



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106687103 A

(43)申请公布日 2017. 05. 17

(21)申请号 201580029038.4

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

(22)申请日 2015.05.29

代理人 刘培培

(30)优先权数据

10-2014-0066004 2014.05.30 KR

10-2015-0067651 2015.05.14 KR

(51)Int. Cl.

A61K 8/72(2006.01)

A61K 8/06(2006.01)

A61K 8/02(2006.01)

A61Q 19/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/005432 2015.05.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/183042 KO 2015.12.03

(71)申请人 株式会社爱茉莉太平洋

地址 韩国首尔

(72)发明人 南珍 金荣宣 秦榆璘 皮凤树

安顺爱 姜炳永 韩相勋

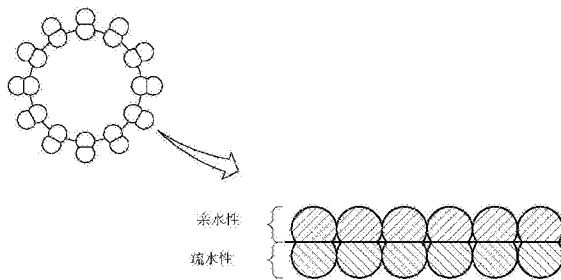
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

含有两亲性各向异性粉末的化妆品组合物及其制备方法

(57)摘要

本发明揭示一种含有两亲性各向异性粉末的化妆组合物,及用于制备两亲性各向异性粉末的方法。该化妆组合物包含两亲各向异性粉,藉由控制已知表面活性剂的两亲特性和巨粉末颗粒的几何特性,该两亲各向异性粉同时具有最大化学表面活性特性、和最大物理表面活性特性,如此形成具有优良乳化能力的稳定乳液。



1. 一种含有两亲性各向异性粉末的化妆品组合物,其中所述粉末包含第一亲水性聚合物球体和第二疏水性聚合物球体;第一聚合物球体和第二聚合物球体是通过其中一个聚合物球体至少部分地渗透另一个聚合物球体而彼此结合;及第一聚合物球体具有核-壳结构,且该壳包含的官能团。

2. 根据权利要求1所述的化妆品组合物,其特征在于,第一聚合物球体和第二聚合物球体的核部包含乙烯基聚合物,且第一聚合物球体的壳包含乙烯基单体与官能团的共聚物。

3. 根据权利要求2所述的化妆品组合物,其特征在于,所述乙烯基聚合物是乙烯基芳族聚合物。

4. 根据权利要求1所述的化妆品组合物,其特征在于,所述官能团是硅氧烷。

5. 根据权利要求1所述的化妆品组合物,其特征在于,第一聚合物球体的壳还包含引入于其中的亲水性官能团。

6. 根据权利要求5所述的化妆品组合物,其特征在于,所述亲水性官能团为选自羧酸基、砷基、磷酸基、氨基、烷氧基、酯基、醋酸酯基、聚乙二醇基和羟基中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的化妆品组合物,其特征在于,基于第一聚合物球体和第二聚合物球体彼此结合结合部分,所述两亲性各向异性粉末具有对称形式、非对称雪人形状或不对称倒雪人形式。

8. 根据权利要求1所述的化妆品组合物,其特征在于,所述两亲性各向异性粉末具有100-2500nm的粒径。

9. 根据权利要求1所述的化妆品组合物,其特征在于,所述两亲性各向异性粉末形成具2-200 $\mu$ m尺寸的粗乳液颗粒。

10. 根据权利要求1所述的化妆品组合物,其特征在于,所述化妆品组合物是具有水包油(O/W)型或油包水(W/O)型的剂型、或者W/O/W型或O/W/O型的多重剂型的乳液组合物。

11. 根据权利要求1所述的化妆品组合物,其特征在于,所述两亲性各向异性粉末的使用量占化妆品组合物总重量的0.1-15%。

12. 用于制备根据权利要求1-11中任一项所述的化妆品组合物的方法,其包括下列步骤:

(1) 搅拌第一单体和聚合引发剂,以形成第一聚合物球体的核;

(2) 搅拌所述第一聚合物球体的所生成的核与第一单体、聚合引发剂和含官能团的化合物,以形成具有核-壳结构的涂覆的第一聚合物球体;

(3) 搅拌具有核-壳结构的所生成的第一聚合物球体与第二单体和聚合引发剂,以提供形成有第二聚合物球体的各向异性粉末;

(4) 将亲水性官能团引入至所生成的各向异性粉末,以提供两亲性各向异性粉末;及

(5) 通过利用所生成的两亲性各向异性粉末进行乳化。

13. 根据权利要求12所述的制备化妆品组合物的方法,其特征在于,在步骤(1)-(3)中,该搅拌是透过在圆柱形反应器中的旋转搅拌来进行。

14. 根据权利要求12所述的制备化妆品组合物的方法,其特征在于,在步骤(1)中,该第一单体和该聚合引发剂是以100-1000:1的重量比进行混合。

15. 根据权利要求12所述的制备化妆品组合物的方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述含官能团的化合物是含硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯。

16. 根据权利要求12所述的制备化妆品组合物的方法,其特征在于,在步骤(2)中,第一单体、聚合引发剂和含官能团的化合物是以80-98:0.2-1.0:1-20重量比进行混合。

