



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102014849 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 200980115313. 9

(22) 申请日 2009. 03. 25

(30) 优先权数据

12/112, 447 2008. 04. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 10. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/038195 2009. 03. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/134555 EN 2009. 11. 05

(73) 专利权人 雅芳产品公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 L·卡尔克萨

(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 11038

代理人 王贵杰

(51) Int. Cl.

A61K 8/00(2006. 01)

A61Q 1/00(2006. 01)

A61Q 5/00(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007040861 A3, 2007. 11. 15, 全文.

WO 2007002044 A1, 2007. 01. 04, 全文.

US 2007081954 A1, 2007. 04. 12, 全文.

审查员 李晓林

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

护发组合物

(57) 摘要

公开了护发组合物,其包含硅氧烷聚氨酯聚合物、酯和氟硅氧烷。这些组合物用于改善人工染发的颜色保留。

1. 用于改善人工染色的毛发的颜色保留的方法,所述方法包括对所述毛发施用一种组合物,所述组合物包含:

- (i) 双-羟丙基聚二甲基硅氧烷/SMDI 共聚物;
- (ii) 三亚油酸三异硬脂醇酯;
- (iii) 全氟壬基聚二甲基硅氧烷;和
- (iv) 媒介物;

其中所述组合物包含 1-5 份的组分 (i)、1-5 份的组分 (ii) 和 1-5 份的组分 (iii),以重量为基准;

其中所述双-羟丙基聚二甲基硅氧烷/SMDI 共聚物、所述三亚油酸三异硬脂醇酯和所述全氟壬基聚二甲基硅氧烷中的至少一种可分散、但不溶于所述媒介物。

2. 权利要求 1 的方法,其中组分 (i)、(ii) 和 (iii) 的重量比为 1 : 1 : 1。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述双-羟丙基聚二甲基硅氧烷/SMDI 共聚物、三亚油酸三异硬脂醇酯和全氟壬基聚二甲基硅氧烷各自可分散、但不溶于所述媒介物。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述媒介物包含水和增稠剂。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述增稠剂是阳离子型增稠剂。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述阳离子型增稠剂是聚季铵盐-37,其中根据国际化妆品原料命名法来命名。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述组分 (i)、(ii) 和 (iii) 共同占组合物重量的 1% -20%。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述组分 (i)、(ii) 和 (iii) 共同占组合物重量的 1% -10%。

9. 权利要求 1 的方法,其中在第一次洗发前将所述组合物施用于毛发。

10. 权利要求 1 的方法,其中在第一次洗发后、但在第二次洗发前将所述组合物施用于毛发。

11. 用于改善人工染色的毛发的颜色保留的组合物,所述组合物包含:

- (i) 双-羟丙基聚二甲基硅氧烷/SMDI 共聚物;
- (ii) 三亚油酸三异硬脂醇酯;
- (iii) 全氟壬基聚二甲基硅氧烷;和
- (iv) 包含水和阳离子型增稠剂的媒介物;

其中所述组合物包含 1-5 份的组分 (i)、1-5 份的组分 (ii) 和 1-5 份的组分 (iii),以重量为基准;

其中所述双-羟丙基聚二甲基硅氧烷/SMDI 共聚物、所述三亚油酸三异硬脂醇酯和所述全氟壬基聚二甲基硅氧烷共同占组合物重量的 1% -20%。

护发组合物

发明领域

[0001] 本发明一般涉及用于毛发的组合物。更具体地说,本发明涉及用于改善人工染色的毛发的颜色保留和 / 或用于将膜施加于增亮和触摸感提高的毛发上的化妆品组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 消费者已经使用了大量化妆品和个人护理组合物来促进和 / 或改变角蛋白纤维例如毛发的外观。一种时髦的改变是在使用化学染料的毛发上赋予人工颜色。例如,可以使用直接染料或氧化性染料、也称作“持久性”染发剂处理毛发以得到期望的颜色。

[0004] 本领域中已知通过用化学染料处理得到的人工发色、特别是红色调因反复洗发和洗涤可快速褪色。用于将颜色施加于毛发上的化学染料趋向于增加毛发角蛋白纤维的多孔性。增加的多孔性提供了增加的表面积并且使得增加流量的流体(例如水)通过毛发纤维,由此增加化学染料分子从毛发中滤出的速率。人工染色的毛发可以在仅几次洗涤后显示明显的褪色。特别地,已经证实超过 20% 的人工发色在前 5 次洗涤过程中就已经消失。

[0005] 特别将目前可得到的大部分护发产品(例如头发调理剂、发胶、喷发剂)配制成亲水性组合物。这种毛发产品易于使用水除去,其中添加或不添加洗发剂,使毛发纤维直接接触水且由此允许化学染料分子从毛发中滤出。例如,美国专利 US6,706,674 描述了包含乙烯基共聚物和非水溶剂的发型组合物。非水溶剂可以包含多元 C₂-C₆ 醇。据称发型组合物的一些实施方案可以包含作为粘度控制剂的三亚油酸三异硬脂醇酯和 / 或作为柔润剂的氟 C₂₋₈ 烷基聚二甲基硅氧烷。

[0006] 近期促进人工染色的毛发颜色保留和 / 或减少其褪色的进展包括使用颜色保护剂。典型地,可以将这些颜色保护剂通过乳化、溶解、否则就是使其与这种护发产品组合物相容掺入护发组合物。颜色保护剂可以包括温和的表面活性剂、阳离子型调理剂、氨基官能化硅氧烷、紫外线吸收剂、淀粉或糖表面活性剂。

[0007] 例如,美国专利 US5,922,310 描述了用于防止人工染发剂褪色和 / 或减缓包含阳离子型抗氧化剂苯酚的毛发氧化的组合物。

[0008] 美国专利 US6,129,909 和 US6,180,091 描述了包含萘二羧酸的二酯或聚酯的处理毛发的组合物,其用于传递光泽和 / 或发色稳定。据称可以将萘二羧酸混入处理毛发的组合物的水相以传递改善的光稳定性。

[0009] 美国专利 US5,045,307 描述了处理染色的毛发以减少接触太阳紫外线导致的褪色的方法,通过施加有效量的处理毛发的制品来进行,该制品包含有效量的水不溶性二苯酮化合物,它易于与毛发耐久性载体组合物结合。

[0010] 美国专利 US6,143,286 描述了毛发调理组合物,其包含阳离子型调理剂、脂肪醇、非离子型表面活性剂和具有双官能团单元和三官能团单元的特定的硅氧烷聚合物,双官能团单元与每一三官能团单元之比为约 10 : 80。

[0011] 美国专利公开号 US 2005/0188481 描述了包含至少一种含直链淀粉的淀粉的组合物及其在延长或改善人工染色的毛发的颜色耐久性和稳定性中的应用。

