

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-504168

(P2005-504168A)

(43) 公表日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 17/00	C 1 1 D 17/00	4 C O 8 3
A 6 1 K 7/50	A 6 1 K 7/50	4 H O O 3
C 1 1 D 1/04	C 1 1 D 1/04	
C 1 1 D 1/14	C 1 1 D 1/14	
C 1 1 D 1/28	C 1 1 D 1/28	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 78 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-532617 (P2003-532617)	(71) 出願人	590003065
(86) (22) 出願日	平成14年9月12日 (2002. 9. 12)		ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月26日 (2004. 3. 26)		シャープ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/010275		オランダ国、3 O 1 3・エイエル・ロッテ
(87) 国際公開番号	W02003/029395		ルダム、ヴェーナ 4 5 5
(87) 国際公開日	平成15年4月10日 (2003. 4. 10)	(74) 代理人	100062007
(31) 優先権主張番号	09/967, 280		弁理士 川口 義雄
(32) 優先日	平成13年9月28日 (2001. 9. 28)	(74) 代理人	100113332
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 一入 章夫
		(74) 代理人	100114188
			弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真
		(74) 代理人	100124855
			弁理士 坪倉 道明
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 潜在的酸性化剤を含有するトイレットバー

(57) 【要約】

セッケンのような皮膚に高刺激性の洗浄用成分と潜在的酸性化剤とを含有している低刺激性のトイレットバー組成物が記載されている。潜在的酸性化剤は洗浄に使用されたときのトイレットバーのpHを低下させるがトイレットバーの硬度には実質的に影響を与えない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 0－30 重量%の脂肪酸セッケンと、
(b) 15－60 重量%のノンソープアニオン性界面活性剤と、
(c) 0.5 よりも大きいデルタ pH 値の水性スラリーを生じるために有効な量の潜在的
酸性化剤と、
から成るトイレットバー。

【請求項 2】

0－20 重量%、好ましくは 0－15 重量%の脂肪酸セッケンを含有することを特徴とする
請求項 1 に記載のトイレットバー。

10

【請求項 3】

20－55 重量%のノンソープアニオン性界面活性剤、好ましくは 25－50 重量%のノ
ンソープアニオン性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のト
イレットバー。

【請求項 4】

遊離水の量が 10 重量%未満、好ましくは 7 重量%未満、より好ましくは 3 重量%未満で
あることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のトイレットバー。

【請求項 5】

少なくとも 0.1 重量%の脂肪酸セッケンを含有することを特徴とする請求項 1 から 4 の
いずれか一項に記載のトイレットバー。

20

【請求項 6】

(a) 30－80 重量%の脂肪酸セッケンと、
(b) 5－40 重量%のノンソープアニオン性界面活性剤と、
(c) 0.5 よりも大きいデルタ pH 値の水性スラリーを生じるために有効な量の潜在的
酸性化剤と、
から成るトイレットバー。

【請求項 7】

40－70 重量%の脂肪酸セッケン、好ましくは 50－60 重量%の脂肪酸セッケンを含
有することを特徴とする請求項 6 に記載のトイレットバー。

【請求項 8】

7－30 重量%のノンソープアニオン性界面活性剤、好ましくは 10－20 重量%のノン
ソープアニオン性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のトイ
レットバー。

30

【請求項 9】

遊離水の量が 25 重量%未満、好ましくは 20 重量%未満、より好ましくは 15 重量%未
満であることを特徴とする請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載のトイレットバー。

【請求項 10】

(a) 40－85 重量%の脂肪酸セッケンと、
(b) 0－10 重量%のノンソープアニオン性界面活性剤と、
(c) 0.5 よりも大きいデルタ pH 値の水性スラリーを生じるために有効な量の潜在的
酸性化剤と、
から成るトイレットバー。

40

【請求項 11】

50－80 重量%の脂肪酸セッケン、好ましくは 60－75 重量%の脂肪酸セッケンを含
有することを特徴とする請求項 11 に記載のトイレットバー。

【請求項 12】

0－7 重量%のノンソープアニオン性界面活性剤、好ましくは 0－5 重量%のノンソープ
アニオン性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 10 または 11 に記載のトイ
レットバー。

【請求項 13】

50

遊離水の量が5－30重量%の範囲、好ましくは7－25重量%の範囲、より好ましくは10－20重量%の範囲であることを特徴とする請求項10から12のいずれか一項に記載のトイレットバー。

【請求項14】

少なくとも0.1重量%のノンソープアニオン性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項10から13のいずれか一項に記載のトイレットバー。

【請求項15】

1.0よりも大きいデルタpH値の水性スラリーを生じるために有効な量の潜在的酸性化剤を含有することを特徴とする請求項1から14のいずれか一項に記載のトイレットバー。

10

【請求項16】

潜在的酸性化剤が0.1－20重量%、好ましくは1－10重量%の濃度範囲であることを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載のトイレットバー。

【請求項17】

脂肪酸セッケンが、C6－C22セッケンのブレンド、好ましくはC12－C18セッケンのブレンドを包含することを特徴とする請求項1から16のいずれか一項に記載のトイレットバー。

【請求項18】

ノンソープアニオン性界面活性剤が、C8－C14アシルイセチオネート、C8－C14アルキルスルフェート、C8－C14アルキルスルホスクシネート、C8－C14アルキルスルホネート、C8－C14脂肪酸エステルスルホネート、それらの誘導体及びブレンドから選択されることを特徴とする請求項1から17のいずれか一項に記載のトイレットバー。

20

【請求項19】

潜在的酸性化剤が、好ましくは硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム、塩酸アルミニウム、アルミニウム－ジルコニウムトリクロロヒドレート、アルミニウム－ジルコニウムトリクロロヒドレートグリシン錯体、硫酸亜鉛、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸第二鉄、塩化マグネシウム及び硫酸マグネシウムから選択された無機塩であることを特徴とする請求項1から18のいずれか一項に記載のトイレットバー。

30

【請求項20】

Rys値が0.70－1.3、好ましくは0.8－1.2の範囲であることを特徴とする請求項1から19のいずれか一項に記載のトイレットバー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、皮膚及び毛髪のようなヒトの身体を洗浄するための表在使用に適したトイレットバーに関する。より特定的には本発明は、少なくとも1種類の潜在的酸性化剤を含有しており皮膚への刺激が少ないトイレットバー組成物に関する。

【背景技術】

40

【0002】

以下に引用の文献はいずれも、種々の充填材を含有している洗濯用固形洗剤組成物を開示している。1989年2月21日付けでBaroneに許諾された米国特許第4,806,273号及び1991年10月1日付けでJoshiに許諾された米国特許第5,053,159号は、洗濯用合成固形洗剤中にタルク、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸カルシウム、シリカ、ベントナイト、リン酸カルシウム及び炭酸カルシウムのような種々の水不溶性充填剤を使用することを開示している。1965年4月13日にOkenfussに許諾された米国特許第3,178,370号は、広範囲の塩を含有している固形の洗濯用洗剤組成物を開示している。1987年11月10日にBaroneらに許諾された米国特許第4,705,644号は、種々の不溶性粒状材料を含有する洗濯用

50

合成固形洗剤を教示しており、また、このような洗剤中で炭酸カルシウム及びタルクが特に有用な材料であることを教示している。

【0003】

1998年2月19日に公開されたHauwermeirenらの国際特許公告WO98/06810は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の硫酸塩及び塩化物から選択された塩を充填剤として含む洗濯用洗剤組成物を教示している。硫酸ナトリウムが好ましい充填剤であると教示されている。1998年9月3日に公開されたRamanananらの国際特許公告WO98/38269は、カルシウムとケイ素質材料との錯体のin-situ形成によって物理的特性が改良された洗濯用固形洗剤を開示している。1998年11月26日に公開されたRamanananらの国際特許公告WO98/53040は、金属-アニ

10

【0004】

しかしながら、上記の特許及び特許公告は、1種または複数の特定の潜在的酸性化剤を有効量で含有し、固形製品を、約0.5以上のデルタpHまたは約0.70ー約1.3の範囲のRys値（後記に定義）をもつ水性スラリーの形態にすることによってそのpHを十分に低下させるような皮膚への刺激が少ないトイレットバーについては開示または示唆していない。本文中で使用した水性スラリーのデルタpHという用語は、潜在的酸性化剤を含有する固形製品の10%水性スラリーのpHを潜在的酸性化剤非含有の固形製品の水性スラリーのpHから減算したときに得られた値であると定義される。本文中で使用したR

20

【0005】

【数1】

$$R_{ys} = \frac{\text{潜在的酸性化剤を含有する固形製品の降伏応力}}{\text{潜在的酸性化剤非含有の固形製品の降伏応力}}$$

によって定義される。

【0006】

潜在的酸性化剤は、それがトイレットバーに加えられたときに、該固形製品に含まれているセッケンまたはその他のアルカリ性材料を遊離酸の形態に実質的に変換させない有機または無機材料に限定される。従って、降伏応力の測定値から明らかなように固形製品の硬度は低下しない。固形製品を水と共に使用するとき、潜在的酸性化剤は意外にも、トイレットバーが含有している刺激性のセッケンもしくはその他のアルカリ性材料を中和するか、または、別の酸-塩基相互作用によって固形製品のpHを低下させ、固形製品の硬度を実質的に低下させることなく皮膚に刺激の少ない洗浄作用を生じさせる。潜在的酸性化剤はより特定のには、pH変化に伴ってガスを放出しない化合物に限定され、従って、例えば、炭酸塩、炭酸水素塩、亜硫酸塩などは包含しない。

30

【発明の開示】

40

【0007】

1つの目的によれば本発明は、

(a) 約0ー約30重量%、好ましくは約0ー約20重量%、より好ましくは約0ー約15重量%の脂肪酸セッケンと、

(b) 約15ー約60重量%、好ましくは約20ー約55重量%、より好ましくは約25ー約50重量%のノンソープアニオン性界面活性剤と、

(c) 約0.5、好ましくは約1.0よりも大きいデルタpH値の水性スラリーを生じるために有効な量の潜在的酸性化剤と、
から成るトイレットバーを提供する。

【0008】

50

1つの好ましい実施態様によれば、少なくとも約0.1重量%の脂肪酸セッケン、好ましくは約0.5重量%よりも多い量、より好ましくは約1.0重量%よりも多い量の脂肪酸セッケンを含有するトイレットバーが提供される。

【0009】

別の目的によれば本発明は、

(a) 約30ー約80重量%、好ましくは約40ー約70重量%、より好ましくは約50ー約60重量%の脂肪酸セッケンと、

(b) 約5ー約40重量%、好ましくは約7ー約30重量%、より好ましくは約10ー約20重量%のノンソープアニオン性界面活性剤と、

(c) 約0.5、好ましくは約1.0よりも大きいデルタpH値の水性スラリーを生じるために有効な量の潜在的酸性化剤と、
から成るトイレットバーを提供する。 10

【0010】

また別の目的によれば本発明は、

(a) 約40ー約85重量%、好ましくは50ー約80重量%、より好ましくは約60ー約75重量%の脂肪酸セッケンと、

(b) 約0ー約10重量%、好ましくは約0ー約7重量%、より好ましくは約0ー約5重量%のノンソープアニオン性界面活性剤と、

(c) 約0.5、好ましくは約1.0よりも大きいデルタpH値の水性スラリーを生じるために有効な量の潜在的酸性化剤と、
から成るトイレットバーを提供する。 20

【0011】

本発明のこの目的を果たす1つの好ましい実施態様は、約0.1重量%よりも多いノンソープアニオン性界面活性剤、好ましくは約0.5重量%よりも多いノンソープアニオン性界面活性剤、より好ましくは約1.0重量%よりも多いノンソープアニオン性界面活性剤を含有する。

【0012】

また別の目的によれば本発明は、

(a) 約0ー約30重量%、好ましくは約0ー約20重量%、より好ましくは約0ー約15重量%の脂肪酸セッケンと、 30

(b) 約15ー約60重量%、好ましくは約20ー約55重量%、より好ましくは約25ー約50重量%のノンソープアニオン性界面活性剤と、

(c) 約0.5、好ましくは約1.0よりも大きいデルタpH値の水性スラリーを生じるために有効な量の潜在的酸性化剤と、
から成るトイレットバーを提供する。

【0013】

1つの好ましい実施態様によれば、少なくとも約0.1重量%の脂肪酸セッケン、好ましくは約0.5重量%よりも多い量、より好ましくは約1.0重量%よりも多い量の脂肪酸セッケンを含有するトイレットバーが提供される。

【0014】

好ましくは、潜在的酸性化剤が約0.1ー約20重量%、好ましくは約1ー約10重量%の濃度範囲である。脂肪酸セッケンは、C6ーC22セッケンのブレンド、好ましくはC12ーC18セッケンのブレンドから構成されるのが有利である。好ましくは、ノンソープアニオン性界面活性剤が、C8ーC14アシルイセチオネート、C8ーC14アルキルスルフェート、C8ーC14アルキルスルホスクシネート、C8ーC14アルキルスルホネート、C8ーC14脂肪酸エステルスルホネート、それらの誘導体及びブレンドなどから選択される。

【0015】

潜在的酸性化剤は有機化合物でも無機化合物でもよくまたは上述のようなそれらのブレンドもしくは錯体でもよい。有用な有機化合物の例を以下に示す：酢酸塩、プロピオン酸塩 50

、グリコール酸塩、乳酸塩、アルミニウム－ジルコニウムクロロヒドレートグリシン錯体など。好ましくは潜在的酸性化剤が無機塩である。無機塩は、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩酸アルミニウム、アルミニウム－ジルコニウムトリクロロヒドレート、アルミニウム－ジルコニウムトリクロロヒドレートグリシン錯体、硫酸亜鉛、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸第二鉄、塩化マグネシウム及び硫酸マグネシウムなどから選択されるのが有利である。最も好ましくは潜在的酸性化剤が硫酸カルシウムである。

【0016】

好ましくは本発明の固形製品が約10重量%未満、好ましくは約7重量%未満、最も好ましくは約3重量%の量の遊離水を含んでいる。本文中の遊離水という用語は、固形製品中に存在し酸性化合物を溶媒和することが可能な水の量であると定義される。この能力が非溶媒和材料の結晶水のような結合水との違いである。結合水は遊離水と同程度まで酸性材料を溶媒和することができない。

【0017】

好ましくは、本発明のバーは、Rys値が約0.70－約1.3、好ましくは約0.8－約1.2の範囲であることを特徴とする。

【0018】

別の目的によれば本発明は、

- (a) 約30－約80重量%、好ましくは約40－約70重量%、より好ましくは約50－約60重量%の脂肪酸セッケンと、
 - (b) 約5－約40重量%、好ましくは約7－約30重量%、より好ましくは約10－約20重量%のノンソープアニオン性界面活性剤と、
 - (c) 約0.5、好ましくは約1.0よりも大きいデルタpH値の水性スラリーを生じるために有効な量の潜在的酸性化剤と、
- から成るトイレットバーを提供する。

【0019】

好ましくは本発明のバーのこの実施態様は、約25重量%未満、好ましくは約20重量%未満、最も好ましくは約15重量%未満の量の遊離水を含む。

【0020】

また別の目的によれば本発明は、

- (a) 約40－約85重量%、好ましくは約50－約80重量%、より好ましくは約60－約75重量%の脂肪酸セッケンと、
 - (b) 約0－約10重量%、好ましくは約0－約7重量%、より好ましくは約0－約5重量%のノンソープアニオン性界面活性剤と、
 - (c) 約0.5、好ましくは約1.0よりも大きいデルタpH値の水性スラリーを生じるために有効な量の潜在的酸性化剤と、
- から成るトイレットバーを提供する。

【0021】

本発明のこの目的を果たす1つの好ましい実施態様は、約0.1重量%よりも多いノンソープアニオン性界面活性剤、好ましくは約0.5重量%よりも多いノンソープアニオン性界面活性剤、より好ましくは約1.0重量%よりも多いノンソープアニオン性界面活性剤を含む。

【0022】

好ましくは本発明の固形製品のこの実施態様は、約5－約30重量%の範囲、好ましくは約7－約25重量%の範囲、最も好ましくは約10－約20重量%の範囲の量の遊離水を含む。

