

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A61K 7/48



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00806448.2

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1195491C

[22] 申请日 2000.4.11 [21] 申请号 00806448.2
[30] 优先权
[32] 1999. 4. 20 [33] DE [31] 19917744.9
[86] 国际申请 PCT/EP2000/003193 2000.4.11
[87] 国际公布 WO2000/062754 德 2000.10.26
[85] 进入国家阶段日期 2001.10.19
[71] 专利权人 生物技术公司
地址 挪威特罗姆瑟
[72] 发明人 R·瓦克特 U·格里斯巴克
A·安斯曼 B·法布里
R·E·恩格斯塔德
审查员 邓声菊

[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 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 美饰化妆制剂

[57] 摘要

本发明涉及美饰化妆制剂，它包含基本上无 β - (1, 6) 键的水溶性 β - (1, 3) 葡聚糖。

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

1. 一种美饰化妆制剂，它含有水溶性 β -葡聚糖和额外的辅剂和添加剂，所述 β -葡聚糖包含 β -(1,3)-键接的葡萄糖分子的主链，以及通过 β -(1,6)键连接至所述主链上的侧链，并且所述侧链包含 β -(1,3)键接的葡萄糖分子。

2. 按照权利要求1的美饰化妆制剂，其中所述水溶性 β -葡聚糖在所述制剂中的含量为0.1至5%重量，以所述制剂的总量为基准。

3. 按照权利要求2的美饰化妆制剂，其中所述水溶性 β -葡聚糖在所述制剂中的含量为0.2至5%重量。

4. 按照权利要求2的美饰化妆制剂，其中所述水溶性 β -葡聚糖在所述制剂中的含量为0.5至1%重量。

5. 按照权利要求1的美饰化妆制剂，其特征在于所述葡聚糖来自酵母属的酵母。

6. 按照权利要求1的美饰化妆制剂，其特征在于所述葡聚糖是通过使用 β -(1,6)葡聚糖酶获得的。

7. 按照权利要求5的美饰化妆制剂，其特征在于将 *Trichoderma harzianum* 葡聚糖酶用作 β -(1,6)葡聚糖酶。

8. 按照权利要求1的美饰化妆制剂，其特征在于所述额外的辅剂和添加剂选自由下列组成的组：油体、乳化剂、超加脂剂、调节稠度物质、增稠剂、聚合物、硅氧烷化合物、脂肪、蜡、稳定剂、源于生物的活性物质、除臭剂、溶胀剂、紫外线防护剂、抗氧化剂、有机和无机颜料、增溶剂、防腐剂、加溶剂、芳香油、着色剂和其它通常是这种制剂的组成部分的其它辅剂和试剂。

9. 水溶性 β -葡聚糖用于制备美饰化妆制剂的用途，其中所述 β -葡聚糖包含 β -(1,3)-键接的葡萄糖分子的主链，以及通过 β -(1,6)键连接至所述主链上的侧链，并且所述侧链包含 β -(1,3)键接的葡萄糖分子。

10. 按照权利要求9的用途，其中所述水溶性 β -葡聚糖在所述制剂中的含量为0.1至5%重量，以所述制剂的总量为基准。

11.按照权利要求 10 的用途，其中所述水溶性 β -葡聚糖在所述制剂中的含量为 0.2 至 5%重量。

12.按照权利要求 10 的用途，其中所述水溶性 β -葡聚糖在所述制剂中的含量为 0.5 至 1%重量。

美饰化妆制剂

发明领域

本发明属于美饰化妆品领域和涉及含有选择的 β -(1, 3) 葡聚糖型多糖的制剂。

现有技术

皱纹的形成通过各种大分子例如由弹性蛋白酶引起的弹性蛋白和胶原蛋白的分解诱发。许多炎性皮肤疾病，例如牛皮癣或 UV 红斑，也与丝氨酸蛋白酶例如表皮内的弹性蛋白酶的浓度增长有因果联系[参见 R. Uoegli 等人 *Cosm. Toil* 111; 51(1996)]。

皮肤皱纹的形成通常不由生理学有效成分抵消，而是通过化妆剂。除了纯粹的“抗衰老产品”之外，在市场上也出现了大量的美饰化妆产品，它们另外具有治疗和保护作用。通常地这些是载有水或含水活性剂的脂质体，它们通过皮肤的脂肪层到达上皮，在这里它们逐步溶解并且通过连续的水释放修补皮肤隐窝，并调节皮肤的含水量。然而，此作用不会抵抗起因，仅具有所谓的“修复作用”，它仅仅持续短暂的时期。

特定多糖作为抗皮肤衰老剂的用途在现有技术是公知的。因此，例如，美国专利 5223491 建议采用羧甲基化 β -1, 3 葡聚糖用于局部应用，这种葡聚糖提自酵母菌酿酒酵母。然而，这种葡聚糖在水中不溶并且从而在配制时具有极大难度。两篇文件 DE-A1 3744345 (Lomapharm) 和 EP-B1 0175667 (Larm) 的教导是葡聚糖很适于刺激巨噬细胞的活性。由两篇欧洲专利申请 EP-A1 045338 (Debat) 和 EP-A1 0561408 (Kaken) 进一步知道各种葡聚糖的药物作用。欧洲专利 EP-B1 0500718 (Donzis) 的目的是采用得自酵母细胞壁的水溶性 β -(1, 3) 葡聚糖用于皮肤的再生。

