

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580025522.6

[51] Int. Cl.

A61Q 13/00 (2006.01)

A61K 8/891 (2006.01)

A61K 8/58 (2006.01)

A61K 8/06 (2006.01)

[43] 公开日 2007年7月4日

[11] 公开号 CN 1993157A

[22] 申请日 2005.7.29

[21] 申请号 200580025522.6

[30] 优先权

[32] 2004.8.4 [33] GB [31] 0417357.1

[86] 国际申请 PCT/CH2005/000453 2005.7.29

[87] 国际公布 WO2006/012767 英 2006.2.9

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.29

[71] 申请人 吉万奥丹股份有限公司

地址 瑞士韦尔涅

[72] 发明人 V·K·维丹塔姆 F·巴顿

[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 张 钦

权利要求书1页 说明书9页

[54] 发明名称

包含溶解在硅油内的香料的组合物

[57] 摘要

包含香料的流体个人护理产品，例如香波，所述香料至少部分溶解在硅油内。优选地，将香料中硅油可溶的组分预先溶解在硅油内，并与不可溶的组分独立地添加。与具有相同香料的常规产品的情况相比，在这一产品内的香料在皮肤和头发上保持显著较长的时间。

1. 一种流体个人护理产品，其包含香料，其中所述香料溶解在硅油内。
2. 权利要求 1 的产品，其中硅油是至少一种聚二甲基硅氧烷，优选直链聚二甲基硅氧烷。
3. 权利要求 2 的产品，其中聚二甲基硅氧烷的分子量为 5970 - 116500g/mol。
4. 权利要求 2 或 3 的产品，其中聚二甲基硅氧烷的粘度为 100cst - 60000cst, 优选 2000cst - 15000cst, 所述粘度借助布鲁克菲尔德 RVT 粘度计在 25℃ 下测量。
5. 权利要求 2 的产品，其中硅油是溶解在聚二甲基硅氧烷流体内的聚二甲基硅氧烷胶料。
6. 权利要求 5 的产品，其中胶料的粘度大于 1,000,000 厘沲，流体的粘度为 10 - 100,000 厘沲，且胶料与流体之比为 30:70 到 70:30，优选 40:60 到 60:40。
7. 权利要求 1 - 6 任何一项的产品，其中可溶在硅油内的香料总的 Hansen 溶度参数为 14 - 20，更优选 15 - 18，和最优选 15 - 16。
8. 权利要求 7 的产品，其中总的 Hansen 溶度参数具有下述各分量： δd 为 14.5 - 18 (MPa)^{1/2}， δp 为 0 - 9.5 (MPa)^{1/2}，和 δh 为 2.92 - 11.5 (MPa)^{1/2}。
9. 一种制备流体个人护理产品的方法，该方法包括将溶解在硅油内的香料掺入到产品内的步骤。
10. 权利要求 9 的方法，其中溶解在硅油内的香料是存在于产品内的全部香料的一部分。
11. 权利要求 9 或 10 的方法，其中首先将香料在其内溶解的硅油乳化在产品内将要使用的表面活性剂的共混物内。
12. 硅油在沉积聚硅氧烷可溶的香料到人基底上的用途，其中在聚硅氧烷内可溶的部分香料已溶解在所述硅油内。

包含溶解在硅油内的香料的组合物

本发明涉及在人基底上沉积香料的方法和在其中使用的流体组合物。

赋予人基底(是指皮肤或头发)持久的清新气味的流体清洁或护理产品(是指液体、凝胶或霜)是所需的,它被消费者感知作为持续清新和清洁的指示。这在一些区域比其它区域内更加重要。例如,在洗发产品内香料的寿命需要比皮肤洗涤产品上的长,因为大多数消费者不是每天使用洗发产品。在用调理香波洗涤之后,希望具有典型地约24小时-36小时(对应于两次洗涤之间的时间)的芳香感觉。然而,还希望具有持久清新气味的皮肤洗涤或护理产品,例如洗浴凝胶或液体皂。

进行了许多尝试以实现这一所需的目标。一些涉及使用硅油乳液。硅油广泛用于个人护理和织物护理产品中。在护发产品,例如香波和调理剂中,硅油和硅橡胶胶料(或其混合物)作为角蛋白纤维化妆改性剂是非常公知的。引入硅油到香波制剂内的最常见的方式是借助水包聚硅氧烷乳液。这一乳液可容易地制备,且一些可以备用的原料形式商购。