【0023】

界面活性剤は本発明のトイレットバー組成物の必須成分である。界面活性剤は、それらが溶解している水性溶液の表面張力を低下させる作用を果たす親水性部分と疎水性部分とを

有している化合物である。有用な界面活性剤は、アニオン性、非イオン性、両性及びカチオン性の界面活性剤並びにそれらのブレンドである。

【0024】

アニオン性界面活性剤：

本発明のトイレットバーは適当なアニオン性界面活性剤としてセッケンを含有し得る。好ましくは少なくとも0.1重量%のセッケンを含有している。本文中で使用された“セッケン”という用語は常用の意味で使用されている。即ち、アルカン—またはアルケンモノカルボン酸のアルカリ金属塩またはアルカノールアンモニウム塩を意味する。本発明の目的には、ナトリウム、カリウム、モノ—、ジ—及びトリ—エタノールアンモニウムカチオンまたはそれらの組み合わせが適当である。一般的には本発明の組成物中にナトリウムセッケンが使用されるが、セッケンの約1%—約25%は、アンモニウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムのセッケンでもよくまたはこれらのセッケンの混合物でもよい。本発明に有用なセッケンは、約12—22個の炭素原子、好ましくは約12—約18個の炭素原子を有しているアルカン酸またはアルケン酸の公知のアルカリ金属塩である。これらはまた、約12—約22個の炭素原子を有しているアルキルまたはアルケン炭化水素のアルカリ金属カルボキシレートであると定義することもできる。

10

【0025】

ココヤシ油の脂肪酸分布を有しているセッケンが広い分子量範囲の下限を規定し得る。落花生油またはナタネ油またはそれらの水素化誘導体の脂肪酸分布を有しているセッケンが広い分子量範囲の上限を規定し得る。

20

【0026】

獣油及び植物油の脂肪酸分布を有しているセッケンを使用するのが好ましい。より好ましくは植物油は、パームヤシ油、ココヤシ油、パーム核油、パームステアリン、水素化米ヌカ油及びそれらの混合物から成るグループから選択される。これらは入手がより容易な脂肪であると考えられるからである。ココヤシ油が特に好ましい。ココヤシ油セッケン中の少なくとも12個の炭素原子を有している脂肪酸の割合は約85%である。ココヤシ油と、獣脂、パームヤシ油または主鎖がC16以上の鎖長を有している非熱帯性堅果の油脂との混合物を使用するときはこの割合がもっと高い値になるであろう。本発明の組成物に使用するための好ましいセッケンは、約12—18個の炭素原子を有している脂肪酸を少なくとも約85%含有するであろう。

30

【0027】

セッケンに使用されるココヤシ油の全量または部分量を別の“香りの強い(high-alluric)”油に代えてもよい。即ち、全脂肪酸の少なくとも50%がラウリン酸またはミリスチン酸またはそれらの混合物から構成されてもよい。一般にこれらの油はココヤシ油のクラスの熱帯性堅果の油である。例えば、パーム核油、ババサーヤシ油、ウリクリ(couricuri)油、ホシダネヤシ油、コフネヤシ油、ムルムル(murumuru)油、ジャボティ(jaboty)核油、カーン(khakani)核油、ディカナッツ(dikanut)油、及び、ユクフバ脂(ucuhua butter)である。

【0028】

好ましいセッケンは、約15%—約20%のココヤシ油と約80%—約85%の獣脂との混合物である。これらの混合物は約12—約18個の炭素原子を有している脂肪酸を約95%含有している。上述のように、セッケンはココヤシ油から製造されるのが好ましく、この場合には脂肪酸含量の約85%がC₁₂—C₁₈の鎖長を有している。

40

【0029】

セッケンは商業的合格標準に合致する不飽和を含有し得る。過剰の不飽和は避けるのが普通である。

【0030】

セッケンは古典的なケトル煮沸法によって製造されてもよく、または、現代的な連続的セッケン製造法によって製造されてもよい。後者の方法では、獣脂またはココヤシ油または

50

それらと等価の材料を当業者に公知の手順を使用してアルカリ金属水酸化物でケン化する。あるいは、ラウリン酸（C 1 2）、ミリスチン酸（C 1 4）、パルミチン酸（C 1 6）またはステアリン酸（C 1 8）のような脂肪酸をアルカリ金属の水酸化物または炭酸塩で中和することによってセッケンを製造してもよい。

【0031】

遊離脂肪酸のような超脂肪化剤を全有効成分に対して2-10%のレベルで本発明の組成物に添加してもよい。遊離脂肪酸のこのレベルは、遊離脂肪酸自体の添加、または、存在する脂肪酸セッケンの一部分をプロトン化して遊離脂肪酸を形成する非脂肪酸超脂肪化剤の添加によって得ることができる。適当な脂肪酸超脂肪化剤としては、獣脂、ココヤシ、パームヤシ及びパーム核の脂肪酸がある。その他の脂肪酸も使用できるが、加工容易性を考えると低融点脂肪酸、特に、ラウリン酸が好ましい。脂肪酸の好ましいレベルは全有効成分に対して3-8%、最も好ましくは約5%である。

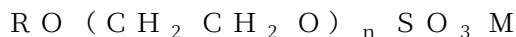
10

【0032】

本発明の洗浄組成物は1種または複数の合成ノンソープアニオン性洗浄成分を含有し得る。使用し得るアニオン性洗浄有効成分は、第一アルカン（例えば、C 8 - C 2 2）スルホネート、第一アルカン（例えば、C 8 - C 2 2）ジスルホネート、C 8 - C 2 2アルケンスルホネート、C 8 - C 2 2ヒドロキシアルカンスルホネートまたはアルキルグリセリルエーテルスルホネート（AGS）のような脂肪族スルホネート、または、アルキルベンゼンスルホネートのような芳香族スルホネートである。

【0033】

アニオン性成分はまた、アルキルスルフェート（例えば、C 1 2 - C 1 8アルキルスルフェート）またはアルキルエーテルスルフェート（アルキルグリセリルエーテルスルフェートなど）でもよい。アルキルエーテルスルフェートとしては、式：



のものがあり、式中の、Rは8-18個の炭素、好ましくは12-18個の炭素を有しているアルキルまたはアルケニルを表し、nは1.0、好ましくは3よりも大きい平均値を表し、Mは、ナトリウム、カリウム、アンモニウムまたは置換アンモニウムのような可溶性カチオンを表す。アンモニウム及びナトリウムのラウリルエーテルスルフェートが好ましい。

20

【0034】

アニオン性成分はまた、アルキルスルホスクシネート（モノー及びジアルキル、例えば、C 6 - C 2 2スルホスクシネートなど）；アルキル及びアシルタウレート、アルキル及びアシルサルコシネート、スルホアセテート、C 8 - C 2 2アルキルホスフェート及びホスフェート、アルキルホスフェートエステル及びアルコキシアルキルホスフェートエステル、アシルラクテート、C 8 - C 2 2モノアルキルスクシネート及びマレエート、スルホアセテート、アルキルグルコシド及びアシルイセチオネート、などでもよい。

30

【0035】

スルホスクシネートは、式：



を有するモノアルキルスルホスクシネートでもよく、式：

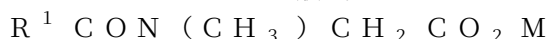


のアミド-MEAスルホスクシネートでもよく、これらの式中のR⁴はC 8 - C 2 2アルキルを表し、Mは可溶性カチオンを表す。

40

【0036】

サルコシネートは一般的に式：



によって表され、式中のR¹はC 8 - C 2 0のアルキルを表し、Mは可溶性カチオンを表す。

【0037】

タウレートは一般的に式：

50



によって表され、式中の R^2 は $C8-C20$ のアルキルを表し、 R^3 は $C1-C4$ のアルキルを表し、 M は可溶性カチオンを表す。

【0038】

本発明のトイレットバー組成物は好ましくは、ノンソープアニオン性界面活性剤、好ましくは $C8-C14$ アシルイセチオネートを含む含有している。これらのエステルは、アルカリ金属イセチオネートと、 $6-12$ 個の炭素原子を有しており 20 未満のヨウ素価を有している混合脂肪族脂肪酸との反応によって製造される。

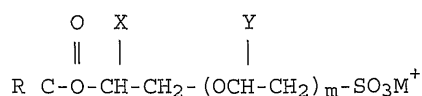
【0039】

アシルイセチオネートは、 1995 年 2 月 28 日に許諾された“ポリアルコキシル化イセチオン酸の脂肪酸エステル (Fatty Acid Esters of Polyalkoxylated isethonic acid)”という標題の I l a r d i らの米国特許第 $5,393,466$ 号に記載されたようなアルコキシル化イセチオネートでよい。この特許の記載内容は参照によって本発明に含まれるものとする。この化合物は一般式：

10

【0040】

【化1】



20

を有しており、式中の、 R は $8-18$ 個の炭素原子を有しているアルキル基を表し、 m は $1-4$ の整数を表し、 X 及び Y は水素を表すかまたは $1-4$ 個の炭素を有しているアルキル基を表し、 M^+ は、例えば、ナトリウム、カリウムまたはアンモニウムのような一価のカチオンを表す。

【0041】

本発明のトイレットバーの別の実施態様では、以下のアニオン性界面活性剤のいずれかが 5 重量%未満の量で含まれている：アルキルスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルアルコキシルスルフェート、アシルタウリド、アシルスルフェート、及び、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド。これらは単独でまたはブレンドとして含まれている。この実施態様では、これらの界面活性剤が好ましくは 1% 未満、より好ましくは 0.1 重量%未満の量で存在する。

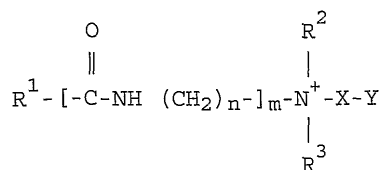
30

【0042】

1 種または複数の両性界面活性剤も本発明に使用し得る。このような界面活性剤は少なくとも 1 つの酸基を含む。これはカルボン酸基でもよくまたはスルホン酸基でもよい。これらは、第四窒素を含んでおり、従って、第四アミド酸である。これらは一般に、炭素原子数 $7-18$ のアルキル基またはアルケニル基を含んでいなければならない。これらは通常は全構造式：

【0043】

【化2】



40

に合致する。

【0044】

式中の R^1 は炭素原子数 $7-18$ のアルキルまたはアルケニルを表し、 R^2 及び R^3 の各々は独立に、炭素原子数 $1-3$ のアルキル、ヒドロキシアルキルまたは

50

カルボキシアルキルを表し、

n は 2 - 4 であり、

m は 0 - 1 であり、

X は、場合によってはヒドロキシルで置換された炭素原子数 1 - 3 のアルキレンを表し、

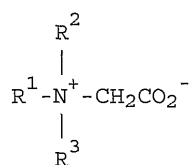
Y は $-CO_2-$ または $-SO_3-$ を表す。

【0045】

上記の一般式に包含される適当な両性界面活性剤は、式：

【0046】

【化3】

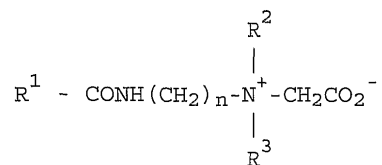


10

の単純ベタイン、及び、式：

【0047】

【化4】



20

のアミドベタインであり、式中の n は 2 または 3 である。

【0048】

双方の式中の R^1 、 R^2 及び R^3 は上記の定義と同義である。より特定的には R^1 は、基 R^1 の少なくとも半量、好ましくは少なくとも 3 / 4 が 10 - 14 個の炭素原子を有するようにココヤシ油から誘導された C12 及び C14 のアルキル基の混合物でよい。 R^2 及び R^3 は好ましくはメチルである。

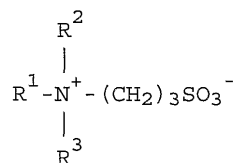
30

【0049】

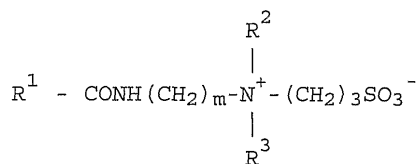
別の可能性として、両性界面活性剤が式：

【0050】

【化5】



or



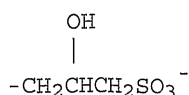
40

のスルホベタインでもよい。式中の m は 2 または 3 を表す。両性界面活性剤はまた、上記の式中の $-(CH_2)_3SO_3^-$ が

【0051】

【化6】

50



によって置換された変異体でもよい。

【0052】

これらの式中で、 R^1 、 R^2 及び R^3 は上記の定義と同義である。

【0053】

例えば、ラウロアムホ酢酸ナトリウム、ココアムホ酢酸ナトリウム及びそれらのブレンドなどのようなアムホアセテート及びジアムホアセテートもまた、使用することが可能な双イオン性及び／または両性の化合物に包含される。 10

【0054】

1種または複数の非イオン性界面活性剤もまた本発明のトイレットパー組成物に使用し得る。

【0055】

使用し得る非イオン性界面活性剤はより特定のには、疎水性基を有する化合物と反応性水素原子との反応生成物、例えば、脂肪族アルコール、酸、アミドまたはアルキルフェノールとアルキレンオキシド、特にエチレンオキシド単独またはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドとの反応生成物である。特定の非イオン性洗浄化合物は、アルキル（C6－C22）フェノールエチレンオキシド縮合物、直鎖状または分枝状の脂肪族（C8－C18）第一または第二アルコールとエチレンオキシドとの縮合物、及び、プロピレンオキシドとエチレンジアミンとの反応生成物とエチレンオキシドとの縮合によって得られる生成物である。その他のいわゆる非イオン性洗浄化合物としては、長鎖第三アミンオキシド、長鎖第三ホスフィンオキシド及びジアルキルスルホキシド、などがある。 20

【0056】

非イオン性成分はまた、多糖アミドのような糖アミドでもよい。より詳細には界面活性剤が、1995年2月14日付けで許諾された“非イオン性糖脂質界面活性剤から成る組成物（Compositions Comprising Nonionic Glycolipid Surfactants）”という標題のAuらの米国特許第5,389,279号に記載されたラクトビオンアミド類の1つでもよい。該特許は参照によって本発明に含まれるものとする。界面活性剤はまた、1991年4月23日付けで許諾された“液状水性界面活性剤系の増粘剤としてのN-ポリヒドロキシアルキル脂肪酸アミドの使用（Use of N-Poly Hydroxyalkyl Fatty Acid Amides as Thickening Agents for Liquid Aqueous Surfactant Systems）”という標題のKelkenbergの米国特許第5,009,814号に記載された糖アミドの1つでもよい。該特許は参照によって本発明に含まれるものとする。 30

本発明の組成物中の任意成分はカチオン性皮膚コンディショニング剤であり、これらは、カチオン性肌触り改善剤またはポリマー例えばカチオン性セルロースである。カチオン性セルロースはAmerchol Corp.（Edison, NJ, USA）からPolymer JR（商標）及びLR（商標）シリーズのポリマーとして入手し得る。これらはトリメチルアンモニウム置換エポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロースの塩であり、業界（CTFA）でポリクオタニウム10と呼ばれている。別の種類のカチオン性セルロースとしては、ラウリルジメチルアンモニウム置換エポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロースの高分子第四アンモニウム塩があり、これは業界（CTFA）でポリクオタニウム24と呼ばれている。これらの材料はAmerchol Corp.（Edison, NJ, USA）から商標Polymer LM-200として入手し得る。 40

【0057】

使用できる特に好適な種類のカチオン性多糖ポリマーは、カチオン性グアーガム誘導体、例えば、グアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド（Rhône-Poulenc 50

から商標 J A G U A R シリーズとして市販)である。实例は、低置換度のカチオン基及び高粘度を有している J A G U A R C 1 3 S、中位の置換度及び低粘度を有している J A G U A R C 1 5、J A G U A R C 1 7 (高置換度、高粘度)、低レベルの置換基とカチオン性第四アンモニウム基とを含有するヒドロキシプロピル化カチオン性グアー誘導体である J A G U A R C 1 6、及び、高い透明度、中位の粘度、低い置換度を有するグアー J A G U A R 1 6 2 である。

