[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
A61K 7/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00806384.2

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189151C

[22] 申请日 2000.3.3 [21] 申请号 00806384.2
[30] 优先权
[32] 1999. 3.12 [33] DE [31] 19911057.3
[86] 国际申请 PCT/EP2000/001834 2000.3.3
[87] 国际公布 WO2000/054737 德 2000.9.21
[85] 进入国家阶段日期 2001.10.18
[71] 专利权人 生物技术公司
地址 挪威特罗姆瑟
[72] 发明人 U·格里斯巴克 B·法布里
R·瓦克特 R·E·恩格斯塔德
审查员 俞可嘉

[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 唐晓峰

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 护发化妆品制剂

[57] 摘要

本发明涉及发用化妆品制剂，其中含有：(a)水溶性 β -(1，3)葡聚糖，其中基本不含 β -(1，6)键，以及(b)聚合物。 在聚合物中加入特殊的葡聚糖可减少当制剂被头发吸收后聚合物涂膜应力断裂的形成。

ISSN1008-4274

1. 发用化妆品制剂，其中含有:

(a)0.01－5％重量的具有侧链的水溶性β-(1,3)葡聚糖，其中所述侧链包括完整重复的β-(1,3)键或 0-4 个连续的β-(1,6)键，以及

(b)0.1－5％重量的一种或几种成膜聚合物：聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物、和/或聚乙烯/己内酰胺共聚物。

2. 权利要求 1 的制剂，其中所述侧链只包括β-(1,3)键。

3. 权利要求 1 的制剂，其特征在于水溶β-(1,3)葡聚糖源于酵母属真菌。

4. 权利要求 1 的制剂，其特征在于所述葡聚糖是通过将含β-(1,3)和β-(1,6)键的葡聚糖均与β-(1,6)葡聚糖酶接触使可利用的β-(1,6)键均断开得到的。

5. 权利要求 1 的制剂，其特征在于所述成膜聚合物为聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯基酯共聚物。

6. 权利要求 1 所述的制剂，其特征在于它们还包括 0-5%重量的壳聚糖和/或可化妆用的壳聚糖衍生物。

7. 将含有以下成分的混合物用于制备发用化妆品制剂的用途:

(a)0.01-5%重量的具有侧链的水溶性β-(1,3)葡聚糖，其中所述侧链包括完整重复的β-(1,3)键或 0-4 个连续的β-(1,6)键，以及

(b)0.1-5%重量的一种或几种成膜聚合物：聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物、和/或聚乙烯/己内酰胺共聚物。

8. 根据权利要求 7 的用途，其中成膜聚合物为聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物。

护发化妆品制剂

所属领域

本发明属于发用化妆品领域，并且涉及含有优选的成膜剂和特殊的水溶性β-葡聚糖和壳聚糖的制剂，以及该混合物在生产护发制剂中的用途。

现有技术

美发制剂例如发用修饰剂或定型剂中含有用作定型剂的聚合物，优选聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯基酯类，其会被角质纤维吸收而达到所需的牢固度。但不利之处在于涂膜经涂敷干化一定时间后易于变脆，则不仅定型效果消失，并且头发还会受损。因此，在德国专利申请 DE-A1-19524125(Henkel)中提出了在聚合物中加入少量壳聚糖。该缓解措施在多数情况下是不充分的。

因此本发明的任务是利用一种新的化妆品成分，其可用作含聚合物特别是聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯基酯共聚物的成膜剂，其可在至少形成相同硬度涂膜时显著降低应力断裂的情况。

发明概述

本发明的主题是化妆品制剂，其中含有:

(a)水溶性β-(1,3)葡聚糖，其中基本不含β-(1,6)键，以及

(b)聚合物。

意外地发现在聚合物特别是已知的成膜剂(例如聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯基酯共聚物)中仅加入少量的特殊葡聚糖，可控制滋润性，并且可以协同作用的方式降低应力断裂的情况，同时不会对涂膜的硬度产生不利影响，反而会加以改善。与此相关，应当特别注意到：在含聚合物的混合物中，水溶性较差和/或含有 1,6-键的葡聚糖基本不会影响应力断裂作用。

水溶性β-(1,3)葡聚糖

术语葡聚糖是指基于葡萄糖的同多糖。根据立体链接的不同存在β-(1,3)、β-(1,4)和β-(1,6)葡聚糖的区别。β-(1,3)葡聚糖一般具有螺旋结构，而含(1,4)键的葡聚糖一般具有直链结构。本发明的β-葡聚糖具有(1,3)结构，即其基本不含不利的(1,6)键。优选适用的该β-(1,3)葡聚糖的侧链仅位于(1,3)键上。该成分具体含有基于酵母属真菌特别是酿酒酵母制得的葡聚糖。这类葡聚糖可根据已知方法以技术量应用。国际专利申请 WO 95/30022(Biotec-Mackzymal)中例如描述了一种用于生产该物质的方法，其中将含β-(1,3)和β-(1,6)键的葡聚糖均与β-(1,6)葡聚糖酶按所述方式接触，则几乎所有β-(1,6)键均断开了。优选适用于制备这类葡聚糖的是基于木霉 harzianum 的葡聚糖酶。对于这类成分含的葡聚糖的制备和应用可参见以上引用的公开文献。

