



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104302272 A

(43) 申请公布日 2015.01.21

(21) 申请号 201280055026.5

代理人 张钦

(22) 申请日 2012.11.09

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

A61K 8/58 (2006.01)

1160212 2011.11.09 FR

A61Q 1/04 (2006.01)

A61Q 3/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/056295 2012.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/068979 EN 2013.05.16

(71) 申请人 欧莱雅公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 G·凯尔格森 C·里希 L·勒肖

(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 11038

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

包含至少一种烷氧基硅烷的化妆品组合物

(57) 摘要

本发明涉及用于角蛋白材料的化妆和 / 或护理的溶胶 / 凝胶类型的化妆品或皮肤病学组合物，其特征在于，它包含由下述 (a) 和 (b) 反应得到的产物：(a) 式 (I)  $R_1^x Si(OR^2)_{(4-x)}$  或式 (II)  $[R_y^1(OR^2)_z SiO_{((4-y-z)/2)}]_n$  的至少一种烷氧基硅烷单体或低聚物，其中  $R_1$  独立地表示除了羟基以外的亲核基团或  $(C_1-C_{20})$  烷基， $R^2$  独立地表示  $(C_1-C_{10})$  烷基，(b) 根据下述等式确定的相对于水的摩尔数的水量： $X = (n_{\text{烷氧基硅烷}} \times nb_{\text{烷氧基}}) / n_{H2O}$ ，其中： $n_{H2O}$  = 水的摩尔数， $n_{\text{烷氧基硅烷}}$  = 烷氧基硅烷化合物的摩尔数， $nb_{\text{烷氧基}}$  = 每一烷氧基硅烷化合物中烷氧基硅基数量的加权平均，和 X 是大于 2 的数值。本发明还涉及用于涂布角蛋白材料的相关化妆法以及相关试剂盒。

1. 一种用于角蛋白材料的化妆和/或护理的溶胶/凝胶类型的化妆品或皮肤病学组合物，其特征在于，它包括由下述(a)和(b)的反应得到的产物：

(a) 式(I)  $R^1_x Si(OR^2)_{(4-x)}$  或式(II)  $[R^1_y(OR^2)_z SiO_{((4-y-z)/2)}]_n$  的至少一种烷氧基硅烷单体或低聚物

其中：

$R^1$  独立地表示除了羟基以外的亲核基团或任选地被至少一个亲核基团取代的( $C_1-C_{20}$ )烷基，且所述单体或低聚物中的至少一个 $R^1$ 基是亲核基或被至少一个亲核基取代的( $C_1-C_{20}$ )烷基，

$R^2$  独立地表示( $C_1-C_{10}$ )烷基，

x 表示 1, 2 或 3,

y 独立地表示 1 或 2,

z 独立地表示 0, 1 或 2,

y 与 z 之和小于或等于 3,

n 表示整数 2 至 1000,

(b) 根据下述等式确定的相应于水的摩尔数的水量：

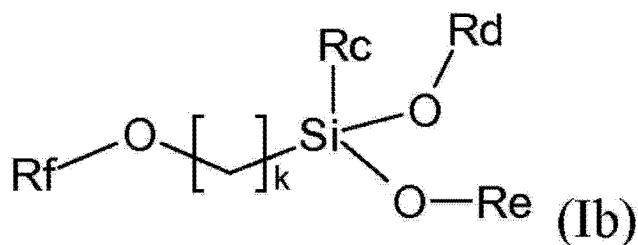
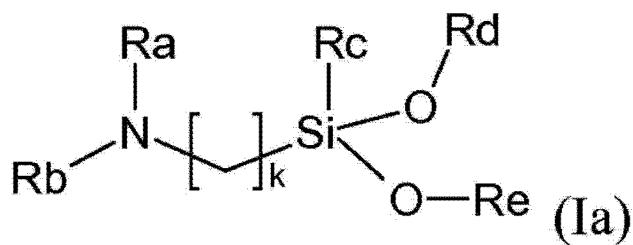
$$X = (n_{\text{烷氧基硅烷}} \times nb_{\text{烷氧基}}) / n_{H_2O}$$

其中： $n_{H_2O}$  = 水的摩尔数， $n_{\text{烷氧基硅烷}}$  = 烷氧基硅烷化合物的摩尔数， $nb_{\text{烷氧基}}$  = 每一烷氧基硅烷化合物中烷氧基硅基数量的加权平均，和 X 是 2 至 500 的数值。

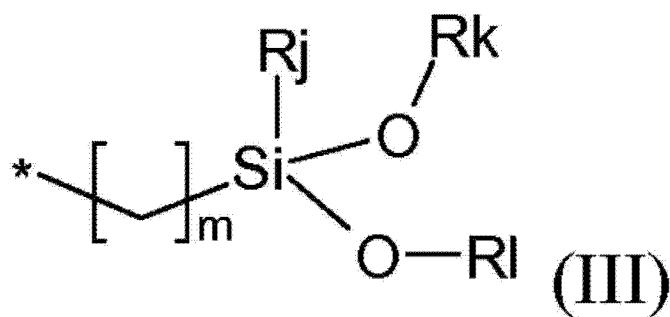
2. 权利要求 1 的组合物，其特征在于，X 是 2.5 至 500，和甚至更优选 3 至 500。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于，亲核基可以是氨基或硫醇基，优选氨基，和例如是氨丙基或 N-环己基氨基甲基。

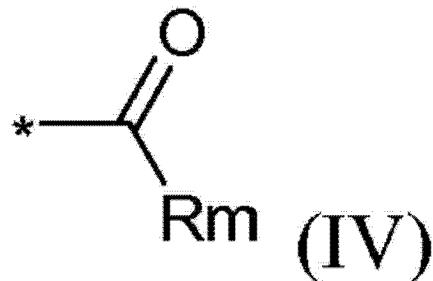
4. 权利要求 1-3 任何一项的组合物，其特征在于，式(I)的烷氧基硅烷单体可选自下式(Ia)和(Ib)的化合物：



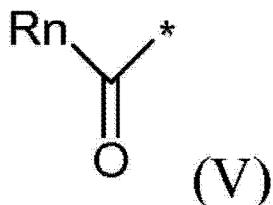
其中 Ra 和 Rb 独立地表示氢原子或( $C_1-C_{20}$ )烷基例如甲基或环己基，或芳基例如苯基或苄基，或( $C_1-C_{20}$ )氨基烷基，或( $C_1-C_{20}$ )羟烷基，或( $C_1-C_{10}$ )烷氧基，或下式(III)或(IV)的基团：



其中 Rj 表示 (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基例如甲基, 或 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷氧基, 优选乙氧基,  
其中 Rk 和 RI 独立地表示 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷基, 优选乙基,



其中 Rm 表示 (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基, 或 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷氧基例如甲氧基, 或氨基,  
Ra 和 Rb 可能被连接以便形成环, 例如哌啶基,  
Rc 独立地表示 (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基例如甲基, 或 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷氧基, 优选乙氧基,  
Rd 或 Re 独立地表示 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷基, 优选乙基,  
Rf 表示氢原子或 (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基, 或下式 (V) 的基团 :



其中 Rn 表示 (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基, 优选甲基,  
k 和 m 独立地表示整数 1 至 20, 优选 1 至 3, 优选等于 1。

5. 前述任何一项权利要求的组合物, 其特征在于, 烷氧基硅烷化合物选自 3- 氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES), 3- 氨丙基甲基二乙氧基硅烷 (APMDES), 和由 APTES 或由 APMDES 形成的低聚物, 或 N- 环己基氨基甲基三乙氧基硅烷。

