



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104519863 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201280075121. 1 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2012. 06. 04 *A61K 8/72(2006. 01)*
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *A61K 8/37(2006. 01)*
2015. 02. 03 *A61K 8/30(2006. 01)*
(86) PCT国际申请的申请数据 *A61Q 19/00(2006. 01)*
PCT/US2012/040724 2012. 06. 04
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/184090 EN 2013. 12. 12
(71) 申请人 欧莱雅
地址 法国巴黎
(72) 发明人 X·周 H·S·布伊 J-T·赛门奈特
C·李
(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限
公司 11285
代理人 侯婧 钟守期

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

用于采用 UV-LED 对可自由基聚合的树脂进行光固化而产生无粘性表面的快速固化化妆品组合物

(57) 摘要

本文公开了化妆品组合物,其包含 (a) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物,和 (b) 至少一种光敏引发剂体系,其包含至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂。本文还公开了化妆和 / 或增强角蛋白基底的外观的方法,其包括:(1) 通过将所述化妆品组合物施用于角蛋白基底而在所述角蛋白基底上形成至少一层膜,和 (2) 将所述膜暴露于 UV-LED 辐射。

1. 一种化妆品组合物,其包含
 - (a) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物,和
 - (b) 至少一种光敏引发剂体系,其包含至少两种光敏引发剂,其中,至少一种光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长,且其中,具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量大于约 60 重量%,相对于光敏引发剂体系的总重量计。
2. 权利要求 1 的化妆品组合物,其中所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物选自单官能、双官能、三官能和多官能的(甲基)丙烯酸单体、氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸酯化的聚酯低聚物、丙烯酸酯化的聚醚低聚物和丙烯酸酯化的丙烯酸酯低聚物。
3. 权利要求 1 的化妆品组合物,其中所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物在组合物中的存在量为约 10 重量%至约 99 重量%,相对于组合物的总重量计。
4. 权利要求 1 的化妆品组合物,其中所述至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂选自单酰基膦氧化物和双酰基膦氧化物。
5. 权利要求 4 的化妆品组合物,其中所述至少一种光敏引发剂选自双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物和 2,4,6-三甲基-苯甲酰基苯基次膦酸乙酯。
6. 权利要求 1 的化妆品组合物,其中所述光敏引发剂体系包含至少一种第一光敏引发剂和至少一种第二光敏引发剂,所述第一光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长,所述第二光敏引发剂不具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长。
7. 权利要求 6 的化妆品组合物,其中所述至少一种第二光敏引发剂选自 α -羟基酮、 α -氨基酮、二苯甲酮、缩酮化合物、单体的和二聚体的苯酰甲酸及它们的酯,以及脲酯。
8. 权利要求 7 的化妆品组合物,其中所述至少一种第二光敏引发剂选自 1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。
9. 权利要求 1 的化妆品组合物,其中所述至少一种光敏引发剂体系的存在量为约 0.5 重量%至约 7.5 重量%,相对于组合物的总重量计。
10. 权利要求 1 的化妆品组合物,其中所述具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量大于约 60 重量%,相对于光敏引发剂体系的总重量计。
11. 权利要求 1 的化妆品组合物,其选自基于凝胶的指甲油组合物和人造指甲组合物。
12. 权利要求 1 的化妆品组合物,其还包含至少一种另外的选自粘合剂、成膜剂、颜料和溶剂的组分。
13. 一种处理、化妆和/或增强角蛋白基底的外观的方法,其包括:
 - (1) 通过将组合物施用至角蛋白基底而在所述角蛋白基底上形成膜,所述组合物包含:
 - (a) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物,和
 - (b) 至少一种光敏引发剂体系,其包含至少两种光敏引发剂,其中至少一种光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长,且其中所述具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量大于约 60 重量%,相对于光敏引发剂体系的总重量计;以及
 - (2) 将所述膜暴露于 UV-LED 辐射。

14. 权利要求 13 的方法,其中所述角蛋白基底选自手指甲和脚趾甲。
15. 权利要求 13 的方法,其中所述化妆品组合物为选自基于凝胶的指甲油组合物和人造指甲组合物的指甲组合物。
16. 权利要求 13 的方法,其中所述膜的厚度小于约 0.25mm。
17. 权利要求 13 的方法,其中所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物选自单官能、双官能、三官能和多官能的(甲基)丙烯酸单体、氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸酯化的聚酯低聚物、丙烯酸酯化的聚醚低聚物和丙烯酸酯化的丙烯酸酯低聚物。
18. 权利要求 13 的方法,其中所述至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂选自单酰基膦氧化物和双酰基膦氧化物。
19. 权利要求 13 的方法,其中所述光敏引发剂体系包含至少一种第一光敏引发剂和至少一种第二光敏引发剂,所述第一光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长,所述第二光敏引发剂不具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长。
20. 权利要求 19 的方法,其中所述至少一种第二光敏引发剂选自 α -羟基酮、 α -氨基酮、二苯甲酮、缩酮化合物、单体的和二聚体的苯酰甲酸及它们的酯,和脲酯。
21. 权利要求 13 的方法,其中所述至少一种光敏引发剂体系的存在量为约 0.5 重量%至约 7.5 重量%,相对于组合物的总重量计。
22. 权利要求 13 的方法,其中所述具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量大于约 70 重量%,相对于光敏引发剂体系的总重量计。
23. 权利要求 13 的方法,其中将所述膜暴露于波长为约 350nm 至约 450nm 的辐射。
24. 权利要求 13 的方法,其中将所述膜暴露于辐射的时间段为约 10 秒至约 5 分钟。
25. 一种用于在角蛋白基底上形成可光固化的膜的方法,所述方法包括将组合物施用至角蛋白基底,所述组合物包含:
 - (a) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物,和
 - (b) 至少一种光敏引发剂体系,其包含至少两种光敏引发剂,其中,至少一种光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长,且其中,所述具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量大于约 60 重量%,相对于光敏引发剂体系的总重量计。

用于采用 UV-LED 对可自由基聚合的树脂进行光固化而产生无粘性表面的快速固化化妆品组合物

技术领域

[0001] 本公开内容涉及化妆品组合物,其包含 (1) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物,和 (2) 至少一种光引发剂体系。在一个实施方案中,所述至少一种光敏引发剂体系包含至少一种具有大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂。在其他实施方案中,所述具有大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂以至少约 60% 的量存在,相对于光敏引发剂体系的总重量计。在其他实施方案中,所述光敏引发剂体系包含至少两种光敏引发剂,其中至少一种光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长,并且其中,具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量为大于约 60 重量%,相对于光敏引发剂体系的总重量计。

[0002] 在各种实施方案中,本公开内容涉及用于处理、化妆和 / 或增强角蛋白基底的外观的体系、组合物和方法,其包括 (1) 通过将所述化妆品组合物施用至角蛋白基底而在角蛋白基底上形成至少一层膜,和 (2) 将所述膜暴露于 UV-LED 辐射。本公开内容的各种实施方案的体系、组合物和方法在采用例如 UV-LED 进行光固化时可得到相对薄的化妆品膜,该相对薄的化妆品膜具有基本上无粘性表面以及各种其他改进的性质,例如改进的光泽、附着力、强度和 / 或长期磨损。

