

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480005130.9

[51] Int. Cl.

*A61K 8/55 (2006.01)*

*A61Q 17/04 (2006.01)*

*A61Q 19/00 (2006.01)*

*A61Q 5/00 (2006.01)*

*B01F 17/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年3月29日

[11] 公开号 CN 1753655A

[22] 申请日 2004.2.25

[21] 申请号 200480005130.9

[30] 优先权

[32] 2003.2.25 [33] DE [31] 10308565.3

[86] 国际申请 PCT/EP2004/001865 2004.2.25

[87] 国际公布 WO2004/075868 德 2004.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.25

[71] 申请人 西姆莱斯有限责任两合公司

地址 德国霍尔茨明登

[72] 发明人 贝恩德·施罗德

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 顾晋伟 刘继富

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

O/W 乳化剂和包含十六烷基磷酸钾的 O/W 乳液及其生产方法

[57] 摘要

本发明涉及 O/W 乳化剂, 包括: (a) 硬化棕榈油甘油酯, (b) 十六烷基磷酸钾, 其中十六烷基磷酸钾的比例为占乳化剂总质量的 40 - 80 重量%。本发明还涉及相应的包含水相、分散在水相中的油相和 0.25 - 15 重量% 上述 O/W 乳化剂的 O/W 乳液。最后, 本发明涉及这种 O/W 乳液的生产方法。

1. 一种 O/W 乳化剂，包含
  - (a)硬化棕榈油甘油酯，和
  - (b)十六烷基磷酸钾，其中以乳化剂的总质量为基，十六烷基磷酸钾所占比例为 40-80 重量%。
2. 根据权利要求 1 的 O/W 乳化剂，其中所述乳化剂不包含聚乙烯醇（PEG）和/或其他二醇和/或链烷烃和/或异链烷烃。
3. 根据前述权利要求任一项的 O/W 乳化剂，包含
  - (a)硬化棕榈油甘油酯，
  - (b)十六烷基磷酸钾，
  - (c)十六烷基醇，和
  - (d)水，其中以乳化剂的总质量为基，十六烷基磷酸钾所占比例为 40-80 重量%，优选 50-70 重量%。
4. 根据前述权利要求任一项的 O/W 乳化剂，其由下列成分组成：
  - (a) 30-50 重量%的硬化棕榈油甘油酯，
  - (b) 40-50 重量%的十六烷基磷酸钾，
  - (c) 8-15 重量%的十六烷基醇，
  - (d) 4-8 重量%的水，和
  - (e) 0-18 重量%的其他添加剂，其中重量百分比数据以乳化剂的总质量为基。
5. 根据前述权利要求任一项的 O/W 乳化剂，其中 O/W 乳化剂以锭剂形式存在。
6. 根据前述权利要求任一项的 O/W 乳化剂，其中乳化剂满足下列条件中的一项、多项或者所有项：
  - 以最终溶液为基，以 10 重量%的浓度溶解在中性水中后，pH 在 5.0-6.5 范围内；

- 
- 皂化持续时间为 1 小时的皂化值在 125.0-155.0 范围内 (测试方法 211);
  - 使用溶剂体系二乙醚:乙醇:水 1:1:1 (v/v/v) 时的酸值在 50.0-80.0mg KOH/g 范围内 (测试方法 228)。
7. 一种 O/W 乳液, 包含
- 水相,
  - 分散在水相中的油相, 和
- 0.25-15 重量%、优选 1-15 重量%的根据前述权利要求任一项的 O/W 乳化剂, 其中重量百分比数据以 O/W 乳液的总质量为基。
8. 根据权利要求 7 的 O/W 乳液, 还包含
- 0.1-10 重量%的稳定剂, 和/或
  - 1-10 重量%的共乳化剂,
- 其中重量百分比数据以 O/W 乳液的总质量为基。
9. 根据权利要求 7 或 8 的 O/W 乳液, 其中乳液的 pH 调整为 3-11 之间的值, 优选为 4-9 之间, 更优选为 4-7 之间。
10. 根据权利要求 7-9 任一项的 O/W 乳液, 还包含
- 分散的固体,
- 和/或
- UV-A 和/或 UV-B 滤光剂,
- 和/或
- 抗氧化剂,
- 和/或
- 香料油,
- 和/或
- 其他辅料。
11. 生产根据权利要求 7-10 任一项的 O/W 乳液的方法, 包括以下步骤:

- 提供水和油相
- 提供根据权利要求 1-6 任一项的乳化剂
- 将所述乳化剂引入所述水和/或所述油相
- 引入所述乳化剂后，混合所述水和所述油相，直到形成 O/W 乳液。

### O/W 乳化剂和包含十六烷基磷酸钾的 O/W 乳液及其生产方法

本发明涉及 O/W 乳化剂、O/W 乳液及其生产方法。

5 乳液通常由两种不能混合的液相形成。在生产乳液的过程中，一相以细微分布形式分散在另一相中。两种乳液，即：“油包水”和“水包油”乳液之间存在实质性差异。对于水包油乳液（O/W 乳液），油是内相，分散在外相（水）中。相应乳液的性质基本上取决于外相，因此油包水乳液（W/O 乳液）表现得更像油，而水包油乳液（O/W 乳液）表现得更像水溶液。

10 在具体实施方案中，本发明涉及一种用于生产 O/W 乳液的多官能水包油乳化剂（O/W 乳化剂），其不含聚乙烯醇（PEG）。在使用该种乳液的过程中，难以获得稳定的 O/W 乳液，尤其是低使用浓度（<10 重量%）下稳定的低粘度 O/W 乳液。