[0012] 大量染发剂制造商在新近人工染色的毛发首次洗发后所用的“颜色封闭”调理剂

中掺入了颜色保护剂。然而,这种调理剂的应用不能在首次洗发过程中提供增强的颜色保留和/或减少的褪色。在第一次洗发过程中,新近人工染色的毛发无法防水或洗发剂。因此,大量化学染料分子此时可以从毛发中滤出,导致新近人工染色的毛发在施用颜色保护剂之前就大量褪色。

[0013] 尽管对颜色保护剂取得了进展,但是在本领域中仍然存在对增强颜色保留和/或减少人工染色的毛发褪色的需求。因此,本发明的目的在于提供用于赋予人工染色的毛发增强的颜色保留和减少的褪色的组合物和方法。

[0014] 发明概述

[0015] 根据上述目的和其他目的,本发明提供了护发组合物,其赋予人工染色的毛发改善的颜色保留或减少的褪色。

[0016] 本发明在第一个方面中提供了用于改善染色的毛发中颜色保留的护发组合物,其在适合的媒介物中包含如下成分的至少两种且优选全部三种:(i) 硅氧烷(silicone) 聚氨酯聚合物;(ii) 成膜酯;和(iii) 氟硅氧烷。在不同的实施方式中,硅氧烷聚氨酯是双-羟丙基聚二甲基硅氧烷/SMDI 共聚物;和/或成膜酯是三亚油酸三异硬脂醇酯;和/或氟硅氧烷是全氟壬基聚二甲基硅氧烷。媒介物优选是这样一种媒介物,在其中所述硅氧烷聚氨酯聚合物、成膜酯和氟硅氧烷可分散、但不溶。这种媒介物的实例是包含水和增稠剂例如阳离子型增稠剂的含水系统。

[0017] 本发明在另一个方面中提供了改善人工染色的毛发颜色保留的方法,所述方法包括给染色的毛发施用任意本发明的组合物。可以将这些组合物施用于湿发或干发,可以在染发后即刻施用,可以在染发后第一次洗涤(洗发)前乃至第一次、第二次或第三次洗涤后施用,同时仍然提供对褪色的可测定的抵抗性。

[0018] 本发明的这些和其他方面对本领域技术人员而言在阅读如下本发明的详细描述包括示例性实施方案和实施例后显而易见。

[0019] 详细描述

[0020] 在本发明的如下描述中,应理解除非另作陈述,否则本文所用的术语具有其在本领域中通常和惯用的含义。除非另作陈述,否则本文涉及的全部重量百分比均以占总组合物的“%重量”给出。

[0021] 术语“毛发”意指身体的任意毛发,包括头皮的毛发、睫毛、嘴唇上面的胡子、络腮胡子等。在优选的实施方式中,将组合物施用于头皮的毛发。

[0022] 本发明部分地基于以下发现:成膜酯三亚油酸三异硬脂醇酯提供稳定的水和表面活性剂抗性膜,特别是在与硅氧烷聚氨酯聚合物和/或氟硅氧烷组合时。本发明的组合物提供有效的人工染色的毛发的颜色保留和减少的褪色,特别是在反复洗发后。此外,这种组合物赋予毛发期望的感觉。

[0023] 优选的组合物一般包含硅氧烷聚氨酯聚合物、成膜疏水性酯和优选是疏水性和疏油性的氟硅氧烷的组合。已经发现这种新的组合物对人工染色的毛发具有改善的颜色保留和/或减少的褪色。

[0024] 由于不期望受到任何理论约束,所以认为本发明的组合在角蛋白纤维上形成防水膜,从而用作防水和/或洗发剂的保护性屏障并且改善染料分子在人工染色的毛发中的保留。防水膜不易于用单独的水或洗发剂除去且由此减缓了化学染料分子从毛发中滤出的速

率。

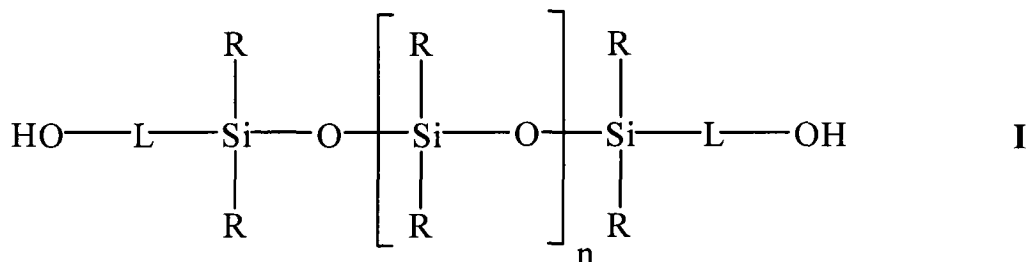
[0025] 本发明的组合物使用任何范围的相对比例的硅氧烷聚氨酯聚合物 (a) 与酯 (b) 与氟硅氧烷 (c) 赋予人工染色的毛发改善的颜色保留和 / 或减少的褪色, 其比例表示为 a : b : c。典型地, a、b 和 c 独立地范围在约 1-约 50, 更典型地约 1-约 25, 且通常约 1-约 10。优选 a、b 和 c 独立地范围在约 1-约 5, 更优选约 1-约 3, 更优选约 1-约 2, 包括硅氧烷聚氨酯聚合物与酯与氟硅氧烷的重量比约 1 : 1 : 1-约 10 : 1 : 10, 更典型地约 1 : 1 : 1-约 5 : 1 : 5, 通常约 1 : 1 : 1。

[0026] 认为三种主要成分的组合得到了使用每一单一成分或缺乏该硅氧烷聚氨酯聚合物、酯或氟硅氧烷的相同组合物未观察到的有益效果。

[0027] 本发明组合物一些实施方案的第一种成分是硅氧烷聚氨酯聚合物。对硅氧烷聚氨酯聚合物的性质基本上没有限制, 并且包含有机硅氧烷单元和尿烷键的任意聚合物可用于实施本发明。

[0028] 在一个实施方案中, 硅氧烷聚氨酯聚合物是羟基官能化聚有机硅氧烷 (优选包含两个或多个羟基) 与二异氰酸酯部分的反应产物。羟基官能化聚有机硅氧烷典型地具有式 I 的结构 :

[0029]



[0030] 其中 R 在每次出现时独立地选自氢、羟基和包含 1-10 个碳原子的任选取代的烷基, 且特别选自任选取代的烷基、烯基、炔基、芳基、烷基 - 芳基或芳基 - 烷基; 优选 R 选自任选取代的支链、直链或环状 C₁₋₆ 烷基或烯基, 包括, 但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、乙烯基、烯丙基等, 或 C₁₋₈ 芳基、烷基 - 芳基或芳基 - 烷基, 包括, 但不限于苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基等;

