



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102652011 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 29

(21) 申请号 201080055599. 9 *A61K 8/06* (2006. 01)
(22) 申请日 2010. 12. 10 *A61K 8/81* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *A61Q 19/00* (2006. 01)
09015330. 5 2009. 12. 10 EP
61/285, 252 2009. 12. 10 US
(85) PCT申请进入国家阶段日
2012. 06. 07
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2010/007542 2010. 12. 10
(87) PCT申请的公布数据
W02011/069674 EN 2011. 06. 16
(71) 申请人 诺伊堡皮肤护理两合公司
地址 德国格雷文
(72) 发明人 罗尔夫·丹尼尔斯
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 顾晋伟 王春伟
(51) Int. Cl.
A61K 8/04 (2006. 01)

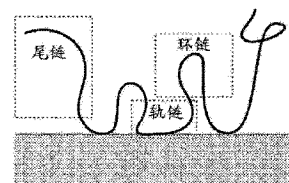
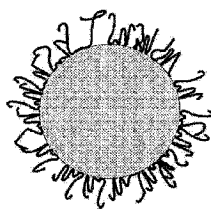
权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 1 页

(54) 发明名称

无乳化剂的聚合物稳定的泡沫制剂

(57) 摘要

本发明涉及一种泡沫制剂, 包含基本上无乳化剂的水包油型乳液, 包含油相和水相, 该乳液包含至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物, 其中所述离子聚合物为包含离子单体 (M1) 和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物。



1. 一种泡沫制剂, 包含基本上无乳化剂的水包油型乳液, 包含油相和水相, 该乳液包含至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物, 其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

- 离子单体 (M1), 和
- 至少一种其他单体。

2. 根据权利要求 1 所述的泡沫制剂, 其中所述乳液还包含至少一种固体乳化剂。

3. 根据权利要求 2 所述的泡沫制剂, 其中所述乳液包含占不含抛射剂的乳液总重量的 0.5 至 7 重量%、优选 0.5 至 5 重量%、尤其优选 0.5 至 3 重量%的所述至少一种固体乳化剂。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的泡沫制剂, 其中所述乳液包含至少一种颗粒状的固体乳化剂, 该固体乳化剂选自由以下物质构成的组: 二氧化钛、二氧化硅、 Fe_2O_3 、氧化锌、veegum、膨润土和乙基纤维素、氧化铝、碳酸钙、石炭、氧化镁、三硅酸镁、结晶脂肪酸、结晶脂肪酸酯、结晶脂肪醇、聚合物晶格如聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸酯、和聚合物似晶格、或其混合物。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种其他单体具有与所述离子单体 (M1) 不同的极性。

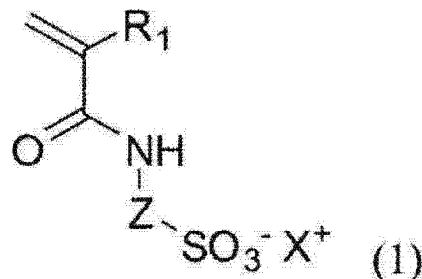
6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种其他单体选自由离子单体、非离子单体及其混合物构成的组。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述离子单体 (M1) 包含游离的、部分中和或完全中和的酸官能团, 其中所述酸官能团优选选自由磺酸基、羧酸基、磷酸基、膦酸基及其混合物构成的组。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述离子单体 (M1) 选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、丙烯酰胺基烷基磺酸及其混合物构成的组, 它们均可以游离酸、部分或完全中和而成其盐、或酸酐的形式存在, 在以其盐形式存在的情况下, 优选碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或烷醇铵盐。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述离子单体 (M1) 选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺基烷基磺酸构成的组。

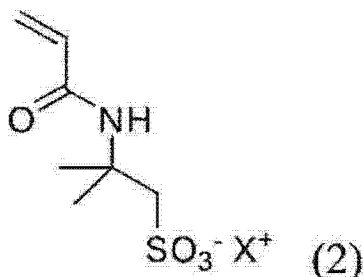
10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述离子单体 (M1) 是具有通式 (1) 的丙烯酰胺基烷基磺酸,



其中 R_1 选自由氢、甲基或乙基构成的组, Z 为 (C_1-C_6) -亚烷基, 其可未取代或被一个或更多个 (C_1-C_4) -烷基取代, 并且 X^+ 选自由 H^+ 、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、烷醇铵离子或其混合物构成的组。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述离子单体 (M1) 是具有通

式 (2) 的 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸,



其中 X^+ 选自由 H^+ 、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、烷醇铵离子或其混合物构成的组。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种其他单体包括至少一种非离子单体, 所述至少一种非离子单体选自由以下物质构成的组: 苯乙烯、氯苯乙烯、二 (C_1-C_{30}) - 烷基氨基苯乙烯、氯乙烯、异戊二烯、乙烯醇、乙烯基甲基醚、 (C_1-C_{30}) - 羧酸乙烯酯, 优选醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯; 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、巴豆酸酯; 尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和巴豆酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 烷基酯; 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和巴豆酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 羟烷基酯; 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和巴豆酸的乙氧基化的 (C_1-C_{30}) - 烷基酯, 其具有 1 至 40 个氧化乙烯单元; 丙烯酰胺, 尤其是 N,N -二 (C_1-C_{30}) - 烷基丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 尤其是 N,N -二 (C_1-C_{30}) - 烷基甲基丙烯酰胺, 具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N - 乙基羧酰胺, 优选 N - 乙基吡咯烷酮; 及其混合物。

13. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种其他单体包括至少一种离子单体, 所述至少一种离子单体选自由以下物质构成的组: 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、丙烯酰胺基烷基磺酸及其混合物, 它们均可以游离酸、部分或完全中和而成其盐、或酸酐的形式存在, 在以其盐形式存在的情况下, 优选碱金属盐、碱土金属盐或铵盐。

14. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种表面活性离子聚合物选自由以下物质构成的组: 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐 / 乙烯基吡咯烷酮共聚物、丙烯酸钠 / 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐 / 二甲基丙烯酰胺交联聚合物、丙烯酸羟乙酯 / 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物、丙烯酸钠 / 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物、及其混合物。

15. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的泡沫制剂, 其中

- 所述离子单体 (M1) 为丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸, 并且

- 所述至少一种其他单体选自由以下物质构成的组: 具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N - 乙基羧酰胺、丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 烷基酯、甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 烷基酯、丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 羟烷基酯、甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 羟烷基酯、及其混合物。

16. 根据权利要求 1 至 9 和 15 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种表面活性离子聚合物包括以下物质的组合:

a) 丙烯酸与具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状或线性的 N - 乙基羧酰胺的共聚物, 和

b) 甲基丙烯酸与一种或更多种丙烯酸的线性或支链的 (C_1-C_6) - 烷基酯的共聚物。

17. 根据权利要求 1 至 9 和 16 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物包括丙烯酸/N- 乙烯基吡咯烷酮共聚物和 / 或丙烯酸叔丁酯 / 丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸三元共聚物。

18. 一种基本上无乳化剂的水包油型乳液用于制备根据权利要求 1 至 17 中任一项所述的泡沫制剂的用途,该乳液包含油相和水相,并且该乳液包含至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

- 离子单体 (M1), 和
- 至少一种其他单体。

19. 至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物用于稳定包含基本上无乳化剂的水包油型乳液的泡沫制剂的用途,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

- 离子单体 (M1), 和
- 至少一种其他单体。

20. 根据权利要求 19 所述的用途,其中所述聚合物与至少一种固体乳化剂组合使用。

21. 根据权利要求 1 至 17 中任一项所述的泡沫制剂作为活性剂载体、皮肤护理剂、皮肤清洁剂、防晒剂、或用于制造化妆品、医疗产品或药物组合物的用途。

22. 一种制造根据权利要求 1 至 17 中任一项所述的泡沫制剂的方法,包括以下步骤:

- a) 制备水包油型乳液,
- b) 将所述乳液与抛射剂填充到加压容器中, 或
- c) 将所述乳液填充到非加压容器的容器中,所述容器在分配乳液时产生泡沫。

无乳化剂的聚合物稳定的泡沫制剂

技术领域

[0001] 本发明涉及化妆品和皮肤病学泡沫制剂,尤其是泡沫膏,所述泡沫制剂基于水包油型乳液,所述水包油型乳液不含或基本不含传统的乳化剂并且包含至少一种分子量大于5000克/摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含离子单体和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物。

背景技术

[0002] 1. 乳液

[0003] 通常,“乳液”涉及由一般称作“相”的两种不混溶的或仅以有限程度混溶的液体组成的非均相体系。在乳液中,两种液体中的一种以微滴形式分散在另一种液体之中。

[0004] 在两种液体是水和油并且油滴细微地分散在水中的情况下,乳液是水包油乳液(O/W乳液,例如乳)。O/W乳液的基本性质由水决定。在油包水乳液(W/O乳液,例如膏)的情况下,适用相反的原理,其中油决定基本性质。

[0005] 为了使一种液体在另一种液体中持久分散,传统上乳液中需要添加表面活性剂(乳化剂)。乳化剂具有由分子的在空间上相互分离的极性(亲水)部分和非极性(亲油)部分组成的两亲分子结构。在简单乳液中,一个相含有第二相的由乳化剂壳包住的细微分散的微滴(W/O乳液中的水滴或O/W乳液中的液囊泡)。由于乳化剂排布在两种液体间的界面处,所以乳化剂减小了各相之间的表面张力。乳化剂在油/水相的界面处形成对抗微滴的不可逆聚结的表面膜。经常使用乳化剂的混合物稳定乳液。

[0006] 术语“乳化剂”或“传统乳化剂”在现有技术中是已知的。例如,在公开出版物: Pflegekosmetik, 第4版, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 151~159页和 Fiedler Lexikon der Hilfsstoffe, 5th edition, Editio Cantor Verlag, Aulendorf, 97~121页中描述了传统乳化剂及其用途。

[0007] 传统乳化剂可以根据分子的亲水部分而分为离子(阴离子、阳离子和两性)乳化剂和非离子乳化剂:

[0008] ● 阴离子乳化剂最为人知的例子是皂,其是水溶性饱和和不饱和高级脂肪酸的钠盐或钾盐的传统名称。

[0009] ● 阳离子乳化剂的重要成员是季铵盐化合物。

[0010] ● 非离子乳化剂分子的亲水部分经常由甘油、聚甘油、脱水山梨糖醇、糖类或聚氧乙二醇组成,并且最常通过酯或醚键连接至分子的亲脂部分。亲脂部分通常由脂肪醇、脂肪酸或异脂肪酸组成。

[0011] 通过分子的极性和非极性部分的结构和尺寸的变化,乳化剂的亲脂性和亲水性可以在很大范围内改变。

[0012] 正确选择乳化剂对乳液的稳定性是决定性的。对此,体系中所含的所有物质的特性都必须考虑。例如,在皮肤护理乳液的情形中,极性的油成分例如UV滤光成分可能导致不稳定。因此,除乳化剂之外,还另外使用其它稳定剂以便例如增加乳液的粘度和/或作为

保护胶体。

[0013] 在用于不同应用区域的化妆品和 / 或皮肤制剂领域中,乳液是一类重要产品。因此,诸如洗剂和膏霜的各种产品可用于皮肤护理,尤其再滋润 (relubricating) 干性皮肤。皮肤护理的目的是补偿由日常清洗造成的脂和水的损失。另外,皮肤护理产品应当保护皮肤不受外界影响,尤其是太阳和风的影响,并且应当延缓皮肤老化。

[0014] 化妆品乳液也用作除臭剂。这种制剂用于消除原本无味的新鲜汗液被微生物分解时形成的身体臭味。

[0015] 清洁乳液形式的乳液也用于清洁皮肤和皮肤附属物。这些乳液最经常用于清洁面部,尤其是去除修饰用化妆品。与诸如皂的其他清洁制剂相反,这种清洁乳液的优点是对皮肤特别温和,因为它们可以在亲脂相中含有营养油和 / 或非极性活性剂例如维生素 E 等。

[0016] 2. 无乳化剂乳液

[0017] 国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 对术语“乳化剂”的定义如下:乳化剂是表面活性物质。其优选排布在油相和水相之间的界面,并因此减小表面张力。即使在低浓度下,乳化剂也有利于乳液的形成。另外,这些物质能够通过降低聚集和 / 或聚结的速率来提高乳液的稳定性。

[0018] 为了稳定药物和化妆品乳液,普遍使用所谓的真乳化剂,即,在本说明书意义上而言的传统乳化剂,根据其结构和物理 - 化学行为属于表面活性剂类。它们的特征在于两亲结构和胶束缔合 (micelle association) 的能力。

[0019] 然而,这种低分子量的两亲性物质被反复确认会在皮肤护理产品的使用中引起刺激,例如皮肤屏障功能失调或马略卡痤疮 (Mallorca acne)。因此,化妆品行业正在寻找传统制剂的无乳化剂乳液形式的替代制剂。