本发明的目的是公开一种 O/W 乳化剂，其仅需使用小剂量，该乳化剂广泛适用于生产具有不同粘度的乳液（例如洗液、乳剂和乳霜），所述 O/W 乳化剂可在宽 pH  
15 范围（例如 pH3-11）内使用，并且具有极好的皮肤相容性。所公开的 O/W 乳化剂也应优选是不含 PEG 的。

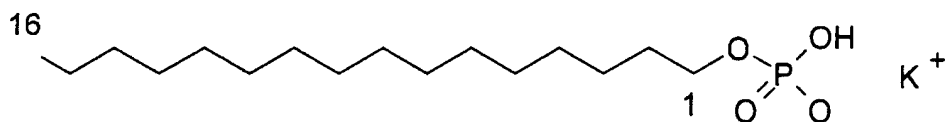
此外，公开了相应的 O/W 乳液及其生产方法。

根据本发明的第一方面，所述目的通过提供一种 O/W 乳化剂来实现，所述 O/W 乳化剂包含：

- 20 (a) 硬化棕榈油甘油酯，和  
(b) 十六烷基磷酸钾（potassium cetyl phosphate），

其中以乳化剂的总质量为基，十六烷基磷酸钾所占比例是 40-80 重量%。

十六烷基磷酸钾（CAS-No.: 19035-79-1）的经验式为  $C_{16}H_{34}O_4PK$ ，结构式为



25 它也可以称作单十六烷基磷酸酯的钾盐（1:1）。

本发明基于下述惊人发现：在同时存在硬化棕榈油甘油酯（包含在棕榈油中的脂肪酸的单甘油酯、二甘油酯和三甘油酯，换句话说，例如，油酸、棕榈酸、硬脂酸、肉豆蔻酸、lignoceric acid 和棕榈油酸的单甘油酯、二甘油酯和三甘油酯）的情况下，十六烷基磷酸钾能够以低使用剂量用于生产稳定的、使皮肤光滑的 O/W 乳液。

- 5 根据本发明的 O/W 乳化剂优选不包含聚乙烯醇（PEG）和/或其他二元醇和/或链烷烃和/或异链烷烃。

根据本发明的 O/W 乳化剂通常包含

- (a) 硬化棕榈油甘油酯，
- (b) 十六烷基磷酸钾，
- 10 (c) 十六烷基醇，和
- (d) 水

其中以组分(a)和(b)的总质量为基，十六烷基磷酸钾所占比例是 40-80 重量%，优选 50-70 重量%。

- 15 此处，十六烷基醇可以由十六烷基磷酸钾的生产方法制得。在该方法中，十六烷基醇首先使用磷酸进行酯化，然后使用氢氧化钾进行中和（完全中和），即：在所有情况下，每个分子中的一个酸性质子利用氢氧化钾进行中和，产生的负电荷利用钾离子进行中和。如果使用了相对于磷酸过量的十六烷基醇，那么酯化之后产物混合物中会残留十六烷基醇。

特别有利的是根据本发明的 O/W 乳化剂，其包含：

- 20 (a) 30-50 重量%的硬化棕榈油甘油酯，
- (b) 40-50 重量%的十六烷基磷酸钾，
- (c) 8-15 重量%的十六烷基醇，
- (d) 4-8 重量%的水，
- (e) 0-18 重量%的其他添加剂，尤其是无机盐，

- 25 其中重量百分数数据均以 O/W 乳化剂的总质量为基。

根据本发明的 O/W 乳化剂，特别是在优选实施方案中，已经可以制得低使用浓度（<10 重量%）下的热稳定乳液。

根据本发明的 O/W 乳化剂适用于多种用途：具体而言，它们可以用于高粘度乳霜、中粘度乳剂和洗液以及低粘度的防雾洗液。

使用根据本发明的 O/W 乳化剂可在所得乳液体系中使固体良好分散。

在根据本发明的 O/W 乳化剂的使用过程中，所引入活性成份的分配能力成规律地提高。

利用根据本发明的 O/W 乳化剂制成的乳液的特征在于其性能尽可能与 pH 无关。

在使用根据本发明的 O/W 乳化剂的情况下，可以使用极性和非极性油生产配方（乳液）。

根据本发明的 O/W 乳化剂与水凝胶前体和水胶体是相容的。

根据本发明的 O/W 乳化剂与 UV/A 和 UV/B 滤光剂组合使用尤其有利。使用乳化剂通常可以提高相应防晒产品的防水性能。

商业和运销优势特别有利，因为仅需要得到并且贮存一种乳化剂来生产洗液和乳霜。

根据本发明的 O/W 乳化剂具有非常好的皮肤相容性。

与迄今为止传统的 O/W 乳化剂相比，根据本发明的 O/W 乳化剂的独特优势在于根据本发明的乳化剂可以锭剂形式存在。锭剂形式也是包装根据本发明的 O/W 乳化剂的优选形式。

根据本发明的 O/W 乳化剂的物理和化学性质基本上取决于它们的化学组成，但是仍可以进行某些变化。满足下列条件中的一项、多项或者优选所有项的根据本发明的 O/W 乳化剂已被证明特别有利。

—以最终溶液为基，以 10 重量%的浓度溶解在中性水中之后，pH 在 5.0-6.5 范围内；

—皂化持续时间为 1 小时的皂化值在 125.0-155.0 范围内（测试方法 211）；

—使用溶剂体系二乙醚:乙醇:水 1:1:1 (v/v/v) 时的酸值在 50.0-80.0mg KOH/g 范围内（测试方法 228）。

关于所公开的测试方法 211 或 228，参考下面的实施例。

优选调整根据本发明的 O/W 乳化剂的熔点，使其在 75-80°C 范围内。此处具体而言是通过 O/W 乳化剂中十六烷基醇的含量来控制熔点的调整。

根据本发明的 O/W 乳化剂可以任选地通过水相或油相而引入到乳液中；通常优选通过水相引入，因为一般来说能够得到更好的乳液结构（视觉评价更好）。

根据第二方面，通过 O/W 乳液实现作为本发明基础的目标，所述 O/W 乳液包含：

- 水相
- 5     —分散在水相中的油相，和
- 0.25-15 重量%、优选 1-15 重量%的根据前述权利要求任一项的 O/W 乳化剂，其中重量百分比数据以 O/W 乳液的总质量为基。