过去,简单地将香料加入到预形成的乳液中,然后将该混合物加入到产品,例如香波中。问题是难以引入香料(几乎所有的香料是疏水材料)到预形成的乳液内。香料可能保留在乳液外部,或者可能使之去稳定。结果可能是仅仅硅油而不是香料沉积在基底上。

现已发现,可提供将良好的硅油性能与香料的长期持久沉积结合在一起的聚硅氧烷乳液。本发明因此提供包含香料的流体个人护理产品,其中所述香料至少部分溶解在硅油内。

本发明进一步提供通过施加包括硅油的含水乳液的流体个人护理产品到人基底上,从而在人基底上沉积香料的方法,其中所述硅油含有溶解在其内的香料。

“硅油”是指已知可在个人护理产品中使用的任何液体聚硅氧烷。常见(和优选)的硅油是聚二甲基硅氧烷。这一材料常常用于制备香波,这是因为已知它特别良好地沉积在头发上。然而,也可使用任何其它合适的硅油,且本领域的技术人员可容易地提供这种油。本发明使用的优选的硅油是分子量介于 5970 - 116500g/mol 的直链聚二甲基硅氧烷。也可使用这种聚二甲基硅氧烷的混合物。

另外,直链聚二甲基硅氧烷的额外特征在于粘度为 100cst - 60000cst,优选 2000cst - 15000cst。此处提及的所有粘度借助布鲁克菲尔德 RVT 粘度计在 25℃下测量。使用适合于特定粘度的转子和速度,这是本领域的公知实践;例如,转子 No. 5 和速度 20 用于测量 6000 至 12000 厘泊的优选范围。

优选的硅油是在聚二甲基硅氧烷流体内的聚二甲基硅氧烷胶料的溶液。在这一油的特别优选的变体中,该胶料的粘度大于 1,000,000 厘泊,流体的粘度为 10 - 100,000 厘泊,且胶料与流体之比为 30:70 到 70:30,优选 40:60 到 60:40。

测定香料原料在聚硅氧烷内溶解度的简单方法是通过实验确定它。然而,鉴于可获得的香料材料的数量巨大,且由于它们可以各种比例混合形成完全香料,因此理想的是有测定香料原料在聚硅氧烷内溶解度的理论方法。

一种这样的方法是 Hansen 溶度参数(HSP)方法,该方法可用于预测香料材料的溶解度。可例如在“Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook”(Charles M. Hansen, CRC Press, 2000)中所述,和/或通过使用在市场上可获得的软件,例如获自 www.Chemistry-Software.com 的 Molecular Modeling Pro 或者获自 Dynacomp Software 的 Hansen Solubility, 来评价 HSP。

已发现,总的 HSP 范围为 14 - 20,更优选 15 - 18,和最优选 15 - 16 的香料材料适合于在本发明中使用。预测值与实验测定值非常好地关联。这些值的误差为 $\pm 10\%$; 这是 Hansen 方法的已知和被接受的特征。

存在三个 Hansen 的经验和理论衍生的参数：分散力分量 (δd)、极性分量 (δp) 和氢键键合分量 (δh)。溶度参数单位以 $\text{MPa}^{1/2}$ 形式给出。

在优选的实施方案中，除了符合以上所述的总的 HSP 以外，各分量应当符合下述数值： δd 为 $14.5 - 18 (\text{MPa})^{1/2}$ ， δp 为 $0 - 9.5 (\text{MPa})^{1/2}$ ，和 δh 为 $2.92 - 11.5 (\text{MPa})^{1/2}$ 。

具有合适的 HSP 的香料材料的实例包括 (但不限于) 下述材料：乙酸丙酯、乙酸 2-乙基己酯、乙酸冰片酯、乙酸丁酯、二甲基苄基甲醇乙酸酯、顺式和反式己烯基乙酸酯、乙酸盖酯、乙酸橙花酯、2,6,10-三甲基十一-9-烯-1-醛、烯丙基戊基甘醇酸酯、香柠檬 Givco 104、柏木精油、乙氧基甲基环十二烷基醚 (Boisambrene Forte)、紫罗兰酮、Isoraldeine 95、Isoraldeine 40、异胡薄荷醇、Methylionanthene、Metambrate、乙基戊基酮、肉豆蔻精油、橙花精油、对甲酚甲醚、庚酸乙酯、丙酸异戊酯、Petitgrain Ess Paraguay、水杨酸异丁酯、Rhubaflor、Sauge Offinalicis Ess、萜品油烯、Undecavertol、Toscanol、奇花酮、Iso ETM Super、乙酸香叶酯、乙酸己酯、二戊烯、GalaxolideTM。

