



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97199881.7

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1124837C

[22] 申请日 1997.9.16 [21] 申请号 97199881.7

[30] 优先权

[32] 1996.9.23 [33] GB [31] 9619761.1

[86] 国际申请 PCT/EP97/05176 1997.9.16

[87] 国际公布 WO98/13011 英 1998.4.2

[85] 进入国家阶段日期 1999.5.19

[71] 专利权人 尤尼利弗公司

地址 荷兰鹿特丹

[72] 发明人 C·M·菲内尔 W·T·吉布森

J·D·黑格

审查员 刘菊芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孟八一 杨九昌

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 香波组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种用于头发和/或皮肤的调理香波组合物，其包含一种高粘度的稳定微乳液，粒度小于 0.15 微米的轻度交联的硅氧烷，以及一种沉积聚合物和表面活性剂。

1、一种香波组合物，包含：

a) 2-35%的表面活性剂；

5 b) 0.01-10%高粘度轻度交联的硅氧烷调理聚合物颗粒的微乳液，该
聚合物具有0.001-0.04%的支链单体单元并且颗粒度小于0.15微米，
所述乳液包含水、乳化剂和该硅氧烷颗粒；

c) 0.01-10%的阳离子沉积助剂。

2、根据权利要求1的组合物，其中，硅氧烷调理聚合物的颗粒度小
于0.05微米。

10 3、根据权利要求1-2任一项的组合物，其中，微乳液(b)在组合物中
的用量为0.3-5wt%。

4、根据权利要求1的组合物，其中，阳离子沉积助剂为选自阳离子
瓜尔胶衍生物和阳离子聚丙烯酰胺的阳离子沉积聚合物。

15 5、根据权利要求1的组合物，其中，表面活性剂选自阴离子表面活
性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性
剂，和其混合物。

6、根据权利要求1的组合物，其中，表面活性剂是阴离子表面活
性剂。

20 7、根据权利要求6的组合物，其中，组分(b)中的乳化剂与用于组分
(a)中的阴离子表面活性剂相同。

8、根据权利要求1的组合物，其中，硅氧烷自身的粘度为800,000-
1,500,000厘沲。

香波组合物

发明领域

- 5 本发明涉及一种香波组合物，特别是涉及一种包含硅氧烷的乳化颗粒的香波组合物，该组合物具有机械稳定性，并对头发具有优良的调理作用。

发明背景

- 10 众所周知，硅氧烷可用于头发护理组合物中，在很多专利文献中对此均有详细描述。一般说来，硅氧烷的分散液滴悬浮于组合物中，将组合物涂敷于头发后，所述物质可沉积在头发的发杆上。

- 15 迄今为止，还需要采取一些措施以防止硅油的乳化液滴在贮藏期间产生附聚现象以及组合物乳液分出乳油。这些措施例如包括添加作为悬浮剂的聚合物，如丙烯酸聚合物 (Carbopol) 或某些胶质，和/或结晶物质；但是采用这类物质将会使形成的组合物混浊或不透明。因而，当希望配制看起来澄清的组合物时，上述情形就成了人们需要面对的问题。

- 20 此外，由于这类悬浮剂会导致头发的光泽度下降，以及使其它调理剂的作用减弱，结果使打硅氧烷调理油沉积之外，悬浮剂也沉积于头发上时，构成头发护理组合物由此类悬浮剂所产生的缺陷。

在本技术领域，人们还知道通过微乳化方法将油性化妆用试剂，如硅氧烷掺入化妆品中，从而硅氧烷可以以稳定乳化的液滴存在，该液滴的粒度约为 0.15 微米或更小。

- 25 例如，US 4 733 677 公开了含有阳离子有机聚合物及聚二有机硅氧烷微乳液不洗除的头发固定剂。EP A 268 982 表明，聚二甲基硅氧烷微乳液可用于各种化妆品中，微乳化的聚二甲基硅氧烷通过乳液聚合制备，其粒度为 0.15 微米或更小。

- 30 EP A 0 529 883 公开了一种香波，其包含硅氧烷微乳液及阳离子沉积聚合物。由于悬浮体系不需要对硅氧烷的微乳化颗粒进行稳定化处理，这种香波具有优异的机械稳定性和很高的透明性或半透明性。

