

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A61K 7/04

A61K 7/06 A61K 7/11

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01123123.8

[43]公开日 2002年1月30日

[11]公开号 CN 1333013A

[22]申请日 2001.7.12 [21]申请号 01123123.8

[30]优先权

[32]2000.7.13 [33]FR [31]00/09224

[71]申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 V·简尼-罗斯

F·X·奎

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 钟守期

权利要求书5页 说明书14页 附图页数0页

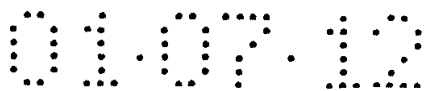
[54]发明名称 有机金属化合物在保护和/或强化角质物中的用途和护理方法

[57]摘要

本申请涉及含有至少一种有机金属化合物的组合物用于保护和/或强化角质物的用途,其中金属化合物可由至少一种金属前体经部分或全部水解、以及部分或全部缩合制得。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

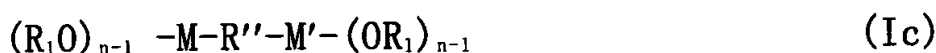
知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种组合物用于保护和/或强化角质物的用途, 该组合物中含有至少一种有机金属化合物, 它可由至少一种金属前体经部分或全部水解、以及部分或全部缩合制得, 所述金属前体可单用或为混合物形式, 选自:

(1) 相应于下式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 之一的金属醇盐:



其中

- M 和 M' 彼此独立地为金属原子, 选自元素周期表中 Ib - VIIb 的过渡金属元素、VIII 或镧系元素、铝、硅、硼、锡和镁、碱金属和碱土金属;

- n 是金属化合价;

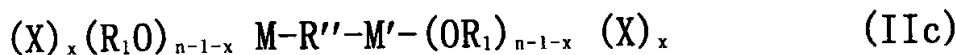
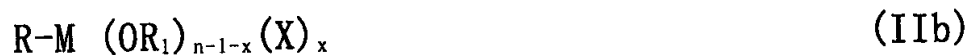
- R₁ 可相同或不同, 为含 1 - 30 个碳原子、优选 1 - 6 个碳原子的直链或支链、饱和或不饱和烃基基团, 它可任选地被 1 - 20 个选自 O, N, S 和/或 P 的杂原子间隔或取代;

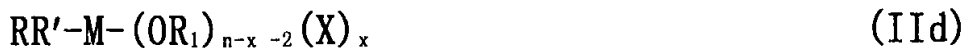
- R 和 R' 彼此独立地为 H 或直链、支链或环状、饱和或不饱和 C₁₋₃₀、优选 C₂₋₂₀ 的烃基基团, 它可任选地被 1 - 20 个选自 O, N, S 和/或 P 的杂原子间隔或取代; 和/或被选自下文所列的基团取代;

所述的 R 和/或 R' 也可含一个或多个如下文定义的美容活性基团;

- R'' 为 -O-, -NR²-, -S-, 或直链、环状或支链、饱和或不饱和 C₁₋₃₀、优选 C₂₋₂₀ 的二价烃基基团, 它可任选地被选自下文所列的基团取代; 和/或任选地被 1 - 20 个选自 O, N, S 和/或 P 的杂原子间隔或取代, 也可含一个或多个如下文定义的美容活性基团, 其中 R² 为直链、环状或支链, 饱和或不饱和 C₁₋₃₀、优选 C₂₋₂₀ 烃基基团;

(2) 相应于下式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 之一的配合物:





其中

- M, M', n, R, R', R'' 和 R₁ 的定义如上;

- X 为含 N、P、S 和/或 O 原子的配基, 并且任选地带有下列定义的美容活性基团;

5 - x 是与中心金属原子相连的原子数;

(3) 相应于下式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 之一的金属卤化物:

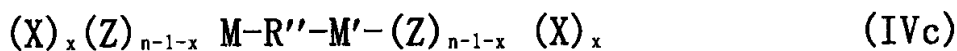


其中

- M, M', n, R, R', R'' 的定义如上;

10 - Z 彼此独立地为卤素原子 (Cl, I, Br 或 F);

(4) 相应于下式 (IVa)、(IVb)、(IVc) 和 (IVd) 之一的配合物:



其中

- M, M', n, R, R', R'', X, x 和 Z 的定义如上。

2. 权利要求 1 所述的用途, 用于迅速持久改善所述角质物硬度和/或内聚性。

3. 前述权利要求中任一权利要求中所述的用途, 其中所述的角质物选自: 脚趾甲、指甲、睫毛、眉毛、毛发和头发。

4. 前述权利要求中任一权利要求中所述的用途, 其是用于降低指甲尤其是脆弱指甲的脆性, 特别是降低有条纹、有裂缝、软化或柔软的和/或易劈裂的指甲的脆性; 以令指甲更硬、更强壮和脆性低; 及令指甲不再劈裂和/或不再裂缝。