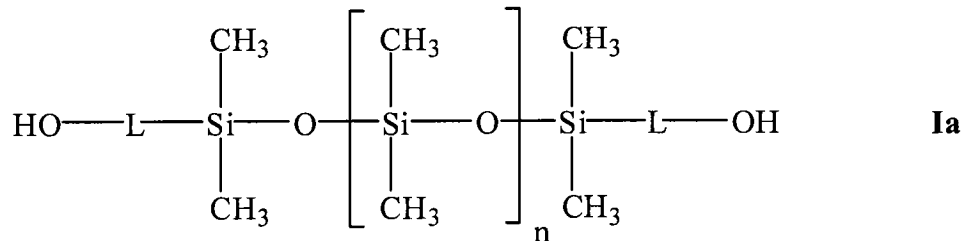
[0031] 其中上述 R 基团各自可以包括一个或多个杂原子的任选取代, 包括氧、氮、磷和卤素, 特别是氟, 以氟烷基为典型 (包括全氟烷基), 例如一 -、二 - 和三 - 氟甲基、全氟苯基等, 氨基 - 取代的 C₁₋₆ 烷基, 包括具有形式 -(CH₂)₁₋₆-NR^N₂ 和 -(CH₂)₁₋₆-NR^N-(CH₂)₁₋₆-NR^N₂ 的那些, 其中 R^N 典型地是氢, 但可以是甲基、乙基、丙基等; 聚醚基团, 包括, 但不限于形式 -(CH₂CH₂O)_n- 的聚环氧乙烷基团、形式 -(CH(CH₃)CH₂O)_n- 的聚氧化丙烯基团及其组合; 和氧化胺、磷酸酯、羟基、酯和 / 或羧酸酯 (盐) 官能团等; 或其中 R 可以包含另外的基团 -L-OH;

[0032] 其中 L 表示键或连接基; 优选 L 是连接基, 其选自具有 1-10 个碳原子的二价烃, 包括二价烷基、烯基、炔基、芳基、烷基 - 芳基或芳基 - 烷基, 以 C₁₋₁₀ 烷基为典型, 包括, 但不限于形式 -(CH₂)₁₋₁₀- 的二价基团, 优选 -(CH₂)₁₋₆-, 更优选 L 是 -CH₂CH₂CH₂-;

[0033] 且其中 n 是 0-5,000 的整数, 优选 1-200, 更优选 10-100, 更优选 10-50。优选 R 在至少一次或多次出现时表示甲基, 更优选 R 在全部或基本上全部出现时表示甲基, 其含义在于 R 在 90%、95% 或 98% 以上出现时表示甲基。

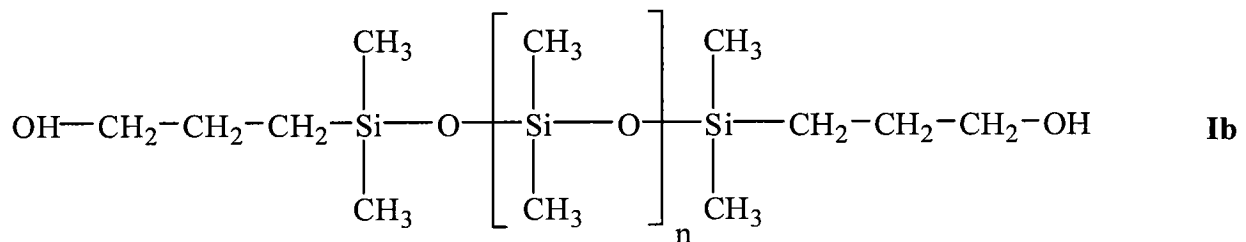
[0034] 在本发明的一个实施方案中,羟基官能化聚有机硅氧烷预聚物包含聚甲基硅氧烷并且具有式 Ia 的结构:

[0035]



[0036] 其中 L 和 n 如上述所定义。在本发明的一个优选的实施方案中,羟基官能化聚有机硅氧烷是双-羟丙基聚二甲基硅氧烷,其包含聚甲基硅氧烷并且具有式 Ib 的结构:

[0037]

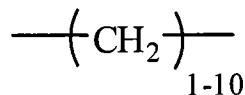


[0038] 其中 n 如上述所定义。

[0039] 二异氰酸酯具有形式 $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^1-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, 其中 R^1 是包含 1-20 个碳原子的二价烃基, 包括具有一个或多个杂原子的任选取代, 且特别地 R^1 选自任选取代的支链、直链或环状烷基、烯基、炔基、芳基、烷基-芳基或芳基-烷基; 包括、但不限于:

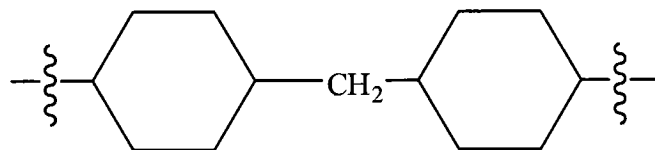
[0040] 如下形式的基团:

[0041]



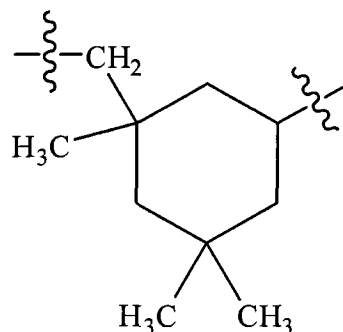
[0042] 如下形式的基团:

[0043]

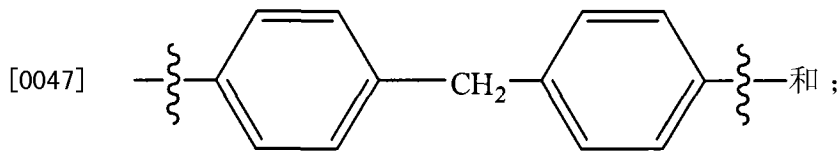


[0044] 如下形式的基团:

[0045]

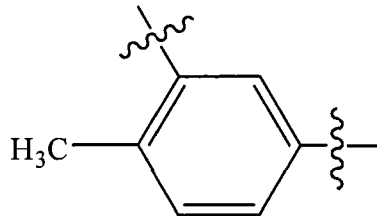


[0046] 如下形式的基团：



[0048] 如下形式的基团：

[0049]

