



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104853716 B

(45)授权公告日 2018.04.27

(21)申请号 201380067840.3

(72)发明人 敖明祺 H.李 X.王 C.原

(22)申请日 2013.12.18

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104853716 A

代理人 林晓红 柴丽敏

(43)申请公布日 2015.08.19

(51)Int.Cl.

A61K 8/19(2006.01)

(30)优先权数据

A61K 8/89(2006.01)

13153664.1 2013.02.01 EP

A61K 8/92(2006.01)

13153662.5 2013.02.01 EP

A61Q 1/02(2006.01)

(66)本国优先权数据

PCT/CN2012/087267 2012.12.24 CN

(56)对比文件

US 2006/0127333 A1, 2006.06.15,

PCT/CN2012/087301 2012.12.24 CN

US 2006/0127333 A1, 2006.06.15,

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

US 2007/0243143 A1, 2007.10.18,

2015.06.24

US 2006/0127333 A1, 2006.06.15,

(86)PCT国际申请的申请数据

US 2007/0243143 A1, 2007.10.18,

PCT/CN2013/089870 2013.12.18

CN 1901877 A, 2007.01.24,

(87)PCT国际申请的公布数据

JP 特开2004-203788 A, 2004.07.22,

W02014/101702 EN 2014.07.03

审查员 顾瑜尉

(73)专利权人 荷兰联合利华有限公司

权利要求书1页 说明书10页

地址 荷兰鹿特丹

(54)发明名称

化妆品组合物

(57)摘要

本发明公开了化妆品组合物，其包含具有至少85°接触角的成膜聚合物、蜡、光学颗粒和按所述组合物重量计至少20%的水。

1. 化妆品组合物, 其包含:

a) 具有至少85°的接触角的成膜聚合物, 其中, 所述成膜聚合物包含硅酮树脂;

b) 蜡, 其中, 所述蜡以所述组合物重量的0.2-5%的量存在;

c) 光学颗粒; 和

d) 按所述组合物重量计至少40%的水;

其中, 所述成膜聚合物与蜡的重量比为5:1至1:1。

2. 根据权利要求1的组合物, 其中所述成膜聚合物为硅酮树脂。

3. 根据权利要求2的组合物, 其中所述硅酮树脂为MQ硅酮树脂、T硅酮树脂或其混合物。

4. 根据权利要求3的组合物, 其中所述硅酮树脂为三甲基甲硅烷氧基硅酸酯和/或聚丙基倍半硅氧烷。

5. 根据在前权利要求任一项的组合物, 其中所述成膜聚合物以所述组合物重量的0.01-20%。

6. 根据权利要求5的组合物, 其中所述成膜聚合物以所述组合物重量的0.5-7%的量存在。

7. 根据权利要求1-4任一项的组合物, 其中所述蜡包括蜡酯。

8. 根据权利要求1-4任一项的组合物, 其中所述蜡包括蜂蜡、米糠蜡、褐煤蜡、鲸蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、甘蔗蜡、虫蜡、石油冻或其混合物。

9. 根据权利要求8的组合物, 其中所述蜡为蜂蜡。

10. 根据权利要求1-4任一项的组合物, 其中所述光学颗粒包括二氧化钛、氧化锌、氧化锆、云母、氧化铁或其组合。

11. 根据权利要求10的组合物, 其中所述光学颗粒包括二氧化钛、氧化锌、氧化锆或其组合。

12. 根据权利要求11的组合物, 其中所述光学颗粒包括二氧化钛。

13. 根据权利要求1-4任一项的组合物, 其中所述光学颗粒以所述组合物重量的0.05-5%的量存在。

14. 根据权利要求1-4任一项的组合物, 其中所述蜡与光学颗粒的重量比为5:1至1:5。

15. 根据权利要求1-4任一项的组合物, 其中所述组合物为护肤组合物。

16. 用于改善皮肤特性的非治疗目的的方法, 所述方法包括将先前权利要求任一项的组合物局部施用到皮肤上的步骤。

17. 权利要求1-15任一项的组合物的用途, 以用于改善任何选自不透明性、光学颗粒的累积沉积、耐洗去性、耐磨性或其组合的性质。

18. 权利要求1-15任一项的组合物的用途, 以用于改善任何选自持久不透明性、光学颗粒的累积沉积、耐洗去性、耐磨性或其组合的性质。

化妆品组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及化妆品组合物。具体地，本发明涉及包含具有至少 85° 接触角的成膜聚合物、蜡、光学颗粒和按组合物重量计至少20 %的水的化妆品组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 通常，消费者具有一些包括干燥、皱纹和细纹、松弛/下垂的皮肤和老年斑在内的皮肤问题。对于消费者而言，包含成膜聚合物的组合物可能是这些问题的一个解决方案。在局部施用之后，成膜聚合物会在皮肤上形成膜并给皮肤带来即时紧致效果。一些有益试剂，例如光学颗粒和防晒剂，也可以与成膜聚合物一起被递送到皮肤表面。

[0004] 开发包含成膜聚合物的护肤组合物受到越来越多的关注。

[0005] 公开号为US 2008/0233075 A1的美国专利申请公开了一种局部组合物，其包含水溶性成膜聚合物、包含具有阴离子官能团的第一聚合物组分和具有阳离子官能团的第二聚合物组分的双峰共聚物，和一种或多种衍生自选自动物、植物、藻类、真菌和细菌的来源的生物聚合物或由生物技术合成的生物聚合物。据称将此类局部组合物施用至下垂或起皱的皮肤以改善皮肤的外观。

