

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780032159.X

[51] Int. Cl.

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/85 (2006.01)

A61Q 1/02 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月19日

[11] 公开号 CN 101511334A

[22] 申请日 2007.8.20

[21] 申请号 200780032159.X

[30] 优先权

[32] 2006.9.1 [33] US [31] 11/515,150

[86] 国际申请 PCT/US2007/018376 2007.8.20

[87] 国际公布 WO2008/030331 英 2008.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.27

[71] 申请人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 E·E·麦金太尔

R·R·斯托克尔 R·C·蒙加尔

V·L·克里斯蒂安

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张萍 李连涛

权利要求书2页 说明书23页

[54] 发明名称

皮肤用皱纹遮蔽膜组合物

[57] 摘要

本发明涉及液体化妆品组合物，其在化妆品上可接受的载体中包含至少5重量%的成膜聚合物，其中，将组合物施用于皮肤并在其上干燥后，该组合物的折射率为1.4至1.7。该组合物的折射率与皮肤的折射率相匹配，因此有助于遮蔽皮肤裂痕和瑕疵，如皱纹、裂纹、磨痕等。

1. 液体化妆品组合物，其包含：
至少 5 重量% 的成膜聚合物；以及
化妆品上可接受的载体，
其中，将组合物施用于皮肤并在其上干燥后，该组合物的具有约 1.4 至约 1.7 的折射率。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述折射率为约 1.5 至约 1.6。
3. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中所述折射率为约 1.55。
4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述聚合物是磺基聚酯、聚酯酰胺、丙烯酸类聚合物和聚氨酯中的至少一种。
5. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中所述丙烯酸类聚合物由丙烯酸苯甲酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯甲酯和甲基丙烯酸苯氧基乙酯中的至少一种制备。
6. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述组合物包含约 5 重量% 至约 50 重量% 的聚合物。
7. 根据权利要求 6 所述的组合物，其中所述组合物包含约 10 重量% 至约 40 重量% 的聚合物。
8. 根据权利要求 7 所述的组合物，其中所述组合物包含约 15 重量% 至约 35 重量% 的聚合物。
9. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述组合物进一步包含颗粒材料、颜料和染料中的至少一种。
10. 根据权利要求 9 所述的组合物，其中所述颗粒材料的直径为约 0.1 至约 250 微米。
11. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述组合物进一步包含活性成分、溶剂和增塑剂中的至少一种。
12. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述组合物进一步包含选自活性成分、增塑剂、聚结剂、溶剂、油、润肤剂、减光泽剂、保湿剂、填料和香料的至少一种成分。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物进一步包含表面活性剂。
14. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物为乳液。
15. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述化妆品上可接受的载体选自水、乙醇、异十二烷、环状聚二甲基硅氧烷及其混合物。
16. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物是凝胶或膏。
17. 制备化妆品组合物的方法,其包括:
混合成膜聚合物和化妆品上可接受的载体,形成化妆品组合物;
其中成膜聚合物的存在量为至少5重量%,且
将组合物施用于皮肤并在其上干燥后,该组合物的具有约1.4至约1.7的折射率。
18. 根据权利要求17所述的方法,其中还将活性成分与聚合物和载体混合。
19. 根据权利要求17所述的方法,其中与聚合物和载体混合的还有减光剂、油、润肤剂、保湿剂、颜料、填料和香料中的至少一种成分。
20. 根据权利要求17所述的方法,其中将乳化剂和表面活性剂之一与聚合物和载体混合。
21. 根据权利要求17所述的方法,其中所述组合物为乳液。
22. 使用化妆品组合物的方法,其包括将权利要求1所述的组合物施用于皮肤,由此在所述皮肤上形成膜。
23. 根据权利要求22所述的方法,其进一步包括使所述膜的边缘渐渐变薄。
24. 根据权利要求22所述的方法,其中所述膜的厚度为约2.5微米至约250微米。
25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述膜的厚度为约12.5微米至约125微米。
26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述膜的厚度为约25微米至约100微米。
27. 根据权利要求22所述的方法,其中所述膜包含直径为干膜厚度的约1%至约100%的颗粒。

皮肤用皱纹遮蔽膜组合物

发明领域

本发明涉及在皮肤上使用的组合物，以及制备和使用该组合物的方法。

背景

常规化妆品通常用来掩盖皮肤中的皱纹，但只取得有限成功。诸如掩饰用化妆品之类的化妆品在施用后，会产生不同的且常常是暗淡的外观，因而不自然的皮肤纹理在观察者看来是明显的。化妆品的颜色也与底下的皮肤有所差异，从而呈现不自然的颜色。纹理和颜色的差异综合起来，也许能使皮肤本底看上去有一些改观，但在观察者看来不自然。此外，化妆品不形成实质性聚合物膜，只是在皮肤上施用大量颜料，这些颜料通过聚合物和其他成分松散地结合在一起。这些化妆品配方中，通常含有少于5重量%聚合物，聚合物除了将颜料固定住外，所起作用很小。耐水性和耐油性一般并不出色。化妆品往往是从对皮肤有刺激性的有机溶剂施用的，优选的是从水施用。

尽管有许多折射率为约1.2至4以上的颗粒材料已经应用于护肤品，而且有一篇文献要求保护聚合物膜组合物，其具有1.1至1.4的理想折射率（优选1.2至1.3），以形成皮肤用抗反射层形成材料（作为美国专利第6491929号后续申请的美国专利申请第20030095941 A1号），尚无人主张使涂层组合物的折射率与皮肤的折射率相匹配的构想。

发明概述

本发明的一种实施方式涉及化妆品组合物，其包含至少5重量%的成膜聚合物和化妆品上可接受的载体。将组合物施用（applied）于皮肤并在其上干燥后，该组合物的具有约1.4至约1.7的折射率（以下称RI）。

本发明的另一种实施方式涉及制备该化妆品组合物的方法。该方法包括将成膜聚合物与化妆品上可接受的载体混合。成膜聚合物的存在量为

至少 5 重量%，将该组合物施用于皮肤并在皮肤上干燥后，该组合物具有约 1.4 至约 1.7 的折射率。

本发明的又一种实施方式涉及使用化妆品组合物的方法，其包括将本发明的组合物施用于皮肤。

发明详述

为了实现在皮肤上不可见，仍能保持皮肤的自然色泽，本发明采用与皮肤的折射率相匹配的聚合物，使得眼睛看不出皮肤-聚合物膜界面，眼睛只能看见膜的上表面（空气-聚合物膜界面）。由于聚合物膜基本上是透明的，因此膜下皮肤的原始颜色得以保持。为了最大程度降低闪亮，并入颗粒材料是合意的，所述颗粒材料可类似着色以与皮肤匹配，或者甚至是透明的，甚至与形成于皮肤上的膜具有相同的 RI，但其粒径为干膜厚的约 1% 至约 100%，以使膜表面不光滑。本发明的聚合物膜可代替化妆品，或者可在该聚合物膜上使用化妆品。

本发明人已发现，折射率与皮肤的折射率相匹配的膜产品确实有助于遮蔽皮肤裂痕和瑕疵，如皱纹、裂纹、磨痕等。我们还已发现，折射率不同于膜的颗粒物质也有助于使得皮肤上的膜的外观变得柔和，并进一步掩盖施用它的皮肤瑕疵或皱纹。与作为美国专利第 6491929 号后续申请的美国专利申请第 20030095941 A1 号相反，本发明的膜通过施用事先从液体（包括膏（paste）或凝胶）溶液或分散体形成的聚合物而形成，而不是将形成膜的聚合物通过使单体在皮肤上聚合而形成。不在皮肤上使单体发生聚合是有利的。例如，单体聚合放热，可能引起不适；单体可能被吸收入皮肤中，并可引起损伤皮肤；或者可发射对人体暴露或对环境不利的有机物。此外，在皮肤上进行聚合，要准确达到所需的膜厚度也存在问题。采用 20030095941 A1 所建议的方法，要形成所需的膜厚度可能有困难。

