[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C11D 17/00
C11D 3/18 C11D 3/20
C11D 3/37 C11D 1/94
A61K 7/48 A61K 7/50
//C11D1:04,1: 12
,1: 14,1: 66,1: 90

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99802353.1

[43]公开日 2001 年 3 月 28 日

[11]公开号 CN 1289362A

[22]申请日 1999.1.22 [21]申请号 99802353.1
[30]优先权
[32]1998.1.26 [33]US [31]09/012,989
[32]1998.1.26 [33]US [31]09/012,990
[86]国际申请 PCT/EP99/00424 1999.1.22
[87]国际公布 WO99/37744 英 1999.7.29
[85]进入国家阶段日期 2000.7.24

[71]申请人 尤尼利弗公司
地址 荷兰鹿特丹
[72]发明人 M·何 M·巴拉特 J·J·达尔顿
M·J·费尔 M·F·佩特科
J·G·舍汉 A·N·克汉-洛德希
G·J·麦凡
T·J·法雷尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏

权利要求书 4 页 说明书 33 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 洁肤块状组合物

[57]摘要

本发明涉及包括表面活性剂体系、润肤油和/或液体保湿剂以及两亲多元醇酯 的固体洗涤剂组合物。加入具有特定熔解温度和 HLB 的特定多元醇酯可得到 具有良好油/保湿剂容纳和释放性能的皮肤清洗块状物。可存在各种任选的共 结构物如 PEG8000 和脂肪酸。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种固体皮肤清洗块状物，它包括:

(a) 总块状组合物 5-70%的表面活性剂或各种表面活性剂的混合物; 和

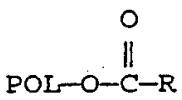
(b) 总块状组合物 5-40%的液体疏水性润肤油或液体保湿剂或其混合物;

25℃下液体疏水性润肤油在水中的溶解度低于 10%; 所述液体润肤油的熔解温度低于 25℃; 25℃下所述油的粘度低于 10^5 厘泊; 并且其中所述润肤油选自 C8-C24 烃油、硅氧烷、液体甘油二酯、液体甘油三酯、液体二-和三-甘油酯衍生物、植物油、植物油衍生物、硅氧烷、甾醇、羊毛脂及其混合物;

25℃下所述液体亲水性保湿剂在水中的溶解度不低于 50% (重量); 所述液体保湿剂的熔解温度低于 25℃且其粘度低于 5000 厘泊;

其中所述保湿剂选自甘油，各种 C1-C10 烷撑二醇如丙二醇，分子量小于 1000 的各种液体聚亚烷基二醇如聚丙基醇、聚乙二醇，乙基己二醇和己二醇;

(c) 总组合物 15-70%的具有如下结构的固体两亲多元醇酯:



POL 代表多元醇基团，R 代表有机疏水性基团，且一个或一个以上-O-(C=O)-R 官能基化学连接于多元醇基团的一个或一个以上羟基基团上以得到部分或全部的酯化;

所述固体、两亲多元醇酯的亲水-亲油平衡(HLB)值为 2-15，所述多元醇酯的熔解温度为 40-90℃;

并且其中所述多元醇酯(c)与所述润肤油和/或保湿剂(1(b))总量的重量比不低于 1:1。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述表面活性剂或所述各种表面活性剂的混合物为总组合物的 10-60%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中所述表面活性剂或所述各种表面活性剂的混合物为总组合物的 15-40%。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的组合物，其中所述疏水性润肤油和/或液体保湿剂或其混合物为总组合物的 10-25%。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的组合物，其中所述多元醇酯或所述各种多元醇酯的混合物为总组合物的 20-50%。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的组合物，其中所述多元醇酯的熔解温度为 45-70℃。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的组合物，其中所述多元醇酯的 HLB 值为 2.5-10。

8. 根据权利要求 7 的组合物，其中所述多元醇酯的 HLB 值为 3-8。

9. 根据权利要求 1-7 中任一项的组合物，其中所述多元醇酯与所述润肤油和保湿剂总量(权利要求 1(b))的重量比不低于 1.5:1。

10. 根据权利要求 9 的组合物，其中所述多元醇酯与润肤油和保湿剂总量(权利要求 1(b))的重量比不低于 2:1。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的组合物，其中所述固体、两亲多元醇酯(c)选自甘油脂肪酸酯、烷撑二醇脂肪酸酯、季戊四醇脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯及其混合物。

12. 根据权利要求 11 的组合物，其中所述甘油脂肪酸酯为一硬脂酸甘油酯或一月桂酸甘油酯。

13. 根据权利要求 11 的组合物，其中所述烷撑二醇脂肪酸酯为一硬脂酸乙二醇酯或一月桂酸乙二醇酯。

14. 根据权利要求 11 的组合物，其中所述季戊四醇脂肪酸酯为一硬脂酸季戊四醇酯或一月桂酸季戊四醇酯。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项的组合物，其中在 25℃下所述保

湿剂的粘度低于 5000 厘泊。

16. 根据权利要求 15 的组合物，其中在 25℃下所述疏水性润肤油的粘度低于 1000 厘泊。

17. 根据权利要求 16 的组合物，其中在 25℃下所述疏水性润肤油的粘度低于 500 厘泊。

18. 根据权利要求 1-17 中任一项的组合物，其中在 25℃下所述疏水性润肤油在水中的溶解度低于 5% (重量)。

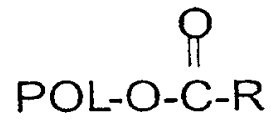
19. 根据权利要求 18 的组合物，其中在 25℃下所述疏水性润肤油在水中的溶解度低于 1% (重量)。

20. 根据权利要求 1-19 中任一项的组合物，还包括总块状组合物 0-30%的任选结构物(structurant)，并且所述任选结构物的总重量百分数低于(1(c))中的所述多元醇酯的总重量百分数；所述任选结构物为选自以下的固体：C_8-C_{24} 直链和饱和脂肪酸或其酯衍生物；和/或 C_8-C_{24} 直链和饱和的醇或其醚衍生物；分子量为 2000-20,000 的聚亚烷基二醇；淀粉；采用疏水性基团进行化学改性的水溶性聚合物，及其各种混合物。

21. 根据权利要求 20 的组合物，其中所述任选的结构物为总块状组合物的 5-20%。

22. 根据权利要求 1-21 中任一项的组合物，其中所述疏水性润肤油为紫外吸收防晒油。

23. 一种辅助小片组合物(adjuvant chip composition)，它包括：(A)小片组合物 50-95%的载体，它包括：具有如下结构的固体两亲多元醇酯：



其中，POL 代表多元醇基团，R 代表有机疏水性基团，且一个或一个

以上-O-(C=O)-R 官能基化学连接于多元醇基团的一个或一个以上羟基基团上以得到部分或全部的酯化;

所述固体、两亲多元醇酯的亲水-亲油平衡(HLB)值为 2-15，所述多元醇酯的熔解温度为 40-90℃；和

(B) 5-50%的液体疏水性润肤油或液体保湿剂或其混合物;

所述多元醇酯(A)与所述润肤油和/或保湿剂(B)总量的重量比不低于 1:1;

