[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
A61K 7/48
A61K 7/42
A61K 7/075 A61K 7/06
A61P 17/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191492.5

[45]授权公告日 2001 年 10 月 31 日

[11]授权公告号 CN 1073842C

[22]申请日 1994.3.15
[21]申请号 94191492.5
[30]优先权
[32]1993.3.16 [33]FR [31]93/02987
[86]国际申请 PCT/FR94/00275 1994.3.15
[87]国际公布 WO94/21224 法 1994.9.29
[85]进入国家阶段日期 1995.9.18
[73]专利权人 奥里尔股份有限公司
地址 法国巴黎
[72]发明人 D·考瓦特 C·杜比夫
[56]参考文献

EP0524434A2	1993. 1.27	A61K7/075
US5160730	1992.11. 3	A61K7/42

审查员 李人久

[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 王 杰

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含水分散液的化妆或局部涂敷用途

[57]摘要

本发明涉及化妆或局部涂敷使用的含水分散液，在化妆上可接受的含水介质中，该分散液含有至少一种均聚物类型或与丙烯酰胺共聚物类型的甲基丙烯酰基氧乙基三甲基铵氯化物交联聚合物，和非挥发性的有机聚硅氧烷，它们选自于聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、硅氧烷胶与树脂、有机改性聚硅氧烷，而具有聚乙烯氧和/或聚丙烯氧基的聚硅氧烷除外，或羧酸酯或亚硫酸氢盐。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种含水分散液的化妆或局部涂敷用途，其特征在于在化妆或生理学上可接受的含水介质中，该含水分散液含有至少一种均聚物类型或与丙烯酰胺的共聚物类型的甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵交联共聚物，和非挥发性有机聚硅氧烷，它们选自聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、改性或未改性聚硅氧烷、硅氧烷胶与树脂、以及有机改性聚硅氧烷，但带有聚乙烯氧基和/或聚丙烯氧基或羧基或酸式亚硫酸基的聚硅氧烷除外。

2. 根据权利要求 1 的用途，其特征在于有机聚硅氧烷选自：

A/聚 C_{1-20} 烷基硅氧烷；具有三甲基甲硅烷端基的直链聚二甲基硅氧烷和具有三羟基甲硅烷端基的直链聚二甲基硅氧烷；

B/直链和/或支链聚二甲基苯基硅氧烷、聚二甲基二苯基硅氧烷，在 25℃ 其粘度为 $10^{-5}-5\times10^{-2}m^2/s$；

C/在溶剂中单独或混合使用的分子量为 200,000－1,000,000 的胶，其选自下述化合物：

－聚二甲基硅氧烷；

－链端被羟基化的聚二甲基硅氧烷；

－聚〔(二甲基硅氧烷)/(甲基乙烯基硅氧烷)〕，

－聚〔(二甲基硅氧烷)/(二苯基硅氧烷)〕，

－聚〔(二甲基硅氧烷)/(苯甲基硅氧烷)〕，

－聚〔(二甲基硅氧烷)/(二苯基硅氧烷)/(甲基乙烯基硅

氧烷)];

以及下述混合物:

- 由链端羟基化的聚二甲基硅氧烷和环状聚二甲基硅氧烷构成的混合物;

- 由聚二甲基硅氧烷胶和环状硅氧烷构成的混合物;

- 由粘度不同的两种聚二甲基硅氧烷构成的混合物;

D/含有 $R_2SiO_{2/2}$、$RSiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 单元的有机聚硅氧烷树脂,其中 R 代表具有 1 - 6 个碳原子的烃基或苯基.

3. 根据权利要求 1 的用途,其特征在于有机聚硅氧烷在其一般结构中含有一个或多个直接连接在硅氧烷链上或通过烃基连接在硅氧烷链上的有机官能团,它选自包含下述基团的聚有机硅氧烷:

a)含氟基团;

b)羟基酰氨基;

c)硫羟基;

d)取代或未取代的胺基;

e)羟烷基;

f)烷氧基;

g)酰氧基烷基;

h)季铵基;

i)两性或甜菜碱基.

