

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819188.1

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1320089C

[22] 申请日 2003.8.5 [21] 申请号 03819188.1

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 14 [33] US [31] 10/218,288

[86] 国际申请 PCT/EP2003/008638 2003.8.5

[87] 国际公布 WO2004/018609 英 2004.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.8

[73] 专利权人 荷兰联合利华有限公司

地址 荷兰鹿特丹

[72] 发明人 D·佩雷拉 R·D·萨宾
R·M·帕雷德斯 M·沙纳亚

[56] 参考文献

WO0123514A 2001.4.5

WO0215849 A2 2002.2.28

审查员 李伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

通过葡聚糖和蔗糖诱导的两相组合物

[57] 摘要

一种液体洗涤组合物其含有：(a)5%到75%重量的表面活性剂，其选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性/两性离子表面活性剂、阳离子表面活性剂及它们的混合物；(b)至少2.5%重量的葡聚糖分子；(c)至少2.5%到50%重量百分比浓度的蔗糖；和(d)平衡量的水和辅料。其中该组合物在没有振荡和搅拌的静置下含有至少两层明显的分离的水相基层。该组合物还可含有盐。

1.一种液体洗涤组合物，其包括：

- (a) 5 %到 75 %重量的表面活性剂，所述表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性/两性离子表面活性剂、阳离子表面活性剂及它们的混合物；
- (b) 至少 2.5 %重量的葡聚糖分子；
- (c) 至少 2.5 %到 50%重量的蔗糖；和
- (d) 平衡量的水和辅料；

其中该组合物在没有振荡和搅拌的静置下含有至少两层明显的分离的水相基层。

2.根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述组合物含有 6% 到 40 %重量的表面活性剂。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中葡聚糖的聚合度为 4 到 22，对应 MW 为 300 到 3600。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物，其中葡聚糖的 MW 是 700 到 1800。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中葡聚糖的 MW 是 900 到 1500。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物，其中葡聚糖的 MW 是 900 到 1200。

7.根据前面所述任一权利要求的组合物，其中所述组合物还包含 0.5% 到 4%重量的盐。

8. 根据权利要求 7 的组合物，其中所述组合物还含有至少 1%到 3%的盐。

9.根据权利要求 1-3 的任一权利要求的液体洗涤组合物，其中葡聚糖的分子量为 1800—3600。

10. 根据权利要求 9 所述的液体洗涤组合物，其中所述组合物还含有 0.01 到 3.0%的稳定剂。

通过葡聚糖和蔗糖诱导的两相组合物

本发明涉及水相的液体洗涤组合物，其本质上为两相的，更特别地。该组合物具有（假设震荡后经过足够长时间的静置）上水相层和分离的下水相层的特征。在本发明中，两相液体的形成通过使用足够量的葡聚糖和蔗糖的组合诱导产生。优选的实施方案中，葡聚糖在大概的分子量范围内。蔗糖的使用加宽了可使用的葡聚糖范围，降低了达到两相效果所必需的葡聚糖的水平。

两相液体的一般实际定义，即被分为两相的液体，并不是新的。这些液体大多数包括一层水相层和含有不与水混溶的油性物质的第二层。

例如，美国专利 3,718,609(Weimer)公开了一种液体洗涤剂组合物，它含有水相层和不与水混溶的油性物质的液体层。震荡时，液体会形成暂时的水包油乳化液。

类似的，美国专利 3,810,478 (Olson Jr.等人)公开了一种通过在洗发精组合物中调制了实质上极性和亲脂性的部分来制备的两相洗发精组合物。

含有上层和下层水相的两相组合物在该领域内也有公开。题目为“在透明或半透明包装中分离的多相个人洗涤组合物”的 美国系列专利 09/643,142 (Williams 等人)披露了两相组合物包括：(a) 5% - 35 % 表面活性剂；(b) 1 % -12 % 增稠剂；(c) 4% -20 % 聚亚烷基二醇；和 (d) 足够的用来诱导相分离的非螯合的无机盐。

然而在以上说明书中盐/电解质的总量并未明确论述，从实施例看很显然，足够诱导两相层形成的量至少应定在 4%、5%、6 % 和更高。相反，在本发明中，盐在两相形成时完全不需要，若使用，一般用量少于 4% 重量，优选约 3% 重量或更少，更优选约 2% 重量或更少。如以下说明书中讨论的，使用少量的盐（如约 0.5%-3%，优选 0.5%-1%）确实能允许使用更小量的葡聚糖就能诱导两相形成。

同 Williams 等人说明书中的两相组合物不同，本发明的两相组合物通过葡聚糖和蔗糖（和任选的盐）的组合来诱导。本发明的两相组合物是稳

定的，不需要在 Williams 的组合物中所需的增稠剂或聚亚烷基二醇。

EP 0,116, 422 (Reckitt 和 Coleman)也公开了多层的组合物，其中两种液体可分散并在静置时分离。此外，在这些组合物（见第 4 页，17-19 行）中，需要至少 6% 盐/电解质（如六偏磷酸钠）。本发明的两相液体通过葡聚糖和蔗糖的组合，没有盐，诱导产生，且尽管少量（如至多约 4%，优选约 3% 或更少，更优选约 1.5% 或更少，更优选约 1% 或更少）可以使用，但盐不是必需的。少量盐的使用往往允许使用较少量的蔗糖和/或葡聚糖。

在本发明一些优选实施方案（如其中葡聚糖的分子量为大于 1800）中，一些盐的使用更有助于稳定水相，这在使用高分子量葡聚糖（例如，高于 1800）时易于产生更多不透明物。

