

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 77/455

A61K 7/32 A61K 7/48

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98808606.9

[43]公开日 2000年9月27日

[11]公开号 CN 1268151A

[22]申请日 1998.7.30 [21]申请号 98808606.9

[30]优先权

[32]1997.8.1 [33]US [31]08/904,709

[86]国际申请 PCT/US98/15846 1998.7.30

[87]国际公布 WO99/06473 英 1999.2.11

[85]进入国家阶段日期 2000.2.28

[71]申请人 科尔加特·帕尔莫利弗公司

地址 美国纽约

共同申请人 陶氏康宁公司

[72]发明人 M·L·巴尔 H·蔡 A·艾斯普西托

J·福仑德里希 D·W·金

M·曼多里亚 B·莫格

L·J·派特罗夫 T·纱姆珀

M·W·斯金纳 P·J·温森提

C-M·K·吴 K·E·齐莫曼

D·J·科尔威尔

[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 任宗华

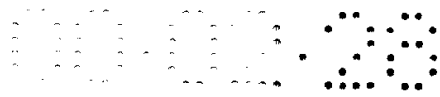
权利要求书 11 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有含硅氧烷的聚酰胺作为增稠剂的化妆品组合物

[57]摘要

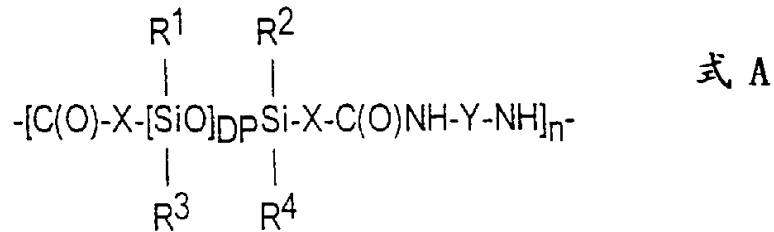
所公开的发明包含化妆品用的作为胶凝剂的含硅氧烷的聚酰胺,这种试剂的制备方法,其制剂和用其制得的化妆品制剂。这些聚酰胺的主链中含有硅氧烷基,并用于增稠含有挥发性和/或非挥发性聚硅氧烷液体的组合物。化妆品组合物可以通过加入至少一种活性成分诸如抑汗剂而制备。

ISSN 1008-4274



权利要求书

1、由式 A 表示的单元形成的含硅氧烷的聚酰胺：



其中：

- (1) n 选自 1-500，其中 n 是该聚酰胺中的单元数；
- (2) DP 是该聚酰胺的硅氧烷部分的聚合度的平均值，选自 1-700；
- (3) X 是具有 1-30 个碳的直链或支链亚烷基；
- (4) R¹-R⁴ 各自独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、硅氧烷链、和苯基，其中苯基可以可选地被选自甲基和乙基的取代基 1-3 取代；和
- (5) Y 选自具有 1-40 个碳的直链或支链亚烷基，其中：
 - (a) 该亚烷基可以可选地和另外在该亚烷基部分中含有至少下列基团之一：
 - (i) 1-3 酰胺键；
 - (ii) C5 和 C6 环烷；和
 - (iii) 可选地被独立地选自 C1-C3 烷基的取代基 1-3 取代的亚苯基；和
 - (b) 该亚烷基自身可以可选地被选自下列成员的至少一个取代基取代：
 - (i) 羟基；
 - (ii) C3-C8 环烷；
 - (iii) 独立地选自 C1-C3 烷基的 1-3 个取代基；可选地被独立地选自 C1-C3 烷基的取代基 1-3 取代的苯基；
 - (iv) C1-C3 烷基羟基；和



(v) C1-C6 烷基胺;

或者

Y 可以是 Z, 而 $Z = T(R^{20})(R^{21})(R^{22})$, 其中 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地选自直链和支链 C1-C10 亚烷基; T 选自 CR, 其中 R 选自氢、定义如 R^1 - R^4 定义的基团、和选自 N、P 和 Al 的三价原子; 和其中对于该聚酰胺的每一个单元来说, X、Y、DP 和 R^1 - R^4 的值可以相同, 也可不同。

2、如权利要求 1 所述的聚酰胺, 其中该聚酰胺中的每一个 DP 值在 15-500 范围内。

3、如权利要求 1 所述的聚酰胺, 其中该聚酰胺中的每一个 DP 值在 15-45 范围内。

4、如权利要求 1 所述的聚酰胺, 其中该聚酰胺中的 n 值在 1-100 范围内。

5、如权利要求 1 所述的聚酰胺, 其中该聚酰胺中的 n 值在 4-25 范围内。

6、如权利要求 1 所述的聚酰胺, 其中 X 具有 3-10 个碳原子。

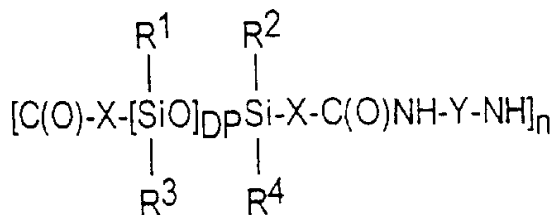
7、如权利要求 1 所述的聚酰胺, 其中 X 具有 10 个碳原子。

8、如权利要求 1 所述的聚酰胺, 其中该聚酰胺中的每个 Y 可以是相同或不同的, 并具有 2-6 个碳原子。

9、如权利要求 1 所述的聚酰胺, 其中每个 R^1 - R^4 选自甲基和乙基。

10、如权利要求 1 所述的聚酰胺, 其中每个 R^1 - R^4 是甲基。

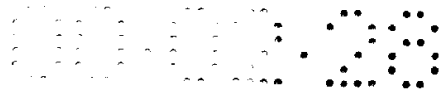
11、如权利要求 1 所述的聚酰胺, 其中该聚酰胺具有式 I 表示的结构:



式 I

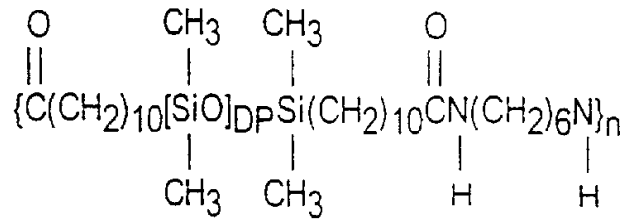
其中该聚酰胺的每个单元中的 X、Y、DP 和 R^1 - R^4 的值保持相同。

12、如权利要求 11 所述的聚酰胺, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为



甲基。

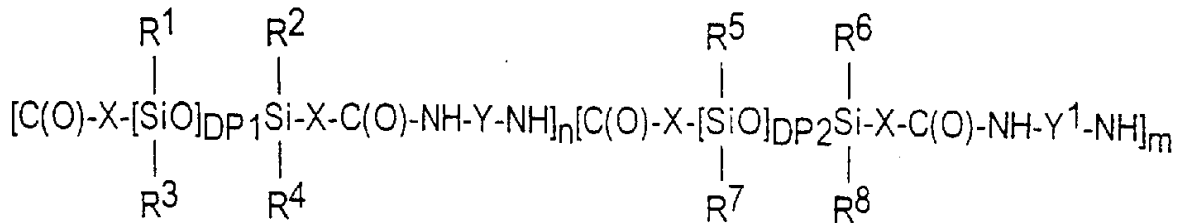
13、如权利要求 12 所述的聚酰胺，它具有以下分子式：



其中 DP = 15-500。

14、如权利要求 13 所述的聚酰胺，其中 DP = 15-45。

15、如权利要求 1 所述的聚酰胺，其中该聚酰胺包含大量如式 II 所示的硅氧烷嵌段长度：



式 II

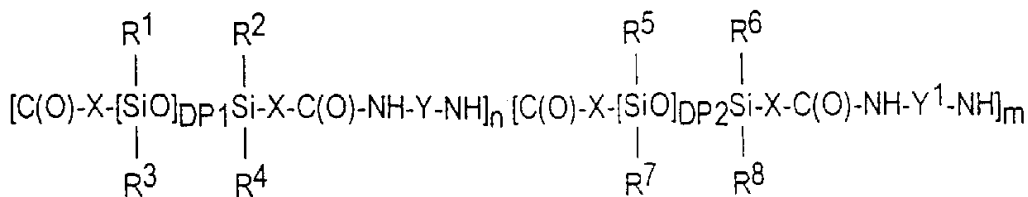
其中 DP1 和 DP2 各自独立地选自 DP 定义的组中；m 选自定义如 n 定义相同的组中，且 n 和 m 表示括在方括号中的单元的总数目，每一个单元以规则、交替、嵌段或随机顺序排列；R⁵-R⁸各自独立地选自定义如 R¹-R⁴相同定义的基团。

16、如权利要求 15 所述的聚酰胺，其中 R1-R8 各自为甲基。

17、如权利要求 15 所述的聚酰胺，其中 DP1 = DP2。

18、如权利要求 15 所述的聚酰胺，其中 R1-R8 各自为甲基且 DP1 = DP2。

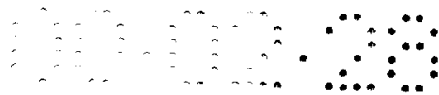
19、如权利要求 1 所述的聚酰胺，其中该聚酰胺具有式 III 所示的结构：



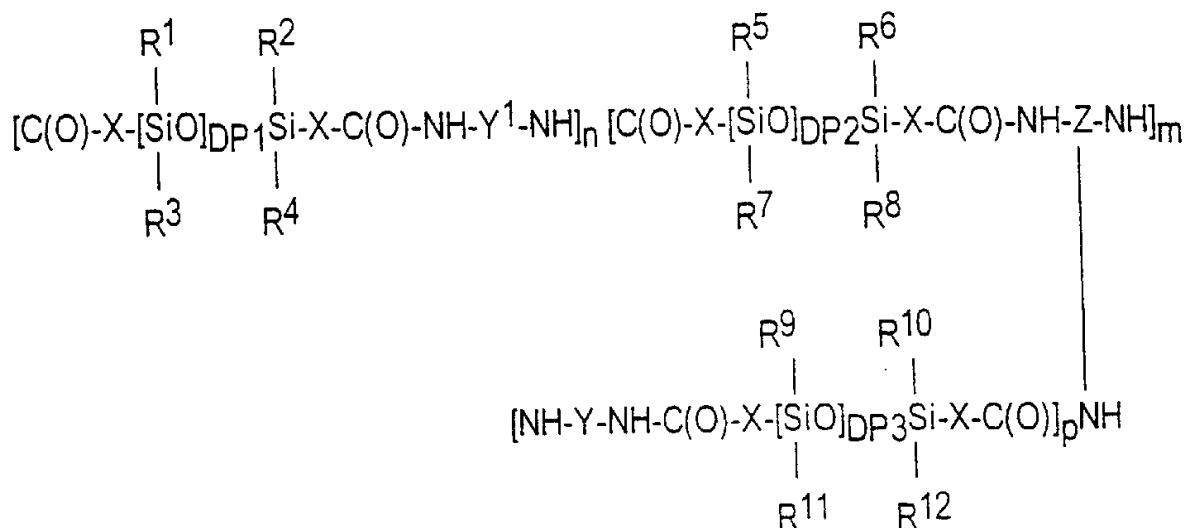
式 III

其中 Y¹选自与 Y 定义相同的基团。

20、如权利要求 19 所述的聚酰胺，其中 R¹-R⁸各自为甲基。



- 21、如权利要求 19 所述的聚酰胺，其中 $DP1 = DP2$ 。
- 22、如权利要求 20 所述的聚酰胺，其中 R^1-R^8 各自为甲基且 $DP1 = DP2$ 。
- 23、如权利要求 1 所述的聚酰胺，其中该聚酰胺具有式 IV 所示的结构：



式 IV

其中 R^9-R^{12} 各自独立地选自定义如 R^1-R^4 定义的基团； $Z = T(R^{20})(R^{21})(R^{22})$ ，其中 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地选自直链和支链 C1-C10 亚烷基；T 选自 CR，其中 R 选自氢、定义如 R^1-R^4 定义的基团和选自 N、P 和 Al 的三价原子。

- 24、如权利要求 23 所述的聚酰胺，其中 $DP1-DP3$ 各自独立地选自 15-45。
- 25、如权利要求 25 所述的聚酰胺，其中 $m = m+n+p$ 的 5-20%。
- 26、如权利要求 23 所述的聚酰胺，其中 R^1-R^{12} 各自为甲基。
- 27、如权利要求 24 所述的聚酰胺，其中 T 是 N。
- 28、如权利要求 23 所述的聚酰胺，其中 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 各自为亚乙基。
- 29、如权利要求 23 所述的聚酰胺，其中 $Z = (-CH_2CH_2)_3N$ 。
- 30、如权利要求 23 所述的聚酰胺，它具有下列结构式：



