

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 7/48

A61K 7/50

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93109882.3

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1090015C

[22] 申请日 1993.7.7

[21] 申请号 93109882.3

[30] 优先权

[32] 1992.7.7 [33] US [31] 909,877

[73] 专利权人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 E·托里斯 M·L·卡赫

J·R·施瓦兹 M·W·艾文斯

J·A·韦格纳 J·E·坦纳里

[56] 参考文献

DE2731318 1979. 2. 1 _

FA 2208644 1974. 6. 28 _

US4956170 1990. 9. 11 _

审查员 安佩东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 具有增湿剂的个人清洁剂

[57] 摘要

一种非常稳定的柔和肥皂个人清洁和增湿组合物, 包括: C₈ - C₂₂ 游离脂肪酸肥皂, C₈ - C₂₂ 游离脂肪酸, 水, 和石蜡油, 优选地具有大于 45 微米的重均颗粒大小。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种稳定的分散胶体的半固体肥皂清洁和增湿组合物，按重量计包括：

(A) 7%—33%的 C_8 — C_{22} 脂肪酸钾肥皂；

(B) 4%—18%的 C_8 — C_{22} 游离脂肪酸；

(C) 40%—70%的水；

(D) 5%—30%的选自下列的多元醇：甘油、丙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、乙基己二醇、己二醇以及它们的混合物；

(E) 0.5%—15%的具有 45—120 微米重均颗粒大小的石蜡油；

其中所述半固体在 25°C 下具有 60,000 厘泊—400,000 厘泊的粘度。

2. 如权利要求 1 所述的半固体组合物，其中所述组合物含有 0.7—13%的具有 50—110 微米的重均颗粒大小的所述石蜡油，碘值小于 10 以及所述半固体具有 70,000 厘泊—200,000 厘泊的粘度。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的半固体组合物，其中所述组合物含有 2%—8%的高泡合成表面活性剂。

4. 如权利要求 3 所述的半固体组合物，其中所述组合物含有 0.15—5%的选自下列的阳离子聚合物：阳离子多糖及衍生物、糖类与合成单体的阳离子共聚物、合成共聚物以及阳离子蛋白质衍生物。

5. 如权利要求 1 所述的稳定的半固体组合物，其中所述组合物是通过下列步骤制备的：

(1) 加热并混合所述游离脂肪酸以形成稳定的熔体；

(2) 形成肥皂与游离脂肪酸的比例为 1.3:1—1.8:1 的含水的钾分散体；

(3) 边混合边向所述分散体中加入水、多元醇；

(4) 将步骤(3)中的分散体冷却至低于所述石蜡油的熔点的温度；
(5) 边混合边向所述分散体中加入所述石蜡油以产生分散胶体的半固体个人清洁组合物。

6. 如权利要求 1 所述的稳定的分散胶体的半固体肥皂清洁和增湿组合物，按重量计包括：

(A) 7—33%的 C_8-C_{22} 脂肪酸钾肥皂；

(B) 4%—18%的 C_8-C_{22} 游离脂肪酸；

(C) 40%—70%的水；

(D) 5%—30%的选自下列的多元醇：甘油、丙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、乙基己二醇、己二醇及它们的混合物；

(E) 0.5%—15%的石蜡油，

其中所述的半固体在 25°C 下具有 60,000 厘泊—400,000 厘泊的粘度；且其中所述的石蜡油在低于所述石蜡油的熔点的温度下被加入含所述(A)—(D)的稳定乳剂中。

7. 如权利要求 1 所述的半固体组合物，其中所述(A)和(B)中的脂肪酸具有 0—15 的碘值；且其中所述肥皂与所述游离脂肪酸具有 1.3:1—1.8:1 的重量比值。

8. 如权利要求 2 所述的半固体组合物，其中所述组合物含有 1%—6%的石蜡油，并具有 50°C — 57°C 的熔点，且其中所述脂肪酸的碘值小于 3。

9. 如权利要求 3 所述的半固体组合物，其中所述(A)和(B)具有 1.35:1—1.7:1 的比值，且其中所述脂肪酸是高度饱和的并具有 0—10 的碘值，且其中所述脂肪酸由 $C_{10}-C_{20}$ 的烷基链长构成，所述组合物含 2.5%—6.5%的高泡合成表面活性剂，并且含有 10%—25%的甘油，其中脂肪酸的碘值为 0—3，所述合成表面活性剂是具有选自钠或钾及它们的混合物的阳离子的月桂酰肌氨酸盐。

10. 如权利要求 8 所述的稳定的分散胶体的半固体肥皂清洁和增湿组合物，其中 25%—80%的润肤剂颗粒具有 30—110 微米的颗粒大小。

11. 如权利要求 4 所述的半固体组合物，其中所述组合物还含有 0.5%—10%的选自下列的润肤剂：脂肪酸酯；矿物油；硅油和树脂；甘油单酯、双酯和三酯；表皮和皮脂碳氢化合物；羊毛脂及衍生物；以及它们的混合物。

具有增湿剂的个人清洁剂

本发明涉及个人清洁产品，尤其是配制成具有柔和性，粘度调节性，相稳定性及增湿性的洗浴或淋浴用的清洁剂或乳剂。

个人清洁组合物是人们所熟知的。

○ 对于使皮肤柔软的清洁组合物的需求既由于人口年龄老化又由于皮肤所受的日益增长的环境危害而变得更强烈了。最柔和的洁肤产品可以(最好是)产生清洁作用而不会对皮肤状态产生副作用。为了获得一种改进的皮肤状态，就须迫使消费者使用第二种，通常称为“增湿剂”的独立的产品。使用两种独立产品来获得所希望的皮肤状态很不方便，并且由于增湿剂所产生的皮肤油腻感而经常会使人感到不舒服。结果，许多人宁愿承受较差的皮肤状态的效果而不愿使用两种独立的产品。

