



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1780954 B

(45) 授权公告日 2010.04.28

(21) 申请号 200480011597.4

(22) 申请日 2004.04.30

(30) 优先权数据

03076322.1 2003.05.01 EP

03076372.6 2003.05.05 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.10.31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/004627 2004.04.30

(87) PCT申请的公布数据

W02004/097096 EN 2004.11.11

(73) 专利权人 强生有限公司

地址 德国杜塞多夫

(72) 发明人 A·鲁荷 K·范英佩 M·豪泽

P·罗萨托

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

D04H 1/46 (2006.01)

A61K 8/02 (2006.01)

A61Q 19/10 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 97/19808 A, 1997.06.05, 全文.

US 6420013 B1, 2002.07.16, 全文.

US 4127637 A, 1978.11.28, 第3栏第40行至第4栏37行和附图2-4.

US 4529480 A, 1985.07.16, 全文.

US 4718152 A, 1988.01.12, 第2栏第6行至第6栏第68行和附图.

审查员 茅红

权利要求书 3 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

一种多孔或吸收性非织造片材及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及多孔或吸收性材料,特别是非织造材料,如纸巾的压花片中,用于清洁和其他用途。还涉及施加了一种组合物的片材。本发明还涉及这些产品的制造方法和用途。

1. 一种多孔或吸收性非织造片材,通过梳理、射流喷网、熔喷、气流喷网、湿法成网或组合作为成网方法或通过水力缠结作为网结合方法制得,所述片材包含基片,其中,所述片材的一面或两面的主要部分中具有压花三维图案,所述图案包含一系列位置彼此相邻的凸起和凹陷区域,基片的单位重量在整个表面上基本相同,其中凸起区密度小于凹陷区的密度,所述凹陷区的密度为 100-180kg/m³,凸起区密度为 50-100kg/m³。

2. 如权利要求 1 所述的片材,其特征在于,凹陷区的平的部分小于不平的部分和/或凸起区没有平的部分。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,片材的单位重量为 10-80g/m²。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,采用水力缠结方法,使用纤维素纤维和合成纤维的混合物来制造所述片材。

5. 如权利要求 4 所述的片材,所述混合物为 30-50 重量%合成纤维和 50-70 重量%纤维素纤维的混合物。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,至少一个凹陷区中至少一部分的剖面在底部主要为至少部分平化的圆形。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,所述多孔或吸收性基片是一种通过下面方法获得的非织造材料,在成网步骤中使用至少一个梳理装置,对至少一层非织造纤维的纤维层进行梳理,制得前体基片,对所述前体基片进行水力缠结。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,多孔或吸收性基片是一种通过下面方法获得的非织造材料,使用至少一个梳理装置对至少一层非织造纤维的第一纤维层进行梳理,制得第一前体基片层,通过气流喷网在第一前体基片上放上至少一层第二纤维层,使用至少一个梳理装置对至少一层非织造纤维的第三纤维层进行梳理,并将所述的第三前体基片层放置在第二前体基片层,制成前体基片,对该基片进行水力缠结。

9. 如权利要求 7 所述的片材,其特征在于,所述前体基片由至少一层采用至少一种梳理方法获得的第一前体基片层和至少一层采用射流喷网并且至少部分放置在第一前体基片层顶部的第二前体基片层构成,对所述层状前体基片进行水力缠结。

10. 如权利要求 7 所述的片材,其特征在于,所述前体基片包括至少一个通过梳理获得的第一前体基片层,随后是至少一个通过气流喷网获得的第二前体基片层,再是至少一个通过射流喷网获得的第三前体基片层,随后再是至少一个通过梳理获得的第四前体基片层,并使多层前体基片进行水力缠结方法的网结合步骤。

11. 如权利要求 7 所述的片材,其特征在于,所述前体基片是一种非织造材料,包含至少一个通过梳理获得的第一前体基片层,随后是至少一个通过气流喷网获得的第二前体基片层,再是至少一个通过熔喷获得的第三前体基片层,随后再是至少一个通过梳理获得的第四前体基片层,所述第一至第四前体基片层彼此上下叠加形成前体基片时,进行水力缠结方法的网结合步骤。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,三维图案存在于片材的整个表面,压花图案存在于片材的一个表面或两个表面。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,凸起和凹陷区域形成一种或多种图案,所述图案存在于所述片材的一个或两个表面,不同图案彼此相邻,或被没有图案的区域分开。

14. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,凹陷和凸起区域以大约相同尺寸和形状的凹陷和凸起区域的重复图案排列。

15. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,凹陷区密度在 $120-170\text{kg}/\text{m}^3$ 范围内,凸起区密度在 $60-90\text{kg}/\text{m}^3$ 范围内。

16. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,凸起和凹陷区域形成线或条的图案。

17. 如权利要求 16 所述的片材,其特征在于,所述线或条以一个方向从片的一面连续延伸到另一面。

18. 如权利要求 16 所述的片材,其特征在于,所述线或条在制造片材的加工方向或横向上排列。

19. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,凸起和凹陷区域平行排列。

20. 如权利要求 19 所述的片材,其特征在于,凸起和凹陷区域平行排列,形成波纹图案、Z 形图案或多个线或条的图案。

21. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,所述片材的至少一个表面在横向上具有正弦波形。

22. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,凹陷区和凸起区的宽度在片材的整个表面上基本相同。

23. 如权利要求 22 所述的片材,其特征在于,凸起区宽度约等于凹陷区宽度。

24. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,所述片材的一个表面或两个表面的至少一部分具有脊形图案。

25. 如权利要求 1 或 2 所述的片材,其特征在于,所述片材是干的,或浸渍和 / 或涂敷有合适组合物。

26. 如权利要求 25 所述的片材,其特征在于,组合物是含水液体或油基液体。

27. 如权利要求 26 所述的片材,其特征在于,组合物是水溶液、O/W 乳液、PIT 乳液、W/O 乳液、多重乳液、Pickering 乳液、微乳液、油基溶液或制剂或水分散体。

28. 一种制造前述权利要求中任一项所述的多孔或吸收性片材的方法,所述方法包括,将纤维网放在成形部件上或对着成形部件放置,成形部件上具有凸起和凹陷,施加一定的压力,将网压向成形部件,所述压力大小能足以在片材上永久性压出成形部件的图案,其中,所述网在压向成形部件之前、期间或之后进行缠结。

29. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,在射流缠结期间所述网在水射流压力作用下被压向成形部件。

30. 如权利要求 29 所述的方法,其特征在于,纤维网通过水力缠结进行缠结并在此期间压花。

31. 如权利要求 28-30 中任一项所述的方法,其特征在于,所述成形部件包括成形板、成形带和 / 或成形筒体。

32. 如权利要求 28-30 中任一项所述的方法,其特征在于,成形部件的至少一个表面至少部分是由金属或合成材料,和 / 或天然橡胶构成。

33. 如权利要求 32 所述的方法,其特征在于,所述金属是钢、铜和 / 或青铜。

34. 如权利要求 32 所述的方法,其特征在于,所述合成材料是塑料、合成橡胶和 / 或热塑性弹性体 TPE。

35. 如权利要求 28-30 中任一项所述的方法,其特征在于,成形部件是一种自支撑的成形部件。

36. 如权利要求 28-30 中任一项所述的方法,其特征在于,成形部件包含一基本连续的表面,所述表面包含凸起和凹陷。

37. 如权利要求 28-30 中任一项所述的方法,其特征在于,成形部件是固定连接到支撑部件上。

38. 如权利要求 37 所述的方法,其特征在于,所述支撑部件是支撑筒体。

39. 如权利要求 28-30 中任一项所述的方法,其特征在于,成形部件包含在支撑筒体上的青铜丝网,具有凸起和凹陷区域,以在片材上形成凸起和凹陷区域。

一种多孔或吸收性非织造片材及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于清洁和其他用途的多孔或吸收材料,特别是非织造材料的压花片,如纸巾。还涉及上面施涂了一种组合物的片材。本发明还涉及这些产品的制造和使用。

背景技术

[0002] 纸巾已经成为一类重要的产品,在成人和婴儿中有各种广泛应用。例子有面部或身体的清洁用纸巾、皮肤处理用纸巾,以及皮肤调理纸巾。在过去的二十年里,所谓湿纸巾已成功成为特别适合于这些应用的产品。这些产品的常规制造方法是用合适的洗涤剂浸渍非织造织物构成的片材。

[0003] 纸巾方面最近的创新包括织物的改进、浸渍液的改进以及产品外观的改进。

[0004] 最初,湿纸巾产品是根据造纸技术由传统的非织造材料制成(基于纸浆的产品)。这些产品已广为接受,但是织物材料的柔软度还存在缺陷。与传统纸基产品相比,引入“射流喷网”非织造技术提供的产品具有优良的柔软度以及强度。主要原因如下:(i)在射流喷网法中使用软的长纤维(最常用的是人造丝和PET/PP或这些纤维的混合物),和(ii)射流喷网期间织物中没有加入粘合剂。除这些发展外,主要出于装饰目的,纸巾产品上饰有浮饰或开孔。EP-A-705932公开一种非织造织物,该织物具有平面本底部分和至少一个从本底部分的平面突起的凸起部分,形成三维图案,其中,凸起部分的单位重量(the base weight)等于或大于本底部分的单位重量。EP-A-1032366公开的个人清洁纸巾包含由水力缠结(hydro-entangled)纤维构成的三维图案的基片和含水清洁组合物,其中,凸起的纤维区的密度和基础表面的密度相同。

[0005] US4,718,152公开一种制造非织造织物的方法,将纤维网引向水不能渗透的支撑部件,并处于由许多喷嘴产生的 $35\text{Kg}/\text{cm}^2$ 或以下的射流压力的许多细的水射流中,喷嘴以一定间隔排列在相对于纤维网宽度的横向,从而将所述网的各个纤维缠结。采用US4,718,152方法制得的非织造织物具有通过浮雕图案提高的体容度和表面光泽,看上去就象棉织物那样缠结,即改善了产品的象垫子样的柔软和温暖触感。

[0006] US4,529,480涉及制造强韧、柔软吸收纸卷的方法,这种纸卷上有两个区域,一个是网状或敞开的格子区,另一个包含许多圆顶。网状区具有相对较低的单位重量和较高密度,所述圆顶具有相对高的单位重量和相对低的密度。

[0007] US4,127,637公开一种形成适合用作常用织物替代品的非织造织物片。采用这种方法,能以一种方式控制干形成的粘合剂结合的非织造网的起皱,制成有许多不同质地的柔软片。在此,压花步骤在进行起皱步骤之前进行。

[0008] 已研制出提供纸巾基本清洁性能外的皮肤护理好处的上述洗涤剂。一种方法是加入基于水包油乳液的洗涤剂,与简单的水性清洁制剂相比,它能提供有用的性能,如优良的温和性、增湿、保护和皮肤光滑。另一种方法包括在简单的水性制剂中加入活性皮肤护理成分如甘菊,因而能提供有用的性能如光滑性。目前的湿纸巾产品仍是基于这些方法,因为这些湿纸巾是用水性洗涤剂或水包油乳液浸渍的。

[0009] 因此,特别需要用于个人清洁的纸巾和用于婴幼儿的纸巾。后一情况下湿纸巾用于在更换尿布时清洁周围区域。清洁不充分不仅会使个人不舒适,而且会出现尿疹和其他感染现象。已经证明预防尿疹的最有效方法是彻底清洁皮肤并除去被认为是致病的微生物。这些微生物的来源经常是穿戴尿布时留在婴儿皮肤上的排泄沉积物。但是,排泄沉积物由水溶性和油溶性的物质组成,从尿布区完全除去排泄沉积物需要既为水基又为油基的清洁剂。

[0010] 本发明的另一个目的是提供用于清洁和其他应用的产品,能够方便和快速应用,易于携带,以及容易在该产品上更均匀分布的成分。它们还应能方便地应用于婴儿和儿童。

[0011] 不管最终用途如何,纸巾产品的柔软度对消费者是最重要的。纸巾材料的柔软度以及使用纸巾后皮肤感受到的柔软度都是重要的消费者利益。在应用于婴儿的情况下更是如此。

[0012] 改善非织造织物柔软度的第二种方法是在成品产品或用作原料的织物中加入织物柔软剂。在许多干的非织造织物的应用中已采用这种方法。特别是干擦面纸产品和卫生纸,通过加入织物柔软剂已明显改善了柔软度。大多数柔软剂是硅基化合物或其衍生物。

