

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 7/40

A61P 17/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95106820.2

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1071568C

[22] 申请日 1995.6.1

[21] 申请号 95106820.2

[30] 优先权

[32] 1994.6.3 [33] FR [31] 9406836

[73] 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 J. - M. 阿西昂尼 D. 阿拉德

I. 汉森尼

[56] 参考文献

EP427411 1991. 5. 15 A61K7/42

EP427411 1991. 5. 15 A61K7/42

FR2398496 1979. 3. 30 A61K7/42

FR2398496 1979. 3. 30 A61K7/42

审查员 周英姿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

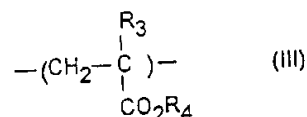
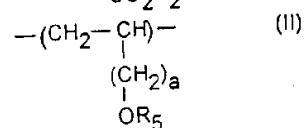
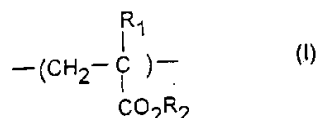
代理人 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含有滤紫外光体系的防光照化妆组合物
及其应用

[57] 摘要

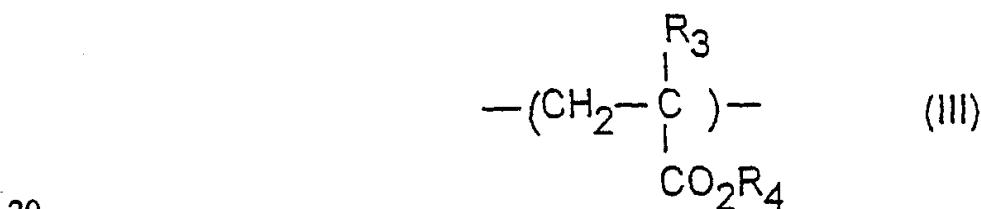
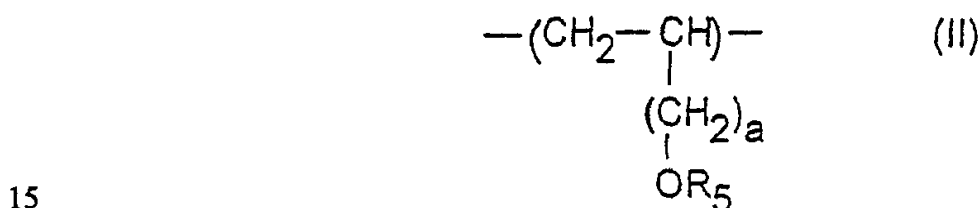
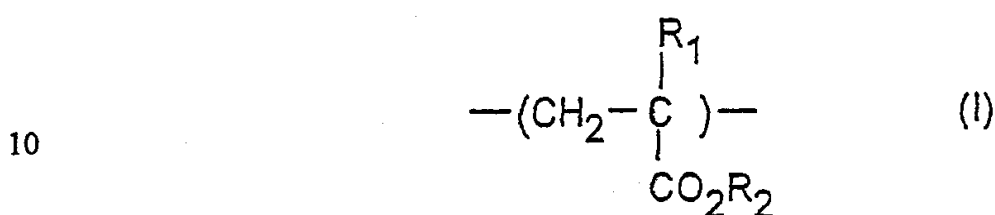
局部使用,尤其是用于使皮肤和/或毛发防光照的化妆组合物,其中在连续相 为水相的化妆用载体或介质中包括能够滤除 UV(UV - A 和/或 UV - B) 光线的防光照保护体系以及至少一种聚合物,其特征在于所说聚合物选自由(i)下式(I)单元和(ii)下式(II)和/或下式(III)单元重复而构成的聚合物,该组合物具有改进的防光照能力,可用于使皮肤扣毛发免遭紫外线照的危害。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 局部使用的化妆组合物，其中在连续相为水相的化妆用载体或
 介质中包括能够滤除 UV，即 UV-A 和/或 UV-B 光线的防光照保护
 5 体系以及至少一种聚合物，其特征在于所说聚合物选自由(i)下式(I)单
 元和(ii)下式(II)和/或下式(III)单元重复而构成的聚合物：