[0006] 然而，在施用化妆品组合物之后，皮肤可能经历通过手的水洗和磨耗，因此由成膜聚合物在皮肤上形成的膜可以轻易地被冲走和/或擦除并因此失去益处。同时，有益试剂会被轻易地洗去和/或擦掉并因此不能提供持久的益处。

[0007] 因此，本发明人已经认识到需要开发具有改进的耐洗去性、耐磨性和/或有益试剂的持久沉积的化妆品组合物。因此，本发明涉及包含具有至少 85° 接触角的成膜聚合物、蜡、光学颗粒和按组合物重量计至少20 %的水的化妆品组合物。

[0008] 发明概述

[0009] 在第一方面，本发明涉及包含具有至少 85° 接触角的成膜聚合物、蜡、光学颗粒和按组合物重量计至少20 %的水的化妆品组合物。

[0010] 在第二方面，本发明涉及用于改善皮肤特性的方法，该方法包括将第一方面的任何实施方案局部地施用至皮肤的步骤。

[0011] 在第三方面，本发明涉及第一方面的任何实施方案用于改善任何选自不透明性、持久的不透明性、光学颗粒的累积沉积、耐洗去性、耐磨性或其组合的特性的用途。

[0012] 在考虑以下详细说明和实施例的基础上，本发明的所有其它方面将更容易地变得显而易见。

[0013] 发明详述

[0014] 除了在实施例中，或当另有明确说明时，否则本说明书中所有表示材料量或反应条件、材料的物理性质和/或用途的数字可以任选地理解为由词语“约”修饰。

[0015] 除非另有规定，否则所有量按组合物的重量计。

[0016] 应该注意的是，在指定数值的任何范围时，任何具体上限值可以与任何具体下限值相关联。

[0017] 为了避免疑问，词语“包含”意在表示“包括”但不一定表示“由…组成”或“由…构

成”。换言之，所列出的步骤或选项不必是穷尽的。

[0018] 如本文所发现的本发明的公开内容被认为涵盖所有如在权利要求书中找到的实施方案，所述权利要求相对于彼此是多项引用的，与可能发现权利要求没有多项引用或冗余的事实无关。

[0019] 如本文所用的“成膜聚合物”表示当施用至头发和/或皮肤表面时，能够在头发和/或皮肤上形成粘着和连续遮盖的聚合物。

[0020] 如本文所用的“硅酮树脂”表示由具有三维结构的文化和/或笼状的低聚硅氧烷形成的硅酮材料。通常，所述硅酮树脂是刚性的。

[0021] 如本文所用的“蜡”表示典型地包含长烷基链的有机化合物的种类。典型地，蜡在约25°C为塑性(可锻)的。如本文所用的“蜡酯”表示由蜡构成的酯。

[0022] 如本文所用的“接触角”(CA)表示在25°C的温度下，水/蒸汽界面遇到固体表面处的角度。可以用测角器或其它水滴形状分析系统用5 μL的水滴并在25°C下测量此类角度。

[0023] 如本文所用的“熔点”表示蜡开始软化的温度。可以例如通过ISO 6244-1982标准中的方法或通过差示扫描量热法(DSC)，但优选通过ISO 6244-1982标准中的方法测量蜡的熔点。

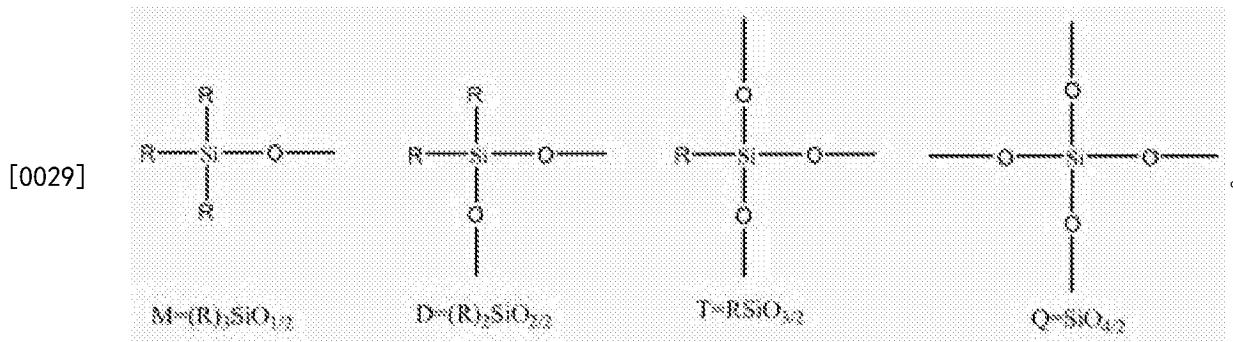
[0024] “光学颗粒”表示可以赋予皮肤不透明性的颗粒。如本文所用的不透明性将还包括掩盖/减少瑕疵、均匀皮肤色调和/或皮肤增亮(skin lightening)。本文所涉及的“折射率值”除非另有说明，否则为在25°C的温度和589 nm的波长下测定的那些值。

