

[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 200710128890.4

[51] Int. Cl.

A61K 8/90 (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01)
A61Q 1/04 (2006.01)
A61Q 1/08 (2006.01)
A61Q 1/10 (2006.01)
A61Q 1/12 (2006.01)

[43] 公开日 2007年12月19日

[11] 公开号 CN 101088488A

[51] Int. Cl. (续)

A61Q 3/00 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

[22] 申请日 2007.4.30

[21] 申请号 200710128890.4

[30] 优先权

[32] 2006.5.3 [33] US [31] 11/417974

[32] 2006.5.3 [33] US [31] 11/417975

[32] 2006.5.3 [33] US [31] 11/417977

[32] 2006.5.3 [33] US [31] 11/417981

[32] 2006.5.3 [33] US [31] 11/418327

[32] 2006.10.30 [33] US [31] 11/589396

[32] 2006.10.30 [33] US [31] 11/589696

[71] 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 H·S·比 吕绍祥 F·普拉迪尔
R·默卡多 X·布林 P·阿瑙德
P·麦德尔莫特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 周 铁 赵苏林

权利要求书4页 说明书68页

[54] 发明名称

含有嵌段共聚物的化妆组合物和相应的长效
化妆产品系统

[57] 摘要

一种化妆组合物,其含有至少一种具有至少一个硬链段和至少一个柔性链段的嵌段共聚物、至少一种增粘剂组分、至少一种能够溶解所述柔性链段的溶剂以及任选地至少一种着色剂,且其中所述至少一个硬链段具有的 T_g 为约 50°C 或更高,所述至少一个柔性链段具有的 T_g 值为约 20°C 或更低。还涉及该组合物在化妆角蛋白基质的方法中用作外涂层组合物的用途,包括:(a)提供角蛋白基质;(b)将基底涂层组合物施加在角蛋白基质上,该基底涂层组合物含有:(i)至少一种含有聚有机硅氧烷的聚合物,(ii)至少一种硅酮成膜剂;(iii)至少一种挥发性油;和(iv)至少一种着色剂;以及(c)将所述外涂层组合物施加于基底涂层组合物之上。

1、一种化妆组合物，含有：

(a)至少一种具有至少一个硬链段和至少一个柔性链段的嵌段共聚物；

(b)至少一种增粘剂组分；

(c)至少一种能够溶解所述至少一个柔性链段的溶剂；

(d)任选地，至少一种着色剂；和

其中所述至少一个硬链段具有 50°C 或更高的 T_g 值，和其中所述至少一个柔性链段具有 20°C 或更低的 T_g 值。

2、权利要求 1 的组合物，其中(a)是至少一种为 A-B-A 型共聚物的三嵌段热塑性弹性体，其中 A 对应于苯乙烯，且 B 对应于橡胶。

3、权利要求 1 或 2 的组合物，其中(a)是至少一种为 A-B 型共聚物的两嵌段热塑性弹性体，其中 A 对应于苯乙烯，且 B 对应于橡胶。

4、根据任一项前述权利要求的组合物，其中(a)是以下组分的混合物：(i)至少一种为 A-B 型共聚物的两嵌段热塑性弹性体，和(ii)至少一种为 A-B-A 型共聚物的三嵌段热塑性弹性体，其中 A 对应于苯乙烯，且 B 对应于橡胶。

5、根据任一项前述权利要求的组合物，其中基于(a)的重量计，(a)具有的苯乙烯含量小于约 30%重量。

6、根据任一项前述权利要求的组合物，其中基于组合物的重量计，存在于组合物中的(a)的量是大于 0%至约 50%重量，特别是大于 0%至约 10%重量。

7、根据任一项前述权利要求的组合物，其中基于组合物的重量计，存在于组合物中的所述至少一种增粘剂组分的量是大于 0%至约 90%重量，特别是大于 0%至约 30%重量。

8、根据任一项前述权利要求的组合物，其中所述至少一种增粘剂是氢化的苯乙烯/甲基苯乙烯/茛共聚物。

9、根据任一项前述权利要求的组合物，其中增粘剂的溶度参数对应于数 δ ，且嵌段共聚物具有至少一个溶度参数对应于 $\delta \pm 2$ 的链段。

10、根据任一项前述权利要求的组合物，其中能够溶解所述至少一个柔性链段的至少一种溶剂的粘度在室温下是约 1 至约 50 厘泊，特别是约 2 至约 20 厘泊。

11、根据任一项前述权利要求的组合物，其中能够溶解所述至少一个柔性链段的至少一种溶剂具有的溶度参数对应于数 δ' 且嵌段共聚物具有至少一个溶度参数为 $\delta' \pm 2$ 至 $\delta' \pm 0.3$ 的柔性链段。

12、根据任一项前述权利要求的组合物，其中能够溶解所述至少一个柔性链段的至少一种溶剂具有约 150 至约 450 的重均分子量。

13、根据任一项前述权利要求的组合物，其中能够溶解所述至少一个柔性链段的至少一种溶剂进一步含有至少一种具有约 500 至约 2000 的重均分子量并且基于组合物的重量计存在量任选是大于 0% 至约 60% 重量的共溶剂。

14、根据任一项前述权利要求的组合物，其中基于组合物重量计，存在于组合物中的能够溶解所述至少一个柔性链段的至少一种溶剂的量是大于 0% 至约 85% 重量。

15、根据任一项前述权利要求的组合物，其中能够溶解所述至少一个柔性链段的至少一种溶剂选自异二十烷、聚丁烯、氢化聚丁烯、聚异丁烯、氢化聚异丁烯、聚癸烯和氢化聚癸烯。

16、根据任一项前述权利要求的组合物，进一步含有与能够溶解所述柔性链段的所述至少一种溶剂类型相同的至少一种均聚物，该均聚物重均分子量大于约 2,500，并且基于组合物重量计其数量任选地是大于 0% 至约 30% 重量。

17、根据任一项前述权利要求的组合物，其中着色剂以当施加于嘴唇上时有效赋予颜色的量存在。

18、根据任一项前述权利要求的组合物，其中其进一步含有至少一种改性硅酮，基于组合物的重量计，数量任选地是大于 0% 至约 30% 重量。

19、根据前述权利要求的组合物，其中所述至少一种改性的硅酮选自烷基改性的硅酮、酯改性的硅酮、氟硅酮及它们的混合物。

20、根据任一项前述权利要求的组合物，其中其进一步含有至少一种胶凝剂，基于组合物的重量计，数量任选地是 0.1% 至约 20% 重量，特别是 0.1% 至约 10% 重量。

21、根据前述权利要求的组合物，其中所述至少一种胶凝剂是火成二氧化硅、疏水二氧化硅和/或改性的粘土，特别是选自锂蒙脱石、膨润土、季铵盐-18 膨润土、硬脂铵膨润土及它们的混合物。

22、根据任一项前述权利要求的组合物，其中其进一步含有至少一种光亮

增强剂。

23、根据前述权利要求的组合物，其中所述至少一种光亮增强剂是苯基化硅酮，任选地具有小于约 10,000 的数均分子量，特别是小于约 2,000。

24、根据权利要求 22 或 23 的组合物，其中所述至少一种光亮增强剂，基于组合物的重量计，在组合物中存在的量是大于 0%至约 30%重量，特别是大于 0%至约 20%重量。

25、根据权利要求 1 至 24 任一项的化妆组合物，包括：

- (a) 约 1 至约 10%重量的为 A-B-A 型共聚物的三嵌段热塑性弹性体，其中 A 对应于苯乙烯，且 B 对应于橡胶；
- (b) 约 1 至约 40%重量的至少一种衍生自苯乙烯/甲基苯乙烯/茛共聚物的氢化烃树脂；
- (c) 约 1 至约 60%重量的至少一种重均分子量为 150 至 450 的烃溶剂；和
- (d) 任选地，至少一种着色剂；

所有重量都是基于组合物的重量。

26、根据任一项前述权利要求的组合物，其中组合物在 25°C 在 0.01rad/s 频率 ω 下，具有的弹性/储能模量 G' 为约 0.01Pa 至约 500Pa。

27、根据任一项前述权利要求的组合物，其中组合物在 25°C 具有的蠕变粘度($\eta_{\text{蠕变}}$)为约 2Pa.s 至约 150,000Pa.s。

28、用于处理嘴唇的化妆方法，包括将嘴唇与根据前述任一项权利要求的组合物接触。

29、一种化妆角蛋白基质的化妆方法，包括：

- (a) 提供角蛋白基质；
- (b) 将基底涂层组合物施加到角蛋白基质上，该基底涂层组合物含有：
 - (i) 至少一种含有聚有机硅氧烷的聚合物，该聚合物选自
 - (1) 含有至少一种有机硅氧烷单元和至少两个能够形成氢相互作用的其他基团的（共）聚合物，所述至少两个能够形成氢相互作用的其他基团选自酯基团、磺酰胺基团、氨基甲酸酯基团、硫代氨基甲酸酯基团、脲基团、硫脲基团、草酰氨基基团、胍基基团、双胍

基基团、酰胺基团及它们的混合物;

(2) 硅酮聚酰胺共聚物及它们的混合物

(ii) 至少一种硅酮成膜剂;

(iii) 至少一种挥发性油; 和

(iv) 至少一种着色剂; 和

(c) 将外涂层组合物施加于基底涂层组合物之上, 该外涂层组合物如前述权利要求 1 至 28 中所定义。

30、权利要求 29 的方法, 其中(b)(i)的存在量基于基底涂层组合物的重量计, 是约 0.5%至约 30%重量, 特别是约 1%至约 20%重量。

31、根据权利要求 28 至 30 任一项的方法, 其中(b)(ii)是三甲基甲硅烷氧基硅酸酯。

32、根据权利要求 28 至 31 任一项的方法, 其中(b)(ii)的存在量基于基底涂层组合物的重量计, 是约 0.1%至约 30%重量, 特别是约 0.5%至约 20%重量。

33、根据前述权利要求 28 至 32 任一项的方法, 其中角蛋白基质是嘴唇。

34、根据前述权利要求 28 至 32 任一项的方法, 其中角蛋白基质是毛发。

35、根据前述权利要求 28 至 34 任一项的方法, 其中外涂层组合物进一步含有至少一种短链酯, 基于外涂层组合物的重量计, 数量任选地是大于 0%至约 20%重量, 特别是大于 0%至约 15%重量, 且更特别地是大于 0%至约 10%重量。

36、根据前述权利要求 28 至 35 任一项的方法, 其中(b)(i)(1)选自硅酮-聚酯共聚物、硅酮-聚氨基甲酸酯共聚物、硅酮-磺酰胺共聚物、硅酮-脲共聚物、硅酮-硫脲共聚物、硅酮-草酰氨基共聚物、硅酮-胍基共聚物、硅酮-双胍基共聚物及它们的混合物。

含有嵌段共聚物的化妆组合物 和相应的长效化妆产品系统

技术领域

本发明涉及含有嵌段共聚物的化妆组合物。

背景技术

存在很多与用于面部、眼部、嘴唇、指甲或头发的化妆组合物的舒适性、使用、光亮和/或耐久性 (longevity) 的改进相关的进展。可商业上购得的唇部处理组合物，例如唇彩和唇膏，根据它们的组成具有一定水平的光泽 (gloss) 或光亮 (shine)。已经通过使用高折射率流体来尝试进一步增强这些产品的光亮或光泽，但是光泽或光亮的持久性受到限制。此外，由于经常存在用于维持光亮/光泽持久性的高粘度高分子量聚合物，所以这些唇部处理组合物是发粘的，且施用是不舒适的。

虽然改善光亮/光泽的其它努力包括使用硅酮流体，但仍然期望改进光亮持久性。

发明内容

因此，本发明的一个方面是提供可以舒适地施加和使用，并且具有长效持久的光泽/光亮的一种唇部处理组合物。

因而，本发明的第一方面涉及一种化妆组合物，其含有：

- (a)至少一种具有至少一个硬链段和至少一个柔性链段的嵌段共聚物；
- (b)至少一种增粘剂组分；
- (c)至少一种能够溶解所述的至少一个柔性链段的溶剂；
- (d)任选地，至少一种着色剂；和

其中所述的至少一个硬链段具有 50°C 或更高的 T_g 值，和所述的至少一个柔性链段具有 20°C 或更低的 T_g 值。

因此，意外地发现当将含有以下组分的唇部处理组合物施加施加于嘴唇上时，可以传递舒适的、长久保持的光泽或光亮，其中该唇部处理组合物包含：(a) 具有至少一个硬链段和至少一个柔性链段的嵌段共聚物，(b) 增粘剂和(c) 至少一种能溶解所述至少一个柔性链段的溶剂，与或不与至少一种能够溶解嵌段共聚

物的硬链段的溶剂混合。

嵌段共聚物的物理性质和流变学性质可以通过使用能溶解硬和/或柔性嵌段链段的特定种类的溶剂来控制。能够溶解柔性链段的溶剂使得嵌段共聚物具有的形态学性质和流变学性质不同于使用能够溶解硬链段的溶剂获得的性质。同样地，基于能够溶解硬链段和柔性链段两者的溶剂混合物的嵌段共聚物溶液的物理性质不同于只使用能够溶解柔性链段的溶剂或只使用能够溶解硬链段的溶剂获得的那些性质。

此外，根据本发明的另一个方面，本发明涉及长效的（long-wearing）化妆产品系统以及使用所述化妆产品系统化妆角蛋白基质的方法。

用于增强化妆产品的组合物在本领域是已知的。这样的组合物，有时称为“外涂层”，包括施加于基底涂层组合物例如唇膏之上的那些，以便赋予基底涂层组合物通常并不提供的属性如光泽、光亮和润滑性。为了赋予光泽、光亮和润滑性，这些增强产品使用各种聚合的流体。

虽然这样的外涂层组合物可以提供这些类型的增强，但是已经发现它们不是特别抗迁移（transfer resistant）。因此，这些外涂层组合物必须在一天中重复施加以保持基底涂层化妆组合物上的光泽、光亮和润滑性。

因此，本发明提涉及一种化妆角蛋白基质的化妆方法，该方法包括：

(a)提供角蛋白基质；

(b)将基底涂层组合物施加到角蛋白基质上，该基底涂层组合物含有：

(i)至少一种含有聚有机硅氧烷的聚合物，所述聚合物选自

(1)含有至少一种有机硅氧烷单元和至少两个能够形成氢相互作用的其他基团的(共)聚合物，所述两个能够形成氢相互作用的其他基团选自酯基团、磺酰胺基团、氨基甲酸酯基团、硫代氨基甲酸酯基团、脲基团、硫脲基团、草酰氨基基团、胍基基团、双胍基基团、酰胺基团及它们的混合物；

(2)硅酮聚酰胺共聚物和它们的混合物

(ii)至少一种硅酮成膜剂；

(iii)至少一种挥发性油；和

(iv)至少一种着色剂；和

(c) 将外涂层组合物施加于基底涂层组合物之上，该外涂层组合物是如前

定义的组合物。

除操作实施例或另外指出的情形之外，所有表达成分数量或反应条件的数字在所有条件下都理解为以术语“约”进行修饰。

化妆组合物

嵌段共聚物

本发明的嵌段共聚物的特征在于存在至少一个“硬”链段和至少一个“柔性”链段。撇开它们的组成本质，本发明嵌段共聚物的硬和柔性链段是根据它们各自的玻璃化转变温度“ T_g ”定义的。更特别地，硬链段具有 50°C 或更高的 T_g ，而柔性链段具有 20°C 或更低的 T_g 。硬链段的玻璃化转变温度 T_g 的范围可以是 50°C 至 150°C；60°C 至 125°C；70°C 至 120°C；80°C 至 110°C。嵌段共聚物的柔性链段的玻璃化转变温度 T_g 的范围可以是 20°C 至 -150°C；0°C 至 -135°C；-10°C 至 -125°C；-25°C 至 -100°C。在 U.S 专利 5,294,438 和 6,403,070 中可以找到更深入的说明，在此全文引入这些专利作为参考。

本发明可以使用的一种嵌段共聚物是热塑性弹性体。热塑性弹性体的硬链段通常含有各种量的乙烯基单体。适合的乙烯基单体的实例包括但不限于苯乙烯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基酯、乙烯基醚、醋酸乙烯酯等等。

热塑性弹性体的柔性链段包括饱和或未饱和的烯烃聚合物和/或共聚物，或其组合。适合的烯烃共聚物可以包括但是不限于乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丁烯共聚物、丙烯/丁烯共聚物、聚丁烯、聚异戊二烯、氢化的丁烷和异戊二烯的聚合物及它们的混合物。

在本发明中有用的热塑性弹性体是嵌段共聚物，例如二嵌段、三嵌段、多嵌段、放射状和星形嵌段共聚物以及它们的混合物和共混物。二嵌段的热塑性弹性体通常定义为 A-B 型或硬链段(A)与柔性链段(B)顺序连接。三嵌段通常定义为 A-B-A 型共聚物或者一个硬链段、一个柔性链段和一个硬链段的比率。多嵌段或放射状嵌段或星形嵌段热塑性弹性体通常含有硬和柔性链段的任意组合，只要弹性体具有硬和柔性两种特性即可。

在一些实施方案中，本发明的热塑性弹性体可以选自 Kraton™ 橡胶类(Shell Chemical Company)或者类似的热塑性弹性体。Kraton™ 橡胶是热塑性弹性体，其中聚合物链包括二嵌段、三嵌段、多嵌段或放射状或星形嵌段构型或者它们的多种混合物。Kraton™ 三嵌段橡胶在橡胶(柔性)链段每一个末端具有聚苯乙

烯(硬)链段, 而 Kraton™ 二嵌段橡胶具有与橡胶(柔性)链段相连的聚苯乙烯(硬)链段。Kraton™ 放射状或星形构型可以是四点或其它多点星形, 由具有连接于橡胶链段每个末端的聚苯乙烯链段的橡胶组成。每种 Kraton™ 橡胶构型都形成单独的聚苯乙烯和橡胶微区。

Kraton™ 橡胶的每一个分子据说都含有苯乙烯单体单元和橡胶单体和/或共聚单体单元的嵌段链段。Kraton™ 三嵌段共聚物的最常见结构是线性 A-B-A 嵌段型苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯丙烯-苯乙烯或者苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯。Kraton™ 二嵌段优选是 AB 嵌段型, 例如苯乙烯-乙烯丙烯、苯乙烯-乙烯丁烯、苯乙烯-丁二烯或者苯乙烯-异戊二烯。Kraton™ 橡胶构型是本领域熟知的, 任何具有类似构型的嵌段共聚物弹性体都在本发明的实践范围内。其他的嵌段共聚物是以商品名 Septon (其代表由 Kurary 有限公司销售的称为 SEEPS 的弹性体)销售的那些和由 Exxon Dow 以商品名 Vector™ 销售的那些。

在本发明中有用的其他热塑性弹性体包括那些含有苯乙烯-丁烯/乙烯-苯乙烯共聚物(三嵌段)、乙烯/丙烯-苯乙烯共聚物(放射状或星形嵌段)或者它们两个的混合物或共混物的嵌段共聚物弹性体。(一些制造商将嵌段共聚物称为氢化嵌段共聚物, 例如氢化苯乙烯-丁烯/乙烯-苯乙烯共聚物(三嵌段))。

嵌段(共)聚合物的量以及它们的结构(二嵌段、三嵌段等等)影响热塑性弹性体的性质, 包括其胶凝的形式, 其可以从脆性至柔软/柔韧至坚硬。例如, 柔软的凝胶含有相对高数量的柔性链段, 且坚硬的凝胶含有相对高数量的硬链段。通过包含多于一种这样的嵌段聚合物例如包含共聚物的混合物, 也可以影响该组合物的总体性质。例如, 三嵌段共聚物的存在增强形成的薄膜的完整性。如这里描述的, 取决于加入的其他化妆品可接受的成分, 该凝胶还可以是透明的、半透明的或不透明的。

优选地, 基于嵌段共聚物的重量, 嵌段共聚物的苯乙烯含量以重量计小于 30%, 优选地以重量计小于 25%, 更优选地以重量计小于 20%。这是由于具有以重量计大于 30% 苯乙烯含量的嵌段共聚物倾向在常规的载体系统中变硬/胶凝。但是, 在使用苯乙烯含量大于 30% 重量的嵌段共聚物的情况下, 可能还需要使用能够以有效控制含苯乙烯的弹性体在化妆组合物中的硬化/胶凝的量溶解苯乙烯嵌段的共溶剂或功能成分。

可用在本发明中的特别优选的嵌段共聚物是二嵌段共聚物和苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物（其可以从 Shell Chemical Company 以商品名 Kraton G1657M 商业购得）的组合。然而，需要注意的是，不偏离本发明精神，可以使用具有至少一个柔性链段和至少一个硬链段的嵌段共聚物型的任何热塑性弹性体。

在化妆组合物中，基于组合物的重量，通常存在的嵌段共聚物范围以重量计量是从大于 0% 至 50%、以重量计大于 0% 至 40%；以重量计大于 0% 至 30%；以重量计大于 0% 至 20%；以重量计大于 0% 至 10%。

增粘剂

如果通过将一种物质加入至嵌段共聚物中，得到的组合物具有压敏粘合剂性质，那么该物质就被描述为增粘剂。通常，胶粘剂可以根据它们的化学性质分为四种不同的类型：烃树脂，萜类，无定形(即非结晶)松香、松香酯和它们的衍生物，以及纯单体树脂。这些增粘剂的特征在于它们与嵌段共聚物的至少一个链段的相容性。术语“相容的”，是指当嵌段共聚物和增粘剂混合时，嵌段共聚物的至少一个链段和增粘剂的组合形成具有单一玻璃化转变温度 T_g 的聚合物共混物，其可以通过 DMA、DSC 或中子光散射来测定。

