



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101087578 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200480031572.0 *A61K 8/90* (2006.01)
(22) 申请日 2004.07.30 *A61Q 19/00* (2006.01)
(30) 优先权数据 (56) 对比文件
10/648,695 2003.08.27 US WO 02102327 A1, 2002.12.27, 全文.
(85) PCT申请进入国家阶段日 审查员 丁伟
2006.04.25
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2004/008660 2004.07.30
(87) PCT申请的公布数据
W02005/020939 EN 2005.03.10
(73) 专利权人 荷兰联合利华有限公司
地址 荷兰鹿特丹
(72) 发明人 L·黄 C·科 A·利普斯
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 郭广迅 段晓玲
(51) Int. Cl.
A61K 8/06 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

微乳化接触皮脂的皮肤护理化妆品组合物及方法

(57) 摘要

与嵌段聚合物聚(丁二烯-b-环氧乙烷)偶合的非离子三嵌段聚环氧丙烷、聚环氧乙烷醇醚表面活性剂的结合是微乳化所接触皮脂的优异的表面活性剂相。用根据本发明的组合物微乳化所接触皮脂的方法将形成能增强(1)皮肤深层毛孔的清洁和(2)皮肤受益剂活性物送入皮肤的微乳状液。

1. 皮肤护理化妆品组合物,包含:
 - (i) 1-40% w/w 通式 A 的化合物:
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{O}-\text{PO}_9-\text{EO}_5-\text{H} \quad (\text{A})$$
其中:
 - 0 是氧原子;
 - PO 是环氧丙烷基;
 - EO 是环氧乙烷基;
 - (ii) 0.1-0.6% w/w 聚(丁二烯 -b- 环氧乙烷),其中所述聚丁二烯链具有 1,000-10,000 的分子量;且其中所述聚环氧乙烷链具有 1,000-20,000 的分子量;和
 - (iii) 化妆品可接受载体,其中所述组合物与皮脂形成微乳状液。
2. 权利要求 1 的皮肤护理化妆品组合物,其中通式 A 的化合物占所述组合物的 12-35% w/w。
3. 权利要求 1 的皮肤护理化妆品组合物,其中通式 A 的化合物占所述组合物的 12% w/w。
4. 权利要求 1 的皮肤护理化妆品组合物,其中所述聚(丁二烯 -b- 环氧乙烷)具有 1.04 的多分散性,所述多分散性是重均分子量与数均分子量的比值。
5. 权利要求 1 的皮肤护理化妆品组合物,其中聚(丁二烯 -b- 环氧乙烷)占所述组合物的 0.25% w/w。
6. 权利要求 1 的皮肤护理化妆品组合物,进一步包含收敛剂盐。
7. 权利要求 6 的皮肤护理化妆品组合物,其中所述收敛剂盐选自氢氧化铝、卤化铝、羟基卤化铝、卤氧化铝、碱式卤化铝和它们的混合物。
8. 权利要求 6 的皮肤护理化妆品组合物,其中所述收敛剂盐选自具有通式 $\text{Al}_2(\text{OH})_x\text{Q}_y-\text{XH}_2\text{O}$ 的铝盐;其中 Q 是氯、溴或碘;其中 x 是 2-5 且 $x+y=6$, x 和 y 不必是整数;和其中 X 是 1-6。
9. 权利要求 6 的皮肤护理化妆品组合物,其中所述收敛剂盐选自氯化铝、水合氯化铝、水合氯化铝配合物、水合氯化铝与 PEG 的配合物、水合氯化铝与 PG 的配合物、二氯水合铝、二氯水合铝与 PEG 的配合物、二氯水合铝与 PG 的配合物、一倍半氯水合铝、倍半氯水合铝与 PEG 的配合物、倍半氯水合铝与 PG 的配合物、硫酸铝、八氯水合铝、八氯水合铝与甘氨酸的配合物、五氯水合铝、五氯水合铝与甘氨酸的配合物、四氯水合铝、三氯水合铝、四氯水合铝 GLY、三氯水合铝 GLY 和它们的混合物。
10. 权利要求 1 的皮肤护理化妆品组合物,其中所述组合物是免洗组合物。
11. 通过在皮肤上涂抹权利要求 1 的组合物微乳化皮脂的化妆方法。

微乳化接触皮脂的皮肤护理化妆品组合物及方法

[0001] 用于所接触皮脂的微乳化的化妆方法和组合物,该组合物在化妆品载体中包含三嵌段环氧丙烷、环氧乙烷表面活性剂和聚(丁二烯-b-环氧乙烷)聚合物。

背景技术

[0002] 微乳状液是包含纳米尺寸或双连续相区域结构、通过表面活性剂的界面膜稳定的热动力学稳定的各向同性油水分散体。微乳状液的性能使其作为化妆品配方在几个不同方面具有吸引力。微乳状液是透明(或半透明)的,感觉就像“清洁”体系,它们可自发形成乳液。微乳状液在油-水界面间具有超低的界面张力,这是它们形成乳液的关键。这种界面张力性能还由于其毛细管作用增强而使微乳状液成为潜在更好的(1)例如“洗去”组合物中的深层毛孔清洁剂,和(2)例如“免洗”组合物中的毛囊输送载体。