聚合物

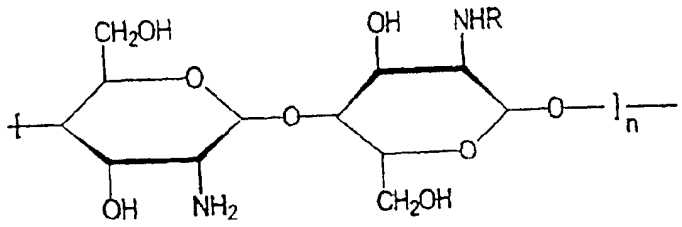
适用的阴离子、非离子、两性或两性离子聚合物的实例如下：聚丙烯酸酯，例如 Advantage®CP、共聚物 VC 713、H2OLD EP-1(ISP) 、 Amphomer® 、 Versatyl®90(National Starch) 、 Luviflex®, VBM 35, Luvimer®, Ultrahold® 8, Ultrahold® Strong(BASF)，乙酸乙烯基酯/巴豆酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯基酯共聚物、乙酸乙烯基酯/马来酸丁酯/异龙脑丙烯酸酯共聚物、马来酸衍生物，例如 Gantrez®ES 225、Gantrez®ES 425、甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物及其酯、非交联聚丙烯酸，以及与多元醇交联的聚丙烯酸、丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酸酯共聚物、辛基丙烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯/2-羟丙基甲基丙烯酸酯共聚物、聚巴豆酸酯，例如 Luviset®CA 66 或 Luviset®CAP(BASF) 、 Resyn®28-1310 或 Resyn®28-2930(National Starch)、聚乙烯吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯/乙烯基己内酰胺三元共聚物，以及衍生纤维素醚和聚硅氧烷。优选采用聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯基酯(PVP/VA)，以及聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯基酯/乙烯基吡咯烷酮共

聚物(PVP/VA/VP)，例如Luiskol®VAP(BASF)，或聚乙烯/己内酰胺共聚物(PVCap)，例如Luiskol®Plus (BASF)，其为BASF以名称Luviskol®市售的产品。适用的定型聚合物还可见于Pfrommer在DGK在1998年“头发护理”高级培训研讨会中的论文。

适用的阳离子聚合物例如有：阳离子纤维素衍生物，例如季铵化羟乙基纤维素，其可以名称聚合物JR400®购自Amerchol，阳离子淀粉，二烯丙基铵盐和丙烯酰胺的共聚物，季铵化乙烯基吡咯烷酮/乙烯基咪唑聚合物，例如Luviquat®(BASF)，聚二醇和胺的缩聚产物，季铵化胶原多肽，例如月桂基二甲基铵羟丙基水解胶原(Lamequat®L/Grunau)，季铵化小麦多肽，聚乙烯亚胺，阳离子聚硅氧烷聚合物，例如酰氨基甲基聚硅氧烷，己二酸和二甲基氨基羟丙基二乙烯三胺的共聚物(Cartaretine®/Sandoz)，丙烯酸和二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物(Merquat®550/Chemiviron)，聚氨基聚酰胺，例如基于FR 22522840A，及其交联水溶性聚合物，阳离子壳多糖衍生物例如季铵化壳聚糖，其可经微晶分散，二卤代烷基，例如溴代丁烷与二烷基胺的缩聚产物，例如双-二甲基氨基-1,3-丙烷，阳离子瓜尔胶，例如购自Celanese的Jaguar®CBS、Jaguar®C-17、Jaguar®C-16，季铵盐聚合物，例如购自Miranol的Mirapol® A-15、Mirapol® AD-1、Mirapol® AZ-1。

壳聚糖和壳聚糖衍生物

在本发明优选的实施方案中，该制剂中除含有葡聚糖外，为进一步改善，美发制剂的聚合物中还可含有壳聚糖和/或壳聚糖衍生物。壳聚糖是生物聚合物，并且属于水胶体类。出于化学的观点，其是具有不同分子量的脱乙酰化壳多糖，并且具有以下想象的单体结构：



与多数在生物pH值范围内带负电荷的水胶体相反，壳聚糖在这类条件下是阳离子生物聚合物。带正电荷的壳聚糖会与带相反电荷的表面反应，并且其可用于美发和人体皮肤护理用制剂中以及药用制剂中(参见 Ullmann 著《工业化学百科全书》第 5 版,A6卷,Weinheim, Verlag Chemie,1986,231-332 页)。这些文章的概述还例如公开在 B.Gesslein 等人在 HAPPI27,57(1990)、O.Skaugrud 在《药物和化妆品工业》148,24(1991)和 Onsoyen 等人在《Seifen-Ole-Fette-Wachse》117,633(1991)中的文章中。壳多糖可用作生产壳聚糖的原料，优选甲壳动物的壳体部分，其可作为廉价原料而大量应用。因此对于壳聚糖，可采用第一种方法由Hackmann等人提出，一般首先通过加入碱使其去质子化，加入无机酸去矿化，并且最后加入强碱脱乙酰化，分子量会在较宽范围内分布。相应的方法例如可见于《Makromol.Chem.》177,3589(1976)或法国专利申请 FR-A-12701266。优选采用的这类成分见于德国专利申请 DE-A1 4442987 和 DE-A1 19537001(Henkel)，并且其平均分子量为 50000 - 500000，或 800000 - 1200000 道尔顿，Brookfield(1%(重量)乙醇酸)粘度低于5000mPas，脱乙酰化度为80-88%，并且灰分含量低于 0.3%(重量)。除作为本发明典型的阳离子生物聚合物的壳聚糖之外，还可分别述及阴离子、非离子衍生的壳聚糖，例如羧基化、琥珀酸化或烷氧基化产品，其例如可见于德国专利 DE-C2 3713099(L'Oreal)，以及德国专利申请 DE-A1 19604180(Henkel)。