嵌段共聚物和增粘剂的相容性还可以使用溶度参数定义。根据 Hansen 溶度空间，溶度参数 δ 在“Polymer Handbook”第三版第 VII 章，第 519-559 页的 Eric A. Grulke 的文章“Solubility Parameter Values”中由下列关系进行定义：

$$\delta = (d_D^2 + d_p^2 + d_H^2)^{1/2}, \text{ 其中:}$$

- d_D 代表在分子碰撞过程中由于诱导偶极形成而产生的 London 分散力，

- d_p 代表永久偶极之间的 Debye 相互作用力，

- d_H 代表特定的相互作用力(氢键、酸/碱或供体/受体类型的作用力等)。

Hansen 三维溶度空间中的溶剂的定义在 C. M. Hansen 的文章：“The three-dimensional solubility parameters”，J. Paint Technol, 39, 105(1967)中给出，该文章在此全文引入作为参考。

在本发明中使用的所述至少一种增粘剂将具有对应于数值 δ 的溶度参数，且嵌段共聚物将具有至少一个溶度参数符合 $\delta \pm 2$ ，优选地 $\delta \pm 1.7$ ，更优选 $\delta \pm 1.5$ ，更优选 $\delta \pm 1.3$ ，更优选 $\delta \pm 1.0$ ，更优选 $\delta \pm 0.7$ ，更优选 $\delta \pm 0.5$ ，且更优选 $\delta \pm 0.3$ 的链段。

适合的增粘剂的实例包括但是不限于脂肪族烃树脂、芳香改性的脂肪族烃树脂、氢化聚环戊二烯树脂、聚环戊二烯树脂、松香、松香酯、木松香、木松香酯、妥尔油松香、妥尔油松香酯、多萜、芳香改性的多萜、萜酚类、芳香改性的氢化聚环戊二烯树脂、氢化脂族树脂、氢化脂族芳香族树脂、氢化萜烯和改性的萜烯、氢化松香酸、氢化松香酯、聚异戊二烯、部分或完全氢化的聚异戊二烯、聚丁烯二烯、部分或完全氢化的聚丁烯二烯等等。由一些引用的实例可以看出，增粘剂可以完全或部分地氢化。增粘剂还可以是非极性的。(非极性意味着增粘剂基本上不含具有极性基团的单体。优选地，不存在极性基团，但是，如果存在极性基团，它们的量优选以重量计最高为约 5%，优选以重量计最高为约 2%，更优选以重量计最高为约 0.5%。)

在一些实施方案中，增粘剂可以具有 80°C 至 150°C 的软化点(环和球(Ring and Ball)，通过 ASTM E-28 测量)，优选 100°C 至 130°C。在另外的实施方案中，增粘剂可以是液体，且具有在约-70°C 至 70°C 之间的 R 和 B 软化点。

在一些实施方案中，增粘剂是氢化烃树脂，例如氢化苯乙烯/甲基苯乙烯/茛共聚物，例如包括 R1090、R1100、R7100、S1100 和 S5100 的苯乙烯/甲基苯乙烯/茛共聚物，它们全部都可以由 Eastman Chemical 以商品名称 Regalite® 商购获得。在其他实施方案中，还可以使用基于脂肪族或芳香族烃的增粘树脂，例如由 Hercules 以名称"Piccotac"和"Hercotac"销售的树脂，或者由 Exxon 以名称"Escorez"销售的树脂。还可以理解的是，不背离本发明精神，可以使用增粘剂的混合物。

用于本发明的一种特别优选的增粘剂是氢化烃树脂，例如氢化苯乙烯/甲基苯乙烯/茛共聚物，可由 Eastman 以商品名 Regalite® R1100 商业获得。

在本发明组合物中存在的增粘剂的量，基于组合物的重量，以重量计范围为大于 0% 至 90%；以重量计大于 0% 至 70%；以重量计大于 0% 至 60%；以重量计大于 0% 至 50%；以重量计大于 0% 至 40%；以重量计大于 0% 至 30%；以重量计大于 0% 至 20%。

溶剂

可以在这里使用的能够溶解嵌段共聚物柔性链段的溶剂典型地特征在于它们在室温下的粘度、重均分子量和与嵌段共聚物的所述至少一个柔性链段相关的溶度参数。

在室温下，能够溶解嵌段共聚物的柔性链段的溶剂将具有 1 至 50cps 的粘度，优选 1 至 40cps，更优选 1 至 30cps，更优选 2 至 20cps，且更优选 2 至 10cps。

在本发明中使用的能够溶解嵌段共聚物柔性链段的溶剂将具有对应于数值 δ' 的溶度参数，且嵌段共聚物将具有至少一个溶解度参数符合 $\delta' \pm 2$ ，优选地 $\delta' \pm 1.7$ ，更优选 $\delta' \pm 1.5$ ，更优选 $\delta' \pm 1.3$ ，更优选 $\delta' \pm 1.0$ ，更优选 $\delta' \pm 0.7$ ，更优选 $\delta' \pm 0.5$ ，且更优选 $\delta' \pm 0.3$ 的柔性链段。

能够溶解嵌段共聚物柔性链段的溶剂可以选自挥发性溶剂和非挥发性溶剂。术语“挥发性溶剂”是指在室温下能够从已经施加该溶剂的载体上蒸发的溶剂，换句话说就是在室温具有可测量的蒸汽压的溶剂。参见 U.S. 专利 6,656,458，其在此全文引入作为参考。

适合的挥发性有机溶剂的典型实例包括但是不限于挥发性的烃基油类。术语“烃基油”是指仅含有氢和碳原子的油类。挥发性烃基油的例子包括异链烷烃，即含有 8 至 16 个碳原子的支链烷烃，特别是异十二烷(也被称为 2,2,4,4,6-五甲基庚烷)。使用这样的异链烷烃的混合物也是可能的。还可以使用其他挥发性烃基油，例如石油馏分。

可以使用的适合的非挥发性溶剂是重均分子量在 150 至 450 范围，优选 200 至 350 的那些。它们的实例包括但是不限于氢化聚癸烯、氢化聚异丁烯、异二十烷、聚癸烯和聚丁烯。

在本发明组合物中可典型存在的能够溶解嵌段共聚物柔性链段的溶剂的量，基于组合物的重量，可以是以重量计最高为 85%；以重量计大于 0% 至 75%；以重量计大于 0% 至 55%；以重量计大于 0% 至 45%；以重量计大于 0% 至 40%；以重量计大于 0% 至 30%；以重量计大于 0% 至 20%；以重量计大于 0% 至 10%；以重量计大于 0% 至 5%。

根据本发明的一个优选的实施方案，该溶剂可以与至少一种能够溶解嵌段共聚物硬链段的溶剂混合。

可以在这里使用的能够溶解嵌段共聚物硬链段的溶剂的典型特征在于它们在室温下粘度、重均分子量和与嵌段共聚物的所述至少一个硬链段相关的溶度参数。

在室温下，能够溶解嵌段共聚物硬链段的溶剂将具有 1 至 200cps 的粘度，优选 1 至 150cps，更优选 1 至 100cps，更优选 2 至 60cps，且更优选 2 至 40cps。

在本发明中使用的能够溶解嵌段共聚物硬链段的溶剂将具有对应于数值 δ' 的溶度参数，且嵌段共聚物将具有至少一个溶解度参数符合 $\delta' \pm 2$ ，优选地 $\delta' \pm 1.7$ ，更优选 $\delta' \pm 1.5$ ，更优选 $\delta' \pm 1.3$ ，更优选 $\delta' \pm 1.0$ ，更优选 $\delta' \pm 0.7$ ，更优选 $\delta' \pm 0.5$ ，且更优选 $\delta' \pm 0.3$ 的硬链段。

在本发明中可以使用的能够溶解嵌段共聚物硬链段的非挥发性溶剂包括，但是不限于单酯，二酯，三酯，混合的脂肪族和/或芳香族极性油，例如：动物来源的烃基油，例如全氢化角鲨烯；烃基的植物油，例如脂肪酸和甘油的液态甘油三酸酯，其中脂肪酸可以具有不同的链长度，这些链是直链或支链的，饱和或不饱和的；这些油可以选自例如麦胚芽油、向日葵油、玉米油、大豆油、骨髓油(marrow oil)、葡萄子油、黑醋栗种子油 (black currant seed oil)、芝麻油、榛子油、杏仁油、澳洲坚果油、蓖麻油、鳄梨油、烛果油、甜杏仁油、棉籽油、苜蓿油 (alfalfa oil)、罂粟油 (poppy oil)、南瓜油(pumpkin oil)、月见草油、小米油、大麦油、奎藜籽油 (quinoa oil)、橄榄油、黑麦油、红花油、桐实油(candlenut oil)、西番莲油、麝香玫瑰油和辛酸/癸酸甘油三酸酯，例如由 Stéarineries Dubois 公司销售的那些，或者由 Dynamit Nobel 公司以商品名称 Miglyol 810、812 和 818 销售的那些；分子式为 R_1COOR_2 的天然或合成酯，其中 R_1 是含有 7 至 19 个碳原子的高级脂肪酸残基，且 R_2 是含有 3 至 20 个碳原子的基于支链烃的链，例如 purcellin oil(辛酸鲸酯醇硬脂醇酯 (cetostearyl octanoate))、肉豆蔻酸异丙酯和辛酸、癸酸或蓖麻醇酸的烷基或多烷基酯；式 R^3COR^4 的合成醚，其中 R^3 是 C_3 至 C_{19} 的烷基，且 R^4 是 C_3 至 C_{20} 的烷基；含有至少 12 个碳原子的脂肪醇，例如辛基十二烷醇或油醇；环状烃例如(烷基)环烷烃，其中烷基链是直链的或者支链的、饱和的或不饱和的，且含有 1 至 30 个碳原子，例如环己烷或二辛基环己烷；芳香族烃，例如烯烃例如苯、甲苯、2,4-二甲基-3-环己烯、二聚戊烯、对异丙基苯甲烷、萘或蒽；以及酯类，例如苯甲酸异硬脂醇酯；伯胺、仲胺或叔胺，例如三乙醇胺；和它们的混合物。在一个实施方案中，使用合成酯例如肉豆蔻酸异丙酯。

优选的酯是重均分子量(Mw)在 100 至 600 范围的那些，优选为 100 至 500。它们的实例包括但是不限于苯甲酸 C12-15 烷基酯、肉豆蔻酸异丙酯(Mw=270)、棕榈酸异丙酯(Mw=300)、异壬酸异壬酯、乙基己酸十六烷基酯(Mw=368)、新戊二醇二乙基己酸酯 (Mw=356)、癸二酸二异丙酯(Mw=286)。

能够溶解嵌段共聚物硬链段的溶剂在本发明组合物中存在的量可以是，基于组合物的重量，以重量计最高 85%；以重量计大于 0%至 75%；以重量计大于 0%至 55%；以重量计大于 0%至 45%；以重量计大于 0%至 40%；以重量计大于 0%至 30%；以重量计大于 0%至 20%；以重量计大于 0%至 10%；以重量计大于 0%至 5%。

根据本发明优选的实施方案，还可以使用至少一种具有高分子量和高粘度的共溶剂以改善在施加至嘴唇期间唇部处理组合物的流动性和匀涂性，以及改善其在嘴唇上的感觉和舒适性。

与嵌段共聚物的硬链段相容的适合的高粘度共溶剂的实例包括但不限于，癸酸/辛酸甘油三酸酯(Mw=500)、二聚二亚油酸二异丙酯(Mw=644)、富马酸二异硬脂醇酯(Mw=620)、苹果酸二异硬脂醇酯(Mw=640)、季戊四醇四油酸酯、新戊二醇二乙基己酸酯、癸二酸二乙基己酯和三辛酸酯/三癸酸酯。这些共溶剂的重均分子量优选为 500 至 1000，且更优选 500 至 800。

与嵌段共聚物的柔性链段相容的适合高粘度共溶剂的实例包括但不限于聚异丁烯、氢化聚异丁烯、聚丁烯、氢化聚丁烯、聚癸烯和氢化聚癸烯。这些共溶剂的重均分子量优选为 2,500 至 100,000，且更优选 3,000 至 10,000。

这些共溶剂可以以下述的量用于本发明的组合物中，以重量计最高 50%；以重量计大于 0%至 40%；以重量计大于 0%至 30%；以重量计大于 0%至 25%；所有重量都是基于组合物的重量。

根据本发明的另一个实施方案，已经发现使用至少一种与能够溶解柔性链段的所述至少一种溶剂相同类型的但重均分子量大于 2,000 的均聚物，改善了唇部处理组合物在皮肤上的粘附性，因此限制唇部处理组合物在皮肤上的移动。

适合的均聚物的实例包括但不限于聚异丁烯、氢化聚异丁烯、聚丁烯、氢化聚丁烯、聚癸烯和氢化聚癸烯。这些均聚物的重均分子量优选为 2,500 至 100,000，且更优选 3,000 至 10,000。

在本发明的组合物中均聚物可以存在的量是，以重量计大于 0%至 30%；以重量计大于 0%至 25%；以重量计大于 0%至 20%；以重量计大于 0%至 18%；以重量计大于 0%至 15%；所有重量都是基于组合物的重量。

在使用至少一种能够溶解柔性链段的溶剂和至少一种能够溶解柔性链段的

共溶剂和至少一种均聚物（任选地与一种或多种的至少一种与硬链段相容的溶剂、至少一种与硬链段相容的共溶剂一起使用）的情况下，混合物具有的粘度为 20 至 5000cps，优选地从 20 至 2000cps，且更优选地从 20 至 1500cps。使用下述公式确定混合物的粘度：

$$\eta_{\text{混合物}} = \prod_i^n \eta_i^{\phi_i}$$

其中 $\eta_{\text{混合物}}$ 表示混合物的粘度， η_i 表示单个组分的粘度，且 ϕ_i 表示单个组分的重量分数。

着色剂

本发明的组合物也可以含有至少一种化妆可接受的着色剂，例如颜料或染料。适合的颜料实例包括但是不限于无机颜料、有机颜料、色淀、珠光颜料、iridescent 或者光学上可变的颜料及它们的混合物。颜料应该理解是指无机的或有机的、白色或有色的颗粒。在本发明范围内所述颜料可以任选地被表面处理，但是并不限于使用例如硅酮、全氟化的化合物、卵磷脂和氨基酸进行处理。

在本发明中有用的无机颜料的代表性的实例包括选自以下的那些：金红石或锐钛矿二氧化钛，在 Color Index 中编号为 CI 77,891；黑色、黄色、红色和棕色的铁氧化物，参考编号 CI 77,499、77,492 和 77,491；锰紫(CI 77,742)；群青蓝(CI 77,007)；三氧化二铬(CI 77,288)；氢氧化铬(CI 77,289)；和铁蓝(ferric blue)(CI 77,510)和它们的混合物。

在本发明中有用的有机颜料和色淀的典型实例包括但是不限于，D&C 红 No. 19 (CI 45,170)、D&C 红 No. 9 (CI 15,585)、D&C 红 No. 21 (CI 45,380)、D&C 橙 No. 4 (CI 15,510)、D&C 橙 No. 5 (CI 45,370)、D&C 红 No. 27 (CI 45,410)、D&C 红 No. 13 (CI 15,630)、D&C 红 No. 7 (CI 15,850)、D&C 红 No. 6 (CI 15,850)、D&C 黄 No. 5 (CI 19,140)、D&C 红 No. 36 (CI 12,085)、D&C 橙 No. 10 (CI 45,425)、D&C 黄 No. 6 (CI 15,985)、D&C 红 No. 30 (CI 73,360)、D&C 红 No.3 (CI 45,430)，以及基于胭脂虫红(CI 75,570)的染料或色淀以及它们的混合物。

在本发明中有用的珠光颜料的代表性的实例包括选自以下的那些：白色珠

光颜料,例如氧化钛涂覆的云母、二氧化钛涂覆的云母、氯氧化铋、氯氧化钛,有色的珠光颜料,例如具有铁氧化物的钛云母,具有铁蓝、三氧化二铬等等的钛云母,具有上述提及类型的有机颜料的钛云母,以及基于氯氧化铋的那些和它们的混合物。

在本发明组合物中使用的着色剂的精确量和种类将取决于化妆组合物的颜色、强度和用途,因此,将由化妆配方领域的技术人员决定。

光亮增强剂

有时,期望提供具有增强光亮/光泽性质的化妆组合物。在那些情况下,将在组合物中使用至少一种光亮增强剂。

适合的光亮增强剂包括折射率为 1.45 至 1.60 且重均分子量小于 15,000,优选小于 10,000,优选小于 2,000 的那些化合物。它们的实例包括但是不限于苯基化硅酮,例如由 Goldschmidt 以商品名"Abil AV 8853"销售的那些,由 Dow Corning 以商品名"DC 554"、"DC 555"、"DC 556"、"SF 558"销售的那些,以及由 Rhône-Poulenc 以商品名"Silbione 70633 V 30"销售的那些。

适合的苯基化硅酮的其它实例包括但是不限于由 Wacker Silicones 销售的那些,例如在 25°C 粘度为约 20 cSt 的苯基化硅酮: Belsil PDM 20; 在 25°C 粘度为约 200 cSt 的苯基化硅酮: Belsil PDM 200; 在 25°C 粘度为约 1000cSt 的苯基化硅酮: Belsil PDM 1000。

适合的光亮增强剂的其它实例包括但是不限于聚环戊二烯、聚(丙二醇)二苯甲酸酯($n_D=1.5345$)、氨基丙基苯基三甲基硅酮(trimethicone) ($n_D=1.49-1.51$)、从 ExxonMobil 作为 Puresyn 4E68 商购的季戊四醇四油酸酯($n_D=1.473$)以及从 Croda Inc 作为 Crodamol STS 商购的 PPG-3 苄基醚肉豆蔻酸酯 ($n_D=1.4696$)。

特别优选的光亮增强剂是苯基化硅酮,例如苯基三甲基硅酮和三甲基五苯基三硅氧烷,和酯类,例如季戊四醇四油酸酯和 PPG-3 苄基醚肉豆蔻酸酯。

在本发明组合物中可以存在的光亮增强剂的量,基于组合物的重量,以重量计最高 40%;以重量计最高 30%;以重量计最高 20%;以重量计 1 至 20%;以重量计 2 至 20%。

改性的硅酮

本发明的化妆组合物可以含有至少一种改性的硅酮以改善质地(texture)和舒适性。适合的改性硅酮的实例包括但不限于聚乙烯氧-和/或聚丙烯氧-改性

的硅酮、烷氧基改性的硅酮、羟烷基改性硅酮、酰氧基烷基改性硅酮、烷基改性硅酮、氨基改性硅酮、环氧改性硅酮、羧基改性硅酮、氯烷基改性硅酮、烷基-高级醇-酯-改性硅酮、醇-改性硅酮、聚醚-改性硅酮、苯基-改性硅酮、烷基聚甘油基改性硅酮、全氟烷基聚醚-共-改性硅酮和氟改性硅酮。

在本发明组合中可以存在的改性硅酮的量，基于组合物的重量，以重量计最高为 30%；以重量计最高 25%；以重量计最高 20%；以重量计最高 10%；以重量计最高 8%。

蜡

在一些实施方案中，可能希望将本发明的化妆组合物配制为不含有蜡。但是，在使用蜡的情况下，其存在的量基于组合物的总重量，以重量计为约 0.1% 至约 30%。适合的蜡是在化妆品和皮肤病学中通常使用的那些。它们的实例包括但是不限于，天然来源的那些，例如蜂蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、小冠巴西棕榈蜡 (ouricury wax)、日本蜡、软木纤维蜡、甘蔗蜡、石蜡、褐煤蜡 (lignite wax)、微晶蜡、羊毛蜡 (lanolin wax)、褐煤蜡 (montan wax)、地蜡，和氢化油类，例如氢化霍霍巴油。适合的合成蜡实例包括但是不限于，从乙烯的聚合衍生的聚乙烯蜡、由 Fischer-Tropsch 合成获得的蜡、在 40°C 例如在 55°C 以上是固体的脂肪酸酯和甘油酯，硅酮蜡例如在 40°C 例如在 55°C 以上是固体的烷基-和烷氧基-聚(二)甲基硅氧烷和/或聚(二)甲基硅氧烷酯。

胶凝剂

本发明的组合物也可以任选地用油相胶凝剂胶凝化。当引入所述脂肪相时胶凝剂增加液态脂肪相粘度，并且导致固态或可流动的组合物。胶凝剂不包括蜡，因为其不是蜡状的。所述至少一种胶凝剂可以选自聚合形式的胶凝剂和矿物形式的胶凝剂。胶凝剂可以选自经化学成网胶凝的试剂和经物理成网胶凝的试剂。

改性的粘土可以作为胶凝剂使用，其实例包括但是不限于用 C10 至 C22 脂肪酸的氯化铵改性的锂蒙脱石，如用二硬脂基二甲基氯化铵改性的锂蒙脱石，也被称为季铵盐-18 膨润土 (quaternium-18 bentonite)，如由 Rheox 公司以商品名 Bentone 34 销售或生产的产品，由 Southern Clay 公司销售或生产的 Claytone XL、Claytone 34 和 Claytone 40，已知名称为季铵盐-18 苄基铵膨润土并且由 Southern Clay 公司以商品名 Claytone HT、Claytone GR 和 Claytone PS