[0003] 微乳化短链油较容易。另一方面,诸如长链脂肪酯和甘油三酯的块状油脂,例如以皮肤皮脂存在的油脂,却很难进行微乳化。这种高分子量油与表面活性剂的相互作用在本领域中还不很清楚,与传统链烷烃油完全不同。这就是本发明面临的挑战。具体而言,本发明解决的问题是如何微乳化诸如皮脂中的甘油三酯的块状高分子量油。公知的是共表面活性剂能提高微乳化效率。但共表面活性剂的选择主要基于反复尝试。

[0004] 对于化妆品方面的作用,皮脂是与皮肤上的表面活性剂-油相互作用有关的最重要的油之一。皮脂是甘油三酯(57% w/w)、蜡酯(26% w/w)、角鲨烯(12% w/w)、甾醇酯(3% w/w)和游离甾醇(2% w/w)的复杂混合物,由皮脂细胞(皮肤中皮脂腺的细胞)产生,并分泌到皮肤表面。常见讨厌的皮肤状况是“油性皮肤”,这种状况由皮肤上皮脂过量导致。油性皮肤伴随着有光泽的、讨厌的外观和不愉快的触觉感受,影响着各种年龄的人群。因此,非常希望有能消除由于皮脂带来的讨厌的外观和不愉快的触觉感受的化妆品产品。另外,本发明基于这样的发现,即皮脂一经与本发明组合物接触就会微乳化,形成能增强(1)皮肤深层毛孔的清洁和(2)皮肤受益活性物通过毛囊的深层毛孔输送的微乳状液。

[0005] 由于清洁毛孔深处很难接近目标污物,使其比普通表面清洁方法存在明显的技术挑战。同样,油的特性在决定去除的可行性和去除率上非常重要。尽管诸如肥皂和水的常规皮肤清洁剂在去除表面污物和油脂上非常有效,但皮脂腺连续产生皮脂确保了立即开始重新油腻的过程,使得在较短时间后,皮脂水平又重新建立。

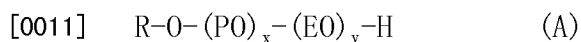
[0006] 微乳状液是将皮肤受益剂输送到皮肤中的理想介质。本身是微乳状液的涂抹产品已广泛用于各种皮肤护理产品和输送载体中,这种产品的实例描述在US 5858954和6303662,以及PCT已公布申请W002/102327中。Mondin等的US 6191090描述了微乳化所接触的油或污垢,涉及基于环氧乙烷-环氧丙烷非离子表面活性剂的硬表面液体清洁组合物与其中描述的乳化体系的其他成分的结合。

[0007] 上面提到的技术没有提出或公开用于皮肤上与组合物接触的皮脂的微乳化的化妆品组合物或方法,也没有提出或公开为此的有效乳化体系。因此,仍然需要利用天然皮肤皮脂的新颖的化妆品组合物和方法,以增强皮肤清洁或从免洗的或洗去的组合物中向皮肤输送活性物质。

[0008] 发明概述

[0009] 皮脂与本发明组合物接触后的微乳化将形成能增强 (1) 皮肤毛孔深处清洁和 (2) 皮肤受益活性物通过毛囊的深层毛孔传输的微乳状液。用于与之接触的皮肤皮脂微乳化的皮肤护理和清洁化妆方法及组合物在化妆品载体中包含：

[0010] (i) 占组合物 1-40% w/w, 优选 12-35% w/w, 更优选 12% w/w 的通式 A 的化合物, 它是 C_{4-18} 醇的聚环氧丙烷、聚环氧乙烷醚的非离子三嵌段表面活性剂：



[0012] 其中：

[0013] R 是具有 4-18 个, 优选 8 个碳原子的直链或支链烷基或链烯基链；

[0014] O 是氧原子；

[0015] PO 是环氧丙烷基；

[0016] EO 是环氧乙烷基；和

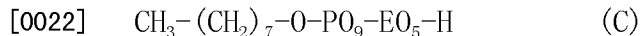
[0017] x 是 5-30, 优选 6-20 的整数, 更优选的是 9；

[0018] y 是 5-30 的整数, 更优选的是 5；优选的是比值 x : y 为 1 : 3-3 : 1；和

[0019] H 是氢；

[0020] 0.01-1% w/w, 优选 0.1-0.6% w/w, 更优选 0.25% w/w 的聚(丁二烯 -b- 环氧乙烷) 聚合物；其中聚丁二烯链具有 1000-10000 的分子量, 聚环氧乙烷链具有 1000-20000 的分子量。