在本发明的具体实施方案中，该制剂中含有:

其中含有:

(a)0.01-5%(重量)、优选 0.1-1%(重量)、特别是 0.2-0.5%(重量)水溶性β-(1,3)葡聚糖，其中基本不含β-(1,6)键，以及

(b)0.1-5%(重量)、优选 0.1-3%(重量)、特别是 0.5-1%(重量)聚合物，

(c)0-5%(重量)、优选 0.1-3%(重量)、特别是 0.5-1%(重

量)的壳聚糖和/或壳聚糖衍生物，

条件是所述用量由水、任选的其他辅剂和添加剂加至100%(重量)。特别优选的制剂中所含的组分(a)和(b)的重量比为 1:10－1:100，优选为1:25－1:80，特别是1:40－1:60。

商业实用性

通过发现在聚合物中仅加入少量特殊葡聚糖既可明显改善美发特性，则本发明的另一目的是将含有以下成分的混合物用于生产护发制剂的用途:

(a)水溶性β-(1,3)葡聚糖，其中基本不含β-(1,6)键，以及

(b)聚合物，

其中以上混合物构成美发制剂总量的0.02－10%(重量)，优选0.5－5%(重量)，特别是1－3%(重量)。

本发明制剂例如有：洗发剂、发用乳液、头发修复剂、头发涂饰剂、喷发胶、头发着色剂，其中还可含有附加辅剂或调节剂，其中包括温和的表面活性剂、油类、乳化剂、高脂肪成分、珠光蜡、稠度剂、增稠剂、聚合物、含硅化合物、脂肪、蜡、稳定剂、生物活性成分、除臭剂、去头屑剂、成膜剂、膨胀剂、防紫外线因子、抗氧剂、无机着色颜料、水溶助剂、防腐剂、驱虫剂、助晒剂、增溶剂、香精油、着色剂等。

适用的温和性(即特别是与皮肤相容的)表面活性剂的实例是脂肪醇聚二醇醚硫酸盐，硫酸单甘酯、单-和/或二烷基磺基琥珀酸酯，脂肪酸羟乙磺酸盐、脂肪酸肌氨酸盐、脂肪酸牛磺酸盐、脂肪酸谷氨酸盐、α-烯烃磺酸盐、醚羧酸、烷基低聚糖苷、脂肪酸葡糖胺、烷基酰氨基甜菜碱和/或蛋白质脂肪酸缩聚物，蛋白质脂肪酸缩聚物中优选值得一提的是其基于小麦蛋白。

适用的油类部分例如有：格尔伯特醇，其基于6－18个碳原子、优选8－10个碳原子的脂肪醇，C_6-C_{22}直链脂肪酸与C_6-C_{22}直链脂肪醇形成的酯，支链C_6-C_{13}羧酸与C_6-C_{22}直链脂肪醇形成的酯，例如肉豆蔻酸肉豆蔻醇酯、棕榈酸肉豆蔻醇酯、硬脂酸肉豆蔻醇酯、异硬

脂酸肉豆蔻醇酯、油酸肉豆蔻醇酯、二十二烷酸肉豆蔻醇酯、芥酸肉豆蔻醇酯、肉豆蔻酸鲸蜡醇酯、棕榈酸鲸蜡醇酯、硬脂酸鲸蜡醇酯、异硬脂酸鲸蜡醇酯、油酸鲸蜡醇酯、二十二烷酸鲸蜡醇酯、芥酸鲸蜡醇酯、肉豆蔻酸硬脂醇酯、棕榈酸硬脂醇酯、硬脂酸硬脂醇酯、异硬脂酸硬脂醇酯、油酸硬脂醇酯、二十二烷酸硬脂醇酯、芥酸硬脂醇酯、肉豆蔻酸异硬脂醇酯、棕榈酸异硬脂醇酯、硬脂酸异硬脂醇酯、异硬脂酸异硬脂醇酯、油酸异硬脂醇酯、二十二烷酸异硬脂醇酯、油酸异硬脂醇酯、肉豆蔻酸油醇酯、棕榈酸油醇酯、硬脂酸油醇酯、异硬脂酸油醇酯、油酸油醇酯、二十二烷酸油醇酯、芥酸油醇酯、肉豆蔻酸二十二烷醇酯、棕榈酸二十二烷醇酯、硬脂酸二十二烷醇酯、异硬脂酸二十二烷醇酯、油酸二十二烷醇酯、二十二烷酸二十二烷醇酯、芥酸二十二烷醇酯、肉豆蔻酸芥醇酯、棕榈酸芥醇酯、硬脂酸芥醇酯、异硬脂酸芥醇酯、油酸芥醇酯、二十二烷酸芥醇酯、芥酸芥醇酯。此外还有 C_6-C_{22} 直链脂肪酸与支链醇特别是 2-乙基己醇形成的酯，羟基羧酸与直链或支链 C_6-C_{22} 脂肪酸形成的酯，特别是马来酸二辛酯，直链和/或支链脂肪酸与多元醇(例如聚丙二醇、二聚二醇或三聚三醇)和/或格尔伯特醇形成的酯，基于 C_6-C_{10} 脂肪酸的三甘酯，基于 C_6-C_{18} 脂肪酸的单-/二-/三甘酯的液体混合物，C_6-C_{22} 脂肪醇和/或格尔伯特醇与芳族羧酸特别是苯甲酸形成的酯，C_2-C_{12} 二羧酸与含 1－22 个碳原子的直链或支链醇或含 2－10 个碳原子及 2－6 个羟基的多元醇形成的酯，植物油，支链伯醇，经取代的环己烷，直链或支链 C_6-C_{22} 脂肪醇碳酸酯，格尔伯特醇碳酸酯，苯甲酸与直链和/或支链 C_6-C_{22} 脂肪醇形成的酯(例如 Finsolv®TN)，直链或支链、对称或非对称二烷基醚，其中每个烷基含 6－22 个碳原子，环氧化脂肪酸多元醇酯的开环产品，硅油和/或脂族或环烷烃，例如角鲨烷或二烷基环己烷也均适用。

