



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103222931 B

(45)授权公告日 2017.08.15

(21)申请号 201310020394.2

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.01.21

A61K 8/49(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

A61K 8/34(2006.01)

申请公布号 CN 103222931 A

A61K 8/44(2006.01)

(43)申请公布日 2013.07.31

A61K 8/60(2006.01)

(30)优先权数据

A61K 47/22(2006.01)

12153019.0 2012.01.30 EP

A61K 47/08(2006.01)

(73)专利权人 希姆莱塞股份公司

A61Q 11/00(2006.01)

地址 德国霍尔茨明登

A61Q 19/00(2006.01)

(72)发明人 G·金德尔 G·克拉米尔

A61Q 5/12(2006.01)

S·西格尔

A61Q 17/04(2006.01)

A23L 27/20(2016.01)

审查员 钟尚富

(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 11038

代理人 刘晓东

权利要求书2页 说明书36页

(54)发明名称

含有薄荷呋喃和薄荷醇的组合物

(57)摘要

提供了以改善的味道和气味特性为特征的包含薄荷呋喃和选择的薄荷醇化合物的组合物,此外,提供了组合物、特别是具有改善的贮存稳定性的乳剂的生产方法。

1. 组合物, 包含

(a) 薄荷呋喃; 和

(b) 薄荷醇化合物, 所述薄荷醇化合物选自薄荷酮甘油缩醛 (FEMA GRAS 3807)、薄荷酮甘油酮缩醇 (FEMA GRAS 3808)、乳酸薄荷酯 (FEMA GRAS 3748)、薄荷醇乙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3805)、薄荷醇丙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3806)、琥珀酸单薄荷酯 (FEMA GRAS 3810)、谷氨酸单薄荷酯 (FEMA GRAS 4006)、WS-5 及其混合物,

所述组合物包含 40:60 至 60:40 重量比的成分 (a) 和 (b)。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中它们包含化妆品添加剂 (成分 c), 所述的化妆品添加剂选自表面活性剂、油体、乳化剂、珠光蜡、稠度因子、增稠剂、富脂剂、稳定剂、聚合物、硅化合物、脂肪、蜡、卵磷脂、磷脂、UV 防护因子、保湿剂、生物来源的试剂、抗氧化剂、除臭剂、止汗剂、去头屑剂、成膜剂、溶胀剂、驱虫剂、自鞣剂、脱色剂、助水溶物、增溶剂、防腐剂、芳香油和染料及其混合物。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中它们包含 1:1 重量比的成分 (a) 和 (b)。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中它们包含 0.01:99.9 至 2:98 重量比的成分 (a+b) 和 (c)。

5. 化妆品组合物, 包含

(a) 薄荷呋喃;

(b) 薄荷醇化合物, 所述薄荷醇化合物选自薄荷酮甘油缩醛 (FEMA GRAS 3807)、薄荷酮甘油酮缩醇 (FEMA GRAS 3808)、乳酸薄荷酯 (FEMA GRAS 3748)、薄荷醇乙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3805)、薄荷醇丙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3806)、琥珀酸单薄荷酯 (FEMA GRAS 3810)、谷氨酸单薄荷酯 (FEMA GRAS 4006)、WS-5 及其混合物; 和

(c) 经批准用于化妆品应用的载体,

所述组合物包含 40:60 至 60:40 重量比的成分 (a) 和 (b)。

6. 权利要求 5 的化妆品组合物, 其中所述的载体选自水、包含 2-6 个碳原子的醇类、包含 1-10 个碳原子和 2-4 个羟基的多元醇类和油体。

7. 权利要求 5 的化妆品组合物, 其中它们是选自护肤产品、护发产品、防晒产品和口腔和牙齿护理产品的产品。

8. 权利要求 5 的组合物, 其中它们包含 1:1 重量比的成分 (a) 和 (b)。

9. 药物组合物, 包含

(a) 薄荷呋喃;

(b) 薄荷醇化合物, 所述薄荷醇化合物选自薄荷酮甘油缩醛 (FEMA GRAS 3807)、薄荷酮甘油酮缩醇 (FEMA GRAS 3808)、乳酸薄荷酯 (FEMA GRAS 3748)、薄荷醇乙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3805)、薄荷醇丙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3806)、琥珀酸单薄荷酯 (FEMA GRAS 3810)、谷氨酸单薄荷酯 (FEMA GRAS 4006)、WS-5 及其混合物; 和

(c) 经批准用于药物应用的载体;

该药物组合物用于治疗感冒症状,

所述组合物包含 40:60 至 60:40 重量比的成分 (a) 和 (b)。

10. 权利要求 9 的药物组合物, 其中所述的载体选自水、包含 2-6 个碳原子的醇类、包含 1-10 个碳原子和 2-4 个羟基的多元醇类和油体。

11. 权利要求 9 的药物组合物, 其中它们是选自锭剂、感冒滴剂、糖浆剂、感冒香膏和感

冒喷雾剂的产品。

12. 权利要求9的组合物,其中它们包含1:1重量比的成分(a)和(b)。

13. 食品组合物,包含

(a) 薄荷呋喃;

(b) 薄荷醇化合物,所述薄荷醇化合物选自薄荷酮甘油缩醛(FEMA GRAS 3807)、薄荷酮甘油酮缩醇(FEMA GRAS 3808)、乳酸薄荷酯(FEMA GRAS 3748)、薄荷醇乙二醇碳酸酯(FEMA GRAS 3805)、薄荷醇丙二醇碳酸酯(FEMA GRAS 3806)、琥珀酸单薄荷酯(FEMA GRAS 3810)、谷氨酸单薄荷酯(FEMA GRAS 4006)、WS-5及其混合物;和

(c) 经批准应用于食品目的的载体,

所述组合物包含40:60至60:40重量比的成分(a)和(b)。

14. 权利要求13的食品组合物,其中所述的载体选自水、乙醇和甘油。

15. 权利要求13的食品组合物,其中所述的产品选自饮料、乳制品、焙烤产品、口香糖和小糖果。

16. 权利要求13的组合物,其中它们包含1:1重量比的成分(a)和(b)。

17. 在化妆品组合物、药物组合物或食品组合物中减少薄荷呋喃的苦味的方法,通过向所述组合物中加入一定工作量的至少一种薄荷醇化合物来改善,所述薄荷醇化合物选自薄荷酮甘油缩醛(FEMA GRAS3807)、薄荷酮甘油酮缩醇(FEMA GRAS 3808)、乳酸薄荷酯(FEMA GRAS 3748)、薄荷醇乙二醇碳酸酯(FEMA GRAS 3805)、薄荷醇丙二醇碳酸酯(FEMA GRAS 3806)、琥珀酸单薄荷酯(FEMA GRAS 3810)、谷氨酸单薄荷酯(FEMA GRAS 4006)、WS-5及其混合物,其中薄荷呋喃和薄荷醇之间的重量比是40:60至60:40。

18. 权利要求17的方法,薄荷呋喃和薄荷醇之间的重量比是1:1。

含有薄荷呋喃和薄荷醇的组合物

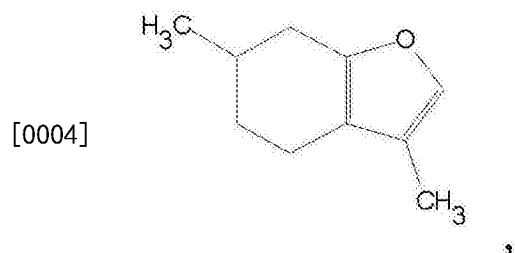
技术领域

[0001] 本发明一般涉及化妆品、药物和食品领域,更具体地,本发明涉及在皮肤或粘膜组织上产生冷却感觉(cooling sensation)的组合物,其包含薄荷呋喃与其他选择的薄荷醇化合物。

背景技术

[0002] 辣薄荷油(peppermint oil)通过蒸汽蒸馏薄荷(洋薄荷(*Mentha piperita*),唇形科)得到。它是化妆品和药物工业上有意义的精油。仅在德国每年就使用远超数吨以上。与涉及并且获自日本薄荷*Menthae arvensis aetheroleum*的薄荷油类似,辣薄荷油特别地包含薄荷醇(35-45%)和薄荷酮(15-20%);此外,它包含醋酸薄荷酯(3-5%)、新薄荷醇(2.5-3.5%)和异薄荷醇(3%)。精油和薄荷醇化合物(显然)在施用于皮肤或粘膜组织上时产生冷却感觉而不会影响体温;所述的效果与显然相反地产生温热感觉的辣椒碱相差无几。薄荷醇及其一些衍生物由此通常用作止痛药或弱的局麻药。薄荷醇类的效果一般解释为如下事实:这些物质促进钙离子转运入神经细胞,从而产生被大脑感知作为冷却感觉的电信号。

[0003] 各种薄荷油的另一种重要的成分是薄荷呋喃,



[0005] 除极为理想的特性(甜、干草(hay)/薄荷(mint)-样)外,它还具有不期望的气味和味道特性(气味:辛辣和刺激;味道:略苦、焦油样和令人不愉快)。由于这些不期望的特性,所以通常、特别是在药物应用中需要减少或完全除去这种成分,例如通过真空蒸馏,这自然是复杂和昂贵的。

[0006] 此外,薄荷呋喃具有显然仅在制剂中出现的第二特征。实际上,可以观察到,包含薄荷醇化合物和作为乳剂存在的组合物显示稳定性下降-特别是在较高温度下-视薄荷呋喃的含量而定。油滴在商购防晒液中不分离,这种防晒液包含约1%重量的辣薄荷油-它不仅作为香料,而且作为“冷却”成分-当贮存在30℃下、24小时期限内时,条件是辣薄荷油中的薄荷呋喃含量低于1%重量。然而,在例如2.5%重量的薄荷呋喃含量下12小时后已经观察到开始浑浊并且在24小时后制剂轻度乳化。尽管这种效应对防晒的有效性没有任何影响,但是消费者会考虑到产品隐患性问题并且将其等同为“廉价”制剂。

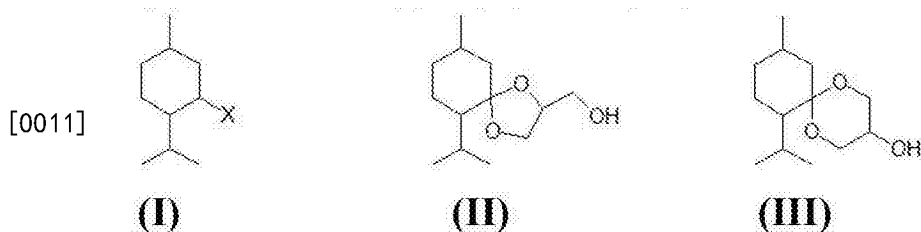
[0007] 因此,本发明的目的在于提供包含薄荷呋喃与第二种物质的组合物,所述第二种物质能够掩盖或减轻令人不愉快的气味或味道特性,使得仅可以感觉到薄荷呋喃期望的气味和味道特性。因此,不再必需除去这种自身有价值的芳香成分。此外,添加剂应能够平衡薄荷呋喃的负面特征,特别是在包含薄荷醇化合物的组合物的乳剂稳定性方面。

发明内容

[0008] 本发明的第一个主题涉及产生冷却效果的组合物,包含:

[0009] (a) 薄荷呋喃;和

[0010] (b) 对应于式(I)、(II)和/或(III)的薄荷醇化合物



[0012] 其中X表示-OY或-COZ,且Y表示如下基团:

[0013] (i) 含1-6个碳原子的直链或支链烷基或羟基烷基,或烯丙基;

[0014] (ii) 羟基或包含1-6个碳原子的二羟基烷基;

[0015] (iii) 基团-OCR¹;

[0016] (iv) 基团-OCO(M)OH;

[0017] (v) 基团-OCO-S;

[0018] (vi) 基团-OC(CH₂)_nCOR²;

[0019] 其中

[0020] M表示包含1-10个、优选1-4个碳原子的直链或支链烷基和/或烯基;

[0021] S表示包含5-12个碳原子的碳水化合物基团,优选果糖、葡萄糖或蔗糖基团;

[0022] n表示0或1-6、优选2-3的数值;

[0023] R¹表示包含1-6、优选1-2个碳原子的直链或支链烷基或羟基烷基,或烯丙基;

[0024] R²表示羟基或基团-NR³R⁴;

[0025] R³和R⁴彼此独立地表示氢或包含1-6、优选1-2个碳原子的直链或支链烷基或羟基烷基;

[0026] 而Z表示如下基团:

[0027] (vii) 基团NR⁵R⁶;或

[0028] (viii) 基团NHR⁷

[0029] 其中

[0030] R⁵和R⁶彼此独立地表示氢或包含1-6、优选1-2个碳原子的直链或支链烷基或羟基烷基,苯基或在烷氧基上包含1-6、优选1-2个碳原子的烷氧基苯基;

[0031] R⁷表示基团-(CH₂)_nCOOR⁸;

[0032] R⁸表示包含1-6、优选1-2个碳原子的直链或支链烷基或羟基烷基;且

[0033] n表示0或1-10、优选1-4的数值。

[0034] 令人意外地发现,添加上述举出的选择的薄荷醇化合物不仅仅是完全补偿了薄荷呋喃不期望的气味和味道特性。因此,不再必需以复杂的方式除去它;此外,添加剂解决了乳剂稳定性不足的问题。已经证实,特别有利地以使用一份薄荷醇化合物、特别是薄荷酮甘油缩醛/酮缩醇 (menthone glycerol acetal/ketal)与三份的薄荷呋喃之比,其中当薄荷醇化合物在辣薄荷油中的含量超过1%重量时,效果已经明显地可见。在辣薄荷油中约3-约

15%重量的薄荷醇化合物、特别是薄荷酮甘油缩醛/酮缩醇的浓度特别有效。

[0035] 在检查口腔和牙齿护理产品的感觉特征过程中,还偶然地发现,薄荷呋喃且特别是薄荷醇化合物的混合物-与常规的产品例如未处理的辣薄荷油相比-降低了羟基磷灰石的溶解度并且抑制了晶体生长,使得所述组合物还可以抵抗釉质的去矿化并且防止结石形成。

[0036] 薄荷醇化合物

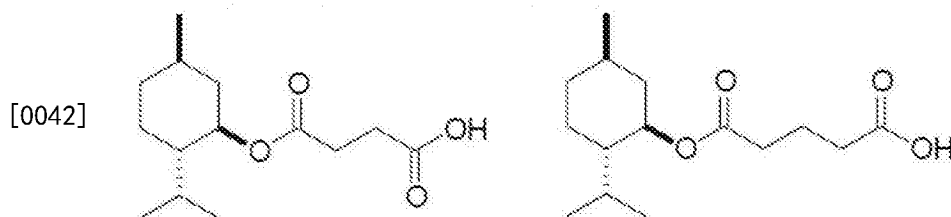
[0037] 在本发明含义范围使用的薄荷醇化合物例如选自薄荷醇甲醚、薄荷酮甘油缩醛 (FEMA GRAS¹ 3807)、薄荷酮甘油酮缩醇 (FEMA GRAS 3808)、乳酸薄荷酯 (FEMA GRAS 3748)、薄荷醇乙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3805)、薄荷醇丙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3806)、薄荷基-N-乙基草氨酸酯 (ethyloxamat)、琥珀酸单甲酯 (FEMA GRAS 3810)、谷氨酸单薄荷酯 (FEMA GRAS 4006)、薄荷氧基-1,2-丙二醇 (FEMA GRAS 3784)、薄荷氧基-2-甲基-1,2-丙二醇 (FEMA GRAS 3849) 和薄荷烷羧酸酯类和酰胺类 WS-3、WS-4、WS-5、WS-12、WS-14 和 WS-30 及其混合物。

[0038] 尽管薄荷醇几十年来被称作为冷却物质且迄今为止在大量应用中是必不可少的,但是这种物质当然存在相当多的缺陷:它具有挥发性、具有刺激性气味和苦味。在较高浓度下,它不再感觉到令人愉快的冷却,而是刺激性和烧灼感。最终,不能任意配制薄荷醇,因为它可能与其他化学成分发生相互作用。这已经导致研发了最为不同的薄荷醇化合物,其中在本发明含义范围内的一些化合物能够中和薄荷呋喃的负面特征。