EP A 0 529 883 中所采用的硅氧烷微乳液的粒度为 0.036 微米，粘度为 15,000 厘沲。EP A 0 674 898 指明如何在这样一种体系中使用

高粘度微乳液以改善调理性能。此处所使用的微乳液的粘度为 60,000 厘沲。

问题是，即使如 EP A 0 674 898 中所述的高粘度微乳液也不能为多数使用者提供足够的调理作用。

- 5 业已发现，如果采用的硅氧烷微乳液其中硅氧烷是极少量交联的乳液，便可以获得具有优异机械稳定性和调理能力的香波组合物。EP A 529 883 和 EPA 0 674 898 均未提及采用交联的硅氧烷微乳液。

发明概述

本发明提供了一种香波组合物，其包含：

- 10 a) 2-35%的至少一种表面活性剂；
b) 0.01-10%高粘度轻度交联的硅氧烷调理聚合物颗粒微乳液，其颗粒度小于 0.15 微米，所述乳液包含水、乳化剂和硅氧烷颗粒；
c) 0.01-10%的阳离子沉积助剂。

15 发明详述

本文中，术语“高粘度”是指粘度大于 100,000 厘沲。粘度范围优选 800,000-1,500,000 厘沲。粘度最好为约 1,000,000 厘沲。被测量的粘度值是硅氧烷自身的粘度，并非乳液或最终的香波组合物的粘度。该粘度值是采用旋转式粘度计以常规方式测得的。

- 20 本文中，术语“轻度交联”是指在硅氧烷调理聚合物中，支链单体单元的百分比小于约 0.05%，优选为约 0.001-0.04 %

在这种低交联度下，可观察到硅氧烷微乳液的优异调理作用。采用 0.02%交联的硅氧烷微乳液可获得优异的整体性能。

- 25 以组合物总重量计，交联的硅氧烷调理聚合物微乳液在本发明组合物中的用量为约 0.01-10wt%，优选 0.3-5wt%。其下限值是由能达到调理作用所需的最小值确定的，而上限值则由避免使头发产生令人难以接受的油腻感的最大值确定。

- 30 优选用于本发明中的硅氧烷调理聚合物为聚二有机硅氧烷，优选由 $R_3SiO_{0.5}$ 单元和 R_2SiO 单元的适宜组合得到的那些，其中，R 独立地代表烷基、链烯基（如乙烯基）、烷芳基、芳烷基或芳基（如苯基）。R 首选甲基。

本发明优选的硅氧烷调理聚合物为轻度交联的聚二甲基硅氧烷，

其任选具有羟基之类的端基。采用轻度交联的聚二甲基硅氧烷可得到良好的结果。

本发明中，可采用各种制备硅氧烷颗粒微乳液的方法，这些方法也是本领域公知的，并在文献中多有描述。

5 EP A 228 575 公开了一种特别优选的制备硅氧烷微乳液的技术。

在这些文献中，描述了制备高分子量硅氧烷聚合物与水的稳定微乳液的方法，该方法是在搅拌下，按序加入有效比例的含聚二有机硅氧烷前体、表面活性剂和水的标准乳液于聚合催化剂介质中，形成一种澄清而稳定的聚二有机硅氧烷含水微乳液。

10 EP A 0 138 192 公开了另一种用于本发明的适宜微乳液的制备方法。

硅氧烷调理聚合物的交联通常是在聚合物的乳液聚合过程中同时进行的，交联过程包含需要量的三官能和四官能硅烷单体单元，例如式 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 单体，其中，R 代表烷基、链烯基(如乙烯基)、烷芳基、芳烷基或芳基(如苯基)，优选甲基。

15 适宜的微乳化的、轻度交联的硅氧烷调理聚合物可商购，或易于按照本领域技术人员公知的常规技术制备。

20 优选硅氧烷调理聚合物的微乳液中硅氧烷物质的平均粒度小于约 0.05 微米，优选约 0.045 微米。这样一种粒度可确保硅氧烷在香波基质中呈明显的自悬浮液，从而避免对附加悬浮体系的需求。