○ 显然，需要有一种既能产生柔和的洁肤效果又能进行皮肤调理的单一产品。许多洁肤产品含有保湿物质，虽然在一般应用场合起作用，但这种保湿剂在清洁产品中不起作用。这些保湿剂不起作用是因为它们很易溶于水并具有较差的皮肤柔和性。疏水性的润肤物质通常更易与皮肤亲和。但更难包含于含水的洁肤基质中。一般存在至少两种难度的原因：较差的泡沫效果，以及物理上不稳定的产品。

1974年8月13日授予Barry等人的美国专利3,829,563公开了一种含10%—70%具有小于5微米颗粒大小(>95%)的石蜡油的液体洁肤组合物。

1987年6月16日授予Small等人的美国专利4,673,525中(收编在此作为参考)公开了基于个人清洁体系(主要是synbars)的柔和表面活性剂。

大部分非固体肥皂多数具有“溶解的”，“未饱和的”或更短的链，例如，月桂精/油精皂，以增加相稳定性。然而，这样却兼顾了泡沫量和/或柔和性。

本发明为比已有技术中加入实际上更大的石蜡油颗粒创造了条件。这些更大的颗粒相对于以前已经获得的效果来说，将产生更大的功能效率。

本发明的一个目的就是提供一种个人清洁产品，当使用该产品时，可对皮肤进行调理和增湿。本发明的另一个目的是提供一种单一产品，该单一产品能够获得采用两种独立的产品清洁和增湿皮肤的效果。

还有一个目的就是提供制作这些产品的方法。

本发明还有另一个目的就是提供一种相稳定的，存放稳定的，泡沫丰富的，在美容方面有吸引力的半固体清洗浴/淋浴肥皂组合物。

本发明的另一个目的是提供一种相对柔和的半固体肥皂清洁组合物。

本发明的这些及其它目的将从下面的详细描述中变得显而易见。

本发明涉及一种稳定的分散胶体的半固体个人清洁组合物，其中包括：

- (A) 约重量的7%—33%的 C_8-C_{22} 脂肪酸钾肥皂；
- (B) 约4%—18%的 C_8-C_{22} 游离脂肪酸；

(C) 约40%—70%的水；及

(D) 约5%—30%的选自下列的多元醇：甘油，丙三醇、丙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、乙基己二醇、己二醇，和其它脂族醇；及它们的混合物；及

(E) 约0.5%—15%的石蜡油润肤剂；优选地具有约45—120微米的重量平均颗粒大小。

本发明涉及一种稳定的分散胶体的半固体肥皂清洁组合物，其中包括：40%—70%，优选为45%—65%的水；7%—33%，优选为9%—25%的大部分不溶解的饱和的(低IV)高级脂肪酸钾肥皂；4%—18%，优选为5%—17%的游离脂肪酸；和0.5%—15%，优选为0.7%—13%的石蜡油。肥皂和游离脂肪酸的比值优选为高于约1.3:1—1.8:1，更优选为约1.35:1—1.75:1。具有0.5%—6%含量的石蜡油的半固体组合物优选地具有45—120微米的重量颗粒大小，但是与不管石蜡油颗粒大小的不含石蜡油的组合物相比较具有改进的柔和性。

本发明涉及一种半固体组合物及还有一种块状组合物，它们适用于清洁和“调理”或“增湿”皮肤。“调理”的益处是由物质在皮肤表面的分布来定义的，已知这种分布改善了皮肤状态并且分布水平超过了显著效果的定值。

本发明涉及将石蜡油和/或等同物加入到含水的洁肤介质中并保持较大的颗粒大小以便产生不会形成不稳定产品的作用效果。已经发明了使产品中石蜡油颗粒大小增加到约45—120微米，优选为50—110微米，更优选为约55—110微米的配方及工艺。将要说明的是，更大的颗粒大小将导致改善的皮肤分布。

一种非常稳定的柔和分散胶体半固态肥皂个人清洁组合物包括：

(A) 约占重量7%—33%的C₈—C₂₂脂肪酸钾肥皂；

(B) 约4%—18%的C₈—C₂₂游离脂肪酸；

(C) 约40%—70%的水；和

(D) 约5%—30%的选自下列的多元醇：甘油，丙三醇、丙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、乙基乙二醇、己二醇、和其它脂族醇，及它们的混合物；和；

(E) 约0.5%—15%，优选为1—6%的具有大于45微米重均颗粒大小的石蜡油；

其中所述(A)和(B)中的所述脂肪酸具有0—约15的碘值；

其中所述肥皂和所述游离脂肪酸具有约1.3:1到约1.8:1的重量比；及

其中所述半固体在25℃下具有约60,000—400,000厘泊(CPS)的粘度。

通过向所选择的脂肪酸和/或肥皂基质中加入更大的石蜡油颗粒可获得具有改善增湿效果的一种改进的稳定产品。更大的石蜡油颗粒将因液体，半固体或块而有所不同。关键在于选择在此举例的脂肪酸和/或肥皂基质，并采用最小的剪切调节量是在石蜡油中混合以保持较大的石蜡油颗粒并获得一种均匀稳定的产品，例如在Di as等人同一天申请的共同给定的美国专利申请第4669号中公开的具有改善增湿效果的一种改进的稳定液态个人清洁剂。

石蜡油和其它润肤剂

对本发明组合物的一个要求是它们含有约0.5%—15%的石蜡油，该石蜡油具有大于约45微米的重均颗粒大小。

用在本发明中的石蜡油可以是在本领域内被认为是适用于人体

的任何级别的白或黄石蜡油。优选的种类是具有 $122^{\circ}\text{F}-135^{\circ}\text{F}$ ($50^{\circ}\text{C}-57^{\circ}\text{C}$)的熔点的USP Class III。这种物质可以从Penreco Snow White Pet USP购买到。本发明的石蜡油包括由与具有各种不同熔点的石蜡结合的矿物油配制而成的烃类混合物。