在 25℃下所述液体疏水性润肤油在水中的溶解度低于 10%；所述液体润肤油的熔解温度低于 25℃；25℃下所述油的粘度低于 10^5 厘泊；并且其中所述润肤油选自 C8-C24 烃油、硅氧烷、液体甘油二酯、液体甘油三酯、液体二-和三-甘油酯衍生物、植物油、植物油衍生物、硅氧烷、甾醇、羊毛脂及其混合物;

25℃下所述液体亲水性保湿剂在水中的溶解度不低于 50% (重量)；所述液体保湿剂的熔解温度低于 25℃且其粘度低于 5000 厘泊;

其中所述保湿剂选自以下多元醇：甘油，各种 C1-C10 烷撑二醇如丙二醇，分子量小于 1000 的各种液体聚亚烷基二醇如聚丙二醇、聚乙二醇，乙基己二醇和己二醇。

00·07·24

说　明　书

洁肤块状组合物

本发明涉及个人清洗块状组合物，具体地说，涉及包括以下物质的组合物：(1)一种或一种以上的表面活性剂，(2)一种或一种以上的液体润肤油和/或保湿剂，和(3)具有特定 HLB 及熔解温度的固体多元醇酯。本发明涉及在采用特定多元醇酯固体的固体块状基体中构造高含量的润肤油和/或保湿剂。通过小心地平衡多元醇酯对油和/或保湿剂的比率，以及小心地平衡固体块状物中油性区域与表面活性剂区域的结构体系，开发出一种经个人清洗将各种温和的、增湿成分传递至皮肤的新方法。

以固体个人清洗块状物的形式同时包括高含量的(如 10-20%)的液体疏水润肤油(如向日葵籽油)和/或亲水性保湿剂(如甘油)并保持该块状物传递给人体皮肤的温和及益处在技术上来说是很难实现的。

例如，可将高含量的保湿剂(如甘油、低分子量的聚亚烷基二醇)截留在羧基脂肪酸皂块的固体基体中。但我们知道羧酸皂给予皮肤的是粗糙感，当所述肥皂的浓度较高或当肥皂通过其自身的亲水趋向或通过块状物内辅助表面活性剂的作用溶解于含水洗液中时尤其如此。

另一方面，非皂合成块状物制剂主要由疏水性晶形物(如游离脂肪酸或石蜡)或由亲水性晶形物(如高分子量(如分子量为 2000-20000)的聚亚烷基二醇)所构成。虽然我们不希望受缚于理论，但我们相信将高含量的润肤油配制到通过疏水晶形物所构成的块状物将导致油紧密与疏水晶形结构物粘合在一起。这就使油不能从块状物中释放到水中，并阻止油通过个人清洗传递到皮肤上(参见实施例 1)。将液体油和/或液体润肤剂包括在由亲水性晶形物所构成的块状物中导致了另一个困难。即油和润肤剂与亲水性结构物不配伍，这种不相容

性造成油发生泄漏并从块状物的主体部分中相分离出来(参见实施例1)。

因此，需要一种新的温和块状物结构体系以便能够令人满意地将油和/或润肤剂纳入到该块状物中，与此同时还能使油从块状物释放到含水液体中，然后经个人清洗的途径到达人体皮肤。

对于本领域而言新颖的是，本发明的发明人发现特种的多元醇酯(即具有特定范围的 HLB 及特定熔解温度)能以固体形式(如块状物)构成高含量的疏水性润肤油和/或保湿剂，同时还能允许油和保湿剂能从固体释放到含水液体中，再经个人清洗的途径传递到人体皮肤上。为了得到所需的油构成及实现其释放，关键是要采用具有特定亲水-亲油平衡(HLB)的多元醇酯、平衡多元醇酯与油/保湿剂的比率以及平衡多元醇酯与其他结构物的比率。

多元醇酯在个人清洗皂中的使用不是一件新奇的事。

例如，转让给 Kao Corp.的欧洲专利申请 EP 94105052.8(由 M. Tonomura 和 T. Ohtomo 发明)指出采用单酸甘油酯以加强仅包含非离子表面活性剂的制剂的泡沫。该申请并未指出采用特定的固体单酸甘油酯和高含量的液体润肤油/保湿剂的组合来制造块状物，优选为可铸塑的、浇铸熔融的块状物(优选包括阴离子表面活性剂和两性表面活性剂)。相反，本发明发现，通过采用特定的多元醇酯(如特定范围的 HLB、多元醇酯与油/保湿剂的比率和多元醇酯与其他结构物的比率)可令人满意地将高含量的润肤油和/或保湿剂结合到用于对皮肤有益的块状物中。

Procter & Gamble 的国际申请 PCT WO 92/13060(由 R. James 发明)指出单酸甘油酯的一般用途，PEG 和脂肪酸作为挤压合成洗涤剂块状制剂的粘合剂。然而该先有技术并未指出采用特定单酸甘油酯(如特定范围的 HLB)、PEG 和脂肪酸的特定组合来结合高含量的液体润肤剂(如植物油)或液体保湿剂(如甘油)以制备块状物、优选为可铸塑的、浇铸熔融块状物。此先有技术也未指出特定块状制剂的间隔(spaces)

以确保高含量的液体油和/或保湿剂可纳入到固体块状基体内，并可经由个人清洗的途径传递到皮肤上。

相反，在本发明中我们发现，通过采用特定的多元醇酯(如具有特定 HLB 范围的多元醇酯、特定的多元醇酯与油之比以及特定的多元醇酯与其他结构物(如 PEG 及脂肪酸)之比)可令人满意地将高含量的润肤油和/或保湿剂结合到块状物中，并可在个人清洗的条件下从块状物传递到皮肤上。

J. Dunbar、P. Beerse 和 E. Walker 的美国专利第 5,510,050 号也指出单酸甘油酯在含液体多元醇(4-15%)和镁皂(4.5-50%)的挤压清洁块状物中作为增塑剂的一种非优选的替代物的一般用途。优选的增塑剂为脂肪酸、钠皂和石蜡(第 5 栏，第 22-24 行)。

但该先有技术并未指出采用特定的单酸甘油酯(如特定 HLB 的范围)和其他增塑剂的特定组合以将高含量的液体润肤剂(如植物油)/液体保湿剂(如甘油)结合到块状物、优选为可铸塑的、浇铸熔融块状物中。此先有技术也未指出特定块状制剂的间隔以确保高含量的液体油和/或保湿剂可纳入到固体块状基体内，并可经由个人清洗的途径传递到皮肤上。事实上，如本发明所发现的那样，优选用于先有技术中的增塑剂阻碍了液体油从块状物到皮肤的皮肤沉积作用。先有技术不得不采用镁皂作为主要的成分以有助于处理(第 2 栏，第 26 行)。

相反，本发明发现通过采用特定的多元醇酯(如具有特定 HLB 范围的多元醇酯、特定的多元醇酯与油之比以及特定的多元醇酯与其他结构物(如 PEG 及脂肪酸)之比)可令人满意地将高含量的润肤油和/或液体保湿剂结合到块状物中，并可在个人清洗的条件下从块状物传递到皮肤上。在本发明中，羧酸皂一般而言是一种任选的成分。该皂可引起皮肤刺激，因此在本申请中优选其用量低于总块状组合物的约 4% (重量)。

