



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102811703 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201180012540. 6

(22) 申请日 2011. 03. 01

(30) 优先权数据

10002287. 0 2010. 03. 05 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/053004 2011. 03. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/107462 DE 2011. 09. 09

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 S. 维亚拉 S. 德尔 S. 霍法克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

A61K 8/40(2006. 01)

A61K 8/87(2006. 01)

A61Q 17/04(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003044364 A1, 2003. 03. 06,

US 6576702 B2, 2003. 06. 10,

WO 2008006687 A1, 2008. 01. 17,

DE 10223693 A1, 2003. 12. 11,

审查员 齐悦如

权利要求书3页 说明书23页

(54) 发明名称

防晒组合物

(57) 摘要

本发明涉及施加在皮肤上的包含特殊的聚氨酯和特殊的日光过滤剂组合物的防晒组合物,以及所提及的聚氨酯和特殊的日光过滤剂组合物用于制备防晒产品的用途。

1. 包含至少一种聚氨酯的防晒组合物,所述聚氨酯通过以下方式得到:

A)由下述物质制备一种或多种不溶于水、不可分散于水中的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A):

A1)六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或者异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷,以及上述二异氰酸酯的混合物,

A2)具有600—3000 g/mol的数均分子量和1.5—6的OH官能度的聚酯多元醇,

A3)任选具有62—399 g/mol分子量的羟基官能的化合物,和

A4)任选非离子亲水化试剂,

和

B)使其游离NCO基团与一种或多种氨基官能的化合物B)完全或部分地反应,

其特征在于,基于所述防晒组合物的总重量计,所述防晒组合物包含总计16—35重量%的防晒过滤剂物质,并且这些防晒过滤剂物质的一种是氰双苯丙烯酸辛酯,基于防晒组合物的总重量计,包含了4—12重量%的量的氰双苯丙烯酸辛酯,所述氨基官能的化合物B)包括至少一种具有磺酸盐/根基团作为离子基团和具有两个氨基的氨基官能的化合物B2)。

2. 根据权利要求1所述的防晒组合物,其特征在于,所述防晒过滤剂物质是UV-A过滤剂、UV-B过滤剂、宽带过滤剂和/或物理过滤剂。

3. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,基于防晒组合物的总重量计,所述防晒组合物包含总计20—35重量%的防晒过滤剂物质。

4. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,基于防晒组合物的总重量计,所述防晒组合物包含总计20—30重量%的防晒过滤剂物质。

5. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,基于防晒组合物的总重量计,所述防晒组合物包含6—12重量%的氰双苯丙烯酸辛酯。

6. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,基于防晒组合物的总重量计,所述防晒组合物包含7—11重量%的氰双苯丙烯酸辛酯。

7. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,基于防晒组合物的总重量计,所述防晒组合物包含8—11重量%的氰双苯丙烯酸辛酯。

8. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,所述防晒组合物具有多于15的防晒因子,所述防晒因子根据按照COLIPA的国际防晒因子测试方法测量。

9. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,所述防晒组合物具有多于20的防晒因子,所述防晒因子根据按照COLIPA的国际防晒因子测试方法测量。

10. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,所述氨基官能的化合物B2)是2-(2-氨基乙氨基)乙烷磺酸和/或它的盐。

11. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,所述氨基官能的化合物B)包括至少一种不具有离子基团和/或可离子化基团的氨基官能的化合物B1)。

12. 根据权利要求11所述的防晒组合物,其特征在于,所述化合物B1)是不具有离子基团和/或可离子化基团的二元胺。

13. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,所述氨基官能的化合物B)包括具有磺酸盐/根基团作为离子基团和具有两个氨基的氨基官能的化合物B2),以及不具有离子基团和/或可离子化基团的氨基官能的化合物B1)。

14. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,所述磺酸盐/根基团是磺酸钠基团。

15. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,其包含至少一种二苯甲酰基甲烷衍生物作为防晒过滤剂物质,其中所述二苯甲酰基甲烷衍生物选自4-(叔丁基)-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷和1-苯基-3-(4'-异丙基苯基)丙-1,3-二酮。

16. 根据权利要求1或2所述的防晒组合物,其特征在于,其包含4-(叔丁基)-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷作为防晒过滤剂物质。

17. 组合物作为化妆品防晒组合物的应用,所述组合物包含至少一种聚氨酯和基于防晒组合物的总重量计总计16—35重量%的防晒过滤剂物质,所述聚氨酯通过以下方式得到:

A)由下述物质制备一种或多种不溶于水、不可分散于水中的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A):

A1)六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或者异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷,以及上述二异氰酸酯的混合物,

A2)具有600—3000 g/mol的数均分子量和1.5—6的OH官能度的聚酯多元醇,

A3)任选具有62—399 g/mol分子量的羟基官能的化合物,和

A4)任选非离子亲水化试剂,

和

B)使其游离NCO基团与一种或多种氨基官能的化合物B)完全或部分地反应,

其中所述防晒过滤剂物质的一种是氰双苯丙烯酸辛酯,基于防晒组合物的总重量计,氰双苯丙烯酸辛酯的含量为4—12重量%,并且所述氨基官能的化合物B)包括至少一种具有磺酸盐/根基团作为离子基团和具有两个氨基的氨基官能的化合物B2)。

18. 聚氨酯和基于防晒组合物的总重量计总计16—35重量%的防晒过滤剂物质用于制备化妆品防晒组合物或皮肤病学防晒组合物的应用,所述聚氨酯通过以下方式得到:

A)由下述物质制备一种或多种不溶于水、不可分散于水中的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A):

A1)六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或者异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷,以及上述二异氰酸酯的混合物,

A2)具有600—3000 g/mol的数均分子量和1.5—6的OH官能度的聚酯多元醇,

A3)任选具有62—399 g/mol分子量的羟基官能的化合物,和

A4)任选非离子亲水化试剂,

和

B)使其游离NCO基团与一种或多种氨基官能的化合物B)完全或部分地反应,

其中所述防晒过滤剂物质的一种是氰双苯丙烯酸辛酯,基于防晒组合物的总重量计,氰双苯丙烯酸辛酯的含量为4—12重量%,并且所述氨基官能的化合物B)包括至少一种具有磺酸盐/根基团作为离子基团和具有两个氨基的氨基官能的化合物B2)。

19. 用于保护皮肤免于日光辐射的负面作用的化妆方法,其包括将组合物施涂于皮肤上,所述组合物包含至少一种聚氨酯和基于防晒组合物的总重量计总计16—35重量%的防晒过滤剂物质,所述聚氨酯通过以下方式得到:

A)由下述物质制备一种或多种不溶于水、不可分散于水中的异氰酸酯官能的聚氨酯预

聚物A):

A1)六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或者异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷,以及上述二异氰酸酯的混合物,

A2)具有600-3000 g/mol的数均分子量和1.5-6的OH官能度的聚酯多元醇,

A3)任选具有62-399 g/mol分子量的羟基官能的化合物,和

A4)任选非离子亲水化试剂,

和

B)使其游离NCO基团与一种或多种氨基官能的化合物B)完全或部分地反应,

其中所述防晒过滤剂物质的一种是氰双苯丙烯酸辛酯,基于防晒组合物的总重量计,氰双苯丙烯酸辛酯的含量为4-12重量%,并且所述氨基官能的化合物B)包括至少一种具有磺酸盐/根基团作为离子基团和具有两个氨基的氨基官能的化合物B2)。

20.根据权利要求19所述的化妆方法,其中在施涂于皮肤上之后,所述组合物至少部分保留在皮肤上。

防晒组合物

[0001] 本发明涉及用于施加在皮肤上的包含特殊聚氨酯和特殊日光过滤剂组合的防晒组合物,并且涉及所述聚氨酯和日光过滤组合用于制备防晒产品的应用。

[0002] 多年来,棕色皮肤已经成为有吸引力、健康、运动和成功的人士的代名词。为了获得棕色皮肤,人们将他们的皮肤暴露于日光射线下。然而,日光辐照对皮肤起伤害作用,因为根据波长它们侵入到不同的深度的皮肤中。在UVB范围的较短波长的射线(波长: 280-320 nm)到达最外面的皮肤层。在UVB范围的辐射造成晒伤并且是造成增加皮肤癌风险的原因。较长波长的UVA辐射(波长: 320-400 nm)侵入位于更深的皮肤层。它们导致对皮肤结构和强度而言特别重要的胶原纤维和弹性蛋白纤维的破坏。此外,其导致过早的皮肤老化(形成皱纹和小皱纹、皮肤不规则的起伏等)。为了保护皮肤免受日光辐射,已经开发了用于化妆品和皮肤病学组合物中的防晒过滤剂物质(UVA过滤剂和UVB过滤剂,其被包含在肯定列表的形式如化妆品条例附录7中)。

[0003] 防晒产品通常在休假或休闲时间在海滩上或者在户外运动活动期间,在身体与水或汗液接触时使用。因此需要开发耐水和/或耐汗的防晒组合物。通过使用所选择的技术,例如油包水(W/O)乳液或者通过使用憎水性薄膜形成剂,例如烷基化聚乙烯吡咯烷酮,使得这样的产品的制备成为可能。

[0004] 聚氨酯在防晒组合物中的应用已经描述于现有技术中。DE-A 10223693描述了由3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基-1-异氰酸酯和多元醇、甘油酯、羟基酯、硅酮衍生物和/或胺加聚形成的聚氨酯的应用。EP-A 1214929描述了成膜的水溶性或水可分散的聚氨酯用于改进包含至少一种UV过滤剂的化妆品制剂或皮肤病学配制品的耐水性的应用。US-A 2003044364描述了聚氨酯用于改进防晒制剂的耐水性的应用。EP-A 2 105 124描述了使用特殊的聚氨酯用于在使用防晒制剂时改进施涂以及改进皮肤感觉。

[0005] 然而另外存在这样的问题:现有技术的防晒产品,特别是在高防晒因子(SPF)的情形中,由于通常需要高的防晒过滤剂物质的含量,因此难于分散,并且在使用后留下令人不舒适的蜡状粘稠的皮肤感觉。此外,某种防晒过滤剂物质的含量通常为法定条款所限制,因此在获得高SPF方面被限制在选择组合物中。

[0006] 因此,本发明的目的是开发化妆品的或皮肤病学的防晒组合物,其具有高SPF并且同时除了出色的耐水性外具有良好的皮肤感觉,即没有粘稠和油腻的皮肤感觉。同时也不应忽略其他重要的性能如易于施加、穿戴舒适并且不形成小球。

[0007] 令人惊奇地,通过使用特殊的聚氨酯或它的水性分散体实现了该目的,所述聚氨酯可通过一种或多种不溶于水的、不可分散于水中的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A)与一种或多种氨基官能的化合物B)反应获得,其特征在于,基于防晒组合物的总重量计,所述防晒组合物包含总计16-35重量%的防晒过滤剂物质,并且所述防晒过滤剂物质之一是氰双苯丙烯酸辛酯,基于防晒组合物的总重量计,包含4-12重量%的量的氰双苯丙烯酸辛酯。

