

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101932304 B

(45) 授权公告日 2013.10.16

(21) 申请号 200880125857.9

(22) 申请日 2008.12.23

(30) 优先权数据

0760384 2007.12.27 FR

61/022,827 2008.01.23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.07.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2008/055515 2008.12.23

(87) PCT申请的公布数据

W02009/083907 EN 2009.07.09

(73) 专利权人 欧莱雅公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 K·佩伊 S·阿尔迪蒂 O·雷诺

(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 张力更

(51) Int. Cl.

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/87 (2006.01)

A61Q 1/10 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2007292381 A1, 2007.12.20,

CN 1321079 A, 2001.11.07,

WO 2005067871 A1, 2005.07.28,

审查员 邓丽娟

权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

提供对睫毛的延长效果的化妆方法以及基于成膜聚合物的相应化妆盒

(57) 摘要

本发明涉及一种用于化妆睫毛的方法,该方法包括至少下面的阶段:a) 在全部或部分睫毛上形成粘附性包覆层,所述粘附性包覆层通过施用至少一种化妆品组合物(A)的至少一个层而获得,所述化妆品组合物(A)包含至少15%重量的至少一种成膜化合物,以相对于所述组合物总重量的干物质重量表示,以及b) 通过沿着睫毛的平移运动使该包覆层向着睫毛的前端在小于睫毛长度的距离上移位。

1. 用于化妆睫毛的方法,该方法包括至少下面的阶段:

a) 在睫毛的表面处施用至少一种化妆品组合物(A)的至少一个层,该化妆品组合物(A)包含至少15%重量的至少一种成膜化合物,以相对于所述组合物总重量的干物质表示,

b) 使在a)中施用的化妆品组合物(A)干燥以形成围绕睫毛的包覆层,

c) 使在阶段b)中形成的组合物(A)的包覆层与纯水或水性组合物(B)接触,以及

d) 通过沿着睫毛的平移运动使如此润湿的包覆层向着睫毛的前端在小于睫毛长度的距离上移位,

所述成膜化合物选自在水性液体相中的聚合物颗粒的胶态分散体。

2. 根据权利要求1的方法,其中该包覆层在小于未化妆睫毛长度的四分之三的距离上移位。

3. 根据权利要求1的方法,其中围绕睫毛的该包覆层被移位以提供相对于未化妆睫毛原始长度为至少10%的延长。

4. 根据权利要求1的方法,其中在阶段c)中的组合物(A)与用量足以使化妆品组合物(A)的该一个或多个包覆层溶胀的纯水或水性组合物(B)接触。

5. 根据权利要求1的方法,其中该成膜化合物是聚合物,所述聚合物通过选自如下的单体的聚合而获得:苯乙烯,丁二烯,丙烯腈,氯丁二烯,乙酸乙烯酯,氨基甲酸酯,异戊二烯,异丁烯和丙烯酸或甲基丙烯酸,马来酸,巴豆酸或衣康酸或者所述单体的酯或酰胺,或者通过聚合物在水性相中的分散而获得。

6. 根据权利要求1的方法,其中该成膜化合物是聚合物,所述聚合物选自缩聚物类型或者自由基类型的合成聚合物,以及它们的共混物。

7. 根据权利要求6的方法,其中缩聚物类型的合成聚合物选自阴离子、阳离子、非离子或两性型的聚氨酯-丙烯酸类,聚氨酯-聚乙烯基吡咯烷酮,聚酯-聚氨酯,聚醚-聚氨酯,聚脲,聚脲-聚氨酯,以及它们的共混物,或者选自聚酯,聚酯酰胺,聚酰胺和环氧树脂。

8. 根据权利要求6的方法,其中自由基聚合物是丙烯酸类和/或乙烯基均聚物或共聚物,丙烯酸类/有机硅共聚物或硝基纤维素/丙烯酸类共聚物或者杂化聚合物。

9. 根据权利要求1的方法,其中该成膜化合物是选自聚氨酯的聚合物。

10. 根据权利要求1的方法,其中化妆品组合物(A)包含15-60%干物质重量的一种或多种成膜化合物,相对于所述组合物的总重量计。

11. 根据权利要求1的方法,其中化妆品组合物(A)另外包含至少一种聚电解质。

12. 根据权利要求11的方法,其中该聚电解质选自丙烯酰胺/2-甲基-2-[(1-氧代-2-丙烯基)氨基]-1-丙磺酸共聚物,粉末形式的交联的葡糖酸淀粉,聚丙烯酸盐,接枝的淀粉基共聚物,多糖的可离子化衍生物,聚丙烯酸,聚丙烯酸/丙烯酸烷基酯共聚物,AMPS和甲基丙烯酸烷基酯的聚氧基亚乙基化共聚物,以及它们的混合物。

13. 根据权利要求11的方法,其中聚电解质选自丙烯酰胺/2-甲基-2-[(1-氧代-2-丙烯基)氨基]-1-丙磺酸共聚物,聚丙烯酸盐以及它们的共聚物。

14. 根据权利要求11的方法,其中聚电解质以0.05-15%重量的干物质含量存在,相对于化妆品组合物(A)的总重量。

15. 根据权利要求1的方法,其中在阶段c)中,在阶段b)中形成的组合物(A)的包覆

层与水性组合物 (B) 接触。

16. 根据权利要求 1 的方法,其中在阶段 c) 中,在阶段 b) 中形成的组合物 (A) 的包覆层与纯水接触。

17. 根据权利要求 1 的方法,其中水性组合物 (B) 包含至少一种表面活性剂。

18. 根据权利要求 1 的方法,其中水性组合物 (B) 是透明或半透明的。

19. 根据权利要求 1 的方法,其中化妆品组合物 (A) 包含水性连续相。

20. 根据权利要求 1 的方法,其中化妆品组合物 (A) 包含油性或溶剂连续相。

21. 根据权利要求 1 的方法,其中化妆品组合物 (A) 包含至少一种着色材料和 / 或至少一种填料。

22. 根据权利要求 1 的方法,其中化妆品组合物 (A) 包含至少一种蜡。

23. 根据权利要求 1 的方法,其中化妆品组合物 (A) 以睫毛膏的形式提供。

24. 用于化妆睫毛的化妆盒,所述化妆盒以分开的方式包含至少一种化妆品组合物 (A),所述化妆品组合物 (A) 包含至少 15% 重量的至少一种成膜化合物,以相对于所述组合物总重量的干物质表示;以及除 (A) 之外的水性组合物 (B),并且其特征在于该化妆盒包含有利于化妆品组合物 (A) 的包覆层向着所述睫毛的前端移位的装置,所述成膜化合物选自在水性液体相中的聚合物颗粒的胶态分散体。

25. 根据权利要求 24 的化妆盒,其中该成膜化合物是聚合物,所述聚合物通过选自如下的单体的聚合而获得:苯乙烯,丁二烯,丙烯腈,氯丁二烯,乙酸乙烯酯,氨基甲酸酯,异戊二烯,异丁烯和丙烯酸或甲基丙烯酸,马来酸,巴豆酸或衣康酸或者所述单体的酯或酰胺,或者通过聚合物在水性相中的分散而获得。

26. 根据权利要求 24 的化妆盒,其中化妆品组合物 (A) 另外包含至少一种聚电解质,所述聚电解质选自丙烯酰胺 /2- 甲基 -2-[(1- 氧代 -2- 丙烯基) 氨基]-1- 丙磺酸共聚物,粉末形式的交联的葡糖酸淀粉,聚丙烯酸盐,接枝的淀粉基共聚物,多糖的可离子化衍生物,聚丙烯酸,聚丙烯酸 / 丙烯酸烷基酯共聚物,AMPS 和甲基丙烯酸烷基酯的聚氧基亚乙基化共聚物,以及它们的混合物。

27. 根据权利要求 24 的化妆盒,其中该化妆盒还包含专用于施用所述组合物中的每一种的施用装置。

28. 根据权利要求 24 的化妆盒,其中该化妆盒包含至少一个专用于施用组合物 (A) 的刷子或梳子。

29. 根据权利要求 24 的化妆盒,其中该化妆盒包含多种彼此不同并且专用于提供在颜色和 / 或光学效果方面的不同化妆的组合物 (A)。

30. 根据权利要求 24 的化妆盒,其中化妆品组合物 (A) 是睫毛膏。

提供对睫毛的延长效果的化妆方法以及基于成膜聚合物的相应化妆盒

技术领域

[0001] 本发明的主题涉及一种旨在人工延长睫毛的用于化妆睫毛的方法以及相应的化妆盒 (makeup kit)。本发明尤其针对利用睫毛膏 (mascara) 化妆天然或合成来源的睫毛的方法。

背景技术

[0002] 术语“睫毛膏”被理解为是指旨在施用于角蛋白纤维的组合物。它可以是化妆组合物, 化妆品基底涂布组合物也被称作基底料 (base coat), 或者施用于化妆品基底涂布组合物的组合物也被称作外涂料 (top coat)。该睫毛膏更特别地用于人睫毛, 但也用于假睫毛。

[0003] 实际上主要存在两种类型的睫毛膏配方, 即一方面是包含水性连续相的睫毛膏, 被称作“乳液睫毛膏”, 其以蜡在水中的乳液的形式提供, 并且另一方面是包含溶剂或油连续相的睫毛膏, 其是无水的或者具有低含量的水和 / 或水溶性溶剂, 被称作“防水睫毛膏”并且以蜡在非水性溶剂中的分散体的形式配制。尤其存在某些睫毛膏, 其以蜡在水中的乳液的形式提供, 也被描述为“防水的”。这后一类组合物的特征在于存在至少一种胶乳或至少一种假胶乳, 即成膜聚合物的胶态分散体, 其赋予睫毛膏以耐水性。

[0004] 通常, 这些组合物提供化妆效果, 所述化妆效果可被描述为对睫毛的体积增加 (volumizing) 效果, 因为在每个睫毛的表面处睫毛膏的沉积层倾向于增厚它们。另一方面, 这种类型的组合物在满足用户的另一常见期望方面被证实通常并不令人满意, 所述另一常见期望是用户关于化妆睫毛, 即延长睫毛的效果的期望。

[0005] 现有技术描述了包含纤维的睫毛膏组合物以获得对睫毛的这种延长效果。这些纤维当足够刚性和可见时并且当出现在睫毛的末端时, 可为睫毛增加少量的物理长度。但是, 通过这种睫毛膏获得的物理延长的增益仍然一般, 因为难以使纤维取向以将它们叠加到睫毛的末端。而且, 纤维的存在会降低睫毛膏对睫毛的附着性, 延长化妆所需的时间。

[0006] 在文献 EP 1 430 868 中描述的另一技术途径在于使用在环境温度下具有“螺线 (threading)”特性的睫毛膏, 并且其在被施用于角蛋白纤维时和使用刷子拉出之后形成睫毛延伸的螺线, 而不使用热源。

[0007] 但是, 这些睫毛膏在环境温度下形成螺线的能力并不简化它们的使用。因而, 当将睫毛膏取出以进行施用, 它可在容纳它的容器和施用器之间或者在睫毛和施用器之间形成螺线。而且, 在睫毛上形成的螺线的长度的控制是成问题的, 因为螺线并不自发破裂。另外, 后者很少具有足以在睫毛延伸方面保持排列并且使得持续的延长效果成为可能的刚度。

[0008] 因此仍然需要使得能够延长睫毛的化妆方法, 并且本发明尤其旨在满意这种需求。

发明内容

[0009] 因而, 本发明人已经发现通过特定的化妆方法在睫毛的末端产生延伸而能够获得睫毛显著的“物理”延长, 在这种情况下不需要使用刺激物如热。

[0010] 本发明主要涉及一种化妆睫毛的方法, 该方法包括至少下面的阶段:

[0011] a) 在全部或部分睫毛上形成粘附性包覆层 (sheaths), 所述粘附性包覆层通过施用至少一种化妆品组合物 (A) 的至少一个层而获得, 所述化妆品组合物 (A) 包含至少 15% 重量的至少一种成膜化合物, 以相对于所述组合物总重量的干物质重量表示, 以及

[0012] b) 通过沿着睫毛的平移运动使该包覆层向着睫毛的前端在小于睫毛长度的距离上移位。

[0013] 根据一种实施方式, 该包覆层在小于未化妆睫毛长度的四分之三的距离上移位。

[0014] 根据一种实施方式, 围绕睫毛的该包覆层被移位以提供相对于未化妆睫毛原始长度为至少 10%, 尤其是至少 20% 的延长。

[0015] 根据一种实施方式, 该包覆层的移位通过使其与能够降低其与睫毛的附着性的组合物 (B) 进行接触来促进。

[0016] 根据一种实施方式, 能够降低该包覆层与睫毛的附着性的组合物 (B) 在该包覆层形成之后被施用。

附图说明

[0017] 因而, 图 1 示意性地表示根据本发明的方法的各个阶段的结果。

[0018] 图 2 是在其中示出了在表示为眼睑的载体上编号为 1、5、6、7、9 和 10 的假睫毛的试样的图, 其给出了在根据本发明方法结束时获得的化妆的说明。

