

[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 200910134630.7

[51] Int. Cl.

A61K 8/89 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月16日

[11] 公开号 CN 101530378A

[22] 申请日 2009.2.25

[21] 申请号 200910134630.7

[30] 优先权

[32] 2008.2.26 [33] FR [31] 0851215

[71] 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 G·布伦 A·邦纳米

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段家荣 韦欣华

权利要求书2页 说明书26页

[54] 发明名称

包含特定硅氧烷共聚物、挥发性溶剂和特定有机硅树脂的化妆品组合物

[57] 摘要

本发明涉及包含特定硅氧烷共聚物、挥发性溶剂和特定有机硅树脂的化妆品组合物，其为处理角蛋白纤维的组合物，包含一种或多种基于有机硅树脂和流体硅氧烷的共聚物、一种或多种挥发性溶剂及一种或多种具有至少一个式 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{3/2}$ 的三官能单元(T单元)的有机硅树脂。由此在角蛋白纤维上得到的涂层赋予毛发在洗发后存留的发体、发量和发形，同时保持角蛋白纤维的物理性质，特别是有色涂层。

1、处理角蛋白纤维的组合物，其包含一种或多种基于有机硅树脂和流体硅氧烷的共聚物、一种或多种挥发性溶剂和一种或多种含有至少一个式 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 的三官能单元的有机硅树脂。

2、根据权利要求1的组合物，其中所述共聚物包含含量为45%-75%的有机硅树脂和含量为25%-55%的流体硅氧烷，有机硅树脂和流体硅氧烷的百分比之和等于100。

3、根据权利要求1或2的组合物，其中有机硅树脂以55%-65%的含量存在，和流体硅氧烷以35%-45%的含量存在，有机硅树脂和流体硅氧烷的百分比之和等于100。

4、根据前述权利要求任一项的组合物，其中共聚物的量大于该组合物总重量的1重量%。

5、根据前述权利要求任一项的组合物，其中所述一种或多种挥发性溶剂选自非硅氧烷有机溶剂和硅氧烷有机溶剂。

6、根据前述权利要求任一项的组合物，其中所述一种或多种挥发性溶剂选自乙醇、异丙醇、丙酮、在25°C和大气压(760 mmHg)下是液体的烷烃、十甲基环五硅氧烷、八甲基-三硅氧烷、十甲基四硅氧烷和十二甲基环己硅氧烷，或其混合物。

7、根据权利要求6的组合物，在25°C和大气压(760 mmHg)下是液体的烷烃是异十二烷。

8、根据前述权利要求任一项的组合物，其中所述一种或多种有机硅树脂选自下式表示的硅倍半氧烷： $((\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2})_x$ ，其中x是100-500，基团 $\text{CH}_3$ 可以用基团R替代，基团R代表含有2-10个碳原子的烃基基团，除甲基、苯基或羟基外。

9、根据前述权利要求任一项的组合物，其中所述一种或多种有机硅树脂的分子量是500-50 000 g/mol。

10、根据前述权利要求任一项的组合物，其中所述一种或多种有机硅树脂选自聚甲基硅倍半氧烷，其为在其中没有一个甲基被另一种基团代替的聚硅倍半氧烷；聚丙基硅倍半氧烷，对于其而言甲基用丙基替代；聚苯基硅倍半氧烷，

对于其而言甲基用苯基替代。

11、根据前述权利要求任一项的组合物，其中包含至少一个单元 T 的有机硅树脂与挥发性溶剂的重量比是 1/200-1/10。

12、根据前述权利要求任一项的组合物，其包含一种或多种粘度大于 5 cSt 的直链非挥发性的聚二甲基硅氧烷。

13、根据权利要求 12 的组合物，其中所述一种或多种非挥发性直链聚二甲基硅氧烷选自聚二甲基硅氧烷；烷基聚二甲基硅氧烷；聚苯基甲基硅氧烷；用任选地氟化的脂肪族和/或芳香族基团、或用选自羟基、硫羟基和胺基团的官能改性的硅氧烷。

14、根据权利要求 12 或 13 的组合物，其中所述一种或多种非挥发性直链聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有 100 cSt-4 000 000 cSt 的粘度。

15、根据前述权利要求任一项的组合物，其包含一种或多种颜料。

16、根据权利要求 15 的组合物，其中所述一种或多种颜料是天然颜料。

17、根据权利要求 16 的组合物，其中所述一种或多种颜料选自氧化铁、氧化铬、锰紫、群青、铬氢氧化物和亚铁蓝、二氧化钛。

18、根据权利要求 15 的组合物，其中所述一种或多种颜料是珍珠母。

19、根据前述权利要求任一项的组合物，其是无水的。

20、处理角蛋白纤维的方法，其包括施用如权利要求 1-19 任一项所定义的组合物，任选地在保留一段时间之后进行冲洗和/或洗涤。

21、根据权利要求 20 的方法，其中施用组合物之后在 40°C 以上的温度下进行干燥。

22、如权利要求 1-19 任一项所定义的包含一种或多种有色颜料的组合物用于在毛发上获得有色涂层的用途。

23、如权利要求 1-19 任一项所定义的不含颜料的组合物用于处理毛发的用途。

## 包含特定硅氧烷共聚物、挥发性溶剂和特定有机硅树脂的化妆品组合物

### 技术领域

本发明涉及一种组合物，其用于处理角蛋白纤维，尤其是人角蛋白纤维，如毛发，还涉及使用这种组合物处理角蛋白纤维的方法。

### 背景技术

毛发通常由于外界环境因素(如光线和恶劣的天气)的作用，以及由于机械或化学的处理，例如擦刷，梳理，漂白，长效卷发和/或染色，而被损伤并变脆。作为结果，是毛发通常难于打理；特别是，难于解开缠结或者造型，头发，甚至浓密的头发，由于毛发缺乏活力、数量和弹性而难于保持外观上吸引人的造型。

此外，由于重复毛发的持久染色处理(其在于向毛发施用一种或多种染料前体和氧化剂)，增加了毛发的降解。

因此，为了克服该问题，目前通常做法是使用可以向待调理毛发特别地赋予其形体、发量或体积的定型产品调理毛发。

这些定型产品通常是化妆品毛发组合物，其含有一种或多种聚合物，所述聚合物具有对毛发的高度亲和力，通常具有在毛发表面成膜的功能以便改变毛发表面性质，特别是以调理毛发或者赋予其特定的光学性质。

伴随使用这些毛发组合物的一个缺点在于由这类组合物提供的化妆效果具有消失的倾向，特别是从第一次用洗发剂洗涤开始。当提供的效果之一是由颜料提供的色彩效果时，更是如此。

为了克服该缺陷，可以考虑通过在毛发上直接进行某些单体的自由基聚合而增加聚合物沉积层的持久性。然而，如此获得的处理会导致纤维损伤并且如此处理的毛发通常难于解开缠结。

此外，已知实现使用包含氰基丙烯酸酯型的亲电单体的组合物来涂覆毛发，特别是在专利申请 FR 2 833 489 中。这样的组合物提供完美涂覆和非油腻的毛发。然而，获得的涂层由于亲电子单体的活性而要求特别的操作条件。而且，

获得的涂层由脂肪物质例如皮脂而变发粘。

还存在特定的硅氧烷共聚物，其含有有机硅树脂片段和流体硅氧烷片段，更一般地称为 BioPSA。在专利申请 WO 03/026 596、WO 2004/073 626、WO 2007/051 505 和 WO 2007/051 506 中特别描述了这些共聚物用于不同的化妆品用途，如施用于毛发、指甲和皮肤。使用这些共聚物获得感觉通常是发粘的。

#### 发明内容

因此，本发明的目的是开发一种易于使用的处理角蛋白纤维的方法，特别是用于人角蛋白纤维，如毛发，其可产生涂层，该涂层对于洗发和毛发可能遭受到的不同侵袭因素，特别是吹风干燥和出汗，是可存留的(remanent)，而同时显示了对脂肪物质(如皮脂)更好的耐受性而不产生发粘性质。本发明的目的特别是获得易于使用的有色、不发粘的涂层，其耐外部试剂并且考虑角蛋白纤维的完整性。

使用本发明实现了这个目的，本发明的主题之一是角蛋白纤维处理组合物，其包含一种或多种基于有机硅树脂(silicone resin)和流体硅氧烷(fluid silicone)的共聚物、一种或多种挥发性溶剂以及一种或多种具有至少一个式 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$  三官能单元(单元 T)的有机硅树脂。