背景技术

[0003] 人造指甲和基于凝胶的化妆品组合物是已知的。人造指甲被期望具有长的、有魅力的指甲的女性广泛使用,其不像天然指甲那样容易地断裂或切削。此外,近年来,基于凝胶的指甲油已变得日益流行,因为它们提供比常规指甲油改进的性质,例如延长的磨损和改进的光泽。然而,传统上,使用 UV 辐射而使基于凝胶的指甲油和用于人造指甲的组合物固化,这可能是耗时的和 / 或可损伤化妆品膜和 / 或甲床。

[0004] 近年来,由于紫外线发光二极管 (UV-LEDs) 降低电力消耗并显著地增加寿命,因此,它们已被用作用于使可光固化的树脂固化的常规 UV 光源的替代。例如,通常不需更换 UV-LED 器件中的灯泡,这使得 UV-LED 器件更加有成本效益。UV-LEDs 通常在例如约 380nm 至约 430nm 的波长处具有单峰的波长分布。相反,UV 灯在约 250nm 至约 400nm 的波长处具有峰分布。使用具有较高波长的 UV-LED 灯可导致降低对化妆品膜和 / 或甲床的损害,所述损害主要由具有较短波长和较高能量的 UV 光引起。

[0005] 此外,UV-LED 灯的使用可通过例如缩短固化时间来增加效率,这因此缩短了消费者不得不花在使其指甲“完成”的时间。下面的表 1 提供使用 UV 和 UV-LED 光源而使基于 UV 凝胶的指甲油固化所需的时间的比较。从表 1 中可看出,使用 UV-LED 辐射可在显著缩短的固化时间内使基于凝胶的指甲油固化。因此,在化妆品工业中期望为消费者提供更安全和 / 或更方便的可采用 UV-LED 固化的可光固化的化妆产品。

[0006] 表 1 :采用 UV 和 UV-LED 光源的示例性光固化时间

[0007]

指甲油层	UV 光	UV-LED
凝胶底涂层	10 秒	30 秒
凝胶彩色涂层 1	2 分钟	30 秒
凝胶彩色涂层 2	2 分钟	30 秒
凝胶顶涂层	2 分钟	30 秒
总时间	6 分 10 秒	2 分钟

[0008] 然而,UV-LED 缺乏短波长的光,例如小于约 300nm 的波长,或小于约 350nm 的波长,所述短波长的光在降低氧的抑制作用和实现适当固化的(即无粘性)表面方面是必要的。当大气中存在的氧使待固化的膜表面上由光致激发所产生的活性种淬灭时,发生氧抑制作用。

[0009] 因此,已知的采用 UV-LED 固化的指甲膜可存在一种或多种问题,例如有缺陷的表面固化和/或不期望的粘性,导致令人不满意的完成的指甲外观和/或感觉。为了弥补这种缺陷,消费者通常在甲床上施用较厚的油层,随后固化,从表面上移除胶粘层以显示硬的膜涂层。此外,美国专利申请公开号 2005/234145——其全部内容以引用的方式纳入本申请——公开了采用 LED 光源使用酰基膦氧化物光敏引发剂而使厚层(例如大于 10 密耳)烯键式不饱和体系光固化的方法。然而,该方法仅对厚的凝胶涂层、厚的多层辅层复合物或厚的粘合剂层有用。该方法在薄膜的情况下是没有用的,例如将薄的化妆品膜施用于角蛋白基底如指甲。此外,美国专利申请公开号 2010/160475——其全部内容以引用的方式纳入本申请——公开了使用酰基膦氧化物光敏引发剂和丙烯酸酯化的硅氧烷的组合而使薄层(例如小于 10 密耳)烯键式不饱和体系光固化的方法。然而,该方法耗时,且需要长时间的 LED 辐射,如上所述,其不适用于化妆品应用的情况。同样,额外的组分如丙烯酸酯化的硅氧烷的纳入将会增加该组合物的总的制备和消费成本。

[0010] 还已考虑了用于克服 UV-LED 的不足以减少氧抑制作用的其他方法。例如,将胺加入待使用 UV-LED 来固化的组合物中。所述胺容易进行链过氧化反应,从而消耗扩散至膜中的氧。然而,组合物中存在的胺可呈现各种问题,例如化妆品膜的黄化、不期望的气味、塑化效应、由链反应导致的化妆品膜涂层的软化、和/或由所形成的氢过氧化物导致的化妆品膜的耐磨力降低。

[0011] 其他方法包括施用蜡屏蔽涂层或在水下进行 UV-LED 暴光以减缓大气氧扩散至 UV 可固化的组合物中。然而,该方法可对化妆品膜的表面性质产生不利影响。此外,在水中浸没可增加皮肤过敏的风险,归因于水中可能存在痕量的未固化的单体。另一种方法包括在惰性条件下进行 UV-LED 暴光,其有效地克服氧抑制作用,但不是有成本效益的,或对指甲油的施用而言不是实用的方案。

[0012] 因此,期望提供一种可在 UV-LED 下固化的可光固化的化妆产品,其还使得可以更安全和/或更方便地获得无粘性的化妆品膜。现已出人意料地发现,化妆品组合物在采用 UV-LED 辐射进行光固化时可产生无粘性的薄的化妆品膜,并且还可显著地缩短固化时间,

所述化妆品组合物包含：(1) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物，和 (2) 光敏引发剂体系，例如，包含 (a) 至少一种具有大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂，或 (b) 至少两种光敏引发剂，其中至少一种光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长。

具体实施方式

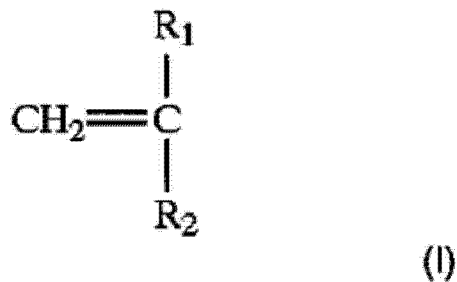
[0013] 在各种实施方案中，本公开内容涉及化妆品组合物，其包含 (1) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物和 (2) 至少一种光敏引发剂体系，其包含至少一种具有大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂。在各种实施方案中，所述至少一种光敏引发剂体系包含至少两种光敏引发剂，其中至少一种光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长。在至少某些实施方案中，至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂以大于约 60 重量%的量存在于光敏引发剂体系中，相对于光敏引发剂体系的总重量计。

[0014] 烯键式不饱和的可聚合化合物

[0015] 根据本公开内容，适合使用的烯键式不饱和的可聚合化合物可包括，例如，具有小于约 10,000 的分子量和至少一个烯属双键的化合物。该化合物可具有较低的分子量如单体化合物，或较高的分子量如分子量小于约 10,000 的低聚的或多聚的化合物。在各种实施方案中，所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物的分子量可为 100 至约 10,000，例如约 200 至约 3,000。

[0016] 根据本公开内容的各种示例性实施方案，就可加聚的烯键而言，在各种实施方案中有用的烯键式不饱和单体可为单官能、二官能、三官能或多官能的。多种烯键式不饱和化合物是适合的，只要所述化合物在暴露于 UV-LED 辐射时能发生反应以产生聚合的人造指甲结构和 / 或膜。合适的烯键式不饱和的可聚合化合物记载于例如美国专利申请第 2010/0160475 号中，其全部内容以引用的方式纳入本说明书。

[0017] 在各种实施方案中，所述至少一种烯键式不饱和化合物可选自通式 (I) 的单体：
[0018]



