



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I375570B1

(45) 公告日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 01 日

(21) 申請案號：098117113

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 22 日

(51) Int. Cl. : A61K8/06 (2006.01)

A61K8/33 (2006.01)

A61K8/72 (2006.01)

A61K8/88 (2006.01)

A61Q17/04 (2006.01)

(30) 優先權：2008/06/30 美國

12/164,136

2008/12/09 美國

12/330,740

(71) 申請人：聯合利華公司 (荷蘭) UNILEVER N.V. (NL)

荷蘭

(72) 發明人：波隆卡 傑克 POLONKA, JACK (US)；維斯 嘉布里拉 瑪麗亞 WIS, GABRIELA

MARIA (US)；巴托隆 約翰 布萊恩 BARTOLONE, JOHN BRIAN (US)；韋蘭

勞倫斯 艾倫 WILEN, LAWRENCE ALAN (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

US 6685966B1

審查人員：蔡明秀

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

防曬複合粒子

SUNSCREEN COMPOSITE PARTICLES

(57) 摘要

本發明係揭示一種在化妝組合物中提供紫外光防護之複合粒子，其包含分散於具有羧酸基團的縮合聚合樹脂中之有機防曬劑，且具有範圍自 6.5 至 18 之介電常數。

Composite particles for providing UV photo protection in cosmetic compositions are reported which include an organic sunscreen agent dispersed within a condensation polymerized resin having carboxylic acid groups and a dielectric constant ranging from 6.5 to 18.

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種在化妝組合物中用於抗紫外輻射之防曬複合粒子。

### 【先前技術】

紫外輻射可能會對皮膚造成傷害。直接傷害可能係以紅斑的形式。較長期則會引起癌生長。因此，稱為防曬劑之光防護劑已被併入化妝品中。

有機防曬劑具有諸多缺點。在紫外輻射影響下，已知防曬劑會自行降解。耐光性可能僅係時間的問題。認為可應用防曬劑充分保護自身的消費者通常暴曬自己的時間超過耐光性限制。另外，在某些情況下，有機防曬劑刺激皮膚。進一步問題為一些防曬劑不能完全與其他防曬劑或調配組分兼容。

已努力解決上述問題。一種方法為囊封防曬劑。一些囊封產品可自商品購得。

已知第一個商業化材料為由 Pennsylvania, Bethlehem 的 Particle Sciences 有限公司出售的 Sun Caps 644®。Sun Caps 644® 係由濃度 21.5% 之甲氧基肉桂酸辛酯 (OMC) 囊封於黏合劑中調配，該黏合劑包含蜂蠟、巴西棕櫚蠟、乙烯基吡咯烷酮/二十烯共聚物與乳化劑 (PEG-100 硬脂酸酯、PEG-20、雙-PEG-12 二甲基矽酮、脫水山梨糖醇三硬脂酸酯與硬脂醚-100)。Sun Caps® 係於美國專利第 5733531 號揭示的方法中形成。囊封物係以包含至多 65% 固體的水性

分散體提供。

另一種可購得的親水性複合微粒為由EMD化學公司的Rona部門出售的商品名Eusolex® UV Pearls® OMC。UV Pearls® OMC係如美國專利第7264795號所述製備。該材料係呈含於60%水性載體中之40%粒子傳遞。該顆粒結構為被約10%砂石、約1-2%聚乙烯吡咯烷酮(作為黏合劑)、及少量成分組成之包衣包覆之大於70%甲氧基肉桂酸辛酯核心。

儘管現有囊封物已顯示一些優點，但就提高的活性與光安定性而言，仍需更大改善。本發明已解決此等問題。

#### 【發明內容】

本發明提供包含分散於縮合聚合樹脂中有機防曬劑之複合粒子，該等複合粒子具有平均數目約10至約2,000 nm之粒徑，該縮合聚合樹脂具有羧酸基團，且其中該複合粒子具有範圍自6.5至18之介電常數。

#### 【實施方式】

現已發現，藉由併有周圍被特定種類的縮合聚合樹脂包覆之有機防曬劑之複合粒子化妝組合物可達到改善的紫外光防護。該縮合聚合樹脂在其結構中具有羧酸基團。最重要的是，該複合粒子需要有範圍自6.5至18之介電常數。

有機防曬劑與縮合聚合樹脂的相對重量比範圍係自約5:1至約1:10，較佳自約1.5:1至約1:8，更佳者自約1:1至約1:6，最佳者自約1:1至約1:3。縮合聚合樹脂量以複合粒子重量計範圍自約10%至約99.5重量%。更佳者，縮合聚合

樹脂重量以複合粒子重量計範圍自約30%至約98%，最佳者約50至約85重量%。防曬劑含量範圍以複合粒子重量計自約0.5至約90%，更佳為約2至約70%，最佳為約30至約50重量%。

當複合粒子置於化妝乳液組合物中時，其含量以化妝組合物重量計約0.1至約30%，更佳為約2至約15%，最佳為約4至約10重量%。

複合粒子平均數目粒徑範圍自約10至約2,000 nm，更佳為約40至約1,200 nm，最佳為約50至約1000 nm。

本發明複合粒子形成於有機防曬劑與縮合聚合樹脂之間。樹脂可為聚酯或聚醯胺。最佳為聚醯胺。最適用為具酯終端的聚醯胺。兩個範例為聚伸烷基氧聚醯胺(PAOPA)及具酯終端的聚(酯-醯胺)(ETPEA)樹脂。

