, 它们在此引入作为参考。此外，Petrarch Systems Inc. 1984 出版的《聚硅氧烷化合物》提供了大量(虽然不是排他的)的适当聚硅氧烷流体目录。

适用于本发明的优选非挥发性聚硅氧烷包括含有至少一个聚二有机硅氧烷链段和至少一个聚氧化亚烷基链段的聚二有机硅氧烷聚氧化亚烷基共聚物。聚二有机硅氧烷链段具有通式：



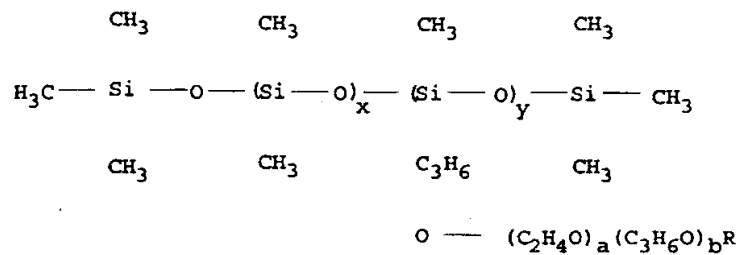
的聚硅氧烷单元，其中 b 值为约 0 至约 3 (包括端值)，对于共聚物中全部硅氧烷单元，每一个硅原子平均存在约两个 R 基团，并且 R 代表选自甲基、乙基、乙烯基、苯基和将所述聚氧化亚烷基链段与聚二有机硅氧烷链段结合的二价基团的基团。聚氧化亚烷基链段具有至少约 500，优选至少约 1000 的平均分子量，并且含有约 0 至约 50mol% 的聚氧丙烯单元和约 50 至约 100mol% 聚氧乙烯单元，所述聚氧化亚烷基链段的至少一个末端部分接枝、或直接或间接共价键合在聚二有机硅氧烷链段上，未与该聚二有机硅氧烷链段键合的该聚氧化亚烷基链段的任何末端部分通过端基来满足；聚二有机硅氧烷链段与聚氧化亚烷基链段在该共聚物中的重量比例优选具有约 2 至约 8 的数值。此类聚合物公开在 US-A-4268499 中，该文献在此引入作为参考。

本发明优选采用的是具有以下通式的聚二有机硅氧烷-聚氧化亚烷基共聚物：



其中 R' 选自 C1 至 C5 的烷基, 优选甲基, z 在 1 至 4 的范围内, x 和 y 的选择应使聚二有机硅氧烷链段与聚氧化亚烷基链段的重量比例为约 2 至约 8, a:(a+b) 的 mol 比例是约 0.5 至约 1, R 是链端基, 尤其选自: 氢; 羟基; 烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、苄基; 芳基, 例如苯基; 烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基; 苄氧基; 芳氧基, 例如苯氧基; 链烯基氧基, 例如乙烯基氧基和烯丙基氧基; 酰氧基, 例如乙酰氧基、丙烯酰氧基和丙酰氧基; 和氨基, 例如二甲氨基。

本发明更优选使用的是具有下式的聚二有机硅氧烷-聚氧化亚烷基共聚物:



其中 x, y 和 R 定义如上。

共聚物中链段的数目和平均分子量应使共聚物中聚二有机硅氧烷链段与聚氧化亚烷基链段的重量比例优选是约 2.5 至约 4.0。

适用的共聚物可购自 Wacker-Chemie GmbH, Geschäftsbereich S, Postfach D-8000 Munich 22 的商品名为 Belsil(RTM) 的产品和 Th. Goldschmidt Ltd. (Tego House, Victoria road, Ruislip, Middlesex, HA4 0YL) 的 Abil(RTM) 产品。特别优选用于本发明的是 Belsil(RTM) 6031, Abil(RTM) B88183, DC3225C, DC5200, DC5225C, AbilWe09, Abil EM90, Abil wax 9801, BY22-008(Dow Corning) 和 SF1328(GE 聚硅氧烷)。已知本发明优选的聚硅氧烷其 CTFA 命名为聚二甲基硅氧烷共聚醇。

