

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97180936.4

[43]公开日 2000年1月19日

[11]公开号 CN 1241937A

[22]申请日 1997.11.13 [21]申请号 97180936.4

[30]优先权

[32]1996.11.22 [33]GB [31]9624305.0

[32]1997.5.23 [33]GB [31]9710697.5

[86]国际申请 PCT/US97/20566 1997.11.13

[87]国际公布 WO98/22085 英 1998.5.28

[85]进入国家阶段日期 1999.6.22

[71]申请人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 M·D·贝尔 Z·纳瓦茨

F·科斯里克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

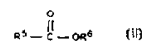
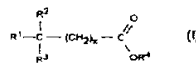
[54]发明名称 化妆品组合物

[57]摘要

适于皮肤或头发的局部施用的化妆品组合物,含有:

(a)具有多元醇结构部分和至少4个羧酸结构部分的液体多元醇羧酸酯,其中多元醇结构部分选自于具有约4到约8个羟基的糖和糖醇,并且其中每个羧酸结构部分具有约8到约22个碳原子,并且其中该液体多元醇羧酸酯的完全熔点低于约30℃;(b)选自于具有通式(I)的化合物和通式(II)的化合物及其混合物的软化剂物质,

通式(I)中R<sup>1</sup>选自于H或CH<sub>3</sub>,R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>独立地选自于C1-C20直链或直链烷基,x为1-20的整数,通式(II)中R<sup>5</sup>选自于非必须地羟基或C1-C4烷基取代的苄基,R<sup>6</sup>选自于C1-C20支链或支链烷基。此处的组合物可以提供改良的肤感、皮肤光滑性、皮肤柔软性和护肤性能。



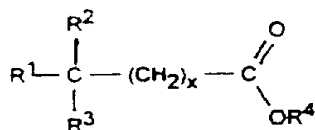
ISSN 1000-8427-4

## 权利要求书

1. 一种化妆品组合物，适于皮肤或头发的局部施用，含有：

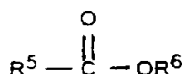
(a) 具有多元醇结构部分和至少 4 个羧酸结构部分的液体多元醇羧酸酯，其中多元醇结构部分选自于具有约 4 到约 8 个羟基的糖和糖醇，并且其中每个羧酸结构部分具有约 8 到约 22 个碳原子，并且其中该液体多元醇羧酸酯的完全熔点低于约 30℃；

(b) 选自于具有通式(I)的化合物和通式(II)的化合物及其混合物的软化剂物质，通式(I)为：



其中 R<sup>1</sup> 选自于 H 或 CH<sub>3</sub>，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自于 C1 - C20 直链或支链烷基，x 为 1 - 20 的整数，

通式(II)为：



其中 R<sup>5</sup> 选自于非必须地羟基或 C1 - C4 烷基取代的苄基，R<sup>6</sup> 选自于 C1 - C20 支链或直链烷基。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中 R<sup>1</sup> 为 H，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 独立地选自于 C1 - C4 支链烷基，x 为 10 到 18，并且其中 R<sup>5</sup> 为无取代苄基，R<sup>6</sup> 为 C12 - C15 烷基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中软化剂选自于异硬脂酸甲酯、苯甲酸 C12 - C15 烷基酯及其混合物。

4. 根据权利要求 1 到 3 中任何权利要求的组合物，其中该液体多元醇羧酸酯具有至多约 2 个游离羟基。

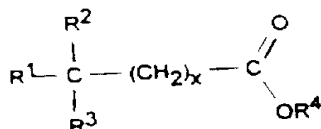
5. 根据权利要求 1 到 4 中任何权利要求的组合物，其中该羧酸结构部分具有约 14 到约 18 个碳原子。

6. 根据权利要求 1 到 5 中任何权利要求的组合物，其中该多元醇结构

- 部分选自于赤藓醇、木糖醇、山梨醇、葡萄糖、蔗糖及其混合物。
7. 根据权利要求 1 到 6 中任何权利要求的组合物，其中该多元醇结构部分为蔗糖。
  8. 根据权利要求 1 到 7 中任何权利要求的组合物，其中该液体多元醇羧酸酯的完全熔点低于约 27.5℃。
  9. 根据权利要求 1 到 8 中任何权利要求的组合物，其中该液体多元醇多酯的完全熔点低于约 25℃。
  10. 根据权利要求 1 到 9 中任何权利要求的组合物，其中该液体多元醇羧酸酯选自于五油酸蔗糖酯、六油酸蔗糖酯、七油酸蔗糖酯、八油酸蔗糖酯及其混合物。
  11. 根据权利要求 1 到 10 中任何权利要求的组合物，含有组合物重量的约 0.1% 到约 15%，优选地约 0.1% 到约 10%，更优选地约 0.1% 到约 5% 的软化剂物质。
  12. 根据权利要求 1 到 11 中任何权利要求的组合物，含有组合物重量的约 0.1% 到约 15%，优选地约 0.1% 到约 10%，更优选地约 0.1% 到约 5% 的液体多元醇羧酸酯。
  13. 根据权利要求 1 到 12 中任何权利要求的组合物，其中该液体多元醇羧酸酯与软化剂物质的重量比的范围为约 5:1 到 1:5，优选地约 2:1 到约 1:2。
  14. 根据权利要求 1 到 13 中任何权利要求的组合物，其中组合物的形式为乳液，优选地为水包油乳液。
  15. 根据权利要求 14 的组合物，另外含有含聚硅氧烷相。
  16. 根据权利要求 15 的组合物，其中含聚硅氧烷相含有聚硅氧烷或聚硅氧烷混合物，含量为组合物重量的 0.1% 到 20%，优选地约 0.1% 到约 15%，更优选地 0.1% 到约 10%，并且其中聚硅氧烷或聚硅氧烷混合物中含有分子量为约 200,000 到约 4,000,000 的硅橡胶纯胶料。
  17. 一种组合物，含有：
    - (a) 具有多元醇结构部分和至少 4 个羧酸结构部分的液体多

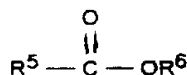
元醇羧酸酯，其中多元醇结构部分选自于具有约 4 到约 8 个羟基的糖和糖醇，并且其中每个羧酸结构部分具有约 8 到约 22 个碳原子，并且其中该液体多元醇羧酸酯的完全熔点低于约 30℃；

(b) 选自于具有通式 (I) 的化合物和通式 (II) 的化合物及其混合物的软化剂物质，通式 (I) 为：



其中 R<sup>1</sup> 选自于 H 或 CH<sub>3</sub>，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自于 C1 - C20 直链或支链烷基，x 为 1 - 20 的整数，

通式 (II) 为：



其中 R<sup>5</sup> 选自于非必须地羟基或 C1 - C4 烷基取代的苄基，R<sup>6</sup> 选自于 C1 - C20 支链或直链烷基。

18. 一种处理皮肤的美容方法，包括把根据权利要求 1 到 17 中任何权利要求的组合物涂在皮肤上。

# 说明书

## 化妆品组合物

### 技术领域

本发明涉及化妆品组合物，特别地涉及如下的化妆品组合物，其提供改进的增湿，皮肤感觉，皮肤柔软性和光滑性的优点以及优异的揉擦渗入和吸收特性。在常温和温度升高情况下，组合物也显示优异的稳定性。

### 发明背景

皮肤是由几个细胞层组成的，其覆盖和保护形成皮肤结构骨架的角蛋白和胶原纤维蛋白。这些细胞层的最外层，称作角质层，已知是由外层包有 8 纳米的厚层的 25 纳米的蛋白质束组成。阴离子表面活性剂和有机溶剂通常渗入角质层膜并通过脱脂作用（脱去角质层中的类酯）破坏其完整性。这种皮肤表面结构的破坏导致粗糙感并可能最终使表面活性剂或溶剂与角蛋白反应，产生疼痛感。

现已认知保持角质层中适当的水含量梯度对其功能是重要的。大多数的水，有时被认为是角质层的柔韧剂，来自于体内。如果湿度太低，如在冷天，在角质层外层没有充足的水份保持组织正常的柔韧性，皮肤将成鳞状并产生骚痒。当角质层的水份不充足时，皮肤渗透性也有一定的降低。另一方面，皮肤外层太多的水份将导致角质层最终吸收 3-5 倍其自身重量的结和水。这使皮肤膨胀起皱，导致皮肤对水份或其它极性分子的渗透性大约增加 2 至 3 倍。

这样需要组合物，它尽管在洗涤，工作和娱乐中遇到的有害的相互作用，仍能帮助角质层维持其屏障和保水功能处于最佳状态。

文献中传统的化妆品乳液和洗剂组合物，例如，《Sagarin 化妆品科学与技术》，第 2 版，卷 1，Wiley Interscience 出版(1972)和《化学技术百科全书》，第三版，卷 7 中，已知提供不同程度软化作用，屏障和保水〔增湿〕的优点。然而，它们也在皮肤感觉方面存在严重的副作用（即不能提供给皮肤所需的柔软性和光滑性）以及有较差的揉擦渗入特性，并且皮肤吸收

很慢。

因此，仍需要一种组合物，它能帮助角质层维持其水分梯度，但同时又具有改善的皮肤感受、皮肤柔软性和光滑性和皮肤吸收性。

已知在护肤品组合物中使用脂肪酸多元醇多酯化合物。例如，在 EP - A - 458600、EP - A - 466410、EP - A - 519727 和 EP - A - 587288 中介绍了在护肤品组合物中使用的含有脂肪酸多元醇多酯化合物的组合物。

另外，已知在护肤品组合物中使用化合物，如异硬脂酸异丙酯、单硬脂酸甘油酯和肉豆蔻酸异丙酯，以提供软化性能。

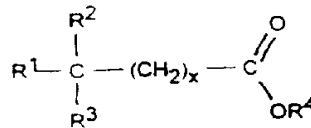
现已出人意外地发现，通过在化妆品乳液组合物中加入特别的脂肪酸多元醇多酯物质以及特别的软化剂化合物，可以得到具有增强的肤感、皮肤柔软性和皮肤光滑性优点的组合物。此处的组合物还可提供优良的润湿、擦入以及吸收特性。

#### 发明概要

根据本发明的一个方面，提供了适用于皮肤或头发的局部施用的化妆品组合物，其中含有：

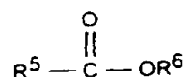
(a) 具有多元醇结构部分和至少 4 个羧酸结构部分的液体多元醇羧酸酯，其中多元醇结构部分选自于具有约 4 到约 8 个羟基的糖和糖醇，并且其中每个羧酸结构部分具有约 8 到约 22 个碳原子，并且其中该液体多元醇羧酸酯的完全熔点低于约 30°C；

(b) 选自于具有通式 (I) 的化合物和通式 (II) 的化合物及其混合物的软化剂物质，通式 (I) 为：



其中 R<sup>1</sup> 选自于 H 或 CH<sub>3</sub>，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自于 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 直链或支链烷基，x 为 1 - 20 的整数，

通式 (II) 为：



其中 R<sup>5</sup> 选自于非必须地羟基或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基取代的苄基, R<sup>6</sup> 选自于 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 支链或直链烷基。

本发明的组合物可提供改良的肤感、皮肤柔软性和皮肤光滑性优点和/或改良的擦入/吸收特性。

根据本发明的另外一个方面, 提供了处理皮肤的美容方法, 即把本发明的组合物涂在皮肤上。

### 发明详述

本发明的组合物包含液态多元醇羧酸酯组分和必需的软化剂组分以及下述各种非必需成分。除非另外注明, 所有含量和比例均按全部组合物的重量计。链长和乙氧基化的程度也在重量平均基础上指明。