[0025] 如关于本文的组合物使用的“免洗”表示施用至或擦在皮肤上，并留在其上的组合物。如关于本文的组合物使用的“洗去型”表示施用至或擦在皮肤上并在施用之后基本上立即冲洗掉的洁肤剂。如本文所用的“皮肤”包括脸部(除了眼睑和唇部)、颈部、胸部、腹部、背部、手臂、腋下区域、手部和腿部的皮肤。优选地“皮肤”表示除了眼睑和嘴唇的脸部皮肤。更优选地，“皮肤”表示脸颊上的皮肤。

[0026] 在一些优选实施方案中，组合物既不是包含硅酮树脂、非挥发性硅酮油和化妆品可接受的载体的化妆品组合物，其中非挥发性硅酮油包括聚二甲基硅氧烷醇、氨基硅酮或其混合物，并且硅酮树脂与非挥发性硅酮油的重量比为至少1:4；也不是包含硅酮树脂、甾族化合物和化妆品可接受的载体的化妆品组合物，其中硅酮树脂与甾族化合物的重量比为至少5:9。

[0027] 对本发明的成膜聚合物的要求是成膜聚合物适用于化妆品组合物中。为了更好的耐洗去性能，成膜聚合物优选具有至少90°，更优选95°至160°，最优选100°至120°的接触角。

[0028] 成膜聚合物可以例如包含硅酮树脂、壳聚糖或其混合物。更优选地，成膜聚合物包含硅酮树脂并最优选地，成膜聚合物是硅酮树脂。所述硅酮树脂通常由以下甲硅烷氧基单体单元描述：



[0030] R基团可以选自饱和或不饱和烃基团。优选地，本发明的硅酮树脂可以选自甲硅烷氧基硅酸酯、倍半硅氧烷或其混合物。更优选地，硅酮树脂包含M单元、Q单元、T单元或其组合。甚至更优选地，硅酮树脂包含MQ硅酮树脂、T硅酮树脂或其混合物。

[0031] 在一些实施方案中，所述硅酮树脂优选地包含具有式 $[(R_1)_3Si-O_{1/2}]_a - (Si-O_{4/2})_b$ 的MQ硅酮树脂，其中R₁彼此相同或不同，其选自饱和烃基团。R₁优选地选自C₁至C₆烷基并更优选地，每个R₁都是甲基。因此，更优选的MQ硅酮树脂是三甲基甲硅烷氧基硅酸酯。优选地，a和b独立地具有10-1000，并更优选30-200的值。

[0032] 在其它实施方案中，所述硅酮树脂优选地包含具有式 $[R_2-Si-O_{3/2}]_x$ 的T硅酮树脂，其中R₂选自饱和烃基团。R₂优选地选自C₁至C₆烷基，更优选地选自甲基、乙基、丙基、丁基，并最优选丙基。最优选的T硅酮树脂是聚丙基倍半硅氧烷。优选地，x小于2000，更优选小于500，但优选地大于10，并更优选大于50。

[0033] 在更优选的实施方案中，所述硅酮树脂优选地包含MQ硅酮树脂和T硅酮树脂的共混物。MQ硅酮树脂与T硅酮树脂的重量比优选为1:20至20:1，以达到更好的成膜性能。更优选地，MQ硅酮树脂与T硅酮树脂的重量比为1:10至10:1，甚至更优选1:5至5:1。

[0034] 适合于本发明的示例性硅酮树脂包括由Dow Corning提供的Dow CorningTM MQ-1640 Flake Resin (MQ和T丙基树脂的共混物)、Dow CorningTM MQ-1600 Solid Resin (100%活性MQ树脂)、Dow CorningTM 670 Fluid (环戊硅氧烷(和)聚丙基倍半硅氧烷)。

[0035] 优选地，成膜聚合物以组合物重量的0.01-20%，更优选0.2-10%，甚至更优选0.5-7%，并最优选组合物重量的1-4%的量存在于组合物中。

[0036] 不希望被任何理论或解释所束缚，本发明人相信将蜡包埋在成膜聚合物层的网络中以形成致密膜。此类膜具有对基材的更强的粘合力并改进了耐洗去性能。因此，为了形成更强的膜和/或与成膜聚合物更好地相容，所述蜡优选地具有40°C至200°C，更优选50°C至120°C的熔点。

[0037] 对蜡的要求为所述蜡可以适用于化妆品组合物中。所述蜡可以是天然蜡和/或合成蜡。此类蜡通常选自烃蜡和酯蜡，但所述蜡优选地包含酯蜡。在一些优选实施方案中，所述蜡包括蜂蜡、米糠蜡、褐煤蜡、鲸蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、甘蔗蜡、虫蜡、石油冻或其混合物。更优选地，所述蜡包括蜂蜡、米糠蜡、褐煤蜡、巴西棕榈蜡、石油冻或其混合物。甚至更优选地，所述蜡选自蜂蜡、石油冻或其混合物。最优选地，所述蜡是蜂蜡。例如，适用于本发明的蜡包括来自Koster Keunen Inc.的蜂蜡。

[0038] 所述蜡优选地以组合物重量的0.01-20%，更优选0.1-10%，甚至更优选0.2-5%，并最优选组合物重量的0.5-3%的量存在于组合物中。

[0039] 为了更好的耐洗去性能，和/或持久的不透明性，成膜聚合物与蜡的重量比优选为

50:1至1:10,更优选10:1至1:2,甚至更优选5:1至1:1,并最优选4:1至2:1。

[0040] 化妆品组合物还包含光学颗粒。不被任何具体理论或解释所束缚,本发明人相信通过成膜聚合物和蜡将光学颗粒包埋在膜中。因此,光学颗粒能够抵抗水和/或摩擦并为皮肤提供持久的不透明性。