因此本发明综合的任务是制备有用的美饰化妆制剂，例如美容品、唇膏、眼影等等，它们除了着重用户需要的颜色效果之外，具有抗失水

和皱纹形成的预防性作用，同时具有护理和免疫刺激作用。

发明描述

本发明的目的是提供含有基本不含 β -(1, 6)键的水溶性 β -(1, 3)葡聚糖的美饰化妆制剂。

令人惊奇地发现，按照本发明的含有特定葡聚糖的美饰化妆制剂，与按照现有技术的产品相比显示改善的保养作用。同时改善了水分的结合，防止皱纹的形成和刺激免疫系统。在此美饰化妆制剂意指调色面霜、美容品、美容胭脂、搽脸粉、眼影、化妆墨、睫毛油、眼线膏、唇膏、遮盖膏、指甲油和诸如此类的化妆品。

水溶性 β -(1, 3)葡聚糖

术语葡聚糖意指葡萄糖基的同多糖。根据空间键而区分为 β -(1, 3)、 β -(1, 4)和 β -(1, 6)葡聚糖。 β -(1, 3)葡聚糖通常显示螺旋状的结构，而具有(1, 4)键的葡聚糖通常具有直链结构。本发明的 β -葡聚糖具有(1, 3)结构，即它们基本上不含不希望的(1, 6)键。优选采用这样的 β -(1, 3)葡聚糖，其侧链仅仅含有(1, 3)键。特别地，该制剂含有以酵母属为基础的酵母，尤其是酿酒酵母获得的葡聚糖。此类型的葡聚糖在工业规模上按照公知的方法是可得到的。国际专利申请W095/30022(Biotec-Mackzymal)描述了生产这样的物质的方法，其中具有 β -(1, 3)和 β -(1, 6)键的葡聚糖与 β -(1, 6)葡聚糖酶接触，以致实际上分解了所有的 β -(1, 6)键。优选基于 *Trichoderma harzianum* 的葡聚糖酶用于这些葡聚糖的制备。至于包含在这些制剂中的葡聚糖的制备和获得途径，参考以上引用的公开文献。在该制剂中葡聚糖的含量以制剂重量为基准，以重量计是0.1至5，优选0.2至5，特别为0.5至1%。

商业可应用性

按照本发明的制剂可进一步含有另外辅剂和添加剂，如油体(oil bodies)、乳化剂、超加脂剂(hyperfating agents)、调节稠度物质、增稠剂、聚合物、硅氧烷化合物、脂肪、蜡、稳定剂、源于生物的活性物质、除臭剂、溶胀剂、紫外线防护剂、抗氧化剂、有机和无机颜

料、增溶剂、防腐剂、加溶剂、芳香油、着色剂和诸如此类的物质。该制剂可不含水或者几乎不含水（例如，搽脸粉或指甲油）；然而，它们可含有高量的水作为进一步的助剂（例如乳剂）。按照本发明的制剂优选含有

(a) 以重量计 0.1 至 1% 的基本不含 β -(1, 6) 键的水溶性 β -(1, 3) 葡聚糖；和

(b) 以重量计 99 至 99.9% 的辅剂和添加剂。

油体可以例如为下列物质，具有 6 至 18、优选 8 至 10 碳原子的脂肪醇的格尔伯特醇类、直链 C_6 - C_{22} 脂肪醇和直链 C_6 - C_{22} 脂肪酸的酯、支链 C_6 - C_{13} 羧酸和直链 C_6 - C_{22} 脂肪醇的酯，例如肉豆蔻酸肉豆蔻酯、棕榈酸肉豆蔻酯、硬脂酸肉豆蔻酯、异硬脂酸肉豆蔻酯、油酸肉豆蔻酯、山萆酸肉豆蔻酯、芥酸肉豆蔻酯、肉豆蔻酸鲸蜡酯、棕榈酸鲸蜡酯、硬脂酸鲸蜡酯、异硬脂酸鲸蜡酯、油酸鲸蜡酯、山萆酸鲸蜡酯、芥酸鲸蜡酯、肉豆蔻酸十八酯、棕榈酸十八酯、硬脂酸十八酯、硬脂酸十八酯、油酸十八酯、山萆酸十八酯、芥酸十八酯、肉豆蔻酸异十八酯、棕榈酸异十八酯、硬脂酸异十八酯、异硬脂酸异十八酯、油酸异十八酯、山萆酸异十八酯、油酸异十八酯、肉豆蔻酸油酯、棕榈酸油酯、硬脂酸油酯、异硬脂酸油酯、油酸油酯、山萆酸油酯、芥酸油酯、肉豆蔻酸二十二酯、棕榈酸二十二酯、硬脂酸二十二酯、异硬脂酸二十二酯、油酸二十二酯、山萆酸二十二酯、芥酸二十二酯、肉豆蔻酸酞儿菜酯、棕榈酸酞儿菜酯、硬脂酸酞儿菜酯、异硬脂酸酞儿菜酯、油酸酞儿菜酯、山萆酸酞儿菜酯和芥酸酞儿菜酯。此外，适合的还有支链醇，尤其 2-乙基己醇和直链 C_6 - C_{22} 脂肪酸的酯，直链或支链 C_6 - C_{22} 脂肪醇和羟基羧酸的酯，特别是苹果酸二辛基酯、直链和/或支链脂肪酸和多元醇（例如丙二醇、二聚二醇或三聚三醇）和/或格尔伯特醇的酯，基于 C_6 - C_{10} 的脂肪酸的甘油三酸酯，基于 C_6 - C_{18} 脂肪酸的单-/二-/三甘油酸酯的液体混合物， C_6 - C_{22} 脂肪醇和/或格尔伯特醇和芳香羧酸尤其是苯甲酸的酯， C_2 - C_{12} 二羧酸与含 1 至 22 碳原子的直链或支链醇或含 2 至 10 碳原子和 2 至 6 羟基的多元醇的酯，植物油，支链伯醇、取代的环己烷、直链和支链 C_6 - C_{22}

