



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92111184.3

[51] Int.Cl⁵

A61K 7/48

[43] 公开日 1993 年 10 月 20 日

[22] 申请日 92.9.29

[30] 优先权

[32] 92.4.14 [33] KR [31] 6157/92

[71] 申请人 太平洋化学株式会社

地址 韩国汉城市

[72] 发明人 金永大 金昌奎 李忠男 河炳助

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

A61K 7/02 A61K 7/06

说明书页数: 37

附图页数: 1

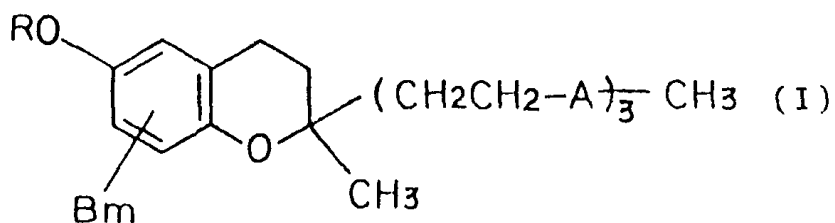
[54] 发明名称 含有聚乙氧基维生素 E 的化妆品组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种化妆品组合物, 包含至少一种聚乙氧基维生素 E, 它可利用维生素 E 与环氧乙烷反应而制备。本发明的化妆品组合物在生物体中具有优异的细胞保护能力。所述的化妆品组合物是护理皮肤、护理头发、护理嘴唇及化妆用化妆品组合物, 包含至少一种聚乙氧基维生素 E, 其用量为 0.01 至 50% (重量)。当用于皮肤和头发上时, 它们能抵抗有害的活性氧, 表现出保湿能力, 增加头发的抗拉强度, 具有化妆品的固着性和耐久性。

权 利 要 求 书

1、一种化妆品组合物，它包含多种原料组分，其中至少有一种是聚乙氧基维生素E，其通式(I)如下：



其中

R是 $-(CH_2CH_2O)_nH$ ，

n是2至100之间的一个整数（包括2和100），



A是 $-CH_2CH-$ 或 $-CH=C-$ ，

B是在5-7-或8-位的 $-CH_3$ 和

m是1，2或3

2、根据权利要求1的化妆品组合物，其中至少含有一种聚乙氧基维生素E，其含量为0.01至50%（重量）。

3、根据权利要求1的化妆品组合物，其中所述的聚乙氧基维生素E是用下述方法制备的，该方法包括下述步骤：从包括天然或合成的生育酚，或生育三醇的一组化合物中选择一化合物与环氧乙烷反应。

4、根据权利要求3的化妆品组合物，其中所述的聚乙氧基维生素E是聚乙氧基生育酚醚或其异构体。

5、根据权利要求1的化妆品组合物，它含有0

01至50%（重量）的至少一种聚乙氧基维生素E以及生育酚或生育酚酯。

6、根据权利要求1的化妆品组合物，其中聚乙氧基维生素E与生育酚或生育酚酯的重量比为10：1至1：10。

7、根据权利要求1的化妆品组合物，它是一组护理皮肤化妆品组合物，该组护理皮肤化妆品组合物由皮肤软化剂、收敛剂、面霜、皮肤洗剂、浴液、清洁霜、清洁用洗剂、洗手液、防晒霜、香水、面膏、按摩用乳霜及油性粉底组成的。

8、根据权利要求7的化妆品组合物，其中所述的护理皮肤化妆品组合物包含至少一种聚乙氧基维生素E，其含量为0.01至30%（重量）。

9、根据权利要求8的化妆品组合物，其中所述的护理皮肤化妆品组合物包含至少一种聚乙氧基维生素E以及生育酚或生育酚酯。

10、根据权利要求1的化妆品组合物，它是一组护理头发化妆品组合物，该组护理头发化妆品组合物是由香波、头发漂洗剂、头发整理霜、头发定型摩丝、定型发胶、喷发胶、头发滋补剂及发膏组成的。

11、根据权利要求10的化妆品组合物，其中所述的护理头发化妆品组合物包含至少一种聚乙氧基维生素E，其含量为0.01至30%（重量）

12、根据权利要求11的化妆品组合物，其中所述的护理头发化妆品组合物包含至少一种聚乙氧基维生

素E以及生育酚或生育酚酯。

13、根据权利要求12的化妆品组合物，其中所述的聚乙氧基维生素E分子中含有2至80摩尔的环氧乙烷。

14、根据权利要求1的化妆品组合物，由最一组护理嘴唇化妆品组合物，该组护理嘴唇化妆品组合物是由口红、润唇膏及嘴唇乳霜组成的。

15、根据权利要求14的化妆品组合物，其中所述的护理嘴唇化妆品组合物包含至少一种聚乙氧基维生素E，其含量为0.01至20%（重量）。

16、根据权利要求14的化妆品组合物，其中所述的聚乙氧基维生素E分子中含有2至10摩尔的环氧乙烷。

17、根据权利要求1的化妆品组合物，它是一组化妆用化妆品组合物，该组化妆用化妆品组合物是由粉底及化妆品本体组成的。

18、根据权利要求1的化妆品组合物，其中所述的化妆用化妆品组合物含有至少一种聚乙氧基维生素E，其用量为0.01至30%（重量）。

19、一种能保护皮肤和头发免受有害的活性氧的伤害并保持它们在最佳状态的化妆品组合物，包含0.01至50%（重量）的至少一种聚乙氧基维生素E

20、一种能保护皮肤和头发免受有害的氧源的伤害并保持它们在最佳状态的化妆品组合物，包含0.01至50%（重量）的至少一种聚乙氧基维生素E以及

生育酚或生育酚酯。

21、一种能保护皮肤和头发免受有害的活性氧的伤害并保持它们在最佳状态的方法，包括将含有**0.01至50%**（重量）的至少一种聚乙氧基维生素**E**的化妆品组合物施用到皮肤及头发上。

22、一种能保护皮肤和头发免受有害的氧源的伤害并保持它们在最佳状态的方法，包括将含有**0.01至50%**（重量）的至少一种聚乙氧基维生素**E**以及生育酚或生育酚酯的化妆品组合物施用到皮肤及头发上。

含有聚乙氧基维生素E的化 妆品组合物

本发明涉及一种含有聚乙氧基维生素E的化妆品组合物，特别涉及一种化妆品组合物，其中含有的聚乙氧基维生素E是以维生素E与环氧乙烷反应而成制得的，该组合物对细胞组织具有很好的保护性，并且具有保湿能力而且使用很安全。

