

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C11D 17/00
A61K 7/42
A61K 7/50
C11D 10/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01808889.9

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 7 日 [11] 授权公告号 CN 1230516C

[22] 申请日 2001.2.27 [21] 申请号 01808889.9 [30] 优先权 [32] 2000. 3.10 [33] US [31] 09/523,248 [86] 国际申请 PCT/EP2001/002223 2001.2.27 [87] 国际公布 WO2001/068036 英 2001.9.20 [85] 进入国家阶段日期 2002.10.31 [71] 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 H·C·克罗克哈姆 D·J·郎 何孟弢 A·N·坎－罗德希 审查员 陈伊诺	[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 钟守期 王其灏
权利要求书 2 页 说明书 19 页	

[54] 发明名称 沉积并泡沫良好的个人清洗防晒组合物

[57] 摘要

本发明提供个人清洗组合物，其沉积高水平的防晒剂同时保持良好的泡沫。从条块或液体获得的高沉积作用是基于使用的特定防晒剂，特别是其溶解性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种个人清洗条块组合物, 含有:

(1) 2% - 80 重量%的第一阴离子表面活性剂, 为脂肪酸皂或合成阴离子型;

5 (2) 0 - 25 重量%的第二表面活性剂, 选自不同于第一阴离子表面活性剂的第二阴离子表面活性剂、非离子、两性、阳离子表面活性剂及其混合物;

(3) 0 - 15 重量%游离脂肪酸;

10 (4) 0 - 20 重量%水溶性结构剂, 其不是皂或非皂洗涤剂并且具有介于 40 - 100℃内的熔点;

(5) 0 - 40% 链长为 $C_{12} - C_{24}$ 的链烷酸酯; 和

(6) 0.1 - 10 重量%防晒剂、其阴离子盐或二者的混合物, 其中所述的防晒剂、其阴离子盐或二者的混合物具有 2 - 25 的 SPF, 其中所述防晒剂选自苯基苯并咪唑磺酸、苯基苯并咪唑磺酸的阴离子盐、所述磺酸及其阴离子盐的混合物、阿魏酸、阿魏酸的阴离子盐、阿魏酸及其阴离子盐的混合物和所述的酸和/或它们的盐的混合物,

其中防晒剂、其阴离子盐或二者的混合物于中性 pH 下测量在水中具有大于或等于 0.1% 的溶解度; 和

20 其中在振摇 10 秒的 100ml 刻度量筒中测量该组合物在 30 分钟后泡沫降解不超过 50%。

2. 按照权利要求 1 的组合物, 其中第一表面活性剂 (a) 是酰基羧乙基磺酸盐, 第二表面活性剂 (b) 是皂。

3. 按照权利要求 1 的组合物, 其中第一表面活性剂 (a) 是皂。

4. 按照权利要求 1 的组合物, 含有 1 - 20% 第二表面活性剂。

25 5. 按照权利要求 1 的组合物, 含有 1 - 15% 游离脂肪酸。

6. 按照权利要求 1 的组合物, 其中 (4) 是聚亚烷基二醇。

7. 按照权利要求 1 的组合物, 其中 (5) 是甘油一硬脂酸酯。

8. 按照权利要求 1 的组合物, 其中防晒剂选自苯基苯并咪唑磺酸阴离子盐或其混合物; 阿魏酸、其阴离子盐或它们的混合物; 和二苯酮、其阴离子盐或它们的混合物。

9. 按照权利要求 1 的组合物, 其中 SPF 是 3 - 20。

10. 按照权利要求 9 的组合物, 其中 SPF 是 4 - 15。

11. 一种个人清洗液体组合物，含有：

(1) 10-80% 第一阴离子表面活性剂；

(2) 0-15% 第二表面活性剂，选自不同于第一表面活性剂的阴离子表面活性剂、两性/两性离子、阳离子表面活性剂及其混合物；

5 (3) 0.1-10% 阴离子防晒剂；

(4) 余量的水；

其中防晒剂的 SPF 为 2-25；

其中防晒剂和/或盐于中性 pH 下测量在水中具有大于或等于 0.1% 的溶解度；和

10 其中在振摇 10 秒的 100ml 刻度量筒中测量该组合物在 30 分钟后泡沫降解不超过 50%。

沉积并泡沫良好的个人清洗防晒组合物

5 本发明涉及个人清洗组合物,其沉积高水平的防晒剂($\text{SPF}>2$)同时保持良好的泡沫(即与具有更加“油性”防晒剂的组合物相比随时间的泡沫降解作用很小)。提高的沉积作用均见于条块和液体状组合物并且以所用防晒剂的溶解性或不溶性为基础。

使皮肤清洁剂沉积出大量的防晒剂是一项非常困难的任务。而且,大多数防晒剂使清洁剂组合物严重去泡沫。所以,先前的从清洁剂
10 剂输送防晒剂的尝试致使清洁剂具有低水平的防护作用(即 $\text{SPF}<2$);其具有令人无法满意的用户特性(例如低泡沫);并且其制造成本昂贵(因为需要高水平的防晒剂来获得有效的防护作用)。

难以获得沉积作用的一个原因是所用的大多数防晒剂是不溶于水的油或者是不溶性微细固体颗粒(例如 ZnO , TiO_2)。此类防晒剂一般通
15 过清洁剂中存在的表面活性剂分散在稀混悬液中。所以,不囿于任何理论的限制,认为大多数防晒剂将保持悬浮,悬浮的防晒剂在漂洗皮肤时被除去,而只有少量残留沉积在皮肤上。此外,防晒剂在清洗液中的分散易于使液体去泡沫。另外,油性防晒剂在条块中的掺混通常也会提高柔软性、粘性和浓稠度。