另外，本发明的组合物优先用于半透明或透明的组合物（例如为了有益于感官），这点在 EP 0,116, 422 中没有教导或暗示。

申请人已经与本申请在同一天提交了一个共同未决申请作为主申请，其中的两相组合物只通过使用葡聚糖（和取决于葡聚糖的水平的任选的盐）来诱导。

本发明同该申请的区别在于蔗糖必须同葡聚糖联合使用，这种葡聚糖和蔗糖的联合为葡聚糖的用量（用或不用盐）提供了更大的弹性。进而，虽然该共同未决申请要求规定分子量的葡聚糖，但在本发明中此种要求认为不是必需的。然而，如上面提到的，在葡聚糖分子量高于 1800 时，优选最小用量，例如，至少为 0.1%，更优选至少为 0.5%，的盐将被用于帮助稳定下面由于使用高分子量葡聚糖形成的更不透明层。在不使用盐时，葡聚糖的优选分子量低于 1500，更优选低于 1200。

申请人现已发现两相液体（如，分成上下水层的液体）可以通过加入足量的明确限定的葡聚糖和蔗糖的组合来诱导生成。诱导在使用或没有使用盐时均可发生，尽管使用盐可以降低所要求的葡聚糖的用量（当葡聚糖的分子量大于 1800 时，也是优选的；当这种葡聚糖被使用时，也优选使用稳定剂，如黄原胶）。如果蔗糖和/或表面活性剂的水平足够高，也可使用非常低用量的葡聚糖（如低到约 2.5%wt）。

更特别的，在第一个实施方案中本发明包括液体个人洗涤组合物，其含有：

(1) 5%到 75 %，优选 6%到 40%重量的表面活性剂，所述表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性/两性离子表面活性剂、阳离子表面活性剂以及它们的混合物；

(2) 至少 2.5 %，更优选至少 10 %重量的葡聚糖或葡聚糖分子的混合物。尽管不要求，但优选葡聚糖的聚合度（即所连接的葡萄糖单元的数目）为 4 到 22（这对应的分子量从约 600 到约 3600）；

(3) 至少约 2.5%到 50 %的蔗糖；和

(4) 平衡量的水和辅料。

在该权利要求的第二个实施方案中，本发明包括的组合物，其中至少使用了 0.5%，优选至少 1%，更优选至少 2%的盐。通常稍高些用量的盐允许使用稍少的葡聚糖。

在本发明的另一个实施方案中，当所用的葡聚糖分子量高于 1800 时，也优选使用一些盐。进一步优选使用某些稳定剂（如黄原胶、卡波姆）来稳定一般更不透明的底层。

本发明涉及两相液体洗涤组合物，其中两相液体的形成是通过加入足量的葡聚糖和蔗糖的组合诱导而成。优选地，葡聚糖的聚合度（定义为相连葡萄糖基团的数目）为 4 到 22。

更特别地，在本发明的优选实施方案中包含：

(1) 5%到 75%重量的表面活性剂，所述表面活性剂选自由阴离子表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性/两性离子、阳离子表面活性剂以及它们的混合物组成的组；

(2) 至少 2.5 %，优选至少 10 %重量的葡聚糖；优选，尽管不是必需，葡聚糖的聚合度（即所连接的葡萄糖单元的数目）为 4 到 22，对应的分子量从 600 到 3600；优选分子量从 700 到 1800，更优选从 900 到 1500，更优选从 900 到 1200（对于较高分子量的葡聚糖，优选使用至少 0.1%到，优选至少 0.5%的盐，更进一步优选使用某些额外的稳定剂）；

(3) 至少 2.5%蔗糖；和

(4) 平衡量的水和辅料。

如上所述，当所使用葡聚糖分子量大于 1800 时，优选使用些盐。

本发明后面的一般概念是，当确定的足量葡聚糖同蔗糖的组合加入

时，相分离发生。蔗糖降低了需达到此效果必须的葡聚糖水平。可使用不同的表面活性剂系统，特殊类型的表面活性剂不是限定因素。

本发明组合物可以联合使用透明包装以便看见液体。因此，在一个实施方案中，本发明也包括一种包括与液体组合的所述透明或半透明的包装装置。

具有代表性地，一旦两相组合物形成（即组合物在震荡后“沉淀”），那么下层的粘度就比上层低。

而且，下层的密度典型地比上层大。

有代表性地，在这种两相液体中，当组合物在室温下静置 6 个月后没有可见的重结晶物。

在本发明的第二个实施方案中，使用少量盐，且诱导两相液体所必需的葡聚糖的量也减少了。更特别地，在这个实施方案中，组合物包含了至少 0.5% 的盐和至少 2.5% 的葡聚糖。

在第三个实施方案中，使用了分子量大于 1800 的葡聚糖和一些盐（至少 0.1%，优选至少 0.5%）。更优选，在本实施方案中加入一些稳定剂。

组合物的各种组分将在下面详细讨论。

表面活性剂一般占总组合物的 5% 到 75% 重量。

表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性/两性离子表面活性剂、阳离子表面活性剂以及它们的混合物。优选为至少一种阴离子表面活性剂。

在由 Allured Publishing Corporation 出版的北美版本（1986 年）的 McCutcheon 的《清洁剂和乳化剂》和北美版本（1992 年）的 McCutcheon 的《功能材料》中公开了阴离子表面活性剂的非限制性的例子。

