



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105163807 B

(45)授权公告日 2018.07.10

(21)申请号 201480023938.3

(22)申请日 2014.02.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105163807 A

(43)申请公布日 2015.12.16

(30)优先权数据

1300429 2013.02.25 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/059238 2014.02.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/128678 EN 2014.08.28

(73)专利权人 欧莱雅

地址 法国巴黎

(72)发明人 V·费拉里 艾洛蒂·瓦尔韦尔德

(74)专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理

有限公司 11291

代理人 黄志华 石磊

(51)Int.Cl.

A61K 8/04(2006.01)

A61K 8/88(2006.01)

A61K 8/81(2006.01)

A61Q 1/02(2006.01)

A61Q 19/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2008/081175 A2,2008.07.10,

CN 1148808 A,1997.04.30,

CN 1933856 A,2007.03.21,

US 6120780 A,2000.09.19,

WO 99/62497 A1,1999.12.09,

US 6916464 B2,2005.07.12,

I.F.Almeida et al..Moisturizing
effect of oleogel/hydrogel mixtures.

《Pharmaceutical Development and
Technology》.2008,第13卷第487-494页.

审查员 李黎

权利要求书2页 说明书45页

(54)发明名称

凝胶型化妆品组合物

(57)摘要

本发明针对一种用于对角蛋白材料、尤其是皮肤和/或唇部进行化妆和/或护理的化妆品组合物,包括:-至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相;和-至少一个利用至少一种氢键聚合物凝胶化的油相;所述相在其中形成宏观上均匀的混合物。

1. 一种用于对角蛋白材料进行化妆和/或护理的化妆品组合物,包括:
 - 至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相;和
 - 至少一个利用至少一种亲脂性胶凝剂凝胶化的油相;所述水相和所述油相在其中形成宏观上均匀的混合物,
所述组合物含有作为亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂系统的选自以下的系统:
 - 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物;和
 - 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物。
2. 根据权利要求1所述的组合物,用于对皮肤和/或唇部进行化妆和/或护理。
3. 根据权利要求1所述的组合物,含有至少一种着色剂。
4. 根据权利要求1所述的组合物,含有至少一种着色剂,所述至少一种着色剂至少存在于所述凝胶化的油相中。
5. 根据权利要求1所述的组合物,以从95/5至5/95的水相/油相重量比含有所述水相和所述油相。
6. 根据权利要求1所述的组合物,以从60/40至70/30的水相/油相重量比含有所述水相和所述油相。
7. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物是粉底、扑面粉、眼影、唇膏、睫毛膏或护理组合物的形式。
8. 根据权利要求1所述的组合物,还包括固体颗粒。
9. 根据权利要求8所述的组合物,相对于所述组合物的总重量,所述组合物包括按重量计0.01%至25%的固体颗粒。
10. 根据权利要求1所述的组合物,还包括挥发性硅油和/或非挥发性硅油。
11. 根据权利要求1所述的组合物,还包括保湿剂。
12. 一种用于制备用于对角蛋白材料进行化妆和/或护理的化妆品组合物的方法,所述方法至少包括一个在适合于获得宏观上均匀的混合物的条件下混合以下部分的步骤:
 - 至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相;和
 - 至少一个利用至少一种亲脂性胶凝剂凝胶化的油相,所述组合物含有作为亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂系统的选自以下的系统:
 - 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物;和
 - 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物。
13. 根据权利要求12所述的方法,包括混合至少三个或甚至更多的凝胶相的步骤。
14. 根据权利要求12所述的方法,其中,在室温下进行所述混合。
15. 一种用于对角蛋白材料进行化妆和/或护理的化妆品工具包,所述工具包包括在单独的容器中的至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相、和至少一个利用至少一种亲脂性胶凝剂凝胶化的油相,以及用于使用临时的宏观上均匀的混合物的说明书,所述工具包含有作为亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂系统的选自以下的系统:

-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物;和

-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物。

16.一种用于对角蛋白材料进行化妆和/或护理的装置,所述装置至少包括:

-两个单独的容器,分别含有利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相、和利用至少一种亲脂性胶凝剂凝胶化的油相,所述容器含有作为亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂系统的选自以下的系统:

-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物;和

-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物;

-用于混合所述容器的不同的腔室,所述腔室包括被配置允许引入待被混合的所述水相和所述油相的孔;和

-用于分配具有所述水相和所述油相的宏观上均匀的混合物的部件。

17.一种用于对角蛋白材料进行化妆和/或护理的非治疗性的美容方法,所述方法包括至少一个将用于对角蛋白材料化妆和/或护理的化妆品组合物涂抹于所述角蛋白材料的步骤,所述化妆品组合物包括:至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相;和至少一个利用至少一种亲脂性胶凝剂凝胶化的油相;所述水相和所述油相在其中形成宏观上均匀的混合物,

所述组合物含有作为亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂系统的选自以下的系统:

-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物;和

-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物。

18.一种用于对角蛋白材料进行化妆和/或护理的非治疗性的美容方法,所述方法至少包括向所述材料涂抹组合物,所述组合物是在涂抹前或在向所述角蛋白材料涂抹时,通过临时混合至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相、和至少一个利用至少一种亲脂性胶凝剂凝胶化的油相所获得的宏观上均匀的组合物,

所述组合物含有作为亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂系统的选自以下的系统:

-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物;和

-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物。

凝胶型化妆品组合物

技术领域

[0001] 本发明针对提出对角蛋白材料、尤其是皮肤和/或唇部、特别是皮肤进行护理和化妆的领域,提出关于其技术性能是最特别有利的新型盖仑制剂剂型,以及提出在该剂型涂抹于特别是皮肤期间其给予使用者的感觉。

背景技术

[0002] 术语“角蛋白材料”尤其指皮肤、唇部和/或睫毛,特别是皮肤和/或唇部,优选皮肤。

[0003] 照惯例,化妆品组合物配方设计师利用结合清爽所需的水相和舒适所需的油相的乳化系统。这些系统的优点还在于,在同一组合物中,它们允许结合关于该水相和油相具有不同亲和力的化妆品成分或活性剂。

[0004] 遗憾的是,这些乳化系统对其自身不赋予快速且容易地生产无限范围的组合物。因此,对于给定的乳化系统,通常证明,通过加入例如抗日光产品、某些活性剂、颜料、聚合物、香料或填充剂等,而不削弱沉积在角蛋白材料、尤其是皮肤上的膜的稳定性、感官性能和品质,来使配方功能化是复杂的。于是,配方需要被重新调整。在同一组合物内,也很难调和相对的技术性能品质,例如褪光(可以使皮肤干爽)和保湿(可以使皮肤有光泽)。

[0005] 此外,乳化系统对其自身不赋予具有所有易于被考虑在护理和/或化妆领域中的成分或活性剂的配方,或甚至具有高含量的某些化妆品成分或活性剂的配方。不遵守这些不相容性具有使乳化结构不稳定的结果,那么这种不遵守尤其遭受分层。

[0006] 最后,这些乳化系统不可施行快速且容易地生产无限范围的质地。

[0007] 此外,在对肤色化妆的情况下,关于它们给予的良好水平的覆盖和均匀外观,当与直接乳液比较时,优选的乳化系统主要是反相乳液。换句话说,它们的弱点是强烈的油腻的和发粘的感觉,因此关于所获得的质地缺少亮度。

[0008] 凝胶/凝胶型的盖仑制剂配方部分地满足这些期望(Almeida等,Pharmaceutical Development and Technology,2008,13:487,表1和表2,第488页;WO 99/65455;PI 0405758-9;WO 99/62497;JP 2005-112834和WO2008/081175)。该类型的配方将凝胶化水相与凝胶化油相结合。事实上,这些凝胶/凝胶配方基本上被提出作为乳化系统有利的替代物,这是由于它们可以无需使用对于乳液的稳定性和结构化所需的表面活性剂。遗憾的是,除了这个优点,至今描述的凝胶/凝胶配方基本上不显露任何新型的或改进的技术性能品质。

[0009] 因此,对于本领域的技术人员,仍难以提出能够通过涂抹时的明亮感觉给予皮肤即时视觉效果的均匀组合物,这种预期的即时效果优选是良好地覆盖色泽缺陷和/或凸起缺陷,但不能留下它们的痕迹。因此,需要找到用于在皮肤上分布组分(例如,水、脂肪性物质和固体颗粒)的新型系统。

[0010] 关于所提供的感觉,这些新型结构必须完全满足使用者,但也必须能够提供改进的化妆品性质,或者必须甚至具有项目增加的技术性能品质,例如清爽度、亮度、软化作用、

舒适度、缺陷的覆盖、色泽、统一的面貌、发亮等,另一方面,必须没有油相和水相已知的副作用,例如分别是,油腻感、粘感、缺少助滑感或者涂抹时的拖拽感。

[0011] 发明人目前意外地发现,通过选择具有用于制备例如双连续类型的化妆品组合物的特定的亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂的系统可以实现该目的,但是另一方面,宏观均匀系统具有大量的技术性能品质且此外具有优化效果。

[0012] 更确切地说,发明人已发现,具有特定的亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂的系统的选择出乎意料地可以在单个组合中结合相当多的技术性能品质,每种性能品质的强度有利地不被其他联合的性能品质的显现而削弱,或者对于某些性能品质甚至被激发。

发明内容

[0013] 因此,根据本发明的一个方面,本发明涉及用于对角蛋白材料、尤其是皮肤和/或唇部进行化妆和/或护理的化妆品组合物,包括:

[0014] -至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相;和

[0015] -至少一个利用至少一种氢键聚合物凝胶化的油相;

[0016] 所述相在其中形成宏观上均匀的混合物。

[0017] 根据一个实施方式变型,根据本发明的组合物包括利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相、和利用至少一种氢键聚合物凝胶化的油相。

[0018] 根据优选的变型,根据本发明的组合物还包括至少一种着色剂。

[0019] 该着色剂可选自颜料和水溶性的或脂溶性的着色剂,尤其如下文详述。

[0020] 特别地,着色剂为颜料。

[0021] 根据有利的实施方式变型,着色剂被至少转送到凝胶化的油相中。

[0022] 如上所述,发明人已发现,与所有预期相反,用于织构凝胶/凝胶型组合物的特别的亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂对的选择可以显著地提高某些技术性能品质,以及可以免除考虑之中的胶凝剂中固有的某些不良反应,或甚至可以调和在该组合物内的至今难以使其共存的性能。此外,如从下面的实施例中显现的,出乎意料地,本发明另外可以优化一些预期的技术性能品质。

[0023] 发明人还惊奇地发现,根据本发明的包括分别利用具有柔焦效应的聚合的或颗粒状的胶凝剂凝胶化的水相和油相的组合物的柔焦性能品质,证明被显著改善。柔焦效应的取得证明比两个凝胶化的相中的每一者在各自的组合物中的单独的光学效应的总和大。存在显著的协同作用。

[0024] 除了上述意料之外的优点,根据本发明的在考虑之中的凝胶系统提供这样的质地:该质地是足够稠化的以与具有非常广泛多样的成分或活性剂的制剂相容。该凝胶系统在单个配方中结合大量功能性活性剂或成分(填料、颜料等)。

[0025] 根据本发明的组合物还证明是非常稳定的,不遭受脱水收缩。

[0026] 根据本发明的另一方面,本发明的主题还是一种用于制备用于对角蛋白材料、尤其是皮肤和/或唇部进行化妆和/或护理的化妆品组合物的方法,至少包括一个在适合于获得宏观上均匀的混合物的条件下混合以下部分的步骤:

[0027] -至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相;和

[0028] -至少一个利用至少一种氢键聚合物凝胶化的油相。

[0029] 根据一个实施方式变型,该方法可有利地包括混合至少三个或甚至更多的凝胶相的步骤。

[0030] 由于明显的原因,待被考虑用于形成根据本发明的组合物的凝胶化的水相和凝胶化的油相的数量,对于两种类型的相中的每一者可以超过2。该数量尤其以预期的技术性能品质的数目来调节。

[0031] 例如,该方法可以使用一个凝胶化的水相和两个利用不同的亲脂性胶凝剂凝胶化的油相。

[0032] 相反地,该方法还可以使用一个凝胶化的油相和两个利用不同的亲水性胶凝剂凝胶化的水相。

[0033] 例如,具有相同结构(即水性的或油性的)相可被预结合形成预混合料,然后该预混合料被置于与具有其他结构的相或甚至与具有其他结构的几个相的预混合料接触。

[0034] 相应的水性凝胶和油性凝胶可被单独制备,然后混合在一起,而不需要加热,不需要必须存在表面活性剂,以实现所期望的结构。因此,除了上述优势,可以按缩减的成本容易地制备所要求的组合物。

[0035] 有利地,相的混合可以在室温下进行。

[0036] 然而,如果必要的话,本发明的方法可以包括加热混合物的步骤。

[0037] 因此,根据本发明的方法为配方设计师提供简单且快速的获得大量的不仅具有普通的性能品质而且具有特定于每个组合物的性能品质的化妆品组合物的手段。

[0038] 通过用于对角蛋白材料进行化妆和/或护理的化妆品工具包的规定,本发明还使使用者具有将至少两个具有相同结构的相与至少一个具有不同结构的相混合的能力。

[0039] 因此,根据本发明的另一方面,本发明涉及一种用于对角蛋白材料、尤其是皮肤和/或唇部进行化妆和/或护理的化妆品工具包,该工具包包括在单独的容器中的至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相;和至少一个利用至少一种氢键聚合物凝胶化的油相;并且本发明还涉及使用临时的混合物的说明书。

[0040] 根据本发明的又一方面,本发明涉及一种用于对角蛋白材料、尤其是皮肤和/或唇部进行化妆和/或护理的装置,至少包括:

[0041] -两个单独的容器,分别含有至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相、和至少一个利用至少一种氢键聚合物凝胶化的油相;

[0042] -用于混合所述容器的不同的腔室,该腔室包括被配置允许引入所述待被混合的相的孔;和

[0043] -用于分配具有两个相的宏观上均匀的混合物的部件。

[0044] 根据有利的变型,对于两种类型的水性结构和油性结构中的每一者,根据本发明的工具包和装置含有至少两个或甚至更多的不同的凝胶相。

[0045] 根据特别的实施方式,具有同样类型结构的典型的凝胶相利用不同的胶凝剂凝胶化。

[0046] 可因此研发“混合物”类型的多相制剂。

[0047] 根据另一特别的实施方式,具有同样类型结构的典型的凝胶相关于它们的光学性质是不同的。例如,工具包或装置可以提出两个通过相同的油性胶凝剂织构化的油性凝胶相,但一个含有着色剂,另一个不含有着色剂。使用者因此具有利用或不利用除了其他性能

品质之外的化妆性能品质的可能性。

[0048] 根据本发明的工具包或装置还允许使用者通过调整待被混合的着色的凝胶相的比例来修改颜色效果的强度。

[0049] 因此,根据本发明的工具包和装置,就它们提供给使用者通过选择代表两种类型的油性结构和水性结构的凝胶相来随意调整所期望的化妆性能品质的可能性而言,是特别有利的,然而同时确保使用的便利性和易用性。

[0050] 本发明尤其可以提供给使用者更宽的化妆范围,以及使化妆操作具有吸引人的有趣方面。此外,在室温下可以进行相的混合的事实,关于便利性具有明显兴趣,因此关于使用的简单性令人满意。

[0051] 根据本发明的另一方面,本发明的主题还是一种用于对角蛋白材料、尤其是皮肤和/或唇部进行化妆和/或护理的方法、尤其是美容方法,至少包括一个在于将根据本发明的组合物涂抹于所述角蛋白材料的步骤。

[0052] 根据本发明的又一方面,本发明涉及一种用于对角蛋白材料、尤其是皮肤和/或唇部进行护理和/或化妆的方法、尤其是美容方法,至少包括向所述材料涂抹组合物、尤其是在涂抹前或在向所述角蛋白材料涂抹时,通过临时混合至少一个利用至少一种亲水性胶凝剂凝胶化的水相和至少一个利用至少一种氢键聚合物凝胶化的油相所获得的宏观上均匀的组合物。

[0053] 化妆品组合物

[0054] 首先,重要的是注意这点:根据本发明的组合物不同于乳液。

[0055] 乳液通常包括油性液相和水性液相。乳液是两个液相中的一个液相的液滴在另一个液相中的分散系。形成乳液的分散相的液滴的尺寸通常为大约微米级(0.1 μ m至100 μ m)。此外,乳液需要表面活性剂或硅酮乳化剂的存在,以确保其随着时间的稳定性。

[0056] 相比之下,根据本发明的组合物包括两个非混溶的凝胶相的宏观上均匀的混合物。这两个相均具有凝胶型质地。该质地尤其通过一致性的乳脂状的外观来视觉上体现。

[0057] 术语“宏观上均匀的混合物”指的是不能通过肉眼区分其中的每个凝胶相的混合物。

[0058] 更确切地说,在根据本发明的组合物中,凝胶化的水相和凝胶化的油相互相渗透,从而形成稳定的且一致性的产品。该一致性通过混合互相渗透的油性凝胶化的宏畴(macrodomain)和水性凝胶化的宏畴而实现。这些互相渗透的宏畴是不可测量的目标。因此,通过显微镜,根据本发明的组合物非常不同于乳液。其不能被表征为具有“感觉”,即O/W或W/O感觉。

[0059] 因此,根据本发明的组合物具有凝胶类型的一致性。此外,组合物的稳定性在没有表面活性剂时是持久的。因此,根据本发明的化妆品组合物不需要任何表面活性剂或硅酮乳化剂来确保其经过一段时间后的稳定性。

[0060] 从目前工艺水平中得知,例如通过在形成凝胶型组合物之前将染料物质引入到油性凝胶相或水性凝胶相中,观察凝胶类型组合物中的水性凝胶和油性凝胶的混合物的密切性质。通过视觉检查,尽管染料存在于油性凝胶或水性凝胶中的仅仅一者中,但仍看到染料均匀分散。的确,如果在形成凝胶型组合物之前将不同颜色的两种不同染料分别引入到油相和水相中,则可以观察到两种颜色均匀地分散在凝胶型组合物的各个部分。这与乳液形

成对比,其中,如果在形成乳液之前将水溶性的或油溶性的染料分别引入到水相或油相中,则将仅仅观察到在外部相中的染料的颜色(Remington:The Science and Practice of Pharmacy,第19版(1995)第21章,第282页)。

[0061] 还已知通过进行“坠落试验”来区分凝胶型组合物和乳液。该试验包括证明凝胶型组合物的双连续性质。的确,如上所述,组合物的相容性通过互相渗透油性凝胶化畴和水性凝胶化畴而实现。因此,凝胶型组合物的双连续性质可分别利用亲水性溶剂和亲脂性溶剂通过简单的试验来突显。该试验包括一方面在试验组合物的第一样品上沉积一小滴亲水性溶剂,另一方面在同一试验组合物的第二样品上沉积一小滴疏水性溶剂,然后分析这两小滴溶剂的表现。就O/W乳液来说,一小滴亲水性溶剂扩散在样品中,一小滴亲脂性溶剂仍保持在样品表面。就W/O乳液来说,一小滴亲水性溶剂保持在样品表面,一小滴亲脂性溶剂扩散到样品的各个部分。最后,就凝胶型组合物(双连续系统)来说,亲水性溶剂和亲脂性溶剂扩散在整个样品中。

