[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
A61K 7/00
A61K 7/09 A61K 7/13
A61K 7/135

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98812123.9

[43]公开日 2001年1月24日

[11]公开号 CN 1281351A

[22]申请日 1998.12.4 [21]申请号 98812123.9
[30]优先权
[32]1997.12.13 [33]DE [31]19755420.2
[86]国际申请 PCT/EP98/07905 1998.12.4
[87]国际公布 WO99/30673 德 1999.6.24
[85]进入国家阶段日期 2000.6.12
[71]申请人 汉斯施瓦克夫两合公司
地址 德国汉堡
[72]发明人 H·巴特尔斯 W·伍夫 S·霍夫内 S·罗威德
[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
代理人 黄泽雄

权利要求书1页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 处理角质纤维的组合物

[57]摘要

本发明涉及一种处理角质纤维的组合物，制剂B的包封层由这样一种材料组成，在向制剂A中加入制剂B时，它能使二种制剂的组分在38℃下在5分钟内混合。所述的结构特别适合于具有在制剂A中不稳定的成分的制剂。优选包封层是聚乙烯醇胶囊。

ISSN1008-4274

00·06·12

权　利　要　求　书

1. 一种处理角质纤维的组合物，其由至少一种含水制剂 A 和至少一种与其在空间上分开存在的制剂 B 组成，其特征在于，制剂 B 的包封层由这样一种材料组成，在向制剂 A 中加入制剂 B 时，它能使二种制剂的组分在 38℃下在 5 分钟内混合。

2. 权利要求 1 的组合物，其特征在于，在制剂 B 加入制剂 A 中时，制剂 B 的包封层使这二种制剂的组分在 20℃下在 5 分钟内混合。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于，制剂 B 的包封层是胶囊或袋状物。

4. 权利要求 3 的组合物，其特征在于，包封层的厚度是 10 至 30 微米。

5. 权利要求 1 至 4 之一的组合物，其特征在于，包封层由均匀的材料组成。

6. 权利要求 1 至 5 之一的组合物，其特征在于，包封层至少部分由聚乙烯醇组成。

7. 权利要求 1 至 6 之一的组合物，其特征在于，制剂 B 包括在制剂 A 中不能稳定储存的成分。

8. 权利要求 7 的组合物，其特征在于，制剂 B 的该组分是芳香油。

9. 权利要求 7 的组合物，其特征在于，该组分选自维生素、前维生素和其衍生物。

10. 权利要求 1 至 9 之一的组合物，其特征在于，其是用于使人类头发着色、染金发或长效定形的组合物。

11. 权利要求 1 至 10 之一的组合物的用途，其用于处理人类头发。

12. 处理人类头发的方法，其中将权利要求 1 至 10 之一的组合物的制剂 A 和 B 混合，将成分完全混合之后获得的组合物涂抹在头发上，并且任选地在 10 秒至 45 分钟的接触时间之后冲洗掉。

00·06·12

说　明　书

处理角质纤维的组合物

本发明涉及处理角质纤维的组合物，其由至少二种在空间上分开的制剂组成，本发明还涉及该组合物的应用和处理人类头发的方法。

处理角质纤维的组合物特别是头发处理组合物的使用者对这些组合物的要求在持续不断地提高。这导致在许多情况下这些组合物由更多的组分组成，以便尽可能以最佳的方式获得使用者所希望的效果。然而，随着这些组合物越来越复杂，活性成分组合物的数目也在增多，尽管活性成分组合物在单个配方中、特别是在含水混合物的情况下显示出所需的性能，但是它们不再是稳定的。

在头发处理剂领域中，已知一系列以分开制剂形式存在的组合物，其中制剂在涂抹到头发上之前直接混合，或者以分开的步骤先后涂抹在头发上。为了简化使用者的用法，尤其是将包装费用降至最低，在研制新产品时，尽可能力求一种制剂形式的配方。

如果绝对不能避免在涂抹头发之前必须混合的分开制剂形式的配方，那么混合步骤应该尽可能快和简单，并且，如上所述，保持额外包装的成本尽可能低。

现在，我们已经发现，当分开储存的组分具有一种包封层－它在制剂混合时允许二种制剂的组分在使用者可承受的时间内混合好－时，可以在很大程度上满足这些要求。通常，如果二种制剂的混合不与任何其它的昂贵步骤例如连续搅拌相结合，那些认为使用者可接受的这段时间是最长 5 分钟。