其中 a 为等于 0 或 1 的整数，R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 相同或不同，可为氢或
 C₁-C₄ 烷基，R₅ 为 CH₃CO-基团或 R₆-(OC₂H₅)_b-基团，而 R₆ 为 C₂-
 -C₂₀ 烷基及 b 为 1-20 的整数，包括 1 和 20，条件是当该聚合物缺乏
 25 式(II)单元时，R₂ 和 R₄ 基团不能同时为氢，

而且，防光照保护体系的总浓度以组合物总重量计不超过 40wt%，
 而一或多种聚合物的浓度以组合物总重量计为 0.05-15wt%。

2. 权利要求 1 的组合物，其特征在于所说聚合物的浓度为 0.1-
 4wt%。

3. 上述权利要求中任一项的组合物，其特征在于所说防光照保护体系包括一或多种吸收 UV 的有机滤光剂和/或一或多种无机纤细颜料。

4. 权利要求 3 的组合物，其特征在于所说纤细颜料选自钛、锌、
5 铁、锆和铈氧化物及其混合物，该颜料可被涂层或不被涂层。

5. 权利要求 4 的组合物，其特征在于应用纤细颜料。

6. 权利要求 5 的组合物，其特征在于纤细颜料基于氧化钛，可被涂层或不被涂层。

7. 权利要求 6 的组合物，其特征在于氧化钛为金红石，锐钛矿或
10 无定形态。

8. 权利要求 3-7 中任一项的组合物，其特征在于纤细颜料浓度以组合物总重量计为 0.1-30wt%。

9. 权利要求 8 的组合物，其特征在于所说浓度为 1-20wt%。

10. 权利要求 3 的组合物，其特征在于所说有机滤光剂选自肉桂
15 酸衍生物，水杨酸衍生物，樟脑衍生物，三嗪衍生物，二苯甲酮衍生物，二苯甲酰基甲烷衍生物， β, β -二苯基丙烯酸酯衍生物，对氨基苯甲酸衍生物，滤光聚合物及聚硅氧烷滤光剂。

11. 权利要求 3 或 10 的组合物，其特征在于所说有机滤光剂浓度以组合物总重量计为 0.1-30%。

12. 权利要求 11 的组合物，其特征在于所说浓度为 0.5-25wt%。
20

13. 上述权利要求中任一项的组合物，其特征在于一或多种聚合物选自：甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/Stearath-10 烯丙基醚的交联三元共聚物，丙烯酸/乙酸乙烯酯的交联共聚物以及丙烯酸/丙烯酸乙酯的交联共聚物。

14. 上述权利要求中任一项的组合物，其特征在于所说化妆用载体采取水包油类乳液形式。
25

15. 上述权利要求中任一项的组合物，其特征在于其中还包括至少一种人为使皮肤变成黑色和/或涂黑的制剂。

16. 上述权利要求中任一项的组合物，其特征在于其中还包括至

少一种添加剂，选自脂肪，有机溶剂，离子或非离子增稠剂，镇痛剂，抗氧化剂，遮光剂，稳定剂，软化剂，聚硅氧烷， α -羟基酸，防沫剂，润肤剂，维生素，香料，防腐剂，表面活性剂，填料，螯合剂，聚合物，推进剂，碱化剂或酸化剂，着色剂。