6. 前述任何一项权利要求的组合物, 其特征在于, 组合物包含选自式 Si(OR<sup>2</sup>)<sub>4</sub>, R<sup>3</sup><sub>x</sub>Si(OR<sup>2</sup>)<sub>(4-x')</sub>, 和 [R<sup>3</sup><sub>y'</sub>(OR<sup>2</sup>)<sub>z'</sub>SiO<sub>((4-y'-z')/2</sub>]<sub>n'</sub> 的化合物中的至少一种额外的烷氧基硅烷,

其中 :

R<sup>3</sup> 独立地表示 :

-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基, 其任选可被 (甲基) 丙烯酸酯基、乙酰氧基或缩水甘油基取代,

- 芳基, 例如苯基或苄基, 或

- 氟烷基, 例如十三氟辛基,

R<sup>2</sup> 独立地表示氢原子或 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷基,

x' 表示 1, 2 或 3,

y' 独立地表示 0,1 或 2,  
z' 独立地表示 0,1,2 或 3,  
y' 和 z' 之和小于或等于 3, 和  
n' 表示整数 2 至 1000。

7. 前述任何一项权利要求的组合物, 其特征在于, 额外的烷氧基硅烷可优选选自四乙氧基硅烷 (TEOS), 甲基三乙氧基硅烷 (MTES), 二甲基二乙氧基硅烷 (DMDES), 二乙基二乙氧基硅烷, 二丙基二乙氧基硅烷, 丙基三乙氧基硅烷, 异丁基三乙氧基硅烷, 苯基三乙氧基硅烷, 苯基甲基二乙氧基硅烷, 二苯基二乙氧基硅烷, 苄基三乙氧基硅烷, 苄基甲基二乙氧基硅烷, 二苄基二乙氧基硅烷, 乙酰氧基甲基三乙氧基硅烷, 及其混合物。

8. 前述任何一项权利要求的组合物, 其特征在于, 它还包含 :

- (c) 任选地酸和 / 或碱 ;
- (e) 任选地至少一种成膜聚合物, 优选纤维素衍生物, 例如乙基纤维素或乙酰丁酸纤维素, 优选有机硅树脂, 例如聚倍半硅氧烷 ;
- (f) 任选地含羟基官能团的至少一种反应性添加剂, 优选二元醇类, 例如甘油 ; 和
- (g) 任选地至少一种溶剂或溶剂的混合物, 例如醇。

9. 权利要求 1-8 任何一项的组合物, 其特征在于, 它包括大于 25%, 尤其是大于 50wt% 总量的由权利要求 1-5 中定义的 (a) 和 (b) 反应得到的产物和权利要求 8 中定义的任选的化合物 (c) 和 (e)。

10. 前述任何一项权利要求的组合物, 其特征在于, 它还包括选自成膜聚合物, 增塑剂, 颜料, 珍珠母, 染料, 维生素, 微量元素, 软化剂, 融合剂, 润湿剂, 增稠剂, 分散剂, 消泡剂, 铺展剂, 共 - 树脂, 增塑剂, 填料, 凝聚剂, 防腐剂, UV- 掩蔽剂, 活性剂, 增湿剂, 中和剂, 稳定剂和抗氧剂, 及其混合物中的至少一种化妆品或皮肤病学活性剂。

11. 前述任何一项权利要求的组合物, 其特征在于, 它是指甲油, 清漆基础成分, 指甲护理产品, 液体口红, 粉底, 护发组合物, 例如天然漆, 定型水或定型喷雾剂, 优选指甲油。

12. 用于涂布角蛋白材料的化妆方法, 它包括施加前述任何一项权利要求的化妆品组合物的至少一层涂层到所述角蛋白材料上的至少一个步骤。

13. 一种用于涂布角蛋白材料试剂盒, 其包括独立地包装的至少两种不同组合物, 其特征在于, 所述试剂盒包括由权利要求 1-5 任何一项中定义的 (a) 和 (b) 反应得到的产物和任选地权利要求 8 中定义的成分 (c) 至 (g)。

## 包含至少一种烷氧基硅烷的化妆品组合物

[0001] 本发明的主题是用于角蛋白材料的化妆和 / 或护理的溶胶 / 凝胶类型的化妆品或皮肤病学组合物。

[0002] 通过溶胶 / 凝胶反应, 通过混合至少一种烷氧基硅烷和根据混合物内烷氧基的摩尔数确定的至少某一特定量的水, 从而获得这一组合物。

[0003] 本发明更特别地涉及指甲油, 尤其是长期 - 持久的指甲油。

[0004] 已经描述了包括基于含至少一种有味物质的烷氧基硅烷的凝胶的组合物, 尤其是在申请 FR2913887 中。

[0005] 对于制备化妆品组合物的目的来说, 使用溶胶 / 凝胶技术本身也是已知的。尤其是可提及文献 EP1172079, GB2403406 或另外 US2010/0226869, 这些文献提及可用于在化妆品领域中形成硅氧烷薄膜的有机硅树脂的组合。

[0006] 在任何这些文献中从未证明, 在形成凝胶之前, 水量对组合物的性能, 尤其是就稳定性来说具有影响。

[0007] 然而注意到, 可证明使用这些树脂是需要技巧的, 因为在施加到角蛋白材料上之前, 可发生含低聚物的液体组合物不想要的胶凝。确实, 在本发明的上下文中, 目的更特别地是获得在施加到角蛋白材料上之后长期持久的薄膜的形成。在干燥期间, 事实上通过缩聚和交联在纳米标度上形成材料。

[0008] 因此, 需要提供进行基于烷氧基硅烷化合物的溶胶 / 凝胶反应的组合物, 该组合物在施加到角蛋白材料上之前同时显示出良好的反应性和稳定性能。

[0009] 还需要提供进行基于烷氧基硅烷化合物的溶胶 / 凝胶反应的组合物, 该组合物能形成长期持久的薄膜或涂层。

[0010] 还寻求所得薄膜或涂层的快速干燥。

[0011] 具体地, 如果缓慢地发生反应且如果它没有快速干燥, 则在角蛋白材料上沉积的组合物层在其施加之后是发粘的和 / 或当与它可能与之接触的外来物体例如玻璃、香烟、服装或皮肤接触时被降解, 这对于使用者来说是不适合的。

[0012] 最后, 寻求用水和用洗涤剂洗涤时的持久性能。

[0013] 本发明人注意到, 可在特定量水, 尤其是相对于由烷氧基硅烷单体或低聚物得到的烷氧基的摩尔数的特定量的水存在下, 通过使用特殊的烷氧基硅烷单体或低聚物来获得这些益处。

[0014] 他们因此能注意到, 如下文实施例中报道的, 在化妆品组合物中超出某一量的水, 但仍然在相对于由烷氧基硅烷单体或低聚物得到的烷氧基摩尔数的这一比值内, 则没有满意地提供随时间流逝就稳定性来说的所需性能。

[0015] 因此, 本发明的目的是用于角蛋白材料的化妆和 / 或护理的溶胶 / 凝胶类型的化妆品或皮肤病学组合物, 其特征在于, 它包括由下述 (a) 和 (b) 反应得到的产物 :

[0016] (a) 式 (I)  $R_x^1 Si(OR^2)_{(4-x)}$  或式 (II)  $[R_y^1(OR^2)_z SiO_{((4-y-z)/2)}]_n$  的至少一种烷氧基硅烷单体或低聚物

[0017] 其中 :