维生素E是脂溶性酚、生育酚及生育三醇 (tocotrienols) 混合物的通称，它们具有共同的结构特征：一个芳香族氧杂萘满醇 (aromatic chromanol) 头及一个十六碳碳氢化合物的尾。其中在氧杂萘满醇核的甲基取代基的数目形成 α 、 β 、 γ 、及 δ 的异构体，而从碳氢链的饱和度可以把含有饱和链的生育酚与含有不饱和链的生育三醇区别开来。生育酚可用于毛细血管扩张、增进血液循环、增加皮肤之湿润性、以及防止皮肤老化及减轻皮肤的冻伤。更进一步可以有效防止皮肤的黑色素沉着 (参考SEOK MAN KIM, "COSMETICS CHEMISTRY" (化妆品化学) Namsan Dang 出版, P70 (1976))。当生育酚加在化妆品中时，它可以湿润皮肤，使皮肤具有弹性，保持皮肤的本来状态，以及保持皮肤看起来是在最佳状态。

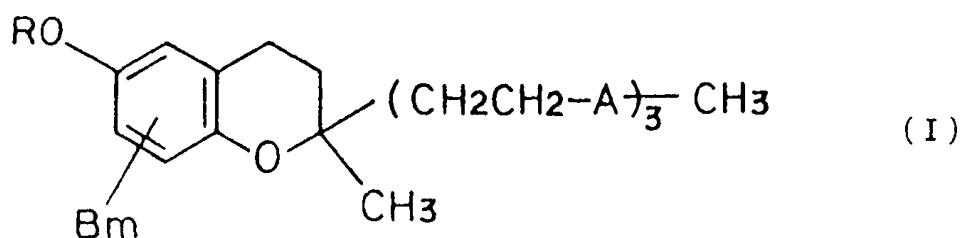
生育酚，包括生育酚乙酸酯，生育酚琥珀酸酯，生育酚尼克酸酯 (tocopheryl nicotinate) 及其类似物都已经被使用于化妆品组合物中。含有生育酚的化妆品

组合物已经被知道可以润滑皮肤及保护皮肤免受太阳光的伤害并防止皮肤老化。

但是，虽然拥有这么多极好的特性，生育酚在化妆品组合物中的使用仍然受到限制，因为它对于由空气及紫外线造成的氧化作用非常敏感（参考 Maison G. DeNavarre, The Chemistry and Manufacture of Cosmetics (化妆品的制造与化学), Continental Press, Vol. 2 (第二卷) 1962, P. 340-341。而且，用于化妆品组合物中的生育酚从未充分的、稳定的表现出来它们的优异特性。

除此之外，皮肤细胞会连续的产生出多种自由氧基。它们中的大多数被生命体的保护系统所清除。但是其中一部分会攻击生物膜中的不饱和油脂酸，而形成脂过氧化物。年龄越大，形成的脂过氧化物越多，因而老化也就加快。在自由氧基当中，个别单独的氧分子已被发现，它直接造成细胞破坏（参考P. M. Tyrrell, Photochem Photobiol (光化学及光生物学) 49 (4) 407-412 1989），所以，需要一种有用的化妆品组合物，它能够对有害的活性氧提供保护作用。

本发明的一个目的是提供一种含有以通式 (I) 表示的聚乙氧基维生素E的化妆品组合物：



其中：

R为： $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ，

n为：2至100之间的任一整数（含2及100），

A为： $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2\text{CH}- \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}=\text{C}- \end{array}$ ，

B为：**5** -， 第**7** -或第**8**位之 $-\text{CH}_3$ ，

m为：整数1、2或3。

本发明的另一个目的是提供一种含有聚乙氧基维生素**E**的化妆品组合物，该化妆品组合物可以保护皮肤及头发免受有害的活性氧的伤害，使之看起为更亮丽，该组合物中，通式为（**I**）的聚乙氧基维生素**E**的用量在0.01至50%（重量）之间。

本发明的再一个目的是提供一种含聚乙氧基维生素**E**以及生育酚或生育酚酯的化妆品组合物。

本发明还有一个目的是提供一种保护皮肤及头发免受有害的活性氧的伤害并且使其更亮丽的方法，包括将含有0.01至50%（重量）的聚乙氧基维生素**E**以及含有或不含有生育酚或生育酚酯的化妆品组合物施用到皮肤及头发上。

对本领域的普通技术人员来说，本发明的其他的目和特征能够很清楚地从下文的描述中看出来。

本发明者经过不断研究试图找出维生素**E**的衍生物，该衍生物能稳定地用于化妆品组合物中，使其能够抵抗

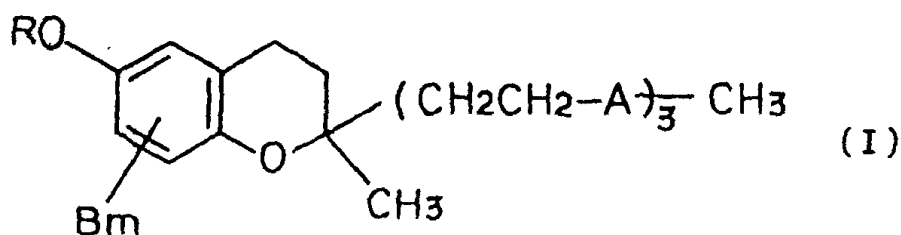
有害的活性氧的伤害。我们发现上述目的可由聚乙氧基维生素E来实现，分子中含有2-100摩尔环氧乙烷的聚乙氧基维生素E尤佳。本发明者也发现，化妆品组合物中含有聚乙氧基维生素E以及生育酚或生育酚酯时，其对有害的活性氧的防护性能比单独使用聚乙氧基维生素E的化妆品组合物要好。据推测，这种增效作用是因为聚乙氧基维生素E的表面活性使透过生物膜吸收的生育酚增加，而且聚乙氧基维生素E帮助生育酚更有效地清除有害的活性氧。

本发明的聚乙氧基维生素E保留了维生素E的性质，例如抗氧化及细胞保护能力，同时与化妆品中的基质表现出一种良好的相容性，并且增加它们与皮肤间的固着性。作为化妆品组合物中的一种成份，聚乙氧基维生素E具有以下良好特性：（1）极易溶解于醇类中；（2）具有非常好的湿度保持能力；（3）化妆品组合物中的香精成份的持久性增加，而且防止了挥发性成份的蒸发；（4）使用在皮肤上时，不会有粘稠的感觉。聚乙氧基维生素E所具有的这些特性，使其可能很广泛的使用在各种化妆品组合物中，例如，护理皮肤（skin-care）、护理头发（hair-care）、护理嘴唇（lip-care）及其他化妆品组合物中。

下面对本发明进行详细描述。

用于本发明的聚乙氧基维生素E具有下述通式（I）

:



其中 **R** 是 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$,

n 是 2 至 100 中的一个整数, 包括 2 和 100,

A 是 $-\text{CH}_2\text{CH}-$ 或 $-\text{CH}=\text{C}-$,
B 是在 5、7 或 8 位的 $-\text{CH}_3$,
m 是 1、2 或 3。

聚乙氧基维生素 **E** 可以按照, 例如按照由本发明者在 1992 年 3 月 26 日提交的美国专利申请 7-857652 中描述的方法, 用维生素 **E** 与环氧乙烷反应来制备。该申请所披露的内容用作本发明的参考文献。它们可以用维生素 **E** 与环氧乙烷在碱性催化剂或路易士酸存在下, 优选是在压力及无水条件下反应来制备。维生素 **E** 包括天然及合成的 α -、 β -、 γ -、及 δ -生育酚及 α -、 β -、 γ -及 δ -生育三醇。

本发明所使用的聚乙氧基维生素 **E** 优选是聚氧乙烯生育酚酯及其异构体。

聚乙氧基维生素 **E**, 对于有害的活性氧具有非常有效的防护作用, 同时表现出保湿能力, 在生命体中使用

很安全。

本发明含有聚乙氧基维生素E化妆品组合物可以以下述形式存在，但并不限于这些形式：护理皮肤化妆品组合物，护理头发化妆品组合物，护理嘴唇化妆品组合物及用于化妆的化妆品组合物。护理皮肤化妆品组合物可包括，例如，皮肤软化剂 (skin softners)、 化妆水 (toilet waters)、 收敛剂 (astringents)、 面霜 (facial creams)、 洗剂 (lotions)、 皮肤洗剂 (skin lotions)、 浴液 (body lotions)、 清洁霜 (cleaning creams)、 清洁用洗剂 (cleaning lotions)、 洗手液 (hand lotions)、 防晒霜 (sun-screening creams)、 防晒水 (sun-screening lotions)、 香水 (essences)、 面膏 (facial packs)、 按摩乳霜 (massage creams) 及油性粉底 (oil) 等。 护理头发化妆品组合物可包括，例如，香波、头发漂洗剂、头发整理霜、头发定型摩丝、定型发胶、喷发胶、头发滋补剂、发膏剂。护理嘴唇化妆品组合物可包括，例如，口红，润唇膏、嘴唇乳霜。而化妆用化妆品组合物可包括，例如，粉底及化妆品本体。

化妆品组合物中，聚乙氧基维生素E的添加量可在0.01至50% (重量) 的范围。优选地， 护理皮肤和护理头发化妆品组合物中含有0.01至30% (重量)， 护理嘴唇化妆品组合物中含有0.01至30% (重量)， 而化妆用化妆品组合物中含有0.01至50% (重量) 的聚乙氧基维生素E。

聚乙氧基维生素E的功能随其中添加的环氧乙烷的摩尔数的不同而有不同。例如，当聚乙氧基维生素E分子中含有2至7摩尔的环氧乙烷时，它是一种很有用的W/O型乳化剂，它可以将无机颜料很好地分散在油相中。而分子中含有8至21摩尔的环氧乙烷的聚乙氧基维生素E是一个很好的O/W型乳化剂，而分子中含有22至60摩尔的环氧乙烷的聚乙氧基维生素E则表现出很好的凝胶化能力，可以将无机颜料很好地分散在水相中。

所以，根据化妆品组合物的用途及种类可以选择含有合适的环氧乙烷摩尔数的聚乙氧基维生素E。例如，分子中含有2至100摩尔环氧乙烷的聚乙氧基维生素E可以用于护理皮肤及化妆用化妆品组合物中；而分子中含有2至80摩尔环氧乙烷的聚乙氧基维生素E可以用于护理头发化妆品组合物中；分子中含有2至10摩尔环氧乙烷的聚乙氧基维生素E可以用于护理嘴唇化妆品组合物中。

本发明的化妆品组合物包含至少一种聚乙氧基维生素E和生育酚或生育酚酯。其中，聚乙氧基维生素E与生育酚或生育酚酯的重量比为：护理皮肤化妆品组合物中为0.5：20至20：0.5，优选是2：3至3：2；而护理头发化妆品组合物中则为1：10至10：1。

本发明的化妆品组合物包含至少一种聚乙氧基维生素E以及含有或不含有生育酚或生育酚酯，该组合物表

现出非常优异的细胞保护作用，保湿能力以及在生命体中的高度安全性。在护理皮肤化妆品组合物中，它可过滤太阳光。

当含有聚乙氧基维生素E的护理头发化妆品组合物用于头发时，它们可增加头发的抗拉强度，而且头发会更容易梳理及富有光泽。另外，含有聚乙氧基维生素E的化妆用的化妆品组合物可使颜料均匀分布，同时呈现出一种好的颜色感觉、固着性和持久性。进一步地，含有聚乙氧基维生素E的化妆品组合物，具有很好的凝胶化能力，所以它们能够被调配成胶状的化妆品，目前，这种化妆品在市场上是很有吸引力的。

附图简要说明：

图1：为本发明实验例3中各种样品保湿效果的测定结果示意图。

图2：为本发明实验例4中对动物的初级眼睛刺激试验结果示意图。

利用以下的实施例对本发明进行具体说明。但是，这些实施例仅仅是为了说明本发明，而绝不是限制本发明的范围。本发明要求保护的范围被记载在权利要求中。

制备 1

在一个1升的双层不锈钢高压釜中加入144克的合成维生素E（d7- α -生育酚）和0.2克的氢氧化钾（纯度99.9%），将该反应器在85℃、70

0 mmHg的真空下加热30分钟以除去反应器内的水份，然后用氮气将相对压力调整至0.1 kg / cm²随后加热至140℃。

在氮气压力下，将45克的环氧乙烷慢慢加入反应器中，得到的混合物搅拌下反应约4.5小时。在反应开始利用氮气把压力调整至4.8 kg / cm²。当反应进行时，压力将逐渐减低直至保持恒定，这时表示反应完成。

反应完成后，利用氮气除去反应器中未反应的环氧乙烷及副产物1,4-二恶烷三次。然后将反应混合物冷至约20℃，这时反应混合物保持在液体状态，加入少量的柠檬酸以中和碱性催化剂。利用Sephadex LH-20柱色谱（洗脱液：1：1的氯仿-甲醇）纯化反应混合物，获得181克的液态聚乙氧基维生素E。

(1) 外观：在室温下为液体。

(2) 元素分析：以CH₃₆H₆₁O₅的分子量计

	C	H	N
计算值	83.83	15.97	0.00
实验值	84.65	15.20	0.05

(3) 产率：96.1%

(4) 加入的环氧乙烷的摩尔数：平均为3.0 (E.O. = 3)