采用激光散射技术，使用 2600D 粒度测定仪(来自 Malvern Instruments)测量粒度。

25 硅氧烷的微乳液通过适宜用量的一种或多种乳化剂进行稳定化处理，所述乳化剂优选选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂和两性离子表面活性剂，及其混合物。

乳化剂的用量通常以乳化剂与硅氧烷的重量比为 1:1-1:7 之量使用，当然也可以采用较大量的乳化剂，例如，其与硅氧烷的重量比为 5:1 或更大。

30 适宜的阴离子表面活性剂为烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷芳基磺酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、酰基牛磺酸盐、酰基谷氨酸盐、N-烷氧基肌氨酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐和 α -烯烃磺酸盐，特别是其钠盐、钾盐、镁盐、铵盐和单、二和

三乙醇胺盐。烷基和酰基通常包含 8-18 个碳原子，可以是不饱和基团。烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸盐每分子可包含 1-10 个氧化乙烯或氧化丙烯单元，优选每分子包含 2-3 个氧化乙烯单元。

适宜的阴离子表面活性剂的实例包括油基琥珀酸钠、月桂基磺基琥珀酸铵、月桂基硫酸铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸的三乙醇胺和钠盐及 N-月桂基肌氨酸钠。最优的阴离子表面活性剂是月桂基醚 1EO、2EO 和 3EO 硫酸钠、月桂基硫酸铵、月桂基醚 1EO、2EO 和 3EO 硫酸铵和十二烷基苯磺酸的三乙醇胺和钠盐。由于月桂基醚 3EO 硫酸钠与高粘度微乳液一起使用时可得到特别澄清且稳定的香波，因而其为优选的阴离子表面活性剂。

适宜的阳离子表面活性剂可包括季铵氢氧化物，如四甲基氢氧化铵、辛基三甲基氢氧化铵、十二烷基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵、辛基二甲基苄基氢氧化铵、癸基二甲基苄基氢氧化铵、双十二烷基二甲基氢氧化铵、双十八烷基二甲基氢氧化铵、牛油基三甲基氢氧化铵、椰子基三甲基氢氧化铵，和其相应的盐。

适宜的非离子表面活性剂可包括脂族 (C_8-C_{18}) 伯或仲直链或支链醇或酚与氧化烯的缩合产物，所述氧化烯通常为环氧乙烷，优选其具有 6-30 个环氧乙烷基团。

其它适宜的非离子表面活性剂包括烷基多糖苷和单或二烷基链烷醇酰胺。所述链烷醇酰胺的实例包括椰子基单或二乙醇酰胺和椰子基单异丙醇酰胺。

适宜的两性表面活性剂和两性离子表面活性剂可包括烷基胺氧化物、烷基甜菜碱、烷基酰氨基丙基甜菜碱、烷基磺基甜菜碱、烷基甘氨酸盐、烷基羧基甘氨酸盐、烷基两性丙酸盐、烷基两性甘氨酸盐、烷基酰氨基丙基和羟基甜菜碱，其中，烷基和酰基包含 8-19 个碳原子。其实例包括月桂基氧化胺、椰子基二甲基磺基丙基甜菜碱，优选月桂基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱和椰子基两性丙酸钠。

按照本发明优选的化妆品组合物为一种香波组合物，该香波组合物除含硅氧烷微乳液外还包含表面活性剂以提供洗涤效果。组合物优选包含的表面活性剂总量为约 2-35wt %。洗涤用表面活性剂选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性与两性离子表面活性剂，及其混合物，其实例如前所述。洗涤用表面活性剂

可以是与乳化剂相同的表面活性剂。

本发明的香波组合物的另一个组分是阳离子沉积助剂，优选阳离子沉积聚合物。

阳离子沉积助剂的用量通常为 0.001-5wt%，优选约 0.01-1wt%，更优选约 0.02-0.5wt%。聚合物可为均聚物或由两种或多种类型的单体形成的聚合物。聚合物的分子量通常为 5,000-10,000,000，优选至少为 10,000，更优选 100,000-2,000,000。聚合物应具有阳离子含氮基团，如季铵基团或质子化氨基基团，或其混合物。