首先，本发明提供一种处理角质纤维的组合物，其由至少一种含水制剂 A 和至少一种与其在空间上分开存在的制剂 B 组成，其特征在于，制剂 B 的包封层由一种材料组成，它使得向制剂 A 中加入制剂 B 时二种制剂的组分的混合在 38℃下在 5 分钟内是可能的。

许多头发处理剂以温和加热了的形式涂抹在头发上。加热通常是通

过在混合时产生热量的组分相结合来实现的。一种组分通常是无水盐，其在热量产生时溶解在含水相中；或者为此也可以使用液体组分等的中和热、混合热。在这种情况下，优选调节待混合组分的比例，以使在非常短的时间内，即在几秒内的混合时间内、在略高于人体温度即约 38℃下进行。因此，在这种组合物的情况下，包封制剂 B 的组分与含水制剂 A 的组分在 38℃下在 5 分钟内混合是足够的。因此，在不考虑偶然搅拌混合物的情况下，在使用者这方面来说无需任何其它的措施。

绝大多数的头发处理剂在室温下储存，并且可在该温度下涂抹在头发上。根据本发明优选的实施方案，这样选择制剂 B 的包封层，即制剂 A 和 B 的混合甚至在室温下、也就是说，特别是在 20℃下在最多 5 分钟内进行。

根据本发明优选的实施方案，组分 B 的包封层是胶囊。

相应的胶囊形式的包封层是药物领域中已知的。这些胶囊的一种类型是胶囊形式的膜，待包封的物质完全被一层包封材料封闭在其中，并且被包封的材料仅在包封层破坏之后重新释放出。这里用作包封层的适当材料优选是一定的纤维素衍生物、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯吡咯烷酮，特别是聚乙烯醇。在这点上，具体参见《药物技术》（Pharmazeutische Technologie），Gustav Fischer 出版社，斯图加特，Jena，Lubeck，Ulm，第 4 版，1997，第 315-323 页 K. H. Bauer，K.-H. Fromming 和 C. Fuhrer 的专题论文。

二部分形式的胶囊一般由二个一端密封的半圆柱体组成。也被称为胶囊帽的那一半的内径略微大于被称作胶囊体的另一半的外经，这意味着这二个半圆柱体可以相互嵌入，以包封待封闭的组分，该胶囊是通过特殊装置“插上”的。这种胶囊也称作硬胶囊，是本发明优选的包封层。合适的胶囊材料原则上是明胶和合成－或天然聚合物这二者。已经证明聚乙烯醇是特别适合的包封材料。

根据本发明第一优选的实施方案，所有的硬胶囊由聚乙烯醇组成。

然而，也可以规定，部分硬胶囊、特别是胶囊帽或胶囊帽部分由本发明定义的水溶性材料组成。然而例如也可以由微溶于水的材料制备胶

囊体。因此在调节所希望的胶囊机械性能例如刚度时能更灵活。关于包封形式，同样参见第 324-335 页 K. H. Bauer, K, -H. Fromming 和 C. Fuhrer 的专题论文。

同样可以形成袋状的包封。这样的袋状物是以已知的方式由聚合物薄膜组成的，通过热压接合或粘结，由该聚合物薄膜制备单个的容纳成分的袋状物。关于这种袋状物的详细内容可由 J. Korn 的文章《新型包装》（Die Neue Verpackung），10, 1150-1155(1962)以及 EP493 392 获知，其中公开了由聚乙烯醇制备的、用于漂白剂无尘包装的袋状物。