[0021] 聚(丁二烯 -b- 环氧乙烷) 可具有 1.04 的多分散性, 且通式 A 的化合物可具有通式 C：



[0023] 皮脂微乳状液也可在汗液存在下形成, 使其能同时控制皮脂和汗液的感觉。本发明组合物可非必需地包括收敛剂盐。收敛剂盐包括氢氧化铝、卤化铝、羟基卤化铝、卤氧化铝 (zirconyl oxyhalides)、碱式卤化铝 (zirconyl hydroxyhalides) 和它们的混合物。更一般的是通式 $Al_2(OH)_xQ_y-XH_2O$ 的羟基卤化铝, 其中 Q 是氯、溴或碘, x 是 2-5, 且 $x+y=6$, x 和 y 不必是整数, 且 X 是 1-6。优选的是皮肤护理化妆品组合物包括选自氯化铝、水合氯化铝、水合氯化铝配合物、水合氯化铝与 PEG 的配合物、水合氯化铝与 PG 的配合物、二氯水合铝、二氯水合铝与 PEG 的配合物、二氯水合铝与 PG 的配合物、一倍半氯水合铝、倍半氯水合铝与 PEG 的配合物、倍半氯水合铝与 PG 的配合物、硫酸铝、八氯水合铝铝、八氯水合铝铝与甘氨酸的配合物、五氯水合铝铝、五氯水合铝铝与甘氨酸的配合物、四氯水合铝铝、三氯水合铝铝、四氯水合铝铝甘氨酸、三氯水合铝铝甘氨酸和它们的混合物的收敛剂盐。

[0024] 本发明还包括通过在皮肤上涂抹本发明的组合物来减少或控制油性或油腻皮肤的感觉的化妆方法。通过在皮肤上涂抹本发明组合物微乳化所接触皮脂的化妆方法是本发明的另一个方面。

[0025] 详细描述

[0026] 本发明致力于挑战所接触或就地的皮脂的微乳化。皮脂的微乳化用于增强 (1) 皮肤深层毛孔的清洁和 (2) 皮肤受益活性物向皮肤中的毛囊输送。这种微乳化在本发明的组合物与皮肤皮脂接触时发生。本发明的化妆品组合物包括在化妆品可接受的载体中与聚(丁二烯 -b- 环氧乙烷) 聚合物结合的非离子聚环氧丙烷、聚环氧乙烷表面活性剂。

[0027] 除在实施例和比较例中,或另外明确指出,本说明书中所有表示材料用量或反应条件、材料物理性能和 / 或用途的数字均可理解为可用词语“约”修正。所有用量均基于全部组合物的重量,除非另外指明。

[0028] 本申请所用术语“包含”指包括、由... 构成、由... 组成、由... 组成和 / 或基本上由... 组成。

[0029] 本申请所用术语“皮肤”包括面部、颈部、胸部、背部、臂部、手部、腿部皮肤和头皮。

[0030] 三嵌段聚环氧丙烷、聚环氧乙烷表面活性剂

[0031] 本发明的方法和组合物包括非离子、三嵌段表面活性剂,它是 C₄₋₁₈ 醇的聚环氧丙烷、聚环氧乙烷醚,并具有通式 A:

[0032] $R-O-(PO)_x-(EO)_y-H$ (A)

[0033] 其中:

[0034] R 是带有 4-18 个碳原子,对于疏水性和水溶解性之间理想的平衡而言优选 8 个碳原子的直链或支链烷基或链烯基链。为了使 R 基具有足够的疏水性, R 应带有最少 4 个碳原子。R 基中的最大碳原子数不应超过约 18 个碳原子,以部分溶解在水中。

[0035] O 是氧原子。

[0036] PO 是环氧丙烷基 (PO 基)。PO 基相对疏水并保留在油相中,以便在微乳状液中的油和水滴之间形成扩展的连接。这样,在表面活性剂的疏水和亲水基团之间就无序的聚环氧丙烷 (PPO) 基团,使得水和油之间能得到具有增强的水-油相互作用的扩展的膜。不希望被理论束缚,由于环氧丙烷基比环氧乙烷基更疏水,它就更多地溶解在油相中。这样就进而将表面活性剂的烷基链推入油相中。结果使油和水之间的界面层扩大,界面张力减小。换句话说,更多的油和水就可沿界面分布,使水和甘油三酯的相互溶解增强。

[0037] x 是 5-30 之间的整数,从而使表面活性剂中有 5-30 个 PO 基团。优选的是表面活性剂带有 6-20 个 PO 基团,更优选 9 个 PO 基团,以获得期望的相对疏水性。

[0038] EO 是环氧乙烷基 (EO 基),且必须跟随表面活性剂分子中的 PO 基,以获得期望的微乳化效果。

[0039] y 是 5-30 间的整数,从而使表面活性剂分子中带有 5-30 个 EO 基团,优选的 y 是 5,以弥补 PO 基的相对疏水性。例如, x 越大,即 PO 基团越多,所需 y 就越大,即 EO 基团越多,以便使疏水性和亲水性正好平衡。x 与 y 的比值应在约 1 : 3 至约 3 : 1 范围内。

[0040] H 是氢。

[0041] 优选 x 为 9 且 y 为 5,使得表面活性剂具有通式 B:

[0042] $R-O-(PO)_9-(EO)_5-H$ (B)

[0043] 更优选 x 为 9 和 y 为 5,而 R 为带有 8 个碳原子的烷基,使得表面活性剂具有通式 C:

[0044] $CH_3-(CH_2)_7-(PO)_9-(EO)_5-H$ (C)