认为皮肤的折射率为约 1.4 至约 1.7，且接近 1.55，但是由于皮肤类型、皮肤的水合程度（amount of hydration）以及皮肤化学（诸如角鲨烯、盐、天然湿润因子(NMF)等的天然皮肤化学物质在皮肤中的浓度可根据排汗、皮肤清洁度和其他未知因素而变化）的不同，折射率将出现一些变化。这些变化可能是造成折射率的报告值为 1.4 至 1.7 的原因。因此，平均有

效折射率或实际折射率为 1.4 至 1.6 的由聚合物、聚合物加上添加剂（包括增塑剂）制备的膜与皮肤的折射率相匹配，从而掩盖皮肤表面。合适的膜是皮肤上形成的包含聚合物以及添加剂，具有 1.5 至 1.6，1.52 至 1.58，或者甚至 1.53 至 1.57 的折射率的那些膜。

可从化妆品上可接受的载体递送聚合物。化妆品上可接受的载体的例子包括溶剂，如水、乙醇、异十二烷、环状聚二甲基硅氧烷等，以及它们的混合物。聚合物可以溶解或分散于溶剂中。可使用表面活性剂帮助聚合物和其他成分分散在溶剂中。聚合物的递送也可借助水包油或油包水乳液，或者借助其中一相含有水的多相乳液实现。

膜在皮肤上应具有一定的厚度，以使它们能够掩盖皱纹。关于厚度的指导方针是，膜应够填充或部分填充皱纹内的间隙（gap）或裂隙。因此，被干膜填充的皱纹深度应为从皱纹的最深部分至其表面测量的其深度的至少 1/4。皮肤上干膜厚度可为约 0.2 至约 5 密耳（千分之几英寸，或者 5 微米至约 125 微米），或者甚至约 0.5 至 4 密耳（约 12 至约 100 微米）。这些膜厚度帮助该膜在皮肤上感觉不到。对于大多数皮肤施用情况，膜还应当具有弹性。对于能够弯曲的皮肤表面，如膝、肘、眼睛周围、手上（特别是指关节）和脚，膜的伸长率应当至少为 50%、100% 甚至 150% 或更大，所述伸长率按照 ASTM 方法 D882 在下述条件下测定：干膜厚度为 0.6 至 0.7 密耳，在 50% 的相对湿度下于室温固化 24 小时后进行评价。

膜的光泽和颜色

膜可以是透明、无色的，或者稍加着色或染色，以助于与皮肤的匹配。也可使用颗粒材料以帮助使膜看不出来。可将颗粒材料加入液体聚合物组合物中，使该组合物干燥成膜时，具有低光泽，并有些不透明或浑浊。也就是说，使用 3 密耳间隙的八通道湿膜涂布器（购自 P.D. Gardner Company, Pompano Beach, FL 33060）将膜流延到 A 型裸铝 Q 板上（购自 Q-Panel Lab Corporation, Cleveland, Ohio, 44145）时，经由微型 TRI 光泽度计（购自 P.D. Gardner Company, Pompano Beach, FL 33060）测定，膜的 60° 光泽度为约 0 至约 20，光泽度小于 15，甚至光泽度为 10 或更小。理想地，膜的光泽度应与皮肤的光泽度匹配。

RI 类似于干膜、粒径为约 0.1 至约 250 微米的颗粒材料适合于降低膜的光泽度和增加膜的混浊度。平均粒径为约 0.5 至约 200 微米，或甚至为约 1 至约 150 微米的颗粒也是合适的。对于施用时的皮肤感觉而言，优选直径为约 30 微米或更小的颗粒。

RI 与干膜的 RI 有相当大的差异，粒径为约 0.1 至约 30 微米的颗粒材料适合于降低膜的光泽度和增加膜的混浊度。平均粒径为约 0.5 至约 20 微米，或甚至为约 1 至约 15 微米的颗粒也是合适的。优选这些折射率不匹配的颗粒的粒度分布范围在直径分布上不延展太宽，因为所述颗粒太大并导致膜显白色或过于不透明，而颗粒太小则对光泽度降低的影响小很多。为获得所需的膜外观而对颗粒材料进行选择的最佳方法是本领域技术人员用上述颗粒材料做实验，以得到确切的配方。

颗粒材料可以是无机或有机材料。另外，颗粒组合物可以是常用体质颜料中的任何一种，如二氧化硅、碳酸钙、氧化铝、粘土、合成或天然的二氧化硅-氧化铝、滑石、包膜 (coated) 二氧化硅、包膜氧化铝、包膜碳酸盐等。颗粒也可以是空心颗粒。颗粒可以是经无机材料包覆的有机颗粒，或者经有机材料包覆的无机颗粒。颗粒的折射率可与干膜的相同或不同。若干膜与颗粒的折射率相似，则涂层将是透明的，但膜的光泽度仍将是降低的。

颗粒材料可以是球形的，但板形或不规则形状也是合适的。理想地，颗粒材料的颜色是无色、透明的，但可以是白色直至其被膜组合物湿润。可将染料或细磨的颜料分散到液体组合物中，以帮助与皮肤颜色相匹配。膜表面的破坏 (disruption) 是防止膜光亮，以使膜在皮肤上觉察不到的合意途径。若颗粒的折射率与干膜的折射率相匹配，则只有表面粗糙才有助于降低光泽度。若颗粒的折射率与干膜的折射率有很大差异，则内反射和其它光学现象也贡献于膜的整体外观。破坏膜表面光滑度的其它适合方法对于膜光泽度的降低是可接受的。

聚合物膜的折射率将受到所其它添加成分的影响。因此，在制备组合物时，必须考虑它们的折射率对干膜的影响。同时，必须考虑这些添加成分在膜中的停留时间——例如，活性成分或溶剂或增塑剂可蒸发或被吸收

入皮肤，因而从聚合物膜去除。这可导致折射率发生移动，从而导致可见皱纹的数量发生变化，例如，随时间从深皱纹变为浅皱纹，或从浅皱纹变为深皱纹。

可通过许多不同的方法施用液体组合物；刷、喷雾、擦、抹、涂敷（spreading）是可接受的施用方法。组合物可以是可在 20℃ 倾倒的液体形式，或者可以是胶态液体形式。经由布鲁克菲尔德粘度计在 0.1 至 1000 秒⁻¹ 的剪切速率下测定，粘度可为约 1 至约 2000 厘泊。若施用后干燥成聚合物膜的组合物为可铺展的乳液、霜或凝胶形式，则粘度经由上述方法测定为约 500 至约 10000 厘泊，且霜或凝胶应当具有适当的屈服应力，以提供低铺展粘度。

就本发明而言，膜的不可察觉性有意包括该膜不可见，不可被膜的佩用者（wearer）感觉到，以及感觉不到气味。对于以液体形式施用的膜的佩用者来说，唯一的感受应是在干燥过程中因溶剂蒸发形成膜而感觉凉爽，以及在施用膜的区域或其附近有轻微的但无不适的紧缩感。对于观察者，膜将是几乎或完全不被注意的，用眼睛察觉不到。然而，可存在其中希望有光泽的膜的应用，因此将只观察到一定的光亮。