或者，本发明的组合物可含约0.5%—15%的选自下列

的亲脂润肤剂：石蜡油；脂肪酸酯；甘油单脂，双酯和三酯；表皮和皮脂的碳氢化合物，如胆甾醇，胆甾醇酯；三十烷六烯，异三十烷；硅油和树脂；矿物油；羊毛脂及衍生物和类似物；以及它们的混合物。石蜡和/或润肤剂颗粒大小还可以表示为10%—80%的产品中约5—120微米颗粒的颗粒大小分布，优选为20%—80%的约10—110微米的颗粒大小分布，更优选为20%—80%的约30—110微米（更优选为60—100微米）的颗粒大小分布。

个人清洁固体块

本发明包含一种固体块组合物。特别是，一种个人清洁固体块组合物，其中按重量计包括：

(A) 约5%—75%的选自下列的基本饱和的脂肪酸物质： C_6 — C_{22} 游离脂肪酸和脂肪皂及其混合物；

(B) 约10%—90%的水；和

(C) 约0.5%—35%的具有10%—80%的5—120微米的颗粒大小分布的石蜡油。

制备半固体及块皂的方法

半固体组合物优选地由下列步骤制备：(1) 加热并混合脂肪酸以产生一种稳定熔液；(2) 通过加入氢氧化钾水溶液以形成一种具有所述的约1.3:1—1.8:1比例的肥皂和游离脂肪酸的分散体从而就地

形成肥皂；和(3)边混合边向所述分散体中加入水，多元醇，和柔和发泡表面活性剂；(4)将步骤(3)的分散体冷却至低于石蜡油的熔点的一个温度；并且(5)边混合边加入所述石蜡油以形成所述分散胶体的半固体个人清洁组合物。

固体块是由下列步骤制备的：(1)加热并混合游离脂肪酸以形成一种稳定的溶液；(2)通过加入氢氧化钠、氯化钠和水的水溶液以产生一种加热混合物来就地形成肥皂；(3)向所述加热混合物中加入其它成分，如多元醇，合成表面活性剂等；(4)利用低剪切力和最少混合时间向所述加热混合物(3)中加入石蜡油以产生一种均匀混合物；(5)将(4)中的加热均匀混合物倒入块模并冷却以产生固体个人清洁皂块。

脂肪酸

本发明的脂肪酸物质具有0—约15，优选为低于10，更优选为低于3的碘值。

组合物含由基本饱和的具有约10—22链长的碳氢化合物得到的脂肪酸。这些脂肪酸可以是高度纯化的单链的和/或天然混合物，如从脂肪和油脂中得到的那些脂肪酸。一般来说，长链脂肪酸的比例越高，泡沫就越差，但产品的珠光外观和柔和性就越好。

肥皂与脂肪酸的比例是整个产品流变学的一个重要决定因素。肥皂与脂肪酸的比例越高，产品就越稀。对于半固体组合物来说，肥皂与脂肪酸的比例是约1.3:1—1.8:1，优选为1.35:1—1.75:1。如果肥皂与脂肪酸的比例高于特定范围，则产生泡沫的效果就差，如果比例低于特定范围，则会产生产品稳定性差(脱水收缩)的结果。

半固体肥皂清洁剂在约25℃下，在一个具有5转/分的转轴D或

F的Brookfield RVTDV-II上测量，具有约60,000—400,000厘泊
优选为70,000—约200000厘泊的粘度。

肥皂

组合物包含由基本饱和的约10—22碳氢链长得到的肥皂，优选的肥皂是钾盐皂，但也可以采用其它可溶解肥皂。某些钠、铵、三乙醇胺和/或其混合物至少在钾混合物中被认为是可以接受的。肥皂更好地是通过相应的脂肪酸的中和作用就地制备而成，但它们也可作为成型肥皂被加入。

半固体肥皂被称作分散胶体，因为在此所采用的一定含量的至少某些脂肪物质是不溶解的。在半固体组合物中水的含量一般约为40%—70%，优选为45%—65%。

本发明的优选半固体肥皂的另一个重要贡献就是其相稳定性，特别是在贮存之后。

多元醇

本发明含有约5%—30%的选自含下列物质基团的多元醇：甘油，丙三醇，丙二醇，聚丙二醇，聚乙二醇，乙基乙二醇，乙二醇，和其它脂族醇；以及它们的混合物；且优选为含10%—25%的所述多元醇，优选的多元醇是丙三醇。

在这里所采用的术语“粘度”（除另外规定外）意思是由Brookfield RVTDV-II / 转轴D或F在5转/分和25°C下测量的两种粘度。

任选成分

如存在的话，任选成分一般各自具有组合物重量的约0.001%—10%，但可以更多或更少。

任选的增稠剂被分为阳离子的，非离子的，或阴离子的，并且

可被选择以产生所需粘度。合适的增稠剂被列在收编于此作为参考的“水溶性树胶和树脂手册” (Handbook of Water-Soluble Gums and Resins), (Robert L. Davidson, McGraw-Hill Book Co., New York, N. Y., 1980) 的目录和第3、4、12, 和13章中。

液态个人清洁产品可以利用聚合物添加剂进行增稠, 这些添加剂进行水合作用, 膨胀或分子结合以形成增稠效果(例如, 羟丙基瓜耳胶在液体洗涤剂组合物中被用作增稠助剂)。

非离子纤维素增稠剂包括(但不限于)下列聚合物:

- 1、羟乙基纤维素;
- 2、羟甲基纤维素;
- 3、羟丙基纤维素;
- 4、羟丁基甲基纤维素。

阴离子纤维素增稠剂包括羧甲基纤维素和类似物质。

其它的增稠剂是具有约2,000,000 \pm 500,000的分子量(M. W.)的黄原胶。每个分子具有约2,000个重复单元。

另一种增稠剂是由Rohm和Haas公司以Acrysol ICS-1销售的丙烯酸酯化的硬脂酸-20甲基丙烯酸酯共聚物。

另一种增稠剂是由Aqualon公司以Natrosol 牌250KR销售的。

已发现在本发明的组合物中适用的聚合物增稠剂量大约是0.1%—2%, 优选为0.2%—1.0%。

本发明的半固体肥皂可以采用约0.1%—5%, 优选为0.3%—3%的选自含下列物质基团的阳离子聚合物: 阳离子多糖及衍生物, 糖类与合成单体的阳离子共聚物, 合成共聚物以及阳离子蛋白质衍生物。在收编在此作为参考的Small等人和Medcalf等人的文章中给出了合

适的阳离子聚合物的详细目录。

用在本发明中的另一种组分是非离子的。优选的非离子组分是聚甘油酯(PGE)。

特别适于用作非离子表面活性剂的物质基团是烷氧基化的脂肪醇或烷基酚，优选的是用下列基团进行烷氧基化作用，环氧乙烷或环氧乙烷与环氧丙烷的混合物；脂肪酸的多元醇酯或脂肪酸酰胺；环氧乙烷/环氧丙烷嵌断聚合物；甘油酯和聚甘油酯；山梨糖醇和脱水山梨糖醇酯；乙二醇酯和聚乙二醇酯；甘油的聚乙二醇酯；乙氧基化的羊毛脂衍生物；及链烷醇胺和蔗糖酯。

清洁洗浴/淋浴组合物可包含多种适于使这种组合物更称心如意的非基本的任选成分。这种传统的任选成分对于本领域那些普通技术人员来说是熟知的，例如，保存剂，如苯甲醇，羟苯甲酸甲酯，对羟苯甲酸甲酯和咪唑烷基脲；其它的增稠剂和粘度调节剂，如C₆-C₁₅乙醇胺(例如椰子乙醇胺)PH值调节剂，比如柠檬酸，琥珀酸，磷酸、氢氧化钠，等等；悬浮剂，如硅酸镁或硅酸铝；香料；颜料；螯合剂、如亚乙基四乙酸二钠。

一种优选的半固体组合物还含有约0.5%—10%的选自含下列物质的基团的润肤剂：脂肪酸酯；甘油单酯、双酯和三酯；表皮和皮脂的碳氢化合物，如胆甾醇、胆甾醇酯、三十烷六烯、异三十烷；羊毛脂及衍生物；硅油和树脂，及类似物质。

表面活性剂

本发明的肥皂个人清洁产品的一个重要的特征就是其丰富的和奶黄色泡沫。

优选的组合物还可含约2%—8%，优选为约2.5%—6.5%的高泡合

成表面活性剂。

本发明组合物中的一种重要的任选组分是一种增泡表面活性剂。该表面活性剂可选自任何一种阴离子(非皂类)、两性的、两性离子的、非离子的、并且在某些情况下为阳离子的表面活性剂, 并占产品重量的约1%—10%, 优选为约2%—6%的含量存在。

清洁产品专利文献公开的有许多都是合成表面活性剂。某些优选的表面活性剂以及其它清洁产品成分公开在下列参考文献中:

专利号	授权日	发明人
4, 061, 602	12/1977	Oberstar等
4, 234, 464	11/1980	Morshauser
4, 472, 297	9/1984	Bolich等
4, 491, 539	1/1985	Hoskins等
4, 540, 507	9/1985	Grollier
4, 565, 647	1/1986	Llenado
4, 673, 525	6/1987	Small等
4, 704, 224	11/1987	Saud
4, 788, 006	11/1988	Bolich, Jr等
4, 812, 253	3/1989	Small等
4, 820, 447	4/1989	Medcalf等
4, 906, 459	3/1990	Cobb等
4, 923, 635	5/1990	Simion等
4, 954, 282	9/1990	Rys等

全部所述专利被收编于此作为参考。一种优选的合成表面活性剂被作为实例表示在此。有选择地设计优选的合成表面活性剂体系以保

证清洁剂的外观，稳定性，泡沫，清洁作用及柔和性。

应注意表面活性剂的柔和性可通过皮肤阻挡层破坏试验进行测定，该试验被用来确定表面活性剂的刺激能力。在该试验中，表面活性剂越柔和，对皮肤阻挡层的破坏就越小。皮肤阻挡层的破坏可由放射性标记水 ($^3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$) 的相对量进行测定，所述的水由测试溶剂通过皮肤表层进入到渗出液腔内的生理缓冲液中。该试验在收编在此作为参考的，T. J. Franz的 *J. Invest. Dermatol.*, (1975, 64, PP 190—195) 中及1987年6月16日授予Small等人的美国专利4, 673, 525中进行了描述，并且公开了一种包含“标准”烷基甘油醚磺酸盐混合物的基于synbar的柔和的烷基甘油醚磺酸盐 (AGS)。阻挡层破坏试验被用于选择柔和的表面活性剂。在上述Small等人的专利和Rys等人的专利中公开了某些优选的柔和的合成表面活性剂。