[0045] 嵌段聚合物

[0046] 本发明组合物中包含嵌段聚合物聚(丁二烯-b-环氧乙烷),以提高微乳化效率。用该聚合物可降低组合物中较昂贵的表面活性剂的用量。同时包括该聚合物时,组合物可包含的表面活性剂占组合物的低至 1% w/w 和高至 40% w/w,优选约 12-35% w/w,更优选 12% w/w。

[0047] 聚丁二烯链具有 1000-10000, 优选 5000 的分子量。聚环氧乙烷链具有 1000-20000, 优选 6000 的分子量。

[0048] 适合本发明的聚(丁二烯-b-环氧乙烷)具有 1-5, 优选 1-1.05, 更优选 1.04 的多分散性, 即重均分子量与数均分子量的比值。这种低比值保证了嵌段的均匀分布, 有助于实现期望的亲水亲脂平衡。

[0049] 本发明组合物中可使用组合物的 0.01- 约 1%, 优选 0.1-0.6%, 更优选 0.25% 的聚(丁二烯-b-环氧乙烷)。

[0050] 化妆品可接受载体

[0051] 通式 A 的化合物以及本发明方法和组合物中采用的嵌段聚合物为液体, 因此本发明甚至没有载体也有效。然而, 根据本发明的组合物可包含起到化合物 A 和聚合物的稀释剂、分散剂或载体作用的化妆品可接受载体, 以便在该组合物涂覆到皮肤上时促进其分布。

[0052] 该载体可以是含水的、无水的、凝胶或乳液。优选组合物是含水的或乳液, 特别是油包水或水包油乳液。如果存在水的话, 其含量可在 5-99%, 优选 40-90%, 最好是 60-90% (重量) 范围内。

[0053] 除水以外, 本发明组合物中还可用较低挥发性的溶剂作为载体。最优选一羟基 C_1-C_3 链烷醇。它们包括乙醇、甲醇和异丙醇。一羟基链烷醇的含量可为 1-70%, 优选 10-50%, 最好是 15-40% (重量)。

[0054] 软化剂材料也可起到化妆品可接受载体的作用。它们可以是硅油和合成酯的形式。软化剂的用量可在 0.1-50%, 优选 1-20% (重量) 范围内。

[0055] 硅油可分为挥发性和不挥发性品种。这里所用的术语“挥发性”指室温下的蒸汽压可以测量的那些材料。挥发性硅油优选选自含有 3-9 个, 优选 4-5 个硅原子的环状或直链聚二甲基硅氧烷。直链挥发性硅氧烷材料通常具有 25°C 下小于 5 厘沱的粘度, 而环状材料一般具有小于 10 厘沱的粘度。可用作软化剂材料的不挥发性硅油包括聚烷基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷和聚醚硅氧烷共聚物。这里可采用的基本上不挥发性的聚烷基硅氧烷包括例如 25°C 下的粘度为 5-25 百万厘沱的聚二甲基硅氧烷。其中可用于本发明组合物中的优选不挥发性软化剂是 25°C 下粘度为约 10- 约 400 厘沱的聚二甲基硅氧烷。

[0056] 其中酯软化剂是:

[0057] (1) 带有 10-20 个碳原子的脂肪酸的链烯基或烷基酯。其实例包括新戊酸异花生酯、异壬酸异壬酯、肉豆蔻酸油酯、硬脂酸油酯和油酸油酯。

[0058] (2) 诸如乙氧基化脂肪醇的脂肪酸酯的醚-酯。

[0059] (3) 多元醇酯。乙二醇一-和二-脂肪酸酯、二甘醇一-和二-脂肪酸酯、聚乙二醇(200-6000)一-和二-脂肪酸酯、丙二醇一-和二-脂肪酸酯、聚丙二醇 2000 一油酸酯、聚丙二醇 2000 一硬脂酸酯、乙氧基化丙二醇一硬脂酸酯、甘油基一-和二-脂肪酸酯、聚甘油聚脂肪酸酯、乙氧基化一硬脂酸甘油酯、一硬脂酸 1,3- 丁二醇酯、二硬脂酸 1,3- 丁二醇酯、聚氧乙二醇脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯, 和聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯都是满意的多元醇酯。

[0060] (4) 诸如蜂蜡、鲸蜡、肉豆蔻酸肉豆蔻酯、硬脂酸硬脂酰酯和山萘酸花生酯。

[0061] (5) 甾醇酯, 其实例是胆甾醇脂肪酸酯。

[0062] 带有 10-30 个碳原子的脂肪酸也可作为化妆品可接受的载体包含在本发明组合

物中。该目录的例子是壬酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、异硬脂酸、羟基硬脂酸、油酸、亚油酸、蓖麻油酸、花生酸、山萘酸和芥酸。

[0063] 本发明组合物中还可使用多元醇型的湿润剂作为化妆品可接受的载体。湿润剂有助于提高软化剂的有效性、减少脱皮、刺激所形成结垢的去除并改善皮肤感觉。典型的多元醇包括甘油、聚(亚烷基)二醇,更优选亚烷基多元醇及其衍生物,包括丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇和它们的衍生物,山梨醇、羟丙基山梨醇、己二醇、1,3-丁二醇、1,2,6-己三醇、乙氧基化甘油、丙氧基化甘油和它们的混合物。为了得到最好的结果,湿润剂优选丙二醇或透明质酸钠。湿润剂的含量可为组合物的0.5-30%,优选1-15%(重量)。