具体实施方式

[0019] - 由试样 No. 1、5、6、7、9 和 10 表示的假睫毛组用具有化妆品组合物 (A) 的睫毛膏覆盖, 然后在将单独地包覆每个假睫毛的睫毛膏干燥之后将其用水浸渍,

[0020] - 试样 No. 1 随后不进行该包覆层的移位 (牵拉 / 平移) 阶段。另一方面, 由试样 No. 5、6、7、9 和 10 表示的假睫毛进行根据本发明方法形成的其睫毛膏包覆层的在可变长度上的移位 (牵拉 / 平移) 阶段。

[0021] 根据另一个方面, 本发明因而还涉及用于化妆睫毛的方法, 其包括至少以下阶段:

[0022] a) 在睫毛的表面处施用至少一种化妆品组合物 (A) 的至少一个层, 该化妆品组合物 (A) 包含至少 15% 重量的至少一种成膜化合物, 以相对于所述组合物总重量的干物质表示,

[0023] b) 使在 a) 中施用的化妆品组合物 (A) 干燥以形成围绕睫毛的包覆层,

[0024] c) 使在阶段 b) 中形成的组合物 (A) 的包覆层与纯水或水性组合物 (B) 接触, 以及

[0025] d) 通过沿着睫毛的平移运动使如此润湿的包覆层向着睫毛的前端在小于睫毛长度的距离上移位。

[0026] 要理解的是, 阶段 c) 采用被调节以使得能够润湿睫毛膏包覆层但不影响这些包覆层的完整性的水或水性溶液 (B) 的量。

[0027] 因而,根据一种实施方式,阶段 c) 中的组合物 (A) 与足以使化妆品组合物 (A) 的包覆层溶胀的纯水或水性组合物 (B) 的量接触。

[0028] 根据本发明的组合物 (A) 和 (B) 包含生理上可接受的介质,其被定义为无毒介质,其能够被施用于角蛋白纤维如睫毛,并且其尤其与眼部区域相容。

[0029] 由以下呈现的图和实施例可以看出,本发明人已经出人意料地发现:通过下述这种化妆方法可以提供延长睫毛的效果,所述化妆方法在于在将睫毛膏施用于睫毛之后使围绕所述睫毛的所产生的包覆层向着睫毛的前端移位(牵拉/平移),并且本发明人尤其发现:通过将单独地包覆睫毛的根据本发明的第一组合物 (A) 的干沉积层与根据本发明的第二组合物 (B) 接触,可以使由第一组合物 (A) 形成的每个化妆包覆层与纵向移位相容。更特别地,在与组合物 (B) 接触之后,每个包覆层变得与其所围绕的睫毛分离,这有利于所述包覆层向着睫毛前端的移位(牵拉/平移)阶段,因而提供了原始睫毛的延长,这种人工延长在将如此移位的包覆层干燥时被固定。

[0030] 另外,本发明人已经发现:在围绕睫毛的包覆层中存在至少一种成膜聚合物在睫毛与水或水性组合物 (B) 的接触过程中有利于这些包覆层的溶胀,也就是说它们体积的增加,这种现象在化妆方面有利地产生体积增加效果。看来成膜化合物并且尤其是成膜聚合物的存在使得能够限制水的蒸发,并且因而使得能够提高这种体积增加效果的持久性,尤其是在水或水性组合物 (B) 在根据本发明的化妆品组合物 (A) 的沉积之后进行沉积时。

[0031] 根据一种特定的实施方式,在施用组合物 (A) 之后形成的包覆层的移位可以在没有包覆层与水或任何水性组合物 (B) 的预先接触的情况下进行。

[0032] 根据另一个方面,本发明涉及可在根据本发明的方法中使用的化妆盒。

[0033] 更特别地,其涉及一种化妆盒,所述化妆盒以分开的方式包含至少一种化妆品组合物 (A),所述化妆品组合物 (A) 包含至少 15% 重量的至少一种成膜化合物,以相对于所述组合物总重量的干物质表示;以及除 (A) 之外的水性组合物 (B)。

[0034] 根据一种可选的实施方式,所述化妆盒可包含专用于施用所述组合物中的每一种的施用装置(means)。例如,所述化妆盒可包含专用于施用组合物 (A) 的至少一个刷子或至少一个梳子。

[0035] 所述化妆盒还可包含有利于组合物 (A) 的包覆层向着睫毛的前端移位的装置。它可以例如是镊子(tweezers)类型的装置。

[0036] 根据一种可选的实施方式,所述化妆盒可包含多种彼此不同并且例如专用于提供在颜色和/或光学效果方面的不同化妆的组合物 (A)。

[0037] 根据本发明的定义

[0038] 术语“睫毛的前端”被理解为是指与眼睑的边缘相对的睫毛的末端。

[0039] 术语向着睫毛的前端的“包覆层的移位”被理解为是指在与眼睑的边缘相对的睫毛末端的方向上施加于所述包覆层的牵拉和平移运动。包覆层的移位可利用手指或使用任何有利于所述移位的装置如镊子来进行。

[0040] 术语“体积增加效果”被理解为是指尤其通过利用化妆品组合物涂覆所述角蛋白获得的体积效果的视觉感受,但其也可以通过由于在这种化妆品组合物中存在至少一种能够产生这种效果的物质如随角异色(goniochromatic)剂而导致的光学效果来提供。

[0041] 术语“透明或半透明的”被理解为是指允许光经过而不带来由于折射或反射而导

致的偏差的能力。更特别地,术语“透明或半透明”被理解为是指在 400-700 纳米的波长窗中的光的平均至少 25%,优选至少 50%的光透过厚度 10 微米的本发明组合物层的能力。

[0042] 化妆品组合物 (A)

[0043] 化妆品组合物 (A) 可包含水性连续相或者油性或溶剂连续相,尤其是如下所限定的。

[0044] 优选地,化妆品组合物 (A) 包含水性连续相,所述水性连续相包含水和 / 或至少一种水溶性溶剂。

[0045] 如上所指出的,施用于睫毛的化妆品组合物 (A) 在其干燥之后形成围绕每个睫毛的涂层或包覆层。通过在化妆品组合物 (A) 中存在至少 15% 重量以干物质表示的至少一种成膜化合物而可以使得围绕睫毛的所述包覆层滑动。由于其在根据本发明所需的条件下的存在,该成膜化合物提供令人满意的包覆层的附着性,因而使得在包覆层与水或水性组合物 (B) 接触后包覆层沿着睫毛的滑动成为可能,而不会有最终破裂的风险。

[0046] 根据另一种实施方式,所述滑动可通过在与本发明相容的条件下存在特定成膜组分而获得,而不需要包覆层与水或任何水性组合物 (B) 的预先接触。

[0047] a) 成膜化合物

[0048] 更特别地,在本发明中,术语“成膜化合物”被理解为是指能够通过其自身单独或者在能够形成膜的附加试剂的存在下形成膜的化合物,所述膜是宏观连续的并且其粘附到角蛋白物质上,并且优选是粘附性膜,并且再优选是具有粘附和机械性能的膜,使得所述膜可以是可分离的和在分离时可处理的,例如在所述膜通过非黏性 (nonstick) 表面如经特氟隆或有机硅处理的表面上施撒而产生时。

[0049] 所述的一种或多种成膜化合物在化妆品组合物 (A) 中以干物质含量为 15-60% 重量,优选 20-50% 重量,更好地 22-40% 重量存在,相对于所述组合物的总重量计。

[0050] 优选地,该成膜化合物是成膜聚合物。

[0051] 在可用于化妆品组合物 (A) 中的成膜聚合物中,可以提及如下所限定的自由基类型或缩聚物类型的合成聚合物,天然来源的聚合物以及它们的共混物。

[0052] 这些成膜聚合物优选不同于以下限定的聚电解质。

[0053] 成膜聚合物可以以固体颗粒的形式分散在组合物 (A) 的水性相中,或者以固体颗粒的形式分散或溶解在组合物 (A) 的液体脂肪相中。组合物 (A) 还可包含这些成膜聚合物的共混物。

[0054] 成膜聚合物还可以是溶解在包含油或有机溶剂的油性或溶剂相中的聚合物,例如如下限定的那些。因而据认为该成膜聚合物是脂溶性成膜聚合物。该成膜聚合物可以是溶解在水性相中的聚合物;因而据认为其是水溶性成膜聚合物。

[0055] 水溶性成膜聚合物

[0056] 作为这种类型的聚合物的示例,尤其可以提及:

[0057] ● 蛋白质,例如植物来源的蛋白质,例如小麦或大豆蛋白;或者动物来源的蛋白质,如角蛋白,例如角蛋白水解物和磺酸基角蛋白;

[0058] ● 纤维素聚合物,例如羟乙基纤维素,羟丙基纤维素,甲基纤维素或者乙基羧乙基纤维素;

[0059] ● 丙烯酸类聚合物或共聚物,例如聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯;

[0060] ● 乙烯基聚合物,例如聚乙烯基吡咯烷酮,甲基乙烯基醚和马来酸酐的共聚物,乙酸乙烯酯和巴豆酸的共聚物,乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物,乙烯基吡咯烷酮和己内酰胺的共聚物,或者聚乙烯基醇;

[0061] ● 阿拉伯胶,瓜尔胶,黄原胶衍生物或者刺梧桐树胶;

[0062] ● 藻酸盐和角叉菜胶;

[0063] ● 糖胺聚糖,透明质酸及其衍生物;

[0064] ● 虫胶树脂,香松树胶,达马胶,榄香脂或者柯巴脂;

[0065] ● 脱氧核糖核酸

[0066] ● 粘多糖,例如硫酸软骨素;以及

[0067] ● 它们的混合物。

[0068] 脂溶性成膜聚合物

[0069] 作为这种类型的聚合物的示例,尤其可以提及:

[0070] ● 乙烯基酯(该乙烯基基团直接连接到该酯基团的氧原子且该乙烯基酯具有结合到酯基团的羰基的1-19个碳原子的饱和的线性或支化烃基)和至少一种其它单体的共聚物,所述其它单体可以是乙烯基酯(不同于已经存在的乙烯基酯), α -烯烃(具有8-28个碳原子),烷基乙烯基醚(其烷基基团包含2-18个碳原子)或者烯丙基或甲代烯丙基酯(具有结合到酯基团的羰基的1-19个碳原子的饱和的线性或支化烃基)。

[0071] 这些共聚物可以使用交联剂进行交联,所述交联剂可以是乙烯基类型或者烯丙基或甲代烯丙基类型的,例如四烯丙氧基乙烷,二乙烯基苯,二乙烯基辛二酸酯,二乙烯基十二烷二酸酯和二乙烯基十八烷二酸酯。

[0072] 作为这些共聚物的实例,可以提及以下共聚物:乙酸乙烯酯/硬脂酸烯丙酯,乙酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯,乙酸乙烯酯/硬脂酸乙烯酯,乙酸乙烯酯/十八烯,乙酸乙烯酯/十八烷基乙烯基醚,丙酸乙烯酯/月桂酸烯丙酯,丙酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯,硬脂酸乙烯酯/1-十八烯,乙酸乙烯酯/1-十二烯,硬脂酸乙烯酯/乙基乙烯基醚,丙酸乙烯酯/鲸蜡基乙烯基醚,硬脂酸乙烯酯/乙酸烯丙酯,2,2-二甲基辛酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯,2,2-二甲基戊酸烯丙酯/月桂酸乙烯酯,二甲基丙酸乙烯酯/硬脂酸乙烯酯,二甲基丙酸烯丙酯/硬脂酸乙烯酯,用0.2%二乙烯基苯交联的丙酸乙烯酯/硬脂酸乙烯酯,用0.2%二乙烯基苯交联的二甲基丙酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯,用0.2%四烯丙氧基乙烷交联的乙酸乙烯酯/十八基乙烯基醚,用0.2%二乙烯基苯交联的乙酸乙烯酯/硬脂酸烯丙酯,用0.2%二乙烯基苯交联的乙酸乙烯酯/1-十八烯,以及用0.2%二乙烯基苯交联的丙酸烯丙酯/硬脂酸烯丙酯。

[0073] ● 由具有9-22个碳原子的乙烯基酯或丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的共聚而得到的共聚物,所述烷基具有10-20碳原子。

[0074] 这种脂溶性共聚物可选自聚(硬脂酸乙烯酯),使用二乙烯基苯交联的聚(硬脂酸乙烯酯),二烯丙基醚或邻苯二甲酸二烯丙基酯的共聚物,聚((甲基)丙烯酸硬脂基酯),聚(月桂酸乙烯酯),聚((甲基)丙烯酸月桂基酯)的共聚物,这些聚(甲基)丙烯酸酯可以使用二甲基丙烯酸乙二醇酯或二甲基丙烯酸四甘醇酯进行交联。