【0058】

特に好ましいカチオン性ポリマーは、J A G U A R C 1 3 S、J A G U A R C 1 5、J A G U A R C 1 7、J A G U A R C 1 6 及び J A G U A R C 1 6 2 であり、特に J A G U Q R C 1 3 S が好ましい。肌触りを改善する当業界で公知の別のカチオン性物質が本発明の配合物に適合するならばそれらを使用してもよい。

【0059】

カチオン性界面活性剤

1 種または複数のカチオン性界面活性剤もまた本発明の自己発泡性洗浄組成物に使用し得る。

【0060】

カチオン性洗浄剤の例は、アルキルジメチルアンモニウムハロゲン化物のような第四アンモニウム化合物である。

【0061】

使用し得るその他の適当な界面活性剤は、1973年3月27日付けで許諾された“粒子付着増進剤を含有する洗剤組成物 (Detergent Compositions Containing Particle Deposition Enhancing Agents)”という標題の Parrran Jr. の米国特許第3,723,325号、及び、Schwartz, Perry & Berch の著書“Surface Active Agents and Detergents”, (Vol. I & II) に記載されている。双方の文献は参照によって本発明に含まれるものとする。

【0062】

更に、本発明の新規なトイレットバー組成物は以下のような任意成分を0-15重量%の量で含有し得る：香料；0.01-1%、好ましくは0.01-0.05%の量の金属イオン封鎖剤、例えば、エチンジアミン四酢酸四ナトリウム (EDTA)、EHDPまたはそれらの混合物；着色剤、乳白剤及び真珠光沢剤、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、TiO₂、EGMS (エチレングリコールモノステアレート)、または、Lytron 621 (スチレン/アクリレートコポリマー) など；これらはいずれも製品の外観または美容的特性を向上させるために役立つ。

【0063】

組成物は更に、2-ヒドロキシ-4,2',4'トリクロロジフェニルエーテル (DP300) のような抗菌剤；ジメチロールジメチルヒダントイン (Glydant XL1000)、パラベン、ソルビン酸などのような保存剤、などを含有し得る。

【0064】

組成物はまた、ココヤシのアシルモノ-またはジエタノールアミドを起泡増進剤として含有してもよく、また、塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムのような強イオン性塩の使用も有利であろう。

【0065】

例えば、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) などのような抗酸化剤は約0.01%またはそれ以上の量で適宜使用するのが有利であろう。

【0066】

保湿剤としては多価アルコール、例えばグリセリン及びプロピレングリコールなど；以下に挙げたポリエチレングリコールなどのようなポリオール類を使用し得る：

Polyox WSR-205 PEG 14M
Polyox WSR-N-60K PEG 45M、または、

P o l y o x W S R - N - 7 5 0 P E G 7 M。

【 0 0 6 7 】

本発明に皮膚緩和剤を使用するのが有利であろう。皮膚緩和性“組成物”は1種類の皮膚緩和有効成分でもよく、または、2種またはそれ以上の化合物の混合物でもよく、該混合物中の化合物の1つが皮膚緩和に有効でもよくまたは全部が有効でもよい。更に、皮膚緩和有効成分自体が、本発明のトイレットバー中の別の望ましい添加成分の担体として作用してもよい。

【 0 0 6 8 】

疎水性皮膚緩和剤、親水性皮膚緩和剤またはそれらのブレンドを使用し得る。本発明のトイレットバー組成物中では疎水性皮膚緩和剤を親水性皮膚緩和剤よりも多い量で使用する10
のが好ましい。1種または複数の疎水性皮膚緩和剤だけを使用するのが最も好ましい。疎水性皮膚緩和剤は好ましくは、約5重量%を上回る濃度、より好ましくは約10重量%を上回る濃度で存在する。“皮膚緩和剤”という用語は、皮膚の水分を増加させるか、脂質及びその他の皮膚栄養素に付加もしくは代替するか、または、これらの双方の作用を行うことによって皮膚（角質層）を柔軟化するかまたは皮膚の弾力性、外観及び若さを改善し、皮膚の水分減少を遅らせることによって皮膚を柔軟に維持する物質であると定義される。

【 0 0 6 9 】

有用な皮膚緩和剤を以下に挙げる：

(a) シリコン油及びそれらの改良品、例えば、線状及び環状のポリジメチルシロキサン；アミノシリコン油、アルキルシリコン油、アルキルアリアルシリコン油及びアリアルシリコン油；20

(b) 油脂、例えば、ホホバ油、ダイズ油、ヒマワリ油、米ヌカ油、アボカド油、アーモンド油、オリーブ油、ゴマ油、タデ油、ヒマシ油、ココヤシ油、ミンク油のような天然油脂；カカオ脂；牛脂、豚脂；上記の油を水素化することによって得られた硬化油；ミリスチン酸グリセリド及び2-エチルヘキサン酸グリセリドのような合成のモノー、ジー及びトリグリセリド；

(c) 蠟、例えばカルナバ蠟、鯨蠟、蜜蠟、ラノリン及びそれらの誘導体；

(d) 疎水性及び親水性の植物エキス；

(e) 炭化水素、例えば液体パラフィン、ワセリン、ミクロクリスタリンワックス、セレシン、スクアレン、プリスタン及び鉱油；30

(f) 高級脂肪酸、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ラノリン酸、イソステアリン酸、アラキドン酸及びポリ不飽和脂肪酸（PUFA）；

(g) 高級アルコール、例えばラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、コレステロール及び2-ヘキシデカノール；

(h) エステル、例えばセチルオクタノエート、ミリスチルラクテート、セチルラクテート、イソプロピルミリステート、ミリスチルミリステート、イソプロピルパルミテート、イソプロピルアジベート、ブチルステアレート、デシルオレエート、コレステロールイソステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールジステアレート、グリセロールトリステアレート、アルキルラクテート、アルキルシトレート及びアルキルタータレート；40

(i) 精油及びそれらのエキス、例えば、ハッカ（シソ）、ジャスミン、ショウノウ、ヌマヒノキ、橙皮、竜脳、テルペンチン、シナモン、ベルガモット、温州ミカン、ショウブ、マツ、ラベンダー、月桂樹、チョウジ、ヒバ（hiba）、ユーカリ、レモン、スターフラワー（サクラソウ）、タイム、ペパーミント、バラ、セージ、ゴマ、ショウガ、バジル、ジャクシン、レモングラス、ローズマリー、シタン、アボカド、ブドウ、グレープシード、ミルラ、キュウリ、クレソン、キンセンカ、ニワトコ（elder flower）、ゼラニウム、シナノキ（linden blossom）、アマランサス、海草、沈50

香、チョウセンニンジン、ニンジン、ガラナ、茶木、ホホバ、コンフリー、オートミール、ココア、ネロリ、バニラ、緑茶、ペニロイアルハッカ、アロエベラ、メントール、シネオール、オイゲノール、シトラール、シトロネル、ボルネオール、リナロール、ゲラニオール、マツヨイグサ、ショウノウ、チモール、スピラントール、リモネン及びテルペノイド油；

(j) 脂質、例えば、コレステロール、セラミド、スクロースエステル及び擬似セラミド（欧州特許第556,957号記載）；

(k) ビタミン、ミネラル及び皮膚栄養素、例えば、ミルク、ビタミンA、E及びK；ビタミンアルキルエステル、例えばビタミンCアルキルエステル；マグネシウム、カルシウム、銅、亜鉛及びその他の金属成分；

10

(l) 日光遮断剤、例えば、オクチルメトキシシシンナメート（Parsol MCX）及びブチルメトキシベンゾイルメタン（Parsol 1789）；

(m) リン脂質；

(n) 老化防止化合物、例えば、アルファヒドロキシ酸、ベータヒドロキシ酸；

(o) 上記成分のいずれかの混合物、など。

【0070】

皮膚緩和有効成分は、脂肪酸、トリグリセリド油、鉱油、石油及びそれらの混合物から選択されるのが好ましい。その他の好ましい皮膚緩和剤は脂肪酸である。

【0071】

処理実施例及び比較実施例中を除いてまたは別の明白な指定がある場合を除いて、本文中で材料の量を表したすべての数値は“約”という用語で修飾されていることを理解されたい。

20

【0072】

以下の実施例は本発明の実施態様をより十分に説明する。本文中及び特許請求の範囲に記載されたすべての部、パーセンテージ及び割合は異なる指示がない限り重量基準の値である。物理的試験方法を以下に記載する。

【実施例1】

【0073】

水性スラリーのpH試験：

種々の本発明化合物及び比較化合物を異なる3種類のトイレットバー基材1、2及び3に10重量%の濃度レベルで配合し、それらの水性スラリーのpHを比較し（後述の方法参照）、表1に示すように対照に比較した。本発明の潜在的酸性化剤は“ I ”で表し、比較化合物は“ C ”で表す。1重量%水溶液のpHも測定し、それらの結果も表1に示す。トイレットバー基材1、2及び3の配合組成は表2に示す。潜在的酸性化剤以外の全成分をブレンドすることによってトイレットバー基材を配合し、180-230 Fの温度で約30-40分間維持した。その後、潜在的酸性化剤を添加し、均一混合物が得られるまで更に数分間掻き混ぜた。重大な要件は、高レベルの遊離水が存在するときに潜在的酸性化剤を添加しないことである。また、噴霧乾燥機またはチルロールでバッチを冷却し凝固させた後で潜在的酸性化剤をチップミキサーに添加してもよい。引き続いて押出及び打抜きを行って固形製品とする。

30

40

【0074】

【表1】

表1：水性スラリーのpH値

	本発明/比較	1%溶液	基材 1	基材 2	基材 3
基材(対照)	-	7.0	7.0	9.1	10.4
硫酸アルミニウム	I	3.1	3.1	8.2	9.6
塩化アンモニウム	I	4.9	6.5	8.7	9.1
酢酸アンモニウム	I	6.9	6.8	8.9	9.5
リン酸アンモニウム	I	4.2	6.1	7.6	8.7
硫酸アンモニウム	I	5.0	6.7	8.9	9.4
酢酸カルシウム	I	8.2	5.2	8.1	10.1
炭酸カルシウム	C	9.2	7.0	9.0	10.6
塩化カルシウム	I	9.3	4.2	6.9	9.8
水酸化カルシウム	C	11.8	11.9	12.1	11.9
硝酸カルシウム	I	5.3	5.2	8.6	10.1
リン酸カルシウム	I	3.7	5.4	7.2	8.6
硫酸カルシウム	I	9.6	4.9	8.8	10.2
硫酸第二鉄	I	1.7	1.5	7.5	9.1
塩化マグネシウム	I	5.2	5.9	8.4	10.0
硫酸マグネシウム	I	6.5	6.2	8.6	10.2
マグネシウム/アルミニウム シリケート	C	10.1	7.1	9.0	10.3
炭酸水素ナトリウム	C	8.3	7.5	8.8	9.4
塩化ナトリウム	C	8.1	6.7	8.7	10.1
リン酸ナトリウム	C	9.1	7.2	8.9	10.2
硫酸ナトリウム	C	9.1	6.9	8.9	10.3
シリカ	C	8.2	7.0	8.9	9.9

10

20

30

40

【0075】

Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cu^{2+} 及び Ni^{2+} のような特定の酸性金属カチオンのある種の塩、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩及び酢酸塩は潜在的酸性化効果を与えることが知見された。更に、アンモニウムのようなある種の弱塩基の共役酸の別の塩、及び、カルシウム及びマグネシウムのような別のII族カチオンの別の塩も潜在的酸性化効果を与える。本発明の硫酸カルシウムのような、水溶液中でアルカリ作用を与えるある種の塩は意外にも、1種または複数のトイレットバー配合物中で潜在的酸性化効果を生じた。

【0076】

50

【表 2】

表2：実施例1で使用した基材の配合組成

成分	基材 1 重量部	基材 2 重量部	基材 3 重量部
セッケン (ブレンド組成物)	10(3 ステアリック, 1.3 ココ, 5.7 獣脂)	55(20 ココ, 35 獣脂)	82(15 ココ, 67 獣脂)
コシルイセチオン酸ナトリウム	50	20	0
脂肪酸(C10-C18)	23	7	0
ココアミドプロピルベタイン	2.8	0	0
イセチオン酸ナトリウム +塩化ナトリウム	6	6	0
総水分	5	約 12	約 13
遊離水	0-2	9-12	12-13

10

20

【実施例 2】

【0077】

配合基材 1 及び 2 に種々の本発明の酸性化剤及び比較化合物を 5 重量% 及び 10 重量% のレベルで配合した複数の固形製品について降伏応力（硬度）及び水性スラリーの pH を測定した。本発明の潜在的酸性化剤である硫酸カルシウムは比較化合物である硫酸ナトリウムに比べて pH の有意な低下を生じさせることが知見された。更に、pH が低下するにもかかわらず、本発明の固形製品の硬度は殆ど変化しなかった。結果を表 3 及び 4 に示す。本発明の固形製品 2-4 では種々の潜在的酸性化剤を 10 重量% の濃度で使用する。水性スラリーの pH は比較配合物 1-3 に比べて劇的に低下する。潜在的酸性化剤の濃度増加に伴って pH 低下が加速される。種々の濃度レベルの潜在的酸性化剤を含む固形製品を比較したとき、どの場合にも固形製品の硬度は有意な低下を示さなかった。

30

【0078】

【表 3】

表3:基材 1、比較固形製品及び本発明固形製品の比較

成分	基材 1 (対照)	比較 1	本発明 1
基材 1(部)	10	9	9
硫酸ナトリウム(部)	0	1	0
硫酸カルシウム(部)	0		1
R _{ys}	-	1.13	1.22
固形製品の硬度	ys=164 kPa @ 99F	ys=186 kPa @ 97F	ys=200 kPa @ 96F
pH	7	6.86	5.3

40

50

【 0 0 7 9 】

【 表 4 】

表 4：本発明の潜在的酸性化剤及び比較塩と共に製造した固形製品の配合組成、得られた pH 及び硬度

成分	本発明 2	比較 2	基材 2 (対照)	本発明 3	本発明 4
基材 1				9	9
基材 2	9	9	10		
硫酸カルシウム	1.0				
硫酸アンモニウム					1
硫酸アルミニウム					
硫酸マグネシウム				1	
硫酸ナトリウム		1			
10%水性スラリーの	8.0	9.03	9.0	6.3	6.3
pH					
Rys	0.57	0.62	-	1	1.06
固形製品の	1.07kPa	116kPa	186kPa	164kPa	175kPa
硬度	@ 102F	@ 100F	@ 97F	@ 95F	@ 98F

10

20

【 実施例 3 】

30

【 0 0 8 0 】

前腕の管理塗布試験（F C A T）の結果

別々の F C A T 試験で、5 重量 % 及び 1 0 重量 % の潜在的酸性化剤硫酸カルシウムを加えたバー基材 1 の配合物を硫酸カルシウム非添加の基材 1 の対照配合物に比較し、5 重量 % 及び 1 0 重量 % 潜在的酸性化剤硫酸カルシウムを加えたバー基材 2 の配合物を、硫酸カルシウム非添加の基材 2 の対照配合物に比較した。結果をそれぞれ表 5 及び 6 に示す。F C A T 手順については後述する。

【 0 0 8 1 】

【 表 5 】

表5:基材1のトイレットバー*に関するF C A Tの最終(5日)データの要約

固形製品	目視乾燥度	目視紅斑	角質計	Skicon	蒸発計(TEWL)
基材1 対照	0.74	0.74	-5.35	-63.89	2.80
基材1 +5%CaSO ₄	0.89	0.64	-5.97	-46.18	3.15
基材1 +10%CaSO ₄	0.87	0.57	-5.67	-46.87	2.93

*全部の値は基底値からの平均変化を表す。

【0082】

【表6】

表6:基材2のトイレットバー*に関するF C A Tの最終(5日)データの要約

固形製品	目視乾燥度	目視紅斑	角質計	Skicon	蒸発計(TEWL)
基材2 対照	1.57	1.29	-11.35	-101.34	5.36
基材2 +5%CaSO ₄	1.41	1.10	-9.29	-90.89	4.51
基材2 +10%CaSO ₄	0.93	0.78	-4.08	-60.52	2.73