35、一种由基于组合物总重的下列组分组合制成的化妆品组合物：

(a) 一种由下列组分组合制成的基础组合物：

(i) 0.5-80 重量%的至少一种如权利要求 1 所述的含硅氧烷的聚酰胺；

(ii) 5-95 重量%的聚硅氧烷液体；和

(iii) 可选的不超过 40%重量的至少一种溶剂；和

(b) 0.1-85 重量%的至少一种选自下列成员的附加成分：

(i) 0.1-30 重量%的抑汗活性物质；

(ii) 0.5-3.0 重量%的香料；

(iii) 0.2-1.0 重量%的制菌剂；和

(iv) 0-15 重量%的表面活性剂；

(v) 有效量的防晒剂；

(vi) 有效量的驱虫剂；和

(c) 至少一种选自水和其他化妆品可接受的成分的附加成分。

36、如权利要求 35 所述的化妆品组合物，其中含硅氧烷的聚酰胺的量在 0.5-8 重量%范围内。

37、如权利要求 35 所述的化妆品组合物，其中含硅氧烷的聚酰胺的量 6-20 重量%范围内。

38、如权利要求 35 所述的化妆品组合物，其中聚硅氧烷液体选自挥发性聚硅氧烷、非挥发性聚硅氧烷和前述任何一种的混合物。

39、如权利要求 38 所述的化妆品组合物，其中聚硅氧烷液体选自二甲基硅油，苯基三甲基硅氧烷，和在环中具有 4-6 个硅氧烷单元、可选地被 C1-C6 烷基或苯基取代的环硅氧烷。

40、如权利要求 32 所述的化妆品组合物，其中美容活性物质是选自以下成员的抑汗剂：水合氯化铝、氯化铝、水合倍半氯化铝、碱式氯化氧锆、铝-锆甘氨酸络合物、水合氯化铝 PG 络合物、水合氯化铝 PEG 络合物、水合二氯化铝 PG 络合物、和水合二氯化铝 PEG 络合物、水合硝酸铝及其与碱式氯化氧锆和碱式硝酸锆的混合物、



和氯化铝-亚锡水合物。

41、如权利要求 35 所述的化妆品组合物，其中制菌剂选自 2-氨基-2-甲基-1-丙醇（AMP），溴化十六烷基三甲基铵，氯化十六烷基吡啶鎓，2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚，N-(4-氯苯基)-N'-(3,4-二氯苯基)脲和锌盐。

42、如权利要求 35 所述的化妆品组合物，它用下列组分制备，其中所有组分的量均为基于该组合物总重的重量百分数：

油相（50-70%）

含硅氧烷的聚酰胺	0.5-8.0%
聚硅氧烷液体	20-60%
化妆品添加剂和/或溶剂	0-20%
表面活性剂	0-10%
香料	0-3%

极性相（50-30%）

水（和/或水混溶性溶剂）	5-40%
抑汗活性物质	10-25%
表面活性剂	0-5%。

43、如权利要求 42 所述的化妆品组合物，它用下列组分制备：

油相（50-70%）

含硅氧烷的聚酰胺	2-6%
聚硅氧烷液体	35-45%
化妆品添加剂和/或溶剂	7-15%
表面活性剂	3-7%
香料	1-2%

极性相（50-30%）

水（和/或水混溶性溶剂）	15-25%
抑汗活性物质	15-25%
表面活性剂	1-2%。

44、如权利要求 35 所述的化妆品组合物，它用下列组分制备，



其中各组分的量均为基于该组合物总重的重量百分数:

油相

含硅氧烷的聚酰胺胶凝剂	6-20%
聚硅氧烷液体	10-90%
化妆品添加剂和/或溶剂	0-40%
香料, 着色剂	适量

极性相

水和/或水混溶性溶剂	10-40%
抑汗活性物质	5-30%
表面活性剂	0-10%
总量	100

45、如权利要求 44 所述的组合物, 它用下列组分制备:

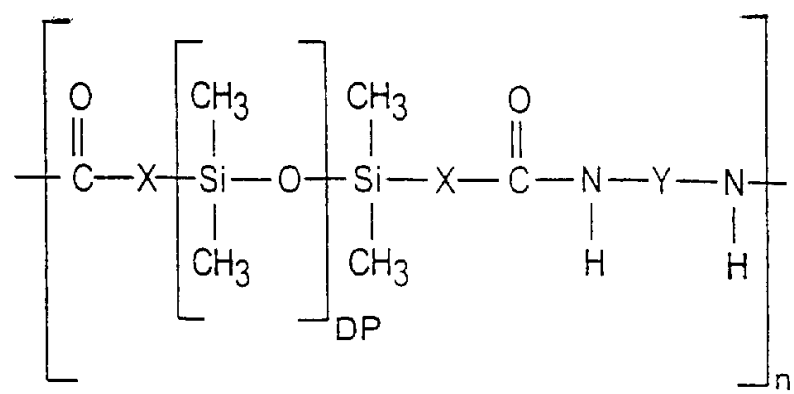
油相

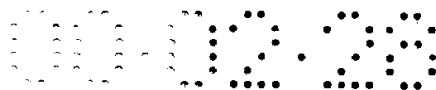
含硅氧烷的聚酰胺胶凝剂	10-15%
聚硅氧烷液体	20-50%
化妆品添加剂和/或溶剂	5-21%
香料, 着色剂	适量

极性相

水和/或水混溶性溶剂	15-25%
抑汗活性物质	15-25%
表面活性剂	0.5-3%
总量	100

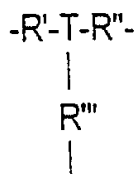
46、一种包括至少一个由下式代表的重复单元的硅氧烷聚酰胺的制备方法,





其中 X 是直链或支链 C_1-C_{30} 亚烷基链；Y 是直链或支链 C_1-C_{20} 亚烷基链；DP 是 15-500 的整数；n 是 1-500 的整数；

条件是 Y 还可代表



用于提供与另一个重复单元的键，其中 R' 、 R'' 和 R''' 是直链或支链 C_1-C_{10} 烷基或亚烷基；T 为 $\equiv CH$ 、N、P 或 Al；

该方法包含将含有聚硅氧烷二酸、二酯、二酸酐或二酰氯、和有机聚胺的紧密反应混合物在 $100^\circ C$ 以上加热，从反应混合物中除去水，之后从该反应混合物中回收并分离出硅氧烷聚酰胺；

聚硅氧烷二酸是式 $Y'(CH_2)_nSiR_2O(R_2SiO)_mR_2Si(CH_2)_nY'$ 的有机硅聚合物，其中 R 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、苯基、和被 1-3 个甲基或乙基取代的苯基； Y' 是 $-CO_2H$ ；n' 是 1-30 的整数；m 是 15-500 的整数。

47、按照权利要求 46 的方法，其中有机二胺具有分子式 $X-R^1-X$ ，其中 X 是 $-NH_2$ ； R^1 是具有 1-40 个碳原子的亚烷基链，或具有 1-40 个碳原子的烷基链，它被 C_1-C_4 烷基、苯基、羟基、羧基或氨基取代。

48、按照权利要求 47 的方法，其中有机聚胺选自六亚甲基二胺，乙二胺，哌嗪 (piperazine)，苯二胺，十亚甲基二胺，二甲苯二胺，和聚乙二醇二胺。

49、按照权利要求 46 的方法，其中聚硅氧烷二酸用以下方法制备，该方法包含：末端为氯化物的聚二甲基硅氧烷与含有酸保护基的不饱和羧酸反应；形成含有酸保护基的硅氢化中间产物；从该硅氢化产物中除去酸保护基以形成无保护的聚硅氧烷二酸。

50、按照权利要求 49 的方法，其中酸保护基是由不饱和羧酸与

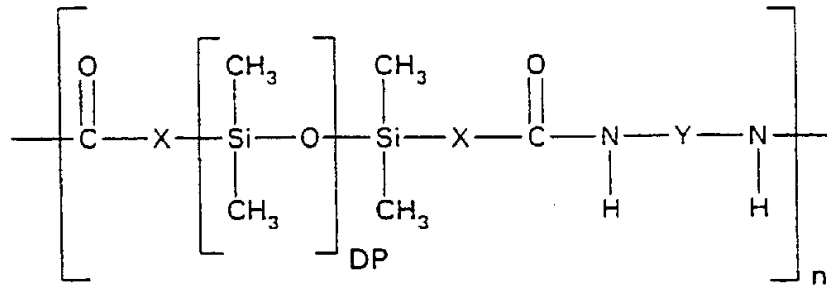


硅氧烷反应而提供的三甲代甲硅烷基 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ 。

51、按照权利要求 46 的方法制得的硅氧烷聚酰胺，其用聚二甲基硅氧烷作为标准通过凝胶渗透色谱测得的数均分子量为 4,000-200,000 道尔顿。

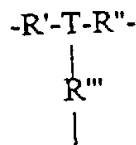
52、按照权利要求 51 的方法制得的硅氧烷聚酰胺，其用聚二甲基硅氧烷作为标准通过凝胶渗透色谱测得的数均分子量为 5,000-50,000 道尔顿。

53、一种组合物，它包含具有至少一个由下式代表的重复单元的硅氧烷聚酰胺：



其中 X 是直链或支链 C_1-C_{30} 亚烷基链；Y 是直链或支链 C_1-C_{20} 亚烷基链；DP 是 15-500 的整数；n 是 1-500 的整数；

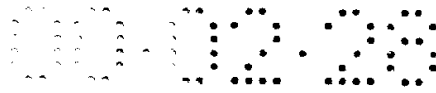
条件是 Y 还可代表



用于提供与另一个重复单元的键，其中 R'、R'' 和 R''' 是直链或支链 C_1-C_{10} 烷基或亚烷基；T 为 $\equiv\text{CH}$ 、N、P 或 Al。

54、按照权利要求 53 的组合物，其中硅氧烷聚酰胺用聚二甲基硅氧烷作为标准通过凝胶渗透色谱测得的数均分子量为 4,000-200,000 道尔顿。

55、按照权利要求 54 的组合物，其中硅氧烷聚酰胺用聚二甲基硅氧烷作为标准通过凝胶渗透色谱测得的数均分子量为 5,000-50,000 道尔顿。



说明书

含有含硅氧烷的聚酰胺作为增稠剂的化妆品组合物

发明背景

本发明涉及新的聚酰胺胶凝剂、其制备方法以及用其制得的美容剂。

尽管有许多文献已公开了聚酰胺这类化合物，但现在我们却发现了某些新的、含有硅氧烷部分的聚酰胺，并发现它们可用于制备优良的化妆品，尤其是抑汗剂和祛臭剂。

化妆品组合物（例如固体化妆品组合物，诸如凝胶、软固体或半固体（膏霜）或棒剂）由基础组合物、载体和至少一种能为该化妆品组合物提供活性的活性成分组成；其中基础组合物含有至少一种聚硅氧烷液体（例如诸如聚硅氧烷油的聚硅氧烷液体），该聚硅氧烷液体利用含硅氧烷的聚酰胺作为胶凝剂而增稠；载体中加入了美容活性物质。本发明的特定实施方案包括祛臭剂和抑汗剂组合物（及其所用的基础组合物），其中的美容活性成分是祛臭活性物质和/或抑汗活性物质。不过，本发明的实施方案并不限于这样的抑汗剂和/或祛臭剂组合物，它还涉及含有其他美容活性成分的其他化妆品组合物，诸如含有防晒剂作为活性物质的保护用组合物。

制成的化妆品的优选实施方案涉及透明的（澄清的）化妆品组合物，包括透明（澄清）的固体组合物，尤其是为棒剂或凝胶的透明（澄清）祛臭剂和/或抑汗剂组合物。尽管用所述聚酰胺制得的化妆品组合物的精选实施方案优选为澄清或透明的，但该化妆品组合物并不必需是澄清或透明的，也可以是半透明的或不透明的。

本文中所描述并在本发明中用作胶凝剂的化合物是精选的含硅氧烷的聚酰胺及其混合物。用该含硅氧烷的聚酰胺制备的优选组合物具有改善的应用和美容特性（包括降低的粘合性和粘性），并且更优选的是，具有改善的透明性/低残留性。

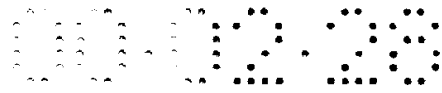


抑汗剂产品是本领域中熟知的。市场上出现的抑汗用品有多种剂型，诸如棒剂、凝胶、走珠剂、气雾剂和膏霜。一般说来，这些剂型包括活性成分在溶剂中的溶液，活性成分在非溶剂中的悬浮液，或多相分散体或乳液，其中活性成分的溶液分散在一些连续相中，或其中溶解的活性成分构成连续相。

在上面所提到的剂型中，走珠剂是液体型组合物中的一个实例，棒剂是固型组合物中的一个实例，而凝胶是一种增稠了的型式，它可以是固体，也可以不是固体（例如在有些环境下凝胶可以流动）。在棒剂中，制成的产品可以在包装外在延长的时间内保持其形状（考虑到因溶剂蒸发导致有些收缩），而凝胶不能象这样保持其形状，基于这一点可将棒剂与凝胶区分开。可以通过调整胶凝剂或增稠剂诸如膨润土、煅制二氧化硅、聚乙烯、硬脂醇或蓖麻蜡等的量来形成凝胶或棒剂。

凝胶、糊剂和膏霜（它们也称作软固体或半固体）可以适当地包装在具有棒状外观的容器中，但是通过该包装顶表面上的孔（例如狭孔或管孔）施用。这些产品被叫做软棒剂或“光滑剂”。下文将这些产品均归属称为“凝胶”。有关参考文献可见 Kasat 的美国专利 No. 5,102,656、Orr 的美国专利 No. 5,069,897 和 Shin 的美国专利 No. 4,937,069，上述每项专利中都公开了这样的凝胶，包括其物理特性诸如粘度和硬度。这三项美国专利的内容均完全结合在此作为参考。