6 制备 2

在一个2升的双层的不锈钢高压釜中加入200克的合成维生素E (d7- α -生育酚) 乙酸酯和1.5克氢氧化钠 (纯度99.9%)，将该反应器在100℃、0.05 kg/cm²的真空下加热约50分钟以除去其中的水份。

在氮气压下，将1100克的环氧乙烷加入反应器中，用氮气把压力调整至5.5 kg/cm²，同时加热至150℃。搅拌下反应8小时，反应后利用氮气除去反应器中未反应的环氧乙烷及副产物1,4-二恶烷两次。然后将反应混合物冷至60℃，这时反应混合物保持为液体状态。加入少量的柠檬酸以中和其中的碱性催化剂。再用苯洗涤以除去未反应的维生素E乙酸酯。然后用Sephadex LH-20柱色谱 (洗脱液为甲醇) 纯化混合物，获得365克固态的聚乙氧基维生素E。

(1) 熔点范围：56℃ - 63℃

(2) 元素分析：以C₁₂₉H₂₅₀O₅₂的分子量计

	C	H	N
计算值	58.84	9.57	0.00
实验值	58.49	9.81	0.05

(3) 产率：96.15%

(4) 加入的环氧乙烷的摩尔数：平均为51.2
(E.O. = 51.2)

实施例 1 皮肤软化剂配方

原 料	(重量份)
1. 丁二醇	1.0
2. 丙三醇	2.0
3. 透明质酸钠盐	0.1
4. 乙二胺四乙酸二钠	0.01
5. 柠檬酸	0.01
6. 乙醇	10.0
7. 对羟基苯甲酸甲酯	0.1
8. 生育酚	0.03
9. 聚氧乙烯 (18) 生育酚醚	0.2
10. 聚氧乙烯 (12) 壬基苯基醚	0.1
11. 香精	少量
12. 蒸馏水	至 100

原料 1 至 5 被溶解在原料 12 中而原 7 至 11 被溶解在原料 6 中。然后将得到的两溶液混合在一起，搅拌及过滤。

实施例 2： 化妆用霜剂配方

原 料	(重量份)
1. 十六碳脂肪醇	3.0
2. 硬脂酸	1.5

3.	单硬脂酸甘油酯	3.0
4.	角鲨烷	15.0
5.	硅油	0.5
6.	羊毛脂	5.0
7.	聚氧乙烯(10)生育酚醚	2.0
8.	聚氧乙烯(20)单硬脂酸	
	脱水山梨糖酯	0.5
9.	对羟基苯甲酸丙酯	0.2
10.	对羟基苯甲酸甲酯	0.2
11.	三乙醇胺	0.2
12.	丙三醇	5.0
13.	透明质酸钠盐	0.01
14.	胎盘素 (Placenta extract)	0.2
15.	香精	少量
16.	着色剂	少量
17.	蒸馏水	至100

原料13被分散在原料17中，然后将原料1至12、14和15加入其中。将原料16加到其中，搅拌得到的混合物。

实施例 3： 洗剂配方

原	料	(重量份)
---	---	-------

1. 十六碳脂肪醇	1.0
2. 硬脂酸	0.5
3. 单硬脂酸甘油酯	0.5
4. 角鲨烷	10.0
5. 聚氧乙烯(12)生育酚醚	0.5
6. 聚氧乙烯(20)单硬脂肪酸 脱水山梨糖醇酯	1.5
7. 脱水山梨糖醇倍半油酸酯	0.5
8. 对羟基苯甲酸丙酯	0.2
9. 对羟基苯甲酸甲酯	0.1
10. 三乙醇胺	0.1
11. 羧乙烯聚合物 (Carboxyvinyl polymer)	0.1
12. 香精	少量
13. 着色剂	少量
14. 蒸馏水	至100

把原料1至4加热至75℃使其融化，得到一油相。把原料10和11溶解在原料14中，往其中加入原料5至9。把水相加热至75℃然后与油相混合，得到的混合物冷却至50℃然后加入原料12及13。搅拌此混合物并冷却至室温。

实施例 4： 浴液配方

原 料	(重量份)
1. PEG-7 氢化蓖麻油	6.0
2. 微晶蜡	2.0
3. 甘油三酸辛烷/癸烷酯	5.0
4. 聚氧乙烯 (20) 脱水	
山梨糖醇酯三油酸酯	1.0
5. 聚氧乙烯 (15) 生育酚醚	2.0
6. 生育酚	1.5
7. 硫酸镁	0.7
8. 泛醇 (Panthenol)	2.0
9. 香精	少量
10. 着色剂	少量
11. 防腐剂	少量
12. 蒸馏水	至 100

把原料 1 至 6 加热至 75℃ 使其融化，得到一油相。把原料 7 及 8 溶解在原料 12 中并加热至 75℃。把水相与油相混合并冷却至 50℃。将原料 9 至 11 加入此混合物中，搅拌得到的混合物并冷却至室温。

实施例 5： 能过滤太阳光的乳液配方

原 料	(重量份)
-----	-------

1. 聚氧乙烯 (3) 生育酚醚	10.0
2. 生育酚	4.0
3. 辛-6 (Ceteareth-6) 和硬脂醇	2.0
4. 辛-25 (Ceteareth-25)	1.0
5. 十六醇	1.0
6. 单硬脂酸甘油酯	6.0
7. 石蜡油	5.0
8. 甘油三酸癸烷/辛烷酯	5.0
9. 丙二醇	3.0
10. 二氧化钛	2.0
11. 硅油	0.2
12. 防腐剂	少量
13. 香精	少量
14. 蒸馏水	至100

把原料1至3及5至8加热至75℃使其受热融化形成一油相。把原料4及9加入原料14中，并加热至75℃使其受热熔化，然后将原料10分散于其中。将此混合物与油相混合，并冷却至50℃，再把原料11至13加入其中，同时不断搅拌得到的混合物并冷却至室温。

实施例 6至8与比较实施例 1至2：

洗发香波配方 (单位: 重量份)

原 料	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	比较实 施例 1	比较实 施例 2
1. 聚氧乙烯 (18) 生育酚醚	0.2	0.1	0.1	-	-
2. 生育酚	-	0.1	-	0.2	-
3. 生育酚乙酸酯	-	-	0.1	-	0.2
4. 十二烷基硫酸 钠 (30%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
5. 椰子羧酸丙酯 (70%) (Cocoampocarboxypropionate)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
6. 月桂十四酰 D. E. A	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
7. 丙二醇	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
8. 防腐剂	少量	少量	少量	少量	少量
9. 着色剂	少量	少量	少量	少量	少量
10. 香精	少量	少量	少量	少量	少量
11. 蒸馏水	至 100	至 100	至 100	至 100	至 100