[0075] 如上限定的脂溶性共聚物是已知的并且尤其描述于申请FR-A-2 232 303中。它们可具有范围为2000-500 000并且优选4000-200 000的重均分子量。

[0076] ●聚烯属烃并且尤其是 C_2-C_{20} 烯烃的共聚物,例如聚丁烯,具有饱和或不饱和的线性或支化的 C_1-C_8 烷基的烷基纤维素如乙基纤维素和丙基纤维素,乙烯基吡咯烷酮(简称为 VP)的共聚物并且尤其是乙烯基吡咯烷酮和 C_2-C_{40} 烯烃且更好地为 C_3-C_{20} 烯烃的共聚物。作为可用于本发明的 VP 共聚物的实例,可以提及 VP/乙酸乙烯酯,VP/甲基丙烯酸乙酯,VP/甲基丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸,VP/二十烯,VP/十六烯,VP/三十烯,VP/苯乙烯或 VP/丙烯酸/甲基丙烯酸月桂酯共聚物或者丁基化聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)。

[0077] ●线性嵌段烯属聚合物,尤其是其优选包含具有不同玻璃化转变温度(T_g)的至少一种第一嵌段和至少一种第二嵌段,所述第一和第二嵌段通过中间嵌段彼此连接,所述中间嵌段包含至少一种第一嵌段的构成单体和至少一种第二嵌段的构成单体。有利地,该嵌段聚合物的第一和第二嵌段彼此不相容。

[0078] 这种聚合物例如描述于文献 EP 1 411 069 或 WO 04/028488 中。

[0079] ●有机硅树脂,通常可溶于或可溶胀于有机硅油中,其是交联的聚有机硅氧烷聚合物。有机硅树脂的命名以名称"MDTQ"而为人知,该树脂根据其所包含的各种硅氧烷单体单元来描述,字母"MDTQ"中的每一个表征一种类型的单元。

[0080] 这些有机硅聚合物可属于以下的两类:

[0081] ○包含至少两个能够建立氢相互作用的基团的聚有机硅氧烷,这两个基团位于聚合物的链中,和/或

[0082] ○包含至少两个能够建立氢相互作用的基团的聚有机硅氧烷,这两个基团位于接枝物(grafts)或支链上,和

[0083] ○它们的共混物。

[0084] 作为有机硅树脂的实例,可以提及由 Wacker 销售的聚甲基硅倍半氧烷,如 **Wacker Belsil® PMS MK** 粉末,以及由 Shin-Etsu 以标号 KR-220L 销售的那些。

[0085] 作为有机硅树脂的实例,还可以提及甲硅烷氧基硅酸盐树脂,尤其是三甲基甲硅烷氧基硅酸盐(简称为 TMS)树脂。它们尤其由 General Electric 以标号 SR1000 或者由 Wacker 以标号 TMS 803 销售。还可以提及在溶剂中销售的三甲基甲硅烷氧基硅酸盐,如环甲聚硅氧烷(cyclomethicone),由 Shin-Etsu 以名称"KF-7312J"或者由 Dow Corning 以名称"DC 749"或"DC 593"销售。

[0086] 还可以使用聚有机硅氧烷类型的有机硅聚酰胺,例如在文献 US-A-5 874 069, US-A-5 919 441, US-A-6 051 216 和 US-A-5 981 680 中描述的那些。

[0087] 如上所指出的,成膜聚合物还可以以分散在根据本发明的组合物中的形式使用,也就是说它可以以在水性或非水性相中的悬浮颗粒的形式存在。

[0088] 用于制备这些分散体的技术是本领域技术人员所公知的。

[0089] 作为成膜聚合物的非水性分散体,可以使用接枝的烯属聚合物优选丙烯酸类聚合物的颗粒在液体油性相中的分散体:

[0090] - 要么为在颗粒的表面不存在额外稳定剂的情况下分散的烯属聚合物颗粒的形式,如尤其是文献 WO 04/055081 中所描述的,

[0091] - 要么为在液体脂肪相中分散的表面稳定化的颗粒的形式。表面稳定化的聚合物颗粒的分散体可如文献 EP-A-749 747 所述来生产。所述聚合物颗粒可以借助于稳定剂在表面进行稳定化,所述稳定剂可以是嵌段聚合物,接枝聚合物和/或无规聚合物,它们单独

使用或者作为共混物使用。在稳定剂存在下的成膜聚合物在液体脂肪相中的分散体尤其描述于文献EP-A-748 746, EP-A-923 928和EP-A-930 060中,它们的内容通过引用被引入到本专利申请中。

[0092] 有利地,使用在烯属聚合物颗粒的表面不存在额外稳定剂的情况下分散的所述颗粒的分散体。

[0093] 还可以提及在异十二烷中的丙烯酸类分散体,例如**Mexomer PAP[®]**,由Chimex销售。

[0094] 优选地,所涉及的材料是如下限定的胶乳或假胶乳的颗粒的水性分散体。

[0095] 胶乳和假胶乳是在水性液体相中的聚合物颗粒的胶态分散体。术语“聚合物颗粒的水性分散体”和“胶乳和假胶乳”在本发明说明书的上下文中无差别地使用。

[0096] 胶乳通常根据本领域技术人员公知的方法通过单体的悬浮液或乳液聚合或共聚而获得。这种单体尤其可选自苯乙烯,丁二烯,丙烯腈,氯丁二烯,乙酸乙烯酯,氨基甲酸酯(urethanes),异戊二烯,异丁烯和丙烯酸或甲基丙烯酸,马来酸,巴豆酸或衣康酸或者它们的酯或酰胺。

[0097] 术语“假胶乳”是指由聚合物的通常为球形的颗粒构成的分散体,这些颗粒通过在合适的水性相中该聚合物的分散而获得。

[0098] 术语“假胶乳”不应与下述术语混淆:“胶乳”或“合成胶乳”,其也是由聚合物的颗粒构成的分散体,所述聚合物的颗粒直接通过一种或多种单体在合适水性相中的聚合而获得,如上所述的那样。

[0099] 这些胶乳或假胶乳具有有利的成膜性质,赋予本发明的化妆品组合物以良好的耐水性。包含在这些胶乳或假胶乳中的聚合物因而也被称作成膜聚合物。

[0100] 在根据本发明所考虑的胶乳或假胶乳中可包含的成膜聚合物中,更特别地可以提及缩聚物类型或者自由基类型的合成聚合物。

[0101] 在缩聚物类型的合成成膜聚合物中,可以提及聚氨酯,其可以是阴离子、阳离子、非离子或两性型的,聚氨酯-丙烯酸类,聚氨酯-聚乙烯基吡咯烷酮,聚酯-聚氨酯,聚醚聚氨酯,聚脲,聚脲-聚氨酯,以及这些的共混物。

[0102] 聚氨酯可以例如是脂族、脂环族或芳族聚氨酯,聚脲-聚氨酯或者聚脲的共聚物,包含单独和作为混合物的:

[0103] -至少一种线性或支化的脂族和/或脂环族和/或芳族聚酯来源的嵌段,和/或

[0104] -至少一种脂族和/或脂环族和/或芳族聚醚来源的嵌段,和/或

[0105] -至少一种取代或未取代的,支化或非支化的有机硅嵌段,例如聚二甲基硅氧烷或聚甲基苯基硅氧烷的嵌段,和/或

[0106] -至少一种包含氟化基团的嵌段。

[0107] 根据本发明限定的聚氨酯还可由支化或非支化聚酯或者由醇酸获得,所述醇酸包含通过与二异氰酸酯和双官能有机共反应物化合物(例如二氢基,二氨基或羟氨基)的聚加成而改性的活动氢,另外包含羧酸盐或羧酸基团或者磺酸盐或磺酸基团,甚至可中和的叔胺基团或者季铵基团。

[0108] 还可以提及聚酯,聚酯酰胺,脂肪链聚酯,聚酰胺和环氧酯树脂。

[0109] 所述聚酯可以采用已知的方式通过脂族或芳族二酸与脂族或芳族二醇或与多元

醇的缩聚而获得。琥珀酸,戊二酸,己二酸,庚二酸,辛二酸或者癸二酸可被用作脂族二酸。对苯二酸或间苯二酸,甚至衍生物如苯二酸酐可被用作芳族二酸。乙二醇,丙二醇,二甘醇,新戊二醇,环己烷二甲醇和 4,4-N-(1-甲基亚丙基)双酚可被用作脂族二醇。甘油,季戊四醇,山梨糖醇和三羟甲基丙烷可被用作多元醇。

[0110] 聚酯酰胺可类似于聚酯通过二酸与二胺或氨基醇的缩聚而获得。亚乙基二胺,六亚甲基二胺和间-或对-亚苯基二胺可被用作二胺。单乙醇胺可被用作氨基醇。

[0111] 作为可在缩聚过程中使用的带有阴离子基团的单体,可以提及例如二羟甲基丙酸,偏苯三酸或衍生物如偏苯三酸酐,3-磺基戊二醇酸的钠盐和 5-磺基-1,3-苯二羧酸的钠盐。具有脂肪链的聚酯可通过使用具有脂肪链的二醇在缩聚过程中获得。环氧酯树脂可通过脂肪酸与在 α, ω -二环氧末端的缩合物的缩聚而获得。

[0112] 术语“自由基类型的合成成膜聚合物”或者“自由基聚合物”可被理解为是指通过具有不饱和度尤其是烯属不饱和度的单体的聚合而获得,每种单体能够均聚(与缩聚物不同)。

[0113] 自由基聚合物尤其可以是丙烯酸类和/或乙烯基均聚物或共聚物。

[0114] 丙烯酸类聚合物可以由选自丙烯酸或甲基丙烯酸酯和/或酰胺的单体的共聚而获得。

[0115] 酸单体的酯有利地选自(甲基)丙烯酸的酯(也称作(甲基)丙烯酸酯),尤其是(甲基)丙烯酸烷基酯,尤其是(甲基)丙烯酸 C_1-C_{30} 烷基酯,(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} 烷基酯,(甲基)丙烯酸芳基酯,尤其是(甲基)丙烯酸 C_6-C_{10} 芳基酯,或者(甲基)丙烯酸羟烷基酯,尤其是(甲基)丙烯酸 C_2-C_6 羟烷基酯。

[0116] 作为酯类型的单体的实例,可以提及甲基丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸异丁酯,(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸月桂基酯和(甲基)丙烯酸环己酯。作为酰胺类型的单体的实例,可以提及 N-(叔丁基)丙烯酰胺和 N-(叔辛基)丙烯酰胺。

[0117] 作为酸单体的酰胺,可以提及(甲基)丙烯酰胺,尤其是 N-烷基(甲基)丙烯酰胺,尤其是 (C_2-C_{12} 烷基)(甲基)丙烯酰胺。在 N-烷基(甲基)丙烯酰胺当中,可以提及 N-乙基丙烯酰胺, N-(叔丁基)丙烯酰胺, N-(叔辛基)丙烯酰胺和 N-十一烷基丙烯酰胺。

[0118] 优选使用通过包含优选为非离子性质的亲水性基团的烯属不饱和单体如丙烯酸羟乙酯,丙烯酸 2-羟丙酯,甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸 2-羟丙酸的共聚而获得的丙烯酸类聚合物。

[0119] 乙烯基聚合物可通过选自如下的单体的共聚或均聚而获得:乙烯基酯,苯乙烯或丁二烯。作为乙烯基酯的实例,可以提及乙酸乙烯酯,新癸酸乙烯酯,新戊酸乙烯酯,苯甲酸乙烯酯和乙烯基叔丁基苯甲酸酯。

[0120] 作为苯乙烯单体,可以提及苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

[0121] 还可以使用丙烯酸类/有机硅共聚物,甚至硝基纤维素/丙烯酸类共聚物。

[0122] 还可以提及由在选自聚氨酯、聚脲、聚酯、聚酯酰胺和醇酸的至少一种聚合物的预先存在颗粒的内部和/或部分地在表面处的一种或多种自由基单体的自由基聚合而产生的聚合物。这些聚合物通常被称作“杂化聚合物”。