[0013] 尽管有这些改进,仍需要改进纸巾产品的柔软度。本发明的一个目的是提供这样的产品。

[0014] 通过本发明提高了柔软度的片产品,可以达到这些目的。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明涉及一种多孔或吸收性非织造片材,通过梳理、射流喷网、熔喷、气流喷网、湿法成网或组合作为成网方法或通过水力缠结作为网结合方法制得,所述片材包含基片,其中,所述片材的一面或两面的主要部分中具有压花三维图案,所述图案包含一系列位置彼此相邻的凸起和凹陷区域,基片的单位重量在整个表面上基本相同,其中凸起区密度小于凹陷区的密度,所述凹陷区的密度为 $100-180\text{kg}/\text{m}^3$,凸起区密度为 $50-100\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0017] 本发明涉及一种多孔或吸水性片材,该片材包含一基片,基片的一面或两面的基本部分具有压花的三维图案,所述图案包含一系列凸起和凹陷区域,其中,凸起区的单位重量与凹陷区基本相同,而凸起区的密度小于凹陷区的密度。

[0018] 此外,本发明涉及一种多孔或吸水性片材,该片材包含一基片,基片的一面或两面的基本部分具有压花的三维图案,所述图案包含一系列凸起和凹陷区域,凸起和 / 或凹陷区的至少一个没有平面部分,或平面部分小于非平面部分和 / 或被凸起或凹陷区的平面部分覆盖的总面积小于被所述凸起或凹陷区的非平面部分覆盖的面积,且凸起区的单位重量与凹陷区的单位重量基本相同,凸起区的密度小于凹陷区密度。

[0019] 本发明还涉及一种多孔或吸水性片材,该片材包含一基片,基片的一面或两面的基本部分具有压花的三维图案,所述图案包含一系列凸起和凹陷区域,凸起和凹陷区域没有平面部分,基片在整个表面上的单位重量相同,凸起部分 / 区的密度小于凹陷部分 / 区的密度。

[0020] 而且,本发明涉及采用下面方法获得的多孔或吸水性片材:

[0021] - 提供前体基片,

[0022] - 提供成形部件,该部件具有图像表面,该表面上具有刻出的三维图案,所述图案包含一系列凸起和凹陷区域,

[0023] - 将所述前体基片放在所述三维转移器件之上,并在所述前体基片上施加水力能量,以同时缠结前体基片的纤维来提供基片和提供基片包含一系列凸起和凹陷区域的三维图案,其中,凸起区的单位重量与凹陷区基本相同,而凸起区的密度小于凹陷区的密度。

[0024] 成形部件,特别是其图像表面较好在前体基片的移动方向上移动,同时在所述基片上提供三维图案。在成形部件表示一成形圆柱体情况下,该圆柱体较好在前体基片移动方向旋转。

[0025] 在优选实施方式中,基片的单位重量在整个表面上相同。

[0026] 多孔或吸水性片材的基片一般包括非织造材料。为使凸起和凹陷区域的单位重量基本相同或片材整个表面上的单位重量基本相同,由于计量的精确性,可容许 $\pm 10\text{g}/\text{m}^2$,特别是 $\pm 5\text{g}/\text{m}^2$ 的差异。

[0027] 本发明定义中,如果为非平面的凸起/凹陷区域的总表面大于为平面的凸起/凹陷区域的总面积,凸起或凹陷区域的平面部分小于非平面部分。

[0028] 特别优选至少一个凹陷区域的至少一部分的横截面主要呈现圆形,在其底部至少部分平面化。配有上述凹陷区域的片材很容易制造,并且仍对通用的发明设计有贡献。具体地,大多数,较好基本上所有凹陷区域是底部平化的圆形。

[0029] 本发明定义中,平化表面指一个表面,特别是凹陷区的表面,它仍具有圆形部分并且不要求其整个表面都是平面。

[0030] 本发明另一个方面提供了一种片材,其中三维图案存在于所述片材的整个表面,并且在片材的一个表面或两个表面上存在压花图案。

[0031] 较好地,三维图案存在于片材的整个表面上。压花图案可存在于片材的一个表面或两个表面。

[0032] 本发明的一些实施方式中,凸起和凹陷区域位置彼此相邻。凹陷区后是凸起区,之后是凹陷区,等等。

[0033] 具体地,凸起和凹陷区域形成一种或多种图案,存在于所述片材的一个表面或两个表面,不同图案彼此相邻,或被没有图案的区域分开。

[0034] 本发明的一些实施方式中,凸起和凹陷区域的形状大致相同或完全相同。在特定实施方式中,凸起和凹陷区域的形状和尺寸大致相同或完全相同。更好的实施方式中,凹陷和凸起区域以大致相同的形状和尺寸循环排列。

[0035] 又一特定实施方式中,凸起和凹陷区域形成线或条形图案。具体地,这些线可以一个方向从片材的一面连续延伸到另一面。

[0036] 在一特定方面,片材的一个表面或两个表面的至少一部分具有脊形图案。因此,本发明涉及一种多孔或吸水性片材,该片材包含一基片,片材的一个表面或两个表面的主要部分成脊状。脊形表面由压花在片材的基片中的三维图案组成,所述图案包括重复的一系列凸起和凹陷区域,其中凸起和凹陷区域具有线形或条形,宽度相等或大约相等,尺寸相同或大约相同,凸起或凹陷区域都没有平面部分,基片的单位重量在整个表面上相同,凸起部分的密度小于凹陷部分的密度。

[0037] 较好地,凹陷和凸起区域的图案在制造该片材的加工方向上排列。或者,凸起和凹陷区域的图案在横向上排列。特定实施方式中,凸起和凹陷区域平行排列。

[0038] 根据另一个实施方式,特别优选凸起和凹陷区域形成线形或条形图案,并且这些

条或线较好的以一个方向从片材的一面排列到另一面,并且更好的是在加工方向上排列,或最好在制造片材的横向上排列。术语加工方向一般指制造基片,特别是非织造基片的加工方向,如通过切割获得本发明的片材。

[0039] 通常,如果凸起和凹陷区域的图案在加工方向上排列,形成凸起和凹陷区域的线或条在横向上排列。

[0040] 因此,在一特定方面,本发明涉及在此列举的片材,具有凸起和凹陷区域的重复图案,所述区域为线或条形,从纸巾的一面连续平行排列到另一面。

[0041] 这种图案的例子是包含一系列波纹图案、Z形图案或多线或条的图案的凸起或凹陷区域。

[0042] 特别好的实施方式中,片材在横向部分的至少一个表面为正弦波形。

[0043] 又一方面,本发明提供了一种在此定义的片材,其中,凹陷和凸起区域的宽度在整个片材表面上基本相同。

[0044] 特别好的片材中,凸起区的宽度大约等于凹陷区的宽度。

[0045] 根据本发明另一个方面,多孔或吸水性基片是非织造材料,较好是在成网过程中通过梳理、射流喷网(spunlaying)、熔喷、气流喷网、湿法成网或它们的组合获得的非织造材料,和在网连结过程(web bonding process)通过水力缠结获得的非织造材料。

[0046] 此外提供了一种片材,其中的多孔或吸水性基片是一种通过下面的方法获得的非织造材料,即在成网步骤中使用至少一个梳理装置,对至少一层非织造纤维的纤维层进行梳理,制得前体基片,对所述前体基片进行水力缠结。

[0047] 本发明另一个实施方式提供一种片材,其中的多孔或吸水性基片是一种通过下面的方法获得的非织造材料,即使用至少一个梳理装置,对至少一层非织造纤维的第一纤维层进行梳理,制得第一前体基片层,通过气流喷网法在第一前体基片上放上至少一层第二纤维层,使用至少一个梳理装置,对至少一层非织造纤维的第三纤维层进行梳理,并放置所述的第三前体基片层,使之与第二前体基片层相邻,制成前体基片,对该基片进行水力缠结。

[0048] 根据本发明,特别优选压有波纹图案的片材。

[0049] 本发明又一方面提供了一种片材,其中的多孔或吸水性材料是非织造材料,更好是通过射流喷网或水力缠结方法制成的非织造材料。特别好的实施方式中,非织造材料是射流喷网材料,或三层复合非织造材料。

[0050] 又一方面,本发明提供了一种本文定义的多孔或吸水性片材的制造方法,该方法包括:在具有凸起和凹陷的成形部件上放上纤维网,施加一定压力,所述压力足以在片材上永久性压出成形部件的图案。将所述网压在成形部件之前、期间或之后可以进行缠结。在优选实施方式中,在水力缠结期间的水射流作用下将网压在成形部件上。

[0051] 这种方法的优选实施方式中,成形部件包括在一个支撑圆柱体上的青铜丝网,圆柱体上有凸起和凹陷区域,以在片材上形成凸起和凹陷区域。

[0052] 然后,预加固的网通过水力横撑支托压在或分别压入凸起和凹陷区域,在非织造材料上产生波纹图案。

[0053] 压在成形部件上的网可以是松散的,或进行一定程度的预加固。所述网可包含压在合适形状的成形模具上的纤维材料。

[0054] 本发明的多孔或吸水性片材可以是干的,或可浸渍和 / 或涂敷合适的组合物。具体组合物可以是水性液体或油基液体,特别包括水性溶液、O/W 乳液、PIT 乳液、W/O 乳液、各种可喷乳液、多重乳液如 W/O/W 和 O/W/O 乳液、Pickering 乳液、微乳液、油基溶液或制剂以及水分散体。

[0055] 组合物可以是水基制剂,特别是水溶液。组合物较好是乳液基,其中,乳液是油包水或水包油,或可以具有更复杂的性质,如水包油包水。较好是水包油乳液,更好是按照换相方法获得的水包油乳液。

[0056] 又一方面,提供了本文所述产品作为清洁工具的用途,特别是个人护理应用。

[0057] 本发明另一方面涉及使用本文所述产品作为活性物质的施加器。

[0058] 本发明又一方面提供了本文所述产品作为组合清洁剂和活性物质施加器的用途。

[0059] 发明详细描述

[0060] 在说明书和权利要求书中使用的所有百分数都是重量对重量 (w/w)。

[0061] 本发明涉及本文规定的片材。该片材的基片的主要部分在片材的一面或两面上具有压花而成的三维图案。主要部分指压有图案的主要表面部分,例如大于约 50% 的表面具有图案,较好大于约 70%,或大于约 80%,更好大于约 90% 的表面有压在其中的图案。较好地,三维图案存在于片材的整个表面上。如果部分压花,图案可存在于片材表面的一个或多个位置,但在这种情况下,压花区域较好形成一个联合区域。

[0062] 压花图案可存在于片材的一个表面或两个表面。一个表面被部分压花或完全压花,而第二表面未压花、部分压花或完全压花的实施方式也是本发明的一部分。还包括片材的一个表面或两个表面具有两种或多种凸起和凹陷区域组成的图案的实施方式。

[0063] 本发明的片材具有包含一系列凸起和凹陷区域的图案,其中凸起和凹陷区都没有平面部分。因此在凸起和凹陷区域的表面成曲形,没有一部分形成平的表面。在凸起或凹陷部分的片材表面的最高和最低部分都不是平的。基片的单位重量在其整个表面上基本相同,术语单位重量具有本领域已知的含义,即单位表面的重量。凸起部分的密度小于凹陷部分的密度,术语密度具有本领域已知的含义,即单位体积的重量。

[0064] 凸起区的高度和凹陷区的深度可以相同或不同。凸起区的高度或凹陷区的深度在整个片材表面上可以相同,或凸起区的高度或凹陷区的深度可以不同。在一个表面上的凸起或凹陷区域的高度或深度可以不同于另一个表面。较好地,凸起区的高度在片材整个表面上相同和 / 或凹陷区的深度在片材的整个表面上相同。更好的,凸起区的高度等于凹陷区的深度。本文中,凸起区的高度指凸起区的最高点和表面上一个点的距离,也就是到片材中部的平均距离。同样,凹陷区的深度指凹陷区的最低点和表面上一个点的距离,也就是到片材中部的平均距离。例如,在片材表面的横向形成正弦或正弦波,如下面指出的,高度和深度的总和定义为正弦或正弦波的振幅。