[0039] —————

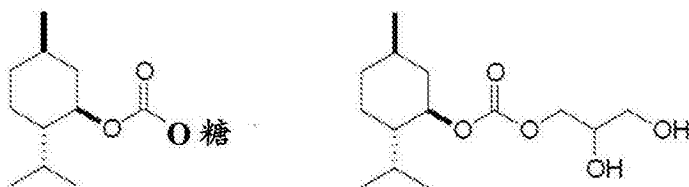
[0040] ¹FEMA表示“香料和提取物制造商协会”和GRAS定义为“一般视为安全”。FEMA GRAS名称是指这样命名的物质已经根据标准方法进行了测试并且被视为毒理学安全的。所有这些物质是商购的且可以根据有机化学的常规方法生产。

[0041] 形成成分 (b) 的第一种重要的有代表性的物质是琥珀酸单薄荷酯 (FEMA GRAS 3810),其为Brown & Williamson Tobacco Corp.已经在1963年被授予专利权的物质(美国专利US3,111,127)。作为冷却剂,它是美国专利US5,725,865-美国专利US5,843,466 (V.Mane Fils) 的主题。所述的琥珀酸酯和另外的类似物戊二酸单薄荷酯 (FEMA GRAS 4006) 是基于二-和多-羧酸的单薄荷酯类的重要代表:

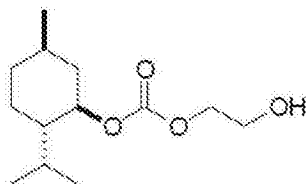


[0043] 这些物质的应用的实施例可在例如在公开文献WO 2003043431 (Unilever) 或EP 1332772 A1 (IFF) 中得到。

[0044] 接下来本发明含义范围内优选的薄荷醇化合物的重要组成部分包含薄荷醇的碳酸酯类和多元醇类,例如二醇类、甘油或碳水化合物例如薄荷醇乙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3805 = Frescolat[®] MGC)、薄荷醇丙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3784 = Frescolat[®] MPC)、薄荷醇2-甲基-1,2-丙二醇碳酸酯 (FEMA GRAS 3849) 或相应的糖衍生物:



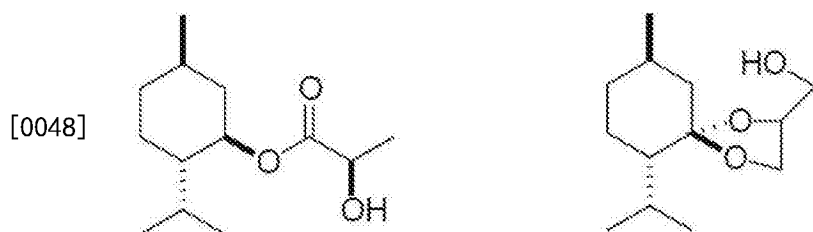
[0045]



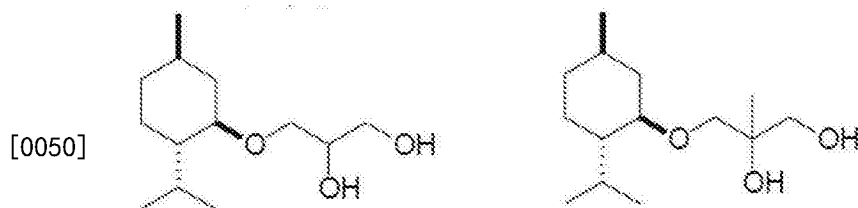
薄荷醇乙二醇碳酸酯

[0046] 这种物质作为香烟冷却剂的应用是例如1968年美国专利US3,419,543的主题(Mold等人);其作为生理冷却剂的应用是在DE4226043A1 (H&R) 中请求保护的。

[0047] 薄荷醇化合物乳酸薄荷酯(**FEMA GRAS 3748 = Frescolat[®]ML**)且特别是薄荷酮甘油缩醛(FEMA GRAS 3807),或相应地在商品名 **Frescolat[®]MAG** 下销售的薄荷酮甘油酮缩醇(FEMA GRAS 3808)是本发明含义范围内优选的。



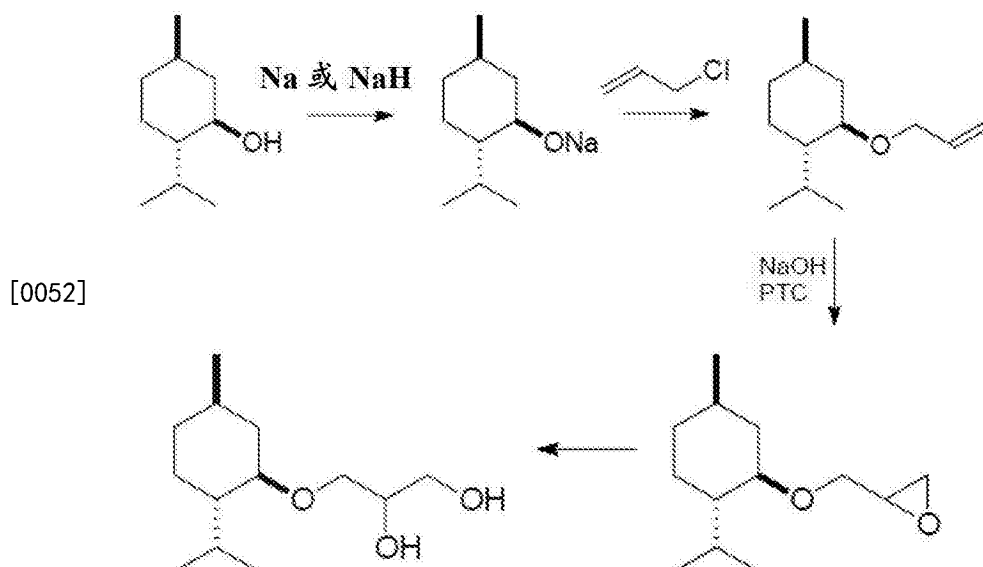
[0049] 通过用薄荷醇酯化乳酸得到第一种结构,其中使薄荷酮与甘油进行缩醛化得到薄荷醇(参见DE 2608226 A1, H&R)。这组化合物还包括3-(1-薄荷氧基)-1,2,丙二醇,也称作冷却剂10(FEMA GRAS 3784,参见US6,328,982, TIC)和3-(1-薄荷氧基)-2-甲基-1,2,丙二醇(FEMA GRAS 3849),其还包含另一个甲基。



[0050]

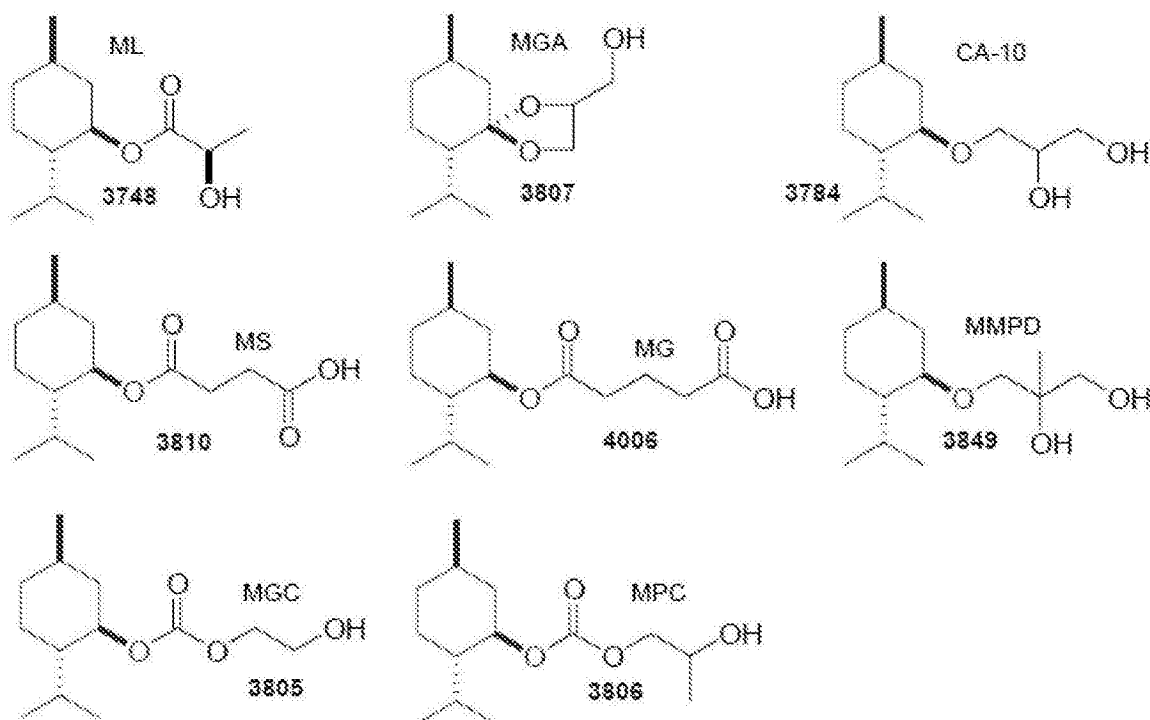
冷却剂 10 1-薄荷氧基-2-甲基 1,2-丙二醇

[0051] 例如,根据如下方案基于薄荷醇生产3-(1-薄荷氧基)-1,2,丙二醇(参见美国专利US4,459,425, Takagaso):



[0053] 作为可替代选择的途径,其中在第一步中薄荷醇与表氯环氧丙烷反应,该途径描述在美国专利US6,407,293和美国专利US6,515,188 (Takagaso) 中。在下文中提供了优选薄荷醇化合物的概述, 其特征在于C0键:

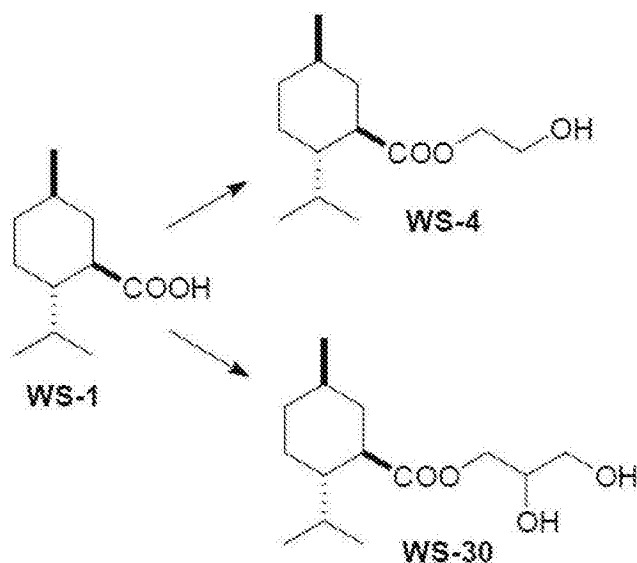
[0054]



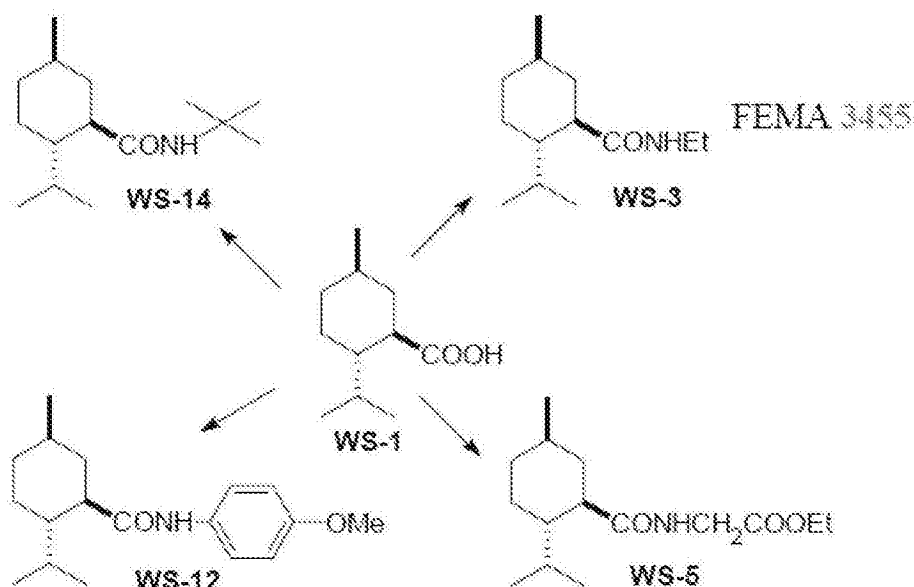
[0055] 在这些物质中,已经证实下列物质是特别有利的:薄荷酮甘油缩醛/酮缩醇和乳酸薄荷酯以及薄荷醇乙二醇碳酸酯,或薄荷醇丙二醇碳酸酯,它们相应地由申请人在商品名 **Frescolat[®] MGA**、**Frescolat[®] ML**、**Frescolat[®] MGC** 和 **Frescolat[®] MPC** 下销售。

[0056] 在二十世纪七十年代首次研发了在3-位上具有C-C键的薄荷醇化合物。除这些之外,还可以使用本发明含义范围内许多代表性物质。这些物质一般称作WS类型。薄荷醇衍生物形成基质体(base body),其中羟基被羧基替代(WS-1)。所有其他WS类型衍生自这种结

构,例如在本发明含义范围内优选的种类WS-3、WS-4、WS-5、WS-12、WS-14和WS-30。如下的两种示例显示了合成途径:



[0057]



[0058] 衍生自WS-1的酯类描述在例如美国专利US4,157,384中且相应的N-取代的酰胺类描述在J.Soc.Cosmet.Chem.S.185-200 (1978) 中。

[0059] 在本发明的另一个优选的实施方案中,所述组合物可以包含化妆品添加剂作为成分(c),所述的化妆品添加剂选自表面活性剂、油体、乳化剂、珠光蜡、稳定剂、增稠剂、富脂剂(superfatty agent)、稳定剂、聚合物、硅氧烷化合物(silicone compounds)、脂肪、蜡、卵磷脂、磷脂类、UV防护因子、保湿剂、生物来源的试剂(biogenic actives)、抗氧化剂、除臭剂、止汗剂、去头屑剂、成膜剂、溶胀剂、驱虫剂、自鞣剂(self-tanning agents)、酪氨酸抑制剂(脱色剂)、助水溶物、增溶剂、防腐剂、芳香油和染料及其混合物。所述组合物特别是在作为乳剂存在时的特征在于可贮存性改善。

[0060] 本发明的制品可以包含重量比为0.1:99至99.9:1、优选10:90至90:10、更优选25:75至75:25且特别优选40:60至60:40的成分(a)和(b)。可以包含重量比为0.01:99.9至2:

98、优选0.5:99.5至1.5:98.5且最优选约1:99的成分(a+b)和(c)。

[0061] 工业化应用

[0062] 化妆品和/或药物组合物

[0063] 本发明的另一个主题涉及化妆品组合物,包含

[0064] (a) 薄荷呋喃;

[0065] (b) 对应于式(I)、(II)和/或(III)的薄荷醇化合物;和

[0066] (c) 经批准用于化妆品应用的载体。

[0067] 所述的化妆品优选包括护肤产品、护发产品、身体护理产品、防晒剂和口腔和牙齿护理产品。特别有利的是作为乳剂、微乳或PIT乳剂存在的组合物。

[0068] 本发明的另一个主题涉及用于治疗感冒症状(cold symptom)的药物组合物,包含

[0069] (a) 薄荷呋喃;

[0070] (b) 对应于式(I)、(II)和/或(III)的薄荷醇化合物;和

[0071] (c) 经批准用于药物应用的载体,

[0072] 其中本发明的特征在于进行治疗应用。

[0073] 所述的药物产品优选包括缓解感冒症状的锭剂、感冒滴剂、糖浆剂、感冒香膏(cold balms)和感冒喷雾剂。

[0074] 化妆品或药物载体优选选自水、包含2-6个碳原子的醇类、包含1-10个碳原子和2-4个羟基的多元醇类和油体。除水外,还特别优选乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇和直链或支链、饱和且特别是不饱和的脂肪酸与包含1-6个碳原子的醇的酯类,所述脂肪酸包含6-22个碳原子且优选8-18个碳原子。

