

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 7/50

A61K 7/16

A61K 7/06

A61K 7/48



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97192689.1

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1210016C

[22] 申请日 1997.1.27 [21] 申请号 97192689.1

[30] 优先权

[32] 1996.1.30 [33] US [31] 60/010,796

[32] 1996.1.30 [33] US [31] 60/010,840

[32] 1996.1.30 [33] US [31] 60/010,841

[86] 国际申请 PCT/US1997/001272 1997.1.27

[87] 国际公布 WO1997/027839 英 1997.8.7

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.28

[71] 专利权人 科尔加特·帕尔莫利弗公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 R·K·佩恩 A·黄

R·萨布拉曼亚

审查员 王晶晶

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

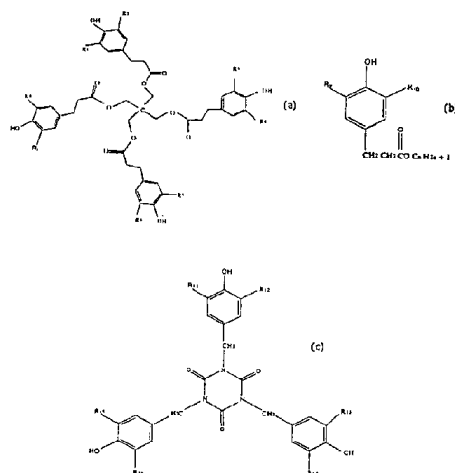
代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 含有颜色稳定剂和表面活性剂的清
洁组合物

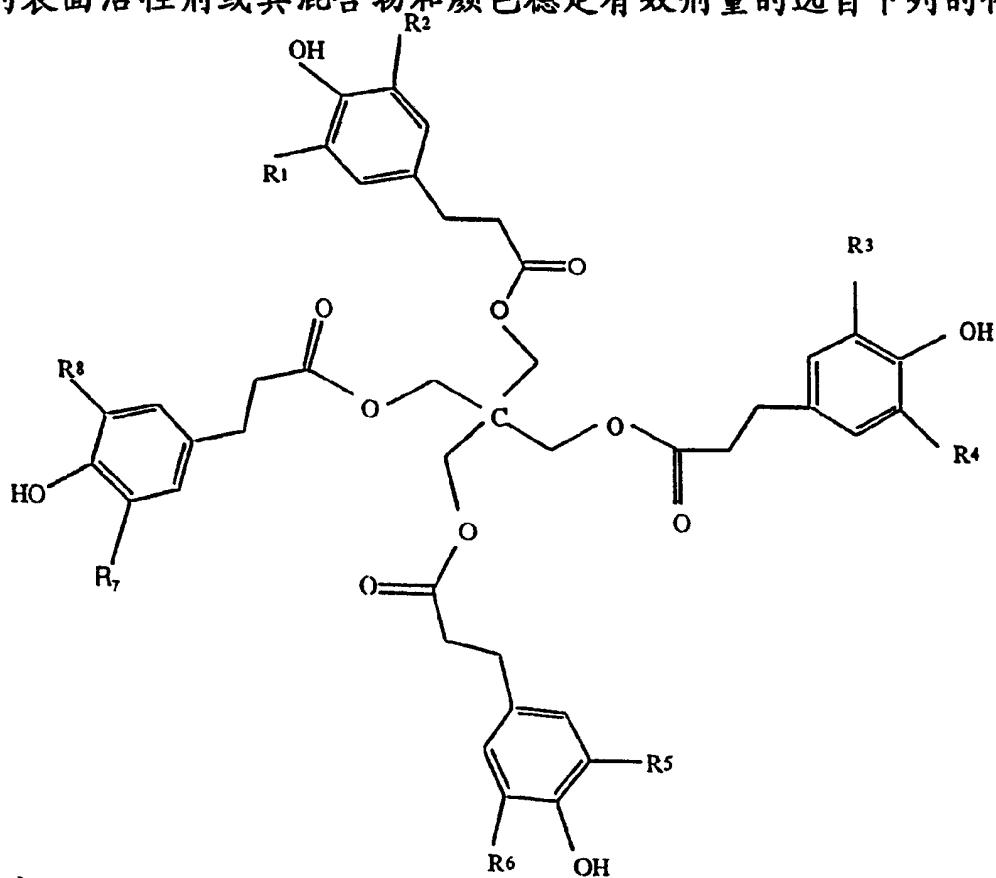
[57] 摘要

一种清洁组合物含有清洁有效量的含长链烷基
或链烯基的表面活性剂或它们的混合物以及颜色稳
定有效量的选自(a)，(b)或(c)组的化合物。



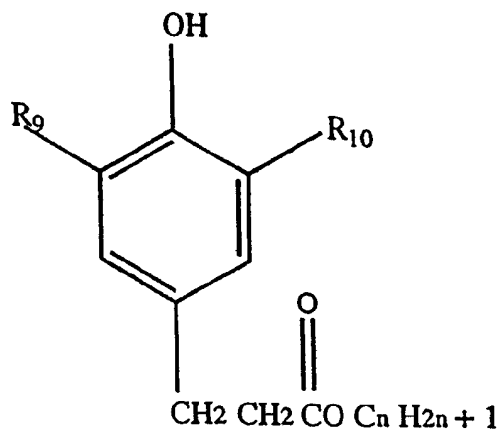
1. 一种清洁组合物，含有清洁有效量的含 8-20 碳原子长链烷基或链烯基的表面活性剂或其混合物和颜色稳定有效剂量的选自下列的化合物

a.

