

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 7/42

A61K 7/40 A61P 17/16



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97192949.1

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1158065C

[22] 申请日 1997.1.24 [21] 申请号 97192949.1
[30] 优先权
[32] 1996. 2. 9 [33] US [31] 08/599,202
[86] 国际申请 PCT/US1997/001170 1997.1.24
[87] 国际公布 WO1997/028785 英 1997.8.14
[85] 进入国家阶段日期 1998.9.10
[71] 专利权人 普罗克特和甘保尔公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 P·R·坦内 J·A·瓦格内
审查员 周英姿

[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 黄淑辉

权利要求书 1 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 光保护性组合物
[57] 摘要

本发明涉及留存型护肤组合物，它包含：(a) 约 0.1% 至约 30% 的防晒活性物，(b) 约 0.5% 至约 20% 的憎水结构试剂，(c) 约 0.2% 至约 10% 的亲水表面活性剂，(d) 约 0.1% 至约 5% 的增稠剂，和 (e) 水。这些组合物用于给人体皮肤提供保护防止紫外辐射的侵害。

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

1. 一种光保护型组合物，它包括：

(a) 从 0.1% 至 30% 的防晒活性物，选自二氧化钛、氧化锌、氧化铁、及其混合物；

(b) 从 0.5% 至 20% 的憎水性结构试剂，选自饱和 C16 至 C30 脂肪醇、含约 1 至 5 摩尔环氧乙烷的饱和的 C16 至 C30 脂肪醇、饱和的 C16 至 C30 二醇、饱和的 C16 至 C30 单甘油醚、饱和的 C16 至 C30 羟基脂肪酸、及其混合物；具有至少 40℃ 的熔点；

(c) 从 0.2% 至 10% 的亲水性表面活性剂，选自非离子型表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂及其混合物；

(d) 从 0.1% 至 5% 的增稠剂，选自聚丙烯酰胺、交联的乙烯基醚/马来酸酐共聚物、交联的聚(N-乙烯基吡咯烷酮)及其混合物，和

(e) 从 25% 至 99.1% 的水。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述聚丙烯酰胺的分子量为 1,000,000 至 30,000,000。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中亲水表面活性剂为非离子表面活性剂，选自聚氧乙烯(21)硬脂基醚、聚氧乙烯(20)鲸蜡基/硬脂基醚、聚氧乙烯(12)鲸蜡基/硬脂基醚、可可酸蔗糖酯、聚氧乙烯(100)硬脂基醚、聚乙二醇(100)硬脂酸酯及其混合物。

光保护性组合物

本发明涉及用于给皮肤提供保护以防止紫外辐射侵害的组合物。尤其涉及具有凝胶网络、液晶相或两者的稳定的含水化妆品组合物。这些组合物也含增稠剂。不受理论束缚，认为这些组合物的水相含有相对低含量的游离水分。换言之，认为水被束缚成为凝胶网络或液晶的一部分。发现这类组合物尤其适用于向皮肤输送防晒活性物。

发明背景

阳光对皮肤的侵害已有许多记载。与绝大多数人认为的相反，人们进行太阳浴是不必要的，因为人们会遭受过度UV暴露的有害影响。实际上，通过每天日常的在太阳下活动就可以产生明显的损害。在阳光下长时间暴露引起的主要短期损害为红斑，即晒斑。除了短期损害，还有长期损害，如皮肤表层中的恶性变化。大量表皮学研究表明，在阳光暴露与人的皮肤癌之间存在有很强的关联。紫外辐射的另一长期危害是皮肤的早熟老化。这种状态表现特征为皮肤的皱纹和色变，以及其他物理变化，如开裂、毛细管扩张、日光皮炎、瘀斑及失去弹性。与暴露于UV辐射相关的不利影响详见EeSimone的文章“防晒和阳光浴产品”，非处方药物手册，第7版，第26章，第499-511页（美国药物协会，华盛顿特区，1982年）；Grove和Forbes的“防止UV-A辐射的防晒剂的光保护作用的评价方法”，国际化妆品科学杂志，4，第15-24页（1982年）；以及1983年7月7日授权的美国专利4387089（DePolo），所有这些文献引入这里供参考。因此，尽管紫外辐射的一般效果是化妆学上及对社会公众是令人满意的，但长期的危害是积累性的和潜在危险的。

这些效果被公众严肃地认识到这一事实，使人考虑到了光保护产品市场。近年来这一市场发展十分快，每年都推出许多新产品。曾经被认为是季节性市场的那些产品已不再被认为如此了。现在防晒剂已包含在许多个人护理产品中，尤其是每日使用的化妆品型产品。

WO 94/02176 涉及一种局部用的药物组合物，但其中没有公开将特定的无机防晒活性物质和增稠剂结合，以获得具有优良美观即皮肤感受的防晒组合物。

防晒配方通常是基于水包油和油包水乳液体系。但是,许多通常的体系都有 UV 保护不足、化学上和物理上不稳定、以及当施于皮肤后不美观的缺点。现已惊人地发现本发明光保护性组合物克服了这些缺陷。这类组合物包含防晒活性物、稳定的憎水结构试剂、亲水表面活性剂、增稠剂和水。不受理论限制,认为这些组合物含凝胶网络结构、液晶结构或两者兼有。认为这些凝胶网络和液晶趋于将组合物的水束缚住,从而使造成活性成分不稳定和分解的水分不易获得。还发现,这些组合物十分适于与高极性物质配制,如无机防晒剂,如二氧化钛、氧化锌和氧化铁,它们通常用于增强或促进有机型防晒剂的 UV 保护效果。另外,发现这些组合物具有优良美观即皮肤感受的性能。

因此,本发明的一个目的是提供一种新型组合物,它用于给皮肤提供保护以防止 UV 辐射的有害作用。

本发明的另一目的是提供一种光保护组合物,它包含水,并具有凝胶网络、液晶结构或两者兼有。

本发明的另一目的是提供一种光保护组合物,它是化学上和物理上稳定的。

本发明的另一目的是提供一种光保护组合物,当它施用于皮肤上时具有吸引人的美观感受。

这些和其它目的将从以下详细描述中变得更为清楚。

发明概述

本发明涉及光保护组合物,它用于保护皮肤防止受 UV 辐射的有害影响,它包含:

- (a)从约 0.1%至约 30%的防晒活性物;
- (b)从约 0.5%至约 20%的憎水性结构试剂,选自饱和 C16 至 C30 脂肪醇、含约 1 至 5 摩尔环氧乙烷的饱和的 C16 至 C30 脂肪醇、饱和的 C16 至 C30 二醇、饱和的 C16 至 C30 单甘油醚、饱和的 C16 至 C30 羟基脂肪酸、及其混合物;具有至少约 40 °C 的熔点;
- (c)从约 0.2%至约 10%的亲水性表面活性剂,选自非离子型表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面

活性剂及其混合物;

(d)从约 0.1%至约 5%的增稠剂,选自羧酸聚合物、交联的聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、多糖、树胶、交联的乙烯基醚/马来酸酐共聚物、交联的聚(N-乙烯基吡咯烷酮)及其混合物,和

(e)从约 25%至约 99.1%的水。

在另一实施方案中,本发明还涉及给皮肤提供保护以防止 UV 辐射的有害影响的方法。

这里所有百分数及比率都是基于组合物的总重量。所有测定在 25 °C 下进行,除非另有说明。所有重量百分数,除非另有说明,是按活性物重量。本发明包含基本成分及这里所述非必须成分和组分,或由这些组分和成分组成,或基本上由这些组分和成分组成。

发明详述

本发明组合物用于给皮肤提供保护以防止 UV 辐射的侵害。这些组合物以水包油乳液形式,从而除了这里的基本成分外,油相和水相可以含有许多本领域已知的成分。这些组合物以局部用留存型组合物形式。这里的组合物用于皮肤局部施用。