阴离子表面活性剂的实例包括肌氨酸盐、硫酸盐、羟乙基磺酸盐、氨基乙磺酸盐、磷酸盐、乳酸盐、谷氨酸盐和它们的混合物。在羟乙基磺酸盐中优选烷氧基羟乙基磺酸盐，如椰油基羟乙基磺酸钠、月桂酰基羟乙基磺酸钠和它们的混合物。

烷基和烷基醚硫酸盐典型地有各自的分子式 ROSO_3M 和 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{SO}_3\text{M}$ ，其中的 R 代表具有约 10 到 30 个碳原子的烷基或烯基，x 为约 1 到约 10，M 是水溶性阳离子，如铵、钠、钾、镁和三乙醇胺。阴离

子表面活性剂的另一个合适的种类是通式为 R_1SO_3-M 的有机硫酸反应产物的水溶性盐，这里 R_1 选自含有约 8 到约 24 个碳原子优选约 10 到约 16 个碳原子的直链或支链饱和脂肪族烃或基团；M 是一个阳离子。还有其它种类的阴离子合成表面活性剂包括琥珀酰胺酸盐类、含有约 12 到约 24 个碳原子的烯烃磺酸盐类和 β -烷氧基烷磺酸盐类。这些材料的例子是月桂基硫酸钠和月桂基硫酸铵。

其它在这里有用的阴离子材料是脂肪酸的皂（即碱金属盐，如钠或钾盐或铵或三乙醇胺盐），典型地含有约 8 到约 24 个碳原子，优选约 10 到约 20 个碳原子。用来制造所述皂的脂肪酸能从天然来源中获得，如来自植物或动物衍生的甘油脂（如棕榈油、椰子油、大豆油、蓖麻油、牛油、猪油等）。脂肪酸也可合成制备。美国专利 4,557,853 中更详细的描述了皂。

其它有用的阴离子材料包括磷酸盐，如单烷基、双烷基和三烷基磷酸盐。

其它阴离子材料包括烷酰基肌氨酸盐，对应的分子式 $RCON(CH_3)CH_2CH_2CO_2M$ ，其中 R 代表一个含有约 10 到约 20 个碳原子的烷基或烯基，M 是水溶性阳离子如铵、钠、钾和链烷醇胺（如三乙醇胺），它的优选例子是月桂酰肌氨酸钠、椰油基肌氨酸钠、月桂酰肌氨酸铵和肉豆蔻酰肌氨酸钠。肌氨酸盐的 TEA 盐也是有用的。

基于牛磺酸的氨基乙磺酸盐也是有用的，其也已知为 2-氨基乙磺酸。特别有用的是具有 C_8 到 C_{16} 碳链的氨基乙磺酸盐。氨基乙磺酸盐的例子包括 N-烷基氨基乙磺酸盐，如根据美国专利 2,658,072 指导的用十二烷胺和羟乙基磺酸钠反应制得的盐。

更多非限制性的例子包括月桂酰甲基氨基乙磺酸，肉豆蔻酰甲基氨基乙磺酸和椰油基甲基氨基乙磺酸的铵、钠、钾和链烷醇胺（如三乙醇胺）盐。

乳酸盐也是有用的，特别是那些含有 C_8 到 C_{16} 碳链的。乳酸盐的非限制性例子包括月桂酰乳酸、椰油基乳酸、月桂酰乳酸和己酰基乳酸的铵、钠、钾和链烷醇胺（如三乙醇胺）盐。

这里作为阴离子表面活性剂同样有用的是烷基氨基羧酸盐，如谷氨酸盐，特别是那些含有 C_8 到 C_{16} 碳链的。谷氨酸盐的非限制性例子包括月桂

酰谷氨酸、肉豆蔻酰谷氨酸和椰油基谷氨酸的铵、钠、钾和链烷醇胺（如三乙醇胺）盐。

这里优选的有用的阴离子起泡表面活性剂的非限制性例子包括选自下列的那些月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵、聚氧乙烯十二烷基醚硫酸铵、聚氧乙烯十二烷基醚硫酸钠、聚氧乙烯十三烷基醚硫酸钠、十六烷基硫酸铵、十六烷基硫酸钠、椰油基羟乙基磺酸铵、月桂酰羟乙基磺酸钠、月桂酰乳酸钠、月桂酰乳酸三乙醇胺盐、己酰基乳酸钠、月桂酰肌氨酸钠、肉豆蔻酰肌氨酸钠、椰油基肌氨酸钠、月桂酰甲基牛磺酸钠、椰油基甲基牛磺酸钠、月桂酰谷氨酸钠、肉豆蔻酰谷氨酸钠和椰油基谷氨酸钠及它们的混合物。

在这里特别优选使用的是月桂基硫酸铵、月桂基醚硫酸铵、月桂基醚硫酸钠、月桂酰肌氨酸钠、椰油基肌氨酸钠、肉豆蔻酰肌氨酸钠、月桂酰乳酸钠和月桂酰乳酸三乙醇胺盐。

本发明组合物中使用的非离子型起泡表面活性剂的非限制性例子披露于 allured Published Corporation 出版的北美版本（1986 年）的 McCutcheon 的《清洁剂和乳化剂》和北美版本（1992 年）的 McCutcheon 的《功能材料》中，这里将二者合并参考。