【0083】

極限的(c l i m a c t i c)条件:基材1の試験では、試験中の極限的条件は、昼間は-2.8℃から8.4℃の範囲、夜間は-14.2℃から-5.7℃の範囲の広い外部温度範囲とした。基材2の試験では、試験中の極限的条件は、昼間は1.6℃から13.5℃の範囲、夜間は-14.2℃から2.6℃の範囲の広い外部温度範囲とした。平均露点は-14.5℃から-2.6℃の範囲であり、これは、双方の試験中に低温/乾燥条件が生じたことを示す。固形製品1の試験中に降雪が報告された日が1日あった。

【0084】

固形製品の低刺激性に関する総合評価:

目視乾燥度、目視紅斑及びTEWLはそれらの値が低いほど、また、C o r n e o m e t e r 及びS k i c o n はそれらの値が高いほど、低刺激性であることを示す。

【0085】

基材1+5%CaSO₄及び基材1+10%CaSO₄は基材1対照よりも低刺激性である。

【0086】

基材2+10%CaSO₄は基材2+5%CaSO₄よりも低刺激性であり、後者は基材2対照よりも低刺激性である。

【0087】

試験方法の説明:

水性スラリーのpHを測定する方法

10

20

30

40

50

9 グラムの基材配合物と1 グラムの潜在的酸性化剤（または比較化合物）とを90 gの水にブレンドして10 %スラリーを調製した。次にスラリーのpHを25℃で測定した。

【0088】

チーズカッターデバイスによる降伏応力の計算方法

降伏応力の概算値はチーズカッター法によって決定できる。測定の原理は、一定の力で材料にワイヤを侵入させるとき、応力によってワイヤに作用する力が重量と釣り合ったときにワイヤが静止することに基づく。力の釣り合いは：

ワイヤを駆動する重量＝材料の応力によってワイヤに作用する力

$$mg = K y s l D$$

で表され、式中の、

m＝ワイヤを駆動する質量（アームが追加の重量をサンプルに作用させるので、計算に使用される実効質量はデバイスに配置されたおもりに56グラムを加えた値である）

g＝重力定数、9.8 m/s²

y s＝降伏応力

l＝1分後にセッケンに侵入しているワイヤの長さ

D＝ワイヤの直径（我々のデバイスではD＝0.6 mmとする）

K＝幾何定数

を表す。

【0089】

最終等式は：

$$y s = (3/8) m g / (l D)$$

である。

【0090】

手順：

セッケンを正方形に裁断し、降伏応力デバイスに載せる。アームを保持しながら降伏応力デバイスに分銅を載せる。400 gの分銅が適正であるが、極めて軟質の材料にはもっと軽くする必要があるだろう。ワイヤがセッケンにちょうど接触するようにアームを静かに下降させ、その後はアームの進行に任せる。1分後にアームの鉛直運動を停止させ、セッケンをワイヤに水平に押し通してサンプルをV字形に切り取る。デバイスから分銅を外し、次いでサンプル中の切れ目の長さを測定する。ワイヤは低速度でセッケンの切断を続けるであろうが、我々は1分後の長さを最終値として使用する。試験の進行中のセッケンの温度を測定する。

【0091】

サンプルの計算：

降伏応力デバイスに400 gの分銅を使用し、1分後にワイヤがセッケンを切り取った場所の2.2 mmのスライスを測定する。ワイヤの直径を0.6 mmと想定すると、降伏応力の概算値は、

【0092】

【数2】

$$(3/8) (400 + 56) [g] 9.8 [m/sec^2] 10^{-3} [kg/g] = 1.3105 \text{ Pa or } 130 \text{ kPa}$$

$$22 [mm] 0.6 [mm] 10^{-6} [m^2/mm^2]$$

によって得られる。

【0093】

前腕の管理塗布試験（FCAT）の臨床試験方法

この管理洗浄試験はErtelらによって記載された試験（“A forearm controlled application technique for estimating the relative mildness of personal cleansing products”，J. Soc. Cosmet. Chem.，46，67（1995））と同様である。

【0094】

被検者は試験のコンディショニング段階について試験機関に報告する。コンディショニング段階では、製品塗布段階開始の4日前まで指定された市販の汎用身体洗浄用クレンザーを在宅で使用する。製品塗布段階の1日前に、目視評価を行って被検者の適格性を判定する。被検者には、乾燥度に関する評点が >1.0 、紅斑に関する評点が >0.5 であること、及び、製品塗布段階に参加する被検部位またはその近傍に切り傷や擦り傷がないことが要求される。製品塗布段階への参加に適任であると判定された被検者に対しては、洗浄試験期間中に塗布される被験皮膚洗浄用配合物以外のコンディショニング製品及びその他のスキンケア製品を前腕内側に使用しないようにという指示が与えられる。

【0095】

10

適格な被検者は次に、皮膚に無害なペンを使用して両腕の前腕に3.0cm直径の（円形）評価部位をマークする（合計8部位）。各試験期間の初回洗浄の直前に紅斑及び乾燥度を目視評価し、最終日（5日目）の午後に再度評価する。

【0096】

固形製品による洗浄手順

1. 両腕を同時に洗う。試験部位を肘に最も近い部位から始まって手首に近い部位で終わる順序で処理する。
2. 左右両腕の前腕の内側の肘に最も近い部位を湯（ $90-100^{\circ}\text{F}$ ）で濡らす。
3. 被検者は濡らしたMaslinnタオルで濡らした被験棒状固形製品を円を描きながら約6秒間こする。その結果として、 $0.2-0.5\text{g}$ の製品がタオルに移る。
4. 部位を指定された製品で10秒間洗い、次いで90秒間の保持段階をおく。
5. 次に被験部位の各々で上記の手順（1-4）を繰り返す。次いで部位を15秒間すすぎ、タオルで叩いて乾かす。
6. 終了後、全手順を繰り返す（2回の洗浄／試験期間）。

20

【0097】

液体製品の場合： $0.1\text{g}-0.5\text{g}$ の製品を皮膚の上に直接取り出すかまたは濡らしたMaslinnタオルもしくは代替的塗布材料に取り出すことによって洗浄試験期間の直前に技術者が液体製品を調製するであろう。次に上述の洗浄手順を使用する。

【0098】

評価方法

30

試験後の乾燥度及び紅斑を評価するために、製品塗布段階の開始前及び各洗浄期間の直前に基底値を目視評価する。最後の目視評価は最終日の午後に行う。

【0099】

臨床的な乾燥度もしくは紅斑の評点が >4.0 に達するかまたは被検者の要請があるときは被検部位の洗浄を中止する。片腕だけの試験を中止するときは、他方の腕は計画通りの洗浄が継続されるであろう。試験の最初から最後まで変わらない条件下で同じ鑑定人がすべての目視評価を行うであろう。被検部位の乾燥度及び紅斑を評価するために表7に示す0-6の段階表を使用する。製品の銘柄が鑑定人に判らない盲検とするために、目視評価は製品塗布エリアから離れた独立エリアで行う。

【0100】

40

【表7】

表7：紅斑及び乾燥の評価表

評価	紅斑	乾燥
0	無し	無し
1.0	殆ど認められない	斑点状のやや粉っぽい部分、赤みのある部分、ときには皮膚の小さい剥れが見られる。これらは全体に分布している。
2.0	僅かな赤み	全体がやや粉っぽい。ひび割れの始まりまたはときには皮膚の小さい剥れがある。
3.0	中ぐらいの赤み	全体が中ぐらいの粉っぽさであり及び／または多くのひび割れと皮膚の剥れがある。
4.0	濃いまたはかなりの赤み	全体にひどい粉っぽさ及び／または赤みがある。多くのひび割れと皮膚の剥れがある。
5.0	顕著な赤み	全体にひどいひび割れと皮膚の剥れがある。粉っぽさはあるが顕著ではない。ひび割れから出血も見られる。
6.0	重篤な赤み	全体が重篤なひび割れ。ひび割れの出血あり。皮膚の剥れは消え始める。

10

20

30

40

50

【0101】

計器による読み取りは試験の初日（基底値）及び最終日に行う。

【0102】

被検部位の各々で、基底値（第一回目の洗浄開始の前）及び試験期間の終点値（金曜日の最終洗浄の3時間後、または、被検者が4またはそれ以上の最終評価を受けた3時間後）を、Servo-Med Evaporimeter（経表皮性減水量、TEWL）で一回、Skiconで3回測定する。被検者は腕を露出した状態で最低30分間は計器室で平衡しなければならない。被検者の基底TEWLの測定値が>10であるとき、この値は障壁の損傷を示すので、この被検者は製品塗布段階に参加させない。

【0103】

データ分析

群内試験製品効果

このプロトコルは、乾燥度及び紅斑の段階が直線状であるというErtelらによって発表された見解（Ertel, K. D., G. H. Keswick and P. B. Bryant. Forearm controlled application technique for estimating the relative mildness of personal cleansing products., J. Soc. Cosmet. Chem., 46, 67 (1995)）を処理前提として採用している。従って、パラメトリック統計法が使用される。ペアードt-検定を使用して各時点の臨床的評価と基底の臨床的評価とを比較することによって各試験製品の効果を調べる。トリートメント結果がそれぞれの基底得点に比べて統計的に違っているか、及び、いずれの方向に違っているかを判定するための統計的有意性を90%信頼レベル（p-値0.10で決定する。（G. W. Snedecor and W. G. Cochran, Statistical Methods. Ames, Iowa. The Iowa State

University Press, 1980, pp. 84-86)。

【0104】

群間試験製品効果

全部のトリートメントについて、“基底値からの変化”の程度をトリートメント間で比較するために、パネリストをブロックとし、分散分析を使用してトリートメント間の差を統計的に比較する。Ertelらが発表したモデル方法に準拠し、前腕の内面及び側面に沿った皮膚状態の変化（左右の腕の差）を説明するために固定効果の分散分析を使用する。

【0105】

一般モデルは：レスポンス $ijklm = \mu + T_i + S_j + A_k + P_l + l_{jk} + \xi_{ijk}$
 lm で表され、式中、

10

μ = 全平均

T = トリートメント i による効果

S = トリートメント部位 j による効果

A = トリートメントが現れる側面（腕） k による効果

P = 被検者 l による効果

l = a 部位 * 側面相互作用項

ξ = 種々の効果による誤差及び実験誤差 m を包括する誤差項

を表し、

誤差以外の全部の効果を固定効果としてモデル化する。

【0106】

20

全部の統計的有意差が検出されると、フィッシャーの最小有意差法（LSD）またはダネットの方法（トリートメントを共通対照に比較する場合）を使用して最小二乗平均を比較することによってトリートメントのペア比較を行う。最小二乗平均は、モデルの別の項に応じて調整することができるので、また、ときにはデータ紛失が原因で生じることもある僅かなアンバランスを修正することができるので、正則平均よりも正確な推定量である。

【0107】

更に、各特性に関しては、洗浄期間毎のトリートメント性能を存続分析によって調べる。この分析には、試験中に被検者のトリートメント部位を実際に洗浄した洗浄段階の数を組み込む。1つの部位のトリートメントが不連続のとき、その部位の存続時間はこの評価で決定される。各トリートメント群について推定存続関数のオーバーレイプロットを検定する。トリートメント群の均質性を検定するためにログランク検定の統計量を計算する。この検定は、存続関数が各トリートメント群で同じであるか否かを表す。

30

【0108】

2. 経表皮的減水量（TEWL）

ServoMed Evaporimeter Model EP 1D, (ServoMed Inc., Broomall, Pa.) を使用し、Murahataらによって概説された手順（“The use of trans-epidermal water loss to measure and predict the irritation response to surfactants” Int. J. Cos. Science 8, 225 (1986)）と同様の手順に従って、経表皮的減水量を測定した。TEWLは、角質層の障壁機能の完全性及びクレンザーの相対効果の定量的な測定値である。

40

【0109】

計器の作動原理はフィックの法則

$$(1/A) (dm/dt) = -D (dp/dx)$$

に基づき、式中の、

A = 表面積 (m^2)

m = 搬送される水の重量 (g)

t = 時間 (時)

D = 水の拡散係数に関する定数 $0.0877 g - 1 h - 1 (mm Hg) - 1$

50

p = 空気中の水蒸気分圧 (mm Hg)

x = 皮膚表面からのセンサまでの距離 (m)

を表す。

【0110】

蒸発速度 dm/dt は、分圧勾配 dp/dx に比例する。蒸発速度は、皮膚からの距離が異なりこの距離が既知の値である2つの点で分圧を測定することによって決定できる。これらの2つの点は皮膚表面から15–20mmの範囲内にある。

【0111】

全般的な臨床要件は以下の通りである：

1. パネリスト全員を測定前に試験室で最低15分間平衡させる。試験室では温度及び相対湿度がそれぞれ $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 及び $50 \pm 5\%$ に管理されている。 10
2. トリートメントの前後で皮膚のほぼ同じ場所で測定値を採取できるように被検部位を計測するかまたはマークを付ける。
3. センサが被検部位に垂直になるようにプローブを最低圧力で被検部位に接触させる。

【0112】

計器と共に提供される校正装置 (No. 2110) によってプローブを校正しておく。計器プローブ及び校正フラスコの周囲で均一な温度分布を確保するためにキットを熱絶縁ボックスに収納しなければならない。

【0113】

校正に使用した3種類の塩溶液は、LiCl、 $[\text{MgNO}_3]_2$ 及び K_2SO_4 である。 20
 予め計量した高純度の塩をキットの計器に供給する。溶液濃度は、3つの溶液が 21°C でそれぞれ

【0114】

【化7】

$\sim 11.2\%$, $\sim 54.2\%$, 及び $\sim 97\%$

の相対湿度 (RH) を与えるような濃度にする。

【0115】

一般的な計器の使用方法是以下の通りである：

1. 標準的な試験では、 $1-100\text{ g/m}^2$ 時の範囲に設定されたセレクトースイッチで計器の読み取りを行う。 30
2. プローブから保護キャップをはずし、プローブヘッドから最小圧力が作用することを確保しながらテフロンカプセルが評価部位に垂直になるように測定ヘッドを配置する。ゼロ点の偏差を最小にするために、プローブヘッドを付属のゴム絶縁ストッパで保持する必要がある。
3. 評価に先立つ被検者の平衡時間は温度/湿度管理室 (それぞれ $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 及び $50 \pm 5\% \text{ RH}$) で15分間である。
4. データ採取の前にプローブを最低30秒間は被検部位で安定させる。気流があるとき及び障壁の損傷がひどいときは、安定時間の延長を勧める。
5. 安定時間後の15秒間のデータを採取する。 40

【0116】

3. 水和

角質計 Skin Hygrometer (Diastron Ltd., Hampshire, England) は化粧品業界で広く使用されているデバイスである。このデバイスは、皮膚表面に取り付けられた電極を介して高周波交流電圧によって皮膚キャパシタンスの電気測定値を安全に採取できる。測定されたパラメーターは皮膚の水和に伴って変化することが知見された。しかしながら、これらのパラメーターはまた、皮膚の温度、汗腺の活動、及び塗布した製品の組成のような別の多くの要因に伴って変化し得る。角質計は好ましい環境下の上部角質層の含水量の方向性変化を示すことができるだけであり、その定量的な解釈は誤った結論に導くこともあろう。

【0117】

広く使用されている代替的計器はSkicon皮膚コンダクタンス計（I. B. S. Co Ltd. Shizuoka-ken, Japan）である。

【0118】

どの計器に対してもパネリストに以下の要件が要求される：

1. 被検者は腕を露出した状態で、一定の温度及び相対湿度（それぞれ $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 及び $50 \pm 5\% \text{RH}$ ）に維持されている室内条件に最低15分間は平衡される必要がある。空気流はできるだけ少なくしなければならない。
2. 物理的及び生理的な動揺、例えば、話したり歩き回ったりすることはできるだけ少なくしなければならない。
3. 測定 of の少なくとも1時間前から熱い飲み物やカフェインを含む製品を摂取することは避けなければならない。
4. パネリストは測定 of の少なくとも30分前から喫煙を避けなければならない。

10

【0119】

試験手順

1. 外側ケーシングによる皮膚表面の凹みができるだけ生じないようにプローブを軽く接触させなければならない。測定表面はバネで押されており、従って、黒いシリンダーが外側ケーシングの内部に完全に隠れるような十分な圧力をプローブに作用させなければならない。
2. プローブを皮膚表面に垂直に保たなければならない。
3. オペレーターは測定部位の毛がプローブに接触することを避けなければならない。
4. 器具の信号音が発生するまで（約1秒間）プローブを皮膚に接触させて維持し、次いで皮膚から離す。その後、プローブ表面が清潔であることが判り次第直ちに測定値を採取できる。
5. 試験領域の別々の点で最低3つの測定値を個別に採取し、平均して、その部位の平均水和を表す値とする。
6. 読み取り作業間にプローブを清浄にするためには乾いたティッシュペーパーを使用しなければならない。