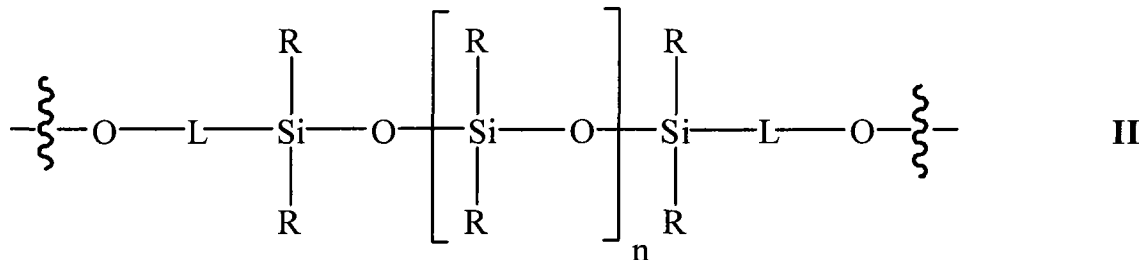


[0050] 及其组合。

[0051] 适合的二异氰酸酯类包括、但不限于二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (SMDI)；甲苯二异氰酸酯；亚甲基二苯基二异氰酸酯, 包括 2,2'-MDI、2,4'-MDI 和 4,4'-MDI；1,6-六亚甲基二异氰酸酯；异佛尔酮二异氰酸酯；亚甲基二环己基二异氰酸酯；二甲苯二异氰酸酯；环己烷二异氰酸酯；3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；对-亚苯基二异氰酸酯；间-亚苯基二异氰酸酯；4,4'-亚异丙基二环己基异氰酸酯等。在一个优选的实施方案中, 二异氰酸酯包含 SMDI、基本上由 SMDI 组成或由 SMDI 组成。

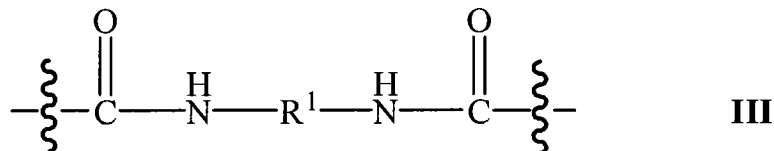
[0052] 聚有机硅氧烷聚氨酯聚合物包含 AB 交替共聚物形式的衍生自羟基官能化聚有机硅氧烷和二异氰酸酯的重复单元, 其中单元 A 具有式 II 的结构：

[0053]



[0054] 其中 R、L 和 n 如上述式 I、Ia 和 Ib 所定义, 并且其中单元 B 具有式 III 的结构：

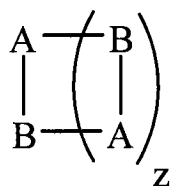
[0055]



[0056] 其中 R¹ 如上述所定义, 并且其中单元 A 和 B 以线性、支化或环状构型排列。

[0057] 当聚合物是环状聚合物时, 它可以表示为：

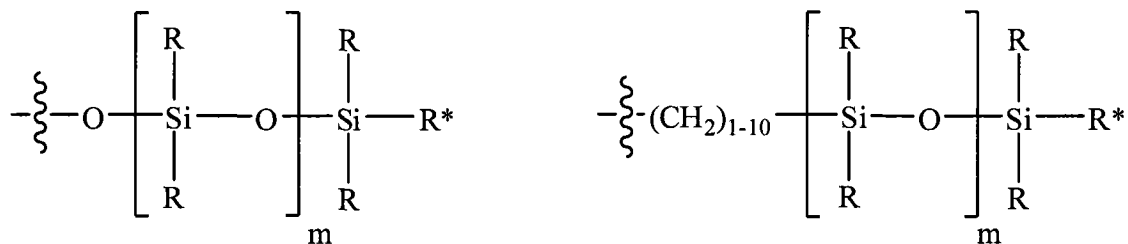
[0058]



[0059] 其中 z 是 2-2,000 的整数值。其中聚有机硅氧烷聚氨酯聚合物是环状的, 该聚合物的增长是自我终止的。然而, 就线性聚合物而言, 可以通过下列步骤完成终止: 例如使聚合反应进行完成, 使用相对于二异氰酸酯化学计算过量的式 I 的二羟基聚有机硅氧烷, 用一元醇或胺例如二烷基胺使反应停止, 在反应混合物中定量包括单官能反应物, 例如式 I 的单-羟基聚有机硅氧烷类似物和 / 或单官能异氰酸酯反应物; 或任意其他适合的使尿烷聚合反应终止的方法。因此, 聚有机硅氧烷聚合物可以具有不同的端基, 包括、但不限于羟基, 包括基团 $-L-OH$, 三-烷基甲硅烷基, 包括三甲基甲硅烷基、烃类例如直链、支链或环状烷基或芳基, 其可以是胺类、甲醇、硅烷醇类等。

[0060] 聚合物还可以在聚有机硅氧烷上包括支化或接枝点, 其中式 I 或 II 上的一个或多个基团 R 是例如如下的基团:

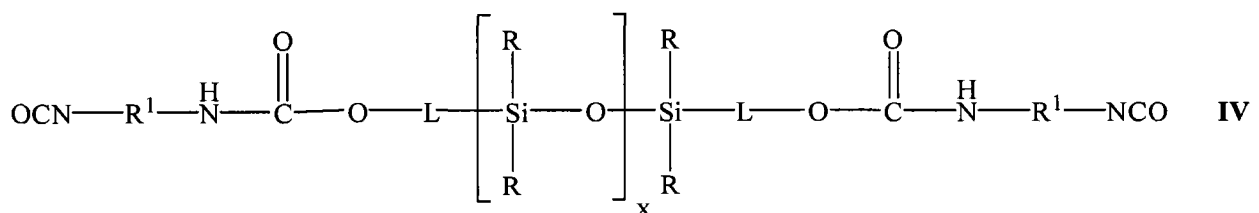
[0061]



[0062] 其中 R 如对式 I 所定义, R^* 可以表示进一步偶合式 III 单元 B 侧链的基团 $-L-O-$, 由此其可以进一步与式 II 的单元 A 偶合等, 或 R^* 可以表示 $-L-OH$ 、如上述所定义的基团 R 或端基。当聚有机硅氧烷包含这种类型的支化或接枝点时, 它们可以作为 T-型或 Q-型支化物或接枝物存在, 其中 T 表示 Si 原子上仅有一个 R 基团是如上所示的聚有机硅氧烷链, Q 表示两个季位 R 基团均为聚有机硅氧烷类。这些类型的聚有机硅氧烷化合物称作 T-树脂或 Q-树脂, 聚有机硅氧烷聚氨酯的支化或接枝共聚物。

[0063] 还可以由官能化异氰酸酯预聚物制备聚有机硅氧烷聚氨酯聚合物。例如, 异氰酸酯预聚物可以是双官能或多官能聚有机硅氧烷异氰酸酯, 例如如下式 IV 所示的聚有机硅氧烷二异氰酸酯:

[0064]



[0065] 其中 R、 R^1 和 L 如上述所定义, 且其中 x 是 0-5,000 的整数, 优选 1-200, 更优选 10-100, 且更优选 10-50。预聚物也可以通过在一个或多个 R 基团上引入还具有异氰酸酯的基团而成为多官能的。使异氰酸酯-官能化聚有机硅氧烷预聚物与羟基-官能化聚有机硅氧烷预聚物例如式 I 或其多官能类似物反应。式 IV 的预聚物典型地具有约 4,000-约 15,000 道尔顿的分子量。式 I、Ia 和 Ib 的预聚物典型地具有约 250-约 15,000 道尔顿的分子量。