[0020] 无乳化剂乳液不含乳化剂,也就是说,不含在适当浓度下形成胶束和 / 或其他液晶集合体的低分子量的两亲物质 (即,分子量小于 5000 克 / 摩尔)。

[0021] 术语“无乳化剂”在现有技术中已知。根据皮肤药理学学会 (the Society of Dermatopharmacie) 的定义 (http://www.dermotopics.de/german/ausgabe_1_03_d/emulgatorfrei_1_2003_d.btm),当制剂通过表面活性大分子 (分子量大于 5000 克 / 摩尔) 而不是狭义上的乳化剂 (即,传统乳化剂) 稳定时,该制剂可以定义为“无乳化剂”制剂,该定义是药剂师、皮肤病学家和其他专家的跨学科共识的定义。

[0022] 已证实聚合物和固体乳化剂的使用是一种用于形成旨在获得具有充分稳定性和美容吸引力的产品的有希望的方法,其有助于避免与传统乳化剂有关的缺点。

[0023] 3. 固体稳定的乳液

[0024] 无乳化剂乳液的一个实例为通过固体来稳定的乳液。固体稳定的乳液,其在现有技术中已知为 Pickering 乳液,通过细微分散的固体颗粒来稳定,并尽可能地允许弃用传统的乳化剂。

[0025] 在固体稳定的乳液中,固体以层的形式积聚在油 / 水相的界面处,由此防止分散相的聚结。

[0026] 合适的固体乳化剂尤其是可被亲水和亲油液体润湿的颗粒状的无机或有机固体。优选的是,在固体稳定的乳液或 Pickering 乳液中,例如使用二氧化钛、氧化锡、二氧化硅、 Fe_2O_3 、veegum、膨润土或乙基纤维素作为固体乳化剂。

[0027] 4. 聚合物稳定的乳液

[0028] 无乳化剂乳液的另一个实例为聚合物稳定的乳液。在聚合物稳定的乳液的情况下,与传统的乳液相比,所需的稳定不是由两亲的类似表面活性剂的乳化剂取得的,而是通过合适的大分子实现的。通过这种方法稳定的制剂的刺激可能性(irritation potential)与通过传统的乳化剂稳定的乳液的刺激可能性显著不同。由于它们的分子质量高,聚合物乳化剂不能渗透到角质层。因此,预期没有不期望的相互作用,例如就马略卡痤疮而言。

[0029] 如果添加了聚合物,则它们的稳定效果往往是由于它们的增稠效果并由于乳液外部相的流体边界。

[0030] 使用表面活性大分子,如卡波姆(carbomer)1342或羟丙基甲基纤维素作为主乳化剂基本上是更有效的。这些大分子形成结构化的界面膜,所述界面膜确保有效保护以避免发生聚结。在这种情况下,外部相的粘度增加对于乳液的稳定性的的重要性不大。

[0031] 聚合物乳化剂形成的界面膜的结构可以被大体上描述为由所谓的尾链-环链-轨链模型(tail-loop-train-model,见文献“Myers D., Polymers at Interfaces, in Meyers D. : Surfaces, interfaces and colloids. VHC Publishers New York, 第 283-297 页, 1991”),其示意性地描绘于图 1。

[0032] 聚合物在表现出充分高的表面活性的情况下可用作乳化剂。特别合适的是除了亲水性单体部分之外还包含极性低的单体部分的高分子量的共聚物。除了在连续水相中粘度的增加,它们会同时并主要导致油/水相界面的稳定。极性低的部分吸附在油相并且亲水性的结构在水相中溶胀从而在相界面形成凝胶结构。由强烈水化的亲水性聚合物链段形成的凝胶结构,例如沿油/水相界面的微小凝胶滴形式的凝胶结构,可以提供比非凝胶状的界面膜(如,由例如羟丙基甲基纤维素形成的界面膜)更有效的保护以避免发生聚结。

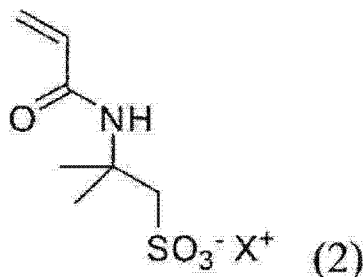
[0033] 共聚物乳化剂在相界面处的确切的分子排布主要由整个共聚物分子中的亲水性和极性较低的链段的分布而确定。在图 2 中,示意性地描绘了 A-B-嵌段共聚物[图 2, (A)]、A-B-A-嵌段共聚物[图 2, (B)]、和亲水性链段和极性较低的链段无规分布的共聚物[图 2, (C)]的可能排布。

[0034] 不希望受限于任何理论,据推测,尤其可以通过交联的离子共聚物实现乳液尤其好的稳定性。这是由于这一事实:交联防止亲水性(离子)聚合物链段在水相中的强烈展开。因此,亲水性(离子)聚合物链段不能在水相中随意展开,而是保留了紧凑结构,并且在与油/水相界面邻接处必须水合并溶胀。作为其结果,在油/水相界面处形成了特别刚性的液滴状的凝胶结构,其提供了最佳的保护以避免发生聚结、以及最佳的稳定效果。

[0035] 例如通过使用聚合物乳化剂卡波姆 1342,实现了通过在油/水相界面处形成所描述的凝胶结构来稳定水包油型乳液。卡波姆 1342 是丙烯酸和丙烯酸 C₁₀-C₃₀ 烷基酯的共聚物,其中亲水性丙烯酸部分多于亲脂性丙烯酸烷基酯部分。丙烯酸 C₁₀-C₃₀ 烷基酯另外通过季戊四醇烯丙基醚交联。

[0036] 对于无乳化剂的水包油型乳液,特别有效的稳定剂是各种各样的市售 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物。具有化学式(2)的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸

[0037]



[0038] 其中在游离酸的情况下 X^+ 是 H^+ , 也被称为 AMPS 或 2-甲基-2-[(1-氧代-2-丙烯基)氨基]-1-丙磺酸。其盐类(其中 X^+ 代表除 H^+ 以外的阳离子)也被称为丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐。

[0039] 属于这一族特别合适的共聚物的市售聚合物有 Clariant 公司的 **Aristoflex® AVC** 和 **Aristoflex® HMB**。

[0040] **Aristoflex® AVC** (INCI 名称: 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸铵 / 乙烯基吡咯烷酮共聚物) 和 **Aristoflex® HMB** (INCI 名称: 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸铵 / 山嵛醇聚醚-25 甲基丙烯酸酯交联聚合物) 包含离子单体部分 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS), 以及另外的极性较低的单体部分(乙烯基吡咯烷酮或山嵛醇聚醚-25 丙烯酸甲酯)。这些聚合物被用作增稠剂和水包油型乳液的稳定剂, 并且即使在低浓度下也形成非常稳定的乳液。特别地, 这些聚合物可以与几乎所有的油相结合使用, 包括硅油、烃类 / 蜡和酯油。此外, 它们还可以在很宽的 pH 范围(**Aristoflex® AVC**: pH 4.0 至 9.0; **Aristoflex® HMB**: pH 3.0 至 9.0) 使用, 并且它们是紫外线稳定的。

[0041] Seppic 公司也提供并开发 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物作为无乳化剂乳液的聚合物乳化剂。其中包括那些市售产品 Sepinov™ EMT 10 (INCI 名称: 丙烯酸羟乙酯 / 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物, CAS 号: 111286-86-3)、以及实验聚合物 8732MP (产品名称: Sepinov P88, 丙烯酸钠 / 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐 / 二甲基丙烯酰胺交联聚合物, CAS 号: 187725-30-0)、8885MP2 (产品名称: Sepinov EG, 丙烯酸钠 / 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物, CAS 号: 77019-71-7)、和 8947MP。这些聚合物也具有有良好的乳化性能, 可用于很宽的 pH 范围(如, 对于 Sepinov™ EMT 10 的 pH 为 3-11), 并且是紫外线稳定的。

[0042] 在制造制剂时, **Aristoflex® AVC**、**Aristoflex® HMB**、Sepinov™ EMT10 和实验的 Seppic 聚合物 8732MP、8885MP2 和 8947MP 以已经中和的形式配入(即在制剂中, 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸单元以至少部分作为盐的形式存在), 并且它们是粉末状的。

[0043] 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐共聚物、其制造、及其作为增稠剂或乳液稳定剂而用于化妆品和制药应用的用途描述于例如出版物 EP 1 069 142A1、EP 1 116 733 A1、WO 2008/087326 A2 和 EP 1 138 703 A1 中。

[0044] WO 03/022236 A1 描述了氨基乙磺酸盐共聚物尤其是 **Aristoflex® AVC** 的用途, 其作为化妆品组合物尤其是洗剂和膏霜制剂的增稠剂和稳定剂, 包括 C_1 - C_{25} 的 α -或 β -羟基羧酸。

[0045] 5. 泡沫制剂

[0046] 化妆品和 / 或皮肤病学乳液的一种特殊应用形式为作为泡沫应用。泡沫制剂具有可容易地分布在皮肤上的优点。泡沫的一致性带来舒适的体验且产品通常留下良好的肤

感。特别地,泡沫的物理结构对皮肤的保护作用起正面作用。泡沫是复杂的物理结构,这样的物理结构要求构成泡沫的组分的特殊调整。一般来说,泡沫通过喷射乳液制剂或表面活性剂(稳定剂)的水溶液而获得。例如,充有抛射剂的乳液由加压容器分配(这样的体系在文献和专利文献中也被描述为气溶胶泡沫)。乳液与抛射剂的加压混合物膨胀形成小的泡沫泡。特别地,其中溶解了油溶性气体的分散的油相膨胀。然而,泡沫也可通过其他体系如,例如,泵式喷雾器形成。

[0047] 施加后,平衡的泡沫制剂具有稳定的两个或更多个相的多分散结构,所述多分散结构在皮肤上形成可相当于膜的网络结构。这样的网络结构具有发挥例如免于受水接触的保护作用但允许气体不受阻碍地与环境交换的优点。在这样的泡沫中,实际上不妨碍不显汗(perspiratio insensibile)并且没有相应的热积聚。因此,兼具了保护和营养作用的正面性质与未改变的排汗。

[0048] 目前已知的泡沫制剂大多包含传统的表面活性剂/乳化剂,这些表面活性剂/乳化剂起到稳定乳液及使所得泡沫稳定的作用。

[0049] 然而,如前所述,传统的乳化剂或表面活性剂被反复列举为护肤产品不兼容的原因。但是,添加合适的稳定剂是必要的,因为上述分散体系例如乳液是热力学不稳定的。

[0050] 上述Pickering乳液是避免传统乳化剂的一种选择。在EP 1 352 639A1和DE 101 62 840中,描述了Pickering乳液,但其是用作洗剂、乳膏和凝胶剂形式的乳剂。

[0051] 在WO 2004/017930中,也描述了Pickering乳液,其特征特别在于低粘度并因此适合于皮肤病用布料。这样的稀流体Pickering乳液甚至可以被喷射成雾。

[0052] 在WO 2008/138894中,描述了基于无乳化剂的Pickering乳液的泡沫制剂。

[0053] WO 2008/155389描述了基于乳液的泡沫制剂,其油相中包含至少一种成膜物质,该成膜物质形成于泡沫制剂层状排布的膜中,其中所述乳液优选是无乳化剂乳液。

[0054] 然而,上述文献都没有公开基于由分子量大于5000克/摩尔的离子表面活性聚合物稳定的无乳化剂乳液的泡沫制剂,其中所述离子聚合物为包含离子单体(M1)和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物。

发明内容

[0055] 申请人现已发现,包含至少一种分子量大于5000克/摩尔的表面活性离子聚合物的水包油型乳液,其中所述离子聚合物为包含离子单体(M1)和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物,适合作为泡沫制剂的基础。因此,泡沫制剂的积极性质与聚合物稳定的乳液的那些积极性质结合。特别地,泡沫制剂可以在没有传统乳化剂或仅有极低量传统乳化剂的条件下制备,其将泡沫的积极性质(即物理结构和舒爽的施加性)与聚合物稳定的乳液的积极性质(如它们的良好皮肤相容性)结合。这使得这种泡沫制剂特别适用于敏感型皮肤的化妆品和皮肤病用制剂。因此,相容性和用户友好性有利地相互结合。

[0056] 包含至少一种分子量大于5000克/摩尔的表面活性离子聚合物的水包油型乳液的发泡产生稳定的泡沫产品并非显而易见的,其中所述离子聚合物为包含离子单体(M1)和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物。如前面已经提到的,泡沫是例如通过向O/W乳液体系中引入(压力)液化抛射剂而得到的。当溶解于分散油相的抛射剂在发泡下蒸发时,形成泡沫(液包气型分散体)。溶解于分散油相的抛射剂的蒸发和扩张导致分散油相的

膨胀。已经令人惊奇地发现,形成于相界面处的聚合物凝胶结构能够经受膨胀应力,并且在根据本发明的泡沫制剂发泡时,制剂没有发生破坏并且形成适用于医药和化妆品产品的泡沫。后者是充分稳定的,以便例如适用于皮肤。