20

【0120】

4. 官能パネル評価

この評価プロトコルは、固形セッケンの官能特性を識別するために使用され、熟練の専門家から成る官能パネルを使用する。方法は、最初に提唱されたT r a g o nの変法であり、言語表現段階を使用する。

30

【0121】

パネルは、最大10個の固形製品の各々を1回だけ洗浄に使用し、製品を1日に最大2回まで使用する。各パネリストは前腕を最大10秒間までの時間普段通りに洗浄し、その後、流水下で皮膚から製品をすすぎ落とす。パネリストは直線状段階表（line scale questionnaire）を使用し、洗浄行程の種々の段階で種々の製品の特性を判定する。評価された主要な特性は以下の通りである：

- (a) 固形製品の手触り
- (b) 最初の泡立て行程中の手の中の泡立ちの感触及び外観
- (c) 洗浄中の腕に対する製品の手触り及び泡立ちの感触
- (d) すすぎ易さ
- (e) すすぎ後の濡れた皮膚の感触
- (f) 2分後の乾いた皮膚の感触。

40

【0122】

使用した水は、PPM CaCO_3 として表される40PPM硬度であった。

【0123】

本発明をその特定実施態様について上記に説明したが、本発明の多くの別の形態及び変形が当業者に明らかなことは理解されよう。本発明の特許請求の範囲及び明細書は全体とし

50

て、本発明の正当な要旨及び範囲内にあるこのような明らかな形態及び変形のすべてを包含すると解釈されるべきである。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/029395 A1(51) International Patent Classification: C11D 17/00,
10/04

(21) International Application Number: PCT/EP02/10275

(22) International Filing Date:
12 September 2002 (12.09.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/967,280 28 September 2001 (28.09.2001) US

(71) Applicant (for AE, AG, AU, BB, BZ, CA, GB, GD, GH, GM, HI, KE, LC, LK, LS, MN, MW, NZ, OM, SD, SG, SI, TT, TZ, UG, VC, ZA, ZM, ZW, SZ, CY, IE only): UNILEVER PLC [GB/GB]; Unilever House, Blackfriars, London EC4P 4BQ (GB).

(71) Applicant (for AL, AM, AT, AZ, BA, BG, BR, BY, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GE, HR, HU, ID, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LR, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MX, MY, NO, PH, PL, PT, RO, RU, SE, SI, SK, TJ, TM, TN, TR, UA, UZ, VN, YU, BE, FR, GR, IT, MC, NI, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, HT, MR, NE, SN, TD, TG only): UNILEVER NV [NL/NL]; Weena 455, NL-3013 AL Rotterdam (NL).

(71) Applicant (for IN only): HINDUSTAN LEVER LIMITED [IN/IN]; Hindustan Lever House, 165/166 Backbay Reclamation, Maharashtra, 400 020 Mumbai (IN).

(72) Inventors: FINUCANE, Kevin, Michael; Unilever Home & Personal Care USA, 33 Benedict Place, Greenwich,

CT 06830 (US); CASBARRO, Bruce; Unilever Home & Personal Care USA, 40 Merritt Boulevard, Trumbull, CT 06611 (US); PUVVADA, Sudhakar; Unilever Home & Personal Care USA, 40 Merritt Boulevard, Trumbull, CT 06611 (US); PODGORSKY, Joseph, James; Unilever Research U.S. Inc., 45 River Road, Edgewater, NJ 07020 (US).

(74) Agent: MULDER, Cornelis, Willem, Reinier; Unilever PLC, Patent Department, Colworth House, Sharnbrook, Bedford, Bedfordshire MK44 1LQ (GB).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HI, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MY, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BI, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/029395 A1

(54) Title: TOILET BAR HAVING A LATENT ACIDIFIER

(57) Abstract: Mild toilet bar compositions are described that contain harsh to the skin cleansing components, such as soap, and a latent acidifier. The latent acidifier reduces the pH of the toilet bar when used for cleansing but does not substantially affect the hardness of the toilet bar.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 1 -

TOILET BAR HAVING A LATENT ACIDIFIER

The present invention relates to a toilet bar suitable for topical application for cleansing the human body, such as the skin and hair. In particular, it relates to a toilet bar composition that is mild to the skin and which contains at least one latent acidifier.

The following all disclose laundry detergent bar compositions that contain various filler materials. United States Patent No. 4,806,273 issued to Barone, et al. on February 21, 1989 and United States Patent No. 5,053,159 issued to Joshi on Oct. 1, 1991 disclose the use of various water insoluble fillers such as talc, calcium silicate, magnesium silicate, calcium sulfate, silica, bentonite, calcium phosphate and calcium carbonate in synthetic detergent laundry bars. United States Patent No. 3,178,370 issued to Okenfuss on Apr. 13, 1965 discloses detergent laundry bar composition containing a broad range of salts. United States Patent No. 4,705,644 issued to Barone, et al. on Nov. 10, 1987 also teach synthetic detergent laundry bars that contain various insoluble particulate materials and teach that calcium carbonate and talc are especially useful materials therein.

PCT publication no. WO98/06810 to Hauwermeiren, et al., published on Feb. 19, 1998 teaches laundry detergent compositions having filler salts selected from alkali and alkaline-earth metal sulfates & chlorides, with sodium sulfate as a preferred filler. PCT publication no. WO 98/38269 to Ramanan, et al., published on Sep. 3, 1998

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 2 -

discloses a laundry detergent bar with improved physical properties arising from the formation of a complex of calcium and the siliceous material in-situ. PCT publication no. WO 98/53040 to Ramanan, et al., published Nov. 26, 1998
5 discloses a laundry bar with improved sudsing and physical properties having a metal-anionic sulfonate surfactant complex.

The above patents and publications however, fail to disclose or suggest a mild to the skin toilet bar containing an effective amount of one or more specific latent acidifiers sufficient to provide pH reduction to the bar in the form of an aqueous slurry delta pH of about 0.5 or more, nor a R_{ys} value (as defined below) in the range of about 0.70 to about
15 1.3. Aqueous slurry delta pH is herein defined as the value obtained when the pH of a 10% aqueous slurry of a bar with the latent acidifier is subtracted from the pH of an aqueous slurry of a bar without the latent acidifier. R_{ys} is herein defined as the ratio of the yield stress of the bar
20 containing the latent acidifier to the yield stress of the bar without the latent acidifier or,

$$R_{ys} = \frac{\text{Yield stress of bar with latent acidifier}}{\text{Yield stress of bar without latent acidifier}}$$

25 Latent acidifiers are limited to organic or inorganic materials that when incorporated into a toilet bar do not substantially convert soaps or other alkaline materials contained in the bar to the free acid form and thus do not
30 degrade the bar's hardness as evidenced by yield stress

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 3 -

measurements. As the bar is used with water, the latent acidifiers surprisingly either neutralize harsh soaps, or other alkaline materials contained in the toilet bar, or reduce the pH of the bar through other acid-base interactions, so as to create a mild cleansing action for the skin without substantially degrading the bar's hardness. Latent acidifiers are further limited to compounds that do not release a gas with a change in pH and therefore do not include e.g. carbonates, bicarbonates, sulfites, and the like.

In one aspect the present invention is a toilet bar, having:

- (a) about 0 to about 30% by wt.; preferably about 0 to about 20% by wt.; and more preferably about 0 to about 15% by wt. of a fatty acid soap;
- (b) about 15 to about 60%; preferably about 20 to about 55%; and more preferably about 25 to about 50% by wt. of a non-soap anionic surfactant; and
- (c) a latent acidifier in an effective amount to yield an aqueous slurry delta pH value of more than about 0.5, and preferably more than about 1.0.

In a preferred embodiment, there is at least about 0.1% by wt. of a fatty acid soap; preferably more than about 0.5% by wt.; and more preferably more than about 1.0% by wt.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 4 -

In another aspect of the present invention is a toilet bar, having

- 5 (a) about 30 to about 80% by wt.; preferably about 40 to about 70% by wt.; more preferably about 50% to about 60% by wt. of a fatty acid soap;
- 10 (b) about 5 to about 40% by wt.; preferably about 7 to about 30%; more preferably about 10 to about 20% by wt. of a non-soap anionic surfactant; and
- 15 (c) a latent acidifier in an effective amount to yield an aqueous delta pH value of more than about 0.5, preferably more than about 1.0.

In a further aspect of the present invention is a toilet bar, having:

- 20 (a) about 40 to about 85% by wt.; preferably 50 to about 80% by wt.; more preferably about 60 to about 75% by wt. of a fatty acid soap;
- 25 (b) about 0 to about 10% by wt.; preferably about 0 to about 7% by wt.; more preferably about 0 to about 5% by wt. of a non-soap anionic surfactant; and
- 30 (c) a latent acidifier in an effective amount to yield a delta pH value of more than about 0.5, preferably more than about 1.0.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 5 -

In a preferred embodiment of this aspect of the invention, there is more than about 0.1 % by wt. of a non-soap anionic surfactant; preferably more than about 0.5 % by wt.; and more preferably more than about 1.0 % by wt.

5

According to a further aspect the present invention is a toilet bar, having:

10 (a) about 0 to about 30% by wt.; preferably about 0 to about 20% by wt.; and more preferably about 0 to about 15% by wt. of a fatty acid soap;

15 (b) about 15 to about 60%; preferably about 20 to about 55%; and more preferably about 25 to about 50% by wt. of a non-soap anionic surfactant; and

20 (c) a latent acidifier in an effective amount to yield an aqueous slurry delta pH value of more than about 0.5, preferably more than about 1.0.

20

In a preferred embodiment, there is at least about 0.1% by wt. of a fatty acid soap; preferably more than about 0.5% by wt.; and more preferably more than about 1.0% by wt.

25 Preferably, the latent acidifier is in the concentration range of about 0.1 to about 20% by wt., preferably about 1 to about 10% by wt. Advantageously, the fatty acid soaps consist of a blend of C6 to C22 soaps, preferably a blend of C12 to C18 soaps. Preferably the non-soap anionic
30 surfactant is selected from C8 to C14 acyl isethionates; C8 to C14 alkyl sulfates, C8 to C14 alkyl sulfosuccinates, C8

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 6 -

to C14 alkyl sulfonates; C8 to C14 fatty acid ester sulfonates, derivatives, and blends thereof, and the like.

- Latent acidifiers may be organic or inorganic compounds, or
5 blends or complexes thereof as mentioned above. Examples of useful organic compounds include the following: acetates, propionates, glycolates, lactates, aluminum-zirconium chlorohydrate glycine complex, and the like. Preferably the latent acidifier is an inorganic salt.
- 10 Advantageously it is selected from aluminum sulfate, aluminum chloride, aluminum chlorohydrate, aluminum-zirconium trichlorohydrate, aluminum-zirconium trichlorohydrate glycine complexe, zinc sulfate, ammonium chloride, ammonium phosphate, calcium acetate, calcium
15 chloride, calcium nitrate, calcium phosphate, calcium sulfate, ferric sulfate, magnesium chloride, magnesium sulfate, and the like. Most preferably the latent acidifier is calcium sulfate.
- 20 Preferably the inventive bar contains an amount of free water less than about 10% by wt., preferably less than about 7% by wt. and most preferably less than about 3% by wt. Free water is herein defined as that quantity of water present in the bar which is able to solvate acidic
25 compounds. This ability is in contrast to bound water, such as the water of crystallization of unsolvated materials, whereby the bound water is unable to solvate acidic materials to the same extent that free water can.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 7 -

Preferably, the inventive bar is characterized by an R_{ys} value in the range of about 0.70 to about 1.3, preferably about 0.8 to about 1.2.

- 5 In another aspect of the present invention is a toilet bar, having:
- (a) about 30 to about 80% by wt.; preferably about 40 to about 70% by wt.; more preferably about 50% to about 60% by wt. of a fatty acid soap;
- 10
- (b) about 5 to about 40% by wt.; preferably about 7 to about 30%; more preferably about 10 to about 20% by wt. of a non-soap anionic surfactant; and
- 15
- (c) a latent acidifier in an effective amount to yield an aqueous delta pH value of more than about 0.5, preferably more than about 1.0.
- 20 Preferably this embodiment of the inventive bar contains an amount of free water less than about 25% by wt., preferably less than about 20% by wt. and most preferably less than about 15% by wt.
- 25 In a further aspect of the present invention is a toilet bar, having:
- (a) about 40 to about 85% by wt.; preferably about 50 to about 80% by wt.; more preferably about 60 to about 75% by wt. of a fatty acid soap;
- 30

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 8 -

(b) about 0 to about 10% by wt.; preferably about 0 to about 7% by wt.; more preferably about 0 to about 5% by wt. of a non-soap anionic surfactant; and

5 (c) a latent acidifier in an effective amount to yield a delta pH value of more than about 0.5, preferably more than about 1.0.

In a preferred embodiment of this aspect of the invention,
10 there is more than about 0.1% by wt. of a non-soap anionic surfactant; preferably more than about 0.5% by wt.; and more preferably more than about 1.0% by wt.

Preferably this embodiment of the inventive bar contains an
15 amount of free water in the range of about 5 to about 30% by wt., preferably in the range of about 7 to about 25% by wt, and most preferably in the range of about 10 to about 20% by wt.

20 Surfactants are an essential component of the inventive toilet bar composition. They are compounds that have hydrophobic and hydrophilic portions that act to reduce the surface tension of the aqueous solutions they are dissolved in. Useful surfactants can include anionic, nonionic,
25 amphoteric, and cationic surfactants, and blends thereof.
Anionic Surfactants:

In terms of suitable anionic surfactants, the inventive toilet bar may contain soap, preferably it contains at least
30 0.1% by wt. of soap. The term "soap" is used herein in its popular sense, i.e., the alkali metal or alkanol ammonium

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 9 -

salts of alkane- or alkene monocarboxylic acids. Sodium, potassium, mono-, di- and tri-ethanol ammonium cations, or combinations thereof, are suitable for purposes of this invention. In general, sodium soaps are used in the

5 compositions of this invention, but from about 1% to about 25% of the soap may be ammonium, potassium, magnesium, calcium or a mixture of these soaps. The soaps useful herein are the well known alkali metal salts of alkanolic or alkenolic acids having about 12 to 22 carbon atoms,

10 preferably about 12 to about 18 carbon atoms. They may also be described as alkali metal carboxylates of alkyl or alkene hydrocarbons having about 12 to about 22 carbon atoms.

Soaps having the fatty acid distribution of coconut oil may

15 provide the lower end of the broad molecular weight range. Those soaps having the fatty acid distribution of peanut or rapeseed oil, or their hydrogenated derivatives, may provide the upper end of the broad molecular weight range.

It is preferred to use soaps having the fatty acid distribution of tallow, and vegetable oil. More preferably the vegetable oil is selected from the group consisting of palm oil, coconut oil, palm kernel oil, palm stearin, and hydrogenated rice bran oil, or mixtures thereof, since these

20 are among the more readily available fats. Especially preferred is coconut oil. The proportion of fatty acids having at least 12 carbon atoms in coconut oil soap is about 85%. This proportion will be greater when mixtures of coconut oil and fats such as tallow, palm oil, or non-

25 tropical nut oils or fats are used, wherein the principle chain lengths are C₁₆ and higher. Preferred soap for use in

30

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 10 -

the compositions of this invention has at least about 85% fatty acids having about 12-18 carbon atoms.

Coconut oil employed for the soap may be substituted in whole or in part by other "high-alluric" oils, that is, oils or fats wherein at least 50% of the total fatty acids are composed of lauric or myristic acids and mixtures thereof. These oils are generally exemplified by the tropical nut oils of the coconut oil class. For instance, they include: palm kernel oil, babassu oil, ouricuri oil, tucum oil, cohune nut oil, murumuru oil, jaboty kernel oil, khakan kernel oil, dika nut oil, and ucuhuba butter.