把原料 1 至 8 加至原料 11 中, 并将此混合物加热至 70℃ 使其融化, 然后冷却至 55℃。把原料 9 和 10 加入其中, 同时不断搅拌冷却至室温。

实施例 9: 头发漂洗剂配方

原 料	(重量份)
1. 十六醇	1.0
2. 单硬脂酸甘油酯	1.0
3. 羟乙基纤维素	2.0
4. 丙二醇	4.0
5. 对羟基苯甲酸甲酯	0.2

6. 硬脂肪醇	2.0
7. 香精	少量
8. 柠檬酸	少量
9. 着色剂	少量
10. 聚氧乙烯 (12) 生育酚醚	0.1
11. 生育酚乙酸酯	0.1
12. 乙二胺四乙酸二钠	0.05
13. 蒸馏水	至 100

把原料 1 至 6 加热至 75℃ 并加入到已加热至 75℃ 的原料 13 中。把原料 8 至 12 加至此乳状液中，并冷却至 50℃。再加入原料 7，不停搅拌此混合物，并冷却至室温。

实施例 10： 头发整理霜配方

原 料	(重量份)
1. 聚氧乙烯 (25) 羊毛脂醇	2.0
2. 内豆蔻酸异丙酯	3.0
3. 对羟基苯甲酸甲酯	0.2
4. 单硬脂酸甘油酯	3.0
5. 十六醇	5.5
6. 聚氧乙烯 (10) 生育酚醚	0.6
7. 香精	少量

8. 着色剂	少量
9. 蒸馏水	至 100

把原料 1 至 5 加热至 70℃ - 75℃ 使其融化，并加入到已加热至 70℃ - 75℃ 的原料 6、8 及 9 中。不断搅拌此混合物，并将其用原料 7 乳化，冷却至室温。

实施例 11： 喷发胶（非气溶胶型）配方

原 料	(重量份)
1. 聚乙烯吡咯烷酮 - 醋酸乙烯酯的共聚物	3.0
2. 聚四元盐 - 11 (Polyquaternium-11)	1.0
3. 油酸盐氯化物 (Olealconium chloride)	0.3
4. PEG(40) 蓖麻油	0.15
5. 聚氧乙烯 (15) 生育酚醚	0.05
6. 生育酚	0.05
7. 乙醇	至 100

把原料 1 至 6 完全溶解在原料 7 中。

实施例 12 和比较实施例 3： 口红配方

原 料	实施 例 1 2 (重量份)	比较实 施例 3
1. 蓖麻油	至 1 0 0	1 0 0
2. 木蜡	5. 0	5. 0
3. 氢化蓖麻油	4. 0	4. 0
4. 硬脂肪醇 (Cetostearyl alcohol)	3. 0	3. 0
5. 石蜡	2. 0	2. 0
6. 液体石蜡	1 0. 0	1 0. 0
7. 液体羊毛脂	1 1. 0	1 1. 0
8. 脱水山梨糖醇 倍半油酸酯	—	1. 0
9. 聚氧乙烯 (2) 生育酚醚	1. 0	—
1 0. 云母钛	8. 0	8. 0
1 1. 氧化铁	0. 2	0. 2
1 2. 钙沉淀红No. 2 0 2 (Calcium lake Red No. 202)	0. 3	0. 3
1 3. 抗氧化剂	0. 1	0. 1
1 4. 香精	0. 2	0. 2

把原料 1 至 9 加热至 80℃使其融化，然后将原料 1 0 至 1 2 分散在其中。将该分散物除气，然后加入原

料 13 和 14。把此混合物冷却至 30℃。

实施例 13： 嘴唇乳霜配方

原 料	(重量份)
1. 蓖麻油	至 100
2. 小烛树蜡	3.0
3. 木蜡	2.0
4. 氢化蓖麻油	2.0
5. 液体石蜡	5.0
6. 聚丁烯	30.0
7. 羊毛脂	10.0
8. 聚氧乙烯 (5) 生育酚醚	1.5
9. 云母钛	0.5
10. 黄色氧化铁	0.1
11. 铝沉淀黄 No. 4	0.15
12. 抗氧化剂	0.1
13. 香精	0.2

把原料 1 至 9 加热至 80℃ 使其融化，然后将原料 10 至 12 分散在其中。将此分散物除气，然后加入原料 13 及 14，得到的混合物冷却至 30℃。

实施例 14 与比较实施例 4： 洗面用乳液配方

原 料	实 施 例 1 4 (重量份)	比 较 实 施 例 4
1. 挥发性硅氧烷	至 1 0 0	1 0 0
2. 液体石蜡	1 0. 0	1 0. 0
3. 脱水山梨糖醇 倍半油酸酯	-	3. 0
4. 聚氧乙烯 (5) 生育酚醚	3. 0	-
5. 微晶蜡	2. 0	2. 0
6. 蜂蜡	3. 0	3. 0
7. 石蜡	3. 0	3. 0
8. 硬脂酸铝	0. 3	0. 3
9. 防腐剂	0. 2	0. 2
1 0. 二氧化钛	9. 5	9. 5
1 1. 滑石	3. 1	3. 1
1 2. 氧化铁	0. 9	0. 9
1 3. 黄色氧化铁	1. 4	1. 4
1 4. 黑色氧化铁	0. 2	0. 2
1 5. 蒸馏水	4 5. 0	4 5. 0
1 6. 丙三醇	3. 0	3. 0
1 7. 硫酸镁	0. 4	0. 4
1 8. 香精	0. 3	0. 3

把原料 1 至 9 加热至 80℃，使其融化，然后将原料 10 至 14 分散于其中。把原料 15 至 17 加热至 80℃并保持此温度，然后将其慢慢加入此分散物中，并搅拌 30 分钟。再加入原料 18，并继续搅拌并冷却至 30℃。

实施例 15： 化妆粉底用乳霜配方

原 料	(重量份)
1. 蒸馏水	至 100
2. 三乙醇胺硬脂酸脂	1.0
3. 丙二醇	4.0
4. 三乙醇胺	0.9
5. 膨润土	1.2
6. 氧化铬	1.1
7. 二氧化钛	3.0
8. 滑石	3.9
9. 十六烷醇	0.7
10. 硬脂酸	2.0
11. 液体石蜡	9.0
12. 蜂蜡	1.0
13. 脱水山梨糖醇	
倍半油酸酯	1.0
14. 聚氧乙烯 (21) 生育酚醚	1.2