任选组分

许多任选组分可以混合在所述组合物中。下文是可采用的多种组分的非限定性实例。

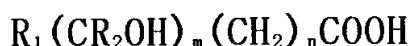
酸性护肤活性物质

本发明的组合物中除了水杨酸或水杨酸衍生物以外, 可以含有酸性

护肤活性物质。

适用的酸性护肤活性物质可选自羟基羧酸类。在此所用的术语“酸性护肤活性物质”是指含有酸性官能团(例如羧基、磺酸基)的任何护肤活性物质。

适用的羟基羧酸类可选自具有以下化学结构的羟基一元羧酸:



其中 R_1 、 $R_2 = H$, 饱和或不饱和的、直链或支链或环状形式的具有 1-25 个碳原子的烷基、芳烷基或芳基; $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ 或 9; $n = 0$ 或至多 23 的数。

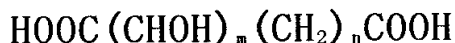
所述羟基一元羧酸可以以游离酸、内酯或盐形式存在。内酯形式可以是分子间或分子内的内酯, 然而最常见的内酯是通过脱去羟基和羧基之间的一个或多个水分子形成的具有环状结构的分子内内酯。由于羟基一元羧酸在本质上是有机物的, 因此它们可以与无机或有机碱如氢氧化铵、氢氧化钠或氢氧化钾或三乙醇胺形成盐或复合物。

羟基一元羧酸及其有关化合物可以以立体异构体如 D、L 和 DL 形式存在。

对于 R_1 和 R_2 , 典型的烷基、芳烷基和芳基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、苄基和苯基。 R_1 和 R_2 及 $(CH_2)_n$ 的氢原子可以被非官能元素(nonfunctional element)如 F、Cl、Br、I、S 或基团如饱和或不饱和的具有 1-9 个碳原子的低级烷基或烷氧基取代。代表性羟基一元羧酸是 2-羟基乙酸(乙醇酸), 2-羟基丙酸(乳酸), 2-甲基 2-羟基丙酸(甲基乳酸), 2-羟基丁酸, 苯基 2-羟基乙酸(扁桃酸), 苯基 2-甲基 2-羟基乙酸, 3-苯基 2-羟基丙酸(苯基乳酸), 2, 3-二羟基丙酸(甘油酸), 2, 3, 4-三羟基丁酸, 2, 3, 4, 5-四羟基戊酸, 2, 3, 4, 5, 6-五羟基己酸, 2-羟基十二烷酸(α -羟基月桂酸), 2, 3, 4, 5, 6, 7-六羟基庚酸, 二苯基 2-羟基乙酸(二苯乙醇酸), 4-羟基扁桃酸, 4-氯扁桃酸, 3-羟基丁酸, 4-羟基丁酸, 2-羟基己酸, 5-羟基十二烷酸, 12-羟基十二烷酸, 10-羟基癸酸, 16-羟基十六烷酸, 2-羟基-3-甲基丁酸, 2-羟基-4-甲基戊酸, 3-羟基-4-甲氧基扁桃酸, 4-羟基-3-甲氧基扁桃酸(mendelic

acid), 2-羟基-2-甲基丁酸, 3-(2-羟基苯基)乳酸, 3-(4-羟基苯基)乳酸, 六氢化扁桃酸, 3-羟基-3-甲基戊酸, 4-羟基癸酸, 5-羟基癸酸和紫胶桐酸。

适用于本发明的另一类羟基酸是具有下式的羟基二元羧酸:



其中 $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ 或 9 ; $n = 0$ 或至多 23 的整数。

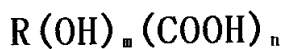
所述羟基二元羧酸也可以以游离酸、内酯或盐形式存在。羟基二元羧酸及其有关化合物还可以作为立体异构体如 D、L、DL 和内消旋形式存在。