[0064] 增稠剂也可用作本发明组合物的部分化妆品可接受载体。典型增稠剂包括交联丙烯酸酯(例如 Carbopol 982)、疏水改性的丙烯酸酯(例如 Carbopol 1382)、纤维素衍生物和天然树胶。其中可用的纤维素衍生物是羧甲基纤维素钠、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、乙基纤维素和羟甲基纤维素。适合本发明的天然树胶包括瓜耳树胶、汉生胶(xanthan)、菌核、角叉胶、果胶,以及这些树胶的结合。增稠剂的用量可为0.0001-5%,通常为0.001-1%,最好是0.01-0.5%(重量)。

[0065] 总体来说,水、溶剂、硅氧烷、酯、脂肪酸、湿润剂和/或增稠剂将构成化妆品可接受载体的1-99.9%,优选80-99%(重量)。

[0066] 可与乳化剂一起存在油或油性材料,以提供油包水乳液或水包油乳液,主要取决于所采用乳化剂的平均亲水-亲脂平衡(HLB)。

[0067] 其他皮肤受益剂

[0068] 本发明的化妆品组合物中可存在各种类型的其他活性成分。活性物定义为除软化剂和仅仅改善组合物的物理特性的成分以外的皮肤受益剂。虽然并不限于该范畴,但常用的实例包括诸如滑石和硅石的抗皮脂成分、诸如收敛剂盐的抗发汗活性物、诸如类视色素的抗老化活性物,以及 α -羟基酸、 β -羟基酸、多羟基酸、锌盐、过氧化苯甲酰,和防晒霜。

[0069] 在潮热气候中,分泌腺产生的面部汗液会与皮脂相互作用,将油性/多脂皮肤的感觉放大。即使在皮脂低于常规水平的个体中,汗液也会与表面皮脂相互作用,使个人感觉到皮肤更油腻。因此,提供能同时控制皮脂外观和感觉的化妆品组合物,以及防汗受益剂采用了通式A的化合物和特定的嵌段聚合物,并进一步包含收敛剂盐。在本发明中,在局部皮肤膏中包含抗发汗化合物,特别是收敛剂盐,减弱了具有分泌腺的表皮区,特别是面部、臂部和腿部的油性/多脂皮肤感觉。因此,油性/多脂皮肤,特别是面部皮肤的感觉可通过减少面部汗液的量间接控制。

[0070] 收敛剂盐可以是铝、锆、锌的无机或有机盐和它们的混合物。优选的是收敛剂盐在这里以尺寸小于 $100\ \mu\text{m}$,优选 $3-10\ \mu\text{m}$ 的颗粒形式,即亲水多孔颗粒使用。可用作收敛剂或收敛剂铝配合物的成分的盐包括氢氧化铝、卤化铝、羟基卤化铝、卤氧化氧锆、碱式卤化氧锆,以及这些盐材料的混合物。

[0071] 此类铝盐包括氯化铝和具有通式 $\text{Al}_2(\text{OH})_x\text{Q}_y-\text{XH}_2\text{O}$ 的羟基卤化铝,其中Q是氯、溴或碘,x是2-5且 $x+y=6$,x和y不必是整数;且X是1-6。例如,优选具有通式 $[\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}]-\text{XH}_2\text{O}$ 的氯水合铝,因为它很容易商购且相对便宜。

[0072] 利用以上收敛剂盐的几种配合物是防汗剂领域公知的。例如US3792068(Luedders等)公开了铝、锆和诸如甘氨酸的氨基酸的配合物。其中报导的配合物和类似结构通常以

ZAG 公知。ZAG 配合物通常具有 1.67-12.5 的 Al : Zr 比值和 0.73-1.93 的金属 : Cl 比值。制备这种 ZAG 型配合物的优选氨基酸是通式 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 的甘氨酸。特别优选粒径 1-100 μm 的球形 ZAG。

[0073] 更准确地说,以下是可用于本发明的收敛剂盐的目录,它们具有美国 FDA (United States Food & Drug Administration, Federal Register) 认证的目录。它们包括氯化铝、水合氯化铝、水合氯化铝配合物、水合氯化铝与 PEG 的配合物、水合氯化铝与 PG 的配合物、二氯水合铝、二水合氯化铝与 PEG 的配合物、二水合氯化铝与 PG 的配合物、一倍半氯水合铝、倍半氯水合铝与 PEG 的配合物、倍半氯水合铝与 PG 的配合物、硫酸铝、八氯水合铝铝、八氯水合铝铝与 GLY 的配合物 (GLY 是甘氨酸的简写)、五氯水合铝铝、五氯水合铝铝与 GLY 的配合物、四氯水合铝铝、三氯水合铝铝、四氯水合铝铝 GLY 和三氯水合铝铝 GLY。

[0074] 同样合适的是:

