

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101584647 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 31

(21) 申请号 200810100726. 7

(22) 申请日 2008. 05. 20

(73) 专利权人 赢创德固赛特种化学(上海)有限公司

地址 201507 上海市化学工业区联合路 68 号

(72) 发明人 张海州 戴静亚 邹佳丽 高志恒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247

代理人 刘金辉

(51) Int. Cl.

A61K 8/84(2006. 01)

A61K 8/89(2006. 01)

A61K 8/67(2006. 01)

A61Q 19/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1809335 A, 2006. 07. 26,

CN 1323654 C, 2007. 07. 04,

CN 1520282 A, 2004. 08. 11,

CN 1223567 A, 1999. 07. 21,

WO 2006012723 A1, 2006. 02. 09,

审查员 张祥瑞

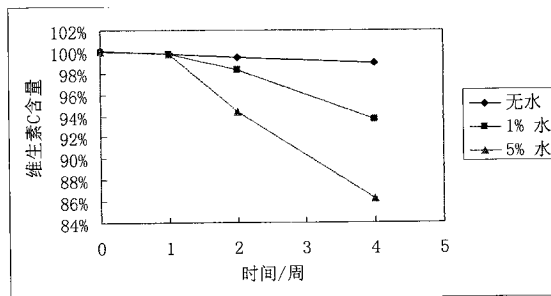
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

高维生素 C 含量油包多元醇组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高维生素 C 含量油包多元醇体系及其制备方法。该体系基于其总重量包 含 0.5-5wt % 的乳化剂,0.1-5wt % 的稳定剂, 0.01% -20wt % 的维生素 C, 10-40wt % 的油相组 分,以及 40-80wt % 的多元醇组分。由于氧气在多元醇中的溶解度大大低于在水中的溶解度,因此 该体系可有效提高维生素 C 的稳定性,防止其氧化 变性。此外该体系为无水配方,无需添加防腐 剂,安全健康。由于乳化剂选用鲸蜡基聚乙二醇 / 聚丙二醇-10/1 二甲基硅氧烷 ( ABIL® EM 90) 且稳定剂选用疏水性气相二氧化硅,使得由该体 系制得的膏霜最终获得外观光亮、稳定性好的特 点,可广泛应用于化妆品中。



1. 一种用于输送和稳定维生素 C 的油包多元醇组合物,其特征在于基于该组合物的总重量包含 0.5-5wt% 的乳化剂,0.1-5wt% 的稳定剂,0.01-20wt% 的维生素 C,10-40wt% 的油相组分,40-80wt% 的多元醇组分;其中水占组合物总重量的比例小于 1wt%;且其中维生素 C 以溶解形式分散在多元醇组分中;所述乳化剂为鲸蜡基聚乙二醇 / 聚丙二醇-10/1 二甲基硅氧烷或者为聚甘油脂肪酸酯的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于水占组合物总重量的比例小于 0.1wt%。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于维生素 C 在该组合物中的含量基于该组合物的总重量为 5-20wt%。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于聚甘油脂肪酸酯的混合物包括:1 重量份的聚甘油-4 双异硬脂酸酯 / 聚羟基硬脂酸癸二酸酯与 0.25-4 重量份的聚甘油-4 硬脂酸酯的混合物,或者 1 重量份的双异硬脂酰聚甘油-3 二聚双亚油酸酯与 0.25-4 重量份的聚甘油-4 硬脂酸酯的混合物。

5. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于稳定剂选自:粒径在微米级或纳米级以下的疏水性膨润土、疏水性蒙脱石或者疏水性气相二氧化硅。

6. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于稳定剂为 BET 值在 200-300m<sup>2</sup>/g 之间,疏水指数在 50-70 之间的疏水性气相二氧化硅。

7. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于油相组分包括:硅氧烷类化合物或脂肪族烃、醇或者酯类;其中硅氧烷类化合物选自环甲基硅氧烷、二甲基硅氧烷、硅氧烷弹性体混合物中的一种或几种的混合物;脂肪族烃、醇或者酯类选自白油,聚异丁烯,十六烷醇,十八烷醇或者其混合物,辛基十二烷醇,异壬酸鲸蜡硬脂酯,鲸蜡醇乙基己酸酯,蓖麻油酸鲸蜡酯,辛酸癸酸三甘油酯,亚油酸癸酯,碳酸二辛酯,油酸癸酯,棕榈酸鲸蜡酯,鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯,椰油蔗糖酯,肉豆蔻酸异丙酯,肉豆蔻酸肉豆蔻酯,棕榈酸辛酯,硬脂酸辛酯,棕榈酸异丙酯,硬脂酸蔗糖酯,三异硬脂酸甘油酯,庚酸硬脂酯,苯甲酸 C12-15 烷基酯,PPG-15 硬脂基醚,PPG-14 丁基醚,PPG-3 肉豆蔻醚,PPG-11 硬脂基醚的一种或者若干种组合。

8. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于多元醇组分选自少于五个碳原子的二元醇、三元醇。

9. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于多元醇组分为甘油、丙二醇、1,3-丁二醇中一种或几种的混合物。

10. 制备如权利要求 1-9 中任一项所述油包多元醇组合物的方法,包括:

1. 将油相组分、乳化剂、稳定剂在 20-30℃ 下混合并搅拌至均相;

2. 将固体维生素 C 加入多元醇组分中,加热至 90-100℃,至维生素 C 完全溶解形成透明均匀流体;并将该混合物冷却至室温;

3. 将步骤 2 得到的含有维生素 C 的多元醇混合物在搅拌下加入步骤 1 得到的混合物中;然后提升搅拌速度使得混合物充分均化,即获得高维生素 C 含量的油包多元醇组合物。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其中步骤 2 中,多元醇组分包含低沸点醇类,并且在多元醇体系冷却至室温时将该低沸点醇类加入其中。

## 高维生素 C 含量油包多元醇组合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种稳定的高维生素 C 含量油包多元醇体系及其制备方法,该体系可广泛用于化妆品行业。

### 背景技术

[0002] 维生素 C 除了在医药行业作为抗氧化剂使用外,也作为营养强化剂在化妆品等领域使用。但维生素 C 分子中具有活性的连二烯醇结构,易受水分、氧气、光线、温度和重金属的影响而氧化变性,难以长期保存,特别是由于维生素 C 在含水体系中非常不稳定,从而限制了其在化妆品中的应用。

[0003] 例如在中国专利文件 CN1466939A 中,采用添加马来酸酐共聚物于普通配方体系中以保护维生素 C,虽然维生素 C 的降解有所改善,但是产品依然存在变色明显的问题。在中国专利 CN1223567A 中虽然提到用二甲基异山梨糖醇酐、硅氧烷和多元醇为主的载体来稳定维生素 C,但是该载体是一种非乳化的混合物,如果作为化妆品使用,其长期稳定性值得怀疑,另外该发明中维生素 C 以结晶形式分散,限制了它在化妆品中的应用。WO 2006/012723 中也公开了一种油包多元醇的组合物,其中维生素 C 在加热条件下溶于多元醇中,冷却后再将油相加入。该组合物的缺点是需要添加大量的乳化剂。而较多的乳化剂对皮肤表层的自然屏障是有损害作用的。因此,目前在化妆品领域依然期待更合理的组合物,既可以稳定维生素 C,并使其充分溶解,又具有舒适的肤感,优异的稳定性,以及简单的可工业实现的工艺特性。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种组合物,这种组合物通过选择合适的乳化剂获得一种新颖的非水的油包多元醇乳化体系,具有化妆品传统的外观;其次,本发明将维生素 C 溶解于多元醇中而不是水中降低了维生素 C 和氧气的接触以及水中铁、铜离子的影响,最后再采用油相组分作为外相,通过乳化的方法将多元醇包裹,进一步降低了维生素 C 的氧化。本发明理想地解决了维生素 C 易氧化变性、在化妆品中存储稳定性不佳的问题。本发明提出了一种新的乳化体系,即无水的油包多元醇体系,并能制成稳定的化妆品配方。中国专利 CN1520282A 中虽然提出了油包多元醇的概念,但其只是作为预配物存在,且其乳化剂和多元醇的用量比在 100 : 1-2 : 8 之间,如果多元醇的使用量达到 50%,这个乳化剂的用量对化妆品而言显然是过高了。

[0005] 本发明的用于输送和稳定维生素 C 的油包多元醇组合物,基于其总重量包含 0.5-5wt%,优选 1-4.5wt%,更优选 2.5-3.5wt% 的乳化剂;0.1-5wt%,优选 1-4wt% 的稳定剂;0.01-20wt%,优选 5-20wt% 的维生素 C;10-40wt% 的油相组分;以及 40-80wt%,优选 45-70wt%,更优选 50-65wt% 的多元醇组分;其中水占组合物总重量的比例小于 1wt%;优选小于 0.1wt%;且其中维生素 C 以溶解形式分散在多元醇组分中。