[0065] 凹陷区深度和凸起区高度较好的在 0.05-1mm 范围,更好在 0.1-0.7mm,还更好为 0.2-0.5mm,最好为 0.2-0.4mm,或约为 0.3mm。在片材表面横向形成正弦或正弦波的实施方式中,如下面指出的,高度和深度的总和,即正弦或正弦波的振幅较好在约为上述范围两倍的范围内。

[0066] 片材在其最薄部分,即凹陷区最低点的厚度可以变化,但是较好在 0.1-2mm 范围,更好为 0.2-1mm,最好为 0.3-0.7mm,或约 0.5mm。片材在其最厚部分的厚度可以变化,较好

是片材最薄部分的厚度加上凹陷和凸起部分的高度和深度,如本文指出的。

[0067] 凹陷部分的密度在约 100-180kg/m³,更好约 120-170kg/m³ 范围,凸起区密度在约 50-100kg/m³,最好约 60-90kg/m³ 范围。

[0068] 在凸起和凹陷区域形成图案的实施方式中,一个或多个这样的图案可存在于片材的一个表面或两个表面上。如果在一个表面上存在多个图案,一个特定图案可与其他图案分开,即不贯穿到另一个。不同的图案可以相邻,或由没有图案的区域分开。优选的实施方式是,片材的一个表面(是特别优选的)或两个表面完全被图案覆盖。图案中的差异可以各种各样,它们可以在凸起和凹陷区域的外形中,如它们的通用外形,或宽度和长度中,凸起区的高度或凹陷区的深度中等等。在图案为下面所述的线或条的情况下,可以存在不同宽度的线或条。

[0069] 通常,相邻凸起和凹陷区域之间的距离在一个片中也可以变化,就像连续凸起区之间的距离可以变化一样。

[0070] 本发明的一些实施方式中,凹陷或凸起区以尺寸大约相同的重复凹陷和凸起区的图案排列。本发明的特定实施方式中,凸起和凹陷区域的形状相同或大约相同。本文中,术语大约相同的尺寸或大约相同的形状指尺寸或形状基本相同,差别很小,如小于 10%或小于 5%。

[0071] 在又一个特定实施方式中,凸起和凹陷区域形成线型图案,它们以一个方向从片材的一边连续排列到另一边,尤其是线型图案在横向上排列,如基本为线型的凸起和凹陷区域在横向上排列。

[0072] 较好地,凹陷和凸起区域排列在制造片材的加工方向上,即凸起和凹陷区域的重复图案在由基片制造片材的方向上连续排列。另一个实施方式中,凸起和 / 或凹陷的图案在横向上排列或在任何其他方向上排列。特定实施方式中,凸起和凹陷区域平行排列。

[0073] 凹陷和凸起区域还可以形成为直线或曲线或中断的线或条的图案。非直线的线或条可以重复(或周期性)方式排列,如正弦或正弦波或类似正弦波图案 Z 形图案等。在线或条的图案情况下,特别是如果选择波纹的线或条,线或条较好同相,从而保持平行,且各条与相邻线或条保持等距离。

[0074] 凸起和 / 或凹陷区域的线或条可以是连续的或是间断的,可以是规则图案或是随意的图案。如果线或条基于波纹形图案,这些波纹的振幅和 / 或长度可以在宽范围内变化。在吸收片材的一面或两面可以有这样的交替。

[0075] 这种图案的例子有,包含一系列按波纹图案、Z 形图案者多线或条的图案的凹陷和凸起区域的图案。

[0076] 本发明优选的片材是压有波纹形图案的片材。

[0077] 优选的实施方式是,片材的至少一个薄膜在横向具有正弦波的形状。本文中正弦波指横向部分具有正弦形状,也就是表面截面呈曲线状,并以大约相同的周期重复凸起和凹陷。较好的,横向部分的表面截面接近一正弦,如或多或少带有平的部分(没有完全成为平面),或完成是正弦。

[0078] 在吸收片材的剖面图中,根据一个实施方式,可以选择图案,使凸起和凹陷区域的高度和 / 或深度据此图案以交替方式分别变化。例如,在同样高度的两个凸起部分之间排列另一个高度较低的凸起部分。而且,凸起和 / 或凹陷区域的剖面形状可以是对称的或是

不对称的。不对称的凸起或凹陷区域（例如）可包含两个或多个波形。另一个实施方式中，凸起和凹陷区域的重复图案可包含高度较高的第一凸起和高度都较低的第二和第三凸起区，而第一和第二凸起区之间的宽度比第二和第三凸起区宽数倍。第三凸起区后面可以是宽的凹陷区。据上面所述，很明显，凸起和凹陷区域的图案可以在很宽范围内交替。

[0079] 在本发明又一个优选实施方式中，本发明的片上具有这样的图案，其凹陷区和凸起区的宽度在片材的整个表面上基本相同。本发明另一方面，凸起和 / 或凹陷区域的宽度也可以沿其长度变化。根据又一个实施方式，凸起区宽度可以大于凹陷区，反之亦然。本文中“宽度”指表面上开始从表面升高到平均高度以上的点之间的距离。宽度一般在约 1mm-5mm 范围内变化，较好约 2mm-4mm。最好是约 3mm 宽度，因为能使产品的柔软度和其他性能方面特别有效。

[0080] 较好地，凸起区的宽度约等于凹陷区的宽度。

[0081] 吸水性或多孔片材可以是棉纸、纸巾、手巾、小毛巾等形式。材料可以是可冲洗的。本文中，“可冲洗”指该材料在马桶中冲两次的情况下可以在污水管中跑出至少 3 米。这种材料还可以生物降解，例如按照 ASTM 测试方法 D 5209，也称作 Sturm 试验进行测试。

[0082] 构成片的材料可以是单层或多层的织造或非织造的材料。它们可以由一种或几种材料构成。特别优选非织造材料，织造材料具有纤维或细丝性质的网状结构，其中纤维或细丝呈无规则分布，或者具有一定程度的定向，前者可通过气流喷网法或某些湿法成网法获得，后者可通过其他湿法成网法或通过干成网法，较好是梳理方法获得。纤维或细丝可以是天然的，如木浆、羊绒、棉花、亚麻等，天然人造的，如再生纤维素，例如纤维胶莫代尔纤维 (modal)、铜氨丝，莱塞尔纤维，醋酸纤维素等，或合成的，例如聚乙烯、聚酯、聚烯烃、聚酰胺等。

[0083] 多孔或吸水性基片优选非织造材料，较好是在成网过程中通过梳理、射流喷网较高、熔喷、气流喷网、湿法成网或它们的组合获得的非织造材料，和在网连结过程中通过水力缠结获得的非织造材料。

[0084] 特别地，多孔或吸水性基片是通过射流喷网法制成的非织造材料。对于射流喷网法，在成网步骤中使用至少一个梳理装置对非织造纤维的纤维层进行梳理，形成前体基片，然后进行水力缠结，用以结合成网。适合于射流喷网的纤维如，再生的纤维素纤维如纤维胶，合成纤维如聚酯纤维，例如聚对苯二甲酸乙二酯纤维 (PET)，或它们的混合物。在另一个实施方式中，两个、三个、四个或更多个经梳理的前体网至少彼此部分重叠，形成夹层结构，随后进行水力缠结过程。根据水力缠结过程的强度和持续时间，在最后的水力喷网成品中不再能辨别出单独各层。各纤维层可以由相同或不同的纤维或纤维混合物构成。

[0085] 本发明另一方面，多孔或吸收性基片是通过气流喷网法制成的非织造材料。对于气流喷网法，使用至少一个梳理装置，对至少一层非织造纤维的第一纤维层进行梳理，形成第一前体基片层。在该第一前体基片层上，通过气流喷网放置至少一层第二前体基片层。而且第二前体基片层被第三前体基片层至少部分覆盖，所述第三前体基片层包含至少一层已经用至少一个梳理装置进行梳理的非织造纤维的第三纤维层。上述前体基片层彼此上下叠加放置时，形成前体基片，对其进行水力缠结，提供所有的层相互紧密结合的复合体系。在具体实施中，第一层是通过梳理切段纤维形成的，通过气流喷网在形成的该层上覆盖第二纸浆层，而该纸浆层又反过来被切段纤维的梳理层覆盖。由此获得的三层结构随后较好通

过水力缠结法缠结。较好地,放置各层后,对整个三层结构进行研光。因此,在上述实施方式中,非织造材料优选来自水力缠结的多层,特别是三层的复合非织造材料,其中的中间层可采用气流喷网法获得。在优选的实施方式中,与中间层相邻的至少一个层,较好是两个层是采用梳理制得的。

[0086] 根据本发明的另一个方面,前体基片由至少一层第一前体基片层和至少部分放置在第一前体基片层顶面上的至少一层第二前体基片层构成,第一前体基片通过至少一种如上面介绍气流喷网法时所述的梳理方法制成,第二前体基片层通过射流喷射法制得。适用于射流喷网的材料如,聚丙烯、聚乙烯、聚酯等,如 PET 和 PBT,以及聚交酯纤维或它们的混合物。然后,对上述层叠的前体基片进行水力缠结,提供其中所有层相互紧密结合的复合体系。

[0087] 本发明另一方面,对第一和第二前体基片层组成上述体系,在水力缠结网缠结步骤之前,靠近梳理喷网层放置另一个经梳理的第三前体层。

[0088] 根据本发明另一方面,前体基片较好包含至少一层采用至少一种如上所述的梳理方法制成的第一前体基片层,和至少一层通过熔喷制成的第二前体基片层。然后,对这种前体基片进行水力缠结的网结合步骤。

[0089] 此外,另一个优选实施方式包括至少一层采用至少一种如上所述的梳理方法制成的第一前体基片层,至少一层通过熔喷制成的第二前体基片层,和至少一层采用至少一种如上所述的梳理方法制成的第三前体基片层,当第一层形成前体基片时,使第三前体基片层与第二前体基片层相邻。然后,对这种前体基片进行水力缠结的网结合步骤。

[0090] 在另一个优选实施方式中,前体基片包含至少一层通过如上面所述的梳理方法获得的第一前体基片层,随后是通过如上面所述的气流喷网法获得的第二前体基片层,再随后是至少一层通过如上面所述的气流喷网法获得的第三前体基片层,而该层随后被至少一层通过如上面所述的梳理方法获得的第四前体基片层。这些第一至第四前体基片层相互上下叠加时形成前体基片,然后对该前体基片进行水力缠结的网结合步骤。

[0091] 本发明又一个实施方式中,前体基片包含至少一层通过如上面所述的梳理方法获得的第一前体基片层,随后是通过如上面所述的气流喷网法获得的第二前体基片层,再随后是至少一层通过如上面所述的熔喷法获得的第三前体基片层,而该层随后被至少一层通过如上面所述的梳理方法获得的第四前体基片层。这些第一至第四前体基片层相互上下叠加时形成前体基片,然后对该前体基片进行水力缠结的网结合步骤。

[0092] 对通过梳理获得的层,优选再生纤维素纤维如纤维胶、聚丙烯、聚酰胺、聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯、聚交酯酸、聚乙烯醇纤维和 / 或天然纤维。

[0093] 特别优选在通过水力缠结进行网结合期间,在基片表面至少部分提供所需的三维图案。

[0094] 此外,特别优选多孔或吸收性基片是通过气流喷网和 / 或射流喷网制成的非织造材料。

[0095] 多层片材具有两层或多层相同或不同的织造或非织造材料的层,或通过不同方法获得的层。一个实施方式是由三层构成的材料,如聚乙烯 / 纸浆 / 聚乙烯或纤维胶 / 聚丙烯 / 纤维胶, (聚丙烯 + 聚酯) / 纸浆 / (聚丙烯 + 聚酯), 聚丙烯 / 纸浆 / 聚丙烯。

[0096] 片材每平方米的重量通常在 10-80g/m² 范围内,较好为 20-70g/m²。特别的材料是

非织造型材料。根据一直使用的原材料,可分成两类不同的成品。

[0097] 第一类的载体是纸基的。用于这些载体的原材料几乎都是由纤维素基纤维或来自植物纤维素来源(纸浆)的细丝构成。这些能从新鲜木刨花或循环材料(再生纸)得到。在许多纸巾应用中,如婴儿纸巾、清洁用纸巾湿纸手巾等,非织造网材的高湿强度或牢度是所需的属性。可通过加入粘结材料来获得。这样的材料的例子是所谓的湿强度树脂。某些情况下,为提高成品的柔软度,可加入添加剂。