[0062] 特别地,就本发明来说,将被特许用于区分凝胶型组合物和乳液的试验包括稀释试验。的确,在凝胶型组合物中,凝胶化的水性畴和凝胶油性畴互相渗透,形成稳定的且相容的产品,该产品在水和油中的稀释表现不同于乳液的表现。因此,凝胶型组合物(双连续系统)的稀释表现可以与乳液相比较。

[0063] 更具体地说,稀释试验包括将40g产品和160g稀释溶剂(水或油)放入到30ml塑料烧杯中。稀释在可控的搅拌下进行,以避免任何乳化现象。特别地,利用行星式搅拌机:Speed Mixer™ DAC400FVZ来进行稀释。Speed Mixer设定为1500rpm,4分钟。最后,利用光学显微镜,以放大倍数 $\times 100$ ($\times 10 \times 10$)进行生成样品的观察。可以注意到,像来自道康宁的Parleam®和Xiameter PMX-200硅酮流体5CS®的油便于作为稀释溶剂。

[0064] 就凝胶型组合物(双连续系统)来说,当在油或水中稀释时,总是观察到异构形态。当用水稀释凝胶型组合物(双连续系统)时,人们将观察到悬浮液中油性凝胶的团块,当用油稀释凝胶型组合物(双连续系统)时,人们将观察到悬浮液中水性凝胶的团块。

[0065] 相反地,当稀释时,乳液显示出不同的表现。当用水溶剂稀释O/W乳液时,该O/W乳液将渐渐稀薄,而没有表现出异构的且成团的形态。当用油稀释该同一O/W乳液时,其将表现出异构的外观(悬浮在油中的O/W乳液的团块)。当用水溶剂稀释W/O乳液时,该W/O乳液将表现出异构的外观(悬浮在水中的W/O乳液的团块)。当用油稀释该同一W/O乳液时,其将渐渐稀薄,而没有表现出异构的且成团的形态。

[0066] 通常,形成根据本发明的组合物的凝胶化的水相和凝胶化的油相以范围从95/5至5/95的重量比存在于该组合物中。更优选地,水相和油相以范围从30/70至80/20的重量比存在。

[0067] 根据所期望的化妆品性能调整两种凝胶相之间的比例。

[0068] 因此,就用于对皮肤尤其是面部进行护理的组合物来说,有利的是水相/油相的重量比大于1,特别地范围从60/40至90/10,优选地范围从60/40至80/20,优选地从60/40至70/30,更优选地水相/油相的重量比为60/40或70/30。

[0069] 这些优选的比例对于获得清爽的明亮的组合物是特别有利的。

[0070] 有利地,根据本发明的组合物处于乳脂状凝胶的形式,具有最小应力,低于该最小应力,该组合物不能流动,除非其受到外部机械应力。

[0071] 如在下文中从本文中显现的,根据本发明的组合物的最小临界应力可以为1.5Pa,特别地大于10Pa。

[0072] 同样有利地,根据本发明的组合物的刚度模量 G^* 可以至少等于400Pa,优选地大于1000Pa。

[0073] 根据有利的实施方式变型,考虑中的形成根据本发明的组合物的凝胶相可以各自具有大于1.5Pa,优选地大于10Pa的临界应力。

[0074] 通过振荡流变学测量表征临界应力。在本文的实施例部分中提出了一种方法。

[0075] 通常,利用配备有适合于抗蒸发装置(钟形罩)的板-板测量体(60mm直径)的Haake RS600强加应力流变仪,在25°C下进行相应的测量。对于每次测量,将样品精确地放置在适当的位置,在将样品放置在气隙(2mm)中之后,测量启动5分钟。然后在1Hz的设定频率下,对测试组合物进行从 10^{-2} Pa至 10^3 Pa的应力增加。

[0076] 根据本发明的组合物还可以具有一定的弹性。该弹性可通过刚度模量 G^* 来表征,在该最小临界应力下,刚度模量 G^* 可至少等于400Pa,优选地大于1000Pa。可以通过在1Hz的设定频率下,对考虑中的组合物进行从 10^{-2} Pa至 10^3 Pa的应力增加来获得组合物的 G^* 值。

[0077] 亲水性胶凝剂

[0078] 出于本发明的目的,术语“亲水性胶凝剂”指的是能够使根据本发明的组合物的水相凝胶化的化合物。

[0079] 该胶凝剂是亲水的,因此存在于组合物的水相中。

[0080] 该胶凝剂可以是水溶性的或水分散性的。

[0081] 如上所述,根据本发明的组合物的水相利用至少一种亲水性胶凝剂来凝胶化。

[0082] 亲水性胶凝剂选自合成的聚合胶凝剂、天然的或天然来源的聚合胶凝剂、混合硅酸盐和煅制二氧化硅、及其混合物。

[0083] I.天然的或天然来源的聚合胶凝剂

[0084] 适合用于本发明的聚合的亲水性胶凝剂可以是天然的或天然来源的。

[0085] 出于本发明的目的,表达“天然来源的”用来表示通过改性天然的聚合胶凝剂所获得的聚合胶凝剂。

[0086] 这些胶凝剂可以是颗粒状的或非颗粒状的。

[0087] 更确切地说,这些胶凝剂属于多糖的范畴。

[0088] 通常,多糖可被划分成多个类别。

[0089] 因此,适合用于本发明的多糖可以是同多糖(例如果聚糖、葡聚糖、半乳聚糖和甘露聚糖)或杂多糖(例如半纤维素)。

[0090] 同样地,该多糖可以是直链的多糖(例如普鲁兰多糖)或支链多糖(例如阿拉伯树胶和支链淀粉)、或混合多糖(例如淀粉)。

[0091] 更特别地,适合用于本发明的多糖可以根据是否它们是含淀粉的而被区分。

[0092] 淀粉类多糖

[0093] 可最特别被提到的该范畴的代表包括天然淀粉、改性淀粉和颗粒状淀粉。

[0094] 天然淀粉

[0095] 可用于本发明中的淀粉更特别地是包含基本单元的聚合物形式的大分子,该基本单元为通过 $\alpha(1,4)$ 键连接的化学式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 的脱水葡萄糖(右旋糖)单元。这些单元的数

目和它们的组合可以区分直链淀粉和支链淀粉,该直链淀粉为由大约600个至1000个直链连接的葡萄糖分子形成的分子,该支链淀粉为大约每隔25个葡萄糖残基就有分支的聚合物($\alpha(1,6)$ 键)。总链可含有10000和100000之间的葡萄糖残基。

[0096] 特别地,在Kirk-Othmer's Encyclopaedia of Chemical Technology,第3版,第21卷,第492页至第507页,Wiley Interscience,1983年中描述了淀粉。

[0097] 直链淀粉和支链淀粉的相对比例以及它们的聚合度根据淀粉的植物来源而变化。通常,天然淀粉的样品含有约25%的直链淀粉和75%的支链淀粉。

[0098] 偶然地,存在植物糖原(0%的淀粉和20%的淀粉之间),该分子为支链淀粉的类似物,但每隔10个至15个葡萄糖残基就有支链。

[0099] 淀粉可以处于半结晶颗粒的形式:支链淀粉被组织成叶状结构,直链淀粉形成无定形区域,该区域不是太好地被组织在各种叶状结构之间。

[0100] 直链淀粉自组织成右手螺旋,每一圈具有6个葡萄糖。直链淀粉在酶(淀粉酶)的作用下离解成可被吸收的葡萄糖,如果处于支链淀粉的形式则更加容易。特别地,螺旋构造不利于淀粉与酶的可达性。

[0101] 通常淀粉处于白色粉末的形式,其不溶于冷水,其基本粒径从3微米至100微米变动。

[0102] 通过热水处理淀粉,获得淀粉糊。由于其增稠性质和凝胶化性质,其用于工业中。

[0103] 用于本发明的淀粉分子的植物来源可以是谷类或块茎。因此,例如,淀粉选自玉米淀粉、米淀粉、木薯淀粉、树薯淀粉、大麦淀粉、马铃薯淀粉、小麦淀粉、高粱淀粉和豌豆淀粉。

[0104] 例如,天然淀粉的代表为由Cargill公司以名称C*Amilogel™、Cargill Gel™、C*Gel™、Cargill Gum™、DryGel™和C*Pharm Gel™出售的产品、由Roquette公司以名称Amidon de maïs出售的产品、和由National Starch公司以名称Pure Tapioca出售的产品。

[0105] 改性淀粉

[0106] 用于本发明的组合物的改性淀粉可以通过下面反应中的一种或多种来改性:预糊化、降解(酸解、氧化或糊精化)、置换(酯化或醚化)、交联(酯化)、漂白。

[0107] 更特别地,这些反应可以下面的方式进行:

[0108] -通过使淀粉颗粒分离(例如干燥和在干燥滚筒中烧煮)的预糊化;

[0109] -在冷却时导致非常快速的回生的酸解;

[0110] -利用强氧化剂(例如,碱性介质,在次氯酸钠NaOCl的存在下),导致淀粉分子的解聚和使羧基引入到淀粉分子中的氧化(主要氧化C6羟基);

[0111] -在高温下,在酸性介质中的糊精化(水解,然后再聚合);

[0112] -利用能够与淀粉分子的将因此被连接在一起的羟基反应的功能剂(例如甘油基和/或磷酸基)的交联;

[0113] -在碱性介质中,用于官能团(特别是C₁-C₆酰基(乙酰基)、C₁-C₆羟烷基(羟乙基或羟丙基)、羧甲基或辛烯基琥珀酸)接枝的酯化;

[0114] (St-O-P(O)-(OX)₂类型的)单淀粉磷酸酯、(St-O-P(O)-(OX)-O-St St-O-P(O)-(OX)-O-St)二淀粉磷酸酯、或甚至(St-O-P(O)-(O-St)₂类型的)三淀粉磷酸酯、或其混合物可尤其通

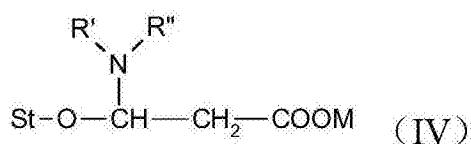
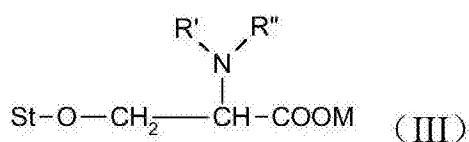
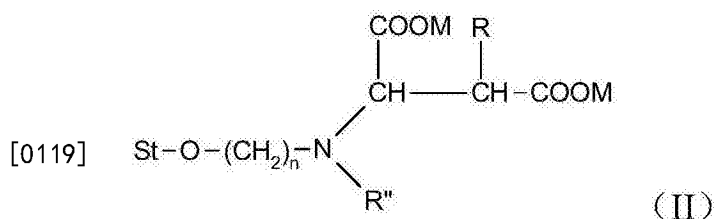
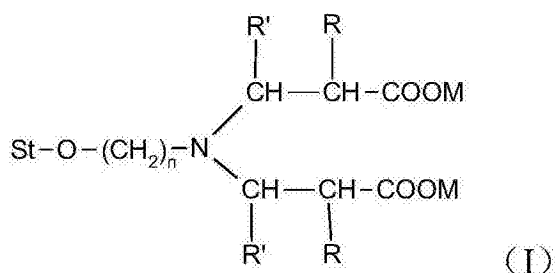
过利用含磷化合物的交联而获得。

[0115] X尤其表示碱金属(例如钠或钾)、碱土金属(例如钙或镁)、铵盐、胺盐,例如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、3-氨基-1,2-丙二醇、或源自碱性氨基酸(例如赖氨酸、精氨酸、肌氨酸、鸟氨酸或瓜氨酸)的铵盐中的那些。

[0116] 含磷化合物例如可以是三聚磷酸钠、正磷酸钠、磷酰氯或三偏磷酸钠。

[0117] 根据本发明,也可以使用两性淀粉,这些两性淀粉含有一个或多个阴离子基团和一个或多个阳离子基团。阴离子基团和阳离子基团可以连接至淀粉分子的相同的活性位点或连接至不同的活性位点;它们优选连接至相同的活性位点。阴离子基团可以是羧酸类型、磷酸类型或硫酸类型,优选羧酸类型。阳离子基团可以是伯胺类型、仲胺类型、叔胺类型或季胺类型。

[0118] 两性淀粉尤其选自具有下面结构式的化合物:



[0120] 式中:

[0121] -St-O表示淀粉分子;

[0122] -R表示氢原子或甲基,其可以是相同的或不同的;

[0123] -R'表示氢原子、甲基、或-COOH基团,其可以是相同的或不同的;

[0124] -n为等于2或3的整数;

[0125] -M表示氢原子、碱金属或碱土金属(例如,Na、K、Li或NH₄)、季铵、或有机胺;

[0126] -R''表示氢原子或含有1个至18个碳原子的烷基。

[0127] 尤其在专利US 5 455 340和US 4 017 460中描述了这些化合物。

[0128] 淀粉分子可源自淀粉的任何植物来源,尤其例如玉米、马铃薯、燕麦、米、树薯、高粱、大麦或小麦。也可以使用上述淀粉的水解产物。

[0129] 例如,改性淀粉的代表是由Cargill公司以名称C*Tex-Instant(预糊化己二酸酯)、C*StabiTex-Instant(预糊化磷酸酯)、C*PolarTex-Instan(预糊化羟丙基)、C*Set(酸解,氧化)、C*size(氧化)、C*BatterCrisp(氧化)、C*DrySet(糊精化)、C*TexTM(乙酰化二淀粉己二酸酯)、C*PolarTexTM(羟丙基二淀粉磷酸酯)、C*StabiTexTM(二淀粉磷酸酯,乙酰化二淀粉磷酸酯)出售的产品;二淀粉磷酸酯或富含在二淀粉磷酸酯中的化合物,例如由Avebe公司以编号Prejel VA-70-T AGGL(糊化羟丙基木薯二淀粉磷酸酯)或Prejel TK1(糊化木薯二淀粉磷酸酯)或Prejel 200(糊化乙酰化木薯二淀粉磷酸酯)出售的产品、或来自National Starch的Structure Zea(糊化玉米二淀粉磷酸酯)。

[0130] 作为氧化淀粉的示例,将尤其使用来自Cargill公司的以名称C*size出售的那些。

[0131] 相对于水相的总重量,上述天然淀粉或改性淀粉可有利地以按固体重量计0.1%至8%、优选地按重量计约1%的比例使用。

[0132] 颗粒状淀粉

[0133] 特别地,可被提到的颗粒状淀粉包括:

[0134] -接枝有丙烯酸聚合物(均聚物或共聚物),尤其接枝有聚丙烯酸钠的淀粉,例如由Sanyo Chemical Industries公司以名称Sanfresh ST-100MC出售的那些、或由Daito Kasei公司以名称Makimousse 25或Makimousse 12出售的那些(INCI名称:聚丙烯酸钠接枝淀粉);

[0135] -接枝有丙烯酸聚合物(均聚物或共聚物),尤其接枝有丙烯酰胺(acryloacrylamide)//丙烯酸钠共聚物的水解淀粉,例如由Grain Processing公司以名称Water Lock A-240、A-180、B-204、D-223、A-100、C-200和D-223出售的那些(INCI名称:淀粉/丙烯酰胺/丙烯酸钠共聚物);

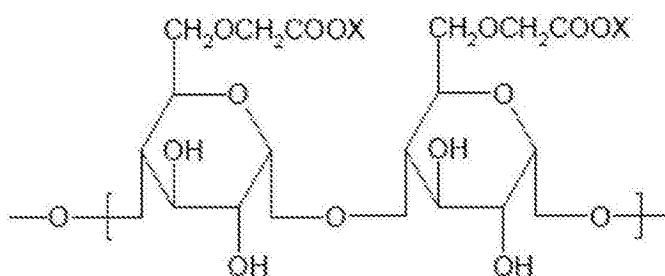
[0136] -基于淀粉、树胶和纤维素衍生物的聚合物,例如含有淀粉和羧甲基纤维素钠的产品,例如由Lysac公司以名称Lysorb 220出售的产品。

[0137] 可最特别地提到(C₁-C₄)羧烷基淀粉,“羧烷基淀粉”。通过将羧烷基接枝到淀粉的一个或多个醇官能团上,尤其通过在碱性介质中使淀粉和单氯乙酸钠反应,来获得这些化合物。

[0138] 通常地,羧烷基通过醚官能团被尤其附接至碳1。(C₁-C₄)羧烷基淀粉的羧烷基单元的取代度优选范围从0.1至1,更特别地从0.15至0.5。根据本发明,取代度被定义为每个多糖的单糖单元中,被酯基团或醚基团取代的羟基的平均数。

[0139] 羧烷基淀粉有利地以盐的形式,尤其是碱金属或碱土金属(例如,Na、K、Li、NH₄)的盐、或季铵或有机胺(例如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺)的盐的形式使用。在本发明的上下文中,(C₁-C₄)羧烷基淀粉有利地为羧甲基淀粉。羧甲基淀粉优选包含具有下面结构式的单元:

[0140]



[0141] 式中,可选地共价键合至羧基单元的X表示氢原子、碱金属或碱土金属(例如,Na、K、Li、NH₄)、季铵、或有机胺(例如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺)。

[0142] 优选地,X表示Na⁺阳离子。根据本发明可被使用的羧烷基淀粉优选为非预糊化的羧烷基淀粉。根据本发明可被使用的羧烷基淀粉为优选部分地或全部地交联的羧烷基淀粉。

[0143] 通常,与非交联的羧烷基淀粉截然相反,交联的羧烷基淀粉具有增加的可控的粘度和较大的稳定性。因此交联可以降低脱水收缩且可以增强凝胶对剪切效应的抗性。

[0144] 在根据本发明考虑之中的羧烷基淀粉更特别地为马铃薯羧烷基淀粉。因此,根据本发明可被使用的羧烷基淀粉优选为羧烷基淀粉的钠盐,特别是马铃薯羧甲基淀粉的钠盐,尤其是由DMV International公司以名称 **Primojel**[®]、或由Roquette公司以名称 **Glycolys**[®]和**Glycolys**[®] LV出售的马铃薯羧甲基淀粉的钠盐。

[0145] 根据一个特定的实施方式,将使用尤其由Roquette公司以名称 **Glycolys**[®] 出售的马铃薯羧甲基淀粉。如前所述,(C₁-C₄)羧烷基淀粉颗粒以膨胀且无裂口的形式存在于根据本发明的组合物中。可通过膨胀势Q表征该膨胀,该膨胀势Q可有利地在10ml(所吸收的液体的体积)/g(干燥颗粒状材料的质量)和30ml/g之间,优选地在15ml/g和25ml/g之间。

[0146] 因此,根据本发明所用的膨胀的羧烷基淀粉颗粒的尺寸通常范围从25μm至300μm。例如,在水中含有按重量计10%的马铃薯羧烷基淀粉和钠盐的凝胶**Primojel**[®]含有多于80%的该淀粉的膨胀颗粒,该颗粒的直径大于50微米,更特别地大于100微米。