由于好的应用性，特别是向处于具有相对狭窄瓶颈的瓶子中的制剂 A 中加入制剂 B 时，根据本发明优选胶囊形式的包封。

此外，优选包封材料由在头发处理剂中显示出有利性能的物质组成。在这种情况下，聚乙烯醇由于其保湿性能是优选的包封材料。

本领域专业人员如下选择包封层的厚度，即一方面保证欲包封制剂的密封性，另一方面不能由于包封层的厚度而延缓制剂 A 和 B 的混合。

在本发明教导的范围中，证明 10 至 30 微米的包封层厚度是特别适合的。

本发明特别适合于这种组合物，即在制剂 B 中包含的成分在制剂 A 中是储存不稳定的。

根据本发明第一个优选的实施方案，该成分是香油，一种特别的香料组分或香油的混合物。

某些头发处理剂包括为了获得所需性能或者为了配制该组合物而不可避免的活性成分，其产生实际上是必要的独特的香味，以便使使用者接受。为此的实例特别是不但包括有机硫混合物如巯基乙酸、其盐和/或衍生物作为还原剂、而且包括用于调节 pH 值的氨或低级胺的长效卷发剂。不但由于在该组合物中包括的还原剂而且由于上述烷基化剂，当专业人员的任务是配制数月储存稳定的组合物时，在可应用的香料组分方面非常受限制。另一方面，该组合物中的大多数对于储存稳定的组合物不适合的香料组分在最多 1 小时的短时间内是稳定的，也就是说在实际使用的时间内也是足够稳定的，以便发挥出所希望的香氛效果。

本发明这一实施方案的其它组合物是长效卷发剂，其通常被调节为强酸，并且包括高达 12 重量%的氧化剂，特别是过氧化氢。同样在这种条件下，虽然在头发上使用的这些时间内许多香料组分是稳定的，但是不能稳定地储存数月或数年。其它的香料组分和其它组分之间出现不相溶的组合物例如是氧化性着色剂和漂白剂。

本发明的教导特别地适合于具有醛官能团和/或与醛官能团共轭的 C-C 双键的芳香油和香料组分。其它具有伯醇官能团或酯官能团的香料组分同样是本发明这种实施方式中的优选混合物。

此外，在许多情况下，具有“水果”香的香料组分在具有强还原剂或氧化剂的组合物中的稳定性不是令人满意的。已经证明本发明的教导特别适合于这些香料组分。最后，对于所谓的檀香木香精，包括天然的和特别是合成的，也是同样适用的。

根据本发明第二优选的实施方案，不相溶的组分是选自维生素、维生素源和涂抹的衍生物的物质。该组物质包括例如泛醇和其衍生物，例如泛酸、泛酯和醚以及泛乙基醚。特别地，泛醇本身在强碱或酸、水介质以及含氧化剂的制剂中不是足够稳定的。其它来自 B-配合物的维生素是维生素 B_2、B_6、B_{12} 以及烟酰胺。视黄醇和其它被称为维生素 A 的物质例如对氧化剂是敏感的，同样维生素也是这样。

头发处理剂的种类原则上不受任何限制。它例如可以是清洗剂如香波，护理剂如滋发剂和护发素，定形剂例如头发定形液、发胶和烫发液，长效成形剂如长效卷发剂和长效定发剂，变色剂例如金发剂、氧化着色剂和基于直接染料的调色剂，生发油和头发分叉液。相应地，该制剂可配制成水或含水酒精（以组合物的总量计，酒精最多是 15 重量%）的溶液、乳液、胶、霜、气凝胶或蜜。

此外，本发明的组合物可以包括所有在这样的制剂中已知的活性成分、添加剂和助剂。在大多数情况下，该组合物包括至少一种表面活性剂，其中阴离子、两性离子、两性、非离子和阳离子表面活性剂原则上均是适合的。在多数情况下证明，选择阴离子、两性离子或非离子表面活性剂是有利的。阴离子表面活性剂是特别适合的。

本发明可使用的表面活性剂例如:

- 阴离子表面活性剂，如特别是在烷基中具有 10 至 18 个碳原子和在该分子中具有高达 12 个乙二醇醚的脂肪酸、硫酸烷基酯、聚乙二醇醚硫酸烷基酯和醚羧酸的皂类，以及烷基中具有 8 至 18 个碳原子的磺基琥珀酸单-和二烷基酯，和在烷基中具有 8 至 18 个碳原子和 1 至 6 个氧乙基的磺基琥珀酸单烷基聚氧乙基酯。

- 非离子表面活性剂例如特别是 2 至 30 摩尔环氧乙烷和/或 0 至 5 摩尔环氧丙烷与具有 8 至 22 个碳原子的直链脂肪醇、与具有 12 至 22 个碳原子的脂肪酸和与在烷基中具有 8 至 15 个碳原子的烷基酚的加成产物，1 至 30 摩尔环氧乙烷与丙三醇、C_8-C_{22}-烷基单糖和低聚糖以及它们的乙氧基化类似物的加成产物的 C_{12}-C_{22}-脂肪酸单和二酯，以及 5 至 60 摩尔环氧乙烷和蓖麻油和硬化蓖麻油的加成产物。