一些优良的增泡、柔和洗涤表面活性剂的例子是，例如，月桂基肌氨酸钠或钾、烷基甘油醚磺酸盐、磺化盐脂肪酯、和磺化盐脂肪酸。

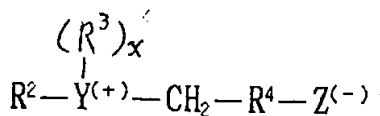
在收编于此作为参考的专利中公开了其它许多表面活性剂的例子。它们包括其它的烷基硫酸盐、阴离子酰基肌氨酸盐、酰基牛磺酸甲酯，N-酰基谷氨酸盐、酰基羟乙磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基磷酸酯、乙氧基化的烷基磷酸酯、十三烯硫酸盐、蛋白质缩合物、乙氧基化的烷基硫酸盐和烷基氧化胺的混合物，甜菜碱、磺基甜菜碱，以及它们的混合物。包含于表面活性剂中是带有1—12个乙氧基团的烷基醚硫酸盐，特别是月桂基醚磺酸铵或钠。

这些表面活性剂的烷基链为 C_8-C_{22} ，优选为 $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ ，更优选为 $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$ 。烷基葡萄糖苷和甲基葡萄糖酯是可以与本发明组合物中

的其它柔和阴离子或两性表面活性剂混合的优选的柔和非离子物质。烷基聚葡糖苷洗涤剂是有效的增泡剂。烷基基团可在8—22个碳原子之间进行变化，而每摩尔的葡糖苷单元在约1.1至5个之间进行变化以便在分子的亲水和疏水部分之间形成适当的平衡。 C_8-C_{18} ，优选为 $C_{12}-C_{16}$ 的烷基聚葡糖苷与约1.1—2.7，优选为1.2—2.5的平均苷化度相结合为优选。

阴离子非皂表面活性剂可以用有机的硫反应产物中的碱金属盐来举例说明，所述反应产物的分子结构中具有含8—22个碳原子的烷基基团和磺酸或硫酸酯基团（在烷基项中所包含的是高酰基基团的烷基部分）。优选的是烷基硫酸钠、烷基硫酸铵、烷基硫酸钾或烷基硫酸三乙醇胺，尤其是由下列物质的硫酸化所得到的：高醇（ C_8-C_{18} 个碳原子）、椰子油脂肪酸单甘油酯硫酸和磺酸钠；1摩尔的高级脂肪醇（如动物脂或椰子油醇）与1—12摩尔的环氧乙烷的反应产物的硫酸酯中的钠盐或钾盐。具有每摩尔1—10个环氧乙烷单元的烷基酚环氧乙烷乙醚硫酸钠或钾，且其中的烷基基团含8—12个碳原子，烷基甘油醚磺酸钠；用羟乙磺酸酯化并用氢氧化钠中和的具有10—22个碳原子的脂肪酸反应产物；带有脂肪酸与肌氨酸的缩合产物的水溶性盐；以及本领域内已知的其它物质。

两性离子表面活性剂可以用那些可被广义描述成脂族季铵，磷和硫化合物的衍生物来举例说明，其中的脂族基团可以是直链的或支链的，并且其中一个脂族取代基含约8—18个碳原子，并含一个阴离子水增溶性基团，例如，羧基，磺酸盐，硫酸盐，磷酸盐，或膦酸盐。这些化合物的通式是：



其中R²含具有约8—18个碳原子，0—10个环氧乙烷部分和0—1个甘油基的烷基，链烯基或羟烷基基团；Y选自包含下列物质的基团：氮、磷、和硫原子；R³是含1—3个碳原子的一个烷基或单羟基基团；X当Y是硫原子时为1，而当Y是氮或磷原子时为2；R⁴是具有约1—4个碳原子的亚烃基或羟基亚烃基，而Z是选自下列物质的基团：羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐、膦酸盐、及磷酸盐基团。

实例包括：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—羟基戊烷—1—硫酸盐；3—[P，P—P—二乙基—P—3，6，9—三噁十四烷基磷]—2—羟基丙烷—1—磷酸盐；3—[N，N—二丙基—N—3—十二氧—2—羟丙基铵]—丙烷—1—磷酸盐；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—羟十二烷基)铵]—丁烷—1—羧酸盐；3—[S—乙基—S—(3—十二氧—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—磷酸盐；和5—[N，N—2(3—羟丙基)—N—十六烷基铵]—2—羟基—戊烷—1—硫酸盐。

可以用于本发明组合物中的两性表面活性剂的实例是那些可被广义地描述为脂族仲胺和叔胺的衍生物，其中的脂族基团可以是直链或支链的，且其中一个脂族取代基含有约8—18个碳原子并且一个含阴离子水增溶性基团，如羧基、磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐或膦酸盐。在此限定范围内的化合物的实例是3—十二烷基氨基丙酸钠。3—十二烷基氨基丙烷磺酸钠、N—烷基氨基乙磺酸，如可按照美国

专利2, 658, 072中所讲授的, 通过十二烷基胺与羟乙磺酸钠反应制备的一种N-烷基氨基乙磺酸钠, N-高烷基氨基琥珀酸, 如何按照第2, 438, 091号美国专利所讲授的制备出的那些物质, 并可如第2, 528, 378号美国专利中所描述的以商标名“Miranol”销售的产品。其它的两性物质(如甜菜碱)也可用于本发明的组合物中。

在此可采用的甜菜碱的例子包括高烷基甜菜碱, 如椰子二甲基羧基甲基甜菜碱, 月桂基二甲基羧基甲基甜菜碱, 月桂基二甲基 α -羧基乙基甜菜碱, 十六烷基二甲基羧基甲基甜菜碱、月桂基二(2-羟乙基)羧基甲基甜菜碱, 硬脂酰基二(2-羟丙基)羧基甲基甜菜碱, 油酰二甲基 γ -羧基丙基甜菜碱、月桂基二(2-羟丙基) α -羧基乙基甜菜碱等。磺基甜菜碱可由下列物质表示: 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、月桂基二(2-羟乙基)磺基丙基甜菜碱, 酰胺甜菜碱。酰胺磺基甜菜碱, 以及类似物质。

许多阳离子表面活性剂是本领域由已知的, 下面以举例的方式提出:

- 硬脂基二甲基苄基氯化铵;
- 十二烷基三甲基氯化铵;
- 壬基苄乙基二甲基硝酸铵;
- 十四烷基溴化吡啶鎓;
- 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)二甲基氯化铵;

二月桂基二甲基氯化铵；及
硬脂基二甲基苄基氯化铵。

在收编于此作为参考的，由Allured出版公司出版的McCUTCHEON'S, 洗涤剂和乳化剂 (1979年年会) 中描述了许多辅助非皂表面活性剂。

上述表面活性剂可用于本发明的清洁洗浴/淋浴组合物中。优选的是阴离子表面活性剂，特别是烷基硫酸盐，乙氧基化的烷基硫酸盐及它们的混合物。更优选的是选自含下列物质的基团的 $C_{12}-C_{14}$ 烷基阴离子表面活性剂：烷基甘油醚磺酸钠，月桂酰基肌氨酸钠，烷基硫酸钠，乙氧基(3)烷基硫酸钠，及其混合物。

非离子表面活性剂可被广义地定义为通过氧化烯基团(亲水性)与一种有机疏水化合物(在属性上可以是脂族的或烷基芳烃的)的缩合作用制成的化合物。优选种类的非离子表面活性剂的实例是：

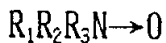
1、烷基酚与环氧乙烷的聚环氧乙烷缩合物，例如，具有一个在直链或支链结构中含约6—12个碳原子的烷基基团的烷基酚的缩合产物，所述环氧乙烷以每摩尔烷基酚等于10—60摩尔环氧乙烷的量存在。在该化合物中的烷基取代基可由，例如，聚合的丙烯，二异丁烯，辛烷或壬烷中获得。

2、由环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺的反应物进行缩合作用的产物获得的那些物质，其中环氧丙烷和乙二胺可按照所希望的疏水如亲水素间的平衡关系而在组成上有所变化。例如，这样的化合物是满足要求的：含有重量约40%—80%的聚氧乙烯，并具有约5,000—11,000分子量的由环氧乙烷基团与由乙二胺和过量环氧丙烷的反应产物组成的疏水基反应得到的产物，所述疏水基具有2,500—3,0

00的分子量。

3、在直链或支链结构中具有8—18个碳原子的脂族醇与环氧乙烷的缩合产物，例如，椰子醇环氧乙烷缩合物，其中每摩尔椰子醇含10—30摩尔的环氧乙烷，椰子醇部分具有10—14个碳原子。其它环氧乙烷缩合产物是乙氧基化的多元醇脂肪酸酯(例如，Tween 20—聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单月桂酸酯)。

4、对应于下列通式的长链氧化叔胺：



其中 R_1 包含具有约8—18个碳原子，0—10个环氧乙烷部分和0—1个甘油基部分的烷基，链烯基或单羟基烷基基团，而 R_2 和 R_3 含1—3个碳原子和0—1个羟基基团，例如，甲基、乙基、丙基、羟乙基，或羟丙基基团。通式中的箭头是传统的半极性链表示方法。适用于本发明的氧化胺的例子包括二甲基十二烷基胺氧化物，油酰基二(2-羟乙基)胺氧化物，二甲基十六烷基胺氧化物，二甲基癸基胺氧化物，二甲基十四烷基胺氧化物，3,6,9-三-噁十七烷胺氧化物，二(2-羟乙基)-十四烷基胺氧化物，2-十二乙氧基二甲基胺氧化物，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、对应于下列通式的长链叔磷氧化物：



其中R包括具有8—18个碳原子链长，0—10个环氧乙烷部分和0—1个甘油基部分的烷基、链烯基或单羟基烷基基团，而 R' 和 R'' 各自含1—3个碳原子的烷基或单羟基烷基基团。式中的箭头是传统的半极性链的表示方法。适宜的氧化磷的实例为：十二烷基二甲基磷氧化

物，十四烷基甲基乙基磷氧化物，3，6，9-三 α -十八烷基二甲氧磷氧化物、十六烷基二甲基磷氧化物，3-十二氧-2-羟丙基二(2-羟乙基)磷氧化物，硬脂基二甲基磷氧化物，十六烷基乙基丙基磷氧化物，油酰基二乙基磷氧化物，十二烷基二乙基磷氧化物，十四烷基二乙基磷氧化物，十二烷基二丙基磷氧化物、十二烷基二(羟甲基)磷氧化物、十二烷基二(2-羟乙基)磷氧化物，四-癸甲基-2-羟丙基磷氧化物，油酰基二甲基磷氧化物，2-羟基十二烷基二甲基磷氧化物。

6、长链二烷基亚砷，其中含一个1-3个碳原子的(通常为甲基)短链烷基或羟基烷基基团，和一个含具有约8-20碳原子，0-10个环氧乙烷部分和0-1个甘油基部分的烷基、链烯基、羟基烷基、或酮烷基基团的长疏水链。实例包括：十六烷基甲基亚砷，2-酮十三烷基甲基亚砷，3，6，9-三 α -十八烷基2-羟乙基亚砷，十二烷基甲基亚砷，油酰基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。

这里的清洁洗浴/淋浴组合物的PH当在25°C的10%水溶液中测量时，一般约在7.5-9.5，优选地约在8-9。

石蜡油颗粒大小的估计

颗粒大小分布是在具有10X相衬物镜的显微镜下在净产品中进行测量的。人工对颗粒大小分布进行计数。石蜡油颗粒大小的频率分布通过假设石蜡油颗粒为均匀球体而被转化为重量分布。“重均颗粒大小”是基于重量分布的数字平均值的平均颗粒大小。在E. M. chamot和C. W. Mason (Willey: New York, 1958)的“化学显微镜手册，