[0018]  $R^1$  独立地表示除了羟基以外的亲核基团, 或任选地被至少一个亲核基团取代的 ( $C_1-C_{20}$ ) 烷基, 且所述单体或低聚物中的至少一个  $R^1$  基是亲核基或被至少一个亲核基取代的 ( $C_1-C_{20}$ ) 烷基,

[0019]  $R^2$  独立地表示 ( $C_1-C_{10}$ ) 烷基,

[0020]  $x$  表示 1, 2 或 3,

[0021]  $y$  独立地表示 1 或 2,

[0022]  $z$  独立地表示 0, 1 或 2,

[0023]  $y$  与  $z$  之和小于或等于 3,

[0024]  $n$  表示整数 2 至 1000, 和

[0025] (b) 根据下述等式确定的相应于水的摩尔数的水量:

[0026]  $X = (n_{\text{烷氧基硅烷}} \times nb_{\text{烷氧基}}) / n_{H_2O}$

[0027] 其中:

[0028]  $n_{H_2O}$  = 水的摩尔数,

[0029]  $n_{\text{烷氧基硅烷}}$  = 烷氧基硅烷化合物的摩尔数,

[0030]  $nb_{\text{烷氧基}}$  = 每一烷氧基硅烷化合物中烷氧基硅烷基数量的加权平均, 和

[0031]  $X$  是大于 2 的数值, 尤其是 2 至 500。

[0032] 术语“加权平均”拟指:

[0033] - 每一烷氧基硅烷分子烷氧基的数量, 当单一烷氧基硅烷化合物存在于组合物内时,

[0034] - 每一烷氧基硅烷分子烷氧基数量的摩尔比的加权平均, 当数种烷氧基硅烷化合物 (A1, A2, 等) 存在于组合物内时。

[0035] 选择这一用量的水使得可以水解组合物中的仅仅一部分烷氧基硅烷单体或低聚物。因此, 胶凝被延迟, 直到施加到角蛋白材料上的时刻, 和组合物的随着时间流逝的稳定性因此得到改进。

[0036] 要基于所有的所述烷氧基硅烷单体和低聚物, 亦即相当于以上定义的 (a) 或者任何其他额外的烷氧基硅烷单体或低聚物, 考虑烷氧基硅烷单体和低聚物中硅的摩尔数。

[0037] 本发明还涉及涂布角蛋白材料和 / 或牙齿的试剂盒, 它包括由以上定义的 (a) 和 (b) 反应得到的至少一种产物, 和使用根据本发明的化妆品组合物或所述试剂盒涂布角蛋白材料的化妆方法。

[0038] 本发明的化妆品组合物是液体。

[0039] 在本发明的上下文中, 术语“液体组合物”拟指在环境温度 (亦即 20°C) 下具有特定粘度的组合物。

[0040] 更具体地, 液体组合物在 20°C 下的粘度范围为 0.001–20Pa/s, 优选 0.01–10Pa/s, 和甚至更优选 0.1–2Pa/s。

[0041] 可在 20°C 下, 使用配有 No. 4 转子的 Rheomat RM180 粘度计, 进行粘度测量, 其中在组合物内转子旋转 10 分钟之后 (在所述时间之后, 观察到粘度和旋转速度稳定), 在  $200s^{-1}$  的剪切速度下, 进行测量。

[0042] 在本发明的上下文中, 术语“烷氧基硅烷”拟指含带有至少一个烷氧基的至少一个硅原子的化合物。

[0043] 措辞“在施加之前的稳定性能”拟指在施加到角蛋白材料上之前保持液体形式（即没有胶凝）的能力。

[0044] 术语“至”拟指包括之间的值。

[0045] 优选地，措辞“保持液体形式的能力”拟指在 60°C 下储存 1 周之后组合物保持液体形式的能力。

[0046] 化妆品组合物

[0047] 根据一个特别的实施方案，在反应介质内存在的水量对应于根据下述等式确定的水的摩尔量，其中所述水量使得可获得包括在本发明组合物内的产物：

$$[0048] X = (n_{\text{烷氧基硅烷}} \times nb_{\text{烷氧基}}) / n_{H_2O}$$

[0049] 其中：

[0050]  $n_{H_2O}$  = 水的摩尔数，

[0051]  $n_{\text{烷氧基硅烷}}$  = 烷氧基硅烷化合物的摩尔数，

[0052]  $nb_{\text{烷氧基}}$  = 每一烷氧基硅烷化合物中烷氧基数量的加权平均，和

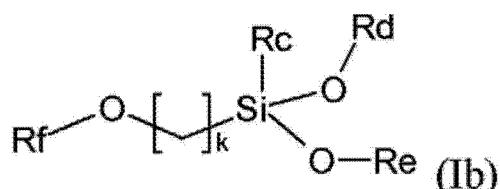
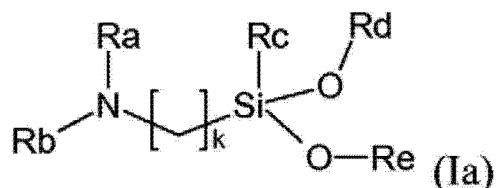
[0053]  $X$  是 2 至 500，尤其是 2.5 至 500 的数值，和甚至更优选  $X$  是 3 至 500。

[0054] 根据一个特别的实施方案， $X$  等于 2 或 2.5 或 3。

[0055] 实际上， $X$  的数值越高，交联潜力越大。因此，高的  $X$  进一步改进稳定性。

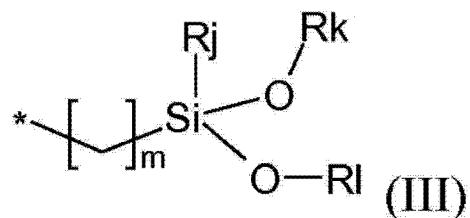
[0056] 根据本发明的一个特别的实施方案，化学式  $R_x^1 Si(OR^2)_{(4-x)}$  (I) 的烷氧基硅烷单体可选自下式 (Ia) 和 (Ib) 的化合物：

[0057]



[0058] 其中  $Ra$  和  $Rb$  独立地表示氢原子，或  $(C_1-C_{20})$  烷基例如甲基或环己基，或芳基例如苯基或苄基，或  $(C_1-C_{20})$  氨基烷基，或  $(C_1-C_{20})$  羟烷基，或  $(C_1-C_{10})$  烷氧基，或下式 (III) 或 (IV) 的基团：

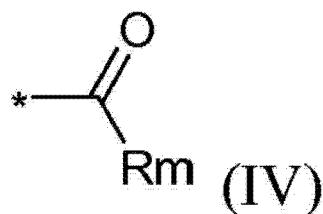
[0059]



[0060] 其中  $Rj$  表示  $(C_1-C_{20})$  烷基例如甲基，或  $(C_1-C_{10})$  烷氧基，优选乙氧基，

[0061] 其中 R<sub>k</sub> 和 R<sub>l</sub> 独立地表示 (C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>) 烷基, 优选乙基,

[0062]



[0063] 其中 R<sub>m</sub> 表示 (C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>) 烷基, 或 (C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>) 烷氧基例如甲氧基, 或氨基,

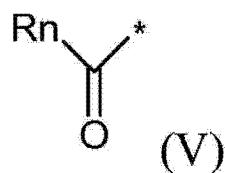
[0064] R<sub>a</sub> 和 R<sub>b</sub> 可能被连接, 以便形成环, 例如哌啶基,

[0065] R<sub>c</sub> 独立地表示 (C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>) 烷基例如甲基, 或 (C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>) 烷氧基, 优选乙氧基,