A preferred soap is a mixture of about 15% to about 20% coconut oil and about 80% to about 85% tallow. These mixtures contain about 95% fatty acids having about 12 to about 18 carbon atoms. As mentioned above, the soap may preferably be prepared from coconut oil, in which case the fatty acid content is about 85% of C₁₂-C₁₈ chain length.

The soaps may contain unsaturation in accordance with commercially acceptable standards. Excessive unsaturation is normally avoided.

Soaps may be made by the classic kettle boiling process or modern continuous soap manufacturing processes wherein natural fats and oils such as tallow or coconut oil or their equivalents are saponified with an alkali metal hydroxide using procedures well known to those skilled in the art. Alternatively, the soaps may be made by neutralizing fatty

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 11 -

acids, such as lauric (C₁₂), myristic (C₁₄), palmitic (C₁₆), or stearic (C₁₈) acids with an alkali metal hydroxide or carbonate.

5 A super fatting agent such as free fatty acid, may be added to the composition according to the present invention at a level of 2-10% on total actives. This level of free fatty acids can be obtained by the addition of free fatty acids per se or by the addition of a non-fatty acid superfatting
10 agent which protonates a portion of the fatty acid soaps present to form the free fatty acid. Suitable fatty acid superfatting agents include tallow, coconut, palm and palm-kernel fatty acids. Other fatty acids can be employed although the low melting point fatty acids, particularly the
15 laurics, are preferred for ease of processing. Preferred levels of fatty acid are 3-8%, most preferably around 5% on total actives.

The cleansing composition of the present invention may
20 contain one or more synthetic non-soap anionic detergents. The anionic detergent active which may be used may be aliphatic sulfonates, such as a primary alkane (e.g., C₈-C₂₂) sulfonate, primary alkane (e.g., C₈-C₂₂) disulfonate, C₈-C₂₂ alkene sulfonate, C₈-C₂₂ hydroxyalkane sulfonate or alkyl
25 glyceryl ether sulfonate (AES); or aromatic sulfonates such as alkyl benzene sulfonate.

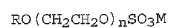
The anionic may also be an alkyl sulfate (e.g., C₁₂-C₁₈ alkyl sulfate) or alkyl ether sulfate (including alkyl glyceryl

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 12 -

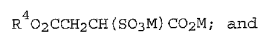
ether sulfates). Among the alkyl ether sulfates are those having the formula:



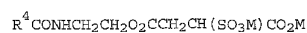
5 wherein R is an alkyl or alkenyl having 8 to 18 carbons, preferably 12 to 18 carbons, n has an average value of greater than 1.0, preferably greater than 3; and M is a solubilizing cation such as sodium, potassium, ammonium or
10 substituted ammonium. Ammonium and sodium lauryl ether sulfates are preferred.

The anionic may also be alkyl sulfosuccinates (including mono- and dialkyl, e.g., C₆-C₂₂ sulfosuccinates); alkyl and
15 acyl taurates, alkyl and acyl sarcosinates, sulfoacetates, C₈-C₂₂ alkyl phosphates and phosphates, alkyl phosphate esters and alkoxyl alkyl phosphate esters, acyl lactates, C₈-C₂₂ monoalkyl succinates and maleates, sulphoacetates, alkyl glucosides and acyl isethionates, and the like.

20 Sulfosuccinates may be monoalkyl sulfosuccinates having the formula:



25 amide-MEA sulfosuccinates of the formula;



WO 03/029395

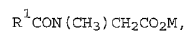
PCT/EP02/10275

- 13 -

wherein R^4 ranges from C_8 - C_{22} alkyl and M is a solubilizing cation.

Sarcosinates are generally indicated by the formula:

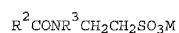
5



wherein R^1 ranges from C_8 - C_{20} alkyl and M is a solubilizing cation.

10

Taurates are generally identified by formula:



15 wherein R^2 ranges from C_8 - C_{20} alkyl, R^3 ranges from C_1 - C_4 alkyl and M is a solubilizing cation.

The inventive toilet bar composition preferably contains non-soap anionic surfactants, preferably C_8 - C_{14} acyl isethionates.

20 These esters are prepared by reaction between alkali metal isethionate with mixed aliphatic fatty acids having from 6 to 12 carbon atoms and an iodine value of less than 20.

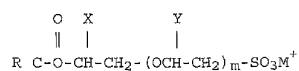
The acyl isethionate may be an alkoxyated isethionate such as is described in Ilardi et al., U.S. Patent No. 5,393,466, titled "Fatty Acid Esters of Polyalkoxylated isethionic acid; issued February 28, 1995; hereby incorporated by reference. This compound has the general formula:

25

WO 03/029395

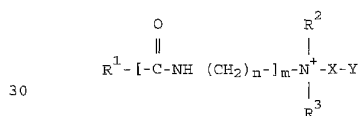
PCT/EP02/10275

- 14 -



- 5 wherein R is an alkyl group having 8 to 18 carbons, m is an integer from 1 to 4, X and Y are hydrogen or an alkyl group having 1 to 4 carbons and M^+ is a monovalent cation such as, for example, sodium, potassium or ammonium.
- 10 In another embodiment of the inventive toilet bar, there is less than 5% by wt. of any of the following anionic surfactants: alkyl sulfates, alkyl sulfonates, alkyl benzene sulfonates, alkyl alkoxy sulfates, acyl taurides, acyl sulfates, and polyhydroxy fatty acid amides either
- 15 individually or of a blend thereof. In this embodiment preferably there is less than 1%, and more preferably less than 0.1% by wt. of these surfactants

- One or more amphoteric surfactants may also be used in this
- 20 invention. Such surfactants include at least one acid group. This may be a carboxylic or a sulphonic acid group. They include quaternary nitrogen and therefore are quaternary amido acids. They should generally include an alkyl or alkenyl group of 7 to 18 carbon atoms. They will usually
- 25 comply with an overall structural formula:



WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 15 -

where R^1 is alkyl or alkenyl of 7 to 18 carbon atoms;

R^2 and R^3 are each independently alkyl, hydroxyalkyl or carboxyalkyl of 1 to 3 carbon atoms;

5

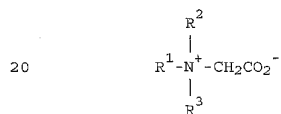
n is 2 to 4;

m is 0 to 1;

10 X is alkylene of 1 to 3 carbon atoms optionally substituted with hydroxyl, and

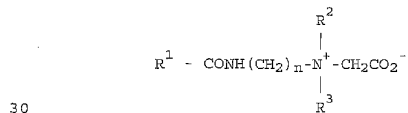
Y is $-CO_2-$ or $-SO_3-$

15 Suitable amphoteric surfactants within the above general formula include simple betaines of formula:



and amido betaines of formula:

25



where n is 2 or 3.

WO 03/029395

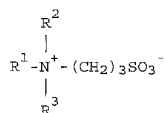
PCT/EP02/10275

- 16 -

In both formulae R^1 , R^2 and R^3 are as defined previously. R^1 may in particular be a mixture of C_{12} and C_{14} alkyl groups derived from coconut oil so that at least half, preferably at least three quarters of the groups R^1 have 10 to 14 carbon atoms. R^2 and R^3 are preferably methyl.

A further possibility is that the amphoteric detergent is a sulphobetaine of formula:

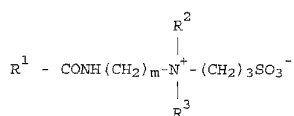
10



15

or

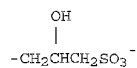
20



25

where m is 2 or 3, or variants of these in which $-(CH_2)_3 SO_3^-$ is replaced by

30



In these formulae R^1 , R^2 and R^3 are as discussed previously.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 17 -

Amphoacetates and diamphoacetates are also intended to be covered in possible zwitterionic and/or amphoteric compounds which may be used such as e.g., sodium lauroamphoacetate, sodium cocoamphoacetate, and blends thereof, and the like.

5

One or more nonionic surfactants may also be used in the toilet bar composition of the present invention.

The nonionics which may be used include in particular the reaction products of compounds having a hydrophobic group and a reactive hydrogen atom, for example aliphatic alcohols, acids, amides or alkylphenols with alkylene oxides, especially ethylene oxide either alone or with propylene oxide. Specific nonionic detergent compounds are alkyl (C₆-C₂₂) phenols ethylene oxide condensates, the condensation products of aliphatic (C₈-C₁₈) primary or secondary linear or branched alcohols with ethylene oxide, and products made by condensation of ethylene oxide with the reaction products of propylene oxide and ethylenediamine. Other so-called nonionic detergent compounds include long chain tertiary amine oxides, long chain tertiary phosphine oxides and dialkyl sulphoxide, and the like.

The nonionic may also be a sugar amide, such as a polysaccharide amide. Specifically, the surfactant may be one of the lactobionamides described in U.S. Patent No. 5,389,279 to Au et al. titled "Compositions Comprising Nonionic Glycolipid Surfactants" issued February 14, 1995; which is hereby incorporated by reference, or it may be one of the sugar amides described in Patent No. 5,009,814 to

30

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 18 -

Kelkenberg, titled "Use of N-Poly Hydroxyalkyl Fatty Acid Amides as Thickening Agents for Liquid Aqueous Surfactant Systems" issued April 23, 1991, hereby incorporated into the subject application by reference.

5

An optional component in compositions according to the invention is a cationic skin conditioning agent which may be a cationic skin feel agent or polymer, such as for example cationic celluloses. Cationic cellulose is available from
10 Amerchol Corp. (Edison, NJ, USA) in their Polymer JR (trade mark) and LR (trade mark) series of polymers, as salts of hydroxyethyl cellulose reacted with trimethyl ammonium substituted epoxide, referred to in the industry (CTFA) as Polyquaternium 10. Another type of cationic cellulose
15 includes the polymeric quaternary ammonium salts of hydroxyethyl cellulose reacted with lauryl dimethyl ammonium-substituted epoxide, referred to in the industry (CTFA) as Polyquaternium 24. These materials are available from Amerchol Corp. (Edison, NJ, USA) under the
20 tradename Polymer LM-200.

A particularly suitable type of cationic polysaccharide polymer that can be used is a cationic guar gum derivative, such as guar hydroxypropyltrimonium chloride (Commercially
25 available from Rhone-Poulenc in their JAGUAR trademark series). Examples are JAGUAR C13S, which has a low degree of substitution of the cationic groups and high viscosity, JAGUAR C15, having a moderate degree of substitution and a low viscosity, JAGUAR C17 (high degree of substitution, high
30 viscosity), JAGUAR C16, which is a hydroxypropylated cationic guar derivative containing a low level of

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 19 -

substituent groups as well as cationic quaternary ammonium groups, and JAGUAR 162 which is a high transparency, medium viscosity guar having a low degree of substitution.

5 Particularly preferred cationic polymers are JAGUAR C13S, JAGUAR C15, JAGUAR C17 and JAGUAR C16 and JAGUAR C162, especially Jaguar C13S. Other cationic skin feel agents known in the art may be used provided that they are compatible with the inventive formulation.

10

Cationic Surfactants

One or more cationic surfactants may also be used in the inventive self-foaming cleansing composition.

15

Examples of cationic detergents are the quaternary ammonium compounds such as alkyl dimethylammonium halogenides.

Other suitable surfactants which may be used are described in
20 U.S. Patent No. 3,723,325 to Parran Jr. titled "Detergent Compositions Containing Particle Deposition Enhancing Agents" issued March, 27, 1973; and "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I & II) by Schwartz, Perry & Berch, both of which are also incorporated into the subject application by
25 reference.

In addition, the inventive toilet bar composition of the invention may include 0 to 15% by wt. optional ingredients as follows:

30

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 20 -

- perfumes; sequestering agents, such as tetrasodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA), BHDP or mixtures in an amount of 0.01 to 1%, preferably 0.01 to 0.05%; and coloring agents, opacifiers and pearlizers such as zinc stearate,
- 5 magnesium stearate, TiO_2 , EGMS (ethylene glycol monostearate) or Lytron 621 (Styrene/Acrylate copolymer) and the like; all of which are useful in enhancing the appearance or cosmetic properties of the product.
- 10 The compositions may further comprise antimicrobials such as 2-hydroxy-4,2', 4' trichlorodiphenylether (DP300); preservatives such as dimethyloldimethylhydantoin (Glydant XL1000), parabens, sorbic acid etc., and the like.
- 15 The compositions may also comprise coconut acyl mono- or diethanol amides as suds boosters, and strongly ionizing salts such as sodium chloride and sodium sulfate may also be used to advantage.
- 20 Antioxidants such as, for example, butylated hydroxytoluene (BHT) and the like may be used advantageously in amounts of about 0.01% or higher if appropriate.
- Humectants such as polyhydric alcohols, e.g. glycerine and
- 25 propylene glycol, and the like; and polyols such as the polyethylene glycols listed below and the like may be used.

- | | | |
|----|------------------|-------------|
| | Polyox WSR-205 | PEG 14M, |
| | Polyox WSR-N-60K | PEG 45M, or |
| 30 | Polyox WSR-N-750 | PEG 7M. |

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 21 -

Emollients may be advantageously used in the present invention. The emollient "composition" may be a single benefit agent component or it may be a mixture of two or more compounds one or all of which may have a beneficial aspect.

5 In addition, the benefit agent itself may act as a carrier for other components one may wish to add to the inventive toilet bar.

Hydrophobic emollients, hydrophilic emollients, or a blend thereof may be used. Preferably, hydrophobic emollients are used in excess of hydrophilic emollients in the inventive toilet bar composition. Most preferably one or more hydrophobic emollients are used alone. Hydrophobic emollients are preferably present in a concentration greater than about 5 % by weight, more preferably about 10 % by weight. The term "emollient" is defined as a substance which softens or improves the elasticity, appearance, and youthfulness of the skin (stratum corneum) by either increasing its water content, adding, or replacing lipids and other skin nutrients; or both, and keeps it soft by retarding the decrease of its water content.

Useful emollients include the following:

- (a) silicone oils and modifications thereof such as linear and cyclic polydimethylsiloxanes; amino, alkyl, alkylaryl, and aryl silicone oils;
- (b) fats and oils including natural fats and oils such as jojoba, soybean, sunflower, rice bran, avocado, almond, olive, sesame, persic, castor, coconut, mink oils; cacao fat; beef tallow, lard; hardened oils obtained by hydrogenating the aforementioned oils; and synthetic mono, di- and

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 22 -

triglycerides such as myristic acid glyceride and 2-ethylhexanoic acid glyceride;

(c) waxes such as carnauba, spermaceti, beeswax, lanolin, and derivatives thereof;

5 (d) hydrophobic and hydrophilic plant extracts;

(e) hydrocarbons such as liquid paraffins, vaseline, microcrystalline wax, ceresin, squalene, pristane and mineral oil;

(f) higher fatty acids such as lauric, myristic, palmitic, stearic, behenic, oleic, linoleic, linolenic, lanolic, isostearic, arachidonic and poly unsaturated fatty acids (PUFA);

(g) higher alcohols such as lauryl, cetyl, stearyl, oleyl, behenyl, cholesterol and 2-hexydecanol alcohol;

15 (h) esters such as cetyl octanoate, myristyl lactate, cetyl lactate, isopropyl myristate, myristyl myristate, isopropyl palmitate, isopropyl adipate, butyl stearate, decyl oleate, cholesterol isostearate, glycerol monostearate, glycerol distearate, glycerol tristearate, alkyl lactate, alkyl citrate and alkyl tartrate;

20 (i) essential oils and extracts thereof such as mentha, jasmine, camphor, white cedar, bitter orange peel, yu, turpentine, cinnamon, bergamot, citrus unshiu, calamus, pine, lavender, bay, clove, hiba, eucalyptus, lemon, starflower, thyme, peppermint, rose, sage, sesame, ginger, basil, juniper, lemon grass, rosemary, rosewood, avocado, grape, grape seed, myrrh, cucumber, watercress, calendula, elder flower, geranium, linden blossom, amaranth, seaweed, ginko, ginseng, carrot, guarana, tea tree, jojoba, comfrey, oatmeal, 25 cocoa, neroli, vanilla, green tea, penny royal, aloe vera, menthol, cineole, eugenol, citral, citronelle, borneol,

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 23 -

linalool, geraniol, evening primrose, camphor, thymol, spirantol, penene, limonene and terpenoid oils;

(j) lipids such as cholesterol, ceramides, sucrose esters and pseudo-ceramides as described in European Patent
5 Specification No. 556,957;

(k) vitamins, minerals, and skin nutrients such as milk, vitamins A, E, and K; vitamin alkyl esters, including vitamin C alkyl esters; magnesium, calcium, copper, zinc and other metallic components;

10 (l) sunscreens such as octyl methoxyl cinnamate (Parsol MCX) and butyl methoxy benzoylmethane (Parsol 1789);

(m) phospholipids;

(n) antiaging compounds such as alpha hydroxy acids, beta hydroxy acids; and

15 (o) mixtures of any of the foregoing components, and the like.