[0123] 作为成膜聚合物的水性分散体,可以使用丙烯酸类分散体,由

Avecia-Neoresins 公司以名称“**Neocryl XK-90[®]**”, “**Neocryl A-1070[®]**”, “**Neocryl A-1090[®]**”, “**Neocryl BT-62[®]**”, “**Neocryl A-1079[®]**”和“**Neocryl A-523[®]**”, Dow Chemical 公司以名称“**Dow Latex 432[®]**”, 由 Daito Kasey Kogyo 公司以名称“**Daitosol 5000 AD[®]**”或“**Daitosol 5000 SJ[®]**”, 由 Interpolymer 公司以名称“**Syntran 5760[®]**”或者由 Röh m & Haas 公司以名称 **Allianz Opt[®]** 销售, 或者水性聚氨酯分散体, 由 Avecia-Neoresins 公司以名称“**Neorez R-981[®]**”和“**Neorez R-974[®]**”, 由 Goodrich 公司以名称“**Avalure UR-405[®]**”, “**Avalure UR-410[®]**”, “**Avalure UR-425[®]**”, “**Avalure UR-450[®]**”, “**Sancure 875[®]**”, “**Sancure 861[®]**”, “**Sancure 878[®]**”和“**Sancure 2060[®]**”, 由 Bayer 公司以名称“**Impranil 85[®]**”或者由 Hydromer 公司以名称“**Aquamere H-1511[®]**”销售, 由 Eastman Chemical Products 公司以名称“**Eastman AQ[®]**”销售的磺基聚酯, 乙烯基分散体例如“**Mexomer PAM**”, 聚(乙酸乙酯)的水性分散体, 例如来自 Nisshin Chemical 公司的“**Vinybran[®]**”或者由 Union Carbide 公司销售的那些, 乙烯基吡咯烷酮、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺和月桂基二甲基甲基丙烯酰胺氨基丙基氯化铵三元共聚物的水性分散体, 例如 ISP 公司的 Styleze W, 聚氨酯-聚丙烯类杂化聚合物的水性分散体, 例如由 Air Products 公司以标号“**Hybridur[®]**”或者由 National Starch 公司以名称“**Duromer[®]**”销售的那些, 核/壳类型的分散体: 例如由 Arkema 公司以商标 **Kynar[®]** (核: 氟化-壳: 丙烯酸类) 销售的那些或者在文献 US 5 188 899 中描述的那些 (核: 二氧化硅-壳: 有机硅), 以及它们的混合物。有利地, 所涉及的材料是以商标名 **Avalure UR450[®]** 销售的水性分散体。

[0124] 构成水性分散体的颗粒的聚合物有利地并不包含可离子化的单体。通过二甘醇, 环己烷二甲醇, 间苯二酸和磺基间苯二酸的缩合获得的磺基聚酯尤其包含这种可离子化单体, 其赋予它们与水的亲和度。相反, 优选其中成膜聚合物并不具有这种与水的亲和性的组合物。

[0125] 作为非常适合于本发明的胶乳类型的水可分散性成膜聚合物, 尤其可以提及丙烯酸酯共聚物, 更特别地是作为 40% 乳液的丙烯酸酯共聚物, 例如由 Interpolymer 公司以名称 **Syntran[®] 5760** 销售的那些。

[0126] 根据本发明的一种实施方式, 该组合物可包含增塑剂, 所述增塑剂促进利用成膜聚合物的膜的形成。这种增塑剂可选自本领域技术人员已知的能够实施所需作用的任何化合物。

[0127] 出于显而易见的原因, 形成第一组合物 (A) 的生理上可接受的介质的选择直接与所选的成膜聚合物的性质相关。

[0128] 在其中成膜聚合物是分散在水性相或胶乳中的聚合物的优选的可选形式中, 组合物 (A) 则包含水性相, 所述水性相包含水和 / 或至少一种水溶性溶剂。

[0129] 术语“水溶性溶剂”在本发明中是指在环境温度下为液体并且与水混溶（在 25℃ 和大气压力下大于 50% 重量的在水中的混溶性）的化合物。

[0130] 在可在组合物 (A) 中使用的水溶性溶剂中, 尤其可以提及具有 1-5 个碳原子的低级单醇, 例如乙醇和异丙醇, 具有 2-8 个碳原子的二醇, 如乙二醇, 丙二醇, 1,3- 丁二醇和一缩二丙二醇, C₃ 和 C₄ 酮和 C₂-C₄ 醛。

[0131] 水性相（水和 / 或水溶性溶剂）可原样引入到组合物 (A) 中或者可通过一种或多种构成所述组合物 (A) 的成分被引入到其中。因而, 水尤其可通过引入胶乳或假胶乳（也就是说通过聚合物颗粒的水性分散体）或者反胶乳如以商标名 **Simulgel**[®] 销售的各种类型的化合物而被引入到化妆品组合物 (A) 中。

[0132] 根据另一种优选的可选实施方式, 根据本发明的组合物 (A) 包含至少一种聚电解质。

[0133] b) 聚电解质

[0134] 术语“聚电解质”在本发明的含义中被理解为是指一种大分子物质, 该大分子物质具有当其溶解在水中或者任何其它可离子化介质时离解得到至少一种离子的能力。换句话说, 聚电解质是包含至少一种可离子化单体的聚合物。

[0135] 这种电解质在组合物 (A) 中的存在使得能够在与随后沉积在化妆的睫毛上的水或水性组合物 (B) 接触时产生溶胀效果, 所述溶胀效果有利地以特别是在化妆品领域中评价的对睫毛的体积增加效果来表示。

[0136] 聚电解质可以是多酸, 多碱, 聚盐或聚两性电解质。在本发明的上下文中, 优选多酸, 更有利地是强多酸。

[0137] 尤其是, 聚电解质当在水中离解时可给出多离子 (), 例如多阴离子。

[0138] 优选地, 包含在本发明的化妆品组合物 (A) 中的聚电解质是支化和 / 或交联的阴离子聚合物。

[0139] 在离解过程中形成的聚离子的抗衡离子可以是任何性质的, 是无机或有机的。

[0140] 特别地, 当聚电解质是支化或交联的阴离子聚合物时, 阳离子可以是碱金属或碱土金属阳离子, 例如钠或钾, 或者铵离子。

[0141] 钠阳离子 Na⁺ 是优选的 ; 这就是为什么其在下面的聚电解质清单中被主要引述的原因, 但这并不意味着是对这种特定抗衡离子的任何限制。

[0142] 作为适用于本发明的聚电解质, 可以提及 :

[0143] ● 丙烯酰胺 /Na AMPS 共聚物, 例如包含聚山梨醇酯 80 作为表面活性剂并且包含异十六烷作为油相的乳液形式的 **Simulgel 600**[®], 由 SEPPIC 公司销售, 或者 **Simulgel EG**[®], **Simulgel A**[®] 和 **Simulgel 501**[®], 由同一家公司销售。

Simulgel 600[®] 尤其被描述于文献 FR 2 785 801 中。它实际上是反胶乳。聚电解质 AMPS 是 2- 甲基 -2-[(1- 氧代 -2- 丙烯基) 氨基]-1- 丙磺酸, 其部分或者全部地被盐化, 尤其是钠盐或铵盐的形式, 以摩尔比例为 30-50% 的量包含在含有 AMPS 和丙烯酰胺（该部分以 50-70% 的量存在）的混合物中,

[0144] ● 粉末形式的交联的葡糖酸淀粉钠 (sodium starch glycolate) ;

[0145] ●聚丙烯酸钠,例如由Arkema公司销售的**Norsocryl S35[®]**,或者由Cognis公司销售的**Cosmedia SP[®]**,

[0146] ●多糖的可离子化衍生物,例如纤维素盐和藻酸钠,

[0147] ●接枝的淀粉基共聚物,例如来自Grain Processing Corporation公司的**Waterlock[®]**产品(例如A-180和G-400),

[0148] ●**Synthlen K[®]**类型的聚丙烯酸,

[0149] ●**Pemulen[®]**类型的聚丙烯酸/丙烯酸烷基酯共聚物,

[0150] ●AMPS(利用氮部分中和且高度交联的聚丙烯酰胺氨基甲基丙磺酸),例如由Clariant公司销售,

[0151] ●AMPS和甲基丙烯酸烷基酯的共聚物,其被聚氧基亚乙基化(并且是交联或非交联的),

[0152] ●羧甲基纤维素钠和纤维素的所有可离子化衍生物,以及

[0153] ●它们的混合物。

[0154] 聚丙烯酸钠和丙烯酰胺/AMPS共聚物及它们的共聚物是非常特别适合于本发明的。优选地,所涉及的材料是以商标名**Simulgel 600[®]**销售的聚电解质。

[0155] 当在本发明的组合物中体积增加效果是所希望的时,当然可以看到聚电解质的含量被调节以使得实际上可以产生这种效果。

[0156] 要理解,聚电解质的量能够根据聚电解质的性质而显然变化。这个量至少等于赋予化妆品组合物(A)以体积增加效果(当希望其时)所必须且足够的量。其还被描述为有效量。

[0157] 有利地,聚电解质以0.05-15%重量干物质的含量存在于化妆品组合物(A)中,相对于组合物的总重量计,更优选0.1-10%,更好地为0.5-5%。

[0158] 除了至少一种成膜试剂以及必要时的能够形成膜的额外试剂之外,组合物(A)可包含在睫毛膏组合物中传统上存在的其它成分,例如填料,表面活性剂或者着色物质。这些化合物更特别地如下描述。

[0159] 在其已被施用于睫毛之后,组合物(A)被干燥。这种干燥可以在环境温度下进行,或者必要时通过应用适合的干燥方法例如应用加热梳类型的干燥方法来进行。

[0160] 这种干燥在有利的条件下(干燥时间,干燥温度)进行,以使得能够由第一组合物(A)的沉积层形成围绕每个化妆的睫毛的化妆包覆层。

[0161] 组合物(B)

[0162] 如上所指出的,利用组合物(A)化妆的睫毛可有利地与第二水性组合物(B)接触,所述组合物(B)旨在有利于在睫毛表面处由第一组合物(A)形成的化妆膜的包覆层的更好的移动性。

[0163] 第二组合物(B)完全或者部分由水形成。根据第一种可选形式,它可以仅仅由水形成。根据第二种可选形式,它可以是水性溶液,也就是说,由作为与一种或多种水溶性溶剂的混合物的水形成,特别是如上所述。

[0164] 作为组合物(B),可以使用本领域技术人员已知的任何水性组合物。

[0165] 如果组合物(A)可以例如以基底料类型的睫毛膏的乳液的形式提供,那么水性组

合物 (B) 其本身可以以乳剂、乳液、洗液的外涂料类型的睫毛膏的形式提供。

[0166] 当水性组合物 (B) 或化妆品组合物 (A) 以乳液的形式提供时,它可以是油包水 (W/O) 或者水包油 (O/W) 乳液或者多重 (W/O/W 或者 O/W/O) 乳液。

[0167] 这种水性组合物 (B) 优选包含水性连续相,必要时与油性相结合,尤其如下所述。

[0168] 这种水性组合物 (B) 还可包含一种或多种表面活性剂。

[0169] 出于显而易见的原因,这种表面活性剂以及它们的相应量的选择被调节以不影响组合物 (B) 在由组合物形成的该包覆层方面的效力。因而,组合物 (B) 中存在的表面活性剂不应提供对于所述组合物 (A) 的去除作用。

[0170] 组合物 (B) 与由组合物 (A) 化妆的睫毛的接触可以人工实现,例如把用组合物 (B) 浸渍的载体施用于化妆的睫毛来进行。这种载体可以是刷子、梳子、抹布类型的基体或者任何其它允许其被施用的工具。

[0171] 这种接触的持续时间被调节以使得能够获得睫毛的所希望的润湿,也就是说有利于化妆的包覆层的移位改善的润湿,因而更好地向着睫毛的前端与睫毛分开。

[0172] 这种移位可人工实现或者使用任何其它能够使这种移位成为可能的工具来进行,例如提供用于向睫毛施用加热的那些类型的镊子。分散在连续睫毛上的多个包覆层因而可同时移位。在这些包覆层向着睫毛的末端移位并且化妆的包覆层的定位结束时,通过干燥再次固定包覆层,因而恢复了它们最初的附着水平。

[0173] 表面活性剂

[0174] 组合物 (A) 和 / 或 (B), 优选组合物 (B), 可包含至少一种表面活性剂, 选自非离子、阴离子、阳离子或两性表面活性剂或表面活性乳化剂。对于表面活性剂的性能和功能 (乳化) 的定义, 可参考文献 " Encyclopedia of Chemical Technology (化学技术百科全书), Kirk-Othmer ", 第 22 卷, 第 333-432 页, 第 3 版, 1979 年, Wiley, 尤其是这个文献的第 347-377 页, 关于阴离子、两性和非离子表面活性剂。

[0175] 这种表面活性剂可尤其以 0.1-20% 重量, 更好地以 0.3% -15% 重量的比例存在, 相对于组合物的总重量计。

[0176] 出于显而易见的原因, 表面活性剂的选择相对于组合物 (A) 和 (B) 所选的配方的类型, 根据所涉及的是水性相或水包油或油包水乳液来进行。

[0177] 因而, 为了获得水包油乳液, 尤其可以使用在 25°C 下在 Griffin 的含义内 HLB (亲水 - 亲油平衡) 为大于或等于 8 的乳化表面活性剂。根据 Griffin 的 HLB 值在 J. Soc. Cosm. Chem 中限定, 1954 年 (第 5 卷), 第 249-256 页。