[0019] 其中：

[0020] $-\text{R}_1$ 选自氢和 C_1 - C_{30} 直链或支链的烷基、芳基和芳烷基；且

[0021] $-\text{R}_2$ 选自吡咯烷酮和任选被至少一种选自 C_1 - C_{30} 直链或支链的烷基的取代基取代的芳族的、脂环族的或双环的环； $-\text{COOM}$ 基，其中 M 选自氢、 C_1 - C_{30} 直链或支链的烷基、吡咯烷酮，和任选被至少一种选自 C_1 - C_{30} 直链或支链的烷基（可被至少一个羟基取代）的取代基取代的芳族的、脂环族的和双环的环；以及 $[(\text{CH}_2)_m\text{O}]_n\text{H}$ ，其中 m 为约 1 至约 20 的数，且 n 为约 1 至约 200 的数。

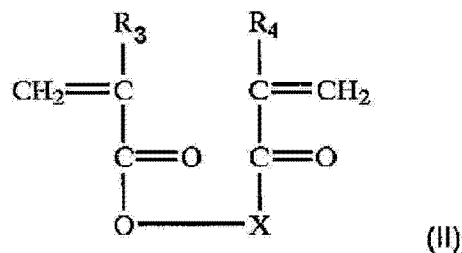
[0022] 根据至少一个示例性实施方案，所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物可选自式 (I) 的单官能的单体，其中 R_1 选自氢和 C_1 - C_{30} 烷基，且 R_2 选自 $-\text{COOM}$ 基团，其中 M 选自

任选被至少一个羟基取代的 C_1-C_{30} 直链或支链的烷基。在另一实施方案中,所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物可选自式 (I) 的单官能的单体,其中 R_1 选自氢和 CH_3 ,且 R_2 选自 $-COOM$ 基团,其中 M 选自任选被至少一个羟基取代的 C_1-C_{10} 直链或支链的烷基。例如,所述单官能的单体可选自(甲基)丙烯酸酯单体如(甲基)丙烯酸甲酯(MMA)、(甲基)丙烯酸乙酯(EMA)、(甲基)丙烯酸丁酯(BMA)和甲基丙烯酸四氢呋喃酯(THFMA),以及(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体如甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、(甲基)丙烯酸羟乙酯(HEMA)和(甲基)丙烯酸丁氧乙酯(BEMA)。

[0023] 在另一示例性实施方案中,单官能的单体可选自(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、琥珀酸 2-(甲基)丙烯酰基氧乙酯、邻苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酰基氧乙酯、六氢邻苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酰基氧丙酯、(甲基)丙烯酸硬脂酰酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸膦乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙酯和(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羟丙酯。

[0024] 除本文所公开的单官能的单体的低聚物和聚合物之外,二官能、三官能和多官能的单体还适合用作所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物。二官能、三官能和多官能的单体可辅助组合物在聚合期间和之后的交联。根据某些非限制性实施方案,所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物可选自通式 (II) 的二官能的单体:

[0025]



[0026] 其中:

[0027] $-R_3$ 和 R_4 独立地选自氢和 C_1-C_{30} 直链或支链的烷基、芳基和芳烷基;且

[0028] $-X$ 选自 $[(CH_2)_xO_y]_z$ 基团,其中 x 为约 1 至约 20 的数, y 为约 1 至约 20 的数,且 z 为约 1 至约 100 的数。

[0029] 所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物可选自,例如,式 (II) 的双官能的单体,其中 R_3 和 R_4 为 CH_3 基团,且 X 选自 $[(CH_2)_xO_y]_z$ 基团,其中 x 为约 1 至约 4 的数, y 为约 1 至约 6 的数,且 z 为约 1 至约 10 的数。在一个实施方案中,所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物可选自式 (II) 的双官能的单体,其中 R_3 和 R_4 为 CH_3 基团,且 X 为 $[(CH_2)_2O]_4$ 。

[0030] 例如,双官能的单体可选自 1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、聚甘油二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的双酚 A 二(甲基)

丙烯酸酯、丙氧基化乙氧基化的双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、双丙烯酰胺、双烯丙基醚和(甲基)丙烯酸烯丙酯。

[0031] 合适的三官能和多官能的单体可选自,例如,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯及它们的酯,例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯的酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的甘油三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的异氰尿酸三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0032] 根据各种实施方案,所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物可选自氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯,其包含至少两个丙烯基或甲基丙烯基及氨基甲酸乙酯基团。该氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的非限制性实例包括基于脂族、芳族、聚酯和聚醚多元醇的氨基甲酸乙酯,以及采用(甲基)丙烯酸酯端基封端的脂族、芳族、聚酯和聚醚二异氰酸酯。根据本公开内容,有用的环氧(甲基)丙烯酸酯和环氧氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯可具有至少两个(甲基)丙烯酸酯基团和任选的氨基甲酸乙酯基团。非限制性实例包括基于脂族的环氧(甲基)丙烯酸酯和采用(甲基)丙烯酸酯端基封端的芳族环氧预聚物。任选地,可在环氧和(甲基)丙烯酸酯端基之间插入脂族或芳族氨基甲酸乙酯间隔。在其他示例性实施方案中,所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物可选自丙烯酸酯化的聚酯低聚物,其包含至少两个(甲基)丙烯基团和聚酯核心(polyester core);丙烯酸酯化的聚醚低聚物,其包含至少两个(甲基)丙烯基团和聚醚核心;以及丙烯酸酯化的丙烯酸酯低聚物,其包含至少两个(甲基)丙烯基团和聚丙烯酸核心。所述反应性氨基甲酸乙酯、环氧树脂、聚酯、聚醚和丙烯酸酯可购于多个供应商,包括但不限于 BASF Corporation、Bayer Material Science AG、Bomar Specialties Co.、Cognis Corporation、DSM NeoResins、Eternal Chemical Co., Ltd.、IGM Resins、Rahn AG、Sartomer USA、LLC 和 SI Group, Inc.

[0033] 作为其它的非限制性实例,烯键式不饱和的可聚合化合物还包括记载于下列文献中的那些:美国专利第 5,785,958 号、第 5,965,147 号、第 6,015,549 号、第 6,244,274 号、第 6,391,938 号、第 6,803,394 号和第 6,818,207 号;美国专利申请公开第 2011/060065 号、第 2011/081306 号、第 2011/182838 号和第 2011/274633 号;以及美国临时专利申请第 61/476,337 号、第 61/476,338 号、第 61/476,339 号、第 61/476,340 号和第 61/476,341 号,它们的公开内容以引用的方式全部纳入本说明。

[0034] 根据各种示例性实施方案,所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物可选自改性的环氧丙烯酸酯或聚合的四官能的丙烯酸酯。根据本公开内容可使用的示例性的市售的烯键式不饱和聚合产品包括但不限于 BASF 以商品名 LAROMER™出售的产品和 Bayer Material Science AG 以商品名 DESMOLUX™出售的产品。

[0035] 在各种示例性实施方案中,所述至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物在化妆品组合物中的存在量为大于约 5 重量%,例如约 10 重量%至约 99 重量%的量,约 20 重量%至约 95 重量%,约 30 重量%至约 90 重量%,或约 40 重量%至约 75 重量%,相对于化妆品组合物的总重量计。