以引用方式併入的美國專利第6492458 B1號概述可用於本文的聚伸烷基氧聚醯胺樹脂。此等PAOPA材料之製法可組合包含一元羧酸化合物、二胺化合物及二元酸之反應物。此等反應物的特性如下所述。商業用樹脂購自Arizona化工公司的商品名Sylvaclear® PA 1200V、INCI命名法指定的聚醯胺-3、及Sylvaclear® AF1900V。通式R<sup>1</sup>-COOH的一元羧酸實例包括但不限於硬脂酸(C<sub>18</sub>)、1-二十烷酸(C<sub>20</sub>)、1-二十二烷酸(C<sub>22</sub>，也稱作山萹酸)、三十二烷酸(C<sub>32</sub>)、三十四烷酸(C<sub>34</sub>)、三十五烷酸(C<sub>35</sub>)、四十烷酸(C<sub>40</sub>)、四十四烷酸(C<sub>44</sub>)、五十四烷酸(C<sub>54</sub>)、六十四烷酸(C<sub>64</sub>)、七十二烷酸(C<sub>72</sub>)。此等一元羧酸可自多個供應商獲

得，包括Aldrich化學公司(Milwaukee, Wis.; [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com))。

另一種適用的一元羧酸為經氧化(明確言之以羧基封端)的聚乙烯材料，由Baker-Petrolite (Sugar Land, Tex.; [www.bakerhughes.com/bapt/](http://www.bakerhughes.com/bapt/); Baker Hughes 部門; [www.bakerhughes.com](http://www.bakerhughes.com))出售的UNICID™酸。UNICID™酸為具有C24至C50之平均碳鏈長度的完全飽和直鏈羧酸。UNICID™酸之酸值係在60至115之間。

另一些適用的一元羧酸為藉由高分子量Guerbet醇氧化製成的 $\alpha$ -分支鏈羧酸。此等產物為購自Jarchem工業有限公司(Newark, N. J.; [www.jarchem.com](http://www.jarchem.com))的JARIC™酸。JARIC™ I-36酸為適用於本發明的一元羧酸。

二胺具有兩個胺基，其較佳皆為第一胺，且由通式 $\text{HN}(\text{R}^{2a})-\text{R}^2-\text{N}(\text{R}^{2a})\text{H}$ 表示。 $\text{R}^{2a}$ 較佳為氫，但亦可為烷基或亦可與 $\text{R}^2$ 或另一 $\text{R}^{2a}$ 結合形成雜環結構。較佳二胺為乙二胺，即二胺，其中 $\text{R}^{2a}$ 為氫及 $\text{R}^2$ 為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

除乙二胺之外，文中二胺可稱為共二胺。當存在時，相對於乙二胺，共二胺較佳係以較少量使用。

共二胺實例包括1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,2-二胺基-2-甲基丙烷、1,3-二胺基戊烷、1,5-二胺基戊烷、2,3-二甲基-1,3-丙烷二胺、1,6-己烷二胺(亦稱作六亞甲基二胺，HMDA)、2-甲基-1,5-戊二胺、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基十烷、2,5-二甲基-2,5-己二胺、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,12-二胺基十二烷、

二胺菲(所有異構體，包括9,10-異構體)、4,4'-亞甲基雙(環己胺)、2,7-二胺基芴、苯二胺(1,3；1,3及/或1,4-異構體)、金剛烷二胺、2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺、1,3-環己烷雙(甲胺)、1,8-二胺基對薄荷烷、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺、二胺萘(所有異構體，包括1,5；1,8及2,3)及4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

適宜的芳香族共二胺(其意指具有兩個反應性，較佳為一級胺基(-NH<sub>2</sub>)及至少一個芳香環(「Ar」)之分子)包括二甲苯二胺與萘二胺(所有異構體)。

基於聚伸烷基氧化物的共二胺實例包括但不限於JEFFAMINE™二胺，即Huntsman化學公司(Salt Lake City, Utah)的聚(伸烷基氧)二胺，亦稱作聚醚二胺。含聚伸烷基氧化物的共二胺較佳為JEFFAMINE® ED, XTJ及D系列二胺。

在某些實施例中，本發明之聚醯胺樹脂係由共二胺製得，其中共二胺係選自1,6-己二胺、二甲苯二胺、1,2-丙二胺、2-甲基五亞甲基二胺及1,12-十二烷二胺。本發明之適宜二胺可自多個商業源購得，包括Aldrich (Milwaukee, Wis.)、EM工業有限公司(Hawthorne, N.Y.)、Lancaster Synthesis有限公司(Windham, N.H.)及Spectrum Quality Product有限公司(New Brunswick, N.J.)。

二元酸為一種包含兩個羧酸基團或其反應性等價物的有機分子。較佳的二元酸為聚合脂肪酸，特定言之，聚合脂肪酸之二聚酸組分。聚合脂肪酸通常係包含二聚酸與三聚

酸之結構混合物，其中單個二聚酸可為飽和、不飽和、環、非環、及其組合。聚合脂肪酸通常係藉由在黏土觸媒存在下，加熱長鏈不飽和脂肪酸(C<sub>18</sub>單羧酸)至約200-250°C，使脂肪酸聚合。反應產物通常包含二聚酸(即脂肪酸二聚反應形成的C<sub>36</sub>二羧酸)與三聚酸(即脂肪酸三聚反應形成的C<sub>54</sub>三羧酸)。脂肪酸聚合反應的更詳細討論可參考美國專利第3,157,681號。

因為脂肪酸聚合反應通常形成比三聚酸更多的二聚酸，熟習此項技術者常將聚合脂肪酸稱為二聚酸，即使二聚酸與一些三聚酸及更高聚合產物同時存在。聚合脂肪酸較佳包含聚合脂肪酸總重量之少於約20重量%三聚酸，二聚酸佔聚合脂肪酸之至少約80重量%。二聚酸更佳幾乎佔所有聚合脂肪酸。

常用於形成多聚合不飽和脂肪酸的不飽和脂肪酸包括油酸、亞麻油酸、及次亞麻油酸。製備聚合脂肪酸的高油脂肪酸較佳，其為一種以木漿製程之副產物得到的包含長鏈不飽和脂肪酸之混合物。

在用於樹脂形成反應前，可氫化聚合脂肪酸。氫化反應易提供略高熔點、更高氧化及顏色安定性。

聚合脂肪酸、二聚酸及其氫化變體可自多個供應商得到。例如，Arizona Chemical (Jacksonville, Fla.)以UNDYME®商品名出售的聚合脂肪酸。