[0147] 根据本发明的优选的实施方式变型,在该膨胀颗粒状态下,这些颗粒被用于制备根据本发明的组合物。为此,这些颗粒优选以水凝胶的形式使用,该水凝胶被提前制备或是已经商品化的。有利地,在根据本发明考虑之中的凝胶是透明的。

[0148] 例如,在用来制备预期的化妆品组合物之前,以按重量计10%的浓度的羧甲基淀粉凝胶(例如**Primojel**[®])可被调整至所需要的浓度。

[0149] 相对于水相的总重量,这种颗粒状淀粉可以以按固体的重量计0.1%至5%的比例使用,优选地按重量计在0.5%和2.5%之间,特别地,相对于水相的总重量,以按重量计约1.5%的比例使用。

[0150] 非淀粉类多糖

[0151] 通常,非淀粉类多糖可选自由微生物产生的多糖;从藻类中分离的多糖、来自高等植物多糖(例如同多糖(特别是纤维素及其衍生物或聚果糖)、杂多糖(例如阿拉伯树胶、半乳甘露聚糖、葡甘露聚糖和果胶))、及其衍生物;及其混合物。

[0152] 特别地,多糖可选自果聚糖、胶凝糖、葡聚糖、直链淀粉、支链淀粉、糖原、普鲁兰多

糖、右旋糖酐、纤维素及其衍生物(特别是甲基纤维素、羟烷基纤维素、乙基羟乙基纤维素和羧甲基纤维素)、甘露聚糖、木聚糖、木质素、阿拉伯聚糖、半乳聚糖、聚半乳糖醛酸(galacturonans)、基于海藻酸盐的化合物、甲壳素、壳聚糖、葡糖醛酸木聚糖、阿拉伯糖基木聚糖、木葡聚糖、葡甘露聚糖、果胶酸和果胶、阿拉伯半乳聚糖、角叉菜胶、琼脂、葡糖氨基葡聚糖、阿拉伯树胶、黄蓍胶、茄替胶、刺梧桐胶、槐豆胶、半乳甘露聚糖(例如瓜尔豆胶及其非离子衍生物,特别是羟丙基瓜尔豆胶;及其离子衍生物)、微生物来源的生物多糖胶(特别是硬葡聚糖或黄原胶)、粘多糖(特别是硫酸软骨素)、及其混合物。

[0153] 这些多糖可尤其通过尿素基团或尿烷基团而被化学改性,或通过水解、氧化、酯化、醚化、硫酸化、磷酸化、胺化、酰胺化或烷基化反应而被化学改性,或通过这些改性中的几种而被化学改性。

[0154] 所获得的衍生物可以是阴离子的、阳离子的、两性的或非离子的。

[0155] 有利地,多糖可选自角叉菜胶(特别是 κ -角叉菜胶)、胶凝糖胶、琼脂、黄原胶、基于海藻酸盐的化合物(特别是海藻酸钠)、硬葡聚糖胶、瓜尔豆胶、菊粉和普鲁兰多糖、及其混合物。

[0156] 通常,可用于本发明的这种类型的化合物选自尤其在Kirk-Othmer的Encyclopedia of Chemical Technology,第三版,1982年,第3卷,第896页至第900页,和第15卷,第439页至第458页;在由John Wiley&Sons出版的E.A.McGregor和C.T.Greenwood的Polymers in Nature,第6章,第240页至第328页,1980年;在由McGraw-Hill Book公司出版的Robert L.Davidson的标题为Handbook of Water-soluble Gums and Resins的出版物(1980);和在由Academic Press股份有限公司出版的由Roy L.Whistler编辑的Industrial Gums-Polysaccharides and their Derivatives,第二版中描述的那些。

[0157] 相对于水相的总重量,这种胶凝剂可以以按固体的重量计从0.1%至8%、尤其按重量计从0.1%至6%、优选地按重量计在0.5%和2.5%之间的比例使用,相对于水相的总重量,特别地以约1%的比例或甚至以按重量计约1.5%的比例使用。

[0158] 更确切地说,这些适用于本发明的多糖可根据它们是否源自微生物、藻类或高等植物而被区分,在下文详细说明。

[0159] 由微生物产生的多糖

[0160] 黄原胶

[0161] 黄原胶为由细菌野油菜黄单胞菌的需氧发酵而工业规模地生成的杂多糖。类似于纤维素,其结构由以 $\beta(1,4)$ 方式连接的 β -D-葡萄糖的主链构成。两个中的一个葡萄糖分子具有由 α -D-甘露糖、 β -D-葡糖醛酸和末端 β -D-甘露糖构成的三糖侧链。内部的甘露糖残基通常在碳6上被乙酰化。大约30%的末端甘露糖残基具有以螯合形式连接在碳4和碳6之间的丙酮酸基团。葡糖醛酸和带电的丙酮酸是可电离的,因此导致黄原胶的阴离子性质(负电荷降至pH 1)。丙酮酸残基和乙酸残基的含量根据菌株、发酵过程、后发酵条件和纯化阶段而改变。在商品中,这些基团可被 Na^+ 离子、 K^+ 离子或 Ca^{2+} 离子中和(Satia,1986)。通过离子交换或通过酸溶液的透析,中和的形式可被转化成酸形式。

[0162] 黄原胶的分子量在1000000和50000000之间,并且对于包含1%的黄原胶的水性组合,黄原胶的粘度在 $0.6\text{Pa}\cdot\text{s}$ 和 $1.65\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之间(在 25°C ,利用LVT类型的Brookfield粘度计,以每分钟60转测量该粘度)。

[0163] 例如,黄原胶的代表为由Rhodia Chimie公司以名称Rhodicare出售的产品、由Cargill Texturizing Solutions公司以名称Satiaxane™出售的产品(针对于食品、化妆品和制药工业)、由ADM公司以名称Novaxan™出售的产品、和由CP-Kelco公司以名称Kelzan®和Keltrol®出售的产品。

[0164] 普鲁兰多糖

[0165] 普鲁兰多糖为包含以名称 $\alpha(1,4)-\alpha(1,6)$ -葡聚糖熟知的麦芽三糖单元的多糖。麦芽三糖中的三个葡萄糖单元通过 $\alpha(1,4)$ 糖苷键连接,然而连续的麦芽三糖单元通过 $\alpha(1,6)$ 糖苷键与彼此连接。

[0166] 例如,在日本由Hayashibara公司以编号Pullulan PF 20生产普鲁兰多糖。

[0167] 右旋糖酐和硫酸右旋糖酐

[0168] 右旋糖酐为不具有任何电荷基团的中性多糖,其是生物学惰性的,通过仅含有羟基的甜菜糖的发酵而制成。

[0169] 可以由天然右旋糖酐通过水解和纯化获得不同分子量的右旋糖酐组分。特别地,右旋糖酐可以处于硫酸右旋糖酐的形式。

[0170] 例如,右旋糖酐的代表是由Pharmacosmos公司以名称Dextran或Dextran T出售的产品、由Meito Sangyo Co公司以名称Dextran 40粉末或Dextran 70粉末出售的产品。硫酸右旋糖酐被PK Chemical A/S公司以名称Dextran Sulfate出售。

[0171] 琥珀酰聚糖

[0172] 琥珀酰聚糖为由细菌发酵生成的细胞外聚合物,具有高的分子量,包含八糖重复单元(8个重复的糖)。例如,琥珀酰聚糖被Rhodia公司以名称Rheozan出售。

[0173] 硬葡聚糖

[0174] 硬葡聚糖为包含 β -D葡聚糖单元的非离子支链同多糖。该分子由通过 $\beta(1,3)$ 键连接的D-葡萄糖单元构成的主直链组成,其中三个单元中的一个通过 $\beta(1,6)$ 键连接至D-葡萄糖侧单元。

[0175] 在文献US 3 301 848中可发现硬葡聚糖及其制备的更全面的描述。

[0176] 例如,硬葡聚糖被Alban Muller公司以名称Amigel、或被Cargill公司以名称Actigum™CS出售。

[0177] 胶凝糖胶

[0178] 胶凝糖胶为基于由4个糖(四糖)构成的低聚糖单元的阴离子直链杂多糖。D-葡萄糖、L-鼠李糖和D-葡萄糖醛酸以2/1/1的比例以单体元素的形式存在于胶凝糖胶中。

[0179] 例如,胶凝糖胶被CP Kelco公司以名称Kelcogel CG LA出售。

[0180] 从藻类中分离的多糖

[0181] 半乳聚糖

[0182] 根据本发明的多糖可以是尤其选自琼脂和角叉菜胶的半乳聚糖。

[0183] 角叉菜胶为构成各种属于杉藻科(Gigartinaceae)、沙菜科(Hypneaceae)、叉分藻科(Furcellariaceae)和多子藻科(Polyideaceae)家族的红藻(红藻科)的细胞壁的阴离子多糖。它们通常由所述藻类的天然菌株的热水提取而获得。这些由二糖单元构成的直链聚合物由两个通过 $\alpha(1,3)$ 键和 $\beta(1,4)$ 键交替连接的D-吡喃半乳糖单元组成。这些聚合物是高度硫酸化的多糖(20%至50%),并且 α -D-吡喃半乳糖残基可以处于3,6-酐的形式。根据硫

酸酯基团在分子的重复二糖上的数目和位置,可区分几种类型的角叉菜胶,即:具有一个硫酸酯基团的 κ -角叉菜胶、具有两个硫酸酯基团的 ι -角叉菜胶、和具有三个硫酸酯基团的 λ -角叉菜胶。

[0184] 角叉菜胶基本上由多糖的钾盐、钠盐、镁盐、三乙醇胺盐和/或钙盐以及多糖的硫酸酯组成。

[0185] 角叉菜胶尤其由SEPPIC公司以名称Solagum[®]、由Gelymar公司以名称Carragel[®]、Carralact[®]和Carrasol[®]、由Cargill公司以名称Satiagel[™]和Satiagum[™]、和由CP-Kelco公司以名称Genulacta[®]、Genugel[®]和Genuvisco[®]出售。

[0186] 琼脂类型的半乳聚糖为包含在这些红藻(红藻科)物种中的一些的细胞壁中的半乳糖多糖。它们由聚合物基团构成,在该聚合物基团中,基本主链为 β (1,3)D-吡喃半乳糖和 α (1,4)L-3-6脱水半乳糖链,这些单元有规律地且交替地重复。琼脂家族内的区别应归于甲基或羧乙基溶剂化基团的存在或不存在。根据藻类的种类和收获的季节,这些混合结构通常以可变的百分比而存在。

[0187] 琼脂为高分子量($40000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $300000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间)的多糖的混合物(琼脂糖和琼脂胶)。通过生产藻类提取汁,通常地通过高压灭菌法,和通过处理这些包含约2%的琼脂的汁,以便提取琼脂,来获得该琼脂。

[0188] 例如,琼脂由B&V Agar Producers集团以名称Gold Agar、由Hispanagar公司以Agarite和Grand Agar,和由Setexam公司以名称Agar-Agar、QSA (Quick Soluble Agar) 和Puragar生产。

[0189] 帚叉藻聚糖

[0190] 帚叉藻聚糖由红藻胶(*Furcellaria fastigiata*)商业上获得。例如,帚叉藻聚糖由Est-Agar公司生产。

[0191] 基于海藻酸盐的化合物

[0192] 出于本发明的目的,术语“基于海藻酸盐的化合物”指的是海藻酸、海藻酸衍生物和海藻酸的盐(海藻酸盐)或所述衍生物的盐。

[0193] 优选地,基于海藻酸盐的化合物是水溶性的。

[0194] 海藻酸,源自褐藻或某些细菌的天然物质,是由两个通过1,4-糖苷键连接的糖醛酸(β -D-甘露糖醛(M)酸和 α -L-葡萄糖醛(G)酸)构成的聚糖醛酸。

[0195] 海藻酸能够与碱金属(例如,钠、钾或锂)、低级胺和铵(例如,甲胺、乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺)的取代阳离子形成水溶性盐(海藻酸盐)。这些海藻酸盐在pH等于4的水介质中是水溶性的,但在pH低于4时离解成海藻酸。

[0196] 该(这些)基于海藻酸盐的化合物能够在至少一种交联剂的存在下,通过在所述基于海藻酸盐的化合物和所述交联剂之间形成离子键而交联。在所述基于海藻酸盐的化合物的多个分子之间形成多个交联导致水不溶性凝胶的形成。

[0197] 优选地,使用重均分子量范围从10000至1000000、优选地从15000至500000、更好地从20000至250000的基于海藻酸盐的化合物。

[0198] 根据优选的实施方式,基于海藻酸盐的化合物为海藻酸和/或海藻酸的盐。

[0199] 有利地,基于海藻酸盐的化合物为海藻酸盐,优选海藻酸钠。

[0200] 基于海藻酸盐的化合物可尤其通过尿素基团或尿烷基团而被化学改性,或通过水解、氧化、酯化、醚化、硫酸化、磷酸化、胺化、酰胺化或烷基化反应而被化学改性,或通过这些改性中的几种而被化学改性。

[0201] 所获得的衍生物可以是阴离子的、阳离子的、两性的或非离子的。

[0202] 例如,适用于本发明的基于海藻酸盐的化合物的代表是由Cargill Products公司以名称Kelcosol、Satialgine™、Cecalgun™或Algogel™出售的产品、由FMC Biopolymer公司以名称Protanal™出售的产品、由Danisco公司以名称Grindsted® Alginate出售的产品、由Kimica公司以名称Kimica Algin出售的产品、和由ISP公司以名称Manucol®和Manugel®出售的产品。

[0203] 来自高等植物的多糖

[0204] 这种多糖可以分为同多糖(仅一种糖)和由几种类型的糖组成的杂多糖。

[0205] a) 同多糖及其衍生物

[0206] 根据本发明的多糖可选自纤维素和衍生物或聚果糖。

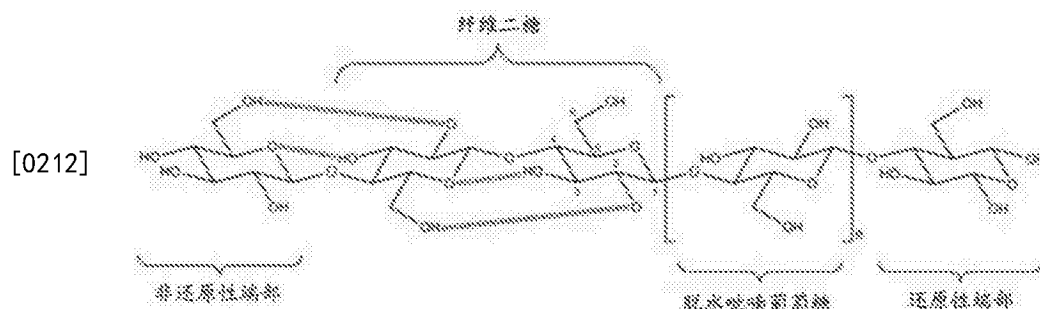
[0207] 纤维素和衍生物

[0208] 根据本发明的多糖还可以是纤维素或其衍生物,尤其是纤维素醚或纤维素酯(例如:甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟甲基丙基纤维素、乙酸纤维素、硝酸纤维素、硝化纤维)。

[0209] 本发明还含有基于纤维素的缔合聚合物。根据本发明,术语“基于纤维素的化合物”指的是任何在其结构中具有通过 $\beta(1,4)$ 糖苷键连接的脱水吡喃葡萄糖(AGU)残基的线性序列的多糖化合物。重复单元为纤维二糖二聚体。AGU以椅式构象被发现,具有三个羟基官能团:两个仲醇(在位置2和位置3中)和一个伯醇(在位置6中)。由此形成的聚合物通过氢键类型的分子间键结合在一起,从而使纤维素具有纤维状结构(每纤维约1500个分子)。

[0210] 根据纤维素的来源,聚合度极大地不同;其值的范围可以从几百至几万。

[0211] 纤维素具有下面的化学结构:



[0213] 纤维素的羟基可以部分地或全部地与不同的化学试剂反应,以使纤维素衍生物具有固有性质。纤维素衍生物可以是阴离子的、阳离子的、两性的或非离子的。在这些衍生物中,区分纤维素醚、纤维素酯和纤维素酯醚。

[0214] 在非离子纤维素醚中,可以提到烷基纤维素(例如甲基纤维素和乙基纤维素)、羟烷基纤维素(例如羟甲基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基纤维素)、和混合的羟烷基烷基纤维素(例如羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素和羟丁基甲基纤维素)。

[0215] 在阴离子纤维素醚中,可以提到羧烷基纤维素及其盐。例如,可以提到羧甲基纤维素、羧甲基甲基-纤维素和羧甲基羟乙基纤维素、及其钠盐。

[0216] 在阳离子纤维素醚中,可以提到交联的或非交联的、季铵化的羟乙基纤维素。

[0217] 特别地,季铵化试剂可以为缩水甘油基三甲基氯化铵或脂肪胺(例如月桂胺或硬脂胺)。可被提到的另一种阳离子纤维素醚为羟乙基纤维素羟丙基三甲基铵。

[0218] 特别地,季铵化的纤维素衍生物为:

[0219] -被包含至少一种脂肪链(例如,包含至少8个碳原子的烷基、芳基烷基或烷基芳基)或其混合物的基团改性的季铵化的纤维素;

[0220] -被包含至少一种脂肪链(例如,包含至少8个碳原子的烷基、芳基烷基或烷基芳基)或其混合物的基团改性的季铵化的羟乙基纤维素。

[0221] 上面的季铵化的纤维素或羟乙基纤维素所具有的烷基优选包括8个至30个碳原子。芳基优选表示苯基、苄基、萘基或蒽基。

[0222] 可被指出的含有C8-C30脂肪链的季铵化的烷基羟乙基纤维素的示例包括由Amerchol公司出售的产品Quatrisoft LM 200、Quatrisoft LM-X 529-18-A、Quatrisoft LM-X 529-18B (C₁₂烷基) 和Quatrisoft LM-X 529-8 (C₁₈烷基)、和由Croda公司出售的产品Crodacel QM、Crodacel QL (C₁₂烷基) 和Crodacel QS (C₁₈烷基)。

[0223] 在纤维素衍生物中,还可提到:

[0224] -被包含至少一个脂肪链改性的纤维素,例如被包含至少一个脂肪链的基团(例如,烷基,尤其是C₈-C₂₂基团、芳基烷基和烷基芳基)改性的羟乙基纤维素,例如由Aqualon公司出售的Natrosol Plus Grade 330CS (C₁₆烷基),和

[0225] -被烷基苯基聚烯烃基二醇醚基团改性的纤维素,例如由Amerchol公司出售的产品Amercell Polymer HM-1500 (壬基苯基聚乙二醇(15)醚)。

[0226] 在纤维素酯中,为纤维素的矿物酯(硝酸纤维素、硫酸纤维素、磷酸纤维素等)、纤维素的有机酯(一乙酸纤维素、三乙酸纤维素、胺基丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、或乙酸三苯六甲酸纤维素等)、和纤维素的混合的有机/矿物酯(例如硫酸乙酸丁酸纤维素和硫酸乙酸丙酸纤维素)。在纤维素酯醚中,可以提到邻苯二甲酸羟丙基甲基纤维素和硫酸乙基纤维素。