[0008] 因此,本发明提供包含至少一种聚氨酯的防晒组合物,所述聚氨酯可通过一种或多种不溶于水、不可分散于水中的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A)与一种或多种氨基官能的化合物B)反应获得,基于防晒组合物的总重量计,所述防晒组合物包含总计16-35重量%

的防晒过滤剂物质,并且这些防晒过滤剂物质之一是氰双苯丙烯酸辛酯,基于防晒组合物的总重量计,包含4—12重量%的量的氰双苯丙烯酸辛酯。

[0009] 此外,本发明提供包含至少一种聚氨酯的防晒组合物,所述聚氨酯可通过一种或多种基本上不具有离子基团和可离子化基团的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A)与一种或多种氨基官能的化合物B)反应获得,基于防晒组合物的总重量计,所述防晒组合物包含总计16—35重量%的防晒过滤剂物质,并且这些防晒过滤剂物质之一是氰双苯丙烯酸辛酯,基于防晒组合物的总重量计,包含4—12重量%的量的氰双苯丙烯酸辛酯。

[0010] 包含所述聚氨酯和所述特殊量的防晒过滤剂物质的根据本发明的组合物令人惊奇地具有比仅有防晒过滤剂物质的混合物明显更高的SPF,在下文中被称为SPF促进效应。这样一种通过防晒过滤剂物质与聚氨酯的组合而显著提高的防晒因子(SPF)是借助于现有技术不能预期的,并且提供了这样的优点:与包含其他防晒过滤剂物质的,特别是不含氰双苯丙烯酸辛酯或者不含聚氨酯的防晒组合物中所需要的相比,通过较少量的防晒过滤剂物质实现了高SPF。

[0011] 在本发明范围内,术语“不溶于水、不可分散于水中的聚氨酯预聚物”特别是指在23°C下,根据本发明所使用的预聚物在水中的溶解度小于10 g/升,更优选小于5 g/升,并且该预聚物在23°C下在水,特别是去离子水中不产生沉淀稳定的分散体。换句话说,当尝试将其分散在水中时所述预聚物沉淀出来。

[0012] 根据本发明所使用的聚氨酯预聚物A)优选具有端位异氰酸酯基团,即异氰酸酯基团处于预聚物的链端。特别优选聚合物的所有链端均具有异氰酸酯基团。

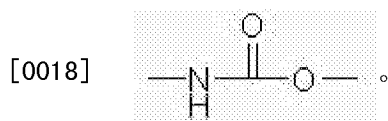
[0013] 此外,根据本发明使用的聚氨酯预聚物A)优选基本上不具有离子基团和可离子化(能够形成离子基团的)基团,即离子基团和可离子化基团的含量适宜地在15毫当量/100 g聚氨酯预聚物A)以下,优选在5毫当量以下,特别优选在1毫当量以下并且最特别优选在0.1毫当量/100 g聚氨酯预聚物A)以下。

[0014] 所述氨基官能的化合物B)优选选自伯和/或仲胺和/或二元胺。特别地,所述氨基官能的化合物B)包括至少一种二元胺。该氨基官能的化合物B)优选选自具有离子基团或可离子化基团的氨基官能的化合物B2),和不具有离子基团或可离子化基团的氨基官能的化合物B1)。

[0015] 在本发明的一个特别优选的实施方式中,所述氨基官能的化合物B)包括至少一种具有离子基团和/或可离子化(形成离子的)基团的氨基官能的化合物B2)。作为离子基团和/或可离子化基团特别优选使用磺酸盐/根基团或磺酸基团,还更优选磺酸钠基团。

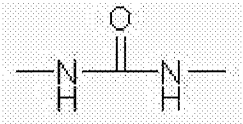
[0016] 在另一个优选的本发明的实施方式中,所述氨基官能的化合物B)包括具有离子基团和/或可离子化基团的氨基官能的化合物B2),以及不具有离子基团和/或可离子化基团的氨基官能的化合物B1)。

[0017] 因此,在本发明范围内聚氨酯是具有至少两个、优选至少三个含氨基甲酸酯基团的重复单元的聚合化合物:



[0019] 根据本发明,还包括这样的聚氨酯,其具有由于生产造成的含脲基的重复单元:

[0020]



[0021] 如其尤其在异氰酸酯封端的预聚物A)与氨基官能的化合物B)的反应中形成。

[0022] 根据本发明的防晒组合物优选为含水的,即其中分散了(即基本上没有溶解地存在的)聚氨酯的水性组合物。一般而言,除了可选存在的其他液体介质例如溶剂而外,水形成了该分散介质的主要组分(>50重量%),基于根据本发明的化妆品组合物中液体分散介质的总量计,任选也形成唯一的液体分散介质。

[0023] 基于防晒组合物计,根据本发明的防晒组合物优选具有少于80重量%,更优选少于55重量%,还更优选少于40重量%的挥发性有机化合物(VOC)含量。

[0024] 为制备根据本发明的防晒组合物所使用的水性聚氨酯分散体优选具有少于10重量%,更优选少于3重量%,还更优选少于1重量%的挥发性有机化合物(VOC)含量,基于水性聚氨酯分散体计。

[0025] 在本发明范围内,对挥发性有机化合物(VOC)含量的测定尤其通过气相色谱分析来进行。

[0026] 根据本发明所使用的不溶于水并且不可分散于水中的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物基本上不具有离子基团和可离子化基团。在水中的不溶性和/或在水中缺乏可分散性是针对没有加入表面活性剂的去离子水。在本发明范围内,这意味着离子和/或可离子化(形成离子的)基团,如特别是阴离子基团如羧酸根或磺酸根或者阳离子基团的比例小于15毫当量/100 g聚氨酯预聚物A),优选小于5毫当量,特别优选小于1毫当量并且最特别优选小于0.1毫当量/100 g聚氨酯预聚物A)。

[0027] 在酸性离子基团和/或可离子化基团的情形中,预聚物的酸值适宜在30 mg KOH/g预聚物以下,优选在10 mg KOH/g预聚物以下。酸值给出了用于中和1 g待研究的样品所需的以mg计的氢氧化钾的质量(根据DIN EN ISO 211测量)。经中和的酸,即相应的盐自然地没有酸值或者具有减小的酸值。根据本发明,相应的游离酸的酸值在此是决定性的。

[0028] 为制备聚氨酯所使用的预聚物A)优选可通过选自聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚-聚碳酸酯-多元醇和/或聚酯多元醇的一种或多种多元醇,和多异氰酸酯反应获得,如将在下面更详细地解释的一般。

[0029] 因此,包含于根据本发明的防晒组合物中的聚氨酯通过预聚物A) 优选包含至少一个选自聚醚-、聚碳酸酯-、聚醚-聚碳酸酯-和聚酯序列的序列。根据本发明,这特别地意味着所述聚氨酯包含含醚基和/或碳酸酯基团的重复单元或酯基的重复单元。该聚氨酯可以例如仅包含聚醚序列或仅包含聚碳酸酯序列或者仅包含聚酯序列。然而,它们也可以具有例如在使用聚醚二醇制备聚碳酸酯多元醇期间形成的聚醚和聚碳酸酯序列,如将在下面更详细地解释的一般。另外,它们可以具有由使用聚醚-聚碳酸酯多元醇产生的聚醚-聚碳酸酯序列,如下面更详细地描述。

[0030] 特别优选的聚氨酯使用聚合的聚醚多元醇和/或聚合的聚碳酸酯多元醇和/或聚醚-聚碳酸酯-多元醇或聚酯多元醇获得,它们分别具有优选约400—约6000 g/mol的数均分子量(这里和下文中的数据分子量均在23°C下在四氢呋喃中通过凝胶渗透色谱相对于聚苯乙烯标准来测定)。在制备聚氨酯或聚氨酯预聚物时,它们的使用通过与多异氰酸酯的反

应导致在聚氨酯中形成相应的聚醚-和/或聚碳酸酯-和/或聚醚-聚碳酸酯-序列或者聚酯序列并具有这些序列的相应分子量。根据本发明,特别优选由聚合的聚醚二元醇和/或聚合的聚碳酸酯二元醇和/或聚醚-聚碳酸酯-多元醇或具有线型结构的聚酯多元醇得到的聚氨酯。

[0031] 根据本发明的聚氨酯基本上优选线型分子,但也可以是支化的,这较少优选。

[0032] 根据本发明优选使用的聚氨酯的数均分子量为例如约1000—200000,优选5000—150000。

[0033] 包含在根据本发明的防晒组合物中的聚氨酯尤其作为水性分散体加入所述组合物中。

[0034] 优选的根据本发明使用的聚氨酯或聚氨酯分散体可通过以下方式得到,其中:

[0035] A)制备以下组分的异氰酸酯官能预聚物:

[0036] A1)有机多异氰酸酯,

[0037] A2)聚合的多元醇,其优选具有400—8000 g/mol (这里和下文中的数据分子量均在23℃在四氢呋喃中通过凝胶渗透色谱相对于聚苯乙烯标准来测定),更优选400—6000 g/mol并且特别优选600—3000 g/mol的数均分子量,和优选1.5—6,更优选1.8—3,特别优选1.9—2.1的OH官能度,

[0038] A3)任选具有优选62—399 g/mol分子量的羟基官能的化合物,和

[0039] A4)任选非离子亲水化试剂,

[0040] 和

[0041] B)然后使其游离NCO基团

[0042] 与一种或多种氨基官能的化合物B),如伯和/或仲胺和/或二元胺,

[0043] 完全或部分地反应。

[0044] 优选在步骤B)之前、期间或之后将根据本发明所使用的聚氨酯分散在水中。

[0045] 在步骤B)中与一种二元胺或者多种二元胺的反应特别优选伴随着链增长的进行。在这种情况下,可以另外加入单官能胺作为链终止剂用以控制分子量。

[0046] 作为组分B),尤其可以使用不具有离子基团或可离子化基团如阴离子亲水化基团的胺(下文中的组分B1)),并且可以使用具有离子基团或可离子化基团如特别是阴离子亲水化基团的胺(下文中的组分B2))。

[0047] 优选地,在预聚物的反应步骤B)中,将组分B1)和组分B2)的混合物用于反应。通过使用组分B1),可以构建高的摩尔质量,而不会使之前制备的异氰酸酯官能预聚物的粘度增加到阻碍加工的程度。通过使用组分B1)和B2)的组合,可以使亲水性与链长之间的平衡调节为最佳并且因此调节出舒适的皮肤感觉。

[0048] 根据本发明所使用的聚氨酯优选具有阴离子基团,优选磺酸盐/根根基团。将这些阴离子基团通过在步骤B)中反应的胺组分B2)引入根据本发明使用的聚氨酯中。根据本发明使用的聚氨酯任选另外具有非离子组分用于亲水化。在根据本发明所使用的聚氨酯中特别优选仅包含经由相应的二元胺作为组分B2)被引入聚氨酯的磺酸盐/根根基团用于亲水化。