除聚合脂肪酸，或其反應性等價物，二元酸可包含共二酸。共二酸實例為通式HOOC-R<sup>1</sup>-COOH的所謂「直鏈」二

酸，其中 $R^1$ 為直鏈 $C_{4-17}$ 烴基，更佳為直鏈 $C_{6-8}$ 烴基。適用於本發明的直鏈共二酸包括1,6-己二酸(肥酸)、1,7-庚二酸(蒲桃酸)、1-8-辛二酸(軟木酸)、1,9-壬二酸(杜鵑花酸)、1,10-癸二酸(皮脂酸)、1,11-十一烷酸、1,12-十二烷酸(1,10-癸二羧酸)、1,13-十三烷酸(巴西基酸)及1,14-十四烷酸(1,12-十二烷二羧酸)。

另一共二酸實例為丙烯酸或甲基丙烯酸(或其酯，隨後水解步驟形成酸)與不飽和脂肪酸之反應產物。例如，此類 $C_{21}$ 二酸可藉由反應丙烯酸與 $C_{18}$ 不飽和脂肪酸(如油酸)形成，其中烯反應大概在反應物之間進行。 $C_{21}$ 二酸實例購自Westvaco公司，化工部門，Charleston Heights, S.C.，產品編號1550。

芳香二酸可作為共二酸。文中所用的「芳香二酸」為一種具有兩個羧酸基團(-COOH)或其反應性等價物(如醯基氯(-COCl)或酯基(-COOR))與至少一個芳香環(「Ar」)之分子。酞酸，例如，異酞酸與對酞酸為芳香二酸實例。

在一態樣中，樹脂係由共二酸製得，且共二酸選自1,4-環己烷二羧酸、異酞酸、己二酸、壬二酸、癸二酸及十二烷二酸。

用於本發明的第二類聚醯胺為具酯終端的聚(酯-醯胺)樹脂。此等係由包含二元酸、二胺、多元醇及一元醇之組分反應製得，其中至少50當量%二元酸包含聚合脂肪酸；至少50當量%二胺包含乙二胺。常用二元酸與二胺已在上文提及。

具酯終端的聚(酯-醯胺)樹脂之另一組分為一元醇反應物。該一元醇可由通式 $R^3-OH$ 表示，其中 $R^3$ 較佳為具有至少十個碳原子的烴基。因而，該一元醇亦可稱為單羥醇。在一態樣中， $R^3$ 為 $C_{10-30}$ 烴，較佳為 $C_{12-24}$ 烴，更佳為 $C_{16-22}$ 烴，仍更佳為 $C_{18}$ 烴。 $R^3$ 較佳為直鏈，羥基置於末端碳原子上，即，一元醇為一級一元醇。因此，1-十二醇、1-十四醇、1-十六醇(鯨蠟醇)、1-十八醇(硬脂醇)、1-二十醇(花生醇)及1-二十二醇(山萹醇)為製備本發明聚醯胺樹脂之較佳一元醇。

另一適宜的一元醇為所謂的Guerbet醇。Guerbet醇具有通式 $H-C(Ra)(Rb)-CH_2-OH$ ，其中Ra與Rb可相同或不同且較佳代表 $C_{6-12}$ 烴基。

另一適宜的一元醇反應物為直鏈蠟醇。適宜的直鏈蠟醇購自例如Petrolite Corporation (Tulsa, Okla.)，商品名為UNILIN®。此等蠟醇通常為具有至少約20個碳原子之直鏈醇之混合物，更常見為至少約24個碳原子。

製備本發明之ETPEA樹脂所需之一最終成分為多元醇，其亦稱為多羥基醇。該多元醇係通式 $R^4(OH)_n$ ，其中 $R^4$ 為n價有機基團。例如， $R^4$ 可為 $C_2-C_{20}$ 有機基團，無羥基取代。另一實例中， $R^4$ 可為烴。通常，n選自2、3、4、5及6。適用於製備本發明之ETPEA樹脂的多元醇包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、新戊二醇、三(羥甲基)甲醇、二-季戊四醇以及三-季戊四醇。

ETPEA樹脂的製備及描述可參考以引用方式併入本文的美國專利7,329,719 B2。

防曬劑可分散於樹脂中或作為被樹脂包覆之核心。分散於樹脂中較佳。

根據本發明之防曬劑具有至少一個在290至400 nm之間的紫外線範圍內吸收的發色基。發色有機防曬劑可分為以下幾類(以具體實例)包含：對胺基苯甲酸、其鹽及其衍生物(乙基酯、異丁基酯、甘油酯；對二甲基胺基苯甲酸)；氨基甲酸酯(鄰胺基苯甲酸酯；甲基、薄荷基、苯基、苯甲基、苯乙基、芳樟基、松油基、及環己烯基酯)；水楊酸酯(辛基、戊基、苯基、苯甲基、薄荷基、甘油基及二丙二醇酯)；肉桂酸衍生物(薄荷基及苯甲基酯、 $\alpha$ -苯基肉桂腈；丁基肉桂醯丙酮酸酯)；二羥基肉桂酸衍生物(傘形酮、甲基傘形酮、甲基乙醯傘形酮)；三羥基肉桂酸衍生物(七葉亭、甲基七葉亭、瑞香素、及糖苷、七葉苷與瑞香苷)；煙類(二苯基丁二烯、芪)；二伸苳基丙酮與伸苳基乙醯苯；茶酚磺酸鹽(2-茶酚-3,6-二磺酸鈉與2-茶酚-6,8-二磺酸鈉)；二羥基茶甲酸及其鹽；鄰及對羥基聯苯基二磺酸鹽；香豆素衍生物(7-羥基、7-甲基、3-苯基)；二唑類(2-乙醯基-3-溴吡唑、苯基苯并噁唑、甲基苯并噁唑、各種不同芳基苯并噁唑)；奎寧鹽(硫酸氫鹽、硫酸鹽、氯化物、油酸鹽與單寧酸鹽)；喹啉衍生物(8-羥基喹啉鹽、2-苯基喹啉)；經羥基或甲氧基取代的二苯甲酮；尿酸與紫尿酸；鞣酸及其衍生物(例如六乙基醚)；(丁基卡必基)(6-