例如可用作乳化剂的非离子表面活性剂中，可采用以下成分中的至少一种:

(1)2－30 mol 氧化乙烯和/或 0－5 mol 氧化丙烯在含 8－22

个碳原子的直链脂肪醇、在含 12－22 个碳原子的脂肪酸和在含 8－15 个碳原子的烷基酚的烷基上的加成产物;

(2)1－30mol 氧乙烯和甘油的 $C_{12/18}$ 脂肪酸单酯和二酯加成产物;

(3)含 6－22 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸甘油单酯和二酯,以及脱水山梨醇单酯或二酯,及其氧乙烯加成产物;

(4)烷基部分含 8－22 个碳原子的烷基单糖苷和低聚糖苷,及其乙氧基化类似物;

(5)蓖麻油和/或硬化蓖麻油的 15－60mol 氧乙烯加成产物;

(6)多元醇特别是聚甘油酯,例如聚蓖麻油酸聚甘油酯、聚-12-羟基硬脂酸聚甘油酯,或二聚异硬脂酸聚甘油酯,以及选自多种这类物质的化合物的混合物;

(7)蓖麻油和/或硬化蓖麻油的 2－15mol 氧乙烯加成产物;

(8)直链、支链、不饱和或饱和 $C_{6/22}$ 脂肪酸、蓖麻油酸和 12-羟基硬脂酸与甘油、聚甘油、季戊四醇、二聚季戊四醇、糖醇(例如山梨醇)、烷基糖苷(例如甲基糖苷、丁基糖苷、月桂基糖苷)以及聚糖苷(例如纤维素)的偏酯;

(9)单-、二和三烷基磷酸酯,以及单-、二和/或三 PEG 烷基磷酸酯及其盐;

(10)木蜡醇;

(11)聚硅氧烷/聚烷基/聚醚共聚物或相应的衍生物;

(12)DE 1165574 PS 中公开的季戊四醇、脂肪酸、柠檬酸和脂肪醇混合酯,和/或含 6－22 个碳原子的脂肪酸、甲基葡萄糖和多元醇优选甘油或聚甘油的混合酯,

(13)聚亚烷基二醇,以及

(14)甘油碳酸酯。

脂肪醇、脂肪酸、烷基酚、甘油单酯和二酯、以及脂肪酸脱水山梨醇单酯和二酯、或蓖麻油的氧乙烯和/或氧丙烯加成产物均为可商购的已知产品。其为同系物混合物,其平均烷氧基化度相应于氧

化乙烯和/或氧化丙烯成分与进行加成反应的反应物的用量比。由DE 2024051 PS中已知$C_{12/18}$脂肪酸单酯和二酯在甘油上氧乙烯加成产物是用于化妆品制剂的还原脂肪成分。

现有技术已知$C_{8/18}$烷基单糖苷和低聚糖苷、其制备和应用。其制备具体可由葡萄糖或低聚糖与含8-18个碳原子的伯醇进行反应。单糖苷的糖苷部分中的环糖基是与脂肪醇相连的糖苷键，低聚糖苷的低聚度优选适于约为8。低聚度是基于技术量的常用于这类产品的均聚物的分布的统计平均值。

两性离子表面活性剂也可用作乳化剂。术语两性离子表面活性剂是指其分子中含有至少一个季铵基和至少一个羧酸根和磺酸根的表面活性化合物。特别适用的两性离子表面活性剂被称为甜菜碱，如N-烷基-N,N-二甲基甘氨酸铵，例如椰油基烷基二甲基甘氨酸铵，N-酰基氨基丙基-N,N-二甲基甘氨酸铵，例如椰油基酰基氨基丙基二甲基甘氨酸铵，以及2-烷基-3-羧甲基-羟乙基咪唑啉，其中在各情况下烷基或酰基含8-18个碳原子，以及椰油基酰基氨基乙基羟乙基羧甲基甘氨酸盐。特别优选CTFA命名的椰油酰氨基丙基甜菜碱，其已知是脂肪酰胺衍生物。适用的乳化剂还有两性表面活性剂。两性表面活性剂是分子中除$C_{8/18}$烷基或酰基之外还含有至少一个游离氨基和至少一个-COOH或$-SO_3H$基从而可形成内盐的表面活性化合物。适用的两性表面活性剂有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烷基氨基乙酸，其中各烷基中约含8-18个碳原子。特别优选的两性表面活性剂是N-椰油烷基氨基丙酸盐，椰油酰基氨基乙基氨基丙酸盐和$C_{12/18}$酰基肌氨酸。除两性表面活性剂之外，还可采用季铵乳化剂，特别优选酯季铵的酯盐，其中优选甲基季铵化二聚脂肪酸三乙醇胺酯盐。