15. 防腐剂	0.2
16. 香精	0.2

把原料1至5加热至70℃使其融化，然后与原料6至8混合，把原料9至16加热至80℃，再加入到上述已加热至73℃的混合物中。搅拌得到的混合物并冷却至30℃。

实施例 16： 化妆粉底胶配方

原 料	(重量份)
1. 蒸馏水	至100
2. 乙醇	5.0
3. 丙三醇	5.0
4. 丙二醇	2.0
5. 黄原胶	0.2
6. 羧乙烯聚合物	0.4
7. 对羟基苯甲酸甲酯	0.15
8. 香精	0.1
9. 荷荷巴油 (Hohoba oil)	0.2
10. 聚乙烯吡咯烷酮	0.4
11. 聚氧乙烯 (50) 生育酚醚	15.0
12. 三乙醇胺	0.45

搅拌下把原料5及6溶解在原料1至4中，然后在搅拌下加入原料7至11，加入原料12以中和得到的混合物。

实验例 1： 聚乙氧基维生素E的氧化稳定性

维生素E六位上的羟基特别容易被空气、光或紫外光所氧化，并具有很强的还原能力。在有无机盐，例如铁盐的存在下，将加速其氧化，但它对热及碱表现出相当好的稳定性。当六位上的羟基被酯化时，得到的生育酚则不容易被氧化。但是在碱性条件下，则不稳定，而且此不稳定性会随着加热而增加。

为了检验本发明的聚乙氧基维生素E的氧化稳定性，使用Japanese Patent No Sho 53-2725中描述的方法，即根据亚甲基蓝的脱色来测定它们的还原能力。

把100毫克的每一种维生素E，维生素E乙酸酯或在实施例1中制备的聚乙氧基维生素E，放入一试管中，往其中加入100毫升纯水。加入氢氧化钠，使其呈弱碱性，加热到60℃，再加入10毫升0.1%的亚甲基蓝水溶液。

15分钟后维生素E溶液开始脱色，约1小时后完全脱色。所以，生育酚具有相当强的还原能力。

维生素E乙酸酯要在约80小时后才能完全脱色。而聚乙氧基维生素E溶液则需在约85小时后才能完全脱色。所以，聚合乙氧基化维生素E有一定的氧化稳定

性，其与维生素E乙酸酯相近。

实验例 2： 含有聚乙氧基维生素E的化妆品 组合物的细胞保护作用

为了检验聚乙氧基维生素E的细胞保护作用，采用下表1所列的三种化妆品组合物进行光化学试验（参考S-N Park, D-H Lee, T-Y Lee, J. Soc, Cos. Chemists (korea), 13 45 (1987)）：

表 1：

（单位：重量百分比）

原 料	现有样品	本发明 样品1	本发明 样品2
1. 丙三醇	2.0	2.0	2.0
2. 乙二胺四乙酸二钠	0.01	0.01	0.01
3. 对羟基苯甲酸甲酯	0.1	0.1	0.1
4. 乙醇	10.1	10.1	10.1
5. 聚氧乙烯壬基苯基醚	0.2	-	-
6. 香精	0.1	0.1	0.1
7. 聚氧乙烯 (10)			
生育酚醚	-	0.2	0.2
8. 生育酚	-	-	0.15

9. 蒸馏水

至 100 100 100

将从兔身上收集得到的血液以每分钟 8000 转的转速离心分离 5 分钟，然后经清洗得到红细胞。将得到的红细胞用生理盐水稀释，得到一红细胞的悬浮液 (6×10^8 红细胞 / 3.5 毫升)。

准备 4 支直径为 1.0 厘米的派热克斯玻璃试管，然后每支试管中加入 3.5 毫升上述悬浮液，将其中 1 支试管作为对照组，往其他 3 支试管中分别加入 50 毫升上述样品。该 4 支试管的开口端用石蜡膜密封，将其在黑暗中预培养 30 分钟。在一内部漆上黑色的 $50 \times 20 \times 25$ 厘米的矩形六面体盒的中心放置一 20W 的荧光灯。然后把试管放在距离灯 5 厘米的地方，照射 15 分钟。

照射完成后，保持试管在黑暗中，每隔 15 分钟测量每支试管在 700nm 波长的透光度。在此波长处，所述的悬浮液的透光度的增加与溶血度成正比。

以上实验的每一步骤都是将室温恒定在 27℃ 之下进行的。样品抵抗活性氧、保护细胞的能力定义为：在以上的测量条件下，使 50% 的红血球溶血所需的时间。其结果列于表 2 中。

表 2： 含有聚乙氧基维生素 E 的化妆品组合物的细胞保护能力

样品	细胞保护能力 (分钟)
对照组	50
现有样品	70
本发明样品 1	160
本发明样品 2	180

如上表 2 所示，本发明的含有聚乙氧基维生素 E 的化妆品组合物具有很强的细胞保护能力，它至少是对照组的 3 倍，至少是现有的化妆品组合物的 2 倍。

实验例 3： 聚乙氧基维生素 E 的保湿效果

将聚乙氧基维生素 E 的保湿效果与最常用作湿润剂的甘油、吡咯烷酮羧酸钠盐 (PCA-Na) 以及聚氧乙烯 (20) 脱水山梨糖醇单硬脂酸酯的保湿效果进行比较。

将试验化合物的溶液与蒸馏水施用在健康的志愿者的皮肤上。30 分钟或 1 小时后，用 Corneometer CM 820PC (Schwarzhuft, Germany) 测定水合作用，结果列于图 1 中。图 1 中纵坐标为 CM 值，横坐标表示被测

试的不同样品，其中：

A：为甘油（5%）

B：为吡咯烷酮羧酸钠（PCA-Na）（10%）

C：为聚氧乙烯（12）生育酚醚（5%）

D：为聚氧乙烯（20）脱水山梨糖醇单硬脂酸酯（5%）

E：为蒸馏水

□：30分钟后 ▨：1小时后

如图1所示；聚乙氧基维生素E表现出潜在的保湿能力，而且极易溶解于水中，所以可以有效地作为化妆品中的湿润剂

实验例 4： 在生物体中的安全性：
 初级眼睛刺激试验

为了评估本发明的聚乙氧基维生素E在生物体中的安全性，利用兔子按照 Draize 程序（J. H. Draize, Appraisal of the Safety of chemicals in food, drug and cosmetics, Association of food and Drug officials of the U. S. Topeka 49（1965）），进行初级眼睛刺激试验