[0041] 光学颗粒典型地是高折射率材料的颗粒。例如光学颗粒可以具有大于1.3,更优选大于1.7并最优选2.0至2.7的折射率。此类光学颗粒的实例是包括氯氧化铋、氮化硼、硫酸钡、云母、硅石、二氧化钛、氧化锆、氧化铁、氧化铝、氧化锌或其组合的那些颗粒。更优选的颗粒是包括二氧化钛、氧化锌、氧化锆、云母、氧化铁或其组合的颗粒。甚至更优选的颗粒是包括氧化锌、氧化锆、二氧化钛或其组合的颗粒,因为这些材料具有特别高的折射率。最优选的是二氧化钛。

[0042] 为了与成膜聚合物和/或蜡的良好相容性,光学颗粒优选地为疏水性的。更优选地,光学颗粒优选地为疏水改性的。甚至更优选地,光学颗粒由选自脂肪酸、硅酮油、蜡及其混合物的疏水材料改性的。脂肪酸优选地包括油酸、硬脂酸或其混合物。

[0043] 光学颗粒的尺寸典型地为2纳米至5微米,更优选5纳米至1微米,甚至更优选10纳米至500纳米。如本文所用的颗粒尺寸表示在非聚集状态下颗粒的直径。直径表示在未形成严格定义的球体的情况下,颗粒上的最大可测量距离。例如可以经由电子显微镜(SEM)通过平均至少十个颗粒的值来测量直径。

[0044] 优选地,所述组合物包含量为0.001-10 wt%,更优选0.01-7 wt%,还更优选0.05-5 wt%并最优选0.1-2 wt%的光学颗粒。成膜聚合物与光学颗粒的重量比优选为1:10至50:1,更优选1:3至10:1,并最优选1:1至5:1。蜡与光学颗粒的重量比优选为1:40至20:1,更优选1:20至10:1,并最优选1:10至5:1。

[0045] 本发明的组合物将还包含按组合物重量计至少20%的水。优选地,水的量为按组合物重量计至少40%,更优选为50-90%,最好为60-85%。

[0046] 润肤剂材料可以作为载体包含于本发明的组合物中。其可以为硅酮油、合成酯和/或烃的形式。润肤剂的量可以例如为组合物重量的0.1-95%,更优选1-50%中的任何之处。

[0047] 硅酮油可以分为挥发性和非挥发性种类。如本文所用的术语“挥发性”表示在环境温度(25°C)下具有可测量的蒸气压的那些材料。挥发性硅酮油优选地选自包含3至9个,优选4至5个硅原子的环状(环聚二甲基硅氧烷)或线性聚二甲基硅氧烷。在根据本发明组合物的许多液体形式中,挥发性硅酮油可以作为载体形成组合物的相对大的组分。其量可以例如为组合物重量的5%-80%,更优选20%-70%。

[0048] 用作润肤剂材料的非挥发性硅酮油包括聚烷基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷和聚醚硅氧烷共聚物。本文所用的基本上非挥发性聚烷基硅氧烷包括例如在25°C具有约 5×10^{-6} 至 $0.1 \text{ m}^2/\text{s}$ 的粘度的聚二甲基硅氧烷。其中用于本组合物的优选的非挥发性润肤剂是在25°C具有约 1×10^{-5} 至约 $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 的粘度的聚二甲基硅氧烷。

[0049] 可以有效地使用有机聚硅氧烷交联聚合物。这些材料的代表是可获自各种供应商的聚二甲基硅氧烷/乙烯基聚二甲基硅氧烷交联聚合物和聚二甲基硅氧烷交联聚合物,所述供应商包括Dow Corning (9040、9041、9045、9506 和9509)、General Electric (SFE 839)、Shin Etsu (KSG-15、16和18 [聚二甲基硅氧烷/苯基乙烯基聚二甲基硅氧烷交联聚合物]) 和Grant Industries (Gransil商标材料) 和由Shin Etsu提供的月桂基聚二甲基硅

氧烷/乙烯基聚二甲基硅氧烷交联聚合物(例如KSG-31、KSG-32、KSG-41、KSG-42、KSG-43和KSG-44)。上述有机聚硅氧烷交联聚合物(当存在时)的量按通常溶解在挥发性硅酮油(如环聚二甲基硅氧烷)中的重量计通常为0.1-20%。

[0050] 当硅酮作为载体以大量存在并且水也存在时,体系可以是油连续的。这些通常将要求用油包水乳化剂,例如聚二甲基硅氧烷共聚多元醇(例如十六烷基聚二甲基硅氧烷共聚多元醇Abil EM-90)乳化。

[0051] 其中酯润肤剂为:

[0052] a) 具有10-20个碳原子的脂肪酸的链烯基酯或烷基酯。其实例包括新戊酸异二十烷醇酯(isoarachidyl neopentanoate)、新戊酸异癸酯、肉豆蔻酸异丙酯、异壬酸异壬酯、蓖麻油酸十六烷基酯、肉豆蔻酸油烯基酯、硬脂酸油烯基酯和油酸油烯基酯。