5 17. 权利要求 16 的组合物，其特征在于所述抗氧化剂是 ARL 抗氧化剂。

18. 上述权利要求中任一项的组合物，其特征在于该组合物为保护人类皮肤的组合物或防晒组合物。

10 19. 权利要求 1-17 中任一项的组合物，其特征在于该组合物为旨在防止毛发受紫外线照射的组合物。

20. 权利要求 1-17 中任一项的组合物用作或用于制造防止皮肤和/或毛发受紫外线照射的化妆组合物。

21. 权利要求 20 的用途，其中权利要求 1-17 中任一项的组合物用作或用于制造防止皮肤和/或毛发受太阳光照射的化妆组合物。

15 22. 防止皮肤和/或毛发受紫外线照射的化妆处理方法，其特征在于其中在皮肤和/或毛发上涂抹有效量的权利要求 1-19 中任一项的组合物。

23. 权利要求 22 的化妆处理方法，其中所述方法旨在防止皮肤和/或毛发受太阳光照射。

含有滤紫外光体系的防光照 化妆组合物及其应用

本发明涉及局部应用的新型改进的化妆组合物, 这些组合物特别适宜于防止皮肤和/或毛发受紫外线照射(这种组合物以下更简称为防晒组合物), 本发明还涉及这些组合作上述化妆用途。更为具体地讲, 本发明涉及具有改进的防光照性能的防晒组合物, 其中在具有连续水相, 尤其是水包油乳液类化妆用载体或介质中同时包括(i)能够滤除紫外线(UV-A和/或UV-B)的传统防光照体系, 其中包括一或多种有机滤光剂(UV吸收剂)和/或一或多种基于金属氧化物, 尤其是氧化钛的无机(纤细)颜料, 其作用是以物理方式阻止光照(UV反射剂和/或散光剂)以及(ii)一或多种适当选择并如下所述的特殊聚合物。

已知波长为280-400nm的光线照射可使人类皮肤晒黑并且波长为280-320, 也称为UV-B的光线可引起红斑和皮肤灼伤, 这会阻碍天然黑素的形成, 因此这种UV-B光线必须滤除。

已知可引起皮肤晒黑的波长为320-400nm的UV-A光线能够给皮肤带来不利影响或变化, 尤其是在过敏性皮肤或连续受太阳光线照射的皮肤的情况下更是如此。更具体地讲, UV-A光线可使皮肤失去弹性并且出现皱纹, 致使皮肤过早衰老或老化。这些光线还会引发红斑反应或在某些个体情形下加重这种反应, 甚至会成为光毒性或光过敏反应的根源。因此, 也需要滤除UV-A光线。

到目前为止, 已开发了许多旨在使皮肤防光照(防UV-A和/或UV-B)的化妆品组合物。

这些防晒组合物常常采用水包油类乳液形式(即连续分散水相和不连续分散油相构成的化妆用载体),其中以各种浓度含有一或多种能够选择性吸收有害UV光线的传统亲脂和/或亲水有机滤光剂,而这些滤光剂(及其用量)则按照要求的保护因子选用(保护因子(IP)数字上表示为应用UV滤光剂时达到开始生红斑所需要的光照时间与不用UV滤光剂时达到开始生红斑所需要的时间之比)。而且,在防晒技术领域应用基于金属氧化物,尤其是氧化钛的无机颜料或纤细颜料目前也是常见的(其中“纤细颜料”指的是初级粒子的平均尺寸或粒径一般不超过100nm,而且该尺寸优选为5-100nm,更优选为10-50nm的颜料),更具体地讲已知这些物质无论是否与吸收UV-A和/或UV-B的常规有机滤光剂结合均能够向含有这些物质的防晒组合物提供本身固有的或附带的一定程度的防光照或防晒能力,尽管这种能力可能很有限,其中以物理方式简单地阻止UV光线照射(反射和/或扩散机理)。

为了达到提高防晒组合物的主要化妆性能,尤其是上述性能的目的,现在更为通常的是在防晒组合物中加入所谓的乳化聚合物,其中更为具体的例子可以举出丙烯酸/丙烯酸 C_{10} - C_{30} 烷基酯类交联共聚物,例如以GOODRICH公司的商名“PEMULEN TR-1”和“CARBOPOL 1342”已知的交联共聚物,事实上目前这类交联共聚物得到了最为广泛的应用。