[0057] 特别地,已经令人惊奇地发现,包含至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物的水包油型乳液(其中所述离子聚合物为包含离子单体(M1)和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物)以及至少一种固体乳化剂,特别适合作为泡沫制剂的基础。由其制成的泡沫制剂与本领域已知的由 Pickering 乳液制成的泡沫制剂、以及上述仅聚合物稳定的泡沫制剂相比特别表现出改善的稳定性。

[0058] 因此,本发明涉及泡沫制剂,其包含基本上无乳化剂的水包油型乳液,包含油相和水相,该乳液包含至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含离子单体(M1)和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物。优选的是,根据本发明的泡沫制剂还包含至少一种固体乳化剂。

[0059] 此外,本发明涉及基本上无乳化剂的水包油型乳液用于制造泡沫制剂的用途,所述乳液包含油相和水相,该乳液包含至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含离子单体(M1)和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物。

[0060] 此外,本发明涉及至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物用于稳定包含基本上无乳化剂的水包油型乳液的泡沫制剂的用途,其中所述离子聚合物为包含离子单体(M1)和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物。

[0061] 此外,本发明涉及根据本发明的泡沫制剂作为活性剂的载体、作为护肤剂、作为皮肤清洁剂或防晒剂的用途。因此,泡沫制剂可用于制造化妆品、医疗产品或药物组合物。

[0062] 此外,本发明包括制造根据本发明的泡沫制剂的方法。该方法包括以下步骤:

[0063] a) 制备水包油型乳液,

[0064] b) 将所述乳液和抛射剂填充到加压容器中,

[0065] 或

[0066] c) 将所述乳液填充到容器中,该容器不是加压容器,并且该容器当分配所述乳液时产生泡沫。

附图说明

[0067] 图 1 描绘了根据尾链 - 环链 - 轨链模型的大分子界面膜的示意性结构。

[0068] 图 2 描绘了在 A-B- 嵌段共聚物(A)、A-B-A- 嵌段共聚物(B)和亲水性链段和极性较低的链段无规分布的共聚物(C)的情况下的共聚物乳化剂的示意性排布,其由亲水性和极性较低的链段的分布确定。

[0069] 发明的详细说明

[0070] 1. 定义

[0071] 根据本发明,泡沫制剂为明显适合泡沫形成的制剂,尤其是乳液。特别地,所述制剂可与(压力)液化抛射剂一起填充到加压容器中或可无抛射剂地填充到可在分配所述制剂 / 乳液时形成泡沫的非加压容器的其它容器中。例如,可使用泵式喷雾容器。

[0072] 根据本发明,基本上无乳化剂的乳液是含有少于 0.5 重量%,优选少于 0.3 重

量%，更优选少于 0.1 重量%，尤其优选小于 0.05 重量%的传统乳化剂的乳液。根据本发明，无乳化剂乳液是不含任何传统乳化剂的乳液。

[0073] 根据一个方面，根据本发明的传统乳化剂是阴离子、阳离子、两性和非离子表面活性剂。典型的阴离子表面活性剂是中和的、支化和 / 或非支化的、饱和或不饱和的、具有 10-40 个碳原子链长的脂肪酸。典型的阳离子乳化剂是铵化合物。典型的非离子乳化剂具有分子的亲水性部分，例如甘油、聚甘油、脱水山梨糖醇、糖类或聚氧乙二醇，各自通过酯键和 / 或醚键与分子的典型地由脂肪醇、脂肪酸或异脂肪酸构成的亲脂性部分键合。例如，具有 10-40 个碳原子和乙氧基化度为 5-100 的多乙氧基化的脂肪酸酯属于此类。此外，饱和和 / 或不饱和的、支化和 / 或非支化的具有 10-40 个碳原子链长的脂肪醇属于非离子乳化剂类。传统乳化剂经常组合使用。本说明书意义上的传统乳化剂具体说明于以下公开文献：Pflegetkosmetik, 第四版, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 151 ~ 159 页和 Fiedler Lexikon der Hilfsstoffe, 第五版, Editio Cantor Verlag, Aulendorf, 97 ~ 121 页。

[0074] 根据本发明的另一个方面，根据本发明的传统乳化剂均为在较高浓度下可形成胶束和 / 或其他液晶聚集体的分子量小于 5000 的两亲物质。

[0075] 根据本发明的又一个方面，传统的乳化剂均为表面活性物质，其存在于乳液中时既不是固体也不是聚合物，尤其是在传统的储存和应用温度如室温下。这意味着例如上述具有 10-40 个碳原子链长的脂肪醇满足传统乳化剂的定义，只要它们由于其配方 / 组成，不是作为固体，而是以液体结晶或溶解的形式存在于乳液中。相反，如果具有 10-40 个碳原子链长的脂肪醇以固体形式存在于乳液中，则它们不满足传统乳化剂的定义。

[0076] 根据本发明，固体乳化剂是既可被亲脂性液体湿润也可被亲水性液体湿润的颗粒状物质。固体乳化剂可能是无机或有机固体。此外，颗粒可以是未处理的或是涂覆的。颗粒尺寸优选在 1nm 和 200nm 之间，更优选在 5nm 和 100nm 之间。在有机固体乳化剂如结晶脂肪酸、结晶脂肪酸酯或结晶脂肪醇的情况下，颗粒尺寸优选在 1nm 和 1000nm 之间

[0077] 根据本发明，游离酸或游离酸官能团分别为具有酸功能的化合物或酸功能，其至少 98%，优选至少 99%，尤其优选 100%未被中和。

[0078] 根据本发明，完全中和的酸或完全中和的酸官能团分别为酸功能被中和的化合物或被中和的酸功能，其至少 98%，优选至少 99%，尤其优选 100%以其盐的形式存在。

[0079] 根据本发明，部分中和的酸或部分中和的酸官能团分别为酸功能被中和的化合物或被中和的酸功能，其至少 2%，优选至少 1%，至多 98%，优选至多 99%以其盐的形式存在，而未被中和的部分作为游离酸存在。

[0080] 根据本发明的“泡沫制剂的稳定”是指，由于乳化剂聚合物的存在，尤其是乳化剂聚合物和固体乳化剂的组合的存在，由泡沫制剂形成的泡沫的结构可以在泡沫塌陷之前保持较长时间，如至少 30 秒的时间，优选至少 1 分钟，尤其优选至少 2 分钟。

[0081] 根据本发明，用语“具有 2-9 个碳原子碳链的环状和线性的 N- 乙烯基酰胺”涉及 (i) 环中的碳原子数，在环酰胺的情况下（如，在 N- 乙烯基吡咯烷酮的情况下，碳原子数为 4）；和 (ii) 羧酸部分的链长，在线性酰胺的情况下（如，在 N- 乙烯基乙酰胺的情况下，碳原子数分别为 2）。

[0082] 2. 根据本发明的泡沫制剂的组成

[0083] 根据本发明的泡沫制剂基于基本上无乳化剂的水包油型乳液，包含油相和水相，其中该乳液包含至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物。

[0084] 所述至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物为包含离子单体 (M1) 和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物。以下，这种聚合物也称为乳化剂 - 共聚物。

[0085] 优选的是，所述水包油型乳液还包含至少一种固体乳化剂。

[0086] 在优选的实施方案中，所述乳液不含任何传统乳化剂。

[0087] 在另一实施方案中，根据本发明的泡沫制剂包含水包油型乳液，所述乳液包含油相和水相，其中所述乳液包含乳化剂体系，所述乳化剂体系基本由以下组分组成：

[0088] a) 至少一种固体乳化剂，和

[0089] b) 至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物，其中所述离子聚合物为包含离子单体 (M1) 和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物。

[0090] 用语“基本由 组成的乳化剂体系是指“乳化剂体系可能含有，如果适用，少量的传统乳化剂。然而，这时传统乳化剂的量必须足够低，使得包含所述乳化剂体系的乳液为根据本发明的“基本上无乳化剂的乳液”。在优选的实施方案中，乳化剂体系由所述至少一种固体乳化剂和所述至少一种乳化剂 - (共) 聚合物组成。除了乳化剂体系的乳化剂外，泡沫制剂所基于的水包油型乳液不含任何其他乳化剂。

[0091] 或者或此外，所述至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物可以描述为通过在油 / 水相界面形成凝胶结构来稳定乳液的聚合物。这种乳化剂聚合物可以是阴离子、阳离子或两性的。

[0092] 优选的是，在油 / 水相界面形成的凝胶结构以一层包围所述油相的凝胶滴的形式存在，其中所述凝胶滴优选是强烈水合的。这种凝胶结构的存在可以通过界面流变测定而证实。

[0093] 在另一实施方案中，通过在油 / 水相界面形成凝胶结构而使乳液稳定的表面活性离子聚合物额外地作为增稠剂，即，除了在油 / 水相界面形成凝胶结构之外，周围的水相的粘度也被提高。优选的是，与凝胶结构周围的水相相比，在油 / 水相界面的凝胶结构具有更高的粘度。

[0094] 优选的是，通过在油 / 水相界面形成凝胶结构而使乳液稳定的所述至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物为包含离子单体 (M1) 和至少一种其他单体作为单体单元的共聚物 (即，为乳化剂 - 共聚物)。

[0095] 所述至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物优选是水溶性或水溶胀性的，尤其优选是水溶胀性的。在本发明的上下文中，“水溶胀性的”是指与水接触时，聚合物发生伴随体积增加的水合。

[0096] 优选的是，所述乳液包含占乳液总重量 (不含抛射剂) 的约 0.01 至约 10 重量%、优选约 0.05 至约 8% 重量%、更优选约 0.1 至约 5 重量%、尤其优选约 0.2 至约 2 重量%、最优选约 0.2 至约 1 重量% 的所述至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物。

[0097] 乳化剂 - 共聚物：

[0098] 如上所述，根据本发明使用的乳化剂 - 共聚物含有离子单体 (M1) 和至少一种其他

单体作为单体单元。所述至少一种其他单体与所述离子单体 (M1) 不同。

[0099] 含有一种其他单体的乳化剂-共聚物是二元共聚物,在含有两种其他单体的情况下,它是三元共聚物,依次类推。根据本发明,二元共聚物、三元共聚物、四元共聚物等均包含在术语共聚物中。

[0100] 在本发明的上下文中,含有分子内交联的共聚物被称为交联共聚物或交联聚合物。

[0101] 优选的是,所述至少一种其他单体具有与所述离子单体 (M1) 不同的极性。术语“极性”应被理解为其在本技术领域中的通常含义。极性是指电荷分离的键,其由原子团中电荷的迁移造成,并导致原子团不再为电中性。电偶极矩是分子极性的一种度量。根据分子整体的偶极矩值(其为各偶极矩的矢量加和的结果),物质具有或强或弱的极性,并且从极强的极性到完全非极性有平稳的过渡。例如,如果所述其他单体为非离子单体,顾名思义,其比离子化合物低的极性,则所述其他单体具有与所述离子单体 (M1) 不同的极性。然而,具有不同极性的所述其他单体也可以是离子单体。如果后者包含除了其离子官能性之外的例如长的疏水性的脂肪酸链,则它可能会整体上具有比不含疏水部分的所述离子单体 (M1) 低的极性。

[0102] 所述至少一种其他单体优选选自由离子单体、非离子单体及其混合物构成的组。尤其优选的是,所述至少一种其他单体包括至少一种非离子单体。

[0103] 离子单体 (M1) :

[0104] 离子单体 (M1) 优选为阴离子、阳离子或两性的,尤其优选为阴离子的。

[0105] 优选的是,离子单体 (M1) 包含游离的、部分中和或完全中和的酸官能团。含游离酸官能团的单体应理解为离子单体,因为酸官能团可能在制造共聚物或在制造水包油乳液的过程中至少部分被中和。

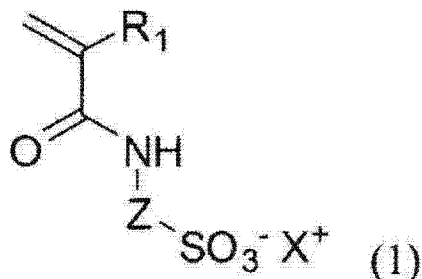
[0106] 酸官能团优选选自由磺酸基、羧酸基、磷酸基、膦酸基及其混合物构成的组。

[0107] 在优选的实施方案中,离子单体 (M1) 选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、丙烯酰胺基烷基磺酸及其混合物构成的组,它们均可以游离酸、部分或完全中和而成其盐、或酸酐的形式存在,在以其盐形式存在的情况下,优选碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或烷醇铵盐。在尤其优选的实施方案中,离子单体 (M1) 选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺基烷基磺酸构成的组。

[0108] 离子单体 (M1) 优选是丙烯酰胺基烷基磺酸,如 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸。尤其优选的是,丙烯酰胺基烷基磺酸被部分或完全中和而以碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或烷醇铵盐的形式存在,尤其优选以钠盐或铵盐的形式存在,最优选以铵盐的形式存在。

