



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380100793.4

[43] 公开日 2005 年 11 月 9 日

[11] 公开号 CN 1694678A

[22] 申请日 2003.10.1

[21] 申请号 200380100793.4

[30] 优先权

[32] 2002.10.2 [33] FR [31] 02 12215

[32] 2002.11.25 [33] US [31] 60/428,723

[86] 国际申请 PCT/IB2003/004306 2003.10.1

[87] 国际公布 WO2004/030640 法 2004.4.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.30

[71] 申请人 奥里尔股份有限公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 克里斯托夫·迪穆索克斯

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 高龙鑫 颜 薇

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 涂抹于皮肤和皮肤覆盖物上的组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种涂抹于皮肤、嘴唇和/或皮肤覆盖物上的组合物，包括存在于生理可接受介质中的至少一种复合颜料，所述复合颜料包括矿物核，至少部分地覆盖在矿物核上的至少一种有机颜料，及至少一种用于将有机颜料固定到矿物核上的粘结剂。

1. 涂抹于皮肤、嘴唇和/或皮肤覆盖物上的组合物，包括存在于生理上可接受的介质中的至少一种复合颜料，所述复合颜料包括：

- 5 -矿物核，
-至少部分地覆盖在所述矿物核上的至少一种有机颜料，以及
-至少一种用于将有机颜料固定到矿物核上的粘结剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述有机颜料选自由下列颜料构成的组中（根据它们的颜色索引列出）：

- 10 蓝色颜料：CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160;
黄色颜料: CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108,
47000, 47005;

绿色颜料: CI 61565, 61570, 74260;

橙色颜料: CI 11725, 15510, 45370, 71105;

- 15 红色颜料: CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525,
15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100,
45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470;

黑色颜料: CI 77266。

- 20 3. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物，其特征在于，所述粘结剂选自由下列组中：硅酮化合物、聚合物或寡聚物等，具体选自有机硅烷、氟代烷基有机硅烷和聚硅氧烷；诸如硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂或锆酸盐偶联剂的各种偶联剂，及其混合物。

4. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物，其特征在于，所述矿物核是有色的。

- 25 5. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物，其特征在于，所述矿物核选自下列组中：金属盐和金属氧化物，尤其是钛的氧化物、锆的氧化物、铈的氧化物、锌的氧化物、铁的氧化物、铁蓝和铬的氧化物；矾土；玻璃；陶瓷；石墨；硅石；硅酸盐，尤其是铝硅酸盐和硼硅酸盐；合成的云母，及其混合物。

- 30 6. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物，其特征在于，所述组

合物中的复合颜料相对于组合物总重量的重量比为 0.1 %-20%,尤其是 0.1 % -15%, 更优选为 0.5%-10%。

7. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物不含有未被包覆的 TiO_2 颗粒。

5 8. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物, 其特征在于, 所述复合颜料颗粒的尺寸为 $0.001-150\mu\text{m}$, 优选为 $0.01-50\mu\text{m}$, 更优选为 $0.01-25\mu\text{m}$, 进一步优选为 $0.05\mu\text{m}-10\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物, 其特征在于, 所述复合颜料颗粒的尺寸小于 $2\mu\text{m}$ 。

10 10. 根据权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于, 所述复合颜料颗粒的尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。

11. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物, 其特征在于, 所述矿物核的密度高于所述有机颜料的密度。

15 12. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述复合颜料的密度高于所述有机颜料的密度。

13. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述有机颜料在不存在共价键的情况下被固定到矿物核上。

14. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物包括至少一种化妆品或皮肤病学上的活性物质。

20 15. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物包括至少一种脂肪物质、蜡、胶或成膜聚合物。

16. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物为固态或半固态。

25 17. 根据任意一个上述权利要求所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物为液态、膏状或凝胶状。

18. 上述权利要求任意之一所述的组合物在对皮肤、嘴唇或皮肤覆盖物进行化妆中的应用。

19. 包括权利要求 1-15 任意之一所述的组合物的唇膏。

20. 包括权利要求 1-15 任意之一所述的组合物的粉底。

30 21. 包括权利要求 1-15 任意之一所述的组合物的指甲油。

22. 包括权利要求 1-15 任意之一所述的组合物的眉毛油。
23. 包括权利要求 1-15 任意之一所述的组合物的染发产品。

涂抹于皮肤和皮肤覆盖物上的组合物

5 本发明涉及涂抹在皮肤（包括粘膜，尤其是嘴唇）和皮肤覆盖物（尤指指甲、眼睫毛、眉毛和头发）上的组合物。

将有机颜料加入化妆品组合物中是公知的做法，这些颜料使获得高饱和度的颜色成为可能。然而，有机颜料的覆盖力差，这导致矿物颜料也被加入组合物中。

10 组合物中存在不同性质颜料的混合物，会导致组合物性质不稳定的危险，尤其是在通过改变有机颜料和矿物颜料的比例来产生不同色调的情况下。这是由于有机颜料和矿物颜料与该组合物其它成分的特性并不相同，从而导致配方设计很困难。因此，唇膏色调的一个范围的唇膏棒将具有不同的硬度。

15 此外，有机颜料和矿物颜料与该组合物其它成分的特性很可能并不相同，这导致配方设计很困难，并且例如在挥发性化合物挥发时存在化妆效果随时间改变的危險。因此，例如某些唇膏包括诸如 TiO_2 之类的矿物颜料和油相，当 TiO_2 颗粒不再被油相覆盖时， TiO_2 颗粒会变为白色。这将使所涂抹的组合物的颜色发生改变，并造成颜色稳定性随时间变化的问题。