[0006] 优选维生素 C 在本发明油包多元醇组合物中的含量为 10-20wt%。

[0007] 可以用于本发明油包多元醇组合物中的乳化剂为鲸蜡基聚乙二醇 / 聚丙二醇 -10/1 二甲基硅氧烷或者为聚甘油脂肪酸酯的混合物 ; 其中聚甘油脂肪酸酯的混合物包括 : 1 重量份的聚甘油 -4 双异硬脂酸酯 / 聚羟基硬脂酸癸二酸酯与 0.25-4 重量份的聚甘油 -4 硬脂酸酯的混合物, 或者 1 重量份的双异硬脂酰聚甘油 -3 二聚双亚油酸酯与 0.25-4 重量份的聚甘油 -4 硬脂酸酯的混合物。

[0008] 鲸蜡基聚乙二醇 / 聚丙二醇 -10/1 二甲基硅氧烷 (Goldschmidt, **ABIL**<sup>®</sup> EM 90) 的分子量为 14000g/mol, 结构如图 1 所示, 其中 R 为十六烷基,  $x = 10$ ,  $y = 1$ ,  $n = 1-200$ ,  $o = 1-100$ ,  $m = 1-40$ 。

[0009] 可以用于本发明油包多元醇组合物中的稳定剂选自 : 粒径在纳米级或微米级的疏水性膨润土、疏水性蒙脱石或者疏水性气相二氧化硅。优选使用可以 **AEROSIL**<sup>®</sup> 的商品名从 Evonik Degussa 得到的各种疏水性气相二氧化硅产品, 更优选使用 BET 值在 200-300m<sup>2</sup>/g 之间, 疏水指数 (methanolwettability) 在 50-70 之间的疏水性气相二氧化硅, 最优选 **AEROSIL**<sup>®</sup> R 812S。疏水性膨润土优选 Elementis Specialties 所出售的 **Bentone**<sup>®</sup> 38V。

[0010] 本发明中所述的疏水性气相二氧化硅指“疏水热解法二氧化硅”。

[0011] 可以用于本发明油包多元醇组合物中的油相组分包括 : 硅氧烷类化合物或脂肪族烃、醇或者酯类 ; 其中硅氧烷类化合物优选环甲基硅氧烷 (Dow **Corning**<sup>®</sup> 345)、二甲基硅氧烷 (Goldschmidt, **ABIL**<sup>®</sup> 350)、硅氧烷弹性体混合物 (Dow **Corning**<sup>®</sup> 9040) 中的一种或几种的混合物 ; 脂肪族烃、醇或者酯类优选自白油, 聚异丁烯, 十六烷醇, 十八烷醇或者其混合物, 辛基十二烷醇, 异壬酸鲸蜡硬脂酯, 鲸蜡醇乙基己酸酯, 蓖麻油酸鲸蜡酯, 辛酸癸酸三甘油酯, 椰油酸癸酯, 碳酸二辛酯, 油酸癸酯, 棕榈酸鲸蜡酯, 鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯, 肉豆蔻酸异丙酯, 肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 棕榈酸辛酯, 硬脂酸辛酯, 棕榈酸异丙酯, 硬脂酸蔗糖酯, 三异硬脂酸甘油酯, 庚酸硬脂酯, 苯甲酸 C12-15 烷基酯, PPG-15 硬脂基醚, PPG-14 丁基醚, PPG-3 肉豆蔻醚, PPG-11 硬脂基醚等的一种或者若干种组合。

[0012] 可以用于本发明油包多元醇组合物中的多元醇组分选自少于五个碳原子的一元醇、二元醇、三元醇 ; 优选甘油、丙二醇、1,3-丁二醇、乙醇中一种或几种的混合物。

[0013] 通常而言, 一元醇和多元醇是两个完全不同的概念, 但在本发明中, 为表述简约起见, 将一元醇以及尤其是乙醇也列为多元醇组分中的一种。本发明中一元醇, 尤其是乙醇的用量为组合物总重量的 0-10wt%, 优选 2.5-5wt% 之间。

[0014] 制备本发明的油包多元醇组合物方法包括 :

[0015] 1. 将油相组分、乳化剂、稳定剂在 20-30℃ 下混合并搅拌至均相 ;

[0016] 2. 将固体维生素 C 加入多元醇组分中, 加热至 90-100℃, 至维生素 C 完全溶解形成透明均匀流体 ; 并将该混合物冷却至室温 ;

[0017] 3. 将步骤 2 得到的含有维生素 C 的多元醇混合物在搅拌下加入步骤 1 得到的混合物中 ; 然后提升搅拌速度使得混合物充分均化, 即获得高维生素 C 含量的油包多元醇乳化体。

[0018] 在本发明方法的步骤 2 中, 多元醇组分可以包含低沸点醇类, 此时在多元醇体系冷却至室温时将该低沸点醇类加入其中。所述低沸点醇类是指沸点低于步骤 2 的加工温度