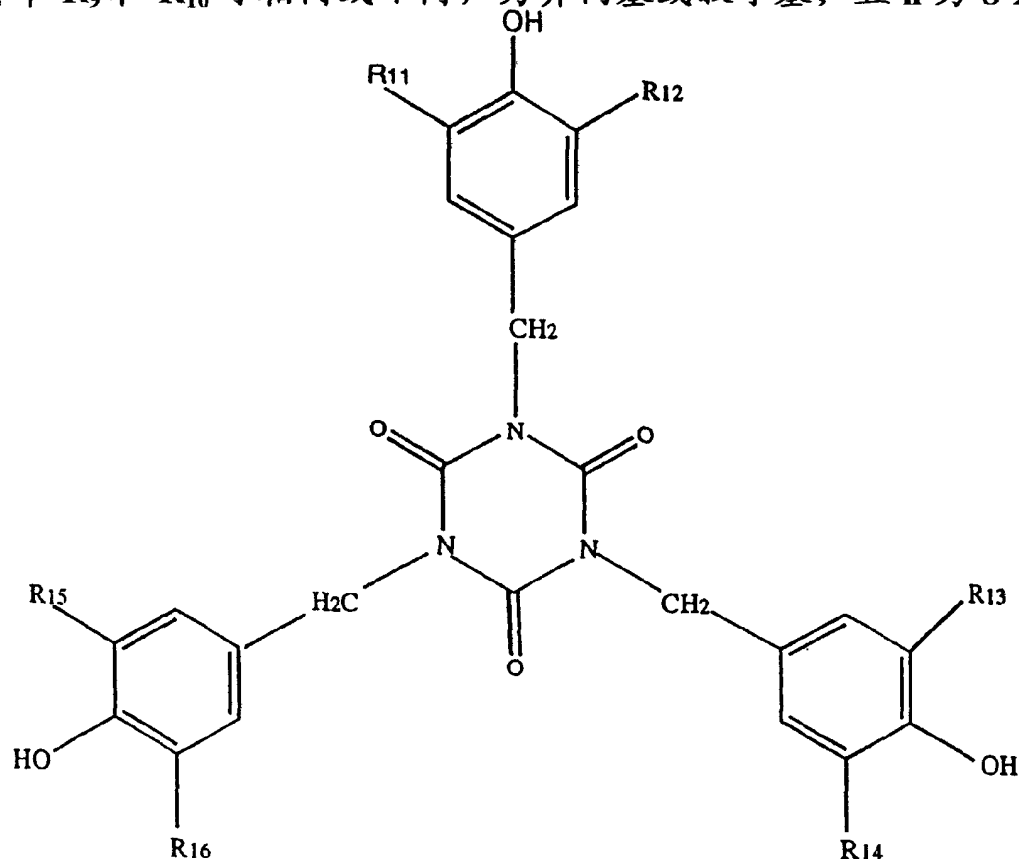


其中 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 和 R₈ 可相同或不同，为异丙基或叔丁基，

b.



其中 R_9 和 R_{10} 可相同或不同, 为异丙基或叔丁基, 且 n 为 8-20, 或



其中 R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} 和 R_{16} 可相同或不同, 为异丙基或叔丁基。

2. 按照权利要求 1 的组合物, 其中 a 组中每个 R 都相同, 组 b 一样, 组 c 也一样。
3. 按照权利要求 2 的组合物, 其中每个 R 基团都是叔丁基。
4. 按照权利要求 3 的组合物, 其中清洁组合物是固体。
5. 按照权利要求 4 的组合物, 其中固体是可以手拿的。
6. 按照权利要求 5 的组合物, 其中固体是条状。
7. 按照权利要求 3 的组合物, 其中化合物在组合物中的存在量为组合物的 25-500ppm。
8. 按照权利要求 7 的组合物, 其中化合物在组合物中的存在量为 50-300ppm。
9. 按照权利要求 6 的组合物, 其中化合物的存在量为 50-300ppm。
10. 按照权利要求 3 的组合物, 其中基本上组合物中所有的游离碱都