20 出乎意料地,本申请人发现一类新的防晒剂,其可以被输送并提供优异的防晒作用。这些防晒剂即使在阴离子表面活性剂存在下也可沉积。与大多数防晒剂不同,这些物质比常规“油性”防晒剂更加溶于水并且即或在低含量水平(例如 0.1-15%,优选 0.5-12%,更优选 1.0-10 重量%)下也提供可检测到的防晒作用。此外,由于它们更加
25 易溶于水,所以它们在洗涤过程中不会使清洁剂去泡沫。

更具体地,本申请人发现了特定的防晒剂,其是吸收 UV 区域内光线的有机分子。这些防晒剂是水溶性 UV 吸收剂(在中性 pH 下基于重量计水溶性大于或等于 0.1%,优选大于 0.5%)。防晒剂包括阴离子的官能团或者至少部分的防晒剂在适当 pH(例如 $\text{pH}\geq 3$,优选大于 4,优
30 选 4-10)变为阴离子性的(例如在足够高 pH 下结合的阴离子官能团),并且该防晒剂是水溶性或在适当 pH(约 3-10)下可溶。此类分子

的实例包括：苯基苯并咪唑磺酸，该酸在等于或大于 pH 7 下形成的阴离子盐及其混合物（在 pH 4-7 内形成）；阿魏酸，其阴离子盐及其混合物；二苯酮-4，其阴离子盐及其混合物；和二苯酮-9，其阴离子盐及其混合物；更加可取地，所述的防晒剂是以一般在等于或大于 pH 7 下其盐的形式使用。

不囿于任何理论的约束，这些阴离子有机防晒剂分子被认为是结合位于皮肤内的蛋白质上的带正电位点，由此提高沉积作用。因为通过结合作用从溶液沉积的分子均匀覆盖在表面，所以也认为 UV 防护作用比由油性或微粒防晒剂获得的防护作用更加有效，油性或微粒防晒剂的沉积作用定位在小范围的皮肤上而留下一些未被保护的区域。此外，由于所述的防晒剂比油性组分更加溶于水，它们引起的去泡沫作用小于油性或微粒防晒剂。如上所述，油性、微粒防晒剂被认为悬浮在混悬液中并在漂洗时更加容易洗掉，所以沉积作用较弱。油性试剂也会产生浓稠条块。本发明的特定防晒剂避免了这些问题。

本发明的一些有机防晒物质不是新物质。例如，Cussons Int. Ltd. 的 WO 14053 中教导含有包括苯基苯并咪唑磺酸（名列可以使用的防晒剂之中（第 7 页））在内的防晒剂的个人清洗组合物。

该参考文献没有认识到所述的磺酸防晒剂或其盐比其它包括该参考文献本身所用物质的防晒剂具有更良好的防护作用（参见该参考文献的实施例 1-3）。较高的水溶性也使防晒剂更不易去泡沫并更易溶于那些认为发泡是所需属性的个人清洗产品。

J. Bernstein 美国专利 4,933,174 和美国专利 4,701,321（转让给 Amethyst Investment Group, Inc.）教导了一种液体 PW 组合物，其含有非离子和两性表面活性剂，并且防晒物质包括氨基苯甲酸、氨基苯甲酸的酯、高水杨酸酯、2-羟基-4-甲氧基二苯酮（羟苯甲酮）或对甲氧基肉桂酸 2-乙氧基乙基酯（西诺沙酯）。使用非离子和两性表面活性剂，而不是阴离子表面活性剂以提高防晒剂的沉积作用。用该组合物反复清洗和洗浴可以在皮肤的角质层保留下长效防晒剂层。上述参考文献没有认识到本发明的特定阴离子防晒剂（例如阴离子盐），特别是在用于含阴离子表面活性剂的体系中时，比其它防晒剂更好地沉积。

所述的美国专利也没有具体包括苯基苯并咪唑磺酸、二苯酮-4 或

适合本发明的任何其它物质可以作为所述防晒剂的候选物质。这些专利进一步要求制剂含有仅非离子或两性表面活性剂并且还要求反复使用该组合物多个星期来获得上述效果。

意料之外地，本申请人发现当在个人清洗组合物中使用特定防晒剂5 剂和/或其盐时，它们比许多常用油性微粒防晒剂（例如与本发明的更易溶“盐”相比“常规”油具有小于 0.1 重量%的溶解度）更加溶于水；它们提供增高的防晒因子或 SPF（例如 SPF 大于 2，至约 25，优选大于 3-20，更优选约 4-15）；且所述防晒剂不抑制发泡（例如与快速抑制泡沫的更油性组分相比不会随时间抑制起泡沫）。

10 通常，利用实施例定义的试验，使用本发明的防晒剂，在 30 分钟内发泡抑制不超过约 50%，优选不超过 30%，优选不超过约 25%。

更加具体地，本发明提供一种个人清洗组合物，特别是可以是条块或液体形式的个人清洗组合物。在一个实施方式中，该组合物是条块，含有：

15 (1) 20% - 85 重量%的第一阴离子表面活性剂，其可以是脂肪酸皂或合成阴离子表面活性剂；

(2) 0 - 25 重量%，优选 1 - 20 重量%第二表面活性剂，选自第二阴离子表面活性剂（不同于第一表面活性剂）、非离子、两性、阳离子表面活性剂及其混合物；

20 (3) 0 - 15% 游离脂肪酸；

(4) 0 - 20% 水溶性结构剂（例如聚亚烷基二醇、EO - PO 共聚物）；

(5) 0 - 40%，优选 0 - 35% 链长 $C_{12} - C_{24}$ 的链烷酸酯（例如甘油一硬脂酸酯）；

25 (6) 0.1 - 10% 防晒剂、阴离子盐（例如与防晒剂相连的官能团，其在溶液中产生负电荷，例如硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐、磷酸盐、膦酸盐等），或其混合物（防晒剂的至少某些部分必须是其盐形式；然而，这通过规定最小 pH 值来自然完成）；