此处使用的术语“皮肤调理剂”意为一种具有“调理皮肤优点”的物质。这里, 术语“调理皮肤优点”意为对皮肤的任何化妆调理益处, 包括但不仅限于增湿作用、保湿作用(即将水或水分保留或保持在皮肤内的能力)、软化作用、改善皮肤表面的视觉美感、使皮肤舒适、使皮肤柔软、改善皮肤感受及类似的功能。

此处使用的术语“完全熔点”意为用熟知的示差扫描量热法(DSC)测得的熔点。完全熔点是基线即比热线与吸热峰尾部切线的交点的温度。本发明中测量完全熔点时采用 5℃/分的扫描温度。但是, 应该认识到在特定的环境下, 本领域分析化学人员可能会认为更快的扫描频率是适当的。一种测量完全熔点的技术在 1994 年 4 月 26 日授权给 Letton 等人的 U. S. P. No. 5, 306, 514 中也有描述, 其内容在此被全部引用作为参考。

此处使用的术语“非闭塞性”意为所述的物质基本上不堵塞在皮肤表面的空气和水分的通透。

### 液态多元醇羧酸酯

该组合物的一个必需的组分是液态多元醇羧酸酯。

本发明的组合物优选包含约 0.01% 至约 20%，更优选约 0.1% 至约 15%，尤其优选约 1% 至约 10% 重的多元醇酯。多元醇酯的含量优选为组合物中油份重量的约 1% 至约 30%，更优选约 5% 至约 20%。从改进皮肤软化和光滑性效果的观点来看，液态多元醇羧酸酯与软化剂物质的重量比优选为约 5:1 至约 1:5，更优选为 2:1 至约 1:2。

这里优选使用的多元醇酯是非闭塞性液态或可液化的多元醇羧酸酯。这种多元醇酯由一种多元醇基团或部分和一种或多种羧酸基团或部分衍生而来。换句话说，这些酯包含一个由多元醇衍生来的部分和一个或多个由羧酸衍生来的部分。这些羧酸酯也可从羧酸衍生而来。这些羧酸酯也可被描述为液态脂肪酸多元醇酯，因为对于那些技术领域的专家来说，术语羧酸和脂肪酸通常是可以互换使用的。

本发明中优选使用的液态多元醇多酯含有一定的多元醇，特别是被至少四个脂肪酸基团酯化的糖或糖醇。相应地，多元醇原料必须具有至少四个可酯化的羟基。优选的多元醇的例子是糖，包括单糖和双糖以及糖醇。含四个羟基的单糖的例子是木糖和阿拉伯糖，以及由木糖衍生来的有五个羟基的糖醇，即木糖醇。单糖赤藓糖不适用于本发明使用，因为它仅含有 3 个羟基，但从赤藓糖衍生来的含四个羟基的糖醇，即赤藓醇可以使用。合适的含五个羟基的单糖是半乳糖、果糖和山梨糖。从蔗糖以及葡萄糖和山梨糖水解产物衍生来的含 6 个羟基的糖醇，如山梨醇，也是很适合的。可用的双糖多元醇的例子包括麦芽糖、乳糖和蔗糖，所有这些都是含八个羟基的双糖多元醇。

用来制备在本发明中使用的多酯的多元醇优选的是选自赤藓醇、木糖醇、山梨醇、葡萄糖和蔗糖。特别优选的是蔗糖。

具有至少四个羟基的多元醇原料为，至少有四个羟基被含大约 8 到大约 22 个碳原子的酯肪酸酯化。这类脂肪酸的例子包括辛酸、癸醇、月桂酸、肉豆蔻酸、肉豆蔻脑酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、花生酸、花生四烯酸、二十二烷酸和芥酸。这些脂肪酸可以由天然或合成脂肪酸衍生来，它们可饱和的或不饱和的，包括位置异构体和几何异构体。但是，为提供此处优选使用的



液态多酯，向多酯分子中加入的至少大约 50% 重的脂肪酸应是不饱和的，油酸、亚油酸及其混合物是特别优选的。

可在本发明中使用的脂肪酸多元醇多酯必须包含至少四个脂肪酸酯基团。虽然多元醇的所有羟基不必被脂肪酸酯化，但是优选的是多酯包含不超过两个未酯化的羟基。最优选的是，多元醇的所有羟基都被脂肪酸酯化，即多元醇部分基本完全被酯化。酯化多元醇分子的脂肪酸可以是相同的或混合的，但正如上面提到的，要有相当数量的不饱和酸酯基团存在以保证该多酯为液态形式。

为了说明上述观点，蔗糖脂肪三酯不适用于此，因为它不含所需的四个脂肪酸酯基团。蔗糖脂肪酸四酯是适合的，但不是优选的，因为它具有多于两个的酯化的羟基。蔗糖脂肪酸六酯是优选的，因为它具有不多于两个的未酯化的羟基。高度优选的分子中所有的羟基被脂肪酸酯化的化合物包括液态的蔗糖的取代脂肪酸八酯。

以下是适用于本发明的含至少四个脂肪酸酯基团的具体脂肪酸多元醇多酯的非限制性例子：四油酸葡萄糖酯、豆油脂肪酸的葡萄糖四酯（未饱和）、混和的豆油脂肪酸的甘露糖四酯、油酸的半乳糖四酯、亚油酸的阿拉伯糖四酯、四亚油酸木糖酯、五油酸半乳糖酯、四油酸山梨醇酯、不饱和的豆油脂肪酸的山梨醇六酯、五油酸木糖醇酯、四油酸蔗糖酯、五油酸蔗糖酯、六油酸蔗糖酯、七油酸蔗糖酯、八油酸蔗糖酯，及其混合物。

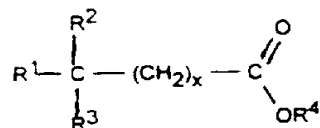
如上指出，高度优选的多元醇脂肪酸酯是那些其中脂肪酸含约 14 至 18 个碳原子的酯。

这里优选的液体多元醇多酯的完全熔点低于约 30℃，优选的是低于约 27.5℃，而更优选的是低于约 25℃。这里报道的完全熔点是由示差扫描量热法（DSC）测得。

适合在此使用的脂肪酸多元醇多酯可以由各种方法制备，这些方法对那些在此技术领域内的专家来说是十分熟知的。这些方法包括：用各种催化剂催化的多元醇与脂肪酸甲酯、乙酯或甘油酯进行的酯基转移作用；多元醇与脂肪酸酰氯进行的酰化作用；多元醇与脂肪酸酐进行的酰化作用；多元醇与脂肪酸本身进行的酰化作用。见 1977 年 1 月 25 日授

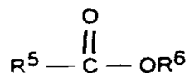
权给 Jandacek 的 U. S. P. No. 2, 831, 854; 和 1977 年 1 月 25 日授权给 Jandacek 的 U. S. P. No. 4, 005, 196.

此处的组合物的第二种必需成分为选自于具有通式 (I) 的化合物和通式 (II) 的化合物及其混合物的软化剂物质, 通式 (I) 为:



其中  $\text{R}^1$  选自于 H 或  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  独立地选自于  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  直链或支链烷基,  $x$  为 1 - 20 的整数。

通式 (II) 为:



其中  $\text{R}^5$  选自于非必须地羟基或  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基取代苄基,  $\text{R}^6$  选自于  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  支链或直链烷基。

此处适用的优选的软化剂有具有通式 (I) 和 (II) 的软化剂, 其中  $\text{R}^1$  为 H,  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  独立地选自于  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  支链烷基,  $x$  为 10 到 18, 并且其中  $\text{R}^5$  为无取代苄基,  $\text{R}^6$  为  $\text{C}_{12} - \text{C}_{15}$  烷基。

上述类型的适宜的软化剂有, 但不限于异硬脂酸甲酯、异硬脂酸异丙酯、苯甲酸  $\text{C}_{12} - \text{C}_{15}$  烷基酯、新戊酸异硬脂酯。

特别从达到皮肤柔软性和光滑性的角度出发, 此处适宜的特别优选的软化剂为异硬脂酸甲酯、苯甲酸  $\text{C}_{12} - \text{C}_{15}$  烷基酯及其混合物。

软化剂物质在此处的组合物中的含量为组合物重量的约 0.1% 到约 10%, 优选地约 0.1% 到约 5%, 特别优选地约 1% 到约 3%。

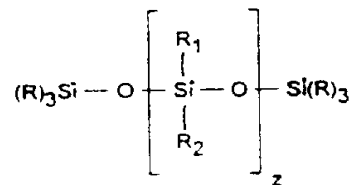
本组合物可用于任何适当的用途。本组合物特别适用于皮肤或头发的局部施用。具体来说, 护肤组合物可具有膏霜、水剂、凝胶等形式。优选地, 该化妆品组合物具有水包油乳液形式, 即一个或多个油相分散于含水连续相中, 每个油相包含单一种油组分, 或以相容或均匀形式的油组分的混合物, 但不同油相之间含不同物质或不同的物质混合物。本发明组合物中油相组分的总含量优选为约 0.1% 至约 60%, 优选约 1% 至约

30%，更优选约 1% 至约 10% 重量。

本发明组合物优选包含含聚硅氧烷的第一相作为上述油相的全部或一部分，它包含有交联的聚有机基硅氧烷和硅油，其中包含占组合物重量 0.1% 至约 20%，优选 0.5% 至约 10%，更优选约 0.5% 至约 5% 的交联的聚硅氧烷和硅油的混合物。

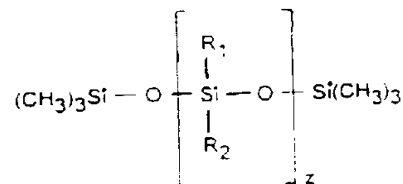
含聚硅氧烷的第一相包含占其重量约 10% 至约 40%，更优选约 20% 至约 30% 的交联的聚有机基硅氧烷和约 60% 至约 90%，优选约 70% 至约 80% 的硅油。

交联的聚有机基硅氧烷包含用交联剂交联的聚有机基硅氧烷。这里的交联剂包括用于制备交联的聚硅氧烷的任何交联剂。这里适用的交联剂包括下式表示的那些：



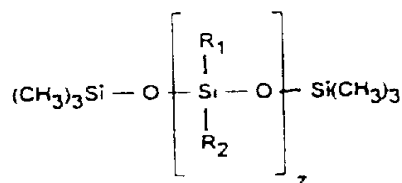
其中 R1 为甲基、乙基、丙基或苯基，R2 为 H 或  $-(CH_2)_nCH=CH_2$ ，其中 n 为约 1 至约 50 的数，z 为约 1 至约 1000 的数，优选约 1 至约 100，R 为 C1-C50 的烷基。

优选的交联剂具有通式：



其中 R1、R2 和 z 如上定义。

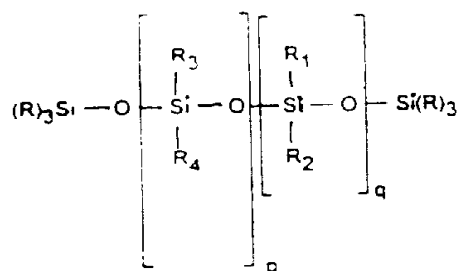
在尤其优选的实施方案中，交联剂具有以下通式：



其中 z 为约 1 至约 1000 的数，优选约 1 至约 100。

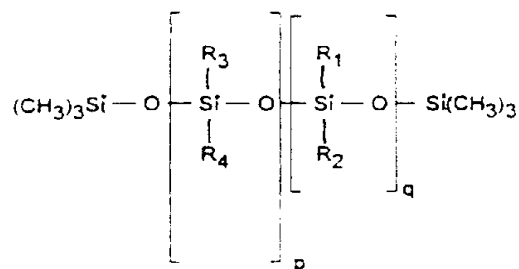
交联的聚硅氧烷优选包含占其重量的约 10% 至约 50%，更优选约 20% 至约 30% 的交联剂。

