



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91103184.7

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

A61K 7/48

[43] 公开日 1991年11月27日

[22]申请日 91.5.16

[30]优先权

[32]90.5.16 [33]JP [31]125868/90

[32]90.9.18 [33]JP [31]247944/90

[71]申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 尾原荣 谷冈庄治 武藤泰明

恩田吉朗 荒梅清

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部  
代理人 唐伟杰

说明书页数: 11 附图页数:

[54]发明名称 化妆用制剂

[57]摘要

本发明提供了以水为基质的化妆用组合物,如香波,护手液,护手霜等,其含溶于水性介质中的表面活性剂和特殊的增稠剂。增稠剂是水溶性非离子纤维素醚,其中至少一部分羟基由3-烷氧基-2-羟丙氧基取代,其中烷氧基含6-26个碳原子。与常规水溶性非离子纤维素醚如烷基纤维素,羟烷基纤维素和羟烷基烷基纤维素相比,修饰的纤维素醚具有显著的高增稠作用,从而使该组合物仅含少量增稠剂就具有所需粘度或相容性。

4

## 权 利 要 求 书

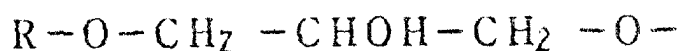
---

1. 一种化妆用制剂，其包括：

(a) 主要由水组成的水性介质；

(b) 溶于水性介质的表面活性剂；和

(c) 溶于水性介质作为增稠剂的经修饰水溶性纤维素醚，其选自烷基纤维素，羟烷基纤维素和羟烷基烷基纤维素，其中烷基含 1-3 个碳原子，羟烷基含 2-4 个碳原子，用下式代表的 3-烷氧-2-羟丙氧基



取代至少一部分羟基，其中 R 为含 6-26 个碳原子的烷基。

2. 权利要求 1 要求的化妆用制剂，其中表面活性剂的量为 0.1-20% (重量)。

3. 权利要求 1 要求的化妆用制剂，其中修饰的水溶性非离子纤维素醚量为 0.01-20% (重量)。

4. 权利要求 1 要求的化妆用制剂，其中由 R 代表的含 6-26 个碳原子的烷基选自十八烷酰基，十二烷基，十六烷基，癸基，己基，二十四烷基，二十六烷基和十八烷基。

5. 权利要求 1 的化妆用制剂，其中修饰的水溶性纤维素醚含 0.05-10% (重量) 3-烷氧基-2-羟丙氧基。

## 化妆用制剂

本发明涉及化妆用制剂，或更具体讲，涉及以液体或膏状组合物形式的化妆用制剂用于人的机体，皮肤的头发的保健或美容治疗，其包括洗发香波，浴液，润丝，头发定型胶，护手液，奶液，护手霜，面膜等。

这些化妆制剂通常是由水溶性聚合材料与稳定的乳剂和悬浮剂，增稠剂，湿润剂，流动改善剂等组成的。各种水溶剂聚合物在先有技术中是已知的并广泛用于所述目的，其包括水溶性非离子纤维素醚，如甲基纤维素，羟乙基纤维素，羟丙甲基纤维素等，和水溶性合成的离子聚合物如羧乙烯聚合物等。

这些常规水溶性聚合物作为化妆用制剂中的成份在一或多方面不是总令人满意的。上述水溶性非离子纤维素醚通常不具有足够高的增稠作用，以至化妆用制剂要具有所需的粘度和相溶性时需加十分大量的该聚合物，即使不谈用这样大量的聚合物在制造费用增加上的缺陷，其也会给使用者造成十分不适的感觉。另一方面，虽然羧乙烯聚合物在增稠作用上至少是优良的，但使用它们的问题是聚合物粉末在均匀地溶于水性介质同时，有时会留下一些不溶的团块。另外，羧乙烯聚合物的增稠作用仅在严格控制pH值下才充分

显露出来，pH值是通过加中和剂如氢氧化钠，氨水，三乙醇胺等来控制的，这将导致化妆用制剂的制备方法相当复杂并且由于有时pH值控制的不精确，伴随有未足够显示的粘度或相容性。另外，羧乙烯聚合物的离子性质是该聚合物与电解质添加剂或离子表面活性剂之间的不好的不相容性的原因，这样，相对于这方面其它成份的选择，含羧乙烯聚合物的化妆用制剂受到了很大抑制。