在 Kasat 的美国专利 No. 5,102,656 中描述了可以通过孔施用的典型组合物。该公开的组合物是一种奶油色的多相无水抑汗剂产品，它含有以重量百分数计，占该组合物总重 30% - 70% 的挥发性聚硅氧烷作为载体，还含有 7% - 30% 的适当胶凝剂和约 12% - 30% 的生理学上可接受的抑汗剂。该专利中公开：胶凝剂可以是许多物质中的任何一种，包括例如氢化植物油、氢化蓖麻油、具有 14-36 个碳原子的脂肪酸、蜂蜡、石蜡、具有 14-24 个碳原子的脂肪醇、聚乙烯等等。

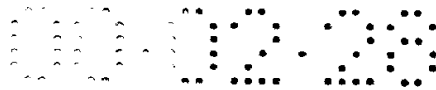


最近，人们正积极开发澄清或半透明的抑汗棒剂和凝胶。已公开了实质由存在于多元醇醚形剂中的活性抑汗物质的溶液并通过二亚苄基单山梨醇缩醛凝胶化而组成的澄清或半透明棒剂。由于胶凝剂在酸性环境中的固有不稳定性，还由于常规活性抑汗物质是酸性的，因此大量工作是牵涉寻找合适的稳定剂或缓冲剂以防止或减慢酸对该缩醛胶凝剂的侵蚀。这一工作还未完全获得成功。另外，这些含有缩醛胶凝剂并包括溶解的活性抑汗物质的澄清或半透明抑汗棒剂具有内在的发粘的缺点。因此，与这些含有缩醛胶凝剂的澄清或半透明抑汗棒剂有关的开发工作还集中于寻找合适的用于该剂型的抗粘剂。然而，由于胶凝剂的酸解在水溶液中发生得更迅速，这迫使配方师在制剂中避免使用水。这严重限制了配方师开发同时具有化学稳定性、光学澄清性、低粘性、低残留和可接受的应用美学性能的美容用精美制剂的能力。

澄清或半透明抑汗凝胶（从具有棒状外观的容器中施用）已上市销售，它由粘性高内相乳剂组成。这些凝胶显示出一些优于上面所提到的缩醛基澄清棒剂的优点，表现在选择制剂成分时限制较少（例如可以使用水），并常常显著降低了粘性。但是这些乳剂存在多种缺点，包括经常需要使用乙醇来达到所需美学效果。与这些乳剂有关的文献参见 Soldati 的美国专利 No. 4,673,570 和 PCT（国际申请）公开 W0 92/05767。

Wells 等的美国专利 No. 5,120,531 公开了洗除式头发调理剂和定型组合物，它提供凝胶网状增稠的载体用于定型聚合物和溶剂。该专利公开了多种作为调理剂的硅氧烷，包括带有附着在硅上的季铵取代的基团的聚二有机硅氧烷，和带有与聚硅氧烷键合的取代基的聚二有机硅氧烷，这些取代基是氨基取代的烃基。

美国专利 5,500,209 的内容完全结合在此作为参考，它公开了一种凝胶或棒剂，其包括活性祛臭和/或抑汗成分、聚酰胺胶凝剂和该聚酰胺胶凝剂的溶剂，该凝胶或棒剂组合物可以是澄清或半透明的。此专利中公开：聚酰胺胶凝剂在高的温度下溶于化妆品上可接



受的溶剂，并在冷却后固化（凝胶）；可接受的溶剂包括各种醇，包括各种二醇。尽管在上述专利中公开的含有聚酰胺的棒剂或凝胶含有与该组合物的稳定性有关的所期性能，但（特别是在酸性抑汗活性物质的存在下，和在提供澄清或半透明凝胶或棒剂组合物时）这样的配方可能在应用于皮肤上时及之后产生粘合性和粘性。

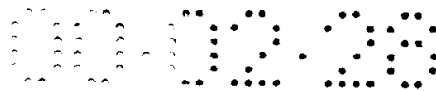
针对该与利用聚酰胺胶凝剂的化妆品组合物有关的粘合性和粘性问题，1995年4月21日申请的美国专利申请第08/426,672号公开了使用特定溶剂系统用于含有抑汗活性物质和聚酰胺胶凝剂的固体组合物，该专利申请的内容完全结合在此作为参考。该溶剂系统不含二醇，而含有非离子表面活性剂和极性溶剂。水是该极性溶剂，并与非离子表面活性剂一起作为该抑汗活性物质的分散介质，其中用足量的水来得到该抑汗活性物质的澄清或半透明溶液/乳液。

降低例如抑汗制剂的粘合性的典型技术是加入环甲基硅酮（四、五-或六环二甲基-硅氧烷或其混合物）。环甲基硅酮是一种粘度非常低的液体，它能提供优良的润滑性且不会在皮肤和/或衣服上留下色斑。已将50重量%以上的环甲基硅酮加入到固体棒状抑汗制剂中，例如利用蜡固化剂。但是，环甲基硅酮是美国专利5,500,209中描述的、作为胶凝剂的含二聚物的聚酰胺的非溶剂。另外，只有有限数量的环甲基硅酮能加入到利用这种聚酰胺胶凝剂凝胶化的固体组合物中，而不会破坏该胶凝组合物的透明性。超过这一点，该胶凝组合物就变混浊，这是由于该聚酰胺过量结晶或环甲基硅酮在该混合物中的不混溶性造成的。

Choi等的美国专利No. 5,243,010公开了具有侧甲硅烷基的芳族聚酰胺树脂。

Lucarelli等的美国专利No. 5,272,241公开了用于个人护理和塑料工业的有机官能硅氧烷，该硅氧烷是氨基酸官能化的聚硅氧烷。

1997年1月24日提交并转让给Mennen公司的美国专利申请第08/790,351号主要描述了聚酰胺作为化妆品组合物用胶凝剂的用



途。

尽管有前述的这些情况,但是仍然需要改善的含硅氧烷的聚酰胺胶凝剂和用其制备的化妆品组合物,尤其是当用聚酰胺制备的基础组合物能形成具有改善的透明性的化妆品时。另外,还希望能提供这样的基础组合物:它是利用这种胶凝剂增稠的,是透明和澄清的,并能根据该组合物中含有的增稠剂的量形成具有不同牢固度的产品,诸如从膏霜到棒剂。

因此,本发明的一个目的是提供一种基础组合物,其中可掺入美容活性物质以形成化妆品组合物例如抑汗剂和/或祛臭剂,其中该基础组合物利用所选含硅氧烷的聚酰胺胶凝剂增稠。

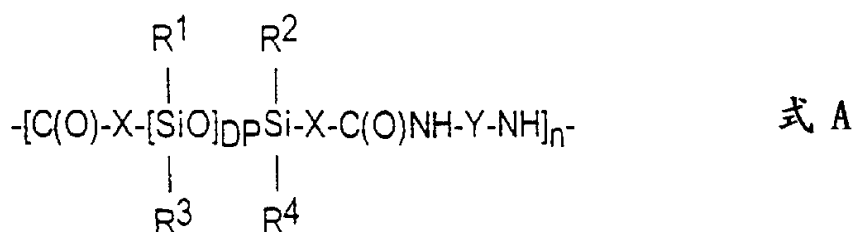
本发明的另一个目的是提供一种基础组合物,它能显示出改善的美学性能诸如透明性,并优选在应用和干燥后不留下可见(白色)残余。

本发明的总体目的是提供能用作胶凝剂以增稠化妆品组合物的含硅氧烷的聚酰胺聚合物,该聚合物与挥发性和/或非挥发性聚硅氧烷液体相容。

本发明的目的还包括提供一种包含该基础组合物和美容活性物质的化妆品组合物,以及该化妆品组合物的使用方法。

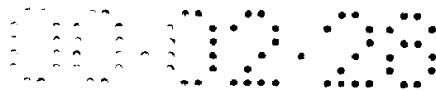
发明概述

前述目的是通过本发明实现的,本发明包含形成新的含硅氧烷的聚酰胺和利用该聚酰胺作为胶凝剂来配制化妆品组合物,诸如祛臭剂和抑汗剂。本文中描述的所选聚酰胺当用于形成化妆品组合物时,显示出优良的性能。本发明的聚酰胺是大量下式 A 代表的单元:



其中:

(1) DP 选自 1-700, 优选 15-500, 更优选 15-45。DP 代表具有集



中在指示 DP 值周围的更高或更低 DP 值的聚合物中硅氧烷单元的聚合度的平均值。

(2) n 是选自 1-500 的数, 特别是 1-100, 更特别是 4-25。

(3) X 是具有 1-30 个碳、特别是 3-10 个碳、更特别是 10 个碳的直链或支链亚烷基。

(4) Y 选自具有 1-40 个碳、特别是 1-20 个碳、更特别是 2-6 个碳、尤其是 6 个碳的直链或支链亚烷基, 其中:

(a) 该亚烷基可以可选地和另外在该亚烷基部分含有至少下列基团之一: (i) 1-3 酰胺键; (ii) C5 或 C6 环烷; 和 (iii) 可选地被独立地选自 C1-C3 烷基的取代基 1-3 取代的亚苯基; 和

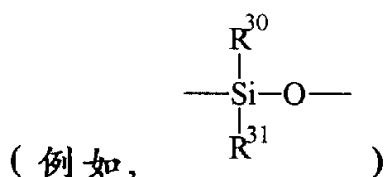
(b) 该亚烷基自身可以可选地被选自下列成员的至少一个取代基取代: (i) 羟基; (ii) C3-C8 环烷; (iii) 独立地选自 C1-C3 烷基的 1-3 个取代基; 可选地被独立地选自 C1-C3 烷基的取代基 1-3 取代的苯基; (iv) C1-C3 烷基羟基; 和 (v) C1-C6 烷基胺; 或者

$Y = Z$, 而 $Z = T(R^{20})(R^{21})(R^{22})$, 其中 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地选自直链和支链 C1-C10 亚烷基; T 选自 CR, 其中 R 选自氢、定义如 R^1 - R^4 定义的基团、和选自 N、P 和 Al 的三价原子。

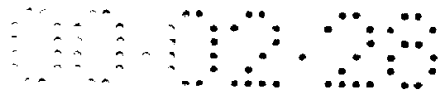
(5) R^1 - R^4 (集团“R”)各自独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、硅氧烷链、和苯基, 其中苯基可以可选地被 1-3 个选自甲基和乙基的取代基取代。更特别的是, R^1 - R^4 选自甲基和乙基, 尤其是甲基。

对于聚酰胺的每一个单元来说, X、Y、DP 和 R^1 - R^4 可以相同, 也可不同。

至于硅氧烷基, 我们想要具有下列硅氧烷单元的基团:



其中 R^{30} 和 R^{31} 各自独立地选自有机部分, 且 R^{30} 和 R^{31} 各自通过碳-硅



键与硅相连。

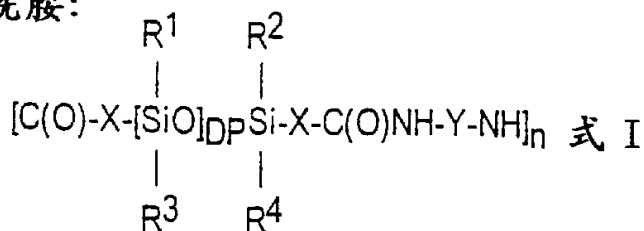
亚烷基链中的碳原子数不包括外加链节或取代基中的碳原子。而且，该聚酰胺的主链中必须有硅氧烷部分，并可选地在侧链或支链部分中具有硅氧烷部分。

如果定义的变量没有重复的变化，则式 A 代表直链均聚物。可接受的本发明的变化包括：（1）其中 DP、X、Y 和 R¹-R⁴ 的多数值发生在一个聚合物分子中的聚酰胺，其中这些单元的顺序可以是交替的、随机的或嵌段的；（2）其中有机三胺或高级胺诸如三(2-氨基乙基)胺部分地取代有机二胺从而产生支链或交联分子的聚酰胺；和（3）（1）和（2）任一项和/或直链均聚物的物理掺合物。

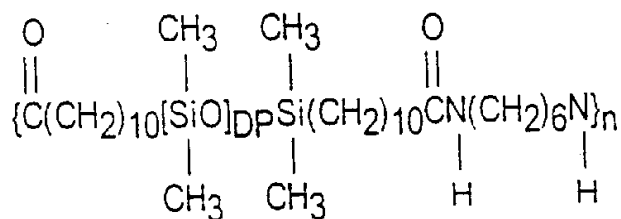
本发明的详细描述

式 A 化合物的特定实例包括以下这些：

1) 式 I 的聚酰胺：



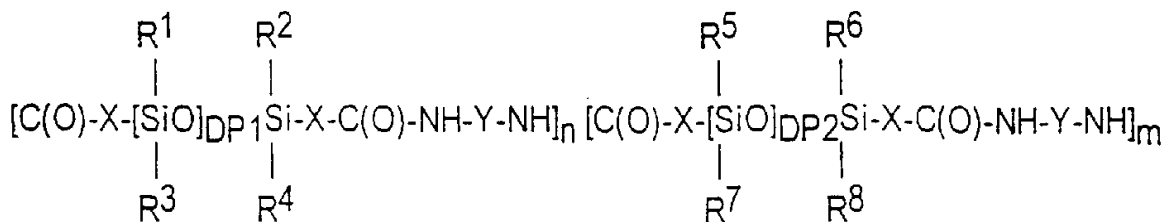
其中 X、Y、n、R¹-R⁴ 和 DP 的值如式 A 中所定义。式 I 的一个特定子式是其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 各自为甲基的化合物。优选的式 I 聚酰胺是：