这里可以采用任何适用于护肤组合物的聚有机基硅氧烷。这里适宜的聚有机基硅氧烷包括以下通式的那些：



其中 R1 为甲基、乙基、丙基或苯基，R2 为 H 或  $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ ，其中 n 为约 1 至约 50 的数，R3 和 R4 独立选自甲基、乙基、丙基和苯基，R 为末端基，如非必须羟基取代的 C1-C50 烷基，优选 C1-C5 烷基，更优选 C1-C2 烷基，p 为约 1 至约 2000 的整数，优选约 1 至约 500，q 为约 1 至约 1000 的整数，优选约 1 至约 500。

在优选的实施方案中，聚有机基硅氧烷选自下式的聚合物：

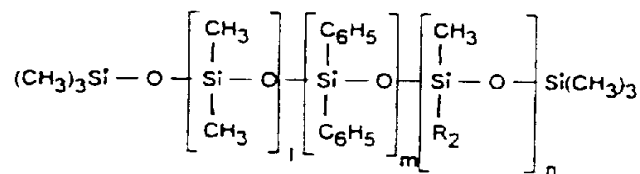


其中 R1、R2、R3、R4、p 和 q 如上定义。

正如这里定义的，p 和 q 反映聚合物链中 Si-O 连结单元的数目，R1 和 R2 和 R3 和 R4 可从一个单体单元到另一个单体单元产生变化。例如，这里采用的适宜的聚有机基硅氧烷包括甲基乙烯基二甲聚硅氧烷、甲基乙烯基二苯基二甲聚硅氧烷和甲基乙烯基苯基甲基二苯基二甲聚硅氧烷。

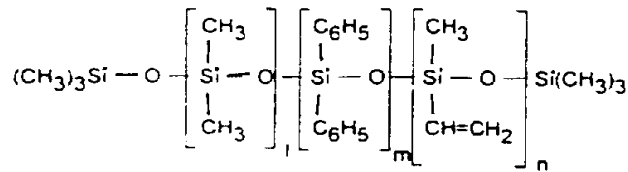
为了在聚有机基硅氧烷和交联剂间产生交联，(-Si-H) 基必须与 -Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH<sub>2</sub> 基团交联，使得对于任何特定交联，在聚有机基硅氧烷和交联剂中 R2 基团必须不同。例如，对于任何特定交联，当 R2 在聚有机基硅氧烷中为 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH<sub>2</sub> 时，R2 在交联剂中必须是 H，反之亦然。但是，对每种聚有机基硅氧烷和交联剂来说可以存在 R2 的混合物。

在优选的实施方案中，聚有机基硅氧烷选自具有以下通式的烷基芳基聚硅氧烷：



其中 R2 选自 -CH=CH<sub>2</sub> 或 H，优选 -CH=CH<sub>2</sub>，并且其中 1 为约 1 至约 1000，优选约 1 至约 500 的整数，m 为 0 至约 1000，优选约 0 至约 500 的整数，n 为约 1 至约 1000，优选约 1 至约 100 的整数。

在优选的实施方案中，聚有机基硅氧烷选自具有以下通式的烷基芳基聚硅氧烷：



其中  $l$ 、 $m$  和  $n$  如上所述。在优选的实施方案中， $m$  为约 1 至约 1000，优选约 200 至约 800。

含聚硅氧烷的第一相还包括硅油。适用于护肤组合物的任何直链、支链和环状聚硅氧烷可适用于此。硅油可以是挥发性或非挥发性的。用于此的适用的硅油包括重均分子量约 100,000 或更低的硅油，优选重均分子量为 50,000 或更低。优选硅油选自重均分子量为约 100 至约 50,000，优选约 200 至约 40,000 的硅油。在优选的实施方案中，硅油选自二甲聚硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、八甲基环四硅氧烷和苯基甲基聚硅氧烷及其混合物，最优选苯基甲基聚硅氧烷。

适用于含聚硅氧烷的第一相的合适物质可以是 Shinetsu 化学有限公司提供的商品名为 KSG 的产品，例如 KSG-15、KSG-16、KSG-17、KSG-18。这些物质含交联的聚有机基硅氧烷和硅油的组合。尤其优选用于此，特别是与有机两亲乳化剂相结合的物质是 KSG-18。KSG-15、KSG-16、KSG-17、KSG-18 规定的 INCI 名称分别为环甲聚硅氧烷 二甲聚硅氧烷/乙烯基二甲聚硅氧烷的交联聚合物、二甲聚硅氧烷 二甲聚硅氧烷/乙烯基二甲聚硅氧烷交联聚合物、环甲聚硅氧烷 二甲聚硅氧烷/乙烯基二甲聚硅氧烷交联聚合物和苯基三甲聚硅氧烷 二甲聚硅氧烷/苯基乙烯基二甲聚硅氧烷交联聚合物。

这里优选的组合还包含含非交联的聚硅氧烷的第二相。在优选的实施方案中，含聚硅氧烷的第二相的含量为组合物的重量的约 0.1% 至约 20%，尤其约 0.1% 至约 10%。

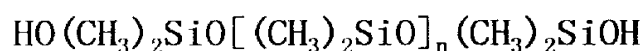
用于该含聚硅氧烷的第二相的适宜的聚硅氧烷流体包括非挥发性聚烷基和聚芳基硅橡胶纯胶料和流体的非水溶性聚硅氧烷，挥发性的环状

和线性的聚烷基硅氧烷，聚烷氧基硅氧烷，氨基和季铵改性聚硅氧烷及其混合物。

在优选的实施方案中，含聚硅氧烷的第二相包含硅橡胶纯胶料或含其的聚硅氧烷混合物。在此的术语“硅橡胶纯胶料”指质量平均分子量超过约 200,000，优选约 200,000 至约 400,000 的高分子量的基于聚硅氧烷的流体。硅油一般具有低于约 200,000 的分子量。一般地，它们在 25℃ 下，粘度超过约  $1,000,000\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 。硅橡胶纯胶料包括 Petrarch 和其他人的包括 1979 年 5 月 1 日授权给 Spitzer 等的 US - A - 4,152,416, 和 Noll, Walter 的《硅氧烷的化学与技术》，纽约，学院出版社，1968 所述的二甲聚硅氧烷。另外通用电气硅橡胶产品一览表 SE 30, SE33, SE54, SE76 中也描述了硅橡胶纯胶料。

用于此的硅橡胶纯胶料包括任何适用于护肤组合物的硅橡胶纯胶料。用于此的适宜的硅橡胶纯胶料的分子量为约 200,000 至约 4,000,000，选自二甲聚硅氧烷醇、氟代聚硅氧烷和二甲聚硅氧烷及其混合物。

适宜于此的基于二甲聚硅氧烷醇的硅氧烷有如下化学结构 (II)：



式中，n 约为 2000 - 约 40,000，优选约 3000 - 约 30,000。

在此有用的举例性的氟代聚硅氧烷的分子量可以约为 200,000 至约 300,000，优选约 240,000 至约 260,000，最优选约 250,000。

具体的硅橡胶纯胶料的例子包括聚二甲基硅氧烷，(聚二甲基硅氧烷)(甲基乙烯基硅氧烷)共聚物，聚(二甲基硅氧烷)(二苯基)(甲基乙烯基硅氧烷)共聚物及其混合物。

用于此的硅橡胶纯胶料可以加入组合物中作为聚硅氧烷混合物的一部分，它优选占聚硅氧烷混合物重量重量的约 5% 至约 40%，尤其约 10% 至约 20%。聚硅氧烷或聚硅氧烷混合物优选占组合物重量的约 0.1% 至约 20%，更优选约 0.1% 至约 15%，尤其约 0.1% 至约 10%。

用于本发明组合物中含聚硅氧烷的第二相的适宜的基于硅橡胶纯胶

料的聚硅氧烷混合物包括基本上由以下组成的混合物:

(i)从二甲聚硅氧烷醇, 氟代聚硅氧烷和二甲聚硅氧烷及其混合物中选出的分子量约 200,000 - 约 4,000,000 的聚硅氧烷,

(ii)粘度约  $0.65 - 约 100 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  的基于聚硅氧烷的载体。

在此, (i), (ii)的比约为 10: 90 至约 20: 80, 其中所提到的基于硅橡胶纯胶料的硅氧烷组分的最终粘度约为 500 至约  $10,000 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

适宜于此的基于聚硅氧烷的载体包括某种聚硅氧烷流体。硅氧烷流体可能是聚烷基硅氧烷, 聚芳基硅氧烷, 聚烷基芳基硅氧烷或聚醚硅氧烷共聚物。在某些实施例中, 也使用和优选这些流体的混合物。

可被使用的聚烷基硅氧烷流体包括, 例如, 在  $25^\circ\text{C}$  下粘度约为  $0.65 - 600,000 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 优选约  $0.65$  至约  $10,000 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  的聚二甲基硅氧烷。这些聚硅氧烷例如可从通用电气公司的 the Viscasil (RTM) 系列和道康宁公司的 Dow Corning 200 系列中得到。可被使用的基本非挥发性的聚烷基芳基硅氧烷流体包括, 如在  $25^\circ\text{C}$  下, 粘度约为  $0.65 - 30,000 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  的聚甲基苯基硅氧烷。这些聚硅氧烷可从如通用电气公司的 SF1075 甲基苯基流体或道康宁公司的 556 化妆品级流体中得到。在此某些具有含约 3 至约 7 个  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  部分的环结构的挥发性环状聚二甲基硅氧烷也适用。

按照 1970 年 7 月 29 日道康宁公司试验方法 CTM004 的规定, 通过一种玻璃毛细管粘度计测量粘度。组成第二流体相的聚硅氧烷混合物的粘度优选约 500 至约  $100,000 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 更优选约 1000 至约  $10,000 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

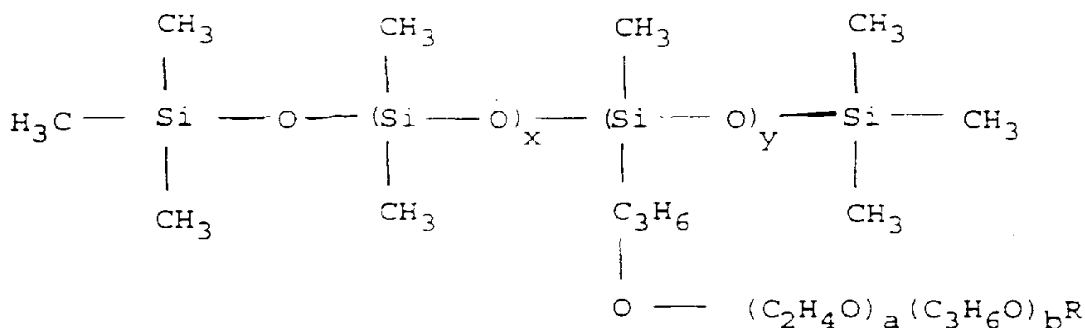
在此尤其优选的基于硅橡胶纯胶料的组分是一种分子量约为 200,000 - 约 4,000,000 的二甲聚硅氧烷醇纯胶料以及粘度约为  $0.65 - 100 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  的聚硅氧烷载体。这种聚硅氧烷组分的一个实例是道康宁公司的 Dow Corning Q2-1403 (85%  $5 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  二甲聚硅氧烷流体 / 15% 二甲聚硅氧烷醇) 和 Dow Corning Q2-1401。