4. 根据权利要求 1 - 3 中任一项的用途,其特征在于丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵共聚物是由丙烯酰胺与用氯代甲烷季铵化的二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚合得到的,均聚

物是由氯代甲烷季胺化的二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯均聚得到的，聚合后用烯属不饱和化合物交联。

5. 根据权利要求 4 的用途，其特征在于聚合后采用亚甲双丙烯酰胺进行交联。

6. 根据权利要求 1 的用途，其特征在于使用丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵重量比为 20/80 的交联共聚物分散液，所述分散液含有处在矿物油中的 50%（重量）所述共聚物。

7. 根据权利要求 1 的用途，其特征在于使用甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵交联均聚物在矿物油中的分散液。

8. 根据权利要求 1 的用途，其特征在于有机聚硅氧烷的比例以该分散液的总重量为基准计为 0.2－50%（重量），交联聚合物的比例为 0.05－10%（重量）。

9. 用于处理头发或皮肤的含水分散液化妆组合物，其特征在于含水分散液如权利要求 1－8 中任一项所定义。

10. 根据权利要求 9 的组合物，其特征在于还含有化妆上通常使用的添加剂，它们选自香料、染料、防腐剂、稳定剂、蜡或植物、动物或合成的油、珠光剂、蛋白质、调理剂、阴离子、非离子、两性或阳离子表面活性剂、螯合剂、泡沫稳定剂、聚合物、防晒剂、推进剂、全氟聚醚、神经酰胺、防自由基剂。

11. 根据权利要求 9 或 10 的组合物，其特征在于其 pH 值为 3－10。

12. 根据权利要求 11 的组合物，其特征在于其 pH 值为 3～7。

13. 根据权利要求 9 中的用于处理头发的组合物，其特征在于该组合物呈洗发液、洗发前后、染色或脱色之前、之中或之后、

烫发或将卷发弄直之前或之后、烫发中待涂用的洗涤产品形式或作为非洗涤覆盖产品.

14. 根据权利要求 9 的用于处理皮肤的组合物，其特征在于该组合物呈沐浴或淋浴产品、晒黑产品、防晒组合物、剃须产品、护理皮肤的乳油或乳状液或芳香洗液形式.

15. 根据权利要求 9 组合物，其特征在于呈洗发液或沐浴或淋浴产品形式，以该组合物总重量为基准计含有 5－30%（重量）表面活性剂.

16. 根据权利要求 9 的组合物，其特征在于呈洗发后待涂用的洗涤产品或非洗涤覆盖产品形式，以该组合物总重量为基准计含有小于 5%（重量）.

17. 以含水分散液形式存在的皮肤病学组合物，其特征在于该含水分散液如权利要求 1 定义，在于它含有至少一种有效量的对皮肤病具有活性的物质.

说　明　书

含水分散液的化妆或局部涂敷用途

本发明涉及以非挥发性有机聚硅氧烷和均聚物类型或与丙烯酰胺的共聚物类型的甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵交联聚合物为基质的含水分散液的化妆或局部涂敷用途。

在处理头发与皮肤的组合物中，人们已经在化妆上使用硅油作为润滑剂。主要涉及聚二甲基硅氧烷。

为了使头发或皮肤柔软光滑，或者有利于头发梳理，长久以来都使用阳离子聚合物或表面活性剂。阳离子化合物的缺点是，在反复使用之后使头发变重，同时头发呈粘状，或者造成粘在皮肤的效果。

申请人惊奇地发现，以非挥发的有机聚硅氧烷，和均聚物类型或与丙烯酰胺的共聚物类型的甲基丙烯酰基氧乙基三甲基铵氯化物交联聚合物为基质物的含水分散液用于处理头发，可以达到头发光亮、柔软光滑、轻盈，其梳理、柔软和稳定的性质显著得到改善。另外，头发干燥时间更短。