20 最后，当使用色淀时，色淀中所使用的有机染料易被带到支持体上，从而污染该支持体。通常用于化妆品配方中的颜料的尺寸约为一微米或更大。如此大的尺寸，再加上较高的密度，将导致液态配方中沉淀和稳定性问题。而且，还会阻碍形成与颜色高饱和度有关的透明效果。

25 为了解决上述所有缺陷或部分缺陷，需要从一种组合物，尤其是一种化妆品组合物中受益。

因此，本发明的一个目的在于提供一种涂抹于皮肤、嘴唇和/或皮肤覆盖物上的组合物，包括存在于生理上可接受的介质中的至少一种复合颜料，该复合颜料包括：

30 - 矿物核，

- 至少部分地覆盖该矿物核的至少一种有机颜料，以及
- 用于将有机颜料固定到该矿物核上的至少一种粘结剂。

5 本发明使从化妆品组合物中受益成为可能，该化妆品组合物包括至少一种复合颜料，该复合颜料既具有较强的覆盖力又具有有机颜料的优点，尤其是具有较高的颜色饱和度。粘结剂能将有机颜料固定到矿物核上，而两者之间并不存在任何共价键。

由于存在矿物核，而且所述核的密度高于有机颜料的密度，因此复合颜料的密度可高于单独的有机颜料的密度。

10 通过混合本发明的复合颜料，或者通过将有机颜料混入复合颜料中或将有有机颜料与连续多层的粘结剂以及复合颜料中的有机颜料相混合，可以获得合适的色调。

因此，本发明使得制备不混合有机颜料和矿物颜料和/或不含有任何对色淀敏感的颜料的组合物成为可能，这简化了配方，避免了与色淀使用相关的缺陷。

15 此外，通过适当地选择有机颜料，尤其是颜料的颜色，在选择恰当的情况下，就可能增强矿物核的颜色。例如，得到深黑色是可能的，如可通过将黑色的铁氧化物和有机颜料混合在一起。矿物核的尺寸是易于改变的，以致最终复合颜料的尺寸可被改变。例如，可获得纳米尺寸的有色颜料。这些分散性好的纳米级颜料能够避免在较大尺寸的颜料中所
20 观察到的沉淀问题。通过改变矿物核的折射率也可以容易地改变复合颜料的折射率。粘结剂的存在使生产颜料时将有机颜料固定到表面上成为可能，也使减少被带到支持体上的颜料成为可能。

25 术语“生理上可接受的介质”是指可被涂抹在人体皮肤、嘴唇或皮肤覆盖物上的无毒介质。生理上可接受的介质要与该组合物要被涂抹的支持体的性质相适应，同时还要与组合物包装的形式相适应，特别是在室温和常压下为固态、半固态或液态。

术语“化妆品组合物”是指 Directive 93/35/EEC of the Council of 14 June 1993 所定义的组合物。

30 有机颜料可选自不溶于该组合物的生理上可接受介质的颗粒状化合物。

有机颜料可特别地选自亚硝基类、硝基类、偶氮类、氧杂蒽类、喹啉类、蒽醌类、酞菁染料类和洋红类颜料，以及碳黑。

颜料可从以下非限定性列表中选择，该列表参考 Directive 93/35/EEC 的颜色索引：

- 5 - 蓝色颜料: CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160;
- 黄色颜料: CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005;
- 绿色颜料: CI 61565, 61570, 74260;
- 橙色颜料: CI 11725, 15510, 45370, 71105;
- 10 - 红色颜料: CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470;
- 黑色颜料: CI 77266。

只要能使有机颜料与矿物核的表面粘合，粘结剂可以是任何类型。

- 15 粘结剂尤其可从下列非限制性列表中选择，包括：硅酮化合物、聚合物或寡聚化合物等，具体地是选自烷氧硅烷、氟代烷基硅烷和聚硅氧烷，以及各种偶联剂，例如硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、或锆酸酯偶联剂，及其混合物。

- 20 如上所述，矿物核可以有色的，即例如非透明的，例如，该核可以是白色或黑色的。

在可被使用的物质中，所提及的可以由金属盐和金属氧化物所制成，尤其是由钛、锆、铈、锌、铁、铁蓝和铬、硫酸钡、钒土、玻璃、陶瓷、石墨、硅石、硅酸盐、尤其是铝硅酸盐和硼硅酸盐，以及合成的云母，及其混合物。

- 25 钛的氧化物 TiO_2 和铁的氧化物 Fe_2O_3 可能是最适用的。

对于每 100 重量份的芯，有机颜料的重量比可例如为 1-500 重量份。

- 30 复合颜料颗粒的尺寸可以为 0.001-150 μm ，尤其是 0.01-50 μm ，例如为 0.01-25 μm ，或为约 0.05 μm -约 10 μm 。颜料颗粒的尺寸尤其可以是小于 2 μm ，或小于或等于 1 μm 。术语“尺寸”是指统计学上的颗粒尺寸，即对半数颗粒的颗粒尺寸分布，即所谓的 D50。