可采用高脂肪成分，例如羊毛脂和卵磷脂，以及聚乙氧基化或酰化羊毛脂和卵磷脂衍生物，多元醇脂肪酸酯，单甘酯和脂肪酸烷

醇酰胺，其中脂肪醇烷醇酰胺还可用作泡沫稳定剂。

典型的珠光蜡中值得一提的如下：亚烷基二醇酯，特别是二硬脂酸乙二醇酯；脂肪酸烷醇酰胺，特别是椰油脂肪酸二乙醇酰胺；偏甘酯，特别是硬脂酸单甘酯；可由羟基取代羧酸与含 6－22 个碳原子脂肪醇形成的多价酯，特别是酒石酸长链酯；脂肪成分，例如脂肪醇，脂肪酮，脂肪醛，脂肪醚和脂肪碳酸酯，其中碳原子数至少为 24，特别是月桂酮和硬脂基醚；脂肪酸如硬脂酸、羟基硬脂酸或二十二烷酸，含 12－22 个碳原子烯烃环氧化物与含 12－22 个碳原子脂肪醇和/或含 2－15 个碳原子并含有 2－10 个羟基多元醇的开环产物，以及它们的混合物。

稠度剂优选采用含 12－22 个碳原子的脂肪醇或羟基脂肪醇，优选含 16－18 个碳原子，以及其他偏甘酯、脂肪酸或羟基脂肪酸。还可采用这些成分与烷基低聚糖苷和/或具有相同链长的脂肪酸-N-甲基葡糖酰胺和/或聚甘油-聚-12-羟基硬脂酸酯的混合物。

适用的增稠剂例如有：二氧化硅气凝胶(亲水硅酸)，多糖，特别是黄原胶，瓜尔胶，琼脂，藻酸盐和纤基乙酸钠，羧甲基纤维素和羟乙基纤维素，以及脂肪酸高分子聚乙二醇单酯和二酯，聚丙烯酸酯（例如购自 Goodrich 的 Carbopol® 或购自 Sigma 的 Synthalene®），聚丙烯酰胺，聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮，表面活性剂例如乙氧基化脂肪酸甘油酯，脂肪酸与多元醇如季戊四醇或三羟甲基丙烷形成的酯，脂肪醇乙氧基化物的窄带分布同系物，或烷基低聚葡糖苷，以及电解质如氯化钠或氯化铵。

适用的含硅化合物例如是二甲基聚硅氧烷，甲基苯基聚硅氧烷，环聚硅氧烷，以及经氨基、脂肪酸、醇、聚醚、环氧、氟、糖苷和/或烷基改性的含硅化合物，其在室温下成液态和树脂态。适用的的还有硅甲基聚硅氧烷，其为链长平均含 200－300 二甲基硅氧烷单元的聚二甲基硅氧烷与氢化硅酸酯的混合物。对适用的挥发性聚硅氧烷的详细综述可参见 Todd 等人在《化妆品和盥洗用品》91，27(1976)中所述内容。

所列举的典型脂肪是甘油酯，可采用天然蜡用作蜡成分，例如小烛树蜡、巴西棕榈蜡、野漆树蜡、西班牙草蜡、软木蜡、guaruma蜡、稻米油蜡、甘蔗蜡、小冠巴西棕榈蜡、褐煤蜡、蜂蜡、紫胶蜡、鲸蜡、羊毛蜡、burzel脂肪、纯地蜡、地蜡、矿脂、石蜡、微晶蜡、经化学改性的蜡(硬蜡)，例如褐煤酸酯蜡，sasot 蜡、氢化西蒙得木蜡，以及合成蜡，例如聚亚烷基蜡和聚乙二醇蜡。

脂肪酸金属盐可用作稳定剂，例如硬脂酸或蓖麻油酸的镁盐、铝盐和/或锌盐。

一般认为生物活性成分例如有：生育酚、乙酸生育酚酯、棕榈酸生育酚酯、抗坏血酸、脱氧核糖核酸、视黄醇、没药醇、尿囊素、植烷三醇、泛醇、果酸、氨基酸、神经酰胺、假性神经酰胺、香精油、植物提取物和维生素复合物。