在处理皮肤时使用这种含水分散液还能赋予皮肤柔软、无粘效果的感觉。

根据本发明，在化妆或局部涂敷时使用的含水分散液在皮肤和头发上分散比现有技术以阳离子化合物为基属物的组合物容易得

多。

申请人还发现，本发明以含水分散液形式的化妆组合物是显著稳定的，甚至在相继多次涂敷之后仍保持其化妆性质。

因此，本发明的目的在于在化妆处理头发或皮肤时，或局部涂敷时使用一种含水分散液，该含水分散液含有至少一种下面定义的有机聚硅氧烷，和均聚物类型或与丙烯酰胺的共聚物类型的甲基丙烯酰基氧乙基三甲基铵氯化物交联聚合物。

本发明另一个目的涉及呈含水分散液状的用于处理头发或皮肤的化妆或皮肤病学组合物。

本发明另一个目的涉及按照所要求的涂敷，使用这些组合物进行化妆处理头发或皮肤的方法。

本发明的其他目的体现在下面的说明书与实施例中。

本发明的主要目的在于含水分散液的化妆处理头发或皮肤或局部涂敷的用途，其特征在于在化妆或生理学上可接受的含水介质中，该含水分散液含有至少一种均聚物类型或与丙烯酰胺的共聚物类型的甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵交联共聚物，和非挥发性有机聚硅氧烷，它们选自聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、硅氧烷胶与树脂、以及有机改性聚硅氧烷，但带有聚乙烯氧基和/或聚丙烯氧基或羧基或酸式亚硫酸基的聚硅氧烷除外。

本发明分散液中使用的有机聚硅氧烷是有机聚硅氧烷非挥发性油、或有机硅氧烷胶或树脂有机溶液，或含有这些有机聚硅氧烷的乳化液或微乳化液。

在聚烷基硅氧烷中，可主要列举直链聚二甲基硅氧烷：

即：

－具有三甲基甲硅烷端基，例如（非限制性的）由 RHONE POULENC 公司销售的 70047 系列 SILBIONE 油：RHONE POULENC 的 47 V 500.000 油或 la GENERAL ELETRIC 公司的某些 Viscasil，或

－具有三羟基甲硅烷端基，例如，RHONE POULENC 公司的 48V 系列油。

在这类聚烷基硅氧烷中，还可提及由 GOLDSCHMIDT 公司以商品名 ABILWAX9800 和 ABILWAX9801 销售的聚烷基硅氧烷，它们是聚烷基(C_1—C_{20})硅氧烷。

在聚烷基芳基硅氧烷中，可以列举直链和/或支化的聚二甲基苯基硅氧烷、聚二甲基二苯基硅氧烷，在 25℃粘度为 10^{-5}—5.10^{-2} m^2/S，如：

—RHONE POULENC 的 RHODORSIL 763 油，。

—RHONE POULENC 的 70641 系列 SILBIONE 油，如 RHONE POULENC 的 70641V30 和 70641V200SILBIONE 油。

—DOW CORNING 的 DC556Cosmetic Grad Fluid 产品。

—BAYER 的 PK 系列硅氧烷，如 PK20，

—BAYER 的 PN、PH 系列硅氧烷，如 PN1000 和 PH1000，

—GENERAL ELECTRIC SF 系列的某些油，如 SF1250、SF1265、SF1154、SF1023，

—RHONE POULENC 的 618V25000 油。

本发明硅氧烷胶是高分子量为 200000—1000000 的聚二有机硅氧烷，它们在选自于下述的溶剂中单独或混合使用：聚二甲基硅烷油(PDMS)、聚苯甲基硅氧烷油(PPMS)、氯化甲烷、异链烷烃、戊烷、