连接在碳原子上的氢可以被非官能元素如 F、Cl、Br、I、S 取代, 或被基团如饱和或不饱和的具有 $1-9$ 个碳原子的低级烷基或烷氧基取代。

代表性羟基二元羧酸是 2-羟基丙二酸(丙醇二酸), 2-羟基丁二酸(苹果酸), 赤藓糖酸(erythraric acid)和酒石酸, 阿拉伯糖二酸(arabiraric acid), 核糖二酸(ribaric acid), 木糖二酸(xylaric acid)和来苏糖二酸(lyxaric acid), 葡糖二酸, 半乳糖二酸(粘酸), 甘露糖二酸(mannaric acid), 古洛糖二酸(gularic acid), allaric acid, 阿卓糖二酸(altraric acid), idaric acid 和 talaric acid。

适用于本发明的第三类羟基酸是不易用上述第一类或第二类通用结构表述的混杂类化合物。属于第三类羟基酸的物质如下所述:

下式的羟基羧酸:



其中 $m, n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ 或 9 , $\text{R} = \text{H}$, 饱和或不饱和的、直链或支链或环状形式的具有 $1-25$ 个碳原子的烷基、芳烷基或芳基; 柠檬酸, 异柠檬酸, 柠草酸, 松草酸(正十六烷基柠檬酸), 奎尼酸, 糖醛酸(包括葡糖醛酸), 葡糖醛酸内酯, 半乳糖醛酸, 半乳糖醛酸内酯, 羟基丙酮酸, 羟基丙酮酸磷酸酯, 抗坏血酸, 二氢化抗坏血酸, 二羟基酒石酸, 2-羟基-2-甲基丁酸, 1-羟基-1-环丙烷羧酸, 2-羟基己二醛,

5-羟基赖氨酸, 3-羟基-2-氨基戊酸, 托品酸, 4-羟基-2, 2-二苯基丁酸, 3-羟基-3-甲基戊二酸和 4-羟基-3-戊烯酸。

第三类羧基酸也可以以游离酸、内酯或盐形式存在。还可以作为立体异构体如 D、L、DL 和内消旋型存在。

连接在碳原子上的氢原子可以被非官能元素如 F、Cl、Br、I、S 取代, 或被基团如饱和或不饱和的具有 1-9 个碳原子的低级烷基或烷氧基取代。

本发明组合物中还可以采用羧基酸的混合物。从减少皱纹和改善皮肤的感觉和外观角度来讲, 本发明中羧基酸是有用的。

其他适用于本发明的羧基酸包括视黄酸和壬二酸。

酸性护肤活性物质的含量可以为该组合物的约 0.1% 至约 10% (重量), 优选约 0.1% 至约 5% (重量), 更优选约 0.5% 至约 3% (重量)。

酸性护肤活性物质可以溶于水或水醇(hydroalcoholic)溶液中, 例如基于 C₂-C₆ 醇、二元醇和多元醇的溶液, 优选的醇选自乙醇、一缩二丙二醇、丁二醇、己二醇和它们的混合物。

本发明的组合物还可以含有溶解酸性护肤活性物质和/或水杨酸或水杨酸衍生物的增溶剂。可采用任何适用于化妆品组合物的增溶剂。适当增溶剂的描述可参见 WO-A-98/10741, 该文献在此引入作为参考。

除了金红石和锐钛矿氧化钛以外, 本发明的优选实施方案含有其他颜料或颜料混合物。在此可以采用任何适用于化妆品组合物的颜料。适用于本发明的颜料可以是无机和/或有机的。术语颜料中还包括具有低着色或光泽的物质, 例如消光修饰剂, 和光散射剂。适用颜料的实例是铁氧化物, 氧化铁, 氧化亚铁, 铬氧化物, 氢氧化铬, 锰紫(manganese violet), 酰基谷氨酸铁氧化物(acylglutamate iron oxides), 群青色, D&C 染料, 胭脂红, 和它们的混合物。根据化妆组合物的类型, 例如粉底或胭脂(blusher), 通常采用颜料的混合物。