[0066] R<sub>d</sub> 或 R<sub>e</sub> 独立地表示 (C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>) 烷基, 优选乙基,

[0067] R<sub>f</sub> 表示氢原子或 (C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>) 烷基, 或下式 (V) 的基团:

[0068]



[0069] 其中 R<sub>n</sub> 表示 (C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>) 烷基, 优选甲基, k 和 m 独立地表示整数 1 至 20, 优选 1 至 3, 优选等于 1。

[0070] 在本发明的上下文中, 术语:

[0071] –(C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>) 烷基表示含有 1–20 个碳原子的直链或支链, 和饱和或不饱和的烃 – 基链。尤其是可提及甲基, 乙基, 1–丙基和 2–丙基,

[0072] –(C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>) 烷氧基表示 –O–(C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>) 烷基。尤其是可提及甲氧基, 乙氧基, 1–丙氧基和 2–丙氧基,

[0073] –“芳基”表示含有 5–14 个碳原子的芳族基团。尤其是可提及苄基或苯基。

[0074] 在本发明的上下文中, 亲核基拟指优选氨基或硫醇基, 和甚至更优选氨基。

[0075] 作为氨基, 尤其是可提及氨丙基或 N–环己基氨基甲基。

[0076] 根据本发明的一个特别的实施方案, 所述化妆品组合物包含以上定义的至少一种式 (Ia) 的化合物作为式 (I) 的化合物。

[0077] 在式 (Ia) 的烷氧基硅烷化合物当中, 尤其是可提及 3–氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES), 3–氨丙基甲基二乙氧基硅烷 (APMDES) 和由 APTES 或由 APMDES 形成的低聚物或 N–环己基氨基甲基三乙氧基硅烷。

[0078] APTES 可例如由 Dow Corning 公司以名称 Xiameter OFS-6011Silane 或由 Momentive Performance Materials 公司以名称 APTES Silsoft A-1100 销售。

[0079] APMDES 可例如由 Evonik 公司以名称 Dynasylan1505 销售。

[0080] N–环己基氨基甲基三乙氧基硅烷可例如由 Wacker 公司以名称 Geniosil XL926 销售。

[0081] 优选地, 含至少一个亲核基的烷氧基硅烷化合物是 3–氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES)。

[0082] 根据一个特别的实施方案，该组合物可含有选自化学式为  $\text{Si}(\text{OR}^{2'})_4$ ,  $\text{R}_x^3\text{Si}(\text{OR}^{2'})_{(4-x')}$ , 和  $[\text{R}_{y'}^3(\text{OR}^{2'})_z\text{SiO}_{((4-y'-z')/2)}]_{n'}$  的化合物中的至少一种额外的烷氧基硅烷,

[0083] 其中：

[0084]  $\text{R}^3$  独立地表示：

[0085]  $-(\text{C}_1-\text{C}_{20})$  烷基, 其可被 (甲基) 丙烯酸酯基, 乙酰氧基或缩水甘油基任选取代,

[0086] -芳基, 例如苯基或苄基, 或

[0087] -氟烷基, 例如十三氟辛基,

[0088]  $\text{R}^{2'}$  独立地表示氢原子或  $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$  烷基,

[0089]  $x'$  表示 1, 2 或 3,

[0090]  $y'$  独立地表示 0, 1 或 2,

[0091]  $z'$  独立地表示 0, 1, 2 或 3,

[0092]  $y'$  和  $z'$  之和小于或等于 3, 和

[0093]  $n'$  表示整数 2 至 1000。

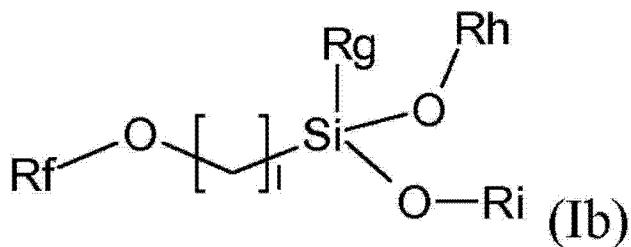
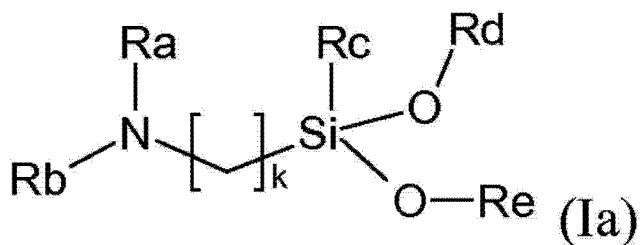
[0094] 仍然在这一特别实施方案的上下文中, 额外的烷氧基硅烷可优选选自四乙氧基硅烷 (TEOS), 甲基三乙氧基硅烷 (MTES), 二甲基二乙氧基硅烷 (DMDES), 二乙基二乙氧基硅烷, 二丙基二乙氧基硅烷, 丙基三乙氧基硅烷, 异丁基三乙氧基硅烷, 苯基三乙氧基硅烷, 苯基甲基二乙氧基硅烷, 二苯基二乙氧基硅烷, 苄基三乙氧基硅烷, 苄基甲基二乙氧基硅烷, 二苄基二乙氧基硅烷, 乙酰氧基甲基三乙氧基硅烷及其混合物。

[0095] 乙酰氧基甲基三乙氧基硅烷可例如由 ABCR 公司以名称 AB110784 销售。

[0096] 根据甚至更特别的实施方案, 本发明涉及用于角蛋白材料的化妆和 / 或护理和 / 或牙齿化妆的溶胶 / 凝胶类型的化妆品或皮肤病学组合物, 其特征在于它包括由 (a) 和 (b) 反应得到的产物和任选地下文定义的 (c), (d), (e), (f) 和 / 或 (g) :

[0097] a) 选自下式 (Ia) 和 (Ib) 中的至少一种烷氧基硅烷单体;

[0098]



[0099] 以上定义的; 和

[0100] (b) 可根据下述等式确定的相应于水的摩尔数的水量:

- [0101]  $X = (n_{\text{烷氧基硅烷}} \times nb_{\text{烷氧基}}) / n_{H_2O}$
- [0102] 其中：
- [0103]  $n_{H_2O}$  = 水的摩尔数，
- [0104]  $n_{\text{烷氧基硅烷}}$  = 烷氧基硅烷化合物的摩尔数，
- [0105]  $nb_{\text{烷氧基}}$  = 每一烷氧基硅烷化合物烷氧基硅基数量的加权平均，和
- [0106]  $X$  是 2 至 500，优选 2.5 至 500 的数值，更优选  $X$  是 3 至 500 的数值，
- [0107] (c) 酸和 / 或碱，例如下文定义的那些；
- [0108] (d) 选自化学式为  $\text{Si}(\text{OR}^2)^4$ ,  $\text{R}_x^3\text{Si}(\text{OR}^2)_{(4-x)}$ , 和  $[\text{R}_y^3(\text{OR}^2)_z\text{SiO}_{((4-y-z)/2)}]_n$  中的至少一种烷氧基硅烷，其中
- [0109]  $\text{R}^3$  独立地表示：
- [0110]  $-(\text{C}_1-\text{C}_{20})$  烷基，其可被（甲基）丙烯酸酯基或缩水甘油基任选取代，
- [0111] - 芳基，例如苯基或苄基，或
- [0112] - 氟烷基，例如十三氟辛基，
- [0113]  $\text{R}^2$  独立地表示氢原子或  $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$  烷基，
- [0114]  $x'$  表示 1 或 2，
- [0115]  $y'$  独立地表示 0, 1 或 2，
- [0116]  $z'$  独立地表示 0, 1, 2 或 3，
- [0117]  $y'$  和  $z'$  之和小于或等于 3，和
- [0118]  $n'$  表示整数 2 至 1000；
- [0119] (e) 下文描述的至少一种成膜聚合物，优选纤维素衍生物，例如乙基纤维素或乙酰丁酸纤维素，优选有机硅树脂，例如聚倍半硅氧烷；
- [0120] (f) 下文描述的含羟基官能团的至少一种添加剂，优选二元醇类 (glycols)，例如甘油；和
- [0121] (g) 下文描述的至少一种溶剂或溶剂的混合物，例如醇，或乙酸酯。
- [0122] 优选地，组合物包含大于 25%，甚至更优选大于 50% 总量的由 (a) 和 (b) 反应得到的产物及化合物 (c) 和 (d)，相对于组合物的总重量。
- [0123] 根据一个特别的实施方案，所述烷氧基硅烷 (d) 中的  $\text{R}^3$  独立地表示  $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$  烷基，或芳基，例如苯基或苄基。
- [0124] 根据另一特别的实施方案，所述烷氧基硅烷 (d) 选自四乙氧基硅烷 (TEOS)，甲基三乙氧基硅烷 (MTES)，二甲基二乙氧基硅烷 (DMDES)，二乙基二乙氧基硅烷，二丙基二乙氧基硅烷，丙基三乙氧基硅烷，异丁基三乙氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，苯基甲基二乙氧基硅烷，二苯基二乙氧基硅烷，苄基三乙氧基硅烷，苄基甲基二乙氧基硅烷，二苄基二乙氧基硅烷，及其混合物。
- [0125] TEOS 可例如由 Evonik 公司以名称 Dynasylan TEOS UHP 销售。
- [0126] MTES 可例如由 Evonik 公司以名称 Dynasylan MTES 销售。
- [0127] 根据本发明的一个特别的实施方案，在水解与缩合反应过程中在组合物内生成的醇可尤其是通过真空蒸发部分或完全除去。
- [0128] 根据再一实施方案，组合物可包含溶剂或溶剂的混合物。
- [0129] 酸

- [0130] 本发明的组合物也可包含至少一种酸。
- [0131] 这一酸可选自乳酸,乙酸,柠檬酸,酒石酸,盐酸,硫酸和磷酸。
- [0132] 这一酸优选是盐酸。
- [0133] 盐酸(纯)可尤其是以0.001%至0.1wt%的含量,和优选以0.01%至0.05wt%的含量存在于组合物内,相对于组合物的总重量。
- [0134] 额外的化合物
- [0135] 本发明的组合物也可包含至少一种极性挥发性溶剂。
- [0136] 在本发明中,术语“极性挥发性溶剂”表示在环境温度下为液体、包括至少一个极性基团(例如羟基,酯,酮,醚或醛基)且在20°C下蒸汽压大于1mbar的化合物。
- [0137] 在本发明的组合物中可使用的极性挥发性溶剂当中,可尤其是提及C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>一元醇,其优选选自乙醇,异丙醇,丁醇,丁-2-醇,甲基丙-1-醇和甲基丙-2-醇,和优选乙醇。也可提及C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>酮类,C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>醛类,和C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>短链酯类,其优选选自乙酸乙酯,乙酸丙酯和乙酸丁酯。
- [0138] 这一极性挥发性溶剂可以大于10wt%的浓度存在于组合物内,相对于组合物的总重量。
- [0139] 优选地,极性挥发性溶剂以大于20wt%的浓度,优选大于30wt%,和优选大于35wt%的浓度存在于组合物内,相对于组合物的总重量。
- [0140] 本发明的组合物也可包含至少一种含2-8个碳原子的二元醇,例如甘油,丙二醇,丁二醇,和戊二醇,优选甘油。
- [0141] 这一二元醇可以小于10wt%和优选小于5wt%的浓度存在于组合物内,相对于组合物的总重量。
- [0142] 本发明的组合物也可包含在化妆品中和更特别地在化妆品和/或指甲护理领域中常用的成分。
- [0143] 它们可尤其是选自成膜聚合物,增塑剂,颜料,珍珠母和染料。
- [0144] 对于本发明的目的来说,术语“成膜聚合物”表示本身或者在增塑剂存在下能在基底上,尤其是在指甲上形成可隔离和尤其是连续且粘附薄膜的聚合物。
- [0145] 可在组合物中使用单一的成膜聚合物或成膜聚合物的混合物。
- [0146] 这一成膜聚合物可选自由基类或缩聚类的合成聚合物,和天然来源的聚合物,及其混合物。
- [0147] 适合于在本发明中使用的成膜聚合物可尤其是选自:
- [0148] -多糖。在适合于本发明中使用的多糖当中,可提及的实例包括纤维素酯和醚,例如硝基纤维素,乙酸纤维素,乙酰丁酸纤维素,乙酰丙酸纤维素和乙基纤维素,或任选改性的瓜尔胶,例如乙基瓜尔胶;
- [0149] -有机硅树脂。有机硅树脂的命名以名称“MDTQ”而被知晓,该树脂被描述为各种硅氧烷单体单元的函数,它包括表征一类单元的每一个字母M,D,T和Q。作为实例,可提及聚甲基倍半硅氧烷树脂,它尤其是由Wacker公司以参考名称Resin MK,例如Belsil PMS MK,或者由Shin-Etsu公司以参考名称KR-220L销售。也可提及聚苯基倍半硅氧烷树脂,它尤其是由Wacker公司以名称Belsil SPR45VP销售。也可提及三甲基甲硅烷氧基硅酸酯(TMS)树脂,例如由General Electric公司以参考名称SR1000或者由Wacker公司以参考

名称 TMS803 销售的那些；

[0150] - 合成聚合物，例如聚氨酯，丙烯酸类聚合物，乙烯基聚合物，聚乙烯缩丁醛，醇酸树脂，和酮 / 醛树脂，由醛缩合产物衍生的树脂，例如芳基磺酰胺 - 甲酸树脂，例如甲苯磺酰胺 - 甲醛树脂，芳基磺酰胺 - 环氧树脂或乙基甲苯磺酰胺树脂；

[0151] - 天然来源的聚合物，例如植物树脂，例如达玛树脂 (dammar resin)、榄香胶 (elemi gum)，柯巴树脂 (copal resin) 和安息香胶；树胶，例如虫胶 (shellac)，香松树胶 (sandarac gum) 和乳香胶 (gum mastic)。

[0152] 尤其是可使用获自 Akzo 的甲苯磺酰胺 / 甲醛树脂 Ketjentflex MS80 或者获自 Faconnier 的 Santolite MHP 或 Santolite MS80 或者获自 Pan Americana 的 Resimpol 180，获自 Dainippon 的醇酸树脂 Beckosol ODE230-70-E，获自 Rohm&Haas 的丙烯酸类树脂 Acryloid B66，获自 Baxenden 的聚氨酯树脂 Trixene PR4127，或者以参考名称 Synthetic Resin SK 由 Degussa 销售的苯乙酮 / 甲醛树脂作为成膜聚合物。