17. 根据权利要求12所述的制备化妆品组合物的方法,其特征在于,在步骤(3)中,第二单体和聚合引发剂是以150-250:1的重量比进行混合。

18. 根据权利要求12所述的制备化妆品组合物的方法,其特征在于,在步骤(4)中,所述亲水性官能团是通过利用硅烷偶联剂而被引入。

## 含有两亲性各向异性粉末的化妆品组合物及其制备方法

### 【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种含有两亲性各向异性粉末的化妆品组合物、及用于制备化妆品组合物的方法。

### 【背景技术】

[0002] 表面活性剂会根据其密封参数形成朝向油相或水相的曲面,且表面活性剂的一部分与水相进行水合作用,且其另一部分与油进行溶合作用,藉此形成油包水(W/O)型或水包油(O/W)型乳液。

[0003] 同时,不像通常的分子表面活性剂,使用球形固体粉末的皮克林(Pickering)乳液随着界接固体粉末表面的润湿性形成W/O或O/W乳液,即是,亲油性或亲水性的程度。决定表面薄膜的定向性的一因素是接触角。当接触角小于 $90^\circ$ 时,颗粒表面的较大部分如同水相出现以形成O/W乳液。另一方面,当接触角大于 $90^\circ$ 时,粒径的较大部分出现在油相以形成W/O乳液。

[0004] 在一般情况下,相较于通常的表面活性剂体系,皮克林(Pickering)乳液允许形成粗乳液颗粒,且由于物理稳定而避免所形成的乳液颗粒聚结,藉此提供稳定的乳液颗粒。因此,许多研究已进行有关随着皮克林固体颗粒的粒径和特性而改变乳液颗粒的物理特性的方法、与有关藉此改变物理特性的调查。然而,虽然皮克林固体颗粒具有亲水性或亲油性表面,不过不像表面活性剂,其不具有两亲性特性。

[0005] 因此,已经有许多尝试藉由在颗粒添加两性表面活性特性以提高使用在皮克林的球状粉末颗粒的表面活性特性。这种尝试的特别实例包括杰纳斯(Janus)颗粒。然而,这样的尝试还没有实际运用,由于几何限制和不容易均匀质量大规模生产。

[0006] 韩国专利公开案第No.1997-0025588号在此并入本说明书供参考。

### 【发明内容】

#### 技术问题

[0007] 本发明解决的技术问题是要提供一种化妆品组合物,其通过将两亲性界面特性引入在各向异性聚合物粉末,利用具有最大化学表面活性特性和物理表面活性特性的两亲性各向异性粉末,来形成具有高乳化能力的稳定乳液。

#### 技术方案

[0008] 在一个具体实施例中,本发明提供一种含有两亲性各向异性粉末的化妆品组合物,其中所述粉末包含第一亲水性聚合物球体和第二疏水性聚合物球体;第一聚合物球体和第二聚合物球体是通过其中一个聚合物球体至少部分地渗透另一个聚合物球体而彼此结合;及第一聚合物球体具有核-壳结构,且该壳包含官能团。

[0009] 根据一具体实施例,第一聚合物球体和第二聚合物球体的核部可包括乙烯基聚合物,且第一聚合物球体的壳可包括乙烯基单体与官能团的共聚物。

[0010] 根据另一具体实施例,乙烯基聚合物可为乙烯基芳族聚合物。

[0011] 根据又一具体实施例,该官能团可为硅氧烷。

[0012] 根据又一具体实施例,第一聚合物球体的壳可进一步包括引入于其中的亲水性官能团。

[0013] 根据又一具体实施例,该亲水性官能团可为从下列组成的群组选择的至少一者:羧酸基、砒基、磷酸基、氨基、烷氧基、酯基、醋酸酯基、聚乙二醇基和羟基。

[0014] 根据又一具体实施例,该两亲性各向异性粉末基于结合部分可具有一对称形式、不对称雪人形状或不对称倒雪人形式,其中第一聚合物球体和第二聚合物球体是彼此结合。

[0015] 根据又一具体实施例,该两亲性各向异性粉末可具有100-2500nm的粒径。

[0016] 根据又一具体实施例,该两亲性各向异性粉末可形成2-200 $\mu$ m尺寸的粗乳液颗粒。

[0017] 根据另一具体实施例,该化妆品组合物可具有水包油(O/W)型或油包水(W/O)型的剂型、或W/O/W型或O/W/O型的多重剂型。

[0018] 根据另一具体实施例,该两亲性各向异性粉末的使用量可占化妆品组合物总重量的0.1-15wt%。

[0019] 在另外一般的态样中,提供一种用于制备化妆品组合物的方法,其包括下列步骤:(1) 搅拌第一单体和聚合引发剂,以形成第一聚合物球体的核;(2) 搅拌所述第一聚合物球体的所生成的核与第一单体、聚合引发剂和含官能团的化合物,以形成具有核-壳结构的涂覆的第一聚合物球体;(3) 搅拌具有核-壳结构的所生成的第一聚合物球体与第二单体和聚合引发剂,以提供形成有第二聚合物球体的各向异性粉末;(4) 将亲水性官能团引入至所生成的各向异性粉末,以提供两亲性各向异性粉末;及(5) 通过利用所生成的两亲性各向异性粉末进行乳化。

[0020] 根据一具体实施例,在步骤(1)-(3)中,该搅拌可通过在圆柱形反应器中的旋转搅拌进行。

[0021] 根据一具体实施例,在步骤(1)中,以100-1000:1重量比混合第一单体和该聚合引发剂。

[0022] 根据另一具体实施例,在步骤(2)中,该含官能团的化合物可为含硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯。