5. 权利要求 1-3 中任一权利要求中所述的用途, 其是用于令头发特别是软性头发变硬, 从而改善头发的定型性。

6. 上述权利要求中任一权利要求所述的用途, 其中金属前体选自式 (Ia)、(Ib) 和 (IIa) 的化合物。

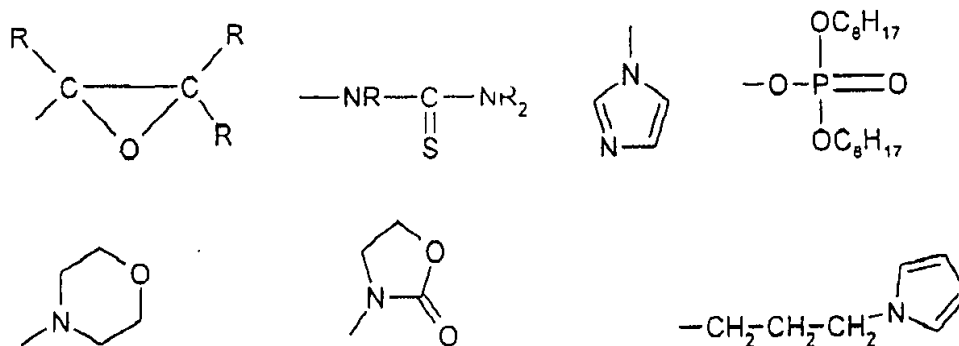
7. 上述权利要求中任一权利要求所述的用途, 其中金属原子 M 选自: 钛、锆、铝、铁、锡和硅, 特别是钛和硅。

5 8. 前述权利要求中任一权利要求中所述的用途, 其中:

- R₁ 可相同或不同地为含 1-30 个碳原子、优选含 1-6 个碳原子的直链或支链、饱和烃基基团, 特别是甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基或叔丁基; 和/或

10 - R 和 R' 彼此独立地为含 1-20 个碳原子、特别是含 1-6 个碳原子的直链或支链、饱和烃基基团; 或含 1-20 个碳原子、特别是含 1-6 个碳原子的直链或支链、饱和烃基基团, 它被一个或多个卤素原子取代(特别是全氟化)、或被以下基团所取代: -NH₂, -CO-NH₂, -SH, -CO₂H, -COR, -OH, -N=C=O, -NH-CO-NH₂, -N⁺R₃, 特别是 -N⁺Bu₃, -S⁺=C(NH₂)₂; 苯磺酸盐;

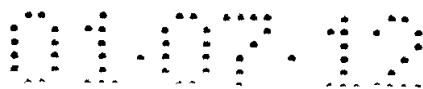
15



其中各基团 R 可相同或不同, 为 H 或直链或支链、或环状、饱和或不饱和 C₁₋₃₀、优选 C₂₋₂₀ 烃基基团; 和/或

20 - R'' 代表 -O-, -NH- 或直链或支链、饱和 C₁₋₃₀、优选 C₂₋₂₀ 二价烃基基团, 它可任选地被至少一个选自 O, N, P 和/或 S 的杂原子间隔; 和/或

25 - X 选自羧酸、磺酸、膦酸、磷酸、硫酸、酮、β-二酮、酯、β-酮酸酯、胺、β-酮胺, 氨基酸, 优选经 α-或 β-羟基化, 及其衍生物, α-或 β-羧酸, 醚和聚醚, 亚胺、酰胺, 任选地经羟基化, 偶氮化合物, 硫醇, 脲基、磺氧化硫醚、磺基硫醚、任选的环状硫醚, 二(硫醚), 一元醇或多元醇, 糊精及其衍生物, 噻唑烷; 烃基聚合物, 其



任选地含有选自 O, N, S 和/或 P 的杂原子, 可经自由基聚合、缩聚或控制“活性”聚合而得, 其(重均)分子量为 90-10000, 特别是 100-1000, 或甚至是 150-500, 及其衍生物。

9. 前述权利要求中任一权利要求所述的用途, 其中金属前体可
5 单用或为混合物形式, 选自:

- 四甲氧基硅烷, 四乙醇硅、钛或锡; 四异丙醇钛、硅或锡; 四丁醇锡、钛或硅;

- 甲基三乙氧基硅烷, 甲基三甲氧基硅烷, 巯丙基三乙氧基硅烷, 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷; 烯丙基三乙氧基硅烷;

10 - 式 $(C_4H_9)_3N^+CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3Cl^-$ 所示的 N-三乙氧基甲硅烷基丙基-N, N, N-三正丁基氯化铵;

- 式 $(C_4H_9)_3N^+CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3Br^-$ 所示的 N-三乙氧基甲硅烷基丙基-N, N, N-三正丁基溴化铵;

15 - 式 $(NH_2)_2C=S^+CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 所示的 N-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异脲脲氯化物;

- (3-缩水甘油基氧丙基)三甲氧基硅烷;

- (3-(2-氨基乙基氨基)丙基)三甲氧基硅烷;

- (3-(2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基)丙基)三甲氧基硅烷;

- (4-氨基丁基)三乙氧基硅烷;

20 - (N-(6-氨基己基)氨基丙基)三甲氧基硅烷;

- (N-甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷;

- 乙酰氧基甲基三乙氧基硅烷;

- 3-三乙氧基甲硅烷基丙基脲;

- 三乙氧基硅烷;

25 - (3-氨基丙基)甲基二乙氧基硅烷;

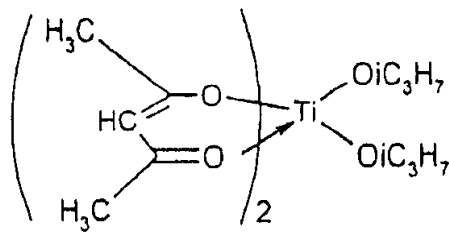
- (巯基甲基)甲基二乙氧基硅烷;

- (3-巯基丙基)甲基二甲氧基硅烷;

- 式 $[(HOCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2O]_2Ti(OC_3H_7)_2$ 所示的二异丙醇钛双(三乙醇胺);