[0153] 根据一个特别的实施方案，成膜聚合物选自多糖或多糖衍生物，优选纤维素醚和酯。

[0154] 根据另一特别的实施方案，成膜聚合物选自有机硅树脂，优选聚倍半硅氧烷。

[0155] 例如，成膜聚合物的含量范围可以是 0.1% -30wt%，特别地 0.5% -20wt%，和尤其是 1% -10wt%，相对于组合物的总重量。

[0156] 增塑剂可选自本领域技术人员已知的能满足所需功能的任何化合物，且可尤其是选自用于成膜聚合物的增塑剂。

[0157] 特别地，可提及单独或混合物形式的常见的增塑剂，例如：

[0158] - 二元醇衍生物，例如二甘醇乙醚，二甘醇甲醚，二甘醇丁醚或二甘醇己醚，乙二醇乙醚，乙二醇丁醚和乙二醇己醚，

[0159] - 二元醇酯，

[0160] - 丙二醇衍生物，和尤其是丙二醇苯醚，丙二醇二乙酸酯，二丙二醇丁醚，三丙二醇丁醚，丙二醇甲醚，二丙二醇乙醚，三丙二醇甲醚，二乙二醇甲醚和丙二醇丁醚，

[0161] - 在环境温度下为液体的具有含 12-26 个碳原子的支链和 / 或不饱和碳 - 基链的脂肪醇，例如，2- 辛基十二烷醇，异硬脂醇，油醇，2- 己基癸醇，2- 丁基辛醇和 2- 十一烷基十五烷醇，

[0162] - 高级脂肪酸，例如油酸，亚油酸，或亚麻酸，及其混合物，

[0163] - 酸的酯，尤其是羧酸的酯，例如化学式为  $R_1COOR_2$  的单酯，其中  $R_1$  表示含有 1-40 个碳原子的直链或支链酸的残基，和  $R_2$  表示烃 - 基链，它尤其是含有 1-40 个碳原子的支链，条件是  $R_1+R_2>10$ ，由甘油的脂肪酸酯组成的甘油三酯，其中的脂肪酸可具有  $C_4-C_{24}$  的各种链长，柠檬酸酯，尤其是柠檬酸三乙酯，柠檬酸三丁酯，乙酰基柠檬酸三乙酯，乙酰基柠檬酸三丁酯，乙酰基柠檬酸 2- 三乙基己酯；邻苯二甲酸酯，尤其是邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸二辛酯，邻苯二甲酸二戊酯，邻苯二甲酸二甲氨基乙酯；偏苯三酸酯，例如尤其是偏苯三酸三 -2- 乙基己酯，L7, 9- 偏苯三酸酯，L8, 10- 偏苯三酸酯；磷酸酯，尤其是磷酸三甲苯酯，磷酸三丁酯，磷酸三苯酯，磷酸三丁氧基乙酯；酒石酸酯，尤其是酒石酸二丁酯；己二酸酯，例如尤其是己二酸二乙酯和己二酸二异丁酯；碳酸酯；癸二酸酯；苯甲酸苄酯，乙酰基蓖麻油酸丁酯，乙酰基蓖麻油酸甘油酯，乙醇酸丁酯，甘油三乙酸酯，聚酯类的

增塑剂，

[0164] - 檀脑，

[0165] -N- 乙基 -o, p- 甲苯磺酰胺，

[0166] - 氧基乙烯化衍生物，例如氧基乙烯化油，尤其是植物油，例如蓖麻油，

[0167] - 矿物或合成来源的直链或支链烃，例如凡士林油，聚癸烯，氢化聚异丁烯，例如 Parleam®，和角鲨烷，及其混合物，和尤其是氢化聚异丁烯，

[0168] - 硅油。可在组合物中使用的硅油可以是非 - 挥发性聚二甲基硅氧烷 (PDMSs)，含侧挂和 / 或在有机硅树脂末端的烷基或烷氧基的聚二甲基硅氧烷，这些基团各自含有 2-24 个碳原子，苯基硅氧烷类，例如苯基三甲基聚硅氧烷，苯基二甲基聚硅氧烷，苯基三甲基甲硅烷氧基二苯基硅氧烷，二苯基二甲基聚硅氧烷，二苯基甲基二苯基三硅氧烷和 2- 苯乙基三甲基甲硅烷氧基硅酸酯，和粘度小于或等于 100cSt 的二甲基聚硅氧烷或苯基三甲基聚硅氧烷，及其混合物，

[0169] - 及其混合物。

[0170] 本领域技术人员可基于它的普通技术知识选择增塑剂的类型及用量。

[0171] 例如，增塑剂的含量范围可以是 0.01% -10%，和尤其是 1% -5wt%，相对于组合物的总重量。

[0172] 本发明的组合物也可包含至少一种有机或无机着色剂，尤其是例如在化妆品组合物中常规地使用的颜料或珍珠母。

[0173] 术语“颜料”应当理解为是指在水溶液中不可溶、拟使所得薄膜着色和 / 或不透明的白色或着色的无机或有机颗粒。

[0174] 颜料可以 0.01% -15wt%，特别地 0.01% -10wt% 和尤其是 0.02% -5wt% 的比例存在，相对于组合物的总重量。作为在本发明中使用的无机颜料，可提及二氧化钛，氧化锆或氧化铈，和氧化锌，氧化铁或氧化铬，铁蓝，锰紫，群青蓝和水合铬。

[0175] 它们也可以是具有可以是例如绢云母 / 棕色氧化铁 / 二氧化钛 / 二氧化硅类型的结构的颜料。这一颜料例如由 Chemicals and Catalysts 公司以参考名称 Coverleaf NS 或 JS 销售，且对比率在 30 附近。

[0176] 着色剂也可包括具有可以是例如含氧化铁类型的二氧化硅微球的结构的颜料。具有这一结构的颜料的实例是由 Miyoshi 公司以参考名称 PC Ball PC-LL-100P 销售的产品，这一颜料由含黄色氧化铁的二氧化硅微球构成。

[0177] 在本发明中可使用的有机颜料当中，可提及炭黑，D&C 类型的颜料，基于胭脂虫红或基于钡、锶、钙或铝的色淀，或者在文献 EP-A-542669, EP-A-787730, EP-A-787731 和 WO-A-96/08537 中描述的二酮基吡咯并吡咯 (DPPs)。

[0178] 根据本发明的一个特别的实施方案，可用处理剂处理或涂布颜料。

[0179] 处理剂可选自烷氧基硅烷，硅氧烷类例如甲基聚硅氧烷，二甲基聚硅氧烷，和全氟烷基硅烷；脂肪酸，例如硬脂酸；金属皂，例如二肉豆蔻酸铝，氢化牛油谷氨酸的铝盐，全氟烷基磷酸酯，全氟烷基硅烷类，全氟烷基硅氮烷类，聚六氟环氧丙烷，含全氟烷基全氟聚醚基的聚有机基硅氧烷，氨基酸，N- 酰基氨基酸或其盐；卵磷脂，异丙基三异硬脂基钛酸酯，及其混合物。

[0180] N- 酰基氨基酸可包括含 8-22 个碳原子的酰基, 例如 2- 乙基己酰基, 己酰基, 月桂酰基, 肉豆蔻酰基, 棕榈酰基, 硬脂酰基或椰油酰基。这些化合物的盐可以是铝, 镁, 钙, 锆, 锌, 钠或钾盐。氨基酸可以是例如赖氨酸, 谷氨酸或丙氨酸。

[0181] 术语 “珍珠母” 应当理解为是指任何形式的着色颗粒, 它可以是闪光或者可能不闪光的, 特别地由某些软体动物在它们的壳内生产, 或者合成, 且通过光干涉具有色彩效应。

[0182] 珍珠母可选自珍珠母颜料, 例如用氧化铁涂布的钛云母, 用氯氧化铋涂布的云母, 用氧化铬涂布的钛云母, 用有机颜料涂布的钛云母和基于氯氧化铋的珍珠母颜料。它们也可以是在其表面处层叠至少两层连续的金属氧化物和 / 或有机着色剂层的云母颗粒。