[0098] 在第二类用途中,网材主要由切段纤维构成,如基于棉花,羊毛,亚麻等,天然人造如再生纤维素,例如纤维胶、莫代尔、铜氨丝、莱塞尔纤维、醋酸纤维素等,或合成的,例如聚乙烯、聚酯、聚烯烃、聚酰胺等。

[0099] 商业产品由纤维素纤维合成纤维或两者的混合物构成。已知聚酯和聚丙烯是适合制备合成纤维的聚合物。在这些产品中还使用粘合剂,以提高非织造织物的牢度。

[0100] 采用所谓射流喷网或水力缠结技术能获得强度提高的网。这种技术中,各个纤维被绞在一起,不必使用粘结材料就能获得可接受的强度或牢度。后一技术的优点是非织造材料具有优良柔软度。

[0101] 已知还有纸浆和切段纤维的混合物构成的非织造材料。可购得的这样的材料含有粘结材料,特别是上述材料,或不含粘结材料。后一情况下,非织造材料较好采用水力缠结方法制成,更好采用水力喷网方法制成。

[0102] 在本发明一种类型的实施方式中,由纤维素纸浆和少量粘结材料构成片材。片材中粘结剂的含量在 5-20% (w/w) 范围内。

[0103] 一个优选实施方式中,非织造片材通过水缠结方法制成,但不使用粘结材料。

[0104] 特定类型的片材是通过缠结两层、三层或多层材料而成夹层结构的材料来构成。较好地,通过水力缠结进行缠结。在一特定实施方式中,缠结一个三层网,较好是水力缠结。在优选的实施方式中,三层网的外层由切段纤维构成,而内层是非切段纤维材料如纤维胶,或优选纸浆。合适的切段纤维如聚酯聚丙烯或聚乙烯,或它们的混合物,特别优选后面两种。最优选的聚酯和聚丙烯。切段纤维层可以具有相同或不同组成,如由不同切段纤维或切段纤维的不同混合物构成。切段纤维的外层可基于相同厚度或重量,或具有不同厚度或重量。较好的,每一外层占成品总重量的 12.5-45%,而中间层占 10-75%。

[0105] 在特别优选的实施方式中,外层由聚乙烯和聚丙烯的切段纤维混合物构成,特别是各组分含量为 10-90%,但较好是重量比为 50/50%。更优选的实施方式中,外层由聚丙烯和聚酯切段纤维的混合物构成,特别是各组分含量为 10-90%,但较好是重量比为 50/50%。最好的三层网是由两个上述切段纤维的外层(每层占成品重量约 25%)和中间内层(占成品重量约 50%)构成。

[0106] 两层、三层或多层夹层网的每一层可以通过梳理、气流喷网湿喷网、射流喷网或它们的组合制成。每一层可采用不同的喷网方法形成,但是优选同样组成的层采用同样的喷网方法制成。

[0107] 在按照前面指出的方法,特别是水力缠结处理制备的多层结构中,各层不能区分,从而显示本发明片材的连续性。

[0108] 在特别优选的实施方式中,三层网的外层在进行缠结步骤之前与加热的表面接触,如 US 专利申请 2003/0024092 所述。特别有用的方法包括使梳理的第一切段纤维层与

加热辊接触,随后其他梳理的切段纤维层与另一个加热辊接触。更优选的是,只有第一即下面的梳理切段纤维层与加热辊接触。

[0109] 在缠结过程,较好在水力缠结过程中,可以将夹层的网结构压花,或在缠结后的另外步骤进行压花。或者,夹层的网结构可通过第一缠结过程固结,随后在一合并步骤中进行压花和缠结。

[0110] 对本发明预想的应用,特别关注的是片材的吸收能力。制造中,浸渍溶液应能被片材快速吸收。本发明的一些实施方式中,纸巾以一叠许多纸巾进行包装。这种情况下,非织造织物的吸收能力应能够避免储存期间一叠纸巾中出现层析现象(洗液的下沉)。另一方面,应保证使用纸巾期间浸渍液能均匀传递到皮肤,单位重量释放活性成分。

[0111] 片材的吸收容量主要由三个不同参数决定:片材的表面重量,制造时使用的原材料以及制造方法,特别是片材的密度。

[0112] 对本发明的应用,片材的表面重量通常为 $10\text{--}80\text{g/m}^2$,较好为 $30\text{--}70\text{g/m}^2$,更好是 $40\text{--}60\text{g/m}^2$ 。构成非织造材料的原材料的选择取决于制造方法。在采用水力缠结制造非织造片时,通常使用纤维素纤维和合成纤维的混合物。非织造织物中合成纤维的相对含量为 $0\text{--}100\%$,较好为 $10\text{--}70\%$,更好在 $30\text{--}50\%$ 范围内(所有百分数均为w/w)。

[0113] 本发明的多孔或吸收性片可采用下面方法制成,该方法包括在具有凸起和凹陷的成形部件上放置纤维网。根据该制造的装备,可以将网放在成形部件上,或反之,将成形部件放在网材上。成形部件,一个辊或滚筒,或辊或滚筒的部分,如该部件可以成曲形并安装在辊或滚筒上。

[0114] 成形部件也称作成形套或套,例如可以是一个成形板或织成的丝网。具体的,成形部件包括成形板、成形带和/或成形圆柱。

[0115] 网材可以是松散的,或进行一定程度的加固,如网材可以预加固或部分加固,甚至可以部分或完全缠结。成形部件可以是平面或成曲形。较好是圆形并以一个套安装在辊或滚筒上,辊或滚筒为生产线的一部分。成形部件可以由具有合适长度的任何材料如合成材料或金属构成。

[0116] 在一个优选实施方式中,至少在其一个表面上的成形部件至少部分由金属,特别是钢、铜和/或青铜构成,或由合成材料,特别是塑料,例如聚烯烃(如聚丙烯和聚乙烯)、聚酰胺、聚(甲基)丙烯酸酯(如聚甲基丙烯酸甲酯)、聚酯(如聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯)、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物(如ASA、ABS和SAN)、聚缩醛(如聚甲醛(POM))、聚苯基醚(PPE)、聚氯乙烯、聚氨酯或聚四氟乙烯(Teflon®),合成橡胶和/或热塑性弹性体(TPE),和/或天然橡胶构成。上述塑料还包括所述聚合物的混合物,如PPE/ABS、PPE/SAN、PPE/ASA和/或上述聚合物材料的改进抗冲性的变体。

[0117] 此外,在一个实施方式中,优选的成形部件包含基本连续的表面,所述表面包含所述的上升和下陷。这样的成形部件(例如)可包含所谓的无缝环形套。对这样的连续表面,成形部件的上升或凸起部分以及凹进、下陷或凹陷部分一般没有孔,或不具有穿孔性质。然而,这样的连续表面可有至少一个溢流管,使水力缠结过程中使用的水可以排出。上述成形部件可提高线效率(line efficiency),缩短必需的清洁时间和周期,并且通常比由丝网穿孔或制备的成形部件更便宜。

[0118] 一般地,采用已知的雕刻技术如激光雕刻在成形部件上形成上升/凸起部分和下

陷 / 凹陷部分的图案。这些上升和下陷分别基本上反映本发明的片的凹陷和凸起区域。例如,如果成形部件的凸起 / 上升部分在其端部是平的,这通常会导致片材具有平底部凹陷区。

[0119] 通过在成形部件中使用平的凸起 / 上升部分,可获得很紧密的片材,但仍具有优良的柔软度。水力缠结过程还提供高度内聚的不显示任何孔的片。

[0120] 为形成具有平底的凹陷区,使用由合成材料,特别是聚(甲基)丙烯酸酯、聚缩醛、聚酯、聚酰胺和 / 或聚四氟乙烯形成的部件,较好是成形部件。

[0121] 较好的,成形部件也可以是织造的丝网,包含合适强度的网丝。所述网丝可以由金属或合成材料如塑料或两者过程。合适的金属是钢、铜,优选青铜。

[0122] 在实施这一方法的优选过程中,成形部件包含在载体圆柱体上的青铜丝网,圆柱体上有凸起和凹陷区,用来在片材上形成凸起和凹陷区域。

[0123] 如果将成形部件如成形圆柱体或成形带放置在支撑部件上,特别优选将成形部件固定地连接到支撑部件上。这样,在成形部件和支撑部件之间没有相对移动。一个实施方式中,成形部件固定连接在支撑部件上,在成形部件和支撑部件之间没有或基本上没有间隙。在上述先决条件下,成形部件不能在支撑部件上自由移动。另一个实施方式中,在成形部件和支撑部件存在间隙,成形部件未固定连接到支撑部件,提供的成形部件在支撑部件上至少能在有限范围移动。

[0124] 根据本发明另一方面,成形部件是一个自立的成形部件,其优点是不需要另外的支撑部件如支撑圆柱体。

[0125] 压花步骤包括施加一定的压力,将网压在成形部件上或对着成形部件压下,所述压力大小应能足以在片上永久性压出成形部件的图案。压花步骤中,网被压到或分别压进凸起和凹陷区,在片材上形成图案。在将网压向成形部件之前、期间或之后,可以将网缠结。在较好的实施方式中,压花与缠结步骤同时进行,缠结步骤可以是部分缠结或完全缠结。在该步骤中,特别优选水力缠结。在水力缠结过程中,在水力横撑支托的水射流压力作用下,网被压向成形部件。在后一情况下,在成形部件上穿孔,使水射流流走。这种情况下,特别有用的成形部件是上述丝网成形部件。在更优选的实施方式中,网较好是预固结的射流喷网,在压花步骤中通过水力横撑支托被压到或分别压进凸起和凹陷区,在此期间还进行水力缠结。

[0126] 压花步骤优选在片材制造方法的最后阶段进行。

[0127] 本发明的片材提供的优点是,能够在该产品上更方便和更均匀地分布皮肤护理组合物或成分。而且,这些片材能非常有效地吸收污秽和化妆品,并给皮肤带来非常柔软的感觉。不受理论的束缚,可以认为本发明的片材减小了片和皮肤之间的接触面积。已经发现,接触面积减小能减轻皮肤清洁特性,并且通过本发明片材的表面结构,能均匀和充分传递浸渍在片材中的任何皮肤护理组合物。

[0128] 本发明的片材能够以干的或基本干的产品使用,或者,可加入合适组合物。在此,术语“干的”指片材不含有或含有限量的水,如小于1%，“基本干的”指片材含有限量的水,如小于片材总重量的10%,较好小于8%,更好小于5%,最好小于2%。这些组合物可以是本领域已知的加入到片材的任何组合物。组合物可以是液体、半固体或固体,片材中可加入一种或多种不同的组合物。在一个特定实施方式中,组合物是液体。可以涂敷或浸渍到所

述片材中。

[0129] 片材可浸渍不同类型的洗剂,其中有水性液体,水性洗剂,乳液如 w/o 乳液, O/W 乳液,或多重乳液如 W/O/W 和 O/W/O 乳液, Pickering 乳液,可喷乳液,微乳液, PIT 乳液,水分散体以及油性制剂。

[0130] 组合物

[0131] 特别优选的组合物是液体组合物。液体组合物可以是水基制剂,特别为水溶液形式。液体较好是乳液基。这些组合物也称作“洗剂”,较好为水性的。

[0132] 水溶液

[0133] 第一组可施涂在片材上的组合物是所谓的“水溶液”。特别包括含水基的组合物,不是乳液,或不含乳液,或仅含少量乳液。本文中,少量指以相对于组合物总重量的 w/w 表示,小于约 10%,较好小于 5%,更好小于 3%或小于 1%。

[0134] 水溶液可含有其他组分,特别是在此所述的其他组分。水溶液的一个亚类是用于清洁,即所谓的“清洁洗剂”。后者含有特定的清洁剂,如表面活性剂,和任选其他组分如润肤剂、芳香剂、防腐剂、活性组分等。可加入少量增溶剂,以溶解油性组分,如油性芳香剂或油性活性组分。特别感兴趣的是甜菜碱表面活性剂。特定的润肤剂有多元醇,如甘油、乙二醇、丙二醇等。