其中防晒剂（意指防晒剂的酸形式、其盐及其混合物的总平衡）以重量计在 pH 7 下测量具有大于或等于 0.1 重量%，优选 0.5 重量%的水溶解度；

其中该防晒剂具有大于 2 - 25 的 SPF；和

其中组合物经 30 分钟，降解泡沫不超过 50%，优选不超过 35%，

更优选不超过 25%，如实施例定义。

条块一般具有 1-15%，优选 2-12% 水。

在第二实施方式中，组合物可以是液体组合物，含有：

(1) 10-80% 阴离子表面活性剂；

5 (2) 0-25% 第二表面活性剂，选自不同于第一表面活性剂的阴离子表面活性剂、非离子、两性/两性离子、阳离子表面活性剂及其混合物；和

(3) 0.1-10% 定义如上的防晒剂、其盐或混合物；

其中防晒剂以重量计在 pH 7 下测量具有大于或等于 0.1 重量%，
10 优选大于 0.5 重量% 的水溶解度；

其中该防晒剂具有大于 2-25 的 SPF；和

其中组合物经 30 分钟，降解泡沫不超过 50%，优选不超过 35%，
更优选不超过 25%，如实施例定义。

本发明基于本申请人意外发现：某些防晒剂和/或其盐是阴离子
15 型、水溶性化合物，其与更加油性、更不易溶于水的防晒化合物(例如那些一般更不易溶解且在水中溶解度小于 0.5 重量%)相比提供增高的 SPF 同时不抑制泡沫。不论是在条块或者清洁剂组合物中使用，这些“更加”水溶性防晒剂和/或其阴离子盐(阴离子的抗衡离子也可以存在)均提供意外增高的效果。

20 在一个实施方式中，本发明包括条块组合物，含有：

(1) 20% - 85 重量% 的第一阴离子表面活性剂，其可以是脂肪酸皂或合成阴离子表面活性剂；

(2) 0-25 重量% 第二表面活性剂，选自第二阴离子表面活性剂(不同于第一表面活性剂)、非离子表面活性剂、两性/两性离子表面活性
25 剂、阳离子表面活性剂及其混合物；

(3) 0-15% 游离脂肪酸(特别当其中条块主要是脂肪酸皂块时)；

(4) 0-20% 水溶性结构剂，其不是皂或非皂洗涤剂并且具有介于
40-100℃ 内的 MW(例如聚亚烷基二醇、EO-PO 共聚物)；

(5) 0-40% 链长 C₁₂-C₂₄ 的甘油单链烷酸酯；

30 (6) 0.1-10% 防晒剂和/或其盐(产生阴离子电荷)，其中防晒剂和/或其盐的 SPF 大于 2-25，优选大于 3-20，更优选大于约 4-15；

其中防晒剂和/或盐以重量计在中性 pH 下测量具有大于或等于

0.1 重量%，优选大于 0.5 重量%的溶解度；和

其中防晒剂和/或盐具有与较油性组分相比基本上不会随时间降解的泡沫。

在本发明的第二实施方式中，组合物可以是液体清洁剂，含有：

5 (1) 10-80% 第一阴离子表面活性剂；和

(2) 0-25% 第二表面活性剂，选自不同于第一表面活性剂的阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性/两性离子、阳离子表面活性剂及其混合物；

(3) 0.1-10% 的防晒剂和/或其盐，如条块组合物中定义；和

10 (4) 余量水，

其中组合物具有上述条块组合物中所定义的 SPF 值、溶解度和泡沫参数。

这些实施方式分别详细描述如下。

条块组合物

15 第一阴离子表面活性剂

第一阴离子表面活性剂可以是一种合成表面活性剂或脂肪酸皂。虽然不是优选，但条块组合物可以含有“纯”皂组合物。所述的条块一般不柔和(虽然它们发泡良好且具有一些用户所喜欢的感觉特性)，因此一般优选使用条块，其主要是合成的或是合成和皂的组合形式。

20 术语“皂”在此是指其普遍意义，即脂族链烷-和烯单羧酸的碱金属或烷醇铵盐。钠、钾、一-、二和三-乙醇铵阳离子，或其联合形式，均适合本发明的目的。通常，本发明的组合物中使用钠皂，而皂的约 1%-约 25% 可以是钾皂。可在此使用的皂是熟知的具有约 12-22 个碳原子，优选约 12-约 18 个碳原子的天然或合成脂族(烷酸或烷酸)酸的碱金属盐。它们可以称作具有约 12-约 22 个碳原子的丙烯酸酯的碱金属羧酸盐。

具有椰油的脂肪酸分布的皂类可以提供宽分子量范围的下限。那些具有花生油或菜籽油的脂肪酸分布的皂类，或其氢化衍生物可以提供宽分子量范围的上限。

30 优选使用具有椰油或牛油或其混合物的脂肪酸分布的皂类，因为这些属于更容易被利用的脂肪。具有至少 12 个碳原子的脂肪酸在椰油皂中比例是约 85%。当使用椰油和脂肪如牛油、棕榈油或非热带胡桃

油或脂肪的混合物时该比例较高，其中主链长等于和大于 C_{16} 。本发明组合物优选使用的皂具有至少约 85 % 含约 12 - 18 个碳原子的脂肪酸。

所述皂使用的椰油可以全部或者部分被其他“高月桂酸” (high-lauric) 油取代，也就是，其中油和脂肪中至少 50 % 的总脂肪酸是由月桂酸或肉豆蔻酸及其混合物组成。这些油一般例如椰油类的热带胡桃油。譬如，它们包括：棕榈仁油、巴巴苏仁油、小冠椰子油、星实桐 (tucum) 油、羽叶棕榈果油、星实桐 (muru - muru) 油、价波特仁油、Khakan Kernel 油、野芒果 (dika nut) 油和肉豆蔻脂。