[0227] 本发明的基于纤维素的化合物可选自非取代的纤维素和取代的纤维素。

[0228] 例如,纤维素和衍生物的代表是由FMC Biopolymers公司以名称Avicel[®](微晶纤维素,MCC)出售的产品、由Noviant (CP-Kelco) 公司以名称Cekol(羧甲基纤维素)出售的产品、由Akzo Nobel公司以名称Akucell AF(羧甲基纤维素钠)出售的产品、由Dow公司以名称Methocel[™](纤维素醚)和Ethocel[™](乙基纤维素)出售的产品、由Hercules Aqualon公司以名称Aqualon[®](羧甲基纤维素和羧甲基纤维素钠)、Benecel[®](甲基纤维素)、Blanose[™](羧甲基纤维素)、Culminal[®](甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素)、Klucel[®](羟丙基纤维素)、Polysurf[®](鲸蜡基羟乙基纤维素)和Natrosol[®]CS(羟乙基纤维素)出售的产品。

[0229] 聚果糖

[0230] 根据本发明的多糖可尤其是选自菊粉及其衍生物(二羧基菊粉和羧甲基菊粉)的聚果糖。

[0231] 果聚糖或聚果糖为包含可选地与除了果糖以外的多个糖残基结合的脱水果糖单元的序列的低聚糖或多糖。果聚糖可以是直链的或支链的。果聚糖可以使直接从植物来源或微生物来源中获得的产品,或者是其链长度已通过分馏、合成或水解、尤其酶促而被更改(增长或缩短)的产品。果聚糖通常具有2至约1000、优选地2至约60的聚合度。

[0232] 区分三组果聚糖。第一组对应其果糖单元针对于通过 $\beta(2,1)$ 键连接的大部分的产品。这些基本上是直链果聚糖,例如菊粉。

[0233] 第二组也对应直链果糖,但果糖单元主要通过 $\beta(2,6)$ 键连接。这些产品是左聚糖。

[0234] 第三组对应混合的果聚糖,即含有 $\beta(2,6)$ 序列和 $\beta(2,1)$ 序列的果聚糖。这些基本上是支链果聚糖,例如革兰明糖(graminan)。

[0235] 优选在根据本发明的组合物中的果聚糖为菊粉。菊粉可例如从菊苣、大丽菊或洋姜、优选从菊苣中获得。

[0236] 特别地,多糖,尤其是菊粉,具有2至约1000、优选地2至约60的聚合度,以及基于一个果糖单元,具有小于2的取代度。

[0237] 例如,用于本发明的菊粉的代表是由Orafti公司以名称Beneo™Inulin出售的产品和由Sensus公司以名称Frutafit®出售的产品。

[0238] b) 杂多糖及其衍生物

[0239] 根据本发明可使用的多糖可以是树胶,例如决明子胶、刺梧桐胶、魔芋胶、黄蓍胶、他拉胶、金合欢树胶或阿拉伯树胶。

[0240] 阿拉伯树胶

[0241] 阿拉伯树胶为以钾盐、镁盐和钙盐的混合物的形式存在的高度支链的酸性多糖。游离酸(阿拉伯酸)的单体元素为D-半乳糖、L-阿拉伯糖、L-鼠李糖和D-葡萄糖醛酸。

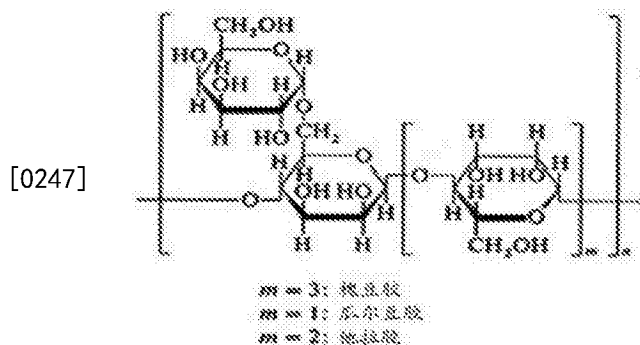
[0242] 半乳甘露聚糖(瓜尔豆胶、槐豆胶、香豆胶、他拉胶)和衍生物(磷酸化瓜尔豆胶、羟丙基瓜尔豆胶等)

[0243] 半乳甘露聚糖为提取自豆科植物的种子的白蛋白的非离子多糖,其中,它们构成贮藏碳水化合物。

[0244] 半乳甘露聚糖为由以 $\beta(1,4)$ 型连接的D-吡喃甘露糖单元的主链构成的大分子,该主链具有侧枝,该侧枝由以 $\alpha(1,6)$ 型连接至主链的单个D-吡喃半乳糖单元构成。一方面,各种半乳甘露聚糖在存在于聚合物中的 α -D-吡喃半乳糖单元的比例方面存在不同,另一方面,在半乳糖单元沿着甘露糖链的分布方面存在显著差异。

[0245] 对于瓜尔豆胶,甘露糖/半乳糖(M/G)比例约为2;对于他拉胶,M/G比例约为3;对于槐豆胶,M/G比例约为4。

[0246] 半乳甘露聚糖具有下面的化学结构:



[0248] 瓜尔豆胶

[0249] 瓜尔豆胶以甘露糖:半乳糖的比例约为2:1为特征。半乳糖基团沿着甘露糖链均匀分布。

[0250] 根据本发明可被使用的瓜尔豆胶可以是非离子的、阳离子的或阴离子的。根据本发明,可以使用未改性的或化学改性的非离子瓜尔豆胶。

[0251] 例如,未改性的非离子瓜尔豆胶为由Unipektin公司以名称Vidogum GH、Vidogum G和Vidocrem出售的产品和由Rhodia公司以名称Jaguar出售的产品、由Danisco公司以名称Meypro[®] Guar出售的产品、由Cargill公司以名称ViscogumTM出售的产品、和由Aqualon公司以名称Supercol[®] Guar Gum出售的产品。

[0252] 例如,根据本发明可被使用的水解的非离子瓜尔豆胶的代表是由Danisco公司以名称Meyprodor[®]出售的产品。

[0253] 根据本发明可被使用的改性的非离子瓜尔豆胶优选地被C₁-C₆羟烷基改性,其中,可以提到例如羟甲基、羟乙基、羟丙基和羟丁基。

[0254] 例如,这种可选地被羟烷基改性的非离子瓜尔豆胶由Rhodia公司以商品名Jaguar HP 60、Jaguar HP 105和Jaguar HP 120 (羟丙基瓜尔豆胶) 出售或由Aqualon公司以名称N-Hance[®] HP (羟丙基瓜尔豆胶) 出售。

[0255] 阳离子半乳甘露聚糖胶优选具有小于或等于1.5meq/g、更特别地在0.1meq/g和1meq/g之间的阳离子电荷密度。根据凯氏法可测定电荷密度。其通常对应约3至9的pH。

[0256] 通常,出于本发明的目的,术语“阳离子半乳甘露聚糖胶”指的是任何含有阳离子基团和/或可被电离成阳离子基团的基团的半乳甘露聚糖胶。

[0257] 优选的阳离子基团选自包含伯胺基团、仲胺基团、叔胺基团和/或季胺基团的那些。

[0258] 通常使用的阳离子半乳甘露聚糖胶具有大约在500和5x 10⁶之间、优选大约在10³和3x 10⁶之间的重均分子量。

[0259] 例如,根据本发明可被使用的阳离子半乳甘露聚糖胶为包含三(C₁-C₄) 烷基铵阳离子基团的树胶。优选地,这些树胶的按数量计2%至30%的羟基官能团具有三烷基铵阳离子基团。

[0260] 在这些三烷基铵基团中,可非常特别地提到三甲基铵基团和三乙基铵基团。

[0261] 甚至更加优选地,相对于改性的半乳甘露聚糖胶的总重量,这些基团按重量计占5%至20%。

[0262] 根据本发明,阳离子半乳甘露聚糖胶优选为包含羟丙基三甲基铵基团的瓜尔豆胶,即例如被2,3-环氧丙基三甲基氯化铵改性的瓜尔豆胶。

[0263] 这些半乳甘露聚糖胶、尤其是被阳离子基团改性的瓜尔豆胶,是本身已熟知的产品,并且例如在专利US 3 589 578和US 4 031 307中描述。此外,这种产品尤其由Rhodia公司以商品名Jaguar Excel、Jaguar C13S、Jaguar C 15、Jaguar C 17和Jaguar C162(瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵)出售、由Degussa公司以名称Amilan[®] Guar(瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵)出售、和由Aqualon公司以名称N-Hance[®] 3000(瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵)出售。

[0264] 根据本发明可被使用的阴离子瓜尔豆胶为包含源自羧酸、磺酸、次磺酸、磷酸、膦酸或丙酮酸的基团的聚合物。优选地,阴离子基团为羧酸基团。阴离子基团还可以处于酸式盐、尤其是钠盐、钙盐、锂盐或钾盐的形式。

[0265] 根据本发明可被使用的阴离子瓜尔豆胶优选为羧甲基瓜尔豆胶衍生物(羧甲基瓜尔豆胶或羧甲基羟丙基瓜尔豆胶)。

[0266] 槐豆胶

[0267] 槐豆胶提取自角豆树(Ceratonia siliqua)的种子。

[0268] 例如,可被用在本发明中的未改性的槐豆胶由Cargill公司以名称Viscogum[™]出售、由Unipektin公司以名称Vidogum L出售、或由Danisco公司以名称Grinsted[®] LBG出售。

[0269] 例如,可被用在本发明中的化学改性的槐豆胶的代表是由Toho公司以名称Catinal CLB(槐豆胶羟丙基三甲基氯化铵)出售的阳离子槐豆胶。

[0270] 他拉胶

[0271] 例如,在本发明的上下文中可被使用的他拉胶由Unipektin公司以名称Vidogum SP出售。

[0272] 葡甘露聚糖(魔芋胶)

[0273] 葡甘露聚糖为高分子量(500000<M_{葡甘露聚糖}<2000000)的多糖,其由大约每隔50个单元或60个单元具有一个分支的D-甘露糖单元和D-葡萄糖单元组成。葡甘露聚糖在木头中被发现,但其还是魔芋胶的主要成分。魔芋(Amorphophallus konjac)为天南星科家族的植物。

[0274] 例如,根据本发明可被使用的产品由Shimizu公司以名称Propol[®]和Rheolex[®]出售。

[0275] LM和HM果胶和衍生物

[0276] 果胶为在位置1和位置4连接有一定比例的甲醇基团酯化的羧基的 α -D-半乳糖醛酸(至少65%)的直链聚合物。约20%的构成果胶分子的糖为中性糖(L-鼠李糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、L-阿拉伯糖、D-木糖)。L-鼠李糖残基存在于所有果糖中,在位置1、位置2并入到主链中。

[0277] 糖醛酸分子具有羧基官能团。当果糖处于COO⁻形式时,该羧基官能团使果糖具有交换离子的能力。二价离子(尤其是钙)具有在两个不同的果糖分子的两个羧基之间形成离子桥的能力。

[0278] 在自然状态下,一定比例的羧基被甲醇基团酯化。根据所用的来源,果糖的自然酯

化度的范围可以在70% (苹果、柠檬) 和10% (草莓) 之间。从高度酯化的果糖开始, 可以水解-COOCH₃基团, 以便获得弱酯化的果糖。根据甲基化单体或非甲基化单体的比例, 链因此或多或少是酸性的。因此, 将果糖定义为具有大于50%的酯化度的HM (高甲氧基) 果糖和具有小于50%的酯化度的LM (低甲氧基) 果糖。

[0279] 至于酰胺果糖, -OCH₃基团被-NH₂基团取代。

[0280] 果糖尤其由Cargill公司以名称Unipectine™出售、由CP-Kelco公司以名称Genu出售、和由Danisco以名称Grinsted Pectin出售。

[0281] 其它多糖

[0282] 在根据本发明可被使用的其它果糖中, 还可提到甲壳素 (聚-N-乙酰基-D-葡萄糖胺、β(1,4)-2-乙酰胺基-2-脱氧-D-葡萄糖)、壳聚糖和衍生物 (壳聚糖β-磷酸甘油、羧甲基甲壳素等), 例如由France-Chitine公司出售的那些; 葡糖氨基葡聚糖 (GAG), 例如透明质酸、硫酸软骨素、硫酸皮肤素和硫酸角质素、优选透明质酸; 木聚糖 (或阿拉伯糖基木聚糖) 和衍生物。

[0283] 阿拉伯糖基木聚糖为一起被分组在名称“戊聚糖”之下的木糖和阿拉伯糖的聚合物。

[0284] 木聚糖由以β(1,4)方式连接的D-木糖单元的主链组成, 并且在该主链链, 发现三种取代基(Rouau&Thibault, 1987): 酸单元, α-L-阿拉伯呋喃糖单元, 可含有阿拉伯糖、木糖、半乳糖和葡糖醛酸的侧链。

[0285] 根据该变型, 多糖优选透明质酸或其盐, 例如钠盐 (透明质酸钠)。

[0286] II. 合成的聚合胶凝剂

[0287] 亲水性胶凝剂可以是选自如下的至少一种合成的聚合胶凝剂: 交联的丙烯酸均聚物或共聚物; 缔合聚合物, 特别是聚氨酯型的缔合聚合物; 聚丙烯酰胺和交联的和/或中和的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸聚合物和共聚物; 改性的或未改性的羧基乙烯基聚合物, 及其混合物。

[0288] 出于本发明的目的, 术语“合成的”指的是聚合物既不是天然存在的也不是天然来源的聚合物的衍生物。

[0289] 根据本发明的考虑中的合成的聚合的亲水性胶凝剂可以是颗粒状的或可以不是颗粒状的。

[0290] 出于本发明的目的, 术语“颗粒状的”指的是聚合物处于颗粒, 优选球形颗粒的形式。

[0291] II.A颗粒状合成的聚合胶凝剂

[0292] 它们优选自交联的聚合物。

[0293] 它们尤其可以是交联的丙烯酸均聚物或共聚物, 其优选是部分中和的或中和的, 并且其处于颗粒状形式。

[0294] 根据一个实施方式, 根据本发明的颗粒状胶凝剂选自交联的聚丙烯酸钠。优选地, 在干燥的或非水化的状态下, 其平均尺寸小于或等于100μm, 优选地小于或等于50μm。颗粒的平均尺寸相当于由激光粒度分析或另一种本领域的技术人员已知的等效方法测量的质量平均直径(D50)。

[0295] 因此, 优选地, 根据本发明的颗粒状胶凝剂选自交联的聚丙烯酸钠, 优选地处于平

均尺寸(或平均直径)小于或等于100微米的颗粒的形式,更优选地处于球形颗粒的形式。

[0296] 作为交联的聚丙烯酸钠的示例,可以提到由Avecia公司以品牌Octacare X100、X110和RM100出售的那些,由SNF公司以名称Flocare GB300和Flosorb500出售的那些,由BASF公司以名称Luquasorb 1003、Luquasorb 1010、Luquasorb1280和Luquasorb 1110出售的那些,由Grain Processing公司以名称Water Lock G400和G430 (INCI名称:丙烯酰胺/丙烯酸钠共聚物)出售的那些。

[0297] 还可以提到交联的聚丙烯酸酯微球,例如由Sumitomo Seika公司以名称Aquakeep® 10SH NF出售的那些。

[0298] 相对于水相的总重量,该胶凝剂可以以按固体的重量计从0.1%至5%的比例使用,尤其按重量计从0.5%至2%,特别地以相对于水相的总重量按重量计大约从0.8%至1.7%的比例使用。

[0299] II.B非颗粒状合成的聚合胶凝剂

[0300] 该系列的胶凝剂可以在下面的子系列下详细说明:

[0301] 1. 缔合聚合物,

[0302] 2. 聚丙烯酰胺和交联的和/或中和的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸聚合物和共聚物,和

[0303] 3. 改性的或未改性的羧基乙烯基聚合物。

[0304] 1. 缔合聚合物

[0305] 出于本发明的目的,术语“缔合聚合物”指的是任何在其结构中包括至少一个脂肪链和至少一个亲水性部分的两亲聚合物。根据本发明的缔合聚合物可以是阴离子的、阳离子的、非离子的或两性的。

[0306] 缔合阴离子聚合物

[0307] 在缔合阴离子聚合物中,可提到包括至少一个亲水性单元和至少一个脂肪链烯丙基醚单元的那些缔合阴离子聚合物,更特别的是其亲水性单元由不饱和的乙烯的阴离子单体,更特别地,由乙烯基羧酸,最特别地,由丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物构成,并且其脂肪链烯丙基醚单元对应下面结构式(I)的单体的那些缔合阴离子聚合物:

[0308] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2\text{OB}_n\text{R}$ (I)

[0309] 式中,R'表示H或CH₃,B表示亚乙基氧基(ethylenoxy),n为零或表示范围为1至100的整数,R表示选自烷基、芳基烷基、芳基、烷基芳基和环烷基,包括8个至30个碳原子、优选10个至24个碳原子、甚至更特别地12个至18个碳原子的基于烃的基团。

[0310] 根据在专利EP 0 216 479中的乳液聚合方法,描述和制备该类型的阴离子两亲聚合物。

[0311] 在缔合阴离子聚合物中,还可提到顺丁烯二酸酐/C₃₀-C₃₈的 α -烯烃/烷基顺丁烯二酸酯三元共聚物,例如,由Newphase Technologies公司以名称Performa V1608出售的产品(顺丁烯二酸酐/C₃₀-C₃₈的 α -烯烃/异丙基顺丁烯二酸酯共聚物)。

[0312] 在缔合阴离子聚合物中,根据优选的实施方式,可以使用在它们的单体中包括 α , β -单乙烯化不饱和羧酸、和 α , β -单乙烯化不饱和羧酸和氧化烯烃化脂肪醇的酯的共聚物。

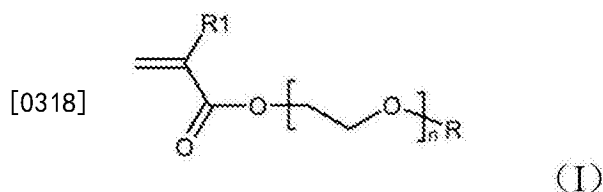
[0313] 优选地,这些化合物还包括作为单体的 α , β -单乙烯化不饱和羧酸和C₁-C₄的醇的酯。

[0314] 可提到的该类型的化合物的示例包括由Röhm&Haas公司出售的Aculyn22® (其为甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/氧化烯烃化的甲基丙烯酸硬脂醇酯(包括20个OE单元)三元共聚物)、或Aculyn 28(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/氧化乙烯化的甲基丙烯酸山嵛醇酯(25个OE)三元共聚物)。

[0315] 还可提到的缔合阴离子聚合物的示例包括含有至少一个不饱和烯属的羧酸型的亲水性单元、和至少一个仅仅例如不饱和羧酸的(C₁₀-C₃₀)烷基酯型的疏水性单元的阴离子聚合物。可提到的示例包括根据专利US 3 915 921和4 509 949描述和制备的阴离子聚合物。