[0053] b) 醚酯,例如乙氧基化脂肪醇的脂肪酸酯。

[0054] c) 多元醇酯。丁二醇、乙二醇单-和二-脂肪酸酯、二乙二醇单-和二-脂肪酸酯、聚乙二醇(200-6000)单-和二-脂肪酸酯、丙二醇单-和二-脂肪酸酯、聚丙二醇(2000)单油酸酯、聚丙二醇(2000)单硬脂酸酯、乙氧基化丙二醇单硬脂酸酯、甘油基单-和二-脂肪酸酯、聚甘油聚脂肪酸酯(polyglycerol poly-fatty ester)、乙氧基化甘油基单硬脂酸酯、1,3-丁二醇单硬脂酸酯、1,3-丁二醇二硬脂酸酯、聚氧乙烯多元醇脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯和聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯是符合要求的多元醇酯。特别有用的是C₁-C₃₀醇的季戊四醇酯、三羟甲基丙烷酯和新戊二醇酯。示例性的是季戊四醇四乙基己酸酯。

[0055] d) 蜡酯,例如蜂蜡、鲸蜡和三山嵛精蜡(tribehenin wax)。

[0056] e) 甾醇酯,其中其实例是胆甾醇脂肪酸酯。

[0057] f) 脂肪酸的糖脂,例如聚山嵛酸蔗糖酯(sucrose polybehenate)和聚棉籽酸蔗糖酯(sucrose polycottonseedate)。

[0058] 还特别有用的是以商标Finsolv出售的C₁₂₋₁₅烷基苯甲酸酯。

[0059] 合适的化妆品可接受的载体的烃包括矿脂、矿物油、C₁₁-C₁₃异链烷烃、聚α-烯烃,且特别是异十六烷(可作为Permethyl 101A商购自Presperse Inc.)。

[0060] 多元醇型湿润剂可用作化妆品可接受的载体。典型的多元醇包括聚亚烷基二醇,并更优选亚烷基多元醇及其衍生物,包括丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇及其衍生物、山梨糖醇、羟丙基山梨糖醇、己二醇、1,3-丁二醇、异戊二醇、1,2,6-己三醇、甘油、乙氧基化甘油、丙氧基化甘油及其混合物。湿润剂的量可以例如为组合物重量的0.5-50%,更优选1-15%中的任何之处。最优选的是丙三醇(也称为甘油)。甘油的量可以例如为组合物重量的1%至50%,更优选10至35%,最好为15至30%。

[0061] 除了光学颗粒,本发明的组合物还可以包含各种其它功能性成分。本发明的组合物中还可包含防晒活性剂。这些防晒活性剂为具有至少一个吸收290-400 nm范围内的紫外线的发色团的有机化合物。发色有机防晒剂可分为以下几类(含具体的实例)包括:对氨基苯甲酸、其盐及其衍生物(乙基酯、异丁基酯、甘油基酯;对二甲基氨基苯甲酸);邻氨基苯甲酸酯(邻氨基苯甲酸酯;甲基酯、~~■~~基酯、苯基酯、苄基酯、苯基乙酯、芳樟基酯、松油基酯和环己烯基酯);水杨酸酯(辛基酯、戊基酯、苯基酯、苄基酯、~~■~~基酯、甘油基酯和二丙二醇酯);肉桂酸衍生物(~~■~~基酯和苄基酯、α-苯基肉桂腈(cinnamonnitrile);肉桂酰基丙酮酸

丁酯(butyl cinnamoyl pyruvate))；二羟基肉桂酸衍生物(伞形酮、甲基伞形酮、甲基乙酰-伞形酮)；三羟基肉桂酸衍生物(七叶亭、甲基七叶亭、瑞香素和葡萄糖苷、七叶苷和瑞香苷)；烃(二苯基丁二烯、均二苯乙烯)；二亚苄基丙酮和亚苄基乙酰苯；萘酚磺酸盐(2-萘酚-3,6-二磺酸钠和2-萘酚-6,8-二磺酸钠)；二羟基-萘甲酸及其盐；邻-和对-羟基联苯基二磺酸盐；香豆素衍生物(7-羟基、7-甲基、3-苯基)；二唑(2-乙酰基-3-溴吲唑、苯基苯并噁唑、甲基萘并噁唑、各种芳基苯并噻唑)；奎宁盐(硫酸氢盐、硫酸盐、氯化物、油酸盐和单宁酸盐)；喹啉衍生物(8-羟基喹啉盐、2-苯基喹啉)；羟基-或甲氧基-取代的二苯甲酮；尿酸和维利酸(vilouric acid)；单宁酸及其衍生物(例如六乙基醚)；(丁基卡必基(carbityl)) (6-丙基胡椒基) 醚；氢醌；二苯甲酮(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(Oxybenzone)、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(Sulisobenzone)、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮(benzoresorcinol)、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、奥他苯酮(octabenzone)；4-异丙基二苯甲酰基甲烷；丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷；2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯(etocrylene)和4-异丙基-二苯甲酰基甲烷)。特别有用的是：对甲氧基肉桂酸2-乙基己酯、甲氧基二苯甲酰基甲烷4,4'-叔丁酯、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、对氨基苯甲酸辛基二甲酯、二棓酰三油酸酯、2,2-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、4-[双(羟基丙基)]氨基苯甲酸乙酯、丙烯酸2-乙基己基-2-氰基-3,3-二苯酯、水杨酸2-乙基己酯、对氨基苯甲酸甘油酯、水杨酸3,3,5-三甲基环己酯、邻氨基苯甲酸甲酯、对二甲基氨基苯甲酸或氨基苯甲酸酯、对二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯、2-苯基苯并咪唑-5-磺酸、2-(对二甲基氨基苯基)-5-锍基苯并噁唑酸(sulfonybenzoxazoic acid)及其混合物。