[0049] 为了实现良好的沉淀稳定性,在用去离子水稀释后借助于激光相关光谱法测定的该特殊的聚氨酯分散体的数均颗粒大小优选小于750 nm,特别优选小于500 nm(仪器:

Malvern Zetasizer 1000, Malvern Inst. Limited)。

[0050] 优选用于制备本发明的防晒组合物的聚氨酯分散体的固体含量通常为10—70,优选30—65,特别优选40—60重量%。通过将最终称重的样品在125℃加热至恒重而确定固体含量。在恒重情况下,通过重新称重样品计算固体含量。

[0051] 基于分散体的质量计,该聚氨酯分散体优选具有少于5重量%,特别优选少于0.2重量%的未结合的有机胺。在防晒组合物中的含量相应地还更低。

[0052] 合适的组分A1)的多异氰酸酯特别是本身为本领域技术人员已知的NCO官能度大于或等于2的脂族、芳族或脂环族多异氰酸酯。

[0053] 这样的合适的多异氰酸酯的例子是1,4-二异氰酸丁酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷或者其任意异构体含量的混合物、1,4-环己基二异氰酸酯、4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-亚甲苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、2,2'-和/或2,4'-和/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-和/或1,4-双(2-异氰酸根合丙-2-基)苯(TMXDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯(XDI),以及具有C1-C8烷基的2,6-二异氰酸根合己酸烷基酯(赖氨酸二异氰酸酯)。

[0054] 除了上述提及的多异氰酸酯之外,还可以使用具有脲二酮-、异氰脲酸酯-、氨基甲酸酯-、脲基甲酸酯-、缩二脲-、亚氨基噁二嗪二酮-或噁二嗪三酮结构以及这些的按比例混合物的具有官能度 ≥ 2 的改性的二异氰酸酯。

[0055] 优选这样的上述类型的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物,其具有仅脂族或脂环族键合的异氰酸酯基团或者这些的混合物,和2—4,优选2—2.6并且特别优选2—2.4,最特别优选2的混合物的平均NCO官能度。

[0056] A1)中特别优选使用六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或者异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷,和上述二异氰酸酯的混合物。

[0057] A2)中使用具有优选 400—8000 g/mol,更优选400—6000 g/mol,并且特别优选600—3000 g/mol的数均分子量 M_n 的聚合的多元醇。所述聚合的多元醇优选具有1.5—6,特别优选1.8—3,最特别优选1.9—2.1的OH官能度。

[0058] 措词“聚合的”多元醇在这里尤其意指所述多元醇具有至少两个,更优选至少三个彼此相连的重复单元。

[0059] 这样的聚合的多元醇是聚氨酯漆技术中本身已知的聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯聚酯多元醇、聚氨酯聚醚多元醇、聚氨酯聚碳酸酯多元醇和聚酯聚碳酸酯多元醇。这些可以单独地或者以彼此的任意混合物用于A2)中。

[0060] 优选使用的聚酯多元醇是本身已知的二元醇和任选地三元醇和四元醇与二元羧酸以及任选地三元羧酸和四元羧酸或羟基羧酸或者内酯的缩聚物。替代游离的多元羧酸,也使用相应的多元羧酸酐或者相应的低级醇的多元羧酸酯以制备聚酯。

[0061] 合适的二元醇的例子是乙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、聚亚烷基二醇如聚乙二醇、此外1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇(1,3)、丁二醇(1,4)、己二醇(1,6)和异构体、新戊二醇或羟基特戊酸新戊二醇酯,其中优选己二醇(1,6)和异构体、丁二醇(1,4)、新戊二醇和

羟基特戊酸新戊二醇酯。另外,还可以使用多元醇如三羟甲基丙烷、甘油、赤藓糖醇、季戊四醇、三羟甲基苯或三羟基乙基异氰脲酸酯。

[0062] 可用的二元羧酸是邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、环己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸和/或2,2-二甲基琥珀酸。相应的酸酐也可被用作酸源。

[0063] 如果待酯化的多元醇的平均官能度 >2 ,则还可以另外共同使用一元羧酸例如苯甲酸和己烷羧酸。

[0064] 优选的酸是上述提及类型的脂族酸或芳族酸。特别优选己二酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸。

[0065] 在制备具有端羟基的聚酯多元醇的反应中,可共同用作反应参与物的羟基羧酸例如是羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸、羟基硬脂酸等。合适的内酯是己内酯、丁内酯和同系物。优选己内酯。

[0066] 根据本发明,作为用于制备聚氨酯的组分A2)特别优选具有600—3000 g/mol数均分子量的聚酯多元醇,特别是基于脂族羧酸和脂族多元醇,特别是基于己二酸和脂族醇如己二醇和/或新戊二醇的脂族聚酯多元醇。

[0067] 同样可以使用具有优选400—8000 g/mol,优选600—3000 g/mol的数均分子量 M_n 的具有羟基的聚碳酸酯,优选聚碳酸酯二元醇。这些可通过碳酸衍生物如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气与多元醇优选二元醇反应获得。

[0068] 这类二元醇的例子是乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,3-和1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-双羟基甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊二醇-1,3、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚A和内酯改性的上述类型的二元醇。优选地,二元醇组分包含40—100重量%的己二醇,优选1,6-己二醇和/或己二醇衍生物。这样的己二醇衍生物基于己二醇并且除了端OH基而外具有酯基或醚基。这样的衍生物可通过己二醇与过量己内酯的反应或者通过己二醇的自醚化得到二-或三己二醇而获得。

[0069] 代替纯的聚碳酸酯二元醇或者除了纯的聚碳酸酯二元醇之外,在A2)中也可使用聚醚-聚碳酸酯二元醇。优选线型构造具有羟基的聚碳酸酯。

[0070] 同样可以使用聚醚多元醇作为组分A2)。特别合适的是例如在聚氨酯化学中本身已知的,如其可借助于阳离子开环通过四氢呋喃聚合获得的聚四亚甲基二醇聚醚。

[0071] 同样合适的聚醚多元醇是氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或表氯醇在二-或多官能的起始物分子上的本身已知的加成产物。因此,尤其可以使用聚亚烷基二醇,如聚乙二醇、聚丙二醇和/或聚丁二醇,特别是具有上述优选分子量的那些。

[0072] 可使用的合适起始物分子是所有根据现有技术已知的化合物,例如水、丁基二甘醇、甘油、二甘醇、三羟甲基丙烷、丙二醇、山梨醇、乙二胺、三乙醇胺、1,4-丁二醇。

[0073] A2)中特别优选的组分是聚四亚甲基二醇聚醚和聚碳酸酯多元醇或它们的混合物,并且特别优选聚四亚甲基二醇聚醚。

[0074] 因此,在本发明一个优选的实施方式中,组分A2)为:

[0075] -多种混合物,其包含至少一种聚醚多元醇和至少一种聚碳酸酯多元醇,

[0076] -多种混合物,其包含多于一种的聚醚多元醇,或者具有不同分子量的多种聚醚多

元醇的混合物,其中所述聚醚多元醇特别为聚(四亚甲基二醇)聚醚多元醇(例如HO-(CH₂-CH₂-CH₂-O)_x-H),

[0077] -多种混合物,其包含多于一种的聚醚多元醇和至少一种聚碳酸酯多元醇,以及

[0078] -特别优选具有600-3000 g/mol的数均分子量的聚酯多元醇,特别是基于脂族羧酸和脂族多元醇,特别是基于己二酸和脂族醇如己二醇和/或新戊二醇的脂族聚酯多元醇,

[0079] 其中根据定义,组分A)基本上没有离子基团和可离子化基团。

[0080] 作为组分A3),可以选择使用多元醇,特别是具有最多20个碳原子的66-399 mol/g的优选提及的分子量范围的非聚合的多元醇,如乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、新戊二醇、氢醌二羟乙基醚、双酚A(2,2-双(4-羟基苯基)丙烷)、氢化双酚A(2,2-双(4-羟基环己基)丙烷)、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、甘油、季戊四醇及其彼此的任意混合物。同样合适的是所述分子量范围的酯二元醇如 α -羟基丁基- ϵ -羟基己酸酯、 ω -羟基己基- γ -羟基丁酸酯、己二酸-(β -羟基乙基)酯或对苯二甲酸双-(β -羟基乙基)酯。

[0081] 另外作为组分A3),还可以使用单官能异氰酸酯反应性的含羟基的化合物。这类单官能化合物的例子是乙醇、正丁醇、乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单丁醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、三丙二醇单甲醚、二丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、二丙二醇单丁醚、三丙二醇单丁醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇。

[0082] 在本发明的一个优选的实施方式中,根据本发明所使用的聚氨酯包含少于约10重量%的组分A3),优选少于5重量%的组分A3),在每一情形下基于聚氨酯的总质量计,还更优选制备聚氨酯不使用组分A3)。

[0083] 为了制备根据本发明所使用的聚氨酯,任选使用一种或多种尤其是异氰酸酯反应性的非离子亲水化试剂作为组分A4)。用作组分A4)的亲水化试剂尤其不同于组分A2)和A3)。

[0084] 作为组分A4)的合适的非离子亲水化的化合物例如是具有异氰酸酯反应性基团如羟基、氨基或巯基的聚氧亚烷基醚。优选以统计平均每分子具有5-70,优选7-55个环氧乙烷单元的单羟基官能的聚环氧烷烃聚醚醇,如其可以以本身已知的方式通过合适的起始物分子烷氧基化获得(例如Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 第4版, 19卷, Verlag Chemie, Weinheim 31-38页)。这些是纯的聚环氧乙烷醚类或混合的聚环氧烷烃醚,其中基于包含的所有环氧烷烃单元计,它们包含至少30 mol%,优选至少40 mol%的环氧乙烷单元。

[0085] 特别优选的非离子化合物是具有40-100 mol%环氧乙烷单元和0-60 mol%环氧丙烷单元的单官能混合的聚环氧烷烃聚醚。

[0086] 用于这样的非离子亲水化试剂的合适的起始物分子特别是饱和一元醇,如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇,异构的戊醇、己醇、辛醇和壬醇,正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、异构的甲基环己醇或羟基甲基环己烷、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇、二甘醇单烷基醚例如二甘醇单丁醚,不饱和醇如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇,芳族醇如苯酚、异构的甲酚或甲氧基苯酚,芳脂族醇例如苧醇、茴香醇或肉桂醇,一元仲胺如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、双-(2-乙基己基)胺、N-甲基-和N-乙基环己胺或二环己胺以及杂环仲胺如吗啉、吡咯烷、哌

啉或1H-吡唑。优选的起始物分子是上述类型的饱和一元醇。特别优选使用二甘醇单丁醚或正丁醇作为起始物分子。

[0087] 适用于烷氧基化反应的环氧烷烃特别为环氧乙烷和环氧丙烷,其可以以任意顺序或者以混合物用于烷氧基化反应。组分B)优选选自伯胺或仲胺和/或二元胺。其特别包括二元胺。作为组分B),尤其可以使用不具有离子基团或可离子化基团如阴离子亲水化基团的胺(下文中的组分B1)),并且可以使用具有离子基团或可离子化基团如特别是阴离子亲水化基团的胺(下文中的组分B2))。优选地在预聚物反应的步骤B)中,将组分B1)和组分B2)的混合物用于反应。