不从美学的角度考虑，在涂抹于支持体的组合物表面，通常优选复合颜料颗粒为肉眼完全看不到的或不易看到的颗粒。也希望复合颜料的尺寸不会在支持体上引起不适感觉。优选所使用颗粒的尺寸小于或等于 250 μm ，更佳为小于或等于 150 μm ，例如小于 15 μm 。颗粒尺寸还可以依据涂抹组合物的支持体的性质而改变，与其它未感觉不适的部位相比，身体或脸的某些部位可能更易于接受较大尺寸的颗粒。

复合颜料颗粒可以是多种形式。这些颗粒可以是片状或球状，尤其是圆球形，并可以是空心的或实心的。术语“片状”是指颗粒中的最大尺寸与厚度的比例大于或等于 5。

10 组合物可以只包括如上定义的复合颜料，或者可以包括复合颜料和其它结构的颜料，尤其是矿物颜料、光干涉颜料、色淀或有机颜料。组合物可以不含有未被包覆的 TiO_2 颗粒。

组合物可以包括一种或多种复合颜料，相对于组合物的总重量而言，其重量比例为 0.1 %-20%，尤其是 0.1 %-15%，更优选为 0.5%-10%。

15 组合物可以包括至少一种含水溶剂或有机溶剂。

当组合物包括一种或多种有机溶剂时，溶剂的含量相对于组合物的总重量可以是 0-99%。

通常，溶剂的含量，尤其是有机溶剂的含量将依据涂抹组合物的支持体的性质而改变。

20 例如，对于指甲油而言，有机溶剂的含量可以是组合物总重量的 30%-99%，优选为 60%-90%。

组合物可以包括至少一种选自下列的有机溶剂：

- 室温下为液态的酮，如甲乙酮、甲基异丁基酮、二异丁酮、异佛乐酮、环己酮或丙酮；
- 25 - 室温下为液态的醇，如乙醇、异丙醇、二丙酮醇、2-丁氧基乙醇或环己醇；
- 室温下为液态的二醇，如乙二醇、丙二醇、戊二醇或甘油；
- 室温下为液态的丙二醇醚，如丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯或二丙二醇单正丁醚；
- 30 - 短链酯（包含 3-8 个碳原子），如乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸

丙酯、乙酸正丁酯或乙酸异戊酯；

室温下为液态的烷烃，如癸烷、庚烷、十二烷或环己烷。

5 组合物还可以包括水，或水和常用于化妆品中的亲水性有机溶剂的混合物，这类亲水性有机溶剂例如有醇，尤其是含有 2-5 个碳原子的直链或支链的低级一元醇，如乙醇、异丙醇或正丙醇，多元醇，如甘油、二甘油、丙二醇、山梨醇、戊二醇、或聚乙二醇。组合物还可以包括亲水的 C₂ 醚和 C₂-C₄ 醛。水，或水和亲水性有机溶剂的混合物在组合物的含量范围例如占组合物总重量的 0% -90%，尤其是 0.1 % -90%，优选 0%-60%，特别优选 0.1%-60%。

10 尤其是涂抹于嘴唇时，组合物还可包括油脂相，特别是包括至少一种室温（25℃）下为液态的脂肪物质和/或一种室温下为固态的脂肪物质，如蜡、膏状脂肪物质、胶，及其混合物。油脂相还可包括亲脂性有机溶剂。

15 组合物可以例如含有连续油脂相，该连续油脂相中可包括小于油脂相总重量 5% 的水，尤其是小于油脂相总重量 1% 的水，尤其可以是无水形式的油脂相。

20 室温下为液态的脂肪物质通常称为“油”，可以由以下物质组成：烃类植物油，如液态含有 4-10 个碳原子的脂肪酸的甘油三酯，例如庚酸甘油三酯、辛酸甘油三酯或葵花油、玉米油、大豆油、葡萄籽油、芝麻油、杏仁油、坚果油（macadamia oil）、蓖麻油、鳄梨油、辛酸/癸酸甘油三酯、西蒙德木油（jojoba oil）或牛油树脂；矿物或合成来源的直链烃或直链烃，如液态石蜡及其衍生物、矿脂、聚癸烯、以及氢化聚异丁烯，如 parleam；合成的酯和醚，尤其是脂肪酸的合成酯和醚，例如 purcellin oil、豆蔻酸异丙酯、棕榈酸 2-乙基己酯、硬脂酸 2-辛基十二酯、芥酸 2-25 辛基十二酯或异硬脂酸异硬脂醇酯；异硬脂酸异壬基酯；羟化的酯，如乳酸异硬脂醇酯、羟基硬脂酸辛酯、羟基硬脂酸辛基十二酯、苹果酸二异硬脂醇酯、柠檬酸三异鲸蜡酯或脂肪族烷基的庚酸酯、辛酸酯和癸酸酯；多元醇酯，如二辛酸丙二醇酯、二庚酸新戊二醇酯或二异壬酸二乙二醇酯；以及季戊四醇酯；含有 12-26 个碳原子的脂肪醇，如辛基十二30 烷醇、2-丁基辛醇、2-己基癸醇、2-十一烷基十五烷醇或油醇；部分的烃

类和/或硅酮类氟化油；硅油，如室温下为液态或膏状的挥发性或非挥发性的直链或环状聚合甲基硅氧烷 (PDMSs)，如环甲硅氧烷 (cyclomethicone)、二甲硅氧烷，任选包括苯基，如苯基三甲硅氧烷、苯基三甲硅氧二苯基硅氧烷、二苯基甲基二甲基三硅氧烷、二苯基二甲基硅氧烷、苯基二甲基硅氧烷和多甲基苯基硅氧烷；及其混合物。相对于组合物总重量而言，油的重量含量为 0.01%-90%，较佳为 0.1 %-85%。