[0135] 乳液

[0136] 组合物较好是乳液基的。乳液可以是水包油或油包水乳液,或具有更复杂的性质,如水包油包水。较好是水包油乳液。

[0137] 本发明产品中的组合物还可以含有一种或多种 W/O 或 O/W 型的乳化剂。

[0138] 优选通常具有良好皮肤相容性的非离子乳化剂。当组合 W/O 和 O/W 乳化剂时,可改善感觉性能。组合物可含有相对于组合物总量的 0-20% (w/w) 乳化剂,各自为 0.1-15% (w/w),特别是 0.1-10% (w/w)。

[0139] 具体的非离子乳化剂包括:2-50 摩尔环氧乙烷和 / 或 0-20 摩尔环氧丙烷与有 8-40 个碳原子的线型脂肪醇、与有 12-40 个碳原子的脂肪酸和与烷基中有 8-15 个碳原子的烷基苯酚的加成产物。

[0140] 1-50 摩尔环氧乙烷和甘油形成的 $C_{12}/_{18}$ 脂肪酸单酯和二酯加成产物。

[0141] 有 6-22 个碳原子的饱和和不饱和脂肪酸和其乙氧基化加成产物的甘油单酯和二酯,以及山梨醇单酯和二酯。

[0142] 其烷基有 8-22 个碳原子的烷基单配糖和低聚配糖及其乙氧基化同系物。

[0143] 7-60 摩尔环氧乙烷与蓖麻油和 / 或硬化蓖麻油的加成产物。多元醇,特别是聚甘油酯,如多元醇聚-12-羟基硬脂酸酯、聚甘油聚蓖麻醇酸酯、聚甘油二异硬脂酸酯或二聚甘油 dimerate。还可使用这类化合物的混合物。

[0144] 2-15 摩尔环氧乙烷与蓖麻油和 / 或硬化蓖麻油的加成产物。源自直链、支链,饱和或饱和的 C6-C22-脂肪酸、蓖麻油酸以及 12-羟基硬脂酸和甘油、聚甘油、季戊四醇、二季戊四醇、糖醇(如山梨醇)、烷基配糖(如甲基配糖、丁基配糖、月桂基配糖)以及多配糖(如纤维素)的部分酯,或混合酯,如硬脂酸 / 柠檬酸甘油酯和硬脂酸 / 乳酸甘油酯。

[0145] 羊毛蜡醇。

[0146] 聚硅氧烷-聚烷基-聚醚共聚物及其衍生物。

[0147] 来自季戊四醇, 脂肪酸, 柠檬酸和脂肪醇的混合酯和 / 或有 6-22 个碳原子的脂肪酸与甲基葡萄糖和多元醇, 较好是甘油或聚甘油的混合酯。

[0148] 聚亚烷基二醇。

[0149] 环氧乙烷和 / 或环氧丙烷与脂肪醇、脂肪酸、烷基苯酚、甘油单酯和二酯以及脂肪酸或蓖麻油酸的山梨糖单酯和二酯均是已知并能购得的产品。通常, 它们是烷氧基化平均程度对应于开始时环氧乙烷和 / 或环氧丙烷和底物的比值的同系物的混合物, 这些原料进行加成反应。根据烷氧基化程度, 这些产物可以是 W/O 乳化剂或 O/W 乳化剂。已知环氧乙烷与甘油的加成产物的 C12/18- 脂肪酸单酯和二酯在化妆品领域称作再脂肪剂 (re-fattening agents)。

[0150] 特别有用的温和乳化剂是多元醇聚 -12- 羟基硬脂酸酯和与其他组分的混合物, 能从 Cognis Deutschland GmbH 以商品名“Dehymuls[®] PGPH”(W/O- 乳化剂) 或“Eumulgin[®] VL 75”(与可可-配糖的 1 : 1 w/w 混合物, O/W- 乳化剂) 或 Dehymuls[®] SBL(W/O- 乳化剂) 购得。这些乳化剂的多元醇组分可来自具有至少 2 个羟基, 较好 3-12 个, 更好 3-8 个羟基和 2-12 个碳原子的多元醇。

[0151] 可加入的乳化剂选自非离子的 O/W- 乳化剂 (HLB- 值 :8-18) 和 / 或增溶剂。这些 (例如) 可以是上面所述的具有相应高乙氧基化程度的环氧乙烷, 如 O/W- 乳化剂情况下 10-20 环氧乙烷单元和对所谓增溶剂的 20-40 环氧乙烷单元。特别好的 O/W 乳化剂是 Cetareth-12 和 PEG-20 硬脂酸酯。特别好的增溶剂是 Eumulgie[®] HRE 40 (INCI :PEG-40 氢化蓖麻油), Eumulgin[®] HRE 60 (INCI :PEG-60 氢化蓖麻油), Eumulgin[®] L (INCI : PPG-1-PEG-9 月桂基甘油醚) 和 Eumulgin[®] SML 20 (INCI :聚山梨酸酯 -20)。

[0152] 烷基低聚配糖类的非离子乳化剂能与皮肤相容, 因此被优选作为 O/W- 乳化剂。在现有技术中已经描述了 C8-C22- 烷基单配糖和低聚配糖及其制备和用途。低聚配糖意指包含低聚度最高为 8 的低聚配糖。低聚度也是一个用于对包含一定范围低聚配糖的产品进行表征的统计平均值。一个例子是以 Plantacare[®] 商品名销售的产品, 具有配糖结合在配糖残基上的 C8-C16- 烷基, 平均低聚度为 1-2。

[0153] 其他非离子乳化剂是酰基葡萄糖酰胺。优选以商品名 Emulgadeo[®] PL 68/50 销售的产品 (Cognis Deutschland GmbH), 它是 1 : 1 的烷基聚配糖和脂肪醇的混合物, 还有月桂基配糖、聚甘油基 -2- 二聚羟基硬脂酸酯、甘油和水的混合物, 它是以商品名 Eumulgin[®] VL 75 销售的产品。

[0154] 亲脂性 W/O- 乳化剂

[0155] 原则上是 HLB 值在 1-8 范围内的乳化剂, 例如在 Kirk-Othmer, 《化学技术大全》 (“Encyclopedia of Chemical Technology”), 3rd Ed., 1979, Vol. 8, p. 913 中所述。乙氧基化产品的 HLB- 值采用式 : $HLB = (100-L) : 5$ 来计算, 其中 L 是亲水性基团百分数 (重量%), 即环氧乙烷加成物中的脂肪烷基或脂肪酰基的百分数。

[0156] 特别好的 W/O- 乳化剂是多元醇的部分酯, 特别是多元醇脂肪酸, 更好是 C3-C6- 多元醇的脂肪酸单酯、二酯、三酯或倍半酯, 例如甘油单酯, 季戊四醇的部分酯或碳水化合物的酯, 如蔗糖二硬脂酸酯, 或山梨糖单、二、三或倍半脂肪酸酯, 特别是硬脂酸酯、油酸酯、芥子酸酯、蓖麻油酸酯、羟基硬脂酸酯、异硬脂酸酯 (也可以是 :酒石酸酯、柠檬酸酯、马来酸

酯)等。还有 1-30 摩尔,较好 5-10 摩尔环氧乙烷与这些山梨糖酯的加成产物。

[0157] 较好组合物是基于采用所谓转相技术制备的乳液的那些组合物。

[0158] 按照这种方法,用非离子乳化剂制备的水包油制剂在加热时通常会发生转相,这意味着在特定温度范围,乳液类型发生改变,即从水包油成为油包水乳液。这一过程中,外连续相从含水相改变为油性相,导致电导率下降到零。最大电导率和最小电导率之间的平均温度称作转相温度(‘PIT’)。

[0159] 加热至温度高于 PIT 后,冷却乳液至低于 PIT,这一过程中发生转相,即从油包水转变为水包油。产生的乳液通常称作“PIT 乳液”。

[0160] PIT 乳液的液滴大小取决于许多因素。小液滴的 PIT 乳液可以用形成微乳液的乳液获得,这种乳液在转相时在油相和水相之间的表面张力低,或者形成薄片状液晶相。

[0161] 优选的 PIT 乳液是精细分散的,即液滴小并且具有低粘度。

[0162] PIT 乳液的油相包含天然油或天然油衍生物,特别是植物来源的油。有例子有亚麻籽油、棕榈油、橄榄油、蓖麻油、菜子油、豆油,特别是花生油、椰子油、葵花籽油和芜菁籽油。油相还可以包含从这些天然油分离出的脂肪组分,即纯的甘油三酸酯或其混合物,或者化学制备后面的组分,这些所谓的甘油三酸酯是甘油与脂肪酸或脂肪酸混合物的酯。优选的甘油三酸酯是源自饱和或不饱和,有 10-24 个,较好 14-20 个,更好 16-18 个碳原子的脂肪酸,例如棕榈酸、十七烷酸、油酸或硬脂酸,或它们的混合物的那些甘油酯。特别优选硬脂酸甘油酯,也称作硬脂。

[0163] 油相还可以包含脂肪酸的烷基酯,其中的烷基有 1-4 个碳原子。较好是 C16-18 脂肪酸的 C1-4 烷基酯,棕榈酸、十七烷酸或硬脂酸的甲酯或乙酯,包括它们的混合物。

[0164] 最好的是包含与脂肪酸烷基酯组合的植物油或甘油三酸酯的油相。

[0165] PIT 乳液还包含非离子乳化剂。

[0166] 合适的非离子乳化剂包括:

[0167] 聚乙氧基化或丙氧基化脂肪醇、脂肪酸或 C8-15 烷基苯酚,有 2-30 个乙氧基单元和 0-5 个丙氧基单元,或 1-5 个丙氧基单元,可采用使起始醇与乙烯或环氧丙烷反应的方法制备;

[0168] 聚乙氧基化甘油与饱和或不饱和 C12-18 脂肪酸的单酯或二酯,有 1-30 个乙氧基单元;

[0169] 饱和或不饱和脂肪酸及其乙氧基衍生物的甘油单酯或二酯和山梨糖的单酯或二酯,后者较好具有 1-30 个乙氧基单元;

[0170] C8-22 烷基单配糖或低聚配糖及其乙氧基化衍生物,后者较好具有 1-30 个乙氧基单元;

[0171] 乙氧基化蓖麻油或氢化蓖麻油,特别是有 1-30 个乙氧基单元;

[0172] 多元醇脂肪酸酯,特别是聚甘油脂肪酸酯,更好是蓖麻醇酸或羟基硬脂酸酯;例如聚甘油聚蓖麻油酸或聚甘油聚 12- 羟基硬脂酸酯;及其混合物;

[0173] 甘油、聚甘油、单和二-季戊四醇,糖衍生的醇如山梨醇、烷基配糖和聚配糖被一种或多种脂肪酸或脂肪酸混合物部分酯化;

[0174] 三烷基磷酸酯及其聚乙氧基化衍生物,后者特别具有 1-30 个乙氧基单元;

[0175] 羊毛蜡醇;

[0176] 聚硅氧烷-聚烷基-聚醚共聚物及其衍生物；

[0177] 季戊四醇、脂肪酸、柠檬酸和脂肪醇的混合醚；

[0178] 聚亚烷基二醇；

[0179] 甘油碳酸酯。

[0180] 本文中，术语脂肪酸指饱和或不饱和的，直链或支链的链烷醇酸，若需要的话可被一个或多个羟基取代。

[0181] 特别有用的乳化剂包括含亲水性和疏水性乳化剂混合物的乳化剂体系。

[0182] 亲水性乳化剂包括乙氧基化脂肪醇或脂肪酸。前者的例子有乙氧基化 C16-22 醇，例如鲸蜡基、棕榈基、硬脂基、异硬脂基和油基醇以及它们的混合物，其中每分子中的乙氧基数在 1-35，较好 1-20，更好 10-20 范围内。乙氧基化脂肪酸的例子有乙氧基化 C12-22 烷基碳酸，例如棕榈酸、棕榈油酸 (palmoleinic)、硬脂酸、异硬脂酸以及它们的混合物，其中，乙氧基数在 5-50，特别是 15-35 范围内。

[0183] 疏水性乳化剂包括聚乙氧基化甘油脂肪酸单酯和二酯，有 1-30 个乙氧基单元，即聚乙氧基化甘油，其中，1-2 个羟基官能团已被 1 个或 2 个脂肪酸或脂肪酸混合物酯化。