被中和了。

11. 按照权利要求 6 的组合物，其中基本上组合物中所有的游离碱都被中和了。

12. 按照权利要求 3 的组合物，其中存在足够量的强酸，游离脂肪酸或它们的混合物，基本上克服了游离碱对化合物的水解作用。

13. 按照权利要求 6 的组合物，其中存在足够量的强酸，游离脂肪酸或它们的混合物，基本上克服了游离碱对化合物的水解作用。

14. 按照权利要求 6 的组合物，其中皂条的 pH，以 1%水溶液测定为 6.5-10.3。

15. 按照权利要求 6 的组合物，其中表面活性剂是肥皂。

16. 按照权利要求 15 的组合物，其中化合物的存量为组合物的 25-500ppm。

17. 按照权利要求 16 的组合物，其中存在足够的酸用以基本上中和其中的游离碱。

18. 按照权利要求 17 的组合物，这里固体的 pH 值以 1%水溶液测量为 6.5-10.3。

19. 按照权利要求 3 的组合物，其中清洁组合物适用于清洁牙齿。

20. 按照权利要求 1 的清洁组合物，适用于清洁口腔。

21. 按照权利要求 20 的清洁组合物，适用于清洁口腔中的牙齿。

22. 按照权利要求 10 的组合物，其中组合物中的化合物选自组 a 或 b。

23. 按照权利要求 11 的组合物，其中组合物中的化合物选自组 a 或 b。

24. 按照权利要求 12 的组合物，其中组合物中的化合物选自组 a 或 b。

25. 按照权利要求 13 的组合物，其中组合物中的化合物选自组 a 或 b。

26. 按照权利要求 17 的组合物，其中组合物中的化合物选自组 a 或 b。

27. 按照权利要求 1-3, 5, 7, 11, 13-15 和 17 的组合物，其中组合物中的化合物选自组 a。

含有颜色稳定剂和表面活性剂的清洁组合物

背景技术

肥皂被用于清洁人的皮肤已经有很长的历史了。含有肥皂的固体或液体组合物被使用，通过向皮肤释放表面活性剂到达清洁的目的。事实上，用于消费的每种组合物，为了适当使用和/或长期贮存以备使用的目的，对于组合物的稳定性要求都是苛刻的。

已知自由基反应会妨碍含皂组合物的稳定性。自由基引发链反应可导致长链烃材料如存在于清洁组合物中的肥皂，游离脂肪酸，合成的表面活性剂等物质变质。这些反应还可导致其它的可见影响，清洁组合物的颜色的改变，且最终由于有很大臭味的解离产物的存在导致制剂的酸败。

含长链烃材料的变质可使用已知的材料基本被阻止，既可以阻止特定自由基机理的催化，也可以作为自由基接收端(sink)通过链自由基的无损害的表达终止自由基链反应。前述类型的材料的例子有试剂，是螯合金属如铜和铁，已知它们是自由基引发步骤的催化剂，特别是在不饱和烃链中。这些试剂包括亚乙基二胺四羧酸及其盐和膦酸衍生物的各种盐。可仿效的自由基接收端是各种芳香化合物，它们好象可作为接收端用于产生自由基，不论它们可能的增殖起始方式如何。最主要的这类化合物的例子已经使用了几十年，是丁基化羟基甲苯。（一般缩写为 BHT）。

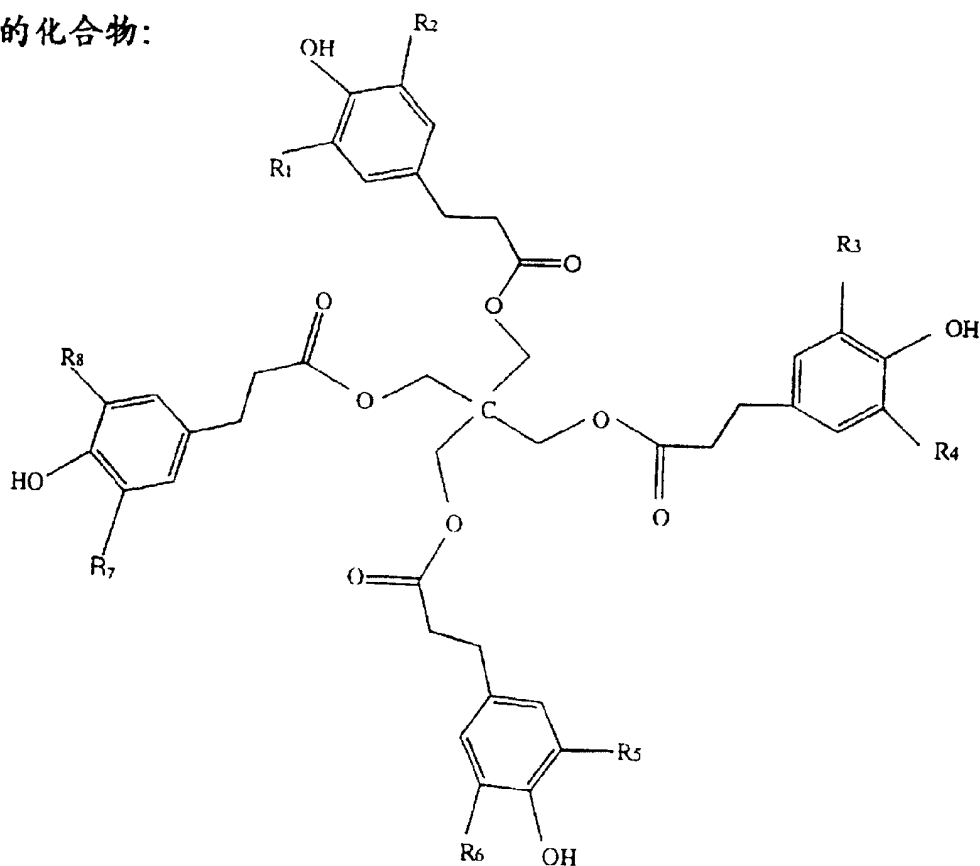
但是，即使使用了 BHT，已知稳定性问题也会发生。一般是经常发生清洗条褪色以及特定点的着色，经常出现深黄色。尽管不常见，但经过一段时间后，会出现从肥皂条发出的气味。因此，需要更好的清洁制剂，特别是固体的，含有增加稳定性的添加物的。

发明概述

在本发明中，涉及一种清洁组合物，它含有清洁有效量的含长链烷基

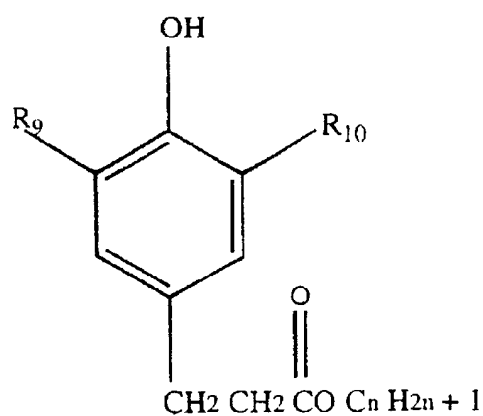
或链烯基的表面活性剂或它们的混合物和颜色稳定有效量的选自下列通式的化合物:

a.