除臭活性成分例如有抑汗剂，如所述的水合氯化铝。该成分为无色、吸湿性晶体，其易于在环境条件下熔融，其可由氯化铝水溶液蒸发得到。水合氯化铝用于制备抑汗和除臭制剂，并且其可能是通过蛋白质和/或多糖沉淀部分封闭汗腺而起效的[可参见《化妆品化学学会会刊》J.Soc.Cosm.Chem.24,281(1973)]。市售的例如有购自Hoechst AG(Frankfurt/FRG)商标名为Locron®的产品，其为水合氯化铝，其相应于式$[Al_2(OH)_5Cl]\cdot 2.5H_2O$所示，并且特别优选采用该成分[参见《药物化学杂志》J.Pharm.Pharmacol.26,531(1975)]。除水合氯化物之外，还可采用羟基乙酸铝，以及酸的铝/锆盐。去臭活性成分还可加入酯酶抑制剂。优选柠檬酸三烷基酯，如柠檬酸三甲酯、柠檬酸三丙酯、柠檬酸三异丙酯、柠檬酸三丁酯，特别是柠檬酸三乙酯(Hydagen®CAT,Henkel KGaA,Dusseldorf/FRG)。这类成分可抑制酶活性，从而可降低异味的形成。可通过柠檬酸酯分解释放出游离酸，该酸可降低皮肤的pH值，从而抑制酶活性。其他可用作酯酶抑制剂的成分有：硫酸甾醇酯或磷酸甾醇酯，例如硫酸或磷酸的羊毛甾醇、胆甾醇、菜子甾醇、豆甾醇和谷甾醇酯，以及二羧酸及其酯，

例如戊二酸、戊二酸单乙酯、戊二酸二乙酯、己二酸、己二酸单乙酯，己二酸二乙酯，丙二酸和丙二酸二乙酯，羟基羧酸及其酯，例如柠檬酸、马来酸、酒石酸或酒石酸二乙酯。抗菌活性成分，其可影响菌丛并可杀灭使汗液产生异味的细菌或抑制其生长，该成分可制成针剂形式。其实例有壳聚糖、苯氧基乙醇和葡糖酸洗必太。5-氯-2-(2,4-二氯苯氧基)-酚也具有特别良好的效果，并且该产品由Ciba-Geigy(Basel/CH)公司以商品名 Irgasan®销售。

去头屑剂可采用 climbazol、羟甲辛吡酮和吡啶硫酮锌。水相膨胀剂可见采用水相蒙脱石、粘土无机成分、pemulen，以及经烷基改性的 Carbopol 类(Goodrich)。其他适用的聚合物或膨胀剂可基于 R.Lochhead 在《化妆品和盥洗用品》Cosm.Toil.108,95(1993)中的综述。

防紫外线因子是室温下呈液态或晶体形式的有机物质(防晒滤光剂)，其能吸收紫外线辐射，并能将所吸收的能量以长波形式(例如热的形式)释放出来。UVB 滤光剂可溶于油或水中。以下是值得一提的油溶性物质的实例:

· 3-亚苄基樟脑，分别是 3-亚苄基降樟脑及其衍生物，例如 3-(4-甲基亚苄基)樟脑，见于 EP-B1 0693471;

· 4-氨基苯甲酸衍生物，优选 4-(二甲基氨基)苯甲酸 2-乙基己酯，4-(二甲基氨基)苯甲酸 2-辛酯和 4-(二甲基氨基)苯甲酸戊酯;

· 肉桂酸酯，优选 4-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯，4-甲氧基肉桂酸丙酯，4-甲氧基肉桂酸异戊酯，2-氰基-3,3-苯基肉桂酸 2-乙基己酯(氰双苯丙烯酸辛酯);

·水杨酸酯，优选水杨酸 2-乙基己酯，水杨酸 4-异丙基苄基酯，水杨酸高薄荷基酯;

· 二苯酮衍生物，优选 2-羟基-4-甲氧基二苯酮，2-羟基-4-甲氧基-4′-甲基二苯酮，2,2′-二羟基-4-甲氧基二苯酮;

· 亚苄基丙二酸酯，优选 4-甲氧基亚苄基丙二酸 2-乙基己酯，

· 三嗪衍生物，例如 2,4,6-三苯氨基-(对羧-2′-乙基-1′-己氧

基)-1,3,5-三嗪和辛基三嗪酮，可见于EP A1 0818450;

· 丙-1,3-二酮，例如1-(4-叔丁基苯基)-3-(4′-甲氧基苯基)-丙-1,3-二酮;

· 酮三环(5,2,1,0)-癸烷衍生物，见于EP-B1 06945521。

水溶性成分中值得一提的如下:

· 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸和碱金属，碱土金属，铵，烷基铵，链烷醇铵和葡糖铵盐;

· 二苯酮的磺酸衍生物，优选2-羟基-4-甲氧基二苯酮-5-磺酸及其盐;

·3-亚苄基莰烯的磺酸衍生物,例如4-(2-氧-3-亚龙脑基甲基)-苯磺酸和2-甲基-5-(2-氧-亚龙脑基)磺酸及其盐。

典型的UV-A滤光剂特别是所述的苯甲酰甲烷衍生物，例如1-(4′-叔丁基苯基)-3-(4′-甲氧基苯基)丙-1,3-二酮、4-叔丁基-4′-甲氧基二苯甲酰甲烷(Parsol 1789)或1-苯基-3-(4′-异丙基苯基)丙-1,3-二酮。UV-A和UV-B滤光剂当然可以混合物形式应用。在该情况下，氰双苯丙烯酸辛酯或樟脑衍生物与丁基甲氧基二苯甲酰甲烷的混合物尤其是光敏性的。

除提及的水溶性成分之外，不溶性防晒颜料也适用于此，即细化分散金属氧化物或盐。适用的金属氧化物的实例具体有:氧化锌和二氧化钛，以及铁、锆、硅、锰、铝和铈氧化物，以及它们的混合物。硅酸盐(述及)、硫酸钡或硬脂酸锌也适用。氧化物和盐以颜料形式用于皮肤护理和保护用乳液和彩妆品中。颗粒的平均直径低于100nm，优选为5-50nm，特别是15-30nm。其可为球形，但也可以椭圆形或非球形应用。在防晒剂中优选采用被称为微颜料或纳米颜料的成分。优选采用微粉化氧化锌。其他适用的UV防晒剂成分可见于P.Finkel在SOFW杂志122,543(1996)中的综述。有吸收紫外线或抗氧性能的草提取物也同样适用。