可以采用其他适用的颜料例子, 包括二氧化硅, 水合二氧化硅, 聚硅氧烷处理的二氧化硅珠, 云母, 滑石, 聚乙烯, 膨润土, 水辉石, 高岭土, 白垩, 尼龙 12, 硅藻土, 硅镁土氧化锌等。作为消光修饰剂特

别适用的是低光泽颜料，例如用硫酸钡涂层的钛酸盐化云母 (titanated mica) (用二氧化钛涂层的云母)。用作消光修饰剂的无机成份中，特别优选低光泽颜料，滑石，聚乙烯，水合二氧化硅，高岭土，淀粉辛烯基琥珀酸铝和它们的混合物。适合作为本发明的光散射剂的物质一般可被描述为具有高达约 100 微米，优选约 5 至约 50 微米的粒度的球形无机物，例如球形二氧化硅颗粒。

颜料的其他实例包括有机着色剂的色淀，例如 FD&C 7 号红钙色淀，FD&C 5 号黄铝色淀，D&C 9 号红钡色淀，和 D&C 30 号红。

适用于本发明组合物的优选颜料包括尼龙 12 和氧化铁类。

从保湿、肤感、皮肤外观和乳液相容性的角度考虑，用于本发明的优选的颜料是经处理的颜料。颜料可以用化合物处理，所述化合物例如是氨基酸(如赖氨酸)、聚硅氧烷、月桂酰(lauroyl)、胶原、聚乙烯、卵磷脂和酯油。更优选的颜料是硅氧烷(聚硅氧烷)处理的颜料。

本发明非常优选的颜料是已经用选自聚有机硅氧烷或硅烷的有机硅组分涂覆的颜料，其中涂层颜料具有的氢电势(hydrogen potential)小于约 2.0，优选小于约 1.0，更优选小于约 0.5ml，并且尤其小于约 0.1ml H_2/g 涂层颜料。优选用于本发明的颜料是颗粒形式。颜料可以混入本发明组合物的连续油相中。所用涂层可以通过共价键、物理吸附或粘着与颜料表面结合，优选通过共价键与颜料表面结合。涂层在此的功能是疏水改性颜料以使它们在聚硅氧烷包水乳液的连续聚硅氧烷相中“可湿润”。从减少氢气放出和改善产品稳定性的观点看，涂层颜料在本发明中也是有用的。有关涂层颜料的描述可参见 WO-A-98/10741，其已在此引入作为参考。

本发明组合物非常优选的组分是保湿剂或保湿剂的混合物。保湿剂或保湿剂混合物的含量是该组合物的约 0.1% 至约 30% (重量)，优选约 1% 至约 25% (重量)，更优选约 3% 至约 15% (重量)。适当的保湿剂包括甘油、山梨糖醇、泛醇、丙二醇、一缩二丙二醇、丁二醇、己二醇、烷氧基化葡萄糖衍生物如 Glucam(RTM) E-20、己三醇、聚甲基丙烯酸甘油酯润滑剂、葡萄糖醚，和它们的混合物。

优选的聚甲基丙烯酸甘油酯润滑剂由 Guardian 化学公司以商标“Lubrajel”销售。本发明优选标识为“Lubrajel DV”、“Lubrajel MS”和“Lubrajel CG”的“Lubrajel”。以这些商标出售的胶凝剂含有约 1% 丙二醇。