销售或生产的改性粘土，用硬脂基二甲基苯甲酰基氯化铵改性的粘土，被称为硬脂铵膨润土 (stearalkonium bentonite)，例如由 Southern Clay 公司以商品名 Claytone APA 和 Claytone AF 销售或生产的产品，以及由 Rheox 公司销售或生产的 Baragel 24。

可在本发明中使用的其他的矿物胶凝剂包括硅石，例如火成二氧化硅。该火成二氧化硅可具有纳米级到微米级的颗粒尺寸，例如从 5nm 至 200nm。

可以通过在氢-氧焰中高温水解挥发性硅化合物、产生细分散的二氧化硅而获得该火成二氧化硅。该过程使得有可能获得亲水二氧化硅，该亲水二氧化硅在其表面具有大量的硅烷醇基团。这样的亲水二氧化硅例如是由 Degussa 公司以商品名 "Aerosil 130[®]"、"Aerosil 200[®]"、"Aerosil 255[®]"、"Aerosil 300[®]" 和 "Aerosil 380[®]" 销售或生产，以及由 Cabot 公司以商品名 "CAB-O-SIL HS-5[®]"、"CAB-O-SIL EH-5[®]"、"CAB-O-SIL LM-130[®]"、"CAB-O-SIL MS-55[®]" 和 "CAB-O-SIL M-5[®]" 销售或生产。

因此通过化学反应产生硅烷醇基团数量上的减少而化学改性亲水二氧化硅的表面是可能的。硅烷醇基团可以被代替，例如被疏水基团代替：从而这样提供疏水二氧化硅。疏水基团可以是：三甲基甲硅烷氧基基团，其特别是通过在六甲基二硅氮烷存在下处理火成二氧化硅而获得。如此处理的二氧化硅根据 CTFA 词典被称为“二氧化硅甲硅烷基化物”。它们例如由 Degussa 公司以商品名 "Aerosil R812[®]" 销售或生产，由 Cabot 公司以商品名 "CAB-O-SIL TS-530[®]" 销售或生产；二甲基甲硅烷氧基或聚二甲基硅氧烷基团，其特别是通过在聚二甲基硅氧烷或二甲基二氯硅烷存在下处理火成二氧化硅而获得。如此处理的二氧化硅根据 CTFA 词典被称为“二氧化硅二甲基甲硅烷基化物”。它们例如由 Degussa 公司以商品名 "Aerosil R972[®]" 和 "Aerosil R974[®]" 销售或生产，由 Cabot 公司以商品名 "CAB-O-SIL TS-610[®]" 和 "CAB-O-SIL TS-720[®]" 销售或生产；由硅烷醇盐 (silane alkoxide) 或硅氧烷与火成二氧化硅反应获得的基团。这些经处理的二氧化硅例如是由 Degussa 公司以商品名 "Aerosil R805[®]" 销售或生产的产品。

根据本发明，疏水性二氧化硅例如火成二氧化硅可以用作亲脂性的胶凝剂。火成二氧化硅的使用使得获得半透明的或甚至透明的特别是棒状形式的组合物成为可能，该组合物在缺少遮盖颗粒例如蜡、填料和颜料(包括珍珠母)的

情况下不会渗出。

所述至少一种亲脂性胶凝剂使得可以限制组合物的渗出且增加其稳定性，同时保存组合物的光泽外观，这是不可能通过蜡例如通常在化妆品和皮肤病学中使用的蜡而实现的。

如果使用所述至少一种胶凝剂，则基于组合物的重量，其典型地以重量计以0.1%至20%的量存在，优选0.1%至15%重量，且更优选0.1%至10%重量。

添加剂/助剂

本发明的组合物可以进一步含有至少一种化妆或皮肤病学可接受的添加剂，例如增稠剂、成膜剂、增塑剂、抗氧化剂、精油、防腐剂、芳香剂、填充剂、浆状脂肪物质、蜡状脂肪物质、中和剂、聚合物，和化妆活性物质和/或皮肤病学活性物质，例如润肤剂、保湿剂、维生素、必需脂肪酸和药物。

虽然增塑剂的使用在本发明的唇部处理组合物中不是必须的，但它的使用可能是理想的。增塑剂是加入至高聚合物中的有机化合物，其通过聚合物分子的内部改性不但有助于加工且增加终产品的柔软性和韧性。适合的增塑剂的实例包括但是不限于油类、纤维素酯类、邻苯二甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、磷酸三甲苯酯、蓖麻油、二醇醚、苯甲醇、柠檬酸三乙酯和异丙二醇碳酸酯。

特别优选的增塑剂包括棕榈酸异丙酯和苯甲酸烷基酯。如果使用增塑剂，基于组合物的重量，以重量计其典型地以1%至70%的量存在，优选2%至50%，且更优选5%至20%。

防腐剂的代表性的实例包括对羟基苯甲酸烷基酯，其中烷基具有1、2、3、4、5或6个碳原子，且优选1至4个碳原子，例如对羟基苯甲酸甲酯(尼泊金甲酯)、对羟基苯甲酸乙酯(尼泊金乙酯)、对羟基苯甲酸丙酯(尼泊金丙酯)、对羟基苯甲酸丁酯(尼泊金丁酯)和对羟基苯甲酸异丁酯(尼泊金异丁酯)。可以使用防腐剂的混合物，例如由Nipa以名称Nipastat销售的尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯和尼泊金丁酯的混合物，以及也是由Nipa以名称Phenonip销售的苯氧基乙醇、尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯和尼泊金丁酯的混合物。这些防腐剂存在的量，基于组合物的重量，以重量计为约0.01至约10%，优选以重量计为0.5%至约5%，且更优选以重量计为约0.8%至约3%。

本发明的组合物中可以使用的填充剂包括，例如二氧化硅粉末；滑石；聚酰胺颗粒，特别是由Atochem公司以名称Orgasol销售的那些；聚乙烯粉末；

基于丙烯酸类共聚物的微球，例如由 Dow Corning 公司以名称 Polytrap 销售的基于二甲基丙烯酸乙二醇酯/甲基丙烯酸月桂酯共聚物的那些；膨胀的粉末，例如中空微球，尤其是由 Kemanord Plast 公司以名称 Expancel 销售的微球或者由 Matsumoto 公司以名称 Micropearl F 80 ED 销售的微球；天然有机材料的粉末，例如交联的或未交联的玉米淀粉、小麦淀粉或大米淀粉，例如用辛烯基琥珀酸酐交联的淀粉粉末，由 National Starch 公司以名称 Dry-Flo 销售；硅酮树脂微珠，例如由 Toshiba Silicone 公司以名称 Tospearl 销售的那些；粘土(膨润土、合成锂皂石、皂石等)及它们的混合物。这些填充剂存在的量，基于组合物的重量，以重量计可以是约 0.1 至约 50%，优选以重量计 0.5%至约 30%，且更优选以重量计约 1%至约 20%。

本发明的组合物可以进一步含有安全且有效的量的至少一种活性成分或其药学上可接受的盐。在这里使用的术语“安全且有效的量”指的是在合理的医学判断范围内以合理的益处风险比，足以改变要治疗的症状或递送期望的皮肤益处同时避免严重副作用的量。活性成分的安全且有效的量将随具体活性剂、活性剂透过皮肤的能力、使用者的年龄、健康和皮肤条件以及其他因素等而变化。典型地，活性成分的存在量，基于组合物的重量，以重量计可以是约 0.01 至约 20%，优选以重量计 0.1%至约 10%，且更优选以重量计约 0.5%至约 5%。

在这里有益的活性成分可以通过它们的治疗益处或所认为的它们的作用方式分类。但是，应当理解的是这里有益的活性成分在一些情况中可以提供多于一种的治疗益处或者通过不止一种作用方式起作用。因此，这里的分类是为了方便的原因而进行的，不是意欲限制活性成分至特定的应用或列出的应用。同样，这些活性成分药学上可接受的盐在这里是有用的。下面的活性成分可用于本发明的组合物中。

抗痤疮 (anti-acne) 活性剂：有用的抗痤疮活性剂的实例包括角质解离剂，例如水杨酸(邻羟基苯甲酸)、水杨酸的衍生物如 5-辛酰基水杨酸及间苯二酚；类维生素 A 如视黄酸及其衍生物(例如，顺式和反式)；含硫 D 和 L 氨基酸及其衍生物和盐，特别是其 N-乙酰基衍生物，其优选的实例是 N-乙酰基-L-半胱氨酸；硫辛酸；抗生素和抗微生物剂如过氧化苯甲酰、羟甲辛吡酮、四环素、2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚、3,4,4'-三氯 banilide、壬二酸及其衍生物，苯氧基乙醇、苯氧基丙醇、苯氧基异丙醇、乙酸乙酯、克林霉素和甲氯环素；sebostats 如类黄

酮类化合物；以及胆汁盐类如鲨胆甾醇硫酸盐及其衍生物、去氧胆酸盐和胆酸盐。

抗微生物剂和抗真菌剂：抗微生物剂和抗真菌剂的实例包括： β -内酰胺药物、喹诺酮药物、环丙沙星、诺氟沙星、四环素、红霉素、阿米卡星、2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚、3,4,4'-三氯 banilide、苯氧基乙醇、苯氧基丙醇、苯氧基异丙醇、多西环素、卷曲霉素、氯己定、金霉素、土霉素、克林霉素、乙胺丁醇、羟乙磺酸己氧苯脒、甲硝唑、戊烷脒、庆大霉素、卡那霉素、lineomycin、甲烯土霉素、乌洛托品、米诺环素、新霉素、奈替霉素、巴龙霉素、链霉素、妥布拉霉素、咪康唑、盐酸四环素、乙琥红霉素、乙琥红霉素锌、依托红霉素、硬脂酸红霉素、硫酸阿米卡星、盐酸多西环素、硫酸卷曲霉素、葡萄糖酸氯己定、盐酸氯己定、盐酸金霉素、盐酸土霉素、盐酸克林霉素、盐酸乙胺丁醇、甲硝唑盐酸盐、盐酸戊烷脒、硫酸庆大霉素、硫酸卡那霉素、盐酸 lineomycin、盐酸甲烯土霉素、马尿酸乌洛托品、苯乙醇酸乌洛托品、盐酸二甲胺四环素、硫酸新霉素、硫酸奈替米星、硫酸巴龙霉素、硫酸链霉素、硫酸妥布拉霉素、盐酸咪康唑、盐酸 amanfadine、硫酸 amanfadine、羟甲辛吡酮、对氯间二甲苯酚、制霉菌素、托萘酯和克霉唑。

本发明的化妆组合物还可以含有遮光剂，其是实际上吸收有害的紫外线辐射的化学吸收剂。公知的是，化学吸收剂根据它们防御对抗的辐射的类型分为UV-A 或者UV-B 吸收剂。UV-A 吸收剂通常吸在320至400nm范围的紫外光谱的辐射。UV-A 吸收剂包括邻氨基苯甲酸酯/盐、二苯甲酮类和二苯甲酰基甲烷。UV-B 吸收剂通常吸在280至320nm范围的紫外光谱的辐射。UV-B 吸收剂包括对氨基苯甲酸衍生物、樟脑衍生物、肉桂酸酯/盐和水杨酸酯/盐。

在本发明中有益的遮光剂通常含有化学吸收剂，但是也可以含有物理阻断剂。可以配制到本发明的组合物中的示例性的遮光剂是化学吸收剂，例如对氨基苯甲酸衍生物、邻氨基苯甲酸酯/盐、二苯甲酮类、樟脑衍生物、肉桂酸衍生物、二苯甲酰基甲烷(例如阿伏苯宗，也称为 Parsol®1789)、二苯基丙烯酸酯衍生物、水杨酸衍生物、三嗪衍生物、苯并咪唑化合物、二-苯并噁唑基(benzoazoly1)衍生物、亚甲基二(羟基苯基苯并三唑)化合物，遮光剂聚合物和硅酮，或它们的混合物。还可以配制在本发明的组合物中的示例性的遮光剂是物理阻断剂，例如铈氧化物、铬氧化物、钴氧化物、铁氧化物、红矿脂 (red petrolatum)、硅酮

处理的二氧化钛、氧化钛、氧化锌和/或氧化锆，或其混合物。

适合的遮光剂的实例包括但不限于：氨基苯甲酸、戊基二甲基 PABA、对甲氧基肉桂酸乙氧乙酯、二乙醇胺对甲氧基肉桂酸盐、二没食子酰基三油酸酯、二羟苯宗、对甲氧基肉桂酸 2-乙氧基乙酯、4-二(羟丙基)氨基苯甲酸乙酯、2-乙基己基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯、对甲氧基肉桂酸乙基己酯、水杨酸 2-乙基己酯、氨基苯甲酸甘油酯、水杨酸高苧酯 (homomenthyl salicylate)、高水杨酸酯 (homosalate)、3-咪唑-4-基丙烯酸和乙酯、邻氨基苯甲酸甲酯、辛基二甲基 PABA、2-苯基苯并咪唑-5-磺酸和盐、红矿脂、磺异苯酮 (sulisobenzone)、二氧化钛、三乙醇胺水杨酸盐、N,N,N-三甲基-4-(2-氧代冰片-3-亚基甲基)苯铵甲基硫酸盐，以及它们的混合物。

本发明的唇部处理组合物可以是唇膏、唇彩或者唇线笔的形式，任选地具有护理或治疗性能。

流变学

通过使用从 TA Instruments 以名称 AR-G2 商购的可控应力流变仪测定本发明组合物的流变学性质。使用具有 40mm 直径的不锈钢网纹 (cross hatched) 板的平行板测定样品。间隙设置为 1,000 微米。期望的温度通过 Peltier 系统精密控制。

将唇彩样品转移至流变仪并加热至 35°C 约 10 分钟。然后将样品冷却并保持于 25°C 约 10 分钟或者更长时间。

在 1 rad/s 的恒定频率，通过 1mN.m 至 100mN.m 的振动应力扫描方式测定线性粘弹性体制 (regime)。在上述范围内，当在施加的振动应力下弹性/储能模量 G' 恒定或者接近恒定时，所述线性粘弹性体制对应于弹性/储能模量 G' 。

然后在所述线性粘弹性体制中在低振动应力下从 100rad/s 至 0.01 rad/s 实施频率扫描实验。从频率扫描模式测定在 0.01 rad/s 频率 ω 下的弹性/储能模量 G' 。

在 0.01 rad/s 频率 ω 下，弹性/储能模量 G' 的值越低，唇彩组合物的润湿性质越好，并且抗蠕变性越小。

在线性粘弹性体制中，根据本发明的组合物在 0.01 rad/s 频率 ω 下，25°C 的弹性/储能模量 G' 为 0.01 Pa 至 500 Pa。

在结束动力学振动实验后，相同的样品在 25°C 恒温下平衡 10 分钟。然后在 0.8 Pa 恒定应力下，实施蠕变和恢复测量。

在 0.8 Pa 恒定应力 (σ) 下测量的唇彩组合物的蠕变粘度($\eta_{\text{蠕变}}$)是从蠕变应变($\gamma_{\text{蠕变}}$)和可恢复应变($\gamma_{\text{恢复}}$)确定的, 其中蠕变应变持续时间 ($t_{\text{蠕变}}$) 是 10 分钟, 且可恢复应变持续时间是 30 分钟。蠕变粘度通过下述表达式计算:

$$\eta_{\text{蠕变}} = \frac{\sigma t_{\text{蠕变}}}{(\gamma_{\text{蠕变}}(t=10\text{ min}) - \gamma_{\text{恢复}}(t=30\text{ min}))}$$

在低应力 10 分钟蠕变时间(接近零剪切速率)下, 高蠕变粘度值($\eta_{\text{蠕变}}$)向组合物提供更长的持久性。因此, 在低应力下具有高蠕变粘度值($\eta_{\text{蠕变}}$)的组合物在静止时将保持其结构, 从而保持其稳定性, 将表现出较少的移动, 并将提供持久的光亮。

在 0.8 Pa 的恒定应力(σ)下, 本发明组合物的蠕变粘度($\eta_{\text{蠕变}}$)在 25°C 时在 2 Pa.s 至 150,000 Pa.s 的范围内。

化妆方法

外涂层组合物

如前所述, 根据本发明的组合物在根据本发明要求保护的化妆方法中可以有利地用作外涂层。

该组合物如前面定义。

此外, 还期望增强外涂层组合物在其所施加的角蛋白基质(例如嘴唇)上的舒适性。这可以通过使用短链酯来实现。

根据本发明, 该酯可以是单酯、双酯或聚酯。这些酯可以是线性的、支链的或者环状的, 饱和或不饱和的。这些酯应优选是支链的和饱和的。它们还可以是脂肪族的或芳香族的。

这些酯可以具有 6 至 25 个碳原子, 特别是 14 至 22 个碳原子。其可以选自具有 2 至 18 个碳原子的酸酯, 和特别是选自具有 2 至 20 个碳原子的醇酯或者具有 2 至 8 个碳原子的多元醇或其混合物, 条件是碳原子的数目大于 10, 从而该酯不会挥发和穿透皮肤。

特别地, 这些酯是基于烃的酯, 其符合下式 RCOOR' , 其中 R 代表具有 1 至 29 个碳原子的脂肪酸的残基, 且 R' 代表含有 2 至 30 个碳原子的基于烃的链, 条件是 R' 中的碳原子数目大于 10, 从而该酯不会挥发并穿透皮肤。

该酯可以选自包括下述酯的非限制性列表：

新戊酸酯，例如新戊酸异癸酯、新戊酸异十三烷基酯、新戊酸异硬脂酯、新戊酸 octyldocecyl 酯，

异壬酸酯，例如异壬酸异壬酯、异壬酸辛酯、异壬酸异癸酯、异壬酸异十三烷基酯、异壬酸异硬脂酯、异壬酸乙基己酯，

异丙醇酯，例如肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸异丙酯或者异硬脂酸异丙酯、月桂酸异丙酯、己二酸二异丙酯，

烷基或多烷基辛酸酯、癸酸酯或者蓖麻醇酸酯，例如辛酸鲸蜡酯、辛酸十三烷基酯，

聚亚烷基二醇酯类，例如聚乙二醇二庚酸酯、己酸酯-2-二乙基丙二醇及其混合物，

烷基苯甲酸酯，特别是具有 12 至 15 个碳原子的烷基苯甲酸酯，

羟基化酯类，例如乳酸异硬脂酯和苹果酸二异硬脂酯，和

季戊四醇酯。

短链酯的实例还包括 purcellin oil(辛酸鲸蜡醇硬脂醇酯)、乙基己酸乙基己酯、二辛基酯、棕榈酸 2-乙基己酯、2-乙基-棕榈酸酯和异硬脂酸异硬脂酯。

特别适合于本发明实施方案的是异壬酸异壬酯和苹果酸二异硬脂酯。

在外涂层组合物中可以使用的短链酯的量基于外涂层组合物的重量，以重量计最高为约 15%，优选地以重量计最高为约 10%。应该注意的是，在外涂层中使用太多短链酯将对化妆产品系统的非迁移性质产生有害影响，因为其将使外涂层变得与基底涂层过于相容。

基底涂层组合物

在此使用的“薄膜形成物”或者“成膜剂”是指这样的聚合物，在该聚合物溶解在至少一种溶剂(例如水和有机溶剂)中之后，例如，一旦所述至少一种溶剂蒸发、吸收和/或消散在基质上，则在其施用的基质上留下一层膜。

在此使用的“抗迁移”，指的是组合物表现出的这样的性质，例如当吃东西和喝东西时，不容易通过与其它物质如玻璃、衣物或皮肤接触而除去。抗迁移可以通过任何本领域已知的评价该性质的任何方法进行评估。例如，组合物的抗迁移可以通过“亲吻”试验评估。“亲吻”试验可包括将该组合物涂到人嘴唇上，

然后在组合物涂覆一定时间后(例如涂覆 2 分钟之后)去“亲吻”一种物质, 例如一片纸张。同样地, 组合物的抗迁移可以通过从使用者向任何其它基质转移的产品数量来评估, 例如在涂覆一段时间之后, 由个体脖颈至衣领的迁移。然后, 可以评估和比较迁移至基质(例如衣领或纸张)的组合物的量。例如, 如果大部分产品留在使用者身上例如嘴唇、脖颈等, 那么组合物是抗迁移的。进一步, 迁移量可与其它组合物例如市售组合物的迁移量进行比较。在本发明一个优选实施方案中, 极少量或没有组合物迁移至基质。

在这里使用的“长效”组合物, 是指这样的组合物, 其中选自相容性(consistency)、质地和颜色中的至少一种性质在延长的时间段之后, 例如, 1 小时、2 小时并且进一步例如 8 小时之后, 经肉眼观察, 保持和施加时相同。长效性质可以通过本领域已知的评价该性质的任何方法进行评估。例如, 长效可以这样一种测试评估, 该测试包括将组合物涂覆到人皮肤(包括嘴唇)并在一段时间后评估组合物的相容性、质地和颜色。例如, 可在涂覆后立即评估唇用组合物的相容性、质地和颜色, 并且在个体已经施用该唇用组合物一定时间后, 对这些参数进行重新评估并进行比较。进一步, 可参比其它组合物(例如市售组合物)对这些特性进行评估。