除基本防晒成分之外，还可含有抗氧剂类二级防晒成分，发现其可中止光化学反应链，该反应是由UV辐射透入皮肤引发的。这类

成分的典型实例有：氨基酸(例如甘氨酸、组氨酸、酪氨酸、色氨酸)及其衍生物，咪唑类(如咪唑丙烯酸)及其衍生物，肽如 D,L-肌肽、D-肌肽、L-肌肽及其衍生物(例如鹅肌肽)，类胡萝卜素，胡萝卜素(例如α-胡萝卜素、β-胡萝卜素、菌脂色素)及其衍生物，绿原酸及其衍生物，脂酮酸及其衍生物(例如二氢脂酮酸)，金硫葡糖，丙基硫氧嘧啶和其他硫醇(例如 thioredoxin、谷胱甘肽、半胱氨酸、胱氨酸、胱胺，以及它们的葡基、正乙酰基、甲基、乙基、丙基、戊基、丁基和月桂基、棕榈酰基、油基、γ-亚油基、胆甾醇基和甘油基酯)，以及它们的盐，硫代二丙酸二月桂基酯，硫代二丙酸二硬脂酸酯，硫代二丙酸及其衍生物(酯、醚、肽、脂类、核苷酸、核苷及其盐)，以及少量相容剂量(例如 pmol－μmol/kg)的磺基肟(sulfoximine)化合物(例如丁硫堇(buthionin)磺基肟、高半胱氨酸磺基肟、丁硫堇(butionin)砜、戊-、己-、庚硫堇磺基肟)，还有(金属)螯合剂(例如α-羟基脂肪酸、棕榈酸、肌醇六磷酸、乳铁蛋白)，α-羟基酸(例如柠檬酸、乳酸、苹果酸)，腐黑酸，没食子酸，没食子提取物，胆红素，bifiverdin，EDTA，EGTA 及其衍生物，不饱和脂肪酸及其衍生物(γ-亚油酸、亚麻酸、油酸)，叶酸及其衍生物，ubichinon 和 ubichinol 及其衍生物，维生素 C 及其衍生物(例如棕榈酸抗坏血酸基酯，抗坏血酸基磷酸镁、乙酸抗坏血酸基酯)，生育酚及其衍生物(例如乙酸维生素 E)，维生素 A 及其衍生物(棕榈酸维生素 A)，以及安息香树脂的苯甲酸松脂，芸香亭酸及其衍生物，α-葡基芸香苷，阿魏酸，亚糠基 glucitol，肌肽，丁羟基甲苯，丁羟基苯甲醚，去甲二氢愈创木酸，去甲二氢愈创木酸，三羟基丁酰苯，尿酸及其衍生物，甘露糖及其衍生物，超氧化歧化酶，锌及其衍生物(例如氧化锌、硫酸锌)，硒(selen)及其衍生物(例如硒-甲硫氨酸)，1,2-二苯乙烯及其衍生物(例如氧化二苯乙烯，反式氧化二苯乙烯)，以及这些成分适用于本发明的衍生物(盐、酯、醚、糖、核苷酸、核苷、肽和脂类)。

用于改善流动特性的还可采用水溶助剂，例如乙醇、异丙醇或

乙醇。此时适用的的多元醇优选含 2－15 个碳原子和至少 2 个羟基。多元醇中还可含有功能基特别是氨基，或经 N 改性。典型的实例有:

· 甘油;

· 亚烷基二醇，例如乙二醇，二甘醇，丙二醇，丁二醇，己二醇以及平均分子量为 100－1000 道尔顿的聚乙二醇;

· 技术量的低聚甘油混合物，其内缩聚度为 1.5-10，例如技术量的二甘油混合物，其中二甘油的含量为 40－50％(重量);

· 羟甲基混合物，特别是三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，三羟甲基丁烷，季戊四醇和二季戊四醇;

· 低级烷基糖苷，特别是其中烷基部分含 1－8 个碳原子，例如甲基和丁基糖苷;

· 含 5－12 个碳原子的糖，例如山梨糖醇或甘露糖醇;

· 含 5－12 个碳原子的糖醇，例如葡萄糖或蔗糖;

· 氨基糖，例如葡糖胺;

· 二醇胺，如二乙醇胺或 2-氨基-1,3-丙二醇。

防腐剂是另一类成分，例如有苯氧基乙醇，甲醛溶液，对羟基苯甲酸酯类、戊二醇或山梨酸，以及在附件 6 中提到的化妆品规则的 A 和 B 部分。值得一提的还有驱虫剂 N,N-二乙基-间-甲苯甲酰胺，1,2-戊二醇或驱虫剂 3535，助晒剂二羟基丙酮也适用。