本文所用术语“局部施用”是指组合物涂抹或铺展在皮肤的表面上。

本文所用术语“药用可接受的”是指所述组合物或其组分是适于与人体皮肤相接触的,没有不适当的毒性、不相容性、不稳定性以及过敏性反应等。

本发明组合物具有复合流变性能。这些组合物具有水包油乳液、液晶和结晶凝胶网络的物理性能特征。不受理论限制,认为这些组合物游离水含量低,绝大多数水被束缚于液晶或凝胶网络中。发现这些组合物可用做在水溶液或水分散体中不稳定的组合物的媒介物。还发现这些组合物可用于与高极性活性物一起配制,所述活性物如物理性防晒剂,如二氧化钛、氧化锌、氧化铁等。

液晶的性质、形成及性能和优点以及凝胶网络的进一步描述见 G.Dahms 的“具有各向异性层状相的 O/W 乳液的性能”, 101 化妆品与盥洗用品 113-115, 1986 年; P.Loll 的“化妆品乳液中的液晶”, ICI

Surfactant's Publication RP94-93E; 和 G.M.Eccleston 的“多相水包油乳液”, 41 J.Soc. Cosmet. Chem. 1-22, (1990 年 1 月/2 月); 所有这些全文引入为参考。

这里的组合物具有所需的美观性能, 如饱满和呈乳膏状, 然而无油腻的皮肤感觉。这些组合物有宽的稠度范围, 从稀薄的洗液至浓稠的乳膏。这些组合物一般的粘度为约 100cps 至 500,000 cps, 更优选约 3,000 cps 至约 200,000 cps, 更优选约 5,000 cps 至约 150,000 cps, 这是用 Brookfield Synchro-Lectric Viscometer Model D 测定的。组合物可以有很宽的 pH 值。尽管缓冲剂可用于维持乳液组合物的 pH 值, 但它们不是所需组分而仅仅是非必须的组分。

本发明的组合物包含以下基本成分。这些组分应是药物上可接受的。

防晒剂

本发明组合物含约 0.1% 至约 30%, 更优选约 0.5% 至约 25%, 最优选约 1% 至约 20% 的防晒剂。也可以使用防晒剂混合物。防晒剂的具体用量将随所选的防晒剂和所需达到的阳光保护因子 (SPF) 而变化。SPF 是对于防止红班的防晒光保护效果的常用量度方法。SPF 定义为在同一体身上在受保护的皮肤上产生最小红斑所需的紫外能与在未受保护的皮肤上产生相同量的最少红斑所需的紫外能之比。见 Federal Register, 卷 43, No.166, 第 38206 ~ 38269 页, 1978 年 8 月 25 日, 全部引入本文作为参考。

这里可以使用多种防晒剂。这些防晒剂包括有机化合物及其盐以及无机颗粒状物质。不受理论限制, 认为防晒剂是基于一种或多种以下机理提供防紫外线保护: 紫外吸收、散射和反射。这些防晒剂的非限制性实例描述于: USP5087445, 1992 年 2 月 11 日授予 Haffey 等人; USP5073372, 1991 年 12 月 17 日授予 Turner 等人; USP5073371, 1991 年 12 月 17 日授予 Turner 等人; USP5160731, 1992 年 11 月 3 日授予 Sabatelli 等人; USP5138089, 1992 年 8 月 11 日授予 Sabatelli 等人; USP5041282, 1991 年 8 月 20 日授予 Sabatelli 等人; USP4999186, 1991 年 3 月 12 日授予 Sabatelli 等人; USP4937370, 1990 年 6 月 26 日授予 Sabatelli 等人;

Sabatelli 等人的“化妆品科学与技术”，第 VIII 章，第 189 页以后，所有这些文献都全部引入本文作为参考。优选的防晒剂选自：对甲氧基肉桂酸（2-乙基-己）酯、水杨酸辛酯、奥克立林、羟苯甲酮、N,N-二甲基氨基苯甲酸（2-乙基-己）酯、对氨基苯甲酸、2-苯基-苯并咪唑-5-磺酸、水杨酸高盖酯、DEA 对甲氧基肉桂酸酯、4,4'-甲氧基-叔丁基二苯甲酰甲烷、4-异丙基二苯甲酰甲烷、3-（4-甲基亚苄基）樟脑、3-亚苄基樟脑、4-N,N-二甲基氨基苯甲酸与 2,4-二羟基二苯酮的酯、4-N,N-二甲基氨基苯甲酸与 2-羟基-4-（2-羟基乙氧基）二苯酮的酯、4-N,N-二甲基氨基苯甲酸与 4-羟基二苯甲酰甲烷的酯、4-N,N-二甲基氨基苯甲酸与 4-（2-羟基-乙氧基）二苯甲酰基甲烷的酯、4-N,N-二（2-乙基-己基）氨基苯甲酸与 2,4-二羟基二苯酮的酯、4-N,N-二（2-乙基-己基）氨基苯甲酸与 2-羟基-4-（2-羟基-乙氧基）二苯酮的酯、4-N,N-二（2-乙基-己基）氨基苯甲酸与 4-羟基二苯甲酰基甲烷的酯、4-N,N-二（2-乙基-己基）氨基苯甲酸与 4-（2-羟基-乙氧基）-二苯甲酰基甲烷的酯、4-N,N-二（2-乙基-己基）-甲基氨基苯甲酸与 2,4-二羟基二苯酮的酯、4-N,N-二（2-乙基-己基）-甲基氨基苯甲酸与 2-羟基-4-（2-羟基-乙氧基）二苯酮的酯、4-N,N-二（2-乙基-己基）-甲基氨基苯甲酸与 4-羟基二苯甲酰基甲烷的酯、4-N,N-二（2-乙基-己基）-甲基氨基苯甲酸与 4-（2-羟基-乙氧基）-二苯甲酰基甲烷的酯、二氧化钛、铁氧化物、氧化锌及其混合物。

这里所述的组合物中更优选的防晒剂选自：N,N-二甲基-对氨基苯甲酸（2-乙基-己）酯、对甲氧基肉桂酸（2-乙基-己）酯、奥克立林、水杨酸辛酯、水杨酸高盖酯、对氨基苯甲酸、羟苯甲酮、2-苯基-苯并咪唑-5-磺酸、DEA 对甲氧基肉桂酸酯、4,4'-甲氧基-叔丁基二苯甲酰基甲烷、4-异丙基二苯甲酰基甲烷、3-（4-甲基亚苄基）樟脑、3-亚苄基樟脑、4-N,N-（2-乙基己基）甲基氨基苯甲酸与 4-（2-羟基乙氧基）二苯甲酰基甲烷的酯、二氧化钛、铁氧化物、氧化锌及其混合物。

这里所述的组合物再优选的防晒剂选自：N,N-二甲基-对氨基苯甲酸（2-乙基-己）酯、对甲氧基肉桂酸（2-乙基-己）酯、奥克立林、水杨

酸辛酯、羟苯甲酮、2-苯基-苯并咪唑-5-磺酸、4,4'-甲氧基-叔丁基二苯甲酰基甲烷、3-(4-甲基亚苄基)樟脑、3-亚苄基樟脑、4-N,N-(2-乙基己基)甲基氨基苯甲酸与4-(2-羟基乙氧基)二苯甲酰基甲烷的酯、二氧化钛、铁氧化物、氧化锌及其混合物。

这里所述的组合物最优选的防晒剂选自：对甲氧基肉桂酸(2-乙基己)酯、4,4'-甲氧基-叔丁基二苯甲酰基甲烷、氧化锌及其混合物。

结构试剂

本发明含约0.5%至约20%，优选约1%至约10%，更优选约1%至约5%的憎水结构试剂，它选自饱和C16至C30脂肪醇、含约1至5摩尔环氧乙烷的饱和的C16至C30脂肪醇、饱和的C16至C30二醇、饱和的C16至C30单甘油醚、饱和的C16至C30羟基脂肪酸、及其混合物；具有至少约40℃的熔点。不受理论限制，认为这些结构试剂有助于形成组合物的流变性能，该性能对本发明组合物的水解稳定性有贡献。尤其是，结构试剂有助于液晶凝胶网络结构的形成。