所占比例为 0.25-0.50 重量%的根据本发明的 O/W 乳化剂通常足以使乳液稳定。

通常使用 0.5-3.0 重量%范围内的使用浓度来生产 O/W 乳液。

- 10     通常，对于中等粘度洗液，优选使用 0.5-4.0 重量%、优选 1.0-2.0 重量%的根据本发明的 O/W 乳化剂。

对于油膏、乳霜和发胶（hair gels），使用 1.0-15.0 重量%、优选 2.0-3.0 重量%的根据本发明的 O/W 乳化剂。

- 15     特别实用的是，在水相中处理根据本发明的 O/W 乳化剂，并且在这种情况下，还同时处理丙二醇和/或戊二醇（Hydrolite-5）。因此可以降低水相中根据本发明的 O/W 乳化剂的溶液温度。在这种情况下，根据本发明的 O/W 乳化剂优选预先溶解在原料（丙二醇和/或戊二醇）中，溶液温度为约 75°C。然后优选随后使由 O/W 乳化剂和原料（溶剂）制得的液相与水相中的其他组分混合，其中将整个水相加热至约 65°C（如果水相中的其他组分允许的话）就足够了。

- 20     作为选择，丙二醇和/或戊二醇还可以预先引入到水相中，然后将根据本发明的 O/W 乳化剂加入到所得水相中。不过，在该过程中，对于 O/W 乳化剂溶液温度的影响不会那么大；溶液温度为约 80-83°C。

根据本发明的 O/W 乳液的特征尤其在于：

- 良好的粘度稳定性，
- 25     —高的 pH 稳定性或与 pH 无关的稳定性，
- 良好的温度稳定性，
- 非常细密均一的具有发光表面的乳液结构，和

—商业和运销优势，因为仅需得到并贮存一种乳化剂来用以生产洗液和乳霜。

根据本发明的 O/W 乳液有利地包含水相、分散在水相中的油相和 0.25-15 重量%、优选 1-15 重量%的根据本发明的 O/W 乳化剂，其中重量百分数数据是基于 O/W 乳液的总质量。

5 另外，优选的 O/W 乳液还包含 0.1-10 重量%的稳定剂和/或 1-10 重量%的共乳化剂，重量百分比数据以 O/W 乳液的总质量为基。

根据本发明的 O/W 乳液的 pH 可在宽范围内变化。有利的是，调节 pH 使其在 3-11 之间，优选在 4-9 之间，更优选在 4-7 之间。

可以使用的可能的共乳化剂的实例有单硬脂酸甘油酯或其他脂肪酸、硬脂酸的甘油单酯或其他脂肪酸（未皂化或部分皂化）、蜡或脂肪醇。

10 可以使用水凝胶前体如卡波姆、丙烯酸酯交联聚合物、苍耳烷、藻酸盐等作为稳定剂。

如已经提到的，优选的 O/W 乳液不含乙烯醇（PEG）、其他乙二醇、链烷烃和/或异链烷烃。

15 根据本发明的 O/W 乳液可以包含其他成份，具体是：

—分散的固体

和/或

—UV-A 和/或 UV-B 滤光剂

和/或

20 —抗氧化剂

和/或

—香料油

和/或

—其他助剂。

25 如果根据本发明的乳化剂在根据本发明的乳液中与防晒剂（UV/A 和/或 UV/B 滤光剂）组合，那么与其他乳液相比，它们在皮肤上的可分散性提高，并且耐水性得以提高。

在根据本发明的乳液中，根据本发明的乳化剂单独使用或者与其他化妆品辅料一起使用，具有以下效果：

提高 UV 滤光剂（UVA 和/或 UVB 防护）的防晒系数；稳定 UV 滤光剂（光稳定性提高）；改善固体 UV 滤光剂的溶解性和/或悬浮性；提高防晒产品的耐水性；维持形成凝胶网络结构；提高活性材料例如抗氧化剂、防腐剂、光亮剂（皮肤光亮剂）和晒褐剂、香料油、螯合剂的效力；提高活性成份对于皮肤和/或头发的直接作用性（substantivity）；改善化妆油（植物油、矿物油、柔润剂）、活性成份、维生素、香料油和精油在皮肤上的分布；维持互斥的活性成份的均匀分布；赋予防腐剂在水相中的最优化分布；维持皮肤的屏障功能；减小无机 UV 滤光剂（二氧化钛、氧化锌）和彩色颜料的团聚速率；维持止汗产品中铝盐的分布；与醇、也与乙醇相容；作为主乳化剂或共乳化剂时提高乳液的稳定性。

配方实例：护肤霜（O/W）、沐浴乳、防晒霜（O/W）、防晒乳（O/W）、喷雾防晒乳（O/W）、敏感性香液滚珠和霜（O/W）、喷雾除臭液、止汗液、洗发液、男士用发蜡、发乳、彩色日霜、睫毛膏、用于潮湿组织的护理液。