[0088] 例如,作为组分B1)可以使用有机二元-或多元胺例如1,2-乙二胺、1,2-和1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、异佛尔酮二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺的异构体混合物、2-甲基五亚甲基二胺、二亚乙基三胺、4,4-二氨基二环己基甲烷、水合肼和/或二甲基乙二胺。

[0089] 此外,作为组分B1)还可以使用除了伯氨基之外还具有仲氨基或者除了氨基(伯或仲)之外还具有OH基的化合物。为此的例子是伯/仲胺,例如二乙醇胺、3-氨基-1-甲氨基丙烷、3-氨基-1-乙氨基丙烷、3-氨基-1-环己氨基丙烷、3-氨基-1-甲氨基丁烷,链烷醇胺例如N-氨乙基乙醇胺、乙醇胺、3-氨基丙醇、新戊醇胺。

[0090] 另外,作为组分B1)还可以使用单官能的异氰酸酯反应性胺化合物,例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、异壬氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲氨基丙胺、二乙基(甲基)氨基丙胺、吗啉、哌啶和其合适的取代衍生物,二伯胺和一元羧酸的酰氨基胺,二伯胺的单酮亚胺(Monoketim)、伯/叔胺如N,N-二甲氨基丙胺。作为组分B1),优选使用1,2-乙二胺、双-(4-氨基环己基)甲烷、1,4-二氨基丁烷、异佛尔酮二胺、乙醇胺、二乙醇胺和二亚乙基三胺。

[0091] 组分B)特别优选包括至少一种组分B2)。作为组分B2)的合适的阴离子亲水化化合物优选包含磺酸-或磺酸盐/根基团,特别优选磺酸钠基团。作为组分B2)的合适的阴离子亲水化化合物特别是单氨基-和二氨基磺酸的碱金属盐。这样的阴离子亲水化试剂的例子是2-(2-氨基乙基氨基)乙烷磺酸、乙二胺丙基-或丁基磺酸、1,2-或1,3-丙二胺- β -乙基磺酸或牛磺酸的盐。此外,可以使用W0-A 01/88006的环己基氨基丙烷磺酸(CAPS)的盐作为阴离子亲水化试剂。

[0092] 特别优选的阴离子亲水化试剂B2)是包含作为离子基团的磺酸盐/根基团和两个氨基的那些,如2-(2-氨基乙基氨基)乙基磺酸和1,3-丙二胺- β -乙基磺酸的盐。根据本发明所使用的聚氨酯特别优选包含至少一个磺酸盐/根基团。

[0093] 任选地,组分B2)中的阴离子基团也可以是羧酸盐或羧酸基团。因此,组分B2)优选选自二氨基羧酸。然而,该实施方式是较少优选的,因为基于羧酸的组分B2)必须以较高浓度来使用。

[0094] 为了亲水化,也可以使用阴离子亲水化试剂B2)和非离子亲水化试剂A4)的混合物。

[0095] 在用于制备特殊的聚氨酯分散体的一个优选的实施方式中,以下述量来使用组分A1)-A4)和B1)-B2),其中各个量合计总是为100重量%:

[0096] 5-40重量%的组分A1),

- [0097] 55—90重量%的A2),
- [0098] 0.5—20重量%的组分A3)和/或B1)的总和,
- [0099] 0.1—25重量%的组分A4)和/或B2)的总和,其中基于组分A1)—A4)和B1)—B2)的总量计,特别优选使用0.1—5重量%的阴离子的或潜性阴离子的亲水化试剂B2)。
- [0100] 在用于制备特殊的聚氨酯分散体的一个特别优选的实施方式中,以下述量来使用组分A1)—A4)和B1)—B2),其中各个量合计总是为100重量%:
- [0101] 5—35重量%的组分A1),
- [0102] 60—90重量%的A2),
- [0103] 0.5—15重量%的组分A3)和/或B1)的总和,
- [0104] 0.1—15重量%的组分A4)和/或B2)的总和,其中基于组分A1)—A4)和B1)—B2)的总量计,特别优选使用0.2—4重量%的阴离子的或潜性阴离子的亲水化试剂B2)。
- [0105] 在用于制备特殊的聚氨酯分散体的最特别优选的实施方式中,以下述量来使用组分A1)—A4)和B1)—B2),其中各个量合计总是为100重量%:
- [0106] 10—30重量%的组分A1),
- [0107] 65—85重量%的A2),
- [0108] 0.5—14重量%的组分A3)和/或B1)的总和,
- [0109] 0.1—13.5重量%的组分A4)和/或B2)的总和,其中基于组分A1)—A4)和B1)—B2)的总量计,特别优选使用0.5—3.0重量%的B2)的阴离子的或潜性阴离子的亲水化试剂。
- [0110] 聚氨酯分散体的制备可以在均相中在一个或多个阶段中进行,或者在多级反应的情形中部分在分散相中进行。在A1)—A4)的完全或部分进行的加聚之后优选进行分散-、乳化-或溶解步骤。之后任选在分散相中进行进一步的加聚或改性。
- [0111] 这里可以使用从现有技术已知的所有方法,例如预聚物混合法、丙酮法或熔体分散法。优选使用丙酮法。
- [0112] 对于根据丙酮法的制备而言,通常完全或部分地预先放入用于制备异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物的组分A2)—A4)和多异氰酸酯组分A1),并且任选用可与水混合但对异氰酸酯基团惰性的溶剂稀释,并且加热到50—120℃范围的温度。为了加速异氰酸酯加成反应,可以使用在聚氨酯化学中已知的催化剂。
- [0113] 合适的溶剂是常规的脂族酮官能的溶剂如丙酮、2-丁酮,其不仅可以在制备开始时,而且任选部分也可以在稍后加入。优选丙酮和2-丁酮,特别优选丙酮。没有异氰酸酯反应性基团的其他溶剂的加入也是可能的,但不优选。
- [0114] 然后,将任选在反应开始时尚未加入的组分A1)—A4)计量加入。
- [0115] 在由A1)—A4)制备聚氨酯预聚物期间,异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的物质的量的比例通常为1.05—3.5,优选1.1—3.0,特别优选1.1—2.5。
- [0116] 组分A1)—A4)生成预聚物的反应部分地或完全地进行,但优选完全进行。由此得到在本体中或者在溶液中的包含游离异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物。
- [0117] 在用于将潜性阴离子基团部分或完全转化成阴离子基团的中和步骤中,使用碱如叔胺,例如在每一烷基残基中具有1—12个,优选1—6个碳原子,特别优选2—3个碳原子的三烷基胺,或者最特别优选碱金属碱如相应的氢氧化物。
- [0118] 不优选使用有机胺。

[0119] 可使用的中和剂优选为无机碱,如氨水溶液或氢氧化钠或氢氧化钾。

[0120] 优选氢氧化钠和氢氧化钾。

[0121] 碱的物质的量为待中和的酸基团的物质的量的50—125mol%,优选在70—100mol%之间。所述中和也可以与分散同时进行,其中分散水已经包含了中和剂。随后在进一步的方法步骤中,在还没有发生或者仅部分发生的情况下,借助于脂族酮例如丙酮或2-丁酮溶解所得的预聚物。

[0122] 组分A1)–A4)生成预聚物的反应部分或完全进行,但优选完全进行。由此得到在本体中或者在溶液中的包含游离异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物。

[0123] 在步骤B)的链增长期间,使NH₂-和/或NH-官能的组分与还残留的预聚物的异氰酸酯基团反应。优选地,在分散于水中之前进行链增长/链终止。

[0124] 合适的用于链增长的组分B)特别是有有机二元-或多元胺B1),例如乙二胺、1,2-和1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、异佛尔酮二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺的异构体混合物、2-甲基五亚甲基二胺、二亚乙基三胺、二氨基二环己基甲烷和/或二甲基乙二胺。

[0125] 此外,还可以使用除了伯氨基之外还具有仲氨基或者除了氨基(伯或仲)之外还具有OH基的化合物B1)。为此的例子是使用伯/仲胺,如二乙醇胺、3-氨基-1-甲氨基丙烷、3-氨基-1-乙氨基丙烷、3-氨基-1-环己氨基丙烷、3-氨基-1-甲氨基丁烷,链烷醇胺如N-氨基乙醇胺、乙醇胺、3-氨基丙醇、新戊醇胺,用于链增长和/或链终止。

[0126] 为了链终止,通常使用具有异氰酸酯反应性基团的胺B1),如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、异壬氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲氨基丙胺、二乙基(甲基)氨基丙胺、吗啉、哌啶和其合适的取代衍生物、二伯胺和一元羧酸的酰氨基胺、二伯胺的单酮亚胺、伯/叔胺如N,N-二甲氨基丙胺。

[0127] 如果使用对应于B2)定义的具有NH₂-或NH基团的阴离子亲水化剂用于链增长,则优选在分散之前进行预聚物的链增长。

[0128] 链增长长度,即用于链增长和链终止所使用的化合物的NCO-反应性基团与预聚物游离的NCO基团的当量比通常在40—150%之间,优选在50—110%之间,特别优选在60—100%之间。

[0129] 胺组分B1)和B2)可以任选地以水稀释或溶剂稀释的形式单独地或者在混合物中用于根据本发明的方法中,其中原则上任何加入顺序均是可能的。

[0130] 如果共同使用水或有机溶剂作为稀释剂,则B)中用于链增长的组分中稀释剂含量优选为40—95重量%。

[0131] 所述分散优选在链增长之后进行。为此,任选地伴随着强剪切例如剧烈搅拌将已溶解并且经链增长的聚氨酯聚合物引入分散水中,或者相反将分散水搅拌到经链增长的聚氨酯聚合物溶液中。优选将水加入到溶解的链增长聚氨酯聚合物中。

[0132] 通常随后蒸馏除去在分散步骤之后仍然存在于分散体中的溶剂。同样可以在分散期间就已除去。

[0133] 基于整个分散体计,在如此制备的聚氨酯分散体中有机溶剂的残余含量典型地少于10重量%,优选少于3重量%。

[0134] 根据本发明使用的水性聚氨酯分散体的pH值通常小于8.0,优选小于7.5并且特别

优选在5.5—7.5之间。

[0135] 在本发明范围内的防晒组合物可以有利地以下列形式存在：膏、涂剂(Lotion)、乳液、凝胶、油、香脂、水溶液。

[0136] 根据本发明的防晒组合物优选包含0.1—20重量%的，并且特别是0.5—10重量%的上述聚氨酯，在每一情形下基于组合物的总重量计。

[0137] 包含上述聚氨酯或其水性分散体的根据本发明的防晒组合物应当满足上述提及的防晒剂的性能。施涂后，根据本发明的防晒组合物自然地至少部分保留在皮肤上，并且因此不同于例如在皮肤上使用后被除去的美容产品（例如化妆面膜和清洁产品例如香皂等）。此外，根据本发明的防晒组合物通常还不包括头发护理剂、化妆组合物例如化妆品等、不包括化妆唇膏和不包括指甲油等。