[0066] 在一个目前优选的实施方案中, 用于本发明护发组合物的聚有机硅氧烷聚氨酯聚合物是包含 Ib 与饱和亚甲基二苯基二异氰酸酯 (SMDI) 的反应产物的共聚物。典型的硅氧

烷聚氨酯聚合物是双-羟丙基聚二甲基硅氧烷 /SMDI 共聚物 (INCI)。

[0067] 本发组合物一些实施方案的第二种成分是高分子量疏水性酯,其可以在毛发上形成防水疏水性膜。疏水性酯可以是饱和或不饱和的并且可以包括、但不限于脂肪酸的一酯类、二元酸的二酯类、三元酸的二酯类和三元酸的三酯类。一酯类包括直链、支链或环状 C_4-C_{24} 、优选 C_8-C_{24} 、更优选 $C_{12}-C_{22}$ 一元羧酸与直链、支链或环状 C_4-C_{36} 、优选 C_8-C_{24} 、更优选 $C_{12}-C_{18}$ 醇类的酯化产物。二酯类包括直链、支链或环状 C_4-C_{48} 二羧酸、典型地 C_8-C_{44} 二羧酸、更典型地 $C_{12}-C_{36}$ 二羧酸与直链、支链或环状 C_4-C_{36} 、优选 C_8-C_{24} 、更优选 $C_{12}-C_{18}$ 醇类的酯化产物。二羧酸可以是,例如通过不饱和脂肪醇二聚化形成的二聚酸,例如亚油酸。三元酸的二酯类和三酯类包括 C_6-C_{72} 三羧酸、典型地 $C_{12}-C_{66}$ 三羧酸与直链、支链或环状 C_4-C_{36} 、优选 C_8-C_{24} 、更优选 $C_{12}-C_{18}$ 醇类的酯化产物。三羧酸可以是,例如通过不饱和脂肪醇三聚化形成的三聚酸,例如亚油酸。

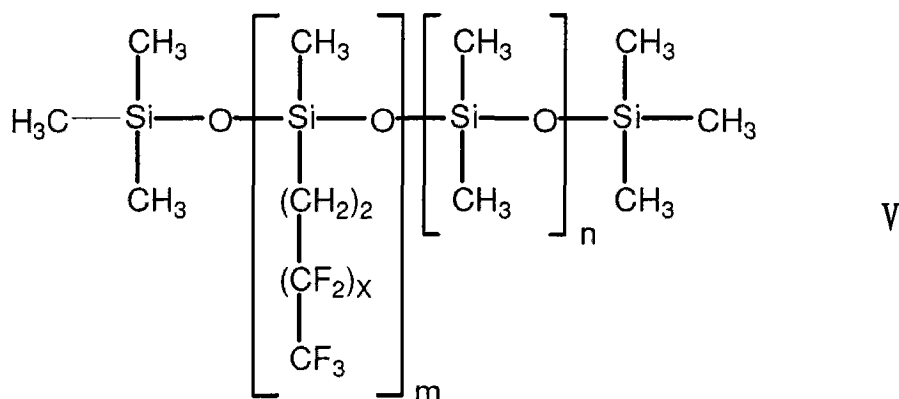
[0068] 酯类优选是高分子量酯类,其含义在于分子量至少是 500。在一些实施方案中,酯的分子量至少是 750,至少是 1000 或至少是 1200。酯类优选是疏水性的。在本发明的优选实施方式中,酯可分散、但不溶于媒介物。

[0069] 一种适合的疏水性酯是三亚油酸三异硬脂醇酯 (INCI) (CAS Registry No. 103213-22-5),其购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc., 商品名为 SCHERCEMOL™ TIST Ester。

[0070] 本发明组合物一些实施方案的第三种成分是氟硅氧烷,其可以传递极佳的铺展特性。氟硅氧烷优选是疏水性和疏油性的并且还优选不溶、但可分散于媒介物。对氟硅氧烷的性质基本上没有限制。在一个实施方案中,氟硅氧烷包含氟取代的聚有机硅氧烷。氟硅氧烷典型地包含形式 $-\text{Si}(\text{R}_2)(\text{R}_3)-\text{O}-$ 的重复单元,其中 R_2 和 / 或 R_3 独立地是烷基、芳基或烷基芳基(例如苄基),其中 R_2 和 R_3 的至少一个被一个或多个氟原子取代。优选 R_2 或 R_3 的至少一个是 C_{1-30} 烷基,其包含一个或多个氟原子并且优选包含全氟节段,其含义在于形式 $-(\text{CF}_2)_x-$ 的节段,其中 x 是 1-29 的整数和 / 或三氟甲基。

[0071] 优选的氟硅氧烷具有如下式 V 的一般结构:

[0072]



[0073] 其中 m 是 1-5,000 的整数,优选 1-200,更优选 10-100,更优选 10-50;其中 n 是 0-4,999 的整数,优选 1-200,更优选 10-100,更优选 10-50;且其中 x 是 0-12 的整数。一种适合的氟硅氧烷是在来自 Phoenix Chemical, Inc. 的商品名 PECOSIL® FSL-150、FSL-300、FSH-150、FSH-300、FSU-150 和 FSU-300 下销售的全氟壬基聚二甲基硅氧烷,它们均具有化学文摘号 CAS 259725-95-6。

[0074] 本发明的护发组合物包含化妆品可接受的媒介物。所谓“化妆品可接受的”意指该媒介物在接触人体外表面时是安全的。关注本领域已知的任意化妆品可接受的媒介物是有用的。媒介物可以包含水或疏水性或亲水性有机溶剂。适合的亲水性溶剂包括、但不限于醇类（例如乙醇、异丙醇、苜醇、苯乙醇等）、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、甘油、卡必醇、乙二醇醚类例如乙二醇单甲醚、单乙醚和单丁醚类、丙二醇醚类例如丙二醇单甲醚、二丙二醇和二甘醇烷基醚类例如二甘醇单乙醚或单丁醚及其或其任意的组合。水是优选的媒介物成分。典型地，媒介物中的水量为约 20% - 约 99%，更典型地约 60% - 约 95% 重量。

[0075] 适合的疏水性媒介物包括烃油，其可以是饱和或不饱和的，具有脂族特性并且是直链或支链的或包含脂环族或芳族环。基本上任意的油都是可用的，不过，优选高度疏水性油。适合的非限制性实例包括植物油；酯类例如棕榈酸辛酯、肉豆蔻酸异丙酯和棕榈酸异丙酯；醚类例如二辛醚；脂肪醇类例如鲸蜡醇、十八烷醇和山萘醇；异链烷烃例如异辛烷、异十二烷和异十六烷；硅油例如聚二甲基硅氧烷、环状硅氧烷和聚硅氧烷；烃油例如矿物油、凡士林油、异二十碳烷和聚异丁烯；天然或合成蜡类等。