[0075] 硫酸钾铝,也称为明矾 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$);

[0076] 十一碳烯酰基胶原氨基酸铝,

[0077] 乳酸铝钠 + 硫酸铝,

[0078] $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{HA}1(\text{OOCCHOHCH}_3)_2 \cdot \text{--}(\text{OH})_6$,

[0079] 氯羟基乳酸铝钠,

[0080] 溴水合铝 ($\text{Al}_2\text{Br}(\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),

[0081] 氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),

[0082] 锌盐的配合物和钠盐的配合物,

[0083] 镧和铈的配合物,和

[0084] 脂氨基酸的铝盐 ($\text{R--CO--NH--CHR}' \text{--CO--OAl--}(\text{OH})_2$, $\text{R} = \text{C}_6/\text{C}_{11}$, $\text{R}' =$ 氨基酸)。

[0085] 优选的防汗剂是铝盐,更优选选自硫酸铝钾和氯水合铝。

[0086] 活性收敛剂盐的含量可为组合物的 0.000001-20%, 优选 0.10-18%, 更优选 1-15%, 最好是 2-3% (重量)。

[0087] 本发明组合物还可包含类视色素。类视色素通过皮肤成纤维细胞增加胶原合成。这样就保护皮肤免受日光伤害,并使发皱的皮肤光滑。这里所用的术语“类视色素”包括视黄酸、视黄醇、视黄醛和视黄酯。术语“视黄酸”中包括 13- 顺式视黄酸和全反式视黄酸。

[0088] 这里所用术语“视黄醇”包括以下视黄醇的异构体:全反式视黄醇、13- 顺式视黄醇、11- 顺式视黄醇、9- 顺式视黄醇、3,4- 二脱氢视黄醇。优选的异构体是全反式视黄醇、13- 顺式视黄醇、3,4- 二脱氢视黄醇和 9- 顺式视黄醇。最优选的是全反式视黄醇,因为它具有广泛的商业活性。

[0089] 视黄酯是视黄醇的酯。术语“视黄醇”在上面已定义。适合用于本发明的视黄酯是视黄醇的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 酯,优选 $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 酯,最优选 C_2 、 C_3 和 C_{16} 酯,因为它们更容易获得。视黄酯的实例包括但不限于:棕榈酸视黄酯、甲酸视黄酯、乙酸视黄酯、丙酸视黄酯、丁酸视黄酯、戊酸视黄酯、异戊酸视黄酯、己酸视黄酯、庚酸视黄酯、辛酸视黄酯、壬酸视黄酯、癸酸视黄酯、十一烷酸视黄酯、月桂酸视黄酯、十三烷酸视黄酯、肉豆蔻酸视黄酯、十五烷酸视黄酯、十七烷酸视黄酯、硬脂酸视黄酯、异硬脂酸视黄酯、十九酸视黄酯、花生四烯酸视黄酯、山萘酸视黄酯、亚油酸视黄酯、油酸视黄酯、乳酸视黄酯、甘醇酸视黄酯、羟基辛酸视黄酯、羟基月桂

酸视黄酯、酒石酸视黄酯。

[0090] 本发明中类视色素的含量为 0.001-10%，优选 0.01-1%，最优选 0.01-0.05%。

[0091] β -羟基酸包括例如水杨酸。吡啶硫酮锌是可用于本发明组合物的锌盐的实例。

[0092] 防晒霜包括阻挡紫外线常用的材料。说明性化合物是 PABA、肉桂酸酯和水杨酸酯的衍生物。例如可采用 avobenzophenone (Parsol **1789**[®])、甲氧基肉桂酸辛酯和 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮（也称为羟苯甲酮）。甲氧基肉桂酸辛酯和 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮分别以商标 Parsol MCX 和 Benzophenone-3 商购。组合物中防晒霜的准确用量根据期望的日光紫外线辐照防护程度变化。

[0093] 许多化妆品组合物，特别是含水组合物，必须防止潜在的有害微生物生长。因此需要诸如三氯生的抗菌剂化合物和防腐剂。合适的防腐剂包括对羟基苯甲酸的烷基酯、海因衍生物、丙酸盐，以及各种季铵盐化合物。特别优选的本发明的防腐剂是对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯、苯氧基乙醇和苯醇。防腐剂的用量通常为组合物的 0.1-2%（重量）。

[0094] 新颖化合物和组合物的用途

[0095] 根据本发明的组合物一般主要用作人体皮肤局部涂抹的产品，特别是作为控制或避免过度皮脂分泌的外观或感觉的试剂。避免皮脂外观和 / 或感觉能提供多重益处，包括减少不愉快的多脂皮肤外观和感觉。

[0096] 在实际应用中，例如 1-100ml 数量的组合物从适当的容器或涂覆器涂抹在暴露的皮肤表面，然后如果需要的话，用手掌或手指或合适装置分布和 / 或涂抹在皮肤上。

[0097] 本发明还包括控制或防止油性皮肤状态，或通过在皮肤上涂覆和 / 或从皮肤上除去本发明组合物，去除皮脂细胞分泌的皮脂，特别是面部皮脂的化妆方法。另一方面，本发明包括控制、防止或处理油性或多脂头发的化妆方法。