本发明优选的结构试剂选自：硬脂醇、鲸蜡醇、二十二烷醇、硬脂酸、棕榈酸、平均具有约1至约5个环氧乙烷单元的硬脂醇的聚乙二醇醚、平均具有约1至约5个环氧乙烷单元的鲸蜡醇的聚乙二醇醚及其混合物。本发明更优选的结构试剂选自：硬脂醇、鲸蜡醇、二十二烷醇、平均具有约2个环氧乙烷单元的硬脂醇的聚乙二醇醚(Steareth-2)、平均具有约2个环氧乙烷单元的鲸蜡醇的聚乙二醇醚及其混合物。更优选的结构试剂选自硬脂醇、鲸蜡醇、二十二烷醇、Steareth-2及其混合物。

亲水性表面活性剂

本发明组合物含约0.2%至约10%，优选约0.2%至约6%，更优选约0.2%至约3%的至少一种亲水性表面活性剂。不受理论限制，认为亲水性表面活性剂将憎水物质即结构试剂分散于水相。表面活性剂在其最低量时必须要有足够亲水性以分散于水中。

用于此的表面活性剂可以包括任一种在现有专利和其它文献中公开的阳离子的、阴离子的、两性离子的和两性的表面活性剂。见McCutcheon的洗涤剂与乳化剂，北美版(1986)，Allured出版公司出版；1991年4

月 30 日授权 Ciotti 等人的 USP5011681; 1983 年 12 月 20 日授权 Dixon 等人 USP4421769; 1973 年 8 月 28 日授权 Dickert 等人的 USP3755560; 这四篇文献全文引入作为参考。

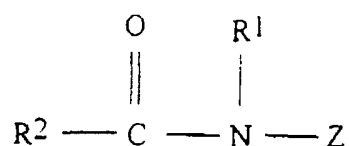
选取的具体表面活性剂取决于组合物的 PH 值及其它存在的组分。

这里优选非离子表面活性剂。那些可概括地定义为长链醇(如 C8-C30 醇)与糖或淀粉聚合物的缩合产物, 即糖苷是属于适用于本发明非离子表面活性剂中的。这类化合物可用式(S) $_n$ - O - R 表式, 式中 S 是糖部分如葡萄糖、果糖、甘露糖和半乳糖, n 是约 1—约 1000 的整数, R 是 C8 - C30 烷基。衍生出烷基的长链醇实例包括癸醇、鲸蜡醇、硬脂醇、月桂醇、肉豆蔻醇、油醇等。这些表面活性剂优选的实例包括 S 是葡萄糖部分、R 是 C8 - C20 烷基、 n 是约 1—约 9 整数的那些化合物。这些表面活性剂中可商购的实例包括癸基聚糖苷(可从 Henkel 公司购买的 APG325CS)和月桂基聚糖苷(可从 Henkel 公司购买的 APG600CS 及 625CS)。

其它适用的非离子表面活性剂包括烯化氧与脂肪酸的缩合产物(即脂肪酸的烯化氧酯)。这些物质的通式为 RCO(X) $_n$ OH, 其中 R 是 C10 - C30 烷基基团, X 是 -OCH₂CH₂- (即由乙二醇或氧化物衍生的)或 -OCH₂-CH-CH₃- (即由丙二醇或氧化物衍生的), n 是约 6—约 100 的整数。其它非离子表面活性剂是烯化氧与 2 摩尔脂肪酸的缩合产物(即烯化氧的二脂肪酸酯)。这类物质的通式为 RCO(X) $_n$ OOCR, 其中 R 是 C10 - C30 烷基基团, X 是 -OCH₂CH₂- (即由乙二醇或氧化物衍生的), 或 -OCH₂CHCH₃- (即由丙二醇或氧化物衍生的), n 是约 6—约 100 的整数。其它非离子表面活性剂是烯化氧与脂肪醇的缩合产物(即脂肪醇的烯化氧醚)。这类物质的通式为 R(X) $_n$ OR', 其中 R 是 C10-C30 烷基基团, X 是 -OCH₂CH₂- (即由乙二醇或氧化物衍生的)或 -OCH₂CHCH₃- (即由丙二醇或氧化物衍生的), n 是约 1—约 100 的整数和 R' 是 H 或 C10-C30 烷基基团。还有其它非离子表面活性剂是烯化氧既与脂肪酸又与脂肪醇缩合的产物[即其中聚氧化烯部分的一端与脂肪酸酯化而另一端与脂肪醇醚化(即通过醚键连接)]。这类物质的通式为 RCO(X) $_n$ OR', 其

中 R 与 R' 是 C10-C30 烷基基团, X 是 -O-CH₂CH₂- (即由乙二醇或氧化物衍生的) 或 -OCH₂CHCH₃- (即由丙二醇或氧化物衍生的), n 是约 6 — 约 100 整数。这些由烯化氧衍生的非离子表面活性剂的非限制性实例包括 ceteth-6、ceteth-10、ceteth-12、ceteraeth-6、ceteraeth-10、ceteraeth-12、steareth-6、steareth-10、steareth-12、PEG-6 硬脂酸酯、PEG-10 硬脂酸酯、PEG-12 硬脂酸酯、PEG-20 硬脂酸甘油酯、PEG-80 牛脂酸甘油酯、PEG-10 硬脂酸甘油酯、PEG-30 椰子酸甘油酯、PEG-80 椰子酸甘油酯、PEG-200 牛脂酸甘油酯、PEG-8 二月桂酸酯、PEG-10 二硬脂酸酯以及它们的混合物。

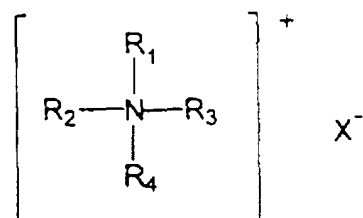
其它适用的非离子表面活性剂还包括相应于下列结构式的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂:



式中 R¹ 是 H、C1-C4 烷基、2-羟乙基、2-羟基丙基, 优选 C1 — C4 烷基, 更优选甲基或乙基, 最优选甲基; R² 是 C5-C31 烷基或链烯基, 优选 C7 — C19 烷基或链烯基, 更优选 C9 — C17 烷基或链烯基, 最优选 C11 — C15 烷基或链烯基; Z 是至少有 3 个羟基直接连到链上的具有线型烃基链的多羟基烃基部分或它们的烷氧基化 (优选乙氧基化或丙氧基化) 衍生物。优选的 Z 选自葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖、木糖及它们混合物的糖部分。相应于上述结构的特别优选的表面活性剂是椰子烷基 N — 甲基糖苷酰胺 (即, 其中 R²CO 一部分是由椰子油脂脂肪酸衍生得到的)。制备含多羟基脂肪酸酰胺组合物的方法已公开在例如英国专利说明书 809060 (Thomas Hedley & Co. Ltd. 1959 年 2 月 18 日公布)、E. R. Wilson 的美国专利 2965576 (1960 年 12 月 20 日授权)、A. M. Schwartz 的美国专利 2703798 (1955 年 3 月 8 日授权)、Piggott 的美国专利 1985424 (1934 年 12 月 25 日授权) 中, 这些内容已全部列入本文供参考。

非离子表面活性剂中优选 steareth-21、ceteareth-21、ceteareth-12、可可酸蔗糖酯、steareth-100、PEG-100 硬脂酸酯及其混合物。