[0036] 光敏引发剂体系

[0037] 如本文所述,在各种示例性实施方案中,化妆品组合物包含至少一种光敏引发剂体系,所述光敏引发剂体系包含至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂。在各种实施方案中,所述至少一种光敏引发剂的存在量为大于约 60 重量%的光敏引发剂体系。

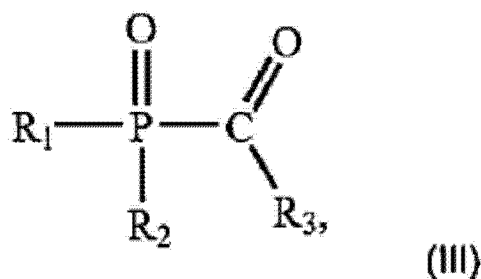
[0038] 在其他实施方案中,所述光敏引发剂体系包含至少两种光敏引发剂,其中至少一种光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长。在各种实施方案中,其中所述光敏引发剂体系包含至少两种光敏引发剂,具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量为大于约 60 重量%,相对于光敏引发剂体系的总重量计。在某些实施方案中,所述至少一种光敏引发剂体系可包含至少一种在较长 UV 波长和 / 或可见光波长处具有活性的光敏引发剂。

[0039] 所述至少一种光敏引发剂可在大于约 350nm——例如大于约 360nm,大于约 370nm,大于约 380nm,或大于约 390nm——的波长处呈现至少一个吸收峰。或者,所述至少一种光敏引发剂可在可见光波长——例如大于约 400nm 的波长,例如约 400nm 至约 800nm 的波长——处具有活性。

[0040] 根据本公开内容的各种实施方案,所述至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂可选自单酰基膦氧化物和双酰基膦氧化物、红移的苯酰甲酸酯、红移的二苯甲酮和具有至少一种大于约 350nm 的吸收波长的异丙基噻吨酮。根据本发明,适用的示例性单酰基膦氧化物和双酰基膦氧化物光敏引发剂公开于,例如,美国专利第 4,324,744 号、第 4,737,593 号、第 5,942,290 号、第 5,534,559 号、第 6,020,528 号、第 6,486,226 号和第 6,486,228 号,它们的公开内容以引用的方式全部纳入本说明。

[0041] 仅作为非限制性实例,合适的单酰基膦氧化物可选自通式 (III) 的化合物:

[0042]



[0043] 其中:

[0044] $-\text{R}_1$ 选自 C_1 - C_{12} 烷基、苄基和苯基,它们任选被至少一个选自卤素和 C_1 - C_8 烷基和烷氧基的取代基取代;环己基;以及 $-\text{OR}_4$ 基团,其中 R_4 选自 C_1 - C_8 烷基、苯基和苄基;

[0045] $-\text{R}_2$ 选自 C_1 - C_{12} 烷基、苄基和苯基,它们任选被至少一个选自卤素和 C_1 - C_8 烷基和烷氧基的取代基取代;以及环己基;且

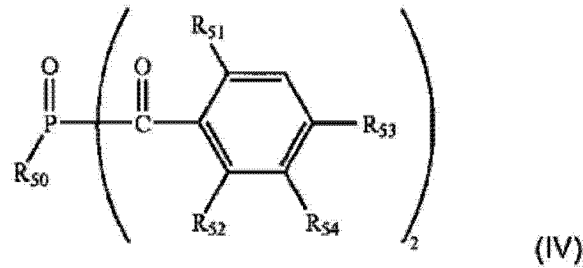
[0046] $-\text{R}_3$ 选自苯基,其任选被至少一个选自卤素和 C_1 - C_8 烷基、烷氧基和烷硫基的取代基取代。

[0047] 例如,在至少一个实施方案中, R_1 可选自 $-\text{OR}_4$ 和苯基; R_2 可选自苯基,其任选被至少一个选自卤素和 C_1 - C_8 烷基和烷氧基的取代基取代;且 R_3 可选自苯基,其任选被至少一个 C_1 - C_8 烷基取代;在另一实施方案中, R_1 和 R_2 为苯基。根据至少一个示例性实施方案,所述单酰基膦氧化物选自 2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基膦氧化物和 2,4,6-三甲基苯甲酰

基二苯基磷氧化物。

[0048] 合适的双酰基磷氧化物的非限制性实例包括通式 (IV) 的那些：

[0049]



[0050] 其中：

[0051] $-R_{50}$ 选自 C_1-C_{12} 烷基、环己基和苯基，它们任选被至少一个选自卤素和 C_1-C_8 烷基、 SR_{10} 和 $N(R_{11})(R_{12})$ 的取代基取代，其中：

[0052] $-R_{10}$ 、 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自氢、 C_1-C_{24} 烷基、 C_2-C_{24} 烯基、 C_3-C_8 环烷基、苯基、苄基和被至少一个非连续的氧原子隔断并任选被至少一个选自 $-OH$ 和 $-SH$ 的基团取代的 C_2-C_{20} 烷基，或

[0053] $-R_{11}$ 和 R_{12} ，连同它们所连接的氮原子一起形成 5 元环或 6 元环，任选包含至少一个选自氧、硫和 NR_{13} 的实体，其中 R_{13} 选自氢、苯基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基和被至少一个非连续的氧原子隔断并任选被至少一个选自 $-OH$ 和 $-SH$ 的基团取代的 C_2-C_{12} 烷基；

[0054] $-R_{51}$ 和 R_{52} 独立地选自 C_1-C_8 烷基和烷氧基；

[0055] $-R_{53}$ 选自氢和 C_1-C_{10} 烷基；且

[0056] $-R_{54}$ 选自氢和甲基。

[0057] 根据各种示例性实施方案，所述至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂可选自式 (IV) 的双酰基磷氧化物，其中 R_{50} 选自 C_2-C_{10} 烷基、环己基和苯基，它们任选被至少一个选自 C_1-C_4 烷基、氯和溴的取代基取代。在一个非限制实施方案中， R_{50} 选自 C_3-C_8 烷基、环己基和苯基，它们任选在 2-、3-、4- 或 2,5- 位上被 C_1-C_4 烷基取代。例如， R_{50} 选自 C_4-C_{12} 烷基和环己基， R_{51} 和 R_{52} 可独立地选自 C_1-C_8 烷氧基，且 R_{53} 选自氢和 C_1-C_4 烷基。在至少一个其他示例性实施方案中， R_{51} 和 R_{52} 可独立地选自甲基和甲氧基，且 R_{53} 选自氢和甲基。根据又一个示例性实施方案，基团 R_{51} 、 R_{52} 和 R_{53} 为甲基。在其他示例性实施方案中，基团 R_{51} 、 R_{52} 和 R_{53} 为甲基，且 R_{54} 为氢。

[0058] 例如， R_{50} 选自 C_3-C_8 烷基。在一个示例性实施方案中， R_{50} 选自异丁基和苯基。在另一示例性实施方案中， R_{51} 和 R_{52} 为甲氧基， R_{53} 和 R_{54} 为氢，且 R_{50} 为异辛基。根据至少一个示例性实施方案，所述双酰基磷氧化物选自双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基磷氧化物、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-(2,4-双戊氧基苯基)磷氧化物和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基磷氧化物。

[0059] 根据各种示例性实施方案，所述至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂选自双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基磷氧化物和 2,4,6-三甲基-苯甲酰基苯基次膦酸乙酯。根据本公开内容，可使用的示例性的市售的具有至少一种大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂产品包括但不限于由 BASF Resins 以商品名