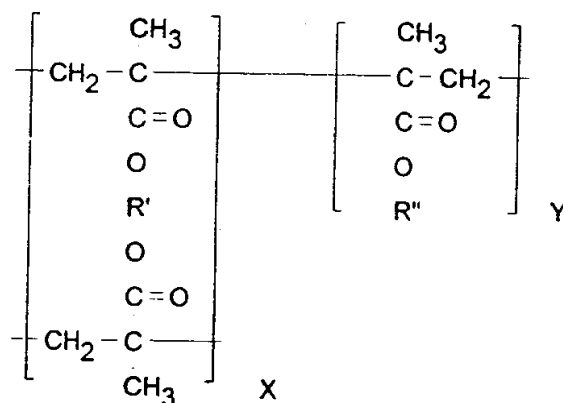
泛醇类增湿剂可以选自 D-泛醇([R]-2,4,-二羟基-N-[3-羟丙基])-3,3-二甲基丁酰胺)、DL-泛醇、泛酸钙、蜂王浆、panthetine、泛酰巯基乙胺(pantotheine)、泛基乙基醚、潘氨酸、维生素 B₆、泛酰乳糖(pantoyl lactose)和维生素 B 复合物。

在此优选的保湿剂是甘油。化学上，甘油是 1,2,3-丙三醇，是商品。

本发明的化妆组合物还可以含有颗粒交联疏水丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物。这种共聚物特别用于降低光泽和控制油性，同时提供有效的增湿效果。优选交联疏水聚合物是共聚物晶格的形式，至少一种活性成份均匀分散并且截留在共聚物晶格内部。另外，疏水性聚合物可以是具有约 50 至 500，优选 100 至 300m²/g 的表面积(N₂-BET)并且活性成分吸附在其中的多孔颗粒形式。

当使用时，交联疏水性聚合物的用量优选是约 0.1% 至约 10% (重量) 并且优选混合在外部含聚硅氧烷油相中。活性成份可以是一种或多种皮肤可相容油、皮肤可相容保湿剂、润肤剂、增湿剂和防晒剂，或它们的混合物。聚合物材料是粉末形式，所述粉末是微粒的混合体系。粉末颗粒的体系形成晶格，其中含有平均直径小于约 1 微米的单位颗粒，平均直径范围是约 20 至 100 微米的稠合单位颗粒的附聚物，和平均直径范围约 200 至 1200 微米的稠合附聚物簇的聚集体。

本发明可用作活性成分载体的粉末材料广义上可描述为交联“后吸附”疏水聚合物晶格。优选粉末将可以是固体、液体或气体形式的活性物质截留并分散在其中。晶格是颗粒形式，当加载了活性物质时，构成自由流动的离散固体粒子。该晶格可以含有预定量的活性物质。聚合物具有以下结构式：



其中 x 和 y 的比例是 80:20, R' 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, R'' 是 $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 。

适用于本发明的疏水性聚合物是高度交联聚合物,特别是高度交联聚甲基丙烯酸酯共聚物,如 Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, USA) 制造并以商标 POLYTRAP(RTM) 销售的产品。它是一种超轻自由流动白色粉末,并且该微粒能够吸收高含量的亲脂性液体和部分亲水性液体,同时保持自由流动粉末的特征。该粉末的结构是由小于 1 微米的单位颗粒的晶格构成,这些单位颗粒稠合为 20-100 微米的附聚物,并且附聚物松散聚集为约 200 至约 1200 微米大小的大颗粒或聚集体。聚合物粉末能够含有 4 倍于其重量的流体、乳液、分散体或熔融固体。

利用不锈钢混合转筒和匙可以实现将活性成分吸附在聚合物粉末上,其中将活性成分加入粉末中并且用匙慢慢将活性成分包在聚合物粉末中。低粘度流体可以通过将该流体加入含有聚合物的可密封容器中随后使材料在转筒中转动直至获得稠度来实现吸附。还可以应用更复杂的混合设备,例如螺条混合机或双锥式混合机。本发明优选的活性成分是甘油。保湿剂: 载体的重量比例优选是约 1: 4 至约 3: 1。