10 优选的皂是约 15 % - 约 20 % 椰油和约 80 - 约 85 % 牛油的混合物。这些混合物含有约 95 % 具有 12 - 约 18 个碳原子的脂肪酸。所述的皂可以由椰油制备，其中脂肪酸含量是 85 % 的 $C_{12} - C_{18}$ 链长。

所述皂按照市售可接受标准可以具有不饱和现象。一般应避免过度不饱和现象。

15 皂类可以通过经典的锅煮法或现代连续制皂法来制备，其中天然脂肪和油如牛油或椰油或其等效物被碱金属氢氧化物利用该领域技术人员熟知的方法皂化。或者，皂类也可以通过用碱金属氢氧化物或碳酸盐中和脂肪酸，如月桂酸 (C_{12})、肉豆蔻酸 (C_{14})、棕榈酸 (C_{16}) 或硬脂酸 (C_{18}) 来制备。

20 可以使用的第一阴离子洗涤剂可以是脂族磺酸盐，例如伯烷 (例如 $C_8 - C_{22}$) 磺酸盐、伯烷 (例如 $C_8 - C_{22}$) 二磺酸盐、 $C_8 - C_{22}$ 烯磺酸盐、 $C_8 - C_{22}$ 羟基烷磺酸盐或烷基甘油醚磺酸盐 (AGS)；或芳族磺酸盐，例如烷基本磺酸盐。

25 第一阴离子表面活性剂还可以是烷基硫酸盐 (例如 $C_{12} - C_{18}$ 烷基硫酸盐) 或烷基醚硫酸盐 (包括烷基甘油醚硫酸盐)。在烷基醚硫酸盐中具有下式的那些化合物：



其中 R 是具有 8 - 18 个碳，优选 12 - 18 个碳的烷基或烯基；n 具有大于 1.0，优选大于 3 的平均值；和 M 是加溶性 (solubilizing) 阳离子如钠、钾、铵和被取代铵。优选月桂基醚硫酸铵盐和钠盐。

所述的阴离子表面活性剂还可以是烷基磺基琥珀酸盐 (包括一和二烷基，如 $C_6 - C_{22}$ 磺基琥珀酸盐)；烷基和酰基牛磺酸盐，烷基和酰

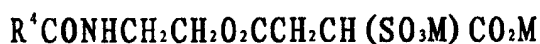
基肌氨酸盐, 磺基乙酸盐, $C_8 - C_{22}$ 烷基磷酸盐和磷酸盐, 烷基磷酸酯和烷氧基烷基磷酸酯, 酰基乳酸盐, $C_8 - C_{22}$ 一烷基琥珀酸盐和马来酸盐, 硫代乙酸盐, 烷基糖苷和酰基羟乙基磺酸盐。

磺基琥珀酸盐可以是具有下式的一烷基磺基琥珀酸盐:



和

下式的酰胺 - MEA 磺基琥珀酸盐:



其中 R^4 是 $C_8 - C_{22}$ 烷基和 M 是加溶性阳离子。

- 10 肌氨酸盐一般由式 $R C O N (C H_3) C H_2 C O_2 M$ 表示, 其中 R 是 $C_8 - C_{22}$ 烷基和 M 是加溶性阳离子。

牛磺酸盐一般由下式表示:

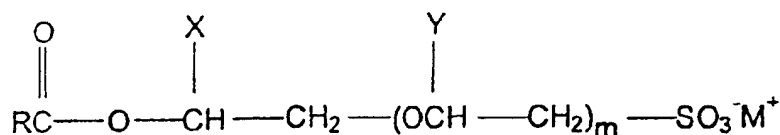


其中 R^2 是 $C_8 - C_{20}$ 烷基, R^3 是 $C_1 - C_4$ 烷基和 M 是加溶性阳离子。

- 15 特别优选 $C_8 - C_{18}$ 酰基羟乙基磺酸盐。这些酯是通过碱金属羟乙基磺酸盐与具有 6 - 18 个碳原子且碘值小于 20 的混和脂族脂肪酸之间的反应来制备。至少 75% 的混和脂肪酸具有 12 - 18 个碳原子且至多达 25% 具有 6 - 10 个碳原子。

- 20 当存在时, 酰基羟乙基磺酸盐一般是总组合物重量的约 10% - 约 70 重量%。更加可取地, 该组分存在量约 30% - 约 60%。

酰基羟乙基磺酸盐可以是烷氧基化羟乙基磺酸盐如 Ilardi 等在美国系列号 796,748 中所述的, 该申请在此引入作为参考。该化合物具有通式:



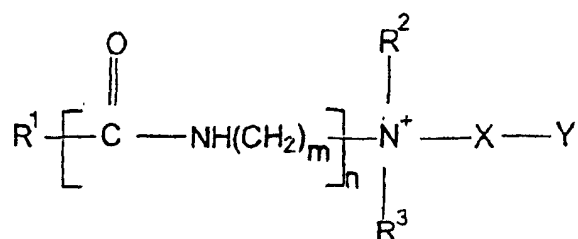
- 25 其中 R 是具有 8 - 18 个碳的烷基, m 是 1 - 4 的整数, X 和 Y 是氢或具有 1 - 4 的烷基和 M^+ 是一价阳离子, 如钠、钾和铵。