的醇类,如乙醇。

[0019] 在本发明方法的步骤3中,通常在400-600rpm的搅拌下将步骤2得到的含有维生素C的多元醇混合物加入步骤1得到的混合物中,然后提升搅拌速度至1000-16000rpm进行均化。

[0020] 由于采用了以上技术手段,本发明成功地将维生素C溶解在多元醇组分中并被油相组分完好地包裹。由于氧气在多元醇和油相组分中的溶解度大大低于在水中的溶解度,因此这种油包多元醇的方式最大限度地降低了维生素C和氧气的接触,防止其氧化变性,提高了它的稳定性。此外该体系为无水配方,避免了痕量铁、铜离子的氧化催化,另外使整个配方无需添加防腐剂,安全健康。乳化剂选用鲸蜡基聚乙二醇/聚丙二醇-10/1二甲基硅氧烷(**ABIL**<sup>®</sup> EM 90)且稳定剂选用疏水性气相二氧化硅或者膨润土,最终获得外观光亮、稳定性好的膏霜,可广泛应用于具有美白功效的化妆品或者其它药品中。

#### 附图说明

[0021] 图1是本发明所用鲸蜡基聚乙二醇/聚丙二醇-10/1二甲基硅氧烷(**ABIL**<sup>®</sup> EM 90)的化学分子结构图。

[0022] 图2是实施例1以及对比例1和2的组合物分别在50℃条件下存储一个月的稳定性测试结果图。

#### 具体实施方式

[0023] 本发明由以下实施例说明,但应理解的是本发明并不限于这些实施例。

[0024] 实施例1以及对比例1和2

[0025]

成分	实施例1	对比例1	对比例2
	wt%	wt%	wt%
<b>A</b> 环甲基硅氧烷(Dow Corning <sup>®</sup> 345)	25.4	25.4	25.4
疏水性气相二氧化硅(AEROSIL <sup>®</sup> R 3	3	3	3
[0026] 812 S)			
鲸蜡基聚乙二醇/聚丙二醇-10/1二甲	3	3	3
基硅氧烷( <b>ABIL</b> <sup>®</sup> EM 90)			
二甲基硅氧烷( <b>ABIL</b> <sup>®</sup> 350)	5.5	5.5	5.5
<b>B</b> 丙二醇	7.6	7.6	7.6
甘油	45	44	40
维生素C	10.5	10.5	10.5
水	0	1	5

[0027] 实施例 1 的组合物的配制按如下进行：

[0028] 1. 将由 25.4wt% 环甲基硅氧烷 (Dow **Corning**<sup>®</sup> 345) 和 5.5wt% 二甲基硅氧烷 (**ABIL**<sup>®</sup> 350) 组成的油相组分、3wt% 乳化剂 **ABIL**<sup>®</sup> EM 90 和 3wt% 稳定剂 **AEROSIL**<sup>®</sup> R 812 S 在 20-30°C 下混合并搅拌至均相；

[0029] 2. 将 10.5wt% 固体维生素 C 加入由 45wt% 甘油和 7.6wt% 丙二醇组成的多元醇组分中, 加热至 90-100°C, 保持 30-45 分钟, 至维生素 C 完全溶解形成透明液体; 然后冷却至室温。

[0030] 3. 将步骤 2 得到的含有维生素 C 的多元醇混合物在 400-600rpm 的搅拌下加入步骤 1 得到的混合物中; 然后提升搅拌速度至 1000-16000rpm 进行均化至均相, 即获得高维生素 C 含量的油包多元醇体系。

[0031] 对比例 1 和 2 的组合物的制备类似于实施例 1, 不同的是在步骤 2 的最后加入所示量的水。

[0032] 本发明按照中国药典 2000 年版二部 791 页 (书号: 7502527362, 化学工业出版社) 所述的方法稍加改进来测定维生素 C 在该体系中的含量。完成步骤 3 以后, 对得到含有 10.5wt% 维生素 C 的油包多元醇体系进行滴定测试, 其中实施例 1 经测定含维生素 C 10.3wt%。将部分实施例 1 的产品在 20-25°C 的室温条件下储存 3 个月, 然后进行滴定测试, 其中维生素 C 无降解。取另一部分该样品装满于密闭小瓶中做加速氧化实验, 在 45°C 恒温恒湿条件下储存 4 个月, 然后进行滴定测试, 其中维生素 C 的剩余含量为 97.1%, 降解率不到 3%, 产品外观保持稳定, 没有变黄或者破乳的现象。