Preferred emollient benefit agents are selected from fatty acids, triglyceride oils, mineral oils, petrolatum, and
20 mixtures thereof. Further preferred emollients are fatty acids.

Except in the operating and comparative examples, or where otherwise explicitly indicated, all numbers in this
25 description indicating amounts of material ought to be understood as modified by the word "about".

The following examples will more fully illustrate the embodiments of this invention. All parts, percentages and
30 proportions referred to herein and in the appended claims

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 24 -

are by weight unless otherwise illustrated. Physical test methods are described below:

Example 1 - Aqueous Slurry pH Testing:

5 Various inventive and comparative compounds were formulated with three separate toilet bar bases, 1, 2, and 3 at the 10 % by wt. level and their aqueous slurry pH (see method below) was compared to a control shown in table 1.

10 Inventive latent acidifiers are designated "I" and comparative compounds are designated "C". The pH of 1% by wt. aqueous solutions were also measured and the results are also shown in table 1. Formulations of the toilet bar bases 1, 2, and 3 are provided in table 2. The bar bases were

15 formulated by blending all ingredients except the latent acidifier for about 30-40 minutes at temperatures of 180-230 F. After that, the latent acidifier is added and mixed for another few minutes until a uniform mixture is obtained. It is crucial that the latent acidifier is not added when high

20 levels of free water are present. The latent acidifier could also be added in the chip mixer after the batch has been cooled and solidified in a spray dryer or a chill roll. This is followed by extrusion and stamping into a bar.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 25 -

Table 1: AQUEOUS SLURRY pH VALUES

	Inventive/ Comparative	1% Solution	Base 1	Base 2	Base 3
Base (control)	-	7.0	7.0	9.1	10.4
Aluminium Sulfate	I	3.1	3.1	8.2	9.6
Ammonium Chloride	I	4.9	6.5	8.7	9.1
Ammonium Acetate	I	6.9	6.8	8.9	9.5
Ammonium Phosphate	I	4.2	6.1	7.6	8.7
Ammonium Sulfate	I	5.0	6.7	8.9	9.4
Calcium Acetate	I	8.2	5.2	8.1	10.1
Calcium Carbonate	C	9.2	7.0	9.0	10.6
Calcium Chloride	I	9.3	4.2	6.9	9.8
Calcium Hydroxide	C	11.8	11.9	12.1	11.9
Calcium Nitrate	I	5.3	5.2	8.6	10.1
Calcium Phosphate	I	3.7	5.4	7.2	8.6
Calcium Sulfate	I	9.6	4.9	8.8	10.2
Ferric Sulfate	I	1.7	1.5	7.5	9.1
Magnesium Chloride	I	5.2	5.9	8.4	10.0
Magnesium Sulfate	I	6.5	6.2	8.6	10.2
Magnesium/Aluminium Silicate	C	10.1	7.1	9.0	10.3
Sodium Bicarbonate	C	8.3	7.5	8.8	9.4
Sodium Chloride	C	8.1	6.7	8.7	10.1
Sodium Phosphate	C	9.1	7.2	8.9	10.2
Sodium Sulfate	C	9.1	6.9	8.9	10.3
Silica	C	8.2	7.0	8.9	9.9

It was found that certain salts of specific acidic metal
5 cations such as Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+}
including sulfates, nitrates, chlorides, phosphates and
acetates gave a latent acidification effect. In addition,
other salts of certain conjugate acids of weak bases such as
ammonium, and other salts of other Group II cations such as
10 calcium and magnesium also gave a latent acidification
effect. Surprisingly, certain salts, such as inventive
calcium sulfate that gave an alkaline effect in aqueous
solution provided a latent acidification effect in one or
more toilet bar formulations.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 26 -

Table 2. Base formulations used in Example 1

Component	Base 1 Parts Wt.	Base 2 Parts Wt.	Base 3 Parts Wt.
Soap (blend composition)	10 (3 stearic , 1.3 coco, 5.7 tallow)	55 (20 coco, 35 tallow)	82 (15 coco, 67 tallow)
Sodium Cocyl Isethionate	50	20	0
Fatty Acids (C10 to C18)	23	7	0
Cocoamidopropyl betaine	2.8	0	0
Sodium isethionate + sodium chloride	6	6	0
Total Water	5	About 12	About 13
Free Water	0 - 2	9 - 12	12 - 13

Example 2

5 The yield stress (hardness) and aqueous slurry pH were evaluated for several bars having formulation bases 1 and 2 formulated with various inventive latent acidifiers and comparative compounds at the 5 and 10 % by wt. levels. It

10 was found that there is a significant drop in pH with inventive latent acidifier calcium sulfate versus comparative sodium sulfate. Furthermore, although the pH drops, the hardness of the inventive bar changes very little. The results are shown in tables 3 and 4. Inventive

15 bars 2-4 use various latent acidifiers at 10% by wt. The aqueous slurry pH decreases dramatically as compared to the Comparative formulas 1-3. The pH reduction increases with increasing concentration of the latent acidifier. In all cases, the bar hardness did not show a significant drop when

20 comparing bars with different concentration levels of latent acidifiers.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 27 -

Table 3: COMPARISON OF BASE 1 COMPARATIVE AND INVENTIVE BARS.

Ingredients	Base 1 (Control)	Comparative 1	Inventive 1
Base 1 (parts)	10	9	9
Sodium Sulfate (parts)	0	1	0
Calcium Sulfate (parts)	0		1
R _{ys}	-	1.13	1.22
Bar Hardness	ys = 164 kPa @ 99F	ys = 186 kPa @ 97F	ys = 200 kPa @ 96F
pH	7	6.86	5.3

5

Table 4: FORMULATIONS OF BARS PREPARED WITH INVENTIVE LATENT ACIDIFIERS AND COMPARATIVE SALTS. pH AND HARDNESS RESULTS.

Ingredients	Inventive 2	Comparative 2	Base 2 (Control)	Inventive 3	Inventive 4
Base 1				9	9
Base 2	9	9	10		
Calcium Sulfate	1.0				
Ammonium Sulfate					1
Aluminum Sulfate					
Magnesium Sulfate				1	
Sodium Sulfate		1			
pH of 10% Aqueous Slurry	8.0	9.03	9.0	6.3	6.3
R _{ys}	0.57	0.62	-	1	1.06
Bar Hardness	107 kPa @ 102F	116 kPa @ 100F	186 kPa @ 97F	164 kPa @ 95F	175 kPa @ 98F

10

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 28 -

Example 3: Forearm controlled Application Test (FCAT)Results

Bar base formulation 1 with 5 and 10 % by wt. of latent
 5 acidifier calcium sulfate were compared to a base 1 control
 formulation without calcium sulfate and bar base formulation
 2 with 5 and 10 % by wt. of latent acidifier calcium sulfate
 were compared to a base 2 control formulation without
 calcium sulfate in separate FCAT tests. The results are
 10 shown in tables 5 and 6 respectively, and the description of
 the FCAT procedure is given below.

Table 5: Final (Day 5) Data Summary for FCAT for Base 1

Toilet Bar*

15

Bar Product	Visual Dryness	Visual Erythema	Corneometer	Skicon	Evaporimeter (TEWL)
Base 1 control	0.74	0.74	-5.35	-63.89	2.80
Base 1 + 5 % CaSO ₄	0.89	0.64	-5.97	-46.18	3.15
Base 1 + 10 % CaSO ₄	0.87	0.57	-5.67	-46.87	2.93

*All values represent mean change from baseline.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 29 -

Table 6: Final (Day 5) Data Summary for FCAT for Base 2
Toilet Bar*

Bar Product	Visual Dryness	Visual Erythema	Corneometer	Skicon	Evaporimeter (TEWL)
Base 2 control	1.57	1.29	-11.35	-101.34	5.36
Base 2 + 5 % CaSO ₄	1.41	1.10	-9.29	-90.89	4.51
Base 2 + 10 % CaSO ₄	0.93	0.78	-4.08	-60.52	2.73

5

Climactic conditions: For the Base 1 study the climactic conditions during the test included outside high temperatures ranging from -2.8 to 8.4°C during the day and from -14.2 to -5.7°C during the night. For the Base 2 study the climactic conditions during the test included outside high temperatures ranging from 1.6 to 13.5°C during the day and from -14.2 to 2.6°C during the night. Mean Dew Points ranged from -14.5 to -2.6°C indicating that cold/dry conditions occurred during both tests. Snowfall was reported on one day of the Bar 1 test.

Overall impression of bar mildness:

Lower values for Visual Dryness, Visual Erythema, and TEWL and higher values for Corneometer and Skicon indicate greater mildness.

Base 1 + 5% CaSO₄ and Base 1 + 10% CaSO₄ is milder than Base 1 control.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 30 -

Base 2 + 10% CaSO_4 is milder than Base 2 + 5% CaSO_4 which is milder than Base 2 control.

Description of Test Method:

5

Method for Measuring Aqueous Slurry pH

Nine grams of the base formula and one gram of the latent acidifier (or a comparative compound) were blended together
10 with 90 g of water to create a 10% slurry. The pH of the slurry was then measured at 25°C.

Method for Calculation of Yield Stress with Cheese Cutter Device

15

An approximate value for yield stress can be determined by the cheese cutter method. The principle of the measurement is that a wire penetrating into a material with a constant force will come to rest when the force on the wire due to
20 stress balances the weight. The force balance is:

Weight driving wire = force on wire due to material stress

$$m g = K y s l D$$

where

25 m = mass driving wire (actual mass used in calculation is the mass placed on the device plus 56 grams, because the arm exerts that extra weight on the sample)
g = gravitational constant, 9.8 m/s²
ys = yield stress
30 l = length of wire penetrating soap after 1 minute
D = diameter of wire (take D = 0.6mm for our device)

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 31 -

K = a geometrical constant

The final equation is:

$$y_s = (3/8) m g / (l D)$$

5

Procedure:

Cut a square of soap and position on the yield stress device. Place a mass on the yield stress device while holding the arm. 400g is an appropriate mass, although less might be needed for a very soft material. Gently lower the arm so the wire just touches the soap and let the arm go. Stop the vertical motion of the arm after one minute, and push the soap through the wire horizontally to cut a wedge out of the sample. Take the mass off the device and then measure the length of the cut in the sample. The wire would continue to cut the soap at a slow rate, but we use the length at one minute as the final value. Measure the temperature of the soap while the test proceeds.

20 Sample calculation:

A 400 gram weight is used on the yield stress device and a 22 mm slice is measured where the wire has cut the soap after 1 minute. Assuming the diameter of the wire is 0.6 mm, the approximate yield stress is

25

$$\frac{(3/8) (400 + 56) \text{ [g]} 9.8 \text{ [m/sec}^2\text{]} 10^{-3} \text{ [kg/g]}}{22 \text{ [mm]} 0.6 \text{ [mm]} 10^{-6} \text{ [m}^2\text{/mm}^2\text{]}} = 1.3105 \text{ Pa or } 130 \text{ kPa}$$

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 32 -

Forearm Controlled Application Test (FCAT) Clinical Test
Methodology

5 This controlled washing test is similar to that described by
Ertel et al ("A forearm controlled application technique for
estimating the relative mildness of personal cleansing
products", J. Soc. Cosmet. Chem., 46, 67 (1995)).

10 Subjects report to the testing facility for the conditioning
phase of the study, which consists of using an assigned
marketed personal washing cleanser for general use at home,
up to four days prior to start of the product application
phase. On Day 1 of the product application phase, a visual
assessment is made to determine subject qualification.
15 Subjects must have dryness scores >1.0 and erythema scores
>0.5, and be free of cuts and abrasions on or near the test
sites to be included in the product application phase.
Subjects who qualify to enter the product application phase
will then be instructed to discontinue the use of the
20 conditioning product and any other skin care products on
their inner forearms, with the exception of the skin
cleansing test formulations that are applied during the wash
sessions.

25 Qualified subjects will then have four 3.0cm diameter
(round) evaluation sites marked on each of the forearms
using a skin safe pen (a total of eight sites). Visual
evaluations for erythema and dryness will be conducted
immediately prior to the first wash in each session and
30 again in the afternoon of the final day (Day 5).

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 33 -

Washing Procedure for Bar Products

1. Both arms are washed simultaneously. Test sites are treated in a sequential manner starting with the site closest to the flex area, ending with the site proximal to the wrist.
5
 2. The sites closest to the flex area of the inner forearm of both the right and left arm are moistened with warm water (90°-100° F.).
10
 3. A moistened Maslinn towel is rubbed in a circular motion on a wetted test bar for approximately 6 seconds by study personnel which will result in 0.2-0.5g of product to be dispensed.
15
 4. The site is washed with the designated product for 10 seconds followed by a 90-second lather retention phase.
 - 20 5. The above procedure (1-4) is then repeated for each of the test sites. Sites are then be rinsed for fifteen seconds and patted dry.
 6. Upon completion the entire procedure is repeated (two washes/session).
25
- For Liquid Products: A technician will prepare liquid products just prior to the wash session by dispensing between 0.1g and 0.5g of product either directly onto the skin or a moistened Maslinn towel or alternative application
30

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 34 -

material. The washing procedure outlined above will then be used.

Evaluation Methods

5

Baseline visual assessments are made prior to the start of the product application phase, and immediately before each wash session to evaluate dryness and erythema thereafter. The final visual evaluation is conducted on the afternoon of the final day.

10

Washing of a test site will be discontinued if a clinical dryness or erythema score of >4.0 is reached, or at the subject's request. If only one arm is discontinued, the remaining arm will continue to be washed according to schedule. The same evaluator under conditions that are consistent throughout the study will conduct all of the visual evaluations. The 0-6 grading scale shown in Table 7 is used to assess the test sites for dryness and erythema.

15

To maintain the evaluator's blindness to product assignment, visual assessments are conducted in a separate area away from the product application area.

20

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 35 -

TABLE 7 Erythema and Dryness grading scale.

Grade	Erythema	Dryness
0	None	None
1.0	Barely perceptible	Patches of slight powderiness and redness occasional patches of small scales may be seen. Distribution generalized.
2.0	Slight redness	Generalized slight powderiness. Early cracking or occasional small lifting scales may be present
3.0	Moderate redness	Generalized moderate powderiness and/or heavy cracking and lifting scales.
4.0	Heavy or substantial	Generalized heavy powderiness and/or redness heavy cracking and lifting scales
5.0	Extreme redness	Generalized high cracking and lifting scales. Powderiness may be present but not prominent. May see bleeding cracks.
6.0	Severe redness	Generalized severe cracking. Bleeding cracks. Bleeding cracks may be present. Scales large, may be beginning to disappear.

Instrumental readings are taken on the first (baseline) and
5 final day of the study.

A single Servo-Med Evaporimeter (trans-epidermal water loss, TEWL) and three Skicon measurements will be taken on each test site, at baseline (prior to start of the first wash)
10 and at the endpoint session (three hours after the last wash on Friday, or three hours after the wash where the subject receives a termination grade of 4 or greater). Subjects must equilibrate in the instrument room for a minimum of 30 minutes, exposing their arms. Subjects with baseline TEWL
15 measurements of >10, which may be indicative of barrier

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 36 -

damage, are not included in the product application phase of study.

Data Analysis

5

Within Test Product Effects

This protocol adopts as a working assumption the view promulgated by Ertel et al (Ertel, K. D., G. H. Keswick, and P. B. Bryant. Forearm controlled application technique for estimating the relative mildness of personal cleansing products., J. Soc. Cosmet. Chem., 46, 67 (1995)) that the dryness and erythema scales are linear. Hence, parametric statistical methods will be used. The effects of each test product will be examined by comparing the clinical grade at each time point versus the baseline clinical grade using a paired t-test. Statistical significance will be determined at the 90% confidence level (p-value 0.10) to determine if treatment results are statistically different from their baseline score and in which direction. (G. W. Snedecor and W. G. Cochran, Statistical Methods. Ames, Iowa. The Iowa State University Press, 1980, pp.84-86).