[0316] 还可提到的缔合阴离子聚合物包括阴离子三元共聚物。

[0317] 根据本发明所用的阴离子三元共聚物为直链的或支链的和/或交联的至少一种具有游离形式的酸官能团的单体(1)、选自N,N-二甲基丙烯酰胺和2-羟乙基丙烯酸酯的非离子单体(2)和至少一种具有下面结构式(I)的聚氧化乙烯化丙烯酸烷基酯单体(3)的三元共聚物,该酸官能团部分地或全部地与该非离子单体(2)成盐:



[0319] 式中,R₁表示氢原子,R表示直链的或支链的C₂-C₈的烷基,n表示范围为1至10的数字。

[0320] 术语“支链聚合物”表示非直链的聚合物,其具有侧链,以便当该聚合物溶解在水中时以低的速度梯度获得导致非常高的粘度的高度的缠结。

[0321] 术语“交联聚合物”表示非直链的聚合物,其处于三维网络形式,不溶于水,但在水中可膨胀,引起生成化学凝胶。

[0322] 单体(1)的酸官能团尤其是磺酸官能团或磷酸官能团,所述官能团处于游离形式或部分地或全部地成盐的形式。

[0323] 单体(1)可以选自处于游离形式或部分地或全部地成盐的形式的苯乙烯磺酸、乙基磺酸和2-甲基-2-[(1-氧-2-丙烯基)氨基]-1-丙磺酸(也被称为丙烯酰基二甲基牛磺酸(acryloyldimethyl taurate))。单体(1)优选以在5mol%和95mol%之间的,更特别地在10mol%和90mol%之间的摩尔比例存在于阴离子三元共聚物中。单体(1)将更特别的是处于游离形式或部分地或全部地成盐的形式的2-甲基-2-[(1-氧-2-丙烯基)氨基]-1-丙磺酸。

[0324] 处于部分地或全部地成盐的形式的酸官能团将优选是碱金属盐(例如钠盐或钾盐)、铵盐、氨基醇盐(例如单乙醇胺盐)、或氨基酸盐(例如赖氨酸盐)。

[0325] 单体(2)优选地以在4.9mol%和90mol%之间的,更特别地在9.5mol%和85mol%之间的,甚至更特别地在19.5mol%和75mol%之间的摩尔比例存在于阴离子三元共聚物中。

[0326] 在结构式(I)中,可提到的直链的C₈-C₁₆的烷基的示例包括辛基、癸基、十一烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基和十六烷基。

[0327] 在结构式(I)中,可提到的支链的C₈-C₁₆的烷基的示例包括2-乙基己基、2-丙基庚

基、2-丁基辛基、2-戊基壬基、2-己基癸基、4-甲基戊基、5-甲基己基、6-甲基庚基、15-甲基十五烷基、16-甲基十七烷基和2-己基辛基。

[0328] 根据本发明的特定形式,在结构式(I)中,R表示C₁₂-C₁₆的烷基。

[0329] 根据本发明的特定形式,在结构式(I)中,n的范围为3至5。

[0330] 四乙氧基化丙烯酸月桂酯将更特别地用作具有结构式(I)的单体。

[0331] 具有结构式(I)的单体(3)优选地以在0.1mol%和10mol%之间的,更特别地在0.5mol%和5mol%之间的摩尔比例存在于阴离子三元共聚物中。

[0332] 根据本发明的特定模式,阴离子三元共聚物与相对于所用单体的总量以从0.005mol%至1mol%,优选地从0.01mol%至0.5mol%,更优选地从0.01mol%至0.25mol%的比例的二乙烯化合物或聚乙烯化合物交联和/或支化。

[0333] 交联剂和/或支化剂优选地选自乙二醇二甲基丙烯酸酯、二烯丙氧基乙酸或其盐(例如二烯丙氧基乙酸钠)、四烯丙氧基乙烷、乙二醇二丙烯酸酯、二烯丙基脒、三烯丙基胺、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和亚甲基双(丙烯酰胺)、或其混合物。

[0334] 阴离子三元共聚物可以含有添加剂,例如络合剂、迁移剂或限链剂。

[0335] 更特别地将使用具有以与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯交联的铵盐、N,N-二甲基丙烯酰胺和四乙氧基化丙烯酸月桂酯的形式部分地或全部地成盐的2-甲基-2-[(1-氧-2-丙烯基)氨基]-1-丙磺酸的阴离子三元共聚物,该阴离子三元共聚物的INCI名称为聚丙烯酸酯交联聚合物-6,例如由SEPPIC公司在商品名SepimaxZen[®]下出售的产品。

[0336] 阳离子缔合聚合物

[0337] 可提到的阳离子缔合聚合物包括具有胺侧基的聚丙烯酸酯。

[0338] 具有季铵化的或非季铵化的胺侧基的聚丙烯酸酯含有例如,如硬脂醇聚醚-20(聚氧化乙烯化(20)硬脂醇)型的疏水性基团。

[0339] 可提到的具有氨基侧链的聚丙烯酸酯的示例为来自National Starch公司的聚合物8781-121B或9492-103。

[0340] 非离子缔合聚合物

[0341] 非离子缔合聚合物可选自:

[0342] -乙烯基吡咯烷酮和脂肪链疏水性单体的共聚物;

[0343] -甲基丙烯酸C₁-C₆烷基酯或丙烯酸C₁-C₆烷基酯和包括至少一个脂肪链的两亲单体的共聚物;

[0344] -亲水性甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和包括至少一个脂肪链的疏水性单体的共聚物,例如,甲基丙烯酸聚乙二醇酯/甲基丙烯酸月桂酯共聚物;

[0345] -缔合的聚氨酯。

[0346] 缔合的聚氨酯为非离子嵌段共聚物,该共聚物在链中包括通常具有聚氧化乙烯性质的亲水性嵌段(聚氨酯于是可被称为聚氨酯聚醚)和可以是单独的脂肪族序列和/或脂环族序列和/或芳香族序列的疏水性嵌段。

[0347] 特别地,这些聚合物包括至少两条含有6个至30个碳原子且被亲水性嵌段隔开的基于烃的亲脂性链,该基于烃的链可能是悬垂链或在亲水性嵌段端部的链。特别地,可以设想一个或多个悬垂链。此外,聚合物可包括在亲水性嵌段的一端或两端的基于烃的链。

[0348] 缔合的聚氨酯可以是三嵌段或多嵌段形式的嵌段聚合物。因此,疏水性嵌段可以

在链的每个端部(例如:含有亲水性中心嵌段的三嵌段共聚物)或分布在端部和在链中(例如:多嵌段共聚物)。这些聚合物还可以是接枝聚合物或星形聚合物。优选地,缔合的聚氨酯为三嵌段共聚物,其中,亲水性嵌段为含有50个至1000个氧乙烯基团的聚氧化乙烯链。通常,缔合的聚氨酯包括在亲水性嵌段之间的尿烷键,由此产生这个名字。

[0349] 根据优选的实施方式,聚氨酯型的非离子缔合聚合物被用作胶凝剂。

[0350] 作为可被用在本发明中的非离子脂肪链聚氨酯聚醚的示例,还可以使用由Elementis公司出售的Rheolate[®]FX 1100(硬脂醇聚醚-100/PEG-136/HDI(六甲基二异氰酸酯)共聚物),含有脲官能团的Rheolate[®]205,或Rheolate[®]208、204或212,以及和Acrysol[®]RM 184或Acrysol[®]RM 2020。

[0351] 还可以提到来自Akzo的含有C₁₂-C₁₄烷基链的产品Elfacos[®]T210、和含有C₁₆-C₁₈烷基链的产品Elfacos[®]T212(PPG-14Palmeth-60双氨基甲酸己酯)。

[0352] 以在水中固含量20%出售的,含有C₂₀烷基链和尿烷键的来自Röhm&Haas的产品DW1206B[®]也可被使用。

[0353] 也可以使用尤其在水中或在水性-醇的介质中的这些聚合物的溶液或分散液。可被提到的这种聚合物的示例为由Elementis公司出售的Rheolate[®]255、Rheolate[®]278和Rheolate[®]244。也可以使用由Röhm&Haas公司出售的产品DW1206F and DW 1206J。

[0354] 根据本发明可被使用的缔合的聚氨酯尤其是由G.Fonnum、J.Bakke和Fk.Hansen在文章Colloid Polym.Sci.,271,380-389(1993)中描述的那些。

[0355] 甚至更加特别地,根据本发明,还可以使用可以通过至少三种化合物的缩聚而获得的缔合的聚氨酯,该三种化合物包括(i)至少一种包括150mol至180mol的氧化乙烯的聚乙二醇、(ii)硬脂醇或癸醇、和(iii)至少一种二异氰酸酯。

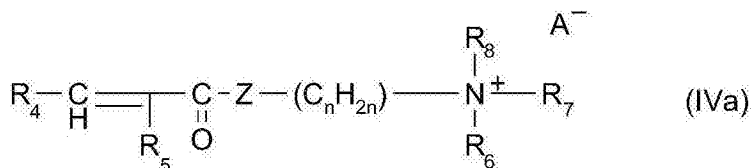
[0356] 该聚氨酯聚醚尤其由Röhm&Haas公司在名称Aculyn[®]46和Aculyn[®]44下出售;Aculyn[®]46为含有150mol或180mol的氧化乙烯的聚乙二醇、硬脂醇和亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)(SMDI)的缩聚物,该缩聚物以按重量计15%在麦芽糖糊精(4%)和水(81%)的基质中;Aculyn[®]44为含有150mol或180mol的氧化乙烯的聚乙二醇、癸醇和亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)(SMDI)的缩聚物,该缩聚物以按重量计35%在丙二醇(39%)和水(26%)的混合物中。

[0357] 也可以使用尤其在水中或在水性-醇的介质中的这些聚合物的溶液或分散液。可被提到的这种聚合物的示例包括来自Elementis公司的SER AD FX1010、SER AD FX1035和SER AD 1070、和由Elementis公司出售的Rheolate[®]255、Rheolate[®]278和Rheolate[®]244。也可以使用产品Aculyn[®]44、Aculyn[®]46、DW1206F和DW 1206J,以及来自Röhm&Haas公司的Acrysol[®]RM 184,或者可替选的来自Borchers公司的Borchi Gel LW 44,及其混合物。

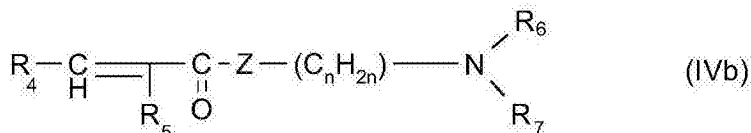
[0358] 两性缔合聚合物

[0359] 在本发明的缔合两性聚合物中,可提到交联的或非交联的、支链的或非支链的两性聚合物,该聚合物可通过如下物质的共聚作用而获得:

[0360] 1) 至少一种具有结构式 (IVa) 或结构式 (IVb) 的单体:



[0361]



[0362] 式中, R_4 和 R_5 可以是相同的或不同的, 代表氢原子或甲基;

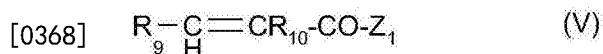
[0363] R_6 、 R_7 和 R_8 可以是相同的或不同的, 代表含有 1 个至 30 个碳原子的直链或支链的烷基;

[0364] Z 代表 NH 基团或氧原子;

[0365] n 为 2 至 5 的整数;

[0366] A^- 为源于有机酸或矿物酸的阴离子, 例如, 甲基硫酸阴离子、或卤化物, 例如, 氯化物或溴化物;

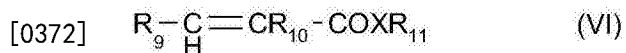
[0367] 2) 至少一种具有结构式 (V) 的单体:



[0369] 式中, R_9 和 R_{10} 可以是相同的或不同的, 代表氢原子或甲基;

[0370] Z_1 代表基团 OH 或基团 $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$;

[0371] 3) 至少一种具有结构式 (VI) 的单体:



[0373] 式中, R_9 和 R_{10} 可以是相同的或不同的, 代表氢原子或甲基, X 表示氧原子或氮原子, R_{11} 表示含有 1 个至 30 个碳原子的直链或支链的烷基;

[0374] 4) 可选地, 至少一种交联剂或支化剂; 至少一种具有结构式 (IVa)、结构式 (IVb) 或结构式 (VI) 的单体, 该单体包括至少一个含有 8 个至 30 个碳原子的脂肪链, 具有结构式 (IVa)、结构式 (IVb)、结构式 (V) 和结构式 (VI) 的单体的所述化合物可能例如通过 C_1 - C_4 烷基卤化物或 C_1 - C_4 二烷基硫酸盐而被季铵化。

[0375] 本发明的具有结构式 (IVa) 和结构式 (IVb) 的单体优选地选自:

[0376] -二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基丙烯酸酯,

[0377] -二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、二乙基氨基乙基丙烯酸酯,

[0378] -二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯、二甲基氨基丙基丙烯酸酯,

[0379] -二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺或二甲基氨基丙基丙烯酰胺, 可选地, 例如通过 C_1 - C_4 烷基卤化物或 C_1 - C_4 二烷基硫酸盐而被季铵化。

[0380] 更特别地, 具有结构式 (IVa) 的单体选自丙烯酰胺基丙基三甲基铵氯化物和甲基丙烯酰胺基丙基三甲基铵氯化物。

[0381] 本发明的具有结构式 (V) 的化合物优选地选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-甲基巴豆酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、和 2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸。更特别地, 具有结构式 (V) 的单体为丙烯酸。

[0382] 本发明的具有结构式 (VI) 的单体优选地选自丙烯酸 C_{12} - C_{22} 烷基酯或甲基丙烯酸 C_{12} - C_{22} 烷基酯,更特别地,丙烯酸 C_{16} - C_{18} 烷基酯或甲基丙烯酸 C_{16} - C_{18} 烷基酯。

[0383] 交联剂或支化剂优选地选自N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、三烯丙基甲基铵氯化物、甲基丙烯酸烯丙基酯、n-羟甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、和烯丙基蔗糖。

[0384] 根据本发明的聚合物还可含有其他单体,例如,非离子单体,特别是丙烯酸 C_1 - C_4 烷基酯或甲基丙烯酸 C_1 - C_4 烷基酯。

[0385] 在这些两性聚合物中,阳离子电荷/阴离子电荷的数目比优选大约等于1。

[0386] 缔合两性聚合物的重均分子量具有大于500,优选在10000和10000000之间,甚至更优选在100000和8000000之间的重均分子量。

[0387] 优选地,本发明的缔合两性聚合物含有1mol%至99mol%、更优选20mol%至95mol%、甚至更优选25mol%至75mol%的具有结构式 (IVa) 或结构式 (IVb) 的化合物。它们也优选含有1mol%至80mol%、更优选5mol%至80mol%、甚至更优选25mol%至75mol%的具有结构式 (V) 的化合物。具有结构式 (VI) 的化合物的含量优选在0.1mol%和70mol%之间、更优选在1mol%和50mol%之间、甚至更优选在1mol%和10mol%之间。当其存在时,交联剂或支化剂优选在0.0001mol%和1mol%之间、甚至更优选在0.0001mol%和0.1mol%之间。

[0388] 优选地,具有结构式 (IVa) 或结构式 (IVb) 的化合物和具有结构式 (V) 的化合物之间的摩尔比的范围为20/80至95/5,更优选为25/75至75/25。

[0389] 例如,在专利申请W0 98/44012中描述根据本发明的缔合两性聚合物。

[0390] 根据本发明特别优选的两性聚合物选自丙烯酸/丙烯酰胺基丙基三甲基铵氯化物/甲基丙烯酸硬脂醇酯共聚物。

[0391] 根据优选的实施方式,缔合聚合物选自非离子缔合聚合物,更特别地选自缔合聚氨酯,例如由Elementis在名称Rheolate FX 1100下出售的硬脂醇聚醚-100/PEG-136/HDI共聚物。

[0392] 相对于水相的总重量,该缔合聚合物有利地以按固体重量计0.1%至8%、优选按重量计约3%的比例使用。

[0393] 2. 聚丙烯酰胺和交联的和/或中和的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸聚合物和共聚物

[0394] 适合作为用于本发明的水性胶凝剂所用的聚合物可以是至少包括2-丙烯酰胺基甲基丙磺酸(**AMPS**[®])单体的交联的或非交联的均聚物或共聚物,该均聚物或共聚物处于部分地或全部地被除了氨水的矿物碱(例如,氢氧化钠或氢氧化钾)中和的形式。

[0395] 它们优选全部地或几乎全部地被中和,即,至少90%被中和。

[0396] 根据本发明的这些**AMPS**[®]聚合物可以是交联的或非交联的。

[0397] 当共聚物是交联的时,交联剂可以选自通常被用于交联通过自由基聚合反应得到的聚合物的多烯属不饱和化合物。

[0398] 可被提到的交联剂的示例包括二乙烯基苯、二烯丙基醚、一缩二丙二醇二烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、三乙二醇二乙烯基醚、对苯二酚二烯丙基醚,乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基

双甲基丙烯酰胺、三烯丙基胺、三聚氰酸三烯丙基酯、马来酸二烯丙酯、四烯丙基乙二胺、四烯丙氧基乙烷、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、烯丙基(甲基)丙烯酸酯、糖系列的醇的烯丙基醚、或其他的多官能醇的烯丙基醚或乙烯基醚、还可以包括磷酸衍生物的和/或乙烯基磷酸衍生物的烯丙基酯、或这些化合物的混合物。

[0399] 根据本发明的一个优选实施方式,交联剂选自亚甲基双丙烯酰胺、甲基丙烯酸烯丙酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。相对于聚合物,交联度通常在0.01mol%至10mol%,更特别地在0.2mol%至2mol%的范围内。

[0400] 适于用在本发明中的AMPS[®]聚合物是水溶性的或水分散性的。在这种情况下,它们是:

[0401] -仅包括AMPS单体的“均聚物”,以及如果它们是交联的,如上文限定的那些一种或多种交联剂;

[0402] -或者由AMPS[®]和一种或多种亲水性的或疏水性的乙烯化不饱和单体获得的共聚物,以及如果它们是交联的,如上文限定的那些一种或多种交联剂。当所述共聚物包括疏水性乙烯化不饱和单体时,该单体不包括脂肪链且优选地少量存在。

[0403] 出于本发明的目的,术语“脂肪链”用来指任何含有至少7个碳原子的基于烃的链。

[0404] 术语“水溶性的或水分散性的”指的是这样的聚合物:当其在25℃下以等于1%的质量浓度引入到水相中时,其可以获得宏观上均匀且透明的溶液,即在等于500nm的波长下,通过1cm厚的样品,具有至少60%,优选至少70%的最大透光率值的溶液。

[0405] 根据本发明“均聚物”优选是交联的和中和的,它们可以根据包括下列步骤的制备方法得到:

[0406] (a) 例如游离形式的AMPS单体被分散在或被溶解在叔丁醇或水和叔丁醇的溶液中;