[0023] 根据又一具体实施例,在步骤(2)中,以80-98:0.2-1.0:1-20重量比混合第一单体、聚合引发剂和含官能团的化合物。

[0024] 根据又一具体实施例,在步骤(3)中,以150-250:1重量比混合第二单体和聚合引发剂。

[0025] 根据又一具体实施例,在步骤(4)中,该亲水性官能团可通过使用硅烷偶联剂而被引入。

#### 有益效果

[0026] 根据本发明的具体实施例,可提供一种化妆品组合物,其通过控制已知表面活性剂的两亲性特性和巨粉末颗粒的几何特性,利用具有最大化学表面活性特性、同时具有最大物理表面活性特性的两亲性各向异性粉末,来形成具有高乳化能力的稳定的乳液。

[0027] 此外,根据本发明的具体实施例,可提供一种化妆品组合物,该化妆品组合物可采用不同剂型提供,且没有通常的表面活性剂所引起黏性或过敏性的粗糙使用感。

**【附图说明】**

[0028] 图1为显示根据一具体实施例的两亲性各向异性粉末乳化的示意图。

图2显示根据一具体实施例的含有多种类型油(25%)的各向异性粉末的乳液(O/W)组合物的光学显微图像(比例尺:10 $\mu$ m)。

图3显示根据一具体实施例的取决于化妆品组合物的各向异性粉末成份的乳液组合物的光学显微图像(比例尺:10 $\mu$ m)。

图4显示说明根据一具体实施例的取决于化妆品组合物的各向异性粉末乳化组合物中的油/水组合物的剂型(O/W、W/O)的图像(比例尺:20 $\mu$ m)。

图5显示说明根据一具体实施例的化妆品组合物乳化能力试验的摄影图像(比例尺:10 $\mu$ m)。

图6显示如肉眼观察的根据一具体实施例的化妆品组合物中乳液颗粒的摄影图像。

图7显示说明根据一具体实施例的化妆品组合物的水包油乳液颗粒和通常的表面活性剂体系的水包油乳液颗粒的摄影图像(比例尺:10 $\mu$ m)。

图8显示根据一具体实施例的化妆品组合物的多重剂型的光学显微图像。

**【具体实施方式】**

[0029] 以下将详细说明示例性具体实施例。

如本说明书所使用,除非另有定义,否则用语「取代」意指本说明书揭示官能团的至少一个氢原子取代成一个卤素(F、Cl、Br或I)、羟基、硝基、亚氨基(=NH、=NR、其中R是C1-C10烷基)、脒基、联氨或脞基、羧基、取代或未取代的C1-C20烷基、取代或未取代的C3-C30杂芳基、或取代或未取代的C2-C30杂环烷基。

[0030] 如本说明书所使用,术语「(甲基)丙烯酰基」意指丙烯酰基及/或甲基丙烯酰基。

[0031] 如本说明书所使用,两亲性粉末的粒径是通过测量粉末颗粒的最大长度来决定。

[0032] 在一个实施例,提供一种含有两亲性各向异性粉末的化妆品组合物,其中所述粉末包含第一亲水性聚合物球体和第二疏水性聚合物球体;第一聚合物球体和第二聚合物球体是通过其中一个聚合物球体至少部分地渗透另一个聚合物球体而彼此结合;及第一聚合物球体具有核-壳结构,且该壳包含的官能团。

[0033] 如本说明书所使用,「球体」意指含有一聚合物的主体。例如,一球体可为球形、球状或椭圆形,且具有基于主体部分的最大长度的微观尺度或奈米尺度长轴长度。

[0034] 根据一具体实施例,第一聚合物球体和第二聚合物球体的核部可包括乙烯基聚合物,且第一聚合物球体的壳可包括乙烯基单体与官能团的共聚物。

[0035] 根据另一具体实施例,乙烯基聚合物可为乙烯基芳族聚合物,如聚苯乙烯。

[0036] 根据又一实施例,该官能团可为硅氧烷。

[0037] 根据又一实施例,第一聚合物球体的壳可进一步包括引入于其中的亲水性官能团。

[0038] 根据又一具体实施例,亲水性官能团可为带一负电荷或带正电荷官能团或PEG(聚乙二醇)基的官能团,且可从下列组成的群组选择的至少一者:羧基、砒基、磷酸基、氨基、烷氧基、酯基、醋酸酯基、聚乙二醇基和羟基。

[0039] 根据又一具体实施例,两亲性各向异性粉末基于结合部分可具有一对称形式、不对称雪人形式或不对称倒雪人形式,其中第一聚合物球体和第二聚合物球体彼此结合。术语「雪人形状」意指第一聚合物结合第二聚合物的一者,其中第一聚合物和第二聚合物具有不同尺寸。

[0040] 根据又一具体实施例,两亲性各向异性粉末可具有100-2500nm粒径。根据又一具体实施例,两亲性粉末可具有100-1500nm、100-500nm、或200-300nm粒径。更具体地,两亲性粉末可具有下列粒径:至少100nm、至少200nm、至少300nm、至少400nm、至少500nm、至少600nm、至少700nm、至少800nm、至少900nm、至少为1000nm、至少1100nm、至少1200nm、至少1300nm、至少1400nm或至少1500nm、最多2500nm、最多2400nm、最多2300nm、最多2200nm、最多2100nm、最多2000nm、最多1900nm、最多1800nm、最多1700nm、最多1600nm、最多1500nm、最多1400nm、最多1300nm、最多1200nm、最多1100nm、最多1000nm、最多900nm、最多800nm、最多700nm、最多600nm、最多500nm、最多400nm、最多300nm或至多200nm。