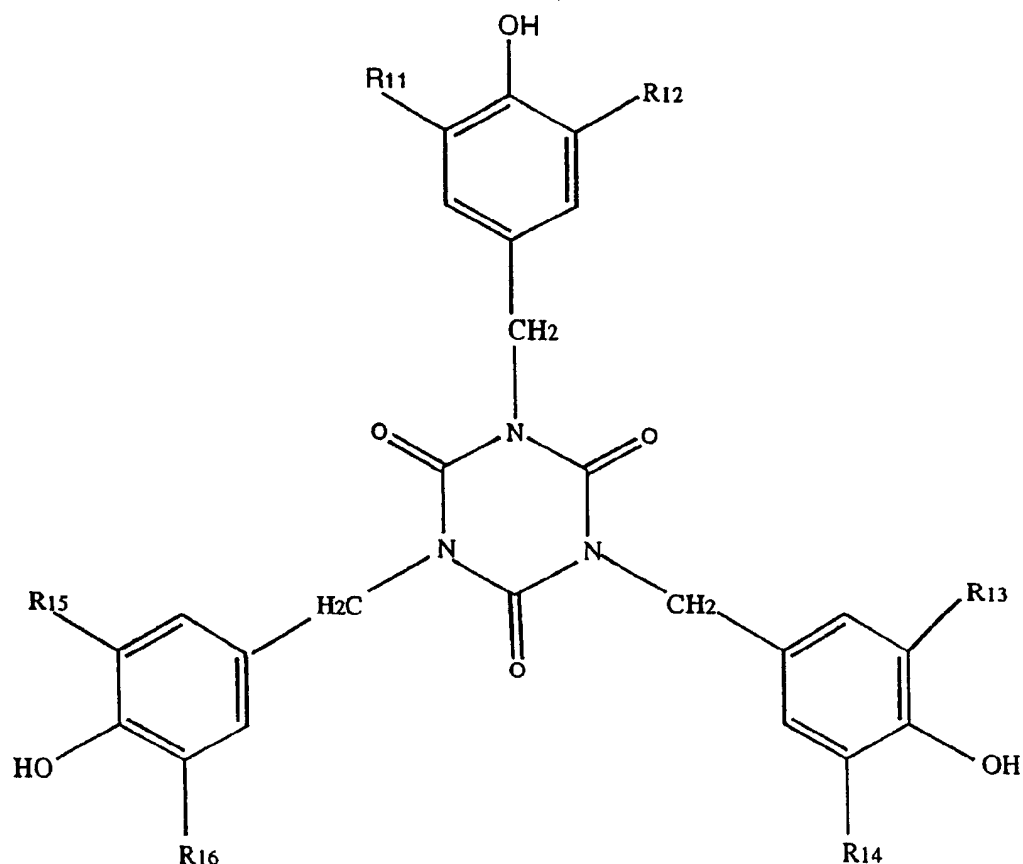
其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 和 R_8 可相同或不同, 为异丙基或叔丁基,

b.



其中 R_9 和 R_{10} 可相同或不同, 为异丙基或叔丁基, 且 n 为约 8 - 20, 或

c.



其中 R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} 和 R_{16} 可相同或不同, 为异丙基或叔丁基。

优选的组合物是其中表面活性剂是肥皂。

进一步优选的组合物是固体的, 优选该固体是可以手拿的, 更优选条状的。

发明详述

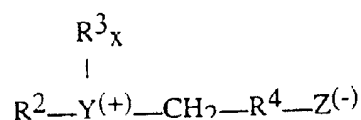
任何表面活性剂都可用于可从皮肤上除去泥土的清洁组合物, 且它在延长的贮藏期后易于降解, 特别是关于会导致褪色和/或产生不愉快的气味的降解。因此, 任何具有长链烷基或链烯基的表面活性剂或它们的混合物, 可易于这类降解。长链是指至少约 8 个碳原子, 优选 10 个, 通常是直链或具有少量支链。一般地, 最大碳原子数不是很重要, 但一般在 20 以上不是优选的。在主要的烷基部分可存在少量烯键, 特别是, 如果“烷基”是从天然产物如牛脂, 椰子油等来源的。

肥皂, 长链烷基或链烯基, 支链或直链羧酸盐如钠, 钾, 铵或取代的铵盐可存在于组合物中, 且是优选的。

这类表面活性剂的例子有阴离子的, 两性的, 非离子的和阳离子的表面活性剂。阴离子两性离子的表面活性剂的例子包括但不限于烷基硫酸盐, 阴离子酰基肌氨酸盐, 甲基酰基牛磺酸盐, N-酰基谷氨酸盐, 酰基羟乙基磺酸盐, 烷基磺基琥珀酸盐, 烷基磷酸酯, 乙氧化烷基磷酸酯, 三叉硫酸酯(trideceth sulfates), 蛋白缩合物, 乙氧化烷基硫酸酯的混合物等等。