这里有用的非离子型起泡表面活性剂包括选自烷基葡萄糖苷、烷基聚葡萄糖苷、多羟基脂肪酸酰胺、烷氧基化脂肪酸酯、醇乙氧基化物、起泡蔗糖酯、氧化胺和它们的混合物的那些。

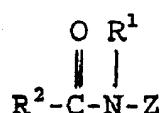
这里烷基葡萄糖苷和烷基聚葡萄糖苷是有用的，并可被广泛定义为长链醇例如，C8-30 醇与糖或淀粉或者糖或淀粉聚合物的缩合产物，即糖苷或聚糖苷。这些化合物可以用通式(S)_n-O-R 表示，其中的 S 为糖基部分例如葡萄糖、果糖、甘露糖或半乳糖；n 为从约 1 到约 1000 的整数；R 为一个 C8-30 烷基基团。

可以衍生烷基基团的长链醇的实例包括癸基醇、十六烷基醇、十八烷醇、十二烷醇、肉豆蔻醇、油醇等。这些表面活性剂优选的实例包括其中 S 为葡萄糖部分，R 为一个 C8-20 烷基基团，并且 n 为从约 1 到约 9 的整数的那些。

这些表面活性剂市售的实例包括癸基聚葡萄糖苷（作为 APG 325 CS 来自

Henkel) 和十二烷基聚葡萄糖苷 (作为 APG 600 CS 和 625 CS 来自 Henkel)。还使用蔗糖酯表面活性剂例如蔗糖椰油酸酯和蔗糖月桂酸酯。

其它有用的非离子表面活性剂包括多羟基脂肪酸铵表面活性剂，更优选实例包括葡萄糖酰胺，对应的结构式为：



其中的 R¹ 为 H、C₁-C₄ 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基，优选 C₁-C₄ 烷基，更优选甲基或乙基，最优选甲基；R² 为 C₅-C₃₁ 烷基或烯基，优选 C₇-C₁₉ 烷基或烯基，更优选 C₉-C₁₇ 烷基或烯基，最优选 C₁₁-C₁₅ 烷基或烯基；并且 Z 为多羟基烃基部分，其具有至少 3 个羟基直接连接至链上的直链烃链，或其烷氧基化衍生物（优选乙氧基化或丙氧基化）。Z 优选为糖基部分，其选自葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖、木糖及其混合物。

对应于上述结构的特别优选的表面活性剂为椰油烷基 N-甲基葡萄糖苷酰胺（即，其中的 R²CO- 部分衍生自椰油脂肪酸）。制备含有多羟基脂肪酸酰胺的组合物的方法已公开，例如，在 GB809,060, 1959 年 2 月 18 日公开，Thomas Hedley & Co., Ltd.; E. R. Wilson 的美国专利 US2,965,576, 1960 年 12 月 20 日公开；A. M. Schwartz 的美国专利 US 2,703,798, 1955 年 3 月 8 日公开；和 Piggott 的美国专利 US1,985,424, 1934 年 12 月 25 日公开。

其它适用的非离子表面活性剂的实例包括氧化胺。对应于通式 R₁R₂R₃NO 的氧化胺，其中 R₁ 含有具有约 8-约 18 个碳原子的烷基、烯基或单羟基烷基基团，0-约 10 个环氧乙烷部分和约 0-约 1 个甘油基部分，而 R₂ 和 R₃ 含有约 1-约 3 个碳原子和 0-约 1 个羟基基团，例如甲基、乙基、丙基、羟乙基或羟丙基基团。式中的箭头通常代表半极性键。

适用于本发明的氧化胺的实例包括二甲基十二烷基氧化胺、油基二(2-羟乙基) 氧化胺、二甲基辛基氧化胺、二甲基-癸基氧化胺、二甲基-十四烷基氧化胺、3,6,9-三氧杂十七烷基基二乙基氧化胺、二(2-羟乙基)-十四烷基氧化胺、2-十二烷氧基二甲基氧化胺、3-十二烷氧基-2-羟丙基二(3-羟丙基) 氧化胺、二甲基十六烷基氧化胺。

这里使用的优选的非离子表面活性剂的非限制性实例选自 C₈-C₁₄ 葡萄糖酰胺、C₈-C₁₄ 烷基聚葡萄糖苷、蔗糖椰油酸酯、蔗糖月桂酸酯、月桂基氧化胺、椰油基氧化胺及其混合物。

这里所用的术语“两性的起泡表面活性剂”也打算包括两性离子表面活性剂，其对本领域的配方设计师而言共知地为两性表面活性剂的亚类。

本发明的组合物可使用非常广泛品种的两性起泡表面活性剂。特别有用的是那些常被描述为脂肪族仲胺和叔胺的衍生物，优选其中的氮在阳离子态中，脂肪族基团为直链或支链且其中一个基团上含有可离子化水溶基团，如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。

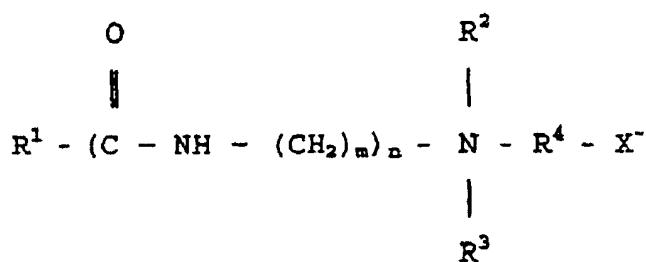
对于本发明组合物有用的两性表面活性剂的非限制性实例披露于 Allured Publishing Corporation 出版的北美版本（1986 年）的 McCutcheon 的《清洁剂和乳化剂》和北美版本（1992 年）的 McCutcheon 的《功能材料》中。