- 两性离子表面活性剂，特别是所谓的甜菜碱如甘氨酸 N-烷基-N,N--二甲基铵，例如甘氨酸椰油烷基 - 二甲基铵、甘氨酸 N-酰基氨基丙基-N,N-二甲基铵，例如甘氨酸椰油酰基氨基丙基二甲基铵，以及 2-烷基-3-羧甲基-3-羟乙基咪唑啉（在每种情况下，在烷基或酰基中具有 8 至 18 个碳原子），以及甘氨酸椰油酰基氨基乙基羟乙基羧甲基酯。

- 两性表面活性剂，例如 N-烷基甘氨酸、N-烷基丙酸、N-烷基氨基丁酸、N-烷基亚氨基二丙酸、N-羟乙基-N-烷基酰氨基丙基甘氨酸、N-烷基牛磺酸、N-烷基肌氨酸、2-烷基氨基丙酸和烷基氨基乙酸（在每种情况下，在烷基中具有 8 至 18 个碳原子）。

- 季铵化合物类的阳离子表面活性剂，例如卤化铵，特别是卤化物和溴化物，例如烷基三甲基氯化铵，二烷基二甲基氯化铵和三烷基甲基氯化铵如鲸蜡基三甲基氯化铵、硬脂酰三甲基氯化铵、月桂基二甲基氯化铵、月桂基二甲基苄基氯化铵和单鲸蜡基甲基氯化铵，山嵛基三甲基甲硫酸铵和以 INCI 标记的 Quaternium-27 和 Quaternium-83 已知的咪唑鎓盐化合物。其它可以使用的阳离子表面活性剂是烷基酰氨基胺，例如商业上以商品名 Tegoamid® S 18 可获得的硬脂酰氨基丙基二甲基胺和所谓的 Esterquats，例如在商业上以商品名 Armocare® VGH-70 可得

的 N,N-双（2-棕榈酰氧乙基）二甲基氯化铵和以商品名 Dehyquart®出售的产品。

其它活性成分、助剂和添加剂的实例是

- 非离子聚合物，例如乙烯吡咯烷酮/乙烯基丙烯酸酯共聚物，聚乙烯吡咯烷酮和乙烯吡咯烷酮/乙烯基乙酸酯共聚物和聚硅氧烷，

- 阳离子聚合物，例如季铵化纤维素醚，含季铵基团的聚硅氧烷，二甲基二烯丙基氯化铵聚合物，丙烯酰胺/二甲基二烯丙基氯化铵共聚物，用硫酸二乙酯季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯/乙烯吡咯烷酮共聚物，乙烯吡咯烷酮/甲氯化咪唑啉镒共聚物和季铵化聚乙烯醇，

- 两性离子聚合物和两性聚合物，例如丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酸酯共聚物和辛基丙烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸叔丁基氨基乙基酯/甲基丙烯酸 2-羟丙基酯共聚物，

- 阴离子聚合物，例如聚丙烯酸，交联的聚丙烯酸，乙烯基乙酸酯/巴豆酸共聚物，乙烯吡咯烷酮/乙烯基丙烯酸酯共聚物，乙烯基乙酸酯/马来酸丁基酯/丙烯酸冰片基酯共聚物，甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物和丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基丙烯酰胺三聚物，

- 增稠剂，例如琼脂、瓜耳胶、藻酸盐、黄原胶、阿拉伯树胶、刺梧桐树胶、角豆树籽胶、亚麻子胶、葡聚糖、纤维素衍生物例如甲基纤维素，羟基烷基纤维素和羧甲基纤维素，淀粉成分和衍生物，例如直链淀粉、支链淀粉和糊精，粘土例如膨润土或完全合成的水胶体(Hydrokolloide)例如聚乙烯醇，