[0075] 本发明的化妆品和/或药物组合物可以包含重量比为0.1:99至99.9:1、优选10:90至90:10、更优选25:75至75:25且最优选40:60至60:40的成分(a)和(b)。可以包含重量比为0.01:99.9至2:98、优选0.5:99.5至1.5:98.5且特别优选约1:99的成分(a+b)和(c)。

[0076] 化妆品和/或药物组合物可以包含其他典型的助剂和添加剂,例如温和的表面活性剂、油体、乳化剂、珠光蜡、稠度因子(consistency factors)、增稠剂、富脂剂、稳定剂、聚合物、硅氧烷化合物、脂肪、蜡、卵磷脂、磷脂类、UV防护因子、保湿剂、生物来源的试剂、抗氧化剂、驱虫剂、自鞣剂、酪氨酸抑制剂(脱色剂)、助水溶物、增溶剂、防腐剂、芳香油和染料等。

[0077] 表面活性剂

[0078] 适合的表面活性剂可以包括阴离子、非离子、阳离子和/或兼性或两性离子表面活性剂。其在活性剂中的比例通常占约1-70%重量、优选约5-50%重量且更优选约10-30%重量。阴离子表面活性剂的典型实例是皂类、烷基苯磺酸盐、烷磺酸盐、烯烴磺酸盐、烷基醚磺酸盐、甘油醚磺酸盐、 α -甲酯磺酸盐、磺基脂肪酸、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、甘油醚硫酸盐、脂肪酸醚硫酸盐、羟基混合醚硫酸盐、单酸甘油酯(醚)硫酸盐、脂肪酸酰胺(醚)硫酸盐、一-和二烷基磺基琥珀酸盐、一-和二烷基磺基琥珀酰胺酸盐、磺基甘油三酯类、酰胺皂类、醚羧酸及其盐、脂肪酸羟乙基磺酸盐、脂肪酸肌氨酸盐、脂肪酸牛磺酸盐(taurides)、N-酰基氨基酸例如酰基乳酰乳酸盐、酰基酒石酸盐、酰基谷氨酸盐和酰基天冬氨酸盐、烷基寡糖苷硫酸盐、蛋白质脂肪酸缩合物(特别是基于小麦的植物产品)和烷基(醚)磷酸盐。如果阴离子表面活性剂包含聚乙二醇醚链,则它们可以具有常规的分布,不过,它们优选具有窄范围的

同系物分布。非离子表面活性剂的典型实例是脂肪醇聚乙二醇醚类、烷基苯酚聚乙二醇醚类、脂肪酸聚乙二醇酯类、脂肪酸酰胺聚乙二醇醚类、脂肪胺聚乙二醇醚类、烷氧基化甘油三酯类、混合醚类或混合甲醛类、任选部分氧化的烷(烯)基寡糖苷类或葡萄糖醛酸衍生物、脂肪酸-N-烷基葡萄糖酰胺类、蛋白质水解物(更具体地是基于小麦的植物产品)、多元醇脂肪酸酯类、糖酯类、山梨坦酯类和胺氧化物。如果非离子表面活性剂包含聚乙二醇醚链,则它们可以具有常规的分布,不过,它们优选具有窄范围的同系物分布。阳离子表面活性剂的典型实例是季铵化合物例如二甲基二硬脂酰氯化铵和酯季铵盐(esterquats),更具体地是季铵化脂肪酸三烷醇胺酯盐。兼性或两性离子表面活性剂的典型实例是烷基甜菜碱、烷基酰氨基甜菜碱、氨基丙酸盐、氨基甘氨酸盐、咪唑啉鎓甜菜碱和磺基甜菜碱。所举出的表面活性剂均为已知化合物。特别适合的温和的,即特别是皮肤相容性表面活性剂的典型实例是脂肪醇聚乙二醇醚硫酸酯/盐、单酸甘油酯硫酸酯/盐、一-和/或二烷基磺基琥珀酸酯/盐、脂肪酸羟乙基磺酸酯/盐、脂肪酸肌氨酸酯/盐、脂肪酸牛磺酸酯/盐、脂肪酸谷氨酸酯/盐、 α -烯烴磺酸酯/盐、醚羧酸、烷基寡糖苷类、脂肪酸葡萄糖酰胺类、烷基酰氨基甜菜碱、两性缩醛类和/或蛋白质脂肪酸缩合物,优选后者是基于小麦的蛋白质。

[0079] 油体

[0080] 适合的油体是例如基于具有6-18、优选8-10个碳原子的脂肪醇类的Guerbet醇类、直链C6-C22-脂肪酸与直链或支链C6-C22-脂肪醇类形成的酯类或支链C6-C13-羧酸与直链或支链C6-C22-脂肪醇类形成的酯类,例如肉豆蔻酸肉豆蔻酯、棕榈酸肉豆蔻酯、硬脂酸肉豆蔻酯、异硬脂酸肉豆蔻酯、油酸肉豆蔻酯、山嵛酸肉豆蔻酯、芥酸肉豆蔻酯、肉豆蔻酸鲸蜡酯、棕榈酸鲸蜡酯、硬脂酸鲸蜡酯、异硬脂酸鲸蜡酯、油酸鲸蜡酯、山嵛酸鲸蜡酯、芥酸鲸蜡酯、肉豆蔻酸硬脂酸酯、棕榈酸十八烷醇酯、硬脂酸十八酯、异硬脂酸硬脂酸酯、油酸硬脂酸酯、山嵛酸硬脂酸酯、芥酸硬脂酸酯、异肉豆蔻酸硬脂酸酯、异棕榈酸十八烷醇酯、异硬脂酸十八酯、异异硬脂酸硬脂酸酯、异油酸硬脂酸酯、异山嵛酸硬脂酸酯、异油酸硬脂酸酯、肉豆蔻酸油酯、棕榈酸油酯、硬脂酸油酯、异硬脂酸油酯、油酸油酯、山嵛酸油酯、芥酸油酯、肉豆蔻酸山嵛酯、棕榈酸山嵛酯、硬脂酸山嵛酯、异硬脂酸山嵛酯、油酸山嵛酯、山嵛酸山嵛酯、芥酸山嵛酯、肉豆蔻酸瓢儿菜酯、棕榈酸瓢儿菜酯、硬脂酸瓢儿菜酯、异硬脂酸瓢儿菜酯、油酸瓢儿菜酯、山嵛酸瓢儿菜酯和芥酸瓢儿菜酯。另外适合的是直链C6-C22-脂肪酸与支链醇类特别是2-乙基己醇形成的酯类、C18-C38-烷基羟基羧酸与直链或支链C6-C22-脂肪醇类形成的酯类特别是苹果酸二辛酯、直链和/或支链脂肪酸与多元醇类(例如丙二醇、二聚醇或三聚醇)和/或Guerbet醇类形成的酯类、基于C6-C10-脂肪酸的甘油三酯类、基于C6-C18-脂肪酸的液体甘油一酯/二酯/三酯混合物、C6-C22-脂肪醇类和/或Guerbet醇类与芳香羧酸特别是苯甲酸形成的酯类、C2-C12-二羧酸与具有1-22个碳原子的直链或支链醇类或具有2-10个碳原子和2-6个羟基的多元醇类形成的酯类、植物油、支链伯醇类、取代的环己烷、直链和支链C6-C22-脂肪醇碳酸酯类例如碳酸二辛酯(**Cetiol[®]CC**)、基于具有6-18、优选8-10个碳原子的脂肪醇类的Guerbet碳酸酯类、苯甲酸与直链和/或支链C6-C22-醇类的酯类(例如**Finsolv[®]TN**)、具有6-22个碳原子/烷基的直链或支链对称或不对称二烷基醚类例如二辛酰醚(**Cetiol[®]OE**)、环氧化脂肪酸酯类与多元醇类的开环产物、硅油(环甲硅油、硅氧烷聚甲基聚硅氧烷(silicone methicone)等级等)和/或脂族或环烷烴类例如

角鲨烷、角鲨烯或二烷基环己烷类。

[0081] 乳化剂

[0082] 适合的乳化剂是例如选自至少下组之一的非离子化表面活性剂：

[0083] • 2-30mol环氧乙烷和/或0-5mol环氧丙烷在直链C8-22脂肪醇上、在C12-22脂肪酸上和/或在烷基中包含8-15个碳原子的烷基苯酚上和/或在烷基中包含8-22个碳原子的烷基胺上的加成产物；

[0084] • 在烷(烯)基中包含8-22个碳原子的烷基和/或烯基寡糖苷类及其乙氧基化类似物；

[0085] • 1-15mol环氧乙烷在蓖麻油和/或氢化蓖麻油上的加成产物；

[0086] • 15-60mol环氧乙烷在蓖麻油和/或氢化蓖麻油上的加成产物；

[0087] • 甘油和/或山梨坦与包含12-22个碳原子的不饱和、直链或饱和、支链脂肪酸和/或包含3-18个碳原子的羟基羧酸的偏酯及其在1-30mol 环氧乙烷上的加成产物；

[0088] • 聚甘油(平均自我缩合度为2-8)、聚乙二醇(分子量400-5,000)、三羟甲基丙烷、季戊四醇、糖醇类(例如山梨醇)、烷基糖苷类(例如甲基糖苷、丁基糖苷、月桂基糖苷)和聚糖苷类(例如纤维素)与包含12-22个碳原子的饱和和/或不饱和、直链或支链脂肪酸和/或包含3-18个碳原子的羟基羧酸形成的偏酯及其在1-30mol环氧乙烷上的加成产物；

[0089] • 季戊四醇、脂肪酸、柠檬酸和脂肪醇的混合酯类和/或包含6-22个碳原子的脂肪酸、甲基葡萄糖和多元醇类,优选甘油或聚合甘油的混合酯类；

[0090] • 一-、二-和三烷基磷酸酯类和一-、二和/或三-PEG-烷基磷酸酯类及其盐；

[0091] • 羊毛蜡醇；

[0092] • 聚硅氧烷/多烷基聚醚共聚物和相应的衍生物；

[0093] • 嵌段共聚物例如聚乙二醇-30二聚羟基硬脂酸酯；

[0094] • 聚合物乳化剂例如Cognis的Pemulen型(TR-1,TR-2) Goodrich或 **Cosmedia[®]** SP；

[0095] • 聚亚烷基二醇类；和

[0096] • 甘油碳酸酯。

[0097] 特别适合的乳化剂更详细地描述如下：

[0098] (a) 烷氧基化物

[0099] 环氧乙烷和/或环氧丙烷在脂肪醇、脂肪酸、烷基苯酚上或在蓖麻油上的加成产物是已知商购的产品。它们是同系物混合物,其平均烷氧基化度对应于环氧乙烷和/或环氧丙烷与进行加成反应的底物的量之比。乙烯在甘油上的加成产物的C_{12/18}脂肪酸一酯类和二酯称作化妆品组合物的脂质层增强剂。

[0100] (b) 烷基-和/或烯基寡糖苷类

[0101] 烷基和/或烯基寡糖苷类、生产方法及其应用是现有技术中已知的。特别地,通过使葡萄糖或寡糖类与包含8-18个碳原子的伯醇类反应生产它们。只要涉及糖苷成分,则环糖单元通过糖苷键连接脂肪醇的单糖苷类和具有优选至多约8的寡聚度的寡聚糖苷类是适合的。寡聚度是统计学平均值,这种技术产品为典型的同系物分布基于该值。

[0102] (c) 偏甘油酯类

[0103] 适合的偏甘油酯类的典型实例是羟基硬脂酸单酸甘油酯、羟基硬脂酸甘油二酯、

异硬脂酸单酸甘油酯、异硬脂酸甘油二酯、油酸单甘油酯、油酸甘油二酯、蓖麻酸单酸甘油酯、蓖麻酸甘油二酯、亚油酸单酸甘油酯、亚油酸甘油二酯、亚麻酸单酸甘油酯、亚麻酸甘油二酯、芥酸单酸甘油酯、芥酸甘油二酯、酒石酸单酸甘油酯、酒石酸甘油二酯、柠檬酸单酸甘油酯、柠檬酸甘油二酯、苹果酸单酸甘油酯、苹果酸甘油二酯及其还可以包含来自该生产方法的少量甘油三酯的技术混合物。所举出的1-30且优选5-10mol环氧乙烷在偏甘油酯上的加成产物也是适合的。

[0104] (d) 山梨坦酯类

[0105] 适合的山梨坦酯类是单异硬脂酸山梨坦、倍半异硬脂酸山梨坦、二异硬脂酸山梨坦、三异硬脂酸山梨坦、单油酸山梨坦、倍半油酸山梨坦、二油酸山梨坦、三油酸山梨坦、单芥酸山梨坦、倍半芥酸山梨坦、二芥酸山梨坦、三芥酸山梨坦、单蓖麻酸山梨坦、倍半蓖麻油酸山梨坦、二蓖麻油酸山梨坦、三蓖麻油酸山梨坦、单羟基硬脂酸山梨坦、倍半羟基硬脂酸山梨坦、二羟基硬脂酸山梨坦、三羟基硬脂酸山梨坦、单酒石酸山梨坦、倍半酒石酸山梨坦、二酒石酸山梨坦、三酒石酸山梨坦、单柠檬酸山梨坦、倍半柠檬酸山梨坦、二柠檬酸山梨坦、三柠檬酸山梨坦、单马来酸山梨坦、倍半马来酸山梨坦、二马来酸山梨坦、三马来酸山梨坦及其技术混合物。所举出的1-30且优选5-10mol环氧乙烷在山梨坦酯类上的加成产物也是适合的。

[0106] (e) 聚甘油酯类

[0107] 适合的聚甘油酯类的典型实例是聚甘油基-2二聚羟基硬脂酸酯 (**Dehymuls® PGPH**)、聚甘油-3-二异硬脂酸酯 (**Lameform® TGI**)、聚甘油基-4异硬脂酸酯 (**Isolan® GI 34**)、聚甘油基-3油酯、二异硬脂酰基聚甘油基-3二异硬脂酸酯 (**Isolan® PDI**)、聚甘油基-3甲基葡萄糖二硬脂酸酯 (**Tego Care® 450**)、聚甘油基-3蜂蜡 (**Cera Bellina®**)、聚甘油基-4癸酸酯(聚甘油癸酸酯T2010/90)、聚甘油基-3鲸蜡醚 (**Chimexane® NL**)、聚甘油基-3二硬脂酸酯 (**Cremophor® GS 32**) 和聚甘油聚蓖麻油酯 (**Admul® WOL 1403**)、聚甘油基二聚酸酯异硬脂酸酯 (polyglyceryl dimerate isostearate) 及其混合物。其他适合的多元醇酯类的实例是三羟甲基丙烷或季戊四醇与月桂酸、椰油脂肪酸、牛油脂肪酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、山萘酸等的一-、二-和三酯类。

[0108] (f) 阴离子乳化剂

[0109] 典型的阴离子乳化剂是脂族C12-22脂肪酸例如棕榈酸、硬脂酸或例如山萘酸和C12-22二羧酸例如壬二酸或例如癸二酸。

[0110] (g) 两性和阳离子乳化剂

[0111] 其他适合的乳化剂是两性离子表面活性剂。两性离子表面活性剂是表面活性化合物,其在分子中包含至少一个季铵基团和至少一个羧酸酯基和一个磺酸酯基。特别适合的两性离子表面活性剂是所谓的甜菜碱,例如甘氨酸N-烷基-N,N-二甲基铵,例如甘氨酸椰油基(coco)烷基二甲基铵、甘氨酸N-酰氨基丙基-N,N-二甲基铵例如在烷基或酰基中包含8-18个碳原子的甘氨酸椰油基酰氨基丙基二甲基铵和2-烷基-3-羧甲基-3-羟乙基咪唑啉类和椰油基酰氨基乙基羟乙基羧甲基甘氨酸酯/盐。特别优选已知的CTFA名称为椰油酰氨基