这些香料可完全溶解在硅油内。然而，在一些情况下，香料是各组分的共混物，且这些组分中的一些是硅油可溶的，而其它则不是。在这一情况下，对于本发明的操作来说，分离硅油可溶的那些香料组分与其它，并溶解在硅油内。在与添加硅油溶液不同的某一时间处将香料组分中的其余部分加入到个人护理产品配方中。

本发明因此进一步提供硅油在沉积聚硅氧烷可溶的香料到人基底上的用途，其中在聚硅氧烷内可溶的部分香料已溶解在所述硅油中。

存在将含有香料的硅油掺入到流体产品内的几种方式。一种是简单地在硅油内溶解一种或多种香料材料，然后使用表面活性剂或表面活性剂的共混物，在水内乳化这一油。可在任何可商购的高速剪切混合器中进行乳化。另一方式是添加含有香料的硅油到表面活性剂相 (其包括特定流体产品所需的一些或所有表面活性剂) 中，然后共混它与其

它成分，得到流体产品。

表面活性剂或表面活性剂的共混物可以是阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或两性表面活性剂或其混合物。

本发明中可用的阴离子表面活性剂的优选类型包括：

羧酸盐(皂类)，例如乙氧基羧酸盐、酯羧酸盐；羟乙基磺酸盐和牛磺酸盐；磷酸盐(乙氧化物、醇、酰胺)、肌氨酸盐(肌氨酸酰胺)、硫酸盐；醇、醇醚、烷醇酰胺乙氧化物、天然油、烷基苯酚醚；磺酸盐；醇醚(乙烷)或烷基苯醚；烷属烃、烷基苯、脂肪酸和酯、萘的衍生物；烯烃磺酸盐、石油磺酸盐、磺基琥珀酸盐和磺基琥珀酰胺酸盐。

可用于这一乳化的其它阴离子表面活性剂包括烷基和烷基醚硫酸盐，例如 TEA-月桂基硫酸盐或月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵、月桂基聚氧乙烯(2)醚硫酸钠或月桂基聚氧乙烯(3)醚硫酸钠、月桂基聚氧乙烯(2)醚硫酸铵或月桂基聚氧乙烯(3)醚硫酸铵、三乙基胺月桂基硫酸盐、三乙基胺月桂基聚氧乙烯醚硫酸盐、单乙醇胺月桂基硫酸盐、单乙醇胺月桂基聚氧乙烯醚硫酸盐、二乙醇胺月桂基硫酸盐、二乙醇胺月桂基聚氧乙烯醚硫酸盐、月桂基单甘油酯硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠、月桂基硫酸钾、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钾、月桂基肌氨酸钠、月桂酰基肌氨酸钠、月桂基肌氨酸、椰油基肌氨酸、椰油基硫酸铵、月桂酰基硫酸铵、椰油基硫酸钠、月桂酰基硫酸钠、椰油基硫酸钾、月桂基硫酸钾、三乙醇胺月桂基硫酸盐、三乙醇胺月桂基硫酸盐、单乙醇胺椰油基硫酸盐、单乙醇胺月桂基硫酸盐、十三烷基苯磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠、N-月桂酰基-L-谷氨酸钠、三乙醇 N-月桂酰基-L-谷氨酸盐、N-月桂酰基-N-甲基牛磺酸钠、N-月桂酰基-N-甲基- β -氨基丙酸钠及其混合物。

可用于本发明的主要类型的非离子表面活性剂是：醇乙氧化物、单烷醇酰胺乙氧化物、脂肪胺乙氧化物、脂肪酸乙氧化物、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物、芳基苯酚乙氧化物烷基聚糖苷、环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合产物，蔗糖酯和脂肪胺氧化物等。

特别优选的非离子表面活性剂包括 HLB 值介于 6 至 16，优选介于

9 至 14 的表面活性剂的共混物。

可用于本发明的主要类型的两性表面活性剂是烷基氨基酸盐、咪唑啉产物和甜菜碱，例如椰油酰胺基丙基甜菜碱和月桂基甜菜碱。

在本发明的另一优选的实施方案中，将香料以两组分形式引入到产物内，其中将聚硅氧烷不溶的一个组分直接引入到产品内，和将另一(聚硅氧烷可溶的)组分引入到聚硅氧烷内。引入到产品内的那一组分在湿阶段出现和在聚硅氧烷内的那一组分在干燥阶段出现。