转让给 GAF Corp.的 GB 专利 1,570,142 提出在挤压合成洗涤剂

制剂中采用硬化的甘油三酯和脂肪醇作为增塑剂。与本发明相反，该先有技术并未指出采用特定的甘油三酯及高含量的液体润肤剂/保湿剂的组合来制备块状物。相反，本发明发现，通过采用特定的多元醇酯(如特定范围的 HLB、多元醇酯与油之比以及多元醇酯与其他结构物之比)可令人满意地将高含量的润肤油和液体保湿剂结合到块状物中，并可经旨在皮肤保湿的皮肤清洗传递到皮肤上。

概括地说，参考文献中(单独或组合的)没有一个曾指出在特定的块状组合物中(即含有不低于 5%疏水性润肤油和/或保湿剂，多元醇酯与油和/或保湿剂之比不低于 1:1，多元醇酯与其他结构物之比大于 1:1)采用特定的多元醇酯(如具有特定熔解温度、特别是具有疏水性-憎油平衡(HLB))将得到具有增强的油/保湿剂携带及释放性能的块状物、优选为可铸塑的浇铸熔融块状物。这些性能对于块状物的益处经个人清洗传递至皮肤上起到决定性的作用。

在另一个实施方案中，本发明包括各种辅助(adjuvant)组分，包括：(1)一种或一种以上的表面活性剂；(2)一种或一种以上的液体润肤油和/或保湿剂；和(3)具有特定 HLB 及熔解温度的固体多元醇酯。具体地说，该实施方案涉及小片组合物(chip composition)，它夹带和/或溶解于特定固体多元醇酯内的润肤剂小片作为增稠载体。将含有润肤剂的增稠载体组合物做成单独小片/粉末/颗粒组合物(称为辅助小片)，并在研磨、挤压和膜冲成块状物前与“基体(base)”小片(含有表面活性剂体系)混合。

Visscher 等人的美国专利第 5,154,849 号提出了含有硅氧烷皮肤柔和/增湿的助剂组分的块状组合物。在其一个实施方案中，该硅氧烷组分可与选择的有助于硅氧烷结合的载体进行混合。在第 16 栏中该参考文献提出将硅氧烷混入溶化的 Carbowax(即聚乙二醇)中，将该混合物冷却做成薄片，并优选将这些薄片加入到搅和机中。

然而很明显的是，Visscher 等人的硅氧烷/载体体系不同于本发明的辅助小片。首先，Visscher 的专利并未指出选择具有特定 HLB

的载体以携带高含量的油并可以使油从固体释放到水中。例如，聚乙二醇(HLB>18)在混合温度下不与大多数疏水性油如硅油或植物油相溶混，并且在冷却后油很容易从 PEG 固体基体中泄漏出来。因此，虽然 PEG 能使油从油中释放到水中、然后经个人清洗到达皮肤，但其携油性能极差(参见实施例 1)。

另一方面，脂肪酸、各种醚、醇或石蜡(HLB<2)具有较高的携油性能(实施例 1)；但很难使这些油从这些疏水性固体释放到水中、然后在与个人清洗相关的条件下到达皮肤。

对于本领域而言新颖的是，本发明发现特定的固体多元醇酯(即 2.5-15 之间的特定 HLB)能够携带高含量的油/保湿剂，同时还能使油从固体中释放到水、然后经个人清洗到达皮肤。

由 Unilever 提交的多个美国专利申请采用其他的增稠剂如热解法二氧化硅或其他疏水改性的聚亚烷基二醇或 EO-PO 共聚物以改进辅助小片中聚亚烷基二醇的携油性能，并用以改进辅助小片在水中的溶解速度。然而这些申请都采用了高度亲水性的物质如 PEG 和 EO-PO (HLB>>15)，并且没有指出选择具有特定 HLB(为 2.5-15、优选为 2-8)的载体，以便不但能携带高含量的油，而且还能使油从固体中释放至水中。

例如所权利要求的聚乙二醇(HLB>18)或疏水改性的 PEG (HLB>15)在混合温度下(如 70-120℃)不与大多数疏水性油如硅油或植物油相溶混，并且在冷却后油很容易从固体基体中泄漏出来(参见实施例 1)。因此为了改进辅助的携油性能必须加入各种增稠剂如热解法二氧化硅。但是热解法二氧化硅是一种相当细的粉末(即 7-30 毫微米)，这样便提高了处理的难度并无形中增加了成本。

相反，本发明提出在没有降低或降低的增稠剂如热解法二氧化硅的含量下(如 0-0.5%)采用特定的固体多元醇酯(即 2.5-15 的特定 HLB)以便携带高含量的油/保湿剂，并使油从固体中释放至水中，然后经由个人清洗到达皮肤。这样做是有利的，因无形中可以简化处

理，并可降低成本。

各种参考文献(单独或组合的)都未能提出在特定的辅助小片、薄片或颗粒或粉末(即在辅助小片中含有不低于5%的疏水性润肤油和/或保湿剂，所述多元醇酯与油和/或保湿剂之比不低于1:1，并且所述多元醇酯与其他结构物之比大于1:1)中采用特定的多元醇酯(如具有特定熔解温度、特别是具有特定的疏水性-憎油平衡(HLB))，通过辅助技术进行处理将得到一种具有增强的携带和释放油/保湿剂性能的块状物。这些性能对于块状物的益处经个人清洗传递至皮肤上起到决定性的作用。

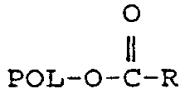
不希望受缚于理论，我们相信本发明的辅助小片通过有别于先有技术的机理夹带润肤油。也就是说，在混合期间(温度为65-120℃)各种疏水性油如向日葵籽油易于与多元醇酯混溶成一种一相各向同性液体(isotropic liquid)。经冷却后油并非如在聚亚烷基二醇作为主要载体的辅助小片中所见的以分散液滴的形式存在。取而代之的是，油将存在于晶体的裂缝处，或甚至以固溶体的形式存在于本发明的小片中。我们相信，油与多元醇酯的化学亲合力显然有助于油在多元醇酯载体中的稳定性。

本发明人在一个实施方案中发现，在包括以下物质的个人清洗块状组合物中(%: 重量百分数):

(a) 总组合物的5-70%、优选为10-60%(重量)的表面活性剂或各种表面活性剂的混合物；和

(b) 总块状组合物的5-40%、优选为10-25%(重量)的液体疏水性润肤油、液体亲水性保湿剂或其混合物;

(c) 总组合物的15-70%、优选为20-50%(重量)的固体两亲多元醇酯，具有如下通用分子结构:



其中，POL 代表多元醇基团，R 代表有机疏水性基团(如直链或支链 C8-C24 烷基或亚烷基)，且一个或一个以上 R-(C=O)-O-官能基化学连接于多元醇基团(POL)的一个或一个以上羟基基团上；

固体、两亲多元醇酯的亲水-亲油平衡(HLB)为 2-15、优选为 2.5-10、更优选为 3-8；

所述多元醇酯的熔解温度为 40-90℃、优选为 45-70℃；

所述多元醇酯与润肤油和/或保湿剂总量(b)的重量比为不低于 1:1、优选不低于 1.5:1、最优选不低于 2.0:1；

所述固体、两亲的多元醇酯包括(但不限于此)各种甘油脂肪酸酯，如一月桂酸甘油酯和一硬脂酸甘油酯；各种亚烷基二醇脂肪酸酯，如一硬脂酸乙二醇酯和一月桂酸乙二醇酯；各种季戊四醇脂肪酸酯，如硬脂酸季戊四醇酯；各种聚甘油脂肪酸酯，如三硬脂酸六甘油酯；