根据本发明的乳化剂可以与以下原料组合：根据本发明的乳化剂可以与防晒剂一起配制。合适的防晒剂是，例如选自 4-氨基过苯甲酸及其衍生物、水杨酸衍生物、二苯甲酮衍生物、二苯甲酰甲烷衍生物、二苯基丙烯酸酯、3-咪唑-4-丙烯酸及其酯、苯并咪唑衍生物、苯亚甲基丙二酸酯衍生物、聚合的 UV 吸收剂（包含一种或多种硅-有机残余物）、肉桂酸衍生物、樟脑衍生物、三苯胺-s-三吡嗪衍生物、2-羟基苯基苯并三唑衍生物、2-苯基苯并咪唑-5-磺酸及其盐、邻氨基苯甲酸薄荷酯、苯并三唑衍生物的有机 UV 吸收剂。

根据本发明的乳化剂还可以引入到包含颜料、优选微细颗粒颜料的化妆品和/或皮肤制剂中。它们可以是有机或无机颜料。优选的有机颜料是 2,2'-亚甲基-双-[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚]（Tinosorb<sup>®</sup> M）。具体地，基于难溶或不溶于水的金属氧化物和/或其他金属化合物的合适的无机颜料或微细颜料为钛（TiO<sub>2</sub>）、锌（ZnO）、铁（例如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、锆（ZrO<sub>2</sub>）、硅（SiO<sub>2</sub>）、锰（例如 MnO）、铝（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、铈（例如 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）的氧化物，相应金属的混合氧化物，和该类氧化物的

混合物。这些颜料是 X 射线无定形或非 X 射线无定形的。尤其优选的是基于 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 的微细颗粒颜料。

根据本发明的乳化剂还可以引入到化妆品和/或皮肤制剂（乳液）中，所述化妆品和/或皮肤制剂具有通常的组成并用于化妆品和/或皮肤防晒、皮肤和/或头发的治疗、护理和清洁并用作彩妆化妆品。因此，这类制剂可根据其结构进行应用，例如用作皮肤隔离霜、清洁乳、防晒液、滋养霜、日霜或晚霜等。因此，这类制剂（乳液）可以是例如洗液、乳剂、乳霜、水分散凝胶、香膏、喷雾、泡沫、洗发液、头发护理剂、护发素、滚珠、棒签或化妆品。

可以任选并有利地使用这类制剂作为药物配方的基础。具体而言，优选的是例如以护肤品或化妆品形式存在的化妆品和皮肤制剂。

应用时，以化妆品的传统使用方法，将作为实例提及的化妆品和皮肤制剂适量涂覆于皮肤和/或头发上。

脂质相可有利地选自下列物质：

- 矿物油，矿物蜡；
- 15 — 油，例如癸酸或辛酸的三甘油酯，还有天然油，例如蓖麻油；
- 脂肪、蜡和其他天然或合成脂肪组分，优选脂肪酸与低 C 值 (<10) 醇的酯，所述低 C 值 (<10) 醇例如异丙醇、丙二醇或丙三醇，或者脂肪醇与低 C 值 (<10) 链烷酸或与脂肪酸的酯；
- 烷基苯甲酸酯；
- 20 — 硅油，如二甲基聚硅氧烷、二乙基聚硅氧烷、二苯基聚硅氧烷及其混合物。

本公开内容中的乳液、油凝胶或水分散体或脂分散体的脂质相有利地选自链长为 3-30 个碳原子的饱和和/或不饱和、支化和/或非支化的链烷羧酸与链长为 3-30 个碳原子的饱和和/或不饱和、支化和/或非支化醇的酯，选自由芳香族羧酸与链长为 3-30 个碳原子的饱和和/或不饱和、支化和/或非支化醇制得的酯。于是，这种酯油可以有利地选自肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸异丙酯、油酸异丙酯、硬脂酸正丁酯、月桂酸正己酯、油酸正癸酯、硬脂酸异辛酯、硬脂酸异壬酯、异壬酸异壬酯、2-乙基己基棕榈酸酯、乙基己基月桂酸酯、2-己基癸基硬脂酸酯、2-辛基十二烷基棕榈酸酯、

油酸油酯、芥酸油酯、油酸芥酯以及这些酯的合成、半合成和天然混合物，例如荷荷芭油、2-乙基己基-2-乙基己酸酯、鲸蜡硬脂醇基-2-乙基己酸酯、己二酸二异丙酯、triisonananoin。

脂质相还可以有利地选自支化和非支化的烃和烃蜡、硅油、二烷基酯，选自饱和或不饱和、支化或非支化的醇，以及选自脂肪酸三甘油酯，即：链长为 8-24、尤其是 12-18 个碳原子的饱和和/或不饱和、支化和/或非支化的链烷羧酸的三甘油酯。脂肪酸三甘油酯可以例如有利地选自合成、半合成和天然油，例如橄榄油、向日葵油、大豆油、花生油、菜籽油、杏仁油、棕榈油、椰子油、棕榈仁油等。

这些油和蜡组分的任意混合物也可以有利地用于本发明。

10 环甲硅烷（八甲基环四硅氧烷）有利地用作所用硅油。然而，可以同样有利地使用其他硅油，例如六甲基环三硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、聚（甲基苯基硅氧烷）。

环甲硅烷和异三癸基异壬酸酯的混合物也是特别有利的，所述异三癸基异壬酸酯由环甲硅烷和 2-乙基己基异硬脂酸酯（2-ethylhexyl isostearate）制得。

本公开内容中制剂的水相任选地、有利地包含水溶性植物提取物、醇、二醇或多元醇（低级烷基）及其醚，优选乙醇、异丙醇、丙二醇、丙三醇、乙二醇一乙基醚或乙二醇一丁基醚、丙二醇一甲基、丙二醇一乙基醚或丙二醇一丁基醚，二乙二醇一甲基醚或二乙二醇一乙基醚等，以及醇（低级烷基），例如乙醇、1,2-丙二醇、丙三醇，和尤其是一种或多种增稠剂，所述增稠剂可有利地选自二氧化硅、硅酸铝、多糖或其衍生物，例如透明质酸、黄原胶、羟丙基甲基纤维素，特别有利地选自聚丙烯酸酯，20 优选选自称作卡波泊的聚丙烯酸酯，例如 980、981、1382、2984、5984 型卡波泊，在所有情况下，可以单独或组合使用。