[0407] (b) 步骤(a)中得到的单体的溶液或分散液被一种或多种矿物碱或有机碱、优选为氨水NH₃中和,所使用的量可以获得聚合物的磺酸官能团的中和度在90%至100%的范围内;

[0408] (c) 一种或多种交联的单体被加入至步骤(b)中得到的溶液或分散液中;

[0409] (d) 在范围从10℃至150℃的温度下,在自由基引发剂存在的条件下,进行常规的自由基聚合反应;聚合物从基于叔丁醇的溶液或分散液中沉淀出来。

[0410] 根据本发明的水溶性的或水分散性的AMPS[®]共聚物含有水溶性乙烯化不饱和单体、疏水性单体、或其混合物。

[0411] 水溶性共聚单体可以是离子的或非离子的。

[0412] 在离子型水溶性共聚单体中,例如可以提到下面的化合物及其盐:

[0413] - (甲基) 丙烯酸,

[0414] - 苯乙烯磺酸,

[0415] - 乙烯基磺酸和(甲基)烯丙基磺酸,

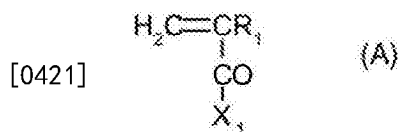
[0416] - 乙烯基膦酸,

[0417] - 马来酸,

[0418] - 衣康酸,

[0419] -巴豆酸,

[0420] -具有下面结构式 (A) 的水溶性乙烯基单体:



[0422] 式中:

[0423] $-\text{R}^1$ 选自H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 和 $-\text{C}_3\text{H}_7$;

[0424] $-\text{X}_1$ 选自:

[0425] $-\text{OR}_2$ 类型的烷基氧化物,式中, R_2 为含有1个至6个碳原子,被至少一个磺酸基($-\text{SO}_3^-$)和/或硫酸基($-\text{SO}_4^-$)和/或磷酸基($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$)取代的直链的或支链的、饱和的或不饱和的基于烃的基团。

[0426] 在非离子型水溶性共聚单体中,例如可以提到:

[0427] -(甲基)丙烯酸胺,

[0428] -N-乙烯基乙酰胺和N-甲基-N-乙烯基乙酰胺,

[0429] -N-乙烯基甲酰胺和N-甲基-N-乙烯基甲酰胺,

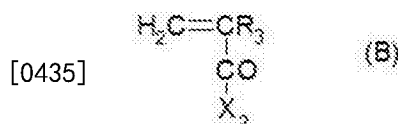
[0430] -马来酸酐,

[0431] -乙烯胺,

[0432] -包括含有4个至9个碳原子的环烷基的N-乙烯基内酰胺,例如,N-乙烯基吡咯烷酮、N-丁内酰胺和N-乙烯基己内酰胺,

[0433] -具有结构式 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ 的乙烯醇,

[0434] -具有下面结构式 (B) 的水溶性乙烯基单体:



[0436] 式中:

[0437] $-\text{R}^3$ 选自H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 和 $-\text{C}_3\text{H}_7$;

[0438] $-\text{X}_2$ 选自:

[0439] $-\text{OR}_4$ 类型的烷基氧化物,式中, R_4 为具有1个至6个碳原子,可选地被卤素(碘、溴、氯或氟)原子;羟基($-\text{OH}$);醚取代的直链的或支链的、饱和的或不饱和的基于烃的基团。

[0440] 例如可提到(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,甲基丙烯酸羟乙酯,和乙二醇、二乙二醇或聚烯羟基二醇的(甲基)丙烯酸酯。

[0441] 在没有脂肪链的疏水性共聚单体中,例如可以提到:

[0442] -苯乙烯及其衍生物,例如4-丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯;

[0443] -具有结构式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ 的乙酸乙烯酯;

[0444] -具有结构式 $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 乙烯基醚,式中, R 为含有1个至6个碳的直链的或支链的、饱和的或不饱和的基于烃的基团;

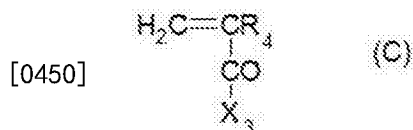
[0445] -丙烯腈;

[0446] -己内酯;

[0447] -氯乙烯和偏二氯乙烯;

[0448] -在聚合之后产生硅酮聚合物的硅酮衍生物,例如甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷和硅酮甲基丙烯酰胺;

[0449] -具有下面结构式(C)的疏水性乙烯基单体:



[0451] 式中:

[0452] -R₄选自H、-CH₃、-C₂H₅和-C₃H₇;

[0453] -X₃选自:

[0454] --OR₅类型的烷基氧化物,式中,R₅为含有1个至6个碳原子的直链的或支链的、饱和的或不饱和的基于烃的基团。

[0455] 例如可以提到甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯和2-乙基己基丙烯酸酯。

[0456] 本发明的水溶性的或水分散性的 **AMPS**[®] 聚合物的摩尔质量的范围为50000g/mol至10000000g/mol,优选地80000g/mol至8000000g/mol,,甚至更优选地100000g/mol至7000000g/mol。

[0457] 根据本发明的水溶性的或水分散性的AMPS均聚物例如可以提到丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠的交联的或非交联的聚合物,例如用在商品Simulgel 800中的聚合物(CTFA名称:聚丙烯酰胺基二甲基牛磺酸钠);交联的丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸铵聚合物(INCI名称:聚酰胺二甲基牛磺酸铵(Ammonium polydimethyltauramide)),例如在专利EP 0 815 928B1中描述的那些和例如由Clariant公司在商品名Hostacerin **AMPS**[®] 下出售的产品。

[0458] 作为根据本发明的水溶性的或水分散性的AMPS共聚物,可以提到的示例包括:

[0459] -交联的丙烯酰胺/丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠共聚物,例如用在商品Sepigel 305(CTFA名称:聚丙烯酰胺/C₁₃-C₁₄异链烷烃/月桂醇聚醚-7)中的共聚物、或用在由SEPPIC公司在名称Simulgel 600(CTFA名称:丙烯酰胺/丙烯酰胺基二甲基牛磺酸钠/异十六烷/聚山梨醇酯-80)下出售的商品中的共聚物;

[0460] -**AMPS**[®]与乙烯基吡咯烷酮或乙烯基甲酰胺的共聚物,例如用在由Clariant公司在名称Aristoflex **AVC**[®](CTFA名称:丙烯酰胺基二甲基牛磺酸铵/VP共聚物)下出售的商品中的共聚物,但其被氢氧化钠或氢氧化钾中和;

[0461] -**AMPS**[®]与丙烯酸钠的共聚物,例如AMPS/丙烯酸钠共聚物,例如用在由SEPPIC公司在名称Simulgel **EG**[®]下出售的商品中的共聚物或在商品名Sepinov EM(CTFA名称:丙烯酸羟乙酯/丙烯酰胺基二甲基牛磺酸钠共聚物)下的共聚物;

[0462] -**AMPS**[®]与丙烯酸羟乙酯的共聚物,例如**AMPS**[®]/丙烯酸羟乙酯共聚物,例如用在由SEPPIC公司在名称Simulgel **NS**[®](CTFA名称:丙烯酸羟乙酯/丙烯酰胺基二甲基牛磺酸钠共聚物(和)角鲨烷(和)聚山梨醇酯60)下出售的商品中的共聚物,或例如在名称丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠/丙烯酸羟乙酯共聚物下出售的产品,例如商品Sepinov EMT 10(INCI名称:丙烯酸羟乙酯/丙烯酰胺基二甲基牛磺酸钠共聚物)。

[0463] 优选地,在名称丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠/丙烯酸羟乙酯共聚物下出售的产品,例如商品Sepinov EMT 10 (INCI名称:丙烯酸羟乙酯/丙烯酰胺基二甲基牛磺酸钠共聚物)被用作根据本发明的水溶性的或水分散性的AMPS共聚物。

[0464] 通常,根据本发明的水相相对于其总重量可包括按固体重量计0.1%至8%,优选地按重量计0.2%至5%,更优选地按重量计0.7%至2.5%的聚丙烯酰胺和/或交联的和/或中和的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸聚合物和共聚物。

[0465] 3.改性的或未改性的羧基乙烯基聚合物

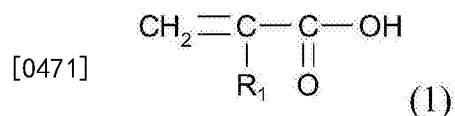
[0466] 改性的或未改性的羧基乙烯基聚合物可以是源自至少一个选自 α,β -乙烯化不饱和羧酸或其酯的单体 (a) 与至少一个包括疏水性基团的乙烯化不饱和单体 (b) 的聚合的共聚物。

[0467] 术语“共聚物”指的是由两种类型的单体获得的共聚物和由多于两种类型的单体获得的那些共聚物,例如由三种类型的单体获得的三元共聚物。

[0468] 它们的化学结构更特别地包括至少一个亲水性单元和至少一个疏水性单元。术语“疏水性基团或单元”指的是具有饱和的或不饱和的、直链的或支链的基于烃的链,包括至少8个碳原子、优选地10个至30个碳原子、特别地12个至30个碳原子、更优选地18个至30个碳原子的基团。

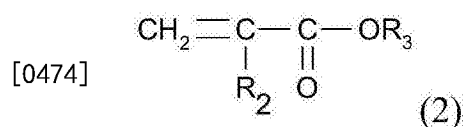
[0469] 优选地,这些共聚物选自源自以下单体的聚合的共聚物:

[0470] -至少一个具有下面的结构式 (1) 的单体:



[0472] 式中, R_1 表示H或 CH_3 或 C_2H_5 ,即丙烯酸单体、甲基丙烯酸单体或乙基丙烯酸单体,和

[0473] -至少一个对应下面的结构式 (2) 的单体的不饱和羧酸 (C_{10} - C_{30}) 烷基酯类型的单体:



[0475] 式中, R_2 表示H或 CH_3 或 C_2H_5 (即丙烯酸酯单元、甲基丙烯酸酯单元或乙基丙烯酸酯单元),优选H (丙烯酸酯单元) 或 CH_3 (甲基丙烯酸酯单元), R_3 表示 C_{10} - C_{30} 烷基,优选 C_{12} - C_{22} 烷基。

[0476] 该不饱和羧酸 (C_{10} - C_{30}) 烷基酯优选地选自丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂醇酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯和丙烯酸十二烷基酯、和相应的甲基丙烯酸酯 (例如甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂醇酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸十二烷基酯)、及其混合物。

[0477] 根据优选的实施方式,这些聚合物是交联的。

[0478] 在该类型的共聚物中,将被更加特别地使用源自包括以下的单体混合物的聚合的聚合物:

[0479] -主要是丙烯酸,

[0480] -具有上述结构式 (2) 的酯,式中, R_2 表示H或 CH_3 , R_3 表示含有12个至22个碳原子的

烷基,

[0481] - (iii) 和交联剂, 该交联剂是众所周知的可共聚的聚乙烯化的不饱和单体, 例如己二烯酞酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯苯、(聚)乙二醇二甲基丙烯酸酯或亚甲基双丙烯酰胺。

[0482] 在该类型的共聚物中, 将更加特别使用由按重量计95%至60%的丙烯酸(亲水性单元)、按重量计4%至40%的C₁₀-C₃₀烷基丙烯酸酯(疏水性单元)和按重量计0%至60%的交联的可聚合的单体构成的那些共聚物, 或者可替代地由按重量计98%至96%的丙烯酸(亲水性单元)、按重量计1%至4%的C₁₀-C₃₀烷基丙烯酸酯(疏水性单元)和按重量计0.1%至0.6%的交联的可聚合的单体构成的那些共聚物, 例如先前所描述的那些。

[0483] 在上述聚合物中, 根据本发明最特别优选的聚合物是丙烯酸酯/C₁₀-C₃₀烷基丙烯酸酯共聚物(INCI名称: 丙烯酸酯/C₁₀-C₃₀烷基丙烯酸酯交联聚合物), 例如由Lubrizol公司以商品名Pemulen TR-1、Pemulen TR-2、Carbopol 1382、Carbopol EDT 2020和Carbopol Ultrez 20聚合物出售的产品, 甚至更优选Pemulen TR-2。

[0484] 在改性的或未改性的羧基乙烯基聚合物中, 还可以提到聚丙烯酸钠, 例如含有90%的固体和10%的水的以名称CosmediaSP[®]出售的那些, 或作为含有约60%的固体、油(氢化聚癸烯)和表面活性剂(PPG-5月桂醇聚醚-5)的反相乳液的CosmediaSPL[®], 这些均有Cognis公司出售。

[0485] 还可以提到部分中和的聚丙烯酸钠, 其处于反相乳液的形式, 包括至少一种极性油, 例如由BASF公司以名称Luvigel[®] EM出售的产品。

[0486] 改性的或未改性的羧基乙烯基聚合物还可以选自交联的(甲基)丙烯酸均聚物。

[0487] 出于本专利申请的目的, 术语“(甲基)丙烯酸”指的是“丙烯酸或甲基丙烯酸”。

[0488] 可被提到的示例包括由Lubrizol以名称Carbopol 910、934、940、941、934P、980、981、2984、5984和Carbopol Ultrez 10聚合物出售的产品, 或由3V-Sigma以名称Synthalen[®] K、Synthalen[®] L或Synthalen[®] M出售的产品。

[0489] 在改性的或未改性的羧基乙烯基聚合物中, 还可以特别提到由Lubrizol公司出售的Carbopol (CTFA名称: 卡波姆) 和Pemulen (CTFA名称: 丙烯酸酯/C₁₀-30烷基丙烯酸酯交联聚合物)。

[0490] 相对于水相的重量, 改性的或未改性的羧基乙烯基聚合物可以以按重量计0.1%至5%的固体的比例而存在, 特别地, 相对于水相的重量, 以按重量计0.3%至1%, 优选地按重量计约1%的比例而存在。

[0491] 有利地, 亲水性胶凝剂为至少一种选自如下的合成的聚合物的胶凝剂: 交联的丙烯酸均聚物或共聚物; 聚丙烯酰胺和交联的和/或中和的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸聚合物和共聚物; 改性的或未改性的羧基乙烯基聚合物, 及其混合物。

[0492] 更特别地, 该亲水性胶凝剂为至少一种2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸聚合物或共聚物、缔合聚氨酯和/或交联的聚丙烯酸钠。

[0493] III. 其它亲水性胶凝剂

[0494] 更特别地, 这些胶凝剂选自混合硅酸盐和煅制二氧化硅。

[0495] III.A混合硅酸盐

[0496] 出于本发明的目的,术语“混合硅酸盐”指的是任何天然来源或合成来源的含有数种(两种或更多种)类型的选自碱金属(例如Na、Li、K)或碱土金属(例如Be、Mg、Ca)、过渡金属和铝的阳离子的硅酸盐。

[0497] 根据特定的实施方式,混合硅酸盐处于固体颗粒的形式,相对于颗粒的总重量,含有按重量计至少10%的至少一种硅酸盐。在本说明书的剩余部分,这些颗粒将被称为“硅酸盐颗粒”。

[0498] 优选地,相对于颗粒的总重量,硅酸盐颗粒含有按重量计小于1%的铝。甚至更加优选地,相对于颗粒的总重量,硅酸盐颗粒含有按重量计0%至1%的铝。

[0499] 优选地,相对于颗粒的总重量,硅酸盐颗粒含有按重量计至少50%、更好地按重量计至少70%的硅酸盐。特别优选相对于颗粒的总重量含有按重量计至少90%的硅酸盐的颗粒。

[0500] 特别地,该硅酸盐颗粒为硅酸盐或硅酸盐和碱金属或碱土金属、铝或铁的混合物。

[0501] 优选地,该硅酸盐颗粒为硅酸钠、硅酸镁和/或硅酸锂。

[0502] 为了确保良好的化妆性能,这些硅酸盐通常处于细粒形式,特别地,处于平均尺寸范围在2nm至1 μ m(2nm至1000nm)、优选地在5nm至600nm、甚至更优选地在20nm至250nm的颗粒的形式。

[0503] 硅酸盐颗粒可具有任何形式,例如球体、鳞片、针状物、薄片、盘状物或叶状物的形式、或完全任意的形式。优选地,硅酸盐颗粒具有盘状物或叶状物的形式。

[0504] 同样地,术语颗粒的“平均尺寸”指的是最大维度(长度)的数均尺寸,可以在单个颗粒上的两个直径上对置的点之间测量该数均尺寸。例如,可以通过透射电子显微镜或通过BET法测量比表面积或者通过激光粒度仪,来测定该尺寸。

[0505] 当颗粒处于盘状物或叶状物的形式时,它们通常具有范围从约0.5nm至5nm的厚度。

[0506] 硅酸盐颗粒可以包括具有金属或非金属氧化物的合金,该合金例如通过其各种成分的热熔而获得。当颗粒还含有这种金属或非金属氧化物时,优选选自硅、硼或铝氧化物。

[0507] 根据本发明的特定的实施方式,硅酸盐为层状硅酸盐,即具有如下结构的硅酸盐:在该结构中,SiO₄四面体组成叶状物,金属阳离子围绕在该叶状物之间。

[0508] 适用于本发明的混合硅酸盐可选自例如蒙脱石、锂蒙脱石、膨润土、贝德石和皂石。根据本发明的优选实施方式,所用的混合硅酸盐更特别地选自锂蒙脱石和膨润土,更好地选自锂皂石。

[0509] 因此,在本发明的组合物中特别优选的硅酸盐家族是锂皂石家族。锂皂石为还可能含有锂的硅酸镁钠,其具有类似于蒙脱石的层状结构。锂皂石为被称为锂蒙脱石的天然矿物的合成形式。该硅酸盐家族的合成来源具有超越天然形式的显著优势,这是因为其允许良好地控制产品的组合物。此外,锂皂石具有颗粒尺寸比天然矿物锂蒙脱石和膨润土的颗粒尺寸小得多的优势。

[0510] 可尤其提到的锂皂石包括由Rockwood Additives有限公司以以下名称出售的产品:Laponite[®] XLS、Laponite[®] XLG、Laponite[®] RD、Laponite[®] RDS和Laponite[®] XL21(这些产品为硅酸镁钠和硅酸镁锂钠)。

[0511] 相对于水相水相的总重量,这种胶凝剂可以以按固体的重量计0.1%至8%,尤其

按重量计0.1%至5%，特别地，相对于水相水相的总重量，按重量计0.5%至3%的比例使用。

[0512] III.B亲水性煅制二氧化硅

[0513] 根据本发明的煅制二氧化硅是亲水性的。

[0514] 通过在氢和氧的存在下，在1000℃来的连续火焰中热解四氯化硅(SiCl₄)获得亲水性煅制二氧化硅。在根据本发明可被使用的亲水性质的煅制二氧化硅中，可尤其提到由Degussa或Evonik-Degussa公司以商品名Aerosil® 90、130、150、200、300和380出售的产品、或由Cabot公司以名称Carbosil H5出售的产品。

[0515] 相对于水相水相的总重量，这种胶凝剂可以以按固体的重量计0.1%至10%，尤其按重量计0.1%至5%，特别地，相对于水相水相的总重量，按重量计0.5%至3%的比例使用。