膏状脂肪物质通常为烃类化合物，该烃类化合物的熔点为 25-60℃，优选为 30-45℃，和/或硬度为 0.001-0.5 MPa，优选为 0.005-0.4 MPa，例如羊毛脂及其衍生物。

10 蜡在室温下 (25℃) 可以是固态，其固态和液态可相互转变，熔点大于 30℃，可高至 200℃，硬度大于 0.5MPa，并具有各项异性晶体结构的固态。具体而言，蜡的熔点可以大于 25℃，较佳大于 45℃。蜡可以是烃类蜡，氟化蜡和/或硅酮类蜡，其可以来源于植物、矿物、动物和/或是合成的。所使用的蜡可以由以下物质制成：蜂蜡、巴西棕榈蜡或堪地里拉蜡、石蜡、微晶蜡、纯地蜡或矿物地蜡；合成蜡，如聚乙烯蜡或 Fischer-Tropsch 蜡以及硅酮蜡，如含有 16-45 个碳原子的烷基或烷氧二甲基硅氧烷。组合物中可包含的蜡占组合物总重量的 0-50%，甚至是 1%-30%。

20 可使用的胶通常是高分子量的聚二甲基硅氧烷(PDMSs)或纤维素胶或多糖。

尤其用作眉毛油或指甲油时，组合物还可包括成膜聚合物。术语“成膜聚合物”是指本身能够或在成膜剂辅助下能够形成粘着在支持体 (尤其是角蛋白) 上的连续膜的聚合物。

25 可用于本发明的组合物中的成膜聚合物可以包括合成的聚合物、自由基型或缩聚型聚合物和天然聚合物，如硝基纤维素或纤维素酯及其混合物。

自由基型成膜聚合物可以是乙烯基聚合物或共聚物，尤其是丙烯酸聚合物。

30 乙烯基成膜聚合物可以由含至少一个酸基的乙烯基不饱和单体，和/或这些酸性单体的酯，和/或酸性单体的酰胺聚合得到，例如，由 α 、 β -

乙烯基不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、亚甲基丁二酸聚合得到。

乙烯基成膜聚合物还可以由单体进行均聚或共聚而得到，所述的单体选自乙烯基酯，如乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和叔丁基苯甲酸乙烯酯；以及苯乙烯类单体，如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

成膜缩聚物可以是聚氨酯、聚酯、聚酰胺酯、聚酰胺和聚脲，但并不限于上述物质。

天然来源聚合物的优选改性聚合物可以选自虫漆树脂、香松树胶、达玛脂、榄香酯、柯巴酯、纤维素聚合物，如硝化纤维、乙基纤维或硝化纤维素酯，它们例如来自于乙酸纤维素酯、乙酰丁酸纤维素酯和乙酰丙酸纤维素酯及其混合物。

成膜聚合物可以颗粒形式存在于水性或油性分散体系中，通常使用的分散体系是乳胶或假乳胶（pseudolatices）。在生理可接受的脂肪液相中，成膜聚合物可以包括一种或多种稳定的分散体系，其中分散有通常为球形的一种或多种聚合物的颗粒。这些分散体系通常称为聚合物 NADs（非水分散体系），它是与乳胶（水性聚合物分散体系）相反的体系。分散体系可以是所述脂肪相中存在与稳定分散体系中的聚合物纳米颗粒形式。纳米颗粒优选的尺寸为 5-600 nm。制备分散体系的技术对于本领域技术人员而言是熟知的。

成膜聚合物的水性分散体系包括丙烯酸分散体系，其为 Avecia-Neoresins 公司的 NeocrylXK-90[®], NeocrylA-1070[®], Neocryl A-1090[®], NeocrylBT-62[®], Neocryl A-1079[®]和 Neocryl A-523[®]; Dow Chemical 公司的 Dow Latex432[®]; Daito Kasei Kogyo 公司的 Daitosol 5000AD[®]; 或水性聚氨酯分散体系，其为 Avecia-Neoresins 公司的 NeorezR-981[®]和 NeorezR-974[®], Goodrich 公司的 AvalureUR-405[®], AvalureUR-410[®], AvalureUR-425[®], Avalure UR-450[®], Sancure875[®], Sancure861[®], Sancure878[®]和 Sancure2060[®], Bayer 公司的 Impranil 85[®]和 Hydromer 公司的 Aquamere H-1511[®]; Eastman Chemical Products 公司生产的、商标为 Eastman AQ 的磺基聚酯。

本发明的组合物还可包括成膜助剂，其可促进成膜聚合物形成膜。

5 组合物还可包括填充剂。术语“填充剂”是指任何形式的颗粒，无论制备组合物的温度怎样，该颗粒都不溶于组合物的介质。填充物可以用于调整组合物的流变性和结构。固态物质的性质和用量由所需组合物的机械性质和结构而定。

填充剂的实例可以包括滑石、云母、硅石、高岭土、绢云母、聚酰胺粉、聚乙烯粉、聚四氟乙烯粉、聚甲基丙烯酸甲酯粉、聚氨酯粉、淀粉粉末和硅树脂珠。

10 组合物可以包括至少一种化妆品或皮肤病学活性物质。可用于本发明组合物的化妆品的、皮肤病学的、卫生学的或药物的活性物质可以由以下物质组成：增湿剂(多元醇，如甘油)，维生素(C, A, E, F, B 或 PP)，必需脂肪酸、必需油、神经酰胺、鞘脂、脂溶性遮光剂或纳米颗粒形式的遮光剂，以及特定的治疗皮肤病的活性物质(保护剂、抗菌剂、抗皱剂等)。这些活性物质的使用量例如为占组合物总重量的 0-20%，尤其是 15 是 0.001-15%。