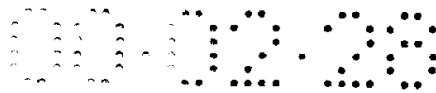


其中 DP 选自 15-500，特别是 15-45，甚至更特别是 29。

另一特定子式为其中 X、Y、DP 和 R¹-R⁴ 的值在聚合物的每一单元中保持相同的式 I 聚酰胺。

2) 如式 II 所示的含有大量硅氧烷嵌段长度的聚酰胺：

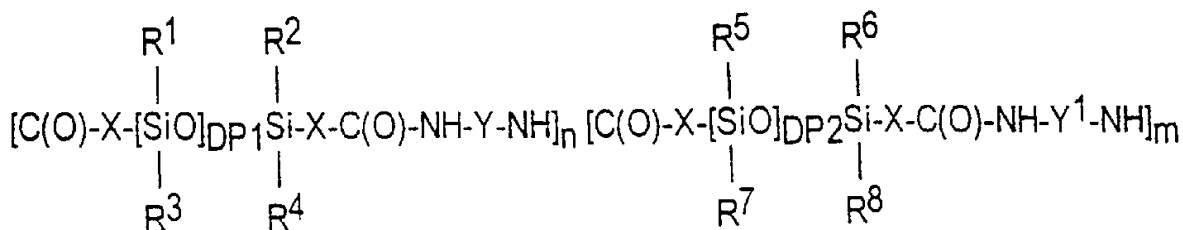




式 II

其中 X、Y、n 和 R¹-R⁴ 具有上述式 A 中所述含义；m 选自与 n 定义相同的组中，且 n 和 m 表示用方括号扩起来的单元的总数，每个单元以规则的、交替的、嵌段的或随机的顺序排列；R⁵-R⁸ 选自与 R¹-R⁴ 相同定义的基团；DP1 和 DP2 可以是相同或不同的，各自独立地选自与 DP 定义相同的组中；由 n 和 m 命名的单元可以组织构成嵌段（规则排序的）共聚物或无规共聚物。式 II 化合物的一个特定子式中，所有 R 基选自甲基。式 II 化合物的另一个特定子式中，DP1 = DP2。第三个特定子式中，所有 R 基选自甲基且 DP1 = DP2。

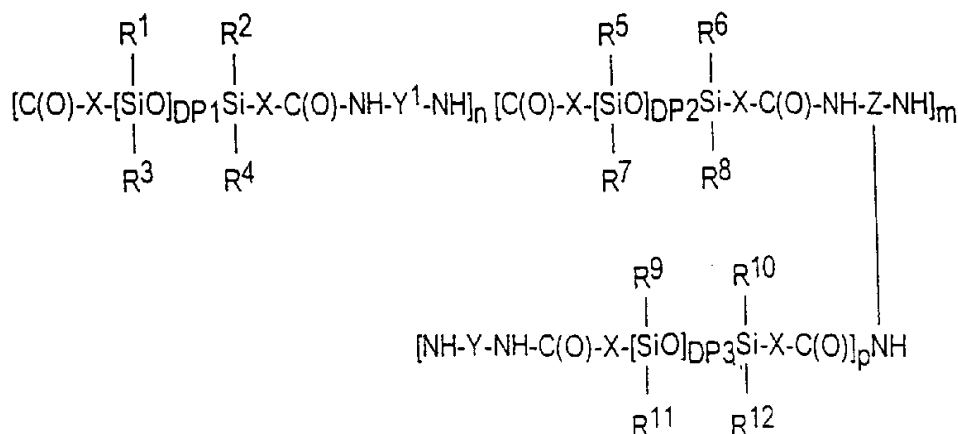
3) 如式 III 所示的由大量二胺合成的聚酰胺：

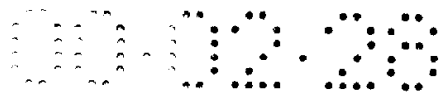


式 III

其中 X、Y、m、n 和 R¹-R⁸、DP1、DP2 具有与上述式 A 和式 II 所述的相同含义；Y¹ 独立地选自与 Y 定义相同的基团；由 n 和 m 命名的单元可以组织构成嵌段（规则排序的）共聚物或无规共聚物。式 III 化合物的一个特定子式中 DP1 = DP2。式 III 化合物的另一个特定子式中，所有 R 基选自甲基。第三个特定子式中，所有 R 基选自甲基且 DP1 = DP2。

4) 如式 IV 所示的由三官能胺合成的聚酰胺：



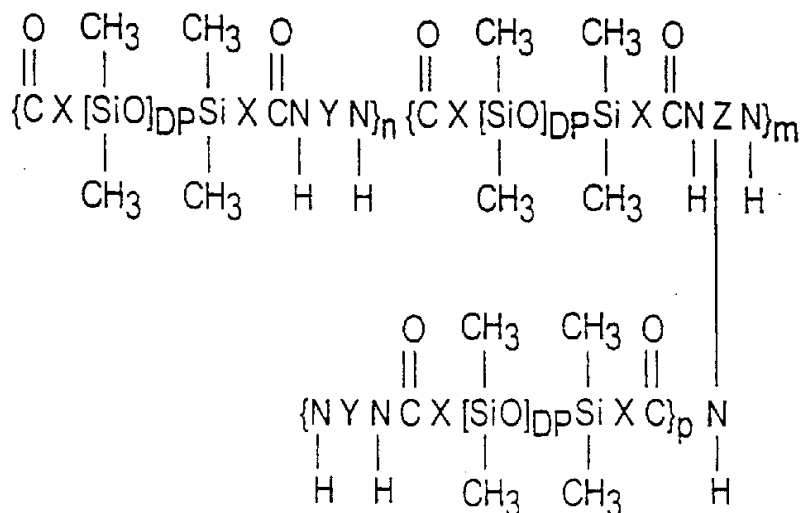


式 IV

其中 X、Y、Y¹、R¹-R⁸、m、n、DP1-DP2 具有上面所定义的共同含义；R⁹-R¹² 选自与 R¹-R⁸ 定义相同的基团；DP3 选自与 DP 定义相同的组；p 选自与 m 和 n 定义相同的组；

Z = T(R²⁰)(R²¹)(R²²), 其中 R²⁰、R²¹ 和 R²² 各自独立地选自直链和支链 C1-C10 亚烷基；T 选自 CR (其中 R 选自氢和与 R¹-R⁴ 定义相同的基团), 以及选自 N、P 和 Al 的三价原子。p 优选为 1-25, 更优选为 1-7。R¹-R¹² 优选为甲基。T 优选为 N。DP1-DP3 各自的特定值为 15-500, 更特别是 15-45。R²⁰、R²¹ 和 R²² 各自优选为亚乙基。Z 优选为 (-CH₂CH₂)₃N。

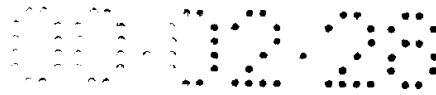
式 IV 的一组特定化合物是:



式 IV

其中 X = -(CH₂)₁₀-, Y = -(CH₂)-; DP = 15-45; m = m+n+p 的 5-20%; Z = -(CH₂CH₂)₃N。

总的来说, 含硅氧烷的聚酰胺 (1) 含有硅氧烷基和酰胺基, 以增稠含有聚硅氧烷液体 (挥发性和/或非挥发性聚硅氧烷液体) 的组合物; (2) 在室温下是不可流动的固体; 和 (3) 在 25-160℃ 的温度下溶于含有聚硅氧烷的液体, 从而在该温度范围内形成半透明或澄清溶液。

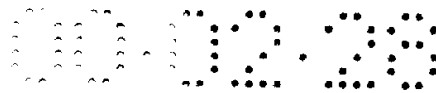


关于该含硅氧烷的聚酰胺中的硅氧烷单元,该硅氧烷单元必须在主链中,但也可以可选地存在于支链或侧链中。在主链中,该硅氧烷单元存在于上述链节中。在支链或侧链中,该硅氧烷单元可独自存在或存在于链节中。

特定的含硅氧烷的聚酰胺包括:

- (a) 其中 DP 为 15-50 的式 I 聚酰胺;
- (b) 两个或多个聚酰胺的物理掺合物,其中至少一个聚酰胺的 DP 值在 15-50 范围内,且至少一个聚酰胺的 DP 值在 30-500 范围内;
- (c) 式 II 化合物,其中 (1) $DP_1 = 15-50$, $DP_2 = 30-500$, (2) 具有 DP_1 的聚酰胺的比例为总聚酰胺重量的约 1-99 重量%,具有 DP_2 的聚酰胺的比例为约 1-99 重量%;
- (d) 由 (1) 80-99 重量%的聚酰胺,其中 $n=2-10$,尤其是 $n=3-6$,和 (2) 1-20 重量%的聚酰胺,其中 $n=5-500$,尤其是 $n=6-100$ 结合制得的式 I 的聚酰胺的物理掺合物;
- (e) 式 III 聚酰胺,其中至少 Y 和 Y' 之一含有至少一个羟基取代基;
- (f) 由至少一部分活化二酸(二酰氯、二酸酐或二酯)代替二酸而合成的式 A 聚酰胺;
- (g) 其中 $X = -(CH_2)_3-$ 的式 A 聚酰胺;
- (h) 其中 $X = -(CH_2)_{10}-$ 的式 A 聚酰胺;
- (i) 式 A 聚酰胺,其中该聚酰胺是用单官能链终止剂制得的,该单官能链终止剂选自单官能胺、单官能酸、单官能醇,包括脂肪酸、脂肪醇和脂肪胺,诸如象辛酸胺、辛醇、硬脂酸和硬脂醇。

总的来说,式 A 的聚酰胺可以通过缩合反应生产,其中二酸与二胺反应并除去水。在这种情况下,二酸含有硅氧烷基。例如,可以用末端为羧基癸基的聚二甲基硅氧烷作为二酸。应注意:其他有机二酸、二胺和单官能剂可以与该二酸和二胺联合使用以得到改良性能。还可以用二酰氯、二酸酐和二酯代替该二酸。一种方法包括利用近似等摩尔量的二胺和二酸。



优选的用于制备式 I 聚酰胺的反应方案涉及硅氧烷二酸与有机二胺的缩合反应，如下所述：

(1) 制备具有二甲基氢化物末端嵌段的聚二甲基硅氧烷，其含有适当数量的硅氧烷单元以达到所需的 DP 值。

(2) 通过与六甲基二硅氮烷反应来保护十一碳烯酸的羧酸基。

(3) 具有二甲基氢化物末端嵌段的聚二甲基硅氧烷与受保护十一碳烯酸（步骤(1)和(2)的产物）反应生成硅氧烷二酸（末端为羧基癸基的聚二甲基硅氧烷）。该反应是在铂催化剂如氯铂酸的存在下完成的，所得产物用甲醇洗涤以除去三甲代甲硅烷基保护基。

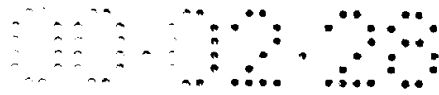
(4) 硅氧烷二酸（步骤(3)产物）与有机二胺反应生成含硅氧烷的聚酰胺。该反应可以使用诸如甲苯或二甲苯等反应溶剂。

最佳聚合物是通过 DP = 1-500、尤其是 DP = 15-45 的硅氧烷二酸与有机多官能基胺反应形成的。可以生产出分子量在 3,000-200,000 范围内的聚合物，尤其是在 5,000-50,000 范围内的那些。分子的硅氧烷部分的长度（“DP”）的最佳化涉及多种因素的平衡。具有长硅氧烷链（例如，DP > 50）的聚酰胺倾向于在环甲基硅酮中产生软性凝胶。通过降低硅氧烷单元的长度（即，选择和制备 DP < 50 的分子）可以改善胶凝剂的效率，但 DP 减小时可能会危害与环甲基硅酮的相容性。例如，用 DP = 15 的硅氧烷二酸和六亚甲基二胺反应合成的聚酰胺不会在环甲基硅酮中生成澄清的凝胶。但是，如果以不同浓度将有机润肤剂诸如 PPG-3 肉豆蔻醚或异鲸蜡醇与聚硅氧烷液体掺合，就可得到透明凝胶。因此，DP = 30 的聚合物是优选的，以使所得化妆品组合物的制剂同时具有与聚硅氧烷液体的相容性和良好的胶凝效率这两种性能。

优选的有机胺包括 (1) 直链烷基二胺，如六亚甲基二胺和乙二胺及其混合物；(2) 苯二胺；和 (3) 其他胺，诸如哌嗪 (piperazine)、十亚甲基二胺 (decamethylene)、二甲苯二胺和聚乙二醇二胺。

该方法的可接受的变化是：

(a) 改变单个硅氧烷部分的长度（硅氧烷二酸的 DP），要注意



更高的 DP 值会使聚合物与聚硅氧烷液体的相容性更好，但却会降低胶凝效率并因此使凝胶变得更软；

(b) 使反应条件最佳化以促进分子量的选定范围，例如使分子量更高。我们相信：聚合物的分子量越高，所提供凝胶的机械性能越好；这种更高的分子量分布可以通过使试剂杂质最少、使反应时间和温度最佳等措施达到。去除杂质的实例包括去除单官能杂质，诸如羧基硅氧烷中的那些。

(c) 改变所用二胺以改变所得凝胶的刚度。用取代二胺如三甲基己二胺制备的聚合物比用类似的未取代二胺（如六亚甲基二胺）制备的聚合物的胶凝效率低。我们相信：有位阻的二胺阻断了聚合物的分子间缔合作用，并因此使凝胶变软。