在此适用于含聚硅氧烷的第二相的另一类聚硅氧烷组分包括含有至少一个聚二有机基硅氧烷链段和至少一个聚氧化烯链段的聚二有机基硅氧烷-聚氧化烯共聚物。所提到的聚二有机基硅氧烷链段基本上由  $\text{R}_b\text{SiO}_{(4-b)/2}$  硅氧烷单元组成, 其中 b 值为约 0 - 约 3 (包括), 对于共聚物中所有硅氧烷单元,



每个硅原子含有平均大约 2 个 R 基团，R 表示从甲基，乙基，乙烯基，苯基和一种结合所提到的聚氧化烯链段到聚二有机基硅氧烷链段的二价基中选出的基团，所有 R 基中至少约 95% 是甲基；所提到的聚氧化烯链段的平均分子量至少约为 1000，是由约 0- 约 50 mol% 的聚氧化丙烯单元和约 50- 约 100mol% 的聚氧化乙烯单元组成的，所提到的聚氧化烯链段至少有一末端结合所提到的聚二有机基硅氧烷链段，所提到的聚氧化烯链段的任何一个不结合到所提到的聚二有机基硅氧烷链段上的末端都被一端基饱和；在所提到的共聚物中，聚二有机基硅氧烷链段和聚氧化烯链段的重量比值约为 2 至约 8。这些聚合物可参见 US - A - 4, 268, 499。

在此优选使用的聚二有机基硅氧烷 - 聚氧化烯共聚物有通式：



式中 x, y 的选取使聚二有机基硅氧烷链段与聚氧化烯链段的重量比约为 2- 约 8，摩尔比 a: (a+b) 约 0.5 至约 1，R 为一链端基团，特别的从氢；羟基；烷基如甲基，乙基，丙基，丁基，苄基；芳基如苯基；烷氧基如甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基；苄氧基；芳氧基如苯氧基；烯氧基如乙烯氧基和烯丙氧基；酰氧基如乙酰氧基，丙烯酰氧基，丙酰氧基和氨基如二甲氨基中选取。

共聚物中链段数和链段平均分子量应使聚二有机基硅氧烷链段与聚氧化烯链段的重量比优选约 2.5 至约 4.0。

市售的适宜的共聚体为 Wacker-Chemie 有限公司，公司地址：Geschäftsbereich S, Postfach D-8000 慕尼黑 22 的商品名 Belsil (RTM) 和 Th. Goldschmidt 有限公司，公司地址：Tego House, Victoria Road,

Ruislip, Middlesex, HA40YL 的商品名 Abi(RTM) 的产品。在此特别优选 Belsil(RTM) 6031 和 Abil(RTM) B88183。这里尤其优选的共聚物包括具有 CTFA 命名为二甲聚硅氧烷/二甲聚硅氧烷共聚多元醇的 Dow Corning DC 3225C。

在优选实施方案中，第三油相占组合物重量的约 0.1% 至约 15%，更优选约 1% 至约 10%。第三油相可以是单独的相或与第一和第二相中一相或两相形成一相。优选第三油相为单独相。

第三油相优选包括非聚硅氧烷的有机油，如从矿物，植物，动物的油，脂肪和蜡，脂肪酸酯，脂肪醇，脂肪酸以及它们的混合物中选出的用于改进软化作用化妆品性质的天然或合成油。第一油相组分优选基本上无聚硅氧烷，即按重量计基于聚硅氧烷的材料含量不超过约 10%，优选不超过约 5%。可以理解油相可以含有例如，最多约 25%，优选最多仅 10% 的油相可溶性乳化剂成份。从决定油相量和所需的 HLB 角度考虑，这些组分不被认为是油相组分。在优选的实施方案中，油相所需的总 HLB 约为 8- 约 12，特别的约为 9- 约 11。所需的 HLB 取决于油相中各组分所需的单体 HLB 值与其在油相中重量百分比的乘积的加和(参见有关 HLB 体系的 ICI Literature, ICI 参考文件 ref 51/0010/303/15m., 于 1976 年首印，于 1984 和 1992 年 5 月修订)。

适用于此的第一油相组分包括例如，非必须地羟基取代的  $C_8 - C_{50}$  不饱和脂肪酸及其酯，蜂蜡，饱和和不饱和脂肪醇如二十二烷醇和鲸蜡醇，烃如矿物油，矿脂和角鲨烷，脂肪脱水山梨糖酯(参见 1976 年 10 月 26 日授权的 US - A - 3988255, Seiden,)，羊毛脂和羊毛脂衍生物，动物和蔬菜的甘油三酯如杏仁油，花生油，麦芽油，亚麻子油，西蒙得木属油，李仁油，胡桃油，棕榈果油，乳香黄连木油，芝麻油，菜籽油，杜松油，玉米油，桃仁油，罌粟子油，松油，蓖麻油，豆油，鳄梨油，红花油，椰子油，榛子油，橄榄油，葡萄籽油、牛油树脂、婆罗双树脂和葵花籽油以及二聚和三聚酸的  $C_1 - C_{24}$  酯，如二聚酸二异丙酯，苹果酸二异硬脂基酯，二聚酸二异硬脂酯，三聚酸三异硬脂酯。上述组分中，高度优选的是矿物油，矿脂，不饱和脂肪酸及其酯以及它们的混合物。

在此优选的多个实施方案包括按重量约 0.1% 至约 10% 的不饱和脂肪酸或酯。在此优选使用的饱和脂肪酸和酯是任选羟基取代的  $C_8 - C_{50}$  饱和脂肪酸和酯，特别是蓖麻油酸的酯。在此饱和脂肪酸或酯组分同成液晶乳化剂一起使用对改善组合物的皮肤感觉和揉擦渗入特性是重要的。这方面最优选的是蓖麻醇酸鲸蜡酯。

### 两亲表面活性剂

本发明组合物的另一优选组分为有机两亲表面活性剂，它在产品中或室温或更高温度下施用于皮肤上时能形成溶致近晶型晶体。优选两亲物质在约 20℃ 至约 40℃ 范围内能形成液晶。优选两亲表面活性剂能形成溶致近晶型液晶。一旦将产品施用在皮肤上后，在皮肤表面或角质层中可能鉴定不出液晶。两亲物质的含量为约 0.1% 至约 20%，优选约 0.1% 至约 10% 重。

适用于此的形成液晶的两亲物质含有亲水和亲油两种基团，并明显体现吸附于表面或界面上的趋势（即它们为表面活性的）。这里采用的两亲表面活性物质包括非离子型（不带电荷）、阴离子型（带负电）、阳离子型（带正电）和两性型（带正和负电荷），这基于它们在水介质中是否产生电离。

在文献中，液晶也称为各向异性流体、物质的第四态、表面活性剂缔合结构或介晶相。这些术语通常交替使用。这里术语“溶致”是指含有极性溶剂如水的液晶体系。这里所用的液晶优选为层状，六方型、棒状或囊状结构或其混合结构。

本发明组合物中采用的液晶相可用不同方式来鉴别。液晶相在剪切下流动并且特征在于它的粘度明显不同于其各向同性的溶液相的粘度。刚性凝胶不会象液晶一样在剪切下流动。同样，当用偏光显微镜观测时，液晶显示出可辨认的双折射，如平面层状双折射，但是当各向同性溶液和刚性凝胶在偏光下观察时，都显示黑色的视野。

鉴别液晶的其它适宜方法包括 X-射线衍射、NMR 光谱和透射电子显微镜。

通常，这里优选使用的有机两亲物质可以描述为液态、半固态或蜡状的水可分散的物质，它具有式  $X-Y$ ，其中  $X$  代表亲水的，尤其是非离



子的部分，Y代表亲油部分。

适用于此的有机两亲物质包括那些重均 HLB（亲水亲油平衡值）在约 2 至约 12，优选约 4 至约 8 的物质。

这里优选采用的有机两亲物质具有长的饱和或不饱和支化的或线型的亲油链，该链具有约 12 至约 30 个碳原子，如油基、羊毛脂基、十四基、十六基、异硬脂基、月桂基、椰油基、硬脂基或烷基苯基链。当形成液晶相的两亲物质的亲水基团为非离子基团时，可以采用聚氧乙烯、聚甘油、多元醇酯（可以或不烷氧基化）和例如聚烷氧基化山梨醇或糖酯。当形成液晶相的两亲物质的亲水基团为离子基团时，优选采用为亲水基团的有在卵磷脂中找到的磷脂酰胆碱残基。

这里优选采用的亲水部分选自：

(1) 具有以下通式的线型的或支化的聚甘油的醚：



其中 n 是 1 到 6 之间的整数，R 选自脂族、线型或支化的、饱和或不饱和的、具有 12 至 30 个碳原子的链、羊毛脂醇的烃基和长链  $\alpha$ -二醇的 2-羟基烷基残基，Gly 代表甘油残基；

(2) 聚乙氧基化脂肪醇，例如具有式  $R^1(C_2R_4O)_x\text{OH}$  的那些，其中  $R^1$  为 C12 - C30 线型或支化的烷基或烯基，X 平均约 0 至约 20，优选约 0.1 至约 6，更优选约 1 至约 4；

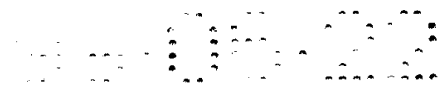
(3) 多元醇酯和聚烷氧基化的多元醇酯及其混合物，多元醇优选自糖、C2 - C6 亚烷基二醇、甘油、聚甘油、山梨醇、脱水山梨醇、聚乙二醇和聚丙二醇，其中聚烷氧基化的多元醇酯含每摩尔多元醇酯约 2 至约 20，优选约 2 至约 4 摩尔的烯化氧（尤其是环氧乙烷）。

(4) 天然或合成的磷酸甘油酯、糖脂和鞘脂类，如脑苷脂类、神经酰胺和卵磷脂。

适用于此的两亲表面活性剂的实例包括如下列出的含有 C8 - C30 烷基和酰基的两性的、阴离子的、阳离子的和非离子的表面活性剂。

两性的：

N-烷基氨基酸（如 N-烷基氨基乙酸钠）；



N-月桂酰基谷氨酸胆甾醇酯 (例如 Eldew CL-301 Ajinomoto)

阴离子的:

酰基谷氨酸盐 (如: N-月桂酰基谷氨酸二钠);

肌氨酸盐 (如: 月桂基肌氨酸钠, Grace, Seppic);

牛磺酸盐 (taurates) (如: 月桂基牛磺酸钠、甲基椰子 (酰) 基牛磺酸钠);

羧酸及盐 (如: 油酸钾、月桂酸钾、10-十一碳烯酸钾、11-(对苯乙烯基)-十一烷酸钾);

乙氧基化的羧酸盐 (如甲基烷基乙氧基化羧酸钠)

醚羧酸;

磷酸酯及盐 (如: 卵磷脂、DEA-oleth-10 phosphate);

酰基羟乙磺酸盐 (如: 2-月桂酰基氧乙磺酸钠);

烷基磺酸盐 (如: 支化的 X-烷基磺酸钠 (x/1);

磺基琥珀酸酯盐, 如

磺基琥珀酸二丁酯钠,

磺基琥珀酸二-2-戊酯钠,

磺基琥珀酸二-2-乙基丁酯钠,

磺基琥珀酸二己酯钠,

磺基琥珀酸二-2-乙基己酯钠 (AOT),

磺基琥珀酸二-2-乙基十二烷基酯钠,

磺基琥珀酸二-2-乙基十八烷基酯钠,

磺基琥珀酸二辛酯钠,

磺基琥珀酸月桂基醚酯二钠 (Mackanate EI, McIntyre Group Ltd.)