化妆品组合物还可包括化妆品通常使用的成份，如增稠剂、表面活性剂、微量元素、增湿剂、软化剂、隔离剂、芳香剂、酸化剂或碱化剂、防腐剂、抗氧化剂、抗紫外线剂或染料，或其混合物。

20 依据化妆品组合物的使用类型，其还可包括本领域常用的成份，该成份的用量适于所需化妆品的存在形式。

组合物可根据其用途以多种形式存在。化妆品组合物因此可以是适于局部使用的任何存在形式，尤其是无水型，其形式有油溶液或水溶液、油性或水性胶、水包油型、油包水型、水包蜡型或蜡包水型乳液、复合乳液、或通过油/水界面的泡囊使油分散于水中的分散体系。

25 组合物可以是铸态产品，尤其是棒状唇膏或护唇产品。

组合物还可以是其它各种形式，如粘性液体、凝胶或膏。

组合物还可以是半固体或固体，如使用时需要润湿的饼状物，以使其分散开。

30 化妆品组合物可以被制成唇膏、液态光泽剂、唇膏、化妆胭脂、唇线笔、固态或液态粉底、遮盖产品或眼部轮廓产品、眼线、眉毛油、指

甲油、眼影、身体或头发化妆产品或防晒产品或皮肤染色产品。

本发明的一个目的还在于提供一种包括如上定义的组合物的液态或半固态唇膏。

本发明的一个目的还在于提供一种包括如上定义的组合物的粉底。

5 本发明的一个目的还在于提供一种包括如上定义的组合物的指甲油。

本发明的一个目的还在于提供一种包括如上定义的组合物的眉毛油。

10 本发明的一个目的还在于提供一种包括如上定义的组合物的头发染色产品。

本发明的一个目的还在于如上定义的组合物在皮肤、嘴唇或皮肤覆盖物化妆中的应用。

复合颜料

15 本发明的复合颜料可以通过如欧洲专利申请 EP 1 184 426 和 EP1 217 046 中所描述的方法之一进行制备，将该二专利申请引入本文。

本发明的复合颜料可以尤其由下述颗粒组成，该颗粒包括：

- 矿物核，
- 至少一种用于将有机颜料固定到矿物核上的粘结剂，以及
- 20 -至少部分地覆盖在矿物核上的至少一种有机颜料。

复合颜料可以具有，如 BET 比表面积为 $0.5-500\text{m}^2/\text{g}$ ，尤其是 $1.5-400\text{m}^2/\text{g}$ ，更尤其是 $2-300\text{m}^2/\text{g}$ 。“BET比表面积”是通过 BET 方法测定的值。

矿物核

25 矿物核可以是适于固定有机颜料颗粒的任何形式，例如为球形、粒状、多面体、针状、纺锭状、薄片形、米粒状或鳞状、以及上述形状的组合。

优选地，最大尺寸与最小尺寸之比为 1-50。

30 平均尺寸可以例如是 $0.0009\mu\text{m}-9.95\mu\text{m}$ ，尤其是 $0.002\mu\text{m}-9.45\mu\text{m}$ ，或甚至是 $0.009\mu\text{m}-8.95\mu\text{m}$ 。当根据上述的专利 EP 1 184 426 和 EP 1 217 046

所述方法制备复合颜料颗粒时，这些尺寸值最适宜。术语“平均尺寸”是指通过对 350 个矿物核显微照相测量而得。

5 矿物核可以由选自非限制性的下列材料制成：金属盐和金属氧化物，尤其是钛的氧化物、锆的氧化物、铈的氧化物、锌的氧化物、铁的氧化物、铁蓝和铬的氧化物；玻璃；陶瓷；石墨；硅石；硅酸盐，尤其是铝硅酸盐和硼硅酸盐，和合成的云母；及其混合物。

最适宜的是钛的氧化物，尤其是 TiO_2 ；铁的氧化物，尤其是 Fe_2O_3 ；锡的氧化物；铬的氧化物；硫酸钡；硅石和硅酸盐，尤其是硅酸铝和硅酸硼。

10 矿物核的 BET 比表面积可以是 $0.5-500m^2/g$ ，尤其是 $1-400 m^2/g$ ，更尤其是 $1.5-300 m^2/g$ 。

当矿物核是白色时，其覆盖力可以大于 $600 cm^2/g$ 。当所述矿物核不是白色时，即是有色的，透明的或黑色的时，其覆盖力可以小于 $600 cm^2/g$ 。

15 粘结剂

只要允许有机颜料被粘合到矿物核的表面，粘结剂可以是任何类型。

20 粘结剂可以选自非限定性的下列物质，包括：硅酮化合物、聚合物或寡聚物等，具体为选自有机硅烷、氟代烷基有机硅烷和聚硅氧烷，还有各种偶联剂，如硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂或锆酸盐偶联剂及其混合物。