[0109] 尤其优选的是,丙烯酰胺基烷基磺酸具有通式 (1),

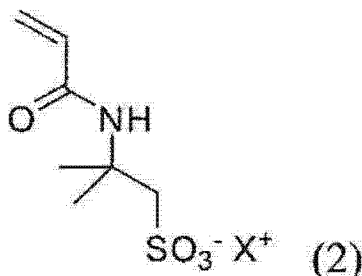
[0110]



[0111] 其中 R_1 选自由氢、甲基或乙基构成的组, Z 为 (C_1-C_8) -亚烷基, 其可未取代或被一个或多个 (C_1-C_4) -烷基取代, 并且 X^+ 选自由 H^+ 、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、烷醇铵离子或其混合物构成的组。优选的是, X^+ 选自由 H^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 或其混合物构成的组。

[0112] 在本发明尤其优选的实施方案中, 丙烯酰胺基烷基磺酸或离子单体 (M1) 为 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸 (AMPS, 2- 甲基 -2-[(1- 氧代 -2- 丙烯基) 氨基]-1- 丙磺酸, 其具有化学式 (2),

[0113]



[0114] 其可以游离酸 (X^+ 是 H^+) 的形式存在, 也可以被部分或完全中和而以其盐的形式存在 (丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐, X^+ 是除 H^+ 以外的阳离子, 如碱金属离子如 Na^+ 、碱土金属离子如 $(1/2)\text{Ca}^{2+}$ 、或铵离子如 NH_4^+)。优选的是, X^+ 选自由 H^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 或其混合物构成的组。尤其优选的是, 离子单体 (M1) 是丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠或丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸铵 (X^+ 分别是 Na^+ 和 NH_4^+)。

[0115] 在替代的实施方案中, 离子单体 (M1) 是丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸。其他单体:

[0116] 在一个实施方案中, 所述至少一种其他单体包括至少一种非离子单体, 优选选自由以下物质构成的组: 苯乙烯、氯苯乙烯、二 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ - 烷基氨基苯乙烯、氯乙烯、异戊二烯、乙烯醇、乙烯基甲基醚、 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ - 羧酸乙烯酯, 优选醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯; 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、巴豆酸酯; 尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和巴豆酸的线性和支链的 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ - 烷基酯; 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和巴豆酸的线性和支链的 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ - 羟烷基酯; 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和巴豆酸的乙氧基化的 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ - 烷基酯, 其具有 1 至 40 个氧化乙烯单元; 丙烯酰胺, 尤其是 N, N- 二 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ - 烷基丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 尤其是 N, N- 二 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ - 烷基甲基丙烯酰胺, 具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N- 乙烯基羧酰胺, 优选 N- 乙烯基吡咯烷酮; 及其混合物。

[0117] 所述至少一种其他单体可能还包括至少一种离子单体, 优选选自由以下物质构成的组: 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、丙烯酰胺基烷基磺酸, 它们均可以游离酸、部分或完全中和而成其盐、或酸酐的形式存在, 在以其盐形式存在的情况下, 优选碱金属盐、碱土金属盐或

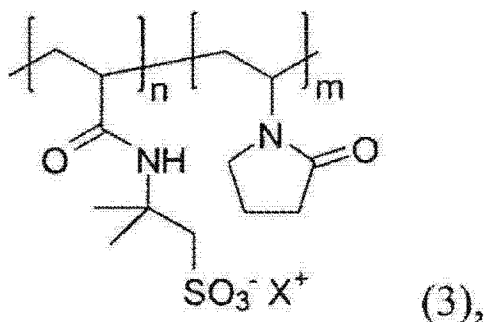
铵盐；及其混合物。在优选的实施方案中，所述至少一种其他单体包括丙烯酸，其被部分或完全中和而以其碱金属盐、碱土金属盐或铵盐的形式存在。尤其优选的是，所述至少一种其他单体包括丙烯酸钠。

[0118] 特别合适的乳化剂-共聚物为例如丙烯酸钠/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物，尤其是以可得自 Seppic 公司的牌号为 8885MP2 (Sepinov EG-P) 的产品的形式。另一特别合适的乳化剂-共聚物为丙烯酸钠/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐/二甲基丙烯酰胺交联聚合物，尤其是以可得自 Seppic 公司的牌号为 8732MP (Sepinov P88) 的产品的形式。又一特别合适的乳化剂-共聚物为丙烯酸羟乙酯/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物，尤其是以 Seppic 公司上市的商品名为 Sepinov™ EMT 10 的产品的形式。

[0119] 特别合适的乳化剂-共聚物为丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐/乙烯基吡咯烷酮共聚物，优选丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸铵/乙烯基吡咯烷酮共聚物，尤其是以销售的商品名为 **Aristoflex® AVC** 的产品的形式。

[0120] 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐/乙烯基吡咯烷酮共聚物优选具有通式 (3)

[0121]



[0122] 其中 X^+ 为 Na^+ 或 NH_4^+ ， n 和 m 为整数，它们相互独立地在 1 至 10000 之间变化。在这方面，聚合物优选为统计共聚物、嵌链段共聚物或接枝共聚物，特别优选统计共聚物。

[0123] 在其中离子单体 (M1) 为丙烯酸和/或甲基丙烯酸的替代的优选实施方案中，所述至少一种其他单体优选自由以下物质构成的组：具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N- 乙烯基羧酰胺、丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 烷基酯、甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 烷基酯、丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 羟烷基酯、甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 羟烷基酯、及其混合物。尤其是所述至少一种其他单体可以选自由以下物质构成的组：具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N- 乙烯基羧酰胺、丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_6) - 烷基酯、甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_6) - 烷基酯、及其混合物。

[0124] 在优选的实施方案中，所述离子单体 (M1) 为丙烯酸，并且所述至少一种其他单体为具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N- 乙烯基羧酰胺。

[0125] 这种共聚物及其制备和在美发产品中的用途描述于 WO 2006/044193A2。

[0126] 上述环状和线性的 N- 乙烯基羧酰胺优选自由以下物质构成的组：N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、N- 乙烯基乙酰胺、或 N- 乙烯基-N- 甲基乙酰胺。优选的是，所述具有 2 至 9 个碳原子的碳链的 N- 乙烯基羧酰胺为 N- 乙烯基吡咯烷酮。

[0127] 在这方面，特别合适的乳化剂-共聚物为例如丙烯酸/N- 乙烯基吡咯烷酮共聚物，尤其是以 UltraThix P-100 (INCI 名称：丙烯酸/VP 交联聚合物) 产品的形式。UltraThix P-100 是轻度交联的乙烯吡咯烷酮和丙烯酸的共聚物，并由 ISP 公司上市。

[0128] 在所述丙烯酸/N-乙基吡咯烷酮共聚物中,丙烯酸与N-乙基吡咯烷酮的重量比可优选在1:3至3:1的范围,更优选在1:2至2:1的范围,最优选是等于1:1。

[0129] 在另一实施方案中,所述离子单体(M1)为丙烯酸,并且所述至少一种其他单体选自一种或更多种丙烯酸或甲基丙烯酸的线性和支链的(C₁-C₆)-烷基酯,优选选自一种或更多种丙烯酸的线性和支链的(C₁-C₆)-烷基酯,优选选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、及其混合物中的一种或更多种。

[0130] 在这方面,特别合适的乳化剂-共聚物为例如丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的三元共聚物,尤其是以**Luvimer® 100 P**(INCI名称:丙烯酸酯共聚物)产品的形式。**Luvimer®**系列聚合物(如**Luvimer® 100 P**、**Luvimer® 36 D**和**Luvimer® 30 E**)由BASF AG上市。

[0131] 此外,申请人令人惊讶地发现,当根据本发明的泡沫制剂包含以下物质的组合时可以得到特别稳定和细孔的泡沫:

[0132] a) 丙烯酸与具有2至9个碳原子的碳链的环状和线性的N-乙基羧酰胺的共聚物,如丙烯酸/N-乙基吡咯烷酮共聚物;和

[0133] b) 甲基丙烯酸与一种或更多种丙烯酸的线性和支链的(C₁-C₆)-烷基酯的共聚物,如丙烯酸叔丁酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸三元共聚物。

[0134] 因此,在本发明的优选实施方案中,所述至少一种表面活性离子聚合物包括丙烯酸/N-乙基吡咯烷酮共聚物和/或丙烯酸叔丁酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸三元共聚物。

[0135] 根据本发明的另一方面,所述至少一种表面活性离子聚合物优选选自以下物质构成的组:丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐/乙基吡咯烷酮共聚物、丙烯酸钠/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐/二甲基丙烯酰胺交联聚合物、丙烯酸羟乙酯/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物、丙烯酸钠/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物、丙烯酸/N-乙基吡咯烷酮共聚物、丙烯酸叔丁酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸三元共聚物、及其混合物。

[0136] 优选的是,乳化剂-共聚物以预中和的形式使用,其中,它们优选为粉末形式。另外,乳化剂-共聚物可以在乳液的生产过程中被至少部分中和,例如通过调节含有乳化剂-共聚物的水相的pH。

[0137] 在本发明的特定实施方案中,所述离子单体(M1)与所述至少一种其他单体的重量比为99:1至1:99,优选95:5至5:95,尤其优选90:10至10:90。

[0138] 乳化剂-共聚物可以为例如统计共聚物、嵌链段共聚物或接枝共聚物、或其混合物,其中优选统计共聚物。

[0139] 在本发明的具体实施方案中,乳化剂-共聚物是交联的,其中交联的乳化剂-共聚物优选包含0.001至10重量%、尤其优选0.01至10重量%的交联剂。

[0140] 例如以下物质可以用作交联剂:二烯丙基氧基乙酸或其盐、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、亚甲基双(丙烯酰胺)、二烯丙基苯、二烯丙基脲、三烯丙基胺、1,1,2,2-四烯丙基氧基乙烷、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二丙二醇二烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、三乙二醇二烯丙基醚、或氢醒二烯丙基醚。其他合适的交联剂包括季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇三丙烯酸酯、或季戊四醇四丙烯酸酯。

[0141] 在本发明尤其优选的实施方案中,所述至少一种表面活性离子聚合物包括线性的丙烯酸/N-乙烯基吡咯烷酮共聚物,其采用 0.5 至 1.5 重量%、优选约 1 重量%的季戊四醇三烯丙基醚交联。

[0142] 固体乳化剂:

[0143] 在优选的实施方案中,乳液包含至少一种固体乳化剂,优选其含量大于 0.5 重量%,尤其优选大于 1 重量%。尤其是,乳液包含 0.5 至 7 重量%、优选 0.5 至 5 重量%、尤其优选 0.5 至 3 重量%的至少一种固体乳化剂。这些重量百分数均基于不含抛射剂的乳液总重量。

[0144] 如果乳液包含至少一种固体乳化剂,则在乳液中所述至少一种固体乳化剂与所述至少一种离子表面活性聚合物的重量比优选为 0.5 : 1 至 10 : 1,更优选为 1 : 1 至 8 : 1,特别为 2 : 1 至 8 : 1。

[0145] 合适的固体乳化剂是可被亲水和亲油液体润湿的颗粒状的有机或无机固体。合适的代表是例如二氧化钛尤其是包覆的二氧化钛(例如,可以牌号 **Eusolex® T-2000** 得自 Merck KGaA)、氧化锌(例如,可以牌号 Z-Cote Max 得自 BASF AG)、二氧化硅尤其是高度分散的二氧化硅、Fe₂O₃、veegum、膨润土和乙基纤维素。此外,可以使用氧化铝、碳酸钙、石炭、氧化镁、三硅酸镁、结晶脂肪酸、结晶脂肪酸酯、结晶脂肪醇、聚合物晶格(polymer lattice)如聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸酯、和聚合物似晶格(polymer-pseudolattice)。也可以使用上述固体乳化剂的混合物。优选的是,所述至少一种固体乳化剂选自结晶脂肪酸、结晶脂肪酸烷基酯、结晶脂肪醇或其混合物构成的组。

[0146] 例如,所述至少一种固体乳化剂包含结晶脂肪酸,优选链长为 10 至 40 个碳原子。结晶脂肪酸尤其是饱和脂肪酸,其优选选自肉豆蔻酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸和花生酸或其混合物构成的组。

[0147] 在一个尤其优选的实施方案中,所述至少一种固体乳化剂包含硬脂酸。硬脂酸例如可以商品名 Cutina FS 45 得自 Cognis 公司。

[0148] 此外,所述至少一种固体乳化剂包含结晶脂肪醇,优选链长为 10 至 40 个碳原子。结晶脂肪醇尤其是饱和脂肪醇,其优选选自肉豆蔻醇、鲸蜡醇、十七醇、硬脂醇、鲸蜡硬脂醇(cetylstearyl alcohol)、二十醇或其混合物构成的组。

[0149] 在一个尤其优选的实施方案中,所述至少一种固体乳化剂包含鲸蜡硬脂醇。鲸蜡硬脂醇例如可以商品名 Lanette 0 得自 Cognis 公司。

[0150] 此外,所述至少一种固体乳化剂包含结晶脂肪酸烷基酯,优选是棕榈酸十六酯。棕榈酸十六酯例如可以商品名 Cutina CP 得自 Cognis 公司。

[0151] 油相:

[0152] 可形成油相的合适组分可选自极性和非极性油类或其混合物。

[0153] 本发明的制剂的油相有利地选自磷脂如卵磷脂和脂肪酸甘油三酯,选自脂肪酸丙二醇酯或脂肪酸丁二醇酯,选自动物或植物来源的天然蜡,选自酯油,选自二烷基醚和碳酸二烷基酯,选自支链和非支链烃及蜡以及选自环状和线性硅油。

[0154] 在一个实施方案中,油相包含至少一种脂肪酸烷基酯如油酸癸酯(油酸癸酯)或异壬酸棕榈酯和/或至少一种脂肪醇如 2-辛基十二醇。此外,油相可以含有饱和脂肪烃如石蜡。

[0155] 油酸癸酯例如可以牌号 Cetiol V 得自 Cognis 公司。异壬酸棕榈酯例如可以牌号 Cetiol SN 得自 Cognis 公司。2-辛基十二醇例如可以牌号 Eutanol G 得自 Cognis 公司。

[0156] 在优选的实施方案中,油相包含至少一种甘油三酯。

[0157] 优选的是,所述至少一种甘油三酯包括辛酸 / 癸酸甘油三酯,其可以牌号 Miglyol 812 得自 Sasol 公司,以及其与其他油和蜡成分的混合物。

[0158] 此外,尤其优选的是甘油三酯,尤其是可以牌号 Miglyol 812 得自 Sasol 公司 / 可以牌号 Myritol 312 得自 Cognis 公司的辛酸 / 癸酸甘油三酯。

[0159] 根据本发明的乳液优选包含 5 至 50 重量%的油相,尤其优选 10 至 35 重量%、特别优选 12 至 25 重量%的油相。这些值均基于不含抛射剂的乳液总重量。

[0160] 水相:

[0161] 水相可以含有化妆品辅料,例如低级醇(如乙醇、异丙醇)、低级二醇或多元醇以及其醚(如丙二醇、甘油、丁二醇、己二醇和乙二醇)、泡沫稳定剂和增稠剂。

[0162] 合适的增稠剂是部分可溶于水或至少可分散于水并形成水性凝胶体系或粘性溶液的聚合物增稠剂。它们或者与水分子结合(水化)或者在另一方面在其能降低水的运动性的缠结的分子内部包含或包封水,从而增加水的粘度。合适的聚合物有:

[0163] - 改性的天然材料,例如纤维素醚(如羟丙基纤维素醚、羟乙基纤维素醚和羟丙基甲基纤维素醚);

[0164] - 天然化合物,例如黄原胶、琼脂、角叉菜胶、多糖、淀粉、糊精、明胶、酪蛋白;

[0165] - 合成化合物,例如乙烯基聚合物、聚醚、聚亚胺、聚酰胺和聚丙烯酸衍生物;和

[0166] - 无机化合物,例如聚硅酸和粘土矿物。

[0167] 优选的是,乳液包含至少一种增稠剂,其选自由羟丙基甲基纤维素、黄原胶、聚丙烯酸钠及其混合物构成的组。

[0168] 根据本发明的优选的羟丙基甲基纤维素是 Metolose 90SH 100。羟丙基甲基纤维素在药典中的通用术语为羟丙甲纤维素(hypromellose)。

[0169] 黄原胶例如可以牌号 **Keltrol® CG** 得自 Kelco 公司。聚丙烯酸钠例如可以牌号 Cosmedia SP 得自 Cognis 公司。

[0170] 根据本发明的乳液优选包含 0.2 至 1.5 重量%的增稠剂(基于增稠剂的干重和不含抛射剂的乳液总重量)。尤其优选的是 0.2 至 0.8 重量%的增稠剂。在进一步优选的实施方案中,根据本发明的乳液不含聚丙烯酸盐(均聚物)作为增稠剂。

[0171] 活性剂:

[0172] 可任选包含的活性剂可以选自能用于皮肤表面的所有活性剂及其混合物。活性剂能够起到化妆品或药物的作用。由此获得化妆品或皮肤用药(用作医药品或药物组合物)的泡沫制剂。此外,该制剂可以用于保护皮肤免受环境影响。活性剂可以完全源自植物或者可以是合成的。活性剂可以与其他类成分,例如油成分、增稠剂或固体乳化剂重叠。例如,一些油成分也可以起到活性剂的作用,如具有多不饱和脂肪酸的油或固体乳化剂,如可以用作紫外线过滤剂的微粒二氧化钛。根据它们的性质,这些物质可以归入不同的类别。

[0173] 本发明的制剂的活性剂有利地选自具有保湿和阻挡增强性质的物质例如 Hydroviton(NMF 的模仿物)、吡咯烷酮羧酸及其盐、乳酸及其盐、甘油、山梨糖醇、丙二醇和脲,蛋白质和蛋白质水解物类物质例如胶原、弹性蛋白以及丝蛋白,葡萄糖氨基葡萄糖类物

质例如透明质酸,碳水化合物类物质例如其组成相当于人皮下碳水化合物混合物的汎维他(Pentavitin),和脂质和脂质前体类物质例如神经酰胺。在本发明中更有利的活性剂还可以选自维生素例如泛醇、烟酸、 α -生育酚及其酯、维生素 A 以及维生素 C。此外,可以用选自抗氧化剂例如没食子酸酯(galate)和多酚的活性剂。脲、透明质酸和汎维他是优选的物质。

[0174] 更优选将具有皮肤舒缓和再生作用的物质作为活性剂,例如泛醇、甜没药萜醇和植物甾醇。

[0175] 在优选的实施方案中,根据本发明的泡沫制剂中含有脲。在进一步优选的实施方案中,根据本发明的泡沫制剂不含 α -或 β -羟基羧酸或其盐,尤其是不含 C_1 - C_{25} - α -或 C_1 - C_{25} - β -羟基羧酸或其盐。

[0176] 本发明中有利的活性剂也可以是植物和植物提取物。例如,海藻、芦荟、山金车、胡须地衣、聚合草、白桦、荨麻、金盏花、橡木、常春藤,金缕梅,散沫花,蛇麻子、甘菊、假叶树、薄荷、万寿菊、迷迭香、鼠尾草、绿茶、茶树、马尾草、百里香和胡桃以及其提取物。

[0177] 本发明的制剂还可以包含合成或天然来源的抗真菌剂和抗菌剂/消毒剂作为活性剂。

[0178] 其他活性剂是糖皮质激素、抗生素、止痛剂、抗炎剂、抗风湿剂、抗过敏剂、抗寄生物剂、止痒剂、抗牛皮癣剂、类视黄醇、局部麻醉剂、静脉治疗剂、角质分解剂、充血物质、冠状动脉治疗剂(硝酸盐/硝基化合物)、抗病毒药物、细胞抑制剂、激素、促进创面愈合的药剂例如生长因子、酶制剂和杀虫剂。

[0179] 乳液的其他组分:

[0180] 此外,所述制剂还可任选地包含着色剂、珠光颜料、香精/香料、防晒过滤物质、防腐剂、络合物形成剂、抗氧化剂和驱避剂以及 pH-值调节剂。然而,在优选的实施方案中,根据本发明的制剂不含可能引起皮肤刺激的组分,特别是不含香精、香料、着色剂和常规乳化剂。

[0181] 除上面已描述的组分外,根据本发明的泡沫制剂还可如本领域中常见的那样包含其他天然脂肪如牛油树脂、中性油、橄榄油、角鲨烷、神经酰胺和保温物质。

[0182] 应当这样理解上面所列的乳液的各个组分,即举例的单个组分可以根据其不同性质归入不同的类别。

[0183] 抛射剂:

[0184] 合适的抛射剂是例如 N_2O 、丙烷、丁烷和异丁烷。完成的泡沫制剂含有 1 至 20 重量%、2 至 18 重量%或 5 至 15 重量%、优选约 10 重量%的抛射剂。(压力)液化抛射剂用于在乳液中填充抛射剂。

[0185] 3. 制造方法

[0186] 根据本发明的泡沫制剂通过提供水包油型乳液及向合适的容器优选加压容器中填充所述乳液和任选地抛射剂来制备。作为抛射剂和加压容器的替代方案,也可将聚合物稳定的乳液填充进不同的即便没有抛射剂时也适于以泡沫形式分配乳液的容器中。这样的体系是本领域技术人员熟知的。

[0187] 特别地,乳液的制造方法包括以下步骤:

[0188] (1) 提供液态油相,

[0189] (2) 提供水相,所述水相含有至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

[0190] - 离子单体 (M1),和

[0191] - 至少一种其他单体,

[0192] (3) 将所述水相和所述油相混合并匀化。

[0193] 在优选的实施方案中,步骤 (1) 的所述液态油相以澄清的熔体的形式提供,优选通过加热至 60 至 90°C 的温度,尤其优选 60 至 80°C 的温度,最优选约 70°C 的温度,并且可选地随后冷却到在步骤 (3) 中使用的温度。

[0194] 优选的是,在步骤 (3) 中所述将所述水相和所述油相混合并匀化在 25 至 60°C、优选 30 至 50°C、尤其优选 35 至 45°C、最优选约 40°C 的温度下进行。

[0195] 如果所述聚合物稳定的乳液包含至少一种固体乳化剂,则在步骤 (1) 中提供的所述液态油相优选包含至少一种固体乳化剂。

[0196] 如果所述聚合物稳定的乳液包含至少一种增稠剂,则在步骤 (1) 中提供的所述油相优选包含至少一种增稠剂,和 / 或在步骤 (2) 中提供的所述水相优选包含至少一种增稠剂,和 / 或所述方法优选还包括以下步骤:

[0197] (4) 提供水性增稠剂溶液,

[0198] (5) 将所述增稠剂溶液与步骤 (3) 中获得的乳液混合。

[0199] 根据本发明的另一实施方案,生产聚合物稳定的乳液的方法包括以下步骤:

[0200] (1) 提供液态油相,

[0201] (2) 提供水相,

[0202] (3) 将所述水相和所述油相混合并匀化以获得乳液,

[0203] (4) 提供另一水相,其含有至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

[0204] - 离子单体 (M1),和

[0205] - 至少一种其他单体,

[0206] (5) 将所述另一水相与步骤 (3) 中获得的乳液混合。

[0207] 在优选的实施方案中,步骤 (1) 的所述液态油相以澄清的熔体的形式提供,优选通过加热至 60 至 90°C 的温度,尤其优选 60 至 80°C 的温度,最优选约 70°C 的温度,并且可选地随后冷却到在步骤 (3) 中使用的温度。

[0208] 优选的是,在步骤 (3) 中所述将所述水相和所述油相混合并匀化在 25 至 60°C、优选 30 至 50°C、尤其优选 35 至 45°C、最优选约 40°C 的温度下进行。

[0209] 在优选的实施方案中,在步骤 (5) 中将所述另一水相与乳液混合在 10 至 30°C、优选 15 至 25°C 的温度下、尤其优选室温下进行。

[0210] 如果所述聚合物稳定的乳液包含至少一种固体乳化剂,则在步骤 (1) 中提供的所述液态油相优选包含至少一种固体乳化剂。

[0211] 如果所述聚合物稳定的乳液包含至少一种增稠剂,则在步骤 (1) 中提供的所述油相优选包含至少一种增稠剂,和 / 或在步骤 (2) 中提供的所述水相优选包含至少一种增稠剂,和 / 或在步骤 (4) 中提供的所述另一水相优选包含至少一种增稠剂,和 / 或所述方法优选还包括以下步骤:

[0212] (6) 提供水性增稠剂溶液,

[0213] (7) 将所述增稠剂溶液与步骤 (5) 中获得的乳液混合。

[0214] 如果在任何上述方法中,所述至少一种表面活性离子聚合物不是以预中和的形式使用或如果另有必要,优选在将含有所述至少一种表面活性离子聚合物的水相加入油相或所获得的乳液之前,适当地调节该水相的 pH 值。pH 调节确保所述至少一种表面活性离子聚合物至少被部分中和。例如,可以将 pH 值调节到 6-7。为此,可以使用任何合适的碱,如氢氧化钠、三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙基氨基丙胺、2-氨基-2-甲基丙-1-醇、或氨丁三醇(2-氨基-2-羟甲基丙-1,3-二醇)。特别优选氨丁三醇。

[0215] 本领域技术人员理解,上述制造方法的组合也可用于生产根据本发明的聚合物稳定的乳液。

[0216] 对于泡沫制剂的制造,根据上述方法制造的乳液优选填充占泡沫制剂重量的 1 至 20 重量%、优选 2 至 18 重量%、更优选 5 至 15 重量%、尤其优选约 10 重量%的抛射剂。优选的是,抛射剂为加压液化抛射剂。