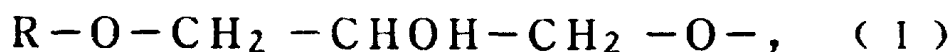
日本专利公开特许55-110103谈到可通过将特殊的具有10-24个碳原子长链烷基的水溶性修饰纤维素醚引入到常规水溶性非离子纤维素醚中，这是通过与修饰剂如长链烷基环氧化物，长链烷基卤代物，长链烷基异氰酸酯等反应进行的。从而使化妆用制剂具有高增稠作用。但这类修饰的纤维素醚由于其昂贵、作为材料用于工业的低利用性、修饰的聚合物对水解的敏感及这些修饰聚合物中一些的腐蚀性而降低设备的寿命等问题，这类修饰的纤维素醚在化妆用制剂中作为增稠剂不是十分适宜的。

因此本发明的目的是提供一种新的以水为基质的化妆用制剂，其含有不带有由于不适的水溶性聚合物造成的缺陷和问题的水溶性聚合物。本发明的目的是提供易制备的化妆用制剂，其通过加入相对少量水溶性聚合物作为增稠剂而具有恰当高的粘度或相容性，其在长期贮存中具有优良的稳定性并且使用者在使用时有良好的感觉。

因此，本发明化妆用制剂是一组合物，作为组合物，其包括：

- (1) 主要由水组成的水性介质；
- (2) 溶于水性介质的0.1-20%（重量）的表面活性剂；和
- (3) 选自烷基纤维素，羟烷基纤维素和羟烷基烷基纤维素的

0.01—20% (重量) 修饰的水溶性非离子纤维素醚作为溶于水性介质中的增稠剂, 水性介质和选择的添加剂之间是平衡的, 其中烷基含1—3个碳原子, 羟烷基含2—4个碳子, 至少一部分羟基是由下面通式(1)代表的3-烷氧



基-2-羟基-丙氧基取代的, 其中R是含6—26个碳原子的烷基。

如上所述, 本发明化妆用制剂中的基本成份是作为成份(a)的水性个质, 作为成份(b)的表面活性剂, 和作为成份(c)的特殊增稠剂, 其中成份(c)是本发明组合物的主要特征。

作为成份(c)的修饰的水溶性非离子纤维素醚是以通式(1)代表的特殊修饰基团为特征的。该修饰的纤维素醚是已知聚合材料, 其可通过将起始纤维素醚如烷基纤维素, 羟烷基纤维素和羟烷基烷基纤维素, 其中烷基含1—3个碳原子, 羟烷基含2—4个碳原子, 与长链烷基缩水甘油醚(其中长链烷基含6—26个碳原子)反应, 以使式(1)基团取代至少一部分羟基来制备。

与长链烷基缩水甘油醚反应的水溶性非离子纤维素醚包括; 甲基纤维素, 羟乙基纤维素, 羟丙基纤维素, 羟乙基甲基纤维素, 羟丙基甲基纤维素, 羟乙基乙基纤维素等。这些纤维素醚的平均聚合度无具体限制, 但应优选对应于2% (重量) 的纤维素醚水溶液的粘度于20℃为3—1, 000, 000厘泊, 更优选200—300, 000厘泊。当起始纤维素醚的平均聚合度太低时, 所得修饰纤维素醚作为使化妆用制剂具有所需粘度或相容性的增稠剂将

是无效果的。另一方面，当起始纤维素醚的平均聚合度太高时，其与作为修饰剂的长链烷基缩水甘油醚进行反应时，缺乏反应活性。

作为上述纤维素醚的修饰剂的烷基缩水甘油醚含具有6—26个碳原子的长链烷基，其虽无具体限制，但在此列举的有：十八烷酰缩水甘油醚，十二烷基缩水甘油醚，十六烷基缩水甘油醚，癸基缩水甘油醚，己基缩水甘油醚，二十四烷基缩水甘油醚，二十六烷基缩水甘油醚等。