IRGACURE[®] 2100、**IRGACURE[®] 819** 和 **LUCIRIN[®] TPO-L** 出售的产品，由 Cytec Industries, Inc. 以商品名 **ADDITOL[®] TPO** 出售的产品，和 Lamberti 以商品名 **ESACURE[®] TPO** 出售的产品。

[0060] 在至少某些实施方案中，本文所描述的至少一种光敏引发剂体系包含大于约 60 重量%的至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂，相对于光敏引发剂体系的总重量计。在其他实施方案中，所述光敏引发剂体系包含至少两种光敏引发剂，其中至少一种光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长，其中，具有至少一种大于约 350nm 的波长的光敏引发剂的总量为大于约 60 重量%，相对于光敏引发剂体系的总重量计。

[0061] 仅作为实例，所述至少一种具有至少一个大于约 350nm 的波长的光敏引发剂的总量可为大于约 60 重量%，例如，大于约 65 重量%、大于约 70 重量%、大于约 75 重量%、大于约 80 重量%、或大于约 90 重量%，相对于光敏引发剂体系的总重量计。在各种示例性实施方案中，所述至少一种具有至少一个大于约 350nm 的波长的光敏引发剂的总量为约 60 重量%至约 99 重量%、约 65 重量%至约 97 重量%、约 70 重量%至约 95 重量%或约 75 重量%至约 90 重量%，相对于光敏引发剂体系的总重量计。

[0062] 根据各种示例性实施方案，所述至少一种光敏引发剂体系可包含至少两种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的混合物，其中具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量为约 100 重量%，相对于光敏引发剂体系的总重量计。例如，所述至少一种光敏引发剂体系可包含双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物和 2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基-膦氧化物的混合物，其中所述两种光敏引发剂的重量比为约 4:3。

[0063] 在另一个示例性实施方案中，所述至少一种光敏引发剂体系可包含至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂和至少一种不具有大于约 350nm 的吸收波长的第二光敏引发剂的混合物，其中所述具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量为大于约 60 重量%，例如大于约 65 重量%，大于约 70 重量%，或大于约 75 重量%，相对于光敏引发剂体系的总重量计。例如，所述至少一种光敏引发剂体系可包含至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的第一光敏引发剂和至少一种不具有大于约 350nm 的吸收波长的第二光敏引发剂的混合物，其中第一光敏引发剂和第二光敏引发剂的重量比为大于约 3:2。例如，所述重量比可为大于约 7:3，或大于约 3:1。

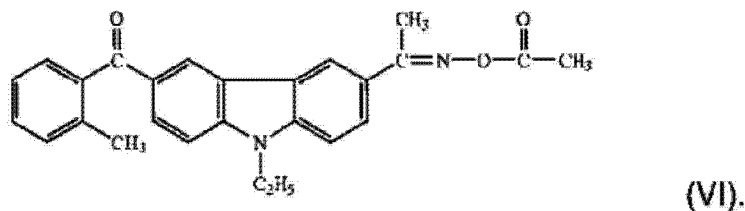
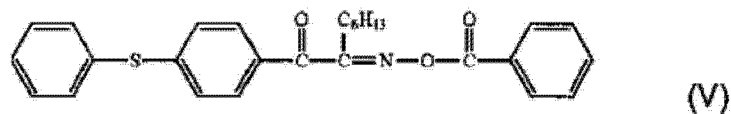
[0064] 所述至少一种第二光敏引发剂可选自例如 α -羟基酮、 α -氨基酮、二苯甲酮、缩酮化合物、单体的和二聚体的苯酰甲酸及它们的酯，和脲酯，它们不具有大于约 350nm 的吸收波长。

[0065] 作为非限制性实例，所述至少一种第二光敏引发剂可选自 α -羟基酮，例如 1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮； α -氨基酮，例如 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮、2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2-(4-甲基-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮和 2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[3,4-二甲氧基苯基]-1-丁酮；二苯甲酮，例如二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、

4-甲基二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、2-甲氧基羰基二苯甲酮、4,4'-双(氯甲基)二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4-苯基-二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、4-(4-甲基苯基硫代)-二苯甲酮、2,4,6-三甲基-4'-苯基-二苯甲酮和3-甲基-4'-苯基-二苯甲酮；缩酮化合物，例如2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-乙酮；以及单体的或二聚体的苯酰甲酸酯，例如甲基苯酰甲酸酯、5,5'-氧代-二(乙烯氧基二羰基苯基)和1,2-(苯甲酰基羧基)乙烷。

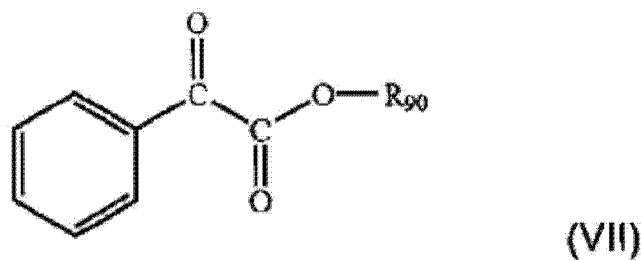
[0066] 根据各种示例性实施方案，所述至少一种第二光敏引发剂可选自脞酯，例如公开于美国专利第6,596,445号和美国专利申请公开号2004/0170924中的脞酯，它们的公开内容以引用的方式全部纳入本申请，以及下列式(V)和(VI)的化合物：

[0067]



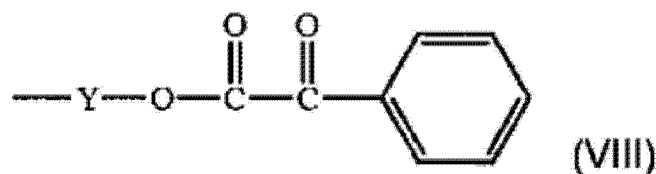
[0068] 在至少一个其他示例性实施方案中，所述至少一种第二光敏引发剂可选自苯酰甲酸酯，例如美国专利第6,048,660号公开的那些，其公开内容以引用的方式全部纳入本申请，以及通式(VII)的苯酰甲酸酯：

[0069]



[0070] 其中 R_{90} 选自 C_1 - C_4 烷基，例如甲基，或式(VIII)的基团：

[0071]



[0072] 其中 Y 选自 C_1 - C_{12} 亚烷基，亚环己基，被至少一个选自亚环己基、氧、硫和 NR_{30} 的实体隔断的 C_2 - C_{40} 亚烷基，其中 R_{30} 选自氢、 C_1 - C_{12} 烷基和苯基。在至少一个实施方案中，Y 可为 $CH_2CH_2OCH_2CH_2$ 。

[0073] 根据各种示例性实施方案，所述至少一种不具有大于 350nm 的吸收波长的第二光

敏引发剂可选自 1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。不具有大于 350nm 的吸收波长的示例性光敏引发剂是市售可得的,例如由 BASF Resins 以商品名 **IRGACURE**[®] 184、**IRGACURE**[®] 2959 和 **DAROCUR**[®] 1173 出售的产品,由 Cytec Industries, Inc. 以商品名 **ADDITOL**[®] CPK 出售的产品,和由 Lamberti 以商品名 **ESACURE**[®] KL200 和 **ESACURE**[®] KS 300 出售的产品。