[0217] 4. 应用

[0218] 根据本发明的泡沫制剂可以用于所有化妆品和皮肤用药(作为医疗产品或药物组合物)的用途。例如,该泡沫制剂可以用作皮肤护理剂或皮肤清洁剂。此外,它们可以用作活性剂的载体以及可以用在医疗性皮肤用药领域。特别地,该制剂可以用作防晒剂。许多固体乳化剂例如二氧化钛是有效的 UVA 和 UVB 滤光剂。

[0219] 5. 优选的实施方案

[0220] 本发明特别涉及以下的优选实施方案:

[0221] 1. 一种泡沫制剂,包含基本上无乳化剂的水包油型乳液,包含油相和水相,该乳液包含

[0222] 至少一种分子量大于 5000 克/摩尔的表面活性离子聚合物,其通过在油/水相界面处形成凝胶结构来稳定所述乳液。

[0223] 2. 一种泡沫制剂,包含基本上无乳化剂的水包油型乳液,包含油相和水相,其中所述乳液包含:

[0224] a) 至少一种固体乳化剂,和

[0225] b) 至少一种分子量大于 5000 克/摩尔的表面活性离子聚合物,其通过在油/水相界面处形成凝胶结构来稳定所述乳液。

[0226] 3. 一种泡沫制剂,包含水包油型乳液,包含油相和水相,其中所述乳液包含乳化剂体系,该乳化剂体系基本由以下物质构成:

[0227] a) 至少一种固体乳化剂,和

[0228] b) 至少一种分子量大于 5000 克/摩尔的表面活性离子聚合物,其通过在油/水相界面处形成凝胶结构来稳定所述乳液。

[0229] 4. 根据实施方案 1 至 3 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述离子聚合物为阴离子、阳离子或两性的,优选为阴离子的。

[0230] 5. 根据实施方案 1 至 4 中任一项所述的泡沫制剂,其中在所述油/水相界面处的所述凝胶结构以一层包围所述油相的凝胶滴的形式存在。

[0231] 6. 根据实施方案 5 所述的泡沫制剂,其中所述凝胶滴是强烈水合的。

[0232] 7. 根据实施方案 1 至 6 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物还发挥增稠剂作用。

[0233] 8. 根据实施方案 1 至 7 中任一项所述的泡沫制剂,其中在所述油 / 水相界面处的所述凝胶结构与所述凝胶结构周围的水相相比具有更高的粘度。

[0234] 9. 根据实施方案 1 至 8 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

[0235] - 离子单体 (M1),和

[0236] - 至少一种其他单体。

[0237] 10. 一种泡沫制剂,包含基本上无乳化剂的水包油型乳液,包含油相和水相,该乳液包含

[0238] 至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

[0239] - 离子单体 (M1),和

[0240] - 至少一种其他单体。

[0241] 11. 一种泡沫制剂,包含基本上无乳化剂的水包油型乳液,包含油相和水相,其中所述乳液包含:

[0242] a) 至少一种固体乳化剂,和

[0243] b) 至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

[0244] - 离子单体 (M1),和

[0245] - 至少一种其他单体。

[0246] 12. 一种泡沫制剂,包含水包油型乳液,包含油相和水相,其中所述乳液包含乳化剂体系,该乳化剂体系基本由以下物质构成:

[0247] a) 至少一种固体乳化剂,和

[0248] b) 至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

[0249] - 离子单体 (M1),和

[0250] - 至少一种其他单体。

[0251] 13. 根据实施方案 1 至 12 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述乳液含有小于 0.5 重量%、优选小于 0.3 重量%、更优选小于 0.1 重量%的传统乳化剂。

[0252] 14. 根据实施方案 1 至 13 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述乳液不含任何传统乳化剂。

[0253] 15. 根据实施方案 1 至 14 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物是水溶性或水溶胀性的,优选是水溶胀性的。

[0254] 16. 根据实施方案 1 至 15 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述乳液含有占所述乳液总重量(不含抛射剂)的约 0.01 至约 10 重量%、优选约 0.05 至约 8%重量、更优选约 0.1 至约 5 重量%、尤其优选约 0.2 至约 2 重量%、最优选约 0.2 至约 1 重量%的所述至少一种表面活性离子聚合物。

[0255] 17. 根据实施方案 9 至 16 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种其他单体

具有与上述离子单体 (M1) 不同的极性。

[0256] 18. 根据实施方案 9 至 17 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种其他单体选自自由离子单体、非离子单体及其混合物构成的组。

[0257] 19. 根据实施方案 9 至 18 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种其他单体包括至少一种非离子单体。

[0258] 20. 根据实施方案 9 至 19 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述离子单体 (M1) 为阴离子、阳离子或两性的,优选为阴离子的。

[0259] 21. 根据实施方案 9 至 20 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述离子单体 (M1) 包含游离的、部分中和或完全中和的酸官能团。

[0260] 22. 根据实施方案 21 所述的泡沫制剂,其中所述酸官能团选自自由磺酸基、羧酸基、磷酸基、膦酸基及其混合物构成的组。

[0261] 23. 根据实施方案 9 至 22 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述离子单体 (M1) 选自自由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、丙烯酰胺基烷基磺酸及其混合物构成的组,它们均可以游离酸、部分或完全中和而成的盐、或酸酐的形式存在,在以其盐形式存在的情况下,优选碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或烷醇铵盐;优选所述离子单体 (M1) 选自自由丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺基烷基磺酸构成的组。

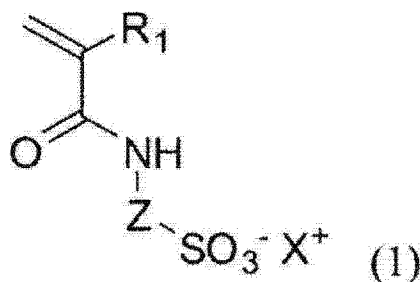
[0262] 24. 根据实施方案 9 至 23 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述离子单体 (M1) 是以游离酸、部分或完全中和而成其盐的形式存在的丙烯酰胺基烷基磺酸。

[0263] 25. 根据实施方案 24 所述的泡沫制剂,其中所述丙烯酰胺基烷基磺酸被部分或完全中和而以碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或烷醇铵盐的形式存在,优选以钠盐或铵盐的形式存在,尤其优选以铵盐的形式存在。

[0264] 26. 根据实施方案 24 或 25 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述丙烯酰胺基烷基磺酸为 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸。

[0265] 27. 根据实施方案 9 至 25 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述离子单体 (M1) 是具有通式 (1) 的丙烯酰胺基烷基磺酸,

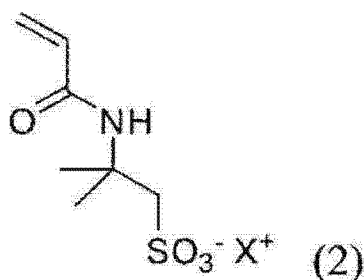
[0266]



[0267] 其中 R₁ 选自自由氢、甲基或乙基构成的组, Z 为 (C₁-C₈)- 亚烷基,其可未取代或被一个或多个 (C₁-C₄)- 烷基取代,并且 X⁺ 选自自由 H⁺、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、烷醇铵离子或其混合物构成的组,优选选自自由 H⁺、Na⁺、NH₄⁺ 或其混合物构成的组。

[0268] 28. 根据实施方案 9 至 25 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述离子单体 (M1) 是具有通式 (2) 的 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸,

[0269]



[0270] 其中 X^+ 选自由 H^+ 、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、烷醇铵离子或其混合物构成的组, 优选选自由 H^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 或其混合物构成的组。

[0271] 29. 根据实施方案 9 至 28 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述离子单体 (M1) 是丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠或丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸铵。

[0272] 30. 根据实施方案 9 至 29 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种其他单体包括至少一种非离子单体, 所述至少一种非离子单体选自由以下物质构成的组: 苯乙烯、氯苯乙烯、二 (C_1-C_{30}) -烷基氨基苯乙烯、氯乙烯、异戊二烯、乙烯醇、乙烯基甲基醚、 (C_1-C_{30}) -羧酸乙烯酯, 优选醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯; 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、巴豆酸酯; 尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和巴豆酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) -烷基酯; 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和巴豆酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) -羟烷基酯; 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和巴豆酸的乙氧基化的 (C_1-C_{30}) -烷基酯, 其具有 1 至 40 个氧化乙烯单元; 丙烯酰胺, 尤其是 N,N -二 (C_1-C_{30}) -烷基丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 尤其是 N,N -二 (C_1-C_{30}) -烷基甲基丙烯酰胺, 具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N -乙烯基羧酰胺, 优选 N -乙烯基吡咯烷酮; 及其混合物。

[0273] 31. 根据实施方案 9 至 30 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种其他单体包括至少一种非离子单体, 所述至少一种非离子单体选自由以下物质构成的组: 丙烯酸或甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) -烷基酯; 丙烯酸或甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) -羟烷基酯; 丙烯酸或甲基丙烯酸的乙氧基化的 (C_1-C_{30}) -烷基酯, 其具有 1 至 40 个氧化乙烯单元; N,N -二 (C_1-C_{30}) -烷基丙烯酰胺, N,N -二 (C_1-C_{30}) -烷基甲基丙烯酰胺, 具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N -乙烯基羧酰胺, 优选 N -乙烯基吡咯烷酮; 及其混合物。

[0274] 32. 根据实施方案 9 至 31 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种其他单体包括至少一种非离子单体, 所述至少一种非离子单体选自由以下物质构成的组: 丙烯酸或甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_6) -羟烷基酯, 优选丙烯酸羟乙酯; 丙烯酸或甲基丙烯酸的乙氧基化的 (C_1-C_{30}) -烷基酯, 其具有 1 至 40 个氧化乙烯单元; 优选山嵛醇聚醚-25-甲基丙烯酸酯; N,N -二 (C_1-C_6) -烷基丙烯酰胺, 优选 N,N -二甲基丙烯酰胺, 具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N -乙烯基羧酰胺, 优选 N -乙烯基吡咯烷酮; 及其混合物。

[0275] 33. 根据实施方案 9 至 32 中任一项所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种其他单体包括至少一种离子单体, 所述至少一种离子单体选自由以下物质构成的组: 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、丙烯酰胺基烷基磺酸, 它们均可以游离酸、部分或完全中和而成其盐、或酸酐的形式存在, 在以其盐形式存在的情况下, 优选碱金属盐、碱土金属盐或铵盐; 及其混合物。

[0276] 34. 根据实施方案 33 所述的泡沫制剂, 其中所述至少一种其他单体包括丙烯酸,

该丙烯酸被部分或完全中和而以其碱金属盐、碱土金属盐或铵盐的形式存在。

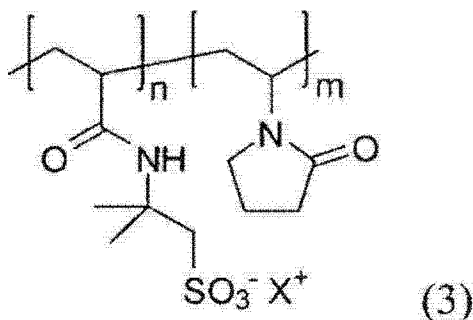
[0277] 35. 根据实施方案 33 或 34 所述的泡沫制剂,其中所述至少一种其他单体包括丙烯酸钠。

[0278] 36. 根据实施方案 1 至 35 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物选自由以下物质构成的组:丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐/乙烯基吡咯烷酮共聚物、丙烯酸钠/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐/二甲基丙烯酰胺交联聚合物、丙烯酸羟乙酯/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物、丙烯酸钠/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物、及其混合物。

[0279] 37. 根据实施方案 1 至 36 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物为丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐/乙烯基吡咯烷酮共聚物,尤其优选丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠/乙烯基吡咯烷酮共聚物。

[0280] 38. 根据实施方案 1 至 37 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物为具有通式 (3) 的丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐/乙烯基吡咯烷酮共聚物,

[0281]



[0282] 其中 X^+ 为 Na^+ 或 NH_4^+ , 优选 NH_4^+ , 并且 n 和 m 为整数,它们相互独立地在 1 至 10000 之间变化。

[0283] 39. 根据实施方案 1 至 36 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物为丙烯酸钠/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐/二甲基丙烯酰胺交联聚合物。

[0284] 40. 根据实施方案 1 至 36 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物为丙烯酸羟乙酯/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物。

[0285] 41. 根据实施方案 1 至 36 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物为丙烯酸钠/丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物。

[0286] 42. 根据实施方案 1 至 23 和 30 至 33 中任一项所述的泡沫制剂,其中

[0287] - 所述离子单体 (M1) 为丙烯酸和/或甲基丙烯酸,并且

[0288] - 所述至少一种其他单体选自由以下物质构成的组:具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N- 乙烯基羧酰胺、丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 烷基酯、甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 烷基酯、丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 羟烷基酯、甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_{30}) - 羟烷基酯、及其混合物。

[0289] 43. 根据实施方案 42 所述的泡沫制剂,其中所述至少一种其他单体选自由以下物质构成的组:具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N- 乙烯基羧酰胺、丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_6) - 烷基酯、甲基丙烯酸的线性和支链的 (C_1-C_6) - 烷基酯、及其混合物。