[0516] 亲脂性胶凝剂

[0517] 出于本发明的目的，术语“亲脂性胶凝剂”指的是能够使根据本发明的组合物的油相凝胶化的化合物。

[0518] 该胶凝剂是亲脂性的，因此存在于组合物的油相中。

[0519] 该胶凝剂是脂溶性的或脂分散性的。

[0520] 如上所述，亲脂性胶凝剂有利地选自氢键聚合物、更特别地聚酰胺、及其混合物。

[0521] 聚酰胺

[0522] 根据本发明的组合物的油相可包含至少一种选自基于烃的聚酰胺和硅酮聚酰胺、及其混合物的聚酰胺。

[0523] 关于当该类型的胶凝剂与着色剂结合时其给予的光泽度和颜色显示效果，该类型的胶凝剂是特别有利的。

[0524] 因此，配制用于对皮肤和唇部进行化妆的化妆品组合物是特别有利的。

[0525] 优选地，相对于油相的总重量，聚酰胺的总含量按固体重量计在0.1%和30%之间、优选地按重量计在0.1%和20%之间、优选地按重量计在0.5%和10%之间。

[0526] 出于本发明的目的，术语“聚酰胺”指的是含有至少两个重复的酰胺单元、优选地至少三个重复的酰胺单元、更好地十个重复的酰胺单元的化合物。

[0527] A. 基于烃的聚酰胺

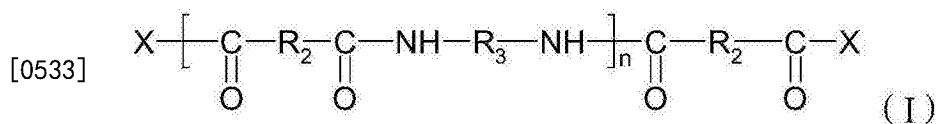
[0528] 术语“基于烃的聚酰胺”指的是主要由碳原子和氢原子以及可选的氧原子和氮原子形成，并且不包含任何的硅原子或者氟原子的，甚至由它们构成的聚酰胺。它可以包含醇、酯、醚、羧酸、胺、和/或酰胺的基团。

[0529] 出于本发明的目的，术语“功能化链”指的是包含一个或多个尤其选自羟基、醚、酯、氧化烯和聚氧化烯的基团的官能团或试剂的烷烃链。

[0530] 有利地，这种根据本发明的组合物的聚酰胺具有小于100000g/mol (尤其是范围从1000g/mol至100000g/mol)、特别地小于50000g/mol (尤其是范围从1000g/mol至50000g/mol)、更特别地范围从1000g/mol至30000g/mol、优选地从2000g/mol至20000g/mol、更好地从2000g/mol至10000g/mol的重均分子量。

[0531] 特别地，在25℃下，该聚酰胺在水中是不溶的。

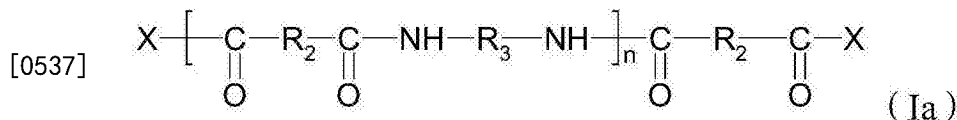
[0532] 根据本发明的第一实施方式，所用的聚酰胺为具有结构式(I)的聚酰胺：



[0534] 式中,X表示基团 $-\text{N}(\text{R}_1)_2$ 或基团 $-\text{OR}_1$,其中, R_1 为直链的或支链的 C_8 至 C_{22} 的烷基,其可以是相同的或不同的, R_2 为 C_{28} - C_{42} 二酸二聚体残基, R_3 为乙二胺基,n在2和5之间;

[0535] -及其混合物。

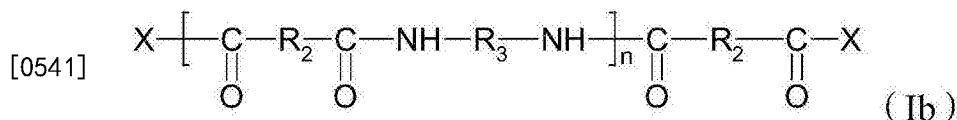
[0536] 根据特定的模式,所用的聚酰胺为具有结构式(Ia)的酰胺终止的聚酰胺:



[0538] 式中,X表示基团 $-\text{N}(\text{R}_1)_2$,其中, R_1 为直链的或支链的 C_8 至 C_{22} 的烷基,其可以是相同的或不同的, R_2 为 C_{28} - C_{42} 二酸二聚体残基, R_3 为乙二胺基,n在2和5之间;

[0539] -及其混合物。

[0540] 此外在这种情况下,根据本发明的组合物的油相还可包含至少一种额外的具有结构式(Ib)的聚酰胺:

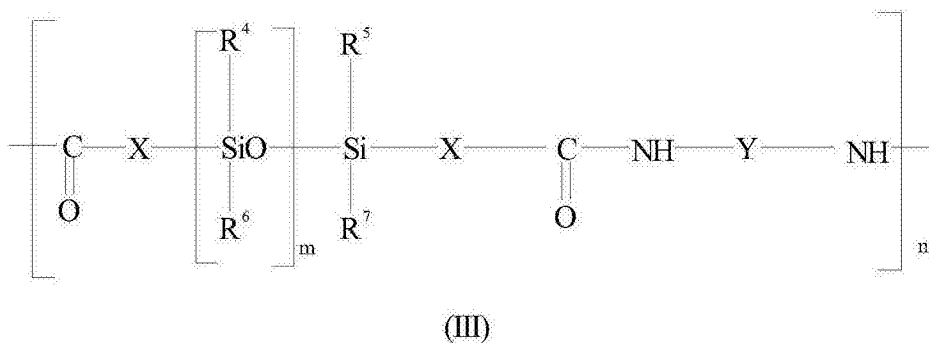


[0542] 式中,X表示基团 $-\text{OR}_1$,其中, R_1 为直链的或支链的 C_8 至 C_{22} 、优选 C_{16} 至 C_{22} 的烷基,其可以是相同的或不同的, R_2 为 C_{28} - C_{42} 二酸二聚体残基, R_3 为乙二胺基,n在2和5之间,可以提到由Arizona Chemical公司以名称Uniclear 80和Uniclear 100或Uniclear 80V、Uniclear 100V和Uniclear 100VG出售的商品,该商品的INCI名称为乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物。

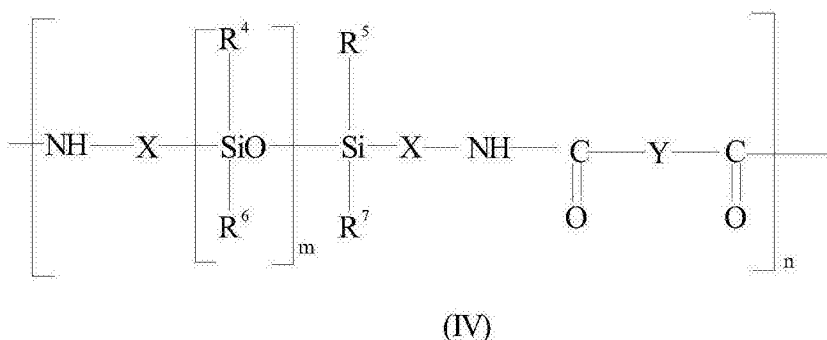
[0543] B. 硅酮聚酰胺

[0544] 硅酮聚酰胺优选地在室温下(25℃)以及大气压下(760mmHg)为固体。

[0545] 硅酮聚酰胺可优选是包含至少一个具有结构式(III)或结构式(IV)的单元的聚合物:



[0546] 或



[0547] 式中：

[0548] • R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 ，可是相同的或不同的，代表选自以下的基团：

[0549] -饱和的或不饱和的 C_1 至 C_{40} 的直链的、支链的或者环状的基于烃的基团，在它们的链中可包含一个或多个氧原子、硫原子和/或氮原子且可部分地或全部地被氟原子取代，

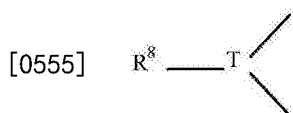
[0550] - C_6 至 C_{10} 的芳基，该 C_6 至 C_{10} 的芳基可选地被一个或多个 C_1 至 C_4 的烷基取代，

[0551] -可包含一个或多个氧原子、硫原子和/或氮原子的聚有机硅氧烷链，

[0552] • 基团X，可以是相同的或不同的，代表直链的或支链的 C_1 至 C_{30} 的二烯烃基(alkylenediyl)，在其链中可包含一个或多个氧原子和/或氮原子，

[0553] • Y为饱和的或不饱和的 C_1 至 C_{50} 的直链的或支链的烯烃基、亚芳基、环烯烃基、烷基亚芳基或芳基烯烃基的二价基团，其可包括一个或多个氧原子、硫原子和/或氮原子，和/或可携带下列的原子或原子基团之一作为取代基：氟、羟基、 C_3 至 C_8 环烷基、 C_1 至 C_{40} 烷基、 C_5 至 C_{10} 芳基、可选地被1个至3个 C_1 至 C_3 烷基取代的苯基、 C_1 至 C_3 羟烷基和 C_1 至 C_6 氨基烷基，或

[0554] Y代表对应于下面结构式的基团：



[0556] 式中：

[0557] -T代表直链的或支链的、饱和的或不饱和的 C_3 至 C_{24} 的三价的或四价的基于烃的基团，该基于烃的基团可选地用聚有机硅氧烷链取代、且可包含选自O、N和S的一个或多个原子，或者T代表选自N、P和Al的三价原子，和

[0558] - R^8 代表直链的或支链的 C_1 - C_{50} 的烷基或者聚有机硅氧烷链，可包含一个或多个酯基团、酰胺基团、尿烷基团、硫代氨基甲酸酯基团、脲基团、硫脲基团和/或磺酰胺基团，其可

与聚合物的另一链连接,

[0559] • n 为2至500、优选地2至200的整数,且 m 为1至1000、优选地1至700、甚至更好地6至200的整数。

[0560] 根据特定的模式,硅酮聚酰胺包括至少一种具有结构式(III)的单元,其中, m 在50至200的范围内、尤其为75至150、优选是约100。

[0561] 更优选地,在结构式(III)中, R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地代表直链的或支链的 C_1 至 C_{40} 烷基,优选地 CH_3 、 C_2H_5 、 $n-C_3H_7$ 或异丙基。

[0562] 作为可使用的硅酮聚合物的示例,可提到根据文献US-A-5 981 680的实施例1至实施例3而得到的硅酮聚酰胺之一。

[0563] 可提到由Dow Corning公司以名称DC 2-8179 (DP 100) 和DC 2-8178 (DP15) (其INCI名称为尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物)、即尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物,而出售的化合物。硅酮聚合物和/或共聚物有利地具有范围从45℃至190℃的从固态到液态的转变温度。优选地,它们具有范围从70℃至130℃、更好地从80℃至105℃的从固态到液态的转变温度。

[0564] 优选地,相对于油相的总重量,聚酰胺和/或硅酮聚酰胺的总含量为按固体重量计在0.5%和25%之间、特别地按重量计2%至20%、优选地按重量计在2%和12%之间。

[0565] 有利地,氢键聚合物选自乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物和尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物。

[0566] 亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂系统

[0567] 作为最特别适用于本发明的亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂系统的非限制性实例,可提到合成的聚合的亲水性胶凝剂/氢键聚合物的系统。

[0568] 作为适用于本发明的优选的合成的聚合的类型的亲水性胶凝剂,可更加特别地提到2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸聚合物,例如AMPS和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸聚合物,例如AMPS和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物,特别是AMPS[®]和丙烯酸羟乙酯的共聚物,例如AMPS[®]/丙烯酸羟乙酯共聚物,例如在由SEPPIC公司以名称Simulgel NS[®]出售的商品中所用的共聚物(CTFA名称:丙烯酸羟乙酯/丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物(和)角鲨烷(和)聚山梨醇酯60)、或例如以名称丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠/丙烯酸羟乙酯共聚物出售的产品,例如商品Sepinov EMT 10 (INCI名称:丙烯酸羟乙酯/丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物)。

[0569] 作为适用于本发明的优选的亲脂性氢键聚合物,可更加特别地提到基于烃的聚酰胺,例如由Arizona Chemical公司以名称Uniclear 80和Uniclear 100或Uniclear 80V、Uniclear 100V和Uniclear 100VG出售的商品,该商品的INCI名称为乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物;和硅酮聚酰胺,例如由Dow Corning公司以名称DC 2-8179 (DP 100) 和DC 2-8178 (DP 15) (其INCI名称为尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物)、即尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物,而出售的化合物。

[0570] 因此,作为亲水性胶凝剂/亲脂性胶凝剂系统,根据本发明的组合物可有利地包括如下类型的系统:

[0571] -2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/基于烃的聚酰胺;或

[0572] -2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/硅酮聚酰胺。

[0573] 特别地,其为如下类型的系统:

[0574] -2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物;和

[0575] -2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟乙酯的共聚物/尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物。

[0576] 水相

[0577] 根据本发明的组合物的水相包括水和可选的水溶性溶剂。

[0578] 在本发明中,术语“水溶性溶剂”表示在室温下是液体且与水混溶(在25℃和大气压力下与水的混溶性按重量计大于50%)的化合物。

[0579] 可被用在根据本发明的组合物中的水溶性溶剂也可以是挥发性的。

[0580] 在可被用在根据本发明的组合物中的水溶性溶剂中,可尤其提到含有1个至5个碳原子的低级一元醇(例如,乙醇和异丙醇)、含有2个至8个碳原子的二醇(例如,乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇和二丙二醇)、C₃和C₄的酮、和C₂-C₄的醛。

[0581] 相对于所述组合物的总重量,水相(水和可选的与水混溶的溶剂)可按重量计以5%至95%、更好地按重量计以30%至80%、优选按重量计以40%至75%范围内的含量存在于组合物中。

[0582] 根据另一个实施方式变型,根据本发明的组合物的水相可包括至少一种C₂-C₃₂多元醇。

[0583] 出于本发明的目的,术语“多元醇”应被理解为指任何包括至少两个游离的羟基的有机分子。

[0584] 优选地,根据本发明的多元醇在室温下以液体形式存在。

[0585] 适合用在本发明中的多元醇可以是直链的、支链的或环状的、饱和的或不饱和的烷基类型的化合物,该化合物在烷基链上具有至少两个-OH官能团,特别地至少三个-OH官能团,更特别地至少四个-OH官能团。

[0586] 有利地,适合于根据本发明的组合物的制剂的多元醇为具有特别地2个至32个碳原子,优选3个至16个碳原子的多元醇。

[0587] 有利地,多元醇可选自例如乙二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇、异戊二醇、戊二醇、己二醇、甘油、聚甘油(例如甘油低聚物,例如双甘油)、和聚乙二醇、及其混合物。

[0588] 根据本发明优选的实施方式,所述多元醇选自乙二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、丙二醇、甘油、聚甘油和聚乙二醇、及其混合物。

[0589] 根据特定的实施方式,本发明的组合物可至少包括丙二醇。

[0590] 根据另一个特定的实施方式,本发明的组合物可至少包括甘油。

[0591] 油相

[0592] 出于本发明的目的,油相包括至少一种油。

[0593] 术语“油”意思是在室温和大气压下为液体形式的任何脂肪的物质。

[0594] 适于制备根据本发明的化妆品组合物的油相可以包含基于烃的油、硅油、氟油或非氟油、或其混合物。

[0595] 这些油可以是挥发性的或者非挥发性的。

[0596] 它们可以是动物、植物、矿物、或者合成来源的。根据一个实施方案的变型,优选植物来源的油。

[0597] 出于本发明的目的,术语“非挥发性油”意思是蒸汽压小于0.13Pa的油。

[0598] 出于本发明的目的,术语“硅油”用来指含有至少一个硅原子,特别是至少一个Si-O基团的油。

[0599] 术语“氟油”意思是含有至少一个氟原子的油。

[0600] 术语“基于烃的油”意思是主要含有氢原子和碳原子的油。

[0601] 这些油可选地包括例如处于羟基或酸基的形式的氧原子、氮原子、硫原子和/或磷原子。

[0602] 出于本发明的目的,术语“挥发性油”意思是在室温和大气压下在与皮肤接触时在不到一小时内能够蒸发的油。该挥发性的油是挥发性的化妆品化合物,它在室温下是液体,尤其是在室温和大气压下具有非零的蒸汽压,具体地具有范围从0.13Pa到40000Pa (10^{-3} mmHg到300mmHg)、特别地范围从1.3Pa到13000Pa (0.01mmHg至100mmHg)、更特别地范围从1.3Pa至1300Pa (0.01mmHg至10mmHg)的蒸汽压。

[0603] 挥发性油

[0604] 挥发性油可以是基于烃的油或硅油。

[0605] 在含有8个至16个碳原子的挥发性的基于烃的油中,可尤其提到C₈-C₁₆的支链烷烃,例如C₈-C₁₆的异烷烃(也称作异链烷烃)、异十二烷、异癸烷、异十六烷和例如以商品名Isopar或Permetyl出售的油;C₈-C₁₆的支链酯,例如新戊酸异己酯、及其混合物。优选地,挥发性的基于烃的油选自含有8个至16个碳原子的挥发性的基于烃的油、及其混合物,特别地选自异十二烷、异癸烷和异十六烷,尤其是异十六烷。

[0606] 还可提到含有8个至16个碳原子、特别地10个至15个碳原子、更特别地11个至13个碳原子的挥发性的直链烷烃,例如由Sasol分别以编号Parafol 12-97和Parafol 14-97出售的正十二烷(C₁₂)和正十四烷(C₁₄)、及其混合物,十一烷-十三烷混合物、在Cognis公司的专利申请WO 2008/155 059中的实施例1和实施例2中得到的正十一烷(C₁₁)和正十三烷(C₁₃)的混合物、及其混合物。

[0607] 可提到的挥发性硅油包括直链挥发性硅油,例如六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十四甲基六硅氧烷、十六甲基七硅氧烷和十二甲基五硅氧烷。

[0608] 可提到的挥发性环状硅油包括六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷和十二甲基环六硅氧烷。

[0609] 非挥发性油

[0610] 非挥发性油可尤其选自非挥发性的基于烃的油、氟油和/或硅油。

[0611] 可尤其提到的非挥发性的基于烃的油包括:

[0612] -动物来源的基于烃的油,

[0613] -含有10个至40个碳原子的植物来源的合成醚类的基于烃的油,例如二辛基醚,

[0614] -合成酯,如分子式为R₁COOR₂的油,其中,R₁代表直链的或支链的包含1个至40个碳原子的脂肪酸残基,R₂代表包含1个至40个碳原子的尤其是支链的基于烃的链,条件是R₁+R₂ ≥ 10。该酯可尤其选自:脂肪醇和脂肪酸的酯,如十六十八烷基辛酸酯;异丙醇酯,如豆蔻酸异丙酯或棕榈酸异丙酯、棕榈酸乙酯、2-乙基己基棕榈酸酯、硬脂酸异丙酯、硬脂酸辛酯;羧