[0041] 根据又一具体实施例,两亲性各向异性粉末可形成2-200 $\mu\text{m}$ 尺寸的粗乳液颗粒。根据又一实施方案,两亲性粉末可形成5-200 $\mu\text{m}$ 、10-100 $\mu\text{m}$ 、10-50 $\mu\text{m}$ 、或25 $\mu\text{m}$ 尺寸的乳液颗粒。更具体地,两亲性粉末可形成下列尺寸的乳液颗粒:至少2 $\mu\text{m}$ 、至少5 $\mu\text{m}$ 、至少10 $\mu\text{m}$ 、至少15 $\mu\text{m}$ 、至少20 $\mu\text{m}$ 、至少25 $\mu\text{m}$ 、至少30 $\mu\text{m}$ 、至少40 $\mu\text{m}$ 、至少50 $\mu\text{m}$ 、至少80 $\mu\text{m}$ 、至少100 $\mu\text{m}$ 、至少130 $\mu\text{m}$ 、至少150 $\mu\text{m}$ 、或至少180 $\mu\text{m}$ 、至多200 $\mu\text{m}$ 、至多180 $\mu\text{m}$ 、至多150 $\mu\text{m}$ 、至多130 $\mu\text{m}$ 、至多100 $\mu\text{m}$ 、至多80 $\mu\text{m}$ 、至多50 $\mu\text{m}$ 、至多40 $\mu\text{m}$ 、至多30 $\mu\text{m}$ 、至多25 $\mu\text{m}$ 、至多20 $\mu\text{m}$ 、至多15 $\mu\text{m}$ 、至多10 $\mu\text{m}$ 或最大5 $\mu\text{m}$ 。

[0042] 由于疏水部分和亲水部分具有相对于界面的彼此不同取向性,使得可形成粗乳液颗粒且提供具有优良使用感觉的剂型。根据相关技术,对于分子位准表面活性剂不容易提供具有数十微米( $\mu\text{m}$ )颗粒直径的稳定粗乳液颗粒,且表面活性剂形成具有约数奈米(nm)厚度的界膜。相反地,本说明书所揭示的两亲性各向异性粉末提供具有增加到约数百奈米(nm)厚度的界膜,且凭借粉末颗粒间的强结合而形成稳定界膜,如此明显改善乳液稳定性。

[0043] 根据一具体实施例,化妆品组合物可为水包油(O/W)型或油包水(W/O)型,或可具有多W/O/W或O/W/O重剂型。使用本说明书揭示两亲性各向异性粉末只可提供各种乳液剂型。此外,即使在具有高油成份的乳液剂型的情况,具有粉末和粗糙使用感觉,而没有通常的表面活性剂所引起的黏性。

[0044] 该化妆品组合物可为具有两亲性各向异性粉末、油相部分、水相部分0.1-15:5-60:10-80重量比的水包油(O/W)剂型。在一变型中,该化妆品组合物可为具有两亲性各向异性粉末、油相部分、水相部分0.1-5:25-40:50-80重量比的水包油(O/W)剂型。在另一变型中,该化妆品组合物可为具有两亲性各向异性粉末、油相部分、水相部分1-15:50-80:10-30重量比的油包水(W/O)剂型。油相部分可包括从下列组成群组选择的至少一个:液体油和脂肪、固体油和脂肪、蜡、烃油、高级脂肪酸、高级醇、合成酯油和硅油。

[0045] 根据又一具体实施例,两亲性各向异性粉末和水相部分添加在一起以提供乳化化妆品组合物。

[0046] 根据又一具体实施例,两亲性各向异性粉末的使用量可占化妆品组合物总重量的0.1-15wt%。根据又一实施方案,两亲性各向异性粉末的使用量可占化妆品组合物总重量的0.5-5wt%。更具体地,两亲性各向异性粉末的使用量可占化妆品组合物总重量的至少0.1wt%、至少1wt%、至少2wt%、至少4wt%、至少6wt%、至少8wt%、至少10wt%或至少

12wt%和至多15wt%、最多12wt%、至多10wt%、至多8wt%、最多6wt%、最多4wt%、最多2wt%或至多1wt%。可通过调整两亲性各向异性粉末量以控制从几微米( $\mu\text{m}$ )至数十或数百微米( $\mu\text{m}$ )的乳液颗粒尺寸。

[0047] 在另一实施例,提供一种用于制备化妆品组合物的方法,其包括下列步骤:(1) 搅拌第一单体和聚合引发剂,以形成第一聚合物球体的核;(2) 搅拌所述第一聚合物球体的所生成的核与第一单体、聚合引发剂和含官能团的化合物,以形成具有核-壳结构的涂覆的第一聚合物球体;(3) 搅拌具有核-壳结构的所生成的第一聚合物球体与第二单体和聚合引发剂,以提供形成有第二聚合物球体的各向异性粉末;(4) 将亲水性官能团引入至所生成的各向异性粉末,以提供两亲性各向异性粉末;及(5) 通过利用所生成的两亲性各向异性粉末进行乳化。

[0048] 根据一具体实施例,在步骤(1)-(3),搅拌可在圆柱形反应器中旋转搅拌。最好是旋转搅拌,因为除了化学修饰以外,需要均匀的机械混合,以产生均匀的颗粒。旋转搅拌可在圆筒形旋转反应器中进行,但不限于此。