30 - 甲基二乙氧基硅烷, 甲基二甲氧基硅烷, 烯丙基二甲氧基硅烷;

- 下式所示的二异丙醇钛双(2, 4-戊二醇盐):



- 二异丙醇锆双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二醇盐);

- 双(2,4-戊二醇基)钛-氧,氧'-双(氧乙基)氨基丙基三乙氧基

5 硅烷。

10. 前述权利要求中任一权利要求所述的用途,其中该组合物中含1-100%(重量),尤其是1.5-95%(重量)、特别是10-90%(重量),或甚至是12-50%(重量)的有机金属化合物溶胶。

10 11. 前述权利要求中任一权利要求所述的用途,其中该组合物为彩妆组合物形式,如睫毛膏或护理式睫毛膏;指甲油、甲油基质或护甲产品;护发组合物如定型胶,定型液或摩丝,定型喷发胶或定型棒剂。

15 12. 护理角质物的方法,特别是保护和/或强化角质物的方法,其中包括将含至少一种有机金属化合物的组合物用于所述角质物,其中所述有机金属化合物可由至少一种权利要求1中定义的金属前体经部分或全部水解、以及部分或全部缩合制得。



说明书

有机金属化合物在保护和/或强化角质物中的用途和护理方法

5

技术领域

本发明涉及经水解和缩合，特别是由金属醇盐经水解和缩合得到的物质用于角质物特别是指甲的美容护理的用途。

背景技术

10 已知指甲的结构和坚硬度的缺损是由多种原因引起的，其特别与个体本身的内在功能、生活条件、饮食习惯、年龄，和疲劳或过劳的程度有关。这些缺损也会因腐蚀作用而出现，例如长期持续地或反复地接触洗涤剂、溶剂、化学产品、特别是家用化学品、热或冷、潮湿或干燥的环境，或受紫外线照射。这些结构和坚硬度的缺损会造成指甲表面不美观，这会导致不便和极大的不适。

15

已提出采用各类组合物用于强化指甲，这些组合物或者是主要采用蛋白交联剂(如甲醛)以增强角蛋白结构，或者是采用具有必要营养功能的成分，例如胱氨酸、胆甾醇、s-羧甲基半胱氨酸或胶原提取物。但采用这些交联剂或具有营养功能的成分并不能获得良好结果，而且还具有某些缺点。具体说，含甲醛的产品会造成某些变态反应。也提出过采用胶态硅酸作为所述角质物特别是指甲，还包括头发和睫毛的增强剂。这些组合物可改善指甲的质量，即可令指甲的易碎性、脆性或软度降低。但现存的多数组合物需要涂敷数次才会发现效果。此外，根据所用增强剂的特性，由于所产生的效果不能耐受指甲的持续浸泡，因此需要避免与水接触。这可能具体是由于现有技术中的增强剂仅存在于角质物的表面。

20

25

因此仍需要有效的美容组合物，其仅需通过简单涂敷在角质物如指甲、睫毛、眉毛、毛发或头发上，就可以迅速改善这些角质物的质量，特别是可以保护和/或强化这些角质物。

发明内容

30

本发明的一个目的是提出这样一种组合物，它特别是可以保护和/或强化角质物，特别是可迅速和持久地改善角质物的坚硬度和内聚性。

因此,本发明的一个主题是含至少一种有机金属化合物的组合物用于保护和/或强化角质物的用途,其中金属化合物可由至少一种选自下述成分的金属前体经部分或全部水解、以及部分或全部缩合制得。

5 本发明的另一主题是护理角质物的方法,特别是保护和/或强化角质物的方法,其中包括将含至少一种有机金属化合物的组合物用于所述角质物,其中金属化合物可由至少一种选自下述的金属前体经部分或全部水解、以及部分或全部缩合制得。

10 本发明的组合物用于指甲时,可特别降低指甲的脆性,特别是对于脆弱的指甲,特别是易有条纹、有裂缝、软化或柔软的易劈裂的指甲。

15 业已发现在指甲表面涂敷所述组合物可提高指甲的坚硬度和内聚性,并能在首次应用时产生效果;此外,该效果可持续一定时间,并且是耐水的。应用本发明组合物可令指甲更硬和更坚固,从而减少脆性。该指甲角蛋白的强化作用还能令指甲不再劈裂和/或裂缝。

本发明的组合物用于头发时,可令头发特别是软性头发变硬,从而改善头发的定型性。

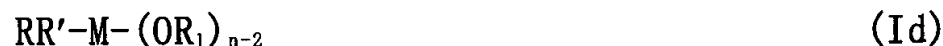
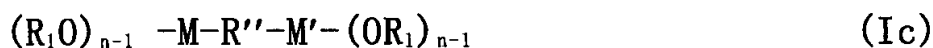
应用本发明不仅发现可用于护理脆弱、易碎或柔软的指甲,还可用于正常的指甲,或用于睫毛、眉毛和头发。

20 尽管不限于本发明的解释,但一般认为该作用是由于在角质物内部形成有机金属化合物构成的三维网络结构,反映在角质物的硬度或坚硬度的增强方面。

此外,本发明组合物还可赋予角质物其他特性,如光学作用、表面作用,特别是对于所述表面的表面光滑性和/或可润湿性的变化。

25 由此,用于本发明的组合物含有特别是存在于适于美容的介质中的至少一种有机金属化合物,它可由至少一种金属前体经部分和/或全部水解和缩合制得,所述金属前体可单用或为混合物形式,选自:

(1) 相应于下式(Ia)、(Ib)、(Ic)和(Id)之一的金属醇盐:



其中

- M 和 M'彼此独立地为金属原子, 选自元素周期表中 Ib-VIIb 的过渡金属元素、VIII 或镧系元素、铝、硅、硼、锡和镁、碱金属和碱土金属;

5 - n 是金属化合价;

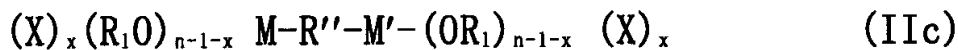
- R₁ 可相同或不同, 为含 1-30 个碳原子、优选 1-6 个碳原子的直链或支链、饱和或不饱和烃基基团 (hydrocarbon-based radical), 它可任选地被 1-20 个选自 O, N, S 和/或 P 的杂原子间隔或取代;

10 - R 和 R'彼此独立地为 H, 和直链、支链或环状、饱和或不饱和 C₁₋₃₀、优选 C₂₋₂₀ 的烃基基团, 它可任选地被 1-20 个选自 O, N, S 和/或 P 的杂原子间隔或取代; 和/或被选自下文所列的基团取代;

所述的 R 和/或 R''也可含一个或多个如下文定义的美容活性基团;

15 - R''为 -O-, -NR²-, -S-, 或直链、环状或支链、饱和或不饱和 C₁₋₃₀、优选 C₂₋₂₀ 的二价烃基基团, 它可任选地被选自下文所列的基团取代; 和/或任选地被 1-20 个选自 O, N, S 和/或 P 的杂原子间隔或取代, 也可含一个或多个如下文定义的美容活性基团, 其中 R₂ 为直链、环状或支链, 饱和或不饱和 C₁₋₃₀、优选 C₂₋₂₀ 烃基基团;

20 (2) 相应于下式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 之一的配合物:



其中

- M, M', n, R, R', R''和 R₁ 的定义如上;

- X 为含 N、P、S 和/或 O 原子的配基, 并且任选地带带下文定义的美容活性基团;

25 - x 是可与中心金属原子相连的原子数;

(3) 相应于下式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 之一的金属卤化物:



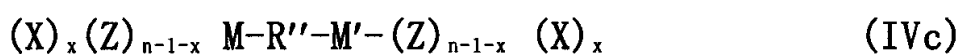


其中

- M, M', n, R, R', R''的定义如上;

- Z彼此独立地为卤素原子(Cl, I, Br或F);

(4) 相应于下式(IVa)、(IVb)、(IVc)和(IVd)之一的配合物:

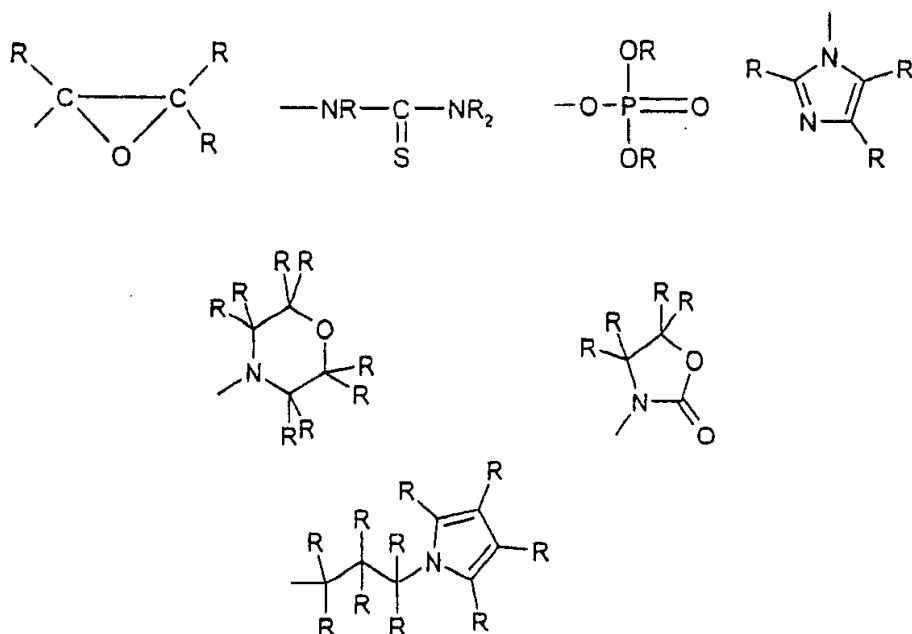


5 其中

- M, M', n, R, R', R'', X, x和Z的定义如上;

本发明中,术语“配基”是指含至少一个与中心金属原子相连的原子的基团。

10 R, R'和/或R''所含的取代基中可以提及的有:卤素原子(Cl, I, Br和/或F)和以下基团: $-NR_2$, $-CO-NR_2$, $-SR$, $-R-S-R$, $-CO_2R$, $-COR$, $-OH$, $-N=C=O$, $-NR-CO-NR_2$, $-N^+R_3$, $-S^+=C(NR_2)_2$; 磺酸盐($-SO_3R$);



15 其中各R基团可相同和不同,为H或直链、支链或环状、饱和或不饱和和C₁₋₃₀、优选C₂₋₂₀的烃基基团;

R, R', R''和/或 X 所含的美容活性基团中可以提及的有: 着色基; 光致变色基团; 可滤除 UV-A 和/或 UV-B 辐射的基团; 可促进与角质物结合的基团, 如酰胺、尿烷、脲、羟基、羧基、氨基酸或多肽基团; 易于卸妆的基团; 杀菌或抑菌基团; 螯合基团, 特别是可以配合多价阳离子的基团; 羧基酸; 防脱发基团; 抗氧化基团; 自由基清除基团; 含维生素的基团。