(d) 0-30%、优选为 5-20%的任选结构物(structurant)，

任选结构物(d)总的重量百分数必须低于(c)中所述多元醇酯总的重量百分数。这个规格是至关重要的，否则使块状物的油构成性能降低，从而造成油泄漏和/或油相从主体中分离出来(参见实施例 1 和 2)；或使块状物的油释放性能降低，从而妨碍油释放入进含水清洗液中并经由个人清洗途径到达皮肤(参见实施例 1)；

使得可令人满意地将高含量的亲油性的油和/或液体保湿剂结合到块状物的固体基体内，同时又能保持释放的能力以便经皮肤清洗将有益于皮肤的各种性能传递到皮肤上。

在另一个实施方案中，本发明包括小片、粉末、颗粒或其混合物形式的辅助组分，包括(% (重量))：

(a) 一种载体，它包括：

(1)总小片组合物的 50-95%、优选为 65-90%具有如下结构的固体两亲多元醇酯：



其中，POL 代表多元醇基团，R 代表有机疏水性基团，且一个或一个以上 R-(C=O)-O-官能基化学连接于多元醇基团的一个或一个以上羟基基团上；

所述固体、两亲多元醇酯的亲水-亲油平衡(HLB)为 2.5-15、优选为 3-8；

所述多元醇酯的熔解温度为 40-90℃、优选为 45-70℃；

所述固体、两亲多元醇酯包括(但不限于此)各种甘油脂肪酸酯，如一月桂酸甘油酯和一硬脂酸甘油酯；各种亚烷基二醇脂肪酸酯，如一硬脂酸乙二醇酯和一月桂酸乙二醇酯；各种季戊四醇脂肪酸酯，如硬脂酸季戊四醇酯；各种聚甘油脂肪酸酯，如三硬脂酸六甘油酯；和

(2)总小片组合物的 0-50%、优选为 0-30%的任选载体，选自分子量为约 4000-25000 的聚亚烷基二醇、石蜡、C8-C22 羧酸、C8-C22 醇、各种水溶性的淀粉及其各种混合物；

其中，所述任选载体(2)的总重量百分数小于(1)中的所述多元醇酯的总重量百分数。这个对于任选结构物的上限的规格是关键的，因一旦超过此范围，则所述块状物的贮油(oil structuring)性能将降低，而引起油泄漏和/或油相从主体中分离出来(参见实施例 1)；或所述块状物的油释放性能将降低，这将妨碍油释放进入含水清洗液中并经个人清洗途径到达皮肤(参见实施例 1)；和

(b)小片组合物的 5-50%、优选为 10-35%、最优选为 10-25%的液体疏水性润肤油、液体亲水性保湿剂或其混合物；

在(a)中作为载体(1)的多元醇酯与所述润肤油和/或保湿剂(b)的总和的重量比不低于 1:1、优选不低于 1.5:1；此载体与润肤剂之比是关键的，因一旦低于此比率，则油和保湿剂将易于从固体基体中分离

出来。

在另一个实施方案中，本发明包括一种通过采用约 5-80%、优选为 10-50%、最优选为 20-40%所述辅助组合物(以固体小片、薄片、粉末、颗粒或其混合物的形式)和固体小片、薄片、颗粒或其混合物的形式的约 20-95%表面活性剂体系(基质)所制备的挤压块状组合物，其中所述表面活性剂选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂及其各种混合物。该表面活性剂体系也可以含有微量的日用香料、防腐剂、肤感改性剂(如瓜耳胶)等。也可以含有游离脂肪酸和/或结构物/惰性填料。

第二种小片的表面活性剂体系优选含有以下成分的一种或两种:

(i) 羧酸皂;

(ii) 合成阴离子表面活性剂(在 25℃下优选为固体的形式)如椰油基羟基乙磺酸钠以及两性表面活性剂如椰油酰氨基丙基甜菜碱。

在本发明的再一个实施方案中，本发明包括一种制备含有 benefit 剂的固体小片、薄片、颗粒、粉末或其混合物形式的辅助组合物的方法，它含有:

(1) 50-95%选自上述(a)(1)-(2)的载体;

(2) 5-50%选自(b)的 benefit 剂;

(3) 0-10%选自增稠剂和流变学改性剂的任选成分;

(4) 0-10%水。

在附图中，图 1 表示 95℃下 PEG 8000、脂肪(硬脂/棕榈)酸和多元醇酯(一月桂酸甘油酯)的相图。该三元体系含有固定含量(20%，重量)的向日葵籽油(即 PEG 8000、脂肪酸和一月桂酸甘油酯的总浓度等于总组合物的 80%)。

在本发明的一个实施方案中涉及新颖的个人清洗块状组合物，特别是其中所述表面活性剂体系包括高于 5%、优选高于 10%润肤油

和保湿剂的组合物。该块状物主要由具有特定范围的 HLB 及熔解温度的特定多元醇酯所构成。

本发明人意想不到地发现，当所述固体多元醇酯的 HLB 为 2-15、优选为 2.5-10、最优选为 3-8 时，可令人满意地将高含量的润肤油和/或保湿剂纳入到固体块状基体中，并且该块状物可使油和/或保湿剂释放至含水清洗液体中而再经个人清洗传递到皮肤上。

为了确保油能令人满意地结合到固体块状基体内并能够从该块状物中释放到含水个人清洗液中，所述多元醇酯与油和/或保湿剂的重量比必须不低于 1:1、优选不低于 1.5:1、最优选不低于 2:1。出于同样的目的，所述多元醇酯与其他任选的结构物的重量比必须大于 1:1。

以下将详细定义各种组分。

(a)表面活性剂体系

本主题发明的表面活性剂体系通常包括总组合物 5-70%、优选为 10-60%、最优选为 15-40%的表面活性剂或各种表面活性剂的混合物。各种表面活性剂通常包括阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂及其混合物，优选阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂及其各种混合物。

阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂可以是，例如脂族磺酸盐，如伯烷(如 C_8-C_{22})磺酸盐、伯烷(如 C_8-C_{22})二磺酸盐、C_8-C_{22} 烯烃磺酸盐、C_8-C_{22} 羟基烷磺酸盐或烷基甘油醚磺酸盐(AGS)；或芳族磺酸盐如烷基苯磺酸盐。

阴离子表面活性剂也可以是烷基硫酸盐(如 C_{12}-C_{18} 烷基硫酸盐)或烷基醚硫酸盐(包括烷基甘油醚硫酸盐)。烷基醚硫酸盐当中为具有下式的那些:

$RO(CH_2CH_2O)_nSO_3M$

其中，R 为具有 8-18 个碳原子、优选为 12-18 个碳原子的烷基或链烯基；n 的平均值大于 1.0、优选为 2-3；M 为增溶阳离子如钠、钾、

铵或取代的铵。优选月桂基醚硫酸铵或钠。

阴离子表面活性剂也可以是烷基磺基琥珀酸盐(包括一-和二烷基，如 C_6-C_{22} 磺基琥珀酸盐)；烷基和酰基牛磺酸盐；烷基和酰基肌氨酸盐；磺基乙酸盐；C_8-C_{22} 烷基磷酸盐及磷酸盐；烷基磷酸酯和烷氧基烷基磷酸酯；酰基乳酸盐；C_8-C_{22} 一烷基琥珀酸盐和马来酸盐；磺基乙酸盐和酰基羟乙磺酸盐。