第一卷，第三版”中详细描述了这种计算颗粒大小平均值的标准方法。

石蜡油沉淀的定量

产品中的石蜡油沉淀是采用两种方案中的一种进行测定的，两种方案都是按照消费者通常使用产品的方式制定的。一个方案是在“体外”完成的，而第二种方案则是在“身体上”完成的。

在体外方案中，采用了一种模仿皮肤的基质，这是一个具有类似于人类皮肤的表面外形并已被预先水合的胶原层。将小块基质固定在烧瓶口上以使它们暴露给泡沫。按照受控的步骤在手掌心中产生泡沫（一克产品每10秒钟加3毫升水）。然后通过将烧瓶倒过来，并在手掌上摩擦将固定好的基质暴露给组合的泡沫。该起泡过程持续10秒钟，在允许泡沫在基质上保留5秒钟之后，用温自来水漂洗10秒钟，然后将暴露的皮肤基质从固定物上切下并在分析之前进行干燥。分析步骤是将基质浸入1:1乙醇:庚醇中，然后采用标准气相色谱法对该提取液进行分析。

身体上的方案类似于上述的体外方案，除了在手掌中产生的泡沫施加在对侧前臂以外。泡沫在前臂上的停留时间是30秒（与在胶原基质上的5秒相比较）。然后，通过用带子将一个端部开口的玻璃圆筒捆在前臂上来对沉淀的石蜡油进行提取并将乙醇/庚醇溶剂加入到该圆筒中。如上述，然后将按照标准气相色谱法对提取液进行分析。

一种制备清洁增湿剂的方法

本发明的两种产品的制备方法采用了标准工业设备和步骤。

特别是，下面列出的采用Tokoshu KiKo Aqi Homo Mixer (2M—

2-型)混合器的1800克大小批量。但混合时间将因设备、批量大小等的不同而有所变化。

1、将含脂肪酸、抗菌剂(如果加入的话)等的油相加入一个卫生的、搅拌好的、备有套层的不锈钢容器中,该容器具有一定的横向吹扫混合能力,均化作用和容量;

2、将油相加热至80°C;

3、在一个单独容器中,制备含聚合物,多元醇液体,含成表面活性剂和其它水溶性辅助成分的水相并搅拌加热至80°C。

4、油相达到80°C之后,抽真空(450毫米汞柱)并搅拌(20转/分(RPM),而且开始均化作用(-5,000RPM);

5、通过真空口加入用来就地形成肥皂的合适的碱并混合5分钟;

6、然后,通过真空口加入水相并混合10分钟;

7、关掉均化器并将产品冷却至约48°C,在该温度下可加入其它的辅助成分,如库拉索芦荟;

8、在进一步冷却(至约35°C)的同时,打破真空并加入香料;

9、在加入石蜡油这类物质之前将产品放置一天或者可以立即加入这些物质;

10、在产品放置情况下,将产品重新加热至35°C,施加一个小真空(650毫米汞柱)并且在加入石蜡油之前启动横向吹扫混合器(10转/分)。

11、通过混合时间和施加时的温度来控制石蜡油颗粒大小。混合时间越短,且温度越低,则大颗粒的含量就越高。

实例和配方

下列实例和配方是为了说明本发明并不打算对本发明的范畴进

行限定。上面给出了制备本发明的半固体组合物的优选方法。除非另外规定，在此采用的所有含量、范围、温度、结果等都是近似的。除另外规定，所有的配比都是用重量百分比表示的。

实例1-3

实例1-3是相同的乳状组合物，只是石蜡油颗粒大小不同。石蜡油颗粒大小对于皮肤沉淀的影响表示在表中。如表1可见，在这些实例中的所有产品均包含相同含量的石蜡油(15%)，但是有不同的平均颗粒大小。可观察到含量大不相同的石蜡油沉淀，并且推断这与颗粒大小有直接联系。具有较大的石蜡油颗粒(实例2和3)的组合物所产生的石蜡油沉淀超过了试验实例1中的石蜡沉淀。

表1

混合倍率

	实例1	实例2	实例3
成分(重量百分比)			
水	43.60	43.60	43.60
硬脂酸	2.81	2.81	2.81
棕榈酸	2.33	2.33	2.33
肉豆蔻酸	3.25	3.25	3.25
月桂酸	1.31	1.31	1.31
三氯羟基二苯醚	0.26	0.26	0.26
就地钾皂	14.45	14.45	14.45
甘油	12.75	12.75	12.75
戊酸钠(Na ₅ Pentetate)	0.09	0.09	0.09
羟乙二磷酸钠			

(Na ₄ Etidronate)	0.09	0.09	0.09
月桂酰肌氨酸钠	3.40	3.40	3.40
多季胺盐-10	0.43	0.43	0.43
库拉索芦荟胶	0.01	0.01	0.01
香料	0.26	0.26	0.26
石蜡油	<u>15.00</u>	<u>15.00</u>	<u>15.00</u>
	100.00	100.00	100.00

特性

石蜡油重均颗粒大小(微米)	22.7	69.9	90.5
体外的石蜡油沉淀 (微克/平方厘米)	30	46	73
在10转/分转速下 的混合时间(分)	30	20	5

半固体组合物(实例1、2和3)在10转/分转速下分别混合30分钟, 20分钟和5分钟, 且石蜡油的重均颗粒大小分别约为22.7、69.9和90.5微米。体外的石蜡油沉淀(微克/平方厘米)分别为30、46和73。更大的颗粒沉淀得更充分。

实例4-6

优选的组合物

实例4-6(表2)是乳状组合物, 实验证明在该组合物中可加入不同含量的石蜡油。从沉淀数据中可知, 很明显石蜡油的颗粒大小而不是石蜡油在产品中的含量是石蜡油沉淀量的一个重要决定因素。

表2

	实例4	实例5	实例6
--	-----	-----	-----

成分(重量百分比)