脂肪醇碳酸酯、格尔伯特碳酸酯、苯甲酸和直链和/或支链 C_6 - C_{22} 醇(例如 Finsolv[®] TN) 的酯, 直链或支链对称的或不对称的在每个烷基含 6 至 22 碳原子的二烷基醚, 环氧化脂肪酸酯与多元醇的开环产品, 硅氧烷油和/或脂肪族或脂环族烃, 例如可以采用角鲨烷、角鲨烯和二烷基环己烷。

至于乳化剂, 例如可采用来自至少下列组中至少一组的非离子表面活性剂:

(1) 2 至 30 摩尔环氧乙烷和/或 0 至 5 摩尔环氧丙烷与 8 至 22 碳原子直链脂肪醇、12 至 22 碳原子脂肪酸和在烷基中有 8 至 15 碳原子烷基酚的加成产物;

(2) 1 至 30 摩尔环氧乙烷和甘油的加成产物的 $C_{12/18}$ 脂肪酸单和二酯;

(3) 6 至 22 碳原子的饱和和不饱和脂肪酸的甘油单-和二酯和脱水山梨醇单-和二酯以及它们的环氧乙烷加成产物;

(4) 烷基上含 8 至 22 碳原子的烷基单-和低聚糖苷以及它们的乙氧基化衍生物;

(5) 15 至 60 摩尔环氧乙烷与蓖麻油和/或硬化蓖麻油的加成产物;

(6) 多元醇和尤其是聚甘油酯, 例如聚蓖麻酸聚甘油酯、聚-12-羟基硬脂酸聚甘油酯或异硬脂酸聚甘油酯二聚物, 以及多种这些类物质的混合物;

(7) 2 至 15 摩尔的环氧乙烷与与蓖麻油和/或硬化蓖麻油的加成产物;

(8) 源于直链、支链、饱和或不饱和 $C_{6/22}$ 脂肪酸、蓖麻油酸和 12-羟基硬脂酸和甘油、聚甘油、季戊四醇、二季戊四醇、糖醇(例如山梨醇)、烷基糖苷(例如甲基糖苷、丁基糖苷、月桂基糖苷)以及聚葡萄糖苷(例如纤维素)的偏酯;

(9) 单-、二-和三烷基磷酸酯以及单、二和/或三-PEG 烷基磷酸酯和其盐;

(10) 羊毛蜡醇;

(11) 聚硅氧烷/聚烷基/聚醚共聚物或相应的衍生物;

(12) 按照 DE 1165574 PS 的季戊四醇、脂肪酸、柠檬酸和脂肪醇的混合酯和/或 6 至 22 碳原子的脂肪酸、甲基葡萄糖和多元醇(优选甘油或聚甘油)的混合酯;

(13) 聚亚烷基二醇, 以及

(14) 甘油碳酸酯。

环氧乙烷和/或环氧丙烷与脂肪醇、脂肪酸、烷基酚、脂肪酸的甘油单-和二酯以及脱水山梨醇单-和二酯或者与蓖麻油的加成产物是商业上可得到的公知产品。它们是同系物的混合物, 其平均的烷氧基化度相对应于环氧乙烷和/或环氧丙烷和对其进行加成反应的基质的用量比。由 DE2024051 PS 可知环氧乙烷与甘油的加成产物的 $C_{12/18}$ 脂肪酸单-和二酯作为用于化妆制剂的回复加脂剂(revertive fattening agents)。

$C_{8/18}$ 烷基单和低聚糖苷, 它们的制备和它们的用途在本领域是公知的。它们尤其通过葡萄糖或低聚糖与具有 8 至 18 碳原子的伯醇反应来制备。考虑到糖苷残基, 其中环糖基是以糖苷键与脂肪醇键合的单糖苷, 以及具有直至优选约 8 的低聚度的低聚糖苷, 两者都是适合的。低聚度是统计学意义的平均值, 基于常用于这样的工业产品的同系物分布。