[0178] 在根据本发明的水性组合物 (B) 中可用的表面活性剂可 :

[0179] ➤选自非离子表面活性剂 :

[0180] a) 在 25°C 下 HLB 大于或等于 8 的非离子表面活性剂, 其单独使用或者作为混合物使用 ; 尤其可以提及 :

[0181] • 可包含 1-150 个氧基亚乙基或氧基亚丙基单元的氧基亚乙基化和 / 或氧基亚丙基化甘油醚 ;

[0182] • 脂肪醇 (特别为 C_8-C_{24} , 优选 $C_{12}-C_{18}$) 的氧基亚乙基化和 / 或氧基亚丙基化醚 (其可包含 1-150 个氧基亚乙基和 / 或氧基亚丙基单元), 如包含 20 个氧基亚乙基单元的硬脂醇的氧基亚乙基化醚 (CTFA 名称 " Steareth-20 "), 如 Brij 78, 由 Uniqema 公司销售, 包

含 30 个氧基亚乙基单元的鲸蜡硬脂醇的氧基亚乙基化醚 (CTFA 名称 " Cetareth-30") 以及包含 7 个氧基亚乙基单元的 C_{12} - C_{15} 脂肪醇的混合物的氧基亚乙基化醚 (CTFA 名称 " C_{12-15} Pareth-7"), 如由 Shell Chemicals 以名称 **Neodol 25-7[®]** 销

[0183] 售的那些 ;

[0184] • 脂肪酸, 尤其是 C_8 - C_{24} , 并且优选 C_{16} - C_{22} 的脂肪酸和聚乙二醇 (或者 PEG) 的酯 (其可包含 1-150 个氧基亚乙基单元), 例如 PEG-50 硬脂酸酯和 PEG-40 单硬脂酸酯, 由 Uniqema 公司以名称 **Myrj 52 P[®]** 销售 ;

[0185] • 脂肪酸, 尤其是 C_8 - C_{24} , 并且优选 C_{16} - C_{22} 的脂肪酸与氧基亚乙基化和 / 或氧基亚丙基化甘油醚的酯 (其可以包含 1-150 个氧基亚乙基和 / 或氧基亚丙基单元), 例如包含 200 个氧基亚乙基单元的聚氧基亚乙基化甘油单硬脂酸酯, 由 SEPPIC 公司以名称 **Simulsol 220 TM[®]** 销售 ; 包含 30 个氧基亚乙基单元的聚氧基亚乙基化甘油硬脂酸酯, 如由 Goldschmidt 公司销售的产品 **Tagat S[®]**, 包含 30 个氧基亚乙基单元的聚氧基亚乙基化甘油油酸酯, 如 Goldschmidt 公司销售的产品 **Tagat O[®]**, 包含 30 个氧基亚乙基单元的聚氧基亚乙基化甘油椰子酸酯, 如 Sherex 公司销售的产品 **Varionic LI 13[®]**, 包含 30 个氧基亚乙基单元的聚氧基亚乙基化甘油异硬脂酸酯, 如 Goldschmidt 公司销售的产品 **Tagat L[®]** 以及包含 30 个氧基亚乙基单元的聚氧基亚乙基化甘油月桂酸酯, 如 Goldschmidt 公司销售的产品 **Tagat I[®]** ;

[0186] • 脂肪酸, 尤其是 C_8 - C_{24} , 并且优选 C_{16} - C_{22} 的脂肪酸与氧基亚乙基化和 / 或氧基亚丙基化山梨糖醇醚的酯 (其可以包含 1-150 个氧基亚乙基和 / 或氧基亚丙基单元), 如 Uniqema 公司以名称 **Tween 60[®]** 销售的聚山梨糖醇酯 60 ;

[0187] • 聚二甲基硅氧烷共聚多元醇, 例如 DOW CORNING 公司以名称 **Q2-5220[®]** 销售的那些 ;

[0188] • 聚二甲基硅氧烷 (dimethicone) 共聚多元醇苯甲酸酯, 例如由 Fintex 公司以名称 **Finsolv SLB 101[®]** 和 **201[®]** 销售的产品 ;

[0189] • 环氧丙烷和环氧乙烷的共聚物, 还称作 EO/PO 缩聚物,

[0190] • 以及它们的混合物。

[0191] EO/PO 缩聚物更特别地是由聚乙二醇嵌段和聚丙二醇嵌段构成的共聚物, 例如聚乙二醇 / 聚丙二醇 / 聚乙二醇三嵌段缩聚物。

[0192] 这些三嵌段缩聚物具有下面的化学结构 :

[0193] $H-(O-CH_2-CH_2)_a-(O-CH(CH_3)-CH_2)_b-(O-CH_2-CH_2)_a-OH$, 在该式中, a 的范围为 2-120, b 的范围为 1-100。

[0194] EO/PO 缩聚物优选具有 1000-15 000, 更好地 2000-13 000 的重均分子量。有利地, 所述 EO/PO 缩聚物具有在蒸馏水中在 10g/l 下大于或等于 20°C, 优选大于或等于 60°C 的浊点。浊点根据 ISO 1065 标准测量。作为可以根据本发明使用的 EO/PO 缩聚物, 可以提及聚乙二醇 / 聚丙二醇 / 聚乙二醇三嵌段缩聚物, 由 ICI 公司以名称 **Synperonic[®]** 如 **Synperonic PE/L44[®]** 和 **Synperonic PE/F127[®]** 销售 ;

[0195] b) 具有在 25°C 小于 8 的 HLB 的非离子表面活性剂,任选地与一种或多种例如如上所述的具有在 25°C 大于 8 的 HLB 的非离子表面活性剂组合,例如:

[0196] • 单糖的酯和醚,如硬脂酸蔗糖酯,椰子酸蔗糖酯,硬脂酸山梨糖醇酯及其混合物,例如由 ICI 公司销售的 **Arlatone 2121[®]** 或者 Uniqema 公司的 Span 65V;

[0197] • 脂肪酸,尤其是 C₈-C₂₄, 并且优选 C₁₆-C₂₂ 的脂肪酸和多元醇,特别是甘油和山梨糖醇的酯,例如硬脂酸甘油酯,例如由 Goldschmidt 公司以名称 **Tegin M[®]** 销售的那些,月桂酸甘油酯,如由 Hüls 公司以名称 **Imwitor 312[®]** 销售的产品,聚甘油-2 硬脂酸酯,山梨糖醇三硬脂酸酯以及甘油蓖麻醇酸酯;

[0198] • 氧基亚乙基化和 / 或氧基亚丙基化醚,如包含 2 个氧基亚乙基单元的硬脂醇的氧基亚乙基化醚 (CTFA 名称 " Steareth-2"),如由 Uniqema 公司销售的 Brij 72;

[0199] • 由 Dow Corning 公司以名称 **Q2-3225C[®]** 销售的环甲聚硅氧烷 (cyclomethicone) / 聚二甲基硅氧烷共聚多元醇混合物;

[0200] ➤ 选自阴离子表面活性剂:

[0201] a) 聚氧基亚乙基化脂肪酸的盐,尤其是氨基盐或碱金属盐,及其混合物;

[0202] b) C₁₆-C₃₀ 脂肪酸的盐,尤其是氨基盐,如硬脂酸三乙醇胺或者 2- 氨基 -2- 甲基丙烷 -1,3- 二醇硬脂酸盐;

[0203] c) 磷酸酯及它们的盐如 " DEA oleth-10 磷酸盐 " (Crodafos N 10N, Croda 公司) 或者单鲸蜡基磷酸单钾 (Amphisol K, 来自 Givaudan, 或者 Arlatone MAP 160K, 来自公司 Uniqema);

[0204] d) 磺基琥珀酸酯盐,如 " PEG-5 柠檬酸酯月桂基磺基琥珀酸酯二钠 " 和 " 蓖麻醇酸酰胺 MEA 磺基琥珀酸酯二钠 " ;

[0205] e) 烷基醚硫酸盐,如月桂基醚硫酸钠;

[0206] f) 羟乙磺酸盐;

[0207] g) 酰基谷氨酸盐,如 " 氢化牛脂酰谷氨酸二钠 " (**Amisoft HS-21R[®]**, 由 Ajinomoto 公司销售) 及其混合物,

[0208] ➤ 选自阳离子表面活性剂:

[0209] a) 烷基咪唑啉 **鎓** (alkylimidazolidiniums), 如乙基硫酸异硬脂基乙基亚氨基 **鎓** (isostearylethylimidonium ethosulfate);

[0210] b) 铵盐如卤化 (C₁₂₋₃₀ 烷基) 三 (C₁₋₄ 烷基) 铵,例如氯化 N,N,N- 三甲基 -1- 山嵛基铵 (或者山嵛基三甲基氯化铵),

[0211] ➤ 选自两性表面活性剂:

[0212] N- 酰基 - 氨基酸,如 N- 烷基 - 氨基乙酸盐和椰子两亲二乙酸二钠,以及氧化胺如氧化硬脂胺,或者有机硅表面活性剂,如聚二甲基硅氧烷共聚多元醇磷酸盐,例如由 Phoenix Chemical 公司以名称 **Pecosil PS100[®]** 销售的那些。

[0213] 如上所具体指出的,化妆品组合物 (A) 和水性组合物 (B) 除了如上所描述的所需化合物之外还包含如下限定的生理上可接受的介质。

[0214] 生理上可接受的介质

[0215] 如上所具体指出的,形成根据本发明的组合物 (A) 或 (B) 的生理上可接受的介质

可包含脂肪相。后者可包含至少一种油和 / 或至少一种蜡。

[0216] 术语“油”被理解为是指在环境温度 (25℃) 下且在大气压 (760mmHg, 也就是 105Pa) 下为液体的脂肪物质。所述油可以是挥发性或不挥发性的。

[0217] 在本发明的含义中, 术语“挥发性油”被理解为是指能够在与皮肤或角蛋白纤维接触时在环境温度下在大气压下在小于一小时内蒸发的油。本发明的挥发性油是挥发性化妆品油, 其在环境温度下为液体并且其具有在环境温度和大气压下的非零蒸气压, 尤其是 0.13Pa-40000Pa (10⁻³-300mmHg), 尤其是 1.3Pa-13000Pa (0.01-100mmHg), 更特别地是 1.3Pa-1300Pa (0.01-10mmHg)。

[0218] 术语“不挥发性油”被理解为是指在环境温度下在大气压下在皮肤或角蛋白纤维上保持至少几个小时并且尤其具有小于 10⁻³mmHg (0.13Pa) 的蒸气压的油。

[0219] 所述油可选自任何生理上可接受的油并且尤其是化妆品可接受的油, 尤其是矿物、动物、植物或者合成的油; 特别是挥发性或不挥发性烃和 / 或有机硅和 / 或氟化油及其混合物。更具体地, 术语“烃油”被理解为是指主要包含氢和碳原子和任选的一个或多个选自羟基、酯、酯和羧基官能团的官能团的油。通常, 所述油具有 0.5-100 000mPa. s, 优选 50-50 000mPa. s, 再优选 100-300 000mPa. s 的粘度。

[0220] 作为可以在本发明中使用的挥发性油的示例, 可以提及:

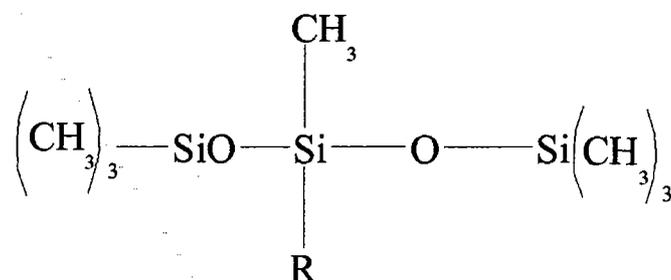
[0221] - 挥发性烃油, 选自具有 8-16 个碳原子的烃油, 尤其是支化 C₈-C₁₆ 烷烃如石油来源的 C₈-C₁₆ 异链烷烃 (也被称作异链烷烃), 如异十二烷 (也被称作 2,2,4,4,6-五甲基庚烷), 异癸烷, 异十六烷, 以及例如以 **Isopar[®]** 或 **Permethyl[®]** 商标销售的油, 支化的 C₈-C₁₆ 酯异己基新戊酸酯, 及其混合物。也可以使用其它挥发性烃油如石油馏出物, 特别是由 Shell 公司以名称 Shell Solt 销售的那些;

[0222] - 挥发性有机硅, 例如挥发性线性或环状硅油, 特别是粘度 ≤ 8 厘沱 (8x10⁻⁶m²/s) 并且尤其具有 2-7 个硅原子的那些, 这些有机硅任选地包含具有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基。作为可在本发明中使用的挥发性硅油, 尤其可以提及八甲基环四硅氧烷, 十甲基环五硅氧烷, 十二甲基环六硅氧烷, 七甲基己基三硅氧烷, 七甲基辛基三硅氧烷, 六甲基二硅氧烷, 八甲基三硅氧烷, 十甲基四硅氧烷或者十二甲基五硅氧烷;