[0062] 特别优选的是此类材料为对甲氧基肉桂酸乙基己酯(作为Parsol MCX® 可得)、Avobenzone(作为Parsol 1789® 可得)、Dermablock OS®(水杨酸辛酯)和Mexoryl SX®(INCI名为对苯二亚甲基二樟脑磺酸)。

[0063] 有机防晒剂的量可以例如为组合物重量的0.1-15%，更优选0.5%-10%，最好为1%-8%。

[0064] 组合物中可以包含各种增稠剂。示例性但非限制性的增稠剂是硬脂酸、丙烯酰胺/丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物(Aristoflex AVC)、丙烯酸羟乙酯/丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物、淀粉辛烯基琥珀酸铝、聚丙烯酸酯(例如Carbomer，包括Carbopol® 980、Carbopol® 1342、Pemulen TR-2® 和Ultrez® 增稠剂)、多糖(包括黄原胶、瓜尔胶、果胶、角叉菜胶和菌核胶)、纤维素(包括羧甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素和甲基羟甲基纤维素)、矿物质(包括滑石、硅石、氧化铝、云母和粘土，后者代表为膨润土、锂蒙脱石和绿坡缕石)、硅酸镁铝及其混合物。这些增稠剂的量可以例如为组合物重量的0.05-10%，更优选0.3-2%。

[0065] 本发明的化妆品组合物中可以合意地包含防腐剂以防止潜在的有害微生物的生长。本发明组合物的合适传统防腐剂为对羟基苯甲酸烷基酯。近来更常用的其它防腐剂包括乙内酰脲衍生物、丙酸盐和各种季铵化合物。化妆品药剂师熟悉合适的防腐剂并常规地选择它们以满足防腐要求试验并提供产品稳定性。特别优选的防腐剂为苯氧基乙醇、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丁酯、咪唑烷基脲、脱氢乙酸钠和苯醇。防腐剂的选择应考虑所述组合物的用途以及所述防腐剂与组合物中其它成分之间可能的不相容性。防腐剂的用量优选为所述组合物重量的0.01%-2%。

[0066] 本发明的组合物中还可包含维生素和类黄酮。示例性的水溶性维生素有烟酰胺、维生素B₂、维生素B₆、维生素C、磷酸抗坏血酸酯和生物素。其中有用的水不溶性维生素有维生素A(视黄醇)、维生素A棕榈酸酯、四异棕榈酸抗坏血酸酯、维生素E(生育酚)、维生素E乙酸酯和DL-泛醇。特别合适的维生素B₆衍生物是吡哆素棕榈酸酯。其中优选的类黄酮为葡萄糖基橙皮苷和芦丁。当在根据本发明的组合物中存在时，维生素或类黄酮的总量可以例如为所述组合物重量的0.001-10%，更优选0.01%-5%，最好为0.1-3%。

[0067] 脱屑剂为其它任选的组分。示例性的脱屑剂有α-羟基羧酸和β-羟基羧酸以及这些酸的盐。其中前者有乙醇酸、乳酸和苹果酸的盐。水杨酸为代表性的β-羟基羧酸。当存在这些材料时，其量可以为所述组合物重量的0.1-15%。

[0068] 本发明的组合物中可任选包含各种草药提取物。示例性的草药提取物有石榴、欧洲白桦(白桦(Betula Alba))、绿茶、春黄菊、甘草、印乳香、橄榄(油橄榄)叶、山金车花、狭叶薰衣草及其提取物的组合。所述提取物可为水溶性或水不溶性的，载于分别为亲水或疏水的溶剂中。水和乙醇为优选的提取溶剂。

[0069] 可适合于本发明的组合物的混杂的其它辅助的化妆品成分包括神经酰胺(例如Ceramide 3和Ceramide 6)、共轭亚油酸、着色剂(例如铁氧化物)、金属(锰、铜和/或锌)葡萄糖酸盐、尿囊素、棕榈酰五肽-3、氨基酸(例如丙氨酸、精氨酸、甘氨酸、赖氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、谷氨酸及其混合物)、三甲基甘氨酸、PCA钠、螯合剂如EDTA二钠、天冬氨酸镁及其组合。其量可以例如从组合物重量的0.000001-3%变化。

[0070] 可以存在少量乳化表面活性剂。表面活性剂可以是阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂及其混合物。其水平可以例如为0.1-5 wt%，更优选0.1-2 wt%，最好为0.1-1 wt%。有利地，存在的表面活性剂的量不应足够形成泡沫。在此情况下，存在少于2 wt%，优选少于1 wt%，并最好少于0.5 wt%的表面活性剂。可以使用乳化剂如PEG-100硬脂酸酯以及可以使用乳化稳定剂，如鲸蜡硬脂醇(cetearyl alcohol)和鲸蜡硬脂醇聚醚-20(ceteareth-20)，并通常以不超过组合物重量的5%使用。

