



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116887798 A

(43) 申请公布日 2023.10.13

(21) 申请号 202280014986.0

(22) 申请日 2022.02.15

(30) 优先权数据

21157958.6 2021.02.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/053640 2022.02.15

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2022/175248 EN 2022.08.25

(71) 申请人 OMYA国际股份公司

地址 瑞士奥夫特林根

(72) 发明人 T·巴德 A·赫克

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 谭冀

(51) Int.Cl.

A61K 8/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书34页 附图7页

(54) 发明名称

抗污染试剂

(57) 摘要

本发明涉及矿物材料作为抗污染化妆品试剂的用途,其中所述矿物材料具有 0.1 至 $90\ \mu\text{m}$ 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积)、低于 $250\ \mu\text{m}$ 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),并且选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物。此外,本发明涉及包含所述矿物材料的抗污染化妆品组合物,以及保护角蛋白材料不受污染物影响的化妆方法,包括将所述抗污染化妆品组合物施加于所述角蛋白材料上。



Mag = 7.50 KX 1 μm
mic16_26584

EHT = 5.00 kV Photo No. = 41
WD = 5.0 mm Signal A = SE2



1. 矿物材料作为抗污染化妆品试剂的用途,其中所述矿物材料具有
0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),
低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),和
选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物,
其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过所述 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。
2. 根据权利要求1所述的用途,其中所述矿物材料具有
0.1至75 μm 、优选0.5至50 μm 、更优选1至40 μm 、甚至更优选1.2至30 μm 且最优选1.5至15 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),和/或0.2至150 μm 、优选1至100 μm 、更优选2至80 μm 、甚至更优选2.4至60 μm 且最优选3至30 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积)。
3. 根据权利要求1或2所述的用途,其中对于0.004至0.8 μm 的直径范围,所述矿物材料具有通过汞孔隙率测定法测量计算的在0.05至2.3 cm^3/g 、优选0.1至2.0 cm^3/g 、更优选0.2至2.5 cm^3/g 且最优选0.3至2.2 cm^3/g 的范围内的粒子内侵入比孔容。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述矿物材料具有使用氮和BET法测量的15 m^2/g 至200 m^2/g 、优选20 m^2/g 至180 m^2/g 、更优选25 m^2/g 至160 m^2/g 、甚至更优选27 m^2/g 至150 m^2/g 且最优选30 m^2/g 至140 m^2/g 的比表面积。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中
所述天然研磨碳酸钙选自由以下组成的组:大理石、白垩、石灰石及其混合物,或沉淀碳酸钙选自由以下组成的组:具有文石、球霏石或方解石晶体形式的沉淀碳酸钙及其混合物。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述至少一种 H_3O^+ 离子供体选自由以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、柠檬酸、草酸、酸式盐、乙酸、甲酸及其混合物,优选所述至少一种 H_3O^+ 离子供体选自由以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、至少部分地被选自 Li^+ 、 Na^+ 和/或 K^+ 的阳离子中和的 H_2PO_4^- 、至少部分地被选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和/或 Ca^{2+} 的阳离子中和的 HPO_4^{2-} 及其混合物,更优选所述至少一种 H_3O^+ 离子供体选自由以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸或其混合物,且最优选所述至少一种 H_3O^+ 离子供体是磷酸。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述矿物材料与至少一种活性剂缔合,所述活性剂选自药学活性剂、生物活性剂、消毒剂、防腐剂、调味剂、表面活性剂、油、香料、精油及其混合物。
8. 包含矿物材料的抗污染化妆品组合物,其中所述矿物材料具有0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),
低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),并且
选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物,
其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过所述 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。
9. 根据权利要求8所述的抗污染化妆品组合物,其中基于抗污染化妆品组合物的总重

量计,所述矿物材料以0.1至50重量%的量存在于所述抗污染化妆品组合物中,优选0.5至20重量%,更优选1至10重量%,且最优选3至6重量%。

10. 根据权利要求8或9所述的抗污染化妆品组合物,其中所述抗污染化妆品组合物具有 ≤ 8.5 、优选 ≤ 8.0 、更优选 ≤ 7.5 、甚至更优选 ≤ 7.0 且最优选4.0至7.0的pH值。

11. 根据权利要求8到10中任一项所述的抗污染化妆品组合物,其中所述抗污染化妆品组合物进一步包含水和/或至少一种油,优选所述至少一种油选自由以下组成的组:植物油及其酯、烷烃椰子酯、植物提取物、动物脂肪、硅氧烷、有机硅、脂肪酸及其酯、矿脂、甘油酯及其聚乙二醇化衍生物,及其混合物。

12. 根据权利要求8至11中任一项所述的抗污染化妆品组合物,其中所述抗污染化妆品组合物进一步包含至少一种添加剂,所述添加剂选自由以下组成的组:漂白剂、增稠剂、稳定剂、螯合剂、防腐剂、润湿剂、乳化剂、软化剂、香料、着色剂、皮肤晒黑化合物、抗氧化剂、矿物质、颜料、UV-A和/或UV-B过滤剂及其混合物。

13. 根据权利要求8至12中任一项所述的抗污染化妆品组合物,其中所述抗污染化妆品组合物是防晒产品、眼妆产品、面部化妆产品、唇部护理产品、头发护理产品、头发造型产品、头发清洁产品、指甲护理产品、手部护理产品、手部清洁产品、皮肤护理产品、皮肤清洁产品、头皮护理产品、头皮清洁产品、面部清洁产品、卸妆剂、面部喷雾、清洁湿巾、去皮产品或其组合产品。

14. 保护角蛋白材料不受污染物影响的化妆方法,其包括:

(i) 提供根据权利要求8至13中任一项所述的抗污染化妆品组合物,以及

(ii) 将所述抗污染化妆品组合物施加于角蛋白材料上。

15. 根据权利要求14所述的化妆方法,其中所述污染物是大气污染物,其优选选自由以下组成的组:炭黑、碳氧化物、氮氧化物、硫氧化物、碳氢化合物、有机挥发物、重金属、大气颗粒物、细颗粒物($PM_{2.5}$)及其混合物,和/或其中所述角蛋白材料是皮肤、指甲和/或头发。

抗污染试剂

[0001] 本发明涉及用于化妆品应用的抗污染试剂,并且特别涉及包含矿物材料的抗污染化妆品组合物,所述矿物材料作为抗污染化妆品试剂的用途,以及涉及使用所述矿物材料保护角蛋白材料免受污染影响的方法。

[0002] 在过去的三十年里,气体、气溶胶和液体介质(例如空气、水和土壤)的污染成为主要的环境问题,尤其是在城市地区。环境污染的来源多种多样,包括车辆交通和废气、燃煤发电厂、工业燃烧、香烟烟雾、室内家庭厨房烹饪用火和挥发性有机化合物。这些来源中的污染物包括颗粒物(PM),碳、硫和氮的氧化物,臭氧,自由基和其他空气中的化学物质(如杀虫剂、化学喷雾剂和碳氢化合物)(参看Mistry,Cosmetics 2017,4,57)。

[0003] 污染物(例如氮氧化物(NO_x))导致城市空气质量问题,例如光化学烟雾,据说会对人类以及动物和植物的健康产生不利影响。这些污染物典型地是从燃烧过程(例如发电厂和供暖厂)、和机动车辆和/或生产过程(例如工业厂)排放到环境中的。此外,所述污染物也被称为臭氧前体,因为对流层臭氧的主要形成源于大气中的氮氧化物(NO_x)和挥发性有机化合物在阳光和一氧化碳存在下的反应。此外,这种反应可导致包含过氧乙酰硝酸酯(PAN)和酸雨的光化学烟雾,尤其是在夏季。儿童、患有肺部疾病(例如哮喘)的人以及在室外工作或锻炼的人都容易受到光化学烟雾的不利影响,例如肺组织损伤和肺功能降低。

[0004] 然而,有越来越多的环境污染物也对皮肤有害的证据。普遍认为,污染可破坏皮肤屏障,导致维生素E和角鲨烯水平下降,以及胶原蛋白和弹性蛋白分解,恶化现有的皮肤问题,例如皮肤脱水、色素沉着、光老化、皮脂分泌过多、炎症和敏感皮肤、湿疹和特应性皮炎。此外,有证据表明,皮肤质量受到恶劣环境条件的影响并且根据皮肤类型,人们观察到他们的皮肤问题加剧,例如皮肤干燥和暗淡、黑斑和肤色不均、皱纹和细纹、油性皮肤和痤疮、敏感皮肤和瑕疵(参看Mistry,Cosmetics 2017,4,57)。

[0005] 植物提取物、维生素或抗氧化剂复合物是市场上最受欢迎的抗污染成分。它们通常用于面膜或面部护肤品。例如,US5571503A公开了包含抗污染复合物的化妆品组合物,所述抗污染复合物包含丙二醇、水解小麦蛋白质、甘露醇、糖原、酵母提取物、人参提取物、菩提树提取物、泛酸钙、马栗提取物和生物素;胶束复合物,其包含:磷脂、糖鞘脂、泛醇、胆固醇、山楂提取物和透明质酸钠;抗自由基复合物,其包含黑色素、生育酚短链脂肪酸酯、视黄醇长链脂肪酸酯和抗坏血酸长链脂肪酸酯;和防晒品。

[0006] W02018073971A1描述了保护角蛋白材料不受污染物影响的方法,其中将包含至少一种粒子的组合物施加到角蛋白材料上,所述粒子具有对油至少100ml/100g的润湿点和对水至少100ml/100g的润湿点。麦角硫酮(ergothionine)和/或其衍生物作为抗污染化妆品试剂的用途公开于US20040047823A1中。

[0007] EP2997833A1涉及表面反应的碳酸钙作为抗结块试剂的用途。在EP2883573A1中描述了研磨清洁组合物,其包含基于组合物总重量计的至少6重量%的表面反应的碳酸钙作为研磨材料。EP3216510A1涉及使用至少一种包含颗粒碱土碳酸盐的材料从气体和/或气溶胶或液体介质中吸收一种或多种氮氧化物的工艺。EP3517176中描述了在化妆品和/或皮肤护理组合物中具有0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸的表面反应碳酸钙作为皮肤外观改性剂

的用途。

[0008] 因此,本领域中一直需要能够阻止由环境污染物对皮肤造成的有害影响的化妆品配制剂。

[0009] 因此,本发明的目的是提供化妆品试剂,其可以保护角蛋白材料(例如皮肤、指甲或头发)免受环境污染物的影响。此外,期望化妆品试剂还提供另外的功能,例如护理或清洁效果。还期望化妆品试剂可衍生自天然资源,是环境安全的并且易于降解。

[0010] 本发明还有一个目的是提供化妆品试剂,其可以用作钙和/或磷酸根离子(其在调节皮肤功能中起作用)的来源。此外,期望化妆品试剂适合作为另外的成分(例如保湿剂或活性剂)的载体材料。

[0011] 此外,本发明的目的是提供化妆品组合物,其可以容易地被施加于皮肤并在皮肤上形成均匀且均一的膜。还期望化妆品组合物较少的油腻和粘稠,并给皮肤提供天然和/或无光的外观。此外,期望化妆品组合物表现出良好的可铺展性并且快速干燥。

[0012] 上述和其他目的通过独立权利要求中限定的主题来解决。

[0013] 根据本发明的一个方面,提供了矿物材料作为抗污染化妆品试剂的用途,其中所述矿物材料具有

[0014] 0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),

[0015] 低于250 μm 的体积顶切(top cut)粒子尺寸 d_{98} (体积),和

[0016] 选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物,

[0017] 其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过所述 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。

[0018] 根据本发明的另外的方面,提供了包含矿物材料的抗污染化妆品组合物,其中所述矿物材料具有

[0019] 0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),

[0020] 低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),和

[0021] 选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物,

[0022] 其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过所述 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。

[0023] 又根据本发明的另外的方面,提供了保护角蛋白材料不受污染物影响的化妆方法,所述方法包括:

[0024] (i) 提供根据本发明的抗污染化妆品组合物,以及

[0025] (ii) 将所述抗污染化妆品组合物施加于角蛋白材料上。

[0026] 在相应的从权利要求中限定了本发明的有利实施方案。

[0027] 根据一个实施方案,矿物材料具有0.1至75 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),优选0.5至50 μm ,更优选1至40 μm ,甚至更优选1.2至30 μm ,和最优选1.5至15 μm ,和/或0.2至150 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),优选1至100 μm ,更优选2至80 μm ,甚至更优选2.4至60 μm ,和最优选3至30 μm 。根据另一个实施方案,矿物材料对于0.004至0.8 μm 的直径范围具有通过汞孔隙率测定法测量计算的在0.05至2.3 cm^3/g 的范围内的粒子内侵入比孔容,优选0.1至

2.0cm³/g,更优选0.2至2.5cm³/g和最优选0.3至2.2cm³/g。又根据另一个实施方案,矿物材料具有使用氮和BET法测量的15m²/g至200m²/g的比表面积,优选20m²/g至180m²/g,更优选25m²/g至160m²/g,甚至更优选27m²/g至150m²/g,和最优选30m²/g至140m²/g。

[0028] 根据一个实施方案,天然研磨碳酸钙选自自由以下组成的组:大理石、白垩、石灰石及其混合物,或沉淀碳酸钙选自自由以下组成的组:具有文石、球霏石或方解石(calcitic)晶体形式的沉淀碳酸钙及其混合物。根据另一个实施方案,至少一种H₃O⁺离子供体选自自由以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、柠檬酸、草酸、酸式盐、乙酸、甲酸及其混合物,优选至少一种H₃O⁺离子供体选自自由以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、H₂PO₄⁻(至少部分地被选自Li⁺、Na⁺和/或K⁺的阳离子中和)、HPO₄²⁻(至少部分地被选自Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺和/或Ca²⁺的阳离子中和),及其混合物,更优选至少一种H₃O⁺离子供体选自自由以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸或其混合物,和最优选至少一种H₃O⁺离子供体是磷酸。又根据另一个实施方案,矿物材料与选自药物活性剂、生物活性剂、消毒剂、防腐剂、调味剂、表面活性剂、油、香料、精油及其混合物的至少一种活性剂缔合。

[0029] 根据一个实施方案,矿物材料以0.1至50重量%的量存在于抗污染化妆品组合物中,基于抗污染化妆品组合物的总重量计,优选0.5至20重量%,更优选1至10重量%,和最优选3至6重量%。根据另一个实施方案,抗污染化妆品组合物具有≤8.5的pH值,优选≤8.0,更优选≤7.5,甚至更优选≤7.0,和最优选4.0至7.0。

[0030] 根据一个实施方案,抗污染化妆品组合物进一步包含水和/或至少一种油,优选所述至少一种油选自自由以下组成的组:植物油及其酯、烷烃椰子酯、植物提取物、动物脂肪、硅氧烷、有机硅、脂肪酸及其酯、矿脂、甘油酯及其聚乙二醇化(pegylated)衍生物,以及它们的混合物。根据另一个实施方案,抗污染化妆品组合物进一步包含至少一种添加剂,所述添加剂选自自由以下组成的组:漂白剂、增稠剂、稳定剂、螯合剂、防腐剂、润湿剂、乳化剂、软化剂、香料、着色剂、皮肤晒黑(tanning)化合物、抗氧化剂、矿物质、颜料、UV-A和/或UV-B过滤剂及其混合物。又根据另一个实施方案,抗污染化妆品组合物是防晒产品、眼妆产品、面部化妆产品、唇部护理产品、头发护理产品、头发造型产品、头发清洁产品、指甲护理产品、手部护理产品、手部清洁产品、皮肤护理产品、皮肤清洁产品、头皮护理产品、头皮清洁产品、面部清洁产品、卸妆剂、面部喷雾、清洁湿巾、去皮产品或其组合产品。

[0031] 根据一个实施方案,污染物是大气污染物,优选选自自由以下组成的组:炭黑、碳氧化物、氮氧化物、硫氧化物、碳氢化合物、有机挥发物、重金属、大气颗粒物、细颗粒物(PM_{2.5})及其混合物,和/或其中角蛋白材料是皮肤、指甲和/或头发。

[0032] 应当理解,为了本发明的目的,以下术语具有以下含义:

[0033] 本文中使用的术语“酸”是指Brønsted和Lowry定义意义上的酸(例如H₂SO₄、HSO₄⁻),其中术语“游离酸”仅指那些完全质子化形式的酸(例如H₂SO₄)。

[0034] 术语“含水”悬浮液是指一种系统,其中液相包含水,优选由水组成。然而,所述术语不排除含水悬浮液的液相包含少量的至少一种水混溶性的有机溶剂,所述有机溶剂选自包含甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、四氢呋喃及其混合物的组。如果含水悬浮液包含至少一种水混溶性的有机溶剂,则含水悬浮液的液相包含0.1至40.0重量%的量的至少一种水混溶性的有机溶剂,优选0.1至30.0重量%,更优选0.1至20.0重量%和最优选0.1至10.0重量%,基于含水悬浮液的液相的总重量计。例如,含水悬浮液的液相由水组成。

[0035] 为了本发明的目的,“化妆品试剂”或“化妆品组合物”分别是指旨在分别与人体的各种外部部分(表皮、头发系统、指甲、嘴唇和外部生殖器)接触的任何物质或混合物,其目的仅是或主要是清洁它们、把它们弄香,改变它们的外观和/或纠正体味和/或保护它们或保持它们的良好状态(参看EU Cosmetics Regulation,第2条(条例(EC)第1223/2009号))。在本发明的含义中,术语“化妆品”不包括治疗用途,而仅指非治疗用途。

[0036] 除非另有规定,否则术语“干燥”是指工艺,根据该工艺从待干燥材料去除至少一部分水,使得实现在200°C下获得的“干燥”材料的恒定重量。此外,“经干燥的(dried)”或“干燥的(dry)”材料可由其总水分含量定义,除非另有规定,否则所述总水分含量小于或等于1.0重量%,优选小于或等于0.5重量%,更优选小于或等于0.2重量%,和最优选在0.03和0.07重量%之间,基于干燥材料的总重量计。

[0037] 为了本发明的目的,术语“水菱镁矿”是指具有 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 的化学组成的矿物材料。

[0038] 本发明意义上的“天然研磨碳酸钙”(GCC)是从天然来源获得的碳酸钙,例如石灰石、大理石或白垩,并通过湿式和/或干式处理(例如研磨、筛选和/或分级)进行加工,例如通过旋风器或筛分器。