[0223] 以及它们的混合物。

[0224] 还可以提及下述通式 (I) 的挥发性线性烷基三硅氧烷油:

[0225]



[0226] 其中 R 表示包含 2-4 个碳原子的烷基基团, 并且其中一个或多个氢原子可以被氟或氯原子取代。

[0227] 在通式 (I) 的油中, 可以提及:

[0228] -3- 丁基 1,1,1,3,5,5,5- 七甲基三硅氧烷,

[0229] -3- 丙基 1,1,1,3,5,5,5- 七甲基三硅氧烷, 和

[0230] -3- 乙基 1,1,1,3,5,5,5- 七甲基三硅氧烷, 对应于式 (I) 的油, 其中 R 分别是丁基、丙基或乙基。

[0231] 作为可在本发明中使用的不挥发性油, 可以提及:

[0232] - 动物来源的烃油, 如全氢角鲨烯;

[0233] - 植物烃油, 例如 4-24 个碳原子的脂肪酸的液体甘油三酯, 如庚酸或辛酸甘油三酯, 或者麦芽, 橄榄, 甜杏仁, 棕榈, 油菜籽, 棉花子, 紫花苜蓿, 罌粟子, 南瓜籽, 黄瓜, 黑醋栗籽, 月见草, 小米, 大麦, 奎奴亚藜, 黑麦, 红花, 桐实, 西番莲, 麝香玫瑰, 葵花, 玉米, 大豆, 葡萄籽, 芝麻, 榛实, 杏子, 澳洲坚果, 蓖麻或鳄梨的油, 辛酸 / 癸酸的甘油三酯如由 Stéarineries Dubois 公司销售的那些或者由 Dynamit Nobel 公司以名称 **Miglyol® 810**, 812 和 818 销售的那些, 加州希蒙得木油或者牛油树脂;

[0234] - 矿物或合成来源的线性或支化烃, 例如液体石蜡以及它们的衍生物, 液体矿脂, 聚癸烯, 聚丁烯, 氢化聚异丁烯, 如 **Parleam®** 或者角鲨烷;

[0235] - 合成醚, 具有 10-40 个碳原子;

[0236] - 合成酯, 尤其是脂肪酸的合成酯, 如式 R_1COOR_2 的油, 其中 R_1 表示包含 1-40 个碳原子的线性或支化更高级脂肪酸的残基并且 R_2 表示烃链, 尤其是支化烃链, 包含 1-40 个碳原子, 条件是 $R_1+R_2 \geq 10$, 例如 Purcellin 油 (辛酸鲸蜡硬脂基酯), 异壬酸异壬基酯, 肉豆蔻酸异丙酯, 棕榈酸异丙酯, C_{12} - C_{15} 烷基苯甲酸酯, 月桂酸己酯, 己二酸二异丙酯, 棕榈酸 2- 乙基己酯, 硬脂酸 2- 辛基十二烷基酯, 芥酸 2- 辛基十二烷基酯, 异硬脂酸异硬脂基酯或者偏苯三酸十三烷基酯; 醇或多元醇的辛酸酯、癸酸酯或蓖麻酸酯, 例如丙二醇二辛酸酯; 羟基酯如乳酸异硬脂基酯, 羟基硬脂酸辛酯, 羟基硬脂酸辛基十二烷基酯, 苹果酸二异硬脂基酯, 柠檬酸三异鲸蜡基酯, 或者脂肪醇的庚酸酯、辛酸酯, 癸酸酯; 多元醇酯如二辛酸丙二醇酯, 新戊基二醇二庚酸酯或者二甘醇二异壬酸酯; 以及季戊四醇的酯, 如季戊四醇四异硬脂酸酯;

[0237] - 在环境温度下为液体的具有 12-26 个碳原子的支化和 / 或不饱和碳链的脂肪醇, 例如, 辛基十二醇, 异硬脂醇, 2- 丁基辛醇, 2- 己基癸醇, 2- 十一烷基十五醇或者油醇;

[0238] - 高级脂肪酸, 例如油酸, 亚油酸或者亚麻酸;

[0239] - 碳酸酯;

[0240] - 乙酸酯;

[0241] - 柠檬酸酯;

[0242] - 氟化油, 其任选地在一定程度上包含烃和 / 或有机硅部分, 例如氟硅油, 氟化聚醚或者氟化有机硅, 如文献 EP-A-847752 中描述的那些;

[0243] - 硅油, 例如线性或环状不挥发性聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 聚二甲基硅氧烷, 其包含悬挂的或者在有机硅链末端的烷基、烷氧基或苯基基团, 所述基团具有 2-24 个碳原子; 苯基化的有机硅, 例如苯基聚三甲基硅氧烷, 苯基聚二甲基硅氧烷, 苯基 (三甲基甲硅烷氧基) 二苯基硅氧烷, 二苯基聚二甲基硅氧烷, 二苯基 (甲基二苯基) 三硅氧烷或者 (2- 苯基乙基) 三甲基甲硅烷氧基硅酸盐, 以及

[0244] - 它们的混合物。

[0245] 因而,组合物(A)或(B),更特别地组合物(A),可包含的挥发性或不挥发性油的量为0.1% -80%重量,相对于组合物的总重量计,优选0.5% -70%重量,优选1% -50%重量,更优选5% -30%重量。

[0246] 因而,组合物(A)和/或组合物(B),更特别地组合物(A)还可包含至少一种蜡。

[0247] 在本发明的上下文中考虑的蜡通常是在环境温度(25°C)下为固体的亲脂性化合物,其是可变形的或不可变形的,具有可逆的固体/液体状态变化,具有大于或等于30°C的熔点,并且可以高达200°C,尤其是高达120°C。

[0248] 通过使蜡达到液态(融化),则可使其与油混溶,并且形成显微均匀的混合物,但是在使混合物的温度返回到环境温度时,则获得在混合物的油中的蜡的再结晶。

[0249] 特别地,适合于本发明的蜡可以具有大于或等于45°C,特别大于或等于55°C的熔点。

[0250] 在本发明的含义中,熔点对应于如在ISO 11357-3标准1999中描述的热分析(简称为DSC)中观察到的最吸热峰值温度。蜡的熔点可以借助于差示扫描量热法(DSC)测量,例如由TA Instruments公司以名称“MDSC 2920”销售的量热计。

[0251] 测量操作程序如下所示:

[0252] 使置于坩锅中的5mg样品进行从-20°C到100°C,加热速率为10°C/分钟的第一升温,然后在10°C/分钟的冷却速率下从100°C冷却到-20°C,最后以5°C/分钟的加热速率进行从-20°C到100°C的第二升温。在第二升温的过程中,随温度的变化测量由空坩锅和由容纳蜡的坩锅所吸收的功率差的变化。化合物的熔点是与表示随温度变化吸收的功率差变化的曲线的峰顶点相对应的温度值。

[0253] 可在本发明的组合物中使用的蜡选自动物、植物、矿物或合成来源的在环境温度下为固体的蜡,以及它们的混合物。

[0254] 可在本发明的组合物中使用的蜡通常具有0.01MPa-15MPa,特别地大于0.05MPa,尤其大于0.1MPa的硬度。

[0255] 利用Rheo公司以名称TA-XT2销售的质构分析仪(texture analyzer),其配备有直径2mm的不锈钢圆筒,并且以0.1mm/s的测量速度移动,并且刺入到蜡中,刺入深度为0.3mm,通过在20°C下测量的压制力的测量结果来确定硬度。

[0256] 测量操作程序如下所示:

[0257] 将所述蜡在等于蜡的熔点+10°C的温度下融化。将熔化的蜡倒入直径25mm且深度为20mm的容器中。所述蜡在环境温度(25°C)下再结晶24小时,以使得蜡的表面是平的和平滑的,然后在进行硬度或黏性(tack)的测量之前在20°C下存储至少1小时。

[0258] 质构分析仪的转子以0.1mm/s的速度移动,然后刺入到蜡中,刺入深度为0.3mm。当转子已经刺入蜡中0.3mm的深度时,所述转子保持固定1秒(对应于松弛时间),然后以0.5mm/s的速度退出。

[0259] 硬度值是所测量的最大压制力除以接触蜡的质构分析仪圆筒的表面积。

[0260] 作为适合于本发明的蜡的示例,可以尤其提及烃蜡如蜂蜡,羊毛脂蜡,中国虫蜡,糠蜡,米蜡,巴西棕榈蜡,小烛树蜡,小冠椰子蜡,细茎针草蜡,浆果蜡,虫漆蜡,日本蜡,漆树蜡,褐煤蜡,橙蜡和柠檬蜡,微晶蜡,石蜡和地蜡,聚乙烯蜡,通过费托合成获得的蜡以及蜡状共聚物及其酯。

[0261] 还可以提及通过催化氢化具有线性或支化 C_8-C_{32} 脂肪链的动物或植物油获得的蜡。在这些当中,尤其可以提及异构化的加州希蒙得木油如反式异构化的部分氢化的加州希蒙得木油,由 Desert Whale 以商标 **Iso-Jojoba-50®** 生产和销售,氢化葵花油,氢化蓖麻油,氢化椰子油,氢化羊毛脂油和二(1,1,1-三羟甲基丙烷)四硬脂酸酯,由 Heterene 公司以名称 **Hest 2T-4S®** 生产和销售。

[0262] 还可以提及有机硅蜡和氟化蜡。

[0263] 还可以使用通过氢化以鲸蜡醇酯化的蓖麻油而获得的蜡,其由 Sophim 公司以名称 **Phytowax Castor 16L64®** 和 **22L73®** 销售。这些蜡被描述于申请 FR-A-2792190 中。

[0264] 根据一种实施方式,组合物 (A) 可包含至少一种被称作“黏性 (tacky) 蜡”的蜡,也就是说具有大于或等于 0.1N.s 的黏性以及小于或等于 3.5MPa 的硬度。所使用的黏性蜡尤其可具有范围为 0.1N.s-10N.s,尤其是 0.1N.s-5N.s,优选 0.2N.s-5N.s,更好地 0.3N.s-2N.s 的黏性。

[0265] 根据以上针对硬度指出的操作程序,在 20°C 下,通过测量随时间变化的力(压制力)的变化来确定蜡的黏性。

[0266] 在 1s 的松弛时间过程中,所述力(压制力)极大地降低,直到其变为零,然后在转子退出的过程中,力(牵拉力)变为负并且然后再次向着 0 值增加。所述黏性对应于与负力值对应的曲线部分的随时间变化的力的曲线的积分。黏性值以 N.s 表示。

[0267] 可被使用的黏性蜡通常具有小于或等于 3.5MPa,特别地为 0.01MPa-3.5MPa,特别地 0.05MPa-3MPa 的硬度。

[0268] 作为黏性蜡,可以使用 $C_{20}-C_{40}$ 烷基(羟基硬脂基氧基)硬脂酸酯(该烷基基团包含 20-40 个碳原子),其单独使用或者作为混合物使用。这种蜡尤其由 Koster Keunen 公司以名称 **“Kester Wax K 82 P®”**、“羟基聚酯”和 **K 82 P®**”和 **“Kester Wax K 80 P®”** 销售。

[0269] 在本发明中,还可以使用以小颗粒的形式提供的蜡,所述小颗粒具有以体积平均“有效”直径 $D[4,3]$ 表示的尺寸,大约为 0.5-30 微米,尤其是 1-20 微米,更特别地是 5-10 微米,这在随后被称作“微蜡”。

[0270] 这些颗粒的尺寸可通过各种技术测量,尤其可以提及(动态和静态)光散射技术,Coulter 计数技术,基于沉积速率(通过 Stokes 定律与尺寸相关联)和显微镜方法的测量。这些技术使得能够测量颗粒直径,并且对于它们中的一些来说,可以测量颗粒尺寸分布。

[0271] 优选地,这些颗粒的尺寸和尺寸分布借助于 Malvern 的 MasterSizer 2000 型商业颗粒尺寸分析器通过静态光散射来测量。数据根据 Mie 散射理论来处理。更精确地用于各向同性颗粒的这种理论使得能够在非球形颗粒的情况下确定“有效”颗粒直径。这种理论尤其描述于著作 Van de Hulst, H.C 的“Light Scattering by Small Particles(通过小颗粒的光散射)”,第 9 和 10 章,Wiley,纽约,1957 年。

[0272] 组合物 (A) 和 / 或 (B) 以如下方式定义的其体积平均“有效”直径 $D[4,3]$ 表征:

$$[0273] \quad D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i}{\sum_i V_i}$$

[0274] 其中 V_i 表示具有有效直径 d_i 的这些颗粒的体积。这个参数尤其描述于用于颗粒尺寸分析器的技术文献中。

[0275] 所述测量在 25°C 下, 针对颗粒的稀分散体来进行, 所述分散体通过如下方式由组合物获得: 1) 用水稀释 100 倍, 2) 将溶液均化, 3) 使溶液静置 18 小时, 4) 回收灰白色的均匀上清液。