两性离子表面活性剂也可用作乳化剂。术语两性离子表面活性剂意谓这样的表面活性化合物, 它们的分子中具有至少一个季铵基和至少一个羧酸酯和一个磺酸酯基团。特别适合的两性离子表面活性剂是所谓的甜菜碱例如 N-烷基-N,N-二甲基铵甘氨酸盐, 如椰油烷基二甲基铵甘氨酸盐, N-酰氨基丙基-N,N-二甲基铵甘氨酸盐, 如椰油酰基氨基丙基二甲基铵甘氨酸盐, 和烷基或酰基上有 8 至 18 碳原子的 2-烷基-3-羧甲基-3-羟乙基咪唑啉, 以及椰油酰基氨基乙基羟乙基羧甲基甘氨酸盐。特别优选 CTFA 术语为椰油酰胺丙基甜菜碱的已知的脂肪酸酰胺衍生物。两性表面活性剂也是合适的乳化剂。两性表面活性剂是这样的表面活性化合物, 它在分子中除了 $C_{8/18}$ 烷基或酰基之外至少包含一个游离的氨基和至少一种-COOH 或-SO₃H 基, 它们可形成内盐。适合的两性表面

活性剂的例子是N-烷基甘氨酸、N-烷基丙酸、N-烷基氨基丁酸、N-烷基亚氨基二丙酸、N-羧乙基-N-烷基酰氨基丙基甘氨酸、N-烷基牛磺酸、N-烷基肌氨酸、2-烷基氨基丙酸和烷基氨基乙酸，每种情形下在烷基上均有大约8至18碳原子。特别优选的两性表面活性剂是N-椰油烷基氨基丙酸盐，椰油酰氨基乙氨基丙酸盐和C_{12/18}酰基肌氨酸。除了两性的之外，可采用季乳化剂，其中季酯(Esterquat)类型的，尤其甲基季化二脂肪酸三乙醇胺酯盐，是特别优选的。

至于超加脂剂，可以采用例如羊毛脂、卵磷脂以及聚乙氧基化和酰化羊毛脂和卵磷脂衍生物、多元醇脂肪酸酯，也可采用单甘油酯和脂肪酸链烷醇酰胺，这里最后提及者同时可充当泡沫稳定剂。

至于优选采用的调节稠度物质，主要是含12至22、优选16至18碳原子脂肪醇或羟基脂肪醇，此外有偏甘油酯、脂肪酸或羟基脂肪酸。这些物质与烷基低聚糖苷和/或同样链长的脂肪酸-N-甲基葡萄糖酰胺和/或聚甘油-聚-12-羟基硬脂酸酯的组合是优选的。

适合的增稠剂是，例如Aerosil型(亲水硅酸)，多糖，特别是汉生胶、瓜尔豆胶、琼脂、藻酸盐和甲基纤维素、羧甲基纤维素和羧乙基纤维素，以及较高分子量聚乙二醇脂肪酸单-和二酯，聚丙烯酸酯，(例如Goodrich的Carbopols[®]或者Sigma的Synthalenes[®])，聚丙烯酰胺，聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮，表面活性剂例如乙氧基化脂肪酸甘油酯、多元醇例如季戊四醇、三羧甲基丙烷的脂肪酸酯、具有窄同系物分布的脂肪醇乙氧基化物或烷基低聚糖苷以及如氯化钠和氯化铵的电解质。

适合的阳离子聚合物是，例如阳离子纤维素衍生物如季铵化羧乙基纤维素(购自Amerchol名为Polymer JR400[®])、阳离子淀粉，二烯丙基铵盐和丙烯酰胺的共聚物，季铵化乙烯基吡咯烷酮/乙烯基咪唑聚合物如Luviquat[®](BASF)，聚乙二醇和胺的缩合产物，季铵化胶原多肽，例如月桂基二铵(Lauryldimonium)羧丙基水解胶原(Lamequat[®]L/Gruenau)，季铵化小麦多肽，聚乙烯亚胺，阳离子硅氧烷聚合物如酰氨基甲基硅氧烷(Amidomethicone)，己二酸和二甲基

氨基羟丙基二亚乙基三胺的共聚物(Cartaretine[®]/Sandoz), 丙烯酸和二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物(Merquat[®]550/Chemviron), 如FR2252840A介绍的聚氨基聚酰胺, 以及它们的交联水溶性聚合物, 阳离子壳多糖衍生物例如可能微晶分布的季铵化壳聚糖, 二卤化烷, 例如二溴丁烷与诸如双-二甲基氨基-1,3-丙烷的双二烷基胺基的缩合产物, 阳离子瓜尔豆胶如Celanese的Jaguar[®]CBS、Jaguar[®]C-17、Jaguar[®]C-16, 季化铵盐聚合物如Miranol的Mirapol[®]A-15、Mirapol[®]AD-1、Mirapol[®]AZ-1。