[0184] 亲水性乳化剂组分与疏水性乳化剂组分的 w/w 比值在 10 : 90 至 90 : 10 范围内，较好为 25 : 75 至 75 : 25，更好为 40 : 60 至 60 : 40。

[0185] 本发明产品中使用的 PIT 乳液含有 20-90%，更好 30-80%，最好 30-60% 的水。构成该制剂的其余组分包括油相、乳化剂和其他组分。油相通常占制剂的 10-80%，较好 40-70%。优选的乳液是油和组合物的 w/w 比值约为 1 : 1。乳化剂存在量在 1-25%，较好 5-20%，更好 5-15% 范围内。

[0186] 转相温度通常在 20-95°C，较好 40-95°C 范围内。

[0187] 本发明使用的 PIT 洗剂可含有一种或多种光吸收物质或光反射物质，具体是上面所述的那些。它们可以是亲水性或疏水性的。前一情况下，这些物质可溶解在组合物中，而后一情况下溶解在油相。

[0188] 本发明组合物可以使用的具体 PIT 乳液如 WO-00/51427 和 WO-00/71676 描述。

[0189] 采用转相技术制备的组合物较好的粘度小于 100mPas。油滴的平均粒径在 50-300nm 范围内，较好为 50-200nm，最好为 100nm 或更小，如 70-90nm。转相组合物因为具有优良的铺展和浸渍性能而特别具有吸引力。

[0190] 其他组分

[0191] 组合物还可以含有其他组分或添加剂，如表面活性剂、稠度因子、调理剂、增湿剂、增稠剂、防腐剂、活性成分，特别是皮肤活性成分、芳香剂、成膜剂、UV- 滤光剂、抗氧化剂、水溶助长剂、防腐剂、驱虫剂、皮肤自身变黑剂、增溶剂、芳香油、染料等。

[0192] 合适的抗氧化剂是能阻断本发明片材中或片材上使用的组合物的组分发生氧化或自氧化的试剂。抗氧化剂的例子有亚硫酸盐如亚硫酸钠、生育酚或其衍生物、维生素 E 或其衍生物、抗坏血酸或其衍生物、柠檬酸、倍酸丙酯、脱乙酰壳多糖甘醇酸酯，半胱氨酸、N- 乙酰基半胱氨酸加硫酸锌、硫代硫酸盐如硫代硫酸钠、多酚、生育酚、丁基羟基甲苯 (BHT)、丁基羟基茴香醚 (BHA)、卵磷脂等。

[0193] 可加入的润肤剂包括油脂如羊毛脂，羊毛脂醇，羊毛脂酸，聚乙氧基化或酰化羊毛脂或羊毛脂衍生物，卵磷脂和卵磷脂衍生物；链长为 C6-C40 的直链或支链脂肪醇，及其与

有机酸如碳酸或含 2-30 个碳原子的支链、芳族或直链多元酸,包括羟基或氨基酸的酯;脂肪酸和脂肪酸与含 2-40 个碳原子的支链、芳族或直链的多元醇的酯,在如鳄梨油、杏仁油、豆油等的未皂化馏份中发现的甾醇,如大豆植物甾醇、 β -谷甾醇、月桂酸 β -谷甾酯、硬脂酸 β -谷甾酯等,天然和合成蜡,如蜂蜡, purcelline、牛油树脂、可可油、地蜡、石蜡、凡士林、微晶蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡等,取代的环己烷如二正辛基环己烷,格尔伯特碳酸酯,如十二烷基碳酸二-2-辛酯,二烷基醚如二正辛基醚等。

[0194] 油的例子有天然油,如杏仁油、豆油、麦芽坯油、鳄梨油、霍霍巴油、亚麻籽油、芝麻油、胡桃油、葵花油、橄榄油等;矿物油和石蜡油;合成油包括单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯以及它们的化合物。

[0195] 组合物还含有成膜物质,如聚乙酰壳多糖及其衍生物,聚丙烯酸衍生物,聚乙烯基吡咯烷酮及其衍生物,等等。

[0196] 可用作富脂剂物质如羊毛脂或羊毛脂衍生物,如羊毛脂醇、羊毛脂酸、聚乙氧基化或酰化羊毛脂,或其他羊毛脂衍生物;磷脂,如卵磷脂或卵磷脂衍生物如聚乙氧基化或酰化卵磷脂或其他卵磷脂衍生物;聚脂肪酸酯,单甘油酯和脂肪酸链烷醇酰胺。

[0197] 合适的增稠剂如Aerosil®型硅胶型(亲水性硅酸(silica acid)),聚糖,特别是黄耆胶黄原酸胶、爪耳胶、琼脂、藻酸盐和纤基乙酸钠,羧基甲基纤维素和羟乙基纤维素,另外相对高分子量聚乙二醇的脂肪酸单酯和二酯,聚丙烯酸酯,(例如 Goodrich 的 Carbopol®或Sigma的Synthalene®),聚丙烯酰胺,聚乙烯醇和聚乙烯基吡咯烷酮,表面活性剂如乙氧基化脂肪酸甘油酯,脂肪酸与多元醇,如季戊四醇或三羟甲基丙烷的酯,有有限范围的同系物或烷基低聚配糖的脂肪醇乙氧基化物,以及电解质如氯化钠、氯化铵。

[0198] 合适的阳离子聚合物是,例如,阳离子纤维素衍生物,如季铵化羟乙基纤维素(以 Polymer JR400®商品名从 Amerchol 购得),阳离子淀粉,二烯丙基铵盐与丙烯酰胺的共聚物,季铵化乙烯基吡咯烷酮/乙烯基咪唑-聚合物(例如 BASF 的Luviquat®),聚乙二醇和胺的缩合产物,季铵化胶原质多肽,例如,月桂基二 monium 羟基-丙基水解胶原质(Lamequat® L/Grünau),季铵化小麦多肽,聚乙烯亚胺,阳离子有机硅聚合物,如氨基聚二甲基硅烷,己二酸和二甲基氨基羟基丙基二亚乙基三胺共聚物(Cartaretine®/Sandoz),丙烯酸与氯化二甲基二烯丙基铵的共聚物(Merquat® 550/Chemviron),聚氨基聚酰胺,阳离子甲壳质衍生物如季铵化脱乙酰壳多糖,任选以微晶形式分散,源自二卤烷烃(如二溴丁烷)与二(二烷基胺)如二-二甲基氨基-1,3-丙烷)的缩合产物,阳离子瓜耳胶,如Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16(Celanese),季铵化铵盐-聚合物,如Miranol的Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1。

[0199] 可使用的阴离子、两性离子、水油两亲性(amphoterics)和非离子聚合物有,例如,乙酸乙烯酯/巴豆酸-共聚物,乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸乙烯酯共聚物,乙酸乙烯酯/马来酸丁酯/丙烯酸异冰片基酯-共聚物,甲基乙烯基醚/马来酸酐-共聚物和其酯,它们是未交联的,和与多元醇交联的聚丙烯酸,氯化丙烯酰氨基丙基三甲基铵/丙烯酸酯共聚物,辛基丙烯酰胺/甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯/甲基丙烯酸 2-羟基丙酯-共聚物,聚乙烯基吡咯烷酮,乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯-共聚物,乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯/乙烯基己内酰胺-三元聚合物,以及任选衍生而来的纤维素醚和

有机硅。

[0200] 可以使用少量的 C12-C24 脂肪酸或 C12-C24- 羟基脂肪酸的碱金属或碱土金属以及铝盐作为稠度剂, 优选硬脂酸钙、镁、铝, 特别优选硬脂酸锌。

[0201] 组合物还可以包含粉末或粉末状组分, 或它们的混合物, 如滑石、高岭土、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、鲸蜡基硬脂基醇、硬脂酸钙或镁、十二烷基硫酸镁、淀粉或其衍生物如磷酸双淀粉、淀粉辛烯基琥珀酸铝、羧甲基淀粉、木薯淀粉、二甲基咪唑啉二酮米淀粉 (dimethylimidazolidinone rice starch)、淀粉乙醇酸钠、马铃薯淀粉、米淀粉、玉米淀粉、羟丙基淀粉、羟乙基淀粉等。

[0202] 组合物还可以包含一种或多种防腐剂, 例如苯氧基乙醇、对羟基苯甲酸 C1-4 烷基酯及其盐, 特别是其碱金属盐, 如钠盐 (对羟基苯甲酸 C1-6 烷基酯, 对羟基苯甲酸的甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯等), 氯己定、甲醛或甲醛隔离剂、苜醇、氯二苯甲酚、苯氧基乙醇、甲基氯异噻唑啉酮 (methylchloroisothiazolinone)、甲基异噻唑啉酮 (methylisothiazolinone)、苯甲酸钠、氯己定二葡萄糖酸酯、甲基二溴戊二腈、硼酸钠、5- 溴 -5- 硝基 -1,3- 二噁烷、醇、苯甲酸、脱氢乙酸、二偶氮利定脲、二氯苄醇、葡萄糖氧化酶、hexamidine diisethionate、咪唑烷基脲、氨基甲酸碘丙炔丁酯、对羟基苯甲酸异丁酯、对羟基苯甲酸异丙酯、乳过氧化物酶、硝酸镁、PEG-4 月桂酸酯、苯乙基醇、聚氨基丙基双胍、山梨酸钾、丙二醇、吡哆素 HCl、季铵 -15、山梨酸、正二十三烷、生育酚等。

[0203] 表面活性剂 / 乳化剂

[0204] 根据本发明产品的用途, 组合物还可以包含还可用作乳化剂的两性离子、水油两亲性、阳离子或阴离子表面活性剂。

[0205] 两性离子表面活性剂是那些表面活性化合物, 它们含有至少一个季铵基团和至少一个 $-COO^{(-)}$ 或 $-SO_3^{(-)}$ 基。特别有用的两性离子表面活性剂是所谓的甜菜碱, 如氨基乙酸 N- 烷基 -N, N- 二甲基铵, 例如氨基乙酸椰油烷基二甲基铵; 氨基乙酸 N- 酰基 - 氨基丙基 -N, N- 二甲基铵, 例如氨基乙酸椰油酰基氨基丙基二甲基铵; 和 2- 烷基 -3- 羧甲基 -3- 羟乙基咪唑啉, 其中烷基或酰基均含 8-18 个碳原子; 以及氨基乙酸椰油 - 酰基氨基乙基羟乙基羧甲酯。优选的两性离子表面活性剂宜为脂肪酸的酰胺衍生物, 其 INCI 名为椰油酰胺基丙基甜菜碱。

[0206] 还可以加入水油两亲性表面活性剂, 特别是以共表面活性剂的形式加入。水油两亲性表面活性剂包含这些表面活性化合物, 它们除 C_8-C_{18} 烷基或酰基之外, 还至少包含一个游离氨基和至少一个 $-COOH$ 或 $-SO_3H$, 能够形成内盐。合适的水油两亲性表面活性剂的例子有 N- 烷基氨基乙酸、N- 烷基丙酸如氨基丙酸 N- 椰油烷酯、N- 烷基氨基丁酸、N- 烷基亚氨基二丙酸、N- 羟乙基 -N- 烷基酰胺基丙基氨基乙酸、N- 烷基牛磺酸、N- 烷基肌氨酸、2- 烷基氨基丙酸和烷基氨基乙酸, 每个烷基约含 8-18 个碳原子。合适的两性表面活性剂包括如椰油氨基丙基甜菜碱、椰油两性乙酸钠、月桂酰两性二乙酸二钠、椰油两性二乙酸二钠、月桂酰两性乙酸钠、月桂酰两性二丙酸二钠, 上述两性表面活性剂的钾盐或铵盐, 癸酰基 / 癸酰氨基二丙基甜菜碱, 亚十一烷基氨基丙基甜菜碱, 月桂基氨基丙基甜菜碱。

[0207] 阴离子表面活性剂的特征是含有一个水溶性阴离子, 如羧酸根、硫酸根、磺酸根或磷酸根, 其余为亲脂部分。阴离子表面活性剂宜为烷基硫酸的碱金属盐、铵盐或烷醇铵盐, 如十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、鲸蜡基烷基醚硫酸钠, 如月桂醇聚醚硫酸钠、十三烷