本发明的主题还为使用这种组合物处理角蛋白纤维，以获得相对于洗发是可存留的效果的方法。

本发明的另一个主题是这种组合物用于在角蛋白纤维上获得着色的或不着色的涂层的用途。

这些涂层可赋予毛发在洗发后能存留的体积(volume)、质量(mass)和外形(body)，而同时保持角蛋白纤维的物理品质，此外，当组合物含有颜料时，可存留颜色效果。这样的涂层特别地耐毛发可能遭受的外部侵袭因素(如吹干和出汗)。其进一步提供持久的染色而不使用易于降解毛发的氧化剂。

由此形成的涂层是光滑、均匀沉积物的形式，并显示了对于毛发极好的附着力。而且，已经令人惊奇地发现，毛发保持完美的个体分离(individualized)并可以没有任何问题地进行定型，赋予纤维的定型性质在洗发可留存的(shampoo-remanent)。此外，获得感觉具有最小的厚重感且不发粘。

在下文中，除非另外指出，否则所指出的范围的界限值包含在本发明内。

#### 基于有机硅树脂和流体硅氧烷的共聚物

根据本发明所定义的硅氧烷共聚物由有机硅树脂与流体硅氧烷之间的反应获得。

例如在“Silicone Pressure Sensitive Adhesive”, *Sobieski and Tangney, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology* (D. Satas 编辑), Von Nostrand Reinhold, New York 描述了上述共聚物。

在共聚物中,有机硅树脂以 45%-75% 的含量(相对于硅氧烷的总质量)存在,流体硅氧烷以 25%-55% 的含量存在,有机硅树脂和流体硅氧烷的百分比之和等于 100。优选地,有机硅树脂以 55%-65%(相对于硅氧烷的总质量)的含量存在,流体硅氧烷以 35%-45% 的含量存在,有机硅树脂和流体硅氧烷的百分比之和是等于 100。

优选地,根据本发明的有机硅树脂是基团  $\text{SiO}_2$  和基团  $\text{R}_3(\text{SiO})_{1/2}$  (三有机基甲硅烷基(triorganosilyl)) 的缩合的产物,其中各个基团 R 独立地选自甲基、乙基、丙基和乙烯基,和其中有机硅树脂的  $\text{SiO}_2$  官能和  $\text{R}_3(\text{SiO})_{1/2}$  官能之间的比例范围是 0.6-0.9。可用于形成有机硅树脂的三有机基甲硅烷基可以是三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、甲基甲基丙基甲硅烷基或二甲基乙烯基甲硅烷基及其混合物。在本发明的范围中,三甲基甲硅烷基是优选的。

优选地,根据本发明的流体硅氧烷是含有 OH 末端官能的二有机基聚硅氧烷(diorganopolysiloxane),在 25°C 具有 100-100 000 cSt 的粘度,其中二有机基聚硅氧烷的取代基独立地选自甲基、乙基、丙基和乙烯基。二有机基聚硅氧烷优选是直链聚合物。二有机基聚硅氧烷的实例非限制性地可以是聚二甲基硅氧烷、乙基甲基聚硅氧烷、二甲基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷的共聚物,及上述含有 OH 末端官能的聚合物或共聚物的混合物。优选的二有机基聚硅氧烷是聚二甲基硅氧烷。

例如,在专利 US 5 162 410 或 CA 711 756 中描述了合成上述共聚物的实施例。

因此,根据本发明的共聚物可以通过加热下述混合物进行制备:

- 45 质量%-75 质量%的有机硅树脂,为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{R}_3(\text{SiO})_{1/2}$  单元的缩合产物,其中各个基团 R 独立地选自甲基、乙基、丙基和乙烯基,其中有机硅树脂的  $\text{SiO}_2$  官能和  $\text{R}_3(\text{SiO})_{1/2}$  官能之间的比例范围是 0.6-0.9;
- 25 质量%-55 质量%的含有 OH 末端官能(end functions)的流体二有机基聚硅氧

烷，在 25°C 具有 100-100 000 cSt 的粘度，其中该二有机基聚硅氧烷的取代基独立地选自甲基、乙基、丙基和乙烯基；

- 0.001%-5% 的适合的催化剂，其优选是有机脂肪胺化合物，所述化合物优选选自伯胺、仲胺、叔胺、以上提及的胺的羧酸盐及季铵盐。

将混合物加热至 80°C-160°C 的温度，直至获得所生成的硅氧烷共聚物的粘附性质。

根据本发明优选的共聚物是由 Dow Corning 以参考号(reference)Bio-PSA<sup>®</sup> 销售的，其中这些 Bio-PSA<sup>®</sup> 共聚物可能为两种形式，标准的或胺可配伍的形式 (amine-compatible)，其在不同溶剂中以多种有机硅树脂/流体硅氧烷的比率进行提供。特别可以提到的是 7-4400 级、7-4500 级和 7-4600 级。本发明特别优选的 Bio-PSA<sup>®</sup> 是 7-4400 级。

根据本发明特别的实施方案，基于组合物的总重量，共聚物的量大于 1 重量%。

在根据本发明的组合物中，相对于组合物的总重量，共聚物特别地可以以大于 1 重量% 并高至 40 重量%，优选地 1.5 重量%-20 重量%，优选地 1.5 重量%-15 重量% 的含量存在。

#### 挥发性溶剂

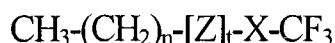
根据本发明，施用于毛发的组合物包含一种或多种挥发性溶剂。

在本发明的上下文中，术语“挥发性溶剂”表示一种化合物，它在室温(20°C)和大气压力(760mmHg)下为液体，在 20°C 时蒸气压大于 0.1 毫米汞柱，优选在 0.1 和 300 毫米汞柱之间，更优选在 0.5 和 200 毫米汞柱之间。

这种挥发性溶剂可以是非硅氧烷的有机溶剂、硅氧烷的有机溶剂或其混合物。可提及的挥发性非硅氧烷有机溶剂包括：

- 挥发性 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 链烷醇类，如乙醇或异丙醇；
- 挥发性 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 烷烃，如正-戊烷，己烷，环戊烷，2,3-二甲基丁烷，2,2-二甲基-丁烷，2-甲基戊烷或 3-甲基戊烷；
- 液态 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酸和挥发性 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 醇的酯类，如乙酸甲酯，乙酸正-丁酯，乙酸乙酯，乙酸丙酯，乙酸异戊酯或 3-乙氧基丙酸乙酯；
- 在环境温度下为液态并且是挥发性的酮，如甲基乙基酮，甲基异丁基酮，二异丁基酮，异佛尔酮，环己酮或丙酮；

- 挥发性多元醇，如丙二醇；
- 挥发性醚，如二甲氧基甲烷，二乙氧基甲烷或乙醚；
- 挥发性二醇醚，如 2-丁氧基乙醇，丁基二甘醇，二乙二醇一甲基醚，丙二醇正-丁基醚或丙二醇单甲基醚醋酸酯；
- 挥发性烃基油，如含有 8 至 16 个碳原子的挥发性烃基油和它们的混合物，尤其是支化的 C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> 烷烃，例如 C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> 异烷烃(也称为异链烷烃)，异十二烷，异癸烷，和，例如，以商品名 Isopar 或 Permethyl 销售的油，和它们的混合物。还可提及的是新戊酸异己基酯或新戊酸异癸基酯。
- 挥发性 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 全氟烷烃类，如十二氟戊烷，十四氟己烷，或十氟戊烷；
- 挥发性全氟环烷烃(perfluorocycloalkyls)，如全氟代甲基环戊烷，1,3-全氟代二甲基环己烷和全氟萘烷，其分别由 F2 Chemicals 公司以名字 Flutec PC1<sup>®</sup>、Flutec PC3<sup>®</sup>和 Flutec PC6<sup>®</sup>进行销售，和全氟代二甲基环丁烷和全氟代吗啉；
- 符合下式的挥发性氟烷基或杂氟烷基化合物：



其中 t 是 0 或 1；n 是 0、1、2 或 3；X 是含有 2 至 5 个碳原子的直链或支链的二价全氟代烷基，Z 代表 O、S 或 NR，R 是氢原子或-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub> 或-(CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CF<sub>3</sub> 基团，m 是 2、3、4 或 5。

在挥发性氟烷基或杂氟烷基化合物中，尤其可被提及的是甲氧基九氟丁烷，其由 3M 公司以名字 MSX 4518<sup>®</sup>或 HFE-7100<sup>®</sup>进行销售，和乙氧基九氟丁烷，其由 3M 公司以名字 HFE-7200<sup>®</sup>进行销售。

优选地，选择溶剂以使它的沸点低于 200°C。

根据特定实施方案，非硅氧烷有机溶剂选自乙醇、异丙醇、丙酮以及在 25°C 和大气压下(760 mmHg)是液体的烷烃类，如异十二烷。

可以提及的挥发性硅氧烷化合物包括低粘度的硅化合物(silicon compound)，其选自有 2 至 7 个硅原子的线型或环状硅氧烷，这些硅氧烷任选包含有 1 至 10 个碳原子的烷基或烷氧基，例如八甲基环四硅氧烷，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，七甲基乙基三硅氧烷，七甲基辛基三硅氧烷，八甲基三硅氧烷，十甲基四硅氧烷和它们的混合物。依