两性或两性离子表面活性剂的非限制性实例选自甜菜碱、磺基甜菜碱、羟磺基甜菜碱、烷基亚氨基乙酸盐、亚氨基二烷酸盐、氨基烷酸盐和它们的混合物。

甜菜碱的例子包括高级烷基甜菜碱，例如椰油二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二甲基 α-羧乙基甜菜碱、十六烷基二甲基羧甲基甜菜碱、十六烷基二甲基甜菜碱（Lonza 公司生产的 Lonaine 16SP）、月桂基二-（2-羟乙基）羧甲基甜菜碱、油基二甲基 γ-羧丙基甜菜碱、月桂基二-（羟丙基）α-羧乙基甜菜碱、椰油二甲基磺基丙基甜菜碱、月桂基二甲基磺基乙基甜菜碱、月桂基二-（2-羟乙基）磺基丙基甜菜碱、酰氨基甜菜碱和酰氨基磺基甜菜碱（这里 RCONH(CH₂)₃ 基团连接在甜菜碱的氮原子上）、油基甜菜碱（Henkel 公司的两性 Velvetex OLB-50）、椰油酰氨基丙基甜菜碱（Henkel 公司的 Velvetex BK-35 和 BA-35）。

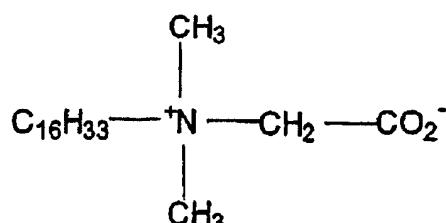
磺基甜菜碱和羟磺基甜菜碱的例子包括如椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱（Rhone-Poulenc 公司的 Mirataine CBS）等物质。

这里优先使用的两性表面活性剂具有如下结构：

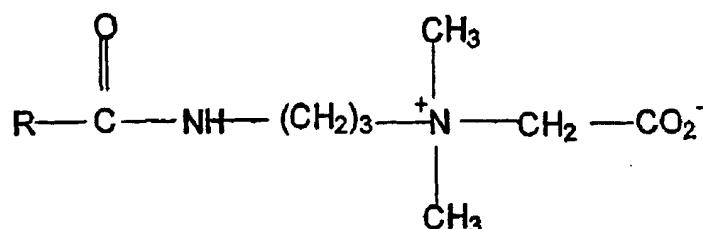


其中 R^1 是含有约 9 到 22 个碳原子的非取代的饱和或不饱和的直链或支链烷基。优选 R^1 含有约 11 到约 18 个碳原子；更优选约 12 到约 18 个碳原子；进一步优选约 14 到约 18 个碳原子； m 是从 1 到约 3 的整数，更优选从 2 到约 3，更优选约 3； n 是 0 或 1，优选 1； R^2 和 R^3 分别选自含 1 到约 3 个碳原子的非取代或由羟基单取代的烷基，优选 R^2 和 R^3 是 CH_3 ； X 是选自 CO_2^- ， SO_3^- 和 SO_4^{2-} 的基团； R^4 选自含有 1 到约 5 个碳原子的，饱和或不饱和的，直链或支链的，非取代或由羟基单取代的烷基。当 X 是 CO_2^- 时， R^4 优选含有 1 到 3 个碳原子，更优选 1 个碳原子。当 X 是 SO_3^- 或 SO_4^{2-} 时， R^4 优选含有约 2 到约 4 个碳原子，更优选 3 个碳原子。

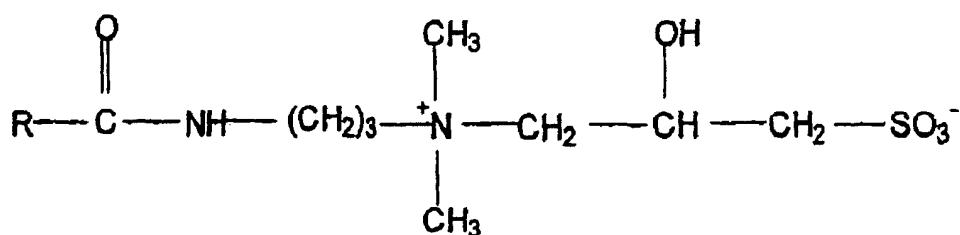
本发明的两性表面活性剂的例子包括以下化合物：十六烷基二甲基甜菜碱（此物质也有 CTFA 指定为十六烷基甜菜碱）：



椰油酰氨基丙基甜菜碱，其中 R 含有约 9 到约 13 个碳原子。



椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱



其中 R 含有约 9 到约 13 个碳原子。

阳离子表面活性剂是另一类有用的可用作助剂的表面活性剂。它们特别用作添加剂来增强皮肤感，并给皮肤提供调理益处。阳离子表面活性剂中的一种为杂环铵盐例如十六烷基或十八烷基氯化吡啶、烷基酰氨基乙基吡咯烷鎓甲基硫酸盐、氯化吡胺月酯。

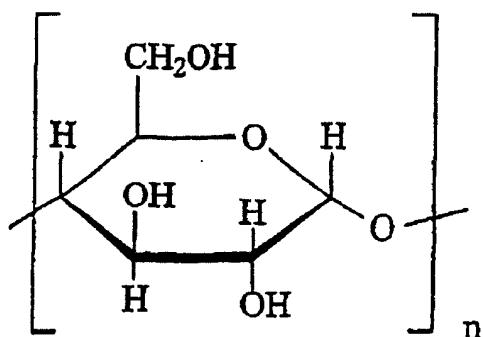
四烷基铵盐是另一种有用的阳离子表面活性剂。实例包括十六烷基或十八烷基三甲基氯化铵或溴化铵；氢化棕榈或牛油三甲基卤化铵；山嵛基三甲基卤化铵或甲基硫酸铵；癸基异壬基二甲基卤化铵；双牛油（或双十八烷基）二甲基卤化铵；山嵛基二甲基氯化铵。