参考下述非限制性实施例，进一步描述本发明，所述实施例描述了优选的实施方案。

预混物的制备

首先制备硅油和可溶香料原料的预混物。然后在缓慢搅拌下添加表面活性剂，然后在连续混合的同时缓慢添加水，以便形成乳液。

在 1500rpm 的搅拌速度下，搅拌 15g 三类聚硅氧烷中的每一种 10 分钟：获自 Dow Corning Corporation 的 DC200 Fluid 100cst, DC200 Fluid 1000cts 和 DC200 Fluid 12500cst，产生均匀的液体。向这些中的每一种中添加 20g 硅油可溶的香料组分，并再次搅拌该混合物。混合聚硅氧烷和香料的这一共混物与两种表面活性剂的共混物：3mol%(70%)月桂基醇乙氧化物和 23mol%(30%)月桂基醇乙氧化物，其中表面活性剂共混物的比例为 5%。然后在 2000rpm 的搅拌速度下缓慢添加水。这一乳液在 800bar 的压力下能容易地通过均化器。

实施例 1

制备下述组成的液体香波配方：

	样品 1	样品 2	
月桂基聚氧乙烯(3)醚硫酸铵(70%)	14.00	14.00	主要的表面活性剂
月桂基硫酸铵(70%)	3.00	3.00	次要的表面活性剂
椰油酰胺基丙基甜菜碱(30%)	4.00	4.00	两性表面活性剂
椰油酰胺 MEA	1.00	1.00	泡沫促进剂
鲸蜡醇	0.30	0.30	沉积助剂
聚季铵-10 (Polyquaternium-10, Ucare JR-30m)	0.20	0.20	阳离子聚合物
乙二醇二硬脂酸酯(液体形式)	4.00	4.00	珠光剂
DC1491(Dow Corning Corp.)	2.50	2.50	用作角蛋白改性剂的大粒度的聚硅氧烷
Kathon CG	0.10	0.10	防腐剂
EDTA 二钠	0.10	0.10	
不溶于聚硅氧烷的香料	0.395	0.395	
可溶于聚硅氧烷的香料	0.355	0.000	
香料聚硅氧烷乳液预混物(如上制备-含有16.66%香料)	0.000	2.130	
水	适量至 100		
盐	适量以调节粘度		
柠檬酸	适量以调节 pH 在 6.4 - 6.6		

在每一样品中，全部香料为全部组合物的 0.75%(活性成分)，且聚硅氧烷可溶和聚硅氧烷不可溶的组分的比例相同，分别为 0.355%和 0.395%。在样品 1 中，独立地添加香料中的聚硅氧烷可溶和聚硅氧烷不可溶的组分，但没有在硅油内的预溶液。在样品 2 中，如前所述，将聚硅氧烷可溶的组分制成预混物，并如下所述以两部分添加香料。

在有和无预混物的情况下制备香波的工序

在 74℃ 下，在缓慢搅拌下将聚季铵-10 加入到水中，直到充分溶剂化。然后在 600rpm 的搅拌下，添加椰油酰胺基丙基甜菜碱，接着添加月桂基聚氧乙烯(3)醚硫酸铵，以避免聚季铵-10 和聚氧乙烯(3)醚硫酸铵之间的络合物的累积。然后添加月桂基硫酸铵，接着连续且按照该顺序添加 EDTA 二钠、椰油酰胺 MEA 和鲸蜡基醇。然后冷却该混

合物到 34℃至 40℃，并添加液体珠光剂。维持在 200rpm 下的缓慢搅拌，直到混合物冷却到室温，然后按序添加 DC1491 和香料聚硅氧烷乳液预混物，接着添加聚硅氧烷不可溶的香料部分。

在没有香料聚硅氧烷乳液预混物的实施例情况下，将香料中的两个部分混合在一起并作为正常的香料引入。

头发样本的洗涤方案

首先用在水中的 14% 月桂基聚氧乙烯 (3) 醚硫酸铵 (70%) 和 4% 椰油酰胺基丙基甜菜碱 (30%) 的溶液洗涤新鲜头发样本 (各自约 12g) 3 次，然后在环境温度下干燥它们 48 小时。