[0183] 也可提及的珍珠母的实例包括用氧化钛涂布, 用氧化铁涂布, 用天然颜料涂布或者用氯氧化铋涂布的天然云母。

[0184] 可提及的可商购的珍珠母是由 Engelhard 公司销售的珍珠母 Timica, Flamenco 和 Duochrome(基于云母), 由 Merck 公司销售的 Timiron 珍珠母, 由 Eckart 公司销售的基于云母的 Prestige 珍珠母, 和由 Sun Chemical 公司销售的基于合成云母的 Sunshine 珍珠母。

[0185] 珍珠母可更特别地具有黄色, 粉红, 红色, 青铜色, 橙色, 棕色, 金色和 / 或铜色的颜色或光泽。

[0186] 作为在本发明的上下文中可使用的珍珠母, 可特别地提及金色珍珠母, 它特别地由 Engelhard 公司以名称 Brilliant gold212G(Timica), Gold222C(Cloisonne), Sparkle gold(Timica), Gold4504(Chromalite) 和 Monarch gold233X(Cloisonne) 销售; 青铜色珍珠母, 它特别地由 Merck 公司以名称 Bronze fine(17384) (Colorona) 和 Bronze(17353) (Colorona) 和由 Engelhard 公司以名称 Super bronze(Cloisonne) 销售; 橙色珍珠母, 它特别地由 Engelhard 公司以名称 Orange363C(Cloisonne) 和 Orange MCR101(Cosmica) 和由 Merck 公司以名称 Passion orange(Colorona) 和 Matte orange(17449) (Microna) 销售; 棕色珍珠母, 它特别地由 Engelhard 公司以名称 Nu-antique copper340XB(Cloisonne) 和 Brown CL4509(Chromalite) 销售; 具有铜色泽的珍珠母, 它特别地由 Engelhard 公司以名称 Copper340A(Timica) 销售; 具有红色色泽的珍珠母, 它特别地由 Merck 公司以名称 Sienna fine(17386) (Colorona) 销售; 具有黄色色泽的珍珠母, 它特别地由 Engelhard 公司以名称 Yellow(4502) (Chromalite) 销售; 具有金色色泽的红色珍珠母, 它特别地由 Engelhard 公司以名称 Sunstone G012(Gemtone) 销售; 粉红的珍珠母, 它特别地由 Engelhard 公司以名称 Tan opale G005(Gemtone) 销售; 具有金色泽的黑色珍珠母, 它特别地由 Engelhard 公司以名称 Nu antique bronze240AB(Timica) 销售; 蓝色的珍珠母, 它特别地由 Merck 公司以名称 Matte blue(17433) (Microna) 销售; 具有银色泽的白色珍珠母, 它特别地由 Merck 公司以名称 Xirona Silver 销售, 和金色 - 绿色粉红 - 橙色珍珠母, 它特别地由 Merck 公司以名称 Indian summer(Xirona) 销售, 及其混合物。

[0187] 本发明的组合物也可包含水溶性或脂溶性染料, 其含量范围为 0.01% -10wt%, 和特别地范围为 0.01% -5wt%, 相对于组合物的总重量。

[0188] 脂溶性染料例如是 Sudan Red, DC Red17, DC Green6, β - 胡萝卜素, 大豆油, Sudan Brown, DC Yellow11, DC Violet2, DC Orange5 和喹啉黄。水溶性染料例如是甜菜根汁或亚甲基蓝。

[0189] 它也可含有在化妆品中和更特别地在指甲化妆品领域中常用的一种或多种配制添加剂。它们可特别地选自维生素,微量元素,软化剂,螯合剂,润湿剂,增稠剂,分散剂,消泡剂,铺展剂,共-树脂,成膜聚合物,增塑剂,填料,凝聚剂,防腐剂,UV-掩蔽剂,活性剂,增湿剂,中和剂,稳定剂和抗氧剂,及其混合物。

[0190] 更特别地拟用于化妆和 / 或护理指甲的本发明组合物可特别地包括作为活性剂的角蛋白材料硬化剂,在指甲生长方面起作用的活性剂,例如甲基磺酰基甲烷,和 / 或治疗位于指甲上的各种疾病例如甲癣的活性剂。

[0191] 这些各种成分的用量是在本领域中常规使用的那些,例如 0.01% -20wt %,和特别地 0.02% -10wt %,相对于组合物的总重量。

[0192] 本发明的组合物可以是含水,有机或含水 - 醇溶液或悬浮液,水包油,油包水或多相乳液形式,特别是霜或乳;含水或油性凝胶,分散液,喷雾组合物或贴剂形式。

[0193] 本发明的组合物因此可以是化妆品组合物形式,例如指甲油,清漆基础成分,指甲护理产品,液体口红,粉底,护发组合物,例如天然漆,定型水或定型喷雾剂。

[0194] 它更优选是指甲油,所述指甲油可能地是透明或着色的。

[0195] 本发明的组合物包含生理学上可接受的介质。

[0196] 术语“生理学上可接受的介质”拟指可施加到人类角蛋白材料上且具有令人愉悦的外观、气味和触感的无毒介质。

[0197] 涂料试剂盒

[0198] 当本发明的组合物含有烷氧基硅烷化合物的混合物时,它也可以是含独立地包装的至少两种不同组合物的用于涂布角蛋白材料的试剂盒形式。所述试剂盒可包括由前面定义的 (a) 和 (b) 反应得到的产物和任选地前面定义的成分 (c) 至 (g)。

[0199] 根据一个实施方案,一方面由 (a) 和 (b) 反应得到的产物和另一方面烷氧基硅烷 (d) 包装在相同的组合物内。

[0200] 根据第二实施方案,一方面由 (a) 和 (b) 反应得到的产物和另一方面烷氧基硅烷 (d) 包装在至少两种不同的组合物,第一和第二组合物内。

[0201] 根据该第二实施方案,所述至少两种不同的组合物可就在施加之前或过程中立即结合。

[0202] 本发明的试剂盒中的所述第一和 / 或第二不同的组合物也可包含至少一种前面定义的额外的化合物。

[0203] 根据一个实施方案,前面定义的本发明的试剂盒中的第一组合物也可包含至少一种额外的化合物和 / 或本发明的试剂盒中的第二组合物,也可包括至少一种这样的额外的化合物,所述额外的化合物相同或不同于在第一组合物中任选地存在的那种或那些额外的化合物。

[0204] 试剂盒中的每一组合物可独立地包装在相同的包装制品内。

[0205] 根据一个特别的实施方案,本发明的试剂盒中的每一组合物可包装在两个隔室的笔内,其中第一组合物从笔的一端递送,和第二组合物从笔的另一端递送,每一端例如以防漏方式用笔帽密闭。

[0206] 也可在相同的包装制品内的单独的隔室中包装每一组合物,在组合物的递送过程中,在包装制品的末端处发生至少两种组合物的混合。包装制品可以是水密和 / 或气密的。

[0207] 或者,可在不同的包装制品内包装每一组合物。

[0208] 此外,在施加到角蛋白材料上之前,每一组合物为液体。在溶胶 / 凝胶反应之后,在角蛋白材料上直接获得薄膜。

[0209] 涂布方法

[0210] 根据涉及单一组合物的实施方案,本发明涉及涂布角蛋白材料的化妆法,该方法包括施加本发明的至少一层组合物涂层到所述角蛋白材料上。

[0211] 根据试剂盒形式的实施方案,本发明还涉及涂布角蛋白材料的化妆法,该方法包括施加以上定义的至少两种不同组合物的混合物的至少一层涂层到所述角蛋白材料上。

[0212] 根据一个实施方案,本发明的涂布法包括即席混合所述至少两种不同组合物,所述组合物包含一方面由 (a) 和 (b) 反应得到的产物,和另一方面化合物 (d) 醇和 / 或前面定义的化妆品或皮肤病学活性剂,和施加所得的所述混合物的至少一层涂层到所述角蛋白材料上。