大量这里使用的阳离子表面活性剂公开于 1992 年 9 月 29 日授权 McCall 等人的 USP5151209; 1992 年 9 月 29 日授权 Steuri 等人的 USP5151210; 1992 年 6 月 9 日授权 Wells 等人的 USP5120532; 1983 年 6 月 7 日授权 Bolich 等人的 USP4387090; 1964 年 11 月 3 日授权 Hilfer 等人的 USP3155591; 1975 年 12 月 30 日授权 Laughlin 等人的 USP3929678; 1976 年 5 月 25 日授权 Bailey 等人的 USP3959461; McCutcheon 的洗涤剂与乳化剂 (北美版, 1979), M.C. 出版公司; 以及 Schwartz 等人的表面活性剂、其化学及技术, 纽约; Intescience 出版社, 1949; 所有这些文献全文引入作为参考。适用于本发明的阳离子表面活性剂包括诸如那些具有下式的阳离子铵盐:



其中, R1 是一个含有大约 12 ~ 30 个碳原子的烷基, 或者含有大约 12 ~ 30 个碳原子的芳香族的芳基或烷芳基; R2、R3 和 R4 要各自从氢、含有大约 1 ~ 22 个碳原子的烷基或者含有大约 12 ~ 22 个碳原子的芳香族的芳基或烷芳基中选择; X 是任何相容的阴离子, 优选从由氯、溴、碘、乙酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、甲苯磺酸根、乳酸根、柠檬酸根、甘醇酸根以及它们的混合物构成的集合中选择。另外, R1、R2、R3 和 R4 的烷基也可以含有醚键和/或酯键, 或者羟基或氨基取代基 (例如, 烷基可以含有聚乙二醇和聚丙二醇部分)。

更优选的是, R1 是一个含有大约 12 ~ 22 个碳原子的烷基; R2 从 H 或含有大约 1 ~ 22 个碳原子的烷基中选择; R3 和 R4 从氢、含有大约 1 ~ 3 个碳原子烷基中选取; X 则如前所述。

最优选的是, R1 是一个含有大约 12 ~ 22 个碳原子的烷基; R2、R3 和 R4 从氢、含有大约 1 ~ 3 个碳原子烷基中选择; X 则如前所述。

作为一个替代的办法, 其它有用的阳离子乳化剂包括氨基酰胺, 其中上述的结构中 R1 替换为 R5CONH-(CH₂)_n-, 其中 R5 是含有大约 12 ~ 22

个碳原子的烷基， n 是大约2~6的一个整数，优选的是大约2~4的一个整数，更优选的是大约2~3的一个整数。非限制性的这些阳离子乳化剂包括硬脂酰胺基丙基 PG-二甲基氯化铵磷酸盐(PG-dimonium chloride phosphate)，二十二烷酰胺基丙基 PG-二甲基氯化铵，硬脂酰胺基丙基乙基二甲基铵乙硫酸盐(ethosulfate)，硬脂酰胺基丙基二甲基(十四烷基乙酸)氯化铵，硬脂酰胺基丙基二甲基 cetearyl 基甲苯磺酸铵，硬脂酰胺基丙基二甲基氯化铵、硬脂酰胺基丙基二甲基乳酸铵以及它们的混合物。尤其优选二十二烷酰胺基丙基 PG-二甲基氯化铵。

非限制性的季铵盐阳离子乳化剂 几个例子可以是：从由十六烷基氯化铵、十六烷基溴化铵、十二烷基氯化铵、十二烷基溴化铵、硬脂基氯化铵、硬脂基溴化铵、十六烷基二甲基氯化铵、十六烷基二甲基溴化铵、十二烷基二甲基氯化铵、十二烷基二甲基溴化铵、硬脂基二甲基氯化铵、硬脂基二甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、硬脂基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基溴化铵、十二烷基二甲基氯化铵、硬脂基二甲基十六烷基二动物脂二甲基氯化铵、双十六烷基氯化铵、双十六烷基溴化铵、双十二烷基氯化铵、双十二烷基溴化铵、双硬脂基氯化铵、双硬脂基溴化铵、双十六烷基甲基氯化铵、双十六烷基甲基溴化铵、双十二烷基甲基氯化铵、双十二烷基甲基溴化铵、二硬脂基甲基氯化铵、二硬脂基甲基溴化铵以及它们的混合物构成的集合中选择的那些例子。其它的季铵盐包括那些其中 C12-C30 烷基碳链是由动物脂脂肪酸或椰子脂肪酸衍生的。其中“动物脂”一词是指一个由通常含 C16 ~ C18 范围内的烷基的混合物的动物脂肪酸衍生的烷基（通常是加氢的动物脂肪酸），而“椰子”一词是指由通常含 C12 ~ C14 的烷基混合物的椰子脂肪酸衍生的一个烷基。由这些动物脂和椰子得到的几个季铵盐的例子包括二动物脂二甲基氯化铵，二动物脂二甲基甲基硫酸铵、二（加氢动物脂）二甲基氯化铵、二（加氢动物脂）二甲基醋酸铵、二动物脂二甲基磷酸铵、二动物脂二甲基硝酸铵、二（椰子烷基）二甲基氯化铵、二（椰子烷基）二甲基溴化铵、动物脂氯化铵、椰子基氯化铵、硬脂酰胺基丙基 PG-二甲基氯化铵磷酸盐、硬脂酰胺基丙基

乙基二甲基铵乙硫酸盐、硬脂酰胺基丙基二甲基(十四烷基乙酸)氯化铵,硬脂酰胺基丙基二甲基 ceteary 基甲苯磺酸铵、硬脂酰胺基丙基二甲基氯化铵、硬脂酰胺基丙基二甲基乳酸铵以及它们的混合物构成的集合中选择。具有带酯键的烷基的季铵化合物的例子是二动物脂基氧乙基二甲基氯化铵。

更优选的阳离子表面活性剂可以从由二十二烷酰胺基丙基 PG-二甲基氯化铵、双十二烷基二甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、双十四烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、硬脂酰胺基丙基磷酸 PG-二甲基氯化铵、硬脂酰胺基丙基乙基二甲基铵乙硫酸盐、硬脂酰胺基丙基二甲基(十四烷基乙酸)氯化铵,硬脂酰胺基丙基二甲基 ceteary 基甲苯磺酸铵、硬脂酰胺基丙基二甲基氯化铵、硬脂酰胺基丙基二甲基乳酸铵以及它们的混合物构成的集合中选择。

最优的阳离子表面活性剂可以从由二十二烷酰胺基丙基 PG-二甲基氯化铵、双十二烷基二甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、双十四烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基氯化铵及其混合物构成的集合中选择。

各种阴离子表面活性剂都适用于本发明。见 Laughlin 等人的美国专利 3929678 (1975 年 12 月 30 日授权)该专利内容已全部列入本文供参考。阴离子表面活性剂的非限制性实例包括烷酰基羟乙磺酸盐和烷基硫酸盐与烷基醚硫酸盐。一般烷酰基羟乙磺酸盐可以式 $\text{RCO-OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 表示,其中 R 是约 10—约 30 个碳原子的烷基或链烯基, M 是水溶性阳离子,如铵、钠、钾及三乙醇胺。这些羟乙磺酸盐的非限制性实例包括选自椰子酰基羟乙磺酸铵、椰子酰基羟乙磺酸钠、月桂酰基羟乙磺酸钠、硬脂酰基羟乙磺酸钠及它们的混合物的烷酰基羟乙磺酸盐。

烷基硫酸盐和烷基醚硫酸盐通常可用式 ROSO_3M 和 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{SO}_3\text{M}$ 表示,式中 R 是约 10 ~ 约 30 个碳原子的烷基或链烯基, x 是约 1 ~ 约 10、M 是水溶性阳离子如铵、钠、钾及三乙醇胺。另一类适用的阴离子表面活性剂是硫酸与有机物反应产物的水溶性盐,其通式为:

R_1-SO_3-M

式中 R_1 是选自含约 8 ~ 约 24, 优选约 10 ~ 约 16 个碳原子直链或支链的饱和脂族烃基, M 是阳离子。其它合成的阴离子表面活性剂还包括称为琥珀酰胺酸盐、含约 12 ~ 约 24 个碳原子的烯烃磺酸盐及 β -烷氧基链烷磺酸盐的一类。这类物质的例子是磺酸盐包括月桂基磺酸钠和月桂基磺铵。

适用于本发明的其它阴离子物质是通常含约 8 ~ 约 24 个碳原子, 优选约 10 ~ 约 20 个碳原子的脂肪酸皂(即碱金属盐, 如钠盐或钾盐)。制皂用脂肪酸可从天然来源如从植物或动物中取得的甘油酯(如棕榈油、椰子油、大豆油、蓖麻油、牛脂、猪脂等)中获得。脂肪酸也可由合成方法制得。上面引用的美国专利 4557853 已对皂类作了较详细的说明。

两性和两性离子表面活性剂也可用于本发明。能用于本发明组合物的两性和两性离子表面活性剂实例包括那些可概括地称为脂族仲胺和叔胺的衍生物, 其中脂基可以是直链或支链, 且其中一个脂族取代基含约 8 ~ 约 22 个碳原子(优选 C8 ~ C18), 一个含阴离子水溶性基团, 如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。其实例是烷基亚氨基乙酸盐及通式为 $RN[(CH_2)_mCO_2M]_2$ 与 $RNH(CH_2)_mCO_2M$ 的亚氨基二链烷酸盐与氨基链烷酸盐, 其中 m 是 1 ~ 4, R 是 C8 ~ C22 烷基或链烯基, M 是氢、碱金属、碱土金属、铵或烷醇铵。咪唑啉鎓与铵的衍生物也包括在内。适用的两性表面活性剂的具体实例包括十二烷基一氨基丙酸钠, 3-十二烷基氨基丙烷磺酸钠、3-十二烷基氨基丙烷磺酸钠、N-烷基氨基乙磺酸, 如根据美国专利 2658072 提出的十二烷基胺与羟乙磺酸钠反应制得的 N-烷基氨基乙磺酸, 该专利内容已全部列入本文供参考; N-高级烷基天冬氨酸如根据美国专利 2438091 制造的, 其内容已全部列入本文供参考, 以及如美国专利 2528378 中所述的以商名“Miranol”销售的产品, 该专利内容已全部列入本文供参考。其它适用的两性表面活性剂包括磷酸盐, 如椰子酰胺基丙基 PG-二甲基氯化铵磷酸盐(如从 Mona 公司商购的 Monaquat PTC)。

也适用于本发明的两性或两性离子表面活性剂是甜菜碱。甜菜碱的实

例包括高级烷基甜菜碱如椰子基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二甲基 α -羧乙基甜菜碱、鲸蜡基二甲基羧甲基甜菜碱、鲸蜡基二甲基甜菜碱（从 Lonza 公司购买的 Lonzaine 16SP）、月桂基双-（2-羟乙基）羧甲基甜菜碱、硬脂基双-（2-羟丙基）羧甲基甜菜碱、油基二甲基 γ -羧丙基甜菜碱、月桂基双（2-羟丙基） α -羧乙基甜菜碱、椰子基二甲基磺基丙基甜菜碱、硬脂基二甲基磺基丙基甜菜碱、月桂基二甲基磺基乙基甜菜碱、月桂基双（2-羟乙基）磺基丙基甜菜碱以及酰胺基甜菜碱与酰胺基磺基甜菜碱（其中 $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3$ 基团连接到甜菜碱的氮原子上）、油基甜菜碱（从 Henkel 公司购买的两性 Velvetex OLB-50）以及椰子酰胺基丙基甜菜碱（从 Henkel 公司购买的 Velvetex BK-35 和 BA-35）。

其它适用的两性和两性离子表面活性剂包括磺基甜菜碱(sultaine)和羟基磺基甜菜碱，如椰子酰胺基丙基羟基磺基甜菜碱（从 Rhone-Poulenc 公司购买的 Miratain CBS）及对应于式 $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 的链烷酰基 N-甲基甘氨酸盐，其中 R 是约 10 ~ 约 20 个碳原子的烷基或链烯基，M 是水溶性阳离子，如铵、钠、钾和三烷醇胺（如三乙醇胺），优选的实例是月桂酰基 N-甲基甘氨酸钠。

增稠剂

本发明组合物包含约 0.1 % 至约 5 %，更优选约 0.1 % 至约 5 %，最优选约 0.25 % 至约 2 % 的增稠剂。

增稠剂的非限制性实例包括那些选自羧酸聚合物、交联的聚丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酰胺聚合物、多糖、树胶、乙烯基醚/马来酸酐共聚物、交联的聚（N-乙烯基吡咯烷酮）以及它们的混合物。优选的增稠剂选自羧酸聚合物、交联的聚丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酰胺聚合物及其混合物。更优选的增稠剂选自交联的聚丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酰胺聚合物及其混合物。见 Klein 等人的美国专利 4387107，（1983 年 6 月 7 日授权），及 R. Y. Lochhead 和 W. R. Fron 编的“化妆品用聚合物和增稠剂大全”中化妆品与盥洗用品，第 108 卷，95 ~ 135 页（1993 年 5 月公布），文中列出了各种增稠剂或胶凝剂，该全部内容已列入本文供参考。

羧酸聚合物

这些聚合物是含一种或多种来自丙烯酸、取代丙烯酸及这些丙烯酸和取代丙烯酸的盐和酯衍生的单体的交联化合物，其中交联剂含两个或两个以上碳—碳双键并衍生自多元醇。优选的羧酸聚合物是两类普通型的聚合物，第一类聚合物是丙烯酸单体或其衍生物（如丙烯酸的二个位和三个位碳上有独立地选自 C1 ~ C4 烷基、-CN、-COOH 及它们混合物的取代基）的交联均聚物。第二类聚合物是选自丙烯酸单体或其衍生物（如上句所述的）、短链醇（即 C1 ~ C4）丙烯酸酯单体或其衍生物（如其中酯的丙烯酸部分的二个位和三个位碳上有独立地选自 C1 ~ C4 烷基、-CN、-COOH 及它们混合物的取代基）以及它们混合物的第一种单体，与长链醇（即 C8 ~ C40）丙烯酸酯单体或其衍生物（如酯的丙烯酸部分的二个位和三个位碳原子上有独立地选自 C1 ~ C4 烷基、-CN、-COOH 及它们混合物的取代基）的第二种单体的交联共聚物。这两类聚合物的混合物也适用于本发明。

第一类交联均聚物中，其单体优选的是丙烯酸，甲基丙烯酸，乙基丙烯酸，及它们的混合物，而最优选的是丙烯酸。第二类交联共聚物中，丙烯酸单体或其衍生物优选的是丙烯酸，甲基丙烯酸，乙基丙烯酸，及它们的混合物，而最优选的是丙烯酸，甲基丙烯酸，及它们的混合物。短链醇的丙烯酸酯单体或其衍生物优选的是丙烯酸 C1 ~ C4 醇酯，甲基丙烯酸 C1 ~ C4 醇酯，乙基丙烯酸 C1 ~ 4 醇酯，及它们的混合物，而最优选的是丙烯酸 C1 ~ 4 醇酯，甲基丙烯酸 C1 ~ 4 醇酯及它们的混合物。丙烯酸长链醇酯单体可选择丙烯酸酯，优选的是丙烯酸 C10 ~ C30 烷基醇酯。

这些类聚合物中的交联剂是一种多元醇的聚链烯基聚醚，它的每个分子中含有多于一个的链烯基醚基团，交联剂中的母体多元醇含有至少 3 个碳原子和至少 3 个羟基。优选的交联剂选自蔗糖的烯丙基醚和季戊四醇的烯丙基醚，以及它们的混合物。1992 年 2 月 11 日授权 Haffey 等人的 U.S. P No. 5,087,445; 1985 年 4 月 5 日授权 Huang 等人的 U.S. P No. 4,509,949; 1957 年 7 月 2 日授权 Brown 的 U.S.P No. 2,798,053 中对本发明中使用的聚合物有更详实的描述。这些内容在此均被完全引用作为参