硅酮化合物可以选自非限制性的下列物质，包括：

- 由烷氧硅烷得到的有机硅烷(1)，

- 改性的或未改性的聚硅氧烷(2)，其选自非限制性的下列物质，包括：

25 改性的聚硅氧烷(2A)，其包括至少一种选自聚醚、聚酯和环氧化物的基团（这些都指“改性的聚硅氧烷”），

- 聚硅氧烷 (2B)，在该聚合物末端的硅原子上带有选自包括羧酸、醇和羟基的这一组中的至少一个非限制性基团，以及

- 由氟代烷基硅烷得到的氟代烷基有机硅烷化合物(3)。

有机硅烷化合物 (1) 可以由式 (I) 的烷氧硅烷化合物制得：



其中：

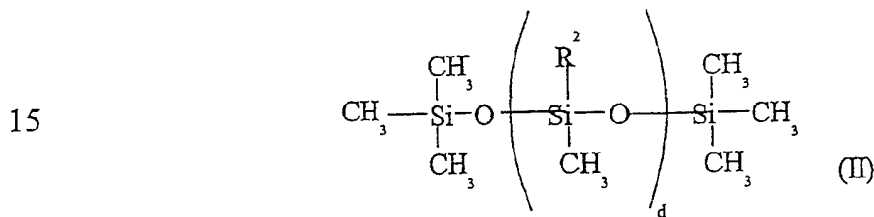
- R^1 代表 C_6H_5- 、 $(CH_3)_2CHCH_2-$ 或 $n-C_bH_{2b+1}-$ (其中, b 为 1-18),

- X 代表 CH_3O- 或 C_2H_5O- , 且

- a 为 0-3。

- 5 烷氧硅烷化合物的特例可包括烷氧硅烷类, 其选自甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷等, 尤其是选自
- 10 甲基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷和异丁基三甲氧基硅烷, 更优选为甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷或苯基三乙氧基硅烷。

尤其是, 聚硅氧烷 (2) 与式(II)相对应:

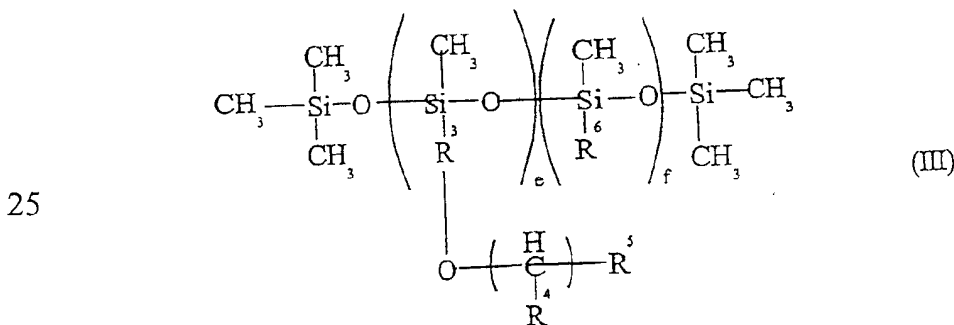


其中, R^2 代表 H- 或 CH_3- , d 为 15-450。

在这些聚硅氧烷中, 优选 R^2 代表 H 的聚硅氧烷。

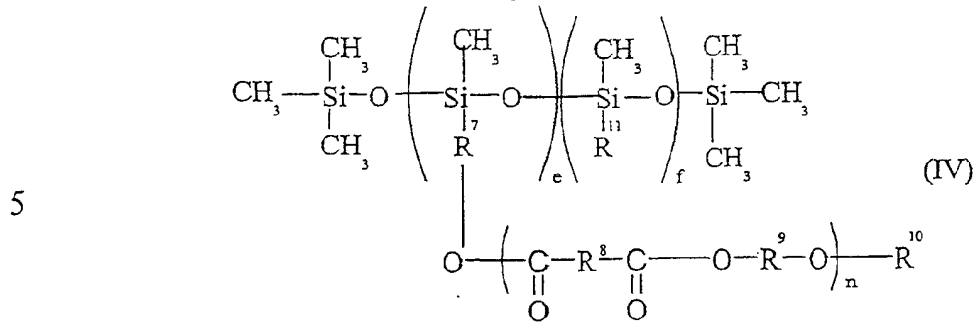
- 20 尤其地, 改性的聚硅氧烷 (2A) 与下式对应:

-(a¹) 式(III)所示的带有聚醚的改性聚硅氧烷:



- 其中, R^3 代表 $-(CH_2)_h-$; R^4 代表 $-(CH_2)_i-CH_3$; R^5 代表 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-C(CH_3)=CH_2$ 或 $-(CH_2)_j-CH_3$; R^6 代表 $(CH_2)_k-CH_3$; g 和 h 各自
- 30 分别为 1-15; j 和 k 各自分别为 0-15; e 为 1-50; f 为 1-300,

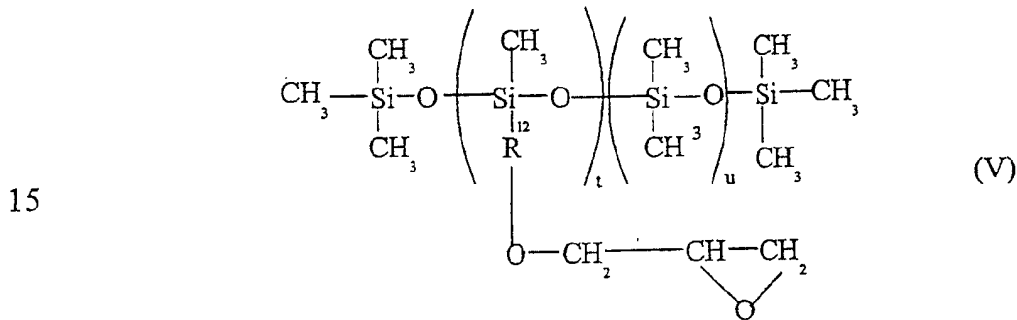
-(a²) 式(IV)所示的带有聚醚的改性聚硅氧烷:



其中, R⁷, R⁸ 和 R⁹ 分别代表 -(CH₂)_q-; R¹⁰ 代表 -OH; -COOH, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CH₂ 或 -(CH₂)_rCH₃; R¹¹ 代表 -(CH₂)_s-CH₃; n 和 q 分别为 1-15, r 和 s 分别为 0-15; e 为 1-50, f 为 1-300,

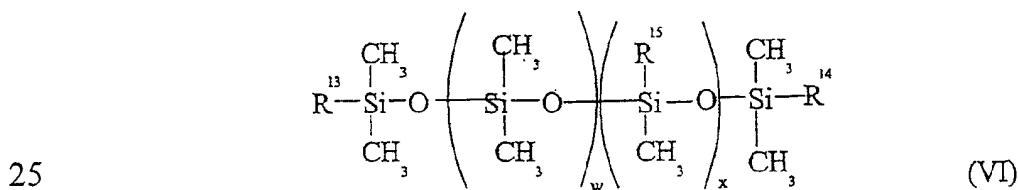
10

-(a³) 式(V)所示的带有环氧基的改性聚硅氧烷:



其中, R¹² 代表 -(CH₂)_v-; v 为 1-15; t 为 1-50; u 为 1-300; 或其混合物。

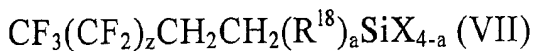
20 改性的聚硅氧烷(2A)中, 优选式(III)所示带有聚醚的改性聚硅氧烷。在(2B)末端进行改性的聚硅氧烷可对应于式(VI):



其中, R¹³ 和 R¹⁴ 分别代表 -OH, R¹⁶ OH 或 R¹⁷COOH; R¹⁵ 代表 -CH₃ 或 -C₆H₅; R¹⁶ 和 R¹⁷ 代表 -(CH₂)_y-; y 为 1-15; w 为 1-200; x 为 0-100。

30 在至少一端改性的聚硅氧烷中, 优选的聚硅氧烷在至少一个末端硅原子上带有与羧基相连的至少一个基团 (R¹⁶ 和/或 R¹⁷)。

氟代有机硅烷化合物(3)可由式(VII)代表的氟代烷基硅烷得到:



5 其中:

-R¹⁸ 代表 CH₃-, C₂H₅-, CH₃O-或 C₂H₅O-,

-X 代表 CH₃O-或 C₂H₅O-,

-Z 为 0-15, a 为 0-3。

氟代烷基硅烷可以选自非限制性的下列物质, 包括: 三氟丙基三甲氧基硅烷、十三氟代辛基三甲氧基硅烷、十七氟代癸基三甲氧基硅烷、十七氟代癸基甲基二甲氧基硅烷、三氟丙基三乙氧基硅烷、十三氟代辛基三乙氧基硅烷、十七氟代癸基三乙氧基硅烷、十七氟代癸基甲基二乙氧基硅烷等, 尤其是三氟丙基三甲氧基硅烷、十三氟代辛基三甲氧基硅烷和十七氟代癸基三甲氧基硅烷, 更优选为三氟丙基三甲氧基硅烷和十三氟代辛基三甲氧基硅烷。

硅烷偶联剂可以非限制性的下列物质, 包括: 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异丁烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基甲基二甲氧基硅烷和 γ -氯代丙基三甲氧基硅烷, 等等。

钛酸酯偶联剂可以选自下列物质, 包括: 异丙基硬脂酰钛酸酯、异丙基三(焦磷酸二辛酯)钛酸酯、异丙基三(N-氨基乙基氨基乙基)钛酸酯、四辛基双(双三癸基磷酸酯)钛酸酯、四(2, 2-二芳氧甲基-1-丁基)双(双三癸基)磷酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酯)乙醇酸酯钛酸酯和双(二辛基焦磷酸酯)亚乙基钛酸酯, 等等。

铝酸酯偶联剂可以选自乙酰烷氧基铝二异丙氧化物、二异丙氧基单乙基乙酰乙酸铝、三乙基乙酰乙酸乙铝和三乙酰丙酮酸铝, 等等。

锆酸酯偶联剂可以选自下列物质, 包括: 四乙酰基丙酮酸锆、二丁氧二乙酰丙酮酸锆、四乙基乙酰乙酸锆、三丁氧基单乙基乙酰乙酸锆和三丁氧基乙酰丙酮酸锆, 等等。

用于粘结剂的化合物的分子量可以为 300-100 000。

为了获得可均匀覆盖矿物核的覆层，粘结剂优选为液体形式，或可溶于水或各种溶剂中。

相对于包含核和粘结剂的颗粒的重量而言，粘结剂的用量可以是
5 0.01-15%，尤其是 0.02%-12.5%，更尤其是 0.03-10%(相对于 C 或 Si 的计算量)。为进一步详细说明粘结剂用量的计算方法，请参见专利申请 EP 1 184 426 A2。