丙基胡椒基)醚；氫醌；二苯甲酮(氧苯酮(Oxybenzone)、磺異苯酮(Sulisobenzene)、二羥苯宗(Dioxybenzone)、苯并間苯二酚、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、奧他苯酮(Octabenzene)；4-異丙基二苯甲醯甲烷；丁基甲氧基二苯甲醯甲烷；依托立林(Etocrylene)；及4-異丙基-二苯甲醯甲烷)。

特別適用的防曬劑為：對-甲氧基肉桂酸2-乙基己基酯、4,4'-第三-丁基甲氧基二苯甲醯甲烷、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮(亦稱二苯甲酮-3)、辛基二甲基對胺基苯甲酸、二沒食子醯三油酸酯、2,2-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、4-[雙(羥丙基)]胺基苯甲酸乙酯、2-乙基己基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯、2-乙基己基水楊酸酯、對胺基苯甲酸甘油酯、3,3,5-三甲基環己基水楊酸酯、鄰胺基苯甲酸甲酯、對二甲基胺基苯甲酸或胺基苯甲酸酯、對二甲基胺基苯甲酸2-乙基己基酯、2-苯基苯并咪唑5-磺酸、2-(對-二甲基胺基苯基)-5-巰基苯并噁唑酸(sulfoniobenzoxazoic acid)、4-甲基伸苳基樟腦、雙-乙基己基氧酚甲氧基酚三嗪、亞甲基雙-苯并三唑基四甲基丁基酚、二甲矽酮二乙基伸苳基丙二酸酯、甲氧基肉桂酸異戊酯、辛基三嗪酮、對苯二亞甲基二樟腦磺酸及其混合物。

本發明之縮合聚合樹脂含有羧酸基團且特徵在於酸值為3至15之間，較佳為5至14之間，最佳為8至13之間。複合粒子所需的介電常數為6.5至18之間，更佳為7至15之間，最佳為8至12之間。介電常數係按照ASTM D ISO/IEC

60250的步驟測定。

本發明之複合粒子可於化妝組合物(諸如乳霜或乳液)中調配。其特徵在於其係化妝品可接收的載體。

載體可為液態或固態物質。載體含量可占化妝品組合物約5%至約98重量%，更佳為約20%至約95重量%，最佳為約40%至約80重量%。水為本發明之最常用載體。在水與乳化劑存在下，油性載體形成作為載體的乳劑系統。諸等系統可為油包水或水包油乳劑。除水之外，合適的載體群包括聚矽氧、多元醇、脂肪醇、煙、三酸甘油酯及增稠粉末。

液態聚矽氧濃度可占組合物約5%至約60重量%，更佳為約5%至約40重量%。此等液態聚矽氧可為有機、含聚矽氧或含氟、易揮發或不易揮發、極性或非極性。

特別佳易揮發性聚矽氧油為環狀易揮發性聚矽氧，其中重複單元在約3至約5之間；及直鏈聚矽氧，其中重複單元在約1至約7之間。易揮發性聚矽氧油之最佳實例包括不同黏度的環聚甲基矽氧烷，如Dow Corning 200、Dow Corning 244、Dow Corning 245、Dow Corning 344、及Dow Corning 345、(購自Dow Corning公司)；SF-1204與SF-1202聚矽氧流體、GE 7207與7158(購自G.E.聚矽氧)及SWS-03314(購自SWS聚矽氧公司)。

煙類可作為本發明組合物之化妝品可接受的載體。諸等可包括礦油、礦脂及聚 $\alpha$ -烯煙。較佳的易揮發性煙之實例包括聚癸烷諸如異十二烷與異癸烷(例如購自Presperse有

限公司之 Permethyl-99A) 及 C7-C8 至 C12-C15 異鏈烷烴 (例如購自 Exxon Chemicals 之 Isopar 系列)。

多元醇可作為載體。該群之實例為丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、山梨糖醇、羥丙基山梨糖醇、己二醇、1,3-丁二醇、異戊二醇、乙氧基化甘油、丙氧基化甘油及其混合物。最佳為甘油，亦稱丙三醇。

脂肪醇亦可作為載體。術語「脂肪」指 10 至 30 個碳原子的碳鏈長度。該類之實例為月桂醇、十六醇、硬脂醇、異硬脂醇及其組合。

三酸甘油酯為作為載體的另一組材料。例如但不限於葵花籽油、棉籽油、菜籽油、豆油、蓖麻油、琉璃苣油、橄欖油、牛油樹脂、荷荷芭油及其混合物。單酸及二酸甘油酯亦適用。此類之實例為單硬脂酸甘油酯、二硬脂酸甘油酯。

載體可含有一種或多種增稠劑，較佳為占組合物約 0.05% 至約 10 重量%，更佳為約 0.1% 至約 5 重量%，甚至更佳為約 0.25% 至約 4 重量%。增稠劑之非限制類包括選自包含以下之群之彼等：

a. 羧酸聚合物

諸等聚合物為交聯化合物，其含有一個或多個衍生自丙烯酸、經取代的丙烯酸、及此等丙烯酸與經取代的丙烯酸之鹽與酯之單體，其中交聯劑含有兩個或更多個碳-碳雙鍵且衍生自多元醇。