Between Test Product Effects

25

For all treatments, differences will be statistically compared using an analysis of variance with panelist acting as a block to compare the extent of "change from baseline" among the treatments. Following the Ertel et al published model approach, the fixed effects analysis of variance is intended to account for varying skin conditions along the

30

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 37 -

volar forearm surface as well as side (left arm versus right arm) differences.

The general model is: response $ijklm = \mu + T_i + S_j + A_k + P_l + l_{jk} +$

5 ξ_{ijklm} where

μ =the grand mean

T=effect due to treatment i

10

S=effect due to treatment site j

A=effect due to the side (arm), k, on which the treatment appears

15

P=effect due to subject l

l=a site * side interaction term

20 ξ =an error term that includes error due to the various effects & experimental error, m.

with all effects other than error modeled as fixed effects.

25 If overall statistically significant differences are detected, pairwise treatment comparisons will be implemented by comparing the least square means using either Fisher's Least Significant Difference test (LSD) or Dunnett's test (if comparing treatments to a common control). The least
30 square means are more accurate estimators than the regular means in that they adjust for other terms in the model and

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 38 -

rectify slight imbalances which may sometimes occur due to missing data.

In addition, for each attribute, a survival analysis will
 5 examine treatment performance over wash sessions. The
 analysis will incorporate the number of wash sessions that a
 subject's treatment site is actually washed in the study.
 If the treatment site is discontinued, then the site's
 survival time is determined at that evaluation. An overlay
 10 plot of the estimated survival function for each treatment
 group will be examined. The Log-Rank test statistic will be
 computed to test for homogeneity of treatment groups. This
 test will tell if the survival functions are the same for
 each of the treatment groups.

15

2. Trans-epidermal Water Loss (TEWL)

The ServoMed Evaporimeter Model EP 1D, (ServoMed Inc,
 Broomall, Pa.) was used to quantify the rates of trans-
 20 epidermal water loss following the procedures similar to
 those outlined by Murahata et al ("The use of trans-
 epidermal water loss to measure and predict the irritation
 response to surfactants" Int. J. Cos. Science 8, 225
 (1986)). TEWL provides a quantitative
 25 measure of the integrity of the stratum corneum barrier
 function and the relative effect of cleansers.

The operating principle of the instrument is based on Fick's
 law where:

30

$$\left(\frac{1}{A} \right) \left(\frac{dm}{dt} \right) = -D \left(\frac{dp}{dx} \right)$$

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 39 -

where

A=area of the surface (m²)

5 m=weight of transported water (g)

t=time (hr)

10 D=constant, 0.0877 g-lh⁻¹ (mm Hg)⁻¹ related to the diffusion
coefficient of water

p=partial pressure of water vapor in air (mm Hg)

15 x=distance of the sensor from the skin surface (m)

The evaporation rate, dm/dt, is proportional to the partial
pressure gradient, dp/dx. The evaporation rate can be
determined by measuring the partial pressures at two points
whose distance above the skin is different and known, and
20 where these points are within a range of 15-20 mm above the
skin surface.

The general clinical requirements are as follows:

25 1. All panelists are equilibrated for a minimum of fifteen
minutes before measurements in a test room in which the
temperature is controlled to 21+/-1° C. and 50+/-5% RH
respectively.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 40 -

2. The test sites are measured or marked in such a way that pre and post treatment measurements can be taken at approximately the same place on the skin.

- 5 3. The probe is applied in such a way that the sensors are perpendicular to the test site, using a minimum of pressure.

Probe Calibration is achieved with a calibration set (No. 2110) which is supplied with the instrument. The kit must
10 be housed in a thermo-insulated box to ensure an even temperature distribution around the instrument probe and calibration flask.

The three salt solution used for calibration are LiCl, [MgNO
15 3] 2 , and K 2 SO 4 . Pre-weighed amounts of salt at high purity are supplied with the kit instrument. The solution concentrations are such that the three solutions provide a RH of 11.2%, 54.2%, and 97% respectively at 21° C.

20 General use of the instrument is as follows:

1. For normal studies, instrument readings are taken with the selector switch set for 1-100 g/m² h range
- 25 2. The protective cap is removed from the probe and the measuring head is placed so that the Teflon capsule is applied perpendicularly to the evaluation site ensuring that a minimum pressure is applied from the probe head. To minimize deviations of the zero point, the probe head should
30 be held by the attached rubber-insulating stopper.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 41 -

3. Subject equilibration time prior to prior to evaluation is 15 minutes in a temperature/humidity controlled room (21+/-1° C and 50+/-5% RH respectively).

5 4. The probe is allowed to stabilize at the test site for a minimum of 30 seconds before data acquisition. When air drafts exist and barrier damage is high it is recommended to increase the stabilization time.

10 5. Data is acquired during the 15 seconds period following the stabilization time.

3. Hydration

15 The Corneometer Skin Hygrometer (Diastron Ltd., Hampshire, England) is a device widely used in the cosmetic industry. It allows high frequency, alternating voltage electrical measurements of skin capacitance to be safely made via an electrode applied to the skin surface. The parameters
20 measured have been found to vary with skin hydration. However, they may also vary with many other factors such as skin temperature, sweat gland activity, and the composition of any applied product. The Corneometer can only give directional changes in the water content of the upper
25 stratum corneum under favorable circumstances but even here the quantitative interpretations may prove misleading.

A widely used alternative is the Skicon Skin conductance Meter (I.B.S. Co Ltd. Shizuoka-ken, Japan).

30

Panelist Requirements for either instrument are as follows:

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 42 -

1. Subjects should equilibrate to room conditions, which are maintained at a fixed temperature and relative humidity (21+/-1° C. and 50+/-5% RH respectively) for a minimum of 15 minutes with their arms exposed. Air currents should be minimized.
2. Physical and psychological distractions should be minimized, e.g., talking and moving around.
3. Consumption during at least 1 hour before measurement of hot beverages or of any products containing caffeine should be avoided.
4. Panelists should avoid smoking for at least 30 minutes prior to measurements.

Operating Procedure

1. The probe should be lightly applied so as to cause minimum depression of the skin surface by the outer casing. The measuring surface is spring-loaded and thus the probe must be applied with sufficient pressure that the black cylinder disappears completely inside the outer casing.
2. The probe should be held perpendicular to the skin surface.
3. The operator should avoid contacting hairs on the measure site with the probe.

30

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 43 -

4. The probe should remain in contact with the skin until the instrument's signal beeper sounds (about 1 second) and then be removed. Subsequent measurements can be made immediately provided the probe surface is known to be clean.

5

5. A minimum of 3 individual measurements should be taken at separate points on the test area and averaged to represent the mean hydration of the site.

10 6. A dry paper tissue should be used to clean the probe between readings.

4. Sensory Panel Evaluation

15 This evaluation protocol is used to differentiate the sensory properties of soap bars and employs a trained expert sensory panel. The methodology is a variant of that initially proposed Tragon and employs a language generation step.

20

The panel washes with each of up to a maximum of ten bars only once each, and will use the products up to a maximum of two per day. Each panelists washes their forearms using their normal habit for up to a maximum of 10 seconds, after
25 which time they will rinse the product from their skin under running water. The panelists quantify various product attributes, using a line scale questionnaire, at various stages of the washing process. The key attributes evaluated include:

30

a) Bar feel

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 44 -

b) Lather feel and appearance of hands during the initial lathering process

c) Product/lather feel on the arm during washing

5

d) Rinsability

e) Wet skin feel after rinsing

10 f) Dry skin feel after 2 minutes

The water used was 40 PPM hardness expressed as PPM CaCO₃.

While this invention has been described with respect to
15 particular embodiments thereof, it is apparent that numerous
other forms and modifications of the invention will be
obvious to those skilled in the art. The appended claims
and this invention generally should be construed to cover
all such obvious forms and modifications which are within
20 the true spirit and scope of the present invention.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 45 -

CLAIMS

1. A toilet bar, comprising:
 - 5 (a) 0 to 30% by wt. of a fatty acid soap;
 - (b) 15 to 60% by wt. of a non-soap anionic surfactant;
and
 - 10 (c) a latent acidifier in an effective amount to yield
an aqueous slurry delta pH value of more than 0.5.
2. The toilet bar of claim 1 which contains 0 to 20% by wt.
of a fatty acid soap, preferably 0 to 15% by wt. of a
15 fatty acid soap.
3. The toilet bar of any preceding claim which contains 20
to 55 %; by wt. of a non-soap anionic surfactant,
preferably 25 to 50 % by wt. of a non-soap anionic
20 surfactant.
4. The toilet bar of any preceding claim wherein the amount
of free water is less than 10% by wt., preferably less
than 7% by wt., more preferably less than 3% by wt.
25
5. The toilet bar of any preceding claim wherein there is
at least 0.1 % by wt. of a fatty acid soap.
6. A toilet bar, comprising:
 - 30 (a) 30 to 80% by wt. of a fatty acid soap;

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 46 -

(b) 5 to 40% by wt. of a non-soap anionic surfactant;
and

5 (c) a latent acidifier in an effective amount to yield
an aqueous slurry delta pH value of more than 0.5.

7. The toilet bar of claim 6 which contains 40 to 70% by
wt. of a fatty acid soap, preferably 50% to 60% by wt.
of a fatty acid soap.

10

8. The toilet bar of any of claims 6 or 7 which contains 7
to 30% by wt. of a non-soap anionic surfactant,
preferably 10 to 20% by wt. of a non-soap anionic
surfactant.

15

9. The toilet bar of any of claims 6 to 8 wherein the
amount of free water is less than 25% by wt., preferably
less than 20% by wt., and more preferably less than 15%
by wt.

20

10. A toilet bar, comprising:

(a) 40 to 85% by wt. of a fatty acid soap;

25

(b) 0 to 10% by wt. of a non-soap anionic surfactant;
and

(c) a latent acidifier in an effective amount to yield
an aqueous slurry delta pH value of more than 0.5.

30

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 47 -

11. The toilet bar of claim 11 which contains 50 to 80% by wt. of a fatty acid soap, preferably 60 to 75% by wt. of a fatty acid soap.
- 5 12. The toilet bar of any of claims 10 or 11 which contains 0 to 7% by wt. of a non-soap anionic surfactant, preferably 0 to 5% by wt. of a non-soap anionic surfactant.
- 10 13. The toilet bar of any of claims 10 to 12, wherein the amount of free water is in the range of 5 to 30% by wt., preferably 7 to 25% by wt., and more preferably 10 to 20% by wt.
- 15 14. The toilet bar of any of claims 10 to 13, wherein there is at least 0.1% by wt. of a non-soap anionic detergent.
15. The toilet bar of any preceding claim which contains a latent acidifier in an effective amount to yield an
20 aqueous slurry delta pH value of more than 1.0.
16. The toilet bar of any preceding claim wherein the latent acidifier is in the concentration range of 0.1 to 20% by wt., preferably 1 to 10% by wt.
- 25 17. The toilet bar of any preceding claim wherein the fatty acid soaps include a blend of C6 to C22 soaps, preferably a blend of C12 to C18 soaps.

WO 03/029395

PCT/EP02/10275

- 48 -

18. The toilet bar of any preceding claim wherein the non-
soap anionic surfactant is selected from C8 to C14 acyl
isethionates; C8 to C14 alkyl sulfates, C8 to C14 alkyl
sulfosuccinates, C8 to C14 alkyl sulfonates; C8 to C14 fatty
5 acid ester sulfonates, derivatives, and blends thereof.

19. The toilet bar of any preceding claim wherein the latent
acidifier is an inorganic salt, preferably selected from
aluminum sulfate, aluminum chloride, ammonium chloride,
10 ammonium phosphate, aluminum chlorohydrate, aluminum-
zirconium trichlorohydrate, aluminum-zirconium
trichlorohydrate glycine complex, zinc sulfate, calcium
acetate, calcium chloride, calcium nitrate, calcium
phosphate, calcium sulfate, ferric sulfate, magnesium
15 chloride, and magnesium sulfate.

20. The toilet bar of any preceding claim wherein the R_{ys}
value is in the range of 0.70 to 1.3, preferably 0.8 to
1.2.

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/10275
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D17/00 C11D10/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 477 897 A (UNILEVER LTD) 29 June 1977 (1977-06-29) claims 1-6; example V	1-5, 15-19
X	GB 885 332 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 28 December 1961 (1961-12-28) claims 1,2; example II	1-9, 15-17, 19
X	US 3 951 842 A (PRINCE LEON M ET AL) 20 April 1976 (1976-04-20) claims 1-6; examples 1-6	1-5, 15-19
X	US 3 030 310 A (TURCK JR JOSEPH A V) 17 April 1962 (1962-04-17) claim 1; example II -/-	1-9, 15-17, 19
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 December 2002		27/12/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2940, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Richards, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/10275
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 989 007 A (PROCTER & GAMBLE) 14 April 1965 (1965-04-14) claim 1; examples I-V -----	6-11, 13-17,19
X	GB 1 004 596 A (PROCTER & GAMBLE) 15 September 1965 (1965-09-15) claims 1,2; examples 1-3 -----	1-5,15, 16
X	GB 2 253 404 A (KAO CORP) 9 September 1992 (1992-09-09) example 3 -----	10-13, 15,17, 19,20
A	US 5 914 133 A (TSUJINO RIEKO) 22 June 1999 (1999-06-22) claims 1-6; example 2 -----	10-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/EP 02/10275	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
GB 1477897	A	29-06-1977	NONE		
GB 885332	A	28-12-1961	FR 1233915 A	13-10-1960	
US 3951842	A	20-04-1976	FR 2285452 A1	16-04-1976	
			CA 1017216 A1	13-09-1977	
			DE 2415927 A1	10-10-1974	
			JP 1166044 C	08-09-1983	
			JP 50030907 A	27-03-1975	
			JP 57060399 B	18-12-1982	
			NL 7404435 A	04-10-1974	
			SE 415193 B	15-09-1980	
US 3030310	A	17-04-1962	NONE		
GB 989007	A	14-04-1965	CA 599954 A		
GB 1004596	A	15-09-1965	BE 628622 A		
			DK 106563 A		
			FR 1348321 A	04-01-1964	
			NL 289572 A		
GB 2253404	A	09-09-1992	HK 148895 A	29-09-1995	
			JP 5065499 A	19-03-1993	
			US 5417878 A	23-05-1995	
US 5914133	A	22-06-1999	JP 9323924 A	16-12-1997	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/04	C 1 1 D 3/04	
C 1 1 D 3/06	C 1 1 D 3/06	
C 1 1 D 3/20	C 1 1 D 3/20	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

テフロン

- (72)発明者 フィニユーケン, ケビン・マイケル
アメリカ合衆国、コネチカット・06830、グリニツチ、ベネディクト・プレイス・33、ユニ
リーバー・ホーム・アンド・パーソナル・ケア・ユー・エス・エイ
- (72)発明者 カスバロ, ブルース
アメリカ合衆国、コネチカット・06611、トランブル、メリット・ブルバード・40、ユニ
リーバー・ホーム・アンド・パーソナル・ケア・ユー・エス・エイ
- (72)発明者 プーバダ, スターカー
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジエイ・ダブリュ、ワイアラル、ベビン
トン、クエリー・ロード・イースト、ユニリーバー・アール・アンド・デイー・ポート・サンライ
ト
- (72)発明者 ポドゴルスキー, ジョウジフ・ジエイムズ
アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー・07020、エツジウオーター、リバー・ロード・45、
ユニリーバー・アール・アンド・デイー・エツジウオーター

F ターム(参考) 4C083 AB271 AB281 AB331 AB332 AB351 AB352 AC241 AC242 AC271 AC581
AC711 AC781 AC791 AC792 BB05 BB44 CC01 CC02 CC23 DD21
EE06 EE10
4H003 AB03 AB14 AB21 AB22 AB27 AD04 BA01 DA02 EA08 EA12
EA14 EA19 EA25 EB07 EB26 FA02 FA28