聚合物组合物

可用于形成膜的聚合物是折射率接近 1.55 的那些聚合物。磺基聚酯和聚酯酰胺是特别合适的聚合物，它们可分散于水中。这些聚合物记载于以下美国专利：3,734,874、3,779,993、3,828,010、4,233,196、5,006,598、5,543,488、5,552,511、5,552,495、5,571,876、5,605,764、5,709,940、6,007,749 和 6,162,890，其内容通过引用并入本文。描述同样适用的密切相关的磺基聚酯或磺基聚酯酰胺的其它文献为 R. Breitenback 等的美国专利 6,036,962 和 R.A. Hayes 等的美国专利 6,746,779。

虽然其他人已经出于抗皱纹目的将磺基聚酯用于乳液配制物中，但所述聚合物用作调节皮肤张力（retensioning）的聚合物，所述配制物需要保持张力（tensioning）的聚合物颗粒和两性离子聚合物（Cassin，美国专利申请第 2004-0136937 号）。然而，该组合物中只使用少量的磺基聚酯聚合物，在一个实施例中，最多为 2%。其它许多类型的聚合物也用作

张力调节剂 (retensioing agent)。另外, 表面活性剂限于 1% 或更少。没有提及聚合物或组合物的折射率, 也没有将增塑剂与高 T_g 聚合物 (在实施例中 T_g 为 55°C) 一起使用或提出这样的建议。在该实施例中, 磺基聚酯与第二聚合物一起使用, 这将导致膜的折射率偏离单独使用磺基聚酯时的理想折射率。

Cassin 的美国专利申请第 2004-0136937 号揭示将磺基聚酯、聚(2-丙烯酸氨基-2-甲基丙磺酸)、丙烯酸类聚合物或丙烯酸类共聚物或氨基甲酸酯聚合物与两性离子聚合物在皮肤上联合使用, 且基本上不含表面活性剂 (<1%), 以用于防皱纹的目的。所述聚合物被描述为张力调节剂。在配制物中只使用少量 (在实施例 4 中为 2%) 磺基聚酯, 在任何乳液实施例中, 任意单一聚合物 (聚氨酯等) 的最大用量为 7%, 虽然其说明书中教导为 1% 至 50%。我们惊异地发现, 在没有两性聚合物, 且任选存在增塑剂和表面活性剂的情况下, 这些聚合物起到作为活性成分的递送剂的作用。Cassin 没有报告将增塑剂与任何聚合物一起使用。Cassin 教导在皮肤上形成的任何聚合物膜的厚度最多为 2.7 微米 (0.11 密耳) (实施例 2 中的膜), 因为膜的固含量约为 13.3% (由于“在角质层上施用 2 毫克/厘米² 的测试组合物”, 将得到 0.11 密耳的涂层厚度), 比本发明的膜薄得多。没有提到聚合物或组合物的折射率, 也没有将增塑剂与高 T_g 聚合物 (在该实施例中 T_g 为 55°C) 一起使用或提出这样的建议。在该实施例中, 磺基聚酯与第二聚合物一起使用, 这将导致膜的折射率偏离单独使用磺基聚酯时的理想折射率。

丙烯酸类聚合物适用于本发明。其中丙烯酸类聚合物是在磺基聚酯的存在下聚合的丙烯酸类混杂 (hybrid) 聚合物也是合适的, 其记载于美国专利 6,001,922 (通过引用并入本文) 中。当然, 用来制备聚合物的丙烯酸单体必须进行选择, 以提供所需的折射率和其他所需的膜性质。类似地, 常规的丙烯酸类聚合物是可接受的, 无论其在乳液聚合中还是在溶液聚合中形成。

含有水分散性基团的聚氨酯也是合适的。根据其组成, 水性 (water borne) 聚氨酯的折射率可非常接近 1.55, 因此极少需要通过添加剂来将

膜的折射率调整到接近 1.55。

本发明中有用的聚合物应当一旦施用后即可通过水洗或剥离从皮肤上去除。可以加入诸如表面活性剂、水溶性盐、水溶性有机材料（如甘油、丙二醇）和其它保湿剂之类的添加剂，以既提高可水洗去除的能力，又通过其增塑影响提高柔韧性或粘附性。可加入其它聚合物以调节对皮肤的粘附性、水溶性或配制物的粘度，所述其它聚合物例如硅氧烷聚合物、聚乙二醇、聚丙烯酰胺和经憎水改性的亲水性聚合物。

用许多常规类型的聚合物制成的膜往往难以获得所需的折射率。这往往因为聚合物的固有折射率与通常最理想的折射率值 1.55 相差太远。例如，通过商业上易得的丙烯酸类单体的自由基聚合而制备的聚合物不能达到所需目标，这是因为所得聚合物的折射率低（例如，聚甲基丙烯酸甲酯的折射率为 1.489）。只有在特定情况下才能获得所需的折射率，例如通过混入具有高折射率物质含量（refractive index content）的单体，如具有高芳族含量的单体，例如丙烯酸苯甲酯、丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸苯甲酯等。此方法的局限在于，要达到聚合物的目标折射率 1.55，需要相对大量的芳族单体，常常超过 50%，而当存在这样的含量时，聚合物的 Tg 和费用通常会增加，导致成本高于所需聚合物的成本，而柔韧性和伸长率低于所需的柔韧性和伸长率。

使用丙烯酸类单体的另一个例外在于，含有约 50% 苯乙烯的聚合物也可包含丙烯酸类单体，且仍能达到所需的目标折射率。同样，由于高 Tg 单体（苯乙烯）的含量较高，必须明智地选择共聚单体，以便既获得所需的折射率，又使聚合物的 Tg 理想地低于 80℃，低于 70℃，甚至低于 60℃。Tg 如上述数值那样高的聚合物通常要求使用比所需量高的增塑剂，以获得所需的韧性和柔韧性，以使用于皮肤。在其中聚合物中使用两种类型的芳族单体（如苯乙烯和丙烯酸苯氧基乙酯）的情况下，例如每种单体可明显少于 50%。本领域的技术人员可容易计算出为获得所需折射率而混入的芳族单体的大致水平。

常用于皮肤的聚合物的另一个例子是乙烯基吡咯烷酮与脂族烯烃的共聚物。由于该聚合物的固有折射率低，这些聚合物不如单独的膜组分合

适。聚(1-乙烯基-2-吡咯烷酮)本身提供一种折射率为 1.53 的均聚物,而当它与烯烃共聚时,折射率甚至更低。

诸如羟乙基纤维素之类的聚合物一般不适合匹配皮肤的 RI。该聚合物的 RI 是 1.51,但它容易从皮肤和空气吸收水分,而水的折射率为 1.33,因此会显著降低所形成的膜的总体折射率。

硅氧烷聚合物经常在皮肤上使用,但大多数因典型的硅氧烷键性质而具有太低的折射率,以致于它们在获得接近 1.55 的折射率方面的作用极小。这些聚合物通常是主要包含二甲基硅氧烷单元的聚合物。然而,包含诸如连接到硅氧烷上的苯基之类的芳基的聚合物,如苯基甲基硅氧烷聚合物和联苯基硅氧烷聚合物,可以得到足够接近 1.55 的折射率,因而是合适的。