通常所述的阴离子组分应占该组合物的约 10 - 70 重量%, 优选 20 - 50 重量%。

第二表面活性剂

所述的第二表面活性剂可以是任何上文定义的不同于第一阴离子表面活性剂的任何表面活性剂。第二组分还可以是下面讨论的两性或非离子表面活性剂以及阴离子、两性和/或非离子表面活性剂的混合物。

- 5 本发明可以使用的两性洗涤剂包括至少一种酸基。这可以是羧酸或磺酸基。它们包括季氮并且因此是季酰胺基酸类化合物。它们一般应该包括 7-18 个碳原子的烷基或烯基。它们通常用通用结构式表示：



- 10 其中 R^1 是 7-18 个碳原子的烷基或烯基； R^2 和 R^3 各自独立地是 1-3 个碳原子的烷基、羟烷基或羧烷基，和

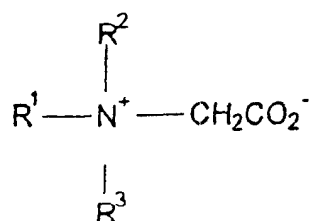
m 是 2-4；

n 是 0-1；

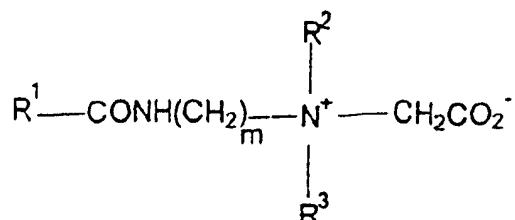
X 是任选被羟基取代的至 3 个碳原子的亚烷基，和

Y 是 $-\text{CO}_2-$ 和 $-\text{SO}_3-$ 。

- 15 属于上面通式的适当两性洗涤剂包括下式的简单甜菜碱：



和下式的酰胺基甜菜碱：

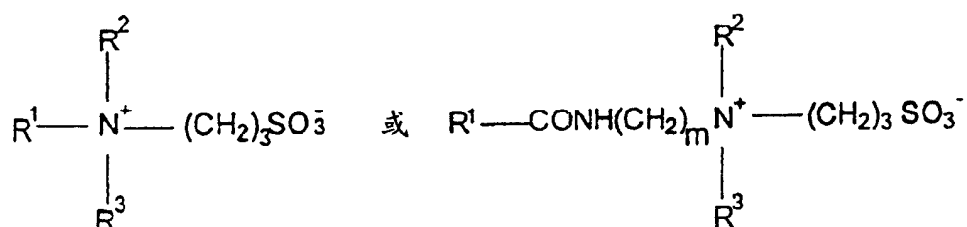


其中 m 是 2 或 3；

- 20 在两式中， R^1 、 R^2 和 R^3 如上定义。 R^1 特别可以由椰子衍生的 C_{12}

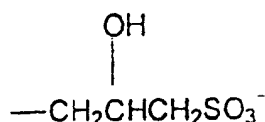
和 C₁₄ 烷基的混合物, 其中半数, 优选至少四分之三的基团 R¹ 具有 10 - 14 个碳原子。R² 和 R³ 优选甲基。

另一种可能性是两性洗涤剂可以是下式的磺基甜菜碱:



5

其中 m 是 2 和 3, 和这些的变化形式, 其中 - (CH₂)₃SO₃⁻ 被下列代替:



在这些式中 R¹、R² 和 R³ 如上所述。

10 可以用作本发明的第二组分非离子表面活性剂特别包括具有疏水基团和反应性氢原子的化合物如脂族醇、酸、酰胺和烷基酚与氧化烯, 尤其是环氧乙烷单用或与环氧丙烷合用的反应产物。具体非离子洗涤剂化合物是烷基 (C₆ - C₁₂) 酚-环氧乙烷缩合物, 脂族 (C₈ - C₁₈) 伯或仲直链或支链醇与环氧乙烷的缩合产物, 和环氧乙烷与环氧丙烷和乙二
15 胺的反应产物的缩合得到的产物。其他所谓的非离子洗涤剂化合物包括长链叔胺氧化物、长链叔膦氧化物和二烷基亚砷类化合物。

非离子表面活性剂还可以是糖酰胺, 例如多糖酰胺。具体地说, 表面活性剂可以是 Au 等在美国系列号 816, 419 中描述的乳糖酰胺之一, 该申请在此引入作为参考, 或是 Kelkenberg 的美国专利号
20 5, 009, 814 中所述的糖酰胺类化合物, 该专利在此引入作为参考。

其他可以使用的表面活性剂描述在 Parran Jr. 的美国专利号 3, 723, 325 中, 其在此引入作为参考。

通常所述的第二组分 (即第二阴离子、非离子和/或两性化合物或混合物) 在该组合物少于组合物重量的 20 重量%, 优选 1 - 15 重量%。

25

结构剂

通常, 本发明的条块可以含有 0 - 75 % 结构剂(structurant) (例如下列游离脂肪酸、水溶性结构剂、甘油单链烷酸酯)。更加可取地, 所述的条块含有 5 % - 65 % 结构剂, 虽然这不是必须的。

5 游离脂肪酸

也可以根据需要将 8 - 22 的个碳原子的游离脂肪酸掺混在本发明的组合物中。一些此类脂肪酸存在用作富脂剂和其他肤感和乳脂增强剂。富脂剂提高发泡特性, 并可以选自 8 - 18, 优选 10 - 16 个碳原子的脂肪酸, 一般是该组合物重量的至多达 15 重量 % (虽然可以使用更
10 高的量)。肤感和乳脂增强剂, 其中最重要的是硬脂酸, 也希望存在于这些组合物中。