作为示范性的阳离子、两性离子、两性的和非离子聚合物, 可以采用下列聚合物: 醋酸乙烯酯/巴豆酸共聚物, 乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸乙酯共聚物, 醋酸乙烯酯/顺丁烯二酸丁基酯/丙烯酸异冰片基酯共聚物, 甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物和它们的酯, 未交联的与多元醇交联的聚丙烯酸, 丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酸酯共聚物, 辛基丙烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸叔-丁基氨基乙基酯/甲基丙烯酸2-羟丙基酯共聚物, 聚乙烯吡咯烷酮, 乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物, 乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯/乙烯基己内酰胺三元共聚物以及可能衍生的纤维素醚和硅氧烷。

适合的硅氧烷化合物是, 例如二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷、环状硅氧烷以及氨基、脂肪酸、醇、多元醚、环氧、氟、糖苷和/或烷基改性的硅氧烷化合物, 它们室温下为液态或树脂态。此外适合的是二甲基硅油(Simethicone), 它是平均链长200至300的二甲基硅氧烷单元的聚二甲基硅氧烷(Dimethicone)和氢化硅酸盐的混合物。合适的挥发性硅氧烷的详细介绍见Todd等人在*Cosm. Toil.* 91, 27(1976)。

脂肪的典型实例是甘油酯, 至于蜡, 可采用天然蜡及其它类的, 例如小烛树蜡、巴西棕榈蜡、日本蜡、西班牙草蜡、软木蜡、guaruma蜡、稻种油蜡、甘蔗蜡、小冠椰子蜡、褐煤蜡、蜂蜡、schellac蜡、鲸蜡、羊毛脂(羊毛蜡)、buerzel脂、纯地蜡、地蜡、凡士林、石蜡、微晶石蜡; 化学改性蜡(硬蜡), 例如褐煤酯蜡、sasot蜡、氢化霍霍

巴蜡以及合成蜡，例如聚亚烷基蜡和聚乙二醇蜡。

至于稳定剂，可以采用脂肪酸金属盐例如硬脂酸或蓖麻油酸镁、铝和/或锌盐。

至于源于生物的活性物，可以理解成，例如生育酚、醋酸生育酚酯、棕榈酸生育酚酯、维生素 C、脱氧核糖核酸、维生素 A1、没药醇、尿囊素、phytantriol、泛醇、AHA 酸、氨基酸、神经酰胺、拟神经酰胺、精油、植物提取物和复合维生素。

用于水相的溶胀剂例如为蒙脱石、粘土矿物、pemulen 以及烷基改性的丙烯酸聚合物 (Carbopol) 型 (Goodrich)。其它适合的聚合物或溶胀剂见 R. Lochhead 于 *Cosm. Toil.* 108, 95(1993) 的综述。

紫外线防护剂是，例如有机物质 (光防护滤光剂)，它在室温下是液体或晶体形式，它能够吸收紫外辐射并且以较长波长形式的，即热量形式释放吸收的能量。UVB 滤光剂可以在油或水中溶解。下列油溶性物质作为例子叙及：

3-亚苺基樟脑，3-亚苺基降樟脑和它们各自的衍生物，例如 EP-B1 0693471 介绍的 3-(4-甲基亚苺基)樟脑；

4-氨基苯甲酸衍生物，优选 4-(二甲基氨基)苯甲酸 2-乙基己基酯、4-(二甲基氨基)苯甲酸 2-辛基酯和 4-(二甲基氨基)苯甲酸戊基酯；

肉桂酸酯，优选 4-甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯、4-甲氧基肉桂酸丙基酯、4-甲氧基肉桂酸异戊基酯、2-氰基-3,3-苯基肉桂酸 2-乙基己基酯 (氰双苯丙烯酸辛酯)；

水杨酸酯，优选水杨酸 2-乙基己基酯、水杨酸 4-异丙基苺基酯、水杨酸高薄荷基酯；

二苯酮衍生物，优选 2-羟基-4-甲氧基二苯酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-甲基二苯酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯酮；

亚苺基丙二酸酯，优选 4-甲氧基亚苺基丙二酸二 2-乙基己基酯；

三嗪衍生物，例如 2,4,6-三苯胺基-(p-羧基 (carbo)-2'-乙基-1'-己氧基)-1,3,5-三嗪和辛基三嗪酮，如 EP A1 0818450 介绍的；

丙烷-1,3-二酮，例如 1-(4-叔丁基苯基)-3-(4'-甲氧基-苯基)-

丙烷-1, 3-二酮;

酮三环(5, 2, 1, 0)-癸烷衍生物, 如 EP-B1 0694521 描述的。

作为水溶性物质可考虑:

2-苯基苯并咪唑-5-磺酸和其碱金属、碱土金属、铵、烷基铵、烷醇铵和葡糖铵盐;

二苯酮磺酸衍生物, 优选 2-羟基-4-甲氧基二苯酮-5-磺酸和其盐;

3-亚苺基樟脑的磺酸衍生物, 例如 4-(2-氧代-3-亚冰片基甲基)苯磺酸和 2-甲基-5-(2-氧代-3-亚冰片基)磺酸及其盐。

作为典型的 UV-A 滤光剂, 尤其是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, 4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基-甲烷(Parsol 1789), 或者 1-苯基-3-(4'-异丙基苯基)丙烷-1, 3-二酮。UV-A 和 UV-B 滤光剂当然也可采用混合物。在此情形下, 氟双苯丙烯酸辛酯或樟脑衍生物与丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷的组合是特别对光稳定的。