聚合物和膜的 Tg

皮肤成膜剂中所用聚合物的 Tg 理想低于约 80°C, 低于 70°C, 或甚至低于约 60°C。Tg 更高的聚合物需要大量增塑剂或溶剂以保持膜或施用性质 (application properties) 可忍受 (suffer) 的柔韧性和伸长率。就皮肤应用来说,一般认为较高量的增塑剂较不合适。取决于增塑剂,对稳定性的其它忧虑可能也是一个问题。例如,含有酯键的增塑剂的酯水解可能成为制备或储存期间的忧虑,且常常要求狭窄范围调节成膜分散体的 pH。最合意的增塑剂具有的折射率可使聚合物膜(含增塑剂和添加剂)的折射率接近所需折射率。因此,尽管简单的酯常常是有效的增塑剂,但折射率大于或等于 1.5 的那些增塑剂是有用的,如邻苯二甲酸二乙酯、苯氧基乙醇、苯氧基丙醇、甲氧基苯酚、雷琐酚、氢醌等。

本发明组合物可自主要为水性的聚合物分散体施用。水性组合物包含约 5 重量%至约 50 重量%的聚合物,可含有其它成分,如增塑剂、表面活性剂、颗粒(如上所述)、溶剂(如乙醇、异十二烷等)、硅氧烷和活性成分,所述活性成分的目的是用营养剂、增湿剂、维生素等处理下面的皮肤。例如,液体组合物应包含约 5 重量%至约 50 重量%的聚合物。组合物也适合包含约 10 重量%至约 40 重量%的聚合物。组合物还适合包含约 15 重量%至约 35 重量%的聚合物。

们发现，基于配制物中存在的聚合物计，应存在低于 20% 的保湿剂（换句话说，每 5 份聚合物中存在少于 1 份的保湿剂）。基于配制物中存在的聚合物计，低于 15% 的保湿剂是可接受的，甚至低于 10% 的保湿剂是可接受的。因此，对于含有 25% 聚合物的配制物，配制物中应存在低于 5% 的保湿剂，或者存在低于 3.75% 的保湿剂，或甚至存在低于 2.5% 的保湿剂，本句中所有百分数均基于总配制组合物计。

保湿剂通常是二醇或多元醇，如甘油、山梨糖醇、丙二醇、一缩二丙二醇、双甘油、聚甘油等。此类保湿剂的另一种局限在于，若保湿剂使用过多，它将降低膜的 RI，从而干扰其 RI 与皮肤的匹配。同样，若使用过多的增塑剂，可类似地观察到 RI 的降低，具体情况取决于增塑剂的 RI。一般地，聚合物的 Tg 越低，使用的添加剂越少，所述添加剂可将 RI 降低到低于可接受的限度，从而使得膜的皱纹遮蔽性能变得较不有效。

膜应当能够快速干燥，在 15 分钟或更短的时间内容易地干燥到无粘性（tack-free）状态，得到所需的膜厚度。膜在 10 分钟内变到无粘性，甚至膜在 5 分钟内变到无粘性，那将是合意的。一经干燥，通过膜与下面的皮肤的折射率相匹配达到其皱纹遮蔽的目的。干膜的折射率与皮肤的折射率匹配到 0.2 个折射率单位（RIU）以内，或者匹配到 0.15RIU 以内，或甚至匹配到 0.1RIU 或更小，那也是合意的。

组合物的制备——乳液制备

为制备液体组合物，任选的一种或多种活性成分（如矿脂或乙醇酸）可与一种或多种乳化剂以及一种或多种水基聚合物混合。对于词语“活性成分”，本发明意指对皮肤有益的成分。可加入增塑剂、聚结剂、溶剂、油、润肤剂、保湿剂、颜料、填料、香料和其他成分，以改变湿混合物或干膜的性质，用于美观和/或功能目的。混合物可自发地与水发生乳化，或者可用高剪切设备匀化。可使用诸如高速分散机、转子-定子混合机、冲击式混合机等设备，但是，若活性成分或添加剂是液体或经过适当液化，则低剪切混合通常就足够了。根据所用的体系，可加热混合物，以软化、熔融、溶解或其它方式液化固体或蜡质成分。然后通过充分混合（通常剪切或搅拌）对混合物进行匀化；若有加热或处于会引起加热的高剪切条件

下，则匀化到混合物冷却为止。

另一种操作是通过与油或合适的液体混合，然后在搅拌下将该混合物加入到水基聚合物和乳化剂中来软化、熔融、溶解或液化固体或蜡质成分。需要时可以加热。然后通过充分混合来匀化该混合物；若该混合物经过加热，则通常匀化到其冷却。

又一种操作是通过使固体或蜡质成分与一种或多种乳化剂或表面活性剂混合，然后在搅拌下混合到水基聚合物中来软化、熔融、溶解或液化固体或蜡质成分。所述表面活性剂可以是阴离子、阳离子、两性或中性表面活性剂。也可将诸如油或合适的溶剂之类的液体加到混合物中。需要时可以加热。然后通过充分混合来匀化该混合物；若该混合物经过加热，通常匀化到其冷却。

然后，可将所得的匀化混合物直接施用于皮肤，挥发性物质在其上蒸发，以形成膜。所得膜可通过水洗或剥离去除，这取决于膜厚度、膜在水中的溶解性、膜对水的反应、膜的完整性以及所用的配方成分。

还一种操作是混合包括一种或多种干燥聚合物在内的各成分，然后用水和/或其它液体稀释混合物。可通过以下方式利用充分搅动使各成分均匀混合：加热；和/或加入液体或合适的溶剂和/或其它聚合物，以液化所有成分；以及/或用诸如双辊研磨机、挤出机和 sigma 混合机以及其它高剪切设备之类的设备进行机械混合。然后可利用充分搅拌和/或加热，使混合物与水和/或其它液体和/或其它添加剂混合。然后可将此聚合物成分的共混物施用于皮肤。

又一种操作是将一种或多种活性成分与一种或多种单体（如苯乙烯和丙烯酸 2-乙基己酯）和一种或多种乳化剂以及任选的一种或多种溶剂、液体、待递送到皮肤的活性成分或者聚合物混合，然后使该单体混合物均匀化，随后加入引发剂，使得单体聚合形成聚合物乳胶，通常称为微乳液聚合（mini-emulsion polymerization）。所得微乳液包含诸如用于处理皮肤的活性成分等的成分，该成分在聚合过程中掺混入配制物。

不管用何种操作，其目的是产生均匀、稳定的乳液或溶液，当施用于皮肤时，其可形成膜，所述膜掩盖皱纹，任选将一种或多种活性成分递送

到皮肤，同时起屏障作用，帮助防止活性成分转移到毗邻的织物，并且在它停留于皮肤上时不发粘。

尽管本讨论的许多内容已描述用水性有机乳液制备的膜，但是类似的膜也可自溶剂施用到皮肤上。为此，必须将聚合物和其它成分溶解或悬浮于有机液体中，然后将配制物施用于皮肤。无需存在水。合适的有机溶剂是对皮肤施用安全的那些，其中许多是本领域已知的，已被描述为乙醇、丙醇、丙二醇、甘油、异十二烷、环状二甲基硅氧烷等。施用之后，这些溶剂可蒸发也可不蒸发，可被吸收入皮肤也可不被吸收入皮肤。

活性成分的量

许多活性成分以相当低的水平使用，通常低于聚合物的用量。然而，除了活性成分需要以有用量存在，以及要施用到皮肤上的液体组合物和干膜均在其预计使用期内保持稳定外，并无限制。活性成分的量可由本领域的技术人员确定，将取决于具体活性成分的效力、具体的聚合物、聚合物与活性成分的相容性以及活性成分从膜组合物转移到邻近皮肤中的速率。