在这里使用的“防水”, 指的是排斥水的能力和相对于水的持久性。防水性质可以通过本领域已知的评价该性质的任何方法进行评估。例如, 可将睫毛油组合物应用至假睫毛上, 然后将假睫毛放置在水中一定时间, 例如 20 分钟。待预定时间过后, 可从水中移出假睫毛并经过某种材料例如纸片。然后可以评估留在该材料上的残余物程度并且与其它组合物例如商业上获得的组合物比较。同样地, 例如, 可将组合物涂到皮肤上, 并且皮肤可以浸没在水中一段时间。然后可以评估并比较预定时间后残存在皮肤上的组合物的量。例如, 如果大部分的产品留在使用者身上(例如睫毛, 皮肤等等), 则组合物是防水的。在一个本发明优选的实施方案中, 极少量或没有组合物从使用者迁移走。

本发明的化妆组合物和方法可以包含以下元素、由以下元素组成或基本上由以下元素组成: 本发明描述的必要要素和限定, 以及本发明描述的或者在用于局部施加至皮肤的个人护理组合物中有用的任何其它的或任选的成分、组分或限定。

依照本发明某些方面, 术语“液态脂肪相”理解为是指在室温(25°C)和大气

压(760mmHg)是液体的脂肪相, 并且其包含彼此相容的室温是液体的一种或更多种脂肪物质(也称为油)。

依照本发明某些方面, 术语“结构化的液态脂肪相”理解为是指该结构化的相不在手指之间流动并且至少是增稠的。

在液态脂肪相被结构化的情况下, 其使得可以限制脂肪相从固体组合物中渗出, 并且进一步的在皮肤或者嘴唇上沉积之后可以限制其移动到皱纹和细纹理中, 这正是例如唇膏或眼影的组合物所期望的。负载有着色物质的液态脂肪相的明显移动, 导致在嘴唇和眼部周围产生缺乏美感的效果, 这有可能加重皱纹和细纹理。这种移动作为传统唇膏和眼影的主要缺点经常被女性提及。术语“移动”理解为是指沉积在嘴唇或皮肤上的组合物移动超出其初始轮廓。

“光泽”本质上涉及液态脂肪相的性质。因此, 可以减少组合物中蜡和填充剂的水平以增加唇膏的光泽, 但是随后液态脂肪相的迁移会增加。换句话说, 用于制备适合硬度的唇膏所必需的蜡和/或填充剂的水平, 对沉积物光泽是限制因素。

在这里使用的“粘性”, 是指分离两个表面所需的最大张力 F_{max} 。根据所预计的应用和所设计的配方, 期望的 F_{max} 值可以变化。在一些实施方案中, 基本上非粘性的组合物的 F_{max} 小于约 4 牛顿(N), 小于约 1N, 小于约 0.5N, 小于约 0.3N, 小于约 0.2N 或小于 0.1N。本领域普通技术人员可以测定组合物的 F_{max} , 例如, 使用 LLOYD LR5K 型拉伸试验器测量, 通过测定分开两个表面需要的最大牵引力来测定。

例如, 两个 38mm^2 表面, A 和 B, 其是固体的、刚性的、惰性和非吸收的, 被安装在可移动的支座上, 彼此相对。这些表面可以相互相对或相向移动, 或者可以独立地相对表面 B 移动表面 A, 或者反之亦然。插入拉伸试验器前, 用待测量的组合物涂覆表面 A, 组合物可以溶解在例如水、含水酒精、烃、硅酮和醇溶剂等的溶剂中, 浓度从大约 10% 至约 30%, 优选 20%, 表面 A 涂覆厚度从 1 至 10mil, 优选 1mil, 并且该表面在室温(例如, 22 至 25°C)相对湿度大约 50% 干燥 24 小时。一旦插入到拉伸试验器中, 表面 A 经受对抗表面 B 的 3N 压力 20 秒, 然后以 20mm/分钟速率的经受张力 30 秒。然后记录得到初始分离所需的力, F_{max} 。通过对表面 A 和表面 B 进行多对该测试, 获得平均 F_{max} , 优选进行至少 6 对测试。

本发明的化妆产品系统可以是任何形式。例如，其可以是糊、固体、凝胶或者乳膏。其可以是乳液，例如水包油或者油包水乳液，多重乳液例如 O/W/O 或 W/O/W 乳液，或者固态的刚性或柔软凝胶，包括无水凝胶。该系统也可以是选自半透明无水凝胶和透明无水凝胶的形式。本发明的系统例如可以包含外或者连续脂肪相。该系统可以是无水的。在另一个实施方案中，本发明的系统可以是透明的或者澄清的，包括例如不含有颜料的组合物。所述系统还可以是模制的组合物或者浇铸成棒或者盘。在一个实施方案中组合物是固体，例如模制棒或者灌注棒。本发明的组合物还可以是唇用组合物（例如唇膏或者液体唇彩）、粉底或者睫毛油的形式，其呈现极好的和改良的抗迁移性、柔软性、柔韧性、粘附性且不粘。

在本发明的组合物不是液体的情况下，可以通过所使用的含聚有机硅氧烷的聚合物(结构化聚合物)的类型来控制液态脂肪相的结构化，从而可以获得具有良好的力学阻抗 (**mechanical resistance**) 的棒形式的刚性结构。这些刚性组合物当被着色后，允许柔软的、轻淡的、非迁移、非移动的和/或长久的施用于角蛋白表面上。此类组合物可以包含一种或更多结构化聚合物。

如在本文中定义的那样，通过将组合物放置于 25°C 的控制环境室中 8 周来测试稳定性。在此测试中，当样品被放置在室中时检查样品的物理状态。然后在 24 小时、3 天、1 周、2 周、4 周和 8 周再次检查样品。在每一次检查中，对样品进行检查，检查组合物中的异常状况，例如，如果组合物是乳液形式要检查相分离，如果组合物是棒形式则要检查弯曲或者倾斜，融化或者脱水收缩(或者渗出)。进一步通过在 40°C、37°C、45°C、50°C 和低于冻熔条件下重复所述 8 周试验来测试稳定性。如果在任何一个这些试验中观测到妨碍组合物发挥功能的异常状况，则认为组合物缺乏稳定性。基于期望的应用，本领域技术人员很容易识别那些妨碍组合物发挥功能的异常状况。

包含聚有机硅氧烷的聚合物

根据本发明，提供了包括至少一种含有聚有机硅氧烷的聚合物的组合物，该聚合物选自均聚物和共聚物，优选重均分子量为约 500 至约 2.5×10^6 或更大，含有至少一个这样的部分，该部分包含：至少一种聚有机硅氧烷基团，和至少两个能够建立氢相互作用的基团，所述至少一个聚有机硅氧烷基团在该部分的链中或以接枝的形式优选包含 1 至约 10,000 个有机硅氧烷单元。

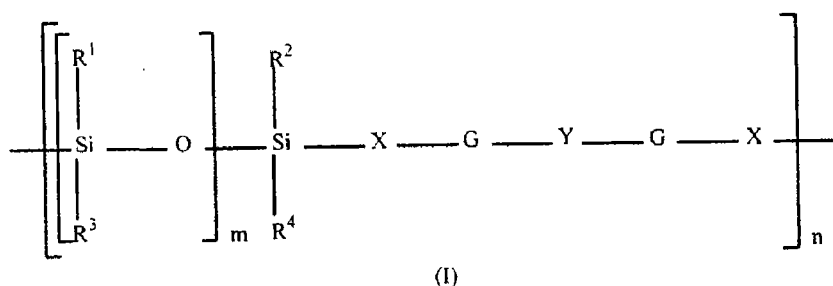
根据本发明优选的实施方案，用于本发明组合物中的所述含聚有机硅氧烷的聚合物可以属于下面的两类：

a)含有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链中；和/或

b)含有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或支链上。

本发明的含有聚有机硅氧烷的聚合物在室温下可以是液体或固体。优选地，该聚合物是固体。当聚合物是固体时，优选它们在可使用前或使用之中溶解在具有能够破坏聚合物的氢相互作用的氢相互作用的溶剂中，例如 C₂-C₈ 低级醇，并且尤其是乙醇、正丙醇或异丙醇。在本发明的组合物中还可以使用这些氢相互作用“破坏”溶剂作为共溶剂。这些溶剂然后可以储存在组合物中或可以通过选择性蒸发去除，这些都是本领域技术人员公知的。

在聚合物链中含有两个能建立氢相互作用的基团的聚合物，可以是包含至少一个对应于下式的部分的聚合物：



其中：

1)R¹、R²、R³和R⁴，可以相同或不同，代表选自下面的基团：

-直链、支链或者环状、饱和或者不饱和的 C₁至C₄₀ 基于烃的基团，在它们的链中可以包含一个或更多氧、硫和/或氮原子，并且可以部分或者全部被氟原子取代，

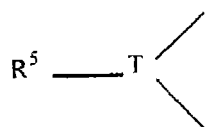
-任选地被一个或更多 C₁至C₄ 烷基取代的 C₆至C₁₀ 芳基，

-可含有一个或更多氧、硫和/或氮原子的聚有机硅氧烷链；

2)X 基团，可以相同或不同，表示直链或支链的 C₁至C₃₀ 亚烷基二基 (alkylenediyl)基团，在其链中可含有一个或更多氧和/或氮原子；

3)Y 是饱和或者不饱和 C_1 至 C_{50} 直链或支链二价亚烷基、亚芳基、亚环烷基、烷基亚芳基或芳基亚烷基，可含有一个或更多氧、硫和/或氮原子，和/或作为取代基带有下述原子或原子团之一：氟，羟基， C_3 至 C_8 环烷基， C_1 至 C_{40} 烷基， C_5 至 C_{10} 芳基，任选用 1 至 3 个 C_1 至 C_3 烷基、 C_1 至 C_3 羟烷基和 C_1 至 C_6 氨基烷基取代的苯基，或者

4)Y 代表下式的基团：

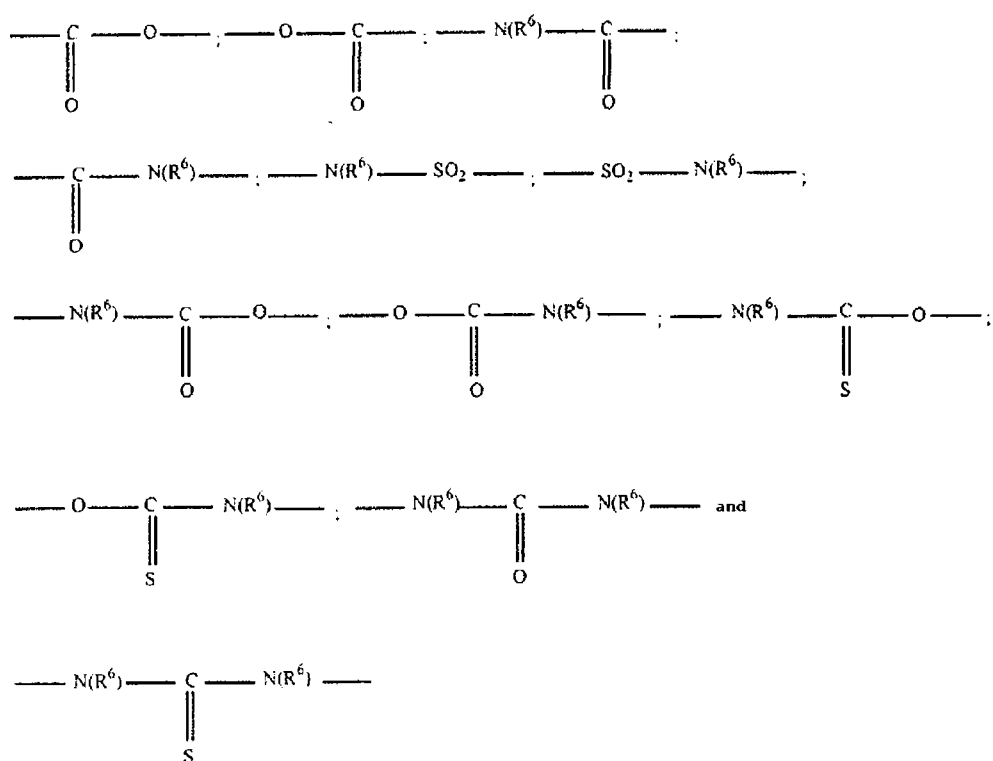


其中

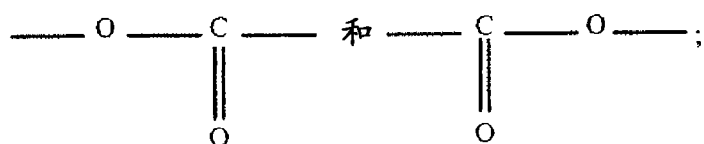
-T 代表任选被聚有机硅氧烷链取代的直链或支链、饱和或不饱和 C_3 至 C_{24} 三价或四价基于烃的基团，并且可含有一个或更多选自 O、N 和 S 的原子，或者 T 代表选自 N、P 和 Al 的三价原子，并且

- R^5 代表直链或支链 C_1 至 C_{50} 烷基或者聚有机硅氧烷链，可含有一个或更多酯、酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲和/或磺酰胺基团，其可以连接到该聚合物的另一个链；

5)G 基团，其可以相同或不同，代表选自以下的二价基团：



其中 R⁶ 代表氢原子或者直链或支链 C₁ 至 C₂₀ 烷基，条件是聚合物的至少 50% 的 R⁶ 基团代表氢原子并且聚合物的至少两个 G 基团是不同于下述基团的基团：



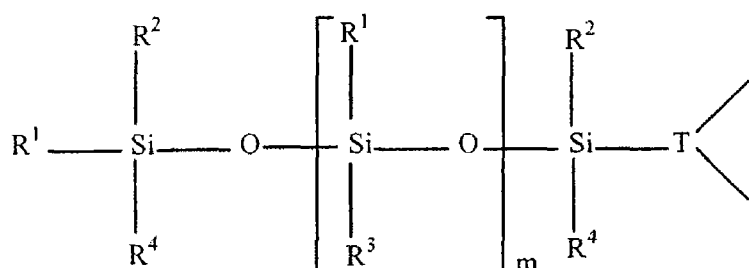
6)n 是至少为 1 的整数，例如 2 至 500，并且优选 2 至 200，并且 m 是至少为 1 的整数，范围为从 1 至 35,000，例如，从 1 至 10,000 和 1 至 2,500，从 1 至 700 和从 6 至 200，包括其间的所有值和子范围。

根据本发明，聚合物中的 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 基团的 80% 优选选自甲基、乙基、苯基和 3,3,3-三氟丙基。

根据本发明，Y 可以代表各种二价基团，进一步地任选地含有一个或两个自由价以与聚合物或共聚物的其它部分成键。优选地，Y 代表选自以下的基团：

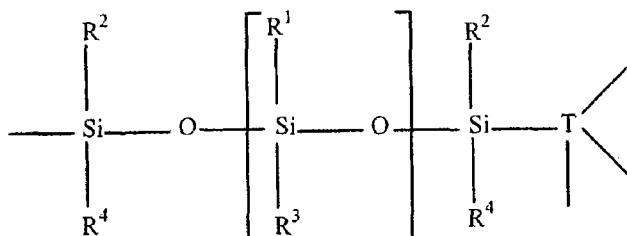
a) 直链 C₁ 至 C₂₀ 优选 C₁ 至 C₁₀ 亚烷基，

- b) C₃₀ 至 C₅₆ 支链亚烷基, 可含有环和非共轭不饱和度,
 c) C₅ 至 C₆ 亚环烷基,
 d) 任选被一个或多个 C₁ 至 C₄₀ 烷基取代的亚苯基,
 e) 含有 1 至 5 个酰胺基团的 C₁ 至 C₂₀ 亚烷基,
 f) 含有一个或多个选自羟基、C₃ 至 C₈ 环烷基、C₁ 至 C₃ 羟烷基和 C₁ 至 C₆ 烷基胺基团的取代基的 C₁ 至 C₂₀ 亚烷基,
 g) 下式的聚有机硅氧烷链:

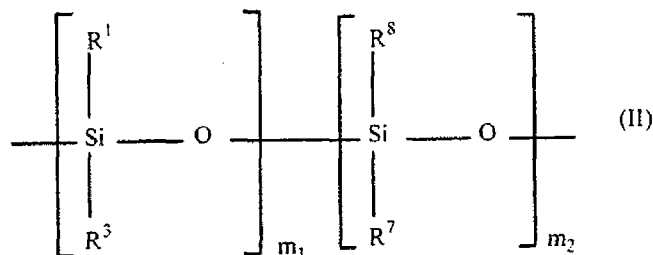


其中 R¹、R²、R³、R⁴、T 和 m 定义如上, 和

- h) 下式的聚有机硅氧烷链:



第二类聚有机硅氧烷可以是含有至少一个对应于式(II)的部分的聚合物:



其中

- R^1 和 R^3 , 可以相同或不同, 如上式 (I) 定义,

- R^7 代表以上 R^1 和 R^3 定义的基团, 或者代表式 $-X-G-R^9$ 的基团, 其中 X 和 G 如上式 (I) 定义, 并且 R^9 代表氢原子或者直链、支链或者环状、饱和或者不饱和 C_1 至 C_{50} 基于烃的基团, 在它们的链中任选地含有一个或多个选自 O、S 和 N 的原子, 任选地被一个或多个氟原子和/或一个或多个羟基取代, 或者任选地被一个或多个 C_1 至 C_4 烷基取代的苯基,

- R^8 代表式 $-X-G-R^9$ 的基团, 其中 X、G 和 R^9 如上定义,

- m_1 是至少为 1 的整数, 范围是 1 至 35,000, 例如 1 至 10,000 和 1 至 2,500, 1 至 700 和 6 至 200, 包括其间的所有值和子范围; 和

- m_2 是至少为 1 的整数, 范围是 1 至 35,000, 例如 1 至 10,000 和 1 至 2,500, 1 至 700 和 6 至 200, 包括其间的所有值和子范围。

根据本发明, 含有聚有机硅氧烷的聚合物可以是均聚物, 即包含几个相同部分特别是式 (I) 或式 (II) 部分的聚合物。

根据本发明, 也可以使用由含有几个不同的式 (I) 部分的共聚物组成的聚合物, 即其中在所述部分之一中基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、X、G、Y、m 和 n 的至少一个不同的聚合物。该共聚物还可以由几个式 (II) 部分形成, 其中在至少一个所述部分中基团 R^1 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 m_1 和 m_2 的至少一个是不同的。

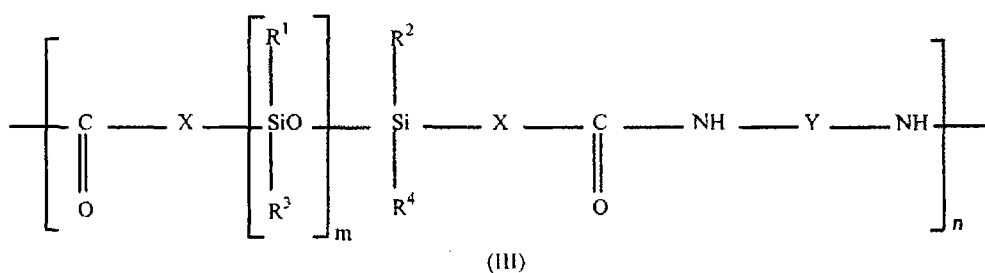
也可以使用包含至少一个式 (I) 部分和至少一个式 (II) 部分的共聚物, 所述式 (I) 部分和式 (II) 部分可以彼此相同或者不同。

根据优选的实施方案, 也可以使用含有至少一个基于烃的部分的共聚物, 该基于烃的部分含有两个能够建立氢相互作用的基团, 所述能够建立氢相互作用的基团选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲和硫脲基团及其组合。

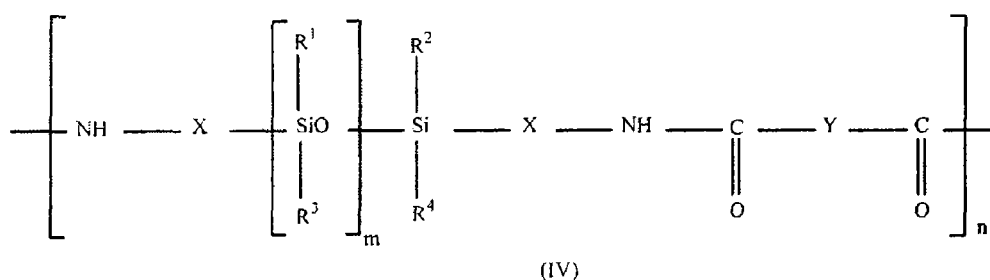
根据本发明的第一实施方案, 能够建立氢相互作用的基团是式 $-C(O)NH$ 和 $-HN-C(O)-$ 的酰胺基团。

这些共聚物可以是嵌段共聚物或者接枝共聚物。

在这种情况下, 聚合物可以含有至少一个式 (III) 或者式 (IV) 的部分:



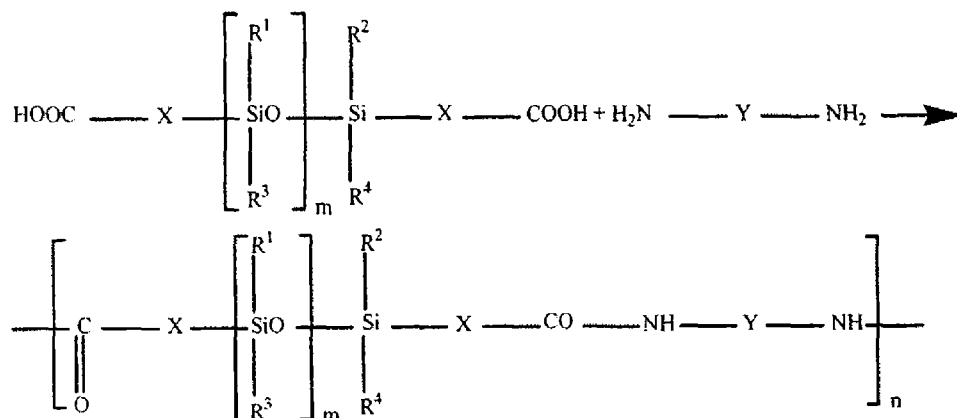
或



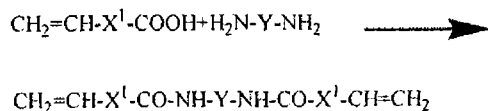
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 、 Y 、 m 和 n 如上所定义。

这样的部分可以通过以下方式获得：

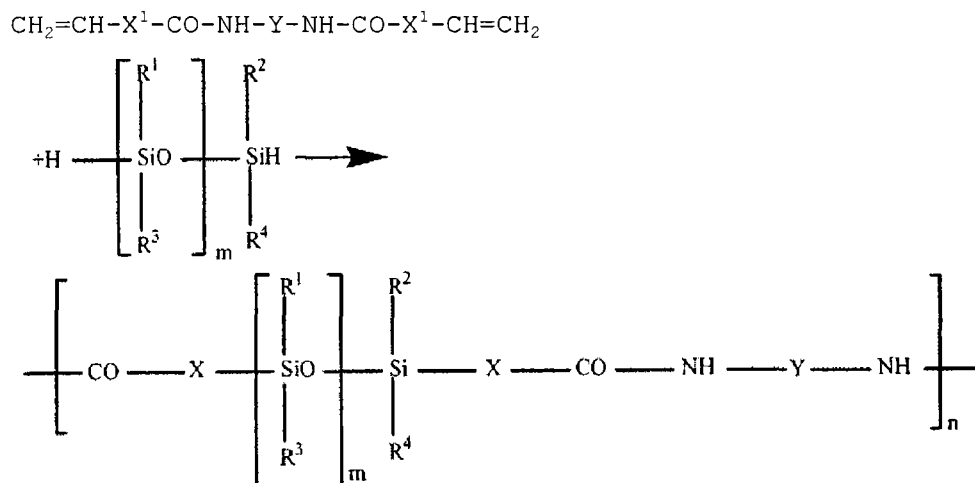
-根据下面的反应方案，通过含有 α, ω -羧酸末端的硅酮与一种或多种二胺之间的缩合反应：



-或者通过，使两分子 α -不饱和羧酸和二胺根据下面的反应方案反应：

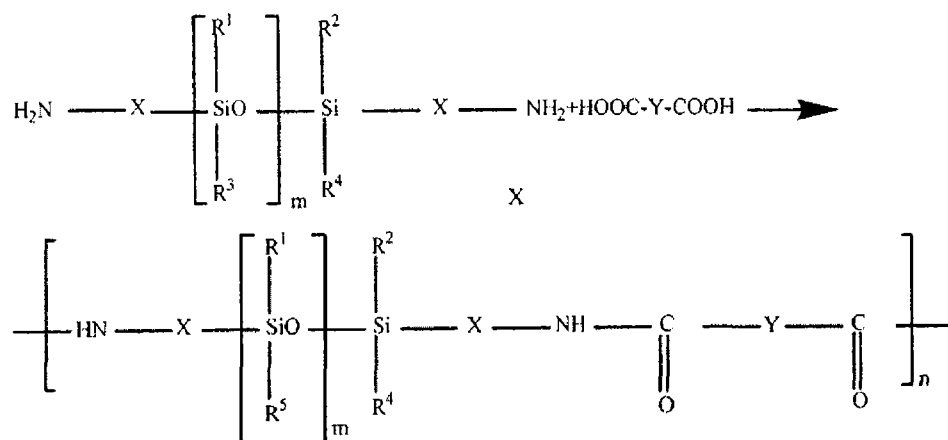


然后, 根据下面的方案, 将硅氧烷加成到烯属不饱和基团上:



其中 $\text{X}^1-(\text{CH}_2)_2$ -对应于如上定义的 X, 并且 Y、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 m 如上所定义;

-或者根据下面的反应方案, 通过含 α, ω - NH_2 末端的硅酮和式 $\text{HCOOH}-\text{Y}-\text{COOH}$ 的二酸反应:



在式 (III) 或 (IV) 的这些聚酰胺中, m 是如上定义的至少为 1 的整数, 并且优选范围在 1 至 700, 例如, 从 15 至 500 和从 15 至 45, 包括其间的所有值和子范围; 并且 n 特别是在从 1 至 500 的范围, 例如, 从 1 至 100 和从 4 至 25, 包括其间的所有值和子范围; X 优选是含有 1 至 30 个碳原子特别是含有 3 至 10 个碳原子的直链或支链亚烷基链, 并且 Y 优选是直链或支链的或者可含有环和/或不饱和度的亚烷基链, 含有 1 至 40 个碳原子, 包括 1 至 20 个碳原子和 2 至 6 个碳原子, 包括其间的所有值和子范围, 例如 6 个碳原子。

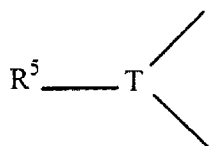
在式 (III) 和 (IV) 中, 代表 X 或 Y 的亚烷基在其亚烷基部分中可以任选地含有至少一个以下元素:

- 1) 1 至 5 个酰胺、脲或者氨基甲酸酯基团,
- 2) C_5 或 C_6 环烷基, 和
- 3) 任选地用 1 至 3 个相同或不同的 C_1 至 C_3 烷基取代的亚苯基。

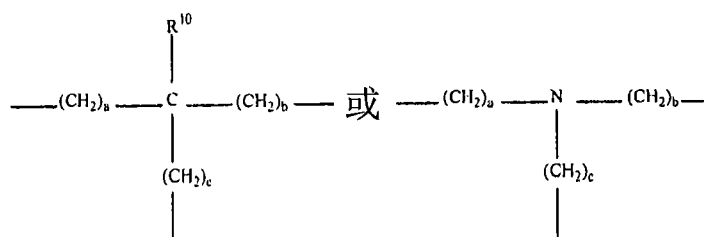
在式 (III) 和 (IV) 中, 亚烷基还可用至少一个选自以下的元素取代:

- 羟基,
- C_3 至 C_8 环烷基,
- 1-3 个 C_1 至 C_{40} 烷基,
- 任选地用 1-3 个 C_1 至 C_3 烷基取代的苯基,
- C_1 至 C_3 羟烷基, 和
- C_1 至 C_6 氨基烷基。

在这些式 (III) 和 (IV) 中, Y 也可以代表:



其中 R^5 代表聚有机硅氧烷链, 并且 T 代表下式的基团:

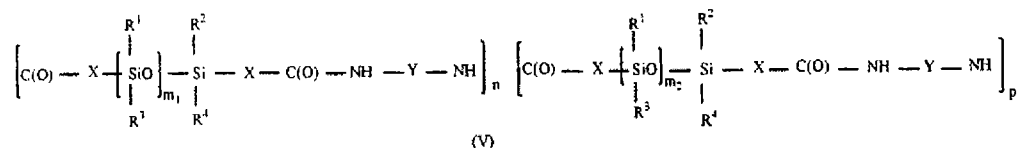


其中 a、b 和 c 独立地是 1 至 10 的整数，并且 R¹⁰ 是氢原子或者例如 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 定义的那些基团。

在式 (III) 和 (IV) 中，R¹、R²、R³ 和 R⁴ 优选独立地代表直链或支链 C₁ 至 C₄₀ 烷基，优选 CH₃、C₂H₅、n-C₃H₇ 或异丙基、聚有机硅氧烷链、或者任选用 1-3 个甲基或乙基取代的苯基。

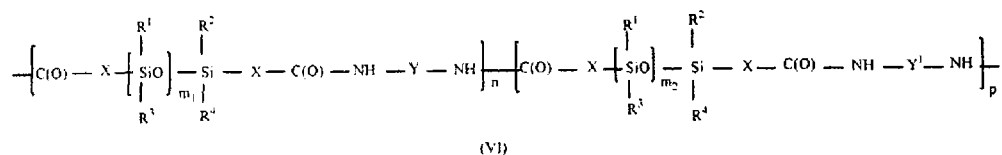
如前面已知的那样，聚合物可以含有相同或不同的式 (III) 或 (IV) 部分。

因此，聚合物可以是含有几个不同长度的式 (III) 或 (IV) 部分的聚酰胺，即对应于下式的聚酰胺：



其中，X、Y、n 和 R¹ 至 R⁴ 具有以上给出的含义，m₁ 和 m₂ 是不同的，定义如上并且优选选自 1 至 1000 的范围，并且 p 至少是 1，例如为 2 至 500，并且优选 2 至 200。

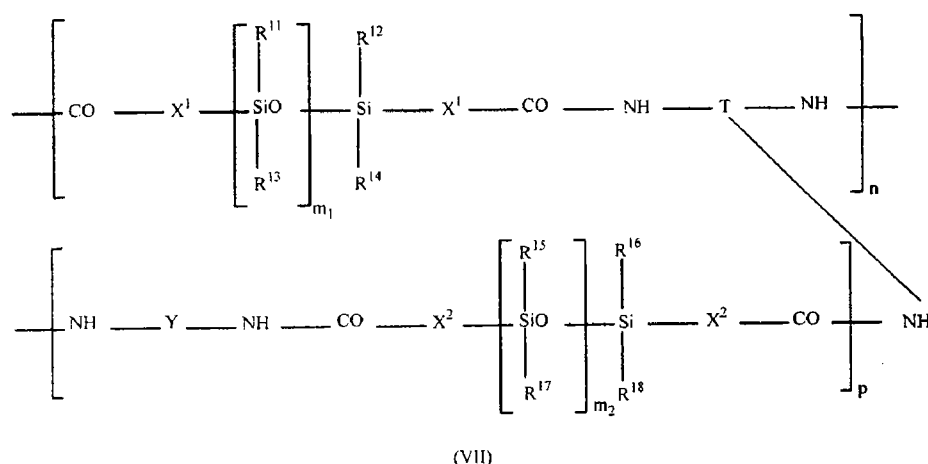
在这个通式中，所述的部分可以结构化，以形成嵌段共聚物或无规共聚物或交替共聚物。在该共聚物中，所述部分不但可以具有不同的长度，而且可以具有不同的化学结构，例如含有不同的 Y 基团。在这种情况下，该共聚物可对应于下式：



其中 R^1 至 R^4 、 X 、 Y 、 m_1 、 m_2 、 n 和 p 具有如上给出的含义，并且 Y^1 不同于 Y 但是选自 Y 定义的基团。如前所述，各部分可以结构化以形成嵌段共聚物或无规共聚物或交替共聚物。

在本发明一个实施方案中，含有聚有机硅氧烷的聚合物也可以含有接枝共聚物。因此，含有硅酮单元的聚酰胺可以用含有酰胺基团的硅酮链接枝并任选交联。这些聚合物可用三官能胺合成。

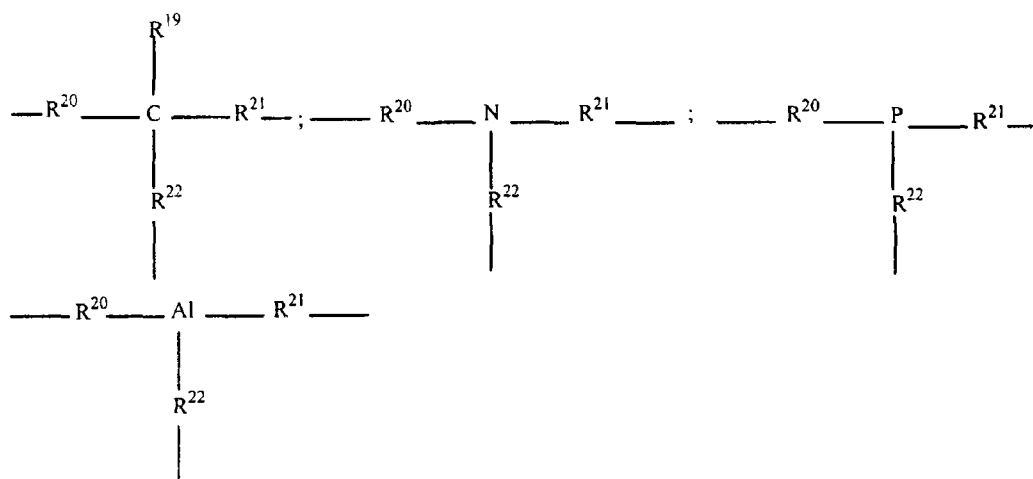
在这种情况下，共聚物可以包含至少一个下式的部分：



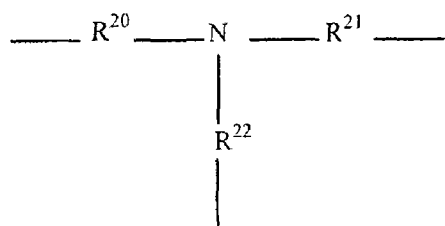
其中 X^1 和 X^2 ，相同或不同，具有式 (I) 中 X 给出的含义， n 如在式 (I) 中定义， Y 和 T 如在式 (I) 中定义， R^{11} 至 R^{18} 是选自与 R^1 至 R^4 相同的基团的基团， m_1 和 m_2 为范围在 1 至 1,000 的数，并且 p 是至少为 1 的整数，例如 p 的范围可以是 2 至 500。

在式 (VII) 中，优选的是：

- p 在 1 至 25 的范围内，包括 1 至 7，包括其间的所有值和子范围，
- R^{11} 至 R^{18} 是甲基，
- T 符合下式之一：



其中 R^{19} 是氢原子或者选自 R^1 至 R^4 定义的基团的基团，并且 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 独立地是直链或支链亚烷基，更优选地符合下式：



尤其是 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 代表 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ，

$-m_1$ 和 m_2 在 15 至 500 的范围，包括 15 至 45 并且包括其间的所有值和子范围，

$-X^1$ 和 X^2 代表 $\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-}$ ，并且

$-Y$ 代表 $\text{-CH}_2\text{-}$ 。

含有式 (VII) 的接枝硅酮部分的这些聚酰胺可以与式 (II) 的聚酰胺-硅酮共聚形成嵌段共聚物、交替共聚物或无规共聚物。共聚物中接枝硅酮部分 (VII) 的重量百分数可以为 0.5% 至 30% 重量。

根据本发明，如先前看到的那样，硅酮单元可以在聚合物的主链 (main chain) 或者主链 (backbone) 上，但是它们也可以存在于接枝链或侧链中。在主

链中，硅氧烷单元可以是如上描述的链段形式。在接枝链或侧链中，硅氧烷单元可以单独地出现或以链段形式出现。

根据本发明，优选的基于硅氧烷的聚酰胺为：

-式(III)的聚酰胺，其中 m 是 15 至 300，例如 15 至 100，包括其间的所有值和子范围，

-两种或多种聚酰胺的混合物，其中至少一种聚酰胺的 m 值在 15 至 50 范围，包括其间的所有值和子范围，和至少一种聚酰胺的 m 值在 30 至 300 范围，包括其间的所有值和子范围，

-式(V)的聚合物，其中 m_1 选自 15 至 50 且 m_2 选自 30 至 500，对应于 m_1 的部分占聚酰胺总重量的 1wt%至 99wt%，并且对应于 m_2 的部分占聚酰胺总重量的 1%wt 至 99wt%；

-式(III)聚酰胺的混合物，合并

1) 80wt%至 99wt%的其中 n 等于 2 至 10 特别是 3 至 6 的聚酰胺，和

2) 1%至 20%的其中 n 为 5 至 500 特别是从 6 至 100 的聚酰胺；

-符合式(VI)的聚酰胺，其中基团 Y 和 Y^1 的至少一个含有至少一个羟基取代基；

-用至少一部分经活化的二酸（二酰基氯、二酸酐或二酯）而不是该二酸合成的式(III)的聚酰胺；

-式(III)的聚酰胺，其中 X 代表 $-(CH_2)_3-$ 或者 $-(CH_2)_{10}$ ；和

-式(III)的聚酰胺，其中聚酰胺末端具有选自单官能胺、单官能酸、单官能醇的单官能链，包括脂肪酸、脂肪醇和脂肪胺，例如辛基胺、辛醇、硬脂酸和硬脂醇。

根据本发明，可采用以下基团对聚合物链的末端基团封端：

- C_1 至 C_{50} 烷基酯基团，通过在合成中引入 C_1 至 C_{50} 一元醇，

- C_1 至 C_{50} 烷基酰胺基团，如果硅酮是 α, ω -二胺化的，则通过采用一元酸作为终止基团；或者如果硅酮是 α, ω -二羧酸，则通过采用一元胺做为终止基团。

根据本发明的一个实施方案，可使用硅酮聚酰胺和基于烃的聚酰胺的共聚物，即包含式(III)或(IV)部分和基于烃的聚酰胺部分的共聚物。在这种情况下，聚酰胺硅酮部分可以排列在基于烃的聚酰胺的末端。

可以通过基于脂肪酸二聚体的聚酰胺的甲硅烷酰胺化 (silylic amidation) 来生产含有硅酮的聚酰胺基聚合物。这种方法包括作为末端位点存在于聚酰胺上的游离酸位点, 和有机硅氧烷-一元胺和/或有机硅氧烷-二胺的反应 (酰胺化反应), 或者与低聚硅氧烷醇或低聚硅氧烷二醇的反应 (酯化反应)。如本领域已知的那样, 酯化反应需要存在酸催化剂。含有用于酰胺化或酯化反应的游离酸位点的聚酰胺, 理想地具有相对高数量的酸末端基团 (例如具有高酸值, 例如从 15 至 20 的聚酰胺)。

为了对基于烃的聚酰胺上的游离酸位点进行酰胺化, 可将具有 1 至 300, 特别是 2 至 50 并且例如具有 2、6、9.5、12、13.5、23 或 31 个硅氧烷基团的硅氧烷二元胺用于与基于脂肪酸二聚体的基于烃的聚酰胺的反应。含有 13.5 个硅氧烷基团的硅氧烷二元胺是优选的, 并且最好的结果是由含有 13.5 个硅氧烷基团的硅氧烷二元胺和含有高数目羧酸末端基团的聚酰胺获得的。

该反应可在二甲苯中, 通过共沸蒸馏从溶液提取产生的水来实现, 或者在更高温 (大约 180 至 200°C) 无溶剂的条件下进行。通常, 当硅氧烷二元胺更长时, 即当硅氧烷基团的数目更高时, 酰胺化的效率以及反应速率会降低。在二元胺基硅氧烷的初始酰胺化反应后, 游离氨基位点可通过使它们与硅氧烷酸或与有机酸例如苯甲酸反应而被封闭。

对于聚酰胺上的游离酸位点的酯化, 这可以相对于反应试剂总重量使用约 1wt% 的对甲苯磺酸作为催化剂在沸腾的二甲苯中进行。

这些在聚酰胺的羧酸末端基团上进行的反应, 导致只在聚合物链的末端引入硅酮部分。

也可使用含有游离胺基团的聚酰胺, 通过与含有酸基团的硅氧烷进行酰胺化反应, 来制备聚酰胺-硅酮共聚物。

在高温下 (例如 200 至 300°C), 通过具有例如乙二胺成分的聚酰胺, 与低聚硅氧烷- α, ω -二胺的酰胺交换反应, 来进行酰胺交换使得起始聚酰胺的乙二胺组分被低聚硅氧烷二元胺代替, 也可以制备基于硅酮聚酰胺和基于烃的聚酰胺之间的共聚物的胶凝剂。

基于烃的聚酰胺和聚酰胺-硅酮的共聚物也可以是含有具有低聚硅氧烷侧基的基于烃的聚酰胺主链的接枝共聚物。

例如, 这可采用以下方法实现:

-通过基于脂肪酸二聚体的聚酰胺中的不饱和键的氢化硅烷化;

-通过聚酰胺的酰胺基团的硅烷化;

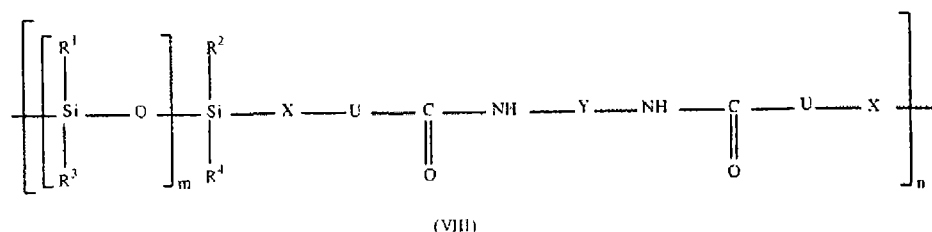
-通过经由氧化进行的不饱和聚酰胺的硅烷化,即通过将不饱和基团氧化为醇或二醇,以形成与硅氧烷羧酸或硅氧烷醇反应的羟基。不饱和聚酰胺的烯属部位也可以被环氧化,然后环氧基团可以与硅氧烷胺或硅氧烷醇反应。