[0076] 适合的疏水性烃油可以是饱和或不饱和的，具有脂族特性并且是直链或支链的或包含脂环族或芳族环。烃油包括具有 6-20 个碳原子、更优选 10-16 个碳原子的那些。有代表性的烃类包括癸烷、十二烷、十四烷、十三烷和 C_{8-20} 异链烷烃。石蜡族烃类购自 Exxon 的 ISOPARS 商标和 Permethyl Corporation。此外，Permethyl Corporation 制造的具有商品名 Permethyl 99A™ 的 C_{8-20} 石蜡族烃类例如 C_{12} 异链烷烃（异十二烷）也是适合的。各种商购 C_{16} 异链烷烃例如异十六烷（具有商品名 Permethyl R™）也是适合的。优选的挥发性烃类的实例包括聚癸烷类例如异十二烷和异癸烷，包括，例如 Permethyl-99A (Presperse Inc.) 和 C_7-C_8 至 $C_{12}-C_{15}$ 异链烷烃，例如购自 Exxon Chemicals 的 Isopar Series。有代表性的烃溶剂是异十二烷。

[0077] 媒介物可以包含硅油相，其可以包括挥发性硅油、不挥发性硅油及其组合。所谓挥发性硅油是指油易于在环境温度下蒸发。典型地，挥发性硅油在 25°C 显示约 1Pa- 约 2kPa 的蒸气压；优选在 25°C 具有约 0.1- 约 10 厘沱、优选约 5 厘沱以下、优选约 2 厘沱以下的粘度；且在约 35°C - 约 250°C 在大气压下沸腾。

[0078] 挥发性硅氧烷包括环状和直链挥发性二甲基硅氧烷硅氧烷类。在一个实施方案中，挥发性硅氧烷可以包括环聚二甲基硅氧烷，包括四聚 (D4)、五聚 (D5) 和六聚 (D6) 环聚二甲基硅氧烷 (cyclomethicones) 或其混合物。特别举出的是可以由挥发性环聚二甲基硅氧烷-六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷和十甲基-环五硅氧烷构成。适合的聚二甲基硅氧烷聚合物购自 Dow Corning、名称为 Dow Corning 200® Fluid 并且具有 0.65-600,000 厘沱以上的粘度。适合的非极性挥发性液体硅氧烷公开在美国专利 US4,781,917 中，将该文献完整地引入本文参考。其他挥发性硅氧烷类材料描述在 Todd 等人的“Volatile Silicone Fluids for Cosmetics”, Cosmetics and Toiletries, 91:27-32 (1976) 中，将该文献完整地引入本文参考。直链挥发性硅氧烷类在 25°C 一般具有小于约 5 厘沱的粘度，而环状硅氧烷类在 25°C 一般具有小于约 10 厘沱的粘度。不同粘度的挥发性硅氧烷类的实例包括 Dow Corning 200、Dow Corning 244、Dow Corning 245、Dow Corning 344 和 Dow Corning 345 (Dow Corning Corp.)；SF-1204 和 SF-1202 Silicone Fluids (G.

E. Silicones)、GE 7207 和 7158(General Electric Co.) ;和 SWS-03314(SWS Silicones Corp.)、直链挥发性硅氧烷类包括低分子量聚二甲基硅氧烷化合物,例如六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷和十二甲基五硅氧烷等。

[0079] 非挥发性硅油典型地包括聚烷基硅氧烷类、聚芳基硅氧烷类、聚烷基芳基硅氧烷类或其混合物。聚二甲基硅氧烷类是优选的非挥发性硅油。非挥发性硅油典型地在 25°C 具有约 10- 约 60,000 厘沱的粘度,优选约 10- 约 10,000 厘沱,更优选约 10- 约 500 厘沱;且在大气压下沸点大于 250°C。非限制性实例包括二甲基聚硅氧烷(聚二甲基硅氧烷)、苯基聚三甲基硅氧烷和二苯基聚二甲基硅氧烷。

[0080] 媒介物可以包含单相、双相系统或乳液。乳液包括水包油型、水包硅氧烷型、油包水型、硅氧烷包水型等。当配制成乳液时,典型地包括乳化剂。如果将产品指定为喷雾剂,则期望使用单相媒介物或包含水相和油相的双相媒介物,油相包含硅油。或者,媒介物可以是无水的。无水媒介物优选包含硅油。应理解本文所用的术语“无水”意指组合物包含至多 5% 的水,更典型地是指组合物包含至多 1% 的水且通常组合物包含从环境条件吸收的水量。

[0081] 在一个实施方案中,本发明硅氧烷聚氨酯聚合物、成膜酯和氟硅氧烷的组合可分散、但不溶于媒介物。令人意外地发现在用不相容性媒介物配制所述组合时比另外所述组合更相容的相同媒介物更明显地延缓了发色褪色。由于不期望受到任何理论约束,所以认为相分离提供了本发明组合在毛发角蛋白纤维上改善的沉积,且由此改善了由用作防水和/或洗发剂的保护性屏障形成的防水膜覆盖层。

[0082] 在一个优选的实施方案中,媒介物是包含水和增稠剂的增稠的含水系统。增稠剂可以是非离子型、阳离子型、阴离子型或两性离子型。优选增稠剂是阳离子型增稠剂,包括、但不限于阳离子调理聚合物。适合的阳离子聚合物包括、但不限于阳离子化纤维素、阳离子化瓜尔胶、二烯丙基季铵盐/丙烯酰胺共聚物、聚季铵盐-37 及其混合物。在各种阳离子型增稠剂中,特别举出的可以由聚季铵盐-37(INCI) 构成。