有机颜料

10 有机颜料可以例如选自苯胺黑；偶氮黄；喹吡二酮；洋红；酞菁蓝；高粱红；蓝色颜料: CI 42090, 69800,69825, 73000,74100, 74160；黄色颜料: CI 11680,11710, 15985,19140, 20040,21100, 21108,47000, 47005；绿色颜料: CI 61565,61570, 74260；橙色颜料: CI 11725,15510, 45370,71105；
15 红色颜料: CI 12085,12120, 12370,12420, 12490,14700, 15525,15580, 15620,15630, 15800,15850, 15865,15880, 17200,26100, 45380,45410, 58000,73360, 73915,75470；黑色颜料:CI 77266。

相对于每 100 重量份的矿物核，有机颜料的重量例如可以为 1-500 重量份，尤其是 1-400 重量份，较佳为 1-300 重量份，更佳为 1-200 重量份，进一步优选为 1-100 重量份，甚至为 1-75 重量份，如 1-50 重量份。

20

复合颜料的制备

复合颜料可以方便地采用专利申请 EP 1 184 426 A2 所描述的方法制备。

首先，将用于制作矿物核的颗粒与粘结剂混合。

25

为使粘结剂能均匀附着在矿物核的表面，优选在研磨机中预处理颗粒，使其粉碎。

30

选择混合和搅拌条件使核均匀涂覆上粘结剂。可调节上述条件以使线性负载为 19.6-19160 N/cm,尤其是 98 -14170N/cm，较佳为 147-980 N/cm；处理时间为 5 分钟-24 小时，较佳为 10 分钟-20 小时；旋转速度可以为 2-1000 rpm,尤其是 5-1000 rpm，较佳为 10-800 rpm。

粘结剂覆盖矿物核后，加入有机颜料，搅拌混合使颜料附着到粘结剂上。

加入方法可以例如是一次性大量加入，连续加入或小量加入。

- 5 无论是矿物核与粘结剂，还是有机颜料与覆盖了粘结剂的矿物核的混合和搅拌都可以采用能运用对粉末混合物的抹刀似的和/或压缩性的剪切力的机器进行操作。这样的机器可以例如是滚轮搅拌机、刀片搅拌机，等等。滚轮搅拌机是最适宜的机器。专利申请 EP 1 184 426 A2 中列出了一系列适用的机器。

10 实施例

按照化妆品领域所采用的常规制备方法，可制备下列配方的包括复合颜料的化妆品组合物。

实施例 1：指甲油（溶剂基的）

	硝酸纤维素	19%
15	N 乙基邻，对位甲苯磺酰胺	6%
	三丁基乙酰基柠檬酸酯	6%
	流变剂(汉克特石)	1.2%
	本发明的复合颜料(s)	2%
	异丙醇	8%
20	乙酸乙酯/乙酸丁酯	加至 100%

实施例 2:指甲油(水基)

	乳胶(PU, 35% 固含量)	72.5%
	凝胶剂(Laponite XLS)	1.2%
25	本发明的复合颜料 (s)	1 %
	水	加至 100%

实施例 3:唇膏

	微晶蜡	2%
30	纯地蜡	5%

	矿物地蜡	7%
	巴西棕榈蜡	3%
	癸酸/辛酸三甘油酯	18%
	辛基十二醇	10%
5	羊毛脂油	6%
	乙酰化羊毛脂油	6%
	本发明的复合颜料 (s)	9%
	芳香剂	0.5%
	蓖麻油	加至 100%
10	<u>实施例 4: 粉底</u>	
	<u>油相</u>	
	-如下商品名的表面活性剂	
	Goldschmidt 公司的"Abil WE 09"	8%
15	-环甲硅烷 (cyclomethicone)	23%
	-异十二烷	10%
	-本发明的复合颜料 (s)	10%
	-尼龙粉	5%
	<u>水相</u>	
20	- 软化水	42%
	- 硫酸镁	1%
	- 防腐剂	1 %
	<u>实施例 5:眉毛油</u>	
25	- 石蜡	2%
	- 巴西棕榈蜡	4%
	- 蜂蜡	8%
	-月桂酸聚乙烯酯(Chimex 公司的 Mexomer PP)	0.8%
	-乙酸乙烯酯/硬脂酸烯丙酯共聚物(65/35)	2%
30	- 大米淀粉	1%

	- 膨润土	4%
	- 碳酸亚丙酯	2%
	- 本发明的复合颜料 (s)	4%
	- 防腐剂	qs
5	-异十二烷	加至 100%

实施例 6:染发剂

	-本发明的复合颜料 (s)	0.5%
	-羟乙基纤维素	0.768%
10	- 非离子表面活性剂:烷基(50/50 C8/C10) 多聚葡萄糖, 为 60%的水溶液	6%
	-苻醇	8%
	- 聚乙二醇(8EO)	12%
	-氨水溶液 qs pH	9%
15	-防腐剂	qs
	- 软化水	加至 100%。

可以使用含二氧化钛矿物核的复合颜料, 如矿物颜料为偶氮黄, 粘结剂为甲基三乙氧基硅烷。

20 无需说明, 本发明并不限于上述实施例。

除上述给出的配方, 还可利用本发明的复合颜料制备其它配方的化妆品组合物。

复合颜料还可用于使皮肤用组合物带有颜色。

25 在说明书的全文(包括权利要求书)中, 除非特别指出, 否则术语“包括一种”应该被理解为与“包括至少一种”的含义相同。

除非特别说明, 否则所述各范围应该理解为包含其上下限数值。