水溶性结构剂

另一类可以在条块中使用的化合物是水溶性结构剂(例如聚亚烷基二醇)。

15 这种组分应该占该条块组合物重量的 0 % - 60 重量 %, 优选大于 5 % - 40 重量 %。

结构剂(例如聚亚烷基二醇)具有 40℃ - 100℃ 的熔点, 优选 45℃ - 100℃, 更优选 50℃ - 90℃。

20 被考虑作为水溶性结构剂(b)的物质是具有适当熔点的中等高的分子量的聚亚烷基氧化物, 特别是聚乙二醇或其混合物。

可以使用的聚乙二醇(PEG 类)可以具有 1,500-20,000 的分子量。

应该理解, 每种产品(例如 Union Carbide 的 Carbowax[®] PEG 8,000)均代表一种的分子量分布。所以 PEG 8,000, 例如, 具有 7,000 - 9,000 的平均 MW 范围, 而 PEG 300 具有 285 - 315 的平均 MW 范围。产物的平均 MW 可以介于该下限和上限值之间的任意之处, 并且还可以有部分物
25 质的 MW 小于下限值和大于上限值。

在本发明的一些实施方式中优选包括相当少量的聚亚烷基二醇(例如聚乙二醇), 分子量在 50,000 - 50,000 内, 尤其是 100,000 左右的分子量。发现此类聚乙二醇可以提高所述条块的耐磨度。可以相信这是因为其长聚合物链即或在条块组合物使用时被湿润时也保持
30 缠结。

如果使用此类高分子量聚乙二醇(或任何其他水溶性高分子量聚

氧化烯), 其含量优选是该组合物重量的 1% - 5 重量%, 更优选 1% 或 1.5% - 4% 或 4.5 重量%。这些物质一般与更大量的其他水溶性结构剂 (b) 如上述分子量 1,500 - 10,000 的聚乙二醇联合使用。

- 5 一些聚氧化乙烯聚氧化丙烯嵌段共聚物在 40°C - 100°C 的预定温度范围内熔融, 并且可以用作部分或全部的水溶性结构剂 (b)。优选其中聚氧化乙烯占该嵌段组合物重量的至少 40 重量%的嵌段共聚物。这样的嵌段共聚物可以与聚乙二醇或其他聚乙二醇水溶性结构剂混合使用。

甘油一链烷酸酯

- 10 另一种可以使用的任选结构剂是甘油一链烷酸酯, 其中烷酸酯基可以是 $C_{12} - C_{24}$ 烷基 (例如甘油一硬脂酸酯)。其可以占条块的 0 - 60 重量%, 优选 5% - 50 重量%。

防晒剂

- 15 本发明的防晒剂由下列事实确定: 它们是在 (在足够的 pH 下) 形成盐的防晒剂, 使该盐或防晒剂的盐和酸形式的平衡具有在中性 pH 下测量的大于 0.1% wt./wt., 优选大于 0.5% 的溶解度。如上所述, 通常组合物的 pH 必须高到足以具有至少一部分的阴离子盐。

- 20 阴离子盐是由所属领域技术人员熟知的官能阴离子基团形成的, 例如硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐、磷酸盐、膦酸盐和其他熟知的在溶液中产生阴离子电荷的基团。

意外地, 本申请人发现使用这些具有规定溶解度的防晒剂和/或盐将比其他防晒剂具有提高了的 SPF (例如 2 - 25), 而且同时不会抑制最终组合物的发泡功能。

- 25 此类防晒剂化合物的实例包括苯基苯并咪唑磺酸及其盐; 阿魏酸及其盐; 二苯酮及其盐。其他实例包括二苯酮及其盐的不同形式。

其他化合物

- 30 也适用在本发明的组合物中的皮肤柔和改进剂 (skin mildness improver) 是羟乙基磺酸盐。有效的盐阳离子可以选自碱金属、碱土金属、铵、烷基铵和一 -、二和三 - 烷醇铵离子。特别优选的阳离子包括钠钾、锂、钙、镁、铵、三乙基铵、一乙醇铵、二乙醇铵和三乙醇铵离子。

特别优选作为柔和改进剂的是简单未取代的羟乙基磺酸钠。

皮肤柔和改进剂以约 0.5% - 约 50% 存在。更加可取地，柔和改进剂是总组合物重量的约 1% - 约 25 重量%，更优选约 2% - 约 15%，最佳是 3% - 10 重量%。

5 这些组合物可以需要其他性能化学品和辅剂剂。这些化学品和辅剂的含量可以是总组合物重量的约 1% - 约 40 重量%。例如，可以掺混 2 - 10% 的增泡 (suds-busing) 洗涤剂盐。此类添加剂的实例是盐，选自碱金属和有机胺高级脂族脂肪醇硫酸盐、烷基芳基磺酸盐和高级脂族脂肪酸牛磺酸盐。

10 辅剂包括杀菌剂、香料、着色剂、颜料如二氧化钛，并且水也可以存在。

本发明的条块组合物具有大于 2 - 25 的 SPF，优选大于约 3 - 20 和更优选大于约 4 - 15。

SPF 按照实施例部分中的方案定义。

15 此外组合物具有的泡沫经 30 分钟不会降解超过 50%，优选不超过 35%，更优选不超过 25%。

在第二实施方式中，本发明的组合物还可以是上述液体组合物。

液体

第一阴离子表面活性剂

20 在所述的液体组合物中，第一阴离子表面活性剂可以是上述条块中的表面活性剂，但不能是在其中定义的“皂”类。

第二表面活性剂

第二表面活性剂也可以是在上面条块说明中定义的一种表面活性剂。

任选物质

25 本发明的液体可以是各向同性单相液体或它们如 Puvvada 等在美国专利号 5,952,286 中规定和使用的结构剂来构成，在此引入该专利作为参考。

所述的组合物可以含有下面的油和润肤剂。

30 植物油：花生油、蓖麻油、可可脂、椰子油、玉米油、棉籽油、橄榄油、棕榈仁油、菜籽油、红花油、芝麻油和大豆油。

酯类：肉豆蔻酸丁酯、棕榈酸鲸蜡酯、油酸癸酯、月桂酸甘油基酯、蓖麻油酸甘油基酯、硬脂酸甘油基酯、异硬脂酸甘油基酯、月桂

酸己酯、棕榈酸异丁酯、硬脂酸异鲸蜡酯、异硬脂酸异丙酯、月桂酸异丙酯、亚油酸异丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸异丙酯、丙二醇一月桂酸酯、丙二醇蓖麻油酸酯、丙二醇硬脂酸酯，和丙二醇异硬脂酸酯。