[0138] 在本发明范围内，防晒组合物特别地通过它们的稠度来区分：膏（粘稠），涂剂和乳液（可流动），凝胶（半固体），稀液状制剂例如喷剂、香脂和水溶液。

[0139] 所述防晒组合物例如可以以水包油乳液、油包水乳液、硅酮包水乳液、水包硅酮乳液、油包水包油乳液、水包油包水乳液的形式存在。

[0140] 此外，所述防晒组合物可以使用推进气体发泡。

[0141] 上述乳液例如可以通过O/W-、W/O或W/Si乳化剂，增稠剂（例如水分散体）或者固体（例如皮克林(Pickering)乳液）来稳定。

[0142] 所述防晒组合物可以包含一种或多种乳化剂或表面活性剂。

[0143] 因此特别地，根据本发明的水包油乳液(O/W)包含至少一种具有HLB值>7的乳化剂，和任选的助乳化剂。

[0144] O/W乳化剂可以有利地选自非离子的、阴离子的、阳离子的或两性的乳化剂。

[0145] 非离子乳化剂包括，例如：

[0146] a) 多元醇及其乙氧基化衍生物的部分脂肪酸酯和脂肪酸酯

[0147] b) 乙氧基化的脂肪醇和脂肪酸

[0148] c) 乙氧基化的脂肪胺、脂肪酸酰胺、脂肪酸链烷醇酰胺

[0149] d) 烷基酚聚乙二醇醚（例如Triton[®] X）

[0150] e) 乙氧基化的脂肪醇醚。

[0151] 特别有利的非离子O/W乳化剂是乙氧基化的脂肪醇或脂肪酸，优选PEG-100-Stearat、PEG-40-Stearat、PEG-50 stearate、Ceteareth-20、Ceteth-20、Steareth-20、Ceteareth-12、Ceteth-12、Steareth-12，单糖、寡糖或多糖与脂肪酸的酯，优选鲸蜡硬脂基葡糖苷(Cetearylglucosid)、甲基葡萄糖二硬脂酸酯、单硬脂酸甘油酯（自乳化），脱水山梨糖醇酯例如脱水山梨糖醇硬脂酸酯（得自Uniqema的Tween[®] 20和Tween[®] 60）、脱水山梨糖醇棕榈酸酯(Span[®] 40, Uniqema)，甘油硬脂酰基柠檬酸酯(Glycerylstearylcitrate)，蔗糖酯例如蔗糖硬脂酸酯、PEG-20甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯、脂肪醇的二羧酸酯（酒石酸二肉豆蔻酯）。

[0152] 有利的阴离子乳化剂是皂（例如硬脂酸或棕榈酸的钠盐或三乙醇胺盐），柠檬酸的酯如柠檬酸硬脂酸酯甘油酯，脂肪醇硫酸酯，以及单、二和三烷基磷酸酯，和它们的乙氧基化物。

[0153] 阳离子乳化剂包括具有长链脂族残基的季铵化合物，例如二硬脂基二甲基氯化

铵。

[0154] 两性乳化剂包括例如：

[0155] a) 烷基氨基链烷羧酸(Alkylamininoalkancarbonsäure)

[0156] b) 甜菜碱类、磺基甜菜碱类

[0157] c) 咪唑啉衍生物。

[0158] 此外,有天然形成的乳化剂,其包括蜂蜡、羊毛蜡、卵磷脂和固醇。

[0159] 作为合适的用于根据本发明的O/W乳液的助乳化剂是具有8-30个碳原子的脂肪醇,具有8-24个碳原子,特别为12-18个碳原子链长的饱和或不饱和的、支化或未支化的链烷羧酸的单甘油酯,具有8-24个碳原子,特别为12-18个碳原子链长的饱和或不饱和的、支化或未支化的链烷羧酸的丙二醇酯,以及具有8-24个碳原子,特别为12-18个碳原子链长的饱和或不饱和的、支化或未支化的链烷羧酸的脱水山梨糖醇酯。

[0160] 特别有利的助乳化剂是单硬脂酸甘油酯、单油酸甘油酯、单硬脂酸二甘油酯、单异硬脂酸脱水山梨糖醇酯、二硬脂酸蔗糖酯、鲸蜡醇、硬脂醇、山俞醇、异山俞醇和聚乙二醇(2)硬脂醚(Steareth-2)。

[0161] 在本发明范围内,可以有利地使用另外的乳化剂。因此例如可以该方式进一步提高根据本发明的配制品的耐水性。合适的乳化剂例如是烷基聚甲基聚硅氧烷共聚多元醇(Alkylmethiconcopolyol)和烷基二聚甲基聚硅氧烷共聚多元醇,特别是鲸蜡基二聚甲基聚硅氧烷共聚多元醇、月桂基聚甲基聚硅氧烷共聚多元醇,W/O乳化剂例如硬脂酸脱水山梨糖醇酯、硬脂酸甘油酯、硬脂酸甘油酯(Glycerolstearat)、油酸脱水山梨糖醇酯、卵磷脂、异硬脂酸甘油酯、聚甘油基-3-油酸酯、聚甘油基-3-二异硬脂酸酯、PEG-7-氢化蓖麻油、聚甘油基-4-异硬脂酸酯、丙烯酸酯/C₁₀₋₃₀-烷基丙烯酸酯交联聚合物、异硬脂酸脱水山梨糖醇酯、Poloxamer 101、聚甘油基-2-二聚羟基硬脂酸酯、聚甘油基-3-二异硬脂酸酯、聚甘油基-4-二聚羟基硬脂酸酯、PEG-30-二聚羟基硬脂酸酯、二异硬脂酰基聚甘油基-3-二异硬脂酸酯、二硬脂酸乙二醇酯和聚甘油基-3-二聚羟基硬脂酸酯。

[0162] 根据本发明的组合物,如特别是O/W组合物可以有利地包含水相增稠剂。有利的增稠剂是：

[0163] -交联或未交联的丙烯酸或甲基丙烯酸均聚物或共聚物。这些包括甲基丙烯酸或丙烯酸的交联DE均聚物、丙烯酸和/或甲基丙烯酸与衍生自其他丙烯酰基单体或乙烯基单体的单体如C₁₀₋₃₀烷基丙烯酸酯、C₁₀₋₃₀烷基甲基丙烯酸酯以及乙酸乙烯酯和乙烯基吡咯烷酮的共聚物。

[0164] -天然来源的增稠聚合物例如基于纤维素的、瓜尔胶、黄原胶、硬葡聚糖、结冷胶、鼠李聚糖胶(Rhamsangummi)和刺梧桐树胶、海藻酸盐、麦芽糊精、淀粉及其衍生物、角豆粉、透明质酸、角叉菜胶。

[0165] -例如基于聚乙二醇和它们的及其衍生物的,或聚氨酯的非离子的、阴离子的、阳离子的或两性缔合的聚合物。

[0166] -基于丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的交联或未交联的均聚物或共聚物,如2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸的均聚物、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物,或者丙烯酰胺和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸的共聚物。

[0167] 特别有利的增稠剂是天然来源的增稠聚合物、交联的丙烯酸-或甲基丙烯酸均聚

物或共聚物,和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸的交联的共聚物。

[0168] 最特别有利的增稠剂是黄原胶,如在名称Keltrol[®]和Kelza[®]下由CP Kelco提供的产品,或者具有名称Rhodopol的得自RHODIA的产品,和瓜尔胶,如可在名称Jaguar[®] HP105下从RHODIA获得的产品。

[0169] 最特别有利的增稠剂是甲基丙烯酸或丙烯酸的交联均聚物,其可在名称Carbopol[®] 940、Carbopol[®] 941、Carbopol[®] 980、Carbopol[®] 981、Carbopol[®] ETD 2001、Carbopol[®] EDT 2050、Carbopol[®] 2984、Carbopol[®] 5984和Carbopol[®] Ultrez 10下从Lubrizol商购获得,在名称Synthalen[®] K、Synthalen[®] L和Synthalen[®] MS下从3V商购获得。

[0170] 最特别有利的增稠剂是丙烯酸或甲基丙烯酸与C₁₀₋₃₀-烷基丙烯酸酯或C₁₀₋₃₀-烷基甲基丙烯酸酯的交联共聚物,以及丙烯酸或甲基丙烯酸与乙烯基吡咯烷酮的共聚物。这样的共聚物可以例如在名称Carbopol[®] 1342、Carbopol[®] 1382、Pemulen[®] TR1或Pemulen[®] TR2下从Lubrizol商购获得,和在名称Ultrathix[®] P-100 (INCI: 丙烯酸/VP交联聚合物)下从ISP商购获得。

[0171] 最特别有利的增稠剂是2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸的交联共聚物。这样的共聚物可以例如在名称Aristoflex[®] AVC (INCI: 丙烯酰基二甲基牛磺酸铵/VP共聚物)下从Clariant获得。

[0172] 基于根据本发明的组合物的总重量计,这些增稠剂通常以约0%—2重量%,优选0%—1重量%的浓度存在。

[0173] 另一些根据本发明的组合物可以是油包水-或硅酮包水乳液。优选包含一种或多种具有HLB值≤ 8的硅酮乳化剂(W/S),或者一种或多种具有HLB值< 7的W/O乳化剂,和任选地一种或多种具有HLB值> 10的O/W乳化剂的油包水(W/O)或硅酮包水乳液(W/Si)。

[0174] 硅酮乳化剂可以有利地选自烷基二聚甲基聚硅氧烷共聚多元醇,例如鲸蜡基PEG/PPG 10/1二聚甲基聚硅氧烷共聚多元醇(得自Evonik的ABIL[®] EM 90)或月桂基PEG/PPG-18/18二聚甲基聚硅氧烷(得自Dow Corning Ltd.的Dow Corning[®] 5200)和二聚甲基聚硅氧烷共聚多元醇,例如PEG-10二聚甲基聚硅氧烷(得自Shin Etsu的KF-6017)、PEG/PPG-18/18二聚甲基聚硅氧烷(得自Dow Corning Ltd.的Dow Corning 5225C),PEG/PPG-19/19二聚甲基聚硅氧烷(得自Dow Corning Ltd.的Dow Corning BY-11 030)或三甲基甲硅烷基氨基二聚甲基聚硅氧烷。

[0175] 具有HLB值<7的W/O乳化剂可以有利地选自下组:具有8—30个碳原子的脂肪醇,8—24个、特别为12—18个碳原子链长的饱和的和/或不饱和的、支化和/或未支化的链烷羧酸的单甘油酯,8—24个、特别为12—18个碳原子的链长的饱和的和/或不饱和的、支化和/或未支化的链烷羧酸的二甘油酯,8—24个、特别为12—18个碳原子链长的饱和的和/或不饱和的、支化和/或未支化的醇的单甘油醚,8—24个、特别为12—18个碳原子链长的饱和的和/或不饱和的、支化和/或未支化的醇的二甘油醚,8—24个、特别为12—18个碳原子链长的饱和的和/或不饱和的、支化和/或未支化的链烷羧酸的丙二醇酯,以及8—24个,特别为12—18个碳原子链长的饱和的和/或不饱和的、支化和/或未支化的链烷羧酸的脱水山梨糖醇酯。