本文中的化妆品和皮肤制剂（乳液）可包含常用于这种制剂的化妆品辅料，例如防腐剂、抗氧化剂、维生素、杀菌剂、香料、防止泡沫的物质、染料、具有彩色效果的颜料、增稠剂、表面活性剂、柔润剂、乳化剂、增湿和/或保湿物质，保湿剂、脂肪、油、蜡、植物提取物或化妆品或皮肤配方的其他传统成份，如乙醇、低级烷基醇、多元醇、低级烷基多元醇、聚合物、泡沫稳定剂、络合物形成物、电解质、有机溶剂、推进剂、硅氧烷或硅氧烷衍生物。

化妆品或皮肤辅料或载体材料和香料的各自用量可以由本领域的技术人员很容易地确定为各产品类型的函数。

通常优选加入额外量的抗氧化剂。适合或通常用于化妆品和/或皮肤用途的所有抗氧化剂都可用作有利的抗氧化剂。

- 5 制剂中抗氧化剂（一种或多种化合物）的量优选为 0.001-30 重量%，尤其优选 0.05-20 重量%，特别是 1-10 重量%，以制剂总重量为基。

抗氧化剂有利地选自：氨基酸（例如甘氨酸、组氨酸、3,4-二羟基苯丙氨酸（3,4-dihydroxyphenylalanine）、酪氨酸、色氨酸）及其衍生物、咪唑（例如 urocanine acid）及其衍生物、肽（D,L-肌肽、D-肌肽、L-肌肽、鹅肌肽）及其衍生物、类胡萝卜素、10 胡萝卜素（例如 $\alpha$ -胡萝卜素、 $\beta$ -胡萝卜素、番茄红素）及其衍生物、绿原酸及其衍生物、脂酮酸及其衍生物、葡萄糖硫代亚金（aurothioglycose）、丙基硫尿嘧啶和其他硫醇（例如硫氧还蛋白、谷胱甘肽、半胱氨酸、胱氨酸、胱胺及其糖基与 N-酰基衍生物或其烷基酯）及其盐、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂醇酯、硫代二丙酸及其衍生物和酚苄胺的酚酰胺（例如高香草酸酰胺、3,4-二羟基苯乙酸酰胺、阿魏酸15 酰胺、芥酸酰胺、咖啡酸酰胺、二氢阿魏酸酰胺、二氢咖啡酸酰胺、香草扁桃酸酰胺或 3,4-二羟基苄胺、2,3,4-三羟基苄胺或 3,4,5-三羟基苄胺的 3,4-二羟基香草扁桃酸）、儿茶酚脞或儿茶酚脞醚（例如 3,4-二羟基苯甲醛脞或 3,4-二羟基苯甲醛-O-乙脞）、2-胍基-1,3 噻唑及衍生物，还有（金属）螯合剂（例如 2-羟基脂肪酸、植酸、乳铁蛋白）、腐殖酸（humic acid）、胆汁酸、胆提取物、胆红素、胆绿素、叶酸及其衍生物、泛20 醌和泛醌油及其衍生物、维生素 C 及其衍生物（例如抗坏血酸棕榈酸酯、抗坏血酸磷酸镁、抗坏血酸乙酸酯）、生育酚及衍生物（例如维生素 E 乙酸酯）、维生素 A 及其衍生物（例如维生素 A 棕榈酸酯）、芸香苷酸及其衍生物、类黄酮（例如栎精、 $\alpha$ 葡萄糖基芸香苷）及其衍生物、酚醛酸（例如五倍子酸、阿魏酸）及其衍生物（例如五倍子酸丙酯、五倍子酸乙酯、五倍子酸辛酯）、亚糠基葡萄糖醇、羟基甲苯二丁酯、25 羟基茴香丁酯、尿酸及其衍生物、甘露糖及其衍生物、锌及其衍生物（例如 ZnO、ZnSO<sub>4</sub>）、硒及其衍生物（例如蛋氨酸硒）、芪及其衍生物（例如氧化二苯乙烯、白藜芦醇）。

在 EP-A 900781、EP-A 1 029 849、EP-A 1 066 821、WO-A 01/43712、WO-A 01/70176、WO-A 01/98235 或 WO-A 01/98258 中还描述了其他有利的抗氧化剂。

如果维生素 E 和/或其衍生物是抗氧化剂，那么，以配方总重量为基，在 0.001-10 重量%范围内选择它们各自的浓度是有利的。

- 5 如果维生素 A 或维生素 A 衍生物或胡萝卜素或它们的衍生物是抗氧化剂，那么，以配方总重量为基，在 0.001-10 重量%范围内选择它们各自的浓度是有利的。

本发明的其他优选实施方案出现在所附权利要求和标注日期为 2003 年 5 月的研究公开 No. 468115; No. 469, pages 641-644 的公开物中，通过参考引入本申请。