[0039] 本发明意义上的“沉淀碳酸钙”(PCC)是合成材料,通过二氧化碳和石灰在含水、半干燥或潮湿环境中反应后的沉淀或通过钙和碳酸根离子源在水中的沉淀获得。PCC可以是球霏石、方解石或文石晶体形式。例如,在EP2447213A1、EP2524898A1、EP2371766A1、EP1712597A1、EP1712523A1或W02013142473A1中描述了PCC。

[0040] 本文中,除表面反应的碳酸钙和水菱镁矿之外的颗粒材料的“粒子尺寸”通过其基于重量的粒子尺寸 d_x 的分布来描述。其中,值 d_x 表示直径,相对于该直径而言,x重量%的粒子具有小于 d_x 的直径。这意味着,例如, d_{20} 值是所有粒子的20重量%小于该粒子尺寸时的粒子尺寸。 d_{50} 值因此是重量中值粒子尺寸,即所有粒子的50重量%小于该粒子尺寸。为了本发明的目的,除非另有说明,否则粒子尺寸被指定为重量中值粒子尺寸 $d_{50}(wt)$ 。通过使用Micromeritics Instrument Corporation的Sedigraph™ 5100仪器或Sedigraph™ 5120仪器确定粒子尺寸。该方法和仪器是本领域技术人员已知的,并且通常用于确定填料和颜料的粒子尺寸。测量是在0.1重量% $Na_4P_2O_7$ 的含水溶液中进行的。

[0041] 本文将表面反应的碳酸钙和水菱镁矿的“粒子尺寸”描述为基于体积的粒子尺寸分布。使用Malvern Mastersizer 2000或3000激光衍射系统测量的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积)或体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积)指示直径值,使得50体积%或98体积%的粒子分别具有小于该值的直径。使用Mie理论分析通过测量获得的原始数据,具有1.57的粒子折射率为和0.005的吸收率。

[0042] 本发明意义上的“污染物”是指以可能危害生物体(人类、植物和动物)或超过环境质量标准的浓度存在的物质。特别地,术语“污染物”可指大气污染物,例如颗粒物(PM),尤其是细颗粒物($PM_{2.5}$)、炭黑、碳氧化物、氮氧化物、硫氧化物、碳氢化合物、有机挥发物或重金属。因此,表述“抗污染”化妆品试剂或化妆品组合物是指可以保护角蛋白材料(例如皮肤、指甲和/或头发)免受污染物影响的化妆品试剂或化妆品组合物。

[0043] 在本发明的上下文中,术语“孔”应理解为描述在粒子之间和/或粒子内发现的空间,即通过粒子当它们在最邻近接触下堆积在一起时形成的空间(粒子间孔),例如在粉末

或压块中和/或多孔粒子内的空隙空间(粒子内孔),并且当被液体饱和时允许在压力下液体通过和/或支持表面润湿液体的吸收。

[0044] 使用Micromeritics Autopore V 9620汞孔隙率测定计的汞侵入孔隙率测量法测量比孔容,该汞孔隙率测定计具有汞414MPa柱(60000psi)的最大施加压力,相当于0.004 μm ($\sim\text{nm}$)的Laplace喉部直径。在每个压力步骤中使用的平衡时间是20秒。将样品材料密封在3 cm^3 的腔室粉末透度计中用于分析。使用软件Pore-Comp (Gane, P.A.C., Kettle, J.P., Matthews, G.P. 和 Ridgway, C.J., "Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations", Industrial and Engineering Chemistry Research, 35(5), 1996, p.1753-1764.)对汞压缩、透度计膨胀和样品材料压缩的数据进行校正。

[0045] 在累积侵入数据中可见的总孔体积可分为两个区域,从214 μm 降至约1-4 μm 的侵入数据显示,任何团聚物结构之间的样品的粗堆积贡献很大。低于这些直径是粒子本身的细粒子间堆积。如果它们也具有粒子内孔,则该区域呈现双模态,并且通过将汞侵入的比孔容带入比模态转折点更细(即比双模态拐点更细)的孔中,因此定义了比粒子内孔体积。这三个区域的总和给出了粉末的总的总孔体积,但强烈地取决于在分布的粗孔端处粉末的初始样品压实/沉降。

[0046] 通过对累积侵入曲线进行一阶导数(first derivative),揭示了基于等效Laplace直径的孔尺寸分布,其不可避免地包括孔屏蔽。微分曲线清楚地显示了粗团聚物孔结构区域、粒子间孔区域和粒子内孔区域(如果存在)。在已知粒子内孔直径范围的情况下,可以从总孔体积中减去剩余的粒子间和团聚物间孔体积,以单独就每单位质量的孔体积(比孔容)而言递送内部孔的期望孔体积。当然,同样的减法原理也适用于分离任何其他所关注的孔尺寸区域。

[0047] 本发明意义上的“盐”是由阳离子和阴离子集合组成的化学化合物(参看IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 第二版. (“黄金书”), 1997, “盐”)。

[0048] 为了本发明的目的,液体组合物的“固体含量”是在所有溶剂或水蒸发后剩余的材料的量的量度。如有必要,可使用来自Mettler-Toledo的Moisture Analyzer HR73(T=120 $^{\circ}\text{C}$, 自动关闭3, 标准干燥)用5至20g的样品量确定本发明意义上以重量%给出的悬浮液的“固体含量”。

[0049] 如贯穿本文件使用的材料的“比表面积”(以 m^2/g 表示)可通过氮作为吸收气体的Brunauer Emmett Teller (BET)法和通过使用来自Micromeritics的ASAP 2460仪器来确定。该方法为本领域技术人员所熟知,并在ISO 9277:2010中定义。在测量之前,将样品在100 $^{\circ}\text{C}$ 下于真空下调节30分钟的时间段。所述材料的总表面积(m^2)可以通过材料的比表面积(m^2/g)和质量(g)的乘积来获得。

[0050] 本申请意义上的术语“表面反应的”应用于表示材料经历了包括所述材料在含水环境中部分溶解的过程,然后在所述材料的表面上和周围进行结晶过程,这可在另外的结晶添加剂不存在或存在的情况下发生。

[0051] 本发明意义上的“悬浮液”或“浆料”包含未溶解的固体和水,以及任选的另外的添加剂,并且通常含有大量的固体,并且因此比形成它的液体更粘并且密度可更高。

[0052] 为了本发明的目的,术语“粘度”或“Brookfield粘度”是指Brookfield粘度。为了

此目的, Brookfield粘度通过Brookfield DV-II+Pro粘度计在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、100rpm下使用Brookfield RV-主轴组的适当的主轴进行测量,并以 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 为单位进行规定。基于其技术知识,本领域技术人员将从Brookfield RV-主轴组中选择适合于待测量粘度范围的主轴。例如,对于在200和 $800\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之间的粘度范围,可以使用3号主轴,对于在400和 $1600\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之间的粘度范围,可以使用4号主轴,对于在800和 $3200\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之间的粘度范围,可使用5号主轴,对于1000和 $2000000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之间的粘度范围,可使用6号主轴,并且对于4000和 $8000000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之间的粘度范围,可使用7号主轴。

[0053] 为了本申请的目的,“水不溶性”材料是定义为一种材料,当100g所述材料与100g去离子水混合并在 20°C 下在具有 $0.2\mu\text{m}$ 的孔尺寸的过滤器上过滤以回收液体滤液时,在环境压力下在 95 至 100°C 下100g所述液体滤液蒸发之后,其提供小于或等于1g的回收固体材料。“水溶性”材料是定义为一种材料,当100g上述材料与100g去离子水混合,并在 20°C 下在具有 $0.2\mu\text{m}$ 的孔尺寸的过滤器上过滤以回收液体滤液时,在环境压力下在 95 至 100°C 下100g所述液体滤液蒸发之后,其提供超过1g回收固体材料。

[0054] 当在提及单数名词时使用不定冠词或定冠词,例如“一个(a)”、“一个(an)”或“该”,则这包括该名词的复数,除非另有特别说明。

[0055] 在本说明书和权利要求书中使用术语“包含”的情况下,它不排除其他要素。为了本发明的目的,认为术语“由...组成”是术语“包含”的优选实施方案。如果在下文中,组定义为包含至少一定数量的实施方案,则这也应理解为公开优选地仅由这些实施方案组成的组。

[0056] “可获得的”或“可定义的”以及“获得的”和“定义的”等术语可以互换使用。例如,这意味着除非上下文另有明确规定,否则术语“获得的”并不意味着表明,例如,实施方案必须通过例如术语“获得的”之后的步骤序列来获得,尽管这种有限的理解总是包括在术语“获得的”或“定义的”中作为优选实施方案。

[0057] 无论何时使用术语“包括”或“具有”,这些术语都应等同于上文定义的“包含”。

[0058] 根据本发明,提供了矿物材料作为抗污染化妆品试剂的用途。矿物材料具有 0.1 至 $90\mu\text{m}$ 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),低于 $250\mu\text{m}$ 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),并且选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物。表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。

[0059] 下面将更详细地阐述发明用途的优选实施方案。应当理解,这些实施方案和细节也适用于发明的组合物和发明的方法。

[0060] 矿物材料

[0061] 根据本发明,矿物材料用作抗污染化妆品试剂,其中所述材料选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物。矿物材料具有 0.1 至 $90\mu\text{m}$ 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积)和低于 $250\mu\text{m}$ 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积)。

[0062] 根据一个实施方案,矿物材料具有 0.1 至 $75\mu\text{m}$ 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),优选 0.5 至 $50\mu\text{m}$,更优选 1 至 $40\mu\text{m}$,甚至更优选 1.2 至 $30\mu\text{m}$,和最优选 1.5 至 $15\mu\text{m}$ 。另外地或替代地,矿物材料可以具有 0.2 至 $150\mu\text{m}$ 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),优选 1 至 $100\mu\text{m}$,更优选 2 至 $80\mu\text{m}$,甚至更优选 2.4 至 $60\mu\text{m}$,和最优选 3 至 $30\mu\text{m}$ 。

[0063] 值 d_x 表示直径,相对于该直径而言 $x\%$ 的粒子具有小于 d_x 的直径。这意味着 d_{98} 值是所有粒子的98%更小的粒子尺寸。 d_{98} 值也被指定为“顶切”。 d_x 值可以以体积百分比或重量百分比给出。因此, d_{50} (重量)值是重量中值粒子尺寸,即所有晶粒的50重量%小于该粒子尺寸,并且 d_{50} (体积)值是体积中值粒子尺寸,即所有晶粒的50体积%小于该粒子尺寸。

[0064] 使用Malvern Mastersizer 2000激光衍射系统评估体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积)和体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积)。使用Malvern Mastersizer 2000激光衍射系统测量的 d_{50} 或 d_{98} 值指示直径值,使得分别50体积%或98体积%的粒子具有小于该值的直径。使用Mie理论分析通过测量获得的原数据,具有1.57的粒子折射率和0.005的吸附系数。

[0065] 重量中值粒子尺寸 d_{50} (重量)和重量顶切粒子尺寸 d_{98} (wt)通过沉降法确定,沉降法是对在重量场中沉降行为的分析。使用Micromeritics Instrument Corporation的Sedigraph™ 5100或5120进行测量。该方法和仪器是本领域技术人员已知的,并且通常用于确定填料和颜料的晶粒尺寸。在0.1重量% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的含水溶液中进行测量。使用高速搅拌器将样品分散并进行声处理。

[0066] 所述工艺和仪器是本领域技术人员已知的,并且通常用于确定填料和颜料的粒子尺寸。

[0067] 根据一个实施方案,矿物材料具有使用氮和BET法测量的 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,优选 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $180\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $25\text{m}^2/\text{g}$ 至 $160\text{m}^2/\text{g}$,甚至更优选 $27\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$,和最优 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $140\text{m}^2/\text{g}$ 。本发明意义上的BET比表面积定义为粒子的表面积除以粒子的质量。如本文使用的比表面积是使用BET等温线(ISO 9277-2010)通过吸收测量的,并以 m^2/g 为单位。

[0068] 使用Micromeritics Autopore V 9620汞孔隙率测定计的汞侵入孔隙率测量法测量比孔容,该汞孔隙率测定计具有汞414MPa(60000psi)的最大施加压力,相当于 $0.004\mu\text{m}$ ($\sim\text{nm}$)的Laplace喉部直径。在每个压力步骤中使用的平衡时间是20秒。将样品材料密封在 5cm^3 的腔室粉末透度计中进行分析。使用软件Pore-Comp(Gane,P.A.C.,Kettle,J.P.,Matthews,G.P.和Ridgway,C.J.,“Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations”,Industrial and Engineering Chemistry Research,35(5),1996,p.1753-1764.)对汞压缩、透度计膨胀和样品材料压缩的数据进行校正。

[0069] 在累积侵入数据中见到的总孔体积可分为两个区域,从 $214\mu\text{m}$ 降至约 $1-4\mu\text{m}$ 的侵入数据显示,任何团聚物结构之间的样品粗堆积贡献很大。低于这些直径是粒子本身的细粒子间堆积。如果它们也具有粒子内孔,则该区域呈现双模态,并且通过将汞侵入的比孔容带入比模态转折点更细(即比双模态拐点更细)的孔中,定义了比粒子内孔体积。这三个区域的总和给出了粉末的总的总孔体积,但强烈地取决于在分布的粗孔端处粉末的初始样品压实/沉降。

[0070] 通过对累积侵入曲线进行一阶导数,揭示了基于等效Laplace直径的孔尺寸分布,其不可避免地包括孔屏蔽。微分曲线清楚地显示了粗团聚物孔结构区域、粒子间孔区域和粒子内孔区域(如果存在)。在已知粒子内孔直径范围的情况下,可以从总孔体积中减去剩余的粒子间和团聚物间孔体积,以单独就每单位质量的孔体积(比孔容)而言递送内部孔的期望孔体积。当然,同样的减法原理也适用于分离任何其他所关注的孔尺寸区域。

[0071] 根据一个实施方案,对于0.004至0.8 μm 的直径范围,矿物材料具有通过汞孔隙率测定法测量计算的0.05至2.3 cm^3/g 范围内的粒子内侵入比孔容,优选0.1至2.0 cm^3/g ,更优选0.2至2.5 cm^3/g 和最优选0.3至2.2 cm^3/g 。

[0072] 矿物材料的粒子内孔尺寸优选地可以在0.004至1.5 μm 的范围内,更优选地在0.005至1.0 μm 的范围内,特别优选地在0.006至0.8 μm ,和最优选地在0.007至0.6 μm ,例如0.1至0.4 μm ,通过汞孔隙率测定法测量确定。

[0073] 由于矿物材料的孔内和孔间结构,相对于具有类似比表面积的材料,它可以是随着时间推移递送先前吸附和/或吸收的材料。因此,通常,任何适合于矿物材料的粒子内和/或粒子间孔的试剂都适合通过根据本发明的矿物材料运输。例如,可以使用活性剂,例如那些选自包含药物活性剂、生物活性剂、维生素、消毒剂、防腐剂、调味剂、表面活性剂、油、香料、精油、芳香油及其混合物的组。根据一个实施方案,至少一种活性剂与矿物材料缔合,并且优选矿物材料与至少一种选自药物活性剂、生物活性剂、维生素、消毒剂、防腐剂、调味剂、表面活性剂、油、香料、精油、芳香油及其混合物的活性剂缔合。

[0074] 所述至少一种活性剂可以以特定量吸附到矿物材料的表面上和/或吸收到矿物材料表面中。根据本发明的一个实施方案,吸附在矿物材料表面上和/或吸收到矿物材料表面中的至少一种试剂的量在0.1至99重量%的范围内,基于矿物材料的总重量计,优选在30至95重量%的范围内,更优选50至90重量%,和最优选70至85重量%。

[0075] 根据一个实施方案,矿物材料具有1至15 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积)、3至30 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积)、使用氮和BET方法测量的30 m^2/g 至100 m^2/g 的比表面积、以及对于0.004至0.8 μm 的直径范围由汞孔隙率测定法测量计算的在0.3至2.2 cm^3/g 范围内的粒子内侵入比孔容。

[0076] 根据一个实施方案,矿物材料是水菱镁矿并且具有5至8 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积)、20至30 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积)、使用氮和BET方法测量的30 m^2/g 至60 m^2/g 的比表面积、以及对于0.004至0.8 μm 的直径范围由汞孔隙率测定法测量计算的在1.8至2.2 cm^3/g 范围内的粒子内侵入比孔容。

[0077] 根据另一个实施方案,矿物材料是表面反应的碳酸钙,其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳是通过 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应的,并且具有3至8 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积)、6至15 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积)、使用氮和BET方法测量的50 m^2/g 至100 m^2/g 的比表面积、以及对于0.004至0.8 μm 的直径范围由汞孔隙率测定法测量计算的在0.8至1.7 cm^3/g 的范围内的粒子内侵入比孔容。优选地,表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙与二氧化碳和磷酸的反应产物。

[0078] 表面反应的碳酸钙

[0079] 根据一个实施方案,矿物材料是表面反应的碳酸钙和/或表面反应的碳酸钙与水菱镁矿的混合物,其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳是通过 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成的和/或从外部来源供应的。根据另一个实施方案,矿物材料是如在本文定义的表面反应的碳酸钙。根据又一个实施方案,矿物材料是如本文定义的表面反应的碳酸钙与水菱镁矿的混合物。

[0080] 在本发明的上下文中, H_3O^+ 离子供体是 **Bronsted** 酸和/或酸盐。

[0081] 在本发明的优选实施方案中, 表面反应的碳酸钙通过包括以下步骤的工艺获得: (a) 提供天然或沉淀碳酸钙的悬浮液, (b) 将在 20°C 下具有 0 或更小的 pK_a 值或在 20°C 下具有 0 至 2.5 的 pK_a 值的至少一种酸添加至步骤 (a) 的悬浮液中, 以及 (c) 在步骤 (b) 之前、之中或之后用二氧化碳处理步骤 (a) 的悬浮液。根据另一个实施方案, 表面反应的碳酸钙通过包括以下步骤的工艺获得: (A) 提供天然或沉淀碳酸钙, (B) 提供至少一种水溶性酸, (C) 提供气态 CO_2 , (D) 使步骤 (A) 的所述天然或沉淀碳酸钙与步骤 (B) 的至少一种酸并且与步骤 (C) 的 CO_2 接触, 其特征在于: (i) 步骤 (B) 的所述至少一种酸在 20°C 下具有大于 2.5 且小于或等于 7 的 pK_a , 与其第一可用的氢的电离有关, 并且对应的阴离子是在损失能够形成水溶性钙盐的这个第一可用的氢时形成的, 以及 (ii) 在使所述至少一种酸与天然或沉淀碳酸钙接触之后, 另外地提供至少一种水溶性盐, 所述水溶性盐在含氢盐的情况下在 20°C 下具有大于 7 的 pK_a , 与第一可用氢的电离有关, 并且其盐阴离子能够形成水不溶性钙盐。