硫酸酯 (如: 硫酸 (2-乙基庚-6-烯) 酯钠、硫酸 (11-二十一烷) 酯钠、硫酸 (9-十七烷) 酯钠),

烷基硫酸盐 (如: MEA 烷基硫酸盐, 例如 MEA-月桂基硫酸盐)。

阳离子的:

烷基咪唑啉 (例如: 烷基羟乙基咪唑啉、十八烷基羟乙基咪唑啉 (供货商有 Akzo, Finetex 和 Hoechst));



乙氧基化胺 (如: PEG-n 烷基胺、PEG-n 烷基氨基丙胺、Poloxamine、PEG-椰油多胺、PEG-15 牛脂胺);

烷基胺 (如: 二甲基烷基胺、二羟乙基烷基胺二油酸酯)。

季化合物:

烷基苄基二甲基铵盐 (如: 硬脂基二甲基苄基氯化铵);

烷基甜菜碱 (如: 十二烷基二甲基氨合 (ammonio) 乙酸盐、油基甜菜碱);

杂环铵盐 (如: 烷基乙基吗啉 硫酸乙酯);

四烷基铵盐 (如: 二甲基二 (十八烷基) 氯化铵 (Witco));

双-〔异十八烷酰氨基丙基羟丙基〕二铵的氯化物 (Scher Chemicals 公司的 Schercoquat 21AP)

1,8-双 (癸基二甲基氨合) - 3,6-二氧代辛烷二甲苯磺酸盐。

非离子表面活性剂:

乙氧基化甘油酯;

单甘油酯 (如: 甘油单油酸酯、甘油单亚油酸酯、甘油单月桂酸酯、1-十二烷酰-甘油单月桂酸酯、1,13-二十二烯酰-甘油单芥酸酯;

双甘油酯脂肪酸 (如: 双甘油单异十八烷酸酯 Cosmol 41, 分馏的, Nisshin Oil Mills Ltd.);

多甘油酯 (如: 三甘油单油酸酯 (Grindsted TS-T122)、二甘油单油酸酯 (Grindsted TST-T101));

多羟基醇酯和醚 (如: 蔗糖椰油酸酯, 鲸蜡基硬脂基葡萄糖苷 (Montanol, Seppic)、 $\beta$ -辛基-咪喃型葡萄糖苷酯、烷基葡萄糖苷, 如 C10-C16 (Henkel));

磷酸二酯 (如: 磷酸二油基酯钠);

烷基酰氨基丙基甜菜碱 (如: 椰油酰氨基丙基甜菜碱);

酰胺 (如: N-(十二烷酰氨基乙基)-2-吡咯烷酮);

酰胺氧化物 (如: 1,1-二氢全氟辛基二甲基胺氧化物、十二烷基二甲基胺氧化物、2-羟基-十二烷基二甲基胺氧化物、2-羟基-十二烷基-双(2-羟乙基)胺氧化物、2-羟基-4-氧杂-十六烷基二甲基



胺氧化物);

乙氧基化酰胺 (如: PEG-n 酰胺);

氨合磷酸酯 (如: 二癸酰卵磷脂);

胺 (如: 辛胺);

氨合酰胺, 如:

N-三甲基氨合癸酰胺化物,

N-三甲基氨合十二碳酰胺化物,

氨合羧酸酯, 如

十二烷基二甲基氨合乙酸酯,

6-双十二烷基甲基氨合己酸酯,

膦酸酯和磷酸酯和酰胺, 如:

甲基-N-甲基-十二烷基-膦酸酰胺化物、

十二烷基膦酸二甲基酯、

甲基膦酸十二烷基·甲基酯、

N, N-二甲基十二烷基膦酸二酰胺

乙氧基化醇,

聚氧化乙烯 (C<sub>8</sub>), 如:

五聚乙二醇 P-n-辛基苯基醚、

六聚乙二醇 P-n-辛基苯基醚、

九聚乙二醇 P-n-辛基苯基醚

聚氧化乙烯 (C<sub>10</sub>), 如

五聚乙二醇 P-n-癸基苯基醚、癸基甘油醚、4-氧杂-十四烷-1,

2-二醇、九聚乙二醇 P-n-癸基苯基醚。

聚氧化乙烯 (C<sub>11</sub>), 如:

四聚乙二醇十一烷基醚

聚氧化乙烯 (C<sub>12</sub>), 如:

3, 6, 9, 13-四氧杂二十五烷-1, 11-二醇、

3, 6, 9-三氧杂二十二烷-1, 8-二醇、

3, 6, 9, 12, 16-五氧杂二十八烷-1, 14-二醇、



3, 6, 9, 12, 15-五氧杂二十九烷-1, 17-二醇、  
3, 7-二氧杂十九烷-1, 5-二醇、  
3, 6, 12, 15, 19-六氧杂三十一烷-1, 16-二醇、  
五聚乙二醇十二烷基醚、  
九聚乙二醇十二烷基苯基醚。

聚氧化乙烯 (C14), 如:

3, 6, 9, 12, 16-五氧杂二十八烷-1, 14-二醇、  
3, 6, 9, 12, 15, 19-六氧杂三十烷-1, 17-二醇。

砒二亚胺, 如:

癸基甲基砒二亚胺。

亚砒; 如:

3-癸氧基-2-羟基-丙基甲基亚砒、  
4-癸氧基-3-羟基-丁基甲基亚砒。

sulfoximines, 如:

N-甲基十二烷基甲基 sulfoximine。

这里优选的有机两亲表面活性剂为离子型两亲表面活性剂, 它具有选自多元醇酯、聚烷氧基化多元醇酯及其混合物的亲水部分, 多元醇优选选自糖、C2-C6 亚烷基二醇、甘油、聚甘油、山梨醇、脱水山梨醇、聚乙二醇和聚丙二醇, 并且其中聚烷氧基化多元醇酯中每摩尔多元醇酯含约 2 至约 20, 优选约 2 至约 4 摩尔的烯化氧 (尤其是氧化乙烯), 该表面活性剂还具有亲油部分, 它选自饱和或未饱和的长支化链或线性亲油链, 它具有约 12 至约 30 个碳原子, 如油基、羊毛脂基、十四烷基、十六烷基、异硬脂基、月桂基、椰油基、硬脂基或烷基苯基链。

高度优选的在本发明中所使用的有机两亲表面活性剂选自多元醇酯和醚。尤其优选的两亲表面活性剂为糖酯、聚烷氧基化糖酯。

本发明中所使用的糖酯可分类为环状多羟基糖类的烃基和烷基聚氧亚烷基酯, 其中糖部分的一个或多个羟基被酰基或聚氧亚烷基取代。烃基糖酯可以按熟知的方式制备, 即加热酸或酰卤与糖通过简单的酯化反应而制备。



制备糖酯所用的糖包括本领域内熟知的单糖、二糖和低聚糖，例如右旋和左旋形式的葡萄糖、果糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖和木糖。典型的二糖包括麦芽糖、纤维素二糖、乳糖和海藻糖。典型的三糖包括棉子糖和龙胆三糖。这里优选使用的二糖为蔗糖。

蔗糖的八个羟基中的一个或多个可以被酯化以产生这里所使用的蔗糖酯。当蔗糖与酯化剂以 1:1 摩尔比结合时，形成蔗糖单酯；当酯化剂与蔗糖的比为 2:1 或更大时，形成二酯、三酯等，直至最高的八酯。

这里优选的糖酯是那些通过酯化剂：糖摩尔比为 1:1 和 3:1 时的糖酯化反应制备的，即单酰基和二或三酰基糖酯。尤其优选的是单、二和三酰基糖酯及其混合物，其中酰基取代基含约 8 至约 24 个碳原子，优选约 8 至约 20 个碳原子和 0、1 或 2 个不饱和部分。在单酰基和二酰基糖酯中，尤其优选二糖糖、尤其蔗糖各自的酯，其中酰基含约 8 至约 20 个碳原子。这里优选的糖酯为蔗糖椰油酸酯、蔗糖单辛酸酯、蔗糖单癸酸酯、蔗糖单月桂酸酯、蔗糖单十四烷酸酯、蔗糖单棕榈酸酯、蔗糖单硬脂酸酯、蔗糖单油酸酯、蔗糖单亚油酸酯、蔗糖二油酸酯、蔗糖二棕榈酸酯、蔗糖二硬脂酸酯、蔗糖二月桂酸酯和蔗糖二亚油酸酯，及其混合物。已发现蔗糖的椰油酸酯在本发明组合物中特别有效。在单酰基糖酯与二、三和更多酰基的糖酯的混合物中，单和二酰基酯优选占糖酯混合物总重量的至少约 40%，更优选从约 50% 至约 95%。

适用于本发明组合物的其它糖酯为烷基聚氧亚烷基糖酯，其中一个羟基被  $C_8 - C_{18}$  烷基取代，并且糖分子上的一个或多个羟基被含  $[(CH_2)_x - O]_y$  聚氧亚烷基取代基部分的酯或醚取代基所代替，其中 X 为 2 至约 4，优选为 2 的整数，Y 为约 1 至约 50，优选 8 至 30 的整数。这里尤其优选的糖酯中的聚氧亚烷基取代基是含约 8 至约 30 个聚氧亚乙基基团的聚氧亚乙基取代基。脱水山梨醇为糖部分的这类物质可在商品“Tweens”下商购。这类混合酯的制备是：首先以 1:1 的摩尔比用烷基酰卤来酰基化糖，随后与相应的聚氧亚烷基酰卤或氧化烯反应以制得所需的物质。二糖，尤其是蔗糖的简单的聚氧亚烷基酯（其中聚氧亚烷基基团含不超过约 20 个氧化烯部分）是这里另一类有用的糖酯。这类中优选的糖酯是用 20 摩

尔环氧乙烷乙氧基化的山梨醇三油酸酯。糖酯与其它多醇酯如甘油酯的混合物也可以用于此，例如 Plam Oil Sucroglyceride (罗纳-普朗克公司)。

这里所用的术语“卵磷脂”是指为磷脂的物质。可以使用天然的或合成的磷脂。磷脂酰胆碱或卵磷脂是用磷酸和两种脂肪酸的胆碱酯酯化的甘油，其中的脂肪酸通常是具有 16 - 20 个碳原子和不超过 4 个双键长链的饱和或不饱和脂肪酸。能形成层状或六方形液晶的其它磷脂能代替卵磷脂使用或与它混合使用。这些磷脂与卵磷脂一样是与两种脂肪酸形成的甘油酯，但胆碱被乙醇胺(脑磷脂)、或丝氨酸(氨基丙酸; 磷脂酰丝氨酸)或肌醇(磷脂酰肌醇)。尽管本发明用卵磷脂来说明，但认为这类其它的磷脂也可以使用。