用於文中的可購得之羧酸聚合物商品實例包括卡波姆 (Carbomers)，其為丙烯酸與蔗糖或季戊四醇之烯丙基醚交聯

的均聚物。卡波姆為可購自 Noveon 公司之 Carbopol® 900 系列(如 Carbopol® 954)。另外，其他適用之羧酸聚合劑包括 C<sub>10-30</sub> 烷基丙烯酸酯與一或多個丙烯酸、甲基丙烯酸、或其等短鏈(如 C<sub>1-4</sub> 醇)酯單體之共聚物，其中交聯劑為蔗糖或季戊四醇之烯丙基醚。諸等共聚物稱為丙烯酸酯/C<sub>10-30</sub> 烷基丙烯酸酯交聯聚合物且為購自 Noveon 公司之 Carbopol® 1342、Carbopol® 1382、Ultrez® 21、Pemulen® TR-1、Pemulen® TR-2。

b. 牛磺酸鹽聚合物

本發明的組合物可視需要包含作為增稠劑或膠凝劑之交聯的牛磺酸鹽聚合物，包括陰離子型、陽離子型與非離子型聚合物。實例包含丙烯酸羥乙基酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉(如 Simulgel® NS 與 INS 100)、丙烯酸酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉(如 Simulgel® EG)、丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉(如 Simulgel® 800)與丙烯醯基二甲基牛磺酸銨/乙烯基吡咯烷酮(如 Aristoflex® AVC)。

c. 聚丙烯醯胺聚合物

本發明的組合物可視需要包含乙烯基聚合的聚丙烯醯胺聚合物，尤指非離子型聚丙烯醯胺聚合物，包含經取代的分支鏈或未分支鏈聚合物。在此等聚丙烯醯胺聚合物中較佳為 CTFA 指定之聚丙烯醯胺、異鏈烷烴與月桂醇聚醚-7 的非離子型聚合物，可購自 Seppic 公司之商品名 Sepigel® 305。

適用於本文的其他聚丙烯醯胺聚合物包含丙烯醯胺及經取代的丙烯醯胺與丙烯酸及經取代的丙烯酸之多嵌段共聚

物。可購得的此等多嵌段共聚物商品實例包含Lipo化學公司的Hypan SR150H、SS500V、SS500W、SSSA100H。

d. 多醣類

多種多醣適用本文。「多醣類」指包含重複糖(即碳水化合物)單元之主鏈的膠凝劑。多醣膠凝劑之非限制實例包含彼等選自下列各物所組成群中者：纖維素、羧甲基羥乙基纖維素、羥乙基纖維素、羥乙基乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥丙基甲基纖維素、甲基羥乙基纖維素、微晶纖維素、纖維素硫酸鈉及其混合物之群之彼等。

e. 膠質及黏土

適用於本發明之其他增稠劑及與膠凝劑包括主要衍生自天然來源之物質。非限制性實例包含選自下列各物所組成群中之物質：金合歡膠、瓊脂、藻膠、褐藻酸、藻酸鉍、支鏈澱粉、海藻酸鈣、鹿角菜膠鈣、肉鹼、鹿角菜膠、糊精、動物膠、結冷膠、瓜爾豆膠、氯代羥基丙基三鉍瓜爾豆膠、鋰蒙脫石、合成鋰皂石、皂土、玻尿酸、水合二氧化矽、羥丙基殼聚糖、羥丙基瓜爾豆膠、刺梧桐膠、巨藻膠、刺槐豆膠、納豆膠、鹿角菜膠鉀、海藻酸丙二酯、菌核植物膠、羧甲基糊精鈉、鹿角菜膠鈉、黃耆膠、黃原膠及其混合物之群。

本發明組合物可含有一或多種其他微粒物質。其他微粒物質之非限制性實例包含經著色與未經著色的顏料、干擾性顏料、無機粉末、有機粉末、複合粉末、光學增亮劑顆粒、及其組合。微粒物質含量以組合物重量計係存在約

0.01%至約20重量%，更佳為約0.05%至約10重量%，仍更佳為約0.1%至約5重量%。

用於本發明的其他微粒物質包含但不限於氟氧化鈦、絹雲母、雲母、經硫酸鋇或二氧化鈦處理之雲母、沸石、高嶺土、矽石、氮化硼、月桂醯離胺酸、尼龍、滑石、苯乙烯、聚苯乙烯、乙烯/丙烯酸共聚物、氧化鋁、硫酸鋇、碳酸鈣、醋酸纖維素酯、PTFE、聚甲基丙烯酸甲酯、澱粉、改質澱粉、絲、玻璃及其混合物。較佳之有機粉末/填料包括選自下列之聚合粒子：甲基矽倍半氧烷樹脂微球體(如：彼等由Toshiba Silicone以Tospearl 145A之名稱出售者)、聚甲基丙烯酸甲酯微球體(如：彼等由Seppic以Micropearl M 100之名稱出售者)、交聯聚二甲基矽氧烷之球狀粒子，尤其如：彼等由Dow Corning Toray Silicone以Trefil E 506C或Trefil E 505C之名稱出售者、聚醯胺之球狀粒子及更明確言之Nylon 12，尤指如：彼等由Atochem以Orgasol 2002N Nat C05之名稱出售者；聚苯乙烯微球體，如：彼等由Dyno Particles以Dynospheres之名稱出售者、由Kobo以FloBead EA209的名稱出售之乙烯丙烯酸酯共聚物、PTFE、聚丙烯、如：由National Starch以Dry Flo之名稱出售之澱粉辛烯基琥珀酸鋁、聚乙烯之微球體，如：彼等由Equistar以Microthene FN510-00之名稱出售者、聚矽氧樹脂、由L-月桂醯離胺酸製得的片型粉末、及其混合物。最佳為具有平均一次粒徑0.1至75微米，更佳為0.2至30微米之球狀粉末。