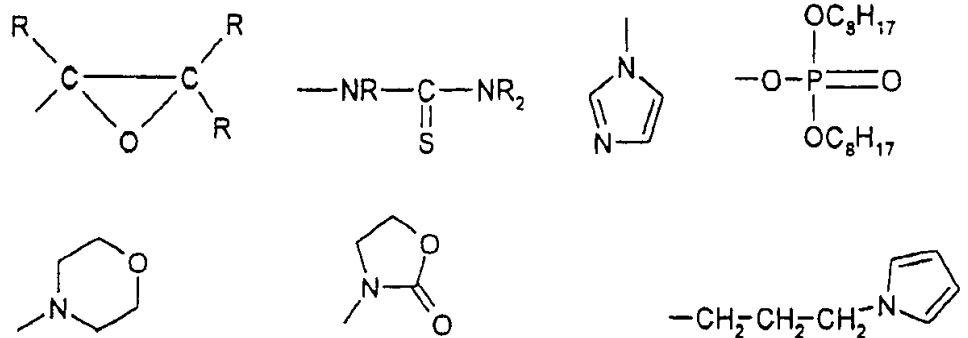
优选, 金属前体选自相应于式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 和 (IIa) 的基团, 更特别是 (Ia)、(Ib) 和 (IIa) 的基团。

金属原子 M 优选选自钛、锆、铝、铁、锡和硅, 更特别是选自钛和硅。

R₁ 优选可相同或不同地为含 1-30 个碳原子、优选含 1-6 个碳原子的直链或支链、饱和烃基基团, 更特别是甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。

R 和 R' 优选彼此独立地为含 1-20 个碳原子、特别是含 1-6 个碳原子的直链或支链、饱和烃基基团; 或含 1-20 个碳原子、特别是含 1-6 个碳原子的直链或支链、饱和烃基基团, 它被一个或多个卤素原子取代(特别是经全氟化)、或以下基团所取代: -NH₂-, -CO-NH₂, -SH, -CO₂H, -COR, -OH, -N=C=O, -NH-CO-NH₂, -N⁺R₃ 特别是 -N⁺Bu₃, -S⁺=C(NH₂)₂; 苯磺酸盐 (benzenesulphonate);

20



其中各基团 R 可相同或不同, 为 H 或直链、支链或环状、饱和或不饱和和 C₁₋₃₀、优选 C₂₋₂₀ 烃基基团。

优选 R'' 代表 -O-, -NH- 或直链或支链、饱和 C₁₋₃₀、优选 C₂₋₂₀ 二价烃基基团, 其可任选地被至少一个选自 O, N, P 和/或 S 的杂原子间隔。

X可优选选自羧酸、磺酸、膦酸、磷酸、硫酸、酮、β-二酮、酯、β-酮酸酯(β-keto esters)、胺、β-酮胺,氨基酸,它们优选经α-或β-羟基化,及其衍生物,α-或β-羟基酸,醚和聚醚,亚胺、酰胺,其任选地经羟基化,偶氮化合物,硫醇,脲基、磺氧化硫醚(thioether sulphoxides)、磺基硫醚(thioether sulphones)、任选环状的硫醚,二(硫醚),一元醇或多元醇,糊精及其衍生物,噻唑烷;烃基聚合物,其任选地含有选自O,N,S和/或P的杂原子,其可经自由基聚合、缩聚或控制“活性”聚合而得,其(重均)分子量为90-10000,特别是100-1000,或甚至是150-500,及其衍生物。

10 可特别提及的有:

- 水杨酸及其衍生物,如4-(甲基)丙烯酰氨基水杨酸和5-(甲基)丙烯酰氨基水杨酸;

- 乳酸;琥珀酸;乙酸;柠檬酸;

15 - 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,并且特别是(甲基)丙烯酸乙酰氧乙基酯;α-羟(甲基)丙烯酸甲酯;

- 式 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOCH}_2\text{CH}_3$ 的乙酰乙酸乙酯,式 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOCH}_3$ 的乙酰乙酸甲酯,和式 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ 的乙酰丙酮;

- EDTA;

- 低分子聚醚(n为1-12),如聚(乙二醇)和聚(丙二醇);

20 - 赖氨酸及其衍生物,特别是ε-N-(甲基)丙烯酰基-L-赖氨酸;

- 半胱氨酸及其衍生物,特别是N-乙酰基半胱氨酸,N-乙酰基二硫化半胱氨酸和羧甲基半胱氨酸;

- 胱氨酸;甲硫氨酸;

- 乳酸酯或乙酸酯,

25 - 三乙醇胺;

- 半胱氨酸及其衍生物

- 硫辛酸;

- 糊精和环糊精;

- 聚乙二醇、聚丙二醇或聚乙烯亚胺类聚合物;

30 - 二酮,如2,4-戊二酮、2,4-六氟戊二酮或2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

本发明的金属前体优选单用或为混合物形式,选自:

- 四甲氧基硅烷、四乙醇硅、钛或锡；四异丙醇钛、硅或锡；四丁醇锡、钛或硅；

- 甲基三乙氧基硅烷，甲基三甲氧基硅烷，巯丙基三乙氧基硅烷，3-氨基丙基-三乙氧基硅烷；烯丙基三乙氧基硅烷；

5 - 式 $(C_4H_9)_3N^+CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3Cl^-$ 所示的 N-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三正丁基氯化铵；