[0071] 其它适合用于本发明的组合物的任选添加剂包括阳离子铵化合物以增强保湿。此类化合物包括羟丙基三(C₁-C₃烷基)铵单取代的糖类的盐、羟丙基三(C₁-C₃烷基)铵单取代的多元醇的盐、二羟丙基三(C₁-C₃烷基)铵盐、二羟丙基二(C₁-C₃烷基)单(羟乙基)铵盐、瓜尔胶羟丙基三甲基铵盐、2,3-二羟丙基三(C₁-C₃烷基或羟烷基(hydroxalkyl))铵盐或其混合物。在最优先实施方案中并且当需要时，用于本发明的阳离子铵化合物是季铵化合物1,2-二羟丙基三甲基氯化铵。如果使用，此类化合物通常占组合物重量的0.01-30%，并更优选约0.1%至约15%。

[0072] 当使用阳离子铵化合物时，与其一起使用的任选的添加剂为保湿剂，例如取代的脲，如羟甲基脲、羟乙基脲、羟丙基脲；二(羟甲基)脲；二(羟乙基)脲；二(羟丙基)脲；N,N'-二羟甲基脲；N,N'-二羟乙基脲；N,N'-二羟丙基脲；N,N,N'-三羟乙基脲；四(羟甲基)脲；四(羟乙基)脲；四(羟丙基)脲；N-甲基-N'-羟乙基脲；N-乙基-N'-羟乙基脲；N-羟丙基-N'-羟乙基脲和N,N'-二甲基-N-羟乙基脲或其混合物。术语羟丙基出现之处，其含义一般为3-羟基-正丙基、2-羟基-正丙基、3-羟基-异丙基或2-羟基-异丙基基团。最优先的是羟乙基脲。后者作为50%含水液体自AkzoNobel以商标Hydrovance可得。虽然在保湿配方中其是合乎需要的，但是仅当其与本发明的组合物中的一种或多种免晒型美黑剂(sunless tanning

agent) (当使用时) 相容时才选择使用此类取代的脲。

[0073] 当使用时,本发明的组合物中取代的脲的量为0.01-20%,更优选0.5-15%,并最优选2-10%,基于组合物的总重量并包括归入其中的所有范围。

[0074] 当使用阳离子铵化合物和取代的脲时,在最特别优选的实施方案中,使用至少0.01-25%,更优选0.2-20%,并最优选1-15%的湿润剂,如甘油,基于组合物的总重量并包括归入其中的所有范围。

[0075] 当制备本发明的组合物时,通常在大气条件下使用中等剪切将成分混合。可以局部施用该组合物并优选每平方厘米皮肤施用1-4毫克组合物。优选地,组合物显示5-7的pH。用于本发明的组合物的包装可以为罐或管以及典型地见于化妆品、膏霜、洗涤和洗液类型的产品的任何其它形式。

[0076] 优选的是该组合物是护肤组合物。该组合物可以是免洗型组合物或洗去型组合物,但优选免洗型组合物。

[0077] 本发明还涉及用于改善皮肤特性的方法,该方法包括将如所述的本发明的化妆品组合物局部施用至皮肤的步骤。如本文所用的皮肤特性表示用于评价皮肤的特征,包括但不限于皮肤紧致度、不透明性、光滑度、清洁度、湿润度或其组合。优选地,皮肤特性包括皮肤紧致度、不透明性或其组合。更优选地,皮肤特性是持久的不透明性,并且最优选地,皮肤特性是持久的白度。“持久”表示用自来水(25°C)冲洗1分钟之后,有益试剂(例如光学颗粒)保留至少30%,优选至少50%。

[0078] 提供以下实施例以促进对本发明的理解。实施例不意图限制本权利要求书的范围。

实施例

[0079] 耐洗去性/耐磨性测试

[0080] 1. 构造校正曲线

[0081] 将基础制剂(表1中样品A)以0、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、5和6 mg/cm²的表面密度均匀涂布在生物皮肤(Bio-skin)板(颜色:30#,购自BEAULAX,Co. Ltd. ,Tokyo, Japan)上。在约25°C自然干燥8小时后,使用Digieye Imaging System (Verivide, UK) 测量这些经涂布的生物皮肤板的L(关于光亮度)、a和b(关于色对立维度)。通过方程式 $ITA = [\arctan(L-50/b)] \times 180/\pi$ 计算ITA值。然后将ITA值对表面密度绘图并通过多项式模型拟合以得到曲线。R-平方值大于0.999,其表示多项式模型适合于拟合基础制剂光亮度和表面密度之间的函数关系。

[0082] 2. 洗去/磨耗实验

[0083] 将30 mg样品均匀涂布在10 cm²的生物皮肤板上。经涂布的生物皮肤在约25°C自然干燥8小时。通过Digieye Imaging System (Verivide, UK) 测量生物皮肤板的L、a和b。根据以上方程式计算ITA值(ITA_1)。根据校正曲线得到洗去/磨耗实验之前的表面密度值(SD_1)。将经涂布的生物皮肤浸入去离子水中30 s。然后,以5 mg/cm²的量将商业洁面剂(Pond's gold radiance™ Radiance Boosting Cleansing Mousse)施用至生物皮肤板上,并且通过具有33.72 g运动板的Martindale耐磨性和起球性测试器(型号:M235, SDL Altas, USA)以30 rpm的速度将涂布的生物皮肤板洗涤1分钟。随后再将经涂布的生物皮肤