阴离子非皂类表面活性剂可列举的有, 有机硫酸酯的碱金属盐, 在它们的分子结构中, 烷基残基含有约8至约22个碳原子和磺酸或硫酸酯残基(包括烷基是高级酰基的烷基部分的情况)。优选钠, 铵, 钾或三乙醇胺烷基硫酸酯, 特别是那些通过硫酸化高级醇(C_8-C_{18} 碳原子)得到的, 椰子油脂肪酸单甘油酯硫酸钠和磺酸钠; 1摩尔高级脂肪醇(例如, 牛脂或椰子油醇)和1-12摩尔环氧乙烷的反应产物的硫酸酯的钠或钾盐; 每分子中有1-10个环氧乙烷单元且其中烷基残基含8-12个碳原子的烷基酚环氧乙烷醚硫酸酯的钠或钾盐, 烷基甘油基醚磺酸钠; 具有10-22个碳原子的脂肪酸用羟乙基磺酸酯化并用氢氧化钠中和得到的反应产物; 脂肪酸与肌氨酸缩合产物的水溶性盐; 以及其它本领域已知的表面活性剂。

两性离子表面活性剂的列举可广义描述为脂族季铵, 鏍, 和铈化合物的衍生物, 其中脂族残基可为直链或支链, 且其中一个脂族取代基含有约8-18个碳原子且一个含有阴离子水溶性基团, 例如, 羧基, 磺酸根, 硫酸根, 磷酸根, 或腓酸根。这类化合物的通式如下:



其中 R^2 含约8-约18个碳原子的烷基, 链烯基, 或羟基烷基残基, 0-10个环氧乙烷部分和0-1个甘油基部分; Y选自氮, 磷和硫原子; R^3 是含约1-3个碳原子的烷基或单羟基烷基基团; 当Y为硫原子时, X为1, 且当Y为氮原子或磷原子时, X为2, R^4 为0-4个碳原子的亚烷基。

基或羟基亚烷基, 且 Z 为选自羧酸根, 磺酸根, 硫酸根, 膦酸根和磷酸根基团。

例子包括: 4-[N,N-二(2-羟乙基)-N-十八烷基铵]-丁烷-1-羧酸盐; 5-[S-3-羟丙基-S-十六烷基硫]-3-羟戊烷-1-硫酸盐; 3-[P,P-二乙基-P3,6,9三氧十四烷基-磷]-2-羟丙烷-1-磷酸盐; 3-[N,N-二丙基-N-3-十二氧(dodecoxy)-2-羟丙基铵]-丙烷-1-膦酸盐; 3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵)丙烷-1-磺酸盐; 3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵)-2-羟丙烷-1-磺酸盐; 4-[N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟基十二烷基)铵]-丁烷-1-羧酸盐; 3-[S-乙基-S-(3-十二氧(dodecoxy)-2-羟丙基)硫]-丙烷-1-磷酸盐; 3-(P,P-二甲基-P-十二烷基-磷)-丙烷-1-膦酸盐; 和 5-[N,N-二(3-羟丙基)-N-十六烷基铵]-2-羟基-戊烷-1-硫酸盐。

本发明中可使用的两性表面活性剂的例子可广泛描述为脂肪族仲胺和叔胺的衍生物, 其中脂族残基可以是直链或支链的, 且其中一个脂族取代基含有约 8 - 18 个碳原子且一个含有阴离子水溶性基团, 例如, 羧酸根, 磺酸根, 硫酸根, 膦酸根, 或磷酸根。满足这些定义的化合物的例子有 3-十二烷基氨基丙酸钠, 3-十二烷基氨基丙烷磺酸钠, N-烷基牛黄酸, 如按照美国专利 No.2,658,072 中的方法用十二烷基胺与羟乙基磺酸钠反应制备的产物, N-高级烷基天门冬氨酸, 如那些按照美国专利 No.2,438,091 中的方法制备的产物, 和以商标名“Miranol”出售和美国专利 No.2,528,378 中描述的产物。其它的两性类如甜菜碱也可用于本发明组合物。

这里可使用的甜菜碱的例子包括高级烷基甜菜碱如椰子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, 月桂基双(2-羟乙基)羧甲基甜菜碱, 硬脂酰双(2-羟丙基)羧甲基甜菜碱, 十八烷基二甲基 γ -羧丙基甜菜碱, 月桂基双(2-羟丙基) α -羧乙基甜菜碱等。磺基甜菜碱可用椰子二甲基磺基丙基甜菜碱, 硬脂酰二甲基磺基丙基甜菜碱, 酰氨基甜菜碱, 酰氨基磺基甜菜碱等代表。

许多阳离子表面活性剂对本领域技术人员是已知的。举例来说可提到

下列例子:

- 硬脂酰二苄基苄基氯化铵;
- 十二烷基三甲基氯化铵;
- 壬基苄基乙基二甲基硝酸铵;
- 四癸基溴化吡啶鎓;
- 月桂基氯化吡啶鎓;
- 十六烷基氯化吡啶鎓;
- 月桂基氯化吡啶鎓;
- 月桂基溴化异喹啉鎓;
- 二牛脂(氢化的)二甲基氯化铵;
- 二月桂基二甲基氯化铵; 和
- stearalkonium 氯化物。

其它阳离子表面活性剂公开于 USP 4,303,543, 见第 4 栏 58 行和第 5 栏, 1 - 42 行, 引入本文供参考。观 CTFA 化妆成分字典, 第 4 版, 1991, 509 - 514 页, 关于不同的长链烷基阳离子表面活性剂, 也引入本文供参考。

非离子表面活性剂可广泛定义为烯化氧基团(实际上为亲水的)与有机疏水化合物缩合制备的化合物, 实际上可以是脂肪族或烷基芳香族的。优选的类型的非离子表面活性剂的例子如下:

1、烷基酚的聚氧化乙烯缩合物, 例如, 在烷基部分含有约 6 - 12 个碳原子可以是直链也可以是支链构型的烷基酚, 与氧化乙烯的缩合产物, 所述氧化乙烯的存在量相当于每摩尔烷基酚存在 10 - 60 摩尔氧化乙烯。在这些化合物中的烷基取代基例如可从聚合的丙烯, 二异丁烯, 辛烷, 或壬烷衍生得到。

2、从氧化丙烯和乙二胺反应得到的产物与氧化乙烯缩合得到的产物, 此产物可根据所需疏水和亲水元素之间的平衡变换组成。例如, 从氧化乙烯基与疏水碱反应得到的化合物含有约 40% - 约 80% 重量的聚氧化乙烯且分子量在约 5,000 至约 11,000, 疏水碱组成为乙二胺和过量的氧化丙烯的反应产物, 所述碱具有分子量在 2,500-3,000 是令人满意的。

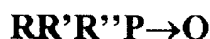
3、具有8-18个碳原子的脂肪醇，可以是直链或支链构型，与环氧乙烷的缩合产物，例如，椰子醇环氧乙烷缩合物，每摩尔椰子醇具有10-30摩尔环氧乙烷，椰子醇部分具有10-14个碳原子。其它的环氧乙烷缩合物有多元醇的乙氧化脂肪酸酯（例如，吐温 20-聚氧化乙烯(20)脱水山梨醇单月桂酸酯）。

4、具有下列通式的长链叔胺氧化物：



其中 R_1 包括8-18个碳原子的烷基，链烯基或单羟基烷基残基，0-10氧化乙烯部分，和0-1个甘油基部分，且， R_2 和 R_3 含有1-3个碳原子和0-1个羟基，例如，甲基，乙基，丙基，羟乙基，或羟丙基。通式中的箭头一般代表半极性键。适用于本发明的胺氧化物的例子包括二甲基十二烷基胺氧化物，十八烷基-二(2-羟乙基)胺氧化物，二甲基辛基胺氧化物，二甲基癸基胺氧化物，二甲基十四烷基胺氧化物，3,6,9三氧十七烷基二乙基胺氧化物，二(2-羟乙基)-十四烷基胺氧化物，2-十二氧乙基二甲基胺氧化物，3-十二氧-2-羟丙基二(3-羟丙基)胺氧化物，二甲基十六烷基胺氧化物。

5、具有下列通式的长链叔膦氧化物：



其中R为在链部分含8-20个碳原子的烷基，链烯基或单羟基烷基，0-10氧化乙烯部分，和0-1个甘油基部分，且 R' 和 R'' 分别为含有1-3个碳原子的烷基或单羟基烷基。通式中的箭头一般代表半极性键。合适的膦氧化物的例子有：十二烷基二甲基膦氧化物，十四烷基甲基乙基膦氧化物，3,6,9三氧十八烷基二甲基膦氧化物，十六烷基二甲基膦氧化物，3-十二氧-2-羟丙基二(2-羟乙基)膦氧化物，硬脂酰二甲基膦氧化物，十六烷基乙基丙基膦氧化物，十八烷基-二乙基膦氧化物，十二烷基二乙基膦氧化物，十四烷基二乙基膦氧化物，十二烷基二丙基膦氧化物，十二烷基二(羟甲基)膦氧化物，十二烷基二(2-羟乙基)膦氧化物，十四烷基甲基-2-羟丙基膦氧化物，十八碳烯基二甲基膦氧化物，2-羟基十二烷基二甲基膦氧化物。

6、长链二烷基亚砷，含有一个1-3个碳原子的短链烷基（一般是甲基）或羟烷基和一个长疏水链，它包括含有8-20个碳原子的烷基，链烯基，羟烷基，或酮烷基，0-10个环氧乙烷部分和0-1个甘油基部分。例子包括：十八烷基甲基亚砷，2-酮基十三烷基甲基亚砷，3,6,9-三氧十八烷基2-羟乙基亚砷，十二烷基甲基亚砷，十八烷基3-羟丙基亚砷，十四烷基甲基亚砷，3-甲氧基十三烷基甲基亚砷，3-羟基十三烷基甲基亚砷，3-羟基-4-十二氧丁基甲基亚砷。

任何量的表面活性剂或表面活性剂的混合物，只要能带来对皮肤的清洁效果，都可用于本发明的组合物。一般地，组合物的至少1wt.%应该是表面活性剂。优选的组合物中的表面活性剂的量最小值至少约为3,5,7,10,20和30wt.%。表面活性剂的最大量依赖于所使用组合物的物理性质。一般地，存在的表面活性剂的量不大于95-97wt.%，优选不大于90wt.%的表面活性剂。最大量约20,30,40,50,60,70,80,或85wt.%的表面活性剂也可方便地使用。

阴离子表面活性剂在组合物中可超出前述讨论的所有表面活性剂的一般存在量约1-96wt.%，优选5-85wt.%，以不同的优选剂量存在。涉及到液体，优选含水组合物，阴离子表面活性剂约占组合物的2-20wt.%，优选约5-15wt.%。对于固体组合物，阴离子表面活性剂可存在约5-90wt.%，在合成洗脱剂条中优选10-50wt.%，在“combar”中优选约55-80wt.%，在只有阴离子表面活性剂的固体组合物，如肥皂中优选70-90wt.%，更优选75-85wt.%。