醇聚醚硫酸钠、油醇聚醚硫酸钠、月桂醇聚醚硫酸铵, 醚羧酸烷基酯、磺基乙酸烷基酯, 如月桂基磺基乙酸钠; 酰基羟乙磺酸, 烷基醚磺基琥珀酸盐, 如月桂醇聚醚磺基琥珀酸二钠、酰基肌氨酸盐、酰基牛黄酸盐, 其中直链烷基或酰基含有 12-18 个碳原子; 以及磺基琥珀酸和酰基谷氨酸的碱金属盐或铵盐。

[0208] 季铵盐衍生物特别适合作为阳离子表面活性剂。优选卤化铵, 特别是氯化物和溴化物, 例如氯化烷基三甲基铵、氯化二烷基二甲基铵和氯化三烷基甲基铵, 以及氯化十六烷基三甲基铵、氯化硬脂基三甲基铵、氯化二硬脂基二甲基铵、氯化月桂基二甲基铵、氯化月桂基二甲基苄基铵和氯化三(十六烷基)甲基铵。其他阳离子表面活性剂是具有良好生物降解性的季酯, 例如二甲基硫酸二烷基铵和二甲基硫酸甲基羟基烷基二烷氧基烷基铵(商品名为 Stepantex[®], 以及 Dehyquart[®] 系列产品)。术语“季酯”指包含季铵化脂肪酸三乙醇胺酯盐, 它对各相, 特别是所述组合物的各相的软度能够产生有利影响。其他阳离子表面活性剂是季铵化蛋白质水解产物。非离子表面活性剂包括烷基配糖, 如癸基配糖、月桂基配糖; 异硫代硫酸烷基酯。

[0209] 合适的调理剂是如月桂酸烷基氨基铵, 十六烷基三甲基氯化铵和二硬脂酰氧乙基羧乙基甲基甲氧基硫酸铵, 以及鲸蜡醇, 鲸蜡基二甲基环硅氧烷(cetyldimethicone), 鲸蜡基蓖麻醇酸酯, 二甲基环硅氧烷(dimethicone), 月桂醇聚醚-23, 月桂醇聚醚-4, 聚癸烯, 维生素 A 棕榈酸酯, 选自甘油基单油酸酯和椰油配糖以及它们的混合物的试剂(特别是 Cognis 的产品“Lamesoft[®]”, 它是两种组分的混合物), 季铵化蛋白质水解物, 季铵化纤维素和淀粉衍生物, 丙烯酸或甲基丙烯酸的季铵化共聚物或盐, 季铵化硅氧烷衍生物, 硅油, 环二甲基环硅氧烷等试剂, 包括它们的混合物。

[0210] 合适的增稠剂是如丙烯酸酯类/硬脂基聚氧乙烯(20)醚甲基丙烯酸酯共聚物, 丙烯酸与季戊四醇丙基醚或蔗糖烯丙基醚的交联均聚物, 羧甲基淀粉, 蜂蜡, 二甲基环硅氧烷/乙烯基二甲基环硅氧烷交联聚合物, 丙二醇藻酸酯, 羟乙基纤维素, 羟丙基甲基纤维素, 二氧化硅, 二氧化硅二甲基甲硅烷基化物(silica dimethyl silylate), 黄原胶, 加氢丁烯/乙烯/苯乙烯共聚物。

[0211] 组合物还可以包含成膜物质, 如聚乙酰壳多糖及其衍生物, 聚丙烯酸的衍生物, 聚乙烯基吡咯烷酮及其衍生物, 等等。

[0212] 柔软剂

[0213] 特别优选的本发明产品还包括一种含 C12-30 羧酸甘油酯的组合物, 或特别是 C12-30 羧酸甘油单酯或二酯与 C8-20 烷基配糖的组合。优选甘油单油酸酯或二油酸酯, 或与 C8-20 烷基配糖, 特别是椰油配糖的混合物。

[0214] 本文中, 术语“C12-30 羧酸”指有 12-30 个碳原子的直链或支链的链烷酸。这些酸可以是饱和或不饱和的, 有一个或多个双键, 并可含有一个或多个如 2 个羟基。术语 C8-20 烷基或 C8-16 烷基指直链或支链烷基, 饱和或不饱和的, 有约 8-20 或 8-16 个碳原子, 包括它们的混合物。

[0215] C12-30 羧酸甘油单酯或二酯的量在 0.01-2% 范围内, 特别是 0.015-1%, 较好是 0.0175-0.5%, 更好在 0.0175-0.335% 范围, 或 0.02-0.5%, 最好为 0.08-0.2%。配糖以同样量存在。本段中所有百分数均为 w/w 百分数。

[0216] 本发明产品中使用的组合物中, 甘油单油酸酯或二油酸酯与脂肪酸醇配糖的比值

在 2 : 1 至 1 : 2 范围内,较好是 1.5 : 1 至 1 : 1.5,最好是约 1 : 1。特别合适的组合是 20-40% C₁₂₋₃₀ 羧酸甘油酯、20-40% C₈₋₂₀ 烷基配糖和水的混合物。将这种特定混合物加入组合物中,加入量为 0.1-1%,较好为 0.1-0.5%,更好为 0.25-0.5%。

[0217] 特别优选的组合是以“Lamesoft™”,特别是以“Lamesoft P065™”商品名销售的产品,是 20-40%的甘油单油酸酯,20-40%的椰油配糖和水的混合物。将这种“Lamesoft”产品加入到组合物中,加入量为 0.1-1%,较好为 0.1-0.5%,更好为 0.25-0.5%。

[0218] 活性成分

[0219] 具有含一种或多种活性成分的组合物的产品构成了本发明的特别优选的实施方式。

[0220] 活性成分可以是亲脂性或亲水性的,可以和适当载体混合或加入合适载体中。这些活性成分包括已知用于配制活性成分的对皮肤适用的惰性材料。载体可以是细粉碎或粗粉碎的粉末,甚至是颗粒。它们包括淀粉、蔗糖、粘合剂、润滑剂、稀释剂、填充剂、崩解剂、粒化剂和类似组分。载体材料的性质取决于在其中配制的活性成分以及需要的制剂类型。用于加入活性成分的特定载体是以某种形式将活性成分包封在其中的珠粒。

[0221] 能用于本发明产品的疏水性或亲水性的活性成分的例子包括:抗菌剂,如杀菌剂和杀真菌剂,消炎剂 (antiinflammatory agents), 抗刺激化合物,止痒剂,湿润剂,皮肤护理成分,植物提取物,维生素等。这样的成分的例子包括 PVP 和过氧化物的配合物,消炎剂,植物提取物,没药醇,泛醇,生育酚,用于抗蜇,抗刺激、抗皮屑的活性成分,用于抗衰老的活性成分,如视黄醇、蜜二糖等。其他合适的活性组分有,如 *Medicago officinalis*, *Actinidiachinensis*, 尿囊素, *Aloe barbadensis*, *Anona cherimolia*, *Anthemis nobilis*, *Arachishypogaea*, *Arnica montana*, *Avena sativa*, β -胡萝卜素,没药醇, *Borago officinalis*, 丁二醇, *Calendula officinalis*, *Camellia sinensis*, 樟脑油, *Candida bombicola*, 辛酰基甘油, *Carica papaya*, *Centaurea cyanus*. 氯化鲸蜡基吡啶鎓, *Chamomilla recutita*, *Chenopodium quinoa*, *Chinchonasuccirubra*, *Chondrus crispus*, *Citrus aurantiumdulcis*, *Citrus grandis*, *Citrus limonum*, *Cocos nucifera*, *Coffea arabica*, *Crataegus monogina*, *Cucumis* 蜂蜜 o, *dichlorophenyl imidazoldioxolan*, *Enteromorpha compressa*, *Equisetum arvense*, 乙氧基二甘醇, 乙基泛醇, 金合欢醇, 阿魏酸, *Fragariachiloensis*, *Gentiana lutea*, *Ginkgo biloba*, 甘油, 月桂酸甘油酯, *Glycyrrhiza glabra*, *Hamamelis virginiana*, *heliotropine*, 氢化棕榈甘油酯, 柠檬酸酯, 水解蓖麻油, 水解小麦蛋白, *Hypericum perforatum*, *Irisflorentina*, *Juniperus communis*, *lactis proteinum*, 乳糖, *Lawsoniainermis*, 沉香醇, *Linum usitatissimum*, 赖氨酸, 天冬氨酸镁, *magnifera indica*, *Malva sylvestris*, 甘露醇, 蜂蜜, *melaleuca alternifolia*, *Mentha piperita*, 薄荷醇, 薄荷基乳酸酯, *Mimosa tenuiflora*, *Nymphaea alba*, *olafur*, *Oryzasativa*, 泛醇, *paraffinum liquidum*, PEG-20M, PEG-26 霍霍巴酸, PEG-26 霍霍巴醇, PEG-35 蓖麻油, PEG-40 氢化蓖麻油, PEG-60 氢化蓖麻油, PEG-8 辛酸 / 癸酸, *Persea gratissima*, 软石脂, 天冬氨酸钾, 山梨酸钾, 丙二醇, *Prunusamygdalus dulcis*, *prunus armeniaca*, *Prunus persica*, *retinylpalmitate*, *Ricinus communis*, *Rosa canina*, *Rosmarinus officinalis*, *rubus idaeus*, 水杨酸, *Sambucus nigra*, 肌氨酸, *Serenoa serrulata*, *Simmondsia chinensis*, 羧甲基 β -葡聚糖钠, 椰油基氨基酸钠,

透明质酸钠, 棕榈酰基脯氨酸钠, 硬脂氧基三甲基硅烷, 硬脂醇, 磺化 TEA- 蓖麻醇酸酯, 滑石, *thymus vulgaris*, *Tilia cordata*, 生育酚, 生育乙酸酯, 十三烷醇聚醚-9, *Triticum vulgare*, 酪氨酸, 十一烯酰基甘氨酸, 脲, *Vaccinium myrtillus*, 缬氨酸, 氧化锌, 硫酸锌等。

[0222] 其中优选的是能用来治疗有炎症反应、受到刺激、发红或受损的皮肤的活性成分。这样的制剂的例子是锌化合物或硫化合物。

[0223] 根据活性成分的性质和其应用, 活性成分可以以各种浓度存在, 但是存在量通常为 0.01-10% (w/w), 较好为 0.1-7% (w/w), 更好为 1-5% (w/w), w/w 表示以脂质的总重量或组合物的总重量为基准。

[0224] 抗菌剂的典型例子是对革兰氏阳性细菌显示活性的那些, 如 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚, 氯己定 (1,6-二-(4-氯苯基-双胍基)己烷) 或 TCC(3,4,4'-三氯碳酰苯胺)。而且, 许多气味剂和醚的油也具有抗菌活性。典型的例子是活性成分丁香酚、丁香中的薄荷醇和麝香草酚, 薄荷和百里香油。有益的具有抗菌性能的天然脱气味剂是萜烯醇金合欢醇 (3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇) 和聚乙酰壳多糖。已经发现甘油单乳酸酯、甘油硬脂酸酯、甘油油酸酯以及甘油二油酸酯也具有抗菌活性, 并且特别引起注意的是由于其温和性和没有副作用, 而能应用于婴儿。抗菌剂用量可以调节, 但一般在约 0.1-2% (w/w) 范围内 (相对于脂质和 / 或组合物的总重量)。

[0225] 脂质和 / 或组合物还可以含有一种或多种湿润剂。加入湿润剂以改善感觉性能以及调节皮肤的水合作用。这些制剂另外还能改善组合物在片材中的渗透性。

[0226] 湿润剂的用量通常为 1-20% (w/w), 较好为 5-15% (w/w), 更好为 5-10% (w/w) (相对于组合物总量)。

[0227] 合适的湿润剂是, 如氨基酸, 吡咯烷碳酸, 乳酸及其盐, 乳糖醇, 脲和脲衍生物, 脲酸, 葡糖胺, 肌氨酸酐, 胶原质水解产物, 聚乙酰壳多糖或聚乙酰壳多糖盐 / 衍生物, 特别是多元醇和多元醇衍生物 (如, 乙二醇, 丙二醇, 丁二醇, 戊二醇, 己二醇, 赤藓醇, 1,2,6-己三醇, 聚乙二醇如 PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14, PEG-16, PEG-18, PEG-20, PEG-135, PEG 150) 糖和糖衍生物 (如果糖、葡萄糖、麦芽糖、麦芽糖醇、甘露醇、肌醇、山梨糖醇, 山梨糖醇硅烷二醇, 蔗糖, 海藻糖, 木糖, 木糖醇, 葡糖醛酸及其盐), 乙氧基化山梨醇 (Sorbeth-6, Sorbeth-20, Sorbeth-30, Sorbeth-40), 蜂蜜和氢化蜂蜜, 氢化淀粉水解物, 以及氢化小麦蛋白混合物, 水解奶蛋白, 卵磷脂, pythantriol, 透明质酸及其盐, 和 PEG-20-乙酸酯共聚物。特别优选的湿润剂是甘油、二甘油和三甘油。