[0074] 在某些实施方案中,所述光敏引发剂体系在化妆品组合物中的存在量可为最高达约 15 重量%,例如约 0.1 重量%至约 10 重量%、约 0.5 重量%至约 7.5 重量%、或约 1 重量%至约 5 重量%,相对于组合物的总重量计。仅作为非限制性实例,所述至少一种具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的存在量可为最高达约 7 重量%,例如最高达约 5 重量%,例如约 0.5 重量%至约 6 重量%、约 1 重量%至约 5 重量%、或约 2 重量%至约 4 重量%,相对于组合物的总重量计。相似地,如果存在,则至少一种第二光敏引发剂——例如不具有大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂——的存在量可为最高达约 7 重量%,例如最高达约 5 重量%,例如约 0.5 重量%至约 6 重量%、约 1 重量%至约 5 重量%、或约 1 重量%至约 3 重量%,相对于组合物的总重量计。

[0075] 额外组分

[0076] 根据本公开内容,化妆品组合物可任选包括额外的化妆品成分。这些成分是已知的,包括但不限于溶剂(包括水)、着色剂、保湿剂、乳化剂、表面活性剂、防腐剂、芳香剂、增稠剂或调质剂(texturizer)、润滑剂、额外的成膜剂、聚结剂和/或增塑剂。基于例如所配制的化妆品组合物的类型及对其所期望的性质,本领域技术人员将能够选择额外的化妆品成分的合适的类型和量。仅作为实例,在本公开内容的组合物中,这些额外的化妆品成分存在的结合的量可为最高达约 95 重量%,例如约 5 重量%至约 90 重量%,例如约 10 重量%至约 80 重量%、约 20 重量%至约 75 重量%、或约 25 重量%至约 50 重量%,相对于组合物的总重量计。

[0077] 例如,当化妆品组合物为液体或粘稠的形式时,一种或更多种粘合剂可存在于本公开内容的组合物中。在化妆品组合物中,所述至少一种粘合剂的存在量可为约 5 重量%至约 95 重量%,例如约 10 重量%至约 90 重量%、或约 40 重量%至约 90 重量%,相对于组合物的总重量计。本领域技术人员具有这样的能力,即基于期望的化妆品性质和应用领域,例如待开发的组合物用于水性和有机溶剂体系的能力、组合物对基底的粘附力和对氧的敏感性,而改变粘合剂的用量。

[0078] 根据本公开内容,合适的粘合剂可选自,例如,分子量为约 5,000 至约 2,000,000,例如约 10,000 至约 1,000,000,的聚合物。这些聚合物的非限制性实例包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物,例如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸的共聚物、聚(甲基丙烯酸烷基酯)和聚(丙烯酸烷基酯);纤维素酯和醚,例如乙酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、甲基纤维素和乙基纤维素;聚乙烯醇缩丁醛;聚乙烯醇缩甲醛;环化橡胶;聚醚,例如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和聚四氢呋喃;聚苯乙烯;聚碳酸酯;聚氨基甲酸乙酯;氯化的聚烯烃;聚氯乙烯;氯乙烯/偏二氯乙烯的共聚物;偏二氯乙烯与丙烯腈的共聚物;甲基丙

烯酸甲酯；乙酸乙烯酯；聚乙酸乙烯酯；共聚（乙烯/乙酸乙烯酯）；聚合物，如聚己内酰胺和聚（己二酰己二胺）；以及聚酯，如聚（对苯二甲酸乙二醇酯）和聚（琥珀酸乙二醇酯）。
[0079] 此外，本公开内容的组合物可包含至少一种不可光聚合的成膜组分。合适的成膜剂的非限制性实例包括物理干燥的聚合物及其在有机溶剂中的溶液，例如硝酸纤维素和乙酰丁酸纤维素。

[0080] 例如，当期望组合物具有着色和/或遮光效果时，在本公开内容的化妆品组合物中可存在一种或更多种着色剂和/或颜料。根据本公开内容，适合使用的颜料包括但不限于 D & C 红 10、11、12 和 13 号，D & C 红 7 号，和 TOB-BON maroon (D & C 红 34 号)。可用于本发明的组合物的其他颜料包括色淀颜料，例如 D & C 黄 5 号色淀、D & C 红 2 号色淀和 Ext. D & C 红 2 号色淀。其他颜料可包括化妆品级或纯化的二氧化钛（白色）、黄色或红色的氧化铁、铁蓝、铁黑、群青、氧化铬绿、炭黑和/或灯黑。

[0081] 除了上述提到的颜料之外，可包括虹彩添加剂，例如，“珠光粉”，其为结晶性鸟嘌呤在硝酸纤维素和溶剂中的悬浮液，以及将影响颜料外观的其他添加剂。尽管本发明组合物中的颜料的量将随着颜料和组合物中包含的其他组分的类型而变化，通常，所述至少一种颜料在组合物中可存在的量为约 0.025 重量%至约 10 重量%，例如约 0.5 重量%至约 4 重量%，相对于组合物的总重量计。

[0082] 还可将通常存在于基于凝胶的和丙烯酸的指甲油组合物中的其他添加剂加入至本公开内容的组合物中，所述其它添加剂例如，热抑制剂，其可防止过早的聚合；铜化合物和季铵化合物，它们可增加产品在暗处的贮存期限；石蜡或类似的蜡样物质，它们可降低固化期间的氧抑制作用；胺稳定剂，其可在固化期间消耗所溶解的氧；以及丙烯酸酯化的硅氧烷，其可降低经固化的膜的粘性。

[0083] 根据各种示例性实施方案，本公开内容的组合物不包含石蜡、蜡样物质和/或胺稳定剂。在其他示例性实施方案中，本公开内容的组合物不包含丙烯酸酯化的硅氧烷。

[0084] 可使用本领域已知的任何标准方法配制本公开内容的组合物。例如，可通过搅拌、掺和、调剂、干法混合、溶解、悬浮和/或研磨而将组合物中的各种组分单独或一起加入至制剂中。所述组分可单独加入或作为与溶剂和/或其他添加剂的混合物的一部分而加入。

[0085] 本文中公开的组合物可以是适合施用至角蛋白基底的任何形式。例如，组合物可以是液体、溶液或悬浮液的形式。本领域技术人员能够根据组合物的类型和施用方法，而选择溶剂的类型和量，如果存在溶剂的话。在某些实施方案中，溶剂是惰性的，例如不与组合物中的组分发生化学反应。在其他实施方案中，在涂覆至角蛋白基底后应能除去溶剂。例如，可通过干燥期间的蒸发而除去溶剂。合适的溶剂的非限制性实例包括酮、醇、醚和酯。有用的溶剂包括丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸 2-甲氧基乙酯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸甲酯、乙酸戊酯和乙酸异丙酯。溶剂还可包括一种或更多种稀释剂，例如饱和的直链或支链的烃如己烷和辛烷，或芳族烃如甲苯和二甲苯，所述稀释剂的比例通常为液体组合物总重量的约 10 重量%至约 30 重量%。在溶剂体系中还可存在其他挥发性溶剂，包括乙醇、正丁醇、正丙醇、异丙醇或它们的混合物。

[0086] 体系和方法

[0087] 本文还公开了处理、化妆和/或增强角蛋白基底的外观的体系和方法，其包括：
(1) 通过将化妆品组合物施用至角蛋白基底而在角蛋白基底上形成至少一层膜，所述化妆