[0033] 图 2 显示了实施例 1 以及对比例 1 和 2 的结果, 表明维生素 C 对水的含量极其敏感。50°C 下 1% 含水量的对比例 1 的产品一个月的降解就达 6%, 这种降解现象已经导致膏体明显变黄。5% 含水量的对比例 2 的产品一个月的降解更达 14%。只有非水的实施例 1 的产品 1 个月 50°C 下降解在 1% 左右, 证明是效果最明显的。

[0034] 以上测试数据说明维生素 C 在实施例 1 这样的一个配方中是非常稳定的。此外, 该配方经过 45°C 四个月耐热和 -25°C 一个月的耐寒测试以及 3000rpm, 30 分钟的离心测试都显示了非常好的稳定性。

[0035] 实施例 2

成分	wt%	wt%
A 环甲基硅氧烷(Dow Corning® 345)	16.4	36.9
硅氧烷弹性体混合物(Dow Corning® 9040)	10	
疏水性气相二氧化硅(AEROSIL® R 812 S)	2	
鲸蜡基聚乙二醇/聚丙二醇-10/1二甲基硅氧烷(ABIL® EM 90)	3	
二甲基硅氧烷(ABIL® 350)	5.5	
B 丙二醇	7.6	63.1
甘油	45	
维生素C	10.5	

[0036] 该配方经过 45°C 四个月耐热和 -25°C 一个月的耐寒测试以及 3000rpm, 30 分钟的离心测试都显示了非常好的稳定性。

[0037] 实施例 3-4

[0038]

成分	实施例3 wt%	实施例4 wt%
A 环甲基硅氧烷(Dow Corning® 345)	3	15
白油	15.5	15.5
疏水性气相二氧化硅(AEROSIL® R 812 S)	1.5	1.5
聚甘油-4双异硬脂酸酯/聚羟基硬脂酸癸二酸酯(Isolan® GPS)	3	
双异硬脂酰聚甘油-3二聚双亚油酸酯(Isolan® PDI)		3
聚甘油-4硬脂酸酯(Isolan® GI 34)	2	2
B 丙二醇		8
甘油	60	45
维生素C	15	10

[0039] 实施例 3 中,采用聚甘油-4 双异硬脂酸酯 / 聚羟基硬脂酸癸二酸酯 (Isolan® GPS) 与聚甘油-4 硬脂酸酯 (Isolan® GI 34) 混合形成的乳化剂也能够形成良好的稳定体

系。同样,采用实施例 4 中双异硬脂酰聚甘油-3 二聚双亚油酸酯 (**Isolan**<sup>®</sup> PDI) 与聚甘油-4 硬脂酸酯 (**Isolan**<sup>®</sup> GI 34) 的混合乳化剂,得到的产品也具有外觀光亮,存储稳定的效果。

[0042] 实施例 2-4 的制备方法参照实施例 1 进行。

[0043] 实施例 5

	成分	wt%	wt%
A	环甲基硅氧烷(Dow Corning <sup>®</sup> 345)	25.4	36.9
	疏水性气相二氧化硅(AEROSIL <sup>®</sup> R 812 S)	3	
	鲸蜡基聚乙二醇/聚丙二醇-10/1二甲基硅氧烷(ABIL <sup>®</sup> EM 90)	3	
	[0044] 二甲基硅氧烷(ABIL <sup>®</sup> 350)	5.5	
B	丙二醇	7.6	63.1
	甘油	21	
	1,3-丁二醇	20	
	乙醇	4	
	维生素C	10.5	

[0045] 实施例 5 的组合物的配制按如下所述进行:

[0046] 1. 将由 25.4wt% 环甲基硅氧烷 (Dow **Corning**<sup>®</sup> 345) 和 5.5wt% 二甲基硅氧烷 (**ABIL**<sup>®</sup> 350) 组成的油相组分、3wt% 乳化剂 **ABIL**<sup>®</sup> EM 90 和 3wt% 稳定剂 **AEROSIL**<sup>®</sup> R 812 S 在 20-30℃ 下混合并搅拌至均相;

[0047] 2. 将 10.5wt% 固体维生素 C 加入由 21wt% 甘油、7.6wt% 丙二醇和 20wt% 1,3-丁二醇组成的多元醇组分中,加热至 90-100℃,保持 30-45 分钟,至维生素 C 完全溶解形成透明液体;将该多元醇组分冷却至室温,加入 4wt% 的乙醇,搅拌均匀;

[0048] 3. 将步骤 2 得到的含有维生素 C 的多元醇混合物在 400-600rpm 的搅拌下加入步骤 1 得到的混合物中;然后提升搅拌速度至 1000-16000rpm 进行均化至均相,即获得高维生素 C 含量的油包多元醇体系。