十二烷、十三烷、十四烷、或它们的混合物。

例如，可以列举下述化合物：

—在链端可能羟基化的聚二甲基硅氧烷，

—聚[(二甲基硅氧烷)/(甲基乙烯硅氧烷)]，

—聚[(二甲基硅氧烷)/(二苯基硅氧烷)]，

—聚[(二甲基硅氧烷)/(苯甲基硅氧烷)]，

—聚[(二甲基硅氧烷)/(二苯基硅氧烷)/(甲基乙烯硅氧烷)]。

例如，可以列举下述混合物(非限制性的)：

1/ 由链端羟基化的聚二甲基硅氧烷(DIMETHICONOL 商品名 CTFA)和环状聚二甲基硅氧烷(CYCLOMETHICONE，商品名 CTFA)构成的混合物，如由 DOW CORNING 公司销售的 Q2 1401 产品；

2/ 由聚二甲基硅氧烷胶与环硅氧烷构成的混合物，如 GENERAL ELECTRIC 的 SF 1214SILICONE FLUID 产品，它是溶于 SF 1202SILICONE FLUID(癸甲基环戊硅氧烷)的 PM500.000SE30 胶。

3/ 由两种具有不同粘度的 PDMS 构成的混合物，具体由 PDMS 胶和 PDMS 油构成的混合物，例如 GENERAL ELECTRIC 公司的 SF1236 和 CF1241 产品。SF1236 产品是前面定义的、粘度为 $20m^2/S$ 的 SE30 胶和粘度为 $5.10^{-6}m^2/S$ 的 SF96 油的混合物(15%SE30 胶和 85%SF96 油)。

CF1241 产品是 SE30 胶(33%)与 PDMS(67%)的混合物，粘度为 $10^{-3}m^2/S$。

本发明可使用的有机聚硅氧烷树脂是含有下述单元的交联硅氧烷系统：

$R_2SiO_{2/2}$、$RSiO_{3/2}$和 $SiO_{4/2}$，式中 R 代表具有 1—6 个碳原子的烃

基或苯基。在这些产品中，特别优选的产品是其R代表低级烷基或苯基。

在这些树脂中，可以列举由GENERAL ELECTRIC公司以商品名DOW CORNING593销售的产品，或以商品名SILICONE FLUID SS4230和SS4267销售的产品，它们是“二甲基/三甲基聚硅氧烷”。

本发明的有机改性硅氧烷是如前面定义的硅氧烷，在其一般结构中它们含有直接接在硅氧烷链上，或通过烃基接在硅氧烷链上的一个或多个有机官能基。

例如，列举含有下述基团的硅氧烷：。

a）含氟基团，如三氟烷基，例如GENERAL ELECTRLC公司以商品名“FF. 150Fluorosilicone Fluid”或SHIN ETSU公司以商品名X—22—819、X—22—820、X—22—821、X—22—822销售的产品；

b）羟酰基氨基，如欧洲专利申请EP—A—0342834描述的硅氧烷，尤其是由DOW CORNING公司以商品名Q2—8413销售的硅氧烷；

c）硫羟基，如DOW CORNING的X2—8360硅氧烷，或GENESEE的GP72A和GP71；

d）取代或未取代的胺基，如GENESEE的GP4SISLICONE FLUID，GENESEE的GP7100、DOW CORNING Q2 8220、UNION CARBIDE的AFL 40或辞典CTFA中命名“Amodimethieone”的硅氧烷；