丙基甜菜碱的脂肪酸酰胺衍生物。两性表面活性剂也是适合的乳化剂。两性表面活性剂是表面活性化合物,其在分子中除C8/18烷基或酰基外还包含至少一个游离氨基和至少一个-COOH-或-SO₃H-基团并且能够形成内盐。适合的两性表面活性剂的实例是在烷基中包含约8-18个碳原子的N-烷基甘氨酸、N-烷基丙酸、N-烷基氨基丁酸、N-烷基亚氨基丙酸、N-羟乙基-N-烷基酰氨基丙基甘氨酸、N-烷基牛磺酸、N-烷基肌氨酸、2-烷基氨基丙酸和烷基氨基乙酸。特别优选的两性表面活性剂是N-椰油基烷基氨基丙酸酯/盐、椰油酰氨基乙基氨基丙酸酯/盐和C12/18酰基肌氨酸。最终,阳离子表面活性剂也是适合的乳化剂,其中特别优选酯季铵化合物类型,优选甲基-季铵化二脂肪酸三乙醇胺酯盐。

[0112] 脂肪和蜡

[0113] 脂肪的典型实例是甘油酯类,即固体或液体植物或动物产品,它们主要由高级脂肪酸的混合甘油酯类组成。适合的蜡特别是天然蜡,例如小烛树蜡、巴西棕榈蜡、日本蜡、芦苇草蜡(espartograss wax)、软木蜡、小冠椰子蜡(guaruma wax)、米糠油蜡、甘蔗蜡、小冠巴西棕榈蜡(ouricury wax)、褐煤蜡、蜂蜡、虫胶蜡、鲸蜡、羊毛脂(羊毛蜡)、尾脂、地蜡、石蜡(地蜡)、凡士林油、固体石蜡和微晶蜡;化学修饰的蜡(硬蜡)例如褐煤酯蜡、沙索蜡、氢化希蒙得木蜡(hydrogenated jojoba waxes)和合成蜡例如聚亚烷基蜡和聚乙二醇蜡。除脂肪外,其他适合的添加剂是脂肪类物质,例如卵磷脂和磷脂。本领域技术人员将卵磷脂称作甘油磷脂,其由脂肪酸、甘油、磷酸和胆碱通过酯化形成。因此,卵磷脂通常也被本领域技术人员称作磷脂酰胆碱类(PCs)。天然卵磷脂的实例是脑磷脂,也称作磷脂酸,并且是1,2-二酰基-sn-甘油-3-磷酸的衍生物。相反,磷脂一般应理解为磷酸与甘油(甘油磷酸)的单酯且优选二酯,其通常被分类为脂肪。鞘氨醇和鞘脂也是适合的。

[0114] 珠光蜡

[0115] 适合的珠光蜡是例如亚烷基二醇酯类,尤其是乙二醇二硬脂酸酯;脂肪酸烷醇酰胺类,尤其是椰油基脂肪酸二乙醇酰胺;偏甘油酯类,尤其是硬脂酸单酸甘油酯;多元任选羟基取代的羧酸与包含6-22个碳原子的脂肪醇的酯类,尤其是酒石酸的长链酯类;脂肪化合物例如如总计包含至少24个碳原子的脂肪醇类、脂肪酮类、脂肪醛类、脂肪醚类和脂肪碳酸酯类,尤其是月桂酮和双十八烷醚;脂肪酸例如硬脂酸、羟基硬脂酸或山萘酸、包含12-22个碳原子的烯烃环氧化物与包含12-22个碳原子的脂肪醇类和/或包含2-15个碳原子和2-10个羟基的多元醇类的开环产物及其混合物。

[0116] 稠度因子和增稠剂

[0117] 主要使用的稠度因子是包含12-22且优选16-18个碳原子的脂肪醇类或羟基脂肪醇类且还有偏甘油酯类、脂肪酸或羟基脂肪酸。优选使用这些物质与烷基寡糖苷类和/或相同链长的脂肪酸N-甲基葡萄糖酰胺类和/或聚甘油聚-12-羟基硬脂酸酯类的组合。适合的增稠剂是例如**Aerosil®**型(亲水性硅酸盐)、多糖类,更具体地是黄原胶、瓜尔胶、琼脂、藻酸盐和甲基纤维素(tyloses)、羧甲基纤维素和羟乙基和羟丙基纤维素,还有脂肪酸的相对高分子量聚乙二醇一酯类和二酯类、聚丙烯酸酯类(例如**Carbopols®**和Pemulen型

[Goodrich]; **Synthalens®** [Sigma]; Keltrol型[Kelco]; Sepigel型[Seppic]; Salcare型[Allied Colloids])、聚丙烯酰胺类、聚合物、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮。已经批准特别有效的其他稠度因子是膨润土例如**Bentone®** Gel VS-5PC (Rheox), 其为环戊硅氧烷、二

硬脂二甲铵锂蒙脱石(disteardimonium hectorite)和碳酸丙烯酯的混合物。其他适合的稠度因子是表面活性剂例如乙氧基化脂肪酸甘油酯类、脂肪酸与多元醇类例如季戊四醇或三羟甲基丙烷的酯类、窄范围的脂肪醇乙氧基化物或烷基寡糖苷类和电解质例如氯化钠和氯化铵。

[0118] 富脂剂

[0119] 富脂剂可以选自这样的物质,例如羊毛脂和卵磷脂且还有聚乙氧基化或聚酰化羊毛脂和卵磷脂衍生物、多元醇脂肪酸酯类、单酸甘油酯类和脂肪酸烷醇酰胺类,脂肪酸烷醇酰胺类也用作泡沫稳定剂。

[0120] 稳定剂

[0121] 脂肪酸的金属盐例如硬脂酸镁、硬脂酸铝和/或硬脂酸锌或蓖麻油酸镁、蓖麻油酸铝和/或蓖麻油酸锌可以用作稳定剂。

[0122] 聚合物

[0123] 适合的阳离子聚合物是例如,阳离子纤维素衍生物,例如可获自名称为Polymer JR **400®**的Amerchol的季铵化羟乙基纤维素、阳离子淀粉、二烯丙基铵盐和丙烯酰胺类的共聚物、季铵化乙烯吡咯烷酮/乙烯基咪唑聚合物例如 **Luviquat®** (BASF)、聚乙二醇类和胺类的缩合产物、季铵化胶原蛋白多肽类例如月桂基二甲基铵(lauryldimonium)羟丙基水解胶原蛋白 (**Lamequat® L**, Grünau)、季铵化小麦多肽类、聚乙烯亚胺、阳离子硅氧烷聚合物例如氨基二甲聚硅氧烷(amodimethicone)、己二酸和二甲氨基羟丙基二亚乙基三胺的共聚物 (**Cartaretine®**, Sandoz)、丙烯酸与二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物 (**Merquat® 550**, Chemviron)、聚氨基聚酰胺类(polyaminopolyamides)及其交联水溶性聚合物、阳离子壳多糖衍生物例如任选以微晶分布的季铵化脱乙酰壳多糖、二卤代烷基例如二溴丁烷与双-二烷基胺类例如双-二甲氨基-1,3-丙烷的缩合产物、阳离子瓜尔胶例如 Celanese的 **Jaguar® CBS**、**Jaguar® C-17**、**Jaguar® C-16**、季铵化铵盐聚合物例如Miranol的 **Mirapol® A-15**、**Mirapol® AD-1**、**Mirapol® AZ-1**。

[0124] 适合的阴离子、两性离子、兼性和非离子聚合物是例如醋酸乙烯酯/巴豆酸共聚物、乙烯吡咯烷酮/丙烯酸乙酯共聚物、醋酸乙烯酯/马来酸丁酯/丙烯酸异冰片酯共聚物、甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物及其酯类、非交联和多元醇-交联聚丙烯酸、丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酸酯共聚物、辛基丙烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯/甲基丙烯酸2-羟丙酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、乙烯吡咯烷酮/醋酸乙酯共聚物、乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯/乙烯基己内酰胺三元共聚物和任选衍生的纤维素醚类和硅氧烷类。

[0125] 硅氧烷化合物

[0126] 适合的硅氧烷化合物是例如二甲基聚硅氧烷类、甲基苯基聚硅氧烷类、环硅氧烷类和氨基-、脂肪酸-、醇-、聚醚-、环氧-、氟-、糖苷-和/或烷基-修饰的硅氧烷化合物,它们在室温下可以是液体,也可以是树脂样。其他适合的硅氧烷化合物是西甲硅油,它们是具有200-300个二甲基硅氧烷单元的平均链长的二甲硅油与氢化硅酸盐的混合物。

[0127] UV防护因子

[0128] UV防护因子是例如在室温下是液体或晶体并且能够吸收紫外线辐射和以长波辐射形式释放吸收能量例如热的有机物质(滤光剂)。UV防护因子通常以0.1-5且优选0.2-1%重量的量存在。UV-B过滤剂可以是油溶性或水溶性的。下面是油溶性物质的实例:

[0129] • 3-亚苄基樟脑或3-亚苄基降樟脑及其衍生物例如3-(4-甲基亚苄基)-樟脑;

[0130] • 4-氨基苯甲酸衍生物,优选4-(二甲氨基)-苯甲酸-2-乙基己酯、4-(二甲氨基)-苯甲酸-2-辛酯和4-(二甲氨基)-苯甲酸戊酯;

[0131] • 肉桂酸酯类,优选4-甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯、4-甲氧基肉桂酸丙酯、4-甲氧基肉桂酸异戊酯、2-氰基-3,3-苯基肉桂酸-2-乙基己酯(氰双苯丙烯酸辛酯);

[0132] • 水杨酸酯类,优选水杨酸-2-乙基己酯、水杨酸-4-异丙基苄酯、水杨酸高薄荷酯;

[0133] • 二苯甲酮衍生物,优选2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-甲基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮;

[0134] • 亚苄基丙二酸酯类,优选4-甲氧基亚苄基丙二酸二-2-乙基己酯;

[0135] • 三嗪衍生物,例如2,4,6-三苯氨基-(对-碳-2'-乙基-1'-己氧基)-1,3,5-三嗪和辛基三嗪酮或二辛基丁酰氨基三嗪酮(**Uvasorb[®] HEB**);

[0136] • 丙-1,3-二酮类,例如1-(4-叔丁基苯基)-3-(4'-甲氧基苯基)-丙-1,3-二酮;

[0137] • 酮基三环(5.2.1.0)癸烷衍生物。

[0138] 适合的水溶性物质是:

[0139] • 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸及其碱金属、碱土金属、铵、烷基铵、烷醇铵和葡萄糖铵盐;

[0140] • 1H-苯并咪唑-4,6-二磺酸、2,2'-(1,4-亚苯基)双-、二钠盐(**Neo Heliopan[®] AP**);

[0141] • 二苯甲酮类的磺酸衍生物、优选2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸及其盐;

[0142] • 3-亚苄基樟脑的磺酸衍生物例如4-(2-氧代-3-亚冰片基(bornylidene)甲基)-苯磺酸和2-甲基-5-(2-氧代-3-亚冰片基)-磺酸及其盐。

[0143] 典型的UV-A过滤剂特别是苯甲酰基甲烷的衍生物,例如1-(4'-叔丁基苯基)-3-(4'-甲氧基苯基)-丙-1,3-二酮、4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷(**Parsol[®] 1789**)、2-(4-二乙氨基-2-羟基苯甲酰基)-苯甲酸己酯(**Uvinul[®] A Plus**)、1-苯基-3-(4'-异丙基苯基)-丙-1,3-二酮和烯胺化合物。UV-A和UV-B过滤剂当然也可以以混合物的形式使用。特别有利的组合由苯甲酰基甲烷的衍生物例如4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷(**Parsol[®] 1789**)和2-氰基-3,3-苯基肉桂酸-2-乙基己酯(氰双苯丙烯酸辛酯)与肉桂酸酯类、优选4-甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯和/或4-甲氧基肉桂酸丙酯和/或4-甲氧基肉桂酸异戊酯的组合组成。例如,这些组合是有效地与水溶性过滤剂组合,例如2-苯基苯并咪唑-5-磺酸及其碱金属、碱土金属、铵、烷基铵、烷醇铵和葡萄糖铵盐。

[0144] 除举出的可溶性物质外,不溶型避光色素即细分散的金属氧化物或盐也可以用于该目的。适合的金属氧化物的实例特别是氧化锌和二氧化钛,还有铁、锆、硅、锰、铝和铈的氧化

物及其混合物。硅酸盐(滑石粉)、硫酸钡和硬脂酸锌可以用作盐。氧化物和盐以护肤色素和护肤乳剂和装饰用化妆品的形式使用。颗粒应具有小于100nm、优选5-50nm且更优选15-30nm的平均直径。它们是球形,不过,也可以使用椭圆形的颗粒或其他非球形颗粒。还可以对色素进行表面处理,即亲水化或疏水化。典型的实例是涂敷的二氧化钛,例如Titandioxid T805 (Degussa) 和 **Eusolex®T2000**、**Eusolex®T**、**Eusolex®T-ECO**、**Eusolex®T-S**、**Eusolex®T-Aqua**、**Eusolex®T-45D**(均来自Merck)、Uvinul TiO2 (BASF)。适合的疏水性涂敷材料尤其是硅氧烷类等,尤其是三烷氧基辛基硅烷或西甲硅油。所谓的微粉化或纳米色素优选用于防晒产品。优选使用微粉化氧化锌,例如**Z-COTE®**或**Z-COTE HP1®**。

[0145] 保湿剂

[0146] 加入保湿剂以改善组合物的感觉特性和调节皮肤水化。同时,本发明组合物在冷的温度下的稳定性增加,特别是在乳剂中。保湿剂的存在量典型地在0.1-15%重量、优选1-10%重量且更具体地是5-10%重量。

[0147] 本发明适合的保湿剂是氨基酸、吡咯烷酮碳酸、乳酸及其盐、拉克替醇、脲和脲衍生物、尿酸、葡糖胺、肌酸酐、胶原蛋白的水解产物、脱乙酰壳多糖或脱乙酰壳多糖盐/-衍生物等,且特别是多元醇类和多元醇衍生物(例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、赤藻糖醇、1,2,6-己三醇、聚乙二醇例如PEG-L4、PEG-L6、PEG-L7、PEG-L8、PEG-9、PEG-L10、PEG-L12、PEG-L14、PEG-L16、PEG-L18、PEG-L20)、糖和糖衍生物(果糖、葡萄糖、麦芽糖、麦芽糖醇、甘露糖醇、肌糖、山梨醇、山梨醇基硅烷二醇(sorbitol silandiol)、蔗糖、海藻糖、木糖、木糖醇、葡糖醛酸及其盐等)、乙氧基化山梨醇(sorbeth-L6、Sorbeth-L20、Sorbeth-L30、Sorbeth-L40)、蜂蜜和氢化蜂蜜、氢化淀粉水解物和氢化小麦蛋白和PEG-L20-L醋酸酯共聚物的混合物。本发明特别优选的保湿剂是甘油、双甘油、三甘油和丁二醇。

[0148] 生物来源的试剂和抗氧化剂

[0149] 生物来源的试剂是例如生育酚、醋酸生育酚酯、棕榈酸生育酚酯、抗坏血酸、(脱氧)核糖核酸及其片段化产物、β-葡聚糖类、视黄醇、没药醇、尿囊素、植三醇、泛醇、AHA酸、氨基酸、神经酰胺类、假神经酰胺类、精油、植物提取物例如李属提取物、班巴拉坚果提取物和复合维生素。