磺基琥珀酸酯可以是具有下式的一烷基磺基琥珀酸盐：

$R^4O_2CCH_2CH(SO_3M)CO_2M$;

下式的酰氨基-MEA 磺基琥珀酸盐：

$R^4CONHCH_2CH_2O_2CCH_2CH(SO_3M)CO_2M$,

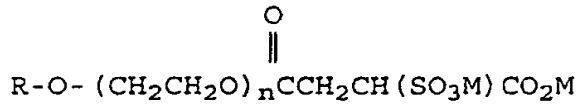
其中，R^4 为 C_8-C_{22} 烷基，M 为增溶阳离子；

下式的酰氨基-MIPA 磺基琥珀酸盐：

$RCONH(CH_2)CH(CH_3)(SO_3M)CO_2M$

其中 M 如上所定义。

同时还包括烷氧基化的柠檬酸磺基琥珀酸盐；和烷氧基化的磺基琥珀酸盐，如：



其中，n=1-20；M 如上所定义。

肌氨酸盐通常由下式表示：

$RCON(CH_3)CH_2CO_2M$

其中，R 为 C_8-C_{20} 烷基，M 为增溶阳离子。

牛磺酸盐通常由下式确定：

$R^2CONR^3CH_2CH_2SO_3M$

其中，R^2 为 C_8-C_{20} 烷基，R^3 为 C_1-C_4 烷基，M 为增溶阳离子。

另一类阴离子表面活性剂为如下列的各种羧酸酯：

$R\text{-}(CH_2CH_2O)_nCO_2M$

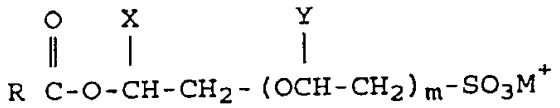
其中，R 为 C_8-C_{20} 烷基；n 为 0-20；M 如上所定义。

可用的其他羧酸盐为酰氨基烷基多肽羧酸盐，如由 Seppic 提供的 Monteine LCQ®。

可用的另一种表面活性剂为 C_8-C_{18} 酰基羟乙磺酸盐。通过使碱金属羟乙磺酸盐与具有 6-18 个碳原子、碘值小于 20 的混合脂族脂肪酸进行反应制备这些酯。至少 75%的混合脂肪酸具有 12-18 个碳原子，并且高达 25%具有 6-10 个碳原子。

如果存在酰基羟乙磺酸盐，则其量通常为总组合物的约 0.5-15%(重量)。优选该组分的量为约 1-约 10%(重量)。

酰基羟乙磺酸盐可以是如 Ilardi 等人的美国专利第 5,393,466 号(此处通过引用并入到本主题申请中)中所述的烷氧基化的羟乙磺酸盐。此化合物具有如下通式:



其中，R 为具有 8-18 个碳原子的烷基基团，m 为 1-4 的整数，X 和 Y 为氢或具有 1-4 个碳原子的烷基基团，M^+为一价阳离子，如钠、钾或铵。

另一种可用的表面活性剂为 C8-C24 羧酸的盐(皂)。为了减少该皂对皮肤的刺激，优选 C8-C24 羧酸脂肪酸皂的浓度不超过总块状组合物的 10%。更优选，该皂的浓度不超过总块状组合物的 4%。最优选本发明的块状组合物不包括该羧酸皂。

两性离子和两性表面活性剂

两性离子表面活性剂的实例为那些可以广义描述为脂族季铵、磷鎓和有机四价硫化合物的衍生物的表面活性剂，其中所述脂族基团可以是直链，也可以是支链，并且其中一个脂族取代基含有约 8-约 18 个碳原子，一个含有阴离子基团，如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。这些化合物的一个通式为:

$$R^2\text{-}Y^{(+)}(R^3)_x\text{-}CH_2\text{-}R^4Z^{(-)}$$

其中，R^2含有约 8-约 18 个碳原子的烷基、链烯基或羟基烷基基团，0-约 10 个环氧乙烷基团和 0-约 1 个甘油基；Y 选自氮、磷和硫原子；R^3为含有约 1-约 3 个碳原子的烷基或一羟基烷基基团；当 Y 为硫原子时 X 为 1，当 Y 为氮或磷原子时 X 为 2；R^4为约 1-约 4 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基，Z 为选自羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根和磷酸根的基团。

这些表面活性剂的实例包括:

4-[N,N-二(2-羟基乙基)-N-十八基氨溶]-丁烷-1-羧酸盐;

5-[S-3-羟基丙基-S-十六基锍基]-3-羟基戊烷-1-硫酸盐;

3-[P,P-二乙基-P-3,6,9-三氧杂 tetradexocyl 磷镓基]-2-羟基丙烷-1-磷酸盐;

3-[N,N-二丙基-N-3-十二氧基-2-羟基丙基氨溶]-丙烷-1-膦酸盐;

3-(N,N-二甲基-N-十六基氨溶)丙烷-1-磺酸盐;

3-(N,N-二甲基-N-十六基氨溶)-2-羟基丙烷-1-磺酸盐;

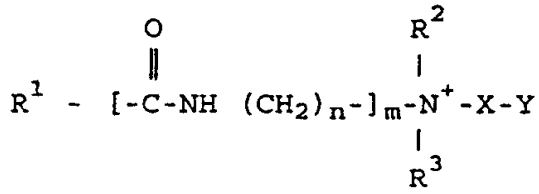
4-[N,N-二(2-羟基乙基)-N-(2-羟基十二烷基)氨溶]-丁烷-1-羧酸盐;

3-[S-乙基-S-(3-十二氧基-2-羟基丙基)锍基]-丙烷-1-磷酸盐;

3-[P,P-二甲基-P-十二烷基磷镓基]-丙烷-1-膦酸盐；和

5-[N,N-二(3-羟基丙基)-N-十六烷基氨溶]-2-羟基-戊烷-1-硫酸盐。

可用于本发明中的两性洗涤剂包括至少一个酸基。它可以是羧酸基，也可以是磺酸基。包括季氮原子，因此为季酰氨基酸。通常它们应包括 7-18 个碳原子的烷基或链烯基基团。通常它们满足以下的总结构式:



其中，R^1为 7-18 个碳原子的烷基或链烯基；

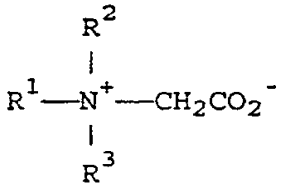
R^2和R^3每一个独立为 1-3 个碳原子的烷基、羟基烷基或羧基烷基；

n 为 2-4；

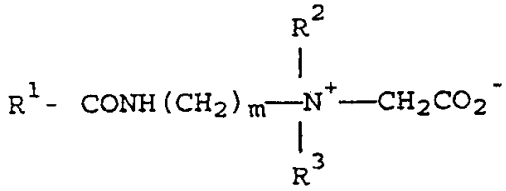
m 为 0-1；X 为任选被羟基所取代的 1-3 个碳原子的亚烷基；和

Y 为-CO_2-或-SO_3-。

包括在上述通式内的适宜两性洗涤剂包括下式的简单甜菜碱：



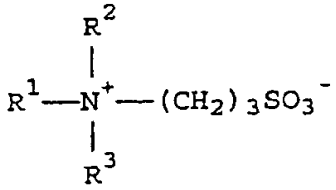
和下式的酰氨基甜菜碱：



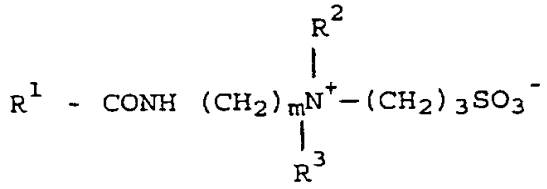
其中，m 为 2 或 3。

在两个式中，R^1、R^2和R^3如前所定义，R^1具体可为衍生自椰子的C_{12}和C_{14}烷基基团的混合物，使得至少一半、优选至少四分之三的基团R^1具有 10-14 个碳原子。R^2和R^3优选为甲基。