下文中将通过实施例对本发明进行更详细的描述。

- 10 实施例 1: 防晒乳剂 (O/W); 实施例 2: 防晒液 (O/W); 实施例 3: 防晒面霜 (O/W); 实施例 4: 防晒乳剂

名称	INCI 名称	(1)	(2)	(3)	(4)
A Abil 100	二甲基硅氧烷	0.3		0.3	
Cetiol OE	二辛酰基醚	5.0	5.0	1.5	
Copherol 1250	生育酚乙酸酯	0.5	0.5	0.5	0.5
Corapan TQ®	二乙基己基 2,6-萘二甲酸酯	2.0	5.0	5.0	2.5
Cutina FS 45	棕榈酸 (和) 硬脂酸		2.0		
Cutina MD	硬脂酸甘油酯	2.0	1.0	2.0	
Dragoxat EH	2-乙基己基-2-乙基己酸酯			1.5	
Edeta BD	EDTA 二钠				0.1
Emulsiphos	十六烷基磷酸钾 (和) 氢化棕榈油甘油酯	1.5	0.3	1.5	0.5
Hostacerin DGMS	聚甘油基-2-硬脂酸酯				4.0
Keltrol T	黄原胶				0.4
Lanette 16	十六烷基醇	1.2		1.5	
Lanette 0	鲸蜡硬脂醇		1.0		
Miglyol 812	辛酸/癸酸三甘油酯				5.0
Neo Heliopan® 357	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	1.0	0.8	2.0	1.5
Neo Heliopan® HMS	胡莫柳酯	7.0		5.0	8.0
Neo Heliopan® MBC	4-甲基苯亚甲基樟脑		3.0		

	Neo Heliopan® OS	乙基己基水杨酸酯			5.0	
	PCL Liquid	鲸蜡硬脂基 2-乙基己酸酯	4.0	5.0		
	Prisorine 3505	异硬脂酸				0.5
	SF 1214	环戊硅氧烷 (和) 二甲基硅氧烷				1.0
	Solbrol P	对羟基苯甲酸丙酯	0.1	0.1	0.1	0.1
	Tegosoft TN	C12-15 烷基苯甲酸酯				4.0
	Trilon BD	EDTA			0.1	
	氧化锌中性 H&R	氧化锌				7.0
B	1,3-丁二醇	丁二醇	3.0	3.0		
	卡波泊 ETD 2050	卡波姆	0.2	0.2	0.3	
	甘油 99%	甘油			3.0	4.0
	Keltrol T	黄原胶	0.2	0.2	0.5	
	Lanette E	鲸蜡硬脂基硫酸钠				0.75
	氢氧化钠	氢氧化钠				2.5
	Neo Heliopan® AP	苯基二苯咪唑四磺酸二钠				2.2
	Neo Heliopan® AP, 使用 NaOH 中和的 10%溶液	苯基二苯咪唑四磺酸二钠	22.0	22.0	25.0	
	苯氧基乙醇	苯氧基乙醇	0.7	0.7	0.7	0.7
	Solbrol M	对羟基苯甲酸甲酯	0.2	0.2	0.2	0.2
	水, dest.	水 (液体)	45.9	47.2	40.4	54.05
	氢氧化钠	氢氧化钠	2.8	2.4	3.5	
	香料油	芳香剂 (香料)				0.5
	香料油	芳香剂 (香料)	0.3	0.3	0.3	
	天然 $\alpha$ -没药醇	没药醇	0.1	0.1	0.1	
	(所有数据以%为单位)	总计	100	100	100	100

(1,2,3) 生产方法: A 部分: 加热到约 85°C。B 部分: 对不含卡波泊和黄原胶的原料称重。利用 Ultra-Turrax 分散卡波泊和黄原胶。加热到约 85°C。将 B 加入到 A 中。C 部分: 立即加入到 A/B 中, 然后均匀加热 (Ultra-Turrax)。冷却, 同时进行搅

拌。D 部分：加入并且搅拌。

(4)生产方法：A 部分：加热到约 85°C（不含黄原胶和氧化锌）。利用 Ultra-Turrax 使黄原胶和氧化锌分散于热的脂质相中。B 部分：加热到约 85°C。将 B 加入 A。冷却到 60°C，同时进行搅拌并使其均匀（Ultra-Turrax）。然后使其冷却到室温，同时进行搅拌。C 部分：加入并使其均匀。

实施例 1-4 应被理解为标准配方，在本文中，还可以单独使用其他防晒剂，或者与根据本发明的乳化剂组合作为防晒剂组合物。

实施例(5)：男士发蜡 DGHST 0086/01；实施例(6)：发乳(O/W)DCHST 0087/00；  
实施例(7)：洗发液(O/W) Dragoderm DLHCR 0088/00；实施例(8)：敏感性香液  
10 滚珠(O/W) DRDEO 0089/00；实施例(9)：潮湿组织护理液(O/W) DDTSS 0091/00；  
实施例(10)：护肤霜(O/W) DCSKN 0092/00

原料	INCI 名称	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
A Abil 350	二甲基硅氧烷						1.5
Abil B 8852	二甲基硅氧烷共聚多元醇		1.0				
Cetiol HE	PEG-7 椰油酸甘油酯	1.0					
Cutina HR Plv.	氢化蓖麻油			0.5			
Dracorin GMS 2/008474	硬脂酸甘油酯			3.0	2.0		1.0
Drago-Oat-Active 2/060900	水(液体), 丁二醇, 燕麦(香麦)仁 提取物					1.0	
Dragoxat EH	乙基己基乙基己酸酯						7.0
Emulsiphos	十六烷基磷酸钾, 氢化棕榈油甘油酯	15.0		1.0	0.5		2.0
Eumulgin B2	Cetareth-20				2.0		
Farnesol	合金欢醇		0.1				
Fitoderm	植物角鲨烷						3.0
Lanette 16	十六烷基醇				2.5		4.0
Lanette 0	鲸蜡硬脂醇		4.0	1.5			
溶剂 2/014170	PEG-40 氢化蓖麻油, 聚氧乙烯十三烷基醚-9, 水(液体)	15.0					
Neo-Dragocide Liquid 2/060110	三甘醇, 咪唑烷基脲, 对羟基苯甲酸甲 酯, 对羟基苯甲酸丙酯, 脱氢乙酸					0.4	