[0228] 本发明产品可用作止汗剂或除味剂, 特别是在这些应用中的纸巾或织物。用于这些应用的产品中, 组合物包含具有除味和 / 或止汗性能的活性成分, 例如, 水合氯化铝 (aluminium chlorohydrate), 水合氯化铝-锆以及锌盐。

[0229] 本发明产品还可用于防晒, 以防晒纸巾形式使用。这些产品中, 脂质和 / 或组合物含有防晒滤光剂, 这类滤光剂可以是有机物质。UVA 或 UVB-滤光剂或这两种滤光剂, 或无机颜料如二氧化钛。

[0230] 可加入二羟基丙酮作为自身变黑剂。

[0231] 脂质和 / 或组合物可含有化妆品适用的染料, 其存在量为相对于脂质和 / 或组合物总量的 0.001-0.1% (w/w)。

[0232] 组合物应用

[0233] 可以采用本领域皆知的施加含水组合物或非含水组合物的方法,将组合物施加在片材上。对液体组合物或粘度不太高的半固体组合物,可以采用喷涂、流涂、浸渍等。优选的施加方法是用合适的喷嘴进行喷涂或采用流涂,例如使用有孔或缝隙的多孔管。浸渍方法是使片材通过装有组合物的浴槽,随后控制通过加压被吸收的液体的量来进行。纸巾上这样的液体或半固体的量,以相对于片材在干燥条件下重量的组合物重量表示,在约100-400%,较好约200-400%范围内。

[0234] 组合物可以以各种方式,包括均匀或不均匀,连续或不连续,施加在表面或部分表面上,较好加在整个片材上。任选地,片材的某些部分仍可以是干的,即没有组合物。组合物可以施加在片材的两面或只在一面上。

[0235] 固体或半固体的组合物可以以不同量施加,例如每克基片上约0.1~10克,通常可施加约1.0-10克/克基片,较好约2.0-5克/克基片,更好约2-4.5克/克基片,最好约3.7-3.8克/克基片。或者,以约4-8克/纸巾(17.2×21cm)量施加组合物,较好约6克/纸巾。

[0236] 可以以各种方式将半固体或固体组合物施加在片材上。这样的组合物可采用能将组合物材料涂布在片材表面的任何方法进行施涂。本文中,术语“涂布”指印刷、覆盖、叠加、精加工修饰、喷涂、挤出、层叠或其他将组合物相施涂在片材表面的方法。还有一种方法是基于传统的印刷方法,包括(例如)丝网印刷、滚印和凹版印刷。

[0237] 组合物还可以施加在片材的一面或两面的表面或部分表面上。可以均匀或不均匀施加在片材上,不均匀指组合物在片材各区域的分布量可以变化,即片材的某些区域可有较多组合物或较少组合物。较好地,组合物均匀施涂在片材上。

[0238] 组合物可以不连续或连续地施加在片材的一面或两面,或者完全覆盖织物的一个表面或两个表面。

[0239] 组合物可施加在片材上具有各种形式的特定部分或区域。施加组合物的特定形式有,如带、圆点或点、几何构形、规则或不规则形状(例如圆形、椭圆形、长方形等)、标识、文字,字母或其他不连续的图案。组合物可以以离散的带存在,以不连续即中断形式设置,或较好在纸巾的整个表面上连续。带还可以形成离散片段的图案,这些片段总起来包含一个带,或透明具有可重复的图案,如正弦波形或波纹形等图案。如果选择波纹带,较好的情况是所述带同相,因此保持平行,且各带彼此保持相等间隔。带的方向较好在制造的加工方向。

[0240] 半固体或固体组合物可施加在片材的一面,较好施加在两面,施加量通常约为3-40g/m²,较好约10-20g/m²。或者,这样的组合物的施用量约为0.06-0.8克/克基片,较好约0.20-0.40克/克基片。

[0241] 制造

[0242] 又一方面,本发明涉及制造包含在此定义的片材的产品的方法,所述方法包括使片材与所述的组合物接触。在所述方法中,具体包括用所述组合物浸渍片材,或者,用液体组合物浸渍或喷涂纸巾。

[0243] 本发明还涉及在此定义的产品的制造方法,所述方法包括用所述的固体或半固体组合物涂布多孔或吸收性片材。

[0244] 在具体实施中,将片材切成条带,条带的横向尺寸类似于成品的尺寸,特别是织物或纸巾产品的尺寸。随后,按照本领域已知的方法将载体带折叠。折叠后的带用所述组合物润湿,所述润湿步骤较好包括喷涂或流涂。或者,织物带首先被润湿,随后折叠。还可以通过浸渍带或使带通过装有组合物的浴槽,在带上注入组合物。还可以通过喷涂或印刷,用组合物涂布这些带。

[0245] 在另一个步骤中,切割带,获得所需尺寸的片,特别是纸巾。将获得的片(或纸巾)分别包装,或按预定数量堆叠,如 10-30 个,较好为 15-25 个,最好约 20 个,或在 50-100 个,较好 60-80 个,最好约 72 个,然后,将这样一叠带包装在合适的包装中,例如塑料外包装、盒子等中。

[0246] 组合物可以在制造片材过程中的任何时间施加在片上。较好的,在完成片材的制造过程后将组合物施加到片材上,更好的在片材干燥之后。也可以在片材刚制造出,但还是湿的情况下,将组合物施加到该片材。

[0247] 用途和性质

[0248] 本发明的片材可以是婴儿或成人用纸巾形式,并可以用于多种用途,如个人护理产品。本发明产品可用作清洁工具,但是其用途不限于这一种用途。本发明产品可用作活性物质,特别是在此所述的活性物质的施加器,或者,组合用作清洁器和活性物质施加器。片材可用作各种用途的纸巾,包括(例如)婴儿清洁纸巾,面部或身体清洁纸巾,皮肤处理用或皮肤调理如皮肤增湿和抗皮肤衰老用的纸巾,驱虫纸巾,粉纸巾,化妆纸巾,止汗纸巾,剥离纸巾,晒后处理用纸巾,防晒纸巾,卫生巾,尿疹纸巾,后者较好含有氧化锌作为活性成分等。

[0249] 本发明片材中的凸起区域的密度小于凹陷区,并能吸收更多的组合物,特别是液体组合物,负载于片材之中或之上。因此,这些组合物集中在片材的凸起区,在片材的使用过程中,凸起区成为片材与皮肤接触的部分。结果,片材中富集组合物的凸起区与皮肤更紧密接触,并且在凸起区有更多的组合物释放到皮肤。如果这些组合物是清洁组合物,特别是液体清洁剂,这样能达到更有效地清洁。这些组合物含有具有护理性质的一些组分,或者,特别在这些组合物含有活性成分的情况下,具有这种组合物的片材能更有效地将护理成分或活性成分转移到皮肤上。因此,本发明片材是用于清洁剂、护理成分或活性成分或这些成分的组合的更有效的运载体。本发明的片材还能在皮肤上提供更均匀的护理或活性成分分布。

[0250] 本发明片材具有优良的柔软度和感觉。这些片材由于提供特定压花而改善了织物表面,提供织物柔软感。而且,由于纸巾在皮肤上的摩擦较小,产品能提供更温和的清洁(柔软的皮肤感觉)。

[0251] 本发明产品特别具有吸引力,因为这些产品能方便地快速应用,并且容易更均匀地分布产品。而且容易施用到婴儿和儿童。

[0252] 鉴于这些优良性质,本发明产品能用于各种化妆品和个人护理用途,而且还可以用于清洁应用,如硬表面的清洁。

[0253] 可以采用多种测试方法来确定片产品的柔软度。这样一种试验包括将片安装在一个纵向板上,在板的一端放有确定质量的物体。随后,抬高板的另一端,直到该物体开始向下滑动。测定该重物开始滑动时板的角度,并与标准片的角度相比。

实施例

[0254] 下面的实施例采用 INCI 命名。

[0255] 实施例 1

[0256] 在一个梳理设备中加工聚乙烯 / 聚丙烯和人造丝的切段纤维以制备网。该梳理设备包括有振动斜道的加料漏斗, 被安置在设备下面, 将在宽度上以 $50 \text{ 克} / \text{米}^2$ 的表面重量均匀铺展的纤维转移到带梳理和锥形辊的梳理设备中。随后, 连续带将铺设的梳理后的非织造物转移到研光设备上, 随后至水力缠结装置, 进行部分水力缠结。然后, 将预固结的网转移到第二研光装置, 随后至综合水力缠结 / 压花装置。后者包括一个转筒, 在其表面配有波纹图案的青铜丝网。这个转筒周围有三组水射流, 每组水射流包含在转筒横向位置距该转筒约 1 cm 的一系列水射流。在下一系列中的水射流距上一系列约 $1/3 \text{ cm}$, 使得网通过全部三个系列后, 网的整个表面被挤压和水力缠结。这一步骤中, 在进行压花的同时完成水力缠结。之后, 对固结的网进行干燥。

[0257] 实施例 2

[0258] 将按照例 1 所述制成的干的水力缠结片材切割成带。按照常规方式, 喷涂具有下面实施例 3 列出的组成的液体组合物。液体加入量设定为 $6 \text{ 克} / \text{纸巾}$, 随后折叠带并切割。

[0259] 实施例 3

[0260] 组合物 A

[0261]

水	96.336%
聚山梨醇酯 20	0.600%
PEG-75 羊毛脂	0.100%
香料	0.150%
PEG-40 氢化蓖麻油	0.400%
丙二醇	1.120%
苯氧基乙醇	0.800%
四钠 EDTA (Tetrasodium EDTA)	0.078%
德国甘菊 (Chamomilla Recutita)	0.070%
乙氧基二甘醇 (Ethoxydiglycol)	0.171%
丁二醇	0.035%

水	96.336%
葡萄糖	0.016%
氨基甲酸碘丙炔丁酯	0.010%
月桂酸聚乙二醇(4)酯	0.090%
柠檬酸	0.020%

[0262] 组合物 B

[0263]

水	98.252%
苯氧基乙醇	0.800%
氨基甲酸碘丙炔丁酯	0.010%
月桂酸聚乙二醇(4)酯	0.090%
香料	0.150%
四钠 EDTA	0.078%
柠檬酸	0.020%
聚山梨醇酯 20	0.600%

[0264] 组合物 C

[0265]

水	97.250%
甘油	1.000%
苯氧基乙醇	0.800%
氨基甲酸碘丙炔丁酯	0.010%
月桂酸聚乙二醇(4)酯	0.090%
香料	0.150%
四钠 EDTA	0.078%
柠檬酸	0.020%

水	97.250%
聚山梨醇酯 20	0.600%

[0266] 组合物 D

[0267]

水	96.332%
甘油	1.000%
苯氧基乙醇	0.800%
聚山梨醇酯 20	0.600%
PPG-15 硬脂基醚	0.400%
PEG-7 甘油基椰油酸酯	0.100%
丙二醇	0.350%
氨基甲酸碘丙炔丁酯	0.010%
PEG-4 月桂酸酯	0.090%
德国甘菌	0.070%
香料	0.150%
四钠 EDTA	0.078%
柠檬酸	0.020%

[0268] 组合物 E

[0269]

水	97.33%
苯氧基乙醇	0.800%
聚山梨醇酯 20	0.600%
Sorbeth-30	0.400%

水	97.33%
丙二醇	0.350%
聚二甲基硅氧烷共聚醇	0.100%
氨基甲酸碘丙炔丁酯	0.010%
PEG-4 月桂酸酯	0.090%
德国甘菌	0.070%
香料	0.150%
四钠 EDTA	0.078%
柠檬酸	0.020%

[0270] 按照列出的顺序混合这些组分,可制得上面列出的制剂。