考。再参考《CTFA 国际化妆品成分词典》，第4版，1991,12 和 80 页；其中内容在此被完全引用作为参考。

本发明所用的第一类的市售均聚物的例子包括聚羧乙烯制剂 (carbomer)，它是用蔗糖或季戊四醇的烯丙基醚交联的丙烯酸均聚物。商品化的聚羧乙烯制剂为古德里奇公司生产的 Carbopol®900 系列。本发明所用的第二类的市售共聚物的例子包括丙烯酸 C10 ~ C30 烷基酯与一种或多种单体的共聚物，这些单体可以是丙烯酸，甲基丙烯酸或它们的短链（即 C1 ~ C4 醇）酯中的一种，其中交联剂是蔗糖或季戊四醇的烯丙基醚。已知这些共聚物为丙烯酸酯/丙烯酸 C10 ~ C30 烷基酯的交联聚合物，市售的这些聚合物有古德里奇公司生产的 Carbopol®1342，Pemulen TR-1 和 Pemulen TR-2。换句话说，本发明所用的羧酸聚合物增稠剂可以选自聚羧乙烯制剂，丙烯酸酯/丙烯酸 C10 ~ C30 烷基酯的交联聚合物，以及它们的混合物。

交联聚丙烯酸酯聚合物

用作增稠剂或凝胶剂的交联聚丙烯酸酯聚合物包括阳离子型和非离子型聚合物，通常优选的是阳离子型聚合物。在 1992 年 3 月 31 日授权 Hawe 等人的 U.S. P 5,100,660；1989 年 7 月 18 日授权 Heard 的 U.S. P 4,849,484；1989 年 5 月 30 日授权 Farrar 等人的 U.S. P 4,835,206；1986 年 12 月 9 日授权 Glover 等人的 U.S. P 4,628,078；1986 年 7 月 8 日授权 Flesher 等人的 U.S. Patent 4,599,379；1987 年 7 月 15 日公开的 Farrar 等人 EP 228,868 中描述了一些本发明中使用的交联的非离子型聚丙烯酸酯聚合物和交联的阳离子型聚丙烯酸酯聚合物的例子，这些专利的内容在此被完全引用作为参考。

交联的聚丙烯酸酯聚合物是高分子物质，其特征通用结构式为： $(A)l(B)m(C)n$ ，并含有单体单元(A)l，(B)m 和(C)n，其中(A)是一种丙烯酸二烷基氨基烷基酯单体或其季铵盐或酸加成盐，(B)是一种丙烯酸二烷基氨基烷基甲基酯单体或其季铵盐或酸加成盐，(C)是一种可与(A)或(B)聚合的单体，例如带碳-碳双键或其他可聚合官能团的单体，l 为 0 或大于 0 的整数，m 为 0 或大于 0 的整数，n 为 0 或大于 0

的整数，但是其中 l 或 m ，或者它们二者，必须是 1 或大于 1。

(C) 单体可以选择任意一种普通使用的单体。这些单体的非限制性的例子包括乙烯，丙烯，丁烯，异丁烯，二十碳烯，马来酸酐，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，马来酸，丙烯醛，环己烯，乙基乙烯基醚，和甲基乙烯基醚。本发明的阳离子型聚合物中，(C) 优选的是丙烯酰胺。(A) 和 (B) 单体中的烷基部分是短链烷基，例如 $C1 \sim C8$ ，优选的是 $C1 \sim C5$ ，更优选的是 $C1 \sim C3$ ，最优选的是 $C1 \sim C2$ 。当聚合物季铵化时，优选的聚合物季铵化基团为短链烷基，即 $C1 \sim C8$ ，优选的是 $C1 \sim C5$ ，更优选的是 $C1 \sim 3$ ，最优选的是 $C1 \sim C2$ 。酸加成盐指带有质子化氨基基团的聚合物。酸加成盐可以使用卤素（如氯化物），乙酸，磷酸，硝酸，柠檬酸或其他酸来制备。

这些(A)l(B)m(C)n 聚合物也含有交联剂，该交联剂最典型的是含两个或多个不饱和官能团的物质。交联剂与聚合物单体单元反应并进入聚合物，因此在两个或多个单一聚合物链之间，或者在相同聚合物链段的两个或多个部分之间连接或形成共价键。合适的交联剂的非限制性的例子包括亚甲基双丙烯酰胺，二烯丙基二烷基卤化铵，多元醇的多链烯基聚醚，丙烯酸烯丙酯，烯氧基烷基丙烯酸酯和多官能团亚乙烯。本发明中所用的交联剂的具体例子包括亚甲基双丙烯酰胺，二-(甲基)丙烯酸乙二醇酯，二-(甲基)丙烯酰胺，氨基甲基丙烯酸酯，烯基氧乙基丙烯酸酯，烯基氧乙基甲基丙烯酸酯，烯丙基季戊四醇，三羟甲基丙烷，二烯丙基醚，烯丙基蔗糖，丁二烯，异戊二烯，二乙烯基苯，二乙烯基萘，乙基乙烯基醚，甲基乙烯基醚和丙烯酸烯丙酯。其他的交联剂包括甲醛和乙二醛。本发明中优选使用的交联剂是亚甲基二丙烯酰胺。

根据最终聚合物要求的性质，例如粘性效应，交联剂的用量可在很宽的范围内变化。不受理论上的限制，认为向这些阳离子型聚合物中加入交联剂，能提供更有效的粘性剂，而无消极属性例如电解质存在下的拉丝性和粘性破坏。当使用交联剂时，其用量占聚合物总重量的比率（基于重量/重量基准）约为 1ppm 到约 1000ppm，优选的是约为 5ppm 到约 750ppm，更优选的是约为 25ppm 到约 500ppm，更进一步优选的是约

为 100ppm 到约 500ppm，最优选的是约为 250ppm 到约 500ppm。

25℃下在一摩尔氯化钠溶液中测得的交联聚合物的特性粘度通常大于 6，优选的是在大约 8 到约 14 之间。本文中交联聚合物的分子量（重均）很高，通常认为典型的是在大约 1 百万到 3 千万之间。具体的分子量并不关键，只要聚合物保持其预定的粘性效用，更低或更高的重均分子量都是容许的。当在 20RPM 条件下，用 Brookfield RVT（Brookfield Engineering Laboratories, Inc. Stoughton, MA, USA）测量时，优选的是，去离子水中 1.0% 聚合物溶液（基于活性物）在 25℃下的粘度至少是大约 20,000 厘泊（cp），优选的是至少是大约 30,000 厘泊。

单体水溶液在引发剂（通常是氧化还原或热引发）作用下进行聚合反应，直至聚合反应终止，单体水溶液中单体的重量浓度约为 20% 到约 60%，通常约为 25% 到约 40%，通过此过程来制取这些阳离子型聚合物。交联剂也可以加入到单体溶液中进行聚合，从而进入到聚合物中。聚合反应中，起始温度通常在 0℃到 95℃之间。可以通过形成一种单体（也可以是任何加入的交联剂）水相在非水液体中的反相分散体来进行聚合反应，其中的非水液体为，如矿物油，羊毛脂，异十二烷，油醇，以及其他挥发性和非挥发性酯，醚和醇，以及类似的物质。

若无其他特殊声明，在这段描述中，所有聚合物的百分数均为摩尔百分数。当聚合物中含(C)单体时，(C)单体的摩尔分率占(A),(B)和(C)总摩尔量的 0% 到约 99%。(A)和(B)的摩尔分率可以分别是 0% 到 100%。当(C)单体为丙烯酰胺时，优选的用量约为 20% 到约 99%，更优选的是约为 50% 到约 90%。