除了所提及的水溶性物质之外, 亦可采用适于此目的的不溶的光防护颜料, 即细微分散的金属氧化物或盐。适当的金属氧化物实例尤其是氧化锌和二氧化钛及另外其它的铁、锆、硅、镁、铝和铈的氧化物, 以及它们的混合物。作为盐, 硅酸盐(滑石)、硫酸钡或硬脂酸锌可以被采用。氧化物和盐以颜料的形式用于皮肤护理和皮肤防护乳和美饰化妆品。颗粒应该具有小于 100nm 的平均直径, 优选 5 和 50nm 之间, 更优选 15 和 30nm 之间。它们可能为球形, 但是也可采用椭圆体的形状或不同于球形的形状。在防晒制剂中, 优选采用所谓的微颜料或纳米颜料。优选采用微粉化氧化锌。就其它合适的 UV-防护剂请参见 P. Finkel 于 *SÖFW-Journal* 122, 543(1996)中的综述。

除了一级防光物质之外, 发现也可使用抗氧化剂型的二级防光物质, 它阻断光化学反应链, 当 UV 辐射穿透皮肤时就会引发该反应链。为此典型的例子是氨基酸(例如甘氨酸、组氨酸、酪氨酸、色氨酸)和其衍生物, 咪唑类(例如尿刊宁酸)和其衍生物, 肽类如 D, L-肌肽、D-肌肽、L-肌肽和其衍生物(例如鹅肌肽), 类胡萝卜素、胡萝卜素

(例如 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、菌脂色素(Lycopin))和其衍生物,绿原酸和其衍生物、脂酮酸和其衍生物(例如二氢脂酮酸)、金硫葡萄糖、丙硫基尿嘧啶和其它的硫醇(例如硫氧还蛋白、谷胱甘肽、半胱氨酸、胱氨酸、胱胺和它们的糖基、N-乙酰基、甲基、乙基、丙基、戊基、丁基和月桂基、棕榈酰基、油基、 γ -亚油基、胆甾烯基和甘油基酯)以及它们的盐,二月桂基硫代二丙酸盐、二硬脂基硫代二丙酸盐、硫代二丙酸和它们的衍生物(酯类、醚类、肽类、脂类、核苷酸、核苷和盐)以及极小的耐受剂量(例如 pmol 至 $\mu\text{mol/kg}$)的磺基脲(Sulfoximine)化合物(例如buthionin磺基脲、高半胱氨酸磺基脲、butionin磺、戊-、己-、庚-硫堇磺基脲),此外(金属)-螯合剂(例如 α -羟基脂肪酸、棕榈酸、肌醇六磷酸、乳铁蛋白)、 α -羟基酸(例如柠檬酸、乳酸、苹果酸)、腐黑酸、胆汁酸、胆汁提取物、胆红素、胆绿素、EDTA、EGTA和它们的衍生物,不饱和脂肪酸和它们的衍生物(例如 γ -亚麻酸、亚油酸、油酸),叶酸和它们的衍生物,泛醌和泛醌醇和其衍生物,维生素C和衍生物(例如棕榈酸抗坏血酸酯、Mg-磷酸抗坏血酸酯、醋酸抗坏血酸酯),生育酚和衍生物(例如维生素E醋酸酯),维生素A和衍生物(维生素A棕榈酸酯)以及安息香树脂(benzoe resin)的苯甲酸Koniferyl酯,芸香亭酸和其衍生物, α -糖基芸香苷,阿魏酸、亚糠基山梨醇,肌肽,丁基羧基甲苯,丁基羧基苯甲醚,去甲二氢愈创木(guajak)树脂酸、去甲二氢愈创木(guajaret)酸,三羟基丙基苯基酮,尿酸和它们的衍生物,甘露糖和其衍生物,超氧化物歧化酶,锌和其衍生物(例如 ZnO , ZnSO_4),硒和其衍生物(例如硒蛋氨酸),1,2-二苯乙烯和它们的衍生物(例如1,2-二苯乙烯氧化物,反-1,2-二苯乙烯氧化物),以及适于本发明的这些提及的活性物质的衍生物(盐、酯、醚、糖、核苷酸、核苷、肽和脂类)。

为了进一步改善流动性,可以采用增溶剂例如乙醇、异丙醇或多元醇。这种情形下可以采用的多元醇优选具有2至15个碳原子和至少两个羟基。多元醇可进一步含有另外的官能团,尤其是氨基,或者以氮改性。典型例子是:

甘油;

亚烷基二醇, 例如乙二醇、二甘醇、丙二醇、丁二醇、己二醇以及平均分子量为 100 至 1000 道尔顿的聚乙二醇;

具有 1.5 至 10 自缩合度的工业级低聚甘油混合物, 例如工业级双甘油混合物, 双甘油含量以重量计为 40 至 50%;

羟甲基化合物, 特别如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇和季戊四醇;

低级烷基葡萄糖苷, 特别如烷基含 1 至 8 个碳原子者, 例如甲基和丁基葡萄糖苷;