关于与聚合物成比例存在的活性成分的最大用量的指导方针是应形成干膜。若存在过多的活性成分，则所形成的膜可能发粘或太软，不能得到所需的完整性。同样，活性成分太多的一个迹象是观察到活性成分从聚合物膜中渗出，并形成不合需要的特性，例如油腻感、肮脏潮湿感的膜、油滑的膜等。因此，活性成分与聚合物应具有一定程度的相容性，实质上不具有油腻性、油性等。透明膜或浑浊膜是合适的。对活性成分在膜中的最大存在量的另一个限制是活性成分对膜粘附于皮肤的干扰。

活性成分的最小量为：在膜与皮肤预定接触的期望时间内向皮肤递送有用量的活性成分。这取决于活性成分、聚合物组合物、其它配制成分以及它们相互之间和它们对皮肤的相容性和亲和性。活性成分的最小量是最低有效量，这意味着有足够的活性成分从膜转移到皮肤上，以发挥所需的有益效果。

并入聚合物配制物中的活性成分的存在量可占聚合物中总固体的约 0.01 重量% 至约 50 重量%，约 0.1 重量% 至约 45 重量%，或甚至约 1 重量% 至 40 重量%。理想的是，采用折射率接近 1.55 且活性成分不妨碍折

射率的聚合物组合物,这意味着所得的各成分的组合在皮肤上干燥时的折射率接近 1.55。为达到预期目的,需要有效量的活性成分。

合适的活性成分

这些可以是植物提取物:可溶于油、乙二醇或水。实例为芦荟提取物、肉桂油、椴树油、鳄梨油、绿茶提取物、甘菊提取物、甜杏仁油、橄榄油、葡萄籽提取物、米糠提取物等。润肤剂和烃的共混物是合适的(例如各种分子量的矿脂、矿物油等,其具有有限的挥发性,从而大多数成分转移到皮肤上,最少量的成分因蒸发而流失)。同样合适的为通常经由贴片转移至皮肤的药物、植物油、维生素、硅氧烷、蛋白质、肽、固醇、植物甾醇、氨基酸等。一般地,活性成分的沸点约为 100℃或更高。优选的成分被吸收入皮肤,其目的是湿润、软化、滋养,通常提高施用者的舒适感。另外,可在组合物中加入使施用在皮肤上的液体感觉上去更令人愉悦的成分,例如乙醇、环状聚二甲基硅氧烷、润肤剂等。

实际上,施用于皮肤的任何成分均可在本发明的组合物中递送。因此, α 羟基酸、水杨酸、丙二醇、甘油、酯、矿脂、氢醌、掩蔽氢醌化合物以及其它皮肤增白剂、植物提取物、动物提取物、蜡、药物以及能够通过皮肤吸收提供某些益处的药物样物质是可接受的活性成分。

合适的聚合物

许多类聚合物均可用于形成具有合适折射率的膜。合成和天然聚合物都是合适的。这些聚合物还应粘附于皮肤,一般不应被明显吸收入皮肤。合适的聚合物类型包括未交联聚合物和轻度交联的聚合物。聚合物类型包括聚酯、丙烯酸类、丙烯酰胺类、多肽、聚亚烷基二醇、纤维素衍生物、聚氨酯、硅酮、聚环氧化物、聚烯烃等。折射率为约 1.4 至 1.7, 1.45 至 1.65, 或者甚至 1.5 至 1.6 的水溶性或水分散性聚合物是合适的。

满足要求的特别合适的聚合物是名为 Eastman AQ 聚合物的那些聚合物。它们具有约 1.55 的折射率,在水性分散体中通过钠磺基侧基部分(pendant sodium sulfo)得到稳定。这些及类似聚合物可单独使用或与增塑剂和表面活性剂结合使用,以将活性成分并入膜中,所述膜可通过剥离和洗涤去除。与其它聚合物形成的共混物是可接受的,其在改进膜的性

质或调节膜的折射率方面可提供优点。AQ聚合物的共混物是可接受的。

合适的丙烯酸类聚合物是满足折射率标准并含有超过约30重量%芳族单体的那些丙烯酸类聚合物，所述芳族单体例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、甲基丙烯酸苯甲酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基丙酯等。可使用提供聚合物的高折射率组分的其它合适单体，如含卤素的那些单体。根据获得目标折射率的需要，甚至可以使用更高百分含量的提供高折射率的芳族或其它单体，例如40%的单体，或甚至50%的单体或者更多。此类聚合物的T_g应低于80℃，低于70℃，或甚至低于60℃。可在含丙烯酸类聚合物的配制物中并入增塑剂，从而将其有效T_g降低至至少40℃。

同样特别合适的是丙烯酸类胶乳聚合物，特别是得自微乳液法（mini-emulsion process）的那些。必须使用合适的单体，以得到所需的折射率，同时保持所需的T_g、伸长率等。可通过添加剂调节这些性质，以得到所需的膜折射率和膜性质。虽然可以使用自由基引发剂使单一单体聚合，以得到具有所需折射率的聚合物，但就伸长率或对皮肤的粘附性而言，聚合物的性能可能是不合意的，或者可能具有差的增塑剂相容性等。更常用的是；通过使单体（如丙烯酸2-乙基己酯、苯乙烯）与不饱和酸（如丙烯酸）的混合物发生聚合来调节聚合物的折射率和其它所需的聚合物性能。引入三种或更多种单体，在同时获得所需的聚合物膜RI和其它性能（如膜的伸长率和对皮肤的粘附性）方面甚至能够赋予聚合物制造商以更大的灵活性。丙烯酸类乳液聚合和涂料领域的技术人员能够提供聚合物，使得关于对皮肤的粘附性、伸长率和折射率的所有要求得到满足。

合适的聚酯是通常含有高比例（超过约30%）芳族单体部分（moiety）的那些。单体部分是将单体连接入聚合物的反应发生之后保留的那部分原始单体。满足这些具有芳香性的标准的聚酯单体的例子为对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、对苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、双酚衍生物如双酚A乙氧基化物、双酚F丙氧基化物、二羟甲基苯、二羟乙基雷琐酚等。特别合适的聚合物是可商购的名为Eastman AQ[®]聚合物的那些聚合物。这些是仅利用适度搅动和/

或加热即可分散到水中的聚酯聚合物。这些具有接近于约 1.55 的皮肤折射率的折射率，粘附于皮肤，并在皮肤上形成膜，可通过剥离或水洗去除。

可与这些聚合物一起使用的特别合适的增塑剂如下：柠檬酸三乙酯、三乙酸甘油酯、碳酸异丙烯酯、甘油、丙二醇、苯氧基乙醇、苜醇、乳酸、乳酰胺、乙醇酸、柠檬酸乙酸基三乙酯、甘油单酸酯、柠檬酸二乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二丙酯、抗坏血酸及其酯、酒石酸及其酯等。这些可单独使用或与其它增塑剂结合使用。一般地，含约 20 重量%至 65 重量%的氧，或者同样 20~65 %的氧加上氮(下文进一步称为%杂原子)的那些有机材料可以是合适的。优选杂原子含量大于 30%，甚至更优选大于 40%杂原子。通常，分子量小于约 300，杂原子含量为 50%至约 65%的小分子增塑剂一般是可接受的。注意，在制备配制物时，聚合物的组成、其折射率以及增塑剂的相应折射率是要重点考虑的。由于增塑剂与聚合物密切混合，如果已发生密切混合，将对最终膜产生综合的折射率影响。当混合物在皮肤上干燥时，其折射率应大致与皮肤的折射率相匹配。