(d) 选择甲苯或二甲苯以外的溶剂作为反应溶剂。应当根据沸点、与水形成共沸物的能力和安全性能来选择溶剂。最佳溶剂将便于从反应容器中除去水，以得到更高分子量的产物。另一方面，可以用环甲基硅酮作为反应溶剂，以便就地直接生成凝胶系统。

(e) 用类似的活化物质如乙基二酯、二酰氯或二酸酐代替硅氧烷二酸（也叫做聚硅氧烷二酸）试剂以改善效率。

(f) 用有机三胺或高级胺代替部分有机二胺以生成支链或交联聚酰胺。

该通用反应方案的一个特定实例是使用十一碳烯酸（10-十一酸，CAS#112-38-9），二(三甲硅烷基)胺作为该十一碳烯酸上的保护基。

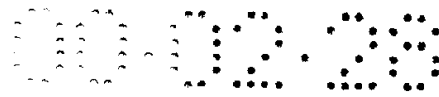
下面更具体地阐述整个方法。第一步是利用酸催化制备具有二甲基氢化物末端嵌段的聚二甲基硅氧烷聚合物。将二氢化四甲基二硅氧烷、二甲基环硅氧烷和三氟甲磺酸混合在一起并加热至 80℃，使发生平衡反应，形成具有二甲基氢末端嵌段的聚二甲基硅氧烷聚合物和二甲基环硅氧烷。在 80℃ 聚合 4 小时后，该硅氧烷利用碳酸钙或碳酸氢钠在 80℃ 下中和最少 2 小时。将中和后的聚合物过滤并分离（产物 A）。



十一碳烯酸与六甲基二硅氮烷反应,从而用三甲代甲硅烷基保护十一碳烯酸的羧酸基。将十一碳烯酸和甲苯加入烧瓶,将六甲基二硅氮烷加入加料漏斗并边混合物料边将其逐滴加入。当六甲基二硅氮烷完全加入后,将反应容器的温度升高到 110℃,使该混合物反应 4 小时。然后在 5-20mm 汞柱范围内真空下将烧瓶加热至 150℃并除去甲苯。甲苯完全除去后,用蒸馏柱来纯化受保护的十一碳烯酸。蒸馏在约 150℃和 10mm Hg 下进行。分离柱顶馏出物(产物 B)。

产物 A 与产物 B 利用任何合适的铂或铑催化剂进行氢甲硅烷基化反应。将产物 A 置于带有铂催化剂的烧瓶中,将各物质混合并加热至 80℃。关于合适的催化剂的实例,可以使用足量的二氯化铂和二乙烯基四甲基二硅氧烷的中和络合物(例如美国专利 5,175,325 中描述的),其浓度应能提供 5-15 份/百万(ppm)Pt 金属/总组合物。将产物 B 置于加料漏斗中并以可控速率滴加到产物 A 中以控制所产生的放热情况。放热的产生对于检测产物 B 的加入非常重要。产物 B 加完后,使该混合物在一定温度下再反应 1 小时。然后将该混合物真空加热至 150℃(例如在 5-20mm 汞柱范围内)以除去二甲基环硅氧烷和任何未反应的十一碳烯酸。之后,将该混合物冷却至 60℃以下并加入甲醇以脱去十一碳烯酸的保护。该反应形成具有羧酸末端嵌段的硅氧烷和三甲基甲氧基硅烷。使各物质在 60℃下反应至少 1 小时,然后将烧瓶真空加热至 150℃(例如在 5-20mm 汞柱范围内)以除去残余甲醇和三甲基甲氧基硅烷。然后分离出二羧酸官能硅氧烷(产物 C)。

产物 C 与六亚甲基二胺进行酰胺化反应。将产物 C 和甲苯置于烧瓶中并使其在室温下混合。将六亚甲基二胺加入产物 C 中并将烧瓶温度升高至 150℃。给烧瓶安装上迪安斯塔克分水器和氮清除器,以帮助去除水,从而形成酰胺键。温度达到 150℃后,使反应继续进行 3-4 小时;定期从迪安斯塔克分水器除去甲苯和水。完全反应后,从反应容器中移出仍熔融(moltlen)的产物。随着冷却,该硅氧烷聚酰胺形成澄清的刚性热塑塑料(产物 D)。



利用具有单一 DP 平均值的硅氧烷二酸（或酸衍生物）可以制备式 I 化合物。

用以下方法可以制备式 II 化合物：制备两个或多个具有二甲基氢末端嵌段的硅氧烷，然后将它们混合并转化为羧酸盐，之后再转化为具有任意顺序的聚酰胺。可选地，可以顺序加入两个（或多个）具有二甲基氢末端嵌段的硅氧烷以形成嵌段共聚物。

式 III 化合物可以按照上面的特定方法阐述部分中的描述制备，只是将二胺混合然后加入到硅氧烷二酸（或酸衍生物）中形成聚酰胺。可选地，它们可顺序加入以形成不同嵌段。

式 IV 化合物可以按照上面的特定方法阐述部分中的描述制备，只是将聚胺与二胺混合然后加入到二酸（或如上所述酸衍生物）中。

我们发现：用聚二甲基硅氧烷作为标准通过凝胶渗透色谱（GPC）测定，用数均分子量大于 4,000 道尔顿的聚酰胺胶凝剂可产生最佳胶凝作用。极高分子量（例如大于 200,000 道尔顿）的聚合物容易产生橡胶似的弹性凝胶，而这是不期望的。主要胶凝剂的分子量的最佳范围应当是 4,000-50,000 道尔顿，尤其是 5,000-50,000 道尔顿。不过我们相信，加入低浓度的这种高分子量聚合物，例如 0.5 重量%的分子量在 20,000-200,000 范围内的高分子量聚酰胺，可以得到机械性能改善的基础组合物和由其制得的化妆品组合物。

可选地，可以将该聚酰胺胶凝剂封端。封端可以利用选自以下成员的试剂来完成：C1-C20 脂族一元醇，C1-C20 脂族伯胺，可选地被选自 C1-C6 脂族基、C1-C20 脂肪酸和 C1-C20 脂族酰氯的取代基 1-3 取代的苯基伯胺。

如上所述，在本发明的基础组合物和化妆品组合物中用作增稠剂的含硅氧烷的聚酰胺含有硅氧烷单元和酰胺键。硅氧烷单元提供与聚硅氧烷液体（例如环甲基硅酮）的相容性，而酰胺键和酰胺键位置的间距与选择则可促进胶凝作用和化妆品的形成。尽管可以形成不透明以及澄清的组合物，但优选所形成的化妆品组合物是澄清的，且在聚硅氧烷液体中的硅氧烷聚合物的溶液冷却后不会留下残



余物。

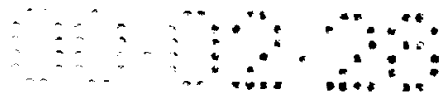
用本发明的聚酰胺和聚硅氧烷液体(包括挥发性和非挥发性聚硅氧烷液体)(可选地再加入其他溶剂和/或其他化妆品添加剂)形成的基础组合物可以利用本领域技术人员熟知的混合和加热技术进行处理,用于将它们制成凝胶、软固体和棒剂,以及制备含有各种活性成分的化妆品。

本发明的基础组合物包括(1)至少一种聚硅氧烷液体;(2)在主链中含有硅氧烷部分的含硅氧烷的聚酰胺胶凝剂,它是可溶于聚硅氧烷液体并可从在聚硅氧烷液体中由溶液形成凝胶的聚合物;和(3)可选的至少一种附加溶剂(例如,可与所选用的聚硅氧烷液体混溶的)。

聚硅氧烷液体是指化妆品组合物中常规使用的那些物质。合适的聚硅氧烷液体可以是挥发性的、非挥发性的或二者的混合物。这些包括称之为二甲硅油的直链硅氧烷,含有芳香取代基的直链硅氧烷如苯基三甲基硅氧烷(trimethicone),和在环中具有4-6个硅氧烷单元、可选地被C1-C6烷基或苯基取代的各种环硅氧烷,特别是环二甲基硅氧烷如环甲基硅酮(cyclomethicones)。也可使用这些聚硅氧烷液体的混合物。上文中提到的Kasat的美国专利No. 5,102,656中描述了合适的挥发性聚硅氧烷液体。上文中提到的Orr的美国专利No. 4,853,214中公开了化妆品组合物中所用的其他已知聚硅氧烷液体的实例,它们适合用于本发明。其他特定实例包括直链挥发性聚硅氧烷液体,例如,化妆品组合物中常用的聚硅氧烷液体。

“可溶于聚硅氧烷液体”的意思是,该聚合物至少在低于聚硅氧烷液体的沸点的、升高的温度下可溶于该聚硅氧烷液体。

然后该基础组合物与至少一种活性成分(其自身可能需要另外的载体以将其加入到该基础组合物中)以及其他可选的成分诸如香料、润肤剂(尤其是可与聚硅氧烷混溶的润肤剂)、着色剂、填料、抗菌剂(抗微生物剂)和本领域技术人员熟知的配制这种产品用的



其他常规成分混合，形成化妆品组合物。

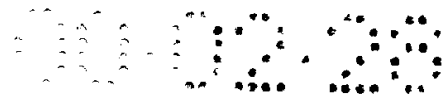
本发明的化妆品组合物包括至少一种聚硅氧烷液体和含有硅氧烷的聚合物以及至少一种以足以使该组合物具有一定功用的量加入其中的美容活性物质。这种活性物包括但不限于香料、防晒剂、抑汗剂、祛臭剂和抗菌剂（抗微生物剂）。例如，当该组合物是一种用于皮肤防晒的组合物时，在该组合物中应提供足量的防晒剂，以便将其施用于皮肤上时，它能保护皮肤免受阳光的伤害（例如，免受阳光的紫外线伤害）。

本发明组合物也可用于形成具有多相系统的澄清的抑汗剂组合物，这些多相系统具有极性相（例如水）（包括抑汗活性物质）和油相（包括聚硅氧烷液体和硅氧烷聚合物）。为了提供澄清的多相系统，非常希望油相和极性相的屈光指数是相匹配的，正如本领域中的常规做法那样。

本发明的基础和化妆品组合物可以容易地利用本领域技术人员熟知的方法制备，诸如利用已知的混合法。用下述方法可以制备本发明的基础组合物：在升高的温度下将各种组分混合（即，加热和混合各种组分），然后将其冷却以形成胶凝（固化）组合物，例如凝胶或棒剂。至于化妆品组合物，可以利用本领域技术人员熟知的技术在制备过程中不时加入其他成分。期望的是，在混合的相当后期阶段将任何挥发性组分（诸如香料）加入该混合物，以限制该挥发性组分的挥发。

通常，将溶剂和增稠剂（例如，聚酰胺胶凝剂）混合并加热以使该增稠剂完全溶于该溶剂。增稠剂完全溶解后，可以加入活性成分（例如，抑汗活性物质，例如以干燥形式或作为溶液的一部分）并进行混合。持续混合，同时冷却，然后加入例如着色剂和香料。之后，将仍然为液体的所得组合物倒入容器例如成品包装中，并使其固化，成为常规棒剂和凝胶组合物。

以下是本发明的典型和非限制性实施例。例如，可以在升高的温度下（例如不超过 160℃）将含硅氧烷的聚酰胺聚合物溶于聚硅氧烷



液体以形成溶液，然后进行冷却以形成凝胶。优选该溶液不加热太长时间或在太高温下加热，因为这种不利操作会导致该凝胶染色（而不是无色）。可以将美容活性成分加入该聚硅氧烷液体和聚合物胶凝剂的溶液中并将它们混合，以使其在产品中均匀分布。

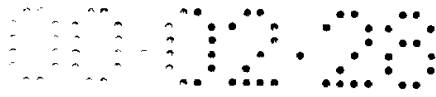
例如，可以在升高的温度下将聚硅氧烷液体和含有硅氧烷的聚合物混合，使聚合物溶于聚硅氧烷液体，然后将美容活性成分加入聚硅氧烷液体和聚合物的混合物中。随着混合物的冷却，聚合物从该混合物形成凝胶，得到预期产品。在包括水相的情况下，得到乳液。本发明的基础组合物是热可逆性凝胶；即，它们在冷却时形成凝胶，而加热时液化。

当产品为棒剂时，可以在升高的温度下将该熔融产品倒入成品容器中并使其在该容器中冷却和硬化。当产品为软固体或膏霜时，可以按照本领域中的常规做法，将该产品装入带有多孔顶面的常规成品容器中。

当本发明的化妆品组合物是棒剂形式时，可以通过将该棒从包装中旋出以暴露出该棒的末端，然后将该棒的末端在皮肤上摩擦以使棒剂物质（包括美容活性物质如抑汗活性物质）沉积在皮肤上而得到应用。当本发明的组合物是包装在具有带孔顶表面的成品容器中的凝胶组合物的形式时，凝胶可以通过孔从成品容器中挤出并通过摩擦已从容器的顶表面挤出到皮肤上的凝胶物质而应用到皮肤上。因此，在抑汗剂的情况下，皮肤上可获得活性物质以减少体臭和/或减少例如身体腋窝处的汗液。

本发明的聚酰胺可以用作含有聚硅氧烷液体的组合物中的增稠剂以形成膏霜（例如半固体或软固体）、凝胶和棒剂；因此，可以形成软的（和糊状的）或坚硬的（和硬的）组合物。产品的牢固度将取决于所用胶凝剂的量。

可以形成不同透明性和透光度的产品。如果特定化妆品组合物的所有组分都可相互溶解就可形成澄清的化妆品组合物，从而产生单相产品。澄清的化妆品组合物也可用多相组合物制备，例如乳液或