[0098] 另一方面，本发明包括在汗液存在下通过微乳化皮脂，同时控制皮脂和汗的感受的方法。

[0099] 产物形式和包装

[0100] 本发明的化妆品皮肤组合物可以是任何形式，例如配制成调色剂 (toner)、凝胶、洗液、液体乳油或膏。该组合物可包装在合适容器中，以适应其粘度和消费者的预期用途。例如，洗液或液体乳油可包装在瓶子或滚珠涂到器或推进驱动气溶胶装置或装有适合手指操作的泵的容器中。当组合物是乳油时，可简单储存在诸如管或加盖瓶的不变形瓶子或挤压容器中。因此本发明还提供了包含这里定义的化妆品可接受组合物的密闭容器。

[0101] 该组合物也可包含在诸如 US 5063057 中描述的胶囊中。

实施例

[0102] 以下实施例进一步描述本发明，但本发明并不限于此。

[0103] 实施例中所用材料和方法如下。

[0104] 材料

[0105] 从日本 Toho Chemical Industrial Co., Ltd. 获得三嵌段非离子表面活性剂-辛醇的聚环氧丙烷-聚环氧乙烷醚 (PEPOL A-**638**[®])。

[0106] 它具有通式 C：

[0107] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{O}-(\text{PO})_9-(\text{EO})_5-\text{H}$ (C)

[0108] 聚(丁二烯-b-环氧乙烷)从 Polymer Source Inc. 购买, 分子量为 PBd(5000)-b-EO(6000), Mw/Mn 为 1.04。

[0109] 聚环氧乙烷、聚环氧丙烷嵌段聚合物 (Pluronic F-38[®]) 从 BASFCorp. 获得, 具有通式:

[0110] $(\text{EO})_x-(\text{PO})_y-(\text{EO})_z$

[0111] 其中 x、y 和 z 的平均值分别为 46、16 和 46。

[0112] 三油精从 Sigma-Aldrich Co., Milwaukee, Wisconsin 购买, 用于制造人造皮脂的其他化学品从 Uniqema North America Co., Wilmington, Delaware 获得。所有化学品以原样使用。

[0113] 皮脂

[0114] 用于液体皮脂的改性典型组合物从 Strauss 等的“Sebaceous Glands”, Physiology, Biochemistry and Molecular Biology of Skin, 牛津大学出版社, 纽约 (1991) 选择并列于下表。

[0115] 表 1

[0116] 典型皮脂组合物

[0117]

成分	液体皮脂 (MP22C) %
月桂酸	11.5
油酸	11.5
异硬脂酸	5.75
三癸精	11.5
三油精	11.5
三异硬脂酸甘油酯	5.75
油酸油酯	10.4
肉豆蔻酸肉豆蔻酯	10.4
异硬脂酸异硬脂酰酯	5.2
角鲨烯	12
油酸胆甾醇酯	3
胆甾醇	1.5

[0118] 方法

[0119] 微乳状液相平衡通过目测密封的 15ml 烧瓶管中制备的、恒温至 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的试样决定。称量试样加入试验管中并密封。在恒定试样组合物下,作为温度的函数,通过目测透射光和散射光表征产生的相,用交叉的偏光镜确定层状相的存在。三元体系的相行为通过在恒定油/水比例为 1 的比例下取通过相棱镜的垂直部分,并作为表面活性剂浓度的函数监测相图来研究。

[0120] 实施例 1

[0121] 本实施例说明表面活性剂结构在微乳化上的作用。

[0122] 预先筛选在烷基链长度上与三油精较接近的几种非离子表面活性剂。试验单链油酰二醇(油酰基 EO_6)和双链油酰二醇(二油酰基 EO_{22})对微乳化三油精油的效力。发现其溶解三油精的能力很差。仅约 20% 的三油精能溶解在这些表面活性剂体系中。

[0123] 作为对比,选择三嵌段非离子表面活性剂-辛醇的聚环氧丙烷、聚环氧乙烷醚-PEPOL A-638,试验其对甘油三酯的微乳化效力。该表面活性剂在疏水基团与亲水基团之间夹杂了无序化的聚环氧丙烷(PPO)。这种结构使其能在水和油之间产生具有增强的水-油相互作用的扩展的膜。在本研究中,三油精用作皮脂混合物的基本成分。具有三嵌段表面活性剂的三油精-水混合物的相行为示于下表中。当绘制表面活性剂浓度作为温度的函数的相图时,观察到仅有“鱼尾”的典型“鱼”形图。两亲表面活性剂的效率通常由获得相等重量的水和油的均匀溶液所需要的两亲物的最小重量分数来表示。

[0124] 从下表可见,仅需约 19-20% 的三嵌段表面活性剂微乳化 1:1 重量比的三油精和水。

[0125] 表 2

[0126]

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	表面活性剂浓度 (%w/w) (PEPOL A-638)			
	20%	25%	30%	35%
在较低单相边界下	47.5	42.2	36.9	31.2
在较高单相边界下	50.1	50.2	50.7	52.1
在较低层状相边界下	X	44.5	39.8	34
在较高层状相边界下	X	45.6	45.5	45.4