[0213] 根据另一实施方案,本发明的涂布法包括施加至少一层第一组合物的涂层和至少一层第二组合物的涂层到角蛋白材料上,所述第一和第二组合物不同且一起包括由 (a) 和 (b) 反应得到的产物及前面定义的化合物 (c) 至 (g)。

[0214] 所述第一和第二不同组合物的施加顺序无关。

[0215] 或者,也可施加所述第一和第二不同组合物每一种的数层涂层到角蛋白材料上。

[0216] 无论说,每一组合物包含可施加到人类角蛋白材料上且具有令人愉悦的外观、气味和触感的生理学可接受的介质,即无毒介质。

[0217] 根据一个优选的实施方案,所述角蛋白材料更特别地涉及指甲。

[0218] 根据一个实施方案,可使用刷子,或在试剂盒的情况下甚至数个刷子,将本发明的组合物和混合物施加到角蛋白材料,和更特别地指甲上。

[0219] 根据另一实施方案,可使用毡尖笔,或在试剂盒的情况下甚至数支签字笔,将本发明的组合物和混合物施加到角蛋白材料,和更特别地指甲上,这些笔例如公开于专利 FR2909844 中。

[0220] 根据一个特别的实施方案,在施加热量的情况下,进行所述涂布法。

[0221] 当组合物为液体口红时,这一热量的施加可以是例如非特定地打算用于加热的设备,例如热物体(热杯或饮料)。

[0222] 也可使用特定地设计用于加热的设备,例如驱动热空气的设备,例如毛发干燥器或干燥装置,例如加热施涂器,加热该组合物。

[0223] 以本发明的非限定性阐述形式列出以下给出的实施例。

[0224] 在下述实施例中,列举了所使用的如下原材料:

[0225] MTES(甲基三乙氧基硅烷):Dynasylan MTES(Evonik)

[0226] APTES(3-氨基丙基三乙氧基硅烷):Silsoft A-1100(Momentive Performance Materials)

[0227] TEOS(四乙氧基硅烷):Dynasylan TEOS UHP(Evonik)

[0228] N-环己氨基甲基三乙氧基硅烷:Geniosil XL926(Wacker)

[0229] 乙酰氧基甲基三乙氧基硅烷:AB110784(ABCR)

[0230] 乙基纤维素:Ethocel Standard45Premium(DOW Chemical)

[0231] 实施例 1:MTES/TEOS/APTES 体系

[0232] 在塑料烧瓶中,将 7.37g 0.1M 的 HC1 水溶液加入到 16.22g MTES ( $M = 178.3\text{g/mol}$ ) 和 66.34g TEOS ( $M = 208.33\text{g/mol}$ ) 的混合物中。使用磁搅拌器,剧烈搅拌烷氧基硅烷单体和 0.1M 的 HC1 溶液,直到获得清澈的溶液。在溶液变得清澈之后 10 分钟,将 10.07g APTES ( $M = 221.37\text{g/mol}$ ) 加入到该混合物中。在搅拌 1 小时之后,将溶液置于 60°C 培养箱内 24 小时。然后用 175g 无水乙醇稀释该溶液。

[0233]  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.41$

[0234]  $X = (n_{\text{烷氧基硅烷}} \times n_{\text{b 烷氧基}}) / n_{\text{H}_2\text{O}} = 4.11$

[0235] 在对比卡片上铺涂薄膜。在 10-15 分钟之后,获得有光泽的透明薄膜。最终的溶液随着时间流逝没有胶凝。

[0236] 实施例 2:MTES/TEOS/APTES 体系 + 乙基纤维素

[0237] 在塑料烧瓶中,将 7.37g 0.1M 的 HC1 加入到 16.22g MTES 和 66.34g TEOS 的混合物中。使用磁搅拌器,剧烈搅拌烷氧基硅烷单体和 0.1M 的 HC1 溶液,直到获得清澈的溶液。在溶液变得清澈之后 10 分钟,将 10.07g APTES 加入到该混合物中。在搅拌 1 小时之后,将溶液置于 60°C 培养箱内 24 小时。然后,在环境温度下,将 55g 乙基纤维素(获自 Dow Chemical 的 Ethocell Standard45Premium),55g 乙酸乙酯和 110g 无水乙醇的混合物加入到烷氧基硅烷溶液中。

[0238]  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.41$

[0239]  $X = (n_{\text{烷氧基硅烷}} \times n_{\text{b 烷氧基}}) / n_{\text{H}_2\text{O}} = 4.11$

[0240] 在对比卡片上铺涂薄膜。在 10-15 分钟之后,获得有光泽的透明薄膜。最终的溶液随着时间流逝没有胶凝。

[0241] 实施例 3:N-环己氨基甲基三乙氧基硅烷均低聚物体系

[0242] 在塑料烧瓶中,将 6.13g 超纯水加入到 93.87g N-环己氨基甲基三乙氧基硅烷 ( $M = 275.46\text{g/mol}$ ) 中。使用磁搅拌器,剧烈搅拌烷氧基硅烷单体和超纯水。在搅拌 1 小时之后,将溶液置于 60°C 培养箱内 24 小时。

[0243]  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.34$

[0244]  $X = (n_{\text{烷氧基硅烷}} \times n_{\text{b 烷氧基}}) / n_{\text{H}_2\text{O}} = 3$

[0245] 在对比卡片上铺涂薄膜。在 15-20 分钟之后,获得有光泽的透明薄膜。最终的溶液随着时间流逝没有胶凝。

[0246] 实施例 4:MTES/乙酰氧基甲基三乙氧基硅烷/APTES 体系

[0247] 在塑料烧瓶中,将 7.85g 的 0.1M HC1 加入到 69.1g MTES 中。使用磁搅拌器,剧烈搅拌烷氧基硅烷单体和 0.1M 的 HC1 溶液,直到获得清澈的溶液。在溶液变得清澈之后 10 分钟,将 11.45g 乙酰氧基甲基三乙氧基硅烷 ( $M = 236.34\text{g/mol}$ ),10.72g APTES 和 0.87g 纯水加入到该混合物中。在搅拌 1 小时之后,将溶液置于 60°C 培养箱内 24 小时。

[0248]  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.48$

[0249]  $X = (n_{\text{烷氧基硅烷}} \times n_{\text{b 烷氧基}}) / n_{\text{H}_2\text{O}} = 3$

[0250] 在对比卡片上铺涂薄膜。在 15-20 分钟之后,获得有光泽的透明薄膜。最终的溶液随着时间流逝没有胶凝。

[0251] 实施例 5(对比):MTES/APTES 体系

[0252] 在塑料烧瓶中,将 24.99g 的 0.1M HCl 加入到 61.89g MTES 的混合物中。使用磁搅拌器,剧烈搅拌烷氧基硅烷单体和 0.1M 的 HCl 溶液,直到获得清澈的溶液。在溶液变得清澈之后 10 分钟,将 25.61g APTES 加入到该混合物中。

[0253]  $n_{H_2O} = 1.39$

[0254]  $X = 1$

[0255] 在搅拌 30 分钟之后,溶液胶凝。