板浸入水中1分钟并用去离子水洗涤。在约25°C自然干燥2小时后,通过Digieye Imaging System再次测量生物皮肤板的L、a和b,并且计算生物皮肤板的ITA值(ITA₂)。根据校正曲线得到洗去/磨耗实验之后的表面密度值(SD₂)。

[0084] 洗去/磨耗实验之后的沉积率通过以下计算:

[0085] 沉积率=(SD₂/SD₁) × 100%。

[0086] 接触角测量及水浸试验

[0087] 测量五种成膜聚合物,包括来自Dow Corning的Dow CorningTM MQ-1640 Flake Resin、Dow CorningTM MQ-1600 Solid Resin、Dow CorningTM 670 Fluid,来自Lubrizol的AvalureTM UR450、来自Inolex的LexorezTM 100的接触角。将Dow CorningTM MQ-1600 Solid Resin和Dow CorningTM 670 Fluid以1:9的聚合物与溶剂的重量比分散在聚二甲基硅氧烷中。将其它三种聚合物以1:9的聚合物与溶剂的重量比分散在乙醇中。

[0088] 将0.2 ml的成膜聚合物分散体均匀滴在普通载玻片(约2 cm × 8 cm)上。溶剂蒸发之后形成均匀的膜。使用液滴形状分析系统100(DSA 100, Krüss)用约5 μL去离子水滴施加到每个膜的五个不同的点测量接触角。将全部5个液滴的接触角取平均值。

[0089] Dow CorningTM MQ-1640 Flake Resin、Dow CorningTM MQ-1600 Solid Resin、Dow CorningTM 670、AvalureTM UR450和LexorezTM 100的接触角分别为107°、116°、114°、66°和28°。

[0090] 然后,将用聚合物膜涂布的这些载玻片完全浸入水中30分钟。之后将载玻片从水中取出并干燥。再次测量这些载玻片的接触角。令人惊讶地发现由AvalureTM UR450和LexorezTM 100涂布的载玻片的接触角减小到小于15°,这表示聚合物膜已经剥落。与此相反,由Dow CorningTM MQ-1640 Flake Resin、Dow CorningTM MQ-1600 Solid Resin和Dow CorningTM 670涂布的载玻片的接触角保持几乎相同,这表明聚合物膜牢固地粘附在载玻片上。

[0091] 实施例1

[0092] 该实施例表明在具有不同硅酮树脂的组合物中包含蜡改进了该组合物的耐洗去性。

[0093] 如下表1中所示配制一系列的化妆品组合物。

[0094] 通过以下方法制备制剂。将光学颗粒与其它成分完全分散在油相中并且将硅酮树脂和/或蜡(当存在时)充分混合。将得到的油基混合物逐步添加到水相中。在65°C在9,000 rpm的剪切应力下将得到的混合物乳化10分钟并逐步搅拌并冷却至室温。

[0095] 通过按照耐洗去/耐磨性能测试来测量样品的沉积率。

[0096]

表1

成分(wt%)	样品						
	A	B	C	D	1	2	3
水	余量						
EDTA二钠	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
PEG-100硬脂酸酯 (Myrij 59 P)	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
硬脂酸甘油酯	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
辛酸/癸酸甘油三酯	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Aristoflex AVC UL	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
环己二甲基硅氧烷/DC 245	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
防腐剂	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
二氧化钛 ^a	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硅酮树脂-1 ^b	—	3.00	—	—	3.00	—	3.00
硅酮树脂-2 ^c	—	—	3.00	—	—	3.00	—
蜂蜡 ^d	—	—	—	1.00	1.00	1.00	—
石油冻 ^e	—	—	—	—	—	—	1.00

[0097] a. 由TAYCA提供的MT700Z、二氧化钛(和)硬脂酸(和)氢氧化铝。

[0098] b. 由Dow Corning提供的Dow CorningTM MQ-1640 Flake Resin和MQ与T丙基树脂的共混物。[0099] c. 由Dow Corning提供的Dow CorningTM MQ-1600 Solid Resin、100%活性MQ 树脂。

[0100] d. 由Koster Keunen Inc提供的Wax#100、White Beeswax。

[0101] e. 由Sasol提供的MERKURTM 620。

[0102] 如在表2中可见,在样品中引入蜡之后,样品(样品1和2)的沉积率不仅增长,而且大于单独包含硅酮树脂的组合物与单独包含蜂蜡的组合物(样品D)的沉积率的总和。还发现通过引入蜡,包含硅酮-1的组合物的沉积率增长大于包含硅酮-2的组合物。通过将石油冻引入组合物中也提高了沉积率,但小于将蜂蜡引入组合物中的沉积率。这表明向包含硅酮树脂的组合物中添加蜡令人惊讶地提高了耐洗去性、耐擦性并因此增强光学颗粒的沉积。

表2

样品	硅酮树脂-1 (wt%)	硅酮 树脂-2 (wt%)	蜂蜡 (wt%)	石油冻 (wt%)	沉积率 (%)
B	3.00	0	0	0	61.5±3.1
C	0	3.00	0	0	30.1±2.6
D	0	0	1.00	0	7.2±0.9
1	3.00	0	1.00	0	87.7±3.0
2	0	3.00	1.00	0	50.9±0.5
3	3.00	0	0	1.00	76.6±2.5