[0083] 其他适合的增稠剂可以包括,例如丙烯酸均聚物(在商品名 CARBOPOL® 下由 Lubrizol Corp. 销售)、丙烯酸酯类/C₁₀₋₃₀ 烷基丙烯酸酯交联聚合物(购自商品名 CARBOPOL® 1342 和 1382 ;和来自 BFGoodrich 的 PEMULINS® TR-1 和 TR-2)、丙烯酸酯类/硬脂醇聚醚-20 衣康酸酯共聚物(购自来自 National Starch 的商品名 STRUCTURE® 2001)、丙烯酸酯类/Ceteth-20 衣康酸酯共聚物(购自来自 National Starch 的商品名 STRUCTURE® 3001)、膨润土、为交联 1,9- 癸二烯的甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物的交联聚合物的 PVM/MA 癸二烯交联聚合物(商购自来自 International Specialties Products 的商品名 STABILEZE® QM)、丙烯酸酯类/硬脂醇聚醚-20 甲基丙烯酸酯共聚物(在商品名 ACRYSOL™ ICS-1 下由 Rohm 和 Haas Co. 销售)、丙烯酰胺/丙烯酸钠共聚物(在商品名 HOSTACERIN® PN 73 下由 Hoechst AG 销售)、丙烯酸酯共聚物(在商品名 ANTIL 208 下由 Goldschmidt 销售)、丙烯酸/丙烯酰胺共聚物(在商品名 HYPAN® SA-100H, SR-150H 下由 Lipo 提供)、丙烯酸/丙烯酸酯共聚物(在商品名 CARBOSET® 5 514,515,525, XL-19, XL-19X2, X1-28, XL-40,526 下由 BF Goodrich 销售)、丙烯酸铵/丙烯酰胺共聚物(在商品名 HYPAN® SS-201 下由 Lipo 销售)、为交联聚(丙烯酸)钠盐的季铵盐-18 膨润土(在商品名 PNC 430、PNC410、PNC 400 下由 3V 销售)、司拉氯铵水辉石(在商品名 CLAYTON® 下由 Southern Clay

Products 销售)、季铵盐-18 锂蒙脱石 (Bentone 38)、司拉氯铵水辉石 (Bentone 27)、聚(丙烯酸)(在商品名 CARBOPOL® 400 下由 BF 销售和商品名 AQUATREAT® 下由 Alco 销售)、三羟基硬脂精(商购自 Rheox 的商品名 THIXICIN® 和 Southern Clay Products 的商品名 FLOWTONE™)、二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯和丙烯酰胺共聚物(来自 Ciba Specialties 的 SALCARE® SC63)、丙烯酸聚合物阴离子或阳离子型增稠剂(在商品名 SYNTHALEN™ 下由 3V 销售)、聚丙烯酸酯-1 交联聚合物 (INCI)(在商品名 CARBOPOL® Aqua CC 下由 Lubrizol Corp. 销售)、丙烯酸钠共聚物(在商品名 TINOVIS® ADM 下由 Ciba 销售)和聚丙烯酰氨基甲基丙烷磺酸(在商品名 Cosmedia HSP-1180 下由 CognisCare Chemicals 销售)。

[0084] 增稠剂优选占媒介物重量的约 0.001-约 25%，更优选约 0.1%-约 15%，更优选约 0.5%-约 5%。

[0085] 硅氧烷聚氨酯聚合物、成膜酯和氟硅氧烷共同占包括媒介物在内的总组合物重量的约 1%-约 50%。更典型地，硅氧烷聚氨酯聚合物、成膜酯和氟硅氧烷共同占包括媒介物在内的总组合物重量的约 1%-约 25% 或约 1%-约 10%。

[0086] 本发明的组合物可以任选包含其他典型地与护发产品相关的活性和无活性成分。这些其他成分的性质及其用量应优选适合于配制稳定的护发产品，其在角蛋白纤维上形成疏水性膜。优选这些其他成分包括至少一种用于改善角蛋白纤维的生物活性成分。在本领域技术人员范围内可以选择其他用于护发产品的活性和/或无活性成分。适合的其他成分包括、但不限于氨基酸、抗氧化剂、螯合剂、着色剂、柔润剂、乳化剂、赋形剂、填充剂、香料、胶凝剂、保湿剂、矿物、增湿剂、光稳定剂(例如 UV 吸收剂)、防腐剂、稳定剂、染色剂、表面活性剂、粘度和/或流变调节剂、维生素、蜡及其混合物。关注本发明的本发明护发产品还可以包括抗头皮屑、除臭、防晒和/或止汗成分。

[0087] 这些组合物可以是任意适合的形式，包括、但不限于凝胶、霜剂、液体、乳液、喷雾剂等。

[0088] 本发明提供了用于改善人工染色的毛发的颜色保留和/或减少其褪色的方法，所述方法包括对角蛋白纤维施用护发组合物，所述组合物具有硅氧烷聚氨酯聚合物、成膜酯和氟硅氧烷在适合媒介物中的组合。然而，本发明不限于应用于人工染色的毛发。这些方法和组合物可以应用于任意的毛发(无论是染色还是不染色的)以赋予角蛋白纤维上的防水膜。

[0089] 可以将本发明的护发组合物在使用化学染料人工染色毛发后的任意时间施用于湿或干毛发。优选在人工染色后、但在第一次洗涤之前将护发组合物施用于毛发。更优选在用化学染料人工染色毛发后即刻将护发组合物施用于毛发。然而，尽管将组合物在第一次洗发后乃至第二次或第三次洗发后施用于毛发，但是仍然得到明显的有益效果。此外，可以根据消费者的需求在任意时间再施用护发组合物。在一个实施方案中，可以在每次洗涤前将护发组合物再施用于毛发。

[0090] 尽管本发明制剂目前优选的实施方案包含全部三种成分(硅氧烷聚氨酯、酯和氟硅氧烷)，但是本发明并不限于此。在一些实施方案中，本发明的组合物包含这三种成分的两种。因此，将下列组合视为属于本发明的范围：硅氧烷聚氨酯和疏水性酯；硅氧烷聚氨酯和氟硅氧烷；和疏水性酯和氟硅氧烷。这些组合物可以包含两种成分，其重量比为约 10 : 1-约 1 : 10 或约 5 : 1-约 1 : 5 或约 2 : 1-约 1 : 2 或约 1 : 1。在一些实施方

案中,认为两种 - 成分的组合会传递至少累加的颜色 - 保留改善且优选协同作用改善。

[0091] 实施例 I

[0092] 根据表 1 制备包含 1 : 1 : 1 重量比的硅氧烷聚氨酯聚合物、高分子量酯和氟硅氧烷的组合物,其中媒介物是 (i) 和水包油型乳液系统或 (ii) 和包含用聚季铵盐 -37 增稠的含水的含水系统。

[0093] 表 1.

[0094]

成分	重量%
双羟丙基聚二甲基硅氧烷/饱和亚甲基二苯基二异氰酸酯 (SMDI) 共聚物	2%
SCHERCEMOL™ TIST Ester -- 三亚油酸三异硬脂醇酯 (Lubrizol Advanced Materials, Inc.)	2%
PECOSIL® 全氟壬基聚二甲基硅氧烷 (Phoenix Chemical, Inc.)	2%
媒介物 (i) 或 (ii)	适量
总计	100%

[0095] 用包含每种媒介物的护发组合物处理的人工染色的毛发的颜色保留。用具有红色调的化学染料处理毛发样品,以施加人工发色,然后用本发明组合物处理。然后用在 ADVANCED TECHNIQUES™ 名称下销售的商品洗发剂产品 (Avon Products, Inc.) 洗涤,用水冲洗。将处理、洗涤和冲洗循环重复十五 (15) 次。用阳离子增稠的含水基质中的组合物处理的毛发样品在颜色保留方面明显优于水包油型乳液。

[0096] 实施例 II

[0097] 在用护发组合物处理的染发的颜色保留方面研究将三亚油酸三异硬脂醇酯 (INCI)、高分子量疏水性酯与硅氧烷聚氨酯和 / 或氟硅氧烷添加到护发组合物中的效果。根据表 2 制备组合物,其中媒介物是 (i) 常用头发调理剂组合物 (媒介物 A); (ii) 包含用阳离子化合物增稠的含水的含水系统 (媒介物 B) 或 (iii) 包含水和硅油的双相系统 (媒介物 C)。

[0098] 表 2.