可以使用的其它类型阳离子表面活性剂为各种乙氧基化的季铵盐和季铵酯。实例为 PEG-5 十八烷基乳酸铵（例如 Clarion 生产的 Genamin KSL）、PEG-2 椰油氯化铵、PEG-15 氢化牛油氯化铵、PEG 15 十八烷基氯化铵、双棕榈酰基乙基甲基氯化铵、双棕榈酰羟基乙基甲基硫酸盐、十八烷基酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐。

还有其它有用的阳离子表面活性剂为蚕丝、小麦和角蛋白的季铵化水解产物。

加入配方用来诱导两相（多相）液体形成的化合物为葡聚糖。

一般来说，葡聚糖的通式如下：



其中的 n (定义连接葡萄糖单元的个数) 优选，但不是必须，为约 4-约 22。

本发明中上述优选的两相诱导葡聚糖化合物也可以通过分子量来定义，它们的 MW 范围为从 600-约 3,600，更优选 700-约 3,000，更优选 700-约 1,800，更优选 900-约 1,500，甚至更优选 900-约 1,200。

可以理解临界点为用来诱导通过那些反过来定义了两相液体的特征来定义的多相/两相配方的形成的结构，（例如两相态下的粘度和稳定性）。

用来诱导两相态的葡聚糖的量根据是否使用盐/电解质而不同。另外，优选使用盐（以及稳定剂）如果葡聚糖的 MW 足够高的话。

通常，无论是否使用盐（不用或用少量的盐也使本发明同其它本领域的两相液体相区别，那里相对需要大量的盐，例如超过 3 重量%，来诱导两相液体），需要至少 2.5 重量%，优选至少 10 重量% 的葡聚糖来诱导两相分离。通常，如果使用少于 10 重量% 的葡聚糖，至少需要 2% 的盐。

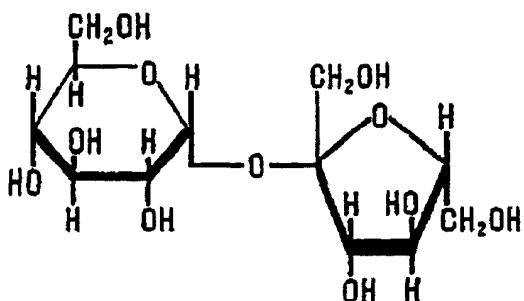
通常在所用的表面活性剂的量和葡聚糖或蔗糖的量之间有一个平衡。通常，较少的表面活性剂需要较多的葡聚糖或蔗糖，相反地，较多的表面活性剂需要较少的葡聚糖或蔗糖。

通常，所用的葡聚糖的上限为约 75 %。对于诱导两相液体没有上限。

另外，葡聚糖的分子量和盐的使用之间会相互影响。因此，尽管不需要，如果葡聚糖的 MW 在 1800 以上时，优选使用至少 0.1%，更优选至少 0.5% 的盐。这是因为较高 MW 的葡聚糖趋于形成一个盐有助于稳定的不透明的下层。

在该实施方案中，甚至更优选添加稳定剂。在这些优选的但不是必须使用的稳定剂当中，包括树脂例如黄原胶、瓜尔胶或化学改性的瓜尔胶。其它稳定剂包括疏水改性的聚醚、疏水改性的丙烯酸酯和疏水改性的聚氨基甲酸酯，所有这些描述于下面“任选的”段落中。如果使用，稳定剂的含量按组合物的重量来计为 0.01 % - 3.0 %，优选 0.01 % - 1.0%。

本发明的第三个必要条件为蔗糖。通常，蔗糖的结构如下所示：



通常，使用至少 2.5 %，优选至少 10 %的蔗糖，并且可以高至 5 %，优选不超过 40%。

如果使用了电解质/盐，典型地按组合物的总重来计使用 0.5% 到不超过 4%，优选不超过 3 %。然而，如果使用的葡聚糖低于约 10%，那么通常至少需要约 2% 的盐。

优选的，电解质不是螯合性电解质（通常其生物降解能力较差）。

典型的，电解质应为硫酸盐、硫酸氢盐、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、氯化盐等。实例包括硫酸钠、硫酸钾、硫酸铵、氯化钠和氯化镁。特别优选硫酸镁和氯化钠。

最后，用水和辅料平衡组合物。

下列任选的组分可被用在本发明的多相/两相组合物中。

该组合物可以含有聚亚烷基二醇。聚亚烷基二醇应为对皮肤无刺激的最小分子量的醇、二醇或聚醚。

其实例包括醇，特别是分子量为 200-6,000 的聚环氧烷，优选 200-3,000 的醇。聚亚烷基二醇可由环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物构成的聚合物或共聚物。特别的实例包括聚乙二醇例如 PEG 400。如上所述，这样的醇的使用不是必须的。