如果单体(A)和(B)都在聚合物中，单体(A)和(B)在最终聚合物中的摩尔比优选的是大约 99:5 到约 15:85，更优选的是大约 80:20 到约 20:80。另外，在另一类聚合物中，该比例约为 5:95 到约 50:50，优选的是大约 5:95 到约 25:75。

在另一类可选择的聚合物中，比例(A):(B)约为 50:50 到约 85:15。优选的比例(A):(B)约为 60:40 到约 85:15，最优选的是约为 75:25 到约 85:15。

最优选的是聚合物中没有单体(A)时单体(B):单体(C)的比例约为 30:70 到约 70:30, 优选的是约为 40:60 到约 60:40, 最优选的是 45:55 到约 55:45。

本发明中所用的阳离子型聚合物特别优选的是通用结构式为 (A) l (B) m (C) n 的聚合物, 式中 l 为 0, (B)为甲基季铵化的甲基丙烯酸二甲基胺乙酯, (B):(C)约为 45:55 到约 55:45, 交联剂为亚甲基双丙烯酰胺。这种阳离子型聚合物的一个例子是 Allied Colloids Ltd.(Norfolk, Virginia) 出售的商标为 Salcare®SC92 的产品, 它是一种矿物油分散体(它也可包括各种助分散剂, 如 PPG-1 trideceth-6)。该聚合物是按照提出的 CTFA 名称“Polyquaternium 32(and)Mineral Oil”。

本发明中所用的其他阳离子型聚合物是那些不含丙烯酰胺或其他(C)单体的聚合物, 即 n 为 0。在这些聚合物中, (A)和(B)单体组分正如上文所述。这些不含丙烯酰胺的聚合物中, 特别优选的是那些 l 也为 0 的聚合物。在该例中, 聚合物基本上是甲基丙烯酸二烷基胺烷基酯单体或其季铵盐或酸加成盐的均聚物。这些甲基丙烯酸二烷基胺烷基酯聚合物优选的是含有上述交联剂。

本发明中所用的基本上是均聚物的阳离子聚合物, 其通用结构式为 (A) l (B) m (C) n , 其中 l 为 0, (B)为甲基季铵化的甲基丙烯酸二甲基胺乙酯, n 为 0, 交联剂为亚甲基双丙烯酰胺。这种均聚物的一个例子是 Allied Colloids Ltd.(Norfolk, VA)以商标 Salcare® SC92 出售的产品, 它是一种含约 50%的聚合物, 约 44%的矿物油和约 6%的 PPG-1 trideceth-6 助分散剂的混合物。这种聚合物最近获得了 CTFA 名称“Polyquaternium 37(and)Mineral Oil(and)PPG-1 Trideceth-6”。

聚丙烯酰胺聚合物

本发明中也可以使用聚丙烯酰胺聚合物, 特别是含被取代的支化的或无支链的聚合物的非离子型聚丙烯酰胺聚合物。这些聚合物可由各种单体形成, 这些单体包括未被取代的或被一个或两个烷基基团(优选的是 C1 到 C5)取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。优选的是, 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺单体, 其上酰胺中的氮未被取代或者被一个或两个 C1 到 C5 烷基基

团(优选的是甲基,乙基或丙基)取代,例如丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺, N-甲基丙烯酰胺, N-甲基甲基丙烯酰胺, N,N-二甲基甲基丙烯酰胺, N-异丙基丙烯酰胺, N-异丙基甲基丙烯酰胺和 N,N-二甲基丙烯酰胺。这些聚合物分子量大于约 1,000,000, 优选的是大于约 1,500,000, 最高可至约 30,000,000。这些聚丙烯酰胺聚合物中最优选的是具有 CTFA 名称 polyacrylamide 和 isoparaffin 和 laureth-7 的非离子型聚合物,是 Seppic Corporation(Fairfield,NJ)出产的商品名为 Sepigel 305 的产品。

本发明中所用的其他聚丙烯酰胺聚合物包括丙烯酰胺和由丙烯酸和取代的丙烯酸取代的丙烯酰胺的多嵌段共聚物。这种多嵌段共聚物的市售的例子包括 Lipo Chemicals, Inc., (Patterson, NJ) 出产的 Hypan SR150H, SS500V, SS500W, SSSA100H。

多糖

本发明中使用多种多糖。“多糖”意为含重复糖(即碳水化合物)单元骨架的凝胶剂。多糖凝胶剂的非限制性的例子包括纤维素,羧甲基羟乙基纤维素,醋酸丙酸羧酸纤维素,羟乙基纤维素,羟乙基乙基纤维素,羟丙基纤维素,羟丙基甲基纤维素,甲基羟乙基纤维素,微晶纤维素,硫酸纤维素钠,以及它们的混合物。本发明中还可使用烷基取代纤维素。在这些聚合物中,纤维素聚合物中的羟基基团羟烷基化(优选的是羟乙基化或羟丙基化)形成羟烷基化纤维素,该羟烷基化纤维素然后由 C10 - C30 直链或支链烷基基团通过醚键进一步改性。这些聚合物典型的是羟烷基纤维素与 C10 - C30 直链或支链醇的醚。这里所用的烷基基团可以选择硬脂基,异硬脂基,月桂基,肉豆蔻基,鲸蜡基,异鲸蜡基,椰子基(即由椰子油的醇衍生的烷基基团),棕榈基,油基,亚油基,亚麻基,蓖麻基,二十二烷基,以及它们的混合物。

烷基羟烷基纤维素醚中优选的是那些具有 CTFA 名称鲸蜡基羟乙基纤维素的原料,它是一种鲸蜡醇和羟乙基纤维素的醚。Aqualon Corporation 以商品名 Natrosol®CS Plus 出售这些原料。

其他所用的多糖包括含(1->3)连接的葡萄糖单元、而每三个糖单元就具有一个(1->6)连结的葡萄糖的线型链的硬葡聚糖,其市售的实例是

Michel Mercier Products Inc.(Mountainside,NJ)出产的 ClearogelTM CS11。

胶

本发明中使用的其他补充增稠剂凝胶剂包括主要由天然资源衍生的物质。这些凝胶剂的非限制性的例子包括阿拉伯胶, 琼脂, 藻酸铵膏化剂, 藻酸, 藻酸铵, 支链淀粉, 藻酸钙, 角叉菜胶钙, 肉碱, 角叉菜胶, 糊精, 明胶, gellan 胶, 瓜耳豆胶, 瓜耳胶羟丙基三甲基铵的氯化物 (guar hydroxypropyltrimonium chloride), 水辉石润滑脂, 透明质酸, 水化硅石, 羟丙基脱乙酸壳多糖, 羟丙基瓜耳胶, 刺梧桐树胶, 海草, 刺槐豆胶, 纳豆胶, 藻酸钾, 角叉菜胶钾, 藻酸丙二醇酯, 茵核胶, 羧甲基葡聚糖钠, 角叉菜胶钠, 黄蓍胶, 黄原胶, 以及类似的物质。

交联的乙烯基醚/马来酞酸共聚物

本发明中使用的其他凝胶剂包括烷基乙烯基醚与马来酞的交联共聚物。这些共聚物中的乙烯基醚由分子式 $R-O-CH=CH_2$ 表示, 式中 R 为 C1 - C6 的烷基基团, 优选的 R 为甲基。优选的交联剂为 C4 - C20 的二烯, 更优选的是 C6 - C16 的二烯, 最优选的是 C8 - C12 的二烯。特别优选的共聚物是用癸二烯交联, 由甲基乙烯基醚和马来酞形成, 当聚合物在 25 °C, pH=7 下稀释成 0.5% 的水溶液时, 用 Brookfield RTV Viscometer, 在 spindle #7 (10 rpm) 条件下测得的粘度为 50,000-70,000 厘泊。该共聚物具有 CTFA 名称 PVM/MA 癸二烯交联聚合物, 市售的是 International Specialty Products(Wayne NJ) 出产的 StabilezeTM 06。