[0127] 因此,根据本发明的三嵌段表面活性剂具有有效微乳化皮脂中重要成分的三油精所必需的结构。

[0128] 实施例 2

[0129] 本比较例说明聚合物结构在微乳化中的角色。

[0130] 为了进一步理解不同聚合物在微乳状液形成中的作用,对均为两亲表面活性剂的两不同嵌段聚合物进行了研究,以弄清楚其促进微乳化效力的能力。结果示于下表。

[0131] 将少量 $(\text{EO})_x-(\text{PO})_y-(\text{EO})_z$ 嵌段聚合物 (PLURONIC F-38 牌) 加入表面活性剂相中。PLURONIC F-38 嵌段聚合物在聚合物每端带有两个长亲水 EO ($x = z = 46$) 嵌段,并在其间带有一个较短的 PO 嵌段 ($y = 16$)。

[0132] 从下表可见,在三嵌段表面活性剂相中加入 2%和 4%的 PLURONICF-38 聚合物对三油精的微乳化效力没有影响。

[0133] 表 3

[0134]

温度 (°C)		表面活性剂浓度 (%w/w)					
		20%	22.5%	25%	27.5%	30%	35%
仅有三嵌段表面活性剂	在较低单相边界下	47.5		42.2		36.9	31.2
	在较高单相边界下	50.1		50.2		50.7	52.1
表面活性剂相中有 2%PLURONIC F-38	在较低单相边界下	48.7	46.75	43	40.75		
	在较高单相边界下	50.25	50.25	50.1	50.25		
表面活性剂相中有 4%PLURONIC F-38	在较低单相边界下	49.4	47.75	44	41.25		
	在较高单相边界下	51	50.75	50.5	50.75		

[0135] 另一方面,在三嵌段表面活性剂相 (PEPOL A-638 体系) 中加入 2%两亲嵌段聚合物聚 (丁二烯 -b- 环氧乙烷),即代替 2%的表面活性剂,将显著提高微乳化效力,且微乳化三油精要求的表面活性剂从没有聚合物下需要的约 20%减少到约 15% (下表)。但进一步增加嵌段聚合物聚 (丁二烯 -b- 环氧乙烷) 超过 2% (相当于表面活性剂的量) 不会进一步提高所研究体系的微乳化效力。

[0136] 表 4

[0137]

温度 (°C)		表面活性剂浓度 (%w/w)				
		15	20	25	30	35
仅有三嵌段表面活性剂	在较低单相边界下	X	47.5	42.2	36.9	31.2
	在较高单相边界下	X	50.1	50.2	50.7	52.1
**表面活性剂中有2%聚(丁二烯-b-E0)	在较低单相边界下	50	43.5	40.3	35.5	29.4
	在较高单相边界下	51.8	50.8	51.9	52.5	53.6

[0138] ** 作为总组合物的重量百分比,对于表中所示每个 15-35% 的表面活性剂浓度,其百分比分别是 0.3%、0.4%、0.5%、0.6% 和 0.7% 聚合物。

[0139] 实施例 3

[0140] 本实施例说明根据本发明的皮脂微乳化。

[0141] 基于表 1 中提出的组合物制备人造皮脂。用该皮脂组合物作为油相,研究皮脂、水和非离子表面活性剂(该表面活性剂相中添加了 2% 嵌段聚合物)的三元相图,结果示于下表。

[0142] 表 5

[0143]

温度 (°C)		表面活性剂浓度 (%w/w)				
		15%	20%	25%	30%	35%
人造皮脂	在较低单相边界下	21.7	20.4	20.9	19.3	18.2
	在较高单相边界下	24.7	28.3	31.6	34.2	37.2
仅有三油精	在较低单相边界下	50	43.5	40.3	35.5	29.4
	在较高单相边界下	51.8	50.8	51.9	52.5	53.6

[0144] 实施例 4

[0145] 下表中的数据说明不同表面活性剂-聚合物组合的微乳化效力。

[0146] 表 6

[0147]

表面活性剂体系	油脂体系	效力(1:1油-水比例的最小表面活性剂浓度)
仅有三嵌段表面活性剂	三油精	20%

表面活性剂体系	油脂体系	效力(1:1油-水比例的最小表面活性剂浓度)
三嵌段表面活性剂 + PLURONIC F38	三油精	20%
三嵌段表面活性剂 + 聚(丁二烯 -b-EO)	三油精	15%
三嵌段表面活性剂 + 聚(丁二烯 -b-EO)	皮脂	12%

[0148] 数据表明, PLURONIC F38 对于改善三油精的微乳化效力无效, 而聚(丁二烯 -b-EO) 提高了三嵌段表面活性剂体系对三油精和皮脂的微乳化效力。

[0149] 可以理解的是, 这里说明和描述的本发明的具体形式往往只是代表性的。说明性实施方案中可作出包括但不限于本说明书中提出的各种变化, 而不脱离说明书清楚的教导。因此, 应该参考以下附属权利要求来确定本发明的全部范围。在本申请中已提及各种出版物。这些出版物在此均全文参考引用。