[0290] 44. 根据实施方案 42 或 43 所述的泡沫制剂,其中所述离子单体 (M1) 为丙烯酸并

- 且所述至少一种其他单体为具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N- 乙烯基羧酰胺。
- [0291] 45. 根据实施方案 42 至 44 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述环状和线性的 N- 乙烯基羧酰胺为 N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、N- 乙烯基乙酰胺、或 N- 乙烯基 -N- 甲基乙酰胺,优选为 N- 乙烯基吡咯烷酮。
- [0292] 46. 根据实施方案 42 或 43 所述的泡沫制剂,其中所述离子单体 (M1) 为甲基丙烯酸并且所述至少一种其他单体选自一种或更多种丙烯酸的线性和支链的 (C₁-C₆)- 烷基酯,优选选自一种或更多种丙烯酸的线性和支链的 (C₁-C₆)- 烷基酯,更优选选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、及其混合物中的一种或更多种。
- [0293] 47. 根据实施方案 1 至 23 和 42 至 46 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物包括以下物质的组合:
- [0294] a) 丙烯酸与具有 2 至 9 个碳原子的碳链的环状和线性的 N- 乙烯基羧酰胺的共聚物,和
- [0295] b) 甲基丙烯酸与一种或更多种丙烯酸的线性和支链的 (C₁-C₆)- 烷基酯的共聚物。
- [0296] 48. 根据实施方案 1 至 23 和 42 至 47 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物包括丙烯酸 /N- 乙烯基吡咯烷酮共聚物和 / 或丙烯酸叔丁酯 / 丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸三元共聚物。
- [0297] 49. 根据实施方案 1 至 48 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种表面活性离子聚合物选自由以下物质构成的组: 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐 / 乙烯基吡咯烷酮共聚物、丙烯酸钠 / 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸盐 / 二甲基丙烯酰胺交联聚合物、丙烯酸羟乙酯 / 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物、丙烯酸钠 / 丙烯酰基二甲基氨基乙磺酸钠共聚物、丙烯酸 /N- 乙烯基吡咯烷酮共聚物、丙烯酸叔丁酯 / 丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸三元共聚物、及其混合物。
- [0298] 50. 根据实施方案 9 至 49 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述共聚物以预中和的形式、优选以预中和的粉末形式使用。
- [0299] 51. 根据实施方案 9 至 50 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述离子单体 (M1) 与所述至少一种其他单体的重量比为 99 : 1 至 1 : 99, 优选 95 : 5 至 5 : 95, 尤其优选 90 : 10 至 10 : 90。
- [0300] 52. 根据实施方案 9 至 51 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述共聚物是交联的。
- [0301] 53. 根据实施方案 52 所述的泡沫制剂,其中所述共聚物包含 0.001 到 10 重量%、优选 0.01 至 10 重量%的交联剂。
- [0302] 54. 根据实施方案 52 或 53 所述的泡沫制剂,其中所述交联剂选自由以下物质构成的组: 二烯丙基氧基乙酸或其盐、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、亚甲基双(丙烯酰胺)、二烯丙基苯、二烯丙基脲、三烯丙基胺、1,1,2,2- 四烯丙基氧基乙烷、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二丙二醇二烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、三乙二醇二烯丙基醚、或氢醌二烯丙基醚、或其混合物。
- [0303] 55. 根据实施方案 9 至 54 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述共聚物是统计共聚物、嵌链段共聚物或接枝共聚物,优选统计共聚物。

[0304] 56. 根据实施方案 2 至 9 和 11 至 55 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述乳液包含大于 0.5 重量%、优选大于 1 重量%的所述至少一种固体乳化剂,基于不含抛射剂的乳液总重量。

[0305] 57. 根据实施方案 2 至 9 和 11 至 56 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述乳液包含 0.5 至 7 重量%、优选 0.5 至 5 重量%、尤其优选 0.5 至 3 重量%的所述至少一种固体乳化剂,基于不含抛射剂的乳液总重量。

[0306] 58. 根据实施方案 2 至 9 和 11 至 57 中任一项所述的泡沫制剂,其中在所述乳液中所述至少一种固体乳化剂与所述至少一种离子表面活性聚合物的重量比为 0.5 : 1 至 10 : 1,优选 1 : 1 至 8 : 1,最优选 2 : 1 至 8 : 1。

[0307] 59. 根据实施方案 2 至 9 和 11 至 58 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述乳液包含至少一种颗粒状的固体乳化剂,该固体乳化剂选自自由以下物质构成的组:二氧化钛、二氧化硅、 Fe_2O_3 、氧化锌、veegum、膨润土和乙基纤维素、氧化铝、碳酸钙、石炭、氧化镁、三硅酸镁、结晶脂肪酸、结晶脂肪酸酯、结晶脂肪醇、聚合物晶格如聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸酯、和聚合物似晶格、或其混合物。

[0308] 60. 根据实施方案 59 所述的泡沫制剂,其中所述乳液包含至少一种固体乳化剂,该固体乳化剂选自自由以下物质构成的组:结晶脂肪酸、结晶脂肪酸烷基酯、结晶脂肪醇、或其混合物。

[0309] 61. 根据实施方案 59 或 60 所述的泡沫制剂,其中所述至少一种固体乳化剂包含结晶脂肪酸,优选链长为 10 至 40 个碳原子。

[0310] 62. 根据实施方案 59 至 61 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述结晶脂肪酸是饱和脂肪酸,优选选自自由肉豆蔻酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸和花生酸或其混合物构成的组,尤其优选硬脂酸。

[0311] 63. 根据实施方案 59 至 62 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种固体乳化剂包含结晶脂肪醇,优选链长为 10 至 40 个碳原子。

[0312] 64. 根据实施方案 59 至 63 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述结晶脂肪醇是饱和脂肪醇,优选选自自由肉豆蔻醇、鲸蜡醇、十七醇、硬脂醇、鲸蜡硬脂醇、二十醇或其混合物构成的组,尤其优选鲸蜡硬脂醇。

[0313] 65. 根据实施方案 59 至 64 中任一项所述的泡沫制剂,其中所述至少一种固体乳化剂包含结晶脂肪酸烷基酯,优选棕榈酸十六酯。

[0314] 66. 根据以上任一实施方案所述的泡沫制剂,其中所述油相包含至少一种甘油三酯。

[0315] 67. 根据实施方案 66 所述的泡沫制剂,其中所述甘油三酯包括辛酸 / 癸酸甘油三酯。

[0316] 68. 根据以上任一实施方案所述的泡沫制剂,其中所述油相包含至少一种脂肪酸烷基酯和 / 或脂肪醇,优选选自自由油酸癸酯、异壬酸棕榈酯和 2-辛基十二醇及其混合物构成的组。

[0317] 69. 根据以上任一实施方案所述的泡沫制剂,其中所述乳液包含至少一种增稠剂。

[0318] 70. 根据以上任一实施方案所述的泡沫制剂,其中所述乳液包含 0.2 至 1.5 重量%的增稠剂,优选 0.2 至 0.8 重量%的增稠剂,基于增稠剂的干重和不含抛射剂的乳液总重

量。

[0319] 71. 根据实施方案 69 或 70 所述的泡沫制剂,其中所述增稠剂选自由黄原胶、聚丙烯酸钠、羟丙基甲基纤维素及其混合物构成的组。

[0320] 72. 根据以上任一实施方案所述的泡沫制剂,其中所述乳液包含至少一种活性剂。

[0321] 73. 根据实施方案 72 所述的泡沫制剂,其中所述活性剂选自由以下物质构成的组:Hydroviton、吡咯烷酮羧酸及其盐、乳酸及其盐、甘油、山梨糖醇、丙二醇、脲、胶原、弹性蛋白、丝蛋白、透明质酸、汎维他、神经酰胺、泛醇、烟酸、 α -生育酚及其酯、维生素 A、维生素 C、没食子酸酯、多酚、泛醇、甜没药萜醇、植物甾醇、糖皮质激素、抗生素、止痛剂、抗炎剂、抗风湿剂、抗过敏剂、抗寄生物剂、止痒剂、抗牛皮癣剂、类视黄醇、局部麻醉剂、静脉治疗剂、角质分解剂、充血化合物、冠状动脉治疗剂(硝酸盐/硝基化合物)、抗病毒药物、细胞抑制剂、激素、促进创面愈合的药剂、生长因子、酶制剂、杀虫剂和植物材料,如海藻、芦荟、山金车、胡须地衣、聚合草、白桦、荨麻、金盏花、橡木、常春藤,金缕梅,散沫花,蛇麻子、甘菊、假叶树、薄荷、万寿菊、迷迭香、鼠尾草、绿茶、茶树、马尾草、百里香和胡桃的植物提取物或其混合物。

[0322] 74. 根据以上任一实施方案所述的泡沫制剂,其中所述泡沫制剂为泡沫膏。

[0323] 75. 根据以上任一实施方案所述的泡沫制剂,其中所述泡沫制剂包含抛射剂,优选加压液化抛射剂。

[0324] 76. 根据实施方案 75 所述的泡沫制剂,其中所述抛射剂自由 N20、丙烷、丁烷和异丁烷及其混合物构成的组。

[0325] 77. 根据以上任一实施方案所述的泡沫制剂,其中所述泡沫制剂包含 1 至 20 重量%、优选 2 至 18 重量%、更优选 5 至 15 重量%的抛射剂。

[0326] 78. 根据以上任一实施方案所述的泡沫制剂,其中所述泡沫制剂存在于加压容器中。

[0327] 79. 一种基本上无乳化剂的水包油型乳液用于制备泡沫制剂的用途,该乳液包含油相和水相,并且该乳液包含至少一种分子量大于 5000 克/摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

[0328] - 离子单体 (M1), 和

[0329] - 至少一种其他单体。

[0330] 80. 根据实施方案 79 所述的用途,用于制备根据实施方案 1 至 70 中任一项所述的泡沫制剂。

[0331] 81. 根据实施方案 79 或 80 所述的用途,其中所述乳液包含至少一种固体乳化剂。

[0332] 82. 至少一种分子量大于 5000 克/摩尔的表面活性离子聚合物用于稳定包含基本上无乳化剂的水包油型乳液的泡沫制剂的用途,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:

[0333] - 离子单体 (M1), 和

[0334] - 至少一种其他单体。

[0335] 83. 根据实施方案 82 所述的用途,其中所述聚合物与至少一种固体乳化剂组合使用。

[0336] 84. 根据实施方案 1-78 中任一项所述的泡沫制剂作为活性剂载体的用途。

- [0337] 85. 根据实施方案 1-78 中任一项所述的泡沫制剂作为皮肤护理剂的用途。
- [0338] 86. 根据实施方案 1-78 中任一项所述的泡沫制剂作为皮肤清洁剂的用途。
- [0339] 87. 根据实施方案 1-78 中任一项所述的泡沫制剂作为防晒剂的用途。
- [0340] 88. 根据实施方案 1-78 中任一项所述的泡沫制剂在制备化妆品、医疗产品或药物组合物中的用途。
- [0341] 89. 一种制造根据实施方案 1-78 中任一项所述的泡沫制剂的方法,包括以下步骤:
- [0342] a) 制备水包油型乳液,
- [0343] b) 将所述乳液与抛射剂填充到加压容器中,或
- [0344] c) 将所述乳液填充到非加压容器的其它容器中,所述容器在分配乳液时产生泡沫。
- [0345] 90. 根据实施方案 89 所述的方法,其中所述乳液的制造包括以下步骤:
- [0346] (1) 提供液态油相,
- [0347] (2) 提供水相,所述水相含有至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:
- [0348] - 离子单体 (M1),和
- [0349] - 至少一种其他单体,
- [0350] (3) 将所述水相和所述油相混合并匀化。
- [0351] 91. 根据实施方案 90 所述的方法,其中在步骤 (1) 中提供的所述油相包含至少一种增稠剂,和 / 或在步骤 (2) 中提供的所述水相包含至少一种增稠剂,和 / 或所述方法优选还包括以下步骤:
- [0352] (4) 提供水性增稠剂溶液,
- [0353] (5) 将所述增稠剂溶液与步骤 (3) 中获得的所述乳液混合。
- [0354] 92. 根据实施方案 89 所述的方法,其中所述乳液的制造包括以下步骤:
- [0355] (1) 提供液态油相,
- [0356] (2) 提供水相,
- [0357] (3) 将所述水相和所述油相混合并匀化以获得乳液,
- [0358] (4) 提供另一水相,其含有至少一种分子量大于 5000 克 / 摩尔的表面活性离子聚合物,其中所述离子聚合物为包含以下单体作为单体单元的共聚物:
- [0359] - 离子单体 (M1),和
- [0360] - 至少一种其他单体,
- [0361] (5) 将所述另一水相与步骤 (3) 中获得的乳液混合。
- [0362] 93. 根据实施方案 92 所述的方法,其中在步骤 (1) 中提供的所述油相包含至少一种增稠剂,和 / 或在步骤 (2) 中提供的所述水相包含至少一种增稠剂,和 / 或在步骤 (4) 中提供的所述另一水相包含至少一种增稠剂,和 / 或所述方法优选还包括以下步骤:
- [0363] (6) 提供水性增稠剂溶液,
- [0364] (7) 将所述增稠剂溶液与步骤 (5) 中获得的乳液混合。
- [0365] 94. 根据实施方案 92 或 93 所述的方法,其中在步骤 (5) 中将所述另一水相与所述乳液混合在 10 至 30°C、优选 15 至 25°C 的温度下、尤其优选在室温下进行。