水	50.51	49.75	48.21
硬脂酸	3.25	3.20	3.10
棕榈酸	2.70	2.66	2.58
肉豆蔻酸	3.76	3.71	3.59
月桂酸	1.52	1.49	1.45
三氯羟基二苯醚	0.29	0.29	0.28
就地钾皂	16.74	16.49	15.98
甘油	14.77	14.55	14.10
戊酸钠(N ₅ Pentetate)	0.10	0.10	14.10
羟乙二磷酸钠 (N _{4,4} Etidronate)	0.10	0.10	0.09
月桂酰肌氨酸钠	3.94	3.88	3.76
多季铵盐-10	0.49	0.49	0.47
库拉索芦荟胶	0.01	0.01	0.01
香料	0.29	0.29	0.28
石蜡油	<u>1.50</u>	<u>3.00</u>	<u>6.00</u>
	100.00	100.00	100.00

特性

石蜡油重均颗粒大小(微米) 73.6 76.7 79.3

石蜡油颗粒大小分布(%)

 <20微米 37 51 48

 >20微米 63 49 52

石蜡油在身体上的分布

(微克/平方厘米)	57	62	61
在10转/分转速下的			
混合时间(分)	5	5	5

实例5, 一种特别优选的清洁产品, 被装在一个具有约6毫米开口的200克的塑料挤压瓶中, 通过挤压瓶子即可使用该产品。

在表3中所列出的组合物是采用上述方法一步骤1—8制备的。

表3

稳定的乳剂	7	8	9
成分:			
水	43.79	55.19	51.07
硬脂酸	3.89	2.90	3.53
棕榈酸	3.21	2.39	2.91
肉豆蔻酸	4.49	3.35	4.07
月桂酸	1.81	1.35	1.64
三氯羟基二苯醚	0.30	0.30	0.30
就地钾皂	23.00	15.00	15.00
戊酸钠			
(N ₅ Pentetate)	—	—	0.22
羟乙二磷酸钠			
(N ₄ Etidronate)	—	—	0.22
月桂酰肌氨酸钠	4.00	4.00	4.00
多季铵盐-10	0.50	0.50	0.50
库拉索芦荟胶	0.01	0.01	0.01
香料	—	—	0.28

按照表4所示含量向这些稳定的碱性乳剂中加入石蜡油。

表4

实例:	10	11	12
成分:			
水	43.13	54.36	50.30
硬脂酸	3.83	2.87	3.48
棕榈酸	3.16	2.35	2.87
肉豆蔻酸	4.42	3.30	4.01
月桂酸	1.78	1.33	1.62
三氯羟基二苯醚	0.30	0.30	0.30
就地钾皂	22.66	14.78	14.78
戊酸钠 (N ₅ Pentetate)	—	—	0.22
羟乙二磷酸钠 (N ₄ Etidronate)	—	—	0.22
月桂酰肌氨酸钠	3.94	3.94	3.94
多季铵盐-10	0.49	0.49	0.49
库拉索芦荟胶	0.01	0.01	0.01
香料	—	—	0.28
石蜡油	1.5	1.5	1.5

将石蜡油加入稳定的乳剂7-9(表3)、实例10-12中以产生半固体清洁乳剂。实例10-12表示了用于本发明组合物中的脂肪酸与肥皂的不同比例和含量。

半固体清洁乳剂组合物(实例10、11和12)是通过将石蜡油(步

骤9)加入到每个透明碱性组合物中(7-9)并以10转/分的转速混合约5分钟进行制备的。实例10-12的石蜡油重均颗粒大小大于约50微米。实例10-12比起透明碱性乳剂组合物7-9以及具有更小的石蜡油颗粒大小的可比组合物来说提供了改进的柔和性和增湿性。

实例13

含石蜡油的个人清洁块

肉豆蔻酸钠	20.00
水	28.07
椰子甜菜碱	6.00
月桂酰肌氨酸钠	8.00
硬脂基二甲基苄基氯化铵(SDBAC)	3.00
甘油	15.00
石蜡油	15.00
香料	0.50
其它	1.43
Na Cl(氯化钠)	<u>3.00</u>
	100.00

采用下列步骤制备一批2千克的上述组合物(实例13)

- 1、将肉豆蔻酸在~65°C (150F)下熔化。
- 2、在一个单独的容器中，将氢氧化钠，水和NaCl在77-82°C下混合。在以低速混合7-10分钟的同时，将混合物加入步骤1中的脂肪酸中进行中和并形成就地钾皂。
- 3、加入椰子甜菜碱并低速混合10分钟。
- 4、加入月桂酰肌氨酸钠并低速混合10分钟。

- 5、加入甘油并低速混合3分钟。
- 6、加入SDBAC并低速混合2分钟。
- 7、加入石蜡油并低速混合2分钟。

步骤3—7的温度保持在 $\sim 82^{\circ}\text{C}$ (180°F)。

- 8、将组合物倒入模具中冷却，然后从模具中取出。

这样得到一个硬的块皂。块皂中的石蜡油颗粒大小是通过将块皂弄湿并发泡，然后将一小滴泡沫从湿润的皂块中取出放在切片上来确定的。将一个盖片放在一小滴泡沫上并在光学显微镜下用一个40X物镜对切片进行测定。拍下几张照片(总放大倍数=325X)并人工计算颗粒大小分布。实例13中的泡沫中的石蜡油具有10微米或更大颗粒的约25%的颗粒大小分布。

就象实例2—6和10—12中具有所述大的石蜡油颗粒的半固体乳剂一样，这种块皂比起不含石蜡油的组合物来说，以及比起含更小的石蜡油颗粒的可比组合物来说，为皮肤提供了柔和的清洁作用和改善了增湿作用。

本发明的组合物，尤其是半固体组合物，与不含石蜡油的可比组合物相比较具有改善的柔和性。