5 动物脂肪：Acytylateite 羊毛脂醇、羊毛脂、猪脂、貂油和牛油。

脂肪酸和醇类：山萘酸、棕榈酸、硬脂酸、山萘醇、十六烷醇、二十烷醇和异鲸蜡醇。

油/润肤剂的其他实例包括矿物油、矿脂、硅油如二甲基聚硅氧烷、乳酸月桂基酯和肉豆蔻基酯。

10 应该理解，当润肤剂也可以作为结构剂起作用时，不应该加倍包含，也就是，例如，如果结构剂是 15% 油醇，应该加入不超过 5% 的油醇作为“润肤剂”，因为润肤剂(无论是作为润肤剂或者结构剂起作用)含量绝不超过该组合物的 20%，优选不超过 15%。

15 润肤剂/油的用量一般是该组合物重量的约 1-20 重量%，优选 1-15 重量%。通常，应该含有不超过该组合物的 20 重量%。

此外，本发明的组合物可以含有下列任选组分：

20 有机溶剂，例如乙醇；辅助增稠剂，例如羧甲基纤维素、硅酸镁铝、羟乙基纤维素、甲基纤维素、丙烯酸聚合物(carbopol)类、葡糖酰胺类或 Rhone Poulenc 的 Antil[®]；香料；含量为 0.01-1%，优选 0.01-0.05% 的多价螯合剂，例如乙二胺四乙酸四钠(EDTA)、EHDP 或混合物；和着色剂、遮光剂和珠光剂，例如硬脂酸锌、硬脂酸镁、TiO₂、EGMS(乙二醇一硬脂酸酯)或 Lytron 621(苯乙烯/丙烯酸酯共聚物)；所有这些可用于改进产品的外观或美容特性。

25 所述的组合物可以进一步含有抗微生物剂如 2-羟基-4,2',4'-三氯二苯基醚(DP300)；防腐剂例如二羟甲基二甲基乙内酰脲(Glydant XL1000)、对羟基苯甲酸酯类、山梨酸等。

所述的组合物还可以含有椰油酰一或二乙醇酰胺作为增泡剂，并且强电离盐如氯化钠和硫酸钠也可以使用。

30 抗氧剂如丁基化羟基甲苯(BHT)可以约 0.01% 或更高的量有利地使用，如果适当的话。

可以使用的阳离子调理剂包括 Quatrisoft LM-200 Polyquaternium-24、Merquat Plus 3330-Polyquaternium 39；和

Jaguar[®]类调理剂。

可以使用的聚乙二醇包括:

- Polyox WSR-205 PEG 14M,
Polyox WSR-N-60K PEG 45M, 或
5 Polyox WSR-N-750 PEG 7M.

可以使用的增稠剂包括 Amerchol Polymer HM 1500(壬氧炔基(nonoxynyl)羟乙基纤维素); Glucam DOE 120(PEG 120 甲基葡萄糖二油酸酯); Rewo Chemicals 的 Rewoderm[®] (PEG 改性的甘油基椰油酯、棕榈酯或牛油酯); Antil[®] 141(得自 Goldschmidt)。

- 10 可以加入的另一任选组分是抗絮凝聚合物, 例如 Montague 在美国专利号 5,147,576 中所教导的, 其在此引入作为参考。

另一种可以含有的组分是剥离剂例如聚氧化乙烯珠、胡桃木片和杏籽。

- 15 液体组合物, 如同条块组合物一样, 具有对条块所定义的 SPF 值和泡沫体积。

除了操作和对比实施例以外, 或者另外特别指出, 本说明书中的所有表示物质的量或比例或条件或反应、物质的物理性质和/或功用理解为通过词“约”修饰。

- 20 在说明书中, 术语“含有”是指包括所述的特征、整体、步骤、组分的存在, 但不排除一种或多种特征、整体、步骤、组分或其团组的存在或加入。

下列实施例进一步举例说明本发明但不以任何方式限定本发明。

除非另外指出, 所有百分比表示为重量百分比。

实施例

- 25 方案

评估含防晒剂皮肤清洁组合物的体外 SPF 测量

这种方法涉及对 UV 光谱内光线透过被处理底物的透射的测定。从透射比数据可以得到 SPF 的评估。

- 30 在 Optometrics SPF 290 仪(Optometrics Corp., Ayre MA, USA)上进行体外 SPF 测定。该仪器可以测量覆盖波长 290-400nm 的光线以 5nm 增量透过被处理底物的扩散透射比并得出 SPF 计算值。测量是在 6.5cm X 6.5cm 的各种被处理底物片上的 6 个位置进行。所用的底物

是 Vitro-Skin™ (IMS Testing Group, Milford, CT, USA)。体外皮肤底物在 80% 相对湿度的干燥器中按照供应商的介绍进行预水合。用湿条块摩擦 10 次随后摩擦该体外皮肤底物 15 秒来处理该体外皮肤底物。此后底物在自来水下冲洗 15 秒并用纸巾吸干。