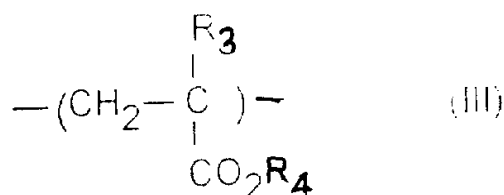
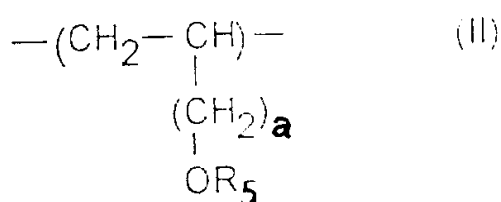
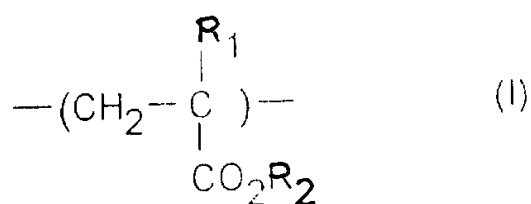
但是,无论这类化妆用防晒组合物是否基于有机滤光剂或基于(纤细)颜料或基于这两类物质的混合物,与大多数含有这类共聚物的化妆用防晒组合物相关联的问题之一在于可发现由这些组合物所达到的对皮肤的保护因子仍然不够,尤其是就所谓的严重过敏性皮肤和/或连续遭受太阳光照射的皮肤而言情况是如此,因此在这方面若能进一步提高现有技术的这些组合物的防光照性能并同时很自然地保存其良好的化妆性能就将是特别有益的。

本发明的目的就是满足这一需要。

事实上, 经过上述防光照技术领域进行的大量研究, 本申请人已发现出人预料并且令人惊奇的是, 将适当选择并如下所述的一或多种特殊的聚合物与滤光体系组合起来即可以得到防晒组合物, 其化妆性能好及保护因子高, 这两项性能均优于用含有乳化聚合物的现有组合物 (滤光剂和/或 (纤细) 颜料的浓度亦相同并应用同类载体) 达到的这两方面的效果。

这一发现即从总体方面构成了本发明的基础。

因此, 本发明的目的之一是提出新的化妆组合物, 尤其是防晒组合物, 其中在连续相为水相的化妆用载体中包括能够滤除或滤出UV (UV - A 和/或 UV - B) 光线的防光照保护体系以及至少一种聚合物, 这些组合物的基本特征在于该聚合物选自由 (i) 下式 (I) 单元和 (ii) 下式 (II) 和/或下式 (III) 单元重复而构成的聚合物:



其中 a 为等于 0 或 1 的整数, R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 相同或不同, 可为氢或 C_1

-C₄烷基, R₅为CH₃CO-基团或R₆-(OC₂H₅)_b-基团, 而R₆为C₂-C₂₀烷基及b为1-20的整数(包括1和20), 条件是当该聚合物缺乏式(II)单元时, R₂和R₄基团不能同时为氢。

根据本发明, 能够滤除UV光照的防光照体系通常意指按照本身已知的吸收和/或扩散UV-A和/或UV-B光线的机理能够阻止或者至少限制所说光线照射而与表面(皮肤, 毛发)接触的任何化合物或化合物的任何组合物, 其中通过在表面上涂抹所用化合物而达到防光照目的。换句话说, 本发明涉及的化合物既可为吸收UV光线的防光照有机滤光剂, 也可为扩散UV和/或反射UV的无机(纤细)颜料, 以及其混合物。