[0150] 抗氧化剂中断一旦UV射线进入皮肤就引发的光-化学反应链。典型的实例是氨基酸(例如甘氨酸、组氨酸、酪氨酸、色氨酸)及其衍生物、咪唑类(例如尿刊酸)及其衍生物、肽类例如D,L-肌肽、D-肌肽、L-肌肽及其衍生物(例如鹅肌肽)、类胡萝卜素、胡萝卜素类(例如α-胡萝卜素、β-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(例如二氢脂酮酸)、金硫葡萄糖、丙硫氧嘧啶和其他硫醇类(例如硫氧还蛋白、谷胱甘肽、半胱氨酸、胱氨酸、胱胺和糖基、N-乙酰基、甲基、乙基、丙基、戊基、丁基和月桂基、棕榈酰基、油酰基、γ-亚油酰基、胆甾醇基及其甘油酯类)及其盐、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸双十八酯、硫二丙酸及其衍生物(酯类、醚类、肽类、脂质、核苷酸、核苷和盐)和硫磺亚胺(sulfoximine)化合物(例如丁硫氨酸硫磺亚胺类、高半胱氨酸硫磺亚胺、丁硫氨酸磺类、戊-、己-和庚-硫基硫磺亚胺),它们的量是极少的相容性剂量(例如pmol-mol/kg);还有(金属)螯合物(例如α-羟基脂肪酸、棕榈酸、植酸、乳铁蛋白)、α-羟基酸(例如柠檬酸、乳酸、苹果酸)、腐殖酸、胆汁酸、胆汁提取物、胆红素、胆绿素、EDTA、EGTA及其衍生物、不饱和脂肪酸

及其衍生物(例如 γ -亚麻酸、亚油酸、油酸)、叶酸及其衍生物、泛醌和泛醇及其衍生物、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Mg、抗坏血酸醋酸酯)、生育酚类和衍生物(例如醋酸维生素E)、维生素A和衍生物(棕榈酸维生素A)和安息香树脂的苯甲酸松酯、芸香亭酸及其衍生物、 α -糖基芦丁、阿魏酸、亚糠基葡萄糖醇、肌肽、丁羟甲苯、丁基羟基茴香醚、去甲二氢愈创木树脂酸、去甲二氢愈创木酸、三羟基丁酸酚酮、尿酸及其衍生物、甘露糖及其衍生物、超氧化物歧化酶、锌及其衍生物(例如ZnO、ZnSO₄)、硒及其衍生物(例如甲硫氨酸硒)、芪类及其衍生物(例如芪氧化物、反式芪氧化物)和这些适应于本发明目的的活性物质的衍生物(盐、酯类、醚类、糖类、核苷酸、核苷、肽类和脂质)。

[0151] 除臭剂和抗微生物剂

[0152] 化妆品除臭剂抵抗、掩蔽或消除体臭。体臭通过顶质分泌的排汗时皮肤细菌的作用形成,其产生形成令人不愉快的嗅气味降解产物。因此,除臭剂包含作为细菌抑制剂、酶抑制剂、气味吸收剂或气味掩蔽剂起作用的活性成分。

[0153] (a) 病菌抑制剂

[0154] 适合的细菌抑制剂主要是所有对革兰氏阳性菌有效的物质,例如4-羟基苯甲酸及其盐和酯类、N-(4-氯苯基)-N'-(3,4-二氯苯基)脲、2,4,4'-三氯-2'-羟基-二苯基醚(三氯生)、4-氯-3,5-二甲基-苯酚、2,2'-亚甲基双(6-溴-4-氯苯酚)、3-甲基-4-(1-甲基乙基)苯酚、2-苄基-4-氯-苯酚、3-(4-氯苯氧基)-1,2-丙二醇、3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、氯己定、3,4,4'-三氯碳酰苯胺(TTC)、抗菌香料、麝香草酚、百里香油、丁香酚、丁香油、薄荷醇、薄荷油、法尼醇、苯氧乙醇、甘油一癸酸酯、甘油一辛酸酯、甘油一月桂酸酯(GML)、二甘油一癸酸酯(DMC)、水杨酸N-烷基酰胺类例如正-辛基水杨酰胺或正-癸基水杨酰胺。

[0155] (b) 酶抑制剂

[0156] 适合的酶抑制剂是例如酯酶抑制剂。它们优选是柠檬酸三烷基酯,例如柠檬酸三甲酯、柠檬酸三丙酯、柠檬酸三异丙酯、柠檬酸三丁酯,且特别是柠檬酸三乙酯(**Hydagen[®] CAT**)。这些物质抑制酶活性,由此减少气味形成。其他属于适合的酯酶抑制剂的物质是固醇硫酸酯/盐或磷酸酯/盐例如羊毛甾醇、胆固醇、油菜甾醇、豆甾醇和谷甾醇硫酸酯/盐或磷酸酯/盐、二羧酸及其酯类例如戊二酸、戊二酸一乙酯、戊二酸二乙酯、己二酸、己二酸一乙酯、己二酸二乙酯、丙二酸和丙二酸二乙酯、羟基羧酸及其酯类例如柠檬酸、苹果酸、酒石酸或酒石酸二乙酯和甘氨酸锌。

[0157] (c) 气味吸附剂

[0158] 适合的气味吸收剂是能够吸收和大量地保留形成气味的化合物的物质。它们降低各成分的分压,由此还降低了其分散速率。重要的是香料在该过程中必须保持完整。气味吸收剂对细菌无效。它们包含作为主要成分的例如蓖麻油酸的络合锌盐或本领域技术人员已知作为“固定剂”的特异性显著气味中和香料,例如劳丹脂或苏合香脂的提取物或一些枞酸衍生物。气味掩蔽剂是香料或芳香油,除其作为气味掩蔽剂的功能外,它们赋予除臭剂相应的芳香特征。可以举出的芳香油是例如天然和合成香料的混合物。天然香料是来自花、茎和叶、果实、果皮、根、木材、草药和草、针状叶和分支和树脂和香脂的提取物。另外适合的是动物,例如麝猫和海狸香产品。典型的合成香料化合物是酯、醚、醛、酮、醇和烃型的产品。酯类型的香料化合物的实例是醋酸苄酯、醋酸对-叔丁基环己酯、醋酸里哪酯、醋酸苯乙酯、苯甲酸沉香酯、甲酸苄酯、环己基丙酸烯丙酯、丙酸苏合香酯和水杨酸苄酯。醚类包括例如苄

基乙基醚,而醛类包括例如包含8-18个碳原子的直链烷醛类、柠檬醛、香茅醛、香茅基氧基乙醛、兔耳草醛、羟基香茅醛、铃兰醛和波洁洪醛,酮类包括例如紫罗酮和甲基柏木酮,醇类包括茴香脑、香茅醇、丁香酚、异丁子香酚、香叶醇、沉香醇、苯乙醇和萜品醇,烃类主要包括萜类和香脂类。然而,优选使用不同香料化合物的混合物,它们一起产生令人愉快的香味特征。主要用作芳香成分的相对低挥发性精油也适合于作为芳香油,例如鼠尾草油、甘菊油、丁香油、蜜蜂花油、薄荷油、肉桂叶油、菩提树花油、杜松子油、岩石草油、乳香油、古蓬香胶油、劳丹脂油和熏衣草油。优选使用单独或混合物形式的香柠檬油、二羟基月桂烯醇、铃兰醛、新铃兰醛、香茅醇、苯乙醇、 α -己基肉桂醛、香叶醇、苜基丙酮、兔耳草醛、沉香醇、boisambrene Forte、ambroxan、吡啶、二氢茉莉酮酸甲酯、sandelice、柠檬油、橘皮油、橙油、乙醇酸烯丙基戊酯、3,6-二甲基-3-环己烯-甲醛(cyclovertal)、熏衣草油、鼠尾草油、 β -二氢大马酮、geranium oil bourbon、水杨酸环己酯、Vertofix Coeur、iso-E-Super、Fixolide NP、evernyl、iraldein gamma、苯乙酸、醋酸牛龙牛儿酯、醋酸苜酯、玫瑰醚、romilat、irotyl和florammat。

[0159] (d) 止汗活性剂

[0160] 止汗剂减少排汗且由此通过影响外泌汗腺活动的抗腋下潮湿和体臭。水或无水止汗剂制剂典型地包含下列成分:

- [0161] • 收敛活性成分;
- [0162] • 油成分;
- [0163] • 非离子乳化剂;
- [0164] • 辅助乳化剂;
- [0165] • 稠度因子;
- [0166] • 例如增稠剂或配合剂形式的助剂;和/或
- [0167] • 非水溶剂例如乙醇、丙二醇和/或甘油;

[0168] 适合的收敛止汗活性成分主要是铝、锆或锌盐。这种适合的止汗活性成分是例如氯化铝、水合氯化铝、水合二氯化铝、倍半羟基氯化铝及其例如与1,2-丙二醇的络合物、尿囊素羟铝(aluminium hydroxyallantoinate)、酒石酸氯化铝、三羟基氯化铝锆、四羟基氯化铝锆、五羟基氯化铝锆及其例如与氨基酸例如甘氨酸的络合物。典型地在止汗剂上遇到的油溶性和水溶性助剂还可以以相对少量存在。油溶性助剂例如包括,例如:

- [0169] • 抑制炎症、护肤或令人愉快味道的精油;
- [0170] • 合成护肤剂;和/或
- [0171] • 油溶性芳香油。

[0172] 常用的水溶性助剂是例如防腐剂、水溶性香料、pH值调节剂例如缓冲剂混合物、水溶性增稠剂例如水溶性天然或合成聚合物例如黄原胶、羟乙基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮或高分子量聚环氧乙烷。

[0173] 成膜剂

[0174] 标准成膜剂是例如脱乙酰壳多糖、微晶脱乙酰壳多糖、季铵化脱乙酰壳多糖、聚乙烯吡咯烷酮、乙烯吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物、丙烯酸系列的聚合物、四价纤维素(quaternary cellulose)衍生物、胶原蛋白、透明质酸及其盐和类似化合物。

[0175] 去头屑剂

[0176] 适合的去头屑剂是Pirocton Olamin(1-羟基-4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-2-(1H)-吡咯烷酮-1-乙醇胺盐)、**Baypival®**(Climbazole)、**Ketoconazol®**(4-乙酰基-1-[4-[2-(2,4-二氯苯基)-2-(1H-咪唑-1-基甲基)-1,3-二对苄基苯基甲酰胺(dioxylan)-c-4-基甲氧基苯基]-哌嗪、酮康唑、新康唑、二硫化硒、胶态硫、聚乙二醇山梨坦一油酸硫、蓖麻醇 聚乙氧基化硫、硫焦油馏分、水杨酸(或与六氯酚的组合)、十一烯酸、一乙醇酰胺磺基琥珀酸Na盐、**Lamepon® UD**(蛋白质/十一烯酸缩合物)、吡硫锌、巯氧吡啶铝和巯氧吡啶镁/硫酸双吡硫磺鎂。

[0177] 溶胀剂

[0178] 用于水相的适合的溶胀剂是胶岭石、粘土矿物、Pemulen和烷基-修饰的卡波姆类型(Goodrich)。其他适合的聚合物或溶胀剂可以在R.Lochhead的Cosm.Toil.108,95(1993)综述中找到。

[0179] 驱虫剂

[0180] 适合的驱虫剂是N,N-二乙基-间-甲苯甲酰胺、戊-1,2-二醇和乙基丁基乙酰基氨基丙酸酯。适合的自-鞣剂是二羟基丙酮。防止黑色素形成并且用于脱色剂的适合的酪氨酸抑制剂是例如熊果苷、阿魏酸、曲酸、香豆酸和抗坏血酸(维生素C)。

[0181] 用于口腔和牙齿护理产品的成分

[0182] 一般而言,牙膏和牙乳膏通常应理解为水、增稠剂、保湿剂、磨擦剂或清洁剂、表面活性剂、甜味剂、矫味剂、除臭剂和抗口腔和牙齿病症的活性剂的凝胶或糊状组合物。本发明的牙膏可以包含任意常用的清洁剂例如白垩、磷酸二钙、不溶性偏磷酸钠、硅酸铝、焦磷酸钙、微粒合成树脂、硅酸、氧化铝和三水合氧化铝。

[0183] 用于本发明牙膏的特别适合的清洁剂优选是微粒硅酸干凝胶、硅酸水凝胶、沉淀硅酸、三水合氧化铝和微粒 α -氧化铝或所述清洁剂的混合物,其用量占牙膏的15-40%重量。适合的保湿剂优选是低分子量聚乙二醇、甘油、山梨醇或这些产品的混合物,其用量至多为50%重量。适合的已知增稠剂是增稠微粒凝胶硅酸和水胶体例如羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基瓜尔胶、羟乙基淀粉、聚乙烯吡咯烷酮、高分子量聚乙二醇、植物树胶例如黄蓍树胶、琼脂、角叉菜苔藓植物、阿拉伯树胶、黄原胶和羧乙烯基聚合物(例如**Carbopol®**类型)。除薄荷呋喃和薄荷醇化合物混合物外,口腔和牙齿护理产品还可以特别地包含表面活性物质,优选阴离子和非离子高泡沫表面活性剂等上述举出的物质,特别是烷基醚硫酸盐、烷基聚糖苷类及其混合物。

[0184] 其他常用的牙膏添加剂是:

[0185] • 防腐剂和抗菌剂例如对-羟基苯甲酸甲基/乙基或丙基酯类、山梨酸钠、苯甲酸钠、溴氯苯酚、水杨酸苯酯类、麝香草酚等;

[0186] • 防牙垢剂例如有机磷酸盐例如1-羟基乙-1,1-双膦酸、1-膦酰基丙-1,2,3-三羧酸等,已知它们来自例如美国专利US3,488,419、DE 2224430A1和DE 2343196A1;

[0187] • 其他防龋齿物质例如氟化钠、氟磷酸钠、氟化亚锡;

[0188] • 甜味剂,例如糖精钠、环拉酸钠、蔗糖、乳糖、麦芽糖、果糖或 **Apartam®**、(L-天冬氨酰基-L-苯丙氨酸-甲酯)、甜叶菊提取物及其甜味化合物,特别是甜叶菊甙;

[0189] • 另外的芳香物质例如桉叶油、茴香油、小茴香油、藏茴香油、醋酸甲酯、肉桂醛、茴香脑、香草醛、麝香草酚及其混合物和其他天然和合成芳香物质；

[0190] • 色素例如二氧化钛；

[0191] • 染料；

[0192] • 缓冲物质例如伯、仲或叔碱磷酸盐或柠檬酸/柠檬酸钠；

[0193] • 伤口愈合和抑制炎症的物质例如尿囊素、脲、甘菊环、黄春菊活性成分和乙酰水杨酸衍生物。

[0194] 化妆品组合物实施方案的优选形式是水性糊状分散体形式的牙膏，其包含抛光剂、保湿剂、粘度调节剂，如果必要，还包含常用的成分和0.5-2%重量的薄荷呋喃和薄荷醇化合物的混合物。

[0195] 就嗽口水而言，与不同程度的精油、乳化剂、收敛剂和调色药提取物、结石抑制剂、抗菌添加剂和矫味剂的水醇溶液的组合适是可能的。本发明的另一个优选的实施方案在于水或水醇溶液形式的嗽口水，其包含0.5-2%重量的薄荷呋喃和薄荷醇化合物的混合物。在应用前被稀释(thinned)的嗽口水组合物中，较高浓度可以得到相当于指定稀释比的足够效果。

[0196] 助水溶物

[0197] 此外，助水溶物例如乙醇、异丙醇或多元醇类可以用于改善流动性。这些物质大部分相当于上述载体。适合的多元醇类优选包含2-15个碳原子和至少2个羟基。多元醇类可以包含其他官能团，更特别的是氨基或可以被氮修饰。典型的实例是：

[0198] • 甘油；

[0199] • 亚烷基二醇例如乙二醇、二甘醇、丙二醇、丁二醇、己二醇和具有100-1000道尔顿平均分子量的聚乙二醇类；

[0200] • 具有1.5-10的自我缩合度的专用(technical)寡聚甘油混合物例如具有40-50%重量二甘油含量的专用二甘油混合物；

[0201] • 羟甲基化合物，特别是例如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇和二季戊四醇；

[0202] • 低级烷基糖苷类，特别是在烷基上包含1-8个碳原子的那些例如甲基和丁基糖苷；

[0203] • 包含5-12个碳原子的糖醇类例如山梨醇或甘露糖醇；

[0204] • 包含5-12个碳原子的糖类例如葡萄糖或蔗糖；

[0205] • 氨基糖类例如葡萄糖胺；

[0206] • 二醇胺类例如二乙醇胺或2-氨基丙-1,3-二醇。

[0207] 防腐剂

[0208] 适合的防腐剂是例如苯氧乙醇、甲醛溶液、对羟基苯甲酸类、戊二醇或山梨酸和已知的称作 **Surfactine®** 的银化合物和Kosmetikverordnung (“Cosmetics Directive”) 附录6的A和B部分中列举的其他类型的化合物。