由本發明之複合粒子調配之化妝品組合物可包含多種視需要選用的組分，以提高物理性質及性能。

當併入化妝品組合物中時，此等視需要的組分適於與人類角蛋白組織接觸使用，且在準確判斷的範圍內無過度毒性、不兼容性、不安定性、過敏反應等。CTFA化妝品成分手冊(CTFA Cosmetic Ingredient Handbook)，第二版(1992)闡述多種常用於皮膚護理工業之非限制性美容及醫藥成份，其等適用於本發明之組合物。此類之實例包含：研磨劑、吸收劑、美化組份如香水、顏料、著色劑/染色劑、精油、皮膚可感覺劑、收斂劑等(例如丁香油、薄荷醇、樟腦、桉樹油、丁香酚、乳酸薄荷酯、金縷梅餾分)、抗粉刺劑、防結塊劑、消泡劑、抗微生物劑、抗氧化劑、生物添加劑、緩衝劑、填充劑、螯合劑、化學添加劑、著色劑、化妝收斂劑、化妝品殺蟲劑、變性劑、藥物收斂劑、外用止痛劑、成膜聚合物、不透明劑、pH調節劑、推進劑、還原劑、多價螯合劑、皮膚增白劑及光亮劑、皮膚調節劑、皮膚柔化及/或修復劑及衍生物、皮膚治療劑、增稠劑、與維生素及其衍生物。

抗氧化劑/游離基清除劑之安全且有效之添加量可占組合物約0.01%至約10重量%，更佳為約0.1%至約5重量%。

可使用的抗氧化劑/游離基清除劑為如：抗壞血酸(維生素C)及其鹽、脂肪酸之抗壞血基酯、抗壞血酸衍生物(例如：抗壞血基磷酸酯鎂)、生育酚(維生素E)、生育酚山梨酸酯、生育酚醋酸酯、生育酚之其他酯、丁基化羥基苯甲

酸及其鹽、6-羥基-2,5,7,8-四甲基色滿-2-羧酸(可購買商品名 Trolor®)、胺類(如 N,N-二乙基羥基胺、胺基-胍)、去甲二氫癒創木酸、生物類黃酮、胺基酸、水飛薊素、茶提取物及葡萄皮/籽提取物。較佳抗氧化劑/游離基清除劑選自生育酚酯類，更佳為生育酚醋酸酯。

化妝品組合物可視需要包含類黃酮化合物。以引用方式併入文中的美國專利 5,686,082 與 5,686,367 揭示此等類黃酮。尤其適用之類黃酮實例為黃酮、異黃酮、香豆素、色酮、雙香豆素、二氫色原酮、色原烷醇、其異構物(如順/反異構物)、及其混合物。

較適用的為黃酮與異黃酮，特定言之，大豆素(7,4'-二羥基異黃酮)、染料木素(5,7,4'-三羥基異黃酮)、雌馬酚(7,4'-二羥基異黃烷)、5,7-二羥基-4'-甲氧基異黃酮，大豆異黃酮(從大豆中提取的混合物)及其混合物。用於本文的類黃酮化合物可購自多個來源，例如 Indofine Chemical Company, Inc.、Stearloids, Inc. 及 Aldrich Chemical Company, Inc.。文中所述的類黃酮化合物之較佳含量為約 0.01% 至約 20 重量%，更佳為約 0.1% 至約 10 重量%，且甚至更佳為約 0.5% 至約 5 重量%。

用於文中之消炎劑包括尿囊素與甘草係(甘草植物屬/種 (Glycyrrhiza glabra)) 化合物，包括甘草次酸、甘草酸及其衍生物(如鹽與酯)。

組合物可包含鞣活化劑。當存在時，組合物較佳包含占組合物約 0.1% 至約 20 重量%，更佳為約 2% 至約 7 重量%。

較佳鞣活化劑為二羥丙酮。

組合物可包含皮膚光亮劑。當使用時，組合物較佳包含占組合物約0.1%至約10重量%，更佳為約0.2%至約5重量%，亦較佳為約0.5%至約2重量%之皮膚光亮劑。適宜的皮膚光亮劑包括菸醯胺、麴酸、熊果苷、胺甲環酸、胎盤提取液、抗壞血酸及其衍生物(如抗壞血基磷酸酯鎂、抗壞血基磷酸酯鈉、抗壞血基糖苷及抗壞血基四異棕櫚酸酯)。適用於本文的其他皮膚光亮劑包含Actiwhite® (Cognis)、Emblica® (Rona)、Azeloglicina (Sinerga)及提取物(如桑甚提取物)。

組合物可包含抗微生物劑或抗真菌活性劑。此等活性劑能破壞微生物，阻止微生物繁殖或阻止微生物致病作用。可添加抗微生物劑或抗真菌活性劑之安全及有效量至本發明組合物中，較佳為占組合物約0.001%至約10重量%，更佳為約0.01%至約5重量%，最佳為約0.05%至約2重量%。

此等活性劑之較佳實例包含彼等選自下列各物所組成群中者：水楊酸、苯甲醯過氧化物、3-羥基苯甲酸、乙醇酸、乳酸、4-羥基苯甲酸、乙醯水楊酸、2-羥基丁酸、2-羥基戊酸、2-羥基己酸、順式視黃酸、反式視黃酸、視黃醇、植酸、N-乙醯-L-半胱胺酸、硫辛酸、壬二酸、花生四烯酸、苯甲醯過氧化物、四環素、布洛芬(ibuprofen)、萘普生(naproxen)、氫化可的松、乙醯基胺基苯、間苯二酚、苯氧乙醇、苯氧丙醇、苯氧異丙醇、2,4,4'-三氯-2'-羥基二苯醚、3,4,4'-三氯均二苯脲、歐托奎雷(octopirox)、

環吡酮胺(ciclopirox)、鹽酸利多卡因(lidocaine hydrochloride)、克黴唑(clotrimazole)、甘寶素(climbazole)、咪康唑(miconazole)、酮康唑(ketoconazole)、硫酸新黴素(neocycin sulfate)、及其混合物。