悬浮液，只要单独的各相是澄清的且各相的折光率相匹配。另外，如果内相的小滴（颗粒）尺寸足够小，小于0.5微米，也可用多相组合物制得澄清的化妆品组合物。这种情况的实例是微滴乳液和极细颗粒悬浮液。如果上面所提到的条件不符合，该化妆品组合物就将显示出不同的透光度和浑浊度。

基础组合物中可以加入添加剂以添加活性成分、改善机械性能、改善美学性能、制备澄清产品、制备有色产品，等等。因此，然后通过将基础组合物与一种或多种附加组分、活性成分、一种或多种可使活性成分更易与基础组合物结合（或具有更多期望的性能）的载体、以及本领域技术人员用于配制化妆品学上可接受产品的其他成分包括香料、润肤剂、抗菌剂、硬化剂、增强剂、螯合剂、着色剂、乳化剂和其他添加剂诸如硅酸盐、二氧化硅基树脂、玉米淀粉、氧化铝、煅制二氧化硅、碳酸钙、粘土、滑石、高分子量聚合物（例如聚硅氧烷树脂、高弹体、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯）等混合来制备化妆品组合物。

在抑汗乳液或悬浮液制剂的情况下，有一个胶凝的外油相和一个含有抑汗活性物质的内相。该胶凝的外油相含有聚硅氧烷液体和含硅氧烷的聚酰胺胶凝剂，以及可选的抑汗产品用的添加剂诸如润肤剂、表面活性剂、香料等。

在制备悬浮液时，内部的抑汗活性相由固体颗粒组成。这些颗粒可以是抑汗剂盐粉末（诸如水合氯化铝或水合四氯化铝铝甘氨酸络合物），并可以含有0-75重量%浓度的水。在较高的水浓度（例如>50%水）时，可能需要一些胶凝促进剂（如醋酸铵）给这些水滴提供刚性。

在制备乳液时，内相由含有溶解的抑汗剂盐的水溶液组成，一般包含诸如水、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、乙醇等溶剂。

也可用微滴乳液得到澄清产品。

在本发明的一个特定方面，可以得到膏霜（包括软固体和半固体）、凝胶以及棒剂形式的祛臭剂和/或抑汗剂组合物，它们具有高



效能，精美外观（例如，它们可以是澄清或至少是半透明的），且优选在应用或干燥时都不会实质上留下可见的（白色）残余。

在基础组合物中，聚酰胺胶凝剂的用量可以是 0.5-80 重量%，更特别是 1-30 重量%，最特别是 2-20 重量%。优选胶凝剂不超过基础组合物的 50 重量%。聚硅氧烷液体部分的量是 5-95 重量%，更特别是 10-80 重量%，甚至更特别是 20-80 重量%。可选地，基础组合物中也可加入附加溶剂、溶剂混合物或化妆品添加剂。合适的附加溶剂是它们自身或与其他溶剂形成混合物时能与最初选用的聚硅氧烷液体混溶的那些（例如，C14-C20 脂肪醇，肉豆蔻酸异丙酯和 PPG-3 肉豆蔻醚）。

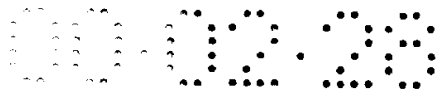
因此，对于凝胶来说，以化妆品组合物的总重计，可以使用浓度为 0.5-8%、优选 2-6% 的添加量。

对于棒剂来说，可以使用更高浓度的含硅氧烷的聚酰胺，诸如为组合物总重的 5-30%，特别是 6-20%，更特别是 10-15%。

含硅氧烷的聚酰胺胶凝剂可以由一个或多个如上所述的聚酰胺（或这些聚合物的混合物）作为唯一的胶凝剂而组成，或者可以含有与其他增稠剂（包括常规胶凝剂）混合的聚酰胺。硅氧烷单元提供与聚硅氧烷液体的相容性。酰胺部分可逆地用于交联目的以形成凝胶。

本发明的组合物是热可逆性凝胶；即，当聚合物在聚硅氧烷液体中的溶液冷却时形成凝胶，但加热该凝胶可以使其破坏（重新形成液体）。

本发明的凝胶包括聚硅氧烷液体。这些液体可以是挥发性或非挥发性的，例如（没有限制作用），包括苯基三甲基硅氧烷、环甲基硅酮和/或二甲硅油。优选该聚硅氧烷液体包括环甲基硅酮。所用的环甲基硅酮（即，环甲基硅酮的环大小）对所形成凝胶的硬度有影响。即，用具有 5 个硅氧烷单元的环甲基硅酮制成的凝胶比用具有 6 个硅氧烷单元的环甲基硅酮制成的凝胶软。当环甲基硅酮的环大小增加时，所形成的凝胶系统的刚性增加。如上所述，合适的环甲基



硅酮的特定实例包括具有 4-6 个硅氧烷单元的环的那些。

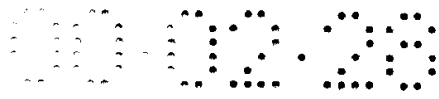
然后将基础组合物与在别处列出的其他成分混合，制成最终的化妆品组合物。以组合物的总重为 100% 计，这些附加成分的用量可以是 0.1-85%，更特别是 0.1-75%，甚至更特别是 0.1-55%。较低的百分数范围包括仅使用香料或抗微生物剂的制剂，较高的范围包括含有活性抑汗成分的制剂。抑汗活性物自身（不包括用于将活性物加入制剂的任何载体）在最终的化妆品制剂中的量可以是 5-30%。

本发明的化妆品组合物还可包括表面活性剂和/或美容活性物质的溶剂。例如，当组合物是抑汗剂组合物时，它含有抑汗活性物质，该抑汗活性物质可以溶液形式包括在组合物中，例如在水、乙醇和/或丙二醇中的溶液，它们可以是不与聚硅氧烷液体混溶的，该组合物还可包括表面活性剂，以使抑汗活性物质的溶液分散到组合物中。当本发明的组合物是祛臭剂组合物时，它可包括常用香料和/或作为祛臭活性物质的抗菌（抗微生物）剂。

Yuhas 的美国专利 No. 4, 322, 400 中公开了化妆品组合物中加入的各种美容活性物质，该专利的整个内容结合在此作为参考。

在整个本说明书中，讨论的是“抑汗活性物质”和“祛臭活性物质”。这两种类型的物质有助于减少体臭，例如腋臭。通常，“减少体臭”的意思是，某人的皮肤上应用了该组合物后，与没有应用该组合物比，他身上的臭味减少了。这种减少可能是由于臭味被掩盖了，发臭物质被吸收和/或化学反应了，例如汗液中产生发臭物质的细菌浓度减小了，汗液减少了，等等。抑汗活性物质以适当的量使用时，主要是通过减少汗液来减少臭味；抑汗活性物质也可具有祛臭功能，例如，作为抗微生物剂或抗菌剂。祛臭活性物质并不实质减少汗液，而是以其他方式减少臭味。例如，作为掩盖臭味或降低臭味的强度的香料；吸收剂；抗微生物（制菌）剂；或者能与发臭物质起化学反应的试剂。

当组合物含有抑汗活性物时，可以使用任何已知的抑汗活性物质。例如（没有限制作用），这些包括水合氯化铝，氯化铝，倍半

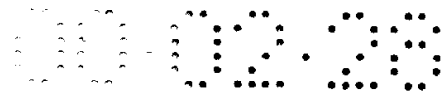


氯化铝水合物，碱式氯化氧化铝，铝-铝甘氨酸络合物（例如，水合三氯化铝铝甘氨酸络合物，水合五氯化铝铝甘氨酸络合物，水合四氯化铝铝甘氨酸络合物和水合八氯化铝铝甘氨酸络合物），水合氯化铝 PG 络合物，水合氯化铝 PEG 络合物，水合二氯化铝 PG 络合物和水合二氯化铝 PEG 络合物。这些含铝物质可通称为抑汗活性铝盐。通常，前述金属抑汗活性物质是抑汗活性金属盐。在本发明的抑汗剂组合物的实施方案中，这种组合物不必包括含铝金属盐，而可包括其他抑汗活性物质，包括其他抑汗活性金属盐。通常，可以使用在食品和药品管理局的有关非处方人用抑汗药物的专刊中列出的 I 类活性抑汗剂成分。另外，该专刊中没有列出的任何新药，如水合硝酸铝及其与羟基氯化铝和硝酸盐的混合物，或氯化铝-亚锡水合物，可以作为抑汗活性成分加入本发明的抑汗剂组合物中。

加入本发明组合物中的抑汗活性物的量可以是该组合物总重量的 0.1-30%，优选 15-25%。所用的量将取决于该组合物的制剂。例如，选用较宽范围（例如 0.1-10%）的较低端的量时，该抑汗活性物质将不会实质减少汗液的流动，但是将减少臭味，例如，作为抗微生物物质起作用。

当将祛臭活性物质加入本发明组合物以提供祛臭组合物时，可以加入常规祛臭香料和/或抗微生物剂作为祛臭活性物质。例如，香料的加入量将是该组合物总重的 0.5%-3.0%。已知的制菌剂包括制菌季铵化合物，诸如 2-氨基-2-甲基-1-丙醇（AMP），溴化十六烷基三甲基铵，氯化十六烷基吡啶鎓，2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚（三氯生），N-(4-氯苯基)-N'-(3,4-二氯苯基)脲（三氯卡班）和各种锌盐（例如，蓖麻油酸锌）。例如，制菌剂在组合物中的量可以是该组合物总重的 0.1-1.0%。例如三氯生的量可以是组合物总重的 0.1% 至约 0.5%。

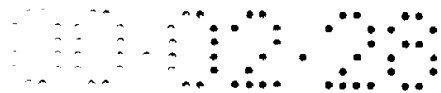
本发明组合物可以包括化妆品组合物中常用的其他化妆品添加剂，包括（但不限于）香精、美容用粉剂、着色剂、乳化剂、润肤剂、蜡、有机聚硅氧烷、脂肪酯、脂肪醇、蜂蜡、二十二烷氧基二甲硅油、



硬脂醇等，和其他美容剂。至于可加入的各种其他成分，注意力关注可选组分诸如下列美国专利中描述的着色剂、香精和添加剂：Tanner 等的美国专利 5,019,375（其整个内容结合在此作为参考）；Shin 的美国专利 4,937,069（其整个内容结合在此作为参考）；和 Kusat 的美国专利 5,102,656（其整个内容结合在此作为参考，以前已被引用过）。当然，可选添加剂的使用可能对透明性产生不利影响。

当该组合物是抑汗剂组合物时，它还可包括抑汗活性物的溶剂。可以例举的不可与聚硅氧烷液体混溶的溶剂是水、乙醇、丙二醇和/或二丙二醇。当该抑汗活性物是以在溶剂中的溶液形式使用时，必需使抑汗活性物溶液的屈光指数与组合物油性部分的屈光指数相匹配，以得到透明或澄清的组合物。当该抑汗活性物质作为颗粒物质悬浮于基础组合物中时，也必需使该活性物质和基础组合物的屈光指数相匹配，以得到如上所述的澄清或透明组合物。使屈光指数相匹配是本领域中的公知技术，并表明在 PCT（国际申请）出版物 W092/05767 中，其内容先前已引用过并整个结合在此作为参考。抑汗活性物质的溶剂在组合物中的量可以是该组合物总重的 0-75%，优选为 0-25%。

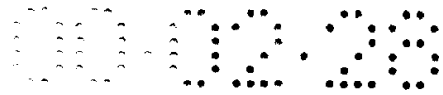
增稠剂的溶剂在组合物中的量应足以使该增稠剂溶于其中并从中胶凝，它包括聚硅氧烷液体（例如，聚硅氧烷油，如环甲基硅酮和/或二甲硅油）。因此，增稠剂可溶解于该溶剂中并从中胶凝，例如，在组合物制备过程中当其冷却时。该溶剂并不限于仅含有聚硅氧烷液体的那些物质，它还可含有其他增稠剂用的溶剂，只要这种其他溶剂是与例如美容活性物质相容的，并且不会对例如组合物的透明性产生不利影响，尤其是期望提供澄清的化妆品组合物时。举例而非限制性地，这些溶剂可包括酯（例如，肉豆蔻酸异丙酯和 C12-15 乳酸烷基酯），聚硅氧烷液体（例如，环甲基硅酮，二甲硅油），具有 8-30 个碳原子、特别是 12-22 个碳原子的格尔伯特醇（例如，异月桂醇，异鲸蜡醇，异硬脂醇），脂肪醇（例如，硬脂醇，肉豆蔻醇，油醇），乙醇，和乙氧基化醇及丙氧基化醇（例如，符合式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ 的月桂醇的聚乙二醇醚，其中 b 的平均值为 4（也叫做月



桂醇醚-4 laureth-4), PPG-14 丁醚, 其中“PPG-14”部分是符合通式 $H(OCH_2C(CH_3)H)_c.OH$ 的环氧丙烷的聚合物, 其中 c 的平均值为 14, 或 PPG-3 肉豆蔻醚, 它是符合式 $CH_3(CH_2)_{12}CH_2(OCH(CH_3)CH_2)_d.OH$ 的肉豆蔻醇的聚丙二醇醚, 其中 d 的平均值为 3. 也可使用这些溶剂的混合物。当然, 胶凝剂必须溶于溶剂系统, 至少在高的温度下, 如美国专利 5,500,209 中所述。