- 式 $(C_4H_9)_3N^+CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3Br^-$ 所示的 N-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三正丁基溴化铵；

10 - 式 $(NH_2)_2C=S^+CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 所示的 N-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异硫脲(isothiuronium)氯化物；

- (3-缩水甘油基氧丙基)三甲氧基硅烷；

- (3-(2-氨基乙基氨基)丙基)三甲氧基硅烷；

- (3-(2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基)丙基)三甲氧基硅烷；

- (4-氨基丁基)三乙氧基硅烷；

15 - (N-(6-氨基己基)氨基丙基)三甲氧基硅烷；

- (N-甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷；

- 乙酰氧基甲基三乙氧基硅烷；

- 3-三乙氧基甲硅烷基丙基脲；

- 三乙氧基硅烷；

20 - (3-氨基丙基)甲基二乙氧基硅烷；

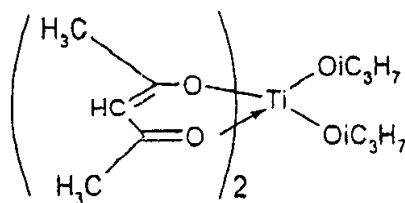
- (巯基甲基)甲基二乙氧基硅烷；

- (3-巯基丙基)甲基二甲氧基硅烷；

- 式 $[(HOCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2O]_2Ti(OC_3H_7)_2$ 所示的二异丙醇钛双(三乙醇胺)；

25 - 甲基二乙氧基硅烷，甲基二甲氧基硅烷，烯丙基二甲氧基硅烷；

- 下式所示的二异丙醇钛双(2,4-戊二醇盐)：



- 二异丙醇锆双(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二醇盐);
- 双(2, 4-戊二醇基)钛-氧, 氧'-双(氧乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷。

由此, 适用于本发明的有机金属化合物可由至少一种如上定义的金
5 金属前体根据熟知的溶胶-凝胶方法经部分或全部水解、以及部分或全部缩合制得。

尽管并无限制, 但一般可先将金属前体溶于或分散于助溶剂如植
物油、矿物油、诸如下面所述的有机或合成助溶剂, 和/或如下所述
的醇、一元醇或多元醇, 特别是乙醇。

10 然后可通过加入水或残留水、或加入水“发生剂”(加入后可就地产生水)进行水解反应。还可任选地加入螯合化合物。

由此得到的所需有机金属化合物的溶胶可以是悬浮于所述助溶
剂中的胶态颗粒形式, 或是溶于所述助溶剂的化合物的形式。该胶态
颗粒的粒度一般是纳米级的, 优选约为 0.2-100 纳米, 特别是 0.5
15 -50 纳米, 或甚至为 1-10 纳米。

本说明书的其他部分中, 术语“有机金属化合物溶胶”是指所述
有机金属化合物与其助溶剂的混合物。

优选有机金属化合物溶胶的固体含量约为 1-95% (重量), 特别
是 3-90% (重量), 尤其是 4-60% (重量)。固体含量是在环境气压
20 下经 1 小时 100℃ 加热后测定的。

可用的助溶剂可选自: 醇溶剂如 C₁₋₁₀ 醇, 如甲醇、乙醇、异丙
醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇或己醇; 多元醇如丙
二醇、乙二醇、戊二醇、甘油或山梨醇; Miglyol®。

还可在所述醇溶剂中加入 0-99.9% 水以获得水-醇混合物。

25 还可使用的助溶剂包括:

- 酮如丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮、二异丁酮、异佛尔酮、环己
酮;

- 二醇醚, 特别是丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯和二丙二
醇单丁基醚;

30 - 醛;

- 酯, 特别是乙酸酯, 例如乙酸丁酯、丙酯、乙酯、异丙酯、异
戊酯或 2-甲氧基乙酯或 purcellin 油或肉豆蔻酸异丙酯;

- 无机酸和醇形成的酯;

- 直链或支链、任选芳族的烃, 如己烷、辛烷、十六烷、庚烷、十二烷、环己烷、液体石蜡、二甲苯和甲苯, 聚癸烯, 以及氢化聚异丁烯, 如 parleam;

5 - 醚和聚醚。

还可采用极性或非极性、挥发性和/或非挥发性适用于美容的油类, 如植物油、矿物油、动物油和/或合成油, 其中可以提及的有以下成分, 可单用或为混合物形式:

- 动物来源的烃基油, 如全氢化角鲨烯;

10 - 植物来源的烃基油, 如液体脂肪酸甘油三酯, 例如葵花籽油、玉米油、大豆油、豌豆油 (marrow oil)、葡萄籽油、西蒙得木油、芝麻油、榛仁油、杏仁油、澳洲坚果油 (macadamia oil)、蓖麻油、鳄梨油、橄榄油、麦胚油、甜杏仁油、红厚壳油 (beauty-leaf oil) 或棕榈油、辛/癸酸甘油三酯, 如 Stearineries Dubois 公司销售的产品, 或由 Dynamit Nobel 公司以商品名 Miglyol 810, 812 和 818 销售的产品;

- 含 10-32 个碳原子的脂肪醇, 例如辛基十二醇、2-丁基辛醇、2-己基癸醇、2-十一基十五烷醇或油醇;

- 含部分烃类和/或聚硅氧烷类氟化油;