組合物可包含選自下列各物所組成群中之調理劑：濕潤劑、保濕劑或皮膚調理劑。可使用此等物質中多種且每種之含量可占組合物約0.01%至約40重量%，更佳為約0.1%至約30重量%，及甚至更佳為約0.5%至約15重量%。此等物質包括但不限於胍、尿素、乙醇酸及乙醇酸鹽(例如：銨及第四烷基銨)、乳酸及乳酸鹽(如銨及第四烷基銨)、各種形式之蘆薈(如蘆薈膠)、多羥基化合物(諸如山梨糖醇、甘露糖醇、甘油、己三醇、丁三醇、丙二醇、丁二醇及己二醇)、聚乙二醇、糖及澱粉衍生物(例如：烷氧基化葡萄糖、果糖、蔗糖、海藻糖)、玻尿酸、乙醯胺單乙醇胺、蔗糖聚酯、礦脂、及其混合物。

化妝品組合物包含但不限於洗液、乳狀物、慕絲、乳漿、噴霧劑、氣霧劑、泡沫、棒狀物、筆狀物、凝膠、乳霜及軟膏。此等組合物亦可藉由織物或不織物合成性及/或天然性纖維(擦布或小毛巾)施用。

除了操作及對照實例，或另詳細陳述處，本說明中表示物質量的所有數值應理解為由字詞「約」修飾。

術語「包含」之意並未限制隨後所述的任何元素，反而包含主要或次要的非特定元素。換言之，所列之步驟、元素或選項不需詳盡。當使用「包括」或「具有」時，此等

術語意指相當於以上所定義之「包含」。

文中所指的所有文獻，包含所有專利、專利申請案、及印刷出版物，其等之全文係以引用的方式併入本發明中。

以下實例將更具體地說明本發明之實施例。除另說明，文中及隨附請求項中所指的所有部分、百分數及比例均指重量比。

#### 實例 1

文中闡述一種製造本發明之複合粒子之常用方法。將 750 gm 水注入配有具有刮面葉片(刮刀)之 Escolor™ 混合器之容器中(1 L 型號，瑞士，Riehn 生產)。然後加熱水至 60°C。在金屬燒杯中注入 125 gm Sylvaclear PA1200V® 及 125 gm Parsol MCX® (2-乙基己基-對甲氧基肉桂酸酯，稱為「OMC」)。將此燒杯置於水浴中。加熱此樹脂混合物至約 85-90°C 且混合直至均勻。然後將燒杯中樹脂緩慢加入熱水容器中，同時緩慢混合(刮刀使用 20% 強度)，隨後冷卻一段時間。達到 36°C 時，添加包含 2.5 gm Glydant Plus®、4 gm 苯氧乙醇、2 gm 對羥基苯甲酸甲酯及 2 gm 對羥基苯甲酸丙酯之防腐劑混合物。然後混合及冷卻該組合。隨後，樹脂/防曬劑/防腐劑之複合顆粒呈微粒與水相分開。發現此微粒 pH 為 5.4 及介電常數為 8.56。

#### 實例 2

進行一系列對照試驗以說明本發明之態樣。諸等試驗係基於下表 I 中所列之配方進行實驗。

表 I

組分	配方(重量%)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>水相</b>								
聚山梨醇酯40	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62
十六醇	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55
單硬脂酸甘油酯	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
亞麻油酸	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
硬脂酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
膽固醇	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
甘油	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
水	Qs	Qs	Qs	Qs	Qs	Qs	Qs	Qs
<b>防曬劑</b>								
UV Pearls™	--	5.50	--	--	--	--	--	--
SunCaps 664™	--	--	9.50	--	--	--	--	--
Sylvaclear PA 1200V® (與OMC 1:1)	--	--	--	4.00	--	--	--	--
Sylvaclear PA 1200V® (與OMC 4:6)	--	--	--	--	4.00	--	--	--
Sylvaclear PA 1200V® (與OMC 6:4)	--	--	--	--	--	4.00	--	--
Sylvaclear PA 1900V® (與OMC 1:1)	--	--	--	--	--	--	4.00	--
未囊封OMC (甲氧基 肉桂酸辛酯)	6.00	--	--	--	--	2.00	--	2.00
未囊封Sylvaclear PA1200V®	--	--	--	--	--	--	--	4.00
<b>油相</b>								
DC 200 (二甲矽酮)	1.00	7.00	7.00	7.00	7.00	25.00	7.00	1.00
DC5225C (二甲矽酮共 聚醇/環聚甲基矽氧烷)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
DC9045 (聚矽氧彈性 體)	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	--	20.00	20.00
<b>聚合物</b>								
Aristoflex AVC (牛磺 酸鹽共聚物)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.40	0.40	0.80	0.80
<b>微粒</b>								
Z-cote HP-1 (氧化鋅)								
二氧化鈦	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Ganzpearl GMP-0820 (聚甲基丙烯酸甲酯)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
<b>發光粉末</b>								
緞雲母	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Timiron MP 111 (塗佈 二氧化鈦之雲母)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

## SPF測量

利用 Optometrics SPF 290 儀器在試管中測量防曬係數 (SPF)。實驗步驟需要校準單色儀及 Optometrics SPF 290 儀器台。然後，利用空白樣石英片 (10 cm×10 cm 及 3 mm 厚度) 校準該儀器。UV 檢測器校準歸零。應用該等配方且均勻平鋪在板上形成 2 mg/cm<sup>2</sup> 之薄層。乾燥該薄層 30 分鐘。然後，利用讀取經塗佈的石英片上不同部分的三個測量值及記錄平均值，獲得乾燥薄層的 SPF 值。

SPF 實驗結果及配方中每個複合顆粒之介電常數已記錄在下表 II 中。

表 II

配方	配方活性物	SPF 值	介電常數
1	未囊封(6%外層 OMC)	13	--
2	UV Pearls® (2%內層 OMC)	13	--
3	SunCaps® 664 (2%內層 OMC)	15	--
4	Sylvaclear PA 1200V®與 OMC 複合物 1:1 (2%內層 OMC)	18	8.59
5	Sylvaclear PA 1200V®與 OMC 複合物 4:6 (2.4%內層 OMC)	14	8.05
6	Sylvaclear PA 1200V®與 OMC 複合物 6:4 (1.6%內層 OMC)	18	8.96
7	Sylvaclear AF 1900V®與 OMC 複合物 1:1 (2%內層 OMC)	9	6.00
8	未囊封 Sylvaclear PA1200V® (2%外層 OMC)	8	10.20