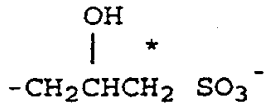
另一种可能是该两性洗涤剂为下式的磺基三甲铵乙内酯：



或

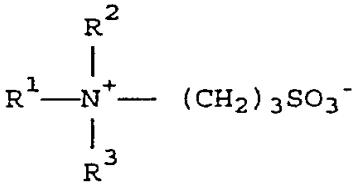


其中，m 为 2 或 3，或其中-$(CH_2)_3SO_3^-$被

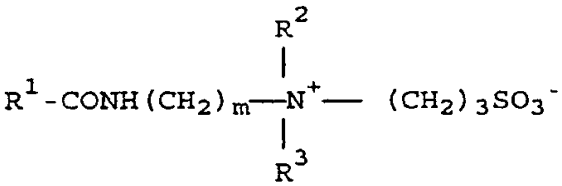


所置换的各种变体。在这些式中，R^1、R^2和R^3如前所述。

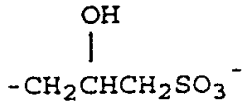
再一种可能是该两性洗涤剂为下式的磺基三甲铵乙内酯:



或



其中，m 为 2 或 3，或其中-$(CH_2)_3SO_3^-$被



所置换的各种变体。在这些式中，R^1、R^2和R^3如前所述。

两性乙酸盐(amphoacetate)和二两性乙酸盐也包括在可用的两性离子和/或两性化合物的范围内。

两性和/或两性离子表面活性剂的量通常为组合物的 0.1-20%(重量)、优选为 0.1-15%(重量)、更优选为 0.1-10%(重量)。

除了一种或一种以上的阴离子和两性和/或两性离子表面活性剂之外，表面活性剂体系可任选包括非离子表面活性剂。

非离子表面活性剂

可用的非离子表面活性剂具体包括具有疏水性基团和反应性氢原子的化合物如脂族醇、酸、酰胺或烷基酚与烯化氧、尤其是单独或与氧化丙烯一起使用的环氧乙烷的反应产物。具体的非离子洗涤剂化合物为烷基(C_6-C_{22})酚-环氧乙烷缩合物，脂族(C_8-C_{18})伯或仲线性或支链醇与环氧乙烷的缩合产物，以及通过环氧乙烷和氧化丙烯与乙二胺的反应产物进行缩合所得的产物。其他所谓的非离子洗涤剂化合物包括长链叔氧化胺、长链叔氧化膦和二烷基亚砜。

非离子表面活性剂也可以是糖酰胺，如多糖酰胺。具体来说，该表面活性剂可以是述于 Au 等人的美国专利第 5,389,279 号中的一种乳糖酰胺(lactobionamide)(此处通过引用并入本文)，或可以是述于 Kelkenberg 的美国专利第 5,009,814 号中的一种糖酰胺(此处通过引用并入本文)。

其他可用的表面活性剂述于 Parran Jr.的美国专利第 3,723,325 号以及公开于 Llenado 的美国专利第 4,565,647 号中的烷基多糖非离子表面活性剂，此处通过引用也一同并入本文。

优选的烷基多糖为下式的烷基聚苷:

$R^2O(C_nH_{2n}O)_t$(糖基)$_x$

其中，R^2选自烷基、烷基苯基、羟基烷基、羟基烷基苯基及其各种混合物，其中烷基基团含有约 10-约 18 个、优选约 12-约 14 个碳原子；n 为 0-3、优选为 2；t 为 0-约 10、优选为 0；x 为 1.3-约 10、优选为 1.3-约 2.7。糖基优选衍生自葡萄糖。为了制备这些化合物，首先形成醇或烷基聚乙氧基醇，然后再与葡萄糖或葡萄糖源反应，形成苷(连接于 1-位)。然后可将其他的糖基单元连接于其 1-位和前述糖基单元 2-、3-、4-和/或 6-位之间，优选主要在 2-位上。

(b)润肤油和保湿剂

个人清洗块状物也含有总块状组合物 5-40%、优选 10-25%的液体疏水性润肤油、液体亲水性保湿剂或其混合物。

25℃下液体疏水性润肤油在水中的溶解度低于 10%、优选低于 5%、最优选低于 1%。

液体润肤油的熔点低于 25℃，在 25℃下粘度小于 10^5 厘泊、优选小于 50,000 厘泊、最优选小于 10,000 厘泊。限定的所述油的熔解温度及粘度范围是关键的，因为为了得到令人满意的块状混合及当使用优选的铸塑熔融法时为了倒入块状物模具内，使油保持自由流动液态是很重要的。例如，超过上述粘度范围油将变得相当粘稠，这就妨碍了块状物各种成分在熔融态(如 85-125℃)下的有效混合，降低了熔融物的倾倒性，引起块状物均匀性及处理的困难。

润肤油选自烃油、硅氧烷、液体甘油二酯、液体甘油三酯、液体二-和三-甘油酯衍生物、液体烃酯、硅氧烷、甾醇、羊毛脂和防晒油，及其各种混合物。

烃油的实例为矿物油、矿脂、C8-C24 直链或支链烷基或链烯基化合物。

液体二-和三-甘油酯及其衍生物的实例为山梨醇、椰子油、霍霍巴油、马来酸豆油、蓖麻油、杏仁油、花生油、麦胚油、米糠油、

亚麻子油、杏核油、胡桃油、棕榈坚果油、乳香黄连木油、芝麻籽油、菜子油、杜松油、玉米油、桃核油、罂粟子油、松油、豆油、鳄梨油、向日葵籽油、榛子油、橄榄油、葡萄子油和红花油、牛油树酯、巴巴苏仁油、乳甘油酯及其各种混合物。

硅氧烷油的实例包括聚二甲基硅氧烷共聚醇和二甲基聚硅氧烷。

烃酯的实例包括肉豆蔻酸异丙酯和棕榈酸异十六烷基酯。

防晒油的实例包括丁基甲氧基二苯甲酰甲烷(商品名: Parsol 1789)、甲氧基肉桂酸辛酯(商品名: Parsol MCX)、二苯甲酮 quat、烟酰胺、padimate 0、P-脯氨酸。

更优选润肤油选自液体二-和三-甘油酯及其各种衍生物。

当使用液体亲水性保湿剂时，在 25℃下其在水中的溶解度不低于 50% (重量)。

液体保湿剂的熔解温度低于 25℃，其粘度小于 5000 厘泊、优选小于 1000 厘泊。

液体保湿剂选自以下各种多元醇: 甘油，丙二醇，各种液体聚亚烷基二醇如分子量小于 1000(使得它们在 25℃下为液体状态)的聚丙二醇、聚乙二醇，乙基己二醇和己二醇。