[0276] “有效”直径通过对水采用 1.33 的折射指数并且对颗粒采用 1.42 的平均折射指数而获得。

[0277] 作为可在本发明组合物 (A) 和 / 或 (B) 中使用的微蜡, 尤其可以提及巴西棕榈微蜡, 如 Micro Powders 公司以名称 **MicroCare 350®** 销售的那些, 合成蜡的微蜡, 如由 Micro Powders 公司以名称 **MicroEase 114S®** 销售的那些, 由巴西棕榈蜡和聚乙烯蜡的混合物构成的微蜡, 如由 Micro Powders 公司以 **Micro Care 300®** 和 **310®** 销售的那些, 由巴西棕榈蜡和合成蜡的混合物构成的微蜡, 如由 Micro Powders 公司以名称 **Micro Care 325®** 销售的那些, 聚乙烯微蜡, 如由 Micro Powders 公司以名称 **Micropoly 200®, 220®, 220L®** 和 **250S®** 销售的那些, 聚四氟乙烯微蜡, 如由 Micro Powders 公司以名称 **Microslip 519®** 和 **519 L®** 销售的那些。

[0278] 根据本发明的组合物 (A) 和 / 或 (B) 可包含蜡含量为 0.1-40% 重量, 相对于组合物的总重量计, 特别是其可包含 0.5-30%。

[0279] 结构化 (structuring) 剂

[0280] 组合物 (A) 和 / 或 (B) 可包含结构化剂。

[0281] 根据本发明, 结构化剂是指下述这样的化合物, 该化合物在使用其的脂肪相中能够建立物理相互作用, 在必要时与交联剂接触 (当该结构化剂未交联时)。其具有产生结构化性能例如胶凝性能的能力, 并且因而导致具有半固体或固体外观的组织 (textures)。

[0282] 这些结构化剂还可被描述为“无水胶凝剂”, 其使油结构化并且当凝胶依靠其自身而结构化时导致形成固体或半固体。

[0283] 优选地, 通过物理相互作用使油相结构化的试剂选自下面的聚合物: 聚酰胺, 有机硅聚酰胺, 糖或多糖单或多烷基酯, N-酰基化氨基酸酰胺衍生物, 或者包含烯烃或苯乙烯嵌段的共聚物, 这些共聚物可以是二嵌段, 三嵌段或多嵌段或者自由基嵌段聚合物, 该自由基嵌段聚合物还被称作星形共聚物, 或者梳形聚合物。

[0284] 结构化剂还可以是通过加热到高于它们的熔点 M_p 可溶于或可分散于油或油性相中的聚合物。这些聚合物尤其是嵌段共聚物, 所述嵌段共聚物由至少两种不同化学性质的嵌段组成, 其中之一是可结晶的。关于适合于实施本发明的在骨架中带有至少一种可结晶嵌段的聚合物, 可以提及:

[0285] 1. 在文献 US A 5 156 911 中限定的聚合物;

[0286] 2. 具有可结晶链的烯烃或环烯烃的嵌段共聚物, 例如由如下物质的嵌段聚合而获

得的那些：

[0287] - 环丁烯, 环己烯, 环辛烯, 降冰片烯 (也即双环 [2.2.1] 庚-2-烯), 5-甲基降冰片烯, 5-乙基降冰片烯, 5,6-二甲基降冰片烯, 5,5,6-三甲基降冰片烯, 5-亚乙基降冰片烯, 5-苯基降冰片烯, 5-苄基降冰片烯, 5-乙基降冰片烯, 1,4,5,8-二桥亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8a-八氢化萘, 二环戊二烯及它们的混合物；

[0288] - 与乙烯, 丙烯, 1-丁烯, 3-甲基-1-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 1-二十烯或它们的混合物。这些嵌段共聚物尤其可以是乙烯 / 降冰片烯嵌段共聚物和乙烯 / 丙烯 / 亚乙基降冰片烯) 嵌段三元共聚物。

[0289] 还可以使用由至少两种 C_2-C_{16} 并且更好地 C_2-C_{12} α -烯烃的嵌段共聚而获得的那些, 如上面提到的那些, 并且尤其是乙烯和 1-辛烯的嵌段二元共聚物。

[0290] 该共聚物具有至少一种可结晶嵌段, 该共聚物的其余部分是无定形的 (在环境温度下)。这些共聚物另外可具有不同化学性质的两种可结晶嵌段。优选的共聚物是在环境温度下同时具有可结晶嵌段和无定形嵌段 (其均为疏水性和亲脂性) 的那些, 这些嵌段逐嵌段 (blockwise) 分布; 例如可以提及具有下述可结晶嵌段之一和下述无定形嵌段之一的聚合物：

[0291] - 由于性质可结晶的嵌段 : a) 聚酯, 例如聚 (对苯二甲酸亚烷基酯), b) 聚烯烃, 例如聚乙烯或聚丙烯, 和

[0292] - 无定形和亲脂性嵌段, 如无定形聚烯烃或共聚 (烯烃), 例如聚异丁烯, 氢化聚丁二烯或者氢化聚异戊二烯。

[0293] 作为这种具有可结晶嵌段并具有无定形嵌段的共聚物的实例, 可以提及：

[0294] a) 聚 (δ -己内酯)-b-聚 (丁二烯) 嵌段共聚物, 优选使用氢化的, 例如在 S. Nojima 的文章 “Melting behavior of poly (δ -caprolactone)-block-polybutadiene copolymers (聚 (δ -己内酯)-嵌段-聚丁二烯共聚物的熔化性能)” 中描述的那些, *Macromolecules*, 32, 3727-3734 (1999),

[0295] b) 嵌段或多嵌段氢化聚 (对苯二甲酸亚丁基酯)-b-聚 (异戊二烯) 嵌段共聚物, 在 B. Boutevin 等的文章 “Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT (PP/PBT 的形态和机械性能的研究)” 中被引述, *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995),

[0296] c) 聚 (乙烯)-b-共聚 (乙烯 / 丙烯) 嵌段共聚物, 在 P. Rangarajan 等的文章 “Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene) (乙烯-(乙烯-alt-丙烯) 的半结晶嵌段共聚物的形态)”, *Macromolecules*, 26, 4640-4645 (1993), 以及在 P. Richter 等的文章 “Polymer aggregates with crystalline cores: the system poly(ethylene)-poly(ethylenepropylene) (具有结晶核的聚合物聚结体: 体系聚 (乙烯)-聚 (乙烯丙烯))”, *Macromolecules*, 30, 1053-1068 (1997) 中被引述, 以及

[0297] d) 聚 (乙烯)-b-聚 (乙基乙烯) 嵌段共聚物, 在 I. W. Hamley 的一般文章 “Crystallization in block copolymers (嵌段共聚物中的结晶)” 中被引述, *Advances in Polymer Science*, vol. 148, 113-137 (1999)。

[0298] 可在本发明的上下文中使用的半结晶聚合物可以是不交联的或者部分交联的, 只要交联的程度不阻碍通过加热到高于它们的熔点的在液体油性相中的分散或离解。因而可

涉及通过在聚合过程中的与多官能单体的反应的化学交联。也可涉及物理交联,其因而可归因于由聚合物携带的基团之间的偶极或氢类型键的建立,例如羧酸酯离聚物之间的偶极相互作用,这些相互作用是少量的并且由聚合物的骨架携带,或者可归因于由聚合物携带的无定形嵌段和可结晶嵌段之间的相分离。

[0299] 优选地,适合于本发明的半结晶聚合物是非交联的。

[0300] 作为可在本发明的组合物中使用的半结晶聚合物的具体实例,可以提及在“**Intelimer[®] Polymers**”手册中描述的来自 Landec 的**Intelimer[®]**产品。这些聚合物在环境温度(25°C)下为它们的固体形式。它们带有可结晶侧链并具有在前述式 X 中限定的单体。尤其可以提及“**Landec IP22[®]**”,其具有 56°C 的熔点 M. p.,其是在环境温度下为粘性的产品,不渗透的且非黏性的。

[0301] 还可以使用在文献 US-A-5 156 911 的实施例 3、4、5、7 和 9 中描述的半结晶聚合物,其由丙烯酸与(甲基)丙烯酸 C₅-C₁₆ 烷基酯的共聚而产生,例如由以下物质的共聚而产生的那些:

[0302] - 丙烯酸、丙烯酸十六烷基酯和丙烯酸异癸基酯,以 1/16/3 的比率,

[0303] - 丙烯酸和丙烯酸十五烷基酯,以 1/19 的比率,

[0304] - 丙烯酸、丙烯酸十六烷基酯和丙烯酸乙基酯,以 2.5/76.5/20 的比率,

[0305] - 丙烯酸、丙烯酸十六烷基酯和丙烯酸甲酯,以 5/85/10 的比率,以及

[0306] - 丙烯酸和甲基丙烯酸十八烷基酯,以 2.5/97.5 的比率。

[0307] 还可以使用由 National Starch 销售的聚合物“Structure 0”,例如在文献 US-A-5736125 中描述的那些,具有 44°C 的 M. p.,以及具有包含氟化基团的可结晶侧链的半结晶聚合物,例如在文献 WO-A-01/19333 的实施例 1、4、6、7 和 8 中所描述的。

[0308] 还可以使用通过共聚丙烯酸硬脂基酯和丙烯酸或 NVP 或者通过共聚丙烯酸山萘酯和丙烯酸或 NVP 获得的半结晶聚合物,例如在文献 US-A-5519063 或 EP-A-0550745 中描述的。

[0309] 根据一种特定的可选实施方式,适合于本发明实施的半结晶聚合物尤其是丙烯酸烷基酯,其中可以提及 Landec 共聚物:

[0310] - **Doresco IPA 13-1[®]**:聚(丙烯酸硬脂基酯),M. p. 为 49°C 且 MW 为 145000;

[0311] - **Doresco IPA 13-3[®]**:聚(丙烯酸酯/甲基丙烯酸),M. p. 为 65°C 且 MW 为 114000;

[0312] - **Doresco IPA 13-4[®]**:聚(丙烯酸酯/乙烯基吡咯烷酮),M. p. 为 44°C 且 MW 为 387000;

[0313] - **Doresco IPA 13-5[®]**:聚(丙烯酸酯/甲基丙烯酸羟乙酯),M. p. 为 47°C 且 MW 为 397600;以及

[0314] - **Doresco IPA 13-6[®]**:聚(丙烯酸山萘酯),M. p. 为 66°C。

[0315] 组合物 (A) 和 / 或 (B) 还可包含其它结构化试剂,选自增稠剂和胶凝剂,选自在化妆品中通常使用的亲脂性胶凝剂。

[0316] 作为在化妆品中通常使用的亲脂性胶凝剂,可以提及例如无机亲脂性胶凝剂例如

粘土或二氧化硅,或者聚合物有机亲脂性胶凝剂如有机聚硅氧烷弹性体,其是部分或者完全交联的,聚苯乙烯/共聚(乙烯/丙烯)类型的嵌段共聚物,聚酰胺以及它们的共混物。

[0317] 关于组合物(A)和/或(B)的水性相,它可以通过增稠剂增稠。在根据本发明可使用的用于水性相的增稠剂中,可以提及纤维素增稠剂,粘土,多糖,丙烯酸类聚合物,缔合聚合物以及它们的混合物。

[0318] 作为亲水性增稠剂,尤其可以提及由 SEPPIC 销售的 **Sepigel[®]** 或者 **Simulgel[®]** 类型的 AMPS/ 丙烯酰胺共聚物。

[0319] 在根据本发明的组合物(A)和/或(B)中,用于水性相的增稠剂的含量可以是 0.1% -15% 重量,相对于组合物的总重量,优选 1% -10% 重量,更好地为 1% -5% 重量。

[0320] 着色材料

[0321] 根据本发明的组合物(A)和/或组合物(B),更特别地组合物(A),还可包含至少一种着色材料,例如粉末状着色材料,脂溶性染料或水溶性染料。这种着色材料可以以 0.1% -20% 重量的含量存在,相对于组合物总重量计,优选 1% -15% 重量。

[0322] 优选地,水性组合物(B)是透明或半透明的。

[0323] 粉末状着色材料可选自颜料和珠光剂。

[0324] 珠光剂可选自白色珠光颜料,例如以氯化铋或二氧化钛覆盖的云母,有色的珠光颜料,例如具有铁氧化物的钛氧化物涂覆的云母,尤其具有铁蓝(ferric blue)的钛氧化物涂覆的云母或者具有上述类型的有机颜料的铬氧化物或钛氧化物涂覆的云母,以及基于氯化铋的珠光颜料。