纤维素醚与烷基缩水甘油醚的反应首先是将纤维素醚分散于有机溶剂如带有少量水的脂肪低级醇和碱如碱氢氧化物中以使纤维素醚膨胀，随后加烷基缩水甘油醚并在提高的温度上搅拌该混合物以进行该反应。反应完全后，中和反应混合物中的碱，纯化产物并干燥。

烷基缩水甘油醚加到反应混合物中的量依赖于所需修饰的程度。一般优选在修饰的纤维素醚中的式(I)修饰基团含量为0.05—1% (重量)。当修饰度太低时，修饰的纤维素醚不能充分显示出所需的增稠作用，另一方面，当修饰度太高时，修饰的纤维素醚难溶于水性介质，从而除了降低增稠作用外，还增加了许多制备化妆用制剂的困难。修饰的纤维素醚中的式(I)修饰基团含量可通过用氢碘酸分解修饰的纤维素醚，然后用气相色谱分析二甲苯萃取液中作为分解产物的烷基碘，被定量测定。

按上述方法制备的作为成份(c)的修饰纤维素醚依据具体类型的化妆用制剂，与表面活性剂和其它添加剂一起溶于或分散于水性介质中。在组合物中作为成份(c)的修饰纤维素醚的量虽依据

具体类型的产物，但一般为0.01—20%（重量），在大多数情况下，为0.05—5%（重量）。当修饰纤维素醚的量太低时，不能完全得到所需的增稠作用。另一方面当其量太高时，该组合物太稠以致不能光滑地用到人体并在人体上平滑流动，从而使使用者得不到良好的感觉。

虽然本发明的化妆用制剂的介质基本上由水组成，但该水性介质选择性含有少量溶于水的有机溶剂如低级脂肪醇，如乙醇和异丙醇，及多羟基醇，如甘油，丙二醇和聚乙二醇，条件是介质中修饰纤维素的溶解度不被过度降低。

。。本发明的化妆用制剂包括具有粘度或相容性的各种类型组合物，其形状由液体到膏状，它们可用作卫生清洁剂如洗发液和浴液，护发剂如润丝和头发定型胶，清洗液如护手液和奶液，霜如护手霜及面膜。这些化妆用制剂一般含表面活性剂作活性成份。含在这些化妆用制剂中的表面活性剂包括阴离子表面活性剂，如脂肪酸的钾盐，三乙醇胺十二烷基硫酸盐和聚氧乙烯十二烷基醚硫酸钠，非离子表面活性剂，如脂肪酸二乙醇酰胺和牛脂烷基二甲胺氧化物，在洗发液和浴液中使用的两性表面活性剂如二甲基烷基甜菜碱，作为阳离子表面活性剂的长链烷基季铵盐，如在润丝中使用的二乙基十二烷基苄基铵氯化物和十六烷基三甲基铵氯化物。在化妆用组合物中的这些表面活性剂量一般为0.1—20%（重量）。

本发明化妆用制剂中其它选择性添加剂的种类和量本质上依赖于组合物的类型。这些选择性添加成份的例子包括珠光剂如二硬脂酸丙二醇酯，细云母薄片，细碎鱼骨等，混浊剂如碳酸钙，二氧化

钛等，皮屑抑制剂如羟基吡啶硫酮锌等，防腐剂如羟苯甲酸甲酯，pH控制剂如柠檬酸等，香料和其它等。

下面通过实例和比较实例对本发明化妆用制剂进行更详细描述，合成实例描述了作为成份(c)的修饰纤维素醚的制备，但这不意味对本发明范围的任何抑制。在下面记载中的术语“份”总是指“重量份”。

### 合成制备例1

将40g羟丙基甲基纤维素，其2%(重量)水溶液于20℃的粘度为4200厘泊(Metolose 60SH-4000, Shin-Etsu Chemical Co. 产品)，在400g叔丁醇中的悬浮液与35g 6%(重量)氢氧化钠水溶液混合，该混合物在氮气氛下于室温搅拌1小时。然后将8g十八烷酰基缩水甘油醚(Epiol SK, Nippon Oils and Fats Co. 产品)加到该混合物中，并于80℃再搅拌5小时以进行反应。该反应结束后，加少量乙酸中和该反应混合物，然后将其冷却到室温，过滤收集固体材料，收集的固体首先洗涤两次，每次用10倍体积的己烷，然后再洗涤两次，每次用10倍体积的丙酮，最后用100倍体积的热水洗涤，随后干燥得到的修饰纤维素醚产物。产物中3-十八烷氧基-2-羟丙氧基和3-十六烷氧基-2-羟丙氧基的总含量为0.60%(重量)，其2%(重量)水溶液于20℃的粘度为150,000。该产物在下面看作为修饰纤维素醚1。