该组合物还可以含有增稠剂。通常，增稠剂/粘度调节剂用于增稠上层和/或下层。如上所述，当葡聚糖的分子量在 1,800 之上时，优选使用稳定剂/增稠剂（以及盐）。

所用的增稠剂通常包括疏水改性聚醚。这类所用的增稠剂的实例包括但不限于，糖酯例如 PEG (160) 脱水山梨醇三异硬质酸酯(Rheodol TWS-399C ex Kao Chemicals)或 PEG-120 五赤藓醇基四硬脂酸酯 ex Croda。其它实例包括 Glucam DOE 120 (PEG 120 甲基葡萄糖二油酸酯)、来自 Rewo

Chemicals 的 Rewoderm®、(PEG 改性的甘油可可酯, 棕榈酸酯或牛油酸酯)、来自 Noveon 的 Antil®141 (来自 Goldschmidt)、和 Carbopol®、聚合物。

另一类适用的聚合物为疏水改性的纤维素醚，包括但不限于羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素和具有长的侧链的纤维素醚，例如 nonoxynol 羟乙基纤维素(Amerchol Polymer HM 1500)。

另一类适用的聚合物为疏水改性的丙烯酸酯共聚物例如 Antil208® (ex Goldschmidt) (丙烯酸盐/stearth-50 丙烯酸酯共聚物)。

另一类适用的聚合物为疏水改性的聚氨甲酸乙酯例如来自 Rhom 和 Haas 的 Acrysol 系列 (例如 Acrysol RM-2020)。

另一类适用的增稠剂为黄原胶、瓜尔胶和化学改性的瓜尔胶。

除了上述组分外，本发明组合物可以含有水溶助长剂，包括但不限于短链单羟醇或二羟醇、二甲苯磺酸酯和己二醇。它们的作用是避免由于表面活性剂分离到上层而形成液晶相，从而增大它的表面浓度。

该组合物可含有助剂，助剂可为任何潜在的能够对例如皮肤生效的任何物质。

助剂可为当本发明组合物沉积时保护、增湿或调节肌肤的非水溶性物质。这些可包括硅油和树脂、脂和油、蜡、碳氢化合物 (例如矿脂)、高级脂肪酸和酯、维生素、遮光剂。他们可以包括任何试剂，例如美国专利 US5,759,969 第 8 栏第 31 行至第 9 栏第 13 行所述。

助剂也可为单独或包容在油性助剂中的水溶性物质例如甘油、多羟基化合物 (例如糖类)、酶和 α -或 β -羟基酸。

根据助剂的溶解能力和分配系数，可发现其存在于上层或下层中，例如油会在上层中而更多的水溶性试剂 (例如羟基酸) 会到下层中。

该组合物还含有香料、螯合剂例如 0.01 % - 1 % 的 EDTA EHDP，优选 0.01 % - 0.05% 的；着色剂、遮光剂和珠光剂例如硬脂酸锌、硬脂酸镁、 TiO_2 、云母、EGMS (乙二醇单硬脂酸酯) 或苯乙烯/丙烯酸酯共聚物。

该组合物可进一步包含杀菌剂例如 2-羟基-4,2'4'-三氯二苯醚(DP300)、3,4,4"-三氯对称二苯脲，香料油和防腐剂例如二甲基乙内酰脲(Glydant XL 1000)、对羟基苯甲酸酯类、山梨酸等。

该组合物还可含有椰油酰基单或二乙醇酰胺作为助促进剂，和强离子

化盐例如优先使用的氯化钠和硫酸钠。

抗氧化剂例如如果合适优先使用约 0.01% 或更高含量的丁基化羟基甲苯(BHT)。

使用的阳离子调节剂包括 Quatrisoft LM-200 Polyquaternium-24、Merquat Plus 3330-Polyquaternium 39 和 Jaguar[®]类调节剂。

组合物还含有粘土例如 Bentonite[®]粘土以及微粒例如研磨剂、闪光剂和微光剂。

当未混合时，本发明的组合物下层粘度低于上层粘度，和下层密度高于上层密度。

本发明的组合物，在分离状态时，也是稳定的没有重结晶（例如在下层）发生，甚至当在 0°C 下放置超过 6 个月。

本发明的组合物有基于经验的因素，它们将要在再次分层之前在从约几秒到不超过约 24 小时之后被消费者搅动来混合并形成明显的单相。

当混合时，该组合物具有在 25°C 下在 10 RPM 下用 RV spindle #2 测量所得的从 100-700 cps/mPas 的粘度范围。

最后，盛放该组合物的包装优选为半透明或透明的。这意味着这些材料（例如塑料）当用标准光谱法在 460 nm 波长下测量时具有高于 50% 的透光率，优选高于 75%，更优选高于 85%。实际上包装应该足够透明以允许用肉眼可以看见两层或多层分离。

实施例

除了在操作和对比实施例中，或任何特别声明，说明书中标示量或物质比率或条件或反应，材料的物理属性和/或用途的所有数字都应理解为被词“大约”所修饰。

说明书中使用的术语“包含”趋于包括确定的特征、整体、步骤、组分的存在，但不排除其一种或多种特征、整体、步骤、组分或他们的组合的存在或加入。

下列实施例用于进一步举例说明本发明，并不用于以任何方式限制本发明。

除非特别声明，所有的百分比意指重量百分比。

粘度的测量方法

使用布氏粘度计在不同剪切速率下测量液体和半固体个人清洁产品的粘度。

仪器是布氏 DV-II +型粘度计，它包括架子、RV 锭子、用于承载样品的 600 ml 烧杯和温度维持在 25°C 的水浴。

设置在 25°C 的水浴和布氏粘度计被开启。所有锭子都远离粘度计，设备调到零点。

测量法

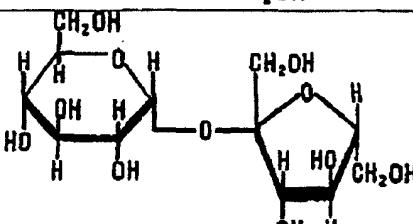
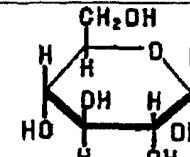
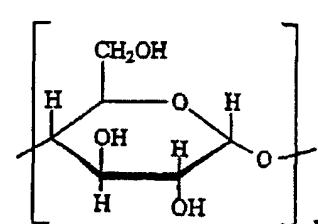
应选择适当的锭子和旋转，以便读数落在由布氏为该锭子和旋转决定的操作范围内。