另外,适合作为高度交联聚甲基丙烯酸酯共聚物的是 Microsponges 5640。它采取了交联疏水聚合物的常规球形颗粒形式,其具有约 0.01 至约 0.05 μm 的孔大小和 200-300 m^2/g 的表面积。同样,它优选负载有上述含量的保湿剂。

本发明的组合物也可以含有亲水性胶凝剂,其含量优选为约 0.01 % 至约 10 %,更优选约 0.02 % 至约 2 %,尤其是约 0.02 % 至约 0.5 %。胶凝剂的粘度(1 % 水溶液, 20 $^{\circ}\text{C}$, Brookfield RVT) 优选至少约

4000mPa. s, 更优选至少约 10000 mPa. s, 尤其是至少 50000 mPa. s.

适用的亲水性胶凝剂通常可以描述为水溶性或胶体水溶性聚合物, 并且包括纤维素醚(例如羟乙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素), 聚乙烯醇, 聚季铵盐-10、瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶和黄原胶。

在适用的亲水性胶凝剂中, 有 B.F. Goodrich 公司以商标 Carbopol 树脂销售的丙烯酸/丙烯酸烷基酯共聚物和羧乙烯基聚合物。这些树脂基本上由用 0.75% 至 2.00% 交联剂交联的胶体水溶性聚烯基聚醚交联的丙烯酸聚合物组成, 所述交联剂例如聚烯丙基蔗糖或聚烯丙基季戊四醇。实例包括 Carbopol 934, Carbopol 940, Carbopol 950, Carbopol 980, Carbopol 951 和 Carbopol 981。另外适用于本发明的是具有两亲性的疏水改性交联的丙烯酸聚合物, 其以商品名 Carbopol 1382、Carbopol 1342 和 Pemulen TR-1 (CTFA 命名: 丙烯酸酯/10-30 烷基丙烯酸酯交联聚合物) 出售。聚烯基聚醚交联丙烯酸聚合物和疏水改性交联丙烯酸聚合物的混合物也适用于本发明。其他适用于本发明的胶凝剂是油凝胶, 例如三羟基硬脂精和羟基硬脂酸铝镁。本发明的胶凝剂特别适合提供在常温和高温下的良好稳定性特征。

优选中和含酸性基团的亲水性胶凝剂。本发明的适合中和含酸性基团的亲水性胶凝剂的中和剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺以及 triisostearyl trimerate。

适当时, 本发明的组合物还可以含有其他材料, 例如香料、防腐剂、电解质(如氯化钠)、蛋白质、抗氧剂(如醋酸生育酚酯)、螯合剂和油包水乳化剂。

本发明的组合物也优选含有一种或多种紫外线过滤剂。常常被称作防晒剂的紫外线过滤剂可以以约 1% 至约 12% (重量) 的浓度存在(基于组合物的总重量计)。优选, UV 过滤剂占约 2% 至 8% (重量)。更优选 UV 过滤剂可以以约 3% 至约 6% (重量) 的浓度存在于组合物中。任何适用于化妆品组合物的 UV 过滤剂可应用于本发明。优选无机过滤剂。更优选氧化锌和微粉化氧化钛, 特别是微粉化氧化钛。

在此所用的术语“微粉化氧化钛”是指重均粒度小于 $0.045\mu\text{m}$ ，优选小于 $0.04\mu\text{m}$ 的氧化钛微粒。如果存在，微粉化氧化钛是除上述金红石和锐钛矿氧化钛以外的氧化钛，并且将以任意计算（如平均粒度或组合物的重量百分比）单独处理。

另一种任选的但是优选的组分是一种或多种附加螯合剂，优选占组合物总重量的约 0.02% 至约 0.10% （重量）。优选螯合剂以约 0.03% 至约 0.07% （重量）的浓度存在（基于组合物总重量计）。在可含在组合物中的螯合剂中，有 EDTA 二钠。