在本发明组合物中使用的含有聚有机硅氧烷的聚合物最优选是聚有机硅氧烷型的聚合物,例如在文献 US5,874,069、US5,919,441、US6,051,216 和 US5,981,680 中描述的那些,其公开的全部内容在此并入作为参考。

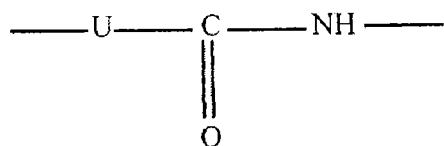
根据本发明的另一个实施方案,含有聚有机硅氧烷聚的合物是含有氨基甲酸酯或脲基团的均聚物或共聚物。

如以上所述,所述聚合物在聚合物主链中或在侧链上或作为侧基,可以包含含有两个或更多个氨基甲酸酯和/或脲基团的聚有机硅氧烷部分。

在主链中含有至少两个氨基甲酸酯和/或脲基团的聚合物可以是含有至少一个符合下式的部分的聚合物:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 、 Y 、 m 和 n 具有前面式 (I) 给出的含义,并且 U 代表 $-O-$ 或 $-NH-$, 这样:



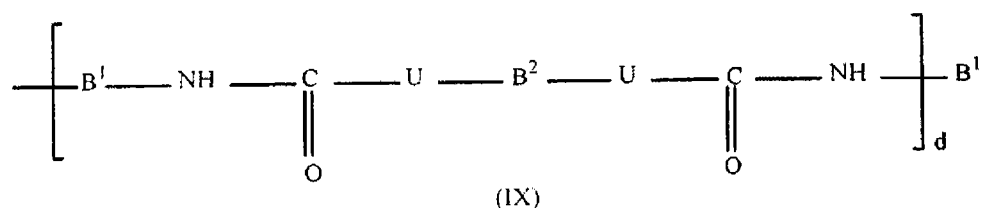
对应于氨基甲酸酯或脲基团。

在式(VIII)中, Y 可以是任选被 C_1 至 C_{15} 烷基或 C_5 至 C_{10} 芳基取代的直链或支链 C_1 至 C_{40} 亚烷基。优选地,使用 $-(CH_2)_6-$ 基团。

Y 还可以代表可被 C₁ 至 C₁₅ 烷基或 C₅ 至 C₁₀ 芳基取代的 C₅ 至 C₁₂ 脂环族或芳香族基团，例如选自亚甲基-4,4-二环己基、衍生自异佛尔酮二异氰酸酯的基团、2,4-和 2,6-甲代亚苯基、1,5-亚萘基、对亚苯基和 4, 4'- 二亚苯基甲烷的基团。通常，优选 Y 代表直链或支链 C₁ 至 C₄₀ 亚烷基或者 C₄ 至 C₁₂ 亚环烷基。

Y 还可以代表对应于一个或多个二醇或二胺型偶合剂分子与几个二异氰酸酯分子的缩合产物的聚氨酯或聚脲嵌段。在这种情况下，Y 包含在亚烷基链中的几个氨基甲酸酯或脲基团。

其可以符合下式：



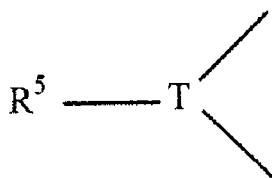
其中 B¹ 是选自上述 Y 给出的基团的基团，U 是 -O- 或 -NH-，并且 B² 选自：

直链或支链 C₁ 至 C₄₀ 亚烷基，其可任选带有可离子化基团例如羧酸或磺酸基团，或者可中和或可季铵化的叔胺基团，

C₅ 至 C₁₂ 亚环烷基，任选带有烷基取代基例如一个或三个甲基或乙基，或亚烷基，例如二醇基：环己烷二甲醇，

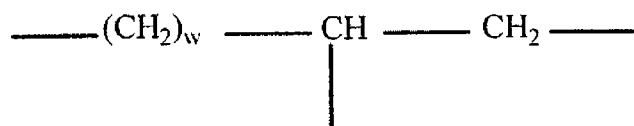
可任选具有 C₁ 至 C₃ 烷基取代基的亚苯基，和

下式的基团：

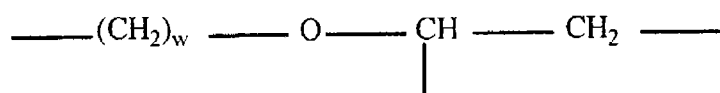


其中 T 是基于烃的三价基团，可含有一个或多个例如氧、硫和氮的杂原子，且 R⁵ 是聚有机硅氧烷链或直链或支链 C₁ 至 C₅₀ 烷基链。

T 可以代表，例如：



或

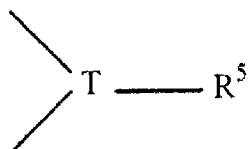


其中 w 是从 1 至 10 的整数，并且 R^5 是聚有机硅氧烷链。

当 Y 是直链或支链 C_1 至 C_{40} 亚烷基时， $-(\text{CH}_2)_2-$ 和 $-(\text{CH}_2)_6-$ 基团是优选的。

在前面给出的 Y 的通式中， d 可以是 0 至 5 的整数，优选 0 至 3 并且更优选等于 1 或 2。

优选地， B^2 是直链或支链 C_1 至 C_{40} 亚烷基，特别是 $-(\text{CH}_2)_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_6-$ 或者下式的基团：

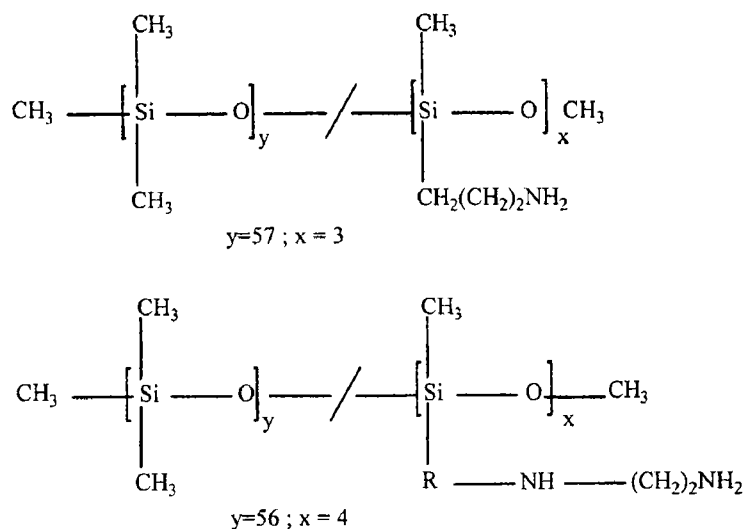


其中 R^5 是聚有机硅氧烷链。

如以上所述，含有聚有机硅氧烷的聚合物可以由不同长度和 / 或构成的硅酮氨基甲酸酯和 / 或硅酮脲部分形成，并且可以是嵌段或无规共聚物的形式。

根据本发明，硅酮也可以不在主链中而是作为侧链含有氨基甲酸酯和 / 或脲基团。

在这种情况下，聚合物可以含有至少一个下式的部分：



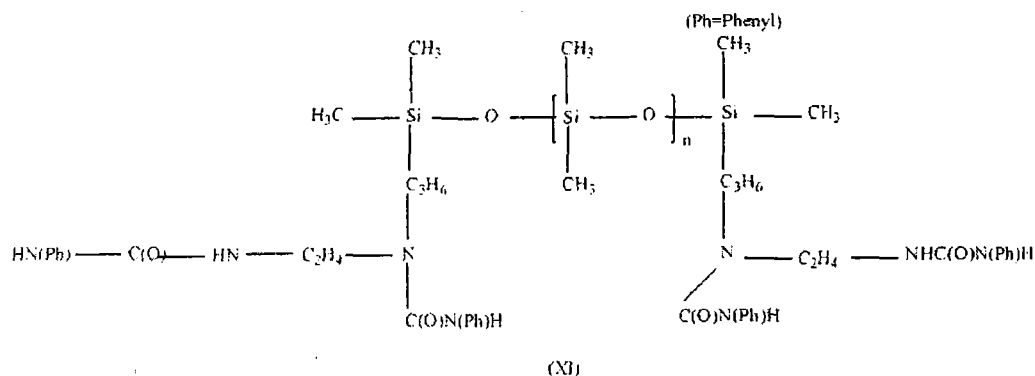
在这些通式中，符号“/”表示链段可以具有不同长度和不同顺序，并且R代表优选含有1至6个碳原子包括1至3个碳原子的直链脂肪族基团。

这样的含有支链的聚合物可以通过以下方式形成：使每个聚合物分子中含有至少三个氨基的硅氧烷聚合物与只含有一个单官能基团（例如酸、异氰酸酯或异硫氰酸酯）的化合物反应，以使该单官能基团与氨基之一反应，并形成能建立氢相互作用的基团。氨基可以位于从硅氧烷聚合物主链伸展出来的侧链上，这样能建立氢相互作用的基团在这些侧链上形成，或者可选择地氨基位于主链的末端，这样能产生氢相互作用的基团将是聚合物的末端基团。

作为形成含有硅氧烷单元和能建立氢相互作用的基团的聚合物的方法，可提及的是在硅酮溶剂中硅氧烷二胺和二异氰酸酯反应，以便直接提供凝胶。反应可以在硅酮流体中完成，在高温下生成的产品溶解在硅酮流体中，然后系统的温度降低形成凝胶。

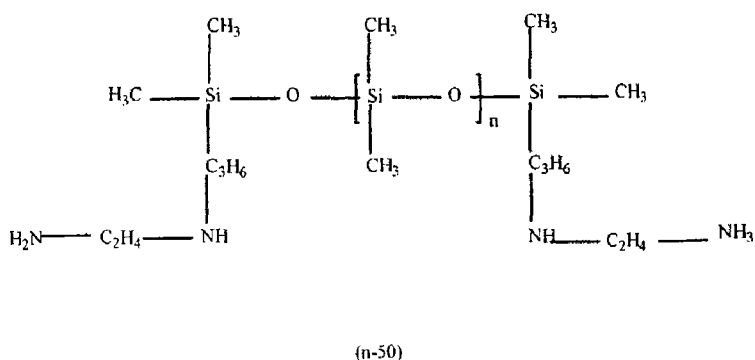
优选用于掺入本发明组合物中的聚合物是硅氧烷-脲共聚物，其是直链的并且在聚合物主链中含有脲基团作为能建立氢相互作用的基团。

作为末端具有四个脲基团的聚硅氧烷的示例，可提及的是下式的聚合物：

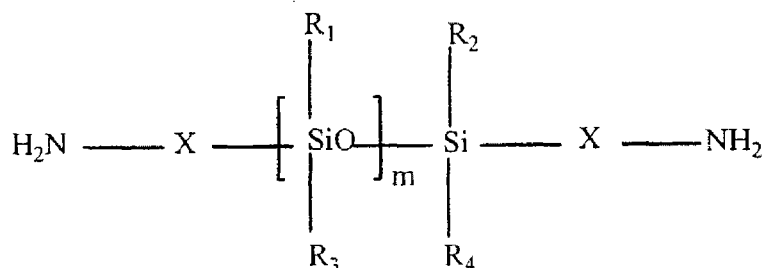


其中 Ph 是苯基，并且 n 是大于 0 的数，其包括至少 1, 2 至 500, 2 至 200, 1 至 300, 特别地 1 至 100, 和其间的所有值和子范围，例如 50。

通过下式含有氨基的聚硅氧烷与异氰酸苯酯反应，可获得这种聚合物：



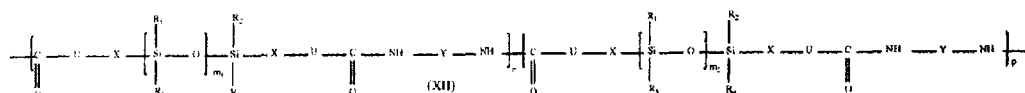
在硅酮聚合物链中含有脲或氨基甲酸酯基团的式 (VIII) 的聚合物，可以通过含有 α, ω - NH_2 或 -OH 末端基团的下式硅酮和二异氰酸酯 OCN-Y-NCO 以及任选的式 $\text{H}_2\text{N-B}^2\text{-NH}_2$ 或 $\text{HO-B}^2\text{-OH}$ 的二醇或二胺偶联剂之间的反应获得：



其中 m 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 X 如式 (I) 中定义，其中 Y 如式 (I) 中定义，其中 B^2 如式 (IX) 中定义。

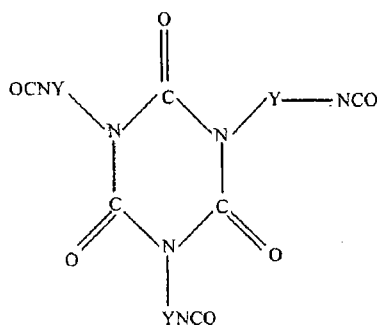
根据二异氰酸酯和偶联剂这两种试剂之间的化学计量比例，Y 可以是 d 等于 0 或 d 等于 1 至 5 的式 (IX)。

在式 (II) 或式 (III) 聚酰胺硅酮的情况下，在本发明中可使用含有具有不同长度和结构的部分（特别是由于硅酮单元数目而导致长度不同的部分）的聚氨酯或聚脲硅酮。在这种情况下，共聚物例如可以符合以下通式：

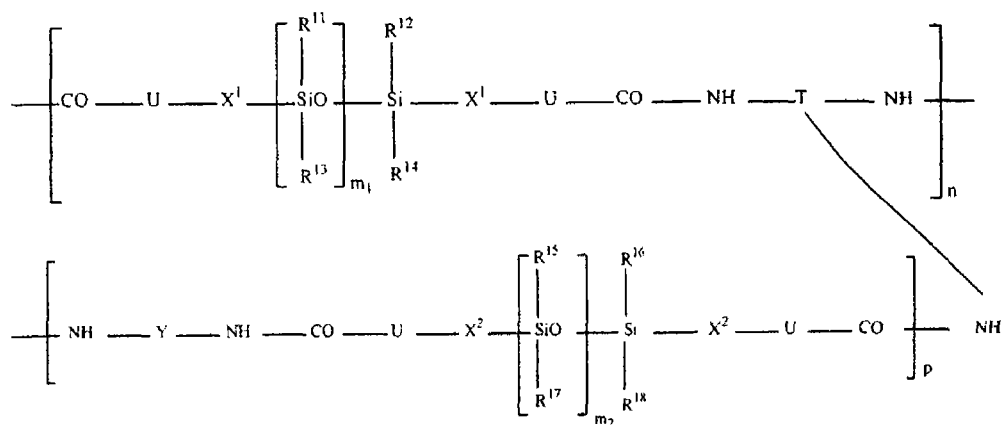


其中 R¹、R²、R³、R⁴、X、Y 和 U 如式 (VIII) 中定义，并且 m₁、m₂、n 和 p 如式 (V) 中定义。

也可用下式的三异氰酸酯替换二异氰酸酯 OCN-Y-NCO，从而获得支链的聚氨酯或聚脲硅酮：



这样，就获得了含有支链的聚氨酯或聚脲硅酮，所述支链包含具有能建立氢相互作用的基团的有机硅氧烷链。这种聚合物包含例如符合下式的部分：



(XIII)

其中 X^1 和 X^2 ，相同或不同，具有式 (I) 中为 X 给出的含义， n 如式 (I) 中定义， Y 和 T 如式 (I) 中定义， R^{11} 至 R^{18} 是选自和 R^1 至 R^4 相同的基团的基团， m_1 和 m_2 定义如上。

在聚酰胺的情况下，此共聚物也可包含没有支化的聚氨酯硅酮部分。

在本发明的另一个实施方案中，基于硅氧烷的聚脲和聚氨酯优选是：

-式 (VIII) 聚合物，其中 m 为 15 至 300，例如 15 至 100 和其间的所有值以及子范围；

-两种或更多种聚合物的混合物，其中至少一种聚合物的 m 值为 15 至 50，并且至少一种聚合物的 m 值为 30 至 300，包括其间的的所有值以及子范围；

-式 (XII) 的聚合物， m_1 选自范围 15 至 50 并且 m_2 选自 30 至 500，对应于 m_1 的部分占聚合物总重量的 1wt% 至 99wt%，并且对应于 m_2 的部分占聚合物总重量的 1wt% 至 99wt%；

-式 (VIII) 聚合物的混合物，合并

1) 80wt% 至 99wt% 的其中 n 等于 2 至 10，并且特别是 3 至 6 的聚合物，和

2) 1% 至 20% 的其中 n 为 5 至 500 并且特别是 6 至 100 的聚合物；

-含有两个式 (VIII) 部分的共聚物，其中至少一个 Y 基团含有至少一个羟基取代基；

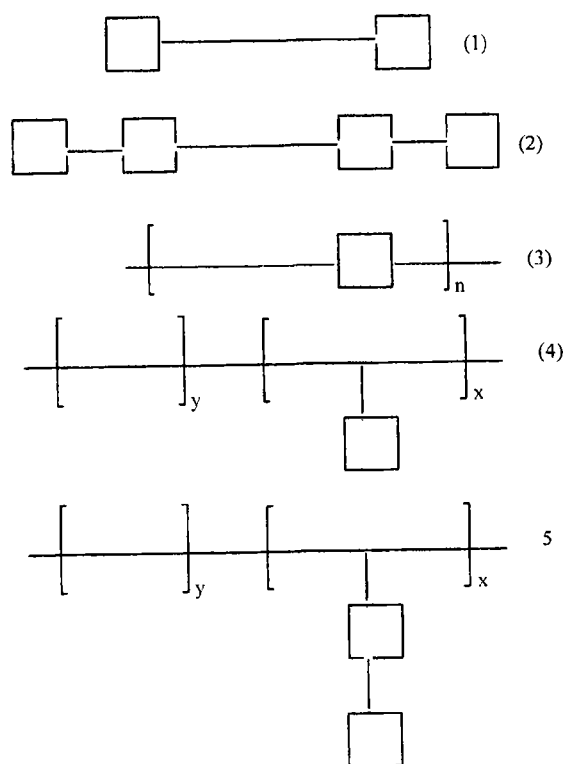
-用至少一部分经活化的二酸（二酰基氯、二酸酐或二酯）而不是该二酸合成的式 (VIII) 的聚合物；

-式 (VIII) 的聚合物, 其中 X 代表 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或者 $-(\text{CH}_2)_{10}-$; 和

-式 (VIII) 的聚合物, 其中聚合物末端具有选自单官能胺、单官能酸、单官能醇的多官能链, 包括脂肪酸、脂肪醇和脂肪胺, 例如辛基胺、辛醇、硬脂酸和硬脂醇。

在聚酰胺的情况下, 聚氨酯或聚脲硅酮与基于烃的聚氨酯或聚脲的共聚物可以用在本发明中, 通过非硅酮本质的 α, ω -二官能嵌段例如聚酯、聚醚或聚烯烃的存在下, 进行合成该聚合物的反应而实现。

如前面所述, 本发明的均聚物和共聚物可在聚合物主链中包含硅氧烷部分, 和在聚合物主链中或在它们的末端或在主链的侧链或支链上含有能建立氢相互作用的基团。这可以对应于下面的五种排列:



其中连续的线是硅氧烷聚合物的主链, 并且方格代表能建立氢相互作用的基团。

情况 (1), 能建立氢相互作用的基团被排列在主链的末端。

情况 (2), 在主链的各末端排列有两个能建立氢相互作用的基团。

情况 (3), 能建立氢相互作用的基团被排列在重复部分的主链中。

在情况(4)和(5)中,这些是这样的共聚物,其中能建立氢相互作用的基团被排列在第一系列部分的主链的支链上,这些第一系列部分与不包含能建立氢相互作用的基团的部分进行共聚。优选地, n 、 x 和 y 的值使聚合物具有作为用于胶凝脂肪相的试剂所需要具有的性质,优选地脂肪相是基于硅油。

作为可以使用的聚合物的例子,可提及根据 US-A-5981680 的公开获得的硅酮聚酰胺,其全部公开内容在此引入作为参考。

含有聚有机硅氧烷的聚合物的进一步的实例,是在US 6,503,632和6,569,955中提出的,其以全文在此引入作为参考。

如以上所指出的那样,本发明的聚合物在室温可以是固体或者液体。当其为固体时,聚合物优选具有从 50 至 130°C的软化点。最优选地,其具有从 65 至 150°C的软化点,包括 70°C至 130°C。该软化点低于其他结构化聚合物的软化点,其有利于使用本发明主题的聚合物,并且限制液态脂肪相的劣化。

如以上所指出的那样,本发明的含有聚有机硅氧烷的聚合物包含硅氧烷单元和例如酰胺键的至少两个能建立氢相互作用的基团。如果存在,硅氧烷单元可以提供与硅酮流体的相容性,(例如与环甲基硅氧烷(cyclomethicone)),同时能建立氢相互作用的基团以及酰胺键的位置间隔和选择可以促进化妆产品的胶凝化和形成。

在一个实施方案中,本发明的含有聚有机硅氧烷的聚合物以有效提供抗迁移性质的量存在,并且还可以提供至少一种下述的性质:柔韧性、柔软性和使用舒适性。另外,优选的是本发明的组合物在其施加的角蛋白物质上显示出适应性(flexibility)和/或优异的粘附性。在另一个优选的实施方案中,本发明的组合物当应用到角蛋白物质上时,基本上是不发粘的。