[0049] 在本说明书,反应器的内部设计明显影响粉末的形成。在圆筒形旋转反应器中,折流板的尺寸和位置、和折流板从叶轮的间距会明显影响生成颗粒的均匀性。最好是,内部折流板和叶轮叶片间的间隔是最小,以使对流的流动和强度均匀,粉末的反应溶液引入在小于叶片长度的范围,且叶轮的旋转速度保持在高速。该反应器可采用200rpm或以上的高速旋转,具有直径、高度1-3:1-5比率,且更具体地,具有10-30cm直径和10-50cm高度。尺寸可随着反应能力而改变。此外,圆筒状旋转反应器可利用陶瓷、玻璃或类似物制成,且可处于50-90°C温度进行搅拌。

[0050] 在圆筒形旋转反应器中,简单混合制程允许生产均匀颗粒,是需要低能量的低能量消耗制程,且通过最大化反应效率而允许大规模生产。根据相关技术,反应器本身旋转的翻滚制程导致整个反应器倾斜一个预定角度且采用高速旋转,因此需要高能量且限制反应器的尺寸。由于限制反应器的尺寸,使得输出限制约数百毫克(mg)至数公克(克)的低程度,且如此这样的翻滚制程不适合大规模生产。

[0051] 根据一具体实施例,第一单体和第二单体可相同或不同,且更具体地,可为乙烯基单体。此外,在步骤(2)添加的第一单体相同在步骤(1)使用的第一单体。在各步骤中使用的聚合引发剂可相同或不同。

[0052] 根据另一具体实施例,乙烯基单体可为乙烯基芳族单体。例如,乙烯基单体可为取代或非取代的苯乙烯。

[0053] 根据另一具体实施例,聚合引发剂可为一自由基聚合引发剂。更具体地,聚合引发剂可为过氧化物引发剂、偶氮引发剂或其组合。另外,可使用过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾。

[0054] 根据另一具体实施例,在步骤(1),采用100-1000:1重量比混合第一单体和聚合引发剂。根据又一具体实施例,采用100-750:1、100-500:1、或100-250:1重量比混合第一单体和聚合引发剂。

[0055] 在又一个具体实施例,在步骤(1),除了第一单体和聚合引发剂以外,进一步添加稳定剂,使得可采用100-1000:1:0.001-5重量比混合第一单体、聚合引发剂和稳定剂。藉由在初始步骤(1)控制第一聚合物球体的尺寸来决定粉末的尺寸和形状,且通过第一单体、聚

合引发剂和稳定剂的重量比来控制第一聚合物球体的尺寸。此外,藉由混合前述定义范围内的化合物可增强各向异性粉末的均匀性。

[0056] 根据又一具体实施例,稳定剂可为离子乙烯基单体,特别是钠4-乙烯基苯磺酸钠。该稳定剂可防止生成颗粒膨胀,且添加正电荷或负电荷至粉末的表面,以防止在其生产期间静电聚结(结合)颗粒。

[0057] 当两亲性粉末具有200至250nm尺寸时,可从第一聚合物球体获得粉末,其中第一单体、聚合引发剂、稳定剂的重量比是110-130:1:1-5,特别是115-125:1:2-4。

[0058] 此外,当两亲性粉末具有400-450nm尺寸时,可从第一聚合物球体获得粉末,其中第一单体、聚合引发剂、稳定剂的重量比是225-240:1:1-3,特别是230-235:1:1-3。

[0059] 此外,当两亲性粉末具有1100-2500nm尺寸时,可从第一聚合物球体获得粉末,其中第一单体、聚合引发剂、稳定剂的重量比是110-130:1:0,特别是115-125:1:0。

[0060] 另外,具有不对称雪人形式的两亲性粉末可从第一单体、聚合引发剂、稳定剂的重量比是100-140:1:8-12制备的第一聚合物球体获得,特别是110-130:1:9-11。

[0061] 另外,具有不对称反转雪人形式的两亲性粉末可从第一单体、聚合引发剂、稳定剂的重量比是100-140:1:1-5制备的第一聚合物球体获得,特别是110-130:1:2-4。

[0062] 根据又一具体实施例,在步骤(2),含官能团的化合物可为含硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯,特别是3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基丙烯酸酯、3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基甲基丙烯酸酯、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、或其组合。

[0063] 根据又一具体实施例,在步骤(2),采用80-98:0.2-1.0:1-20重量比混合第一单体、聚合引发剂和含官能团的化合物。根据另一实施例,采用160-200:1:1-6-40重量比混合第一单体、聚合引发剂和含官能团的化合物。涂覆程度可通过重量比来控制,且生成两亲性各向异性粉末具有通过涂布程度决定的形式。当该等化合物采用前述定义的重量比进行反应时,相较于初始厚度,涂层厚度增加约10-30%,特别是约20%。在这种情况下,形成粉末顺利进行而没有过厚涂层引起非粉末形成或过薄涂层引起的多方向粉末形成。另外,在前述定义重量比内的混合可增强各向异性粉末的均匀性。

[0064] 根据又一具体实施例,在步骤(3),采用150-250:1重量比混合第二单体和聚合引发剂。根据又一具体实施例,第二单体和聚合引发剂可采用下列重量比进行混合:160-250:1、或170-250:1、或180-250:1、或190-250:1、或200-250:1、或210-250:1、或220-250:1、或230-250:1、或240-250:1。

[0065] 根据又一具体实施例,在步骤(3),一稳定剂和第二单体与聚合引发剂添加一起,使得可采用150-250:1:0.001-5重量比混合第二单体、聚合引发剂和稳定剂。稳定剂的特别实例是同前述。另外,在前述定义重量比内的混合可增强各向异性粉末的均匀性。