- (a) 将 500 ml 样品倒入 600 ml 烧杯内；
- (b) 然后将烧杯放入水浴中直至样品达到 25°C；
- (c) 然后将适当的锭子以同样品表面成 45 度的角度淹没在样品中；
i) 若使用 RV 锭子#1，那么该锭子可以同样品表面成 90 度的角度被淹没在样品中。
- (d) 接着降低粘度计，锭子被小心的放在粘度计的杆上；
- (e) 然后设置粘度计合适的旋转速度，开启马达；
- (f) 马达保持开启一个完整的锭子的旋转，期间读取并记录显示器上的粘度；
- (g) 将粘度计和锭子从样品中升起，拿走锭子，并清除掉所有样品。

材料和方法

材料

表 1：原材料

	商品名	结构
Na-Laureth Ether Sulfate	Steol CS-230	—
椰油酰氨基丙基甜菜碱	Tegobetaine F-50	—
Almeo Blend	Almeo Blend	—
山梨醇	山梨醇	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{HOCH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $
蔗糖	蔗糖	
葡萄糖	葡萄糖	
葡 聚 糖 (Av. MW=3600)	Maltrine M40	
葡 聚 糖 (Av. MW=1800)	Maltrine M100	
葡 聚 糖 (Av. MW=1000)	Maltrine M180	
葡 聚 糖 (Av. MW=720)	Maltrine M250	
硫酸镁	Mg*SO ₄	—

制剂制备

每组分的样品溶液配制为不含任何糖类的约 5 重量 % 到约 60 重量 %。

然后将溶液增加到想要的水平。在加入所有溶液后，混合并振荡样品以确保混合均匀。将样品在室温下静置 24 小时，做出观测。

粘度和产品外观

用如前面方法章节讲的标准 PW 规程通过粘度筛选配方。在室温下观察配方的糖类的任何变色和重结晶。

实施例 1 到 4 和对比例

下面的表 2 显示了葡聚糖和蔗糖的组合效果。

表2

	对比例A	实施例1	对比例B	实施例2	对比例C	实施例3	对比例D	实施例4
组分	% wt/wt	% wt/wt						
月桂基硫酸铵	3.48	3.48	5.22	5.22	6.96	6.96	4.785	4.785
月桂基醚硫酸铵	3.48	3.48	5.22	5.22	6.96	6.96	4.785	4.785
椰油单乙醇酰胺	0.696	0.696	1.044	1.044	1.392	1.392	0.957	0.957
Peg 5椰油单乙醇酰胺	0.344	0.344	0.516	0.516	0.688	0.688	0.473	0.473
葡聚糖M180	25	25	15	15	25	25	10	10
葡聚糖M100	-	-	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄	1	1	3	3	0	0	2.5	2.5
辅料（香料、PH 调节剂等）	-	-	-	-	-	-	1	1
蔗糖	-	15	-	15	-	15	0	15
水	足量到 100	足量到 100	足量到 100	足量到 100	足量到 100	足量到 100	足量到 100	足量到 100
两相	无	是， 40:60	无	是， 60:40	无	是， 90:10	无	是， 80:20

从对比例 A, B 和 D 中可以看出，仅使用盐和葡聚糖结合是不足以诱导两相形成的。只有在加入足够的蔗糖时，无论是否有盐的存在（见实施例 3），才可形成两相组合物。

实施例 5 到 9 和对比例

表3：证实蔗糖的实施例

	对比例	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
组分	% wt/wt					
月桂基硫酸铵	2.175	2.175	17.4	17.4	5.22	5.22
月桂基醚硫酸铵	2.175	2.175	17.4	17.4	5.22	5.22
椰油单乙醇酰胺	0.435	0.435	3.48	3.48	1.044	1.044
PEG 5椰油单乙醇酰胺	0.215	0.215	1.72	1.72	0.516	0.516
葡聚糖M180	2.5	2.5	45	15		
葡聚糖M100	-	-	-	-	18	10
MgSO ₄	-	-	-	-	1.5	3
黄原胶	-	-	-	-	0.05	0.05
辅料 (香料、PH调节剂等)	-	-	-	-	-2	-2
蔗糖	-	15	-	30	10	10
水	足量到 100	足量到 100	足量到 100	足量到 100	足量到 100	足量到 100
两相	无	是, 95:5	是, 95:5	是, 95:5	是, 70:30	是, 70:30

实施例 5-7 表明可使用不同水平的葡聚糖（可低至 2.5%）和蔗糖（可高达 30%）。

另外，实施例 8 和 9 表明可使用不同 MW 的葡聚糖。如所示，在较高 MW（葡聚糖 M 100）时，优选使用一些盐，以及稳定剂（如黄原胶）。