本发明目的还包括上述组合物用作或用于制造旨在防止皮肤和/或毛发受紫外线照射, 尤其是防太阳光照射的化妆组合物的用途。

本发明另一目的在于防止皮肤和/或毛发受紫外线照射, 尤其是防止阳光照射的化妆处理方法, 其中基本上是在皮肤和/或毛发上涂抹有效量的本发明组合物。

从以下对本发明的详细说明中可以清楚地看出本发明的其它特征, 其它方面及优越性。

按传统方法将符合最终聚合物中所要求的单元的一或多种单体聚合即可得到本发明所用单独的或混合的特殊聚合物。因此, 用于合成本发明的聚合物的所有单体选自(烷基)丙烯酸, 丙烯酸烷基酯, 烷醇酸乙烯酯及烯丙基或乙烯基醚或酯。从上述定义可以看出, 本发明聚合物可对应于(i)同时具有式(I)单元和式(II)单元的共聚物(两种不同单体的聚合物)或者是同时具有式(I)单元和式(III)单元的共聚物, 或(ii)同时具有式(I)单元, 式(II)单元和或(III)单元的三元共聚物(三种不同单体的聚合物)。在聚合物包括一或多个含有羧基的单元时, 必要时该单元可转化成部分或完全中和的形式, 尤其是通过与

碱性试剂反应和/或调节组合物的 pH 而达到转化。

按本发明的优选实施方案，所用聚合物为部分或完全交联的聚合物。

此外，按本发明的另一优选实施方式，上述聚合物中，唯一选用的聚合物为能够在以 0.2 - 2wt% (重量百分比) 的浓度应用时使已加入聚合物的含水载体粘度达到至少 5 泊的聚合物。

本发明更为特别优选的聚合物为：

交联三元共聚物：甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/Steareth - 10 烯丙基醚，这些产品尤其是由 Allied Colloids 公司以商名 “SALCARE SC 90” 销售并且为含有大致 30% MA 的水乳液形式。

交联共聚物：丙烯酸/乙酸乙烯酯，这些产品尤其是由 Rheox 公司以商名 “RHEOLATE 5000” 销售。

交联共聚物：丙烯酸/丙烯酸乙酯，这些产品尤其是由 Rhom et Haas 公司以商名 “ACRYSOL 33” 销售并且为含有大致 30% MA 的水分散液形式。

本发明防晒组合物中存在的本发明聚合物浓度（表示为活性物质 MA）以组合物总重量计通常为 0.05 - 15wt%，优选 0.1 - 4wt%。

如上所述，本发明聚合物可与一或多种吸收 UV 的有机滤光剂组合，或与一或多种无机（纤细）颜料组合，或与这两种物质的混合物（滤光体系）组合。

构成可用于本发明防晒组合物的颜料或纤细颜料的金属氧化物可为其防光照性本身已知的金属氧化物。因此，这些金属氧化物尤其可选自钛、锌、铁、镉和铈氧化物或其混合物。

优选的是，应用金属氧化物纤细颜料。

这些金属氧化物颜料可被涂层或未被涂层，可为本专业人员已知的产品，并且尤其是如专利申请 EP - A - 0, 518, 773 所述的产品，其中该文献引用于本发明说明书中，供本发明参考。作为未在上述专

利申请中提及，但仍可用于本发明的纤细颜料其它例子还可举出KEMIRA公司以商名UVT M 160, UVT M 212和UVT M 262销售的产品以及由TAYCA公司以商名MT 100 SA或MT 100 SAS销售的产品。

如上所述，可用于本发明组合物的纤细颜料的初级粒子的平均尺寸或平均粒径一般为5 - 100nm，优选为10 - 50nm。

按本发明防晒组合物的优选实施方案，应用基于氧化钛的无机纤细颜料。这种氧化钛可为金红石和/或锐钛矿类结晶形态，和/或为无定形或基本上无定形形态。如上所述，这种颜料可被涂层或不被涂层，但优选应用被涂层的颜料，例如用氧化铝和/或硬脂酸铝涂层的颜料。