具有 5 至 12 个碳原子的糖醇, 例如山梨醇或甘露糖醇;

具有 5 至 12 个碳原子的糖, 例如葡萄糖或蔗糖;

氨基糖, 例如葡萄糖胺;

二醇胺, 例如二乙醇胺或 2-氨基-1, 3-丙二醇。

至于防腐剂, 合适的例子是苯氧基乙醇、甲醛溶液、对羟基苯甲酸酯、戊二醇或山梨酸以及在化妆品规则 (Kosmetikverordnung) 的 A 和 B 部分, 附件 6 中提及的其它类的物质。

至于芳香油, 可提及天然和合成的芳香物质的混合物。天然的芳香物是花 (百合、熏衣草、玫瑰、茉莉、橙花、依兰树)、茎和叶 (老鹳草、绿叶刺蕊草、橙叶)、果实 (茴香、芫荽、蒿子、刺柏)、果壳 (佛手柑、柠檬、桔)、根 (肉豆蔻、当归、芹菜、Kardamon、木香、鳶尾根、菖蒲)、木材 (石松、檀香 (sandel)、愈创木、雪松、红木)、香草和禾本草 (龙蒿、柠檬香草、洋苏草、百里香)、针和小枝 (云杉、枞树、松木、traipsed)、树脂和香脂 (波斯树脂、榄香脂、安息香、没药、乳香、红没药 (opoponax))。源自动物的原料也是可行的, 例如麝猫香、海狸香。典型的合成香味化合物是源自酯、醚、醛、酮、醇和烃类型的产品。酯类型的香味化合物是, 例如乙酸苄酯、异丁酸苯氧基乙基酯、醋酸对-叔丁基环己酯、醋酸里哪酯、醋酸二甲基苄基甲酯、醋酸苯乙酯、苯甲酸里哪醇酯、甲酸苄酯、甘氨酸乙基甲基苯酯、丙酸烯丙基环己酯、丙酸苏合香酯和水杨酸苄酯。例如苄基乙基醚属于醚类,

醛类如 8 至 18 个碳原子的直链链烷醛、柠檬醛、香茅醛、香茅基含氧乙醛、兔耳草醛、羟基香茅醛、铃兰醛和 bourgeonal, 酮类如紫罗兰酮、 α -异甲基紫罗兰酮和甲基柏木基酮, 醇类如茴香脑、香茅醇、丁香酚、异丁香酚、香叶醇、芫荽醇、苯乙醇和萜品醇; 烃类主要是萜和香脂。然而, 优选各种香味物质的混合物, 混合物可一起产生愉快的味道。低挥发性的醚油, 它通常被用作芳香成分, 适于用作芳香油, 例如鼠尾草油、春黄菊油、康乃馨油、蜂花油、薄荷油、肉桂叶油、柠檬花油、杜松子油、岩兰草油、乳香油 (oliban oil)、波斯树油、labolanum 油和杂熏衣草油。优选采用的是佛手柑油、二氢月桂烯醇、铃兰醛、lyral、香茅醇、苯乙醇、 α -己基肉桂醛、香叶醇、苜蓿基丙酮、兔耳草醛、芫荽醇、boisambrene forte、降龙涎香烷、吲哚、二氢茉莉酮酸甲酯、sandelice、柠檬油、橘子油、橙油、烯丙基戊基甘醇酸酯、cyclovertal、杂熏衣草油、muskateller 鼠尾草油、 β -二氢大马酮、香叶油波旁、水杨酸环己酯、甲基柏木酮、异-E-超 (Iso-E-Super)、Fixolide NP、Evernyl、 γ -甲基紫罗兰酮、苯乙酸、醋酸香叶酯、乙酸苜蓿酯、玫瑰醚、romillate、irotyl 和 floramate, 单独或混合使用。

至于着色剂, 可以采用适于和符合化妆目的的适合的物质, 例如在出版物 "*Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft*" 中的 "*Kosmetische Färbemittel*" (化妆品用着色剂), Verlag Chemie 出版, Weinheim, 1984, 第 81-106 页中提及的那些。这些着色剂使用的浓度以全部混合物为基准, 一般为以重量计 0.001 至 0.1%。

辅剂和添加剂的总量以制剂为基准, 以重量计是 95 至 99.9%, 优选 99 至 99.5%。

实施例

下列表格包含一系列用于各种采用 β 葡聚糖 (Highcareen[®]GS, Henkel KGaA, 杜塞尔多夫/FRG) 的美饰化妆产品的配制实施例。一切数据理解为重量%。(1)着色日霜;(2)粉乳;(3)压制搽脸粉;(4)松散搽脸粉;(5)胭脂;(6)唇膏;(7)营养唇膏;(8)美饰唇膏;(9)眼线