20 - 聚硅氧烷基油, 例如聚 (C₁-C₂₀) 烷基硅氧烷, 特别是聚烷基甲基硅氧烷, 更特别是挥发性和非挥发性、直链或环状聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 和特别是环四二甲基硅氧烷, 环五二甲基硅氧烷或环六二甲基硅氧烷; 经脂族和/或芳族基团改性的聚硅氧烷, 其可被氟化、或被功能基例如羟基、巯基和/或氨基改性; 苯基聚硅氧烷油如聚苯基甲基硅氧烷或苯基三甲基聚硅氧烷 (phenyltrimethicones);

- 挥发性烃基油, 如异链烷烃, 特别是异十二烷和异十六烷。

有机金属化合物溶胶也可不经进一步改性直接用于化妆品组合物。

30 还可在含所述有机金属化合物溶胶的组合物中加入常用于该领域的组分。

特别是, 该组合物中可含有成膜成分, 特别是可选自: 醇酸树脂、丙烯酸类和/或乙烯基树脂, 聚氨酯、聚酯-聚氨酯、聚醚-聚氨酯、

自由基聚合物，特别是丙烯酸类、苯乙烯-丙烯酸和/或乙烯基类聚合物、聚酯、纤维素和纤维素衍生物如硝基纤维素，以及由甲醛与芳基磺酰胺缩合得到的树脂，以及它们的混合物。

5 所述的成膜成分可以是在水中和/或有机溶剂中的溶液形式，或为分散体形式，所述有机溶剂为例如甲苯、二甲苯、乙酸乙酯和/或乙酸丁酯、酮、二醇醚、酯和醇如乙醇、异丙醇或丁醇，以及它们的混合物。

10 该组合物中还可含有增塑剂和任选的流变学成分。增塑剂中可以提及的有：柠檬酸盐、邻苯二甲酸盐、酯和/或樟脑。流变学成分中可以提及的有：有机膨润土、纤维素衍生物、交联聚丙烯酸衍生物、瓜耳胶、角豆树胶和黄原胶(xanthan gums)。

组合物为乳剂形式时，其中可含有至少一种常用的乳化剂，选自两性、阴离子、阳离子和非离子乳化剂，可单用或以混合物形式共用。

15 组合物中还可含有颗粒相，其中可含有常用于美容组合物中的有机或无机颜料，和/或珠母贝和/或填料。特别可以提及的有：二氧化钛、二氧化锆或二氧化铈、氧化锌、氧化铁或氧化铬和铁蓝；炭黑和钡、锶、钙或铝色淀；经二氧化钛、氧化铁、天然颜料、氯氧化铋包覆的云母，以及着色的钛云母和天然珠母；滑石粉，云母，二氧化硅，高岭土，尼龙粉末，聚乙烯粉末，聚四氟乙烯，淀粉，氮化硼，微球
20 如 Expancel(Nobel Industrie), Polytrap(Dow Corning)和聚硅氧烷树脂微球(例如 Toshiba 出品的 Tospearls)。

25 本发明的组合物中还可含有本领域技术人员已知的可加入这类组合物中的任何添加剂，如铺展剂、增稠剂、润湿剂、分散剂、消泡剂、防腐剂、表面活性剂、紫外线掩蔽剂、着色剂、美容活性成分、维生素及其衍生物、神经酰胺、微量元素、滋润剂如甘油、蜡、树脂、精油、DNA 和香料。无需赘述，本领域技术人员可对这一或这些任选附加化合物及其用量进行精心选择，以使本发明的有益特性不会或基本不会被可能的加入破坏。

30 优选适用于本发明的组合物中含 1 - 100% (重量)的有机金属化合物溶胶，尤其是 1.5 - 95% (重量)、特别是 10 - 90% (重量)，或甚至是 12 - 50% (重量)。

本发明组合物可由本领域技术人员根据现有技术中的常规知识

制备。

该组合物特别是可以为水、有机或水-醇溶液或悬浮液；水包油型、油包水型或多种乳剂，特别是膏霜或乳液，水性或油性凝胶；分散体；喷雾组合物；敷片剂。

- 5 按照本发明可以护理的角质物可以是脚趾甲、手指甲、睫毛、眉毛、毛发和/或头发。

本发明组合物可为彩妆组合物形式，如睫毛膏或护理式睫毛膏；指甲油、甲油基质或护甲产品；护发组合物如定型胶，定型液或摩丝，定型喷发胶或定型棒剂。

10 具体实施方式

采用以下实施例更详细地举例说明本发明：

实施例 1

- 15 在 pH 为 1 的条件下将乙醇和水加入加装有磁力搅棒、冷凝器和滴液漏斗的反应器中，混合物置于 30℃ 下经磁力搅拌 15 分钟。向其中滴加 10.4g(0.05ml)四乙氧基硅烷，持续搅拌 48 小时。最后将反应混合物倾入烧瓶中，并置于 30℃ 条件下。由此所得的组合物(或溶胶)可无需进一步改进而贮存，以备其后加入化妆品组合物之用。

实施例 2

- 20 在 pH 为 1 的条件下将乙醇和水加入加装有磁力搅棒、冷凝器和滴液漏斗的反应器中，混合物置于 30℃ 下经磁力搅拌 15 分钟。向其中滴加 11g(0.05ml)氨基丙基三乙氧基硅烷，持续剧烈搅拌 48 小时。最后将反应混合物倾入烧瓶中，并置于 30℃ 条件下。由此所得的组合物可无需进一步改进而贮存，以备其后加入化妆品组合物之用。