### 合成制备例2

除用等量甲基纤维素，其2%(重量)水溶液于20℃的粘度

为 4 1 0 0 厘泊 (Metolose SM-4 0 0 0, Shin-Etsu Chemical Co. 产品), 代替羟丙甲基纤维素及十八烷酰基缩水甘油醚降到 5 g 外, 按上述合成制备例 1 中所述进行同样的合成步骤。产物中 3-十八烷氧基-2-羟丙基和 3-十六烷氧基-2-羟丙氧基的总含量为 0.35%, 其 2% (重量) 的水溶液在 20℃ 的粘度为 110.000。该产物在下面当做修饰纤维素醚 II。

### 合成制备例 3

除用等量癸基缩水甘油醚 (Epiol L-41, Nippon Qilo and Fats Co. 产品) 代替十八烷酰基缩水甘油醚外, 按合成制备例 2 中所述进行同样的合成步骤。产物中 3-癸氧基-2-羟丙基的含量为 0.48%, 其 2% (重量) 水溶液于 20℃ 的粘度为 120.000。该产物在下面被当做修饰纤维素醚 III。

### 合成制备例 4

除用等量另一羟丙甲基纤维素, 其 2% (重量) 水溶液粘度于 20℃ 的粘度为 70,000, 甲氧基和羟基的重量分别为 24% (重量) 和 0.4% (重量) (Metolose 90SH-10000, Shin-Etsu Chemical Co. 产品), 代替羟丙甲基纤维素 (Metolose 60SH-4000), 及在 80℃ 反应时间为 10 小时而不是 5 小时外, 按合成制备例 1 中所述进行同样的合成步骤。产物中 3-十八烷氧基-2-羟丙氧基和 3-十六烷氧基-2-羟丙氧基的总含量为 0.65%, 其在水和异丙醇 (5:1) 混合物中的 2% (重量) 溶液于 20℃ 的粘度为 105.000。该产物在下面当做为修饰纤维素醚 IV。

### 合成制备例 5

除十八烷酰基缩水甘油醚增到 15 g 外，按合成制备例 4 中所述进行同样的合成步骤。产物中 3-十八烷氧基-2-羟丙氧基和 3-十六烷氧基-2-羟丙氧基的总含量为 1.37% (重量)，其在水和异丙醇 (5:1) 混合物中的 2% (重量) 溶液于 20℃ 的粘度为 145,000 厘泊。该产物在下面当做修饰纤维素醚 V。

### 合成制备例 6

除用等量羟乙甲基纤维素，其 2% (重量) 水溶液于 20℃ 的粘度为 32,000 厘泊 (Metolose 60SEW-30T, Shin-Etsu Chemical Co. 产品)，代替羟丙甲基纤维素，及于 80℃ 的反应时间为 10 小时而不是 5 小时外，按合成制备例 3 中所述进行同样的合成步骤。产物中 3-癸氧基-2-羟丙氧基的含量为 1.02% (重量)，其在水和异丙醇 (5:1) 混合物中的 2% (重量) 溶液在 20℃ 的粘度为 98,000。该产物在下面当做修饰纤维素醚 VI。

### 实例 1

分别由上述制备的修饰纤维素醚 I, II 和 III 的 30 份 2% (重量) 水溶液，及 40 份 35% (重量) 聚氧乙烯十二烷基硫酸钠，5 份十二烷酸乙醇酰胺，1 份羟基吡啶酮锌和 0.2 份甲醇，用水添至总量 100 份来制备三种洗发组合物。这些洗发组合物于 20℃ 的粘度分别为 3200 厘泊，4000 厘泊和 4500 厘泊。