各自用约 1.5g Illustration Shampoo 样品 1 和 2 洗涤头发样本。

洗涤方案

1. 将头发样本浸泡在温水内 10 秒，以彻底润湿
2. 通过在手指间轻轻地按摩 2 分钟，施加 1.5g 香波到每一样本上
3. 用香波使头发样本再平衡 1 分钟
4. 在温热的自来水下漂洗样本 45 秒，以除去泡沫
5. 用清洁的毛巾擦拭，以除去剩余的水。

评价:

感觉评价

由一组 15 名受过训练的专家小组成员评价每一头发样本。

从头发样本中提取：通过在循环回路中回流 8 小时，用戊烷提取在头发样本上沉积的香料。添加标准物 (环己基氯) 到戊烷中，浓缩溶剂，并注入到 GC-MS 中以供鉴定和测量所沉积的香料原料。

Illustration 样品 1 和 2 之间香料沉积的比较

湿阶段

样品 1: 203 $\mu\text{g/g}$ 头发

样品 2: 269 $\mu\text{g/g}$ 头发

这表明，通过本发明的组合物 (使用聚硅氧烷增溶的材料) 沉积香料原料比没有溶解在硅油内的情况下引入的相同香料高 132%。

干燥阶段 24 小时自然干燥(不使用空气干燥器的方式)

样品 1: 46 $\mu\text{g/g}$ 头发

样品 2: 174 $\mu\text{g/g}$ 头发

在这一情况下, 通过聚硅氧烷增溶的香料沉积香料组比分没有首先溶解在硅油内的情况下引入的相同香料高 378%。

在 24 小时自然干燥之后总的嗅觉评价

受过训练的专家小组成员 (15 人) 评价在头发样本内香味的强度。

符号 (0=没有气味到 10-非常强烈的香味气味)

样品 1 和 2 的头发样本的比较

Illustration 样品 1: 平均分=4.16

Illustration 样品 2: 平均分=6.24

干燥阶段(3 分钟吹干)

样品 1: 148 $\mu\text{g/g}$ 头发

样品 2: 178 $\mu\text{g/g}$ 头发

通过聚硅氧烷增溶的香料沉积香料原料比首先溶解在硅油内引入的相同香料的沉积高 19.5%。在吹干下较少的香料得以保留, 这是因为水的蒸发及其蒸汽夹带的结果是, 所涉及的较高温度和较低分压引起更多的香料损失。

这些实施例清楚地表明, 与没有溶解在聚硅氧烷内的情况下引入的相同香料相比, 当通过溶解在硅油内的香料输送时, 香料原料的沉积较高。

为了比较, 以常规的方式将全部香料(聚硅氧烷可溶和聚硅氧烷不可溶的部分这二者)掺入到聚硅氧烷乳液内, 并重复吹干。所观察到的结果不如以上给出的任何一个结果。

实施例 2

如实施例 1 所述制备以下所示的香波配方:

	<u>样品 3</u>	<u>样品 4</u>	
月桂基聚氧乙烯(3)醚硫酸钠(70%)	10.00	10.00	主要的表面活性剂
月桂基硫酸钠(70%)	5.00	5.00	次要的表面活性剂/洗涤剂

椰油酰胺基丙基甜菜碱 (30%)	6.00	6.00	温和的两性表面活性剂
椰油酰胺 MEA	2.00	2.00	泡沫促进剂/粘度改性剂
鲸蜡醇	0.30	0.30	沉积助剂
Ucare JR-30M	0.20	0.20	阳离子胶料
聚硅氧烷乳液*	2.50	2.50	
不可溶于聚硅氧烷的香料	0.395	0.395	
可溶于聚硅氧烷的香料	0.355	0.000	
香料聚硅氧烷乳液的预混物 (16.66%香料)	0.000	2.130	
防腐剂	适量		
EDTA 二钠	0.10		
水	适量至 100		
盐	适量以调节粘度		
柠檬酸	适量以调节 pH 在 6.4 - 6.6		

*DC1491 获自 Dow Corning

全部香料和聚硅氧烷可溶与聚硅氧烷不可溶的香料组分的比例与实施例 1 中的那些相同。

发现以下湿阶段结果:

湿阶段

样品 3: 390 $\mu\text{g/g}$ 头发

样品 4: 3254 $\mu\text{g/g}$ 头发

在用戊烷提取之后通过 GC-MS 分析表明, 沉积增加 834% 的聚硅氧烷增溶的香料。在特定的香料组分情况下, 芳樟醇的沉积增加 45 倍, Iso E Super™ 增加 12 倍, Galaxolide™ 增加 45 倍, 和柏木基甲基醚增加 11 倍。