照一个特别的实施方案，硅氧烷化合物选自环五二甲基硅氧烷(cyclopentadimethylsiloxane)和十二甲基环六硅氧烷。

依照一个特别的实施方案，该挥发性硅氧烷溶剂的粘度小于 50 厘沩。

优选地，挥发性硅氧烷选自十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、八甲基三硅氧烷和十甲基四硅氧烷。

可提及的实例包括由 Dow Corning 公司以商品名 DC-245 销售的十甲基环五硅氧烷、由 Dow Corning 公司以商品名 DC-246 销售的十二甲基环六硅氧烷、由 Dow Corning 公司以商品名 DC-200 Fluid 1 cSt 销售的八甲基三硅氧烷以及由 Dow Corning 公司以商品名 DC-200 Fluid 1.5 cSt 销售的十甲基四硅氧烷。

此挥发性硅氧烷通常具有低粘度，例如在 25°C 时低于 10 cSt 的粘度。

优选地，挥发性硅氧烷是环状的，是由 Dow Corning 公司以商品名 DC-245 销售的十甲基环五硅氧烷或由 Dow Corning 公司以商品名 DC-246 销售的十二甲基环六硅氧烷。

在本发明方法可以使用的组合物中，挥发性溶剂，相对于该组合物的总重量，可以以 0.1 重量%-95 重量%，优选地 1 重量%-70 重量%，优选地 5 重量%-90 重量%的含量存在。

#### 含至少一个单元 T 的有机硅树脂

在本发明的上下文中，术语“树脂”表示交联的或非交联的三维结构。可提及的聚硅氧烷树脂的实例包括硅倍半氧烷(silsesquioxane)和硅氧基硅酸酯(siloxysilicate)。

有机硅树脂的命名法被称为 MDTQ，树脂根据它所包含的所有的硅氧烷单体单元进行描述，MDTQ 的各个字母表征一种单元类型。

字母 M 代表式  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  的单官能单元，在含有该单元的聚合物中，硅原子与仅仅一个氧原子连接。

字母 D 表示的是双官能单元  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ ，其中硅原子与两个氧原子连接。

字母 T 表示式  $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$  的三官能单元。

在先前定义的单元 M、D 和 T 中，至少一个甲基可以用除甲基外的 R 基团取代，如含有 2-10 个碳原子的基于烃的基团(特别是烷基)或苯基，或者羟基。

最后，字母 Q 表示四官能单元  $\text{SiO}_{4/2}$ ，其中硅原子与四个氧原子结合，它们本身结合到该聚合物的其余部分。

具有不同性质的各种树脂可以由这些不同的单元获得，这些聚合物的性质随单体(或单元)的类型、取代基的类型和数量、聚合物链的长度、支化度和侧链的大小而变化。

根据本发明的有机硅树脂含有至少一个单元 T。例如，其因此可以是树脂 T、MT、MTQ 或 MDTQ。

优选地，有机硅树脂含有至少 50% 的单元 T，甚至更优选地是至少 80% 的单元 T。

根据本发明优选的树脂 T 可以包含单元 M、D 和 Q，使得相对于硅氧烷的总量，至少 80 mol% 或甚至至少 90 mol% 是单元 T。树脂 T 也可以包含羟基和/或烷氧基。通常，树脂 T 具有 2%-10% 的羟基官能总重量和最高可以至 20% 的烷氧基官能总重量；优选地，羟基官能的总重量是 4%-8%，烷氧基官能的总重量可以最高至 10%。

优选地，有机硅树脂是选自下式  $((\text{CH}_3)_x\text{SiO}_{3/2})_x$  表示的硅倍半氧烷，其中 x 可以最高至数千，基团  $\text{CH}_3$  可以用基团 R 替代，如先前在单元 T 的定义中所述那样。优选地，硅倍半氧烷的单元 T 的数目 x 是少于或等于 500。更优选地是 50-500。根据本发明的有机硅树脂的分子量因此优选是 500-50 000 g/mol，更优选是 500-20 000 g/mol，甚至更优选是 500-10 000 g/mol。

根据本发明的有机硅树脂优选地是成膜的。特别地，并非所有硅倍半氧烷都是成膜的：例如，高度聚合的聚甲基硅倍半氧烷，如来自 Toshiba 的 Tospearl™ 或来自 Shin-Etsu 的 KMP590，是不可溶的且是不成膜的。这些聚甲基硅倍半氧烷的分子量是难于测定的，但是通常有超过 1000 个单元 T。

作为这些含有至少一个单元 T 的有机硅树脂的实例，可提及的是：

- 式  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_x$  (单元 T) 的聚硅倍半氧烷，其中 x 是大于 100，其至少一个甲基可以用如上定义的基团 R 取代；

- 聚甲基硅倍半氧烷，其是这样的聚硅倍半氧烷，其中没有一个甲基用另一种基团代替(substituted)。在文献 US 5 246 694 中描述了这样的聚甲基硅倍半氧烷，其在此被引入作为参考；

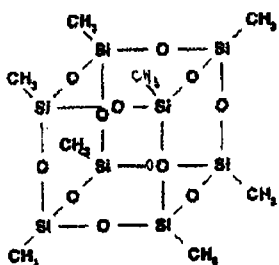
- 聚丙基硅倍半氧烷，对于其而言，甲基用丙基替代(replaced)。在专利申请 WO 2005/075 567 中特别描述了这些化合物及其合成；

- 聚苯基硅倍半氧烷，对于其而言，甲基用苯基替代。在专利申请 US 2004/0 180

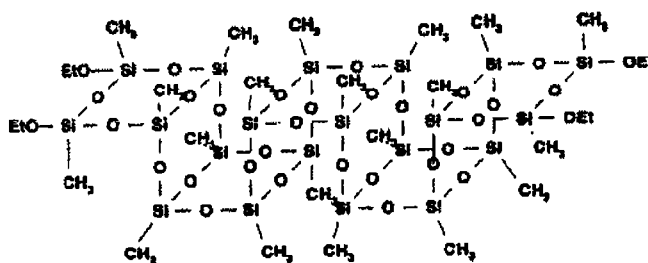
011 中特别描述了这些化合物及其合成。

可提及的可商购的聚甲基硅倍半氧烷树脂的实例包括以下出售的那些：

- 由 Wacker 公司以参考号 Resin MK 进行销售的，如 Belsil PMS MK：包含  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  重复单元(单元 T)的聚合物，其还可以包含最高至 1 重量%的  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  单元(单元 D)并具有约 10 000 g/mol 的平均分子量。据认为，该聚合物是如下图中表示的“笼(cage)”和“梯(ladder)”构型。已经计算，“笼”构型中的单元的平均分子量为 536 g/mol。聚合物的大部分是在末端具有乙氧基的“梯”构型。这些乙氧基占聚合物的 4.5 质量%。因为这些端基可以与水反应，少量和可变量的 SiOH 基团也可以存在。



笼构型



梯构型

- 由 Shin-Etsu 公司以参考号 KR-220L 销售的，其由式  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  的单元 T 组成，并具有 Si-OH (硅烷醇)端基；以参考号 KR-242A 销售的，其包含 98%的单元 T 和 2%的二甲基单元 D 并具有 Si-OH 端基，或者以参考号 KR-251 销售的，其包含 88%的单元 T 和 12%的二甲基单元 D 并具有 Si-OH 端基。