[0176] 特别有利的W/O乳化剂是:单硬脂酸甘油酯、单异硬脂酸甘油酯、单肉豆蔻酸甘油酯、单油酸甘油酯、单硬脂酸二甘油酯、单异硬脂酸二甘油酯、单硬脂酸丙二醇酯、单异硬脂

酸丙二醇酯、单辛酸丙二醇酯、单月桂酸丙二醇酯、单异硬脂酸脱水山梨糖醇酯、单月桂酸脱水山梨糖醇酯、单辛酸脱水山梨糖醇酯、单异油酸脱水山梨糖醇酯、二硬脂酸蔗糖酯、鲸蜡醇、硬脂醇、花生醇、山俞醇、异山俞醇、鲨油醇、鲛肝醇、聚乙二醇(2)硬脂醚(steareth-2)、单月桂酸甘油酯、单癸酸甘油酯和单辛酸甘油酯。

[0177] 其它可能的W/O乳化剂选自以下化合物:聚甘油基-2-二聚羟基硬脂酸酯、PEG-30二聚羟基硬脂酸酯、鲸蜡基二聚甲基聚硅氧烷共聚多元醇和聚甘油基-3-二异硬脂酸酯。

[0178] 具有HLB值>10的O/W乳化剂可以有利地选自卵磷脂、三月桂醇聚醚-4-磷酸三酯、Polysorbate-20、Polysorbate-60、PEG-22-十二烷基二醇共聚物、硬脂酸蔗糖酯和月桂酸蔗糖酯。

[0179] 可以有利地使用油增稠剂用于稳定根据本发明的W/O乳液,抵抗小水滴的沉降或絮凝。

[0180] 特别有利的油增稠剂是有机改性的粘土,如有机改性的膨润土(得自Rheox的Bentone[®] 34)、有机改性的锂蒙脱石(得自Rheox的Bentone[®] 27和Bentone[®] 38)或有机改性的蒙脱石,憎水性热解二氧化硅,其中硅羟基被三甲基硅氧基取代(得自Degussa的AEROSIL[®] R812)或者被二甲基硅氧基取代,或者聚二甲基硅氧烷(得自Degussa的AEROSIL[®] R972、AEROSIL[®] R974,得自Cabot的CAB-O-SIL[®] TS-610、CAB-O-SIL[®] TS-720),硬脂酸镁或硬脂酸铝,或者苯乙烯共聚物例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯或苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯。

[0181] 基于乳液的总重量计,用于脂肪相的增稠剂可以以0.1—5重量%,并且更好以0.4—3重量%的量存在。

[0182] 水相也可以包含稳定剂。所述稳定剂可以是例如氯化钠、氯化镁或硫酸镁及其混合物。

[0183] 油可以用于W/O-、W/Si-和O/W乳液中。

[0184] 如果存在,根据本发明的组合物的脂肪相可以包含一种非挥发性油和/或挥发性油和蜡。基于组合物的总重量计,O/W组合物有利地包含0.01—45重量%的油,并且特别有利地包含0.01—20重量%的油。基于组合物的总重量计,W/O或W/Si组合物有利地包含至少20重量%的油。

[0185] 所述非挥发性油有利地选自矿物的、动物的、植物的或合成的来源、极性或非极性的油,和它们的混合物。

[0186] 根据本发明的化妆品的或皮肤病学的乳液的脂质相可以有利地选自下列物质组:

[0187] 矿物油,矿物蜡,极性油如癸酸或辛酸的三甘油酯,此外天然的油例如蓖麻油;

[0188] 脂肪、蜡和其他天然的和合成的脂肪体,优选脂肪酸与低碳数的醇,例如与异丙醇、丙二醇或甘油的酯,或者脂肪醇与低碳数的链烷酸或者与脂肪酸的酯;苯甲酸烷基酯;硅油如二甲基聚硅氧烷类、二乙基聚硅氧烷类、二苯基聚硅氧烷类,和它们的混合形式。

[0189] 极性油有利地选自下组:

[0190] a) 3—30个碳原子链长的饱和的和/或不饱和的、支化和/或未支化的链烷羧酸,与3—30个碳原子链长的饱和的和/或不饱和的、支化和/或未支化的醇的酯,

[0191] b) 芳族羧酸与3—30个碳原子链长的饱和的和/或不饱和的、支化和/或未支化的醇的酯。

[0192] 因此这种酯油可以有利地选自下组:肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸异丙酯、油酸异丙酯、硬脂酸正丁酯、月桂酸正己酯、油酸正癸酯、硬脂酸异辛酯、硬脂酸异壬酯、异壬酸异壬酯、异壬酸异十三烷基酯、棕榈酸-2-乙基己酯、月桂酸-2-乙基己酯、异硬脂酸-2-乙基己酯、硬脂酸-2-己基癸基酯、棕榈酸-2-辛基十二烷基酯、椰油酸-2-乙基己酯、油醇油酸酯、油醇芥酸酯、芥醇油酸酯、芥醇芥酸酯、碳酸二辛酰酯(Dicaprypypcarbonat)(Cetiol[®] CC)和椰油脂酸甘油酯类(Myritol[®] 331),以及这些酯的合成的、半合成的和天然的混合物,例如霍霍巴油。

[0193] c) 苯甲酸烷基酯,C12-15-烷基苯甲酸酯(得自Finetex的Finsolv[®] TN)或苯甲酸-2-苯基乙酯(得自ISP的X-Tend[®] 226)

[0194] d) 卵磷脂和脂肪酸三甘油酯,即8-24个,特别为12-18个碳原子链长的饱和的和/或不饱和的、支化和/或未支化的链烷羧酸的三甘油酯。例如,该脂肪酸三甘油酯可以选自椰油脂酸甘油酯、橄榄油、葵花籽油、大豆油、花生油、菜籽油、杏仁油、棕榈油、椰子油、蓖麻油、小麦胚芽油、葡萄籽油、红花油、月见草油、澳大利亚坚果油(Macadamianussöl)、杏仁油、鳄梨油等。

[0195] e) 二烷基醚和碳酸二烷基酯,例如二辛基醚(得自Cognis的Cetiol[®] OE)和/或碳酸二辛酯(例如得自Cognis的Cetiol[®] CC)是有利的。

[0196] f) 饱和或不饱和的、支化或未支化的醇,例如辛基十二烷基醇。

[0197] 该非挥发性的油同样也可以有利地是非极性油,其选自支化和未支化的烃,特别是矿物油、凡士林油、石蜡油、角鲨烷和角鲨烯,聚烯烃例如聚癸烯、氢化聚异丁烯、C13-16异链烷烃和异十六烷。

[0198] 非极性非挥发性油可以在非挥发性硅油中选择。

[0199] 在非挥发性硅油中,可以给出聚二甲基硅氧烷类(PDMS),其任选地苯基化,如苯基三聚甲基聚硅氧烷,或者任选地被脂族和/或芳族基团或者被官能团例如羟基、巯基和/或氨基取代;用脂肪酸、脂肪醇或聚氧化烯改性的聚硅氧烷,和它们的混合物。

[0200] 特别有利的油是异硬脂酸-乙基己酯、辛基十二烷基醇、异壬酸异十三烷基酯、异二十烷、椰油酸-2-乙基己酯、C12-15烷基苯甲酸酯、辛酸/癸酸三甘油酯、二辛基醚、矿物油、碳酸二辛酯、椰油脂酸甘油酯、二辛酸/二癸酸丁二醇酯、氢化的聚异丁烯、鲸蜡硬脂醇异壬酸酯、新戊酸异癸酯、角鲨烷、C13-16异链烷烃。

[0201] 根据本发明的组合物还可以包含蜡。

[0202] 在本说明书的范围内,蜡被定义为在室温(25°C)为固体并且在30°C-200°C的熔融温度下表现出可逆的固/液态变化的亲脂性脂肪物质。在熔点以上,蜡粘度变低并且可与油混溶。

[0203] 蜡有利地选自天然蜡,例如棉蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、梧芽草蜡、日本蜡、褐煤蜡、甘蔗蜡、蜂蜡、羊毛蜡、虫胶、微晶蜡、地蜡、矿蜡、小冠巴西棕榈蜡、软木纤维蜡、褐煤蜡、浆果蜡、牛油脂或者合成蜡,例如石蜡、聚乙烯蜡、通过费-托合成制备的蜡、氢化油、在25°C为固体的脂肪酸酯和甘油酯、硅酮蜡和衍生物(烷基衍生物、烷氧基衍生物,和/或聚甲基硅氧烷的酯),和它们的混合物。蜡可以以胶体蜡颗粒的稳定分散体的形式存在,所述分散体可以例如“Microemulsions Theory and Practice”, L.M. Prince Ed., Academic Press (1977), 21-32页中那样通过已知方法制备。

- [0204] 基于组合物的总重量计,蜡可以以0—10重量%,并且优选0—5重量%的量存在。
- [0205] 根据本发明的组合物也可以包含选自挥发性烃油、硅化油或氟化油的挥发性油。
- [0206] 基于乳液的总重量计,所述挥发性油可以以0—25重量%,优选0—20重量%并且甚至更优选0—15重量%的量存在。
- [0207] 在本说明书的范围内,挥发性油是当在室温和常压下与皮肤接触时在少于1小时内蒸发的油。挥发性油在室温为液体,并且在室温和常压下具有0.13—40000 Pa (10^{-3} —300 mmHg),优选1.3—13000 Pa (0.01—100 mmHg)并且特别优选1.3—1300 Pa (0.01—10 mmHg)的蒸汽压,和150—260°C并且优选170—250°C的沸点。
- [0208] 烃油被理解是指基本上由碳原子和氢原子以及任选地氧原子或氮原子形成,并且不含硅原子或氟原子的油,其中其也可由碳原子和氢原子组成;其可以包含酯基、醚基、氨基或酰胺基。
- [0209] 硅化油被理解是指包含至少一个硅原子并且特别是Si-O基的油。
- [0210] 氟化油被理解是指包含至少一个氟原子的油。
- [0211] 根据本发明的挥发性烃油可以选自具有40—102°C,优选40—55°C并且甚至更优选40—50°C的闪点的烃油。
- [0212] 例如,挥发性烃油是具有8—16个碳原子的那些和它们的混合物,特别是支化的C₈₋₁₆-烷烃,例如具有8—16个碳原子的异烷烃(其也被称为异石蜡)、异十二烷、异癸烷、异十六烷,和例如在商标名Isopars®或Permetyls®下提供的油;以及支化的C₈₋₁₆-酯如新戊酸异己酯和它们的混合物。
- [0213] 挥发性烃油如异十二烷、异癸烷和异十六烷是特别有利的。
- [0214] 根据本发明的挥发性硅化油可以选自具有40—102°C的闪点,优选高于55°C并且最高95°C,并且特别优选在65—95°C范围的闪点的硅化油。
- [0215] 例如,该挥发性硅化油是具有2—7个硅原子的直链或环状硅酮油,其中这些硅酮任选包含具有1—10个碳原子的烷基或烷氧基。
- [0216] 挥发性硅化油如八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、七甲基己基三硅氧烷、七甲基辛基三硅氧烷、六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷和它们的混合物是特别有利的。
- [0217] 挥发性氟化油通常没有闪点。
- [0218] 例如,挥发性氟化油是九氟乙氧基丁烷、九氟甲氧基丁烷、十氟戊烷、十四氟己烷、十二氟戊烷和它们的混合物。
- [0219] 根据本发明的组合物的化妆品可接受的介质包含水和任选化妆品合适的可在水中混溶的有机溶剂。
- [0220] 在根据本发明的组合物中使用的水可以是花水(Blütenwasser)、纯去矿物质水、矿物质水、热水和/或海水。
- [0221] 在O/W组合物的情形中,水的比例可以在40—95重量%的范围,优选在50—90重量%的范围,最优选在60—80重量%的范围,基于该组合物的总重量计。在W/O组合物的情形中,水的比例可以在0—60重量%的范围,优选在10—50重量%的范围,最优选在30—50重量%的范围,基于组合物的总重量计。
- [0222] 优选的溶剂例如选自具有C₁₋₄碳原子的脂族醇如乙醇和异丙醇;多元醇及其衍生