[0209] 芳香油和香料

[0210] 适合的芳香油是天然和合成香料的混合物。天然香料包括花(百合、熏衣草、玫瑰花、茉莉、橙花油、依兰香水树)、茎和叶(老鹳草、绿叶刺蕊草、橙叶)、果实(大茴香、芫荽子、

葛缕子、杜松属)、果皮(佛手柑、柠檬、橙)、根(肉豆蔻、当归属、芹菜、小豆蔻、闭鞘姜属、蝴蝶花、菖蒲)、木(松木、檀香、愈创木脂木、香柏木、降香)、草药和草(龙艾、柠檬草、鼠尾草、百里香)、针状叶和分支(云杉、枞树、松、矮小松)、树脂和香脂(古蓬香胶、榄香脂、安息香、没药、乳香、防风(*opoponax*))的提取物。还可以使用动物例如麝猫和河狸原料。典型的合成香料化合物是酯、醚、醛、酮、醇和烃类型的产品。酯类型的香料化合物的实例是醋酸苧酯、异丁酸苧氧乙基酯、环己基醋酸对-叔丁酯、醋酸里哪酯、二甲基苧基甲基醋酸酯、苧乙基醋酸酯、苧甲酸沉香酯、甲酸苧酯、乙基甲基苧基甘氨酸酯、烯丙基环己基丙酸酯、丙酸苏合香酯(*styrallyl propionate*)和水杨酸苧酯。醚类包括例如苧基乙基醚,而醛类包括例如包含8-18个碳原子的直链烷醛类、柠檬醛、香茅醛、香茅基氧基乙醛、兔耳草醛、羟基香茅醛、铃兰醛和波洁洪醛。适合的酮类的实例是紫罗酮、 α -异甲基紫罗兰酮和甲基柏木酮。适合的醇类是茴香醚、香茅醇、丁香酚、异丁子香酚、香叶醇、沉香醇、苧乙醇和萜品醇。烃类主要包括萜类和香脂类。然而,优选使用不同香料化合物的混合物,它们一起产生令人愉快的香味。其他适合的芳香油是相对低挥发性的精油,它们大部分用作芳香成分。实例是鼠尾草油、甘菊油、丁香油、蜜蜂花油、薄荷油、肉桂叶油、莱姆-花油、杜松子油、香根油、乳香油、古蓬香胶油、劳丹脂油和熏衣草油。优选使用下列单独或混合物形式的物质:香柠檬油、二羟基月桂烯醇、铃兰醛、新铃兰醛、香茅醇、苧乙醇、己基肉桂醛、香叶醇、苧基丙酮、兔耳草醛、沉香醇、Boisambrene Forte、Ambroxan、吡啶、二氢茉莉酮酸甲酯、sandelice、柠檬油、橘皮油、橙油、乙醇酸烯丙基戊酯、3,6-二甲基-3-环己烯-甲醛、熏衣草油、clary oil、二氢大马酮、geranium oil bourbon、水杨酸环己酯、Vertofix Coeur、Iso-E-Super、Fixolide NP、evernyl、iraldein gamma、苧乙酸、醋酸牛龙牛儿酯、醋酸苧酯、玫瑰醚、romillat、irotyl和florammat。

[0211] 适合的芳香物质是例如辣薄荷油、荷兰薄荷油、茴香油、日本八角茴香油、藏茴香油、桉叶油、小茴香油、柠檬油、冬青油、丁香油、薄荷醇等。

[0212] 染料

[0213] 适合的染料是适合于和经批准应用于化妆品目的的任意物质,例如它们列举在公开文献Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft的“Kosmetische Färbemittel”, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, 81-106页中。实例包括胭脂红A (C.I.16255)、专利蓝V (C.I.42051)、靛蓝 (C.I.73015)、水溶性叶绿素 (C.I.75810)、喹啉黄 (C.I.47005)、二氧化钛 (C.I.77891)、阴丹士林蓝RS (C.I.69800) 和欧茜草色淀 (C.I.58000)。鲁米诺也可以作为发光染料存在。基于总混合物,这些染料通常的使用浓度在0.001-0.1%重量。

[0214] 助剂和添加剂的总量可以在1-50,优选5-40%重量-基于这些试剂。试剂可以通过已知的冷或热法生产;优选应用相转移温度法。

[0215] 食品组合物

[0216] 本发明的另一个主题涉及食品组合物,包含

[0217] (a) 薄荷呋喃;

[0218] (b) 对应于式(I)、(II)和/或(III)的薄荷醇化合物;和

[0219] (c) 经批准应用于营养目的的载体。

[0220] 所述载体可以选自水、乙醇和甘油。

[0221] 食品组合物优选是饮料、乳制品、焙烤产品且特别是口香糖和小糖果。

[0222] 本发明的组合物可以包含0.1:99至99.9:1、优选10:90至90:10、更优选25:75至75:25且最优选40:60至60:40重量比的成分(a)和(b)。可以包含0.01:99.9至2:98、优选0.5:99.5至1.5:98.5且特别是约1:9的重量比的成分(a+b)和(c)。

[0223] 口香糖

[0224] 包含薄荷呋喃和薄荷醇化合物的混合物作为矫味物质的优选的食品组合物是口香糖。这些产品典型地包含水不溶性和水溶性成分。

[0225] 水不溶性基质

[0226] 水不溶性基质也称作“香糖胶基”，典型地包含天然或合成弹性体、树脂、脂肪和油、增塑剂和软化剂、填充剂、染料和任选的蜡。该基质通常占作为整体的组合物的5-95%重量、优选10-50%重量且更具体地20-35%重量。在本发明实施方案的一种典型的形式中，基质由20-60%重量的合成弹性体、0-30%重量的天然弹性体、5-55%重量的增塑剂、4-35%重量的填充剂和少量添加剂例如染料、抗氧化剂等组成，条件是它们至多有少量溶于水。

[0227] 适合的合成弹性体是例如具有10,000-100,000且优选50,000-80,000平均分子量(如通过GPC测定的)的聚异丁烯类、异丁烯/异戊二烯共聚物(“丁基弹性体”)、苯乙烯/丁二烯共聚物(苯乙烯:丁二烯之比例如1:3至3:1)、具有2,000-90,000且优选10,000-65,000平均分子量(如通过GPC测定的)的聚酯酸乙烯酯类、聚异戊二烯类、聚-乙烯类、醋酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯共聚物及其混合物。适合的天然弹性体的实例是橡胶，例如烟熏过的或液体胶乳或银胶菊(guayuls)和天然树胶例如节路顿胶、jelutong、lechi caspi、perillo、索马胶、massaranduba balata、massaranduba chocolate、nispero、rosindinba、糖胶树胶、马来胶乳及其混合物。合成和天然弹性体的选择及其混合比例主要取决于泡沫是否使用口香糖产生(“泡泡糖”)。优选使用包含节路顿胶、糖胶树胶、索马胶和massanduraba的弹性体混合物。

[0228] 在大部分情况中，弹性体过硬或缺乏令人满意的加工可塑性，因此，发现使用专用增塑剂具有优势，当然，它们也必须满足涉及作为食品添加剂的可接受性的所有要求。在这方面，适合的增塑剂尤其是树脂酸的酯类，例如低级脂肪醇类或多元醇类与完全或部分氢化的、单体或寡聚树脂酸形成的酯类。特别地，甲基、甘油或季戊四醇酯类或其混合物用于该目的。或者，还可以使用萜烯树脂，它们可以衍生自 α -蒎烯、 β -蒎烯、 δ -柠檬烯或其混合物。

[0229] 适合的填充剂或组织形成剂是碳酸镁或碳酸钙、研磨的海浮石、硅酸盐尤其是硅酸镁或硅酸铝、粘土、氧化铝、滑石粉、二氧化钛、磷酸一、二-和三钙和纤维素聚合物。

[0230] 适合的乳化剂是牛油、氢化牛油、氢化或部分氢化植物油、可可脂、偏甘油酯类、卵磷脂、三醋精和包含6-22且优选12-18个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸及其混合物。

[0231] 适合的染料和漂白剂是例如允许用于着色食品的FD&C型植物和水果提取物和二氧化钛。

[0232] 香糖胶基可以包含蜡或可以不含蜡；不含蜡的组合物的实例特别可以在美国专利US5,286,500中找到，特别将其公开内容引入进行参考。

[0233] 水-溶性成分

[0234] 除水不溶性香糖胶基外，口香糖组合物还有规律地包含水溶性成分，例如由软化

剂、甜味剂、填充剂、矫味剂、增味剂、乳化剂、染料、酸化剂、抗氧化剂等形成,条件是在这种情况下,所述的成分在水中具有至少足够的溶解度。因此,各成分可以属于水不溶性相和水溶性相,这取决于特别代表的水溶性。然而,还可以使用组合,例如水溶性和水不溶性乳化剂的组合,其中各代表存在于不同相中。水不溶性成分通常占制剂的5-95%重量且优选20-80%重量。

[0235] 向口香糖组合物中加入水溶性软化剂或增塑剂以改善咀嚼性和口香糖口感且其在混合物中的存在量典型地为0.5-15%重量。典型的实例是甘油、卵磷脂以及水溶液(山梨醇、氢化淀粉水解物或玉米糖浆)。

[0236] 适合的甜味剂是含糖或不含糖的化合物,其使用量占口香糖组合物的5-95%重量,优选20-80%重量且更具体地为30-60%重量。典型的糖类甜味剂是蔗糖、葡萄糖、麦芽糖、糊精、干燥转化糖、果糖、果糖、左旋糖、半乳糖、玉米糖浆及其混合物。适合的糖替代物是山梨醇、甘露糖醇、木糖醇、氢化淀粉水解物、麦芽糖醇及其混合物。其他适合的添加剂是所谓的高强度人造甜味剂(HIAS)例如三氯蔗糖、阿司帕坦、乙酰舒泛盐、阿利坦、糖精和糖精盐、环拉酸及其盐、甘草甜素(glycyrrhins)、二氢查耳酮、索马汀、莫尼糖蛋白等单独或混合物形式。属于国际专利申请WO 2002 091849 A1(Wrigleys)的主题的疏水性HIAS和甜叶菊提取物及其活性成分、特别是Ribeaudiosid A也是特别有效的。其中使用这些物质的量主要根据其强度确定且典型地在0.02-8%重量的范围。

[0237] 填充剂特别适合于生产低热量口香糖且可以选自例如聚葡萄糖、raftilose、raftilin、果糖寡聚体(NutraFlora)、帕拉金糖寡糖类、瓜尔胶水解物(Sun Fiber)和糊精。

[0238] 矫味剂的选择实际上没有限制且在本发明的基本要素方面并不关键。它们通常占口香糖组合物的0.1-15%重量且优选0.2-5%重量。适合的矫味剂是例如精油、合成芳香物质等例如茴香油、日本八角茴香油、藏茴香油、桉叶油、小茴香油、柠檬油、冬青油、丁香油、薄荷醇等,例如用于例如口腔和牙齿护理产品中。

[0239] 口香糖还可以包含助剂和添加剂,它们适合于例如牙齿护理,更具体地适合于控制菌斑和牙龈炎,例如氯己定、CPC或三氯生。它们还可以包含pH调节剂(例如缓冲剂或脲)、防龋剂(例如磷酸盐或氟化物)、生物来源的活性剂(抗体、酶、咖啡因、植物提取物),条件是允许这些物质用于食品且彼此不发生不期望的相互作用。

[0240] 胶囊

[0241] 单独的薄荷呋喃和薄荷醇化合物的组合物或预制的化妆品、药物和食品组合物还可以以包囊形式存在。除基于明胶的常规大胶囊外,所谓的微囊或纳米囊也是适合的。本领域技术人员应将“微囊”理解为具有约0.0001-约5mm且优选0.005-0.5mm的包含至少一种固体或液体芯的被至少一层连续膜包围的球形聚集体。更精确地,它们是细分散的涂敷有成膜聚合物的液体或固体相,在其生产过程中,聚合物在乳化和凝聚或界面聚合后沉积在所包囊的材料上。在另一种方法中,熔化的蜡吸附在基质(“微型海绵状物”)上,作为微粒,其也可以涂敷有成膜聚合物。

[0242] 根据第三种方法,用带不同电荷的聚电解质的交替层覆盖颗粒(“叠层法”)。可以与粉末相同的方式干燥显微镜下可见的小胶囊、也称作纳米囊。除单芯微囊外,还存在多芯聚集体,也称作微球,其包含两个或多个分布在连续膜材料中的芯。此外,单芯或多芯微囊可以被另外的第二、第三层等膜包围。所述的膜可以由天然、半合成或合成材料组成。天

然膜材料是例如阿拉伯树胶、琼脂、琼脂糖、麦芽糖糊精、藻酸及其盐例如藻酸钠或藻酸钙、脂肪和脂肪酸、鲸蜡醇、胶原蛋白、脱乙酰壳多糖、卵磷脂、明胶、白蛋白、虫胶、多糖类例如淀粉或葡聚糖、多肽类、蛋白质水解物、蔗糖和蜡。半合成膜材料特别是化学修饰的纤维素，更具体地，是纤维素酯类和醚类例如醋酸纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羧甲基纤维素和淀粉衍生物，更具体地是淀粉醚类和酯类。合成膜材料是例如，聚合物例如聚丙烯酸酯类、聚酰胺类、聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮。已知微囊的实例是下列商品（膜材料如括号内所示）：Hallcrest Microcapsules（明胶、阿拉伯树胶）、Coletica Thalaspheeres（海胶原蛋白（maritime collagen））、Lipotec Millicapseln（藻酸、琼脂）、Induchem Unispheres（乳糖、微晶纤维素、羟丙基甲基纤维素）、Unicerin C30（乳糖、微晶纤维素、羟丙基甲基纤维素）、Kobo Glycospheres（改性淀粉、脂肪酸酯类、磷脂类）、Softspheres（改性琼脂）、Kuhns Probiol Nanospheres（磷脂类）、Primaspheres和Primasponges（脱乙酰壳多糖、藻酸盐）和Primasys（磷脂类）。

[0243] 对包裹化妆品应用的组合物特别有意义的是阳离子聚合物、特别是脱乙酰壳多糖与阴离子聚合物、特别是藻酸盐的团聚体。脱乙酰壳多糖微囊及其生产方法是国际专利申 WO 2001/01926、WO 2001/01927、WO2001/01928、WO 2001/01929[Cognis]请的主题。

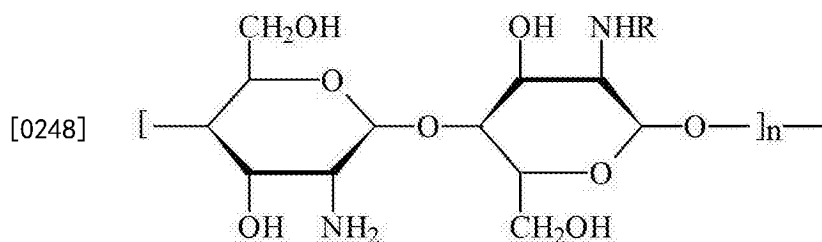
[0244] 凝胶成形剂

[0245] 微囊通常包含溶于或分散于凝胶相中的活性剂。用于本发明目的的优选的凝胶成形剂是能够在高于40℃的温度下在水溶液中形成凝胶的物质。这种凝胶成形剂的典型实例是杂多糖类和蛋白质。优选的热胶凝杂多糖类是琼脂糖，其可以以可获自红藻类的琼脂形式存在，甚至与至多30%重量的非凝胶形成琼脂胶一起存在。琼脂糖的主要成分是具有交替 β -1,3-和 β -1,4-配糖键的D-半乳糖和3,6-无水-L-半乳糖的直链多糖类。所述的杂多糖类优选具有110,000-160,000的分子量且是无嗅无味的。适合的可替代选择是果胶、黄原胶类（包括黄原胶）及其混合物。其他的优选类型是-在1%重量水溶液中-仍然形成凝胶的那些，它们在低于80℃下不融化且在高于40℃时再次固化。来自热胶凝蛋白的实例是不同的明胶类型。