可以使用许多种卵磷脂。American Lecithin Company 供应 Nattermann Phospholipid、Phospholipan 80 和 Phosal 75。其它的可以单独使用或与这些结合使用的卵磷脂为：来自 Central Soya 公司的 Actifla Series、Centrocip Series、Central Ca、Centrol Series、Centrolene、Centrox、Centromix、Centrophase 和 Centrolphil Series; 来自 American Lecithin 公司的 Alcolec 和 Alcolec 439-C; 来自 Canada Packers 公司的 Canaspersa, 来自 American Lecithin 公司的 Lexin K 和 Natipide; 和来自 W. A. Cleary Co. 公司的 L-Clearate、Clearate LV 和 Clearate WD。供应的卵磷脂溶解在乙醇、脂肪酸、三甘油酯和其它溶剂中。供应时它们通常是卵磷脂的混合物，并且是 15% 至 50% 的溶液。

天然的和合成的卵磷脂都可以使用。天然的卵磷脂来自于含油种子，如向日葵籽、大豆、红花籽和棉籽。在精制过程中卵磷脂从油中分解出来。

已发现有机两亲表面活性剂对改进本发明组合物的稳定性和皮肤感受尤其有价值。

组合物中两亲表面活性剂的加入量优选为组合物重量的约 0.1% 至约 20%，优选约 0.1% 至约 10%，更优选约 0.1% 至约 8%。

这里高度优选一种脂肪酸酯共混物，它基于脱水山梨醇或山梨醇脂肪酸酯和蔗糖脂肪酸酯的混合物，每种情况中的脂肪酸优选 C8-C24，更优选 C10-C20。从增湿的角度看，优选的脂肪酸酯乳化剂为脱水山梨醇或

山梨醇 C16-C20 脂肪酸酯与蔗糖 C10-C16 脂肪酸酯的共混物，尤其是脱水山梨醇硬脂酸酯和蔗糖椰油酸酯的共混物。这可以是商购自 ICI 的商品为 Arlatone 2121 的产品。

该组合物高度优选的成分是脲，其含量按组合物的重量优选为约 0.1% 至约 20%，更优选约 0.5% 至约 10%，尤其是约 1% - 约 5%。

在优选的实施方案中，在加脲前油相和有机两亲物质（如果存在有）在有机两亲物质的 Kraft 点 以上（但优选低于约 60℃）的温度下预先混于水中形成液晶/水包油分散系。在此发现在水包油护肤乳化剂组合物中脲连同两亲乳化剂表面活性剂和多元醇脂肪酸多酯一起使用对提供优异的皮肤增湿和软化特别有效。而且，惊人地发现脲变得对于水解降解更稳定。因此可增加组合物的 PH 值。

此护肤组合物中可以添加多种非必须组分如非闭塞性增湿剂，润湿剂，胶凝剂，中和剂，香料，颜料和表面活性剂。

此组合物含有润湿剂。合适的润湿剂包括山梨醇，丙二醇，丁二醇，己二醇，乙氧基葡萄糖衍生物，己三醇，甘油，甘氨酸，透明质酸，精氨酸，Ajidew (NaPCA)，水溶性聚异丁烯酸甘油酯润滑剂和泛醇。优选的湿润剂是甘油。从化学上分析，甘油是 1,2,3-丙三醇，是一种商品。原料的主要来源在肥皂生产中。从辅助增湿的角度在本发明组合物中甘油是特别优选的。在此优选使用的还有丁二醇。从促进增湿的角度，尤其优选甘油与脲的组合。

本发明组合物中，湿润剂含量按组合物重量计优选约 0.1% 至约 20%，更优选约 1% - 约 15%，特别优选约 5% - 约 15%。

本发明的组合物中适用的聚异丁烯酸甘油酯润滑剂可由 Guardian 化学公司，公司地址：230 Marcus Blvd., Hauppauge, N. Y. 11787. 的商品名为 Lubrajel (RTM) 的产品中获取。通常，Lubrajels 可能被描述为水合物或笼形物，它是由甘油酸钠和异丁烯酸聚合物反应生成的。此后水合物或笼形物用少量的丁二醇稳定，接着控制产物水合作用。Lubrajels 按不同的（甘油酸酯：聚合物）比和粘度以多种级别出售。适用的 Lubrajel 包括 Lubrajel TW, Lubrajel CG, Lubrajel MS, Lubrajel WA, Lubrajel

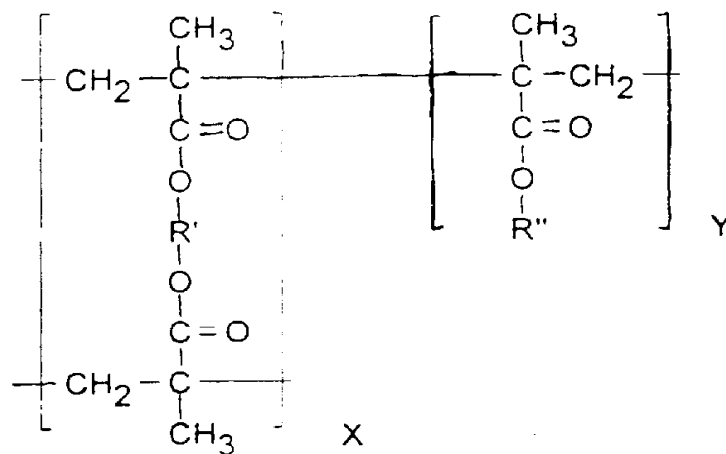
DV 和所谓的 Lubrajel Oil.

至少湿润剂的一部分(最多可达约组合物重量的 5%)可以与颗粒的亲油的或憎水的载体材料形成混合物的形式加入。载体材料和湿润剂既可加到水相中,也可加到分散相中。

共聚物对降低光泽和控制油性以及有助于提供有效的增湿益处特别重要。交联憎水聚合物优选共聚物晶格形式,其至少有一种活性成份均匀地分散和包在共聚物晶格中。另外,憎水聚合物可采用表面积( $N_2$ , BET)约 50 - 500, 优选  $100 - 300m^2 \cdot g^{-1}$  的多孔颗粒形式并在其中吸收了活性组分。

交联憎水聚合物的量按重量优选约 0.1%至约 10%,并优选加入到外部水相中。活性成份可能是皮肤相容性油,皮肤相容性湿润剂,软化剂,增湿剂和防晒剂中的一种或多种或混合物。在一实施方案中,聚合物材料采用粉末形式,该粉末为一颗粒组合系,粉末颗粒系形成一种晶格,该晶格包括平均直径不到 1 微米的单元颗粒,平均直径约 20 - 100 微米的熔融的单元颗粒团块以及平均直径约 200 - 1200 微米的熔融颗粒团聚成的凝块。

此实施例的粉末材料多被描述为交联的“吸收后”憎水聚合物晶格。粉末优选其中包有和分散有以固,液或气形式存在的活性成份。晶格为粒子形式,当加入活性材料后组成自由流动的不连续的固体颗粒。晶格可能含有预定量的活性材料。适用的聚合物有结构式:



式中 x 与 y 的比例是 80: 20, R' 是  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , R'' 是  $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 。

憎水聚合物是高度交联的聚合物，特别是高度交联的聚异丁烯酸酯的共聚物。该材料是美国密支根州米德兰的道康宁公司生产，以商标 POLYTRAP (RTM) 出售。它是一种超轻自由流动的白色粉末，此颗粒能吸收大量的亲油液体和一些亲水液体同时保持自由流动粉末的性质。粉末结构是由不到 1 微米的单元颗粒的晶格组成，颗粒熔成 20 - 100 微米的团块，该团块松散地聚结成直径约 200 至约 1200 微米的大颗粒或凝块。聚合物粉末能容纳四倍其重量的流体，乳液，分散液或熔融固体。

活性材料吸收到聚合物粉末上的作用可用一不锈钢混合槽和小匙完成，在此，将活性组分加入粉末中，用小匙缓慢地将活性材料拌进聚合物粉末中。低粘性流体可通过将流体加到一含有聚合物的密封容器中，然后搅拌直到达一定稠度而被吸收。也可使用更复杂的混合设备如条带式或双圆锥混合器。在此，优选使用的活性成份是甘油。优选的湿润剂与载体的重量比约 1: 4 至约 3: 1。

Microsponges 5647 也适于作为高度交联的聚异丁烯酸共聚物。其通常为交联憎水聚合物的圆形颗粒，该颗粒有约 0.01 - 约 0.05  $\mu\text{m}$  的孔径，表面积为 200 - 300  $\text{m}^2/\text{g}$ 。优选按上述量加入湿润剂。

本发明的组合物也含有一种亲水的胶凝剂，含量优选约 0.01% 至约 10%，更优选约 0.02% 至约 2%，特别优选约 0.02% 至约 0.5%。其粘度 (1% 水溶液，20 $^{\circ}\text{C}$ ，Brookfield RVT) 优选至少约 4000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，更优选至少约 10,000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，特别优选至少约 50,000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

适宜的亲水性胶凝剂通常描述为水溶性或胶态水溶性的聚合物，包括纤维素醚 (例如羟乙基纤维素，甲基纤维素，羟丙基甲基纤维素)，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯醇，瓜耳胶，羟丙基瓜耳胶和黄原胶。

然而，在此优选的亲水性胶凝剂是由古德里奇公司出售的商标为 Carbopol resins 的丙烯酸/丙烯酸乙酯共聚物和羧乙烯基聚合物。这些树脂基本上由与 0.75% - 2.00% 交联剂 (如聚烯丙基蔗糖或聚烯丙基季戊四醇) 交联的胶态水溶性聚烯烷基聚醚交联的丙烯酸聚合物组成。实例包括 Carbopol 934, Carbopol 940, Carbopol 950, Carbopol 954, Carbopol 980, Carbopol 951, Carbopol 981。Carbopol 934 是与约

1%的平均每个蔗糖分子约有 5.8 个烯丙基基团的蔗糖聚烯丙基醚交联的丙烯酸水溶性聚合物。最优选的聚合物是 Carbopol 951。具有两亲性质的憎水改性的丙烯酸交联聚合物在此也适用，其商品号为 Carbopol 1382, Carbopol 1342 和 Pemulen TR-1 (CTFA 命名: 丙烯酸酯/丙烯酸 10 - 30 烷基酯交联聚合物)。聚烯烷基聚醚交联丙烯酸聚合物和憎水改性的交联丙烯酸聚合物的组合物在此也适用并优选使用。胶凝剂在常温和升高温度下对提供优异的稳定性特别重要。

适用于此的中和含有亲水性胶凝剂的酸性基团的中和剂包括氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化氨，单乙醇胺，二乙醇胺和三乙醇胺。

本发明的组合物是乳液形式，优选的产品粘度至少约 4000mPa. s, 优选约 4,000 - 300,000 mPa. s, 更优选约 8,000 - 约 200,000mPa. s, 特别优选约 10,000 - 约 100,000 mPa. s 更特别优选约 10,000 至约 50,000mPa · S (25℃, 纯净, Brookfield RVT Spindle No. 5)。

本发明组合物也含有约 0.1%至约 10%, 优选约 1%至约 5%的泛醇增湿剂。泛醇增湿剂可从 D-泛醇 ([R]-2,4-二羟基-N-(3-羟丙基)]-3,3-二甲基丁酰胺), DL-泛醇, 泛酸钙, 蜂王浆, 泛硫乙胺 (panthetine), 泛酰巯基乙胺 (pantotheine), 泛基乙基醚 (panthenyl ethyl ether), 维生素 B<sub>15</sub>, 吡哆素, 泛酰乳糖和维生素 B 复合物中选出。从护肤和减少粘度角度考虑, 最优选 D-泛醇。