物,如丙二醇、二丙二醇、丁-1,3-二醇、聚丙二醇,二醇醚例如单、二或三丙二醇或者单、二或三甘醇的烷基(C1-4)醚,和它们的混合物。

[0223] 在根据本发明的组合物中,一种或多种溶剂的量的比例例如可以在0—25重量%并且优选0—10重量%的范围,基于组合物的总重量计。

[0224] 根据本发明的防晒组合物包含总计16—35重量%,优选20—35重量%,特别优选20—30重量%的防晒过滤剂物质,基于防晒组合物的总重量计。所述数量是包含于根据本发明的防晒组合物中所有防晒过滤剂物质的量的总和。防晒过滤剂物质也可以称为防晒过滤剂或促成防晒的物质。

[0225] 防晒过滤剂特别是过滤在UV波长范围中的,特别是小于400 nm的光的UV过滤剂。UV波长范围通常如下划分:

[0226]

UV光	以nm计的波长范围
近UV	400-200 nm
UV-A	380-315 nm
UV-B	315-280 nm
UV-C	280-100 nm
远UV,真空辐射	200-10 nm
极远UV	31-1 nm

[0227] 防晒过滤剂(或UV过滤剂)可以选自有机过滤剂、物理过滤剂和它们的混合物。

[0228] 根据本发明的防晒组合物尤其可以包含UV-A过滤剂、UV-B过滤剂、宽带过滤剂和/或物理过滤剂作为防晒过滤剂物质。根据本发明的防晒组合物优选包含上述类型防晒过滤剂物质的至少两种的混合物。根据本发明的防晒组合物也可以包含多种防晒过滤剂物质,所述多种防晒过滤剂物质属于这些防晒过滤剂物质类型中的一种,即例如多种UV-A过滤剂和/或多种UV-B过滤剂。这里任意的组合均是可行的。

[0229] 使用的UV过滤剂可以是油溶的或者水溶的。以下列举的UV过滤剂的列表当然并非限制性的。

[0230] UV-B过滤剂的例子可列举:

[0231] • (1) 水杨酸衍生物,特别是水杨酸高孟酯、水杨酸辛酯和水杨酸-4-异丙基苯酯;

[0232] • (2) 肉桂酸衍生物,特别是对-甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯,其可在名称Parsol MCX[®]下从Givaudan获得,和4-甲氧基肉桂酸异戊酯;

[0233] • (3) 液体 β, β' -二苯基丙烯酸酯衍生物,特别是 α, β' -二苯基丙烯酸-2-乙基己酯或氰双苯丙烯酸辛酯,其可在名称UVINUL N539[®]下从BASF获得;

[0234] • (4) 对-氨基苯甲酸衍生物,特别是4-(二甲氨基)苯甲酸2-乙基己酯、4-(二甲氨基)苯甲酸戊酯;

[0235] • (5) 3-亚苄基樟脑衍生物,特别是3-(4-甲基亚苄基)樟脑,其可在名称EUSOLEX 6300[®]下从Merck商购获得,3-亚苄基樟脑、亚苄基樟脑磺酸和聚丙烯酰氨基甲基亚苄基樟脑;

[0236] • (6) 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸,其可在名称EUSOLEX 232[®]下从Merck获得;

[0237] • (7) 1,3,5-三嗪衍生物,特别是:- 2,4,6-三[对-(2'-乙基己基-1'-氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪,其在名称UVINUL T150[®]下由BASF提供,和-二辛基丁酰氨基三嗪酮,其在名称UVASORB HEB[®]下由Sigma 3V提供;

[0238] • (8) 苯亚甲基丙二酸的酯,特别是4-甲氧基苯亚甲基丙二酸二(2-乙基己基)酯和3-(4-(2,2-双乙氧基羰基乙烯基)苯氧基)丙烯基)甲氧基硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物,其可在名称Parsol[®] SLX下从Roche Vitamines获得;和

[0239] • (9) 这些过滤剂的混合物。

[0240] 作为至少一种防晒过滤剂物质,优选作为至少一种UV-B过滤剂,根据本发明的防晒组合物包含4-12重量%,优选5-12重量%,特别优选6-12重量%,最特别优选7-11重量%的量的氰双苯丙烯酸辛酯,基于防晒组合物的总重量计,并且在一个优选的实施方式中,基于防晒组合物的总重量计,包含8-11重量%的氰双苯丙烯酸辛酯。

[0241] UV-A过滤剂的例子是:

[0242] • (1) 二苯甲酰基甲烷衍生物,特别是4-(叔丁基)-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷,其在名称PARSOL 1789[®]下由Givaudan提供,和1-苯基-3-(4'-异丙基苯基)丙-1,3-二酮;

[0243] • (2) 苯-1,4-[二(3-亚甲基樟脑-10-磺酸)],任选完全或部分地中和,可在名称MEXORYL SX[®]下从Chimex商购获得;

[0244] • (3) 2-(4'-二乙氨基-2'-羟基苯甲酰基)苯甲酸己酯(也称为氨基二苯甲酮);

[0245] • (4) 硅烷衍生物或者具有二苯甲酮基团的聚有机硅氧烷;

[0246] • (5) 邻氨基苯甲酸酯,特别是邻氨基苯甲酸薄荷酯,其在名称NEO HELIOPAN MA[®]下由Symrise提供;

[0247] • (6) 每分子包含至少两个苯并偶氮基或至少一个苯并重氮基的化合物,特别是1,4-双-苯并咪唑基亚苯基-3,3',5,5'-四磺酸及其盐,其可从Symrise商购获得;

[0248] • (7) N-取代的苯并咪唑基吡啶或者苯并咪唑基吡啶的硅衍生物,特别是:

[0249] -2-[1-[3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧基]二硅氧烷基]丙基]-1H-苯并咪唑-2-基]苯并噁唑;

[0250] -2-[1-[3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧基]二硅氧烷基]丙基]-1H-苯并咪唑-2-基]苯并噁唑;

[0251] -2-[1-(3-三甲基硅烷基丙基)-1H-苯并咪唑-2-基]苯并噁唑;

[0252] -6-甲氧基-1,1'-双(3-三甲基硅烷基丙基)1H,1'H-[2,2']二苯并咪唑基苯并噁唑;

[0253] -2-[1-(3-三甲基硅烷基丙基)-1H-苯并咪唑-2-基]苯并噁唑;其描述于专利申请EP-A-1 028 120中;

[0254] • (8) 三嗪衍生物,特别是2,4-双[5-1(二甲基丙基)苯并噁唑-2-基-(4-苯基)亚氨基]-6-(2-乙基己基)亚氨基-1,3,5-三嗪,其在名称Uvasorb[®] K2A下由3V提供;和

[0255] • (9) 它们的混合物。

[0256] 在一个优选的实施方式中,作为防晒过滤剂物质,优选作为至少一种UV-A过滤剂,根据本发明的防晒组合物包含至少一种二苯甲酰基甲烷衍生物,优选4-(叔丁基)-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷。该二苯甲酰基甲烷衍生物,优选4-(叔丁基)-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷可以优选以1-5重量%,特别优选2-5重量%的量存在于根据本发明的防晒组合物中,基

于防晒组合物的总重量计。

[0257] 宽波过滤剂的例子是：

[0258] • (1) 二苯甲酮衍生物，例如

[0259] - 2,4-二羟基二苯甲酮(二苯甲酮-1)；

[0260] - 2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮(二苯甲酮-2)；

[0261] - 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(二苯甲酮-3)，其可在名称UNIVNUL M40[®]下从BASF获得；

[0262] - 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸(二苯甲酮-4)，及其磺酸盐/酯形式(二苯甲酮-5)，其可在名称UVINUL MS40[®]下从BASF商购获得；

[0263] - 2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮(二苯甲酮-6-)；

[0264] - 5-氯-2-羟基二苯甲酮(二苯甲酮-7-)；

[0265] - 2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮(二苯甲酮-8)；

[0266] - 2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮-5,5'-二磺酸二钠盐(二苯甲酮-9-)；

[0267] - 2-羟基-4-甲氧基-4'-甲基二苯甲酮(二苯甲酮-10)；

[0268] - 二苯甲酮-11；

[0269] - 2-羟基-4-(辛氧基)二苯甲酮(二苯甲酮-12)。

[0270] • (2) 三嗪衍生物，特别是2,4-双[[4-2-乙基己氧基)-2-羟基]-苯基]-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪，其在名称TINOSORB S[®]下由Ciba Geigy提供，和2,2'-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]，其可在名称TINOSORB M[®]下从Ciba Geigy获得；和

[0271] • (3) 2-(1H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-[2-甲基-3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧基]二硅氧烷基]丙基]苯酚，其具有INCI名称Drometrizole Trisiloxane。

[0272] 也可以使用多种过滤剂的混合物以及UV-B过滤剂、UV-A过滤剂和宽带过滤剂的混合物，以及与物理过滤剂的混合物。

[0273] 在物理过滤剂中，可以例如给出钡的硫酸盐、钛的氧化物(金红石型和/或锐钛矿型形式的无定形或结晶的二氧化钛)、锌的氧化物、铁的氧化物、锆的氧化物、铈的氧化物、硅的氧化物、锰的氧化物或它们的混合物。金属氧化物可以以具有微米范围或纳米范围(纳米颜料)的尺寸的颗粒形式存在。纳米颜料的平均颗粒大小为例如5-100 nm。

[0274] 在优选实施方式中，根据按照COLIPA的国际防晒因子(SPF)测试方法测量，根据本发明的防晒组合物具有多于15，优选多于20的防晒因子(SPF)。该测量方法是本领域技术人员已知的。