在本发明的组合物中,含有聚有机硅氧烷基的聚合物基于组合物的总重量计,优选以0.1-80wt%的量存在,更优选0.5至30wt%,并且最优选1至20wt%。

根据所期望的应用,例如唇膏,还应考虑组合物的硬度。组合物的硬度例如可以用克力(gf)表示。本发明的组合物例如可以具有从20gf至2000gf的硬度,例如从20gf至900gf,并且进一步例如从20gf至600gf。

可以用两种方法中的一种测量该硬度。第一种硬度测试方法是向组合物中刺入探针的方法,特别是使用装备有高度为25mm和直径为8mm的硬橡胶圆柱(ebonite cylinder)的质地分析仪(例如Rheo的TA-XT2i)。该硬度测量是

在 5 个组合物样品的中心于 20°C 进行的。以 2mm/s 的预速度然后以 0.5mm/s 速度和最终以 2 mm/s 的后速度，将圆柱引入到每一个组合物样品中，总位移为 1mm。记录的硬度值是观察到的最大峰值。测量的误差是±50gf。

硬度的第二种测试方法是“干酪线(cheese wire)”方法，其包括在 20°C 使用 Indelco-Chatillon 公司的 DFGHS 2 张力试验机，以 100mm/分钟的速度切断直径 8.1mm 或者优选 12.7mm 的棒状组合物，并且测量它的硬度。这个方法的硬度值为以克表示的在上述条件下切断棒所需的剪切力。根据该方法，可以为棒形式的本发明组合物的硬度例如，对于棒直径 8.1mm 的样品可为 30gf 至 300gf，例如 30gf 至 250gf；并且进一步地，对于棒直径 12.7mm 的样品可为 30gf 至 200gf，并且还进一步例如为 30 gf 至 120gf。

本发明组合物的硬度可以是使得组合物能自我支撑(self-supporting)，并且可以容易地分化(disintegrate)从而在角蛋白材料上形成令人满意的沉积。另外，这种硬度可以给本发明的组合物带来优良的冲击强度，本发明的组合物可以模制或浇铸成例如棒状或盘状。

基于期望的应用和所需硬度，本领域技术人员可以选择使用至少一种上述的硬度测试来评价组合物。考虑到所期望的应用，如果从这些硬度测试中的至少一种得到了可接受的硬度值，则该组合物落入本发明的优选实施方案之内。

显然，根据本发明优选实施方案的组合物的硬度可以是使得组合物有利地能自我支撑并且可以容易地分化从而在皮肤和/或嘴唇和/或体表生长物例如角蛋白纤维上形成令人满意的沉积。另外，具有该硬度的本发明组合物可具有优良的冲击强度。

根据本发明的优选的实施方案，棒形式的组合物可具有可变形的、柔韧的弹性固体行为，在应用时呈现出显著的弹性柔软度。现有技术的棒形式的组合物不具有这些弹性和柔韧性性质。

液态脂肪相

根据本发明优选的实施方案，提供包括至少一种含有聚有机硅氧烷的聚合物和液态脂肪相的化妆组合物，优选地，液态脂肪相含有至少一种挥发性油，例如硅酮挥发性油、烃挥发性油或者它们的混合物。

根据这个实施方案，液态脂肪相可以独立地或者组合地含有挥发性硅油、非挥发性硅油、挥发性非硅油和非挥发性非硅油。在一个实施方案中，本发明

组合物基本上不含有硅油(即含有少于约 0.1%的硅油)。在另一个实施方案中,组合物基本上不含有非硅油(即含有少于约 0.1%的非硅油)。在另一个实施方案中,组合物基本上不含有非挥发性油(即含有少于约 0.1%的非挥发性油)。

依照本发明,当存在挥发性油时,这些挥发性油使组合物更容易施涂到皮肤、嘴唇或角蛋白纤维上。

根据一个实施方案,组合物可以含有一种或多种挥发性硅油。这些挥发性硅油的实例包括室温粘度小于或等于 6cSt 并具有 2~7 个硅原子的线型或环状硅油,这些硅酮任选地用 1~10 个碳原子的烷基或烷氧基取代。可用于本发明的具体的油包括八甲基四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、七甲基辛基三硅氧烷、六甲基二硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷及其混合物。其它可使用的挥发性油包括 KF 96A, 6cSt 粘度,由 Shin Etsu 供应的市售品,闪点 94℃。优选地,挥发性硅油具有至少 40℃的闪点。

挥发性硅油的非限定性实例在下表 1 中给出。

表1

化合物	闪点(°C)	粘度(cSt)
辛基三甲基硅酮 (octyltrimethicone)	93	1.2
己基三甲基硅酮	79	1.2
十甲基环五硅氧烷 (环五硅氧烷或 D5)	72	4.2
八甲基环四硅氧烷(环四二甲基硅氧烷或 D4)	55	2.5
十二甲基环六硅氧烷(D6)	93	7
十甲基四硅氧烷(L4)	63	1.7
Shin Etsu 的 KF-96 A	94	6
Dow Corning 的 PDMS(聚二甲基硅氧烷)DC 200(1.5cSt)	56	1.5
Dow Corning 的 PDMS DC 200(2cSt)	87	2
Dow Corning 的 PDMS DC 200(5cSt)	134	5
Dow Corning 的 PDMS DC 200(3cSt)	102	3

本发明中可以使用的其他硅油的实例包括在室温是液态的非挥发性线性聚二甲基硅氧烷(PDMS); 含有作为侧基和/或位于硅酮链末端的烷基、烷氧基或苯基的聚二甲基硅氧烷, 这些基团各自含有 2 至 24 个碳原子; 苯基硅酮, 例如苯基三甲基硅酮、苯基二甲基硅酮、苯基三甲基甲硅烷氧基二苯基硅氧烷、二苯基二甲基硅酮、二苯基甲基二苯基三硅氧烷和 2-苯乙基三甲基甲硅烷氧基硅酸酯。

此外, 在本发明组合物中可以使用挥发性线性硅油。适合的挥发性线性硅油包括描述在美国专利 No.6,338,839 和 WO03/042221 中的那些, 其内容在这里引入作为参考。在一个实施方案中, 挥发性线性硅油是十甲基四硅氧烷。在另一个实施方案中, 十甲基四硅氧烷进一步与比十甲基四硅氧烷更易于挥发的另一种溶剂组合。

溶剂/油的挥发性可以使用蒸发速率如美国专利 No.6,338,839 中所述来测定。

根据其它优选的实施方案，组合物可以含有一种或多种非硅酮挥发性油，可以选自挥发性烃油、醇、挥发性酯或挥发性醚。这些挥发性非硅油的实例包括但是不限于，具有 8~16 个碳原子的挥发性烃油和它们的混合物，特别是支链的 C₈ 至 C₁₆ 烷烃，例如，C₈~C₁₆ 异烷烃(亦称作异链烷烃)，异十二烷、异癸烷、异十六烷，以及例如以商品名 Isopar 或 Permethyl 销售的油；C₈ 至 C₁₆ 支链酯，例如，新戊酸异己酯或新戊酸异癸酯及其混合物。优选地，挥发性非硅油具有至少 40°C 的闪点。

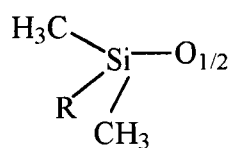
挥发性非硅酮挥发性油的非限定性实例在下表 2 中给出。

表 2

化合物	闪点(°C)
异十二烷	43
异十六烷	102
新戊酸异癸酯	118
丙二醇正丁醚	60
3-乙氧基丙酸乙酯	58
乙酸丙二醇甲基醚酯	46
Isopar L(异链烷烃 C ₁₁ -C ₁₃)	62
Isopar H(异链烷烃 C ₁₁ -C ₁₂)	56

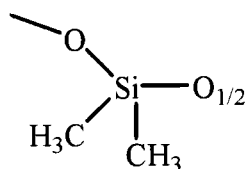
可用于本发明组合物中的其它非硅油的实例包括极性油，例如：

-具有高甘油三酯含量的由甘油的脂肪酸酯构成的基于烃的植物油，其脂肪酸可以具有不同的链长度，这些链可以是直链的或支链的以及饱和或不饱和的；这些油特别是麦芽油、玉米油、葵花油、karite butter、蓖麻油、甜杏仁油、澳大利亚坚果油、杏油、大豆油、菜籽油、棉籽油、苜蓿油、罌粟油、南瓜油、芝麻籽油、骨髓油、鳄梨油、榛子油、葡萄籽油、黑醋栗子油、月见草油、小米油、大麦油、奎藜籽油、橄榄油、黑麦油、红花油、桐实油、西番莲油或麝香玫瑰油；或者辛酸/癸酸甘油三酸酯，例如那些由 Stearineries Dubois 公司销售的或 Dynamit Nobel 公司以商品名 Miglyol 810、812 和 818 销售的那些；



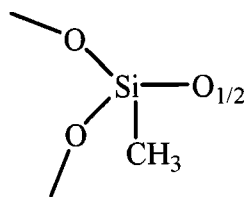
其中 R 选自不同于甲基的基团。这些不同于甲基的基团的非限制性的例子包括不同于甲基的烷基、烯基、炔基、羟基、硫醇基、酯基、酸基、醚基，其中所述不同于甲基的基团可以进一步被取代。

符号 D 代表二官能单元 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ ，其中键合到硅酮原子上的两个氧原子被用于键合到聚合物的其余部分。“D”单元，其是二甲基硅油的主要构造单元，可由下式表示：



例如，D 单元中的至少一个甲基可以被另一个基团代替，形成具有通式 $[\text{R}(\text{CH}_3)_2]\text{SiO}_{1/2}$ 的单元。

符号 T 代表三官能单元 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ ，并且可以由下式表示：

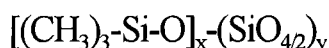


例如，T 单元中的至少一个甲基可以被另一个基团代替，形成具有通式 $[\text{R}(\text{CH}_3)_2]\text{SiO}_{1/2}$ 的单元。

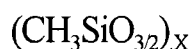
类似地，符号 Q 代表四官能单元 $\text{SiO}_{4/2}$ ，其中所有键合到硅酮原子上的四个氧原子都键合到聚合物的其余部分。

因此，可以生产大量的不同硅酮聚合物。进一步地，本领域技术人员可理解的是，每种潜在硅酮聚合物的性质将根据单体的类型、取代基的类型、聚合链的尺寸、交联的程度和任何侧链的尺寸而发生变化。

硅酮聚合物的非限制性实例包括硅烷、硅氧烷、甲硅烷氧基硅酸酯和倍半硅氧烷。这些硅氧烷的非限制性例子是聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。聚二甲基硅氧烷通常由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ (即 D 单元) 的长直链组成, 具有的粘度取决于聚合物的尺寸以及在聚合物上任何取代基的存在以及性质。甲硅烷氧基硅酸酯的非限定性实例是三甲基甲硅烷氧基硅酸酯, 其可以由以下通式表示:



(即 MQ 单元), 其中 x 和 y 可以例如为 50 至 80。另一方面, 倍半硅氧烷, 可以由下面的通式代表:

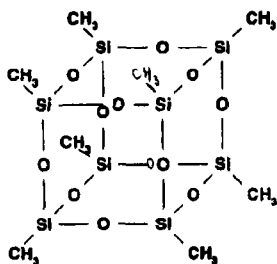


(即 T 单元), 其中 x 可以例如具有高达数千的值。

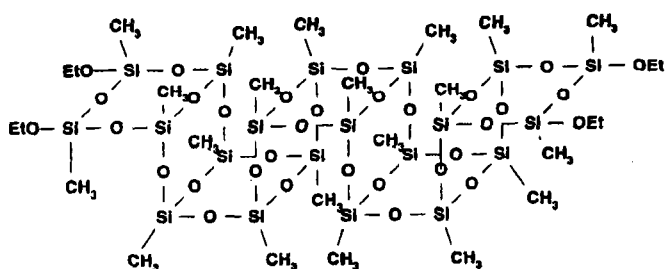
聚甲基倍半硅氧烷是不具有代替甲基的取代基的倍半硅氧烷。过去在头发护理组合物中就已经使用某些聚甲基倍半硅氧烷。参见, 例如 US 专利 5,246,694, 其公开的内容在此引入作为参考, 其公开了一种含有表面活性剂、高粘性硅酮在挥发性硅酮中的含水乳液和阳离子聚合物 (该阳离子聚合物是瓜耳胶衍生物) 的香波组合物。其中公开的高粘性硅酮可以选自包括聚甲基倍半硅氧烷以及甲硅烷氧基硅酸酯的硅酮树脂, 其中所述聚甲基倍半硅氧烷例如是由 Wacker 获得的 Resin MK (也称为 SiliconHarz MK), 所述甲硅烷氧基硅酸酯例如是由 General Electric 和 Dow Coming 获得的 Resin MQ。

Resin MK 和 Resin MQ 硅酮树脂可以在挥发性载体蒸发后形成薄膜。MQ 薄膜在室温通常是坚硬且易碎的, 而 MK 薄膜通常是连续且柔韧的, 即不易碎。取决于应用, 可以加入增塑剂以助于获得更柔韧、并因而更舒适的薄膜。

在一个实施方案中, 硅酮成膜剂可以是聚甲基倍半硅氧烷成膜剂, 例如 Belsil PMS MK, 也称为 Resin MK, 购自 Wacker Chemie。该聚甲基倍半硅氧烷成膜剂是含有聚合的 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ (T 单元) 重复单元的聚合物, 并且也可以含有以重量或摩尔计最高 1% 的式 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ (D 单元) 的单元。该聚合物的重均分子量经估算为 10,000。据信, 聚合物是如下图所示的“笼”和“梯(ladder)”构造。大多数聚合物是“梯”构造, 其中聚合物末端被乙氧基 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$ 基团封端。乙氧基基团通常以 4.5% 重量的量存在, 并且摩尔百分比通常为 7% (硅酮单元)。由于乙氧基基团可以与水反应, 因此聚合物中也可含有少量和变化量的 SiOH。



笼



梯

在本发明中适合使用的至少一种聚甲基倍半硅氧烷成膜剂的另一个非限制性实例是 KR-220L，其购自 SHIN-ETSU。该聚甲基倍半硅氧烷成膜剂由硅酮 T 单元（即式 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 的那些）构成并含有 Si-OH（或硅烷醇）端基单元。在 KR-220L 中没有 D 单元。

在本发明实践中可使用的至少一种聚甲基倍半硅氧烷成膜剂的其它非限制性实例包括 KR-242A（其由甲基 T 单元（98%）和二甲基 D 单元（2%）构成，并具有 Si-OH 端基单元），和 KR-251（其由甲基 T 单元（88%）和二甲基 D 单元（12%）构成，并具有 Si-OH 端基单元），它们都可以从 SHIN-ETSU 获得。

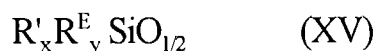
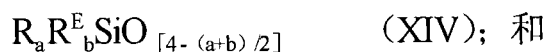
取决于应用，在本发明要求保护的组合物中，所述至少一种聚甲基倍半硅氧烷成膜剂的浓度可以极大地变化。取决于期望的应用，本领域的技术人员将能够非常常规地确定所述至少一种聚甲基倍半硅氧烷成膜剂的用量。

在另一个实施方案中，硅酮成膜剂可以选自甲硅烷氧基硅酸酯。优选地，所述甲硅烷氧基硅酸酯是三甲基甲硅烷氧基硅酸酯，其可以是或不是粉末的形式。三甲基甲硅烷氧基硅酸酯（TMS）可从 General Electric 以商品名 SR1000

和从 Wacker 以商品名 TMS 803 商购。TMS 也可以在溶剂例如环甲基硅酮 (cyclomethicone) 中从 Dow Chemical 商购。但是, 根据本发明, TMS 可以以 100% 活性物质的形式使用, 也就是说, 不在溶剂中。

硅酮成膜剂的其它非限制实例包括硅酮/ (甲基) 丙烯酸酯共聚物, 例如在美国专利 No.5,061,481、5,219,560 和 5,262,087 中描述的那些, 这些专利公开的内容在此引入作为参考。硅酮成膜剂的其它非限制实例是含有至少一种极性 (甲基) 丙烯酸酯单元的重复单元的非极性硅酮共聚物和与至少一个非极性硅酮链接枝的乙烯基共聚物。这类共聚物的非限制性实例是丙烯酸酯/二甲基硅酮共聚物, 如从 Shin-Etsu 在商业上可获得的那些, 例如以商品名 KP-545 销售的产品, 或者丙烯酸酯/丙烯酸硬脂酯/二甲基硅酮丙烯酸酯共聚物, 例如从 Shin-Etsu 在商业上可获得的那些, 例如以商品名 KP-561 销售的产品, 以及丙烯酸酯/丙烯酸山萘酯 / 二甲基硅酮丙烯酸酯共聚物, 例如从 Shin-Etsu 在商业上可获得的那些, 例如以商品名 KP-562 销售的产品。

适合在本发明中使用的硅酮成膜剂的其它非限制性实例是含有通式 (XIV) 和 (XV) 单元的硅酮酯, 其在美国专利 No.6,045,782、5,334,737 和 4,725,658 中公开, 其中公开的内容在此引入作为参考:



其中

R 和 R', 可以相同或不同, 各自选自任选被取代的烃基;

a 和 b, 可以相同或不同, 各自是从 0 至 3 的数, 条件是 a 和 b 之和是从 1 至 3 的数,

x 和 y, 可以相同或不同, 各自是从 0 至 3 的数, 条件是 x 和 y 之和是从 1 至 3 的数,

R^E, 可以相同或不同, 各自选自含有至少一个羧酸酯的基团。

在一个实施方案中, R^E 基团选自含有由至少一种酸和至少一种醇反应形成的至少一种酯基团的基团。在另一个实施方案中, 所述至少一种酸含有至少两个碳原子。在另一个实施方案中, 所述至少一种醇含有至少十个碳原子。所述至少一种酸的非限制性实例包括例如异硬脂酸的支链酸, 和例如山萘酸的直链

酸。所述至少一种醇的非限制性实例包括单羟基醇和多羟基醇，例如正丙醇，和支链醚链烷醇例如(3,3,3-三羟甲基丙氧基)丙烷。

所述至少一种硅酮成膜剂的进一步的非限制性实例包括液态甲硅烷氧基硅酸酯和硅酮酯，例如在美国专利 No.5,334,737 中公开的那些，其公开内容在此引入作为参考，例如二异硬脂酰基三羟甲基丙烷甲硅烷氧基硅酸酯和二月桂酰基三羟甲基丙烷甲硅烷氧基硅酸酯，它们各自可以从 General Electric 以商品名 SF 1318 和 SF 1312 商购。

所述至少一种硅酮成膜剂的进一步的非限制性实例包括这样的聚合物，该聚合物含有选自乙烯基聚合物、甲基丙烯酸类聚合物和丙烯酸类聚合物的主链和至少一种选自硅氧烷侧基和氟化物侧基的链。这些聚合物的非限制性实例包含至少一种衍生自至少一种 A 单体的单元、至少一种衍生自至少一种 C 单体的单元、至少一种衍生自 D 单体的单元，和任选地至少一种衍生自至少一种 B 单体的单元，其中：

A, 可以相同或不同，各自选自至少一种醇的可自由基聚合的丙烯酸酯和至少一种醇的可自由基聚合的甲基丙烯酸酯，所述至少一种醇选自 1,1-二氢全氟链烷醇、 ω -hydridofluoroalkanols、氟烷基磺酰胺基(fluoroalkylsulfonamido)醇、环状氟烷基醇和氟醚醇，和任何前述至少一种醇的类似物；

B, 可以相同或不同，各自选自可与至少一种 A 单体共聚的增强(reinforcing)单体；

C, 可以相同或不同，各自选自具有以下通式的单体：



其中

X 选自可与至少一种 A 单体和至少一种 B 单体共聚的乙烯基基团；

Y 选自二价丙炔基、二价亚芳基、二价烷亚芳基和二价芳亚烷基，其中所述基团含有 1 至 30 个碳原子，并且进一步地其中所述基团任选地进一步含有至少一个选自酯基团、酰胺基团、氨基甲酸酯基团和脲基团的基团；

n 是 0 或 1；

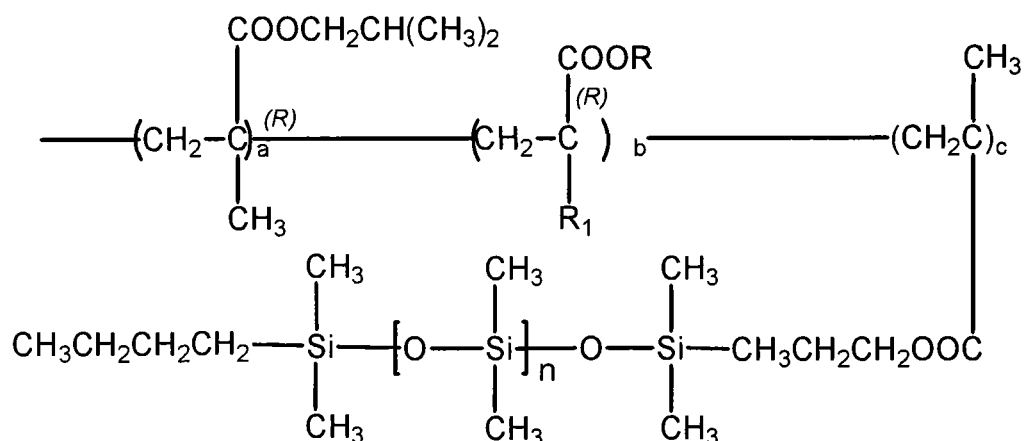
m 是 1 至 3 的数；

R, 其可以相同或不同，各自选自氢、 C_1 - C_4 烷基、芳基和烷氧基；并且

Z, 其可以相同或不同，各自选自单价硅氧烷聚合基团；并且

D, 其可以相同或不同, 各自选自可自由基聚合的丙烯酸酯共聚物和可自由基聚合的甲基丙烯酸酯共聚物。这些聚合物和它们的制造公开在美国专利 No.5,209,924 和 4,972,037 和 WO 01/32737 中, 其公开内容在此引入作为参考。