(c)固体两亲多元醇酯

本发明的块状物也包括总组合物 15-70%、优选 20-50%的固体两亲多元醇酯。

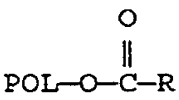
两亲多元醇酯由其亲水亲油平衡(HLB)值指定，该值由 Becher 和 Schick 和由 Marazall 在 Nonionic Surfactants-Phase Chemistry 的第 8 和第 9 章，Surfactant Sci. Series，23 卷，439-549 页中所定义，此处通过引用作为参考文献并入到本主题申请中。固体两亲多元醇酯的亲水亲油平衡(HLB)值为 2-15、优选为 2.5-10、最优选为 3-8。多元醇酯的 HLB 范围是关键的，因低于该范围，则多元醇酯与油(b)粘合得太紧，无法使油释放至含水溶液中，从而妨碍了该油传递至皮

肤上；超过该范围，则多元醇酯没有在固体块状基体中容纳述于(b)中的润肤油和保湿剂的性能，而引起油泄漏并从主体中分离出来。

多元醇酯的熔解温度为 40-90℃、优选为 45-70℃；从而使得由该多元醇酯所形成的包囊油的基体在使用条件下在块状物内呈固体状。

多元醇酯与述于(b)中的润肤油与保湿剂的总和的重量比不小于 1:1、优选不小于 1.5:1；该重量比是关键的，因低于此比率，则油和保湿剂无法令人满意地包容于块状物的固体基体中，导致油泄漏并从主体中分离出来。

我们将固体两亲多元醇酯定义为被有机酸所酯化或部分酯化的多元醇，可表示如下：



其中，POL 为多元醇部分，R 为疏水性部分，一个或一个以上的{-O-(C=O)-R}官能基化学连接于多元醇部分的一个或一个以上的羟基基团上。

例如，多元醇部分(POL)可衍生自甘油、丙二醇、聚丙二醇、乙二醇、聚乙二醇、乙基己二醇、己二醇和季戊四醇或其各种混合物。

疏水性基团 R 选自烷基、芳基、烷基芳基、亚烷基、酰基的各种衍生物以及脂肪和油的各种衍生物或其混合物。优选 R 为 C8-C22 直链或支链烷基官能基、最优选为 C12-C22 烷基官能基的衍生物。

所述固体两亲多元醇酯的实例包括各种甘油脂肪酸酯和甘油酯，如一月桂酸甘油酯(来自 Henkel，商品名为 Monomuls 90L-12)和一硬脂酸甘油酯(来自 Stepan，商品名为 GMS Pure)；各种亚烷基二醇脂肪酸酯，如一硬脂酸乙二醇酯和一月桂酸乙二醇酯(来自 RP，商品名为 Alkamuls)；各种季戊四醇脂肪酸酯，如硬脂酸季戊四醇酯；各种聚甘油脂肪酸酯，如三硬脂酸六甘油酯。一些适宜的多元醇酯

的物理性能列举于表 1 中。

表 1 适用于本发明中的多元醇酯的实例及性能

多元醇酯	熔解温度(℃)	HLB 值	商品名/供应商
一月桂酸甘油酯	56-65	4.9	Monomuls 90L-12/Henkel Corp.
一硬脂酸甘油酯	56-65	3.8	Kessco GMS Pure/Stepan
硬脂酸乙二醇酯	52-56	2.9	Kessco EGMS 70/Stepan

(d)任选的结构物

组合物也可含有 0-30%(重量)、优选为 5-20%(重量)的任选结构物和/或填料。这种结构物可用来增强块状物的整体性，改进处理性能并增强所需的使用者感观性能。

任选的结构物和/或填料的总重量百分数必须低于(c)中所定义的多元醇酯的重量百分数。这个对于任选结构物的上限的规格是关键的，因超过该范围，则块状物的容纳油的性能降低，从而引起油泄漏和/或油相从主体中分离出来；或块状物的油释放性能降低，从而妨碍油释放进入含水清洗液并经由个人清洗的途径传递至皮肤上。

任选的结构物通常是长链、优选为直链和饱和的(C_8-C_{24})脂肪酸或其酯衍生物；和/或分支的长链、优选为直链和饱和的(C_8-C_{24})醇或其醚衍生物。

任选的结构物也可以是分子量为 2000-20,000、优选为 3000-10,000 的聚亚烷基二醇。那些 PEG 可从市场上购得，如由 Union Carbide 销售的商品名为 CARBOWAX SENTRY PEG 8000 或 PEG 4000 的那些。可用的任选结构物包括淀粉、优选为水溶性淀粉，如麦芽糖糊精和聚乙烯蜡或石蜡。

任选的结构物也可以是采用疏水性的部分进行化学改性的水溶性聚合物如 EO-PO 嵌段共聚物、疏水性改性的各种 PEG 如 POE(200)-甘油基-硬脂酸酯，glucam DOE 120(PEG 120 甲基葡糖二油酸酯)和 Hodag CSA-102(PEG-150 硬脂酸酯)以及来自 Rewo Chemicals 的 Rewoderm® (PEG 改性的椰油酸甘油酯、棕榈酸甘油酯或牛油酸甘油

酯)。

任选的结构物也包括 Amerchol Polymer HM 1500(Nonoxynyl Hydroethyl Cellulose)。

此外，本发明的块状组合物可包括 0-15% (重量)以下各种任选的成分:

香料; 螯合剂，如乙二胺四乙酸钠(EDTA)、EHDP 或其量为 0.01-1%、优选为 0.01-0.05%的混合物; 以及着色剂、遮光剂和珠光剂如硬脂酸锌、硬脂酸镁、TiO_2、EGMS(一硬脂酸乙二醇酯)或 Lytron 621(苯乙烯/丙烯酸酯共聚物); 所有这些都可用于增强产品的外观或化妆性能。

组合物还可含有各种抗菌剂，如 2-羟基-4,2',4'-三氯二苯基醚(DP300); 各种防腐剂，如二羟甲基二甲基乙内酰脲(Glydant XL1000)、对羟基苯甲酸酯、山梨酸等。

组合物也可包括椰子酰基一-或二乙醇酰胺作为增泡剂，也可以采用强电离盐如氯化钠和硫酸钠增加益处。

抗氧化剂如丁基化的羟基甲苯(BHT)的用量可优选为约 0.01%，如适当时可更高。

可用作调节剂的阳离子聚合物包括 Quatrisoft LM-200 Polyquaternium-24、Merquat plus 3330-Polyquaternium 39; 和 Jaguar® 类型的调节剂。

可用作调节剂的聚亚乙基二醇包括:

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

可包括的另一种成分为剥离剂，如聚氧乙烯珠、胡桃壳和杏仁籽。

为了保护皮肤免遭太阳的伤害可包括的另一种成分为 0-20%的氧化锌和氧化钛。

在另一个实施方案中，本发明涉及新颖的个人清洗块状组合物，

它包括(1)含有皮肤 benefit 剂的辅助小片，和(2)含有表面活性剂体系的基体小片。

具体地说，所制成的辅助小片含有特定的具有限定 HLB 及熔解温度的作为液体疏水性油和/或亲水性保湿剂的主要载体的多元醇酯。本发明人意想不到地发现，当固体多元醇酯的 HLB 为 2.5-15、优选为 3-8 时，高含量的润肤油和保湿剂可令人满意地包容于固体基体中，并且该固体基体能使油和保湿剂释放到含水清洗液中并经个人清洗传递至皮肤上。