[0082] “天然研磨碳酸钙” (GCC) 优选地选自含有碳酸钙的矿物, 其选自包含大理石、白垩、石灰石及其混合物的组。天然碳酸钙可以进一步包含天然存在的组分, 例如碳酸镁、铝硅酸盐等。

[0083] 通常, 天然研磨碳酸钙的研磨可以是干式或湿式研磨步骤, 并且可以用任何常规的研磨装置进行, 例如, 在使得粉碎主要由与第二物体的碰撞产生的条件下, 即在一个或多个球磨机、棒磨机、振动磨机、辊式破碎机、离心式碰撞磨机、竖式珠磨机、研磨机、针磨机、锤磨机、粉碎机、切碎机、去结块器、切刀 (knife cutter) 或本领域技术人员已知的其他此类设备。在含碳酸钙的矿物材料包含湿磨的含碳酸钙矿物材料的情况下, 研磨步骤可以在使得发生自研磨的条件下进行和/或通过水平球磨和/或本领域技术人员已知的其他此类工艺进行。由此获得的湿加工的研磨含碳酸钙的矿物材料可以通过众所周知的工艺进行洗涤和脱水, 例如在干燥前通过絮凝、过滤或强制蒸发。随后的干燥步骤 (如果需要) 可以在单个步骤 (例如喷雾干燥) 中或在至少两个步骤中进行。同样常见的是, 这种矿物材料经历选矿步骤 (例如浮选、漂白或磁分离步骤) 以去除杂质。

[0084] 本发明意义上的“沉淀碳酸钙” (PCC) 是一种合成材料, 通常通过二氧化碳和氢氧化钙在含水环境中反应后的沉淀或通过钙和碳酸根离子 (例如 CaCl_2 和 Na_2CO_3) 从溶液中沉淀而获得。生产 PCC 的另外的可能方法是石灰苏打工艺或 Solvay 工艺 (其中 PCC 是氨生产的副产物)。沉淀碳酸钙以三种主要结晶形式存在: 方解石、文石和球霰石, 并且这些结晶形式的每种都有许多不同的多晶型 (晶体习性)。方解石具有三角结构, 具有典型的晶体习性, 例如偏三角面体 (S-PCC)、菱面体 (R-PCC)、六方棱柱形、轴面体、胶体 (C-PCC)、立方体和棱柱形 (P-PCC)。文石是一种正交结构, 具有典型的孪晶六方棱柱形晶体的晶体习性, 以及各种各样的细长棱柱、弯曲叶片、陡峭棱锥、凿形晶体、树枝状和珊瑚或蠕虫状形式。球霰石属于六方晶系。所获得的 PCC 浆料可以进行机械脱水和干燥。

[0085] 根据本发明的一个实施方案, 沉淀碳酸钙是沉淀碳酸钙, 优选包含文石、球霰石或方解石矿物晶体形式或其混合物。

[0086] 沉淀碳酸钙可以在用二氧化碳和至少一种 H_3O^+ 离子供体处理之前进行研磨, 与如上描述用于研磨天然碳酸钙的方法相同。

[0087] 天然和/或沉淀碳酸钙可以干燥或悬浮在水中使用。优选地, 相应浆料具有 1 重

量%至90重量%的范围内的天然或沉淀碳酸钙的含量,更优选3重量%至60重量%,甚至更优选5重量%至40重量%,和最优选10重量%至25重量%,基于浆料的重量计。

[0088] 用于制备表面反应碳酸钙的一种或多种 H_3O^+ 离子供体可以是任何强酸、中强酸或弱酸、或其混合物,其在制备条件下产生 H_3O^+ 离子。根据本发明,至少一种 H_3O^+ 离子供体也可以是酸式盐,其在制备条件下产生 H_3O^+ 离子。

[0089] 根据一个实施方案,至少一种 H_3O^+ 离子供体是在20°C下具有0或更低的 pK_a 的强酸。

[0090] 根据另一个实施方案,至少一种 H_3O^+ 离子供体是在20°C下具有0至2.5的 pK_a 值的中强酸。如果在20°C下的 pK_a 为0或更低,则酸优选选自硫酸、盐酸或其混合物。如果在20°C下的 pK_a 为0至2.5,则 H_3O^+ 离子供体优选选自 H_2SO_3 、 H_3PO_4 、草酸或其混合物。至少一种 H_3O^+ 离子供体也可以是酸式盐,例如 HSO_4^- 或 $H_2PO_4^-$ (至少部分地被相应的阳离子例如 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 中和)、或 HPO_4^{2-} (至少部分地被相应的阳离子例如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 中和)。至少一种 H_3O^+ 离子供体也可以是一种或多种酸与一种或多种酸式盐的混合物。

[0091] 又根据另一个实施方案,至少一种 H_3O^+ 离子供体是弱酸,当在20°C下测量时,其具有大于2.5且小于或等于7的 pK_a 值,与第一可用氢的电离有关,并具有相应的能够形成水溶性钙盐的阴离子。随后,另外提供至少一种水溶性盐,在含氢盐的情况下,当在20°C下测量时,其具有大于7的 pK_a ,与第一可用氢的电离有关,并且其盐阴离子能够形成水不溶性钙盐。根据优选实施方案,弱酸在20°C下具有大于2.5至5的 pK_a 值,和更优选弱酸选自以下组成的组:乙酸、甲酸、丙酸及其混合物。所述水溶性盐的示例性阳离子选自以下组成的组:钾、钠、锂及其混合物。在更优选的实施方案中,所述阳离子是钠或钾。所述水溶性盐的示例性阴离子选自以下组成的组:磷酸盐、磷酸二氢盐、磷酸一氢盐、草酸盐、硅酸盐、其混合物及其水合物。在更优选的实施方案中,所述阴离子选自以下组成的组:磷酸盐、磷酸二氢盐、磷酸一氢盐、其混合物和其水合物。在最优选的实施方案中,所述阴离子选自以下组成的组:磷酸二氢盐、磷酸一氢盐、其混合物及其水合物。水溶性盐的添加可以逐滴进行或在一个步骤中进行。在逐滴添加的情况下,该添加优选在10分钟的时间段内进行。更优选在一个步骤中添加所述盐。

[0092] 根据本发明的一个实施方案,至少一种 H_3O^+ 离子供体选自以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、柠檬酸、草酸、乙酸、甲酸及其混合物。优选地,至少一种 H_3O^+ 离子供体选自以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、 $H_2PO_4^-$ (至少部分被相应的阳离子例如 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 中和)、 HPO_4^{2-} (至少部分地被相应的阳离子例如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 中和)及其混合物。更优选地,所述至少一种酸选自以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸或其混合物,和最优选地,至少一种 H_3O^+ 离子供体是磷酸。

[0093] 一种或多种 H_3O^+ 离子供体可以作为浓缩溶液或更稀释的溶液添加至悬浮液中。优选地, H_3O^+ 离子供体与天然或沉淀碳酸钙的摩尔比为0.01至4,更优选0.02至2,甚至更优选0.05至1,和最优选0.1至0.58。

[0094] 作为替代,也可能在天然或沉淀碳酸钙悬浮之前将 H_3O^+ 离子供体添加至水中。

[0095] 在下一步中,用二氧化碳处理天然或沉淀碳酸钙。如果强酸例如硫酸或盐酸用于天然或沉淀碳酸钙的 H_3O^+ 离子供体处理,则二氧化碳自动形成。可替代地或另外地,二氧化碳可以从外部来源供应。

[0096] H_3O^+ 离子供体处理和用二氧化碳处理可以同时进行,其是当使用强酸或中强酸时

的情况。也可能首先进行 H_3O^+ 离子供体处理,例如用在 20°C 下具有在0至2.5范围内的 pK_a 的中强酸,其中二氧化碳在原位形成,并且因此二氧化碳处理将自动与 H_3O^+ 离子供体处理同时进行,然后用从外部来源供应的二氧化碳进行另外处理。

[0097] 在一个优选的实施方案中, H_3O^+ 离子供体处理步骤和/或二氧化碳处理步骤重复至少一次,更优选几次。根据一个实施方案,在至少约5分钟、优选至少约10分钟、典型地约10至约20分钟、更优选约30分钟、甚至更优选约45分钟并且有时约1小时或更多的时间段内添加至少一种 H_3O^+ 离子供体。

[0098] 在 H_3O^+ 离子供体处理和二氧化碳处理之后,在 20°C 下测量的含水悬浮液的pH自然达到大于6.0、优选大于6.5、更优选大于7.0、甚至更优选大于7.5的值,从而制备表面反应的天然或沉淀碳酸钙作为具有大于6.0、优选大于6.5、更优选大于7.0、甚至更优选大于7.5的pH的含水悬浮液。

[0099] 关于制备表面反应的天然碳酸钙的进一步细节公开在W00039222 A1、W02004083316 A1、W02005121257 A2、W02009074492 A1、EP2264108 A1、EP2264109 A1和US20040020410 A1中,这里附上的这些参考文献的内容包括在本申请中。

[0100] 类似地,获得表面反应的沉淀碳酸钙。从W02009074492 A1中可以详细地看出,表面反应的沉淀碳酸钙是通过使沉淀碳酸钙与 H_3O^+ 离子和溶解在含水介质中并能够形成水不溶性钙盐的阴离子在含水介质中接触,以形成表面反应的沉淀碳酸钙的浆料而获得的,其中所述表面反应的沉淀碳酸钙包含在至少部分沉淀碳酸钙的表面上形成的所述阴离子的不溶性、至少部分结晶的钙盐。

[0101] 所述溶解的钙离子对应于相对于在沉淀碳酸钙被 H_3O^+ 离子溶解时自然产生的溶解钙离子过量的溶解的钙离子,其中所述 H_3O^+ 离子仅以平衡离子的形式提供给阴离子,即通过添加酸或非钙酸式盐形式的阴离子,并且在不存在任何另外的钙离子或钙离子产生源的情况下。

[0102] 所述过量的溶解钙离子优选通过添加可溶性中性或酸式钙盐,或通过添加在原地产生可溶性中性或酸式钙盐的酸或者中性或酸式非钙盐来提供。

[0103] 所述 H_3O^+ 离子可以通过添加所述阴离子的酸或酸盐,或添加同时用于提供全部或部分所述过量溶解的钙离子的酸或酸盐来提供。

[0104] 在制备表面反应的天然或沉淀碳酸钙的另外优选实施方案中,天然或沉淀碳酸钙与一种或多种 H_3O^+ 离子供体和/或二氧化碳在至少一种化合物(其选自以下组成的组:硅酸盐、二氧化硅、氢氧化铝、碱土铝酸盐例如铝酸钠或铝酸钾、氧化镁或其混合物)的存在下反应。优选地,所述至少一种硅酸盐选自硅酸铝、硅酸钙或碱土金属硅酸盐。在添加一种或多种 H_3O^+ 离子供体和/或二氧化碳之前,可以将这些组分添加至包含天然或沉淀碳酸钙的含水悬浮液中。

[0105] 或者,可以将硅酸盐和/或二氧化硅和/或氢氧化铝和/或碱土铝酸盐和/或氧化镁组分添加至天然或沉淀碳酸钙的含水悬浮液中,同时天然或沉淀碳酸钙与一种或多种 H_3O^+ 离子供体和二氧化碳的反应已经开始。关于在至少一种硅酸盐和/或二氧化硅和/或氢氧化铝和/或碱土铝酸盐组分存在下制备表面反应的天然或沉淀碳酸钙的进一步细节公开于W02004083316A1中,这里附上的该参考文献的内容包括在本申请中。

[0106] 表面反应的碳酸钙可以保持悬浮,任选地进一步通过分散剂稳定。可以使用本领域

域技术人员已知的常规分散剂。优选的分散剂包括聚丙烯酸和/或羧甲基纤维素。

[0107] 或者,可以干燥上述含水悬浮液,从而获得粒料或粉末形式的固体(即干燥的或含有不是流体形式的极少量水)表面反应的天然或沉淀碳酸钙。

[0108] 表面反应的碳酸钙可以具有不同的粒子形状,例如玫瑰、高尔夫球和/或大脑的形状。

[0109] 根据本发明的一个实施方案,矿物材料是表面反应的碳酸钙和/或表面反应的碳酸钙和水菱镁矿的混合物,并且天然研磨碳酸钙选自由以下组成的组:大理石、白垩、石灰石及其混合物,或所述沉淀碳酸钙选自由以下组成的组:具有文石、球霏石或方解石晶体形式的沉淀碳酸钙及其混合物。

[0110] 根据另外的实施方案,所述矿物是表面反应的碳酸钙和/或表面反应的碳酸钙和水菱镁矿的混合物,并且所述至少一种 H_3O^+ 离子供体选自由以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、柠檬酸、草酸、酸式盐、乙酸、甲酸及其混合物,优选地,所述至少一种 H_3O^+ 离子供体选自由以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、 $H_2PO_4^-$ (至少部分被选自 Li^+ 、 Na^+ 和/或 K^+ 的阳离子中和)、 HPO_4^{2-} (至少部分地被选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和/或 Ca^{2+} 的阳离子中和)及其混合物,更优选地,所述至少一种 H_3O^+ 离子供体选自由以下组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸或其混合物,和最优选地,至少一种 H_3O^+ 离子供体为磷酸。

[0111] 根据本发明的一个实施方案,表面反应的碳酸钙包含至少一种酸的阴离子的水不溶性的、至少部分结晶的钙盐,其在天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙的表面上形成。根据一个实施方案,所述至少一种酸的阴离子的水不溶性的、至少部分结晶的盐至少部分地、优选完全地覆盖天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙的表面。取决于所使用的至少一种酸,阴离子可以是硫酸盐、亚硫酸盐、磷酸盐、柠檬酸盐、草酸盐、乙酸盐、甲酸盐和/或氯化物。

[0112] 根据一个实施方案,提供了矿物材料作为抗污染化妆品试剂的用途,其中所述矿物材料具有

[0113] 0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),

[0114] 低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),和

[0115] 选自表面反应的碳酸钙、或表面反应的碳酸钙和水菱镁矿的混合物,

[0116] 其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过所述 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。

[0117] 水菱镁矿

[0118] 根据本发明的一个实施方案,矿物材料是水菱镁矿和/或如本文定义的表面反应的碳酸钙和水菱镁矿的混合物。根据本发明的另一个实施方案,矿物材料是水菱镁矿。又根据本发明的另一个实施方案,矿物材料是如本文定义的表面反应的碳酸钙和水菱镁矿的混合物。

[0119] 水菱镁矿或碱性碳酸镁(其是水菱镁矿的标准工业名称)是天然存在的矿物,其在富含镁的矿物(例如蛇纹石和蚀变的富含镁的火成岩)中发现,但也是方镁石大理石中水菱镁石的蚀变产物。水菱镁矿描述为具有以下式 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 。

[0120] 应当理解,水菱镁矿是碳酸镁的非常特别的矿物形式并且天然地作为小的针形晶体或者针状或叶片状晶体的硬层存在。除此之外,应该注意的是,水菱镁矿是一种不同的和

独特形式的碳酸镁,在化学、物理和结构上与其他形式的碳酸镁不同。通过x射线衍射分析、热重分析或元素分析,可以很容易地将水菱镁矿与其他碳酸镁区分开。除非特别描述为水菱镁矿,否则所有其他形式的碳酸镁(例如水纤菱镁石($\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、球碳镁石(dypingite) ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、异水菱镁矿(giorgiosite) ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、镁白孔雀石(pokrovskite) ($\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)、菱镁矿(MgCO_3)、二水菱镁矿($\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、五水菱镁矿($\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和三水菱镁矿($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$))不是本发明意义上的水菱镁矿,并且在化学上与上述式不对应。

[0121] 除天然水菱镁矿外,还可以制备沉淀水菱镁矿(或合成碳酸镁)。例如,US1361324 A、US935418 A、GB548197 A和GB544907 A通常描述了碳酸氢镁(典型地描述为“ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ”)的含水溶液的形成,然后通过碱(例如氢氧化镁)的作用将其转化以形成水菱镁矿。本领域描述的其他工艺建议制备含有水菱镁矿和氢氧化镁两者的组合物,其中将氢氧化镁与水混合以形成悬浮液,其进一步与二氧化碳和含水碱性溶液接触以形成相应的混合物(参见例如US5979461 A)。

[0122] 根据本发明的一个实施方案,水菱镁矿是天然水菱镁矿和/或沉淀水菱镁矿,并且优选沉淀水菱镁矿。

[0123] 应理解的是,水菱镁矿可以是一种或不同类型的水菱镁矿的混合物。在本发明的一个实施方案中,水菱镁矿包含一种类型的沉淀水菱镁矿,优选由一种类型的沉淀水菱镁矿组成。或者,水菱镁矿包含两种或更多种类型的水菱镁矿,优选由两种或更多种类型的水菱镁矿组成。例如,水菱镁矿包含两种或三种水菱镁矿,优选由两种或三种水菱镁矿组成。优选地,沉淀的水菱镁矿包含一种水菱镁矿,更优选地由一种水菱镁矿组成。

[0124] 根据一个实施方案,提供了矿物材料作为抗污染化妆品试剂的用途,其中所述矿物材料具有

[0125] 0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),

[0126] 低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),和

[0127] 选自水菱镁矿、或水菱镁矿和表面反应的碳酸钙的混合物,

[0128] 其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过所述 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。

[0129] 化妆品抗污染组合物

[0130] 本发明涉及如本文所定义的矿物材料作为抗污染化妆品试剂的用途。根据本发明的一个实施方案,矿物材料用于化妆品组合物中。因此,根据一个实施方案,提供了矿物在化妆品组合物中作为抗污染化妆品试剂的用途,其中矿物材料具有0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),并且选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物,其中表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。