	中性油 2/950161	辛酸/癸酸三甘油酯	10.0						
	PCL Liquid 100 2/066240	鲸蜡硬脂基乙基己酸酯	5.0	2.0	0.5	1			
	Pemulen TR-2	丙烯酸酯/C10-30 烷基丙烯酸酯交联共 聚物						0.2	
	Rewoderm LI 520-70	PEG-200 氢化棕榈油甘油酯	1.5						
	Varisoft BT 85	山嵛基三甲基氯化铵		1.0					
	Varisoft TA 100	二硬脂基二甲基氯化铵			2.0				
	水	水 (液体)						76.6	
B	天然-( $\alpha$ -)没药醇 2/012685	没药醇						0.1	
	组成为 10/1 的 真芦荟胶	水 (液体), 库拉索芦荟胶				1.0			
	丁二醇	丁二醇	1.0						
	柠檬酸, 水中含量 10%	柠檬酸	0.3						
	Dragocid Liquid 2/060140	苯氧基乙醇, 对羟基苯甲酸甲酯、乙酯、 丁酯、丙酯、异丁酯			0.8	0.8			0.8
	Dragoxat EH 2/044115	乙基己基乙基己酸酯						8.0	
	Emulsiphos 2/918520	十六烷基磷酸钾, 氢化棕榈油甘油酯		2.0				0.8	
	甘油 99.5P	甘油		6.0					3.0
	Glydant Plus Liquid	DMDM 乙内酰胺, 碘丙炔基丁基氨基甲酸酯	0.2						
	Keltrol F	黄原胶							0.25
	石蜡油 5 Gr.E	液状石蜡						8.3	
	PCL Liquid 100 2/066240							3.9	
	水		50.8	82.7	86.7	88.2			77.15
C	Deolite 2/027095	戊二醇, 二甲基苯基丙醇				1.0			
	Dragocid Liquid 2/060140	苯氧基乙醇, 对羟基苯甲酸甲酯, 对羟 基苯甲酸乙酯, 对羟基苯甲酸丁酯, 对 羟基苯甲酸丙酯, 对羟基苯甲酸异丁酯		0.8					

	Dragoderm 2/012550	甘油, 小麦谷蛋白, 水液体			3.5			
	10%的 NaOH 溶液	氢氧化钠					0.4	
	香料油	芳香剂	0.2	0.4	0.5	1.0		
D	香料油	芳香剂					0.3	0.3
	(全部以%为单位)	总计	100	100	100	100	100	100

生产方法:

(5): 分别将 A 相和 B 相加热到约 75°C。将二者混合并进行适当搅拌, 直到凝胶状的蜡均质分布。然后使其冷却, 在约 40°C 加入 C 相并搅拌, 直到使其均匀。pH:

5 约 5.2。

(6): 混合 A 相的所有原料, 加热到 80°C 并且使用 Ultra-Turrax 使其均匀。使用叶片式搅拌器进行冷搅拌, 随温度降低而减小搅拌速度。在约 35°C 加入 C 相。pH: 约 5.9。

(7/8): 分别将 A 相和 B 相加热到约 80°C。将 B 相加入到 A 相中 (Ultra-Turrax) 10 并使其乳化。使用叶片式搅拌器进行冷搅拌, 随温度降低而减小搅拌速度。在约 30°C 加入 C 相。pH: 对于 (7) 为约 4.2, 对于 (8) 为约 5.2。(9/10) 在 Ultra-Turrax 条件下使 Pemulen TR-2 或 Keltrol F 在水中溶胀。分别将 A 相和 B 相加热到约 80°C。将 B 相加入到 A 相中 (Ultra-Turrax) 并使其乳化。加入 C 相并再次使其均匀。使用叶片式搅拌器进行冷搅拌, 随温度降低而减小搅拌速度。在约 35°C 加入 D 相。pH: 15 对于 (9) 为约 5.5, 对于 (10) 为约 5.2。

以上实施例 7、8 和 9 是低粘度且可喷雾乳液的配方实施例。用于低粘度即喷雾配方的其他配方实例以如下实施例 11 给出。

#### 实施例 11 (DDSUN 0090/00)

20 喷雾防晒乳剂

原料	INCI 名称	w/w%
<b>A 相</b>		
水	水 (液体)	73.60
Pemulen TR-2	丙烯酸酯/C10-30 烷基丙烯酸酯交联共聚物	0.20
Neo-Dragecide 液体 (2/060110)	三甘醇, 咪唑烷基脲, 对羟基苯甲酸甲酯, 对羟基苯甲酸丙酯, 脱氢乙酸	0.40
Dragec-Oat-Active 2/060900	水 (液体), 丁二醇, 燕麦 (香麦) 仁提取物	1.00
<b>B 相</b>		
Emulsiphos 2/918520	十六烷基磷酸钾, 氢化棕榈油甘油酯	0.80
Dragec EH 2/044115	乙基己基乙基己酸酯	8.00
石蜡油 5 E 级	液状石蜡	8.30
天然-( $\alpha$ -)没药醇 2/012685	没药醇	0.10
Neo Heliopan A V	乙基己基甲氧基肉桂酸酯	3.00
Neo Heliopan MBC	4-甲基亚苄基樟脑	3.00
Neo Heliopan 357	丁基甲氧基苯甲酰基甲烷	0.90
<b>C 相</b>		
10%的氢氧化钠溶液	氢氧化钠	0.40
<b>D 相</b>		
香料油	芳香剂	0.30