[0246] 阳离子聚合物

[0247] 适合的阳离子聚合物是例如，阳离子纤维素衍生物，例如获自Amerchol名称为 **Polymer JR 400®**季铵化羟乙基纤维素、阳离子淀粉、二烯丙基铵盐和丙烯酰胺类的共聚物、季铵化乙烯吡咯烷酮/乙烯基咪唑聚合物例如 **Luviquat®** (BASF)、聚乙二醇和胺类的缩合产物、季铵化胶原蛋白多肽类例如月桂基二甲基铵羟丙基水解胶原蛋白（**Lamequat® L**, Grünau）、季铵化小麦多肽类、聚乙烯亚胺、阳离子硅氧烷聚合物例如氨基二甲聚硅氧烷、己二酸和二甲氨基羟丙基二亚乙基三胺的共聚物（**Cartaretine®**, Sandoz）、丙烯酸与二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物（**Merquat® 550**, Chemviron）、聚氨基聚酰胺类及其交联水溶性聚合物、任选以微晶分布的阳离子壳多糖衍生物例如季铵化脱乙酰壳多糖、二卤代烷基例如二溴丁烷与双-二烷基胺类例如双-二甲氨基-1,3-丙烷的缩合产物、阳离子瓜尔胶例如Celanese的 **Jaguar® CBS**、**Jaguar® C-17**、**Jaguar® C-16**、季

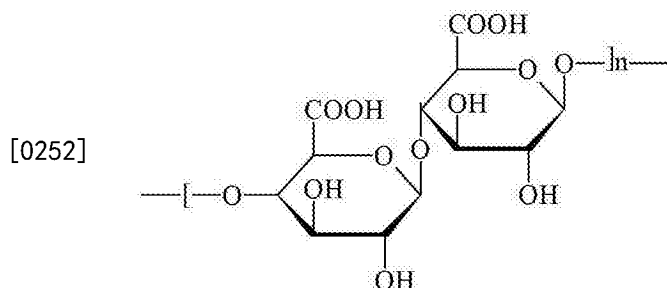
铵化铵盐聚合物例如Miranol的 **Mirapol® A-15**、**Mirapol® AD-1**、**Mirapol® AZ-1**。优选脱乙酰壳多糖用作包囊材料。脱乙酰壳多糖是生物聚合物,其属于水胶体类。在化学上,它们是部分脱乙酰化的分子量可变的包含理想化的单体单元的壳多糖:



[0249] 与大部分在生物pH值下带负电荷的水胶体相反,脱乙酰壳多糖在这些条件下是阳离子生物聚合物。带正电荷的脱乙酰壳多糖能够与带正电荷的表面发生相互作用且由此用于化妆品的护发和身体护理产品和药物制剂。脱乙酰壳多糖由壳多糖、优选由甲壳类动物的壳残留物生产,它们可以作为低廉原料大量得到。通常,在Hackmann等人首次描述的方法中,首先通过添加碱使壳多糖脱去蛋白质,通过添加无机酸脱去矿物质,最终通过添加强碱脱乙酰化,其分子量分布广泛。优选的类型是具有10,000-500,000道尔顿或800,000-1,200,000道尔顿平均分子量和/或低于5,000mPas的Brookfield粘度(在乙醇酸中1%重量)、80-88%的脱乙酰化度和低于0.3%重量的灰分含量的那些。在水中具有更好溶解度的关注中,脱乙酰壳多糖一般以其盐的形式使用,优选作为乙醇酸盐使用。

[0250] 阴离子聚合物

[0251] 阴离子聚合物的功能在于与阳离子聚合物成膜。优选的阴离子聚合物是藻酸盐。藻酸是具有下列理想化的单体单元的包含羧基的多糖类的混合物:



[0253] 藻酸或藻酸盐的平均分子量在150,000-250,000。藻酸及其完全和部分中和产物的盐特别应理解为碱金属盐,优选藻酸钠(“藻”)和铵和碱土金属盐。特别优选混合藻酸盐例如藻酸钠/藻酸镁或藻酸钠/藻酸钙。然而,在本发明的可选实施方案中,阴离子脱乙酰壳多糖衍生物例如羧化和上述全部琥珀酰化产物对该目的而言也是适合的。或者,还可以使用具有5,000-50,000道尔顿平均分子量的聚(甲基)丙烯酸酯类和不同的羧甲基纤维素。例如,阴离子表面活性剂或低分子量无机盐例如焦磷酸盐而不是阴离子聚合物也可以用于成膜。

[0254] 包囊

[0255] 为了生产微囊,通常制备1-10且优选2-5%重量的凝胶成形剂优选琼脂的水溶液并且回流加热。在沸腾加热中、优选在80-100℃加入包含0.1-2且优选0.25-0.5%重量的用量的阳离子聚合物、优选脱乙酰壳多糖和0.1-25、优选0.25-10%重量的用量的活性成分的第二种水溶液;该混合物称作基质。因此,向微囊中加入的活性物质也可以占胶囊重量的0.1-

25%重量。如果需要,则在该阶段可以加入水不溶性成分例如无机色素以调整粘度,一般是水或水/醇分散液的形式。此外,为了乳化或分散活性物质,可能有用的是向基质中加入乳化剂和/或增溶剂。由凝胶成形剂、阳离子聚合物和活性成分制备后,可以采用强力剪切使基质任选地极为精细地分散于油相中,以产生随后包裹工艺中的小颗粒。在这方面已经证实特别有利的是将基质加热至40-60℃温度,同时将油相冷却至10-20℃。实际的包裹即膜的结构通过使基质中的阳离子聚合物与阴离子聚合物的接触在最后的、再次强制的步骤中进行。为了这一目的,建议在40-100℃温度且优选在50-600温度用约1-50且优选10-15%重量的阴离子聚合物水溶液处理任选分散于油相中的基质,如果必要,同时或在此之后除去油相。得到的水性制备物一般具有1-10%重量的微囊含量。在一些情况中,对包含其他成分,例如乳化剂或防腐剂的聚合物溶液而言它具有优势。过滤后,得到具有优选约0.01-1mm的平均直径的微囊。建议将胶囊过筛,以确保均匀的粒度分布。由此得到的微囊可以具有与生产相关限度内的任意形状,而优选基本上球体形状。或者,阴离子聚合物也可以用于制备基质且可以使用阳离子聚合物进行包裹。

[0256] 在可选的方法中,还可以通过仅使用阳离子聚合物进行包裹,在这种方法中,使用其高于pKs值的pH值凝固的特征。

[0257] 在第二种可选的用于生产本发明微囊的方法中,o/w乳剂除油成分外还包含有效量的乳化剂,首先制备水和活性成分。为了生产基质,在剧烈搅拌下向制备物中加入适量的阴离子聚合物水溶液。通过加入脱乙酰壳多糖溶液形成膜。完整的过程优选在pH3-4的适度酸性下进行。如果必要,通过加入无机酸调整pH。形成膜后,例如,通过添加三乙醇胺或另一种碱将pH升至5-6。这导致粘度增加,可以通过添加其他增稠剂支持,例如多糖类,更具体地是黄原胶、琼脂、藻酸盐和甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基和羟丙基纤维素,还有相对高分子量的脂肪酸的聚乙二醇一和二酯类、聚丙烯酸酯类和聚丙烯酰胺类。最终,通过例如倾析、过滤或离心从水相中取出微囊。

[0258] 在第三种可替代选择的方法中,微囊在优选的固体芯周围形成,例如结晶,通过在层中用带相反电荷的聚电解质涂敷它来实现。在本文中涉及欧洲专利EP 1064088 B1 (Max-Planck Gesellschaft)。

[0259] 组合物的应用

[0260] 最终,本发明涉及混合物在生产化妆品组合物、药物组合物和食品组合物中的应用,该混合物包含

[0261] (a) 薄荷呋喃;和

[0262] (b) 对应于式(I)、(II)和/或(III)的薄荷醇化合物。

具体实施方式

[0263] 实施例1-7,对比例V1-V4

[0264] 生产由20%重量的聚异丁烯(MW60.000)、51%重量的山梨醇、5%重量的甘露糖醇、8%重量的甘油、8.2%重量的氢化葡萄糖浆(lycasine)和甘油的1:1混合物、0.2%重量的卵磷脂(加入99.5%重量的水)组成的口香糖材料并且使之与0.5%重量的各自不同的合成芳香组合物反应。随后由一个受过训练的5人小组基于1(几乎无感觉)-10(明显)的等级对口香糖材料进行感觉评价。表1显示了芳香成分的组成和各味道和气味特性的评价(在每种情况中

都显示了评价的平均值)。本发明的实施例1-7和实施例V1-V4用于比较目的。

[0265] 表1

[0266] 取决于芳香成分的口香糖的感觉评价

[0267]

组成	V1	1	2	3	4	5	6	7	V2	V3	V4
芳香成分											
薄荷醇	60										
薄荷酮	25										
酯酸甲酯	5										
新薄荷醇	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
异薄荷醇	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
薄荷呋喃	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
乳酸甲酯	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
薄荷酮甘油缩醛	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
薄荷醇乙二醇碳酸酯	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
薄荷醇丙二醇碳酸酯	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
琥珀酸薄荷酯	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
谷氨酸薄荷酯	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
WS-5	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
WS-1	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
异番薄荷醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
麝香草酚	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
水	加至 100										

[0268] 表1

[0269] 取决于芳香成分的口香糖的感觉评价(接续)

[0270]

感觉评价	V1	1	2	3	4	5	6	7	V2	V3	V4
甜	4	5	6	6	6	6	6	6	4	4	4
干草/薄荷	4	6	8	7	7	7	7	7	5	5	5
辛辣	8	5	4	5	5	5	6	5	7	8	8
刺激性	8	5	4	4	5	5	6	5	7	8	8
苦	8	5	4	5	4	4	6	6	7	8	8
焦油样	7	3	1	3	3	3	3	3	6	6	6

[0271] 对照制剂V1包含相当于真空蒸馏前典型辣薄荷油的薄荷醇化合物混合物。2%重量的薄荷呋喃含量具有如下影响:油的甜味和薄荷香味几乎不能感觉到,而是被刺激性味道所掩蔽;此外,该产品显然味道苦且有相当的焦油味。在本发明实施例1-7中,部分新薄荷醇和异薄荷醇被合成薄荷醇化合物替代,而薄荷呋喃的比例保持不变。所有这些制剂在感觉评价中的得分显然较高,特别地,所品尝的制剂的甜味高于苦味,焦油味道几乎被完全掩蔽且令人不愉快的辛辣和刺激性气味在感觉上减轻。在如此进行过程中,薄荷酮甘油缩醛的应用特别有利。按照相同方式,各种其他薄荷醇化合物用于对比实验V2-V4。尽管它们在感觉特征方面产生了轻度改善,但是在结束时结果仍然不令人满意,即口香糖组合物的评价

是负面的且不适合于最终市场销售。

[0272] 实施例8-14, 对比例V5-V8

[0273] 根据PIT方法、通过混合表2中所示的成分生产不同的澄清O/W防晒乳:

[0274] 表2

[0275] O/W防晒液的组成

[0276]

成分	商品	量[%重量]
聚甘油基-2-聚羟基硬脂酸酯(和) 月桂基糖苷类(和)甘油	Eumulgin [®] VL 75	2.5
硬脂酸甘油酯	Cutina [®] GMS	2.0
鲸蜡硬脂醇 (cetearyl alcohol)	Lanette [®] O	4.0
PVP/十六烯共聚物	Antaron [®] V216	3.0
椰油基甘油酯	Myritol [®] 818	6.0
芥酸油酯	Cetiol [®] J600	3.0

[0277] 表2

[0278] O/W防晒液的组成(接续)

[0279]

成分	商品	量[%重量]
二辛醚 (dicaprylyl ether)	Cetiol [®] OE	5.0
矿物油		2.0
没药醇		1.2
生育酚	Copherol [®] F 1300	1.0
氯双苯丙烯酸辛酯	Neo Heliopan [®] 303	4.0
异戊基-对-甲氧基肉桂酸酯	Neo Heliopan [®] E 1000	2.0
辛基-甲氧基肉桂酸酯	Neo Heliopan [®] AV	3.0
辛基三嗪酮	Uvinul [®] T15	1.0
芳香混合物		0.5
甘油		5.0
水		加至 100

[0280] 防晒液仅在芳香混合物的组成方面不同, 其中一方面再生常规的辣薄荷油, 另一方面将新薄荷醇和异薄荷醇的比例交换为各种合成薄荷醇化合物。

[0281] 生产后, 将洗液装入透明PET瓶, 贮存在30℃下。随后在12、24和48h后评价防晒液的外观。在如此进行过程中, (+)=不变; (#) 适度形成液滴和(-) 液滴在表面上分离和轻度变色成淡黄色色调。结果如表3中所示。如上所述, 实施例8-14是本发明且实施例V5-V8用于对比目的。

[0282] 表3

[0283] 取决于芳香成分的O/W防晒液的贮存稳定性评价

[0284]

组成	V5	8	9	10	11	12	13	14	V6	V7	V8
芳香成分											
薄荷醇	60										
薄荷酮	25										
醋酸甲酯	5										
新薄荷醇	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
异薄荷醇	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
薄荷呋喃	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
乳酸甲酯	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
薄荷酮甘油缩醛	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-

[0285] 表3

[0286] 取决于芳香成分的O/W防晒液的贮存稳定性评价

[0287]

组成	V5	8	9	10	11	12	13	14	V6	V7	V8
芳香成分											
薄荷醇乙二醇碳酸酯	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
薄荷醇丙二醇碳酸酯	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
琥珀酸薄荷酯	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
谷氨酸薄荷酯	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
WS-5	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
WS-1	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
异番薄荷醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
麝香草酚	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
水	加至 100										
评价											
12 h 后	#	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
24 h 后	#	+	+	+	+	+	+	+	#	#	#
48 h 后	-	+	+	#	#	+	#	+	-	-	-

[0288] 此外,对照制剂V4包含相当于真空蒸馏前典型辣薄荷油的薄荷醇化合物混合物。2%重量的薄荷呋喃含量带来的影响在于产品中液滴极为快速地分离且内含物易于变色成淡黄色色调。在本发明实施例8-14中,部分新薄荷醇和异薄荷醇被合成薄荷醇化合物替代,而薄荷呋喃的比例保持不变。所有那些制剂在目测评价时均显示显然更好的评价。因此,薄荷酮甘油缩醛的应用特别有利:相应的制剂证实完全是贮存稳定的。按照相同方式,各种其他薄荷醇化合物用于对比实验V5-V8。尽管这些对改善贮存稳定性略有效果,但是结果在结束时与辣薄荷油再生(recreation)的情况下同样十分不理想。

[0289] 下表显示了化妆品、药物和食品组合物的许多制剂实施例。

[0290] 表4

[0291] 化妆品组合物实施例(水、防腐剂加至100%重量)

[0292]

组合物(INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Texapon® NSO 月桂醇聚醚硫酸酯钠盐 (sodium laureth sulfate)	-	-	-	-	-	-	38,0	38,0	25,0	-
Texapon® SB 3 月桂醇聚醚磺基琥珀酸酯二钠 (disodium laureth sulfosuccinate)	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
Plantacare® 818 椰油基糖苷类 (coco glucoside)	-	-	-	-	-	-	7,0	7,0	6,0	-
Plantacare® PS 10 月桂醇聚醚硫酸酯钠盐(和)椰油基糖苷类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0
Dehyton® PK 45 椰油酰胺丙基甜菜碱	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
Dehyquart® A 西曲氯铵	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	-	-	-	-
Dehyquart L® 80 二椰油酰基甲基乙氧基甲硫酸铵 (dicocoylmethylethoxymonium methosulfate) (和)丙二醇	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	0,6	-	-	-	-
Eumulgin® B2 鲸蜡硬脂醇聚醚-20	0,8	0,8	-	0,8	-	1,0	-	-	-	-
Eumulgin® VL 75 月桂基糖苷(和)聚甘油基-2 聚羟基硬脂酸酯(和)甘油	-	-	0,8	-	0,8	-	-	-	-	-
Lanette® O 鲸蜡硬脂醇	2,5	2,5	2,5	2,5	3,0	2,5	-	-	-	-
Cutina® GMS 硬脂酸甘油酯	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	-	-	-	-
Cetiol® HE PEG-7 甘油基椰油酯	1,0	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Cetiol® PGL 十六醇(和)月桂酸己基癸酯	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Cetiol® V 油酸癸酯	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Eutanol® G 辛基十二烷醇	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-