本发明的组合物期望包括可与聚硅氧烷混溶的润肤剂。不对本发明起限制作用的典型润肤剂可以包括格尔伯特醇(诸如异鲸蜡醇或异硬脂醇); 酯(诸如棕榈酸异丙酯, 异硬脂酸异丙酯, 硬脂酸辛酯, 月桂酸己酯和乳酸异硬脂基酯); 在室温下为液体的烃的液体混合物(诸如石油馏出物和轻矿物油); 和乙醇。可与聚硅氧烷混溶的溶剂(也叫作润肤剂)在本发明组合物中的量可以是该组合物总重的 0-70%, 优选为 0-25%。

当使用多相系统作为本发明组合物时, 优选该组合物包括表面活性剂或表面活性剂掺合物。例举的表面活性剂包括烷醇酰胺(诸如 N-烷基吡咯烷酮), 乙氧基化酰胺(例如, 符合通式 $RC(O)-NH-(CH_2CH_2O)_n.H$ 的牛油酸的聚乙二醇酰胺, 其中 $RCO-$ 代表牛油来源的脂肪酸, n 的平均值为 50(也叫作 PEG-50 牛油脂肪酰胺)); 氧化胺(例如, 椰油酰胺丙基氧化胺); 乙氧基化羧酸(例如, 符合通式 $CH_3(CH_2)_{10}C(O)-(OCH_2CH_2)_nO-C(O)(CH_2)_{10}CH_3$ 的月桂酸的聚乙二醇二酯, 其中 n 的平均值为 8(也称作 PEG-8 二月桂酸酯)); 乙氧基化甘油酯(例如, 具有平均 4 摩尔环氧乙烷的蓖麻油的聚乙二醇衍生物(也称作 PEG-4 蓖麻油)); 二醇酯(例如, 丙二醇蓖麻油酸酯); 单甘油酯(例如, 肉豆蔻酸甘油酯); 聚甘油酯(例如, 聚甘油-4 油醚); 多元醇酯和醚(例如, 蔗糖二硬脂酸酯); 脱水山梨醇/脱水山梨醇酯(例如, 脱水山梨醇倍半异硬脂酸酯); 磷酸的三酯(例如, 三油醇醚-8 磷酸酯(是一种主要为具有平均 8 摩尔环氧乙烷的磷酸和乙氧基化油醇的三酯的物质)); 乙氧基化醇(例如, 月桂醇醚-4); 乙氧基化羊毛脂(例如, 具有平均 20 摩尔环氧乙烷的羊毛脂的聚乙二醇衍生物(也称作 PEG-20



羊毛脂))；乙氧基化聚硅氧烷(例如，二甲硅油共聚多元醇)；丙氧基化聚氧乙烯醚(例如，一般符合通式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{OH}$ 的鲸蜡醇的聚氧化丙烯，聚氧化乙烯醚，其中 x 的平均值为5， y 的平均值为20(也称作PPG-5十六烷醇醚-20 ceteth-20))；和烷基聚苷(例如，月桂基葡萄糖)。表面活性剂(或表面活性剂掺合物)包括非离子化合物，还可包括其与阳离子(例如，符合通式 $\text{R-NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 的牛油酸的聚乙二醇胺(也称作PEG-15牛油脂肪胺))或阴离子(例如，月桂酰羟乙基磺酸钠，它是羟乙基磺酸的月桂酸酯的钠盐)表面活性剂的掺合物。

例如，加入本发明组合物中的表面活性剂或其掺合物的量可以是该组合物总重的0-15%，优选为1-10%。

如前所述，本发明组合物可以是膏霜(半固体或软固体)，凝胶或棒剂，这取决于加入该组合物的增稠剂的量。但要定量区分开化妆品“凝胶”和化妆品“棒剂”是困难的。通常，凝胶比液体或糊剂更粘，它们难以维持其形状；但是，它又不象棒剂那么坚硬。一般来说，应理解为：凝胶是软的、可变形的产品，而棒剂是独立的固体。例如，通过流变学分析，测得商业祛臭棒剂的平稳储能模量 $G'(\omega)$ 大概为 10^5 Pa，复数粘度为 10^6 Pa 秒(角频率均为0.1 rad-sec)。另一方面，测得商业抑汗凝胶的 $G'(\omega)$ 值约为 10^3 Pa，复数粘度为 10^4 Pa 秒(在0.1 rad-sec时)。

本发明的化妆品组合物包括增稠剂和聚酰胺胶凝剂的溶剂(在本申请中，聚酰胺胶凝剂和胶凝剂的溶剂提供了美容活性物质的载体，并已被指定为载体)。

在一系列优选的实施方案中，本发明的基础组合物和化妆品组合物含有足量的增稠剂以使最终的化妆品组合物为固体组合物，例如凝胶或棒剂。

下面列出了在本发明范围内的组合物的实施例。这些实施例是为了说明而不是限制本发明。这些实施例中的各组分的量是以该组合物总重计的重量百分数。



本发明的化妆品组合物可以利用常规技术包装到常规容器中。例如，当该组合物是棒剂组合物时，可以按照本领域中常规做法，在其仍为液体形式时将其加入到成品包装中，并使其在包装中冷却以使其稠化。当生产凝胶或软固体化妆品组合物时，可以按照本领域中常规做法，将该组合物加入到成品包装中（例如，具有带孔顶表面的包装）。之后，该产品可以按照本领域中的常规做法从该成品包装中分配出来，使活性物质沉积在例如皮肤上。这提供了活性物质在皮肤上的良好沉积作用。

在整个本说明书中，当组合物被描述为包括或包含具体组分或物质时，或者当方法被描述为包括或包含具体步骤时，发明人的意思是，本发明组合物基本上由所列举的组分或物质组成，或由所列举的组分或物质组成，和基本上由所列举的步骤组成，或由所列举的步骤组成。因此，在整个本说明书中，所描述的任何本发明组合物可以基本上由所列举的组分或物质组成，或由所列举的组分或物质组成，所描述的任何本发明的方法可以基本上由所列举的步骤组成，或由所列举的步骤组成。

在整个说明书和权利要求书中，所有百分数均为重量百分数。

本发明的预期特征是可提供澄清或透明的化妆品组合物（例如，澄清或透明的祛臭剂或抑汗剂组合物）。根据本发明，术语“澄清或透明”的意思包涵着其通常的字典定义；因此，例如，本发明的澄清的棒剂或凝胶抑汗剂组合物允许容易地看到其后面的物体。与之相比，半透明组合物尽管允许光通过，但它使光被散射，使得不可能清楚地看到该半透明组合物后面的物体。不透明组合物不允许光从其通过。在本发明的上下文中，如果在 400-800nm 范围内任何波长的光通过 1cm 厚样品的最大透光度至少为 35%、优选至少为 50% 的话，则认为凝胶或棒剂是透明或澄清的。如果这种光通过该样品的最大透光度在 2% 和小于 35% 之间，就认为凝胶或棒剂是半透明的。如果光的最大透光度小于 2%，就认为凝胶或棒剂是不透明的。透光度可以用以下方法测量：将上述厚度的样品置于分光光度计的光束中，该分光光度计的



工作范围包括可见光谱，例如 Bausch & Lomb Spectronic 88 分光光度计。至于澄清的定义，参见欧洲专利申请第 291,334 A2 号。因此，按照本发明，透明（澄清）、半透明和不透明组合物之间是有差别的。

在本发明的特定实施方案中，用聚酰胺来形成本发明的固体组合物，该组合物是澄清的，或者至少是半透明的凝胶或棒剂（例如，抑汗凝胶或棒剂组合物）。

下面列出了形成本发明的含硅氧烷的聚酰胺的具体合成实施例，还列出了本发明范围内的抑汗剂和祛臭剂组合物的具体实施例。这些具体合成实施例和组合物实施例是为了说明而不是限制本发明。下文中以及整个本说明书中，采用的命名是 CTFA（美容品、盥洗用品及香料协会 Inc.）命名，如在 CTFA 国际化妆品成分手册（1991 年第 4 版）中列出的，该词典的整个内容结合在此作为参考。在本发明的整个说明书中，化学缩写和符号具有它们通常和习惯的含义。除非另有说明，否则实施例 1-5 中描述的真空在 5-20 毫米汞柱范围内。尽管在下列实施例中公开或使用了特定含硅氧烷的聚酰胺，但应理解：也可以使用其他含硅氧烷的聚酰胺（例如，用纯硅氧烷二酸、二酸酐、二酯或二酰氯制备的那些），它们也在本发明的实质和范围内。

实施例 1-5: 含硅氧烷的聚酰胺的制备

实施例 1

在装有温度计、电搅拌器和冷凝器的 3000ml 三颈烧瓶中加入 1427.2g 二甲基环硅氧烷、172.8g 四甲基二氢二硅氧烷和 1.3g 三氟甲磺酸。将该烧瓶加热至 80℃ 并在此温度下保持 4 小时。4 小时后，加入 25g 碳酸氢钠，并将烧瓶内的物质在 80℃ 下再混合 2 小时。反应产物（15DP 具有二甲基氢末端嵌段的聚二甲基硅氧烷）利用 0.8 微米滤纸过滤。向装有温度计、电搅拌器、冷凝器和氮清除器的 2000ml 烧瓶中加入 800g 产物（15DP 具有二甲基氢末端嵌段的聚二甲基硅氧烷）并加入足量的二氯化铂和二乙烯基四甲基二硅氧烷的中和络合物，使浓度为 5-15ppm Pt 金属/总组合物。边混合边将该混合物加热至 80℃。在加料漏斗中放入 325.0g 三甲代甲硅烷基保护的十一碳烯酸；将

该物质滴加到反应器中并观察放热情况。完全加入后，温度升高至 110℃，使该混合物再反应 1 小时。然后将温度在真空下升至 150℃ 约 1 小时。除去真空并使反应器冷却至 60℃ 以下。一旦冷却到 60℃ 下以后，就向反应器中加入 110.0g 甲醇并将温度设定在 60℃。2 小时后，将温度在真空下升至 150℃ 以除去残余甲醇和三甲基甲氧基硅烷。向装有温度计、电搅拌器、冷凝器、氮清除器和迪安斯塔克分水器的 500ml 烧瓶中加入 100g 产物（15DP 具有羧酸末端嵌段的硅氧烷）、20g 甲苯和 7.19g 六亚甲基二胺。将反应器温度升至 150℃ 达 4 小时。反应过程中定期从迪安斯塔克分水器中除去水和甲苯。在大约 150℃ 下将仍为熔融形式的最终硅氧烷聚酰胺倒出来。

实施例 2

在装有温度计、电搅拌器和冷凝器的 3000ml 三颈烧瓶中加入 2000.0g 二甲基环硅氧烷、129.9g 四甲基二氢二硅氧烷和 1.6g 三氟甲磺酸。将该烧瓶加热至 80℃ 并在此温度下保持 4 小时。4 小时后，加入 45g 碳酸钙并在 80℃ 下再混合 2 小时。反应产物利用 0.8 微米滤纸过滤。向装有温度计、电搅拌器、冷凝器和氮清除器的 2000ml 烧瓶中加入 816g 产物（30DP 具有二甲基氢末端嵌段的聚二甲基硅氧烷）和足量的如实施例 1 中所述的铂催化剂。边混合边将该混合物加热至 80℃。在加料漏斗中放入 189.0g 三甲代甲硅烷基保护的十一碳烯酸；将该物质滴加到反应器中并观察放热情况。完全加入后，温度升高至 110℃ 并使之再反应 1 小时。然后将温度在真空下升至 150℃ 约 1 小时。除去真空并使反应器冷却至 60℃ 以下。一旦冷却到 60℃ 下以后，就向反应器中加入 57.1g 甲醇并将温度设定在 60℃。2 小时后，将温度在真空下升至 150℃ 以除去残余甲醇和三甲基甲氧基硅烷。向装有温度计、电搅拌器、冷凝器、氮清除器和迪安斯塔克分水器的 500ml 烧瓶中加入 250g 产物（30DP 具有羧酸末端嵌段的硅氧烷）、40g 甲苯和 10.9g 六亚甲基二胺。将反应器温度升至 150℃ 达 4 小时。反应过程中定期从迪安斯塔克分水器中除去水和甲苯。在大约 150℃ 下将仍为熔融形式的最终硅氧烷聚酰胺倒出来。

实施例 3

在装有温度计、电搅拌器和冷凝器的 2000ml 三颈烧瓶中加入 1394.4g 二甲基环硅氧烷、5.6g 四甲基二氢二硅氧烷和 0.67g 三氟甲磺酸。将该烧瓶加热至 80℃ 并在此温度下保持 4 小时。4 小时后，加入 35g 碳酸钙并在 80℃ 下再混合 2 小时。反应产物利用 0.8 微米滤纸过滤。向装有温度计、电搅拌器、冷凝器和氮清除器的 2000ml 烧瓶中加入 1200g 产物（500DP 具有二甲基氢末端的聚二甲基硅氧烷）和足量的如实施例 1 中所述的铂催化剂。边混合边将该混合物加热至 80℃。在加料漏斗中放入 16.5g 三甲基甲硅烷基保护的十一碳烯酸；将该物质滴加到反应器中并观察放热情况。完全加入后，温度升高至 110℃ 并使之再反应 1 小时。然后将温度在真空下升至 150℃ 约 1 小时。除去真空并使反应器冷却至 60℃ 以下。一旦冷却到 60℃ 下以后，就向反应器中加入 30.0g 甲醇并将温度设定在 60℃。2 小时后，将温度在真空下升至 150℃ 以除去残余甲醇和三甲基甲氧基硅烷。向装有温度计、电搅拌器、冷凝器、氮清除器和迪安斯塔克分水器的 2000ml 烧瓶中加入 988.5g 产物（500DP 具有羧酸末端的硅氧烷）、75g 甲苯和 3.07g 六亚甲基二胺。将反应器温度升至 150℃ 达 4 小时。反应过程中定期从迪安斯塔克分水器中除去水和甲苯。在大约 150℃ 下将仍为熔融形式的最终硅氧烷聚酰胺倒出来。