本发明组合物中纤细颜料浓度以组合物总重量计为0.1 - 30wt%，优选1 - 20wt%。

同样，本发明防晒组合物还可含有一或多种传统的在UV - A和/或UV - B范围内呈现活性的亲水或亲脂有机滤光剂（吸收剂）。这些滤光剂可单独或混合应用，其具体例子可选自2 - 苯基苯并咪唑 - 5 - 磺酸及其盐，肉桂酸衍生物如对甲氧基肉桂酸2 - 乙基己基酯，水杨酸衍生物如水杨酸2 - 乙基己基酯和水杨酸高苧基酯，樟脑衍生物如3 - (4 - 甲基亚苄基)樟脑或樟脑(1,4 - 二乙烯基苯)磺酸，三嗪衍生物如2,4,6 - 三[对(2' - 乙基己基 - 1' - 氧羰基)苯氧基] - 1,3,5 - 三嗪，二苯(甲)酮衍生物如2 - 羟基 - 4 - 甲氧基二苯(甲)酮，二苯甲酰基甲烷衍生物如4 - 叔丁基 - 4' - 甲氧基二苯甲酰基甲烷， β , β - 二苯基丙烯酸酯衍生物如 α - 氰基 - β , β - 二苯基丙烯酸2 - 乙基己基酯，对氨基苯甲酸衍生物如对二甲基氨基苯甲酸辛酯，氨基高苧基酯，以及专利申请WO 93 - 04665中所述的滤光聚合物和滤光(聚)硅氧烷。其它有机滤光剂的例子可参见专利申请EP - A - 0,487,404。

在本发明组合物中一或多种有机滤光剂的浓度以组合物总重量计一般为0.1 - 30wt%, 优选0.5 - 25wt%。

优选的是, 滤光体系(有机滤光剂 + (纤细) 颜料) 的总量以防晒组合物总重量计不超过 40wt%。

按本发明优选实施方案, 含有滤光体系和一或多种聚合物的化妆载体或介质为水包油类乳液。但是, 并不排除应用其连续相实际上为水相(如在简单水凝胶的情况下)的任何其它载体或介质。

本发明组合物还可含有人为使皮肤变成黑色和/或涂黑的制剂(自身变黑制剂)如二羟基丙酮(DHA)。

本发明组合物另外还可包括常用的化妆添加剂, 尤其可选自脂肪(尤其是可溶解可能有的亲脂有机滤光剂的脂肪), 有机溶剂, 离子或非离子增稠剂, 镇痛剂, 抗氧化剂, 尤其是抗自由基(ARL)抗氧化剂, 遮光剂, 稳定剂, 软化剂, (聚)硅氧烷, α -羟基酸, 防沫剂, 润肤剂, 维生素, 香料, 防腐剂, 表面活性剂, 填料, 螯合剂, 聚合物, 推进剂, 碱化剂或酸化剂, 着色剂或任何其它常用于化妆品, 尤其是用于制造水包油类乳液形式的防晒组合物的成分。

脂肪可由油或蜡或其混合物组成, 这些脂肪还可包括脂肪酸, 脂肪醇和脂肪酸酯。油可以选自动物油、植物油、矿物油或合成油, 尤其是选自凡士林油, 石蜡油, 挥发性或非挥发性(聚)硅氧烷油, 异构石蜡, 聚 α -烯烃以及氟化和全氟化油。同样, 蜡可选自本身已知的动物蜡, 化石蜡, 植物蜡, 矿物蜡及合成蜡。

有机溶剂例子中, 可举出低级多元醇和醇类。

增稠剂尤其可选自交联聚丙烯酸及改性或未改性的瓜耳胶及纤维素如羟丙基化瓜耳胶, 甲基羟乙基纤维素和羟丙基甲基纤维素。

可按本技术领域里的普通技术人员众所周知的技术, 尤其是旨在制备水包油类乳液的技术得到本发明组合物。

这些组合物尤其可采取乳油, 洗液, 凝胶或乳胶的形式, 并且可

作为气溶胶形式包装,而且可采取泡沫或喷雾的形式。

在所涉及的组合物为水包油类乳液时, 后者的水相可包括非离子泡状分散体, 该分散体可按已知方法 (Bangham, Standish and Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 及 FR 2 416 008) 得到。