[0293]

Nutrilan® Keratin W 水解角蛋白	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
Lamesoft® LMG 月桂酸甘油酯(和)椰油基水解胶原蛋白钾	-	-	-	-	-	-	3,0	2,0	4,0	-
Euperlan® PK 3000 AM 乙二醇二硬脂酸酯(和)月桂醇聚醚-4(和)椰油酰胺 丙基甜菜碱	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0
Generol® 122 N 大豆甾醇	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-
薄荷呋喃/Frescolat MGA(1:1)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Hydagen® CMF 脱乙酰壳多糖	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Copherol® 1250 醋酸生育酚酯	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
Arlypon® F 月桂醇聚醚-2	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	1,0	-
氯化钠	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5

[0294] (1-4) 调理剂、(5-6) 深度调理剂、(7-8) 浴液、(9) 洗浴液、(10) 沐浴露

[0295] 表4

[0296] 化妆品组合物实施例(水、防腐剂加至100%重量)(接续)

[0297]

组合物(INCI)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Texapon® NSO 月桂醇聚醚硫酸酯钠盐	20,0	20,0	12,4	-	25,0	11,0	-	-	-	-
Texapon® K 14 S 肉豆蔻醇聚醚硫酸酯钠 (Sodium Myreth Sulfate)	-	-	-	-	-	-	-	-	11, 0	23,0
Texapon® SB 3 月桂醇聚醚磺基琥珀酸酯二钠	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-
Plantacare® 818 椰油基糖苷类	5,0	5,0	4,0	-	-	-	-	-	6,0	4,0
Plantacare® 2000 癸基糖苷	-	-	-	-	5,0	4,0	-	-	-	-
Plantacare® PS 10 月桂醇聚醚硫酸酯钠盐(和)椰油基糖苷类	-	-	-	40,0	-	-	16, 0	17,0	-	-
Dehyton® PK 45 椰油酰胺丙基甜菜碱	20,0	20,0	-	-	8,0	-	-	-	-	7,0

[0298]

Eumulgin® B1 鲸蜡硬脂醇聚醚-12	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Eumulgin® B2 鲸蜡硬脂醇聚醚-20	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Lameform® TGI 聚甘油基-3 异硬脂酸酯	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-
Dehymuls® PGPH 聚甘油基-2 二聚羟基硬脂酸酯	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Monomuls® 90-L 12 月桂酸甘油酯	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
Cetiol® HE PEG-7 甘油基椰油酯	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Eutanol® G 辛基十二烷醇	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-
Nutrilan® Keratin W 水解角蛋白	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0
Nutrilan® I 水解胶原蛋白	1,0	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-
Lamesoft® LMG 月桂酸甘油酯(和)椰油基水解胶原蛋白钾	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Lamesoft® 156 氢化牛油甘油酯(和)椰油基水解胶原蛋白钾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
Gluadin® WK 椰油酰基水解小麦蛋白钠	1,0	1,5	4,0	1,0	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	-
Euperlan® PK 3000 AM 乙二醇二硬脂酸酯(和)月桂醇聚醚-4(和)椰油 酰胺丙基甜菜碱	5,0	3,0	4,0	-	-	-	-	3,0	3,0	-
Arlypon® F 月桂醇聚醚-2	2,6	1,6	-	1,0	1,5	-	-	-	-	-
薄荷呋喃/Frescolat MGA(1:1)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Hydagen® CMF 脱乙酰壳多糖	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
氯化钠	-	-	-	-	-	1,6	2,0	2,2	-	3,0
甘油(86 %重量)	-	5,0	-	-	-	-	-	1,0	3,0	-

[0299] (11-14) “二合一”淋浴液、(15-20) 香波

[0300] 表4

[0301] 化妆品组合物实施例(水、防腐剂加至100%重量)(接续)

[0302]

组成(INCI)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Texapon® NSO 月桂醇聚醚硫酸酯钠盐	-	30,0	30,0	-	25,0	-	-	-	-	-
Plantacare® 818 椰油基糖苷类	-	10,0	-	-	20,0	-	-	-	-	-
Plantacare® PS 10 月桂醇聚醚硫酸酯钠盐(和)椰油基糖苷类	22,0	-	5,0	22,0	-	-	-	-	-	-
Dehyton® PK 45 椰油酰胺丙基甜菜碱	15,0	10,0	15,0	15,0	20,0	-	-	-	-	-
Emulgade® SE 硬脂酸甘油酯(和)鲸蜡硬脂醇聚醚 12/20(和)鲸蜡硬脂醇(和) 棕榈酸鲸蜡酯	-	-	-	-	-	5,0	5,0	4,0	-	-
Eumulgin® B1 鲸蜡硬脂醇聚醚-12	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
Lameform® TGI 聚甘油基-3 异硬脂酸酯	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-
Dehymuls® PGPH 二聚甘油基-2 聚羟基硬脂酸酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0
Monomuls® 90-O 18 油酸甘油酯	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-
Cetiol® HE PEG-7 甘油基椰油酯	2,0	-	-	2,0	5,0	-	-	-	-	2,0
Cetiol® OE 二辛酰醚	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	6,0
Cetiol® PGL 己基癸醇(和)月桂酸己癸酯	-	-	-	-	-	-	-	3,0	10,0	9,0
Cetiol® SN 鲸蜡硬脂醇异壬酸酯 (cetearyl isononanoate)	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
Cetiol® V 油酸癸酯	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
Myritol® 318 椰油基辛酸酯癸酸酯	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0
蜂蜡	-	-	-	-	-	-	-	-	7,0	5,0
Nutrilan® Elastin E20 水解弹性蛋白	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
Nutrilan® I-50 水解胶原蛋白	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-	-

[0303]

Glucadin® AGP 水解小麦蛋白	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	0,5	-	-
Glucadin® WK 椰油基水解小麦蛋白钠	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0	-	-	-	0,5	0,5
Euperlan® PK 3000 AM 乙二醇二硬脂酸酯(和)月桂醇聚醚-4(和)椰油酰胺丙基甜菜碱	5,0	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-
Artypon® F 月桂醇聚醚-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例3的视黄醇-纳米胶囊	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Hydagen® CMF 脱乙酰壳多糖	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
薄荷呋喃/Frescolat MGA(1:1)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
甘油(86%重量)	-	-	-	-	-	3,0	3,0	5,0	5,0	3,0

[0304] (21-25) 泡沫浴、(26) 乳霜、(27, 28) 保湿乳液、(29, 30) 晚霜

[0305] 表4

[0306] 化妆品组合物实施例(水、防腐剂加至100%重量)(接续)

[0307]

组成(INCI)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Dchymuls® PGPH 二聚甘油基-2 聚羟基硬脂酸酯	4,0	3,0	-	5,0	-	-	-	-	-	-
Lameform® TGI 聚甘油基-3 二异硬脂酸酯	2,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Emulgade® PL 68/50 鲸蜡硬脂基葡萄糖苷(cetearyl glucoside)(和)鲸蜡硬脂醇	-	-	-	-	4,0	-	-	-	3,0	-
Eumulgin® B2 鲸蜡硬脂醇聚醚-20	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
Tegocare® PS 二硬脂酸聚甘油基-3 甲基葡萄糖酯	-	-	3,0	-	-	-	4,0	-	-	-
Eumulgin VL 75 聚甘油基-2 二聚羟基硬脂酸酯(和)月桂基糖苷(和)甘油	-	-	-	-	-	3,5	-	-	2,5	-
蜂蜡	3,0	2,0	5,0	2,0	-	-	-	-	-	-
Cutina® GMS 硬脂酸甘油酯	-	-	-	-	-	2,0	4,0	-	-	4,0
Lanette® O	-	-	2,0	-	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	1,0

[0308]

鲸蜡硬脂醇										
Antaron® V 216	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	2,0
PVP /十六烯共聚物										
Myritol® 818	5,0	-	10,0	-	8,0	6,0	6,0	-	5,0	5,0
椰油基甘油酯										
Finsolv® TN	-	6,0	-	2,0	-	-	3,0	-	-	2,0
苯甲酸 C12/15 烷基酯										
Cetiol® J 600	7,0	4,0	3,0	5,0	4,0	3,0	3,0	-	5,0	4,0
芥酸油酯										
Cetiol® OE	3,0	-	6,0	8,0	6,0	5,0	4,0	3,0	4,0	6,0
二辛酰醚										
矿物油	-	4,0	-	4,0	-	2,0	-	1,0	-	-
Cetiol® PGL	-	7,0	3,0	7,0	4,0	-	-	-	1,0	-
十六醇(和)己基癸基月桂酸酯										
没药醇	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
薄荷呔喃/Frescolat MGA(1:1)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Hydagen® CMF	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
脱乙酰壳多糖										
Copherol® F 1300	0,5	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	2,0	0,5	2,0
生育酚/醋酸生育酚酯										
Neo Heliopan® Hydro	3,0	-	-	3,0	-	-	2,0	-	2,0	-
苯基苯并咪唑磺酸钠										
Neo Heliopan® 303	-	5,0	-	-	-	4,0	5,0	-	-	10,0
氯双苯丙烯酸辛酯										
Neo Heliopan® BB	1,5	-	-	2,0	1,5	-	-	-	2,0	-
二苯甲酮-3										
Neo Heliopan® E 1000	5,0	-	4,0	-	2,0	2,0	4,0	10,0	-	-
对-甲氧基肉桂酸异戊酯										
Neo Heliopan® AV	4,0	-	4,0	3,0	2,0	3,0	4,0	-	10,0	2,0
甲氧基肉桂酸辛酯										
Uvinul® T 150	2,0	4,0	3,0	1,0	1,0	1,0	4,0	3,0	3,0	3,0
辛基三嗪酮										
氧化铍	-	6,0	6,0	-	4,0	-	-	-	-	5,0
二氧化钛	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-
甘油(86 Gew.-%ig)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

[0309] (31) W/O防晒霜、(32-34) W/O防晒液、(35, 38, 40) O/W防晒液

[0310] (36, 37, 39) O/W防晒霜

[0311] 实施例15-21, 对比例V9

[0312] 为了测定磷灰石溶解度的下降,首先,进行“盲法”实验。为了这一目的,将300ml除去盐分的水在37℃在反应容器中保持恒温。混悬0.5g羟基磷灰石粉末(比表面积60m²/g, Merck)。通过自动滴定管将混悬液的pH值维持在5的恒定值,通过自动滴定管可以加入乳酸溶液。登记用于pH稳定的0.1摩尔乳酸量。2小时后所登记的乳酸消耗量相当于未处理的羟基磷灰石粉末的溶解度(L_u)。

[0313] 随后,重复该实验,分别加入50mg和150mg用于分析的试剂混合物。2小时后所登记的乳酸消耗量相当于处理的羟基磷灰石粉末的溶解度(L_b)。根据下列公式计算因活性剂导致的磷灰石溶解度下降(以%计的ALR):

$$[0314] \quad ALR (\%) = (L_u - L_b) * 100 / L_u (\%)$$

[0315] 将测量结果概括在表5中。

[0316] 为了测定羟基磷灰石的晶体成长抑制率(以%计的CGI),首先,也进行“盲法”实验。为了这一目的,在反应容器中混合400ml 0.0008摩尔KH₂PO₄溶液和45ml 0.012摩尔CaCl₂溶液。通过用0.05摩尔KOH溶液滴定将该溶液调整至pH值为7.4。得到稳定的pH值至少30分钟后,加入100mg羟基磷灰石粉末(比表面积60m²/g, Merck)。通过自动滴定管将混悬液的pH值维持在7.4的恒定值,通过自动滴定管可以加入0.05摩尔KOH溶液。登记用于pH稳定所消耗的0.05摩尔KOH溶液的量。2小时后所登记的KOH溶液的消耗量(K_u)相当于形成的羟基磷灰石(混悬液中的晶体生长)。

[0317] 随后,重复该实验,分别加入6和30mg用于检验的活性剂。2小时后所登记的0.05摩尔KOH溶液的消耗量(K_b)相当于在活性剂影响下形成的羟基磷灰石(混悬液中的晶体生长)。根据下列公式计算活性剂导致的晶体生长抑制率:

$$[0318] \quad KWI (\%) = (K_u - K_b) * 100 / K_u (\%)$$

[0319] 将测量结果概括在表5中。

[0320] 表5

[0321] 取决于芳香成分的磷灰石溶解度和晶体生长抑制率

[0322]

芳香成分组成	19	15	16	17	18	19	20	21
薄荷醇	60							
薄荷酮	25							
醋酸甲酯	5							
新薄荷醇	4	3	3	3	3	3	3	3

[0323] 表5

[0324] 取决于芳香成分的磷灰石溶解度和晶体生长抑制率(接续)

[0325]

芳香成分组成	V9	15	16	17	18	19	20	21
异薄荷醇	4	3	3	3	3	3	3	3
薄荷呋喃	2	2	2	2	2	2	2	2
乳酸甲酯	-	2	-	-	-	-	-	-
薄荷酮甘油缩醛	-	-	2	-	-	-	-	-
薄荷醇乙二醇碳酸酯	-	-	-	2	-	-	-	-
薄荷醇丙二醇碳酸酯	-	-	-	-	2	-	-	-
琥珀酸薄荷酯	-	-	-	-	-	2	-	-
谷氨酸薄荷酯	-	-	-	-	-	-	2	-
WS-5	-	-	-	-	-	-	-	2
水	加至 100							
磷灰石溶解度[%]								
30 mg	2	11	10	9	8	9	10	10
150 mg	12	26	21	20	20	20	21	22
晶体生长抑制率[%]								
5 mg	3	19	17	15	16	16	16	17
6 mg	14	36	30	31	29	30	31	31

[0326] 实施例15-21显示本发明的组合物-与相当于常规辣薄荷油的芳香混合物相比-具有明显更高于它们的磷灰石溶解度和更强于它们的磷灰石晶体形成抑制率。包含这种措施的口腔和牙齿清洁剂的特征在于对结石的形成具有改善的效应。

[0327] 下表6包含许多牙膏和漱口水的配方实施例。

[0328] 表6a

[0329] 牙膏组合物

[0330]

成分	商品	量[%重量]
沉淀二氧化硅	Sident [®] 12 DS	18.0
增稠剂二氧化硅	Aerosil [®] 200	0.8
山梨醇		17.5
甘油		17.5
羧甲基纤维素	Relatin [®] 100 SR	0.9
十二烷基硫酸钠	Texapon [®] K1296	2.0
氟化钠		0.22
糖精钠		0.2
芳香混合物		1.0
水		加至 100

[0331] 表6b

[0332] 漱口水组合物

[0333]

成分	商品	量[%重量]
乙醇(96%ig)		10.0
月桂山梨坦+20EO	Twccn [®] 20	0.4
芳香混合物		0.3
山梨醇(70 %水溶液)		8.0
对-羟基苯甲酸甲酯		0.2
水		加至 100

[0334] 最后,下表7显示了许多口香糖材料的实施例制剂。

[0335] 表7

[0336] 口香糖材料

[0337]

组成	A	B	C	D	E	F	G	H
聚异丁烯(MW 20,000)	30,0	30,0	30,0	40,0	20,0	20,0	25,0	30,0
葡萄糖	51,0	51,0	51,0	42,5				
玉米糖浆	10,0	10,0	10,0	8,0				
山梨醇					51,0	51,0	47,5	44,5
甘露糖醇					5,0	5,0	4,3	3,6
甘油	1,8	1,8	1,8	1,8	8,0	8,0	8,0	7,0
氢化葡萄糖浆:甘油(1:1)					8,2	8,2	8,0	7,0
卵磷脂					0,2	0,2	0,2	0,2
芳香混合物	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
水	加至 100							