[0131] 根据本发明的另外的方面,提供了包含矿物材料的抗污染化妆品组合物,其中所述矿物材料具有

[0132] 0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),

- [0133] 低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积), 和
- [0134] 选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物,
- [0135] 其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物, 其中所述二氧化碳通过所述 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。
- [0136] 根据一个实施方案, 提供了包含矿物材料的抗污染化妆品组合物, 其中所述矿物材料具有
- [0137] 0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),
- [0138] 低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积), 和
- [0139] 选自水菱镁矿、或水菱镁矿和表面反应的碳酸钙的混合物,
- [0140] 其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物, 其中所述二氧化碳通过所述 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。
- [0141] 根据另一个实施方案, 提供了包含矿物材料的抗污染化妆品组合物, 其中所述矿物材料具有
- [0142] 0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),
- [0143] 低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积), 和
- [0144] 选自表面反应的碳酸钙、或表面反应的碳酸钙和水菱镁矿的混合物,
- [0145] 其中所述表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物, 其中所述二氧化碳通过所述 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。
- [0146] 发明人惊奇地发现, 在化妆品组合物中使用如本文定义的矿物材料可以保护角蛋白材料(例如皮肤、指甲或头发)免受污染物的影响。
- [0147] 例如, 发现在化妆品组合物中使用如本文定义的矿物材料作为抗污染化妆品试剂可以改进配制剂的清洁能力, 并且可以降低冲洗后沉积在皮肤上的污染剂的量。
- [0148] 本发明的发明人还发现, 除了抵抗污染物的保护作用之外, 抗污染化妆品试剂还可以改进化妆品组合物的皮肤护理效果。在不希望受理论约束的情况下, 认为如本文定义的矿物材料可以具有矿化皮肤的能力, 尤其是以钙离子的形式。这种矿化可以诱导胶原纤维、弹性蛋白和/或糖胺聚糖的生物合成, 并且从而增强表皮和/或真皮的细胞外基质。
- [0149] 此外, 发现化妆品组合物的感觉性质可以通过包括根据本发明的抗污染化妆品试剂来改进。例如, 与除如本文定义的矿物材料外具有相同成分的组合物相比, 发现本发明的化妆品组合物较少地油腻和粘稠。此外, 当施加于皮肤、头发或指甲时, 本发明的组合物可以更容易地铺展, 形成更均匀的膜并且干燥得更快。
- [0150] 应当理解, 抗污染化妆品组合物中矿物材料的量可以在宽范围内变化, 并且可以取决于要制备的化妆品组合物和/或制造商的需要和/或法律要求。例如, 在制备例如糊状物或乳液形式的化妆品组合物的情况下, 矿物材料的量可以是低于50重量%, 基于化妆品组合物的总重量计。另一方面, 在制备例如粉末形式的化妆品组合物的情况下, 矿物材料的量可以是高于50重量%, 基于化妆品组合物的总重量计。
- [0151] 通常, 矿物材料因此可以以0.1至90重量%的量存在于化妆品组合物中, 基于化妆

品组合物的总重量计,并且优选0.5至80重量%。

[0152] 根据本发明的一个实施方案,矿物材料以0.1至50重量%的量存在于化妆品组合中,基于化妆品组合物的总重量计,优选0.5至20重量%,更优选1至10重量%,和最优选3至6重量%。

[0153] 在本发明的一个替代实施方案中,矿物材料以50至90重量%的量存在于化妆品组合中,基于化妆品组合总重量计,并且优选60至80重量%。

[0154] 在化妆品组合以糊状物或乳液的形式(即不以粉末形式)制备的情况下,可以将组合物的pH值调节至适合于化妆品组合物的任何值。因此,如本文所述的化妆品组合不限于特定的pH值。

[0155] 本发明人惊奇地发现,可以将根据本发明的化妆品组合物的pH值调节至 ≤ 7.5 的pH值,并且甚至可以调节至4.0至7.0的pH值而不会对矿物材料粒子的稳定性显示出负面影响。当将pH值调节到低于7.05并且尤其是低于7.0时,由于二氧化碳在酸性介质中从碳酸盐中释放出来,通常含有例如研磨碳酸钙的化妆品组合倾向于变得不稳定。因此,本发明的化妆品组合与含有例如常规研磨钙的现有技术化妆产品相比具有改进的耐酸性。这是特别有利的,因为化妆产品通常被配制成具有低于7.5或低于7.0的优选pH值,以便接近或匹配皮肤的天然pH水平。

[0156] 然而,化妆品组合不限于 ≤ 7.5 的pH值,并且也可以调节至 ≤ 8.5 的pH值。根据一个实施方案,化妆品组合具有 ≤ 8.5 的pH值,优选 ≤ 8.0 ,更优选 ≤ 7.5 ,甚至更优选 ≤ 7.0 ,和最优选4.0至7.0。

[0157] 化妆品组合可以进一步包含水和/或至少一种油。因此,根据本发明的一个实施方案,化妆品组合进一步包含水。根据另一个实施方案,化妆品组合进一步包含至少一种油。根据优选实施方案,化妆品组合进一步包含水和至少一种油。本发明意义上的“油”是液体或固体的含硅和/或含碳氢化合物的化合物。

[0158] 水可以选自自来水、蒸馏水、去离子水或其混合物,并且优选为去离子水。

[0159] 所述至少一种油可以选自适合用于化妆品和/或皮肤护理组合物的任何油。适合用于化妆品和/或皮肤护理组合物的油是技术人员已知的,并且在例如欧洲议会和欧洲理事会2009年11月30日的法规EC第1223/2009号中进行了描述,并且不得形成其中公开的禁用物质清单的一部分。

[0160] 根据本发明的一个实施方案,所述至少一种油选自由以下组成的组:植物油及其酯、烷烃椰子酯、植物提取物、动物脂肪、硅氧烷、有机硅、脂肪酸及其酯、矿脂、甘油酯及其聚乙二醇衍生物,和它们的混合物。

[0161] 例如,合适的植物油可以是棕榈油、大豆油、菜籽油、葵花籽油、花生油、棉籽油、棕榈仁油、椰子油、橄榄油、霍霍巴油、玉米油、jumbú油、番石榴油、葡萄籽油、榛子油、亚麻籽油、米糠油、红花油、芝麻油、巴西(acai)棕榈油、番荔枝油、图库马(tucuma)油、巴西油、烛果油、棕榈树果(buriti)油、百香果油或巴卡斯(pracaxi)油。

[0162] 可从例如欧洲栗、甜杏仁、核桃、油橄榄、蜡菊、夏栎、洋甘草、葡萄、单子山楂或海岸松制备合适的植物提取物。

[0163] 合适的动物脂肪可以从例如牛油中获得。

[0164] 合适的硅氧烷是,例如二甲聚硅氧烷、十六烷基二甲聚硅氧烷,二甲聚硅氧烷醇、

去硬脂基甲基聚硅氧烷(detearyl methicone)、环戊甲基聚硅氧烷、环甲基聚硅氧烷、硬脂基二甲聚硅氧烷、三甲基甲硅烷氨基二甲聚硅氧烷(trimethylsilylamodimethicone)、硬脂氧基二甲聚硅氧烷、氨基二甲聚硅氧烷、山萘氧基二甲聚硅氧烷、二甲聚硅氧烷共聚醇、聚硅氧烷、月桂基甲基聚硅氧烷共聚醇或十六烷基二甲聚硅氧烷共聚醇。

[0165] 合适的脂肪酸是例如棕榈酸、硬脂酸、肉豆蔻酸、油酸、棕榈油酸、亚油酸、亚麻酸、癸酸、辛酸、花生四烯酸及其酯。

[0166] 合适的矿脂可以是任何经批准用于化妆品用途的精制级的矿脂,并且优选地具有在35°C和70°C之间的熔点。

[0167] 合适的甘油酯是例如来自棕榈酸、硬脂酸、肉豆蔻酸、油酸、棕榈油酸、亚油酸、亚麻酸、癸酸、辛酸及其混合物的单-、二-或三甘油酯。

[0168] 在一个实施方案中,所述至少一种油包含一种油,优选由一种油组成。或者,所述至少一种油包含两种或更多种油,优选由两种或更多种油组成。例如,所述至少一种油包含两种或三种油,优选由两种或三种油组成。优选地,所述至少一种油包含两种或更多种油,优选由两种或更多种油组成。

[0169] 应当理解,化妆品组合物可以包含水和/或至少一种油,并且它们的量取决于要制备的化妆品组合物和/或制造商的需要。根据一个实施方案,水以1至95重量%的量存在,优选15至90重量%,更优选25至80重量%,甚至更优选35至75重量%,和最优选45至65重量%,基于化妆品组合物的总重量计。根据另一个实施方案,所述至少一种油以1至95重量%的量存在,优选2至75重量%,更优选5至55重量%,甚至更优选7.5至35重量%,和最优选10至20重量%,基于化妆品组合物的总重量计。

[0170] 在化妆品组合物包含水和至少一种油的情况下,所述组合物可以是基于水的分散体或基于油的分散体。因此,根据一个实施方案,化妆品组合物是基于水的分散体。根据另一个实施方案,所述组合物是基于油的分散体。根据优选实施方案,化妆品组合物是基于水的分散体。本发明意义上的“基于水的分散体”是指其中水形成连续相并且油形成分散相的组合物,即油分散在连续水相中。本发明意义上的“基于油的分散体”是指其中油形成连续相并且水形成分散相的组合物,即水分散在连续水相中。又根据另一个实施方案,水以1至95重量%的量存在,优选15至90重量%,更优选25至80重量%,甚至更优选35至75重量%,和最优选45至65重量%,并且所述至少一种油以1至95%的量存在,优选2至75重量%,更优选5至55重量%,甚至更优选7.5至35重量%,和最优选10至20重量%,基于化妆品组合物的总重量计。

[0171] 如上所述,相对于具有相似比表面积的材料,矿物材料的孔内和孔间结构可以使其成为随着时间推移递送先前吸附和/或吸收的材料的优势试剂。因此,通常,适合于矿物材料的粒子内和/或粒子间孔的任何试剂都适合于由本文定义的矿物材料运输。因此,可能的是,化妆品组合物包含至少一种被吸附在矿物材料表面上和/或被吸收到矿物材料表面中的活性剂。根据本发明的一个实施方案,化妆品组合物包含至少一种被吸收到矿物材料表面上和/或被吸收到矿物材料表面中的活性剂。

[0172] 化妆品组合物还可以包含另外的添加剂。适用于化妆品组合物的添加剂是技术人员已知的,并且在例如欧洲议会和欧洲理事会2009年11月30日的法规EC第1223/2009号中进行了描述,并且不得形成其中公开的禁用物质清单的一部分。根据本发明的一个实施方

案,化妆品组合物进一步包含至少一种添加剂,所述添加剂选自由以下组成的组:漂白剂、增稠剂、稳定剂、螯合剂、防腐剂、润湿剂、乳化剂、软化剂、香料、着色剂、皮肤晒黑化合物、抗氧化剂、矿物质、颜料、UV-A和/或UV-B过滤剂及其混合物。

[0173] 例如,乳化剂可以是离子乳化剂,更优选是阴离子或阳离子乳化剂。乳化剂可以是天然植物来源的(例如聚甘油酯)或合成的。更优选地,乳化剂可以选自包含PEG化合物、不含PEG的乳化剂、基于聚硅氧烷的乳化剂、聚硅氧烷、蜡及其混合物的组。例如,乳化剂可以选自包括PEG化合物(例如PEG-8肉豆蔻酸酯、PEG-30椰油酸甘油酯、PEG-80椰油酸甘油酯、PEG-15大豆酰胺/IPDI共聚物、PEG-40脱水山梨糖醇过油酸酯(PEG-40 sorbitan peroleate)、PEG-150硬脂酸酯及其混合物)、卡波姆、羧甲基纤维素、地蜡(又称矿物蜡)、二乙醇胺(DEA)、硬脂酸异丙酯、月桂酸异丙酯,棕榈酸异丙酯、油酸异丙酯、聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯60、聚山梨醇酯80、丙二醇、脱水山梨糖醇硬脂酸酯、脱水山梨糖醇月桂酸酯、脱水山梨糖醇棕榈酸酯、脱水山梨糖醇油酸酯、硬脂醇聚醚-20(steareth-20)、三乙醇胺(TEA)、蜂蜡、小烛树蜡、巴西棕榈蜡、鲸蜡硬脂醇(cetearyl alcohol)、鲸蜡硬脂醇麦麸苷、鲸蜡硬脂醇麦秸苷、癸基葡糖苷、霍霍巴、卵磷脂、植物甘油、黄原胶、椰油基葡糖苷、椰子醇、花生醇、山萘醇、花生酰基葡糖苷及其混合物的组。

[0174] 香料可以选自已知适用于化妆品配制剂的天然和/或合成香料。

[0175] 着色剂可以选自天然和/或合成着色剂、颜料或染料,例如 Fe_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、云母、滑石、氯化铋及其混合物。

[0176] 根据一个实施方案,皮肤晒黑化合物优选为二羟基丙酮(DHA)和/或赤藓酮糖。例如,皮肤晒黑化合物可以是二羟基丙酮(DHA)或赤藓酮糖。或者,皮肤晒黑化合物可以是二羟基丙酮(DHA)与赤藓酮糖组合。

[0177] 根据一个实施方案,化妆品组合物进一步包含至少一种软化剂。合适的软化剂的实例是异鲸蜡醇硬脂酰氧基硬脂酸酯、硬脂酸乙基己酯、辛基十二醇硬脂酰氧基硬脂酸酯、异鲸蜡醇硬脂酸酯、异硬脂酸异丙酯、异硬脂醇异硬脂酸酯、羟基硬脂酸乙基己酯、棕榈酸乙基己基酯、棕榈酸异丙酯、新戊二醇二庚酸酯、异壬酸乙基己酯、异壬酸异壬酯、鲸蜡硬脂醇异壬酸酯、鲸蜡硬脂醇辛酸酯、己二酸二异丙酯、己二酸二辛酯、二异硬脂醇苹果酸酯、油酸癸酯、油酸异癸酯、肉豆蔻酸异丙酯、异硬脂醇新戊酸酯、辛基十二烷醇新戊酸酯、椰油酸乙基己酯、PEG-7甘油椰油酸酯、C12-15烷基苯甲酸酯、C16-17烷基苯甲酸酯、硬脂基苯甲酸酯、异硬脂基苯甲酸酯、乙基己基苯甲酸酯、辛基十二烷基苯甲酸酯、椰油酸甘油酯、椰子烷烃、椰油-辛酸酯/癸酸酯及其混合物。例如,化妆品组合物可进一步包含椰油酸甘油酯、异壬酸异壬酯、椰子烷烃和椰油-辛酸酯/癸酸酯的混合物作为软化剂。

[0178] 另外地或替代地,化妆品组合物进一步包含至少一种增稠剂。用于基于水的分散体的合适的增稠剂的实例是基于硅酸盐的增稠剂,例如硅酸镁、硅酸铝及其混合物、羟基乙基纤维素、纤维素、微晶纤维素、黄原胶或聚丙烯酰胺。用于基于油的分散体的合适的增稠剂的实例选自包含硅酸盐例如硅酸镁、硅酸铝、二甲基甲硅烷基化硅石(silica dimethylsilicate)、疏水性气相二氧化硅、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚丙烯酸衍生物、PEG化合物例如PEG-8肉豆蔻酸酯、PEG-30椰油酸甘油酯、PEG-80椰油酸甘油酯,PEG-15大豆酰胺/IPDI共聚物、PEG-40脱水山梨糖醇酯过油酸酯、PEG-150硬脂酸酯及其混合物、甲基纤维素、乙基纤维素、丙基纤维素、羧甲基纤维素、黄原胶、丙烯酰二甲基牛磺酸铵/VP共聚物及其混

合物的组。

[0179] 另外地或替代地,化妆品组合物进一步包含至少一种防腐剂。合适的防腐剂的实例是苯氧乙醇、乙基己基甘油、对羟基苯甲酸酯类例如甲基对羟基苯甲酸酯、乙基对羟基苯甲酸酯、丙基对羟基苯甲酸酯、丁基对羟基苯甲酸酯、异丁基对羟基苯甲酸酯及其混合物、苯甲酸、苯甲酸钠、山梨酸、山梨酸钾及其混合物,或具有防腐剂功能的植物提取物例如迷迭香提取物。例如,所述混合物可以包含苯氧乙醇、甲基对羟基苯甲酸酯、乙基对羟基苯甲酸酯和异丁基对羟基苯甲酸酯。

[0180] 合适的螯合剂的实例是多磷酸盐、乙二胺-N,N,N',N'-四乙酸(EDTA)、吡啶-2,6-二羧酸(DPA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、N,N-双(羧甲基)甘氨酸(NTA)、二乙基二硫代磷酸铵(DDPA)、乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$)、乙二胺四乙酸二钠钙(CaNa_2EDTA)柠檬酸和柠檬酸的盐、葡萄糖酸钠及其混合物。

[0181] 合适的润湿剂的实例是伯醇例如1-乙醇、1-丙醇、1-丁醇、异丁醇1-戊醇、异戊醇、2-甲基-1-丁醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十一醇、1-十二醇、1-十三醇、1-十四醇、1-十五醇、鲸蜡醇、1-十七醇、硬脂醇、1-十九醇及其混合物,仲醇例如异丙醇、2-丁醇、2-戊醇、2-己醇、2-庚醇及其混合物,叔醇例如叔-丁醇、叔-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基己-2-醇、2-甲基庚-2-醇、3-甲基-3-戊醇、3-甲基辛-3-醇及其混合物、二醇例如1,2-二醇或1,3-二醇,例如1,3-丙二醇、尿素及其混合物。

[0182] 合适的抗氧化剂的实例是丁基羟基茴香醚(BHA)、丁基羟基甲苯(BHT)、没食子酸盐、类胡萝卜素、多酚例如白藜芦醇、类黄酮及其混合物、多酚的衍生物、抗坏血酸及其盐、生育酚及其盐、 β -胡萝卜素、泛醌(ubichinon)、生育三烯酚、二氢槲皮素、天然来源的抗氧化剂及其混合物。

[0183] 合适的颜料的实例是无机红色颜料例如氧化铁、氢氧化铁和钛酸铁,无机棕色颜料例如 γ -氧化铁,无机黄色颜料例如黄氧化铁和黄赭石,无机黑色颜料例如黑氧化铁和炭黑,无机紫色颜料例如锰紫和钴紫,无机绿色颜料例如氢氧化铬、氧化铬、氧化钴和钛酸钴,无机蓝色颜料例如铁蓝和群青,颗粒粉末如颗粒氧化钛、颗粒氧化铈和颗粒氧化锌,laked焦油染料,laked天然染料,以及结合上述粉末的合成树脂粉末。