[0366] 95. 根据实施方案 90 至 94 中任一项所述的方法,其中在步骤(1)中,以澄清的熔体的形式提供所述液态油相,优选通过加热至 60 至 90℃的温度。

[0367] 96. 根据实施方案 90 至 95 中任一项所述的方法,其中在步骤(3)中所述将所述水相和所述油相混合并匀化在 25 至 60℃、优选 30 至 50℃的温度下进行。

[0368] 97. 根据实施方案 90 至 96 中任一项所述的方法,其中在步骤(1)中提供的所述液态油相包含至少一种固体乳化剂。

[0369] 98. 根据实施方案 89 至 97 中任一项所述的方法,其中所述乳液被填充占所述泡沫制剂重量的 1 至 20 重量%、优选 2 至 18 重量%、更优选 5 至 15 重量%、尤其优选 10 重量%的抛射剂。

[0370] 99. 根据实施方案 89 至 98 中任一项所述的方法,其中所述抛射剂是加压液化抛射剂。

[0371] 6. 实施例

[0372] 6.1. 实施例 A:

| 实施例 A1 | 实施例 A2 | 实施例 A3 | 实施例 A4 | 实施例 A5 | 实施例 A6 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|

| 相 1: | Miglyol 812 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
|------|-------------|---|---|---|---|---|---|
| | Cetiol V | 5 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| | Cetiol SN | 5 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| | Eutanol G | 5 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | 硬脂酸 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| | Cutina CP | 0 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| | 鲸蜡硬脂醇 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |

| 相 2: | Metholose SH 100 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
|------|------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 脲 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 水 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 |

| 相 3: | Aristoflex HMB | 0 | 0 | 0.4 | 0 | 0 | 0 |
|------|----------------|------|------|------|------|------|------|
| | Sepinov EMT 10 | 0 | 0 | 0 | 0.4 | 0 | 0 |
| | Aristoflex AVC | 0.4 | 0.4 | 0 | 0 | 0.4 | 0.4 |
| | 水 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 |

| 合计 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

[0374] 表中显示的值是指以克(g)计的重量。

[0375] 制造 O/W- 乳液 / 凝胶膏:

[0376] 将相 1 的成分加热至 70℃以获得澄清的熔体。冷却至 40℃后,将相 1 在相 2 中乳化,后者被加热至 40℃。将混合物在 3000rpm 下匀化 5 分钟。冷却至室温后,混入相 3 以在 1000rpm 下获得乳液。

[0377] 制造泡沫制剂:

[0378] 将 90 克乳液装入铝制整体罐(monoblock can)并充入 10.00 克抛射剂(丙烷与

丁烷的混合物)。

[0379] 泡沫的形成：

[0380] 当通过连接有泡沫施加器 (foam applicator) 的合适的阀从加压容器中分配泡沫制剂后, 形成膏泡沫。

[0381] 使用实施例 A1-A6 获得了下面的泡沫质量：

| | 实施例 A1 | 实施例 A2 | 实施例 A3 | 实施例 A4 | 实施例 A5 | 实施例 A6 |
|-------------|----------------|------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|
| [0382] 泡沫质量 | - ¹ | +/- ³ | - ² | +/- ³ | +/- ³ | +/- ³ |

[0383] 1 “-”是指：孔很粗的泡沫, 并在小于 1 分钟内塌陷；2 “-”是指：孔粗的泡沫, 并在小于 1 分钟内塌陷；3 “+/-”是指：孔由粗到细的泡沫, 并在 1-2 分钟内塌陷。

[0384] 在其泡沫稳定性显示为“+/-”的制剂的情况下, 泡沫质量可通过更高含量的乳化剂-共聚物转变为“+”（在油相中同时存在固体物质的情况下）。

[0385] 6.2. 实施例 B：

[0386]

| | 实施例 B1 | 实施例 B2 | 实施例 B3 | 实施例 B4 | 实施例 B5 | 实施例 B6 | 实施例 B7 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 相 1: | | | | | | | |
| Cetiol V | 7.5 | 0.0 | 7.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| Eutanol G | 7.5 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 硬脂酸 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 石蜡 | 0.0 | 7.5 | 7.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| Miglyol 812 | 0.0 | 7.5 | 0.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 黄原胶 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.20 | 0.20 |
| Cosmedia SP | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.20 | 0.20 |
| 相 2: | | | | | | | |
| 水(加到 100) | 65.3 | 65.3 | 65.3 | 73.7 | 73.7 | 73.7 | 73.7 |
| 尿素 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 丙二醇 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 甘油 85% | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| Aristoflex AVC | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Sepinov EMT 10 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 0.0 |
| Seppic 8732 MP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 |
| Seppic 8947 MP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4 |
| 合计 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

[0387] 表中显示的值是指以克 (g) 计的重量。

[0388] 制造 O/W- 乳液 / 凝胶膏 :

[0389] 将相 1 的脂质成分加热至 70°C 以获得澄清的熔体。冷却至 40°C 后, 将黄原胶和 Cosmedia SP 这两种聚合物分散在油中。

[0390] 对于相 2 的制造, 将脲、丙二醇和甘油加入到加热至 40°C 的水中, 并在其中溶解或与其混合。向水溶液或混合物中添加乳化剂-共聚物 (在实施例 B1-B4 中添加“*Aristoflex AVC*”; 在实施例 B5 中添加“*Sepinov EMT 10*”; 在实施例 B6 中添加“*Seppic 8732 MP*”; 或在实施例 B7 中添加“*Seppic 8947 MP*”), 搅拌以使其成为溶液。在 40°C 和 1000rpm 下, 将相 1 在相 2 中乳化。随后, 将乳液 / 凝胶膏冷却至室温。

[0391] 制造泡沫制剂 :

[0392] 将 90 克乳液装入铝制整体罐并充入 10.00 克抛射剂 (丙烷与丁烷的混合物)。

[0393] 泡沫的形成 :

[0394] 当通过连接有泡沫施加器的合适的阀从加压容器中分配泡沫制剂后, 形成膏泡沫。

[0395] 使用实施例 B1-B7 获得了下面的泡沫质量 :

| | 实施例 B1 | 实施例 B2 | 实施例 B3 | 实施例 B4 | 实施例 B5 | 实施例 B6 | 实施例 B7 |
|-------------|------------------|----------------|------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|
| [0396] 泡沫质量 | +/- ² | - ¹ | +/- ² | + ³ | - ¹ | +/- ² | +/- ² |

[0397] 1 “-”是指 : 孔粗的泡沫, 并在小于 1 分钟内塌陷 ; 2 “+/-”是指 : 孔由粗到细的泡沫, 并在 1-2 分钟内塌陷 ; 3 “+”是指 : 孔细的泡沫, 并在大于 2 分钟内塌陷。

[0398] 在其泡沫稳定性显示为“+/-”的制剂的情况下, 泡沫质量可通过更高含量的乳化剂-共聚物转变为“+” (在油相中同时存在固体物质的情况下)。

[0399] 6.3. 实施例 C :

| 实施例 C1 | 实施例 C2 | 实施例 C3 | 实施例 C4 | 实施例 C5 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|

| 相 1: | Miglyol 812 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
|------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Cetiol V | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | Cetiol SN | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | Eutanol G | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 硬脂酸 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |

| 相 2: | Metholose SH 100 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
|------|------------------|------|------|------|------|------|
| | 水 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 |

| 相 3: | Luvimer 100 P | 1,0 | 0 | 0 | 0,5 | 0,5 |
|------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Ultrathix p-100 | 0 | 1.0 | 0 | 0 | 0,5 |
| | Aristoflex AVC | 0 | 0 | 1.0 | 0,5 | 0 |
| | 氨丁三醇 | q.s. ¹⁾ | q.s. ¹⁾ | q.s. ¹⁾ | q.s. ¹⁾ | q.s. ¹⁾ |
| | 水 | 加到40.0 ²⁾ | 加到40.0 ²⁾ | 加到40.0 ²⁾ | 加到40.0 ²⁾ | 加到40.0 ²⁾ |
| | 合计 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

[0401] 1) q. s. = 适量 (quantum satis); 氨丁三醇的添加量为将相 3 调节至 pH6-7 的量

[0402] 2) 水的量选择为使相 3 的重量为 40 克。

[0403] 表中显示的值是指以克 (g) 计的重量。

[0404] 制造 O/W- 乳液 / 凝胶膏 :

[0405] 将相 1 的成分加热至 70°C 以获得澄清的熔体。冷却至 40°C 后, 将相 1 在相 2 中乳化, 后者被加热至 40°C。将混合物在 3000rpm 下匀化 5 分钟。冷却至室温后, 混入相 3 (调节至 pH 6-7) 以在 1000rpm 下获得乳液。

[0406] 制造泡沫制剂 :

[0407] 将 90 克乳液装入铝制整体罐并充入 5.00 克抛射剂 (丙烷与丁烷的混合物)。

[0408] 泡沫的形成 :

[0409] 当通过连接有泡沫施加器的合适的阀从加压容器中分配泡沫制剂后, 形成膏泡沫。

[0410] 使用实施例 C1-C5 获得了下面的泡沫质量 :

| | 实施例 C1 | 实施例 C2 | 实施例 C3 | 实施例 C4 | 实施例 C5 |
|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 泡沫质量 | + ¹ | + ¹ | + ¹ | ++ ² | + ¹ |

[0412] 1 “+”是指 :孔细的泡沫, 并在大于 2 分钟内塌陷 ;2 “++”是指 :孔细的泡沫, 并在大于 4 分钟内塌陷。

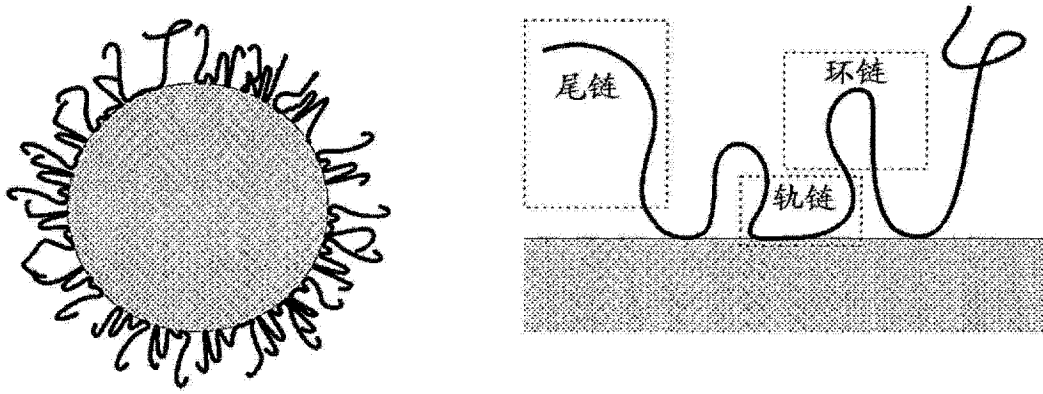


图 1

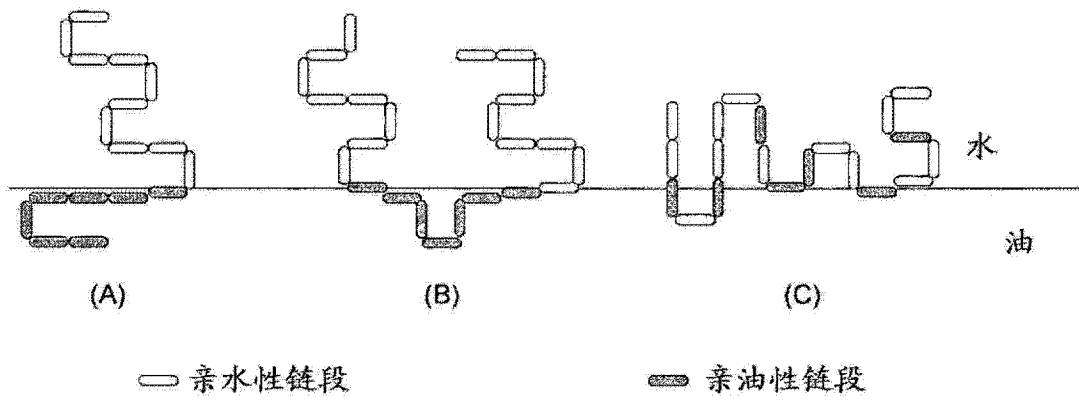


图 2