聚合物可以是水溶性的或水分散性的，或者可溶解或分散于溶剂。以湿态递送的那些聚合物(即，自施用的液体在皮肤上干燥的那些聚合物)可自水、醇或其它对皮肤无害的有机溶剂或其混合物递送。化妆品化学师可利用许多这样的溶剂，如乙醇、异十二烷、疏水性酯(如甘油单油酸酯)、矿物油等。溶剂可在施用于皮肤后蒸发，或者若溶剂的挥发性有限，则渗入皮肤中。若设计通过剥离去除聚合物，则可借助任何溶剂(包括水)施用聚合物。对于设计为通过水洗或与水接触来去除的聚合物，则可借助任何溶剂施用，但优选借助水或水与其它同水相容的溶剂的组合。

合适的水溶性基团或者促进聚合物的水分散性的基团包括磺酸酯和磺酸盐、硫酸酯和硫酸盐、羧酸盐、磷酸酯和磷酸盐、胺盐、季铵、磷盐等。可以使用其组合。聚合物可带负电荷、正电荷，或者为中性或两性的。

对于大多数应用，与皮肤接触的含有待递送的活性成分的膜理想具有一定程度的防水性。膜应可通过剥离或水洗或肥皂及水去除。膜在干燥的时候应具有一定程度的耐磨性，但当它被水弄湿时，应能擦除。肥皂可帮

助去除膜。

膜厚度

一般而言，薄膜是最好的。约 0.1 密耳（2.5 微米）至约 10 密耳（250 微米）的膜厚度是合适的。约 0.5 至约 5 密耳（12.5 至约 125 微米）或甚至约 1 至约 4 密耳（25 至 100 微米）的膜厚度是合适的。膜厚度是关于膜中可含有多少活性成分的决定因素之一。膜在施用之后且仍处于湿态的，可通过用手指摩擦使其边缘渐渐变薄（tapered），从而膜的边缘将不显眼。活性成分与聚合物的相容性是另一个因素。如前所提到的折射率不仅受到聚合物固有折射率的影响，而且受到与聚合物密切接触并成为干膜的一部分的添加成分的影响。聚合物中保留的水也会影响膜的折射率。未密切混合且以独立相存在的那些成分可能不会显著影响膜的折射率，但可使膜变得有些不透明，或者降低膜的光泽度（如前提及）。

膜的弹性

含活性成分的膜与皮肤接触时应保持柔性，在需要保持在皮肤上的时期内，其伸长率至少为 50%，至少为 100%，或甚至至少为 150%。伸长率为 200% 或更大也是可接受的。膜的这种特性使膜能够伸长，以与诸如肘、手指关节、面部、眼部周围等的皮肤区域符合并保持粘附其上，而不会撕裂。这种增强的伸长率的一个附加特征是，当薄膜与皮肤接触时，其在皮肤上察觉不到。也就是说，通过触摸（feel）与膜接触的皮肤表面，不能察觉到膜。

添加剂、膜的特性

膜中可含有许多其它添加剂。可加入溶剂、增塑剂、消光剂、颗粒材料、维生素、表面活性剂、减光泽剂、润肤剂、多肽、脂质、染料、颜料、紫外吸收材料、抗氧化剂、螯合剂、润滑剂、硅氧烷低聚物或聚合物、烃、酯、酮、醇等，其目的是诸如改变膜的外观（例如从闪光到无光），提供冷却效应，施用后提供更好的感觉，使各成分稳定，使膜更容易地从皮肤上去除，等等。

实施例

实施例 1

磺基聚酯 A 的制备

在配备有毛玻璃头、搅拌轴、氮气进口和侧臂的圆底烧瓶中装有 82 摩尔 % 间苯二甲酸、18 摩尔 % 二甲基-5-钠代磺基间苯二甲酸酯 (dimethyl-5-sodiosulfoisophthalate) (SIP)、54 摩尔 % 二甘醇 (DEG) 和 46 摩尔 % 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) (基于 100 摩尔 % 二羧酸和 100 摩尔 % 二醇计)。加入催化剂,在氮气吹扫下,将烧瓶在 200℃ 的 Belmont 浴中浸 1 小时。将浴温升高到 230℃ 并保持 1 小时。1 小时后,将浴温升高到 280℃,在 0.5 至 0.1 毫米汞柱的低压下将烧瓶加热超过 45 分钟。使烧瓶冷却至室温。将共聚酯从烧瓶中移出,研磨成小于 3 毫米的颗粒。磺基聚酯 A 的 T_g 为 53℃ (通过差示扫描量热法测定),比浓对数粘度 (I.V.) 为 0.33 分升/克,所述粘度使用 0.50 克聚合物/100 毫升溶剂在 23℃ 测定,所述溶剂由 60 重量 % 苯酚和 40 重量 % 四氯乙烷组成。聚合物的折射率经测定为 1.5525。

通过以下方式制备磺基聚酯 A 聚合物颗粒的分散体:在 500 毫升烧杯中将 136 克去离子水中的加热到 80℃。然后,在搅拌下加入 64 克聚合物颗粒,继续搅拌 30 分钟。在该配制物 (formula) 冷却时,补充加热蒸发的水量,得到接近澄清的聚合物分散体。

实施例 2

磺基聚酯 B 的制备

除了以下不同之处外,按照以上实施例 1 的步骤制备磺基聚酯 B: 11 摩尔 % 二甲基-5-钠代磺基间苯二甲酸酯和 89 摩尔 % 间苯二甲酸,以及 21.5 摩尔 % 1,4-环己烷二甲醇和 78.5 摩尔 % 二甘醇 (基于 100 摩尔 % 二羧酸和 100 摩尔 % 二醇计)。所得磺基聚酯 B 的 T_g 为 53℃, I.V. 为 0.32 分升/克,所述粘度使用 0.50 克聚合物/100 毫升溶剂测定,所述溶剂由 60 重量 % 苯酚和 40 重量 % 四氯乙烷组成。聚合物的折射率为 1.5547。

通过以下方式制备磺基聚酯 B 聚合物颗粒的分散体:在 500 毫升烧杯中将 136 克去离子水中的加热到 80℃。然后,在搅拌下加入 64 克聚合物颗粒,继续搅拌 30 分钟。在该配制物冷却时,补充加热蒸发的水量,

得到稍浑浊的聚合物分散体。

实施例 3

将实施例 1 的分散体与下述量的柠檬酸三乙酯共混。然后在 20 克每份所得分散体中加入 0.15 克 Zonyl[®] FSO。在聚四氟乙烯氟碳化合物基材上，使用具有 8 密耳间隙的刮板 (bar) 制备刮涂膜，使膜干燥过夜，由此制得干膜。然后测定膜的折射率。

实验	实施例 1 的分散体 (克)	柠檬酸三乙酯 (克)	干膜折射率
A	100	2.4	1.5475
B	100	4.36	1.5424
C	100	5.6	1.5396
D	100	8.0	1.5337

这些实验显示了添加的增塑剂对膜的折射率的影响。

实施例 4

根据本发明，通过在 1 盎司的广口瓶中混合以下组分制备配制物：

(a) 20.44 克得自实施例 2 的分散体；(b) 1.2 克甘油三乙酸酯 (购自伊士曼化学公司)；(c) 1.2 克 DG 凡士林 (购自 Dolgen Corp., Inc., 100 Mission Ridge, Boodlettsville, TN 37072)；以及 (d) 0.47 克 Clearate 卵磷脂乳化剂 (购自 W.A. Cleary Corp., 1049 Route 27, P.O. Box 10, Somerset, NJ 08875-0100)。将瓶子放在 80°C 水浴中 1 小时。将瓶子取出，在布林克曼 (Brinkman) 振动研磨机上快速振摇，直至其冷却。所得乳液是乳脂状的，静置时不发生分离。