e）羟基，如在法国专利申请FR—8516334中描述的具有羟烷基官能，具体为γ羟丙基的聚有机硅氧烷；

f）烷氧基，如SWS SILICONES的F755硅氧烷共聚物中，GOLDSCHMIDT公司的ABILWAX 2428、ABILWAX2434、ABIL-

WAX2440 产品；

g) 酰氧基烷基，例如在法国专利申请 8817433 中描述的聚有机聚硅氧烷，具体地为 γ—硬脂酰氧基丙基；

h) 季铵基，如 GOLDSCHMIDT 公司的 X28108 和 X28109 产品、ABIL K 3270 产品中；

i) 两性或甜菜碱基，如 GOLDSCMMIDT 公司以商品名 ABIL B 9950 销售的产品中；

在含水分散液中，本发明使用的聚有机硅氧烷的比例以该分散液总重量计为 0.2—50%(重量)，优选为 1—30%(重量)。

本发明使用的甲基丙烯酰基氧乙基三甲基铵氯化物的交联聚合物尤其选自用氯代甲烷季铵化的二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯均聚得到的聚合物，或者丙烯酰胺与用氯代甲烷季铵化的二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚合得到的聚合物，均聚或共聚之后用烯烃不饱和化合物交联，具体用亚甲双丙烯酰胺交联。

更具体地使用呈分散液形式的丙烯酰胺/甲基丙烯酰基氧乙基三甲基铵氯化物(以重量计 20/80)交联共聚物，该分散液为矿物油中含 50%(重量)所述共聚物。这种分散液是由 ALLIED COLLDIDS 公司以商品名 SALCARE SC92 销售的。还可使用甲基丙烯酰基氧乙基三甲铵氯化物交联均聚物，在矿物油中含约 50%(重量)该均聚物。这种分散液是由 ALLID COLLOIDS 公司以商品名 SALCARE SC95 销售的。

在本发明的含水分散液中，如上述定义的交联聚合物活性物质浓度以该分散液总重量计为 0.05—10%(重量)，优选为 0.1—6%(重量)。

在聚有机硅氧烷中，本发明优先使用被硫羟基、取代或未取代胺基、含氟的基团有机改性的硅氧烷，以及硅氧烷胶和树脂。

在交联聚合物中，本发明优先使用丙烯酰胺与甲基丙烯酰基氧乙基三甲基铵氯化物（20/80）交联共聚物。

本发明的分散液还可根据目的涂敷应用含有在化妆或皮肤病学上通常使用的添加剂，如香料、染料、防腐剂、稳定剂、螯合剂、蜡、珠光剂、植物、动物或合成的油、全氟聚醚、神经酰胺、防晒剂、防自由基剂、阴离子、非离子、两性或阳离子表面活性剂、聚合物、蛋白质、泡沫稳定剂、推进剂、调理剂。

本发明用于处理头发的化妆组合物具体地可用作洗发剂、洗发前后、染色或脱色之前、之中或之后、烫发或将卷发弄直之前或之后，或烫发中洗涤产品、涂敷产品，或非洗涤的覆盖产品，如进行卷发或梳理洗液中的覆盖产品。

本发明用于处理与护理皮肤的化妆组合物可以是沐浴或淋浴产品、晒黑产品、刮胡子产品、芳香洗液、护理皮肤的乳油或乳状液或防晒组合物。

本发明组合物若呈洗发剂或沐浴或淋浴凝胶产品形式，则以该组合物总重量为基准计含有5－30%（重量）表面活性剂，若本发明组合物呈洗发后涂用的洗涤产品或非洗涤覆盖产品形式，则以该组合物总重量为基准计含有小于5%（重量）表面活性剂。

本发明组合物适用于皮肤病．组合物含有对皮肤病有效量的活性物质，这些活性物质有如维生素 A、类胡罗卜素、蛋白质、天然颜料，视黄醛化合物、脱色剂、抗皮脂液物质或抗痤疮物质、消炎物质、去头皮屑物质。

本发明化妆或皮肤病学组合物的pH值为3－10，优选为3－7．该

PH 可用化妆或皮肤病学上通常使用的碱化剂或酸化剂调节。

本发明化妆处理头发的方法在于根据所要求的使用(洗发、洗涤处理、不洗涤的复盖处理)将如前面定义的组合物涂到头发上，没有必要观察可能放置时间和冲洗时间。

本发明化妆处理皮肤的方法在于根据所要求的使用(沐浴、淋浴、晒黑产品、刮胡子产品、芳香洗液、护理乳油或乳状液)及可能冲洗，将如前面定义的组合物涂到皮肤上。

下面的实施例用于说明本发明，而不具有限制性的特点。

实施例 1

制备下述组成的调理剂(后洗发液):