可提及的可商购的聚丙基硅倍半氧烷树脂的实例包括以下销售的那些：

- 由 Dow Corning 公司以参考号 Dow Corning 670 Fluid 销售的，其是在 D5 中稀释的聚丙基硅倍半氧烷。

可提及的可商购的聚苯基硅倍半氧烷树脂的实例包括以下销售的那些：

- 由 Dow Corning 公司以参考号 Dow Corning 217 Flake Resin 销售的，其是具有硅烷醇端基的聚苯基硅倍半氧烷；

- 由 Wacker 公司以参考号 Belsil SPR 45 VP 销售的。

在本发明的一个实施方案中，可用于本发明组合物的有机硅树脂在本发明的组合物中是可溶的或可分散的。优选地，根据本发明的有机硅树脂可溶于挥

发性硅氧烷和有机溶剂中。在一个实施方案中，有机硅树脂在 25°C 是固体。

所述一种或多种包含至少一个单元 T 的有机硅树脂可以在组合物中以 0.1 %-20%，优选地 0.2 %-15%，甚至更优选地 0.5 %-10% 的浓度存在。

根据本发明的一个特定实施方案，含有至少一个单元 T 的有机硅树脂与挥发性溶剂之间的重量比是 1/200 至 1/10。

### 粘度大于 5 cSt 的非挥发性直链 PDMS

根据一个特定的实施方案，组合物包含一种或多种粘度大于 5 cSt 的直链非挥发性 PDMS，以便改善涂层均匀性。

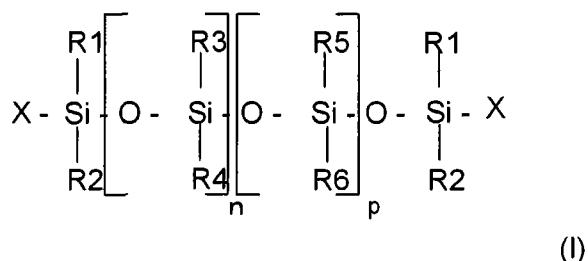
该粘度大于 5 cSt 的非挥发性直链聚二甲基硅氧烷(PDMS)尤其是在 25°C 具有低于 0.1 mmHg 的蒸汽压的硅橡胶纯胶料(silicone gum)或硅油。

粘度大于 5 cSt 的非挥发性直链 PDMS 可以选自聚二甲基硅氧烷；烷基聚二甲基硅氧烷；聚苯基甲基硅氧烷，如苯基聚二甲基硅氧烷、苯基聚三甲基硅氧烷及乙烯基甲基聚甲基硅氧烷(vinyl methyl methicone)；以及用任选氟化的脂肪族和/或芳香族基团，或用官能团(如羟基、硫羟基和/或胺基团)改性的硅氧烷。

优选地，用于本发明的非挥发性直链 PDMS 的粘度在 25°C 时大于 5 cSt。根据一个特定的实施方案，该粘度是 5 cSt 至 5 000 000 cSt，优选地 100 cSt 至 4 000 000 cSt，甚至更优选地 5000-4 000 000 cSt。

分子量通常是 500-800 000 g/mol，优选是 5000-700 000 g/mol，甚至更优选是 50 000-600 000 g/mol。

这种直链 PDMS 可以特别选自式(I)的硅氧烷：



其中：

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 一起或分别是含有 1-6 个碳原子的烷基；

R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub>，一起或分别是含有 1-6 个碳原子的烷基，乙烯基或芳基；

X 是含有 1-6 个碳原子的烷基、羟基、乙烯基或胺基；

n 和 p 是选择的整数，以得到具有大于 5 cSt 粘度的化合物；优选地，n + p 之和大于 10。

可提及的实例包括以下聚二甲基硅氧烷：

- 取代基 R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> 和 X 表示甲基，如由 General Electric 公司以商品名 Baysilicone TP 3898 销售的产品；由 Wacker 公司以商品名 AK 500 000 销售的产品；
- 取代基 R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> 和 X 表示甲基，p 和 n 的值使得分子量为 120 000 g/mol，如由 Dow Corning 公司以商品名 Dow Corning 200 Fluid 60 000 CS 销售的产品；
- 取代基 R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> 和 X 表示甲基，p 和 n 的值使得分子量为 250 000 g/mol，例如由 Rhodia 公司以商品名 Mirasil DM 500 000 销售的产品；由 Dow Corning 公司以商品名 Dow Corning 200 Fluid 500 000 cSt 销售的产品；
- 取代基 R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> 表示甲基，基团 X 表示羟基，n 和 p 的值使得聚合物的分子量是 600 000 g/mol，例如由 Dow Corning 公司以商品名 SGM 36 销售的产品；
- (聚二甲基硅氧烷)(甲基-乙烯基硅氧烷)类型的聚二甲基硅氧烷，如由 GE Bayer Silicones 销售的 SE63，和聚(二甲基硅氧烷)(二苯基)(甲基乙烯基硅氧烷)共聚物，及它们的混合物。

优选地，非挥发性直链 PDMS 是烷氧基化的(oxyalkylenated)。

当它们存在时，直链非挥发性 PDMS 的量通常是 0.1%-20%，优选是 0.5%-10%。

### 非挥发性的有机溶剂

根据本发明的组合物也可以包含一种或多种非挥发性的有机溶剂。

可提及的非挥发性有机溶剂包括：

- 非挥发性的芳香醇，如苯甲醇或苯氧基乙醇；
- 液体 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酸和非挥发性 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 醇的酯，如肉豆蔻酸异丙酯；
- 碳酸亚乙酯、碳酸异丙酯或碳酸亚丁酯(butylene glycol)；
- 非挥发性的多元醇类，如丙三醇、乙二醇、双丙甘醇或丁二醇；
- 非挥发性的二醇醚，例如二乙二醇单甲基醚或二丙甘醇单正丁基醚；
- 非挥发性的烃基油，如异十六烷；
- 非挥发性的液体 C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> 脂肪醇，如油醇；液体 C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> 脂肪醇的酯，如 C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>

脂肪醇的苯甲酸酯及其混合物；聚丁烯油、异壬酸异壬酯、苹果酸异硬脂醇酯、季戊四醇四异硬脂酸酯或苯三酸十三烷基酯；

- 非挥发性的全氟溶剂，如全氟全氢化菲，由 F2 Chemicals 公司以商品名 Flutec PC11<sup>®</sup>销售。

相对于组合物的总重量，所述一种或多种非挥发性的有机溶剂可以在根据本发明的组合物中的以 0.1 重量%-90 重量%，优选地 1 重量%-80 重量%，优选地 5 重量%-70 重量%的含量存在。

### 颜料

根据一种变型，组合物是包含颜料的角蛋白纤维染色组合物。这样的组合物提供有色存留涂层，而不损伤角蛋白纤维。

术语“颜料”表示将颜色赋予角蛋白材料的任何颜料。其在水中在 25°C 和大气压下(760 mmHg)的溶解度低于 0.05%，优选低于 0.01%。

可使用的颜料特别地选自在现有技术中已知的有机和/或无机颜料，特别是在 Kirk-Othmer 的 *Encyclopaedia of Chemical Technology* 及 Ullmann 的 *Encyclopaedia of Industrial Chemistry* 中描述的那些。

这些颜料可以是颜料粉末或糊的形式。它们可以是包衣或未包衣的。

例如，颜料可选自无机颜料、有机颜料、色淀、具有特殊效果的颜料，如珍珠母或闪光片(glitter flake)，及其混合物。

颜料可以是天然颜料。术语“天然颜料”表示满足在 Ullmann 的百科全书中的无机颜料章节中的定义的任何颜料。在用于本发明的无机颜料中，可提及的是氧化铁、氧化铬、锰紫(manganese violet)、群青、氢氧化铬和亚铁蓝、二氧化钛。

颜料可以是有机颜料。术语“有机颜料”表示满足在 Ullmann 的百科全书中的有机颜料章节中的定义的任何颜料。有机颜料特别可以选自亚硝基、硝基、偶氮、咕吨、喹啉、葱醌、酞菁、金属络合物、异吲哚满酮(isoindolinone)、异二氢吲哚、喹吡啶酮(quinacridone)、紫环酮(perinone)、茈、二酮吡咯并吡咯(diketopyrrolopyrrole)、硫靛蓝、二噁嗪、三苯甲烷和喹诺酞酮(quinophthalone)化合物。

特别地，白色或有色有机颜料可选自胭脂虫红、碳黑、苯胺黑、黑色素、偶氮黄、喹吡啶酮、酞菁蓝、高粱红、在染料索引(Colour Index)中以参考号 CI

42090、69800、69825、73000、74100 和 74160 进行编号的蓝色颜料、在染料索引(Colour Index)中以参考号 CI 11680、11710、15985、19140、20040、21100、21108、47000 和 47005 进行编号的黄色颜料、在染料索引(Colour Index)中以参考号 CI 61565、61570 和 74260 进行编号的绿色颜料、在染料索引(Colour Index)中以参考号 CI 11725、15510、45370 和 71105 进行编号的橙色颜料，在染料索引(Colour Index)中以参考号 CI 12085、12120、12370、12420、12490、14700、15525、15580、15620、15630、15800、15850、15865、15880、17200、26100、45380、45410、58000、73360、73915 和 75470 进行编号的红色颜料，和如在专利 FR 2 679 771 中描述的由吡啶或酚衍生物氧化聚合获得的颜料。