粉底组合物的另一种任选的但优选的组分是一种或多种防腐剂。粉底组合物中的防腐剂浓度是约 0.05% 至约 0.8% （重量），优选约 0.1% 至约 0.3% （重量）（基于组合物总重量计）。适用于本发明的防腐剂包括苯甲酸钠和对羟基苯甲酸丙酯，和它们的混合物。

本发明的化妆品组合物可以是粉底、胭脂、遮盖剂、压型粉体、保湿膏霜和露、有色保湿膏霜和露等，优选粉底和遮盖剂。

使用方法

本发明的化妆品组合物可以以常规方式用于美容处理皮肤。将有效量的组合物，通常约 0.1g 至约 5g 组合物施用在皮肤上。组合物的施用一般包括用手指或用适当器具如海绵将组合物铺展在皮肤上以确保良好覆盖。随后令组合物留在皮肤上。

所以，优选的处理皮肤方法包括步骤：

- (a) 将有效量的化妆品组合物施用在皮肤上；
- (b) 用手和手指或适当器具将组合物铺展在皮肤上。

实施例

下列实施例进一步举例说明本发明范围内的优选实施方案。所有组分表示为活性成分的重量百分比。

实施例 I-VI (% w/w)-液体粉底

		I	II	III	IV	V	VI
A	环甲基硅酮 (DC245) ¹	15.00	12.00	12.00	12.00	15.00	15.00
A	聚二甲基硅氧烷 共聚醇 (DC5225C) ¹	13.00	13.00	15.00	13.00	13.00	13.00
A	聚二甲基硅氧烷 (DC200 1cst) ¹	0.00	3.00	0.00	3.00	0.00	0.00
B	滑石	4.00	4.00	0.00	4.00	4.00	4.00
B	二氧化钛锐钛矿 ²	4.00	4.00	4.00	1.00	6.00	4.00
B	二氧化钛, 金红石 ³	4.00	4.00	4.00	6.00	2.00	4.00
B	微粉化二氧化钛 (MT500B) ⁴	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
B	云母	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
B	尼龙 12 (Orgasol 2002) ⁵	0.00	0.00	3.00	0.00	0.00	0.00
B	Spheron ⁶	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
C	氧化铁黑	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
C	氧化铁黄	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
C	氧化铁红	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
D	Waxenol ⁷	0.30	0.30	0.00	0.30	0.30	0.30
D	Durachem ⁸	0.10	0.10	0.00	0.10	0.10	0.10
E	Thixcin R ⁹	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
E	环甲基硅酮 (DC245)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
F	醋酸生育酚酯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50
F	Laureth7	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
F	对羟基苯甲酸丙酯	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
G	巴西酸亚乙酯	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
H	聚二甲基硅氧烷 (DC200 1cst) ¹	0.00	3.00	0.00	3.00	0.00	0.00
I	EDTA 二钠	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
I	脱氢醋酸钠	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
I	氯化钠	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
I	甘油	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
I	苯氧基乙醇	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
I	D-泛醇	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50
I	烟酰胺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00
I	水	到 100%					

1. 由 Dow Corning (Barry, South Glamorgan, Wales) 提供

2. TiO₂ 9729, 由 Whittaker, Clark & Daniels (South Plainfield, New Jersey, USA) 提供

3. Kobo RPTD 11S2, 由 Kobo Products Inc. (Montrose Av., South

Plainfield, New Jersey, USA) 提供

4. 由 Tayca Corporation (Tokyo, 104, 日本) 提供

5. 由 Chesham Chemicals Ltd. (Cunningham House, Kenton, Harrow, Middlesex, UK) 提供

6. 由 Presperse Inc. (South Plainfield, New Jersey, USA) 提供

7. Caschem Inc. (Bayonne, New Jersey, USA) 提供

8. Astor Wax Corporation (Titusville, PA 16354, USA) 提供

9. NL Chemicals (Hightstown, New Jersey, USA) 提供

10. Roche Products Ltd. (Welwyn garden City, Herts, UK) 提供

实施例 I-VI 的制剂制备如下。利用高剪切将相 A 中组分的混合物搅拌 5 分钟直至均匀为止。继续在高剪切下，将相 B 的材料缓慢加入相 A 中并且将批料混合约 30 分钟。这种混合破坏任何固体附聚。随后加入相 C 的组分，得到的混合物然后研磨约 15 分钟。