—由 ALLIED COLLOIDS 公司以商品名	
"SALCARE SC 92"销售的 50%(共聚物)	
丙烯酰胺/甲基丙烯酰基氧乙	
基三甲基铵氯化物交联共聚物在	0.5 克
矿物油中的分散液	(以共聚物计)
—由 RHONE POULENC 公司以商品名"	
HUILE 618 V 25000"销售的聚二	
甲基二苯基硅氧烷(90/10)α,ω—	
二硅烷醇	10 克
—防腐剂 适量	
—自发 PH=5	
—软化水 适量至	100 克

实施例 2

制备下述组成的调理剂

—由 ALLIED COLLOIDS 公司以商品名“SALCARE SC 92”销售的 50%(共聚物)丙烯酰胺/甲基丙烯酰基氧乙基三甲基铵氯化物交联共聚物在矿物油中的分散液	0.5 克以共聚物计
—由 GENERAL ELECTRIC 公司以商品名“FF 150—10M”销售的聚甲基三氟丙基硅氧烷	1 克
—防腐剂	适量
—自发 PH=4.5	
—软化水	适量至 100 克

实施例 3

制备下述组成的调理剂：

—由 ALLIED COLLOIDS 公司以商品名“SALCARE SC92”销售的 50%(共聚物)丙烯酰胺/甲基丙烯酰基氧乙基三甲基胺氯化物交联共聚物在矿物油中的分散液	0.5 克以共聚物计

—由 SHIN ETSU 公司以商品名“X－22－820”销售的聚二甲基/甲基三氟丙基硅氧烷　　1克

—防腐剂　　适量

—自发 PH＝4

—软化水　　适量至　　100克

实施例 4

制备下述组成的调理剂：

—SALCARE SC 92　　0.75克

—由 RHONE POULENC 公司以商品名“HUILE 47V 500,000”销售的 PDMS　　0.75克

以共聚物计

—具有 20 摩尔氧化乙烯的氧乙烯化的甲基葡萄糖　　1.05克

—防腐剂　　适量

—自发 PH＝3.8

—软化水　　适量至　　100克

实施例 5

制备下述组成的调理剂：

—SALCARE SC 92　　1.96克

以共聚物计

—由 RHONE POULENC 公司以商品名“HUILE 47V 500,000”销售的 PDMS　0.25 克

—矿物油　5 克

—防腐剂　0.1 克

—自发 PH＝3.6

—软化水　适量至　100 克

实施例 6

制备下述组成的洗发剂：

—SALCARE SC 92　0.2 克 MA

—由 RHONE POULENC 公司以商品名“HVILE 47V 500,000”销售的 PDMS　2 克

—28%MA 的具有 2.2 摩尔氧化乙烯月桂醚硫酸钠水溶液　16.8 克 MA

—32%MA 的椰子甜菜碱(Cocoylbetaine)水溶液　2.6 克 MA

—鲸蜡基和 2—羟基鲸蜡基硬脂基醚/鲸蜡醇　2.5 克

—干椰子仁酸单异丙醇酰胺　1.5 克

—防腐剂、香料　适量

—NaOH　适量　PH＝6.5

—水　适量至　100 克

实施例 7

制备下述组成的防晒剂：

—SALCARE SC 95		1.5 克 MA
—PDMS (Silbione 70047V 300 RHONE POULENC)		5 克
—氢化聚癸烯(Ethyl 公司的 Ethylflo 364 NF)		5 克
—对甲氧基肉桂酸 2—乙基乙酯(Givaudan 的 Parsol MCX)		4 克
—三乙醇胺	适量	PH=7
—防腐剂	适量	
—水	适量至	100 克