所述至少一种硅酮成膜剂的其他非限制性实例包括硅酮/丙烯酸酯接枝三元共聚物, 例如, 具有以下通式的那些:



其中

a、b 和 c 分别以 69.9: 0.1: 30 的重量比例存在,

R 和 R₁, 其可以相同或不同, 各自选自氢和 C₁-C₆ 烷基, 并且

m 是范围从 100 至 150 的数。

在一个实施方案中, 对 m 加以选择以提供分子量为 8,000 至 12,000(例如 10,000)的大分子单体。在另一个实施方案中, m 是从 124 至 135 的数, 例如 130。这些共聚物的非限制性实例公开在 WO 01/32727A1 中, 其公开内容在此引入作为参考。

适合的硅酮成膜剂的其他实例包括含有选自乙烯基主链、甲基丙烯酸类主链和丙烯酸类聚合主链的主链以及进一步含有至少一种硅氧烷侧基的共聚物。这些聚合物的非限制性实例公开在美国专利 No.4,693,935、4,981,903、4,981,902 中, 其公开内容在此引入作为参考。

在一个实施方案中, 所述至少一种共聚物包含至少一种 A 单体、至少一种 C 单体和任选地至少一种 B 单体, 其中所述至少一种 A 单体选自可自由基聚合的乙烯基单体、可自由基聚合的甲基丙烯酸酯单体, 和可自由基聚合的丙烯

酸酯单体；如果存在，所述至少一种 B 单体选自可与所述至少一种 A 单体共聚的至少一种增强单体，并且所述至少一种 C 单体选自以下通式的单体：



其中

X 选自可与所述至少一种 A 单体和所述至少一种 B 单体共聚的乙烯基基团；

Y 选自二价基团；

n 是 0 或 1；

m 是 1 至 3 的数；

R，其可以相同或不同，各自选自氢、任选取代的 C₁-C₁₀ 烷基、任选取代的苯基和任选取代的 C₁-C₁₀ 烷氧基；并且

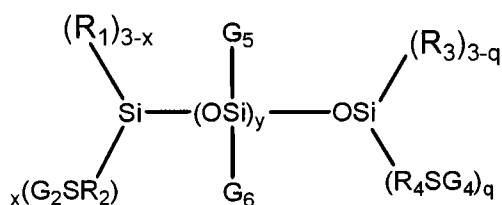
Z，其可以相同或不同，各自选自单价硅氧烷聚合基团。

A 单体的非限制性实例包括 C₁-C₁₂ 直链醇的甲基丙烯酸酯、C₁-C₁₂ 支链醇的甲基丙烯酸酯、苯乙烯类单体、乙烯基酯、氯乙烯类单体、偏二氯乙烯类单体和丙烯酰单体。

B 单体的非限制性实例包括含有至少一种选自羟基、氨基和离子基团 (ionic groups) 的基团的丙烯酸类单体，以及含有至少一种选自羟基、氨基和离子基团的基团的甲基丙烯酸类单体。离子基团的非限制性实例包括季铵基团、羧酸盐和磺酸盐。

C 单体和前述段落中 C 单体描述的那些相同。

硅酮成膜剂的其它非限制性实例包括选自具有下式的乙烯基-硅酮接枝共聚物和具有下式的乙烯基-硅酮嵌段共聚物的共聚物：



其中

G₅，其可以相同或不同，各自选自烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、烷基氨基、氟烷基、氢和-ZSA 基团，其中

A 选自含有至少一种聚合的可自由基聚合的单体的乙烯基聚合链段，并且 Z 选自二价 C_1-C_{10} 亚烷基、二价芳亚烷基、二价亚芳基和二价烷氧基亚烷基。在一个实施方案中 Z 选自亚甲基和亚丙基。

G_6 ，其可以相同或不同，各自选自烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、烷基氨基、氟烷基、氢和如上定义的-ZSA 基团；

G_2 包含 A；

G_4 包含 A；

R_1 ，其可以相同或不同，各自选自烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、烷基氨基、氟烷基、氢和羟基。在一个实施方案中， R_1 选自羟基和 C_1-C_4 烷基，例如甲基。

R_2 ，其可以相同或不同，各自选自二价 C_1-C_{10} 亚烷基、二价亚芳基、二价芳亚烷基和二价烷氧基亚烷基。在一个实施方案中， R_2 选自二价 C_1-C_3 亚烷基和二价 C_7-C_{10} 芳亚烷基。在另一个实施方案中， R_2 选自 $-CH_2-$ 基团和二价 1,3-亚丙基。

R_3 ，其可以相同或不同，各自选自烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、烷基氨基、氟烷基、氢和羟基。在一个实施方案中， R_3 选自 C_1-C_4 烷基和羟基。在另一个实施方案中， R_3 选自甲基。

R_4 ，其可以相同或不同，各自选自二价 C_1-C_{10} 亚烷基、二价亚芳基、二价芳亚烷基和二价烷氧基亚烷基。在一个实施方案中， R_4 选自二价 C_1-C_3 亚烷基和二价 C_7-C_{10} 芳亚烷基。在另一个实施方案中， R_4 选自二价 $-CH_2-$ 基团和二价 1,3-亚丙基。

x 是 0 至 3 的数；

y 是大于或等于 5 的数。在一个实施方案中，y 范围是从 10 至 270，以及在另一个实施方案中，y 范围是从 40 至 270。

q 是从 0 至 3 的数；

这些聚合物的非限制性实例在美国专利 No.5,468,477 中描述，其公开内容在此引入作为参考。这些聚合物的非限制性实例是聚(二甲基硅氧烷)-g-聚(甲基丙烯酸异丁酯)，其购自 3M Company，商品名 VS 70 IBM。

根据优选的实施方案，硅酮成膜剂在组合物中相对于组合物总重量计以 0.1% 至 30% 的量存在。优选地，硅酮成膜剂以相对于组合物总重量计 0.5% 至 20%

%的量存在，并且更优选 1%至 10%。本领域普通技术人员知道本发明的硅酮成膜剂可市售获得，并且可以稀释溶液的形式从供应商那里得到。因此，在这里公开的硅酮成膜剂的量反应活性物质的重量百分比。

在一个优选实施方案中，聚有机硅氧烷聚合物和成膜剂都是固体。通过加热固体至足够的温度，来合并以及形成如这里描述的组合物，从而制得组合物。固体聚有机硅氧烷聚合物和成膜剂的这种组合，提供了有益的抗迁移、长效组合物。

根据优选的实施方案，提供了包含至少一种含有聚有机硅氧烷的聚合物和至少一种着色剂的化妆组合物。优选地，该着色的化妆组合物是唇用组合物（例如唇膏或液体唇彩）或粉底。

根据该实施方案，所述至少一种着色剂优选选自颜料，染料，例如脂溶性染料，珠光颜料和珠光剂。

根据本发明，可以使用的代表性脂溶性染料包括苏丹红、DC 红 17、DC 绿 6、 β -胡萝卜素、大豆油、苏丹褐（Sudan Brown）、DC 黄 11、DC 紫 2、DC 橙 5、胭脂树红和喹啉黄。当存在脂溶性染料时，以组合物总重量计，其浓度通常最高为 20%，例如 0.0001%至 6%。

根据本发明，可以使用的珠光颜料可以选自白色珠光颜料，例如用钛或氯氧化铋涂覆的云母，有色的珠光颜料，例如具有铁氧化物的钛云母、具有铁蓝或氧化铬的钛云母、具有选自上述的有机颜料的钛云母，和以氯氧化铋为基础的珠光颜料。如果在组合物中存在珠光颜料，以组合物总重量计其浓度可高达 50%wt，例如 0.1%至 20%，优选 0.1%至 15%。

根据本发明可以使用的颜料可选自白色、有色、无机的、有机的、聚合的、非聚合的、涂覆的和未涂覆的颜料。矿物颜料代表性的实例包括二氧化钛（任选表面处理）、氧化锆、氧化锌、氧化铈、铁氧化物、铬氧化物、锰紫、群青蓝、氢氧化铬和铁蓝。有机颜料的代表性的实例包括炭黑、D&C 型颜料、以及基于胭脂虫红、钡、锶、钙和铝的色淀。

颜料可以以组合物总重量计最高 50wt%的浓度存在于组合物中，例如 0.5%至 40%浓度，并且进一步例如 2%至 30%。在某些产品的情况下，颜料，包括珠光颜料，占组合物重量例如最高可以是 50%。

根据本发明优选的实施方案，含有至少一种含聚有机硅氧烷的聚合物的组合物，是无水的。“无水的”意味组合物基本上不含有水（即，小于组合物重量的约0.1%的水）。

根据其它优选的实施方案，含有至少一种含聚有机硅氧烷的聚合物的组合物进一步含有水。在这个实施方案中，相对于组合物总重量计，水存在的量优选是从大约0.1至大约70%，优选从0.5至50%，并且更优选从大约1至大约30%。优选地，这种含水化妆组合物是唇用组合物（例如，唇膏或液体唇彩）、粉底或睫毛油，且是乳液或分散体。

提供类似于所述短链酯的化妆性质的其它成分为可用下式表示的短链醚：

J-O-K

其中J和K可相同或不同，并代表含有1-40个碳原子的直链或支链烷基，优选含有7-19个碳原子，可包括一个或多个双键。这种醚的实例包括二辛基醚。

脂溶性的或可分散的聚合物

本发明的基底涂层组合物也可含有至少一种不同于含有聚有机硅氧烷的聚合物的脂溶性或在介质中可分散的聚合物，该聚合物可具有成膜特性并可具有例如500-1,000,000，如1,000-500,000，例如进一步为5,000-100,000，并且甚至进一步如5,000-20,000的平均分子量。这种至少一种脂溶性聚合物可增加粘度和/或提高膜的持久力（staying power）。所述至少一种脂溶性聚合物可具有不大于30°C的软化点。

作为可用于本发明的脂溶性聚合物实例，可提及：聚链烯（polyalkylene），特别是聚丁烯，聚（甲基）丙烯酸酯，具有直链或支链、饱和或不饱和C₁-C₈烷基的烷基纤维素，如乙基纤维素和丙基纤维素，与脂肪相相容的硅酮聚合物和乙烯基吡咯烷酮（VP）共聚物，以及它们的混合物。

可使用乙烯基吡咯烷酮共聚物，C₂-C₃₀链烯如C₃-C₂₂链烯的共聚物，及其组合。作为可用于本发明的VP共聚物的实例，可提及VP/乙酸乙烯酯、VP/甲基丙烯酸乙酯、丁基化聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、VP/甲基丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸、VP/二十碳烯、VP/十六碳烯、VP/三十烯、VP/苯乙烯或VP/丙烯酸/甲基丙烯酸月桂酯共聚物。

不仅是对于持久力性质，而且对于膜的触感和相容性，可使用平均分子量在7,000-7,500的PVP/十六碳烯共聚物或者平均分子量在8,000-9,000的PVP/二

十碳烯共聚物。

如果存在的话，本发明组合物中的脂溶性或可分散的聚合物也可以相对于组合物总重量以0.01%至20%的量（作为活性物质）存在，如从1%至10%。

本发明的基底涂层组合物，可以是用于角蛋白材料例如皮肤、嘴唇和/或体表生长物的有色或无色的皮肤病学组合物或护理组合物的形式，防晒组合物或棒状卸妆产品的形式。其特别可以用做皮肤、体表生长物或嘴唇的打底霜（care base）（用来保护唇部对抗寒冷和/或阳光和/或风的唇膏，或皮肤、指甲或毛发的护理霜）。如这里定义的那样，除臭产品是个人卫生产品，并且与角蛋白材料（包括角蛋白纤维）的护理、化妆或处理无关。

本发明的基底涂层组合物还可以是如下形式：用于皮肤的有色化妆产品，特别是粉底，任选具有护理或治疗性能，胭脂(blusher)、面粉（face powder）、眼影、遮瑕产品、眼线膏、身体化妆产品；唇用化妆产品例如唇膏，任选具有护理或治疗性能；用于体表生长物例如指甲或睫毛的化妆品，特别是以睫毛饼（mascara cake）的形式，或者用于眉毛和头发的化妆品，特别是笔的形式。

不必说，本发明的基底涂层组合物应该是化妆或皮肤病学可接受的，即其应含有非毒性的生理学上可接受的介质，并且应能够应用于人类的皮肤、体表生长物或唇部。为本发明目的，术语“化妆可接受的”是指具有令人愉快的外观、气味、感觉和/或味道的组合物。

包含至少一种含有聚有机硅氧烷的聚合物（优选是硅酮-聚酰胺共聚物）的本发明基底涂层组合物是以足够化妆角蛋白材料，足够遮盖或隐藏与角蛋白材料有关的缺陷、皮肤瑕疵或变色，或者足够增强角蛋白材料外观的量局部施用于期望的皮肤区域。

具体实施方式

实施例：

根据本发明的唇彩组合物根据以下配方制备：

全部数值都用%w/w表示。

实施例 1

相	商品名	%w/w
A	PURESYN ¹ 2	35.00
B	KRATON G1657 M	7.00
C	REGALITE R1100	28.00
D	PURESYN ¹ 6	21.25
	PURESYN ¹ 150	8.75
	合计	100.00

¹: 从 ExxonMobil 商购的氢化聚癸烯。

制备过程

按如下所述制备实施例 1:

使用推进式混合器采用中等混合在烧杯中将相 A 的油预热至 100°C 10 分钟。

在 100°C 将相 B (KRATON G1675 M) 加至相 A 中。

将相 B 和相 A 在高速下混合 30 分钟直至相 B 完全溶解于相 A 中。

然后在 95°C 在中速混合下将相 C (Regalite R1100) 缓慢地加至相 (A+B) 中直至溶液变得均匀。

将温度降低至 90°C, 将含有油混合物的相 D 加至相 (A+B+C) 中, 并低速混合。

随后降低混合速率, 将得到的流体冷却至室温。

将样品在室温下转移至独立包装中。

样品显示出期望的光亮和持久性质。

实施例2 光亮的液体唇彩(ex 2 de OA 06154)

相	商品名	%w/w
A	PURESYN ¹ 2	25.26
	棕榈酸异丙酯	19.00
B	KRATON G1657 M	8.00
C	REGALITE R1100	24.00
D	PURESYN ¹ 150	16.00
E	二氧化钛	0.15
	氧化铁	0.31
	D&C 红 NO. 7	0.23
	氧化铁黑	0.05
	PURESYN ¹ 2	1.00
F	云母	2.00
	AMIHOPE LL ²	1.00
	AEROSIL R972	3.00
	合计	100.00

¹: 从 ExxonMobil 商购的氢化聚癸烯。

²: 从 Ajinomoto 商购的月桂酰赖氨酸粉末。

按如下所述制备实施例2:

使用推进式混合器采用中等混合在烧杯中将相 A 的油预热至 100°C 10 分钟。

在 100°C 将相 B(KRATON G1675 M)加至相 A 中。

将相 B 和相 A 在高速下混合 30 分钟直至相 B 完全溶解于相 A 中。

然后在 95°C 在中速混合下将相 C (Regalite R1100)缓慢地加至相(A+B)中直至溶液变得均匀。

将温度降低至 90°C, 将含有油混合物的相 D 加至相(A+B+C)中, 并低速

混合。

在单独的烧杯中手动混合相 E 成分，直至颜料被油完全润湿，以形成颜料混合物。

然后将该颜料混合物转移至三辊碾磨机中，进行研磨直至颜色变得均匀，以形成经研磨的颜料混合物。

随后将该经研磨的颜料混合物转移至含有相(A+B+C+D)的烧杯中，并且以平均速度混合大约 5 分钟。

然后缓慢地将相 F 加至含有相 (A+B+C+D+E) 的烧杯中，且以高速混合 10 分钟。

随后降低混合速率，将得到的流体冷却至室温。

将样品在室温下转移至独立包装中。

样品显示出期望的光亮和持久性质。

实施例 1 和 2 的流变学

在 25°C 温度、0.01rad/s 频率下，实施例 1 和 2 的弹性/储能模量 G' 分别为 0.035 Pa 和 16.0Pa。

在 25°C 温度、0.8 Pa 恒定应力下，实施例 1 和 2 的蠕变粘度分别为 120 Pa.s 和 1.79×10^3 Pa.s。

实施例3

相	商品名	%w/w
A	POLYSYNLANE ¹ LITE	21.76
	PURESYN ² 6	10.00
	SILKFLO ³ 366	10.00
	棕榈酸异丙酯	6.00
B	KRATON G1657 M	9.00
C	REGALITE R1100	18.00
D	PURESYN ² 150	5.00
	DC 556	6.00
	DC 555	6.00
E	二氧化钛	0.15
	氧化铁	0.31
	D&C 红 NO.7	0.23
	氧化铁黑	0.05
	多羟基硬脂酸	1.00
F	云母	2.00
	AEROSIL R972	3.50
	AMIHOPE LL ⁴	1.00
	合计	100.00

¹: 从 NOF 公司商购的氢化聚异丁烯。

²: 从 ExxonMobil 商购的氢化聚癸烯。

³: 从 Lipo Chemicals 商购的氢化聚癸烯。

⁴: 从 Ajinomoto 商购的月桂酰赖氨酸粉末。

制备过程

按如下所述制备实施例3:

使用推进式混合器采用中等混合将相A的油预热至100°C10分钟。

在100°C将相B(KRATON G1675 M)加至相A中。

将相B和相A在高速下混合30分钟直至相B完全溶解于相A中。

然后在95°C在中等混合下将相C (Regalite R1100)缓慢地加至相(A+B)中直至溶液变得均匀。

将温度降低至90°C,将含有油混合物的相D加至相(A+B+C)中,并低速混合。

在单独的烧杯中手动混合相E成分,直至颜料被油完全润湿,以形成颜料混合物。

然后将该颜料混合物转移至三辊碾磨机中,进行研磨直至颜色变得均匀,以形成经研磨的颜料混合物。

随后将该经研磨的颜料混合物转移至含有相(A+B+C+D)的烧杯中,并且以平均速度混合大约5分钟。

然后缓慢地将相F加至该烧杯中,且以高速混合10分钟。

随后降低混合速度,在90°C将得到的流体转移至独立包装中。

然后将包含在包装中的样品冷却到室温。

样品显示出期望的光亮和持久性质。

实施例3的流变学

在25°C温度、0.01rad/s的频率下,实施例3的弹性/储能模量 G' 为103.3Pa。

在25°C温度、在恒定应力(σ)为0.8 Pa、2Pa、5Pa和7Pa时,实施例3的蠕变粘度分别为 $7.35 \times 10^4 \text{Pa.s}$ 、 $6.29 \times 10^3 \text{Pa.s}$ 、 $4.63 \times 10^2 \text{Pa.s}$ 和 $2.76 \times 10^2 \text{Pa.s}$ 。

实施例4

进行实验以确定根据本发明的化妆产品的光亮度和光亮持久性。

基底涂层组合物

美国 INCI 名称	浓度
异丙二醇碳酸酯	0.8
异十二烷	59.7
尼龙-611/二甲基硅酮共聚物	11
月桂酰赖氨酸	1.5
着色剂	7.5
三甲基甲硅烷氧基硅酸酯	17
DISTEARDIMONIUM 锂蒙脱石	2.5
合计:	100

外涂层组合物

美国 INCI 名称	含量
氢化苯乙烯/甲基苯乙烯/茛共聚物	21
棕榈酸异丙酯	9
三甲基五苯基三硅氧烷	5
氢化苯乙烯/丁二烯共聚物	11
氢化聚癸烯	21
苯基三甲基硅酮	9
聚异丁烯	24
合计:	100

本实验涉及在施加基底涂层组合物之后将外涂层组合物施加至人的嘴唇。然后使用以下给出的实验方案在 T_0 (起始); T_1 (1 小时后); 和 T_2 (2 小时后) 进行光亮测试以确定光亮持久性。

光亮测定实验方案

为了测定上述化妆产品的光亮，首先测定实施测量使用的光的强度，然后测量其离开嘴唇表面的反射。这通过在光源前面设置垂直取向的第一起偏振器和在摄影机前面设置垂直取向的第二起偏振器来实现。摄影机首先记录表面反射以及来源于通过光泽层并进入嘴唇的任何光的垂直光。

然后摄影机前面的起偏振器旋转 90 度(以视频速率)以记录表面之下传送的任何垂直光的强度。然后测量在表面之下传送的光的水平强度。该第二水平测量是对期望的表面信号(光泽)的任何表面之下贡献的校正。然后从第一光亮值中减去第二值以得到光亮值。

光亮动力学表格

	光亮测试 (± 2)
T_0	181
T_1	183
T_2	172

从上面数据可以看出，当一开始应用时本发明化妆产品具有的光亮度很高。但是意外地，1 小时后光亮度保持相当恒定，并且甚至 2 小时后都非常高，证明了出人意料的随时间的光亮持久性。