将一定量的配制物刷涂到试验对象的手背上时，不到 5 分钟即形成膜，使膜干燥。干燥 5 分钟后，膜摸上去既不油腻也不粘。2 小时后，通过水洗将膜从试验对象手上去除。曾涂过膜的部位下面的皮肤摸上去是光滑的。

使用空隙为 4 密耳 (0.004 英寸) 的涂膜器将配制物刮涂在剥离膜 (release film) 上 (聚酯衬里 L-25X, 购自 Sil-Tech, 222 Mound Avenue, Miamisburg, OH 45342), 沉积约 2 密耳 (0.002 英寸) 厚的湿膜。经 ASTM

方法 D882 测定, 该涂层室温干燥过夜后的伸长率超过 600%。伸长前, 该干膜的厚度为 0.66 密耳 (0.000066 英寸), 表明该膜具有高柔韧性。

实施例 5

用实施例 4 的配制物来说明它对有皱纹的皮肤外观的改进。使用有小的软鬃毛刷将该组合物施用到年龄约为 50 岁的女性志愿者的眼周围皮肤上, 使其干燥。在施用前、施用后 5 分钟以及其后每 5 分钟进行观察, 持续 15 分钟。然后用自来水 (不用肥皂) 去除膜, 将皮肤干燥, 对皮肤作最后观察。

膜干燥后观察到皱纹显著减少。尽管膜在皮肤上干燥时是闪亮的, 但观察者明显看到, 施用组合物且膜干燥后的皱纹比膜施用之前存在的皱纹少且浅。许多较小的皱纹看上去完全消失。一经去除膜, 观察显示皱纹比施用膜之前减弱。在另外两名女性志愿者身上做了类似测试, 得到了相同的结果和结论。

实施例 6

通过共混以下成分制备配制物: a) 335.24 克 32% 实施例 2 的聚合物水性分散体; b) 20.74 克三乙酸甘油酯; c) 10.56 克卵磷脂; d) 26.91 克矿脂; 以及 d) 4.17 克 2% EDTA·2Na·H₂O 水溶液。加入所有固体后, 继续进行高剪切混合, 直到产生稳定的分散体。向 75.25 克该共混物中加入 4.01 克 ACEMATT[®] OK412 沉淀二氧化硅 (购自 Degussa), 使用木质压舌板进行手工搅拌。将所得粘性共混物施用于手腕或指关节上的皮肤时, 干燥的膜看上去不明显。该体系似乎填充皱纹, 因而皱纹看上去消失。还观察到, 相对于不含二氧化硅的相同膜, 该干膜在皮肤上的抗裂纹性得到改进。用间隙为 3 密耳的刮板将同样的混合物刮涂到铝 Q 板上, 60°光泽度测定为 10.2, 而对照膜的光泽度为 62.6, 表明通过加入二氧化硅, 膜的光泽度显著降低。

实施例 7

向配备有冷凝器、氮气吹扫装置和液面下 (subsurface) 进料管的 1000 毫升树脂釜中加入 400 克水、1.6 克十二烷基硫酸钠表面活性剂和 5.7 克

Eumulgin B2PH 表面活性剂 (购自 Cognis)。开始用氮气吹扫, 将内容物加热到 80℃ 的同时, 以 200rpm 的速度搅拌混合物。

在单独的烧瓶中混合 0.67 克十二烷基硫酸钠、1.4 克 **Eumulgin B2PH** 表面活性剂和 185 克水。通过向该水-表面活性剂混合物中加入 296 克单体来制备单体预乳液, 所述单体由苯乙烯/丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸苯甲酯/甲基丙烯酸按 35.9/15.3/39.0/9.8 的比例组成。在室温下搅拌混合物 30 分钟, 得到稳定的乳白色预乳液。还向该混合物中加入 0.3 克 3-巯基-1,2-丙二醇, 作为链转移剂。

将 34 克预乳液装入反应器。然后将 0.2 克过硫酸铵在 10 克水中混合, 加到反应器混合物中, 仍保持在 80℃。15 分钟后, 经 120 分钟时期将余下的预乳液送入反应器。同时, 经 135 分钟时间将包含 75.0 克水和 0.32 克过硫酸铵的引发剂送入反应器中。进料结束后, 在 80℃ 下将反应器保持另外 30 分钟。然后, 向反应器中加入由 5.0 克水和 0.06 克抗坏血酸组成的还原剂溶液。接着经 120 分钟, 向反应器中加入 20.0 克水和 0.2 克 30% 过氧化氢的溶液。将反应混合物冷却到室温。通过 100 目网筛过滤胶乳, 经测定, 可滤过的固体或碎屑少于总批料重量的 0.1%。用 Microtrac UPA 粒度分析仪-激光散射装置 (180 度背散射) 测定粒度。在此粒度测量中, 以约 1:50 的比例在水中稀释样品。所得胶乳具有以下性质。固体: 31.475, 粘度 (Sp2@60rpm): 7 厘泊, pH 3.58, 平均粒度: 65 纳米, 膜在烘箱中于 50℃ 干燥后的折射率: 1.558 (计算值为 1.55), Tg: 42℃ (计算值为 33℃), 残余单体: 18ppm。

实施例 8

含 10% 矿脂和 COFA 的微乳液 (Tg +5)

向配备有冷凝器、氮气吹扫装置和液面下进料管的 1000 毫升树脂釜中加入 120 克水。开始用氮气吹扫, 加热内容物并保持在 80℃。在 60℃ 预热 41 克椰子油脂肪酸 (COFA) (C-108, 购自 Proctor and Gamble), 与 41 克经预热 (60℃) 的矿脂 (以凡士林形式购得) 混合。本实施例中 COFA-矿脂混合物中包含 10% 矿脂 (基于单体总重量计)。

在搅拌下将该粘性液体混合物缓慢加入由 415.0 克苯乙烯/丙烯酸 2-

乙基己酯/甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧基乙酯/甲基丙烯酸/丙烯酸组成的单体混合物中。单体混合物中各单体的重量比分别为 44.5/43.2/9.4/0.7/2.2。

预混合水(365克)与18.3克表面活性剂混合物(Aerosol OT-NV(购自 Cytec Industries)和 Hitenol BC1025(购自 DKS)的 1.1:0.4 混合物)。然后加入单体/矿脂/COFA 混合物,形成预乳液。通过泵送微乳液通过包绕 IKA(型号 SD-45)转子/定子匀化机的流动池(flow cell),匀化机以最大 rpm 工作,使用该匀化机剪切预乳液,形成微乳液。将76克微乳液装入反应器中。然后将0.6克过硫酸铵在10克水中混合,加入反应器混合物中,仍保持在80℃。15分钟后,经180分钟时间将余下的微乳液送入反应器。

同时,经180分钟时间将包含79.0克水、0.84克过硫酸铵和0.84克碳酸铵的引发剂送入反应器中。进料结束后,在80℃下将反应器保持60分钟。随后,将反应器混合物冷却到50℃。然后向反应器中加入由6.4克水、1.0克异抗坏血酸、1.2克0.5%七水合硫酸铁和0.34克28%氢氧化铵组成的还原剂溶液。然后经48分钟将19.0克水和1.10克70%过氧化氢叔丁基的溶液送入反应器中。将反应混合物冷却到室温。通过100目网筛过滤所得胶乳,经测定,可滤过的固体或碎屑少于总批料重量的0.1%。使用 Microtrac UPA 粒度分析仪-激光散射装置(180度背散射)测定液滴大小和颗粒粒度。在此粒度测量中,以约1:50的比例在水中稀释样品。