为了便于比较，除用等量羟丙甲基纤维素 (其在修饰前用作合成制备例 1 中的起始原料纤维素醚) 代替修饰纤维素醚外，接同样

组成制备另一洗发组合物。所制备的比较洗发组合物在 20℃ 的粘度仅为 320 厘泊。

为检验分散在洗发组合物中羟基吡啶硫酮锌的稳定性，将上面制备的四种洗发组合物于 40℃ 放置 1 个月，结果表明：在比较洗发组合物中发现了沉淀，而在由修饰纤维素醚制备的每种洗发组合物中无沉淀出现。

### 实例 2

分别用上述制备的修饰纤维素醚 I，II 和 III 的 10 份 2%（重量）水溶液，及 3 份十六烷基三甲基铵氯化物，2 份十六烷基醇，6 份丙二醇和 0.2 份甲醇，用水添至总量到 100 份，来制备三种润丝组合物。这三种润丝组合物在 20℃ 的粘度分别为 1200 厘泊，960 厘泊和 1100 厘泊。

为了便于比较，除了用等量羟丙甲基纤维素（其在修饰前，于合成制备例 1 中，作为纤维素醚用作起始原料）代替修饰的纤维素醚外，按同样组成制备另一润丝组合物。所制备的比较润丝组合物在 20℃ 的粘度仅为 320 厘泊。

### 实例 3

分别用上述制备的修饰纤维素醚 I，II 和 III，及 15 份椰子脂酸钾，10 份椰子酰氨基丙基甜菜碱和 0.2 份甲醇，用水添至总量 100 份，来制备三种浴液组合物。这三种浴液组合物在 20℃ 的粘度分别为 1150 厘泊，900 厘泊和 1000 厘泊。

为了便于比较，除了用等量羟丙甲基纤维素（其在修饰前，于合成制备例 1 中，作为纤维素醚用作起始原料）代替修饰的纤维素

醚，按同样组成制备另一溶液组合物。由此制备的比较溶液组合物在 20℃ 的粘度仅为 300 厘泊。

#### 实例 4

通过首先于 70℃ 拌随搅拌将 20 份修饰的纤维素醚 V 分散于 87.0 份水中，随后加入 1.0 份 1,3-丁二醇，0.5 份聚氧乙烯单硬酯酸酯和 10.0 份乙醇，然后将该混合物冷却到室温，来制备头发定型胶组合物。由此制备的发胶组合物非常均一，绝对没有不溶块，如在用羧乙烯聚合物作凝胶剂的相似制剂中有时不可避免形成的不溶团块。该产品给使用者使用时有非常良好的感觉。

#### 实例 5

用 2.0 份修饰纤维素 VI，1.0 份聚氧乙烯油醚，5.0 份乙醇和 92.0 份水制备法净用面膜组合物，该面膜组合物使用时能产生舒适感觉。

#### 实例 6

分别用 0.5 份修饰纤维素醚 V 和 VI，5 份丙二醇，1.5 份聚氧乙烯油醚，10 份乙醇和 83 份水制备两种护手液组合物。这些擦手液组合物在 20℃ 的粘度分别为 1300 厘泊和 750 厘泊。

这了比较，除了用等量未修饰纤维素醚（其在分别制备修饰的纤维素醚 V 或 VI 中用作起始纤维素醚）代替修饰纤维素醚外，按同样组成制备两种护手液组合物。这些比较用护手液组合物在 20℃ 的粘度分别为 410 厘泊和 230 厘泊。

#### 实例 7

用 1.5 份硬脂酸。0.5 份十六烷醇，5.0 份珙二醇，

10.0份液体石蜡，2.0份聚氧乙烯油醚，0.5份修饰纤维素醚V，并用水添至总量100份，来制备溶液组合物。由此制备的溶液非常稳定，并在使用时有良好感觉。

#### 实例8

用1.5份硬脂酸，0.5份十六烷醇，5.0份丙二醇，10.0份液体石蜡，2.0份聚氧乙烯油酯，1.5份修饰纤维素醚和79.5份水制备护手霜组合物。由此制备的护手霜在20℃的粘度为142,500。

为了便于比较，除了用等量未修饰纤维素（其作为起始纤维素醚用于制备修饰的纤维素醚V）代替修饰的纤维素醚V外，按同样组成制备另一护手霜组合物。该比较用护手霜组合物在20℃的粘度为36,500。