5 泡沫的测量

利用有塞盖、有刻度的 100ml 量筒测量泡沫。振摇该量筒 10 秒且观察泡沫高度。

实施例 1-4 和对比例 1-3

10 制备下列制剂，其中表 1 表示含有阴离子(水溶性)UV 防晒剂的制剂而表 2 表示含有疏水性 UV 吸收剂的制剂。

表 1

含有阴离子(水溶性)UV 吸收剂的制剂

组分	功能	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
聚乙二醇-8000	结构剂	10	10	10	10
甘油一硬脂酸酯	结构剂	27.6	27.6	27.6	27.6
棕榈-硬脂酸	结构剂	8.4	8.4	8.4	8.4
椰油羟基乙磺酸钠	表面活性剂	27	27	27	27
椰油酰胺基丙基甜菜碱	表面活性剂	5	5	5	5
向日葵籽油	润肤剂	-	-	-	7.5
矿脂	润肤剂	16	11	9	-
Polyqualternium-6	肤感	-	5	-	2.5
阿魏酸钠	防晒剂	-	-	-	10
2-苯基苯并咪唑-5-磺酸	防晒剂	4	4	4	-
Octocrylene	防晒剂	-	-	7	-
水		2	2	2	2

表 2

只含有疏水性 UV 吸收剂的制剂

组分	功能	对比例 1	对比例 2	对比例 3
聚乙二醇-8000	结构剂	10	10	10
丙二醇	结构剂/肤感	-	-	13
石蜡	结构剂	-	-	3
甘油一硬脂酸酯	结构剂	27.6	27.6	-
棕榈-硬脂酸	结构剂	8.4	8.4	14
椰油基羟乙基磺酸钠	表面活性剂	27	27	30
硬脂酸钠	结构剂	-	-	5
椰油酰胺基丙基甜菜碱	表面活性剂	5	5	5
矿脂	润肤剂	-	13	-
向日葵籽油	润肤剂	7.5	-	-
Polyqualternium-6	肤感	2.5	-	2.5
阿魏酸异壬酯	防晒剂	10	-	-
甲氧基肉桂酸辛酯	防晒剂	-	-	10
Octocrylene	防晒剂	-	7	-
二氧化钛		-	-	0.5
混合盐		-	-	2
香料				1
水		2	2	4

利用上述制剂，得到下列结果：

水溶性阴离子 防晒剂	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
(1) 苯基苯并 咪唑磺酸	4.7SPF	4.9SPF					
(2) 磺酸和 octyrylene 混合物			5.5SPF				
(3) 阿魏酸钠				5.2SPF			
非水溶性防晒 剂：							
(1) 阿魏酸异 壬酯					1.1SPF		
(2) 甲氧基肉 桂酸辛酯						1SPF	
(3) Octyryl ene							1SPF

从上表可以清楚地看出，当使用水溶性或至少一种水溶性阴离子防晒剂与非水溶性防晒剂的混合物时，SPF 比使用非水溶性防晒剂时（例如 1.1SPF、1SPF、1SPF）明显增高（例如 4.7SPF、4.9SPF、5.5SPF、5.2SPF）。

显然，这是一个基于使用特定类型防晒剂的意外选择。

实施例 5

下列液体制剂利用下列不同的阴离子表面活性剂体系和 2-苯基苯并咪唑磺酸制备。

表 3

含有水溶性 UV 吸收剂的液体组合物

组分	功能	20 % SDS	20 % APG	20 % SLES
十二烷基硫酸钠	表面活性剂	20	—	—
烷基多聚葡萄糖苷 (glucopon 600UP)	表面活性剂	—	20	—
月桂基醚硫酸钠 (Steol CA 230)	表面活性剂	—	—	20
2-苯基苯并咪唑磺酸钠 盐	防晒剂	4	4	4
水		至 100 %	至 100 %	至 100 %

得到下列结果：

表面活性剂	SPF
20 % SDS	8.9
20 % APG	7.7
20 % SLES	3.4

5 同样，显然可以看出在液体体系中也发现 SPF 增高。

相比较，申请人还测试了 SKINTEK[®]，Performance Brands Inc. (Sunrise, Florida) 制造的液体产品中的体外 SPF。该产品称作“Soap Screen[®]”。

10 该 Soap Screen[®] 产品含有已知的“油性”防晒剂，例如甲氧基肉桂酸辛酯、水杨酸辛酯和羟苯甲酮。

当测量体外 SPF 时，发现它是 1.1，也就是，非常低于本发明液体中所用的防晒剂的 SPF。

实施例 6 - 泡沫

15 为了本发明的防晒剂与更加“油性”的防晒剂相比对泡沫的降解作用较小，申请人进行了下列试验：

准备加塞的 100ml 有刻度量筒。一个量筒(量筒 A)含有 10ml 的 1 % 月桂基醚硫酸钠和用化学计量量的氢氧化钠中和的 1 % 2-苯基苯并

咪唑-5-磺酸, 而另一(量筒 B)含有 10ml 的 1% 月桂基醚硫酸钠和 1% 对甲氧基肉桂酸乙基己基酯。振摇量筒 10 秒, 随后观察泡沫高度。振摇后即时观察到两个量筒含有相同体积的泡沫(约 70ml), 但量筒 B 中的泡沫比量筒 A 中的泡沫降解得更加迅速。

5

时间(分钟)	量筒 A	量筒 B
0	70	70
1	70	55
5	70	50
10	65	45
15	65	35
20	65	30
25	65	26
30	65	20

显然看出, 经 30 分钟量筒 B 的泡沫降解, 但量筒 A 中的降解(含有本发明的更加“可溶性”防晒剂)几乎可以忽略。