还可提及的实例包括有机颜料的颜料糊状物(pigmentary pastes)，如 Hoechst 公司以下述商品名销售的产品：

- Jaune Cosmenyl IOG: 颜料黄 3 (CI 11710);
- Jaune Cosmenyl G: 颜料黄 1 (CI 11680);
- Orange Cosmenyl GR: 颜料橙 43 (CI 71105);
- Rouge Cosmenyl R: 颜料红 4 (CI 12085);
- Carmine Cosmenyl FB: 颜料红 5 (CI 12490);
- Violet Cosmenyl RL: 颜料紫 23 (CI 51319);
- Bleu Cosmenyl A2R: 颜料蓝 15.1 (CI 74160);
- Vert Cosmenyl GG: 颜料绿 7 (CI 74260);
- Noir Cosmenyl R: 颜料黑 7 (CI 77266)。

根据本发明的颜料还可以是如专利 EP 1 184 426 中描述的复合颜料形式。这些复合颜料可特别是颗粒化合物，该颗粒包含一个无机核、至少一种用于确保将有机颜料粘合到该核上的粘合剂和至少一种至少部分覆盖该核的有机颜料。

有机颜料也可以是色淀。术语“色淀”表示吸附在不可溶的颗粒上的不可被溶解的染料，这样得到的组合体(assembly)在在使用时保持不可溶。

颜料吸附于其上的无机基底例如是氧化铝、二氧化硅、硼硅酸钙钠或者硼硅酸钙铝和铝。

在颜料中，可提及的是胭脂虫红。还可提及以下述名称而已知的产品：D&C Red 21 (CI 45 380)、D&C Orange 5 (CI 45 370)、D&C Red 27 (CI 45 410)、D&C Orange 10 (CI 45 425)、D&C Red 3 (CI 45 430)、D&C Red 4 (CI 15 510)、D&C

Red 33 (CI 17 200)、D&C Yellow 5 (CI 19 140)、D&C Yellow 6 (CI 15 985)、D&C Green (CI 61 570)、D&C Yellow 1 O (CI 77 002)、D&C Green 3 (CI 42 053)、D&C Blue 1 (CI 42 090)。

可提及的色淀的实例是以下述名称而已知的产品：D&C Red7 (CI 15 850:1)。

颜料也可以是具有特殊效果的颜料。术语“具有特殊效果的颜料”表示通常产生不均匀的着色外观(特征为有一定的色调、一定的活力和一定的亮度)，其随着观察条件(光线、温度、观察的角度等)进行改变。因此，它们和白色或者有色颜料形成对照，白色或者有色颜料提供了一种标准的、均匀的不透明、半透明或者透明色调。

存在多种类型的具有特殊效果的颜料：具有低折射率的那些颜料，如荧光的、光致变色的或热致变色的颜料，及具有有高折射率的那些颜料，如珍珠母或闪光片(glitter flake)。

可提及的具有特殊效果的颜料的实例包括珠光颜料，如白色珠光颜料，如用钛或者氯氧化铋涂敷的云母、有色的珠光颜料，如氧化铁涂敷的钛云母、特别用亚铁蓝(ferric blue)或者氧化铬涂敷的钛云母、用上述类型的有机颜料涂敷的钛云母，以及基于氯氧化铋的珠光颜料。可提及的珠光颜料包括由 Engelhard 出售的 Cellini 珍珠母 (云母-TiO<sub>2</sub>-色淀)，由 Eckart 出售的 Prestige(云母-TiO<sub>2</sub>)、由 Eckart 出售的 Prestige Bronze(云母-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和由 Merck 出售的 Colorona(云母-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。

除了在云母载体上的珍珠母，可以设想基于合成基底(如氧化铝、二氧化硅、硼硅酸钠钙或硼硅酸钙铝和铝)的多层颜料。

还可提及的是未被固定在基底上的具有干涉效应的颜料，如液晶(来自 Wacker 的 Helicones HC)，全息干涉薄片(来自 Spectratek 的 Geometric Pigments 或者 Spectra f/x)。具有特殊效果的颜料还包括荧光颜料(无论它们为在日光下产生荧光的或者是产生紫外荧光的物质)、磷光颜料、光致变色的颜料、热致变色的颜料和例如由 Quantum Dots Corporation 公司销售的量子点(quantum dots)。

量子点是能发光的半导体纳米颗粒，在光激发下能够发射具有 400 nm-700 nm 波长的辐射。从文献上已知这些纳米颗粒。其可以特别根据例如在 US 6 225 198 或 US 5 990 479 或者本文提到的出版物以及在下面的出版物中描述的方法进行制备：Dabboussi B.O.等人的“(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and



characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites” *Journal of Physical Chemistry B*, 第101卷, 1997年, 9463-9475页, 及 Peng, Xiaogang 等人的“Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility”, *Journal of the American Chemical Society*, 第119卷, 第30期, 第7019-7029页。

可用于本发明的多种颜料可以获得宽范围的颜色以及特别的光学效果, 如金属效果或干涉效应。

根据本发明的化妆品组合物中所用的颜料的尺寸通常是 10 nm-200 $\mu$ m, 优选是 20 nm-80 $\mu$ m, 更优选是 30 nm-50 $\mu$ m。

颜料可以使用分散剂被分散在产品中。

分散剂用于保护被分散的颗粒防止其聚集或凝聚。这种分散剂可以是表面活性剂、低聚物、聚合物或它们几种的混合物, 其具有一种或多种对于待被分散的颗粒的表面的强亲和力的功能。特别地, 它们可以物理或化学附在颜料的表面。这些分散剂还含有至少一个与连续介质可相容的或可溶解于该连续介质中官能团。特别地, 使用多元醇(如甘油或一缩二甘油)的 12-羟基硬脂酸酯和 C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪酸酯, 如分子量约 750 g/mol 的聚(12-羟基硬脂酸)硬脂酸酯, 如由 Avecia 公司以名称 Solspense 21 000 销售的产品、由 Henkel 公司以参考号 Dehymyls PGPH 销售的聚甘油基-2 二多羟基硬脂酸酯(CTFA 名称)或多羟基硬脂酸, 如由 Uniqema 公司以参考号 Arlacel P100 销售的产品, 及它们的混合物。

作为可用于本发明组合物的其他分散剂, 可以提到缩聚脂肪酸的季铵衍生物, 例如由 Avecia 公司销售的 Solspense 17 000, 以及聚二甲基硅氧烷/氧化丙烯混合物, 如由 Dow Corning 公司以参考号 DC2-5185 和 DC2-5225 C 销售的那些。

在根据本发明的化妆品组合物中所用的颜料可以用有机试剂进行表面处理。

因此, 在本发明范围中有用的已经预先进行表面处理的颜料是这样的颜料, 该颜料在被分散到本发明的组合物中之前, 已经用有机试剂完全或部分地经受化学、电子、电化学、机械化学或机械性质的表面处理, 所述有机试剂如特别是在 *Cosmetics and Toiletries*, February 1990 年, 第 105 卷, 第 53-64 页中描述的那些。这些有机试剂可以选自例如氨基酸; 蜡, 例如巴西棕榈蜡和蜂蜡; 脂肪酸、脂肪醇及其衍生物, 如硬脂酸、羟基硬脂酸、硬脂醇、羟基硬脂醇和月桂

醇及其衍生物；阴离子表面活性剂；卵磷脂；脂肪酸的钠、钾、镁、铁、钛、锌或铝盐，例如硬脂酸铝或月桂酸铝；金属醇盐；多糖，例如壳聚糖、纤维素及其衍生物；聚乙烯；(甲基)丙烯酸聚合物，例如聚甲基丙烯酸甲酯；含有丙烯酸酯单元的聚合物和共聚物；蛋白质；烷醇胺；硅氧烷化合物，例如硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、烷氧基硅氧烷、烷基硅烷和硅氧基硅酸酯；有机含氟化合物，例如全氟烷基醚；氟代硅氧烷化合物。

可用于根据本发明化妆品组合物的经表面处理的颜料也可以已经用这些化合物的混合物进行处理和/或可以经受过多次表面处理。

可用于本发明范围中的经表面处理的颜料可以根据本领域技术人员熟知的表面处理技术进行制备，或者可以是以需要的形式商业上购得。

优选地，经表面处理的颜料是用有机层涂敷的。

处理颜料使用的有机试剂可以通过溶剂蒸发、表面试剂分子之间的化学反应或在表面试剂和颜料之间产生共价键二而被沉积在颜料上。

表面处理因此可例如通过表面试剂与颜料表面的化学反应和在表面试剂和颜料或填充剂之间产生共价键来进行。在专利 US 4 578 266 中特别描述了这种方法。

优选使用被共价结合到颜料的有机试剂。

相对于经表面处理的颜料的总重量，用于表面处理的试剂可以以 0.1 重量%-50 重量%，优选地 0.5 重量%-30 重量%，甚至更优选地 1 重量%-10 重量%存在。