[0325] 所述颜料可以是白色或者有色的,无机和/或有机的以及涂覆或未涂覆的。在无机颜料中,可以提及任选在表面进行处理的二氧化钛,锆、锌或铈的氧化物,以及铁或铬的氧化物,锰紫,群青蓝,铬水合物和铁蓝。在有机颜料中,可以提及炭黑,D&C 类型的颜料,以及色淀,其基于胭脂虫红,是钡、锶、钙或铝的。

[0326] 脂溶性染料例如是苏丹红,D&C 红 17,D&C 绿 6,β-胡萝卜素,大豆油,苏丹褐,D&C 黄 11,D&C 紫 2,D&C 橙 5,喹啉黄或者胭脂树红。水溶性染料例如是甜菜根汁或亚甲蓝。

[0327] 填料

[0328] 根据本发明的组合物(A)和/或组合物(B),更特别地组合物(A),可包含至少一种填料。

[0329] 填料可选自本领域技术人员公知并且常用于化妆品组合物中的那些。填料可以是无机或有机的,片状或球形的。可以提及滑石,云母,二氧化硅,高岭土,聚酰胺粉末如 **Nylon[®]** (来自 Atofina 的 **Orgasol[®]**),聚-β-丙胺酸和聚乙烯,四氟乙烯聚合物的粉末,如 **Teflon[®]**,月桂酰赖氨酸,淀粉,氮化硼,膨胀的聚合物中空微球,如聚(偏二氯乙烯)/丙烯腈的那些,如 **Expancel[®]** (Nobel Industrie),丙烯酸类粉末如 **Polytrap[®]** (Dow Corning),聚甲基丙烯酸甲酯颗粒和有机硅树脂的微珠(例如来自 Toshiba 的 **Tospearls[®]**),沉淀碳酸钙,碳酸镁,碱式碳酸镁,羟磷灰石,中空二氧化硅微球(**Silica Beads[®]**,来自 Mapreecos),玻璃或陶瓷微胶囊,由具有 8-22 个碳原子,优选 12-18 个碳原子的有机羧酸得到的金属皂,例如硬脂酸锌、硬脂酸镁,硬脂酸锂,月桂酸锌或

肉豆蔻酸镁。

[0330] 所述填料可占包含其的组合物总重量的 0.1-25% 重量,更好地 1-20% 重量。

[0331] 其它添加剂

[0332] 根据本发明的组合物 (A) 和 / 或 (B) 可另外包含常规用在化妆品中的任何添加剂,例如抗氧化剂,防腐剂,香料,中和剂,增塑剂,化妆品活性成分如润肤剂,保湿剂,维生素或遮光剂,以及它们的混合物。这些添加剂可以在组合物中以组合物总重量的 0.01-30% 的含量存在。

[0333] 当然本领域技术人员将会小心地选择任选的一种或多种额外添加剂和 / 或它们的用量,以使得所述化妆品组合物 (A) 和水性组合物 (B) 的有利性能不会或者基本上不会受到所预期添加的损害。

[0334] 根据一种优选的可选实施方式,这些添加剂的引入在组合物 (A) 中是有利的。

[0335] 化妆盒

[0336] 如上所指出的,根据本发明的化妆盒包含 (i) 至少一种化妆品组合物 (A) 和 (ii) 水或者更特别地是水性组合物 (B)。它还可有利地包含一种或多种用于将所述组合物施用到要化妆的表面的装置 (means)。

[0337] 在本发明的化妆盒中包含的化妆品组合物 (A) 和水或者化妆品组合物 (A) 和水性组合物 (B) 尤其可使用刷子或梳子施用到睫毛。

[0338] 对化妆的增厚效果还可通过非常特别地选择用于施用化妆品组合物 (A) 或化妆品组合物 (A) 和水性组合物 (B) 的装置得到加强,所述装置尤其可以是化妆刷。

[0339] 正如所发生的,在化妆睫毛的情况下,特别有利地是用化妆刷施加所述组合物中的至少一种,所述化妆刷如在专利 FR 2 701 198、FR 2 605 505、EP 792 603 和 EP 663 161 中所述。

[0340] 根据一种特定的实施方式,根据本发明的化妆盒包含至少两个分开的包装,一个包含如上限定的化妆品组合物 (A),而另一个包含水或同样如上限定的水性组合物 (B)。

[0341] 当化妆盒为在同一包装中的形式时,它可以以界定出至少一个包含两种组合物 (A) 或 (B) 之一的隔室或储器的容器的形式提供,所述隔室由闭合元件闭合,并且包含另一组合物的至少一个隔室或储器也用闭合元件来闭合。

[0342] 在这种实施方式中,所述盒优选与至少一种施用装置或施用器结合 (尤其是包含由绞合线保持的毛发排列的刷子的形式) 使用。这种绞合刷子尤其描述于专利 US 4 887 622 中。它还可以是包含多个施用元件的梳子的形式,其尤其通过模塑获得。这种梳子例如描述于专利 FR 2 796 529 中。施用器可一体性地连接到容器,例如在专利 FR 2 761 959 中所描述的。有利地,施用器一体性地连接到棒,所述棒本身一体性地连接到闭合元件。

[0343] 闭合元件可通过螺纹联结到容器。可选地,闭合元件和容器之间的联结不通过螺纹连接来进行,尤其是通过卡口机理,通过扳扣 (snapping) 或通过夹紧来进行。术语“扳扣”被理解为尤其是指以下这样的任何体系,所述体系涉及尤其是闭合元件的一部分由于弹性变形而跨越 (crossing) 材料条或带,然后在所述条或带被跨越之后通过弹性将所述部分返回到未受应力的部分。

[0344] 有利地包含两个隔室或储器的容器可以至少部分地由热塑性材料制成。作为热塑性材料的实例,可以提及聚丙烯或聚乙烯。

[0345] 可选地,该容器由非热塑性材料尤其是玻璃或金属(或合金)制成。

[0346] 所述容器优选配备有定位于该容器的至少一个开口附近的排出装置(drainer)。这种排出装置使得能够擦拭可与其一体性连接的施用器和任选的棒。这种排出装置例如描述于专利 FR 2 792 618 中。

[0347] 上述的专利或者专利申请的内容通过引用而被引入到本专利申请中。

[0348] 根据一种特别优选的实施方式,化妆盒包含两个储器,一个专用于组合物(A),而另一个专用于组合物(B),所述储器中的每一个均配有化妆刷,特别是如上所述的睫毛膏刷类型的化妆刷。

[0349] 下面的实施例和图是以示例性方式给出的,其并不意味着限制本发明。

[0350] 实施例 1:睫毛膏组合物(A)

[0351]

成分	% 重量
苯乙烯/丙烯酸酯/甲基丙烯酸铵共聚物,作为包含 40%活性物质的水性分散体(来自 Interpolymer 的 Syntran [®] 5760)	60
具有聚山梨醇酯 80 的在异十六烷中的丙烯酰胺/Na AMPS 共聚物,(来自 SEPPIC 的 Simulgel 600 [®])	4.5
丙二醇	8
黑色铁氧化物	7
防腐剂	q.s.
水	q.s.至 100

[0352] 这种组合物(A)的效力在假睫毛试样上进行测试,以根据下面的操作程序获得根据本发明的这些假睫毛的人工延长。

[0353] 编号为 1、5、6、7、9 和 10 的假睫毛的试样用边缘(fringe)长度为 19mm 的黑色高加索人直毛发制备。这些假睫毛的边缘安装在表示眼睑的两个 30mmx30mm 板之间。

[0354] 如上制备的试样的假睫毛根据下面的过程测试:

[0355] - 阶段 1:具有如上限定的具有水性连续相的组合物的睫毛膏刷在假睫毛上经过 30 次,

[0356] - 阶段 2:干燥如此沉积在假睫毛上的睫毛膏,

[0357] - 阶段 3:浸渍有水的睫毛膏刷在上述化妆的假睫毛上经过 20 次,

[0358] - 阶段 4:对于试样 5、6、7、9 和 10,使用同时夹紧所有包覆层的镊子使组合物(A)的润湿的包覆层移位,镊子的钳口相对于假睫毛垂直定位,并且在与假睫毛平行的假睫毛的前端的方向上牵拉包覆层。

[0359] 对于试样 1,并不将这个移位阶段 4 应用于假睫毛的包覆层。在这种情况下,从前面的润湿阶段(阶段 3)直接前进到下面的干燥阶段(阶段 5)。

[0360] - 阶段 5:随后干燥包覆层,其变为一体性地连接到与其相联的假睫毛上。

[0361] 在阶段 5 结束时,试样 1、5、6、7、9 和 10 进行照相(参见图 2)。

[0362] 结果:

[0363] 在上述过程结束时,针对每个试样 1、5、6、7、9 和 10 测量假睫毛的平均长度,并且使用试样 1 的假睫毛的长度作为参照物计算睫毛膏包覆层的移位所产生的延长。结果汇总

于下表 1 中。

[0364] 表 1

[0365]

试样	化妆的假睫毛的测量的平均长度 (cm)	化妆的假睫毛的计算的平均延长 (cm)
1	14	0
5	16	2
6	18	4
7	21	7
9	17	3
10	18	4

[0366] 实施例 2 :睫毛膏组合物 (A)

[0367]

成分	% 重量
脂族聚氨酯, 作为包含 38% 活性物质的水性分散体 (来自 Novéon 的 Avalure UR 450 [®])	60
具有聚山梨醇酯 80 的在异十六烷中的丙烯酰胺/Na AMPS 共聚物(来自 SEPPIC 的 Simulgel 600 [®])	4.5
丙二醇	8
黑色铁氧化物	7
防腐剂	q.s.
水	q.s. 至 100

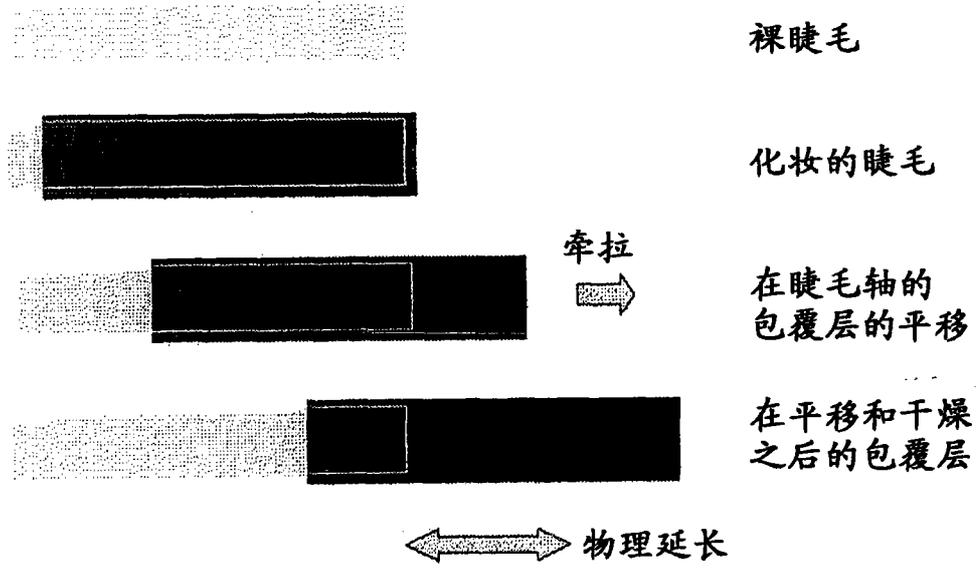


图 1

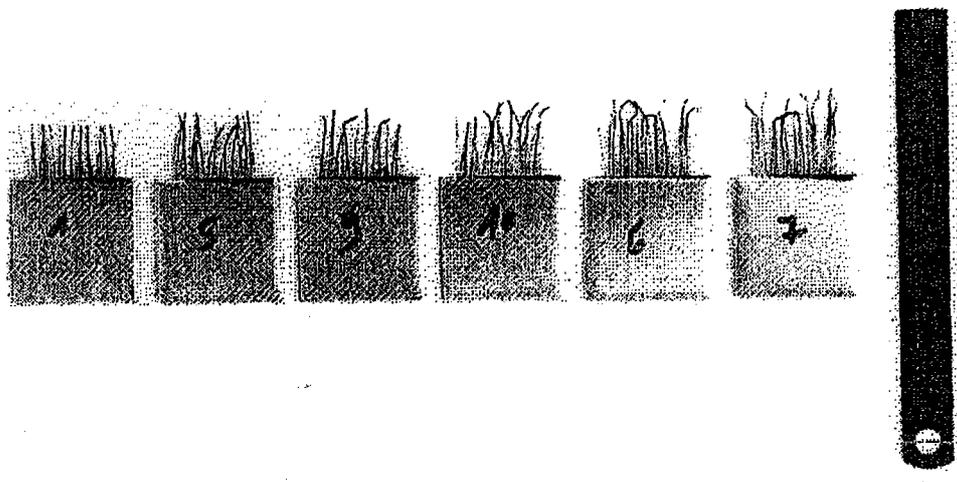


图 2