实施例 3

- 25 在 pH 为 1 的条件下将乙醇和水加入加装有磁力搅棒、冷凝器和滴液漏斗的反应器中，混合物置于 30℃ 下经磁力搅拌 15 分钟。向其中滴加 8.9g(0.05ml)甲基三乙氧基硅烷，持续剧烈搅拌 48 小时。最后将反应混合物倾入烧瓶中，并置于 30℃ 条件下。由此所得的组合物可无需进一步改进而贮存，以备其后加入化妆品组合物之用。

30 实施例 4

对经上述实施例 2 和 3 的组合物护理的指甲进行动力学挠曲特性因数测定，对照组采用购自 Gemey 的“Durcilon”硬化组合物。

动力学挠曲特性因数特别是可确定成分在弹性和粘性方面的粘弹性。

其中包括对试样反复施加小振幅 Δl 的正弦应力(顶替展开法)。试样对该应力所做的反应表现为相反的振幅为 ΔF 的正弦力,相对于应力的相移为 δ 角。

成分的粘弹性可由劲度模量 $K(N/m)$ 来表征,其相应于试样的整体坚硬度,可通过对试样进行拖拉和碾压而测定;或用损耗角 $\delta(^{\circ})$ 来表征,其相应于内部粘度。损耗角越大,成分的粘度越大,成分对应力的反应越滞后。

10

$$K(N/m) = \frac{\Delta F}{\Delta l}$$

用剪刀将天然人体指甲试样剪成 $4mm \times 5mm$ 矩形。

测定前,将其置于温度为 $25^{\circ}C$ 、相对湿度为 45% 的手套箱中 48 小时。

15 用微量吸移管将 3 滴实施例 2 和 3 中制备的组合物用于试样。

然后将经护理的试样置于温度为 $25^{\circ}C$ 、相对湿度为 45% 的手套箱中 24 小时,以使溶剂完全蒸发。

对每一试样测定护理前后的劲度模量 K 和损耗角 δ 。

20 采用 Metravib VA 2000 的粘弹性测定仪,其可直接在手套箱内 ($T = 25^{\circ}C$; R. H. = 45%) 测定。

用固定颞式夹头压紧指甲试样端部的“根部”。粘弹性测定仪的动力测头通过刀片反复对指甲自由端(另一端)施加应力。通过施加正弦应力在指甲上形成恒定不变的(挠曲)形变—波状挠曲。指甲一直保持整体向同向弯曲。

25 情况如下:

- 静力替换法: $d_{静力}$ 约为 $-300\mu m$, 相应于 $-0.6N$ 的静力 F

- 动力振幅替换法: $d_{动力}$ 约为 $\pm 30\mu m$

- 正弦应力频率: $f = 10Hz$

30 测出护理前、护理后 1 天和 7 天后的 ΔF 和 K 、 δ 值。从而可推导出 1 天和 7 天后的 ΔK 和 $\Delta\delta$ 值:

$$\Delta K (\%) = \frac{K_{\text{护理后}} - K_{\text{护理前}}}{K_{\text{护理前}}} \times 100$$

$$\Delta \delta (\%) = \frac{\delta_{\text{护理后}} - \delta_{\text{护理前}}}{\delta_{\text{护理前}}} \times 100$$

得到以下结果:

	护理前K值 (N/m)	护理后1天 的K值 (N/m)	护理后7天 的K值 (N/m)	ΔK (1天)	ΔK (7天)
实施例2 (固体含量 10.2%)	6830	7770	8090	13.76	18.45
实施例3 (固体含量 5.9%)	6930	7490	7770	8.08	12.12
Durcilon (固体含量 13%)	8770	9910	10300	13.00	17.44

	护理前 δ 值	护理后1天 的 δ 值	护理后7天 的 δ 值	$\Delta \delta$ (1天)	$\Delta \delta$ (7天)
实施例2 (固体含量 10.2%)	2.9	4.2	4.0	44.83	37.93
实施例3 (固体含量 5.9%)	2.8	3.2	3.4	14.29	21.43
Durcilon (固体含量 13%)	3.3	6.5	6.1	96.97	84.85

5

由此发现实施例2和3的化合物在固体含量较低的情况下所得结果与商购的指甲强化产品在坚硬度方面相当。

实施例 5

对经上述实施例 2 的组合物护理的指甲进行韦克氏硬度测定。

采用以下步骤进行测定：

5 从几位提供者处收集指甲试样。将其剪成 2-3mm 宽、纵长为 3-4mm 的矩形。

采用“cyanolite”类粘合剂将 3 个断片粘合在矩形不锈钢托架上。针对每一产品制备 3 个小区，即共有 9 个断片。然后将试样置于相对湿度 75%、温度 30℃ 条件下 48 小时。

先对未经护理的试样进行测定。

10 然后将 0.5μl/mm² 被测组合物涂敷于各指甲断片上。然后将断片置于相对湿度 75%、温度 30℃ 条件下 48 小时。

采用 M 400 G2 Leco® 微硬度测验器在以下条件下测定韦克氏硬度系数 (VH)：

- 应用负载：50 克力
- 应用时间：15 秒
- 应用速度：60μm/s

所得结果如下：

	韦克氏硬度 (VH)
未经护理的指甲	16
经实施例 2 的组合物护理的指甲	18

由此发现经本发明组合物护理的指甲的硬度增高约 12.5%。

实施例 6

20 制备含以下重量份组分的组合物：

- 增稠剂 2%
- 着色剂 0.2%
- 防腐剂，香料 适量
- 实施例 1 的组合物 适量至 100%

由此得到可用于指甲的组合物。