交联的聚(N-乙烯基吡咯烷酮)

在 1992 年 8 月 18 日授权 Shih 等人的 U.S. P No. 5,139,770 和 1991 年 12 月 17 日授权 Shih 等人的 U.S. P No. 5,073,614 中描述了一些本发明中使用的作为补充凝胶剂和增稠剂的交联聚(N-乙烯基吡咯烷酮), 这两篇专利的内容在此被完全引用作为参考。这些凝胶剂通常含占总重量约 0.25% 到约 1% 的交联剂, 这些交联剂可选自含大约 2 到约 12 个碳原子的端基二醇的二乙烯基醚和二烯丙基醚, 含大约 2 到约 600 个单元的聚乙二醇的二乙烯基醚和二烯丙基醚, 含大约 6 到约 20 个碳原子的二烯, 二

乙烯基苯，季戊四醇的乙烯基和烯丙基醚，以及类似的物质。一般，这些凝胶剂 5% 的水溶液在 25 °C 用 Brookfield RVT Viscometer 在 Spindle #6 (10rpm) 条件下测得的粘度约为 25,000 厘泊到约 40,000 厘泊。市售的实例包括 International Specialty Products(Wayne NJ) 出产的 ACP-1120, ACP-1179 和 ACP-1180。

水

本发明组合物含约 25 % — 约 99.1 % 水，更优选含约 50 % — 约 95 %，最优选含约 60% 至约 90 % 水。配方中水的确切用量随选取的所需的和非必须的组分的范围而变化。

非必须的组分

本发明组合物可以包含宽范围的其它组分，这些其它组分应是药物上可以接受的 CTFA 化妆品成分手册（第 2 版，1992，其全部内容已列入本文供参考）对各种常用于护肤品工业、适用于本发明组合物的非限制性化妆品和药物成分已作了说明。功能性成分的非限制性实例叙述在该手册的 537 页中。这些功能性成分的实例包括磨料、吸收剂、防痤疮剂、防结块剂、消泡剂、灭菌剂、抗氧化剂、胶粘剂、生物添加剂、缓冲剂、充填剂、螯合剂、化学品添加剂、着色剂、化妆用收敛剂、化妆品用生物杀伤剂、变性剂、药物收敛剂、外用止痛药、成膜剂、芳香组分、湿润剂、乳浊剂、pH 调节剂、防腐剂、喷射剂、还原剂、皮肤增白剂、皮肤调理剂（保湿剂、多功能调理剂及遮闭剂）。

引自 CTFA 化妆品成分手册[ZZ)] 的这些辅助成分的一些非限制性实例以及适用本发明的其它材料包括下述物质：维生素及其衍生物（如生育酚、生育酚乙酸酯、视黄酸、视黄醇、视黄醇、类视色素化合物等）；使组合物具有成膜性和亲合性的聚合物（如二十碳烯与乙烯基吡咯烷酮的共聚物，从 GAF 化学公司购买的 Ganex® V — 220 是该共聚物的一个实例）；保持组合物灭菌完善性用的防腐剂；防痤疮药物（如间苯二酚、硫、水杨酸、红霉素、锌等）；包括但不限于氢醌、曲酸的皮肤增白（或变浅）剂；抗氧化剂；螯合剂；皮肤处理剂，如 α -羟基酸，如乳酸和乙醇酸；以及美学成分如芳香味、颜料、着色剂、香精油、皮肤致敏剂(sensates)、

收敛剂、皮肤舒展剂、皮肤治疗剂等，这些美学成分的非限制性实例包括泛酰醇及其衍生物（如乙基泛酰醇）、芦荟、泛酸及其衍生物、丁子香油、薄荷醇、樟脑、桉树油、丁子香酚、乳酸苄基酯、金缕梅馏出物、尿囊素、红没药醇、甘草酸二钾等；以及皮肤调理剂如公开在 Orr 等人的美国专利 4976953（1990年12月11日授权）中的丙氧基化甘油，（该专利全部内容已列入本文供参考）。

保护皮肤 UV 防止辐射的方法

本发明组合物用于给皮肤提供保护以防止 UV 辐射的侵害。为了保护皮肤，将安全而有效量的组合物施用于皮肤。“安全而有效量”是指能有效地提供本发明的益处，即保护不受 UV 辐射的侵害，而无不当的毒性、过敏或其它不期望的副作用。“保护”是指这些组合物减轻或减少达到皮肤表面的 UV 辐射量。通常施用以产生保护的组合物的最大量约为，但不限于， $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

实施例

以下实施例进一步描述和体现本发明范围内的实施方案。给出的实施例仅为说明目的而不解释为对本发明的限制，在不背离本发明精神和范围的前提下许多变动量是可能的。

实施例 I ~ II

光保护性组合物

成分	I	II
	WT. %	WT. %
甲氧基肉桂酸辛酯	6.0	6.0
氧化锌	5.0	5.0
异十六烷	4.0	4.0
甘油	3.0	6.0
聚季铵盐 37(和)矿物油(和)PPG-1-trideceth-6 ¹	2.0	0.0
聚丙烯酰(和)C13-14 异链烷烃(和)laureth-7 ²	0.0	2.25
二甲聚硅氧烷(和)二甲聚硅氧烷醇 ³	0.0	1.0
棕榈酸十六烷酯	0.0	1.0
棕榈酸异丙酯	0.0	1.0
环甲聚硅氧烷(和)二甲聚硅氧烷醇 ⁴	0.5	0.0
Steareth-21	0.9	0.45
硬脂醇	0.8	1.5
十六醇	0.8	1.5
环甲聚硅氧烷(和)二甲聚硅氧烷共聚多元醇 ⁵	0.5	0.0
苜醇	0.5	0.5
对羟苯甲酸甲酯	0.25	0.25
乙酸维生素 E	0.2	0.5
对羟苯甲酸丙酯	0.15	0.15
EDTA 二钠	0.13	0.13
DEA Oleth-3 phosphate	0.1	0.1
Steareth-2	0.1	0.05
水	适量至 100	适量至 100

1. 购自 Allied Colloids 公司的 Salcare SC95;
2. 购自 Seppic, Inc.公司的 Sepigel 305;
3. 购自道康宁公司的 Dow Corning Q2-1403;
4. 购自道康宁公司的 Dow Corning Q2-1401;
5. 购自道康宁公司的 Dow Corning Q2-3225C;

如下制备以上组合物:

将甘油、对羟苯甲酸甲酯、EDTA 二钠和水在混合容器中结合在一起制得乳液水相。然后,将异十六烷、甲氧基肉桂酸辛酯和 DEA-Oleth-3 Phosphate 在另一容器中结合在一起,并稍加热加溶 DEA-Oleth-3 Phosphate 制得锌分散体预混物。然后将氧化锌混入油相混合物中搅拌约几分钟,然后研磨该锌分散体。然后,将其余的油相成分(棕榈酸十六烷酯、棕榈酸异丙酯、steareth-21、硬脂醇、十六醇、Dow Corning Q2-3225C、乙酸维生素 E、对羟苯甲酸丙酯和 steareth-2)混入锌分散体中。

然后将水相和油相加热至 70 ~ 80 ℃,将油相缓慢加入水相,同时研磨体系以形成乳液,然后搅冷乳液。当体系达到约 60 ℃时,加入 Salcare SC95、Sepigel 305、Dow Corning Q2-1401 和 Q2-1403,再研磨产品以分散聚合物和聚硅氧烷(当存在时)。然后再搅冷体系。当产物达到约 48 ℃时加入苧醇,在约 30 ℃将产品倾入适当容器中。

这些组合物用于施于人体皮肤以提供防 UV 辐射侵害的保护。