品组合物包含 (a) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物和 (b) 至少一种光敏引发剂体系,其包含至少一种具有大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂,例如至少两种光敏引发剂,其中至少一种光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长,以及任选地,其中具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量为大于约 60 重量%,相对于光敏引发剂体系的总重量计;以及 (2) 将所述膜暴露于 UV-LED 辐射。

[0088] 在本公开内容的体系和方法中所使用的光敏引发剂体系可选自上面关于组合物所描述的任何体系。

[0089] 在某些实施方案中,通过本公开内容的方法获得的膜在固化之后可比较薄,例如所述膜的厚度可为小于约 15 密耳 (0.38mm),例如小于约 10 密耳 (0.25mm)。例如,所述膜的厚度可为约 0.1 密耳 (0.002mm) 至约 10 密耳,例如约 0.5 密耳 (0.013mm) 至约 10 密耳,或约 1 密耳 (0.025mm) 至约 5 密耳 (0.13mm),约 0.002mm 至约 0.20mm,约 0.002mm 至约 0.15mm,约 0.013mm 至约 0.20mm,或约 0.013mm 至约 0.15mm。

[0090] 可使用本领域已知的任何方法将组合物施用至角蛋白基底。例如,例如,在一个实施方案中,可将组合物刷或喷在角蛋白基底上。在存在或不存在大气氧的情况下,可将组合物施用至角蛋白基底。在各种实施方案中,在大气氧的存在下施用组合物,即无需吹扫氧气。

[0091] 此外,本文所公开的体系和方法设想将超过一种化妆品组合物施用于角蛋白基底。例如,所述体系和方法可包括多层化妆品施用,其中可将本公开内容的各种组合物多次和/或以不同的次序施用至角蛋白基底。在某些实施方案中,通过施用 (a)、(b) 和 (c) 可在角蛋白基底上形成多层膜,其中 (a) 一种或更多种包含本公开内容的组合物的底涂层,(b) 一种或更多种包含本公开内容的组合物的中间涂层,和 (c) 一种或更多种包含本公开内容的组合物的顶涂层。(a) 至 (c) 中的组合物可相同或不同,并且可包含或不包含颜料和/或着色剂。在施用至角蛋白基底之后,和/或在施用附加层之前,可任选将各层暴露于 UV-LED 辐射。对本领域技术人员而言,显而易见的是本公开内容还旨在包括其他实施方案。

[0092] 根据本文所公开的体系和方法的各种示例性实施方案,在角蛋白基底上形成膜,随后使其暴露于 UV-LED 辐射。在至少一个示例性实施方案中,将膜暴露于波长为约 350nm 至约 450nm,例如约 380nm 至约 430nm 的辐射。在某些实施方案中,可将膜暴露于波长大于约 400nm,例如约 400nm 至约 800nm 的可见光辐射。

[0093] 在至少某些示例性和非限制性实施方案中,将膜暴露于辐射的时间段可为最高达约 10 分钟,例如约 5 秒至约 7 分钟,约 10 秒至约 5 分钟,约 20 秒至约 2 分钟,或约 30 秒至约 1.5 分钟。在其他示例性实施方案中,将膜暴露于辐射的时间段可为最高达约 1 分钟,例如约 5 秒至约 1 分钟,例如约 10 秒至约 40 秒,或约 10 秒至约 30 秒。在包括将多层膜施用至角蛋白基底的体系和方法中,在施用附加层之前,可任选将各层暴露于辐射持续上面所指示的时间段。

[0094] 本公开内容的一个示例性实施方案涉及化妆和/或增强角蛋白基底的外观的体系和方法,其为 (1) 通过将化妆品组合物施用于所述角蛋白基底而在角蛋白基底上形成膜,所述化妆品组合物包含 (a) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物和 (b) 至少一种光敏引发剂体系,其包含双 (2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物和 2,4,6-三甲基苯甲酰基-苯基次膦酸乙酯;和 (2) 将膜暴露于 UV-LED 辐射。

[0095] 本公开内容的另一示例性实施方案涉及化妆和 / 或增强角蛋白基底的外观的体系和方法, 其为 (1) 通过将化妆品组合物施用至所述角蛋白基底而在角蛋白基底上形成膜, 所述化妆品组合物包含 (a) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物和 (b) 至少一种光敏引发剂体系, 其包含双 (2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基) - 苯基膦氧化物和 / 或 2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基 - 苯基次膦酸乙酯, 以及 1- 羟基 - 环己基 - 苯基酮; 和 (2) 将膜暴露于 UV-LED 辐射。

[0096] 本公开内容的又一示例性实施方案涉及化妆和 / 或增强角蛋白基底的外观的体系和方法, 其为 (1) 通过将化妆品组合物施用于所述角蛋白基底而在角蛋白基底上形成膜, 所述化妆品组合物包含 (a) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物和 (b) 至少一种光敏引发剂体系, 其包含双 (2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基) - 苯基膦氧化物和 / 或 2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基 - 苯基次膦酸乙酯, 以及 2- 羟基 -1-[4-(2- 羟基乙氧基) 苯基]-2- 甲基 -1- 丙酮; 和 (2) 将膜暴露于 UV-LED 辐射。

[0097] 再一实施方案涉及化妆和 / 或增强角蛋白基底的外观的体系和方法, 其为 (1) 通过将化妆品组合物施用至所述角蛋白基底而在角蛋白基底上形成膜, 所述化妆品组合物包含 (a) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物和 (b) 至少一种光敏引发剂体系, 其包含双 (2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基) - 苯基膦氧化物和 / 或 2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基 - 苯基次膦酸乙酯, 以及 2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基 -1- 丙酮; 和 (2) 将膜暴露于 UV-LED 辐射。

[0098] 还又一示例性实施方案涉及用于在角蛋白基底上形成可光固化的膜的方法, 其包括将化妆品组合物施用至所述角蛋白基底, 所述化妆品组合物包含 (a) 至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物和 (b) 至少一种光敏引发剂体系, 其包含至少两种光敏引发剂, 其中至少一种光敏引发剂具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长, 并且具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂的总量为大于约 60 重量%, 相对于光敏引发剂体系的总重量计。

[0099] 根据本公开内容设想的示例性方法和过程预期用于处理、化妆、着色和 / 或增强角蛋白基底, 例如头发、皮肤和指甲。因此, 本文所描述的化妆品组合物包括但不限于指甲组合物 (例如指甲油和人造指甲组合物)、化妆组合物 (例如粉底和睫毛膏)、防晒组合物和头发护理组合物 (例如头发定型组合物)。在至少一个实施方案中, 化妆品组合物为指甲组合物。例如, 本公开内容的组合物可为基于凝胶的指甲油、人造指甲组合物或人造指甲延长, 可将它们施用至手指甲和 / 或脚趾甲。

[0100] 应理解, 前面的描述和下面的实施例仅为示例性和说明性的, 并且不应被理解为限制本公开内容。此外, 应理解, 本文的不同本实施方案的各种特征和 / 或特性可彼此结合。因此, 应理解, 可对说明性实施方案作出多种修改, 并且在不偏离本发明范围的情况下可作出其他排列。从本文所公开的公开内容和各种示例性实施方案的实践来考虑, 其他实施方案对本领域技术人员而言将是显而易见的。

[0101] 还应理解, 本文所使用的术语“该 (the)”、“一 (a)”或“一个 (an)”意指“至少一个”, 并且除非有明确的相反的指示, 不应被局限为“仅一个”。因此, 例如使用“烯键式不饱和的可聚合化合物”意指至少一种烯键式不饱和的可聚合化合物。