基化酯,如乳酸异硬脂酸酯或羟基硬脂酸辛酯、烷基或聚烷基蓖麻醇酸酯、月桂酸己酯;新戊酸酯,如新戊酸异癸酯或新戊酸异十三烷基酯;和异壬酸的酯,如异壬酸异壬酯或异壬酸异十三烷基酯,

[0615] -多元醇酯和季戊四醇酯,例如二季戊四醇四羟基硬脂酸酯/四异硬脂酸酯,

[0616] -在室温下为液体的脂肪醇,其具有支链的和/或不饱和的基于碳的链,该基于碳的链包含12个至26个碳原子,例如,2-辛基十二烷醇、异硬脂醇和油醇,

[0617] -C₁₂-C₂₂的高级脂肪酸,例如油酸、亚油酸、亚麻酸、及其混合物,

[0618] -非苯代的硅油,例如辛酰基聚甲基硅氧烷,和

[0619] -苯代的硅油,例如苯基聚三甲硅氧烷、苯基聚二甲硅氧烷、苯基三甲基硅氧基二苯基硅氧烷、二苯基聚二甲硅氧烷、二苯基甲基二苯基三硅氧烷和2-苯基乙基三甲基硅氧基硅酸酯、粘度小于或等于100厘沱的聚二甲硅氧烷或苯基聚三甲硅氧烷、和三甲基五苯基三硅氧烷、及其混合物;以及这些各种油的混合物。

[0620] 优选地,根据本发明的组合物包括挥发性的和/或非挥发性的硅油。当油性胶凝剂是有机聚硅氧烷聚合物时,特别注意到这些硅油。

[0621] 相对于根据本发明的组合物的总重量,所述组合物可包括按重量计5%至95%、更好地按重量计5%至40%、优选地按重量计7%至35%的油。

[0622] 如上所述,根据本发明的凝胶化的油相可具有大于1.5Pa、优选大于10Pa的临界应力。该临界应力值反映这种油相的凝胶型质地。

[0623] 着色剂

[0624] 根据本发明的组合物还可包括至少一种颗粒状的或非颗粒状的、水溶性的或水不溶性的着色剂,优选地,相对于组合物的总重量,以按重量计至少0.01%的比例包括上述着色剂。

[0625] 出于各种原因,关于所期望的颜色效应和由考虑中的着色剂提供的色彩强度的强度,该量易于显著地变化,其调整无疑落入本领域的技术人员的能力内。

[0626] 相对于根据本发明的组合物的总重量,所述组合物可包括按重量计0.01%至15%、尤其按重量计0.1%至15%、特别地按重量计1%至15%、优选地按重量计5%至15%的着色剂。如上所述,适于用在本发明中的着色剂可以是水溶性的,但也可以是脂溶性的。

[0627] 有利地,相对于根据本发明的组合物的总重量,所述组合物可包括按重量计0.01%至25%、尤其按重量计0.1%至25%、特别地按重量计1%至20%、优选地按重量计5%至15%的着色剂。

[0628] 出于本发明的目的,术语“水溶性着色剂”指可溶于水相或水混溶性溶剂中,并能着色的任何天然或合成的,通常是有机化合物。

[0629] 作为适用于本发明的水溶性染料,可尤其提到合成的或天然的水溶性染料,例如FDC红4、DC红6、DC红22、DC红28、DC红30、DC红33、DC橙4、DC黄5、FDC黄6、DC黄8、FDC绿3、DC绿5、FDC蓝1、甜菜苷(甜菜根)、胭脂红、叶绿酸铜、亚甲蓝、花青素(花青苷色素(enocianin)、黑胡萝卜、木槿和接骨木)、焦糖和核黄素。

[0630] 水溶性染料例如是甜菜根汁和焦糖。

[0631] 出于本发明的目的,术语“脂溶性着色剂”指可溶于油相或可与脂肪物质混溶的溶剂中,并能着色的任何天然或合成的,通常是有机化合物。

[0632] 作为适用于本发明的脂溶性染料,可尤其提到合成的或天然的脂溶性染料,例如DC红17、DC红21、DC红27、DC绿6、DC黄11、DC紫2、DC橙5、苏丹红、胡萝卜素(β -胡萝卜素、番茄红素)、叶黄素、(辣椒黄素、辣椒红素、黄体素)、棕榈油、苏丹棕、喹啉黄、胭脂树红和姜黄色素。

[0633] 相对于含有颗粒状着色剂的组合物的总重量,该颗粒状着色剂可以以按重量计0.01%至15%的比例而存在。

[0634] 该着色剂尤其可以是颜料、珍珠母和/或具有金属色调的颗粒。

[0635] 术语“颜料”应被理解为指白色的或彩色的、矿物的或有机的颗粒,其不溶于水溶液中,并旨在使包含该颜料的组合物着色和/或不透明。

[0636] 有利地,相对于根据本发明的组合物的总重量,所述组合物可包含按重量计0.01%至25%、尤其按重量计0.1%至25%、特别地按重量计1%至20%、优选地按重量计5%至15%的颜料。

[0637] 优选地,当根据本发明的组合物为化妆组合物时,相对于所述组合物的总重量,所述组合物可包含按重量计至少5%、更优选地按重量计至少10%的颜料。

[0638] 颜料可是白色的或彩色的、和矿物的和/或有机的。

[0639] 作为可用于本发明的矿物颜料,可提到钛氧化物、二氧化钛、锆氧化物、二氧化锆、铈氧化物或二氧化铈以及锌氧化物、铁氧化物或铬氧化物、铁蓝、锰紫、群青和氢氧化铬、及其混合物。

[0640] 颜料还可为具有例如绢云母/氧化铁棕/二氧化钛/二氧化硅类型的结构的颜料。例如,这种颜料由Chemicals and Catalysts公司以编号Coverleaf NS或Coverleaf JS出售,且具有大约30的对比度。

[0641] 颜料还可为具有例如包含铁氧化物的二氧化硅微球类型的结构的颜料。具有该结构的颜料的示例为由Miyoshi公司以编号PC Ball PC-LL-100P出售的产品,该颜料由包含氧化铁黄的二氧化硅微球构成。

[0642] 有利地,根据本发明的颜料为铁氧化物和/或二氧化钛。

[0643] 术语“珍珠母”应该理解为意指任何形状的闪光的或者不闪光的着色颗粒,尤其是通过某种软体动物在其壳内产生的、或者是合成的,并且其通过光学干涉具有色彩效应。

[0644] 相对于本发明的组合物的总重量,所述组合物可包含按重量计0%至15%的珍珠母。

[0645] 珍珠母可选自珠光颜料,如涂覆有铁氧化物的钛云母、涂覆有氯氧化铋的钛云母、涂覆有铬氧化物的钛云母、涂覆有有机染料的钛云母、以及基于氯氧化铋的珠光颜料。它们还可以是云母颗粒,在该云母颗粒表面叠置了至少两个连续层的金属氧化物和/或有机着色剂。

[0646] 还可提到的珍珠母的示例包括涂覆有钛氧化物、铁氧化物、天然颜料或者氯氧化铋的天然云母。

[0647] 在市场可购得的珍珠母当中,可提到由Engelhard公司出售的珍珠母Timica、Flamenco和Duochrome(基于云母);由Merck公司出售的Timiron云母;由Eckart公司出售的基于Prestige云母的珍珠母;以及由Sun Chemical公司出售的基于Sunshine合成云母的珍珠母。

[0648] 珍珠母可更特别地具有黄色的、粉色的、红色的、青铜色的、略带橙色的、棕色的、金色的和/或紫铜色的颜色或色调。

[0649] 有利地,根据本发明的珍珠母为涂覆有二氧化钛或铁氧化物以及氯化铋的云母。

[0650] 出于本发明的目的,术语“具有金属色调的颗粒”指的是任何其性质、尺寸、结构和表面光洁度允许其反射入射光、尤其以不闪光的方式反射入射光的化合物。

[0651] 可用于本发明的具有金属色调的颗粒尤其选自:

[0652] -至少一种金属和/或至少一种金属衍生物的颗粒;

[0653] -包含单一材料或多材料的有机或矿物基底的颗粒,至少部分地涂覆有至少一个具有金属色调的包含至少一种金属和/或至少一种金属衍生物的层;和

[0654] -所述颗粒的混合物。

[0655] 可在所述颗粒中存在的金属当中,可提到例如Ag、Au、Cu、Al、Ni、Sn、Mg、Cr、Mo、Ti、Zr、Pt、V、Rb、W、Zn、Ge、Te和Se、以及它们的混合物或合金。Ag、Au、Cu、Al、Zn、Ni、Mo和Cr以及它们的混合物或合金(例如青铜和黄铜)为优选的金属。

[0656] 术语“金属衍生物”表示由金属衍生的化合物,尤其是氧化物、氟化物、氯化物和硫化物。

[0657] 可提到的这些颗粒的实例包括铝颗粒,诸如由Siberline公司以名称Starbrite1200EAC[®]出售的铝颗粒以及由Eckart公司以名称Metalure[®]出售的铝颗粒;和涂覆有金属层的玻璃颗粒,尤其在文献JP-A-09188830、JP-A-10158450、JP-A-10158541、JP-A-07258460和JP-A-05017710中描述的那些玻璃颗粒。

[0658] 着色剂的疏水性处理

[0659] 如先前描述的粉状着色剂可全部地或部分地被疏水性试剂进行表面处理,以使它们与本发明的组合物的油相更加相容,尤其使得它们具有与油良好的润湿性。因此,这些处理的颜料被很好地分散在油相中。

[0660] 尤其在文献EP-A-1 086 683中描述了疏水性处理的颜料。

[0661] 疏水性处理剂可选自硅酮,如聚甲基硅氧烷、聚二甲硅氧烷和全氟烷基硅烷;脂肪酸,如硬脂酸;金属皂,如二豆蔻酸铝、氢化牛脂酰谷氨酸盐的铝盐;全氟烷基磷酸盐;聚六氟环氧丙烷;全氟聚醚;氨基酸;N-酰基氨基酸或其盐;卵磷脂、异丙基三异硬脂醇钛酸酯、癸二酸异硬脂醇酯、及其混合物。

[0662] 上文引用的化合物中提到的术语“烷基”尤其是指含有1个至30个碳原子、优选含有5个至16个碳原子的烷基。

[0663] 填料

[0664] 出于本发明的目的,术语“填料”应被理解为无色的或白色的任意形式的固体颗粒,其在组合物的介质中处于不溶解的且分散的形式。

[0665] 这些天然性质或合成性质的矿物的或有机的填料,向包括所述填料的组合物提供柔软度且向化妆结果提供哑光效果和均匀性。

[0666] 优选地,本发明的组合物包括填料,特别地,当组合物专用于提供高的覆盖时,其包括填料。

[0667] 特别地,根据本发明的组合物可包含按重量计2%至35%、尤其按重量计5%至

35%、特别地按重量计5%至20%。

[0668] 根据本发明的一个实施方式,组合物可包括固体颗粒,例如颜料和/或填料。

[0669] 有利地,相对于根据本发明的组合物的总重量,所述组合物可包含按重量计0.01%至25%、尤其按重量计0.1%至25%、特别地按重量计1%至20%、优选地按重量计5%至15%的固体颗粒。

[0670] 优选地,当根据本发明的组合物为化妆组合物时,相对于所述组合物的总重量,所述组合物可包含按重量计至少5%、更优选地按重量计至少10%的固体颗粒。

[0671] 分散剂

[0672] 有利地,根据本发明的组合物还可包含分散剂。

[0673] 该分散剂可以是表面活性剂、低聚物、聚合物或它们中的几种的混合物。

[0674] 根据一个特定的实施方式,根据本发明的分散剂为表面活性剂。

[0675] 活性剂

[0676] 为了特别的护理涂抹,根据本发明的组合物可包含至少一种保湿剂(也称为润湿剂)。

[0677] 优选地,该保湿剂为甘油。

[0678] 相对于组合物的总重量,保湿剂可以以按重量计范围在0.1%至15%、尤其按重量计范围在0.5%至10%、或甚至按重量计范围在1%至6%的含量存在于所述组合物中。

[0679] 作为可用于本发明的组合物的其他活性剂,可提到的示例包括维生素和遮光剂、及其混合物。

[0680] 优选地,本发明的组合物包含至少一种活性剂。

[0681] 本领域的技术人员例行调整存在于根据本发明的组合物中的添加剂的性质和量,使得组合物的所期望的化妆性能不受添加剂的影响。

[0682] 根据一个实施方式,本发明的组合物可有利地处于粉底的形式。

[0683] 根据一个实施方式,本发明的组合物可有利地处于用于对皮肤、尤其是面部进行化妆的组合物的形式。因此,可以是眼影或扑面粉。

[0684] 根据另一个实施方式,本发明的组合物可有利地处于唇部产品、尤其是唇膏的形式。

[0685] 根据另一个实施方式,本发明的组合物可有利地处于用于对身体或面部的皮肤、尤其是面部的皮肤进行护理的组合物的形式。

[0686] 根据另一个实施方式,本发明的组合物可处于用于睫毛的产品、尤其是睫毛膏的形式。

[0687] 特别地,根据本领域的技术人员的常识,制备该组合物。

[0688] 在整个描述中,包括权利要求,术语“包括一”应被理解为与“包括至少一个”同义,除非另有说明。

[0689] 表达“在…和…之间”和“在…至…的范围内”应被理解为包括端值,除非另有说明。

[0690] 通过下文呈现的实施例和图表,更详细地说明了本发明。除非另有说明,否则所指出的量表示为重量百分比。

[0691] 振荡动态流变测量的方法

[0692] 这些是谐波状态中的流变测量,其测量弹性模量。

[0693] 在25℃,利用板-板式转子Ø 60mm和2mm的间隙,使用Haake RS600流变仪,对静止的产品进行测量。

[0694] 谐波状态下的测量可以表征产品的粘弹性。该技术在于使材料受到应力,该应力随着时间正弦变化,然后测量材料对该应力的响应。在表现为线性粘弹性的区域(张力与应力成正比的区域)中,应力(τ)和张力(γ)为两个时间的正弦函数,以下列方式描写:

[0695] $\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t)$

[0696] $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t + \delta)$

[0697] 式中:

[0698] τ_0 表示应力的最大振幅(Pa);

[0699] γ_0 表示张力的最大振幅(-);

[0700] $\omega = 2\pi N$ 表示角频率($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$), N 表示频率(Hz);以及

[0701] δ 表示应力相对于张力的相位角(rad)。

[0702] 因此,两个函数具有相同的角频率,但它们通过角度 δ 使相位偏移。根据 $\tau(t)$ 和 $\gamma(t)$ 之间的相位角 δ ,可对系统的表现进行评估:

[0703] -如果 $\delta = 0$,则材料为纯弹性的;

[0704] -如果 $\delta = \pi/2$,则材料为纯粘性的(牛顿流体);以及

[0705] -如果 $0 < \delta < \pi/2$,则材料为粘弹性的。

[0706] 通常,应力和张力以复杂的形式描写:

[0707] $\tau^*(t) = \tau_0 e^{i\omega t}$

[0708] $\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{(i\omega t + \delta)}$

[0709] 不论其具有弹性起源还是粘性起源,表示材料对张力的总抗性的复杂的刚度模量于是通过下面限定:

[0710] $G^* = \tau^* / \gamma^* = G' + iG''$

[0711] 式中:

[0712] G' 为储能模量或弹性模量,其表征在循环过程中所存储且全部恢复的能量, $G' = (\tau_0 / \gamma_0) \cos \delta$;以及

[0713] G'' 为损耗模量或弹性模量,其表征在循环过程中被内摩擦消散的能量, $G'' = (\tau_0 / \gamma_0) \sin \delta$ 。

[0714] 保留的参数为在以1Hz的频率测量的稳定水平下记录的平均刚度模量 G^* 。

具体实施方式

[0715] 实施例1

[0716] 由下文所描述的相制备根据本发明的粉底制剂。

[0717] 1) 水相A1的制备

[0718] 由以下表格中规定的重量比例的化合物制备水相。

[0719] 相A1:

[0720]

化合物	重量% 相 A1
水	补足至 100
甘油	10.00
丁二醇	6.25
苯氧乙醇	0.63
辛甘醇	0.63
丙烯酸羟乙酯/丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物 (由 SEPPIC 公司出售的 Sepinov [®] EMT 10)	1.74

[0721] 在烧杯中称出水、甘油、丁二醇、苯氧乙醇和辛甘醇,在室温下,利用Rayneri搅拌器进行搅拌。

[0722] 在室温下,随着搅拌加入丙烯酸羟乙酯/丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物。调整搅拌以免将空气融入混合物中。

[0723] 在室温下,将混合物适度搅拌约10分钟。

[0724] 2) 油相的制备

[0725] 由以下表格中规定的重量比例的化合物制备油相。

[0726] 相B1:

化合物	重量% 相 B1
氧化铁黄	4.92
氧化铁红	1.00
氧化铁黑	0.35
二氧化钛	31.24
异壬酸异壬酯	补足至 100
乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物 (由 Arizona Chemical 公司出售的 Uniclear [®] 100 VG)	12

[0727]

[0728] 通过15%的油,利用三辊式碾磨机研磨颜料。

[0729] 将研磨材料、其余的油和乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物放置在烧杯中,

利用Rayneri搅拌器进行搅拌。

[0730] 将混合物加热至100℃,直到乙二胺/硬脂醇二聚体二亚油酸酯共聚物完全溶解(约20分钟至25分钟)。

[0731] 将混合物冷却至室温。

[0732] 相B2:

	化合物	重量% 相 B2
[0733]	氧化铁黄	4.92
	氧化铁红	1.00
	氧化铁黑	0.35
[0734]	二氧化钛	31.24
	异壬酸异壬酯	补足至 100
	尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物 (由 Dow Corning 公司出售的(Dow Corning 2-8179 Gellant)	11.00

[0735] 通过15%的油,利用三辊式碾磨机研磨颜料。

[0736] 将研磨材料、其余的油和尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物放置在烧杯中,利用Rayneri搅拌器进行搅拌。

[0737] 将混合物加热至100℃,直到尼龙-611/聚二甲硅氧烷共聚物完全溶解(约20分钟至25分钟)。

[0738] 将混合物冷却至室温。

[0739] 3) 粉底制剂的制备

[0740] 通过以下表1中描述的比例混合多个用来形成根据本发明的粉底的相,来获得这些制剂。

[0741] 称出水相和油相,然后适度搅拌约10分钟。

[0742] 根据所期望的性质,建立各种相的组合。

[0743] 表1

	制剂	获得的技术性能 品质	重量% 相 A1	重量% 相 B1	重量% 相 B2
[0744]	制剂 1	清爽和发光/明亮	60.00	40.00	
	制剂 2	清爽和发光/明亮	60.00		40.00

[0745] 制剂1是浓稠的且具有泡沫外观。该制剂铺展良好,沉积物给予平均覆盖且是均匀的。皮肤光洁度是光滑的且略有粘性。

[0746] 制剂2是乳脂状的且具有泡沫外观。该制剂铺展非常良好且给予光滑/有光泽的沉积物,该沉积物是均匀的且略有粘性。