本发明组合物一般含按重量约 0.001%至约 0.5%, 优选约 0.002%至约 0.05%, 更优选约 0.005%至约 0.02%的羧甲基壳多糖。壳多糖是一种存在于虾和蟹的外壳的聚糖和一种含有  $\beta$ -(1,4) 联接的 N-乙酰基-D-葡萄糖胺的粘多糖。羧甲基壳多糖通过用碱然后用氯代乙酸处理纯化的壳多糖原料而制备的。其商业上以稀释(按重量约 0.1%-0.5%)水溶液的形式出售, 由英国汉普郡的 Fordingbridge 的 A&E Connock 有限公司提供, 商品名为 Chitin Liquid。

其他非必须的原料包括溶角蛋白剂/脱屑剂如水杨酸; 蛋白质和多肽及其衍生物; 水溶性或可增溶保存剂, 含量优选为约 0.1%至约 5%, 如 Germall 115, 羟基苯甲酸的甲基, 乙基, 丙基和丁基酯, 苜醇, EDTA,

Euxyl (RTM) K400, Bromopol (2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇)和苯氧丙醇; 抗菌剂如 Irgasan (RTM)和苯氧乙醇(优选含量 0.1%至约 5%); 可溶和胶态可溶性增湿剂如 hyalronic acid 和淀粉接枝聚丙烯酸钠如 USA-A-4,076,663 中描述的由美国弗吉尼亚州的 Portsmouth 的 Celanese Superabsorbent Materials 公司提供的 Sanwet (RTM) IM-1000, IM-1500 和 IM-2500; 维生素, 如维生素 A、C、E 和 K;  $\alpha$ -和  $\beta$ -羟基酸; 芦荟; 神经鞘氨醇, 植物鞘氨醇, 胆固醇; 皮肤增白剂; N-乙酰基半胱氨酸; 色剂; 香料和香料增溶剂和附加的表面活性剂/乳化剂如脂肪醇乙氧基化物, 乙氧基多羟基脂肪酸酯, 其中多羟基化合物可从甘油, 丙二醇, 乙二醇, 山梨醇, 脱水山梨醇, 聚丙二醇, 葡萄糖和蔗糖中选取。实例包括单羟基硬脂酸甘油酯和十八烷醇, 其中每摩尔醇平均用 10-200 摩尔的环氧乙烷的乙氧基化十八烷醇以及 PEG-6 辛酸/癸酸甘油酯。

这里可用的还有防晒试剂。在以下文章中描述了很多种防晒试剂: 1992 年 2 月 11 日授权 Haffey 等人的 U. S. P. No. 5,087,445; 1991 年 12 月 17 日授权 Turner 等人的 U. S. P. No. 5,073,372; 1991 年 12 月 17 日授权 Turner 等人的 U. S. P. No. 5,073,371; Segarin 等人, 第八章, 189 页以后, “化妆品科学与技术”。在本发明的组合物中可用的防晒试剂中, 优选的选自对甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯、N,N-二甲基对氨基苯甲酸 2-乙基己酯、对氨基苯甲酸、2-苯基苯并咪唑-5-硫酸、奥克立林、羟苯甲酮、水杨酸高盖酯、水杨酸辛酯、4,4'-甲氧基-t-丁基二苯甲酰甲烷、4-异丙基二苯甲酰甲烷、3-苯亚甲基樟脑、3-(4-甲基苯亚甲基)樟脑、二氧化钛、氧化锌、硅石、氧化铁, Parsol MCX, Eusolex 6300、奥克立林、Parsol 1789 以及它们的混和物。

还有一些其它可用的防晒剂在以下专利中公开: 1990 年 6 月 26 日授权 Sabatelli 的 U. S. P. No. 4,937,370; 1991 年 3 月 12 日授权 Sabatelli 等人的 U. S. P. No. 4,999,186。其中公开的防晒试剂的一个单个分子中有 2 个具有不同紫外辐射吸收光谱的不同生色团。其中一个生色团主要在 UVB 辐射范围内吸收, 另一个在 UVA 辐射范围内吸收强。与普通防晒试剂相比, 这些防晒试剂更为有效, 紫外吸收范围更宽, 不易渗透进皮

肤以及效用持续时间长。特别优选的防晒试剂选自 2, 4-二羟基二苯甲酮的 4-N, N-(2-乙基己基)甲基氨基苯甲酸酯、与 4-羟基二苯甲酰甲烷形成的 4-N, N-(2-乙基己基)甲基氨基苯甲酸酯、2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)二苯甲酮的 4-N, N-(2-乙基己基)甲基氨基苯甲酸酯、4-(2-羟基乙氧基)二苯甲酰甲烷的 4-N, N-(2-乙基己基)甲基氨基苯甲酸酯, 以及它们的混和物。

通常, 防晒剂可占这里使用的组合物的约 0.5%到约 20%。其精确的用量随被选择的防晒剂和所要求的防晒因子 (SPF) 变化。SPF 通常用于衡量防晒剂防止光照起红斑的作用。见 Federal Register, 第 43 卷, No. 166, pp. 38206-38269, 1978 年 8 月 25 日。

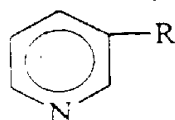
本发明的组合物实例还包括按重量约 0.1%至约 5%的淀粉辛烯基琥珀酸铝。淀粉辛烯基琥珀酸铝是辛烯基琥珀酸酐和淀粉的反应产物的铝盐, 商业上商品名来自 Dry Flo National Starch & Chemical Ltd.。在此从皮肤感觉和应用特性的角度, Dry Flo 是有用的。

在此其他非必须的原料包括颜料, 如果它非溶性则被包括在油相成份的总量中。适于本发明组合物使用的颜料可以是有机物和/或无机物。具有低色或低光泽的材料如无光光洁剂和光散射剂也包括在颜料项中。适宜颜料的实例有氧化铁, 酰基谷氨酸铁氧化物, 群青青, D&C 染料, 胭脂红及其混合物。取决于组合物类型, 通常使用颜料的混合物。从增湿, 皮肤感觉, 此外从皮肤外观和乳液相容性的角度考虑优选使用的颜料是经过处理的颜料。颜料可能用化合物如氨基酸, 硅氧烷, 卵磷脂和酯油处理。

### 维生素B<sub>3</sub>化合物

本发明组合物包含安全和有效量的维生素B<sub>3</sub>化合物。本发明组合物优选包含约0.01%至约50%, 更优选约0.1%至约10%, 更优选约0.5%至约10%, 和更优选约1%至约5%, 最优选约2%至约5%的维生素B<sub>3</sub>化合物。

这里的“维生素B<sub>3</sub>化合物”是指具有下式的化合物:





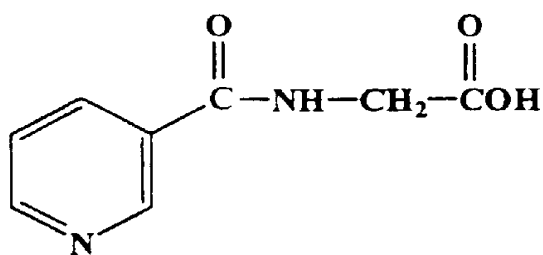
其中R为 $-\text{CONH}_2$  (即烟酰胺)、 $-\text{COOH}$  (即烟酸)或 $-\text{CH}_2\text{OH}$  (即烟醇); 其衍生物; 和任何上述物质的盐。

上述维生素B<sub>3</sub>化合物的举例性衍生物包括烟酸酯, 包括烟酸、烟基氨基酸的非血管扩张性酯、羧酸的烟醇酯、烟酸N-氧化物和烟酰胺N-氧化物。

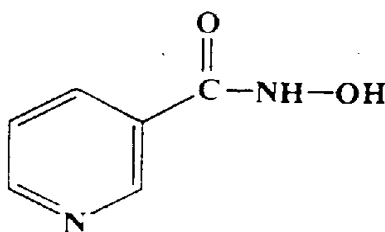
烟酸的合适酯包括C1-C22, 优选C1-C16, 更优选C1-C6醇的烟酸酯。醇可以是直链或支链的、环状或无环的、饱和的或未饱和的 (包括芳族), 以及取代和未取代的。该酯优选是非血管扩张性的。这里的“非血管扩张性的”是指在本发明组合物施加到皮肤上后, 该酯通常不会产生可见的发红反应 (绝大多数普通人不会经受可见的泛红反应, 尽管该化合物可能引起了非肉眼可见的血管扩张)。烟酸的非血管扩张性酯包括烟酸生育酚酯和六烟酸肌醇酯; 烟酸生育酚酯是优选的。

维生素B<sub>3</sub>化合物的其它衍生物是烟酰胺的衍生物, 它来自于一个或多个烟酰胺基团氢的取代。这里使用的烟酰胺衍生物的非限制性实例包括烟基氨基酸, 例如衍生自活化烟酸 (如烟酸叠氮化物或烟基氯) 与氨基酸的反应, 以及有机羧酸 (如C1-C18) 的烟基醇酯。这类衍生物的具体实例包括烟尿酸 ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ ) 和烟基异羟肟酸 ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ ), 它具有以下化学结构:

烟尿酸:



烟基异羟肟酸:



举例性的烟基醇酯包括羧酸水杨酸、乙酸、乙醇酸、棕榈酸等的烟醇酯。其它这里的维生素B<sub>3</sub>化合物的非限制性实例是2-氯-烟酰胺、6-氨基-烟酰胺、6-甲基烟酰胺、N-甲基烟酰胺、N, N-二乙基烟酰胺、N-(羟甲基)-烟酰胺、喹啉酸酰亚胺、N-烟酰苯胺、N-苄基烟酰胺、N-乙基烟酰胺、烟胺比林、烟碱醛、异烟酸、甲基异烟酸、硫代烟酰胺、丙酰苄胺异烟肼、1-(3-吡啶基甲基)脲、2-巯基烟酸、烟酸环己醇酯和烟胺喉嗪。

上述维生素B<sub>3</sub>化合物的实例是本领域中熟知的，并可购自多种商源，如西格玛化学公司(圣路易斯市, MO), ICN Biomedicals Inc. (Irvin, CA) 和Aldrich化学公司(Milwaukee, WI)。

这里可以使用一种或多种维生素B<sub>3</sub>化合物。优选的维生素B<sub>3</sub>化合物是烟酰胺和烟酸生育酚酯。更优选烟酰胺。

在这里所说的调节的皮肤状况的方法中，使用时，优选的烟酰胺的盐、衍生物和盐衍生物是那些具有基本上与烟酰胺相同效力的物质。

也可以使用维生素B<sub>3</sub>化合物的盐。这里的维生素B<sub>3</sub>化合物的盐的非限制性实例包括有机或无机盐，如具有阴离子无机类(如氯离子、溴离子、碘离子、碳酸根，优选氯离子)的无机盐，和有机羧酸盐(包括单、二和三C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>羧酸盐，如乙酸盐、水杨酸盐、乙醇酸盐、乳酸盐、苹果酸盐、柠檬酸盐，优选单羧酸盐，如乙酸盐)。维生素B<sub>3</sub>化合物的这些和其它盐可以很容易的由本领域人员制得，例如参见W. Wenner的“L-抗坏血酸和D-异抗坏血酸与烟酸和其酰胺的反应”，有机化学杂志，第14卷，22-26(1949)，该文献引入供参考。Wenner描述了烟酰胺的抗坏血酸盐的合成。