从聚氧乙烯（10）生育酚醚，聚氧乙烯（15）生育酚醚及聚氧乙烯（20）脱水山梨糖醇单硬脂酸酯中选出一试验化合物，用10%甘油水溶液稀释该化合

物，得到 10% 的试验样品。

挑选 6 只重量为 2 至 3 公斤、健康的白兔子，将 0.1 毫升的试验样品滴在每只兔子的一只眼睛里，另一只眼睛则作为对照。24 小时后，按照 Draize 计数眼睛受到损害的数量方法记录其平均值。假如眼睛受到损害，则延长实验时间。

结果列于图 2 中，其中纵坐标为平均值，横坐标为不同的试验样品，其中：

A：为甘油（5%）

B：为聚氧乙烯（10）生育酚醚（10%）

C：为聚氧乙烯（15）生育酚醚（10%）

D：为聚氧乙烯（20）脱水山梨糖醇单硬脂酸酯（10%）

如图 2 所示，本发明的聚乙氧基维生素 E 的刺激性比聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯的刺激性要小。所以，含有本发明的聚乙氧基维生素 E 的化妆品组合物可以很有利地调配成护理皮肤化妆品组合物，例如，眼霜、护理头发化妆品组合物，如香波或漂洗剂以及化妆用化妆品组合物，例如粉底，或口红。

实验例 5： 过滤紫外光的能力

为了评估本发明的聚乙氧基维生素 E 过滤紫外光的能力，将其对紫外光的吸收率与通常用作化妆品的紫外

光吸收剂的Homosalate和生育酚对紫外光的吸收率进行了比较。

把试验化合物溶解在乙醇中，浓度为0.01%，用紫外分光光度计测量其对紫外光的吸收率。结果表明，含有1至18摩尔的环氧乙烷的聚氧乙烯生育酚醚表现出吸收紫外线的活性。特别是，含有5摩尔的环氧乙烷的聚氧乙烯生育酚醚吸收紫外线的活性相当于 Homosalate和生育酚的75%。所以聚乙氧基维生素E可以用作化妆品中的紫外光吸收剂以保护皮肤免受太阳光的伤害。

实验例 6： 含有聚乙氧基维生素E的化妆品 组合物对皮肤的效果

为了评估含有聚乙氧基维生素E的护理皮肤化妆品组合物对于皮肤的效果，评定了现有的化妆品组合物和实验例2中的本发明的化妆品组合物的保湿能力、皮肤的光滑性和弹性与及减少皮肤出现异常，例如丘疹的能力。

在30位年龄在20至30岁之间的、面部有丘疹的女性的脸上，右边脸上涂上本发明的化妆品组合物2，而在其左边脸上涂上现有的化妆品组合物。5小时后，为确定试验项目，也就是：为评估化妆品组合物的保湿能力、皮肤的光滑性和弹性与及减少皮肤出现异常的能力，由受试者来选择其喜欢的化妆品组合物。为了使实

验结果具有可靠性，此评估进行十天。每一个受试者对于被挑选的香波，对每一个试验项目如果有效果则给其1分，而另一种香波则为0分，取十天的平均结果。结果列于表3中。

表 3：

试验项目 样品	保湿 能力	润滑 皮肤	皮肤 弹性	减少皮肤 出现异常 的能力
本发明	20	19	21	21
现有技术	10	11	9	9

实验例 7： 聚乙氧基维生素E对增加 抗拉强度的作用

为了评估增加头发的抗拉强度的能力，采用浓度在1至5%范围的不同浓度的聚氧乙烯（18）生育酚醚和生育酚溶液为试验对象，其中，生育酚作为对照，测定张力降低率（%）。张力降低率（%）是用流变仪（Model 200-2J, Fudo Kogyo co., Japan）在20℃±2℃及相对湿度为60±4%的情况下测量的。头发的

原始长度为50毫米，伸张率为5厘米/分钟及满刻度为200gf。

根据以下公式计算出张力减少百分数：

$$\text{张力减少 (\%)} = \frac{F_0 - F_1}{F_0} \times 100$$

其中 F_0 是使纤维伸长20%所需的原始力量； F_1 是使同一纤维再伸张20%所需的力。 (参见 N. B. Fair and B. S. Gupta: The use of multiple test methods in the analysis of the effect of cosmetic treatment on the surface properties of human hair, XIVth IFSCC Congress, Barcelona, Vol II, p 1113-1124 (1986))。在此试验中，使用已漂白的头发，它是将头发用6%的(20体积单位)过氧化氢水溶液处理30分钟，然后浸入试验样品溶液中15小时。

结果表明：当浓度为4%和5%时，聚氧乙烯生育酚醚的张力减少率比生育酚的张力减少率要低30%以上。但浓度为1%、2%及3%时，两者的张力减少率则非常接近。

实验例 8 含聚乙氧基维生素E的化妆品组合物对头发的作用

为了评估含聚乙氧基维生素E以及含或不含生育酚

及生育酚乙酸酯的化妆品组合物对头发的作用，采用实施例 6 至 8 及比较实施例 1 和 2 中的香波来进行半个头部区域 (half-head) 试验 (参考 C. Robbins 'Chemical & Physical behavior of human hair', Von Nostrand Reinhold, New York, 102-110 (1979))。

把 50 位女性受试者分成 5 组，把左右两边的头发用表 6 所列香波进行处理。在此试验中所使用的对照组的香波，其组成与比较实施例 2 的香波的组成一样，但不含生育酚乙酸酯。为了对表 4 中的各项试验进行评估，由受试者及操作者从二种受试香波中选出其喜欢的香波，对受试者左右两边的头发进行评价。评估进行两次，结果列于表 4 中。

表 4

组 号			1		2		3		4		5	
头 发 边			左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
香 波			实例 6	实例 7	实例 8	实例 6	实例 6	比较例 1	比较例 2	实例 6	实例 6	对 照
湿 发	感 易 梳	觉 于 理	9	11	10	10	12	8	10	10	11	9
			8	12	11	9	11	9	7	13	16	4
干 发	感 易 梳 光 抗 电 果	觉 于 理 泽 静 效	10	10	9	11	10	10	8	14	17	3
			9	11	11	9	12	8	7	13	16	4
			10	10	9	11	11	9	5	15	18	2
			11	9	11	9	12	8	4	16	16	4
湿 发 总 分			17	23	21	19	23	17	17	23	27	13
干 发 总 分			40	40	40	40	45	35	22	58	7	13
总 分			57	63	61	59	68	52	39	81	94	26
偏 爱			47	53	51	49	57	43	33	67	78	22

从表 4 中可发现，实施例 7 及 8 的香波，它们含有聚氧乙烯生育酚醚和生育酚或生育酚酯，与实施例 6 的香波，该香波含有聚氧乙烯生育酚醚但不含生育酚或生育酚酯，相比较而言，更受欢迎一些；但是与仅含有生