优选地，颜料的表面处理是选自以下的处理：

- PEG-硅氧烷处理，例如由 LCW 销售的 AQ 表面处理；
- 壳聚糖处理，例如由 LCW 销售的 CTS 表面处理；
- 三乙氧基辛酰基硅烷处理，例如由 LCW 销售的 AS 表面处理；
- 聚甲基硅氧烷处理，例如由 LCW 销售的 SI 表面处理；
- 聚二甲基硅氧烷处理，例如由 LCW 销售的 Covasil 3.05 表面处理；
- 二甲基硅氧烷/三甲基硅氧基硅酸酯处理，例如由 LCW 销售的 Covasil 4.05 表面处理；
- 月桂酰赖氨酸处理，例如由 LCW 销售的 LL 表面处理；
- 月桂酰赖氨酸聚二甲基硅氧烷处理，例如由 LCW 销售的 LL/SI 表面处理；

- 肉豆蔻酸镁处理，例如由 LCW 销售的 MM 表面处理；
- 二肉豆蔻酸铝处理，例如由 Miyoshi 销售的 MI 表面处理；
- 全氟聚甲基异丙基醚处理，例如由 LCW 销售的 FHC 表面处理；
- 癸二酸异硬脂醇酯处理，例如由 Miyoshi 销售的 HS 表面处理；
- 硬脂酰谷氨酸二钠处理，例如由 Miyoshi 销售的 NAI 表面处理；
- 聚二甲基硅氧烷/硬脂酰谷氨酸二钠处理，例如由 Miyoshi 销售的 SA/NAI 表面处理；
- 磷酸全氟烷基酯处理，例如由 Daito 销售的 PF 表面处理；
- 丙烯酸酯/聚二甲基硅氧烷共聚物和磷酸全氟烷基酯处理，例如由 Daito 销售的 FSA 处理；
- 聚甲基氢硅氧烷/磷酸全氟烷基酯处理，例如由 Daito 销售的 FS01 表面处理；
- 月桂酰赖氨酸/三硬脂酸铝处理，例如由 Daito 销售的 LL-AISt 表面处理；
- 辛基三乙基硅烷处理，例如由 Daito 销售的 OTS 表面处理；
- 辛基三乙基硅烷/磷酸全氟烷基酯处理，例如由 Daito 销售的 FOTS 表面处理；
- 丙烯酸酯/聚二甲基硅氧烷共聚物处理，例如由 Daito 销售的 ASC 表面处理；
- 异丙基三异硬脂酸钛处理，例如由 Daito 销售的 ITT 表面处理；
- 微晶纤维素和羧甲基纤维素处理，例如由 Daito 销售的 AC 表面处理；
- 纤维素处理，例如由 Daito 销售的 C2 表面处理；
- 丙烯酸酯共聚物处理，例如由 Daito 销售的 APD 表面处理；
- 磷酸全氟烷基酯/异丙基三异硬脂酸钛处理，例如由 Daito 销售的 PF + ITT 表面处理。

本发明的组合物可进一步含有一种或多种表面未处理的颜料。

当它们存在时，颜料的量的一般是组合物的总重量的 0.1 重量%-40 重量%，优选地是 0.5 重量%-20 重量%。

#### 附加的化合物

本发明的组合物可以含有着色或有色物质，如亲水或疏水的直接染料或染料前体。

本发明的组合物可以包含特定的除前面描述过那些以外的硅氧烷化合物，尤其是如 DC1501 Fluid 的聚二甲基硅氧烷醇(dimethiconol)。

本发明的组合物因此可以含有接枝的硅氧烷聚合物。在本发明范围中，术

语“接枝的硅氧烷聚合物”表示一种聚合物，其含有聚硅氧烷部分和由非硅氧烷有机链构成的部分，两个部分之一构成该聚合物的主链，另一部分接枝在该主链上。

用于根据本发明化妆品组合物的接枝硅氧烷聚合物优选选自具有用含聚硅氧烷的单体接枝的非硅氧烷有机主链的聚合物、具有用非硅氧烷有机单体接枝的聚硅氧烷主链的聚合物，及其混合物。

本发明的组合物也可以含有非硅氧烷聚合物，其可改进组合物的固有性质 (intrinsic properties)，或者在施用于毛发期间获得的涂层，或者两者都可改进。

这样的聚合物可以选自以下聚合物：

- 可溶解于有机液体介质的聚合物，尤其是脂溶性聚合物，
- 可分散于有机溶剂介质的聚合物，尤其是具有少于  $1\mu\text{m}$  初级尺寸(primary size) 的聚合物颗粒的非水性分散体形式的聚合物，优选是在硅油或烃基油中的分散体，
- 具有少于  $1\mu\text{m}$  初级尺寸的聚合物颗粒的水性分散体形式的聚合物，其通常被称为“胶乳”；在这种情况下，组合物含有水相；
- 水溶性聚合物；在这种情况下，组合物含有水相或者该聚合物作为前处理或后处理被施用于根据本发明的组合物。

可用于组合物中的聚合物可以是阴离子的、阳离子的、非离子的或两性的。

组合物也可以含有填充剂，其一般是基本上未着色的化合物，它们在室温和大气压(760mmHg)下为固体，并且在组合物中是不可溶的，甚至当这些成分被升温到室温以上的温度时。

填充剂可以是无机的或有机的。填充剂可以是任何形状的颗粒，特别是小板状、球状或长方形，不考虑其晶形(例如，层状、立方体、六方形或正交形)。此外，这些颗粒可以是实心的、中空的或多孔的，被涂敷或未被涂敷的。

在可用于根据本发明组合物的填充剂中，特别可提及无机填充剂，如滑石、天然或合成的云母；高岭土；一氮化硼、沉淀的碳酸钙；碳酸镁、碳酸氢镁；羟基磷灰石、氧化铈、氧化锆。

有利地，所述一种或多种无机微粒具有  $0.1-30\mu\text{m}$  的数均初级尺寸，优选  $0.2-20\mu\text{m}$ ，甚至更优选是  $0.5-15\mu\text{m}$ 。就本发明的目的而言，术语“初级颗粒尺寸”表示个体颗粒上完全相对的两点(two diametrically opposite points)之间可以测

量的最大尺寸。有机颗粒的大小可以通过透射电子显微镜或通过使用 BET 法测量比表面积，或者使用激光粒度测量仪进行测定。

优选地，本发明所用的无机填充剂是滑石、一氮化硼或二氧化钛。

在可用于根据本发明组合物的填充剂中，特别可提及有机填充剂。术语“有机填充剂”表示一种或多种单体聚合反应生成的聚合物颗粒。构成这些颗粒的聚合物可以是交联的或非交联的。所用的单体特别地可以是甲基丙烯酸或丙烯酸的酯，如丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯；偏二氯乙烯；丙烯腈或苯乙烯，及其衍生物。

有利地，所述一种或多种有机颗粒具有 1-30 $\mu\text{m}$  的数均初级尺寸，优选地 1-20 $\mu\text{m}$ ，甚至更优选地 1-15 $\mu\text{m}$ 。

用于根据本发明化妆品组合物中一种或多种的有机颗粒可以选自聚酰胺粉末、丙烯酸聚合物粉末(特别是聚甲基丙烯酸甲酯粉末)、丙烯酸共聚物粉末(特别是聚甲基丙烯酸甲酯/乙二醇二甲基丙烯酸酯粉末、聚甲基丙烯酸烯丙基酯/乙二醇二甲基丙烯酸酯粉末、乙二醇二甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸月桂酯共聚物粉末、或聚丙烯酸酯/丙烯酸烷基酯粉末)，聚苯乙烯粉末，及聚乙烯粉末，特别是聚乙烯/丙烯酸粉末。

特别可提及的作为根据本发明的有机颗粒的非限制性举例说明包括：

- 聚酰胺(Nylon<sup>®</sup>)粉末，例如由公司 Atochem 以名称 Orgasol<sup>®</sup> 4000 和 Orgasol<sup>®</sup> 2002 UD Nat Cos 204 销售的那些；
- 丙烯酸聚合物粉末，特别是聚甲基丙烯酸甲酯粉末，例如由 LCW 公司以名称 Covabead<sup>®</sup> LH85 和 Covabead<sup>®</sup> PMMA 销售的那些，或由 Matsumoto 公司以名称 Micropearl<sup>®</sup> MHB 销售的那些；
- 丙烯酸共聚物粉末，特别是聚甲基丙烯酸甲酯/乙二醇二甲基丙烯酸酯粉末，例如由 Dow Corning 公司以名称 Dow Corning 5640 Microsponge<sup>®</sup> Skin Oil Adsorber 销售的那些，或由 Ganz Chemical 公司以名称 Ganzpearl<sup>®</sup> GMP-0820 销售的那些，聚甲基丙烯酸烯丙基酯/乙二醇二甲基丙烯酸酯粉末，例如由 Amcol 公司以名称 Polypore<sup>®</sup> L200 或 Polypore<sup>®</sup> E200 销售的那些，乙二醇二甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸月桂酯共聚物粉末，例如由 Dow Corning 公司以名称 Polytrap<sup>®</sup> 6603 销售的那些，或聚丙烯酸酯/丙烯酸乙基己基酯粉末，例如由 Sekisui 公司以名称 Techpolymer<sup>®</sup> ACX 806C 销售的那些；