实施例 4

在装有温度计、电搅拌器和冷凝器的 2000ml 三颈烧瓶中加入 1536.0g 二甲基环硅氧烷、64.0g 四甲基二氢二硅氧烷和 1.3g 三氟甲磺酸。将该烧瓶加热至 80℃ 并在此温度下保持 4 小时。4 小时后，加入 25g 碳酸氢钠并在 80℃ 下再混合 2 小时。反应产物利用 0.8 微米滤纸过滤（45DP 具有二甲基氢末端的聚二甲基硅氧烷）。在装有温度计、电搅拌器和冷凝器的 3000ml 烧瓶中加入 2000.0g 二甲基环硅氧烷、129.9g 四甲基二氢二硅氧烷和 1.67g 三氟甲磺酸。将该烧瓶边混合边加热至 80℃ 并在此温度下保持 4 小时。4 小时后，加入 45g 碳酸钙并在 80℃ 下再混合 2 小时。反应产物利用 0.8 微米滤纸过滤（30DP 具

有二甲基氢末端的聚二甲基硅氧烷)。向装有温度计、电搅拌器、冷凝器和氮清除器的 2000ml 烧瓶中加入 250g 产物 (45DP 具有二甲基氢末端的聚二甲基硅氧烷)、1250g 产物 II (30DP 具有二甲基氢末端的聚二甲基硅氧烷) 和足量的如实施例 1 中所述的铂催化剂。边混合边将该混合物加热至 80℃。在加料漏斗中放入 334g 三甲代甲硅烷基保护的十一碳烯酸; 将该物质滴加到反应器中并观察放热情况。完全加入后, 温度升高至 110℃ 并使各物质再反应 1 小时。然后将温度在真空下升至 150℃ 约 1 小时。除去真空并使反应器冷却至 60℃ 以下。一旦冷却到 60℃ 下以后, 就向反应器中加入 85.0g 甲醇并将温度设定在 60℃。2 小时后, 将温度在真空下升至 150℃ 以除去残余甲醇和三甲基甲氧基硅烷。向装有温度计、电搅拌器、冷凝器、氮清除器和迪安斯塔克分水器的 2000ml 烧瓶中加入 1485.1g 产物 (45DP 和 30DP 具有羧酸末端的硅氧烷)、100g 甲苯和 63.0g 六亚甲基二胺。将反应器温度升至 150℃ 达 4 小时。反应过程中定期从迪安斯塔克分水器中除去水和甲苯。在大约 150℃ 下将仍为熔融形式的最终硅氧烷聚酰胺倒出来。

实施例 5

在装有温度计、电搅拌器和冷凝器的 3000ml 三颈烧瓶中加入 2000.0g 二甲基环硅氧烷、129.9g 四甲基二氢二硅氧烷和 1.6g 三氟甲磺酸。将该烧瓶加热至 80℃ 并在此温度下保持 4 小时。4 小时后, 加入 45g 碳酸钙并在 80℃ 下再混合 2 小时。反应产物利用 0.8 微米滤纸过滤。向装有温度计、电搅拌器、冷凝器和氮清除器的 2000ml 烧瓶中加入 816g 产物 (30DP 具有二甲基氢末端的聚二甲基硅氧烷) 和足量的如实施例 1 中所述的铂催化剂。边混合边将该混合物加热至 80℃。在加料漏斗中放入 189.0g 三甲代甲硅烷基保护的十一碳烯酸; 将该物质滴加到反应器中并观察放热情况。完全加入后, 将温度在真空下升至 150℃ 约 1 小时。然后除去真空并使反应器冷却至 60℃ 以下。一旦冷却到 60℃ 下以后, 就向反应器中加入 57.1g 甲醇并将温度设定在 60℃。2 小时后, 将温度在真空下升至 150℃ 以除去残余甲醇和三甲基甲氧基硅烷。向装有温度计、电搅拌器、冷凝器、氮清除器和迪安斯塔



克分水器的 500ml 烧瓶中加入 150g 产物 (30DP 具有羧酸末端的硅氧烷)、39.1g 甲苯、5.71g 六亚甲基二胺和 0.72g 三(2-氨基乙基)胺。将反应器温度升至 150℃ 达 4 小时。反应过程中定期从迪安斯塔克分水器中除去水和甲苯。在大约 150℃ 下将仍为熔融形式的最终硅氧烷聚酰胺倒出来。

制剂实施例

下列制剂实施例用于说明本发明。在制剂实施例中提及的实施例 2 的含硅氧烷的聚酰胺是在上述此物质合成中合成的物质。

实施例 A: 祛臭棒剂

将下列物质混合。所给用量为基于组合物总重的重量百分数。

实施例 2 的含硅氧烷的聚酰胺 (胶凝剂)	20%
环甲基硅酮 (聚硅氧烷液体)	79%
香料 (祛臭活性物)	1%
总量	100%

实施例 B

以下是澄清的抑汗棒剂的一个通用配方。

组分	范围	优选值
	W/W%	W/W%
<u>油相</u>		
含硅氧烷的聚酰胺胶凝剂	6 - 20	10 - 15
聚硅氧烷液体	10 - 90	20 - 50
化妆品添加剂和/或溶剂	0 - 40	5 - 21
香料, 着色剂	适量	适量
<u>极性相</u>		
水和/或水混溶性溶剂	10 - 40	15 - 25
抑汗活性物质	5 - 30	15 - 25
表面活性剂	0 - 10	0.5 - 3
总量	100	100

通用制备方法:



1) 将除了香料以外的所有油相组分称取到反应釜中，混合并加热直至澄清，冷却至 70 - 80℃。

2) 将除了表面活性剂以外的所有极性相组分称取到另一个反应釜中，混合并加热直至澄清。当澄清时，向该盐溶液中加入表面活性剂。该极性相继续加热至 70 - 80℃。

3) 将热极性相加入热油相中，同时适度搅拌以避免加入气体。

4) 继续混合并冷却至 55 - 65℃，加入香料。

5) 继续冷却至 5 - 10℃ 胶凝点以上，倒入容器中。

实施例 C

按照实施例 B 中所述的通用制备方法制备具有良好美学性能的下列澄清抑汗棒剂。

组分	W/W%
<u>油相</u>	
实施例 2 的含硅氧烷的聚酰胺	12.00
三甲基化二氧化硅 (Dow Corning®749)	2.50
二十二烷氧基二甲硅油 (Abil® Wax 2440)	2.50
环甲基硅酮 (Dow Corning®245)	29.37
苯基三甲基硅氧烷 (Dow Corning®556)	10.00
异硬脂醇 (Prisorine®3515)	0.50
<u>极性相</u>	
去离子水	22.13
水合四氯化 Al Zr 甘氨酸络合物 (Rezal®36 GP)	20.00
聚山梨酸酯 20	1.00

实施例 D - E

用实施例 B 中描述的方法使用下述组分制备实施例 D 和 E。由独立的经验人员测试实施例 D 和 E 的组合物，发现它们比主导的澄清抑汗棒剂商品具有显著更好的美学性能（粘附性和湿润感）；比主导的澄清祛臭剂商品具有更好的美学性能（粘附性）；并与主导的悬浮液抑汗棒剂商品的美学性能（粘附性）相似。



组分	实施例 D %W/W	实施例 E %W/W
<u>油相</u>		
环甲基硅酮 (Dow Corning®245)	23.35	28.29
实施例 2 的含硅氧烷的聚酰胺	12.00	15.00
PPG-3 肉豆蔻醚 (Witconol® APM)	16.30	---
二十二烷氧基二甲硅油 (Abil® Wax 2440)	2.00	1.50
异硬脂醇 (Prisorine®3515)	0.50	0.50
苯基三甲基硅氧烷 (Dow Corning®556)	5.00	10.00
三甲基化二氧化硅 (Dow Corning®749)	---	1.50

极性相

去离子水	18.85	21.21
水合四氯化 Al Zr 甘氨酸络合物 (Rezal®36 GP)	20.00	20.00
二甲基硅氧烷共聚醇 (Dow Corning®193)	2.00	2.00

实施例 F - G

用实施例 B 中描述的方法使用下述组分制备实施例 F 和 G 组合物。测试这些组合物的抑汗功效，结果显示它们与主导的悬浮液抑汗棒剂商品具有同等效力。

组分	实施例 F %W/W	实施例 G %W/W
<u>油相</u>		
环甲基硅酮 (Dow Corning®245)	23.60	22.42
实施例 2 的含硅氧烷的聚酰胺	12.00	12.00
PPG-3 肉豆蔻醚 (Witconol® APM)	16.30	16.30
二十二烷氧基二甲硅油 (Abil® Wax 2440)	2.00	2.00
异硬脂醇 (Prisorine®3515)	0.50	0.50
苯基三甲基硅氧烷 (Dow Corning®556)	5.00	5.00
<u>极性相</u>		
去离子水	19.60	16.78

水合四氯化 Al Zr 甘氨酸络合物 (Rezal®36 GP)	20.00	20.00
聚二甲基硅氧烷共聚醇 (Dow Corning®193)	1.00	5.00

凝胶实施例

凝胶实施例 1

按照下述方法使用下表中记载的组分制备下列凝胶实施例。所有百分数均为基于组合物总组成的重量百分数。称取聚硅氧烷液体如环甲基硅酮和胶凝剂（本发明的含硅氧烷的聚酰胺胶凝剂）并将它们置于玻璃烧杯中，加热并搅拌（每分钟 250 转）直至所有胶凝剂熔融。这一般发生在约 100℃。所有胶凝剂完全溶解后，将其余油相组分加入该烧杯并继续混合 10 分钟。在 10 分钟内缓慢加入等分的极性相组分并以 300 转/分的速率混合。以 400 转/分继续混合 15 分钟，同时维持温度为 85℃。然后将该批物质转移到热匀浆器中并匀化 2 分钟。然后加入香料（如果使用的話）并继续混合 1 分钟。将仍然热的物质转移到包装中并使其凝固。（注意：尽管上面描述了具体搅拌速率，但也可用其他低速搅拌值取代 250rpm；中速搅拌值取代 300-400rpm。）一般说来，合适的组分用量范围如下：

油相 (50-70%)

含硅氧烷的聚酰胺	0.5-8.0%	优选 2-6%
聚硅氧烷液体	20-60%	优选 35-45%
化妆品添加剂和/或溶剂	0-20%	优选 7-15%
表面活性剂	0-10%	优选 3-7%
香料	0-3%	优选 1-2%

极性相 (50-30%)

水（和/或水混溶性溶剂）	5-40%	优选 15-25%
抑汗活性物质	10-25%	优选 15-25%
表面活性剂	0-5%	优选 1-2%

凝胶实施例 2

油相	重量百分数
成分	%



环甲基硅酮 (Dow Corning®245)	41.15
实施例 2 的含硅氧烷的聚酰胺	2.35
环甲基硅酮和聚二甲基硅氧烷共聚醇 (Dow Corning®3225C)	6.00
肉豆蔻酸异丙酯	4.50
PPG-3 肉豆蔻醚	4.50
香料	1.00
甲氧基桂皮酸辛酯	0.50

总量	60.0000
----	---------

极性相

成分	%
----	---

水合氯化铝 (50%水溶液)	40.00
----------------	-------

40.000

总量	100.000
----	---------

凝胶实施例 3

油相

成分	%
----	---

环甲基硅酮 (Dow Corning®245)	38.00
实施例 2 的含硅氧烷的聚酰胺	6.00
环甲基硅酮和聚二甲基硅氧烷共聚醇 (Dow Corning®3225C)	6.00
肉豆蔻酸异丙酯	4.50
PPG-3 肉豆蔻醚	4.50
香料	1.00

总量	60.0000
----	---------

极性相

成分	%
----	---

水合氯化铝 (50%水溶液)	40.00
----------------	-------

总量

40.000

凝胶实施例 4: 澄清凝胶

用下列组分重复上述凝胶实施例 1 中的方法,其中所列出的量为重量百分数:

油相

环甲基硅酮	41.15%
实施例 2 的含硅氧烷的聚酰胺	2.35%
环甲基硅酮/聚二甲基硅氧烷共聚醇	6.0%
肉豆蔻酸异丙酯	4.5%
PPG-3 肉豆蔻醚	4.5%
香料	1.0%
甲氧基桂皮酸辛酯	0.5%

极性相

水合氯化铝 (50%水溶液)	40.0%
----------------	-------

悬浮液棒剂实施例 1

通过边搅拌边将实施例 2 的含硅氧烷的聚酰胺 (最终组合物的 20 重量%) 与环甲基硅酮(55% 重量) 的混合物加热至 95℃ 而使该聚酰胺溶解于环甲基硅酮。当所有胶凝剂都溶解时, 将该混合物冷却至 75℃。边搅拌边加入水合四氯化 Al/Zr 甘氨酸络合物 (24 重量%, Reach®908)。将该混合物冷却至 70℃ 并在搅拌下加入香料 (1 重量%)。将该混合物倒入合适的容器中并使其冷却。