- 结构剂（Strukturanten），例如葡萄糖、马来酸和乳酸，

- 头发调理剂，例如，磷脂如大豆卵磷脂、蛋黄卵磷脂和脑磷脂，和硅油，

- 蛋白质水解产物，特别是弹性蛋白，胶原蛋白、角蛋白、奶蛋白、大豆蛋白、杏仁蛋白和小麦蛋白水解产物，它们与脂肪酸的缩聚产物和季铵化的蛋白水解产物，

植物和蜂蜜提取物，例如栎树皮、大荨麻、金缕梅、啤酒花、春黄菊、芒壳、木贼、椴树花、杏仁、芦荟、椰子、芒果、杏树、柠檬、小

麦、弥猴核、瓜、橘子、葡萄、一串红、迷迭香、桦树、杓兰、野百里香、欧著草、芒柄花属植物、分生组织、人参和根人参，

－二甲基异山梨醇和环糊精，

－加溶剂，例如乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇和二乙二醇，

－去头屑活性成分，例如 Piroctone olamine 和 Zink Omadine，

－碱化剂，例如氨、一乙醇胺、2-氨基-2-甲基丙醇和 2-氨基-2-甲基-1,3-丙烷二醇，

－其它调节 pH 的物质，

－活性成分，例如尿囊素、生物素、红没药醇、胆甾醇和吡咯烷酮羧酸和其盐，

－光保护剂，

－增稠剂，例如糖酯、多元醇酯或多元醇烷基醚，

－脂肪和蜡，例如鲸蜡、蜂蜡、蒙旦蜡、石蜡、脂肪醇和脂肪酸酯，

－脂肪酸链烷醇酰胺，

－配位剂，例如 EDTA、NTA 和膦酸，

－溶胀和渗透物质，例如丙三醇、丙二醇单乙酯、碳酸酯、碳酸氢盐、胍、脲和伯、仲和叔磷酸酯，

－遮光剂，例如胶乳、苯乙烯/PVP 和苯乙烯/酰胺共聚物，

－珠光剂，乙二醇单硬脂酸酯和二硬脂酸酯，乙基 PEG-3 二硬脂酸酯，

－配位剂，例如 EDTA、NTA、β－丙氨酸二乙酸和膦酸，

－还原剂，例如巯基乙酸和其衍生物，硫巯乳酸，半胱胺，硫巯苹果酸和α－巯基乙烷硫酸，

－氧化剂，例如过氧化氢、溴酸钾和溴酸钠，和

－抗氧化剂。

此外，关于在本发明染发剂中使用的染料，可以参见 Ch. Zviak 的专题论著《护发科学》（The Science of Hair Care）第 7 章（248 至 250 页；直接染料）和第 8 章（第 264 至 267 页；氧化染料前体），作为《皮肤病学》（“Dermatology”）(Hrg.:Ch.,Culnan 和 H. Maibach)

系列的第 7 卷出版，Marcel Dekker 出版公司，纽约，巴塞尔，1986，以及《化妆品原料欧洲目录》（“Europeaische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe”），由欧共体出版，可以磁带的形式由联邦德国的药品、保健品和护体用品工业和商业企业联合会（曼海姆）获得。

本发明组合物在使用时的 pH 值原则上在 2 至 11 之间，其中专业人员熟知不同组合物的优选 pH 范围。实际上，为了调节 pH 值，可以使用任何用于化妆品的酸。通常使用食用酸。术语“食用酸”应该被理解为在营养吸收过程中出现的并且对人体器官有有利影响的酸。食用酸例如是乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸、抗坏血酸和葡萄酸。在本发明范围中特别优选使用柠檬酸和乳酸。

关于其它组分以及单个组分的含量范围，可以参见本领域专业人员已知的手册，例如 K. Schrader，《化妆品基础数据和配方》（Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika），第 2 版，Heuthig Buch 出版社，海德堡，1989。

当然，本发明的教导也包括那些包含多个空间上分开的、其中至少一个是水制剂的制剂 A。同样本发明的组合物，如果需要，包括多个空间上分开的、均按照本发明的教导包封的制剂 B。

根据本发明特定的实施方案，可以这样设计制剂 B 的包封层，即在制剂 B 和水介质例如制剂 A 的混合在 20 秒、特别是 30 秒的等待时间之后发生。因此，在使用者用潮湿或湿淋淋的手将含制剂 B 的胶囊放入含制剂 A 的容器（例如玻璃瓶）中的情况下，在该过程中已经有部分制剂已经在手上释放出。特别是在持续时间长的香料组分的情况下，这是该方法的实施和使用者可接受的绝对必要的前提条件。

本发明的又一内容是权利要求 1 至 10 的组合物在处理人类头发中的应用。

最后，本发明的第三方面是处理人类头发的方法，其中将权利要求 1 至 10 之一的组合物制剂 A 和 B 混合，将成分完全混合之后获得的组合物涂抹在头发上，并且任选地在 10 秒至 45 分钟的接触时间之后冲洗掉。