天然和合成加香成分的香精油混合物值得一提。天然加香成分是花(百合、熏衣草、玫瑰、茉莉、橙花醇、夷兰)、茎和叶(香叶、绿叶刺蕊草、petitgrain)、果实(茴香、芫荽、藏茴香、杜松)、果皮(佛手柑、柠檬、橘子)、根(肉豆蔻、当归、芹菜、豆蔻、木香、鸢尾、菖蒲)、木质(石松、檀木、愈创木、雪松、红木)、全草或草(龙蒿、香峰叶、洋苏草、百里香)、针叶和细枝(云杉、枞树、松树、traipsed)、树脂和香脂(波斯树脂、榄香脂、安息香脂、没药、乳香、愈伤草树脂)的提取物。来自动物的原料也适用，例如灵猫香和海狸香。典型的合成加香化合物是得自酯类、醚类、醛类、酮类、醇类和烃类的产品。得自酯类的加香化合物例如有: 乙酸苄酯、异丁酸苯氧基乙酯、乙酸对叔丁基环己酯、

乙酸芳樟基酯、乙酸二甲基苄基羰基甲醇酯、乙酸苯乙基酯、苯甲酸芳樟基酯、甲酸苄酯、甘氨酸乙基甲基苯基酯、丙酸烯丙基环己酯、丙酸苏合香烯丙酯和水杨酸苄酯。苄基乙基醚属于醚类化合物的实例，醛类例如有含 8－18 个碳原子的直链烷基醛，柠檬醛、香茅醛、香茅基羟基乙醛、仙客来醛、羟基香茅醛、百合醛和 borugeonal，酮类例如有紫罗兰酮、∝-异甲基紫罗兰酮和甲基柏木酮，醇类有：茴香醇、香茅醇、丁香酚、异丁香酚、香叶醇、芫荽醇、苯乙醇、松油醇；烃类主要有萜烯和香脂类。但优选不同加香成分的混合物，其能共同形成宜人的气味。常用作芳香组分的低挥发性的醚油也适用作香精油，例如洋苏草油、春黄菊油。康乃馨油、蜂花油、薄荷油、肉桂叶油、枸橼花油、杜松子油、岩兰草油、乳香油、波斯树脂油、labolanum 油和熏衣草油。优选适用的是佛手柑油、二氢月桂烯醇、百合醛、lyral、香茅醇、苯乙醇、α-己基肉桂醛、香叶醇、苄基丙酮、仙客来醛、芫荽醇、boisambrene forte、豕草烷(ambroxane)、吲哚、hedione、檀香、柠檬油、橘子油、甜橙油、甘醇酸烯丙基戊酯、环三叶草醛、熏衣草油、muskateller 洋苏草油、β-大马酮、香叶油香兰素、水杨酸环己酯、vertofix coeur、异-E-super、fixolid NP、evemyl、iraidenin gamma、苯基乙酸、醋酸香叶酯、乙酸苄酯、玫瑰氧化物、romillate、irotyl 和 floramate，这些成分可单用或共用。

可采用适于和被批准用于化妆品用途的着色剂，例如在公开文献“Farbstoffkommission der Deutschen Forshungsgemeinschaft”中《化妆品染料》中述及的那些成分(Verlag Chemie 出版,Weinheim,1984,81-106 页)。这些染料的应用浓度一般占混合物总量的 0.001－0.1%(重量)。

抑菌成分的典型实例是对革兰氏阳性菌具有特定作用的防腐剂，如 2,2,4′-三氯-2′-羟基二苯基醚，洗必太(2,6-二-4-氯苯基-二胍基-己烷)或 TCC(3,4,4′-三氯碳酰苯胺)。许多加香成分和醚油也具有抗菌特性。其典型实例是存在于康乃馨油、薄荷油和百里香油中的丁香酚、薄荷醇和百里酚活性成分。适用的天然除臭成分是

萜烯醇 famesol(3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇)，其存在于枸橼花油中，具有幽谷百合的香气。甘油单月桂酸酯也可用作抑菌剂。其他抑菌剂的含量可约为 0.1－2%(重量)(以制剂的固体含量计)。

辅剂和附加成分的总含量可占制剂的 1－50%(重量)，优选为 5－40%(重量)。制剂的制备可采用常规的冷却或加热法；优选采用相转化温度法进行制备。

实施例

为测定涂膜的硬度，采用用于测定摆硬度的 Konig 测定体系(6°偏移的秒(seconds)摆硬度，Erichsen 299/300 装置，Hermer/Sundvig)，其结果表明涂膜的硬度。为此，将不同被测溶液置于载物片上并风干。重复该步骤多次，直至形成厚度为 30μm 的干化涂膜。进行测定时将摆置于涂膜上，其以恒定初始偏角振荡。为确定测定结果，记录摆偏移数直至最小摆角，将该数乘以振荡时间(1,4)。为测定应力断裂形成，将经干化的约 30μm 厚的涂膜进行显微镜测定。此时(-)是指强应力断裂，(o)指细应力断裂，(+)指无应力断裂。结果列于表 1 中。实施例 1－6 为本发明方案，实施例 V1 和 V2 用于对照。

表 1

涂膜硬度和应力断裂形成

组成/特性	1	2	3	4	5	6	V1	V2
β-葡聚糖 [1)]	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.4	-	-
聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯基酯共聚物 [2)]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
壳聚糖 [3)]						0.1	-	0.1
水	加至 100							
摆硬度值	149	152	153	155	159	159	148	149
干化涂膜外观	+	+	+	+	+	+	-	o

[1)]Highcareene®GS/Henkel; [2)]Luviskol®VA 64/BASF; [3)]Hydagen HCMF/Henkel