通式抗氧化剂优选其中所有“R”基团相同或不同，且优选每个基团a,b,c都相同的，最优选都是叔丁基。当所有的“R”基团都是叔丁基时，a组的化合物可从Ciba-Geigy得到Irganox1010。它的CAS登记号为6683-19-8，且其化学名称为四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷。在b组中，当“R”基团都为叔丁基且n为18时，此化合物从Ciba-Geigy得到Irganox1076。它的CAS登记号为2028-79-3，且其化学名称为十八烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)。在c组中，当“R”基团都为叔丁基时，此化合物从Ciba-Geigy得到Irganox3114。

它的 CAS 登记号为 2767-62-6，且其化学名称为三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯。抗氧化剂在本发明组合物中的存在量为可有效提供组合物在贮存期的颜色稳定性。上限似乎主要依赖于材料的费用。在固体组合物中，一般使用组合物的约 25 - 500ppm，优选约为组合物的 50 - 300ppm。在液体组合物中，一般约可使用 10 - 300ppm 的抗氧化剂，优选 25 - 250ppm。

对组合物的物理性质没有严格的要求，可以是固体，液体或胶体。制造这些组合物的方法可使用洗涤剂工业的一般方法。抗氧化剂象在常规工艺过程中一样适时加入。

下面是标准液体和固体组合物，作为举例说明本发明组合物。

固体

肥皂条制剂

组分	重量%
牛脂钠，椰子钠，棕榈酸钠和棕榈仁酸钠皂的混合物 (mixture of Sodium Tallowate, Cocoate, Palmate, and Palm Kernelate soaps)	80 - 87
水	8 - 10
甘油	0.5-1.5
香味剂/染料	Q.S.
Versenex 80-DTPA(40%)	0.2
二氧化钛	0.2
柠檬酸(50%)	0.25
氯化钠	0.05-1.3
抗氧化剂 (Irganox 1010 或 Irganox 1076 或 Irganox 3114)	0.0025-0.1

液体

组分	重量%
α 烯烃磺酸酯(40%)	10.0
月桂基硫酸铵 (28 %)	25.0
Cocamidopropyl hydroxy sultaine(50%)	3.5
Versene 100(Dow)-EDTA(39%)	0.2
丙二醇	1.0
月桂基二乙醇酰胺	0.5
对氯间二甲酚	1.0
柠檬酸	Q.S 至 pH5.5-6.5
香味剂, 染料, 防腐剂	Q.S.
氯化钠	0.05-0.50
水	58.5
抗氧化剂 (Irganox 1010 或 Irganox 1076 或 Irganox 3114)	0.001-0.05

本发明的化合物并不限制于个人喜爱的清洁组合物。这些化合物还可用于清洁牙齿用的口腔组合物。

在口腔组合物中使用有机表面活性剂用于增加预防作用, 帮助彻底或完全地分散各种活性材料如防牙垢剂遍及口腔, 以及使组合物更适用于化妆品。有机表面活性材料优选阴离子的, 非离子的或两性的, 且优选清洁材料作为表面活性剂使用, 这样可赋予组合物清洁和发泡的性质。合适的阴离子表面活性剂的例子是水溶性盐或高级脂肪酸单甘油酯单硫酸盐, 如氢化椰子油脂肪酸单硫酸化单甘油酯的钠盐, 高级烷基硫酸盐如月桂基硫酸钠, 烷基芳基磺酸盐如十二烷基苯磺酸钠, 高级烷基磺基乙酸酯, 1,2-二羟基丙烷磺酸盐的高级脂肪酸酯, 和低级脂肪族氨基酸化合物的基本上饱和的高级脂肪族酰胺, 如在脂肪酸中, 烷基或酰基等具有 12 - 16

个碳原子。最后提及的酰胺的例子是 N-月桂酰肌氨酸, N-月桂酰, N-肉豆蔻酰, 或 N-棕榈酰肌氨酸的钠, 钾, 和乙醇胺盐, 它们应该是基本无皂的或类似于高级脂肪酸材料。这类肌氨酸盐化合物在一些口腔组合物中的应用由于其对抑制口腔中碳水化合物分解形成酸具有更长期的显著效果而且表现出降低牙釉在酸溶液中的溶解作用而尤为有利。

水溶性非离子表面活性剂的例子是环氧乙烷与不同的反应活性含氮化合物, 其反应活性在于具有长疏水链(例如, 12 - 20 个碳原子的脂族链)的缩合产物, 其缩合产物(“ethoxamers”)含有亲水的聚氧化乙烯部分, 例如, 聚(环氧乙烷)与脂肪酸, 脂肪醇, 脂肪酰胺, 多元醇(例如, 脱水山梨糖醇单硬脂酸酯)和聚氧化丙烯(例如, Pluronic 材料)的缩合产物。

一般地, 表面活性剂在糊剂, 凝胶或一般牙齿清洁剂组合物中占约 1 - 15wt%。本发明的抗氧化剂也可用于提供含过氧化物如过氧化氢或过氧化钙等的口腔用组合物的稳定性。抗氧化剂的用量为足够稳定组合物的剂量, 例如, 作为自由基清除剂。可使用的抗氧化剂的剂量范围为组合物的约 50 - 5000ppm, 优选 100 - 2000ppm。

下列实施例用于举例说明本发明的范围, 并不用于限制本发明。

下列试验系统首先用于评估材料, 这些材料在氧化环境中稳定且适用于保存清洁产物, 特别是含肥皂的体系。

试验方法:

根据评估需要, 将等量的潜在性抗氧化剂 Irganox1010 和过氧化苯甲酰(以重量为准)溶于惰性有机溶剂如氯仿, 分别制备成 1% 的溶液。将 10ml 溶液移入圆底烧瓶, 在水冷凝下加热至沸。将其回流 15 小时。除去热源, 冷却至室温, 视觉检查溶液的褪色。此方法设计会带来变黄, 且在含 BHT 的清洁剂系统中一般会观察到褪色。

试验结果:

下列材料被评估显示出不同程度的颜色不稳定性:

Irganox 1010, Irganox 1076 和 Irganox 3114 都比 Irganox 1330 稳定, 比 Casamine OTB 稳定的多, Casamine OTB 比 BHT 稳定得多。

a. Irganox 1330 是 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)苯。

b. Casamine OTB 是邻甲苯基双胍。

BHT 在试验后为嫩黄色。Irganox 1330 和 Casamine OTB 具有不同程度的着色。Irganox 1010 和 Irganox 1076 在试验后都未显示任何褪色。Irganox 3114 试验后也没显示出任何明显的褪色。

下面的方法用于评估抗氧化剂在肥皂制剂中的颜色稳定性。

试验方法:

每种抗氧化剂 250ppm. 将 Irganox 1010 和过氧化苯甲酰和 0.2% TiO₂ 在肥皂基中均匀碾磨。将此均匀的混合物通过模具挤压成坯再压成盒子型得到 90mg 的条。将试验条在 43 °C 恒温的保温箱中保持 4 周进行快速老化, 且每周取回一个条评估颜色的稳定性。肥皂条的颜色改变使用反射比型的比色计进行测量, 它是使用 C.I.E LAB 颜色空间等级(color space scale) (L*a*b*)。其中 L*指亮度(白, 黑), a*指颜色空间协调度定义为红/绿且 b*指颜色空间协调度定义为黄/蓝。新制备的条预先读数得到原始或标准值。每 7 天读值一次评估亮度和颜色的改变。DL*, Da*和 Db*为原始和老化后样品中颜色的差值。DE*值是一个数, 从色差方程计算得到, 代表总的颜色差(即, 合并了亮度和颜色)。Db*和 DE*值都可用于监控研究特定抗氧化剂在肥皂条中颜色的稳定性。正的 Db*值指示黄色增加, 或不良的抗氧化剂颜色稳定性。正的 DE*值指示肥皂暗度和颜色的增加。此测量值越正指示抗氧化剂在氧化稳定性中的降低。

色差方程 (DE*) 如下:

$$DE^* = (DL^{*2} + Db^{*2} + Da^{*2})^{1/2}$$

结果:

Irganox 1010 和含 BHT 的对照条显示趋势:

DE*值: Irganox 1010 <<< BHT

Db*值: Irganox 1010<<<BHT

当暴露于强氧化环境中时 Irganox1010 显示出很好的颜色稳定性。

试验方法:

研究在水解条件下 Irganox 1010 的稳定性。当作为乙醇溶液在强无机碱如氢氧化钠存在下沸腾时, Irganox 1010 很容易水解为相应的醇和羧酸。

制备三种肥皂基制剂用于评估 Irganox 1010 的水解稳定性。

(A)对照 - 从一般皂基得到的肥皂屑,含水量 10 - 13 % 且以 Na₂O 的自由碱度为 0.02-0.10%。

(B) 实施例 1 - 向上述肥皂屑中加入 0.25%柠檬酸且通过实验室磨充分混合。

(C) 实施例 2 - 向上述肥皂屑中加入 7 % 脂肪酸混合物如 50:50wt. 硬脂酸和氢化椰子脂肪酸的混合物, 并通过实验室磨充分混合。

将 Irganox 1010 以 200ppm 水平分别混合于每种肥皂中。将混合物通过实验室磨混合以确保均匀性并制成薄带条状。将每批肥皂薄带条分别封于三个玻璃瓶中, 在保温箱中 43 °C 贮存 4 周。每周, 从玻璃瓶中每种肥皂条样品取出 2 克, 并用 HPLC 分析 Irganox 1010 的浓度。

结果: (以 ppm 表示 Irganox 1010)

	1 周	2 周	3 周	4 周
对照	211	170	130	95
实施例 1	212	198	198	182
实施例 2	198	182	165	149

游离脂肪酸的加入增加了系统的易氧化性并因此给抗氧化剂增加了额外的压力。当使用游离脂肪酸时, 根据所使用的游离脂肪酸的量, 优选使用一些强酸, 如柠檬酸。

Irganox 1010 对肥皂的 pH 非常敏感, 且只有在肥皂中基本无游离碱

时才会保持其结构的完整性。当它与 b 组化合物共存时会出现类似的问题。在肥皂制剂中过量的碱可有效地被原地的具有强酸性的“多脂肪”(superfatting)或游离脂肪酸中和。任何至少可带来基本上中和游离碱的酸的量都可使用。游离酸如柠檬酸, 乙酸, 和酒石酸的量低至 0.1wt.%也可被有效使用。游离脂肪酸的量可有较大变化, 尽管一般可使用至少为 3 或 5wt.%的游离脂肪酸, 如硬脂酸, 椰子酸, 肉豆蔻酸等, 优选至少占组合物的 7wt.%。组合物的最后的 pH 值, 用 1wt.%的固体组合物在水中测量为约 6.5-10.3。应避免太酸性的 pH, 因为那样会发生化合物的解离。