[0066] 根据又一具体实施例,在步骤(3),基于100重量份的具有核-壳结构的第一聚合物球体,混合40-300重量份的第二单体。更具体地,基于100重量份的具有核-壳结构的第一聚合物球体,当使用40-100重量份的第二单体时,可获得非对称雪人型粉末。当使用100-150重量份、或110-150重量份地第二单体时,可获得对称形式的粉末。当使用150-300重量份、160-300重量份地第二单体时,可获得非对称逆雪人型粉末。另外,在前述定义地重量比内的混合可增强各向异性粉末的均匀性。

[0067] 根据又一具体实施例,在步骤(4),亲水性官能团可利用硅烷偶联剂和反应改性剂

引入,但并不限于此。

[0068] 根据又一具体实施例,硅烷偶联剂可为从下列组成群组选择的至少一者:(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷)丙基]乙二胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷)丙基]乙二胺氯化物、(N-琥珀酰基-3-氨基丙基)三甲氧基硅烷1-[3-(三甲氧基甲硅烷)丙基脲和3-[(三甲氧基甲硅烷基)丙氧基]-1,2-丙二醇,特别是可为N-[3-(三甲氧基甲硅烷)丙基]乙二胺。

[0069] 根据又一具体实施例,基于从步骤(3)获得地各向异性粉末地重量作为100重量份,该硅烷偶联剂可混入35-65重量份,例如40-60重量份。在前述定义的范围内,可充分进行亲水化。

[0070] 根据又一具体实施例,反应改性剂可为氢氧化铵。

[0071] 根据又一具体实施例,基于从步骤(3)获得地各向异性粉末地重量作为100重量份,该反应改性剂可混入85-115重量份,例如混入90-110重量份。在前述定义的范围内,可充分进行亲水化。

[0072] 根据相关技术,已经尝试通过添加两亲性表面活性于此而增加使用在皮克林(Pickering)的球形粉末颗粒的表面活性特性,且其一实例包括杰纳斯(Janus)球形颗粒。然而,因为几何限制和不易于大规模生产,使得这样的颗粒是不切合实际。相反地,用于制备在本说明书所揭示两亲性粉末的方法没有使用交联剂,因此在制程期间不会引起结块,使得高产量和均匀性。此外,在本说明书所揭示方法使用一简单搅拌制程,且相较于翻滚制程,更适合大规模生产。更具体地,根据本说明书揭示的方法,在数十公克(克)至数十公斤(kg)范围内,可进行具有300nm或以下尺寸的奈米尺寸颗粒的大规模生产。

#### 实施例

[0073] 现将描述某些实例。熟谙此技者应明白,下列实例只是说明目的而不是限制本发明的范畴。

[0074] 制备例1-制备聚苯乙烯(PS)类第一聚合物球体

在水相中,混合作为单体的40g苯乙烯、作为稳定剂的1.0g钠4-乙基苯磺酸钠、和作为聚合混合的0.5g偶氮二异丁腈(AIBN),且在75°C下反应8小时。该反应是通过在圆筒形旋转反应器中搅拌进行,由玻璃制成的圆筒形旋转反应器具有11cm的直径和17cm的高度,且采用200rpm速度转动。

[0075] 制备例2-制备具有核-壳结构的涂覆第一球体聚合物

向如前述所获得的300g聚苯乙烯(PS)类第一聚合物球体中,添加作为单体的50g苯乙烯、作为聚合引发剂的6gTMSPA(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基丙烯酸酯)和0.2g偶氮二异丁腈(AIBN),且在75°C下反应8小时。该反应是利用在圆筒形旋转反应器中搅拌进行。

[0076] 制备例3-制备各向异性粉末

向如前述所获得24g聚苯乙烯的核-壳的水性分散体(PS-CS)中,添加作为单体的40g苯乙烯、作为稳定剂的0.35g钠4-乙基苯磺酸钠、和作为聚合引发剂的0.2g偶氮二异丁腈(AIBN),且加热至75°C以进行反应8小时。该反应是通过在圆筒形旋转反应器中搅拌进行。

[0077] 制备例4-亲水化

向如前述所获得600g各向异性粉末的水性分散体中,添加作为硅烷偶联剂的30gN-[3-(三甲氧基甲硅烷)丙基]乙二胺、和作为反应改性剂的60g氢氧化铵,且在25°C下反应24小

时,以引入亲水性官能团。该反应是通过在圆筒形旋转反应器中搅拌进行。

#### [0078] 实施例1-4

乳液化妆品组合物是利用如前述所得的两亲性各向异性粉末来提供的。制备水包油(O/W)型、油包水(W/O)型、W/O/W和O/W/O多重剂型。特定组合物显示在下表1、2和3中。

表1

Wt%	实例1 (O/W)	实例2 (W/O)
Puresyn4	25	75
CestosKD	0.8	0.5
DB	0.3	0.25
C981	0.2	-
PE	0.4	0.3
TAU	0.1	-
水	至100	至100

表2

Wt%	实例3 (W/O/W)
实例2 (W/O)	16
DB	0.5
C981	1
TAU	0.1
PE	0.05
水	至100

表3

Wt%	实例4 (O/W/O)
Puresyn4	85
实例1 (O/W)	7
DB	0.5
C981	-
PE	0.2
TAU	-
水	至100

Puresyn4:氢化聚(C6-14)烯烃(油)

CetosKD:鲸蜡硬脂醇(蜡)

TAU:氨丁三醇(酸度改性剂)

PE:苯氧乙醇(防腐剂)

C981:聚丙烯酸酯(增稠剂)