使用具有5密耳间隙的刮涂器在碳氟化合物剥离基材上制备游离膜,让膜在室温下干燥过夜,然后将膜从基材上分离。干膜的折射率为1.515,而通过对各组分的折射率的线性组合而预计的折射率为1.512。

实施例9

含20%矿脂和10%COFA的微乳液(Tg+5)

向配备有冷凝器、氮气吹扫装置和液面下进料管的1000毫升树脂釜中加入120克水。开始用氮气吹扫,加热内容物并保持在80℃。在60℃预热41克椰子油脂肪酸(COFA)(C-108,购自 Proctor and Gamble),与82克经预热(60℃)的矿脂(以凡士林形式购得)混合。本实施例中COFA-矿脂混合物中包含20%矿脂(基于总单体重计)。

在搅拌下将该粘性液体混合物缓慢加入由 415.0 克苯乙烯/丙烯酸、2-乙基己酯/甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧基乙酯/甲基丙烯酸/丙烯酸组成的单体混合物中。单体混合物中各单体的重量比分别为 44.5/43.2/9.4/0.7/2.2。

预混合水(365克)与 18.3 克表面活性剂混合物(Aerosol OT-NV(购自 Cytec Industries)和 Hitenol BC1025(购自 DKS)的 1.1:0.4 混合物)。然后加入单体/矿脂/COFA 混合物,形成预制乳液。通过泵送微乳液通过包绕 IKA(型号 SD-45)转子/定子匀化机的流动池,匀化机以最大 rpm 工作,使用该匀化机剪切预乳液,形成微乳液。将 72 克颗粒乳液装入反应器中。然后将 0.6 克过硫酸铵在 10 克水中混合,加入反应器混合物中,仍保持在 80℃。15 分钟后,经 180 分钟时间将余下的微乳液送入反应器同时,经 180 分钟时间将包含 78.0 克水、0.85 克过硫酸铵和 0.85 克碳酸铵的引发剂送入反应器中。进料结束后,在 80℃下将反应器保持 60 分钟。随后,将反应器混合物冷却到 50℃。然后向反应器中加入由 7.0 克水、1.0 克异抗坏血酸、1.2 克 0.5% 七水合硫酸铁和 0.34 克 28% 氢氧化铵组成的还原剂溶液。然后经 48 分钟将 20.0 克水和 1.10 克 70% 过氧化氢叔丁基的溶液送入反应器中。。将反应混合物冷却到室温。

通过 100 目网筛过滤所得胶乳,经测定,可滤过的固体或碎屑少于总批料重量的 0.1%。使用 Microtrac UPA 粒度分析仪-激光散射装置(180 度背散射)测定液滴大小和颗粒粒度。在此粒度测量中,以约 1:50 的比例在水中稀释样品。通过以下方式制备膜:首先将 40.0 克乳液和 1.05 克 Purethix HH(购自南 Süd Chemie)共混,使用具有 5 密耳间隙的刮涂器在氟碳基板上制备刮涂膜。让膜在环境条件下干燥过夜,然后将膜从氟碳化合物基材上分离。经测定,干膜的折射率为 1.513,而通过对各成分的折射率的线性组合而预计的折射率为 1.506。

由于计算的折射率接近于对实施例 7 和 8 预计的折射率,且可以因未说明的变量(如聚合物增稠剂含量(其折射率未知,因而在计算中忽略))而稍有变化,所以各组分的折射率的线性组合看上去很有预见性。

实施例 10

乳液聚合物 X28645-162

向配备有冷凝器、氮气吹扫装置和液面下进料管的 1000 毫升树脂釜中加入 400 克水、1.6 克十二烷基硫酸钠表面活性剂和 5.6 克 Eumulgin B2PH 表面活性剂。开始进行氮气吹扫，将内容物加热到 82℃ 的同时，以 200rpm 的速度搅拌混合物。

在单独的烧瓶中混合 0.67 克十二烷基硫酸钠、1.4 克 Eumulgin B2PH 表面活性剂和 185 克水。通过向该水 - 表面活性剂混合物中加入 274 克单体来制备单体预乳液，所述单体由丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸按 52.6/47.4 的比例组成。在室温下搅拌混合物 30 分钟，得到稳定的乳白色预乳液。还向该混合物中加入 0.6 克 3-巯基-1,2-丙二醇，作为链转移剂。

在小烧杯中制备由 4.3 克丙烯酸乙酯和 4.2 克甲基丙烯酸组成的单体混合物，当反应器温度为 80℃ 时，将其加入反应器。然后将 0.2 克过硫酸铵在 10 克水中混合，加入反应器混合物中，仍保持在 80℃。15 分钟后，经 120 分钟时段将以上制备的预乳液送入 82℃ 下的反应器中。同时，经 165 分钟时间将包含 75.0 克水和 0.32 克过硫酸铵的引发剂送入反应器中。120 分钟后在预乳液加料结束时，两个进料泵均停止。在预乳液贮槽中装有另外的 13.1 克甲基丙烯酸，经 35 分钟将其送入反应器，此时引发剂也恢复进料。进料结束后，在 82℃ 下将反应器保持另外 30 分钟。然后，向反应器中加入由 5.0 克水和 0.06 克抗坏血酸组成的还原剂溶液。接着经 120 分钟向反应器中加入 20.0 克水和 0.2 克 30% 过氧化氢的溶液。反应混合物在 82℃ 保持另外 2 小时。将反应混合物冷却到室温。使胶乳过滤通过 100 目网筛，经测定，可滤过的固体或碎屑少于总批料重量的 0.1%。使用 Microtrac UPA 粒度分析仪 - 激光散射装置（180 度背散射）测定粒度。在此粒度测量中，以约 1:50 的比例在水中稀释样品。所得乳胶具有以下性质。固体：30.7%，粘度（Sp1@60rpm）：9 厘泊，pH 3.58，平均粒度：107 纳米，折射率：计算值 1.49，Tg：计算值 55℃，残余单体：7ppm。

实施例 11

得自实施例 7 和 10 的分散体的比较

通过加入柠檬酸三乙酯增塑剂分别将得自实施例 7（膜的 RI=1.558）

和实施例 10 (膜的 RI=1.49) 的每种聚合物分散体制备用于膜形成。向每种聚合物分散体 (各 10 克) (在乳液经过老化从而使任何残余单体低于可接受的水平之后) 中加入 0.45 克柠檬酸三乙酯。将每种共混样品装入管形瓶, 剧烈振摇, 使其混合, 然后在 50℃烘箱中放置 1.25 小时, 之后从烘箱中将样品取出, 冷却。

冷却 1.25 小时后, 用小软刷将各增塑的胶乳样品施用到一名男性志愿者的指关节上——每种样品施用于相同指关节上, 但在不同侧, 以使皱纹主线穿过每种胶乳膜的涂覆区。然后用类似方式处理下一个指关节, 除了每种液体施用在指关节上与前一次施用时相反的一侧。膜迅速干燥, 5 分钟内即可。虽然从实施例 7 的胶乳得到的膜比得自实施例 10 的胶乳的膜更有光泽, 但两者的光泽度均显著高于周围未经处理的皮肤。虽然相对于周围未经处理的皮肤, 两种聚合物膜都降低了皱纹深度和宽度表现, 但从实施例 7 胶乳形成的膜更能使上述表现最小化, 对于小皱纹尤其如此。

已经具体参考其优选实施方式详细描述了本发明, 但应理解, 在本发明的精神和范围内, 可以作出各种变化和修改。