- 聚苯乙烯/二乙烯基苯粉末，例如由 Sekisui 公司以名称 Techpolymer<sup>®</sup> SBX8 销售的那些；
- 聚乙烯粉末，特别是由 Sumitomo 公司以名称 Flobeads<sup>®</sup> 销售的聚乙烯/丙烯酸粉末；
- 丙烯酸聚合物微球，如来自 RP Scherrer 公司的 Polytrap 6603 Adsorber<sup>®</sup> 交联丙烯酸酯共聚物制得的那些；
- 聚氨酯粉末，如由 Toshiki 公司以名称 Plastic Powder D-400<sup>®</sup> 销售的二异氰酸六亚甲基酯和三羟甲基己内酯的共聚物的粉末；
- 丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯聚合物或共聚物的微囊，或者偏二氯乙烯和丙烯腈的共聚物的微囊，例如来自 Expancel 公司的 Expancel<sup>®</sup>；
- 弹性体交联的有机基聚硅氧烷粉末，如由 Dow Corning 公司以名称 Trefil Powder E-506C 销售的那些；
- 多氟粉末，特别是聚四氟乙烯粉末，例如由 Dupont de Nemours 公司以名称 MP 1400 销售的产品。

优选地，用于根据本发明组合物的有机颗粒选自聚酰胺粉末及聚甲基丙烯酸甲酯粉末。

根据本发明的组合物还可以包含一种或多种油性增稠剂(oil thickeners)，选自聚合物增稠剂和矿物增稠剂及其混合物。

聚合物增稠剂例如是通过烯烃聚合形成的无定形聚合物。烯烃可以特别是弹性体的烯键式不饱和的单体。

可提及的烯烃的实例包括尤其含有 1 或 2 个烯键不饱和，含有 2-5 个碳原子的烯键碳化物单体(ethylenic carbide monomer)，如乙烯、丙烯、丁二烯或异戊二烯。

聚合物增稠剂能够增稠或凝胶化组合物的有机相。术语“无定形聚合物”表示不具有晶形的聚合物。聚合物增稠剂也可以是成膜的。

聚合物增稠剂特别可以是二嵌段、三嵌段、多嵌段、辐射状或星形共聚物，及其混合物。

在专利申请 US-A-2002/005 562 和专利 US-A-5 221 534 中描述了上述聚合物增稠剂。

有利地，聚合物增稠剂是苯乙烯和链烯烃的无定形嵌段共聚物。

聚合物增稠剂优选被氢化以在单体聚合反应后降低残留的烯键不饱和。

特别地，聚合物增稠剂是任选被氢化的共聚物，其含有苯乙烯嵌段和乙烯/C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>烯嵌段(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alkylene blocks)。

可提及的二嵌段共聚物，优选是被氢化的，包括苯乙烯-乙烯/丙烯共聚物及苯乙烯-乙烯/丁二烯共聚物。二嵌段聚合物特别是由 Kraton Polymers 公司以名称 Kraton<sup>®</sup> G1701E 进行销售。

可提及的三嵌段共聚物，其优选是被氢化的，包括苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物及苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物。三嵌段聚合物特别是由 Kraton Polymers 公司以名称 Kraton<sup>®</sup> G1650、Kraton<sup>®</sup> G1652、Kraton<sup>®</sup> D1101、Kraton<sup>®</sup> D1102 和 Kraton<sup>®</sup> D1160 进行销售。

也可以使用被氢化的苯乙烯-丁二烯/乙烯-苯乙烯三嵌段共聚物和被氢化的乙烯-丙烯-苯乙烯星形聚合物的混合物，这种混合物特别是在异十二烷中。这样的混合物例如是由 Penreco 公司以商品名 Versagel<sup>®</sup> M5960 和 Versagel<sup>®</sup> M5670 进行销售。

二嵌段共聚物，如上所述的那些，尤其是苯乙烯-乙烯/丙烯二嵌段共聚物有利地被用作聚合物增稠剂。

相对于组合物的总重量，聚合物增稠剂可以以 0.1 重量%-10 重量%，优选地 0.5 重量%-8 重量%，更优选地 1 重量%-5 重量%的含量存在。

组合物也可以含有一种或多种矿物油增稠剂，如亲有机物粘土或热解法二氧化硅。

亲有机物粘土是用化学化合物改性的粘土，所述化合物使粘土能够在油性介质中溶胀。

粘土是本身已经公知的产品，例如其描述在出版物“Minéralogie des argiles [Mineralogy of clays], S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, 第二版 1982 年, Masson”中，在此被引入其教导作为参考。

粘土是含阳离子的硅酸盐，所述阳离子可选自钙、镁、铝、钠、钾和锂阳离子及其混合物。

可提及的这类产品的实例包括绿土种类的粘土，如蒙脱石类、锂蒙脱石类、膨润土类、贝得石类和皂石类，还有蛭石种类、斯皂石种类和绿泥石种类的粘

土。

这些粘土可以是天然的或合成来源的。优选使用与角蛋白质(如皮肤)化妆品可相容的可接受的粘土。

亲有机物粘土可以选自蒙脱石、膨润土、锂蒙脱石、绿坡缕石和海泡石,及其混合物。粘土优选是膨润土或锂蒙脱石。

这些粘土可以用化学化合物进行改性,所述化合物选自季胺、叔胺、乙酰胺、咪唑啉、胺皂、脂肪硫酸酯、烷基芳基磺酸酯和氧化胺及其混合物。

可提及的有机土包括季铵盐-18 膨润土,如由 Rheox 公司以名称 Bentone 3、Bentone 38 和 Bentone 38V 销售的那些,由 United Catalyst 公司以名称 Tixogel VP 销售的那些,由 Southern Clay 公司以名称 Claytone 34、Claytone 40 和 Claytone XL 销售的那些;硬脂膨润土(stearalkonium bentonites),如由 Rheox 公司以名称 Bentone 27 销售的那些,由 United Catalyst 公司以名称 Tixogel LG 销售的那些及由 Southern Clay 公司以名称 Claytone AF 和 Claytone APA 销售的那些;季铵盐-18/苯扎氯铵膨润土(benzalkonium bentonites),如由 Southern Clay 公司以名称 Claytone HT 和 Claytone PS 销售的那些。

热解法二氧化硅可以通过挥发性硅化合物在氢氧焰(oxhydric flame)中高温水解获得,产生细微分离的二氧化硅。这种方法特别可以获得亲水二氧化硅,在其表面具有大量硅烷醇基。上述亲水二氧化硅例如是由 Degussa 公司以名称 Aerosil 130<sup>®</sup>、Aerosil 200<sup>®</sup>、Aerosil 255<sup>®</sup>、Aerosil 300<sup>®</sup>和 Aerosil 380<sup>®</sup>销售的,及由 Cabot 公司以名称 Cab-O-Sil HS-5<sup>®</sup>、Cab-O-Sil EH-5<sup>®</sup>、Cab-O-Sil LM-130<sup>®</sup>、Cab-O-Sil MS-55<sup>®</sup>和 Cab-O-Sil M-5<sup>®</sup>销售的。

可以通过产生硅烷醇基减少的化学反应对所述二氧化硅的表面进行化学改性。特别地可以用疏水基团取代硅烷醇基:这样获得疏水二氧化硅。

疏水基可以是:

-三甲基硅氧基(trimethylsiloxy),其特别是在六甲基二硅氮烷存在下通过处理热解法二氧化硅获得。这样处理过的二氧化硅根据 CTFA(第六版,1995年)被称为“甲硅烷化二氧化硅(silica silylate)”。例如,它们由 Degussa 公司以参考号 Aerosil R812<sup>®</sup>销售和由 Cabot 公司以参考号 Cab-O-Sil TS-530<sup>®</sup>销售;

-二甲基硅氧基或聚二甲基硅氧烷基团,其特别是在聚二甲基硅氧烷或二甲基二氯甲硅烷存在下通过处理热解法二氧化硅获得。这样处理过的二氧化硅根据



CTFA (第六版, 1995 年)被称为“二甲基甲硅烷化的二氧化硅(silica dimethyl silylate)”。例如, 它们由 Degussa 公司以参考号 Aerosil R972<sup>®</sup>和 Aerosil R974<sup>®</sup>进行销售和由 Cabot 公司以参考号 Cab-O-Sil TS-610<sup>®</sup>和 Cab-O-Sil TS-720<sup>®</sup>进行销售。