DB:两亲性各向异性粉

#### [0079] 试验实施例1

向含有在水中散布各向异性粉末的水相部分中,如表1所示引入油、蜡、或类似物。然后,进行乳化以形成O/W乳液颗粒,且使用光学显微镜观察乳液颗粒的图像并显示在图2。另

外,还显示使用25%的角鲨烷(Squalane)、辛酸十六烷基酯(C.E.H)、棕榈酸异丙酯(IPP)、辛酸-癸酸甘油三酯(CSA)、和氢化聚异丁烯(Panalane L+14E)的乳液光学显微图像,而不是使用25%的氢化聚(C6-14)烯烃(Puresyn4) 25%。

[0080] 因此,可看出,即使当使用少量各向异性粉(0.3%)时,可形成含有不同类型油(酯油、烃油、等等)的各种组合物、具有数十微米( $\mu\text{m}$ )直径的稳定粗乳液颗粒。

#### [0081] 试验实施例2

在此实施例,组合物采用如实例1的相同方式获得,所不同的是两亲性各向异性粉末量系经过调节。图3显示使用2.6%、2.34%、2.08%或1.82%量形成O/W乳液颗粒的光学显微图。

[0082] 试验的后,从图3可看出,藉由调节两亲性各向异性粉末量可控制从数微米( $\mu\text{m}$ )至数十或数百微米( $\mu\text{m}$ )范围内的乳液粒径。当各向异性粉末量增加时,油相和水相的间界膜的表面积增加,导致减少乳液颗粒的尺寸,且增加乳液颗粒的数量。

#### [0083] 试验实施例3

在从实例1获得的组合物中,可观察到决于油/水比率的剂型变化。

[0084] 为了确认各种剂型特性是利用改变水/油/各向异性粉末的比率实现,我们观察具有(a) 75/20/5、(b) 38/60/2、或(c) 28/70/2的水/油/各向异性粉末比率的剂型,且结果显示在图4。

[0085] 当使用较高水相量时,较大程度形成O/W乳液且所形成的粗乳液颗粒引起乳状现象,其中粗乳液颗粒会随着时间漂浮向上层。相反地,当使用较高油相量时,较大程度形成W/O乳液且发生沉淀,使得颗粒随着时间沉淀在下层。当油和水采用类似量时,整体形成均匀的乳液颗粒。因此,可看出,控制油和水量会导致O/W或W/O剂型的变化。

#### [0086] 试验实施例4

用于决定乳化能力的试验是利用从实例1获得的乳液进行。使用显微镜来观察利用单纯手摇乳化的后的颗粒状况。

[0087] 组合物是在玻璃瓶混合和手动乳化以获得稳定的乳液颗粒,结果显示在图5和图6。在图5(a)显示乳液颗粒具有约100 $\mu\text{m}$ 尺寸(各向异性粉末的浓度:0.7%)。在图5(b),第一玻璃瓶显示各向异性粉末的水性分散体引入在油和水间界面处的时间点,第二玻璃瓶显示位在油/水界面的各向异性粉末,第三玻璃瓶显示在轻手摇动的下形成的稳定粗乳液颗粒。

[0088] 此外,图6显示形成如通过肉眼观察到的粗乳液颗粒。可看出,只在单纯手摇动的下便容易形成稳定粗乳液颗粒。

#### [0089] 试验实施例5

图7显示在从实例1获得乳液中乳液颗粒的显微镜图像。每个乳液包含25%的油、PURESYN4(氢化聚(C6-C14)烯烃)和(a) 1%的各向异性粉末、(b) 0.7%的各向异性粉末、或(c) 1%的Tego Care 450(聚甘油基-3-甲基葡萄糖二硬脂酸酯)。从图7可看出,相较于使用通常的表面活性剂体系获得的粒径(2-5 $\mu\text{m}$ ),乳液颗粒具有相对明显增加的尺寸(20-100 $\mu\text{m}$ )。

#### [0090] 试验实施例6

从实例1获得的乳液进行重复乳化以获得多重剂型。图8显示实例3(W/O/W)和实例4(O/W/O)的光学显微图像。

[0091] 虽然已显示及描述示例性具体实施例,不过熟谙此技者应明白,可达成各种变化形式和细节,不致悖离如文后申请专利范围所定义本发明的范畴。因此,本发明的范畴包括文后申请专利范围的精神和范畴内的所有具体实施例。