高粘度和非常稠密的乳液的配方例出现在下列实施例 12 和 13 中。

## 5 实施例 12 (DCSUN 0093/00)

防晒霜 (O/W)

原料	INCI 名称	w/w%
<b>A 相</b>		
Emulsiphos 2/918520	十六烷基磷酸钾, 氢化棕榈油甘油酯	2.00
Lanette O	鲸蜡硬脂醇	1.00
Edenor L2 S.M.	硬脂酸, 棕榈油酸	4.00
中性油 2/950160	辛酸/癸酸	10.00
Dow Corning 200 Fluid 100cS	二甲基硅氧烷	0.30
Neo Heliopan AV	乙基己基甲氧基肉桂酸酯	7.50

Neo Heliopan BB	二苯甲酮-3	4.50
Neo Heliopan 357	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	2.00
<b>B 相</b>		
水	水（液体）	66.86
卡波泊 980	卡波姆	0.40
50%的氢氧化钠水溶液	氢氧化钠	0.34
Dragocide Liquid (2/060140)	苯氧基乙醇, 对羟基苯甲酸甲酯, 对羟基苯甲酸乙酯, 对羟基苯甲酸丁酯, 对羟基苯甲酸丙酯, 对羟基苯甲酸异丁酯	0.80
<b>C 相</b>		
香料油	芳香剂	0.30

### 实施例 13 (DCSKN 0092/00)

护肤霜 (O/W)

原料	INCI 名称	w/w%
<b>A 相</b>		
Emulsiphos 2/918520	十六烷基磷酸钾, 氢化棕榈油甘油酯	2.00
Dragoxat EH 2/044115	乙基己基乙基己酸酯	7.00
Lanette 16	十六烷基醇	4.00
Dracorin GMS 2/008474	硬脂酸甘油酯	1.00
Fitoderm	植物角鲨烷	3.00
Abtil 350	二甲基硅氧烷	1.50
<b>B 相</b>		
水	水（液体）	77.15
Keltrol F	黄原胶	0.25
Dragocide Liquid (2/060140)	苯氧基乙醇, 对羟基苯甲酸甲酯, 对羟基苯甲酸乙酯, 对羟基苯甲酸丁酯, 对羟基苯甲酸丙酯, 对羟基苯甲酸异丁酯	0.80
甘油 85P.	甘油	3.00
<b>C 相</b>		
香料油	芳香剂	0.30

5

下列实施例 14 摘自根据本发明的优选乳化剂的技术产品说明书, 其名称为“Emulsiphos”。

**实施例 14:**

产品名称:

2/918520                      Emulsiphos

## 5 使用说明:

Emulsiphos 适用于生产乳霜和洗液。在 pH 为 4-9 的条件下，可以利用该乳化剂方便地制备极性和非极性油。可以任选地通过水相或油相将其引入。

产品性质:

感官分析:

223	气味: 在中性面是纯的	Entspricht
608	颜色	白色—奶油色
611	形式	锭剂

10

化学-物理:

方法

119	PH	5.0-6.5
	测试介质:	中性水
	测试浓度	10.0%
211	皂化值	125.0-155.0
	mg KOH/g	皂化持续时间: 1 小时
228	酸值	50.0-80.0
	mg KOH/g	溶剂=醚:乙醇:水
		1:1:1 v/v/v
	闪点	>212°F/100°C

微生物学:

15 由于其产品性质，不会生长微生物。

**保存期:**

在原始包装（避光）状态下，在+20℃保存 15 个月。

**5 包装:**

塑料容器

**操作说明:**

开启后尽快使用或者再次密封。

10

**使用范围:**

皮肤化妆品

**用量:**

- 15      对于 O/W 乳液:            1.0-3%  
          对于稳定乳液:            0.25-0.50%

**INCI 名称:**

十六烷基磷酸钾、氢化棕榈油甘油酯

20

**实施例 15: 使用测试方法 211 确定皂化值**

精确称量约 2.5g 的所研究物质，加入到 300ml 宽颈 Erlen Meyer 烧瓶中，再加入 50ml 包括相同体积份数的醚/乙醇/水（以酚酞指示为中性）的混合物，在水浴（最高 35℃）上温热使基本上形成溶液。在该过程中使用观察玻璃覆盖 Erlen Meyer 烧瓶。

- 25 物质不能在该过程中完全溶解，仅形成乳浊状分散体。溶解之后，立即使用 0.1N KOH 溶液进行滴定，直到首次出现微粉红色。

计算:

$$\text{酸值} = \frac{a * 5.61}{w}$$

5 a=所用 0.1N 氢氧化钾溶液的毫升数

w=所称物质的克数

#### 实施例 16: 测试方法 211

确定皂化值

10 精确称量约 1.5g 样品, 并加入 25.00ml 0.5N 的乙醇钾碱液。加入沸石之后, 使用回流冷却使该混合物在沸点保持 1 小时。随后, 在加入 40℃ 的几滴 0.1% 乙醇百里酚酞溶液之后与 0.5N 的硫酸尽可能剧烈搅拌直到指示剂变化, 从而对仍然温热的混合物中过量碱液进行滴定。再加入少许百里酚酞溶液, 之后在 40℃ 继续搅拌 2 分钟。使用 0.5N 的硫酸再次滴定可能再次变色的所述液体, 直至颜色褪去。

15 以同样方式进行盲试。皂化值由用于盲试和主测试中的 0.5N 硫酸之间的差值计算得到。

计算:

$$20 \quad VZ = \frac{(B - H) * 28}{w}$$

VZ=皂化值

B=用于盲试的 0.5N 硫酸的毫升数

H=用于主测试的 0.5N 硫酸的毫升数

25 w=所称量物质试样的克数。