[0184] 漂白剂可以选自一种或多种维生素B3化合物或其衍生物,例如烟酸、尼克酸或烟酰胺,或其他众所周知的漂白剂例如阿达帕林、芦荟提取物、乳酸铵、茴香脑衍生物、苹果提取物、熊果苷、壬二酸、曲酸、竹子提取物、熊果提取物、白芨、柴胡提取物、地榆提取物、丁基羟基茴香醚、丁基羟基甲苯、柠檬酸酯、川芎、当归、脱氧熊果苷、1,3-二苯基丙烷衍生物、2,5-二羟基苯甲酸及其衍生物、2-(4-乙酰氧基苯基)-1,3-二乙烷(dithane)、2-(4-羟基苯基)-1,3-二乙烷、鞣花酸、七叶皂苷醇(escinol)、爱草脑衍生物、Fadeout(Pentapharm)、Fangfeng、茴香提取物、灵芝提取物、藁本、Gatuline Whitening(Gattlefosse)、龙胆酸(genistic acid)及其衍生物、光甘草定及其衍生物、葡萄糖吡喃基-1-抗坏血酸盐(glucopyranosyl-1-ascorbate)、葡萄糖酸、乙醇酸、绿茶提取物、4-羟基-5-甲基-3[2H]-咪喃酮、对苯二酚、4-羟基茴香醚及其衍生物、4-羟基苯甲酸衍生物、羟基辛酸、抗坏血酸肌醇、柠檬提取物、亚油酸,抗坏血酸磷酸酯镁、Melawhite(Pentapharm)、桑树提取物、桑葚根提取物、5-辛酰基水杨酸、欧芹提取物、桑黄提取物、邻苯三酚衍生物、2,4-间苯二酚衍生物、3,5-间苯二酚衍生物、玫瑰果提取物、水杨酸、Song-Yi提取物、3,4,5-三羟基苜蓿基衍生物、氨甲环

酸、维生素(如维生素B6、维生素B12、维生素C、维生素A)、二羧酸、间苯二酚衍生物、植物提取物(即茜草属和山矾属)、羟基羧酸(如乳酸及其盐,例如乳酸钠)及其混合物。维生素B3化合物或其衍生物例如烟酸、尼克酸或烟酰胺是更优选的漂白剂,最优选的是烟酰胺。当使用烟酰胺时,烟酰胺以优选0.1至10重量%的范围内的量存在,更优选0.2至5重量%,基于化妆品组合物的总重量计。

[0185] 矿物可以选自适合用于化妆品组合物的任何矿物。例如,化妆品组合物可以含有硅酸盐,例如滑石、云母和/或高岭土。

[0186] UV-A和/或UV-B过滤剂可以选自无机UV过滤剂和/或有机UV过滤剂。合适的无机UV过滤剂例如选自由以下组成的组:二氧化钛、氧化锌、氧化铁、羟基磷灰石、氧化铈、钙掺杂的氧化铈、磷酸铈及其混合物。合适的有机UV过滤剂例如选自包含肉桂酸及其盐、水杨酸及其盐的衍生物、二苯甲酮、氨基苯甲酸及其盐的衍生物、二苯甲酰甲烷、亚苄基樟脑衍生物、苯并咪唑衍生物、二苯基丙烯酸酯衍生物、丙烯酰胺衍生物、苯并三唑衍生物、三嗪衍生物、亚苄基丙二酸酯衍生物、氨基苯甲酸酯衍生物、奥克立林(octocrylene)及其混合物的组。

[0187] 应理解,化妆品组合物可包含至少一种另外的添加剂并且其量其取决于待制备的化妆品组合物和/或制造商的需要。例如,化妆品组合物可包含0.1至10重量%的增稠剂、稳定剂、螯合剂、漂白剂、润湿剂、乳化剂、软化剂和/或皮肤晒黑化合物,和/或0.1至15重量%的防腐剂、香料、着色剂、抗氧化剂、矿物质、颜料、UV-A和/或UV-B过滤剂,其中重量%是基于化妆品组合物的总重量计。

[0188] 在一个实施方案中,所述至少一种添加剂包含一种添加剂,优选由一种添加剂组成。或者,所述至少一种添加剂包括两种或更多种添加剂,优选由两种或更多种添加剂组成。例如,所述至少一种添加剂包含10至15种添加剂,优选由10至15种添加剂组成。优选地,所述至少一种添加剂包含两种或更多种添加剂,优选由两种或更多种添加剂组成。

[0189] 化妆品组合物可以以适用于面部和/或身体皮肤、指甲或头发的任何化妆产品的形式提供。根据本发明的一个实施方案,抗污染化妆品组合物是防晒产品、眼妆产品、面部化妆产品、唇部护理产品、头发护理产品、头发造型产品、头发清洁产品、指甲护理产品、手部护理产品、手部清洁产品、皮肤护理产品、皮肤清洁产品、头皮护理产品,头皮清洁产品、面部清洁产品、卸妆剂、面部喷雾、清洁湿巾、去皮产品或其组合产品。

[0190] 防晒产品的实例是防晒霜、防晒乳液、阳光阻断剂、防晒润唇膏或防晒喷雾。眼妆产品的实例是眼影、睫毛膏、遮瑕膏、眼线笔或眉毛笔。面部化妆品的实例有粉底、BB霜、疏松的扑面粉、紧致的扑面粉、霜状腮红、粉状腮红或古铜色腮红。唇部护理产品的实例是润唇膏、唇部精华液、唇膜、唇部磨砂膏、唇部保湿霜、唇部油或唇部黄油。

[0191] 头发护理产品的实例是护发素、保留型护发素或发膜。头发造型产品的实例是蓬松喷雾、防卷发精华液、头发摩丝、发胶或头发喷雾。头发清洁产品的实例是液体香波、干香波、香波条、头发清洁膏或头发清洁凝胶。

[0192] 根据一个实施方案,化妆品组合物是干香波。本发明的发明人惊奇地发现,含有根据本发明的矿物材料的干香波可以非常有效地从头发去除皮脂,并且还可以提供头发体积的显著增加。干香波可以是粉末的形式或喷雾式的干香波的形式。喷雾状的干香波典型地含有一种或多种推进剂,例如丙烷、正丁烷、异丁烯、二甲基醚(DME)、甲基乙基醚、氧化亚氮或二氧化碳。除了根据本发明的矿物材料,干香波可以包含粘土、高岭土、淀粉、硬脂酸镁、

醇、植物提取物、藻类提取物或其混合物。根据一个实施方案,提供了包含矿物材料的抗污染化妆品组合物,其中所述化妆品组合物是干香波并且所述矿物材料具有0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),并且选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物,其中表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。

[0193] 指甲护理产品的实例是指甲膏、指甲强化剂或抗咀嚼处理剂(treatener)。手部护理产品的实例是护手乳液、护手霜、手膜或手油。手部清洁产品的实例是手部香皂、手部磨砂膏或手部消毒剂。皮肤护理产品的实例是皮肤膜、皮肤霜、皮肤保湿剂、皮肤油、皮肤精华液、抗皱霜、皮肤凝胶、身体乳液或皮肤补品。皮肤清洁产品的实例是皮肤清洗剂、沐浴乳液、皮肤清洁油、皮肤果冻清洁剂、皮肤清洁泡沫、面部清洁凝胶、面部脱皮剂或面部磨砂膏。头皮护理产品的实例是头皮油、头皮精华液或头皮膜。头皮清洁产品的实例是头皮清洁溶液或头皮磨砂膏。

[0194] 面部清洁产品的实例是面部清洗剂、面部清洁油、面部果冻清洁剂、面部清洁泡沫、面部清洁凝胶、面部脱皮剂或面部磨砂膏。卸妆剂的实例是卸妆水、卸妆凝胶、卸妆乳液、卸妆油、无油卸妆剂或卸妆膏。

[0195] 此外,化妆品组合物可以具有一定的Brookfield粘度。为了本发明的目的,术语“粘度”或“Brookfield粘度”是指Brookfield粘度。根据本发明的一个实施方案,化妆品组合物在25 $^{\circ}\text{C}$ 下具有4000至50000范围内的Brookfield粘度,优选10000至45000,更优选15000至40000,甚至更优选20000至40000,和最优选25000至40000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0196] 根据本发明的另外方面,提供了保护角蛋白材料不受污染物影响的化妆方法,其包括:

[0197] (i) 提供根据本发明的抗污染化妆品组合物,以及

[0198] (ii) 将所述抗污染化妆品组合物施加至角蛋白材料上。

[0199] 根据一个实施方案,污染物是大气污染物,优选选自由以下组成的组:炭黑、碳氧化物、氮氧化物、硫氧化物、金属氧化物、碳氢化合物、有机挥发物、重金属、大气颗粒物、细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)及其混合物。根据一个实施方案,角蛋白材料是皮肤、指甲和/或头发,优选人体的角蛋白材料。抗污染化妆品组合物可以局部施加至角蛋白材料上,例如,通过涂敷、轻拍或喷涂。

[0200] 根据一个实施方案,所述化妆方法进一步包括去除抗污染化妆品组合物的步骤(iii),例如通过用水冲洗或用湿布擦拭。

[0201] 如上所述,术语“化妆品”不包括治疗应用。因此,提供了矿物材料作为抗污染化妆品剂的非治疗用途,其中所述矿物材料具有0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} (体积),低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} (体积),并且选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物,其中表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。

[0202] 根据本发明的另外方面,提供了保护角蛋白材料不受污染物影响的非治疗化妆方法,其包括:(i) 提供根据本发明的抗污染化妆品组合物,和(ii) 将所述抗污染化妆品组合物施加至角蛋白材料上。根据一个实施方案,提供了矿物材料用于在保护角蛋白材料不受

污染物影响的方法中,其包括:(i)提供根据本发明的抗污染化妆品组合物,和(ii)将所述抗污染化妆品组成物施加至角蛋白材料上。

[0203] 抗污染化妆品组合物的制备

[0204] 根据本发明用于制备抗污染化妆品组合物的方法至少包括提供矿物材料,其中所述矿物材料具有0.1至90 μm 的体积中值粒子尺寸 d_{50} ,低于250 μm 的体积顶切粒子尺寸 d_{98} ,并且选自表面反应的碳酸钙、水菱镁矿或其混合物,其中表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理在原位形成和/或从外部来源供应。

[0205] 矿物材料可以以任何合适的液体或干燥形式提供。例如,矿物材料可以是粉末和/或悬浮液的形式。悬浮液可以通过将矿物材料与溶剂(优选水)混合来获得。待与溶剂(并且优选水)混合的矿物材料可以以任何形式提供,例如悬浮液、浆料、分散体、糊状物、粉末、潮湿过滤饼或压制或粒化形式,并且优选以粉末提供。

[0206] 本发明意义上的术语“分散体”或“悬浮液”是指包含分散介质或溶剂和至少一种无机颗粒材料的系统,其中所述至少一种无机颗粒材料的至少一部分粒子以不溶性固体或悬浮的粒子存在于分散介质或溶剂中。

[0207] 悬浮液可以是没有分散的或分散的,即悬浮液包括分散剂,并且从而形成分散体,例如含水分散体。合适的分散剂是本领域已知的,并且可以选自例如聚电解质、聚羟基硬脂酸、乙酰丙酮、丙胺、油酸、聚丙烯酸酯、基于羧甲基纤维素的分散剂及其混合物。

[0208] 矿物材料的悬浮液(优选含水悬浮液)的固体含量可以为1至85重量%,更优选5至75重量%,和最优选10至40重量%,基于悬浮液的总重量计。

[0209] 在矿物材料以干燥形式提供的情况下,表面反应的碳酸钙的水分含量可以在0.01和5重量%之间,基于矿物材料的总重量计。矿物材料的水分含量可以是例如小于或等于1.0重量%,基于矿物材料的总重量计,优选小于或等于0.5重量%,和更优选小于或等于0.2重量%。根据另一个实例,矿物材料的水分含量可以在0.01和0.15重量%之间,优选在0.02和0.10重量%之间,和更优选在0.03和0.07重量%之间,基于矿物材料的总重量计。

[0210] 用于制备化妆品组合物的方法可以进一步包括提供水和/或至少一种油以及将水和/或至少一种油与矿物材料混合。

[0211] 水和/或至少一种油与矿物材料的混合可以以技术人员已知的任何方式进行。混合可以在常规的混合条件下进行。技术人员将根据其工艺设备采用这些混合条件(例如混合托盘的配置和混合速度)。应当理解,可以使用适合形成化妆品组合物的任何混合方法。

[0212] 在方法进一步包括提供水和至少一种油的情况下,混合可以以任何顺序进行。优选地,将水和至少一种油组合并混合以形成混合物,然后添加并混合矿物材料。

[0213] 混合可以在典型地用于制备化妆品基础配制剂的温度下进行。优选地,混合在15至100 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内的温度下进行,更优选20至85 $^{\circ}\text{C}$ (例如约45 $^{\circ}\text{C}$)。

[0214] 用于制备化妆品组合物的方法可以进一步包括提供至少一种添加剂。至少一种添加剂和矿物材料的组合和混合也可以在常规的混合条件下进行。技术人员将根据其工艺设备采用这些混合条件(例如混合托盘的配置和混合速度)。应当理解,可以使用适合形成化妆品组合物的任何混合方法。

[0215] 在方法包括提供矿物材料、水和/或至少一种油、和至少一种添加剂,并且优选两

种或更多种添加剂的情况下,组合和混合可以以任何顺序进行。

[0216] 例如,用于制备化妆品组合物的方法可以包括以下步骤:

[0217] a) 提供如本文所述的矿物材料,

[0218] b) 提供水,

[0219] c) 提供至少一种油,

[0220] d) 提供两种或更多种添加剂,

[0221] e) 将两种或更多种添加剂中的一种或多种与水组合并混合以形成第一混合物,

[0222] f) 将两种或更多种添加剂中的一种或多种与至少一种油组合并混合以形成第二混合物

[0223] g) 将所述第一混合物与所述第二混合物组合并混合以形成第三混合物,

[0224] h) 任选地将所述第三混合物与两种或更多种添加剂中的一种或多种组合并混合以形成第四混合物,

[0225] i) 将矿物材料与步骤g)的所述第三混合物或步骤h)的所述第四混合物组合并混合。

[0226] 基于以下实施例将更好地理解本发明的范围和关注点,这些实施例旨在说明本发明的一些实施方案并且是非限制性的。

实施例

[0227] 1、测量方法

[0228] 在下文中,描述了在实施例中实施的测量方法。

[0229] 粒子尺寸的测量

[0230] 使用Malvern Mastersizer 2000激光衍射系统(Malvern Instruments Plc.,英国)评估体积确定的中值粒子尺寸 d_{50} (体积)和体积确定的顶切粒子尺寸 d_{98} (体积)。 d_{50} (体积)或 d_{98} (体积)值表示直径值,使得分别50%体积或98体积%的粒子具有小于该值的直径。使用Mie理论分析通过测量获得的原始数据,具有1.57的粒子折射率和0.005的吸收率。所述方法和仪器是本领域技术人员已知的,并且通常用于确定填料和颜料的粒子尺寸分布。样品在干燥条件下进行测量,无需任何事先处理。

[0231] 重量确定的中值粒子尺寸 d_{50} (重量)和重量确定的顶切粒子尺寸 d_{98} (重量)通过沉降法测量,所述沉降法是对在重量场中沉降行为的分析。使用美国Micromeritics Instrument Corporation的Sedigraph™ 5120进行测量。所述方法和仪器是技术人员已知的,并且通常用于确定填料和颜料的粒子尺寸分布。测量是在0.1重量% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的含水溶液中进行。使用高速搅拌器将样品分散并进行超声处理。

[0232] 比表面积(SSA)

[0233] 通过根据ISO 9277:2010的BET法测量比表面积,其使用氮和ASAP 2460仪器(Micromeritics GmbH,德国),接着通过在100°C下加热30分钟的时间段来调节样品。在进行此类测量之前,将样品在Büchner漏斗中过滤,用去离子水冲洗,并在110°C的烘箱中干燥持续至少12小时。

[0234] 粒子内侵入比孔容(cm^3/g)

[0235] 使用Micromeritics Autopore V 9620汞孔隙率测定计的汞侵入孔隙率测量法

测量比孔容,所述汞孔隙率测定计具有汞414MPa (60000psi)的最大施加压力,相当于0.004 μm ($\sim\text{nm}$)的Laplace喉部直径。在每个压力步骤中使用的平衡时间为20秒。将样品材料密封在5 cm^3 的腔室粉末透度计中用于分析。使用软件Pore Comp (Gane, P.A.C., Kettle, J.P., Matthews, G.P.和Ridgway, C.J., “Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 35(5), 1996, 1753-1764)对汞压缩、透度计膨胀和样品材料压缩的数据进行校正。

[0236] 在累积侵入数据中见到的总孔体积可分为两个区域,从214 μm 降至约1-4 μm 的侵入数据显示,任何团聚物结构之间的样品的粗堆积贡献很大。低于这些直径是粒子本身的细粒子间堆积。如果它们也具有粒子内孔,则该区域呈现双模态,并且通过将汞侵入的比孔容带入比模态转折点更细的(即比双模态拐点更细的)孔中,定义了比粒子内孔体积。这三个区域的总和给出了粉末的总的总孔体积,但强烈地取决于在分布的粗孔端处粉末的初始样品压实/沉降。

[0237] 通过对累积侵入曲线进行一阶导数,揭示了基于等效Laplace直径的孔尺寸分布,其不可避免地包括孔屏蔽。微分曲线清楚地显示了粗团聚物孔结构区域、粒子间孔区域和粒子内孔区域(如果存在)。在已知粒子内孔直径范围的情况下,可能从总孔体积中减去剩余的粒子间和团聚物间孔体积,以单独就每单位质量的孔体积(比孔容)而言递送内部孔的期望孔体积。当然,同样的减法原理也适用于分离任何其他所关注的孔尺寸区域。

[0238] 2. 材料

[0239] 2.1. 矿物材料

[0240] SRCC1

[0241] 表面反应的碳酸钙, d_{50} (体积) = 4.5 μm , d_{98} (体积) = 8.6 μm , SSA = 96.1 m^2/g , 粒子内侵入比孔容 = 1.588 cm^3/g (对于0.004至0.4 μm 的孔直径范围)。SRCC1的SEM显微照片如图1所示。

[0242] 根据以下工序制备SRCC1:

[0243] 在混合容器中,通过调节具有基于研磨碳酸钙的总重量计的90重量%低于2 μm 的重量确定的粒子尺寸分布的研磨石灰石碳酸钙的固体调节来制备10升的研磨石灰石碳酸钙的含水悬浮液,使得获得基于含水悬浮液的总重量计的15重量%的固体含量。

[0244] 在混合浆料的同时,在10分钟的时间段内将2.8kg磷酸以含有30重量%磷酸的含水溶液的形式添加至所述悬浮液中。在整个实验中,悬浮液的温度保持在70 $^{\circ}\text{C}$ 下。添加酸后,将悬浮液搅拌另外的5分钟,然后将其从容器中移出并干燥。

[0245] SRCC2

[0246] 表面反应的碳酸钙 d_{50} (体积) = 6.6 μm , d_{98} (体积) = 13.7 μm , SSA = 59.9 m^2/g , 粒子内侵入比孔容 = 0.939 cm^3/g (对于0.004至0.51 μm 的孔直径范围)。

[0247] 根据以下工序制备SRCC2:

[0248] 在混合容器中,通过调节具有1.3 μm 的重量确定的中值粒子尺寸 d_{50} (重量)的研磨石灰石碳酸钙的固体含量来制备350升的研磨碳酸钙的含水悬浮液,使得获得基于含水悬浮液的总重量计的10重量%的固体含量。

[0249] 在6.2 m/s 的速度下混合浆料的同时,在70 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,在20分钟的时间段内将

11.2kg磷酸以含有30重量%磷酸的含水溶液的形式添加至所述悬浮液中。在添加酸后,将浆料搅拌另外的5分钟,然后将其从容器中移出并使用喷射干燥器干燥。

[0250] PHM

[0251] 水菱镁矿是由Omya International AG基于公开的方案生产的沉淀的水菱镁矿(参见例如M.Pohl,C.Rainer,M.Esser;Omya Development AG,EP2322581 A1)。水菱镁矿具有 d_{50} (体积)= $6.17\mu\text{m}$, d_{98} (体积)= $27\mu\text{m}$, $\text{BET}=44.3\text{m}^2/\text{g}$,和粒子内侵入比孔容= $2.008\text{cm}^3/\text{g}$ (对于 0.004 至 $0.8\mu\text{m}$ 的孔径范围)。PHM的SEM显微照片如图2所示。

[0252] 2.2. 测试的化妆品皮肤配制剂

[0253] 以下使用的是成分的INCI名称,其中INCI代表化妆品成分的国际命名法。

[0254] 表1:测试的化妆品皮肤配制剂

相	成分	INCI 命名法	配制剂 1 (重量%)	配制剂 2 (重量%)	
[0255]	A Lanette 0	鲸蜡硬脂醇	2.00	2.00	
	Imwitor 372P	甘油硬脂酸酯柠檬酯	5.00	5.00	
	杏仁油	甜扁桃油 (甜杏仁)油	2.00	2.00	
	杏核仁油	杏核油	3.00	3.00	
	KCC SF1000N -	聚二甲基硅氧烷	2.00	2.00	
	100cSt				
	KCC 4130P	硬脂基二甲聚硅氧烷	2.00	2.00	
	椰子油	椰子油	3.00	3.00	
B	水 (Water den.)	水(水)	添加至	添加至	
[0256]			100	100	
	1,2-丙二醇	丙二醇	4.00	4.00	
	甘油	甘油	3.00	3.00	
	黄原胶	黄原胶	0.20	0.20	
	山梨酸钾	山梨酸钾	1.00	1.00	
	氯化钠	氯化钠	1.00	1.00	
	C SRCC1	碳酸钙	5.00	---	
	PHM	水菱镁矿碳酸盐	---	5.00	
	D Phenonip	甲基对羟基苯甲酸酯 (和)乙基对羟基苯甲 酸酯(和)丁基对羟基 苯甲酸酯(和)丙基对 羟基苯甲酸酯(和)苯 氧乙醇	1.00	1.00	
	总计			100.00	100.00

[0257] 根据以下方案制备配制剂:

[0258] 1. 在80°C下分别加热A相和B相

[0259] 2. 在搅拌的同时将B相添加至A相中。

[0260] 3. 在室温下冷却

[0261] 4. 添加C相和D相并均匀化

[0262] 5. 使用乳酸(10%溶液)调节pH至6.0。

[0263] 3. 实施例

[0264] 3.1. 化妆品皮肤配制剂

[0265] 进行了体内研究,目的是评估在单一标准化施加后,分别对模拟大气污染的粒子(平均尺寸1 μ m)的保护效果和清洁能力。这项研究对21名在20和45岁之间的受验者进行。

[0266] 这项研究是在赞助商保证安全的化妆产品上进行的。在《法国公共卫生法》第L.5131-1条定义范围内的化妆产品进行的本研究符合2017年5月9日第2017-884号法令,其修改了关于涉及人类受验者的研究的一些监管要求。出于所有这些原因,本研究不需要伦理委员会的批准和主管当局的授权。

[0267] 在研究期间,受验者必须遵守评估访问的日期和时间。在访问实验室的那天,他们不允许在测试区域施加任何产品。在评估访问实验室的那天,至少在测量前2小时,使用通常的产品淋浴是允许的。

[0268] 方案偏离被定义为任何不遵守最终方案的行为,其包括错误纳入(未完成纳入标准或非纳入标准)、禁止的伴随处理的开始、受验者不遵守研究计划(错过或推迟访问)、一个或多个评估标准的数据缺失、异常值、受验者对研究产品施加的低依从性、研究过早结束或无法追踪的受验者,或不遵守方案设想的限制。在轻微的方案偏差的情况下,技术人员或研究人员重复说明并提醒受验者遵守方案要求/研究工序。在持续或严重违反方案的情况下,受验者被宣布不遵守规定,并因不遵守规定而从研究退出。

[0269] 受验者来到实验室,其自前一天晚上以来没有将任何产品施加至研究区域。他们被告知试验目标、工序和研究风险,并签署了同意书和信息表各两份。技术人员验证了纳入和非纳入标准(参见表2),根据随机化列表在前臂上定义了三个区域(两个处理区域(A和B))和一个未处理区域(NT),并将测试产品施加于定义的区域。

[0270] 表2:纳入和排除标准

纳入标准	排除标准
[0271] 性别: 女 年龄: 20 和 45 岁之间, 平均: 33 岁。 照片类型: I 至 IV。 类型: 高加索。 受验者前臂掌侧无毛发。 健康受验者。 受验者给予他/她知情的书面同意。 受验者愿意遵守方案和研究工序。	孕妇或哺乳期妇女。 研究区域(前臂)的皮肤病理、疤痕、伤口或纹身。 研究当天在测试区域使用除清洁产品外的皮肤药物或化妆品。

[0272] 3.1.1.1. 实施例1-抗污染能力研究

[0273] 通过测量通过标准化的冲洗从皮肤上去除的模拟大气污染的粒子数量来评估保护效果。用装有移动光纤×20透镜的视频显微镜,结合图像采集计算机系统,对所研究的区域进行可视化。获得的图像被记录在计算机上。粒子(黑色区域)覆盖的表面(以像素为单位)通过使用Photoshop®的图像分析进行测量。将在处理区上获得的值与在未处理区上获得的值进行比较。通过计算关于污染物粒子与未处理区域相比的皮肤保护百分比,评估测试化妆品配制剂的“抗污染”能力。这是体内非侵入的和定量的方法。

[0274] 由技术人员对16cm²的皮肤区域进行一次标准化施加,其中施加2mg/cm²并用指套均匀地在皮肤上铺展。

[0275] 等待20分钟后,通过用化妆海绵施加压力,将微粒化的氧化铁颜料粒子(Sunchroma化妆品颜料,Sun Chemical,美国,d₅₀(体积)=1μm,模拟细粒子(PM_{2.5}))样品作为污染物施加到定义的区域。在未经处理的区域,使用棉花用水润湿皮肤,并用化妆海绵施加压力以施加污染物。使用Hirox®视频显微镜进行每个区域的图像采集(冲洗之前t1)。

[0276] 随后,使用标准化的量(4μl/cm²)的水冲洗所述皮肤区域,并用干棉花擦拭。使用Hirox®视频显微镜对每个区域进行进一步的图像采集(冲洗之后t2)。

[0277] 数据分析

[0278] 单个数据以原值表形式呈现,其显示描述性统计:平均值、中值、最小值、最大值、平均值标准误差(SEM)和95%的置信区间(95%CI)。变化表呈现了原变化、变化百分比、描述性统计和统计分析的结果(p)。

[0279] 对于每个受验者,比较在处理区和未处理区的t1(冲洗前)获得的值。对于每个受验者,根据以下公式计算像素变化:

[0280] $\Delta T = (T_{t2} - T_{t1}) \quad \Delta NT = (NT_{t2} - NT_{t1})$,

[0281] 其中T是用测试配制剂处理的区域上的粒子数量,NT是未处理区域上的粒子数量,t1是冲洗之前的时间点,并且t2是冲洗之后的时间点。

[0282] 表3:数据分析

[0283]		参数	单位	变化 ± SEM	变化 %	p	预期效果
[0284]	Photoshop®的图像分析	粒子的数量	像素	T _{t1} -NT _{t1}	/	是	无差异
		粒子的粘附保护效果	像素	$\frac{t2 - t1}{t1}$	$\frac{t2 - t1}{t1} \times 100$	是	减小

[0285] 为了确定与未处理区域相比测试配制剂的保护效果,结果以保护百分比(P%)给出。保护百分比越高,产品的效率就越好。保护百分比根据以下公式计算:

[0286]
$$P\% = - \left[\left[\Delta\%_T = \frac{(T_{t2} - T_{t1})}{T_{t1}} \times 100 \right] - \left[\Delta\%_{NT} = \frac{(NT_{t2} - NT_{t1})}{NT_{t1}} \times 100 \right] \right]$$

[0287] 表4:保护效果的表征

	预期效果	数据	对比
[0288]	粒子粘附	t1	处理 对 未处理区域
	保护效果	$\frac{t2 - t1}{t1}$	处理 对 未处理区域

[0289] 通过Shapiro-Wilk测试 ($\alpha=0.01$) 确定差异的正态性。根据正态性测试的结果,进行配对学生t-测试或Wilcoxon符号秩序测试。使用的软件为Excel和SAS9.4。分析条件汇编在下面的表5中。

[0290] 表5:Shapiro-Wilk测试的分析条件

	分析条件	p-值	H0	结论
[0291]	类型 I 误差 (α) = 5%在双边模式下	$p < 0.05$	拒绝	统计上的显著差异
	零假设 (H0) = 平均值或中值之间无差异	$p > 0.05$	未拒绝	无统计上的显著差异

[0292] 结果

[0293] 在冲洗之前,配制剂1在粒子粘附方面没有显示出差异,但配制剂2保持了粒子。这意味着配制剂2是粘性的,但它仍然提供了良好的保护效果。在施加污染物后,在两个区域上施加一些水,并测量处理区域和未处理区域之间从皮肤上去除的粒子数量的差异。为了确定与未处理区域相比产品的保护效果,结果以保护百分比 (P%) 给出。保护百分比 (P%) 越高,产品的效率就越好。配制剂1得到34%的保护效果,以及配制剂2具有39%。结果汇编在下面的表6、表7和表8以及图3和图4中。

[0294] 两种测试的化妆品配制剂对模拟大气污染的粒子都具有统计上显著的保护效果,其中配制剂2的保护效果好于配制剂1。

[0295] 表6:沉积到皮肤上的污染物粒子的数量(以像素为单位)(冲洗之前t1)。

	配制剂 1	配制剂 2
	冲洗之前 (t1) (平均值 ± SEM)	冲洗之前 (t1) (平均值 ± SEM)
[0296]	处理区域 (A)	377 000 ± 12 237
	未处理区域 (NT)	354 193 ± 14 031
	Δ (A-NT)	22 808 ± 16 809
	p-值	0.1899 (学生测试)
		0.0344 (学生测试)

[0297] 表7:污染物粒子数量的变化(以像素为单位)

	配制剂 1		配制剂 2	
	处理区域 (A)	未处理区域 (NT)	处理区域 (A)	未处理区域 (NT)
[0298] 冲洗之前 (t1) (平均值 ± SEM)	377 000 ± 12 237	354 193 ± 14 031	393 885 ± 13 254	354 193 ± 14 031
冲洗之后 (t2) (平均值 ± SEM)	113 197 ± 10 069	227 376 ± 10 763	98 006 ± 6 956	227 376 ± 10 763
Δ T (t2-t1) (平均值 ± SEM)	-263 804 ± 13 699	-126 817 ± 11 639	-295 880 ± 13 477	-126 817 ± 11 639
Δ T%	-70	-35	-70	-35
p-值	<0.0001° (学生测试)		<0.0001° (学生测试)	
保护百分比 (P%)	34		39	

[0299] 表8:污染物粒子数量的变化(以像素为单位)。

	配制剂 1	配制剂 2
	处理区域 (A)	处理区域 (A)
[0300] Δ T (平均值 ± SEM)	-263 804 ± 13 699	-295 880 ± 13 477
P%	34	39

[0301] P% (配制剂 1) - P% (配制剂 2)	-5
p-值	0.0280 (学生测试)

[0302] 3.1.2. 实施例2-清洁能力研究

[0303] 通过测量通过标准化的清洁从皮肤上去除的模拟大气污染的粒子数量来评估清洁能力。用装有移动光纤×20透镜的视频显微镜,结合图像采集计算机系统,对所研究的区域进行可视化。获得的图像被记录在计算机上。粒子(黑色区域)覆盖的表面(以像素为单位)通过使用Photoshop软件®的图像分析进行测量。将在处理区上获得的值与在未处理区上获得的值进行比较。通过计算关于污染物粒子与用水清洁的区域相比的清洁百分比,评估测试化妆品配制剂的清洁能力。这是体内非侵入的和定量的方法。

[0304] 采用用水润湿的棉花对定义的区域进行润湿并且通过用化妆海绵施加压力,将微粒化的氧化铁颜料粒子(Sunchroma化妆品颜料,Sun Chemical,美国, d_{50} (体积)=1μm,模拟细粒子(PM_{2.5}))样品作为污染物施加到定义的皮肤区域。使用Hirox®视频显微镜进行每个区域的图像采集(冲洗之前t1)。

[0305] 随后,技术人员对处理的皮肤区域进行一次标准化施加,其中施加4μl/cm²并用指套按摩至皮肤中,然后用干棉花擦拭。在未处理的区域,施加4μl/cm²的水,并用指套按摩至皮肤中,并用干棉花擦拭。使用Hirox®视频显微镜对每个区域进行进一步的图像采集(冲洗之后t2)。

[0306] 数据分析

[0307] 单个数据以原值表呈现,其显示描述性统计:平均值、中值、最小值、最大值、平均值标准误差 (SEM) 和95%的置信区间 (95%CI)。变化表呈现了原变化、变化百分比、描述性统计和统计分析的结果 (p)。

[0308] 对于每个受验者,比较在处理区域和未处理区域的t1 (冲洗前) 获得的值。对于每个受验者,根据以下公式计算像素变化:

[0309] $\Delta T = (T_{t2} - T_{t1}) \quad \Delta NT = (NT_{t2} - NT_{t1})$,

[0310] 其中T是用研究的产品处理的区域上的粒子数量,NT是未处理区域上的粒子数量,t1是冲洗之前的时间点,并且t2是冲洗之后的时间点。

[0311] 表9:数据分析

		参数	单位	变化 ± SEM	变化 %	p	预期效果
[0312]	Photoshop®的图像分析	粒子的数量	像素	$T_{t1} - NT_{t1}$	/	是	无差异
	保护效果		像素	$\frac{t2 - t1}{t1}$	$\frac{t2 - t1}{t1} \times 100$	是	减小

[0313] 为了确定与未处理区域相比配制剂的清洁效果,结果以清洁百分比 (C%) 给出。清洁百分比越高,配制剂越有效。清洁百分比根据以下公式计算:

[0314]
$$C\% = - \left[\left[\Delta\%_T = \frac{(T_{t2} - T_{t1})}{T_{t1}} \times 100 \right] - \left[\Delta\%_{NT} = \frac{(NT_{t2} - NT_{t1})}{NT_{t1}} \times 100 \right] \right]$$

[0315] 表10:保护效果的表征

	预期效果	数据	对比
[0316]	粒子粘附	t1	处理 对 未处理区域
	保护效果	$\frac{t2 - t1}{t1}$	处理 对 未处理区域

[0317] 通过Shapiro-Wilk测试 ($\alpha = 0.01$) 确定差异的正态性。根据正态性测试的结果,进行配对学生t-测试或Wilcoxon符号秩序测试。使用的软件为Excel和SAS9.4。分析条件汇编在下面的表11中。

[0318] 表11:Shapiro-Wilk测试的分析条件

	分析条件	p-值	H0	总结
[0319]	类型 I 误差 (α) = 5%在双边模式下	$p \leq 0.05$	拒绝	统计上的显著差异
	零假设 (H0) = 平均值或中值之间无差异	$p > 0.05$	未拒绝	无统计上的显著差异

[0320] 结果

[0321] 清洁前的测量显示,在处理 and 未处理区域之间在皮肤上沉积的粒子数量没有差

异。这意味着在处理和未处理区域上沉积的粒子数量相同。清洁后,在处理和未处理区域之间确定从皮肤上去除的粒子的量。将产品的清洁能力与用水清洁的区域(未处理区域)进行比较来确定,结果以清洁百分比(C%)给出。结果汇编在下面的表12、表13和表14以及图5和图6中。

[0322] 两种测试的化妆品配制剂都被评估为具有良好的清洁效果,其中配制剂1的清洁能力(C%=53%)比配制剂2的清洁能力(C%=41%)更好。

[0323] 表12:沉积到皮肤上的污染物粒子的数量(以像素为单位)(冲洗之前t1)。

	配制剂 1	配制剂 2
	冲洗之前 (t1) (平均值 ± SEM)	冲洗之前 (t1) (平均值 ± SEM)
[0324] 处理区域 (A)	364 519 ± 13 193	357 154 ± 11 809
未处理区域 (NT)	357 273 ± 13 332	357 273 ± 13 332
Δ (A-NT)	7 247 ± 8 957	-119 ± 12 607
p-值	0.4276 (学生测试)	0.9926 (学生测试)

[0325] 表13:污染物粒子数量的变化(以像素为单位)