热解法二氧化硅优选具有可以为纳米至微米的粒度, 例如范围是约 5-200 nm。

优选地使用有机改性的膨润土或锂蒙脱石作为矿物增稠剂。

相对于组合物的总重量, 矿物油增稠剂在组合物中可以以 0.1 重量%-8 重量%, 优选地 0.2 重量%-6 重量%, 优选地 0.5 重量%-4 重量%的含量存在。

根据本发明的组合物还可以含有至少一种在化妆品中常用的试剂, 其例如选自还原剂、脂肪物质、增塑剂、软化剂、消泡剂、增湿剂、UV-遮光剂、无机胶体(mineral colloids)、塑解剂、增溶剂、芳香剂、蛋白质、维生素、推进剂、氧乙烯化或非氧乙烯化的蜡、石蜡、C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> 脂肪酸(如硬脂酸或月桂酸)及 C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> 脂肪酰胺(如月桂二乙醇酰胺)。

相对于组合物的重量, 以上添加剂各自通常以 0.01 重量%-20 重量%的量存在。

无需赘述, 本领域技术人员将谨慎选择这种或这些任选的添加剂, 以便使与根据本发明的涂层的形成内在有关的有利性质不受或者基本上不受不利影响。

根据本发明的组合物特别可以是悬浮液、分散体、溶液、凝胶、乳液, 特别是水包油(O/W)或油包水(W/O)乳液或多相乳液(W/O/W 或多元醇/O/W 或 O/W/O)形式, 是乳膏、泡沫、棒状物、泡分散体(特别是离子或非离子脂质的)、两相或多相的洗剂、喷雾、粉末或糊剂。

组合物可以是无水组合物, 即含有少于 2 重量%的水或甚至少于 0.5%的水, 尤其不含水, 所述的水不是在组合物的制备过程中被加入的, 而是对应于由混合的成分提供的残留的水。组合物也可以是漆(lacquer)的形式。

优选地, 根据本发明的组合物是无水的。

上述组合物可以用在干的或湿的毛发上。先前所述的添加剂, 当它们存在时, 可以与本发明的组合物同时或分别地施用于毛发。组合物可以被冲洗掉或被留下。也可以随后洗涤毛发, 这种洗涤不是必须的。

也可以使用加热的施用方法。根据这种特定的方式，施用于毛发例如可以用梳子、细刷、粗刷或手指进行。

施用组合物之后，接着在 40°C 以上的温度干燥。根据一特别的实施方案，该温度高于 45°C。根据另一特别的实施方案，该温度高于 45°C 且低于 220°C。

干燥可以在施用之后立即进行或在毛发上保留 1-30 分钟后进行。

优选地，除了提供加热之外，毛发可以吹风进行干燥。在干燥过程中，吹风可以改善涂层的个体分离(individualization)。

在干燥期间，可以对于发络施加机械作用，如梳理、刷或用手指疏通。

本发明方法的干燥步骤可以使用加热罩、电吹风、熨斗(smoothing iron)、Climazon 等完成。

当干燥步骤是使用加热罩或电吹风进行时，干燥温度是 40-110°，优选是 50-90°。

当干燥步骤是熨斗进行时，干燥温度是 110-220°，优选是 140-200°。

一旦完成干燥，可以任选进行最后的冲洗或香波洗涤。

本发明将使用以下非限制性实施例更充分地说明。

#### 实施例

##### 实施例 1

制备以下组合物：

组合物	A
挥发性环状硅氧烷 DC245 Fluid (*)	81g
由 Wacker 公司以商品名 Wacker Belsil PMS MK Powder 销售的的聚甲基硅倍半氧烷	2g
以名称 DC1501 Fluid 销售的 $\alpha,\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷/环戊二甲基硅氧烷混合物(14.7/85.3) (*)	7g
BioPSA 7-4405 (在异十二烷中被稀释至 40% 的 BioPSA 7-4400) (*)	15g

(\*) 由Dow Corning销售

将 0.3 g 的组合物施用于 1g 的一缕色调深度为 4 的干净、湿头发上。在保留 15 分钟之后，用电吹风干燥该发缕 2 分钟。得到的发缕的头发是个体分离的

和被涂覆的。涂层在用香波洗发后留存(shampoo-remanent)。

### 实施例 2

制备以下组合物:

组合物	B
异十二烷	79g
在 D5 中被稀释至 50 重量%的聚丙基硅倍半氧烷, 其以商品名 DC670 Fluid 销售(*)	4g
直链硅氧烷 DC200 Fluid 500 000 cSt (*)	2g
BioPSA 7-4405 (在异十二烷中被稀释至 40%的 BioPSA 7-4400) (*)	15g

(\*) 由Dow Corning销售

将 0.3 g 的组合物施用于 1g 的一缕色调深度为 4 的干净、湿头发上。在保留 15 分钟之后, 用电吹风干燥发缕 2 分钟, 得到的发缕的头发是个体分离的和被涂覆的。涂层在用香波洗发后留存。

### 实施例 3

制备以下组合物:

组合物	C1	C2
挥发性环状硅氧烷 DC245 Fluid (*)	42 g	45 g
以 DC1501 Fluid 销售的 $\alpha,\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷/环五二甲基硅氧烷混合物(14.7/85.3) (*)	10 g	10 g
由 Wacker 公司以商品名 Wacker Belsil PMS MK Powder 销售的的聚甲基硅倍半氧烷	3 g	—
用棕色氧化铁涂敷的云母珍珠母, 由 Eckart 以商品名 Prestige Bronze 销售	10 g	10 g

在异十二烷中的二硬脂二甲铵锂蒙脱石 (Disteardimonium hectorite)(10%)和碳酸异丙烯酯 (3%), 由 Elementis 以商品名 Bentone Gel ISD V 销 售	15 g	15 g
BioPSA 7-4405 (在异十二烷中被稀释至 40%的 BioPSA 7-4400) (*)	20 g	20 g

(\*) 由Dow Corning销售

对于组合物 C1 和 C2, 将 0.5 g 的组合物施用于 1g 的一缕色调深度为 4 的干净、湿头发上。在保留 15 分钟之后, 用电吹风干燥发缕 2 分钟。各组合物生成了着色的发缕, 其头发是个体分离的, 其颜色在洗发剂洗发后留存。然而, 使用组合物 C1 得到的发缕的感觉比使用组合物 C2 得到的发缕较少发粘。

#### 实施例 4

制备以下组合物:

组合物	D
挥发性环状硅氧烷 DC245 Fluid (*)	39 g
以名称 DC1501 Fluid 销售的 $\alpha,\omega$ -二羟基聚二甲基硅 氧烷/环五二甲基硅氧烷混合物(14.7/85.3) (*)	10 g
在 D5 中被稀释至 50 重量%的聚丙基硅倍半氧烷, 以商 品名 DC670 Fluid 销售(*)	6 g
用棕色氧化铁涂敷的云母珍珠母, 由 Eckart 以商品名 Prestige Bronze 销售	10 g
在异十二烷中的二硬脂二甲铵锂蒙脱石(10%)和碳酸异 丙烯酯 (3%), 由 Elementis 以商品名 Bentone Gel ISD V 销售	15 g
BioPSA 7-4405 (在异十二烷中被稀释至 40%的 BioPSA 7-4400) (*)	20 g

(\*) 由Dow Corning销售

将 0.5 g 的组合物施用于 1g 的一缕色调深度为 4 的干净、湿头发上。保留

15 分钟之后，用电吹风干燥发缕 2 分钟，获得的被染色的发缕的头发是个体分离的，其颜色在用香波洗发后留存。

#### 实施例 5

制备以下组合物：

组合物	E
异十二烷	50g
直链硅氧烷 DC200 Fluid 500 000 cSt (*)	2g
由 Wacker 公司以商品名 Wacker Belsil PMS MK Powder 销售的的聚甲基硅倍半氧烷	3g
用棕色氧化铁涂敷的云母珍珠母，由 Eckart 以商品名 Prestige Bronze 销售	10 g
在异十二烷中的二硬脂二甲铵锂蒙脱石(10%) 和碳酸异丙烯酯 (3%)，由 Elementis 以商品名 Bentone Gel ISD V 销售	15 g
BioPSA 7-4405 (在异十二烷中被稀释至40%的 BioPSA 7-4400) (*)	20 g

(\*) 由Dow Corning销售

将 0.5 g 的组合物施用于 1g 的一缕色调深度为 4 的干净、湿头发上。在保留 15 分钟之后，用电吹风干燥发缕 2 分钟。得到染色的发缕，其头发是个体分离的，其颜色在用香波洗发后留存。