本发明化妆组合物可用作保护人类皮肤或毛发免受紫外线照射的组合物, 作为防晒组合物或作为化妆产品(如皮肤, 眼睫毛, 眉毛等的化妆品)。

正如本文开头所述, 本发明另一目的在于提出旨在保护皮肤或毛发免受UV光线照射的危害而对其进行化妆处理的方法, 其中包括在皮肤或毛发上涂抹有效量的上述化妆组合物。

以下给出本发明非限制性具体实施例。

实施例

制成不同的防晒组合物, 该组合物采取水包油类乳液形式并且含有下列物质(其含量均以组合物总重量计的wt%表示):

T_i O₂ 纤细颜料(TAYCA公司的

“MT 100 T”, 其初级粒子平均粒

径: 15nm)

0或5%

对甲氧基肉桂酸 2- 乙基己基酯

(Givaudan 公司的 “PARSOL MCX”,

为有机 UV 滤光剂)

0或5%

聚合物(为符合本发明的和不符合

本发明的)

x%MA

甘油一硬脂酸酯和含100mol的EO的

聚乙二醇硬脂酸酯 (ICI 的 “Arlacel 165”)

20%

硬脂酸

4%

硬脂醇

1%

药用凡士林		3%
药用凡士林油		13%
聚二甲基硅氧烷(“ Rhone-Poulenc 的 “ SILBIONE HUILE 70 047V 300 ”)		1%
三乙醇胺	qsp(适量至)	pH6-7
甘油		5%
防腐剂		qs
水	qsp	100%

所用聚合物如下:

SALCARE SC 90(本发明的交联三元共聚物:

甲基丙烯酸 / 丙烯酸乙

酯/Steareth-10 烯丙基醚),

EOLATE 5000(本发明的丙烯酸/乙酸乙烯酯共聚物),

以及作为对比的 Goodrich 公司的 PEMULEN TR - 1(不符
合本发明的交联共聚物: 丙烯酸/丙烯酸 C₁₀ - C₃₀ 烷基酯),

已用在防晒组合物中并且在本文中作为最接近的现有技
术方案。

这些乳液中的每一种的制备方法是将滤光剂溶于脂肪相, 然后
将乳化剂加入已加热到约 80°C 的该脂肪相中并且最后在迅速搅拌
情况下加入已预先加热到该同样温度的水相。

对于这样制备的每一种配方, 然后测定与其有关的防阳光照射
的保护因子 (SPF)。可采用 B. L. DIFFEY et al. 在
J. Soc. Cosmat. Chem. 40 - 127 - 133 (1989) 中所述的试管内进行的
方法测定, 其中在 290 - 400nm 范围内每 5nm 测定单色光保护因子,
并用这些因子根据给定的数字式计算阳光保护因子。下表 I 将配方
化学组成和计为平均保护因子而得到的结果关联起来。

表 I

	配 方					
	1	2	3	4	5	6
纤细颜料(%)	5	0	5	0	5	0
滤光剂(%)	0	5	0	5	0	5
SALCARE SC 90(%MA)	1.5	1.5	0	0	0	0
RHEOLATE 5000(%MA)	0	0	0.5	0.5	0	0
PEMULEN TR-1(%MA)	0	0	0	0	1	1
平均 SPF (ecart-type)	8.5 (1.4)	8.2 (0.6)	6.1 (0)	9.3 (0.4)	2.8 (0.3)	6.8 (0.6)
	本 发 明				比 较	

这些结果清楚地表明, 在存在有机滤光剂和存在纤细颜料两种情况下, 本发明组合物的防光照性能均更好。