表 II 數據說明隨著複合物介電常數增加，SPF 亦增加。例如，配方 7 中複合物表現最低介電常數，數值為 6。此處 SPF 僅為 9。當複合物介電常數增至 8.05，如配方 5 中所

示，SPF基本上增至14。如配方4及6中所示，介電常數分別進一步提高至8.96及8.59，且改善SPF至18。

光安定性亦受介電常數影響。表III提供複合物之紫外光安定數據。

表 III

配方	配方活性物	介電常數	光安定性 MPF/(MPF) <sup>int</sup>
1	未囊封(6%外層OMC)	--	5.48
4	Sylvaclear PA 1200V®複合物1:1 (2%內層OMC)	8.59	15.0
5	Sylvaclear PA 1200V®複合物4:6 (2.4%內層OMC)	8.05	12.3
6	Sylvaclear PA 1200V®複合物6:4 (1.6%內層OMC)	8.96	15.1
7	Sylvaclear AF 1900V®複合物1:1 (2%內層OMC)	6.00	8.8

表 III 中光安定性係在曝曬時間為40分鐘時測量。該數值表示初始單色光保護係數(MPF)除以40分鐘後之值。在特定波長下MPF等同於SPF值。對於本試驗，波長為320至310 nm的峰值。40分鐘相當於曝曬陽光10小時。

表 III 中數據顯示複合物之光安定性隨介電常數的增加而提高。例如，介電常數6之配方7僅具有8.8光安定性。相對地，介電常數為8.59及8.96之配方4及6具有15及15.1之光安定性。中間體為介電常數為8.05且光安定性為12.3之配方5。介電常數的增加與光安定性的改善存在直接關聯。

### 實例 3

進一步進行一系列試驗，以評價如何藉由將不同添加劑

置於複合物顆粒中來操作介電常數，進而影響 SPF 值。表 IV 說明添加劑材料之影響。複合物材料基本上與先前實例中配方 4 相同。

表 IV

配方	添加劑(3%)	介電常數	SPF
4	對照組	8.59	18
9	二丙二醇	9.03	21
10	戊二醇	9.71	25
11	Corapan® TQ*	7.38	12
12	Oxydex® ST**	6.71	10

\* 2,6-萘二甲酸二乙基己酯

\*\* 丁香酚丙二酸二乙基己酯

表 IV 中數據顯示，添加添加劑導致介電常數增加，同時導致 SPF 相應增加。

## 實例 4

表 V 提供根據本發明之闡述性化妝品配方。

表 V

組分	配方(重量%)			
	1	2	3	4
硬脂酸	18	18	18	18
菸醯胺	1	1	1	1
氫氧化鉀(85%)	0.6	0.6	0.6	0.6
十六醇	0.5	0.5	0.5	0.5
聚矽氧油(DC 200)	0.5	0.5	0.5	0.5
十四酸異丙酯	0.75	0.75	0.75	0.75
對羥基苯甲酸甲酯	0.15	0.15	0.15	0.15
對羥基苯甲酸丙酯	0.15	0.15	0.15	0.15
二氧化鈦	0.20	0.20	0.20	0.20
辛基甲氧基肉桂酸酯(OMC)	--	--	6.00	6.00
呈1:1複合物之Sylvaclear PA 1200V® Avobenzene	4.00	--	4.00	4.00
呈1:1複合物之Sylvaclear PA 1200V®與OMC	4.00	4.00	--	4.00
Avobenzene*	--	4.00	--	--
水	至100	至100	至100	至100

\* 4,4'-第三丁基甲氧基二苯甲醯基甲烷之俗稱。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98117113

※申請日： 98.5.22

※IPC 分類：A61K 8/06 (2006.01)

8/33 (2006.01)

8/72 (2006.01)

8/88 (2006.01)

A61Q 17/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

防曬複合粒子

SUNSCREEN COMPOSITE PARTICLES

二、中文發明摘要：

本發明係揭示一種在化妝組合物中提供紫外光防護之複合粒子，其包含分散於具有羧酸基團的縮合聚合樹脂中之有機防曬劑，且具有範圍自6.5至18之介電常數。

三、英文發明摘要：

Composite particles for providing UV photo protection in cosmetic compositions are reported which include an organic sunscreen agent dispersed within a condensation polymerized resin having carboxylic acid groups and a dielectric constant ranging from 6.5 to 18.

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)

## 七、申請專利範圍：

1. 一種包含分散於縮合聚合樹脂中的有機防曬劑之複合粒子，該複合粒子具有平均數目約10至約2000 nm之粒徑，該縮合聚合樹脂具有羧酸基團，其中該複合粒子具有範圍自6.5至18之介電常數，且該有機防曬劑與樹脂係以相對重量比5:1至1:10存在。
2. 如請求項1之複合粒子，其中該介電常數範圍係自7至15。
3. 如請求項1之複合粒子，其中該介電常數範圍係自8至12。
4. 如請求項1之複合粒子，其中該防曬劑選自包括2-乙基己基-對-甲氧基肉桂酸酯、4,4'-第三-丁基甲氧基二苯甲醯基甲烷、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮及其混合物之群。
5. 如請求項1之複合粒子，其中該縮合聚合樹脂至少部份係由聚醯胺形成。
6. 如請求項1之複合粒子，其中該樹脂為聚伸烷基氧聚醯胺。
7. 如請求項1之複合粒子，其中該樹脂具有酸值範圍自3至15。
8. 如請求項1之複合粒子，其中該樹脂具有酸值範圍自5至14。
9. 如請求項1之複合粒子，其中該有機防曬劑與樹脂係以相對重量比約1:1至約1:3存在。
10. 一種包含如請求項1之複合粒子且係調配成油與水乳液之化妝品組合物。