所需的阳离子的电荷密度至少为 0.1meq/g，优选高于 0.8meq/g。阳离子的电荷密度应不超过 4meq/g，优选小于 3meq/g，更优选小于 2meq/g。电荷密度可采用 Kjeldahl 法测量，应在使用时所需的 pH 值条件的上限范围内，所述 pH 值通常为约 3-9，优选 4-8。

阳离子含氮基团通常作为阳离子沉积聚合物的总单体单元部分上的取代基存在。

因此，当聚合物不是均聚物时，其可包含间隔基非阳离子单体单元。这种聚合物在下述文献中有述：CTFA Cosmetic Ingredient Directory，第三版。

适宜的阳离子沉积助剂的实例包括具有阳离子胺或季铵官能团的乙烯基单体与水溶性间隔基单体的共聚物，所述水溶性间隔基单体例如为(甲基)丙烯酰胺、烷基和二烷基(甲基)丙烯酰胺、烷基(甲基)丙烯酸酯、乙烯基己内酯和乙烯基吡咯烷酮。烷基和二烷基取代的单体优选具有 C₁-C₇ 烷基，更优选 C₁-C₃ 烷基。其它适宜的间隔基包括乙烯基酯、乙烯醇、马来酸酐、丙二醇和乙二醇。

阳离子胺可为伯胺、仲胺或叔胺，这取决于具体的物种及组合物的 pH 值。通常，优选仲胺和叔胺，更优选叔胺。

胺取代的乙烯基单体和胺可以胺形式聚合，然后通过季铵化反应转化成铵。

适宜的阳离子氨基和季铵单体的实例包括被下述基团取代的乙烯基化合物：二烷基氨基烷基丙烯酸酯、二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯、单烷基氨基烷基丙烯酸酯、单烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯、三烷基甲基丙烯酰氧基烷基铵盐、三烷基丙烯酰氧基烷基铵盐，二烯丙基季铵盐和乙烯基季铵单体其具有环状阳离子含氮环，如吡啶鎓、咪唑

脲，和季铵化吡咯烷，如烷基乙烯基咪唑脲，烷基乙烯基吡啶脲、烷基乙烯基吡咯烷盐。这些单体的烷基部分优选为低级烷基，如 C₁-C₃ 烷基，更优选甲基和乙基。

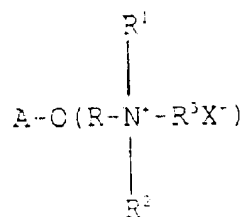
适宜的用于本发明的胺取代乙烯基单体包括二烷基氨基烷基丙烯酸酯、二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯、二烷基氨基烷基丙烯酰胺、二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺，其中，烷基优选 C₁-C₇ 烷基，更优选 C₁-C₃ 烷基。

阳离子沉积助剂可包含由胺和/或季铵取代的单体得到的单体单元和/或相容性间隔基单体的混合物。

适宜的阳离子沉积助剂的实例包括：1-乙烯基-2-吡咯烷酮与 1-乙烯基-3-甲基-咪唑脲盐(如氯化物盐)的共聚物(被化妆品、盥洗用品和香料协会“CFTA”称之为 Polyquaternium-16)，如从 BASF Wyandotte Corp. (Parsippany, NJ, USA) 以商品名 LUVIQUAT(例如，LUVIQUAT FC 370) 商购的产品；1-乙烯基-2-吡咯烷与二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的共聚物(在工业上被 CFTA 称之为 Polyquaternium-11)，如从 Gar Corporation(Wayne, NJ, USA) 以商品名 GAFQUAT(如，GAFQUAT 755N) 商购的产品；含阳离子二烯丙基季铵的聚合物，例如，包括二甲基二烯丙基氯化铵均聚物和丙烯酰胺与二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物，它们分别被 CFTA 称之为 Polyquaternium 6 和 7；具有 3-5 个碳原子的不饱和羧酸的均聚物和共聚物的氨基烷基酯的无机酸盐，如 US 4,009,256 所述；以及阳离子聚丙烯酰胺，如共同未决 UK 申请 9403156.4(W095/22311) 所述。