[0275] 根据本发明的防晒组合物可以另外包含一种或多种另外的在化妆中常用的添加剂，如抗氧化剂和/或其他助剂和添加剂，例如乳化剂、界面活性物质、消泡剂、增稠剂、表面活性剂、活性成分、保湿剂、填料、成膜剂、溶剂、聚结剂、芳香物质、气味吸收剂、香料、凝胶形成剂和/或其他聚合物分散体，例如基于聚丙烯酸酯的分散体、填料、增塑剂、颜料、染料、流平剂、触变剂、柔顺剂、增塑剂、防腐剂等。要使用的范围的各种添加剂的量是本领域技术人员已知的，并且基于组合物的总重量计，例如为0-25重量%。

[0276] 根据本发明的防晒组合物也可以包含感官添加剂。感官添加剂尤其被理解为无色

或白色,矿物质的或合成的,薄片状的、球形或细长的惰性颗粒或者非颗粒状的感官添加剂,其例如进一步提高制剂的感官性能并且例如留下柔软或丝滑的皮肤感觉。

[0277] 感官添加剂可以包含于根据本发明的组合物中例如最多10重量%,优选0.1—10重量%并且还更优选0.1—7%的量,基于组合物的总重量计。

[0278] 在本发明范围内,有利的颗粒感官添加剂是滑石、云母(Mica)、硅氧化物、高岭土、淀粉及其衍生物(例如木薯淀粉、二淀粉磷酸酯、辛烯基琥珀酸淀粉铝和辛烯基琥珀酸淀粉钠等)、热解二氧化硅、不具有主要地UV过滤效应和着色效应的颜料(例如氮化硼等)、氮化硼、碳酸钙、磷酸二钙、碳酸镁、碳酸氢镁、羟基磷灰石、微晶纤维素,合成聚合物的粉末,如聚酰胺(例如可在商品名“Nylon[®]”下获得的聚合物)、聚乙烯、聚-β-丙氨酸、聚四氟乙烯(“Teflon[®]”)、聚丙烯酸酯、聚氨酯、月桂酰基赖氨酸、硅树脂(例如可在商品名“Tospearl[®]”下从Kobo Products Inc.获得的聚合物)、聚偏乙二烯/丙烯腈的中空颗粒(得自Akzo Nobel的Expancel[®])或硅氧化物的中空颗粒(得自MAPRECOS的Silica Beads[®])。

[0279] 有利的非颗粒状感官添加剂可以选自聚二甲基硅氧烷醇(例如得自Dow Corning Ltd.的Dow Corning 1503流体)、硅酮共聚物(例如二乙烷基二聚甲基聚硅氧烷/二聚甲基聚硅氧烷共聚物,得自Dow Corning Ltd.的Dow Corning HMW 2220)或硅酮弹性体(例如二聚甲基聚硅氧烷交联聚合物,得自Dow Corning Ltd.的Dow Corning 9040硅酮弹性体共混物)。

[0280] 根据本发明的防晒组合物可以包含一种或多种保湿剂(保湿剂)。在本发明范围内,特别有利的保湿剂是例如甘油、聚甘油、山梨醇、二甲基异山梨醇、乳酸和/或乳酸盐/酯,特别是乳酸钠、丁二醇、丙二醇、生物糖胶-1、野生大豆(Glycine Soja)、羟基乙基脲、乙基己氧基甘油、吡咯烷酮羧酸和脲。另外,尤其有利的是使用得自水溶性的和/或水可溶胀的和/或借助于水可凝胶化的多糖的聚合保湿剂。例如,透明质酸、壳聚糖和/或富含果糖的多糖,其可在名称Fucogel[™] 1000下从SOLABIA S.A.获得,是尤其有利的。

[0281] 在本发明范围内,可以特别有利地使用抗氧化剂,例如水溶性抗氧化剂,例如维生素,例如抗坏血酸及其衍生物。维生素E及其衍生物,以及维生素A及其衍生物是最特别有利的。

[0282] 在根据本发明的组合物中其它有利的活性成分包括: α-羟基羧酸,例如乙醇酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸和杏仁酸,β-羟基羧酸,如水杨酸及其酰基化衍生物,2-羟基链烷酸及其衍生物;天然活性成分和/或它们的衍生物,例如α-硫辛酸、叶酸、八氢番茄红素、D-生物素、辅酶Q10、α-葡糖基芦丁、肉碱、肌肽、天然和/或合成的异黄酮、肌酸、肌酸酐、牛磺酸和/或[β]-丙氨酸以及8-十六烯-1,16-二羧酸(二酸,CAS号20701-68-2;临时INCI名称十八烯二酸)和/或甘草查尔酮 A和植物提取物。

[0283] 聚氨酯与特殊的防晒过滤剂物质的这样的特殊组合的应用,以及在此惊奇地观察到的SPF促进效应迄今没有在现有技术中描述。

[0284] 本发明因此进一步提供包含至少一种聚氨酯和基于防晒组合物的总重量计,总计16—35重量%的防晒过滤剂物质的组合物作为防晒组合物和/或用于制备化妆品的防晒组合物的应用,所述聚氨酯可通过一种或多种不溶于水、不可分散于水中的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物(A)与一种或多种氨基官能的化合物(B)反应获得,其中所述防晒过滤剂物质的一种是氰双苯丙烯酸辛酯,基于防晒组合物的总重量计,氰双苯丙烯酸辛酯以4—12重量%

的量存在。

[0285] 其中将包含聚氨酯与特殊防晒过滤剂物质的特殊组合的组合物施涂于皮肤的保护皮肤免于日光辐射的负作用的化妆方法,和令人惊奇地前已述及的SPF-促进效应的出现,迄今也没有描述于现有技术中。

[0286] 本发明因此进一步提供用于保护皮肤免于日光辐射的负作用的化妆方法,其包括将一种组合物施涂于皮肤上,所述组合物包含至少一种聚氨酯和基于防晒组合物的总重量计,总计16—35重量%的防晒过滤剂物质,所述聚氨酯可通过一种或多种不溶于水、不可分散于水中的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A)与一种或多种氨基官能的化合物B)反应获得,其中所述防晒过滤剂物质的一种是氰双苯丙烯酸辛酯,基于防晒组合物的总重量计,氰双苯丙烯酸辛酯以4—12重量%的量存在。

[0287] 特别地在该化妆方法中,在施涂于皮肤后,所述组合物至少部分保留在皮肤上。

[0288] 通过参考实施例来说明本发明,其中这些不应理解为限制性的。除非另外说明,所有数量数据、份额和百分比均基于组合物的重量和总量或者总重量计。

[0289] 实施例:

[0290] 除非另外说明,所有百分比数据基于重量。

[0291] 除非另外说明,所有分析测量是指在23°C温度下测量。

[0292] 通过将最终称重的样品在125°C加热至恒重确定固体含量。在恒重下,通过重新称重样品计算固体含量。

[0293] 除非另外明确提及,NCO含量根据DIN-EN ISO 11909用体积测量。

[0294] 对游离NCO基团的控制借助于IR光谱进行(2260 cm^{-1} 的波段)。

[0295] 所述粘度根据DIN 53019在23°C使用得自Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, 德国的旋转粘度计通过旋转粘度法测量。

[0296] 聚氨酯分散体的平均颗粒大小(给出数均值)在用去离子水稀释后通过激光相关光谱测量(仪器: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited)测量。

[0297] SPF的活体测量按照COLIPA/ CTFA SA/ JCIA和CTFA (2006年5月)根据国际防晒因子(SPF)测试方法进行。

[0298] 测量条件:

[0299] UV源: 氙灯(日光类型多通道(multiport)601.300W) + 过滤剂WG 320

[0300] 照射光谱: 290—400 nm

[0301] 应用: $2 \text{ mg/cm}^2 \pm 2.5\%$,应用面积 = 35 cm^2

[0302] 通过P3参照配方确认(SPF在13.8—18.7之间)

[0303] MED (最小红斑剂量): 辐照后视觉测量20 小时 ± 4 。

[0304] SPF的体外测量根据COLIPA指南2007a进行。

[0305] 测量条件:

[0306] 应用:粗糙的PMMA表面上 0.75 mg/cm^2 (Plexiglas XT无色24770 UVD, 供应商Schö nberg Plexiglas HH)

[0307] UV源(用于透射和辐照): 太阳模拟器

[0308] 使用的物质:

[0309] Baycusan[®] C 1000 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国):

[0310] 具有 40 ± 2 重量%固体含量、 ≤ 500 mPas的粘度、 7.5 ± 1 的pH值的聚氨酯水性分散体,其由不溶于水、不可分散于水中的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物(由己二酸、己二醇、新戊二醇和二异氰酸六甲酯的聚酯获得)和作为氨基官能的化合物的乙二胺和二氨基磺酸酯制备。

[0311] 实施例1-3

[0312] 通过以下方式制备根据表1的制剂1-3:伴随着搅拌将水相加热至 80°C ,伴随着搅拌将油相混合在单独的容器中并且同时加热至 80°C ,然后伴随着连续搅拌将油相加入水相,并且将所得乳液均化。然后在 25°C 下,加入对应于表1中数据的量的聚氨酯分散体 Baycusan® C 1000并且与乳液混合。然后将所得乳液再次均化。

[0313] 如此测定制剂1-3,以在相同条件下测定没有聚氨酯分散体的乳液的SPF和有聚氨酯分散体的乳液的SPF。对于制剂1和2,乳液的SPF在体外测量,对于制剂3乳液的SPF在活体测量。结果概述于表2中。确定的值清楚地表明了根据本发明的UV过滤剂组合的SPF促进效应。此外,尽管高的UV过滤剂组合,但制剂2-3表现出非常好的皮肤感觉。

[0314] 表1: 具有根据本发明的UV过滤剂组合的制剂的实施例

[0315]

实施例	1	2	3
Baycusan® C 1000	5.0	10.0	5.0
聚甘油基-3甲基葡萄糖二硬脂酸酯	1	1	
硬脂酸脱水山梨糖醇酯			1
硬脂酸甘油酯			1
PEG-100硬脂酸酯			1
鲸蜡硬脂醇	1	1	
水杨酸乙基己酯	5	5	
胡莫柳酯	10	10	
丙烯酸酯二甲基牛磺酸铵/VP共聚物(Aristoflex AVC, Clariant)			0.30
椰油脂酸癸酯			3.75
鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯			3.75
黄原胶	0.2	0.2	
生育酚乙酸酯			0.40
二庚酸新戊二醇酯	2.5	2.5	
苯甲酸C12-15烷基酯	2.5	2.5	
二聚甲基聚硅氧烷	1	1	3.75
甘油	3	3	
乙基己基甘油	1	1	1
4-(叔丁基)-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷	3	3	2.5
甲氧基肉桂酸乙基己酯			7
氰双苯丙烯酸辛酯	10	10	9
二氧化钛			5
EDTA二钠	0.05	0.05	0.10
水	加至100	加至100	加至100

[0316] 表2: SPF测量结果

[0317]

实施例	没有聚氨酯分散体的SPF	有聚氨酯分散体的SPF
1	19.8	24.7
2	19.8	27.8
3	17.7	26.0