	配制剂 1		配制剂 2	
	处理区域 (A)	未处理区域 (NT)	处理区域 (A)	未处理区域 (NT)
冲洗之前 (t1) (平均值 ± SEM)	364 519 ± 13 193	357 273 ± 13 332	357 154 ± 11 809	357 273 ± 13 332
[0326] 冲洗之后 (t2) (平均值 ± SEM)	48 154 ± 4 643	238 118 ± 15 551	89 939 ± 8 498	238 118 ± 15 551
Δ T (t2-t1) (平均值 ± SEM)	-316 365 ± 14 214	-119 154 ± 14 674	-267 215 ± 16 826	-119 154 ± 14 674
Δ T%	-86	-33	-74	-33
p-值	<0.0001° (学生测试)		<0.0001° (学生测试)	
清洁百分比	53		41	

[0327] (C%)		
-------------	--	--

[0328] 表14:微粒子数量的变化(以像素为单位)。

	配制剂 1	配制剂 2
	处理区域 (A)	处理区域 (A)
[0329] ΔT (平均值 \pm SEM)	-316 365 \pm 13 699	-267 215 \pm 16 826
P%	53	41
P% (配制剂 1) - P% (配制剂 2)	13	
p-值	0.0001 (学生测试)	

[0330] 3.2. 头发护理组合物

[0331] 3.2.1. 实施例3——皮脂去除研究

[0332] 测试的干香波产品

[0333] DS1: 由高纯度白色大理石制造的研磨碳酸钙, d_{50} (体积) = 35 μ m, d_{98} (体积) = 150 μ m, 和 SSA < 1m²/g, 可从 Omya International AG 商业获得。

[0334] DS2: SRCC2。

[0335] DS3: SRCC1。

[0336] DS4: 天然 Reisita (大米淀粉)。

[0337] DS5: 可商业获得的干香波 (木薯纯淀粉 (INCI: 木薯淀粉))。

[0338] DS6: 可商业获得的干香波 (Natrasorb HFB 淀粉 (INCI: 辛烯基琥珀酸铝淀粉 (和) 丙烯酸酯共聚物 (和) 碳酸镁))。

[0339] ATR-FTIR 光谱

[0340] FTIR 数据用来自 PerkinElmer 的具有 ATR 附件的聚光灯系统 400 生成。用以下光谱参数记录光谱:

[0341] 光谱分辨率 4cm⁻¹

[0342] 范围 4000-650cm⁻¹。

[0343] 在 FTIR 光谱中, 位置和带强度给出了一些关于材料化学性质的信息。例如, 酯的贡献总是在大约 1746cm⁻¹ 具有羰基 (C=O) 带。所述带用于跟踪粉末施加后头发络上皮脂的存在和降低的含量。原始头发和人造皮脂溶液的 FTIR 光谱如图 7 所示。

[0344] 对于每种产品, 在作为阳性对照物的皮脂施加后和两次粉末施加后对头发样品进行测试。

[0345] 为了考虑同一头发络内部的重要变化, 每次测量都沿着发络的各个部分 (根部/中部/尖部) 记录几个 FTIR 光谱。定义并计算皮脂 (CO) / 蛋白质 (酰胺 I) 的比率, 以评定头发纤维上的皮脂量。

[0346] 实验工序

[0347] 使用高加索中棕色头发络作为头发样品 (由 International Hair Importers 提供)。每束发络是 8 英寸长, 1 英寸宽, 并且重大约 3 克。用 0.15ml 的非调节香波标准化发络、按摩, 并在 intellifaucet 水下各自冲洗 30 秒。

[0348] 将 0.5g 人造皮脂溶液 (70 重量 % Olea Europaea (橄榄) 油、25 重量 % 角鲨烯、5 重量 % 蜡) 施加在原始头发络上以模仿油腻和脏的头发。用刷子梳理发络, 用于皮脂沿头发纤维的均匀分布 (在发络前面和背面刷 10 次)。

[0349] 测量出 125mg 的干香波产品, 并将其均匀地施加到发络的两侧, 每次施加总计

250mg的组合物。施加后,人工按摩头发络30秒。10分钟后,将发络每侧梳10次。

[0350] 对于每种产品,在相同的头发络上总共进行了两次施加。对于每种产品,在皮脂施加(皮脂沉积)后和第二次施加粉末后,通过ATR-FTIR光谱法扫描两束头发络。对于每种情况,记录几个光谱、校正基线、并进行平均。使用大约 1746cm^{-1} 的羰基($\text{C}=\text{O}$)带来跟踪在施加不同粉末后去除头发纤维上的皮脂。

[0351] 结果

[0352] 将皮脂施加在头发络上后,在每束头发络上都可以观察到高度和均匀的皮脂沉积。清楚地看到,在两次施加各自的粉末后,每种测试的粉末的头发纤维上的皮脂含量都显著减小。因此,所有六种粉末都对清洁脏头发是有用的。

[0353] 从头发络上去除皮脂的整体最有效的粉末是由表面反应的碳酸钙SRCC1组成的干香波产品DS3。如图8所说明的,在第二次施加后,与其他粉末相比,用产品DS3处理的头发络具有明显较低的皮脂量($\sim 70\%$ 的皮脂降低)。由GCC组成的干香波产品DS1和商业干香波产品DS6在两次施加后从头发中去除了相当量($\sim 30\%$)的皮脂。就皮脂去除而言,商业干香波产品DS5是效率最低的产品(仅 $\sim 20\%$ 的皮脂降低)。ATR-FTIR光谱的结果汇编在下面的表15中。

[0354] 表15:与 1746 至 1645cm^{-1} 强度峰比的ATR-FTIR光谱相关的值

皮脂施加之后					
样品	N	平均值	标准偏差	平均值标准误差	
DS1	2	1.41	0.45	0.32	
DS2	2	1.95	1.26	0.89	
DS3	2	1.72	0.79	0.56	
DS4	2	1.58	0.57	0.40	
DS5	2	1.45	0.24	0.17	
DS6	2	1.45	0.24	0.17	
两种产品施加之后					
样品	N	平均值	标准偏差	平均值标准误差	总的减少百分比(%)
DS1	2	0.97	0.23	0.16	31.33
DS2	2	1.11	0.42	0.30	43.12
DS3	2	0.45	0.19	0.13	73.69
DS4	2	1.14	0.37	0.26	28.04
DS5	2	1.15	0.39	0.28	20.27
DS6	2	1.00	0.24	0.17	30.94

[0356] 3.2.2. 实施例4-体积增加研究

[0357] 测试的头发造型产品

[0358] HS1:SRCC2。

[0359] HS2:由高纯度白色大理石制造的研磨碳酸钙, d_{50} (体积) $=35\mu\text{m}$, d_{98} (体积) $=150\mu\text{m}$ 和 $\text{SSA}<1\text{m}^2/\text{g}$,可从Omya International AG商业获得。

[0360] 通过图像分析进行体积检测

[0361] 测试包括使用图像分析方法来跟踪在气候受控的条件下用样品产品处理之前和之后发络尺寸和体积的变化。在所有处理之前,在气候室中的特定受控的条件下平衡发络。采集高质量的照片图像,以表征基线的发络的初始状态。在用适当的产品体系处理后,将这些头发络再次保持在标准温度和相对湿度下,直到制备好所有样品。再次将发络暴露于标准受控的条件下,并以适当的持续时间拍摄另外的照片图像。从捕获的图像测量体积尺寸,并在Lab View™ v2014下使用定制编写的TRI软件确定体积尺寸。

[0362] 实验工序

[0363] 每个处理组使用8束定制的圆形中棕色头发络(6克,8英寸)作为基底。

[0364] 对于基线测量(皮脂处理),每束头发络施加2g人造皮脂溶液,并用睫毛刷刷涂20次。在拍摄初始图像之前,使所有发络在60%的相对湿度和环境温度下干燥过夜。

[0365] 沿着每侧的头发络施加250mg的测试产品,然后通过1分钟的按摩以均匀化粉末的分布。在中断10分钟以允许粉末与皮脂相互作用后,将头发络每侧梳10次。使所有发络在60%的相对湿度和环境温度下平衡过夜。初始图像之前,梳理发络以定向用于体积测试。随后,将发络在1小时、2小时、4小时、8小时和24小时时间点成像。

[0366] 完成分析,将基线与初始、1小时、2小时、4小时、8小时和24小时时间点进行比较。

[0367] 结果

[0368] 图9提供了用测试产品处理的中棕色头发络暴露在60%相对湿度下的区域(像素)总结。表16和17显示了在60%相对湿度暴露至多24小时的处理之前和之后收集的数据。

[0369] 与皮脂处理的发络(基线)相比,用测试产品HS1处理的中棕色头发络在每个时间点后显示出统计上显著的体积增加。从初始处理后的发络体积到至多24小时处理后,没有发现统计上显著的差异。使用测试产品1处理的发络保持该体积24小时。

[0370] 与皮脂处理的发络(基线)相比,用测试产品HS2处理的中棕色头发络在每个时间点后显示出统计上显著的体积增加。从初始处理后的发络体积到至多24小时处理后,没有发现统计上显著的差异。使用测试产品2处理的发络保持该体积24小时。

[0371] 表16:用测试产品HS1处理之前和之后的头发区域(像素)。

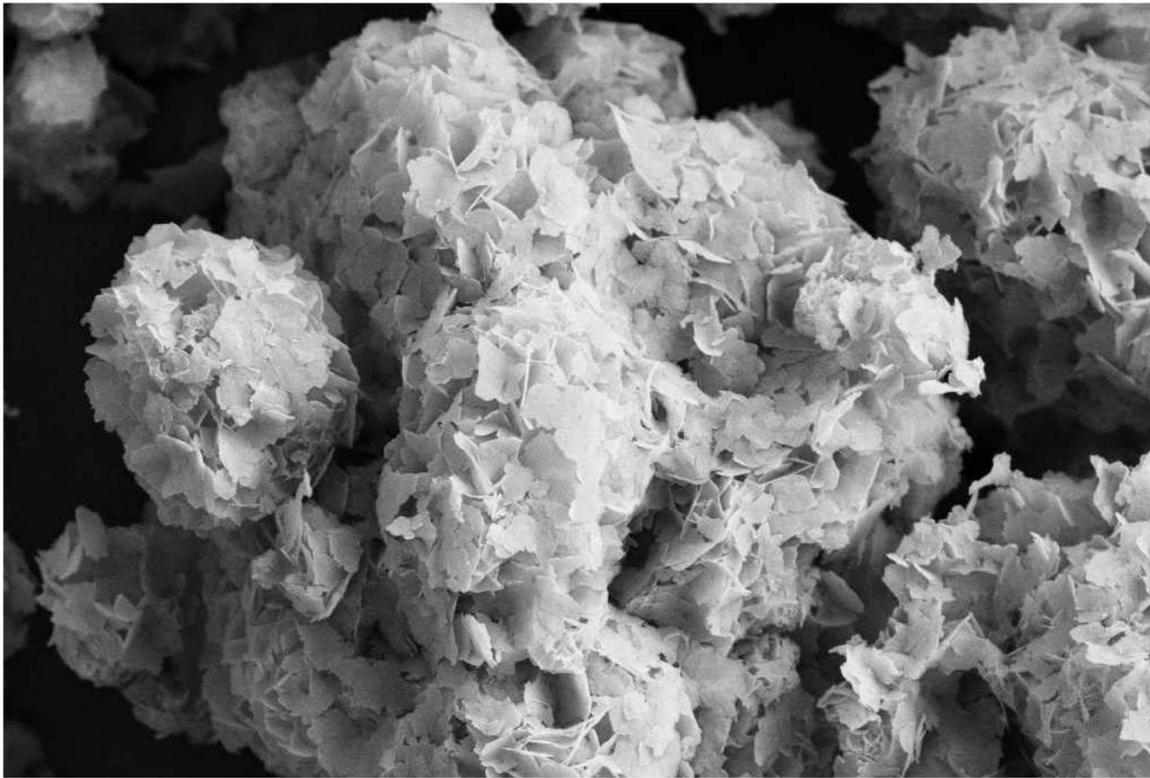
经过时间 (h)	数量	平均值	标准偏差	平均值标准误差		
0	8	174575	12343	4364	A	
1	8	173581	11819	4179	A	
2	8	172506	11124	3933	A	
4	8	171542	10587	3743	A	
8	8	170587	9876	3492	A	
24	8	167922	9361	3310	A	
基线	8	26672	3420	1209		B

[0372]

[0373] 表17:用测试产品HS2处理之前和之后的头发区域(像素)。

[0374]

经过时间 (h)	数量	平均值	标准偏差	平均值标准误差		
0	8	183045	13144	4647	A	
1	8	181695	12441	4399	A	
2	8	180434	12303	4350	A	
4	8	179569	12177	4305	A	
8	8	179061	12094	4276	A	
24	8	177120	12459	4405	A	
基线	8	29180	2314	818		B