在优选的实施方案中，维生素B<sub>3</sub>化合物上的环氮基本上是化学自由的(即未键合和/或未封闭的)，或在输送至皮肤后变为基本上是化学自由的(以下“化学自由”也指未复合的)。更优选的，维生素B<sub>3</sub>化合物是基本上未复合的。因此，如果组合物含有以盐和其它复合形成的维生素B<sub>3</sub>

化合物，则当组合物输送至皮肤上后，该复合物优选的是基本上可逆的，更优越是本质上可逆的。例如，该复合物在pH为约5.0至约6.0时基本上是可逆的。这种可逆性可以容易的由本领域普通技术人员测得。

更优选，维生素B<sub>3</sub>化合物在输送至皮肤之前在组合物中基本上是未复合的。最小化或阻止不希望的复合物的形成的举例性方法包括省去与维生素B<sub>3</sub>化合物形成基本上不可逆的或其它的复合物的物质、pH调节、离子强度调节、采用表面活性剂和进行调配，使维生素B<sub>3</sub>化合物与和其形成复合物的物质在不同的相内。这些方法是本领域普通人员熟知的。

因此，在优选的实施方案中，维生素B<sub>3</sub>化合物含有限量的盐，更优选基本上无维生素B<sub>3</sub>化合物的盐。优选的维生素B<sub>3</sub>化合物含少于约50%的这类盐，或更优选基本上无盐。在pH为约4至约7的组合物中的维生素B<sub>3</sub>化合物一般含低于约50%的盐。

包括的维生素B<sub>3</sub>化合物可以是基本上纯物质，或是从天然源（如植物）的适当物理和化学分离获得的提取物。维生素B<sub>3</sub>化合物优选基本上纯净，更优选的本质上纯净。

### 类视色素

在优选的实施方案中，本发明组合物还含类视色素。维生素 B<sub>3</sub> 化合物和类视色素在调节皮肤状况上提供意想不到的益处，尤其是在治疗性调节皮肤老化信号上，更尤其是对于皱纹、线纹和毛孔。不受理论束缚，认为维生素 B<sub>3</sub> 化合物增强了某些类视色素向反视黄酸的转化，后者被认为是类视色素的生物活性形式，以产生调节皮肤的协同效应（即，增加了视黄醇、视黄醇酯和视黄醛的转化）。另外，维生素 B<sub>3</sub> 化合物意外地缓解发红、发炎、皮炎等症状，这些症状可能与类视色素的局部应用相关（以下也常称之为“类视色素皮炎”）。另外，维生素 B<sub>3</sub> 化合物与类视色素的组合趋于增加硫氧还蛋白的数量和活性，这趋于增加以蛋白质 AP-1 的胶原含量。因此，本发明降低了活性物含量，因此降低了类视色素皮炎的潜在性，同时保持明显有益的皮肤调节优点。另外，更高的类视色素含量仍用于获得更大的皮肤调节效果，而不会出现不期望的类视色素皮炎。

这里采用的“类视色素”包括维生素 A 或视黄醇类化合物的所有天然和/或合成同类物，它们在皮肤内具有维生素 A 的生物活性，以及这些化合物的几何异构体和立体异构体。类视色素优选为视黄醇、视黄醇酯(如视黄醇的 C2 - C22 烷基酯、包括棕榈酸视黄醇酯、乙酸视黄醇酯、丙酸视黄醇酯)、视黄醛、和/或视黄酸(包括全反式视黄酸和/或 13-顺视黄酸)，更优选除视黄酸外的类视色素。这些化合物是本领域中熟知的并可商购自各种来源，如西格玛化学公司(圣路易斯, MO)，和 Boehringer Mannheim(Indianapolis, IN)。这里采用的其它类视色素描述于 USP 4677120, 1987 年 6 月 30 日授权 Parish 等人; 4885311, 1989 年 12 月 5 日授权 Parish 等人; 5049584, 1991 年 9 月 17 日授权 Purcell 等人; 5124356, 1992 年 6 月 23 日授权 Purcell 等人; 和 Reissue 34075, 1992 年 9 月 22 日授权 Purcell 等人。其它适用的类视色素为视黄酸生育酚酯[(顺或反)视黄酸生育酚酯、adapalene {6-[3-(1-金刚烷基)-4-甲氧基苯基]-2-萘甲酸}和 tazarotene(6-[2-(4,4-二甲基硫代苯并二氢吡喃-6-基)-乙炔基]烟酸乙酯)。这里使用一种或多种类视色素。优选的类视色素为视黄醇、棕榈酸视黄醇酯、乙酸视黄醇酯、丙酸视黄醇酯、视黄醛及其结合。更优选视黄醇和棕榈酸视黄醇酯。

类视色素可以以基本上纯的物质，或以从天然(如植物)源进行适当物理和/或化学分离获得的提取物形式使用。优选类视色素为基本上纯的，更优选为本质上纯的。

本发明的组合物优选可以含有安全及有效量的类视色素，使得对于调节皮肤，尤其是调节皮肤可见和/或可触觉的不均匀性上是安全和有效的，更优选对于调节皮肤老化信号，再优选对于与皮肤老化相关的可见的和/或可触觉的皮肤质地不均匀性是安全和有效的。组合物优选含约 0.005%至约 2%，更优选 0.01%至约 2%的类视色素。视黄醇最优选的用量是约 0.01%至约 0.15%；视黄醇酯最优选的用量为约 0.01%至约 2%(如约 1%)；视黄酸最优选的用量为约 0.01%至约 0.25%；视黄酸生育酚酯[(顺或反)视黄酸的生育酚酯]、adapalene {6-[3-(1-金刚烷基)-4-甲氧基苯基]-2-萘甲酸}和 tazarotene 最优选的用量为约 0.01%至约 2%。当组合

物含类视色素时，维生素 B<sub>3</sub> 化合物优选用量为约 0.1%至约 10%，更优选约 2%至约 5%。

组合物 PH 值优选约 4 至约 9，更优选约 6 至约 8.0。

组合物的其余部分为水或适于向皮肤局部施用的水性载体。在此组合物的水含量按重量约为 30%至约 98.89%，优选约 50%至约 95%，特别优选约 60%至约 90%。

本发明组合物优选采取增湿乳或增湿液的形式，它是施用于皮肤的留存型产品。

#### 实施例 I - III

通过传统配制方法，用以下成分制备水包油乳液。

	实施例 I	实施例 II	实施例 III
鲸蜡醇	0.72	0.72	0.72
硬脂醇	0.48	0.48	0.48
硬脂酸	0.1	0.1	0.1
PEG - 100 硬脂酸酯	0.1	0.1	0.1
Arlatone 2121	1	1	1
异硬脂酸甲酯	1.33	0	0
异硬脂酸异丙酯	0	1.33	1.33
聚硅氧烷 Q21403	2	2	2
糖的脂肪酸酯 <sup>1</sup>	0.67	0.67	0.67
甘油	7	7	7
豚	2	0	0
Carbopol 954	0.68	0.5	0.5
Carbopol 1382	0.1	0.1	0.1
TiO <sub>2</sub>	0.75	0.75	0.75
D-泛醇	0	0	0.5
醋酸生育酚酯	0	0	0.5
烟酰胺	2	2	2
视黄醇	0	0	0.04
BHT	0	0	0.05
Glydant Plus	0.1	0.1	0.1
EDTA	0.1	0.1	0.1
蒸馏水	适量 100	适量 100	适量 100

<sup>1</sup> 如此处所述的糖和一种或多种羧酸结构部分的 C1 - C30 单酯或多酯，优选地为蔗糖多酯，其酯化度为 7 - 8，脂肪酸结构部分为 C18 单和/或双不饱和脂肪酸以及山萘酸，不饱和脂肪酸与山萘酸的摩尔比为 1:7 到 3:5，更优选地为蔗糖八酯，其分子中有约 7 个山萘脂肪酸结构部分和约 1 个油酸结构部分，如棉子油脂肪酸蔗糖酯，如 SEFA 棉子油酸酯 (SEFA Cottonate)。

实施例 IV 到 VIII

成分	重量/重量%	重量/重量%	重量/重量%	重量/重量%	重量/重量%
去离子水	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100
甘油	9.00	5.00	8.00	6.50	7.50
豚	1.40	1.80	2.20	1.98	1.60
Kronos (TiO <sub>2</sub> ) <sup>1</sup>	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Arlatone 2121 <sup>2</sup>	0.0	0.50	1.50	0.60	0.50
Carbopol 1382 <sup>3</sup>	0.05	0.20	0.08	0.12	0.05
Carbopol 954 <sup>4</sup>	0.70	0.63	0.68	0.60	0.70
氢氧化钠 (40%溶液)	0.80	1.00	0.80	0.85	0.75
Hydrofol Acid	0.08	0.09	0.10	0.12	0.13
Myrj 59 <sup>5</sup>	0.09	0.10	0.09	0.12	0.10
硬脂醇	0.50	0.38	0.40	0.32	0.48
鲸蜡醇	1.20	0.85	1.00	0.72	0.72
对羟基苯甲酸丙酯	0.29	0.25	0.15	0.15	0.18
Finsolv TN <sup>6</sup>	0.00	1.2	0.00	0.5	0.5
SEFA 棉子油酸酯 <sup>7</sup>	0.2	1.50	1.50	0.75	1.80
异硬脂酸甲酯	1.33	0.2	0.75	1.5	0.00
对羟基苯甲酸甲酯	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Phenoxytol	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
EDTA	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
DC Q2-1403 <sup>8</sup>	2.00	1.60	1.60	1.80	1.50
NaCl	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

1. 由 Kronos, 4 Place Ville Marie # 500, Montreal, Quebec,

Canada 供应。

2. 由 ICI Surfactants, 邮箱 90, Wilton 中心, Middlesborough, Cleveland, TS6 8JE 供应。
3. B. F. Goodrich, 9911 Brecksville Road, Brecksville, OH 44141, USA.
4. B. F. Goodrich, 9911 Brecksville Road, Brecksville, OH 44141, USA.
5. 由 ICI, 邮箱 90, Wilton 中心, Middlesborough, Cleveland, TS6 8JE 供应的 PEG 100 硬脂酸酯。
6. 由 Finetex 公司, 邮箱 216, Elmwood Park, New Jersey 07407, USA 供应的苯甲酸 C12 - C15 烷基酯。
7. 由 Procter & Gamble, Winton Hill 技术中心, Cincinnati, OH, USA 供应。
8. 由 Dow Corning, Kings Court, 185 Kinds Rd, Reading, Berks, RG1 4EX 供应。

组合物 IV 到 VIII 按如下方法制备:

通过在水中混和并加热到约 80℃, 制备了第一预混和物, 即增稠剂、对羟基苯甲酸甲酯、甘油/TiO<sub>2</sub> 预混物、Arlatone 2121(当存在时)以及其它除了脲的水溶性成分的预混和物。通过混和并加热, 制备了油相成分的第二预混合物, 油相成分有除了硅橡胶纯胶料外的乳化剂、油溶性防腐剂, 把油相预混合物加入到水相预混合物中。

把所得的混合物冷却至约 60℃。然后把 NaOH 溶液、EDTA、硅橡胶纯胶料和脲溶液(1 毫升水中溶解 1 克)加入到合成的水包油乳液中, 在加入次要成分前, 冷却混合物。该组合物可以进行包装了。

组合物显示出改良的肤感、皮肤光滑性、皮肤柔软性和护肤特性以及减少的油膩性并有优良的擦入和快速吸收的特性。