育酚或生育酚酯的香波（比较实施例 1 及 2）相比较，含有聚氧乙烯生育酚醚的香波则是非常受欢迎的。另外，与不含聚氧化乙烯生育酚醚，生育酚及生育酚酯的对照组的香波相比较，实施例 6 的香波的受欢迎程度约是其受欢迎程度的 3.5 倍。

实验例 9 聚乙氧基维生素 E 的分散能力

采用实施例 1 2 及比较实施例 3 的口红和实施例 1 4 及比较实施例 4 的乳化粉底来评估聚乙氧基维生素 E 的分散能力、乳化能力及乳化稳定性。用唇膏来评估悬浮能力和出现水气的现象，而用乳化粉底来评估分散能力、乳化能力及乳化稳定性。

在 30℃，用偏光显微镜及肉眼观察颜料的分散及乳化情况。将口红在 5℃和 37℃交替放置 12 小时，观察到有水气出现；将口红在 45℃储藏 50 天，用肉眼观察其乳化稳定性，结果列于表 5 中。

表5

试验项目 试样		分散	乳 化	出水 现气	乳 化 稳定性
口 红	实施 例 1 2	颜料均 匀分散	——	没有	
	比较实 施例 3	颜料分散 不均结块	——	在表面出 现水气	——
粉 底	实施 例 1 4	颜料均 匀分散	形成直径 为1-2微 米的乳化 粒	——	没有颜 料沉淀
	比较实 施例 4	颜料分散 不均匀， 稍微凝 结	形成直径 为1-2微 米的乳化 粒	——	颜料沉 淀，出 现上清 液

实验例 10 含聚乙氧基维生素E的化妆用 化妆品组合物的特性

将实施例 1 2和比较实施例 3的两种唇膏交替施用于30名年龄在20-30岁的女性受试者的嘴唇上，并让她们根据固着性，耐久性及光泽来挑选其喜欢的唇膏。另外，选择50位年龄为20至30岁女性受试者，把实施例 1 4的粉底涂在其左边脸上，把比较实施例 4的粉底涂于其右边脸上。然后选择受试者喜欢的那一边脸，评估粉底的铺展性、固着性、耐久性和对皮肤的湿润及润滑效果。此评估重复5次。对于每种效果而言，被受试者选中的那种化妆品组合物为1分，而另一种化

被受试者选中的那种化妆品组合物为 1 分，而另一种化妆品组合物则为 0 分。取 5 次实验结果的平均值，结果列于表 6 中。

表 6

试验项目 样品		铺展 性	固着 性	耐久 性	光泽	皮肤 湿润	皮肤 润滑
口 红	实施例 1 2	—	25	28	24	—	—
	比较实 施例 8	—	5	4	6	—	—
粉 底	实例 1 4	34	39	36	—	28	36
	比较实 施例 4	16	11	14	—	21	14

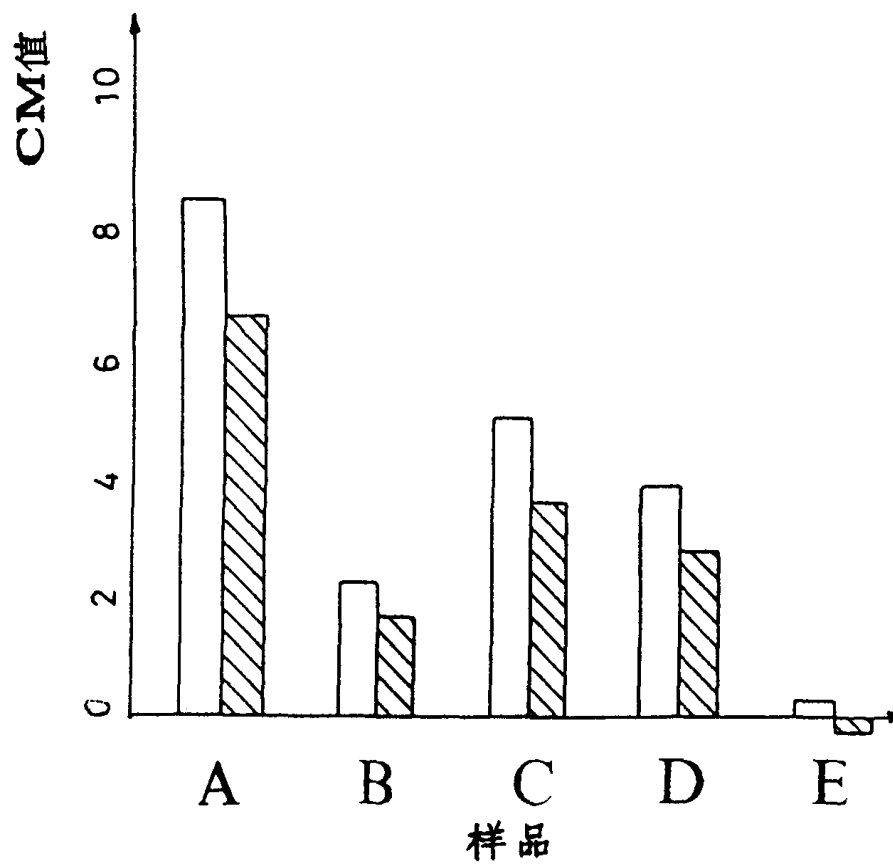


图1

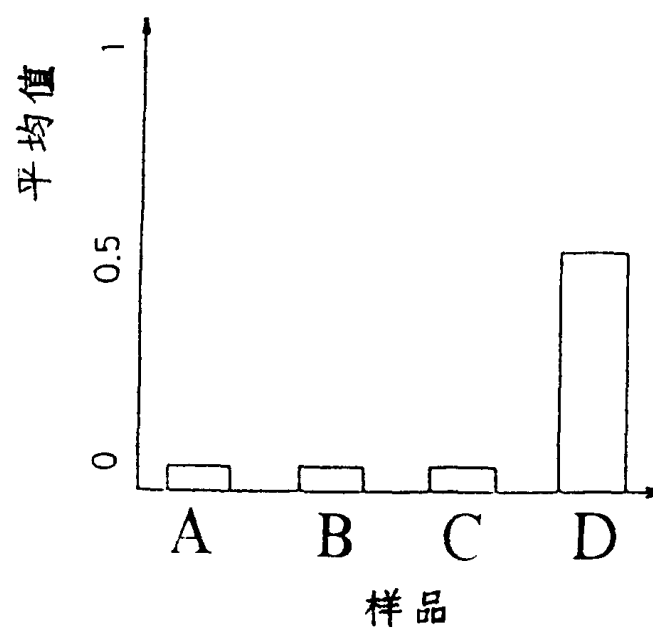


图2