如果需要，加入蜡质相 D 并且在继续混合下将该批次加热至约 85℃ 直至蜡已熔化。此后搅拌下将混合物冷却至约 65℃。随后向该批次中加入相 E 并且均化 15 分钟。随后搅拌下将该批次冷却至室温。加入相 F、G 和 H (如果存在)，并且进一步将混合物均化 10 分钟。

通过将相 I 的组分搅拌下混合在一起直至溶解制得水相。

随后将水相缓慢加入油相中同时均化和搅拌。当水相全部混入时，提高剪切约 5 分钟以便提高终产物的粘度。此后将所得产物包装。

实施例 VII-VIII (% w/w) - 压制粉饼

		VII	VIII
A	滑石 97% (J-68-ST-PEG MOD) ¹	至 100%	
A	滑石 99% (MIKI 13st) ²	20.00	20.00
A	云母 (Mearlmica SVA) ³	3.00	3.00
A	尼龙 12	2.00	2.00
A	硬脂酸锌	1.50	1.50
A	硅酸钙	2.00	2.00
A	二氧化硅 (P-1500)	0.50	0.50
A	二氧化钛, 锐钛矿 ⁴	1.00	3.00
A	二氧化钛, 金红石 ⁵	3.00	1.00
A	微粉化二氧化钛 (MT500B) ⁶	4.00	4.00
A	对羟基苯甲酸甲酯	0.20	0.20
A	对羟基苯甲酸丙酯	0.10	0.10
A	脱氢醋酸钠	0.10	0.10
A	氧化铁黑	0.25	0.25
A	氧化铁黄	0.60	0.60
A	氧化铁红	0.35	0.35
A	群青颜料	0.03	0.03
A	Quaternium-15	0.02	0.02
B	苯三酸三癸酯 (Liponate TDTM) ⁷	0.50	0.50
B	辛基十二烷基硬脂酰基硬脂酸酯 (Ceraphyl 847) ⁸	0.50	0.50
B	聚二甲基硅氧烷 (DC200 350 cst) ⁹	3.00	3.00
B	甘油	4.00	4.00

1. US Cosmetics, Dayville CT 06241, USA 提供

2. US Cosmetics, Dayville CT 06241, USA 提供

3. Mearl Corporation, Ossining, New Jersey, USA 提供

4. TiO₂ 9729, 由 Whittaker, Clark & Daniels, South Plainfield, New Jersey, USA 提供

5. Kobo RPTD 11S2, 由 Kobo Products Inc. (Montrose Av., South Plainfield, New Jersey, USA) 提供

6. 由 Tayca Corporation (Tokyo, 104, 日本) 提供
7. Lipa Chemicals Inc. (Paterson, New Jersey, USA) 提供
8. ISP Van Dyk (Belleville, New Jersey, USA) 提供
9. Dow Corning, Barry (South Glamorgan, Wales) 提供

实施例 VII 和 VIII 的制剂制备如下。在低剪切下将相 A 中的组分一起混合 30 分钟直至均匀。随后研磨混合物以确保充分分散。

另外，将相 B 的材料一起混合 10 分钟。然后将相 B 喷雾到含有相 A 的容器中。然后将全部混合物再混合 30 分钟以确保得到均匀产物。如果需要，在这个步骤中可用手工操作。

最后，再将全部混合物研磨以确保得到微细、均匀的分散体。将所得产物包装。

上述所有实施例均表现出很好地遮盖并且减少条纹和结块。