Mag = 7.50 K X 1 μm
mic16_26584

EHT = 5.00 kV
WD = 5.0 mm

Photo No. = 41
Signal A = SE2



图1

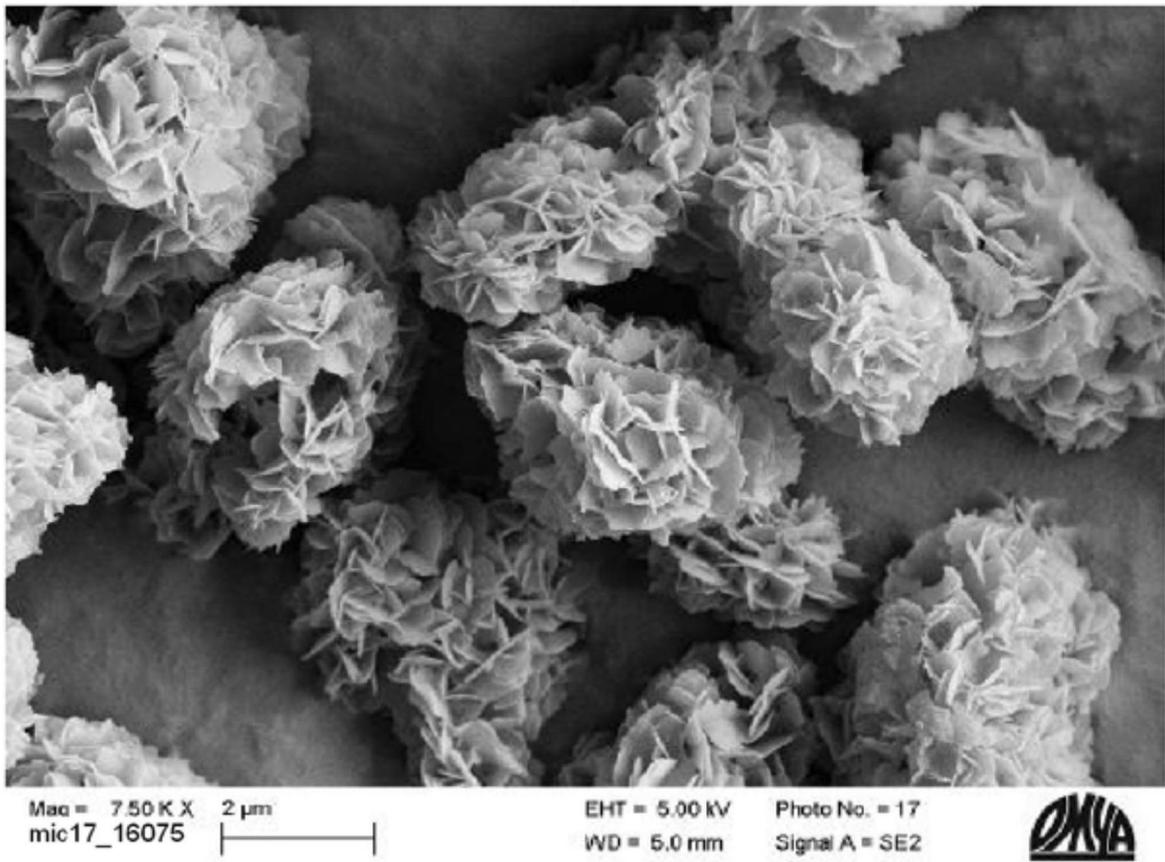


图2

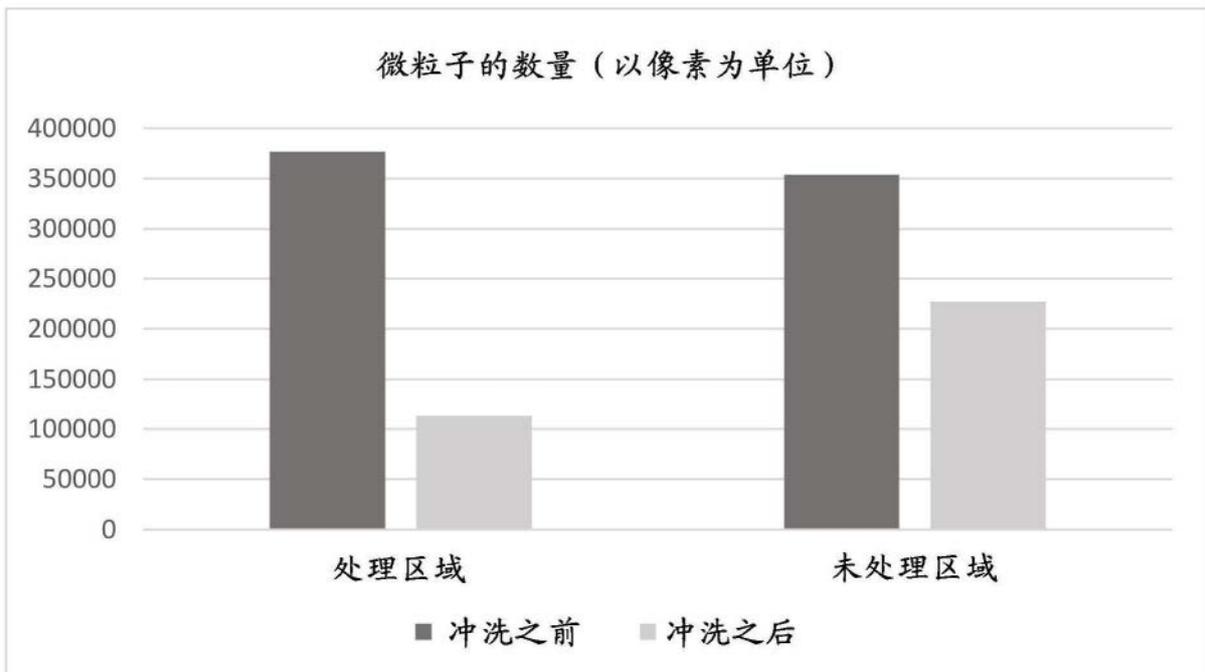


图3

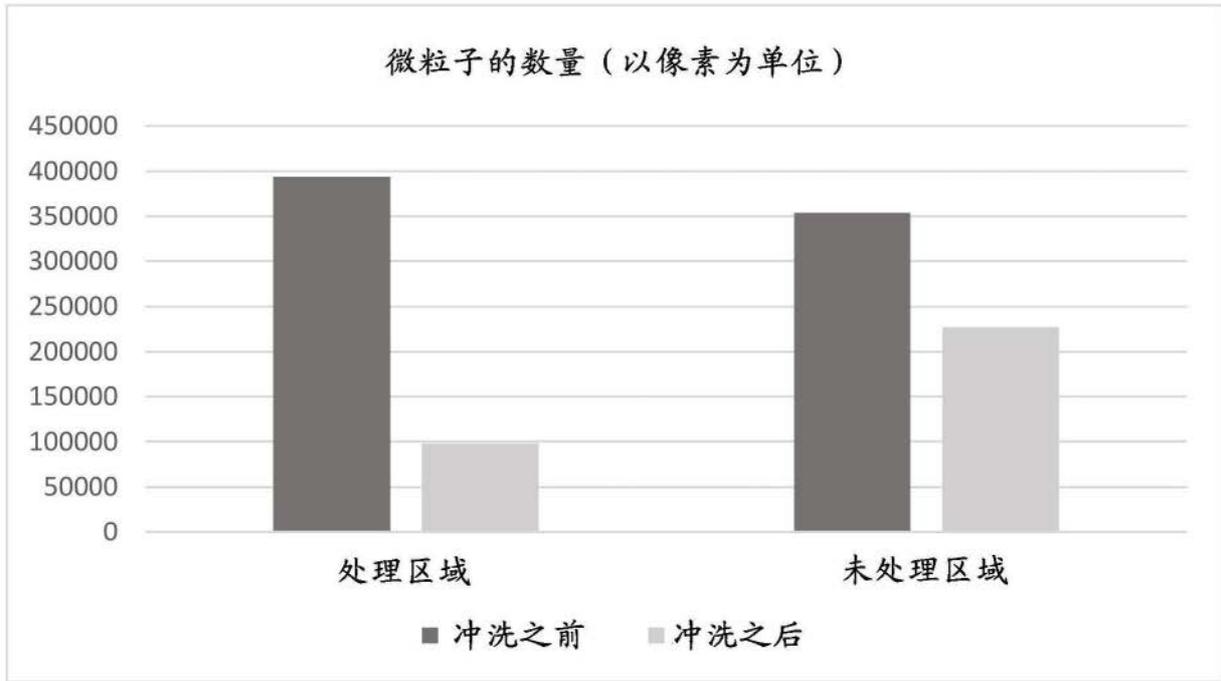


图4

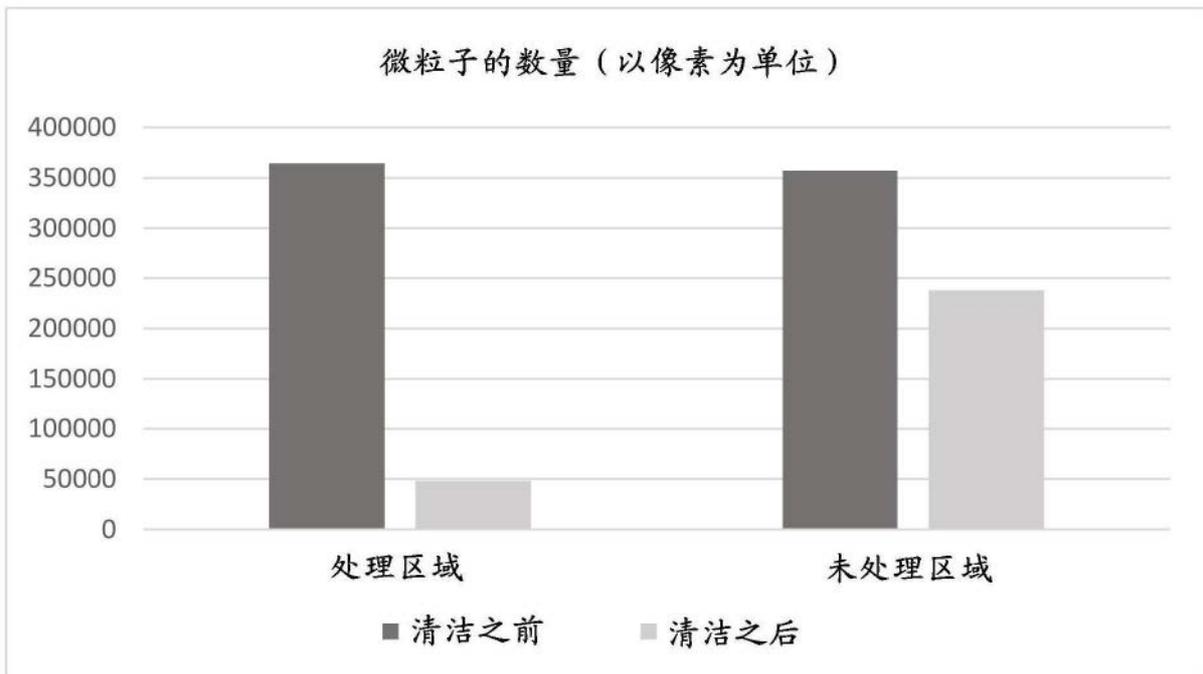


图5

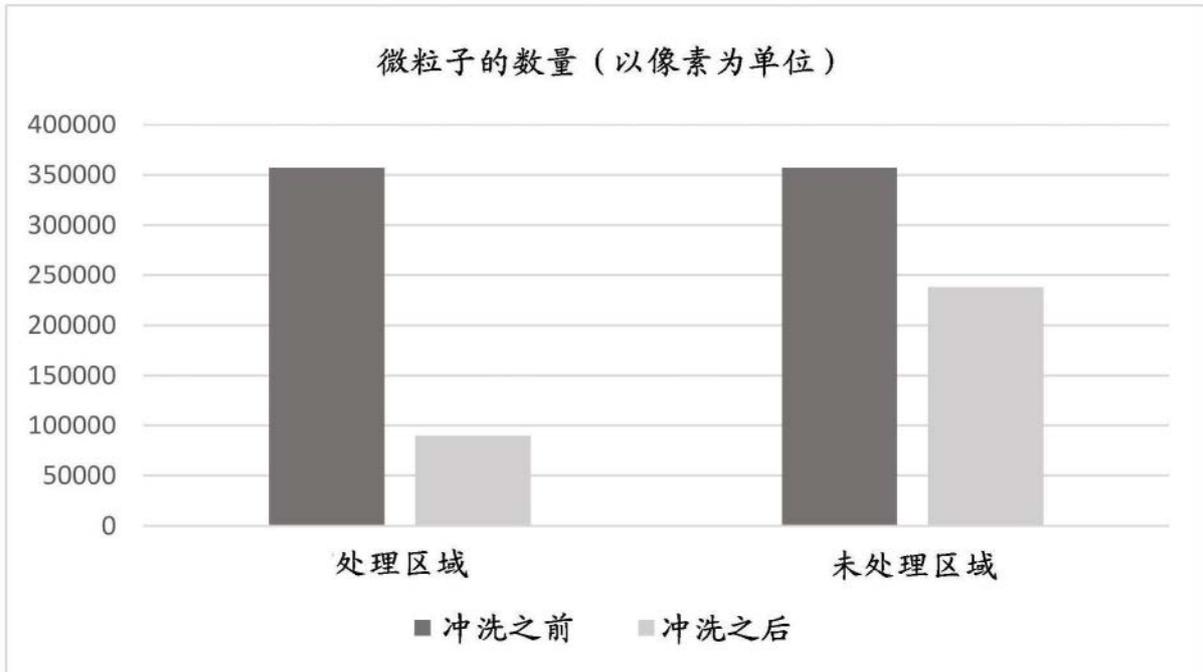


图6

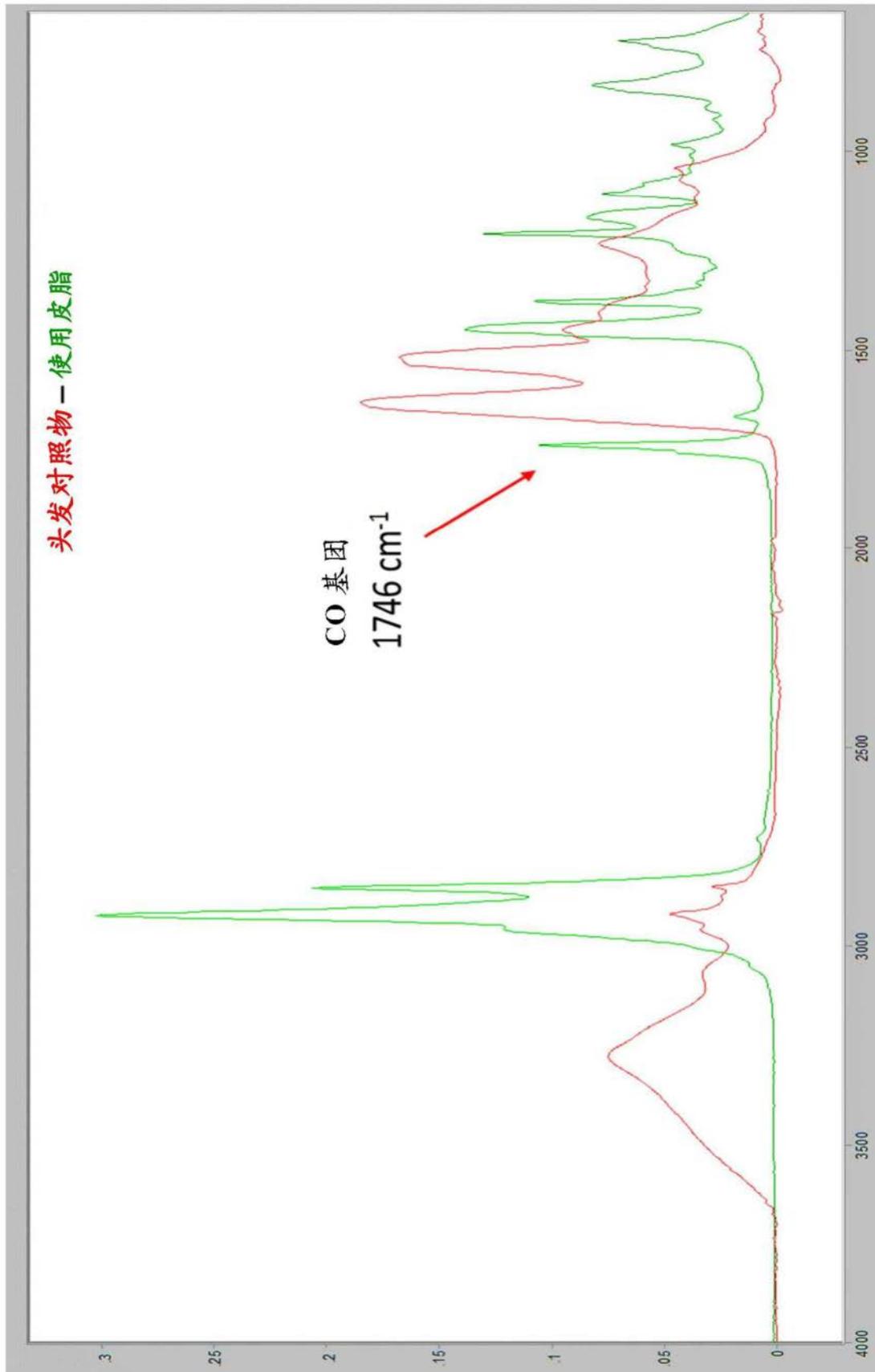


图7

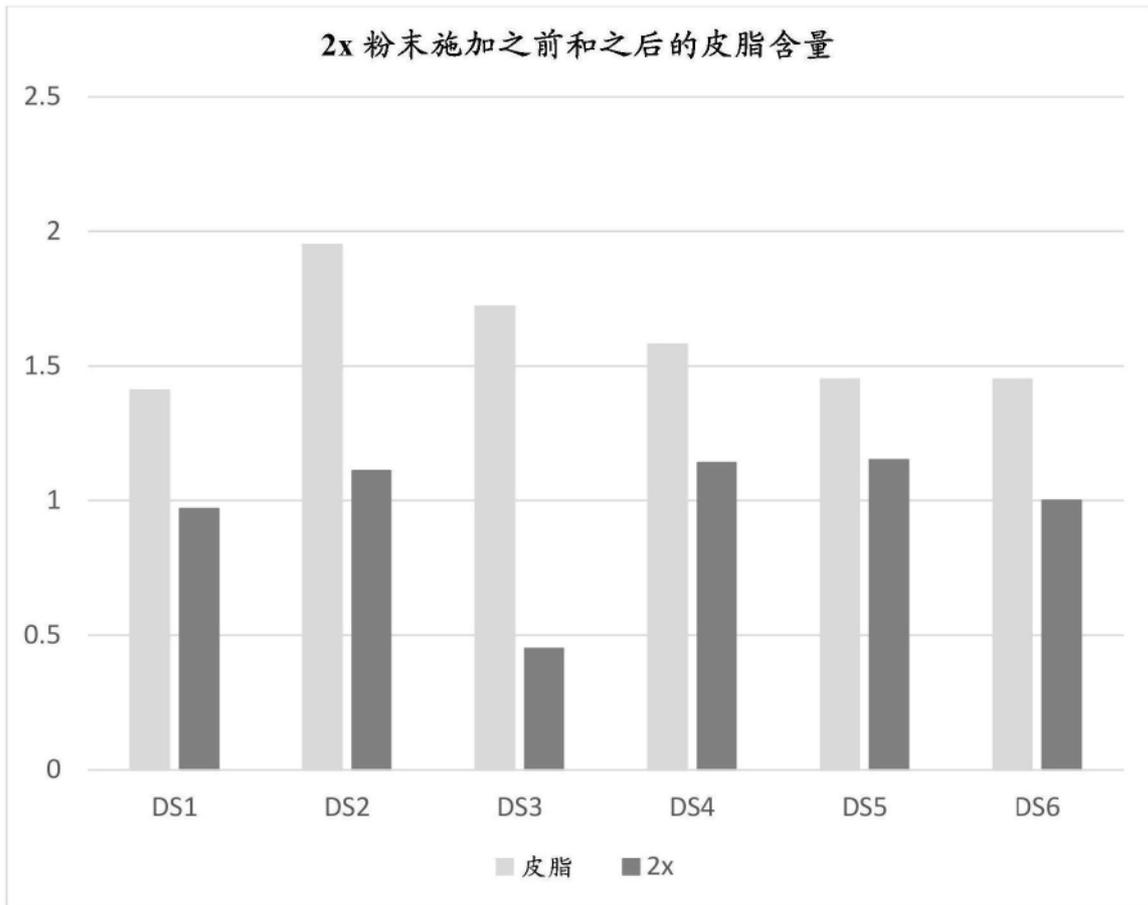


图8

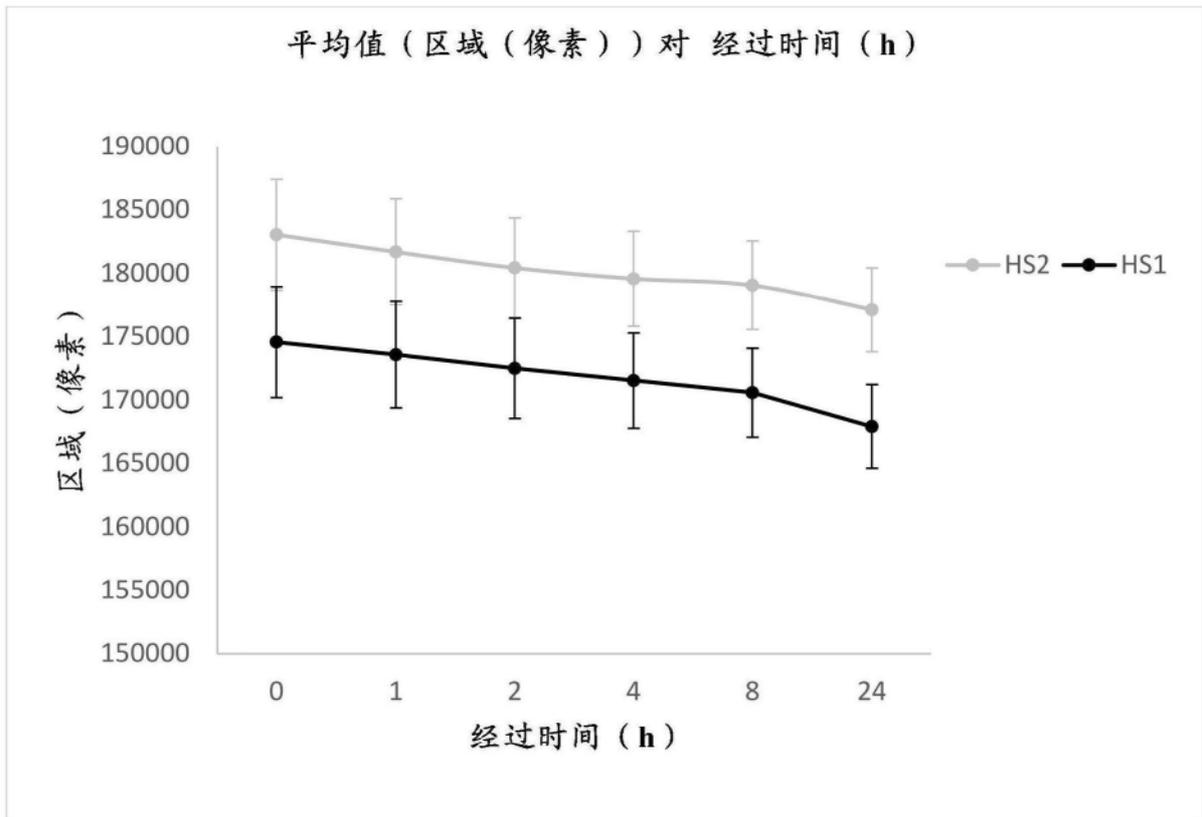


图9