膏；(10)睫毛油；(11)压制眼影；(12)乳剂形式眼影；(13)珠漆；(14)霜漆。

表 1-配方实施例-美饰化妆品（部分 1）

组成	1	2	3	4	5	6	7
硬脂酸甘油酯	4.0	1.8	-	-	-	-	-
PEG-20 月桂酸山梨醇酯	1.0	0.7	-	-	-	-	-
鲸蜡醇	1.0	-	-	-	-	-	-
羊毛脂醇	-	4.0	-	-	3.0	45.0	3.0
硬脂酸	2.0	-	-	-	-	-	-
石蜡油	4.5	7.5	2.0	-	2.5	-	-
硬脂酸异丙酯	-	-	2.0	-	-	-	-
辛酸鲸蜡基硬脂醇	5.0	-	-	-	-	-	-
棕榈酸辛酯	3.0	-	-	-	-	-	-
油酸油酯	-	3.2	-	-	-	-	-
二甲基聚硅氧烷	-	-	-	-	2.5	10.0	-
硬脂氧基聚二甲基硅氧烷	-	-	-	-	-	-	1.0
蜂蜡	-	-	-	-	-	2.0	-
巴西棕榈蜡	-	-	-	-	-	1.0	3.0
小烛树蜡	-	-	-	-	-	-	7.0
地蜡	-	-	-	-	-	2.0	-
蓖麻油	-	-	-	-	-	15.0	82.5
羊毛脂	-	-	-	-	-	5.0	10.0
β葡聚糖	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
醋酸生育酚	-	-	-	-	-	-	2.0
D-泛醇 (Phantanol)	-	-	-	-	-	-	0.5
汉生胶	0.4	-	-	-	-	-	-
硬脂酸镁	-	-	3.0	-	-	-	-
硬脂酸锌	-	-	-	-	4.5	-	-
羧甲基纤维素	-	0.3	-	-	-	-	-
聚丁烯	-	-	-	-	-	17.0	-
滑石	4.0	9.0	30.0	65.5	17.5	-	-
高岭土	-	-	-	5.0	-	-	-
硅酸镁	5.0	0.3	33.0	15.0	22.0	-	-
二氧化钛	1.5	4.0	5.0	-	8.0	-	-
氧化铁	0.8	1.1	2.0	0.5	4.0	-	-
云母颜料	-	-	7.0	11.0	35.0	3.0	-
丙二醇	5.0	10.0	-	-	-	-	-
三乙醇胺	-	1.0	-	-	-	-	-
芳香油	0.5	0.4	0.5	1.0	0.5	-	0.4
	加至 100						

表 1-配方实施例-美饰化妆品(部分2)

组成	8	9	10	11	12	13	14
硬脂酸甘油酯	-	-	6.0	-	5.5	-	-
羊毛脂醇	-	-	-	0.5	1.5	-	-
Oleth-10	-	-	-	-	1.5	-	-
硬脂酸	-	-	1.0	-	1.0	-	-
石蜡油	2.0	-	49.0	3.5	3.0	-	-
硬脂酸异丙酯	-	-	-	2.0	3.0	-	-
异硬脂酸异十八酯	12.0	-	-	-	-	-	-
乳酸肉豆蔻酯	6.0	-	-	-	-	-	-
二甲基聚硅氧烷	-	-	-	-	2.0	-	-
蜂蜡	3.0	-	16.0	-	2.5	-	-
巴西棕榈蜡	2.5	-	3.0	-	-	-	-
小烛树蜡	2.0	-	-	-	-	-	-
地蜡	2.0	-	-	-	-	-	-
蓖麻油	44.5	-	1.5	-	-	-	-
羊毛脂	5.0	-	-	-	-	-	-
β 葡聚糖	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
醋酸生育酚	0.1	-	-	-	-	-	-
PVP/十六碳烯共聚物	-	-	3.0	-	-	-	-
聚乙烯吡咯烷酮	-	-	-	0.5	-	-	-
硬脂酸锌	-	-	-	2.0	-	-	-
羧甲基纤维素	-	1.5	-	-	-	-	-
滑石	-	-	-	36.0	-	-	-
高岭土	-	-	-	5.0	-	-	-
硅酸镁	-	1.5	-	-	2.0	-	-
Stearalkonium hectorite	-	-	-	-	-	1.0	1.0
二氧化钛	2.0	-	-	5.0	2.0	0.6	1.0
云母颜料	6.0	-	-	10.0	8.0	-	-
氟氧化铋	-	-	-	20.0	-	0.2	-
三乙醇胺-紫胶	-	2.0	-	-	-	-	-
有机颜料	12.0	7.0	12.0	15.0	8.0	1.2	1.0
乙酸甲酯	-	-	-	-	-	8.0	10.0
醋酸乙酯	-	-	-	-	-	8.0	18.0
醋酸丙酯	-	-	-	-	-	12.0	16.0
醋酸丁酯	-	-	-	-	-	25.0	23.0
聚酯树脂	-	-	-	-	-	7.5	-
硝基纤维素/异丙醇	-	-	-	-	-	21.0	19.0
甲苯磺酰胺/甲醛树脂	-	-	-	-	-	9.0	11.0
聚丙烯酸酯	-	-	-	-	-	-	1.5
樟脑	-	-	-	-	-	1.5	1.5
邻苯二甲酸二丁酯	-	-	-	-	-	5.0	5.0
丙二醇	-	5.0	2.0	-	5.0	-	-
芳香油	0.4	-	-	-	0.5	-	-
水	加至 100						