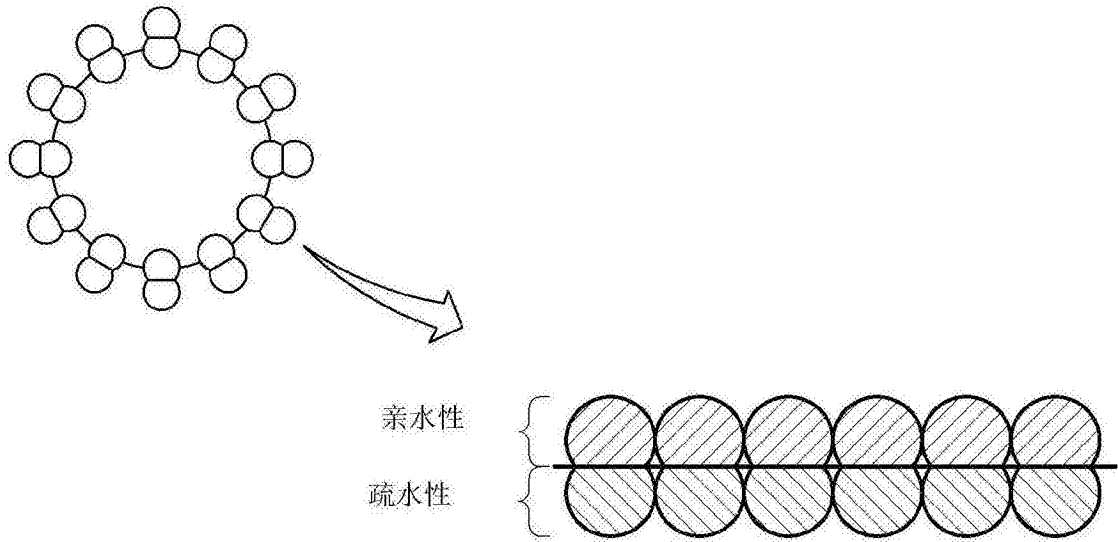


图1

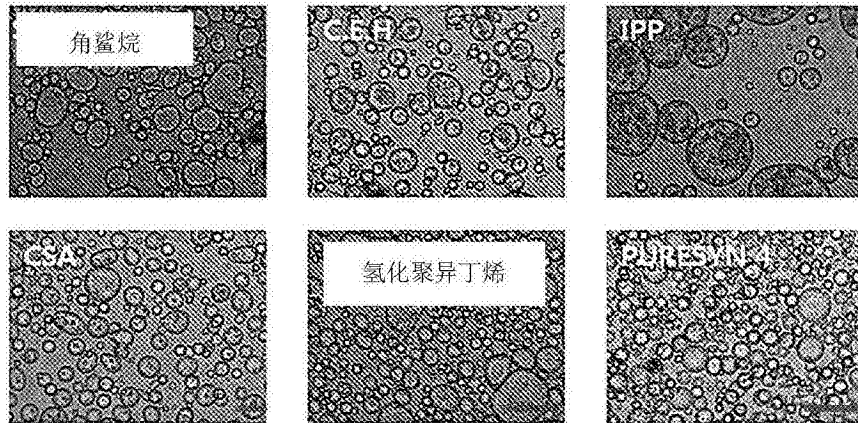


图2

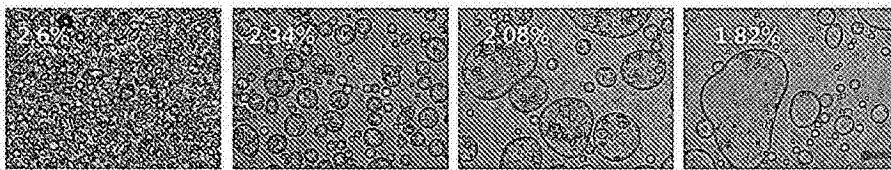


图3

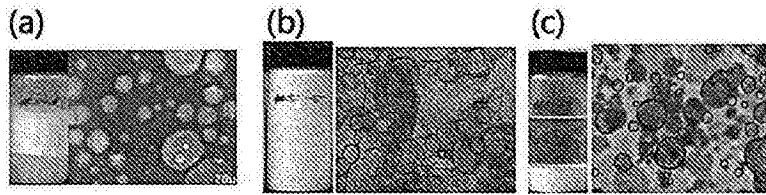


图4

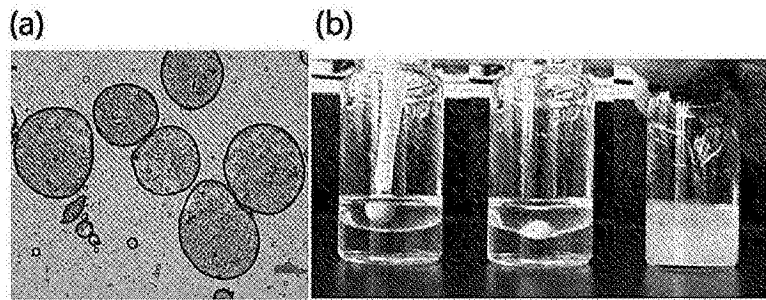


图5

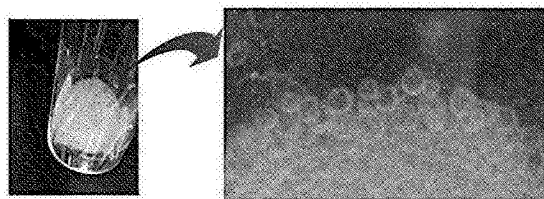


图6

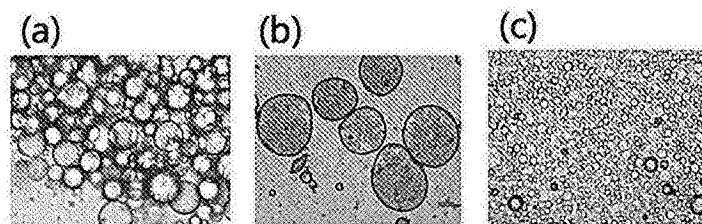


图7

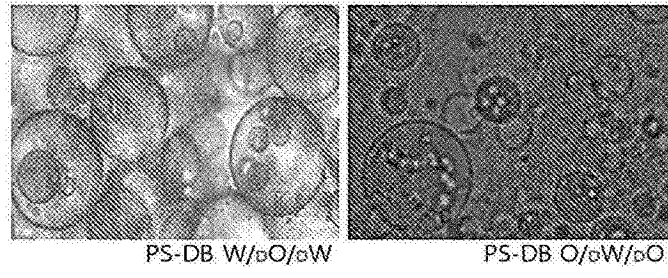


图8