[0099]

样品编号:	媒介物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
成分	重量%										
SCHERCEMOL™ TIST Ester -- 三亚油酸三异硬脂醇酯 (Lubizol Advanced Materials, Inc.).	--	2	--	--	5	--	--	1	1	2	2
双羟丙基聚二甲基硅氧烷/SMDI 共聚物	--	--	2	--	--	5	--	2	--	--	2
PECOSIL® 全氟壬基聚二甲基硅氧烷 (Phoenix Chemical, Inc.)	--	--	--	2	--	--	5	--	2	2	2
媒介物 (A、B 或 C)	100	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0100] 根据下表 3 制备用于护发组合物的媒介物。

[0101] 表 3.

[0102]

媒介物:	A	B	C
成分	重量%		
柠檬酸	0.03	--	--
十六烷基三甲基氯化铵 (50%水溶液)	2.0	--	--
鲸蜡/硬脂醇	4.0	--	--
防腐剂	0.8		0.7
香料	0.4	--	--
SALCARE® SC-96 聚季铵盐-37 (Ciba)	--	2.0	--
环聚二甲基硅氧烷	--	--	45
水	适量	适量	适量
总计	100	100	100

[0103] 使用下述测试方案检验包含各媒介物的护发组合物处理的人工染色的毛发的颜色保留。

[0104] 颜色保留测试方法

[0105] 用商品化学染料 CLAIROL HYDRIENCE™, Ruby Twilight 3RR (Procter & Gamble) 或 L' OREAL PREFERENCE Medium Brown (L' Oreal)、根据制造商的说明处理毛发样品。将

每一毛发样品在流动的温水中冲洗 5 分钟。用毛巾轻轻地干擦每一毛发样品,以除去大部分残留水分。使用吸移管将 0.5mL 护发组合物涂布于毛发样品上,通过反复向下移动手工遍在分布。使毛发样品在室温保持至风干 72 小时。然后洗涤每一毛发样品,冲洗,处理,干燥,总计十五 (15) 分钟。

[0106] 每次首先用流动的温水在 100-110 °F 温度下将毛发样品冲洗 30 秒。通过挤压中指与食指之间的毛发样品从毛发样品中手工除去过量的水。

[0107] 为了洗涤每一毛发样品,使用吸移管将 0.5mL 商品洗发剂施用于毛发样品。通过施加反复向下移动 30 秒使洗发剂手工遍在分布。在 100-110 °F 温度下将洗发剂洗涤的毛发样品置于流动温水中,冲洗 30 秒。通过挤压中指与食指之间的毛发样品从毛发样品中手工除去过量的水。使用吸移管将 0.5mL 护发组合物涂布于毛发样品上,通过施加反复向下移动使洗发剂手工遍在分布。

[0108] 将用护发组合物处理的毛发样品在 120 °F 升温下在烘箱内保持至风干,直到毛发样品中的全部残留水分蒸发。一旦毛发样品干燥,则将毛发样品反复进行冲洗、洗涤、处理和干燥步骤,再进行十四 (14) 次。

[0109] 通过与对照组毛发样品比较品目视评价每一毛发样品的颜色保留,所述对照毛发样品是用相同化学染料、根据制造商的说明人工染色、未用任何其他护发组合物处理并且不进行反复洗涤和干燥的毛发样品。结果如下表 4 中所示。用明显提供染发颜色保留的护发组合物处理的毛发样品在表 4 中以两个星号表示 (“**”),而用提供一些颜色保留的护发组合物处理的毛发样品以一个星号表示 (“*”)。

[0110] 表 4.

[0111]

	媒介物 A	媒介物 B	媒介物 C
仅洗发剂			
媒介物		*	
样品 1			
样品 2			
样品 3			
样品 4			**
样品 5	**	**	**
样品 6		**	**
样品 7	**		*
样品 8		**	*

样品 9	**	**	
样品 10	**	**	

[0112] 结果显示在常规头发调理剂组合物中三亚油酸三异硬脂醇酯与氟硅氧烷、特别是全氟壬基聚二甲基硅氧烷组合以协同作用方式起作用,从而改善了用所述头发调理剂组合物处理的染发的颜色保留。如表 4 所示,在媒介物 A 中 2% 重量的三亚油酸三异硬脂醇酯和全氟壬基聚二甲基硅氧烷组合(例如样品 9) 提供了优于添加、不存在三亚油酸三异硬脂醇酯、不存在氟硅氧烷和添加全氟壬基聚二甲基硅氧烷、不存在高分子量疏水性酯的颜色保留。正如从表 4 中可以观察到的,向媒介物 A 中添加至多 5% 重量的三亚油酸三异硬脂醇酯、但不存在氟硅氧烷(样品 1 和 4) 不会对人工发色保留提供任何可见的改善。类似地,向媒介物 A 中添加至多 5% 重量的全氟壬基聚二甲基硅氧烷、但不存在高分子量疏水性酯(样品 3 和 6) 也不会对人工发色保留提供任何可见的改善。

[0113] 当使用三亚油酸三异硬脂醇酯和氟硅氧烷与包含用阳离子化合物增稠的水的含水系统组合时,可能需要较低阈值量的三亚油酸三异硬脂醇酯。结果显示在包含用阳离子化合物增稠的水的含水系统(媒介物 B) 中添加低至 1% 重量的三亚油酸三异硬脂醇酯与全氟壬基聚二甲基硅氧烷(样品 8 和 9) 在人工发色的颜色保留方面提供可见的改善。相反,在没有氟硅氧烷的存在下向媒介物 B 中添加至多 5% 重量的三亚油酸三异硬脂醇酯(样品 1 和 4) 不会给人工发色的保留提供任何可见的改善。当全氟壬基聚二甲基硅氧烷的量增加至 5% 时,在没有高分子量疏水性酯的存在下向媒介物 B 中添加全氟壬基聚二甲基硅氧烷仅对颜色保留提供可见的改善。因此,结果显示在媒介物 B 中,三亚油酸三异硬脂醇酯和氟硅氧烷的组合即使不是协同作用,也至少是累加性的,并且对可见的颜色保留效果需要低阈值量的三亚油酸三异硬脂醇酯。