[0102] 除非另有说明, 在说明书和权利要求中所使用的所有数字应理解为在所有情况下被术语“大约”修改, 而不论是否如此说明。还应理解的是在说明书和权利要求中所使用的

精确数值形成本发明的另外的实施方案,并且旨在包括可缩小至位于所提供的示例性范围和数值之内的任何两个端点的任何范围。已致力于确保本文所公开的数值的准确度。然而,任何测量的数值可固有地含有由在其各自的测量技术中发现的标准偏差所引起的一定误差。

[0103] 实施例

[0104] 下列实施例旨为非限制性的且仅为说明性的。

[0105] 实施例 1 至 42 :指甲油

[0106] 使用下表 2 和 4 所列的组分制备 42 种指甲组合物。将所述组分一起加入容器中并在室温下混合。对 42 种组合物中的每一种而言,烯键式不饱和的可聚合化合物的量保持恒定,如表 2 所示,而改变光敏引发剂体系的量和 / 或组分,如表 3 所示。表 3 中所列出的量表示各种组分相对于组合物的总重量的重量分数。

[0107] 表 2 :指甲组合物

[0108]

组分	化学名称	量 (重量%)
烯键式不饱和的可聚合化合物	改性的环氧丙烯酸酯	23%
烯键式不饱和的可聚合化合物	聚合的四官能的丙烯酸酯	69.50%
光敏引发剂体系	(表 4)	(表 3)
溶剂	乙酸乙酯	适量

[0109] 表 3 :光敏引发剂体系

[0110]

	IRGACURE® 184	DAROCUR® 1173	IRGACURE® 2959	IRGACURE® 819	IRGACURE® 2100	LUCIRIN® TPO-L
1	0.5	0.5	1.5	0	1	1
2	1	1	0.5	0.5	2.5	0
3	0	2.5	0	0.5	1.5	1
4	2	1	0	0.5	1.5	0.5
5	0	3.5	0.5	0.5	0	2.5
6	3	0	0.5	1	1	0.5
7	1	0.5	3	0	3	0
8	0.5	0.5	3	0.5	1.5	1
9	1	0	0.5	0	0	1
10	2	1.5	0.5	1	0	2
11	0.5	0	3	0	1.5	1
12	0.5	3.5	0	0.5	1	2
13	0	0.5	0	3	0	2.5
14	0	0.5	0.5	1	4	0
15	0	0.5	2.5	3	1	0.5
16	0.5	1.5	0	1	0	4.5
17	0	1	0	1.5	3	1
18	0.5	1.5	0	1.5	0.5	3.5

[0111]

19	1.5	0.5	0	1.5	1	2
20	0.5	0	2	0.5	1	3.5
21	3	0	0	2.5	0.5	1.5
22	0.5	0.5	1.5	1	3.5	0.5
23	2	0	0	1	1	2.5
24	2	0	1	2.5	2	0
25	0	0.5	0	3	0	1
26	0.5	1	0.5	0	3.5	0.5
27	1	0.5	1	3	1	0.5
28	0	2	0	0.5	4	0
29	0	0.5	0	1	4.5	0.5
30	1	1.5	0.5	0.5	3	1
31	1	2	0	2	0.5	2
32	1.5	0	0.5	0	4.5	1
33	0.5	0	0.5	2.5	0	2.5
34	0.5	0.5	1.5	2.5	2	0
35	0	0	1	3	2	1.5
36	1.5	0.5	1	0.5	2	2
37	0	0.5	1	1.5	1.5	0
38	1	1	0.5	3	1	0
39	0	3	0	0	3	1.5
40	0	0.5	0.5	1.5	0.5	0
41	1.5	0	0	2.5	1.5	1
42	1	0	0	2	0.5	0

[0112] 每种光敏引发剂的性质,包括吸收波长数据,如下表 4 所示。

[0113] 表 4:光敏引发剂的性质

[0114]

商品名	化学名称	吸收波长 (nm)
IRGACURE 184 [®]	1-羟基-环己基-苯基酮	230、304
IRGACURE [®] 2959	2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮	276

[0115]

DAROCUR[®] 11739	2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮	245、280、331
IRGACURE[®] 819	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物	295、370
IRGACURE[®] 2100	酰基膦氧化物混合物	275、370
LUCIRIN[®] TPO-L	2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯	275、295、368、380

[0116] **IRGACURE[®] 184**、**IRGACURE[®] 2959** 和 **DAROCUR[®] 1173** 为不具有大于约 350nm 的吸收波长的 α -羟基酮光敏引发剂。**IRGACURE[®] 819** 为双酰基膦氧化物 (BAPO)，**LUCIRIN[®] TPO-L** 为单酰基膦氧化物 (MAPO)，**IRGACURE[®] 2100** 为 MAPO 和 BAPO 的混合物。**IRGACURE[®] 819**、**LUCIRIN[®] TPO-L** 和 **IRGACURE[®] 2100** 各自具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长。

[0117] 使用刮棒将组合物 1 至 42 施用至聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 平板，以制备约 75 μ m 厚的湿涂层。无需吹扫氧气，使用 Gelish Harmony 18G LED 灯将涂层固化约 90 秒。通过用手指触摸膜以评估膜的粘性，并且随后评级，其中 0 表示其上可看见指纹的粘性表面，1 表示无任何指纹的相对无粘性的表面。这些观察结果列于下表 5 中。

[0118] 表 5：粘性的评估

[0119]

	外观	观察评级	具有 >350 nm 的吸收波长的光敏引发剂的百分比
1	透明	0	44.44%
2	透明	0	54.55%
3	透明	0	54.55%
4	透明	0	45.45%
5	透明	0	42.86%
6	透明	0	41.67%
7	透明	0	40.00%
8	透明	0	42.86%
9	透明	0	40.00%

[0120]

10	透明	0	42.86%
11	透明	0	41.67%
12	透明	0	46.67%
13	透明	1	91.67%
14	透明	1	83.33%
15	透明	1	60.00%
16	透明	1	73.33%
17	透明	1	84.62%
18	透明	1	73.33%
19	透明	1	69.23%
20	透明	1	66.67%
21	透明	1	60.00%
22	透明	1	66.67%
23	透明	1	69.23%
24	透明	1	60.00%
25	透明	1	88.89%
26	透明	1	66.67%
27	透明	1	64.29%
28	透明	1	69.23%
29	透明	1	92.31%
30	透明	1	60.00%
31	透明	1	60.00%
32	透明	1	73.33%
33	透明	1	83.33%
34	透明	1	64.29%
35	透明	1	86.67%
36	透明	1	60.00%
37	透明	1	66.67%
38	透明	1	61.54%
39	透明	1	60.00%

[0121]

40	透明	1	66.67%
41	透明	1	76.92%
42	透明	1	71.43%

[0122] 如上表 5 所示,包含光敏引发剂体系的组合物(组合物 1 至 12),其中的光敏引发剂体系包含小于约 60 重量%的具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂,在采用 UV-LED 辐射而固化时产生具有粘性表面的膜。相反,本公开内容的组合物(组合物 13 至 42),其中光敏引发剂体系包含大于约 60 重量%的具有至少一个大于约 350nm 的吸收波长的光敏引发剂,在采用 UV-LED 固化时产生相对无粘性的膜。