其它可用于本发明的阳离子沉积助剂包括多糖聚合物，如阳离子纤维素衍生物和阳离子淀粉衍生物。

适用于本发明组合物的阳离子多糖聚合物物质包括下式的化合物：



其中

A为葡糖酐残基,如淀粉或纤维素葡糖酐残基,

R为亚烷基氧亚烷基、聚氧亚烷基或羟基亚烷基,或其混合物,

- 5 R¹、R²和R³独立地为烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基烷基或烷氧基芳基,各基团可包含至多约18个碳原子,每一个阳离子部分的碳原子总数(即,R¹、R²和R³的碳原子总数)优选为约20或小于20,X为阴离子抗衡离子,如前所述。

- 10 阳离子纤维素可从 Amerchol Corp. (Edison, NJ, USA) 以其 Polymer JR(商标)和 LR(商标)系列聚合物商购,如羟乙基纤维素与三甲胺取代的环氧乙烷反应的盐,被CTFA称之为 Polyquaternium 10。另一种类型的阳离子纤维素包括羟乙基纤维与月桂基二甲胺取代的环氧乙烷反应的高分子季铵盐,被CTFA称之为 Polyquaternium 24。这些物质均可从 Amerchol Corp. (Edison, NJ, USA) 以商品名 Polymer LM-200 商购。

- 15 其它可使用的阳离子沉积助剂包括阳离子瓜尔胶衍生物,如瓜尔羟丙基氯化三铵(商购自 Celanese Corp. 的 Jaguar 商标系列)。其它物质包括含季氮的纤维素醚(如 US 3,962,418 所述,该文献引入本文作为参考)、醚化纤维素与淀粉的共聚物(如 US 3,958,581 所述,该文献引入本文作为参考)。

- 20 优选沉积助剂选自阳离子聚丙烯酰胺、羟烷基纤维素醚和阳离子瓜尔胶衍生物。特别优选的沉积助剂为阳离子电荷密度 0.8meq/g 的 Jaguar C13S。Jaguar C13S 为瓜尔羟丙基氯化三铵。其它特别适宜的物质包括 Jaguar C15、Jaguar C17、Jaguar C16 和 Jaguar C162,优选的纤维素醚是 Polymer JR400。

- 25 本发明的化妆品组合物优选为水基组合物,水构成微乳液连续相的基础。以组合物总重量计,组合物优选包含的水量为约 20-99wt %。

本发明的组合物优选为漂洗清除型组合物,即,适宜涂敷于头发上,在头发上停留一段适当时间后,用水漂洗去。

本发明的组合物在视觉上是澄清的。

- 30 根据所采用的香波或硅氧烷的类型不同,常规掺入香波配方中的一种或多种其它配料也可包含在本发明的组合物中。这些附加配料包括:杀菌剂、去头屑剂、增泡剂、香料、着色剂、防腐剂、粘度调节

剂、遮光剂、珠光剂、蛋白质、聚合物、缓冲剂或 pH 值调节剂、保湿剂、草药或其它植物提取物以及其它天然配料。

通过下述非限定性实施例对发明进行进一步描述。

实施例 1

- 5 将下列组分以所列出的用量混合，制备香波组合物。

<u>组分</u>	<u>wt %</u>
月桂基醚 2EO 硫酸钠	14.0
椰油酰氨基丙基甜菜碱	2.0
Jaguar C13S	0.05
硅氧烷 ⁽¹⁾	2.4
防腐剂、着色剂、香料	适量
水	至 100%

⁽¹⁾微乳化硅油，交联度 0.02%，25%含水乳液，来自 Dow Corning。硅氧烷的粘度为 1,000,000 厘泊，粒度为 0.045 微米。

- 10 该实施例中，硅氧烷的交联度%是指在硅氧烷中支链单体单元的%。

该配方中，硅氧烷在 25℃、37℃ 和 45℃ 下均稳定形成乳液。对此硅氧烷，无需再使用悬浮剂。

- 15 在干梳理评价小组试验中，等量硅氧烷沉积情况下，实施例 1 的配方与对照组配方相比，显示出优异的干调理效果，所述对照配方中，硅氧烷(1)被 60,000 厘泊、粒度小于 0.04 微米、未交联的硅氧烷微乳液代替。