本发明还包括一种挤压的块状组合物，它是采用约 5-80%、优选为 10-50%、最优选为 20-40%以固体小片、薄片、粉末、颗粒或其混合物形式的辅助组合物和约 20-95%以小片、薄片、颗粒或其混合物形式的表面活性剂体系(基体小片)制成的，其中所述表面活性剂选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂及其混合物。表面活性剂体系也可含有微量的日用香料、防腐剂、肤感改性剂(如瓜耳胶)等。也可含有游离脂肪酸和/或结构物/惰性填料。

第二种小片的表面活性剂体系优选包括如下成分的一种或两种:

(i) 羧酸皂;

(ii) 合成阴离子表面活性剂，优选在 25℃下为固体形式，如椰油基羟基乙磺酸钠，和两性表面活性剂如椰油酰胺丙基甜菜碱。

在本发明的另一个实施方案中，本发明包括一种制备含有 benefit 剂的小片、薄片、颗粒、粉末或其混合物形式的辅助组合物的方法，它含有:

(1) 50-95%选自上述(a)(1)-(2)的载体;

(2) 5-50%选自(b)的 benefit 剂;

(3) 0-10%选自增稠剂和流变学改性剂的任选成分;

(4) 0-10%水。

辅助小片包括 50-95%、优选为 65-90%与以上块状组合物所述相同的两亲多元醇酯的辅助小片。它们也可以含有如以上块状组合物所讨论的相同任选结构物。在小片中，可用结构物来改进处理性能，增强所需的感观性能，并改良辅助小片的溶解速率以便增强块状物的整体性。

任选结构物和/或填料的总重量百分数必须小于辅助小片组合物中多元醇酯的重量百分数。这个对于任选结构物的上限的规格是关键的，因一旦超过此范围，小片组合物的贮油性能将降低，从而引起油泄漏和/或油相从主体中分离出来；或块状物的油释放性能将降低，这将妨碍油释放进含水清洗液中并经个人清洗途径到达皮肤。

辅助小片也含有总块状组合物 5-50%、优选为 10-35%、最优选为 10-25%的液体疏水性润肤油、液体亲水性保湿剂或其混合物。

25℃下液体疏水性润肤油在水中的溶解度低于 10%、优选低于 5%、最优选低于 1%。

液体润肤油的熔解温度低于 25℃，并且在 25℃下粘度小于 10^5 厘泊、优选小于 50,000 厘泊、最优选小于 10,000 厘泊。所述油的熔解温度及粘度范围是关键的，因为为了得到令人满意的块状混合及当使用优选的铸塑熔融法时为了倒入块状物模具内，使油保持自由流动液态是很重要的。例如，一旦超过上述粘度范围油将变得相当粘稠，这就妨碍了块状物各种成分在熔融态(如 85-125℃)下的有效混合，从而降低了熔融物的倾倒性，造成块状物在均匀性及处理方面的困难。

润肤油选自烃油、硅氧烷、液体甘油二酯、液体甘油三酯、液体二-和三-甘油酯衍生物、液体烃酯、硅氧烷、甾醇、羊毛脂和防晒油。

烃油的实例为矿物油、矿脂、C8-C24 直链或支链烷基或链烯基化合物。

液体二-和三-甘油酯及其衍生物的实例为山梨醇、椰子油、霍霍

巴油、马来酸豆油、蓖麻油、杏仁油、花生油、麦胚油、米糠油、亚麻子油、杏核油、胡桃油、棕榈坚果油、乳香黄连木油、芝麻籽油、菜子油、杜松油、玉米油、桃核油、罂粟子油、松油、豆油、鳄梨油、向日葵籽油、榛子油、橄榄油、葡萄子油和红花油、牛油树酯、巴巴苏仁油、乳甘油酯及其各种混合物。

硅氧烷油的实例包括聚二甲基硅氧烷共聚醇和二甲基聚硅氧烷。

烃酯的实例包括肉豆蔻酸异丙酯和棕榈酸异十六烷基酯。

防晒油的实例包括选自丁基甲氧基二苯甲酰甲烷(商品名: Parsol 1789)、PABA、甲氧基肉桂酸辛酯(商品名: Parsol MCX)、二苯甲酮quat、烟酰胺、padimate 0、P-脯氨酸的紫外吸收油。

更优选润肤油选自液体二-和三-甘油酯及其各种衍生物。

当使用液体亲水性保湿剂时，在25℃下其在水中的溶解度不低于50%(重量)。

液体保湿剂的熔解温度低于25℃，并且其粘度小于5000厘泊、优选小于1000厘泊。

保湿剂选自以下各种多元醇: 甘油，丙二醇，各种液体聚亚烷基二醇如分子量小于1000(以使得它们在25℃下为液体状态)的聚丙基醇、聚乙二醇，乙基己二醇和己二醇。

此外，本发明的辅助小片组合物可包括0-15%(重量)以下各种任选的成分:

香料; 量为0.01-1%、优选为0.01-0.05%的螯合剂，如乙二胺四乙酸钠(EDTA)、EHDP或其混合物; 以及着色剂、遮光剂和珠光剂如硬脂酸锌、硬脂酸镁、TiO_2、EGMS(一硬脂酸乙二醇酯)或Lytron 621(苯乙烯/丙烯酸酯共聚物); 所有这些都可用于增强产品的外观或化妆性能。

小片组合物还可含有各种抗菌剂，如2-羟基-4,2',4'-三氯二苯基醚(DP300); 各种防腐剂，如二羟甲基二甲基乙内酰脲(Glydant

XL1000)、对羟基苯甲酸酯、山梨酸等。

小片组合物也可包括椰子酰基一-或二乙醇酰胺作为增泡剂，也可以采用强电离盐如氯化钠和硫酸钠增加益处。

抗氧化剂如丁基化的羟基甲苯(BHT)的用量可优选为约 0.01%，如适当时可更高。

可用作调节剂的阳离子聚合物包括 Quatrisoft LM-200 Polyquaternium-24、Merquat Plus 3330-Polyquaternium 39; 和 Jaguar® 类型的调节剂。

小片组合物也可含有总小片组合物 0-10%选自二氧化硅、淀粉或两者的混合物的增稠剂。优选所述淀粉为麦芽糖糊精或马铃薯或玉米淀粉。一种有关的二氧化硅为热解法二氧化硅，通常是通过四氯化硅蒸汽在氢和氧的火焰中进行水解而制得的。此方法得到 7-30 毫微米的颗粒。优选在所述各种任选结构物(在(1)中定义)包括在小片组合物之内的条件下将所述增稠剂结合到小片中。

最后可将辅助小片与包括表面活性剂体系的小片(“基体”小片)混合。

基体小片包括总小片组合物表面活性剂或各种表面活性剂的混合物 10-70%、优选为 15-60%、最优选为 25-50%的表面活性剂体系(与上述涉及块状组合物有关的表面活性剂体系相同)。

基体小片也可含有一种任选的结构物和/或填料。这些结构物可用来改进处理性能，并增强所需的使用者感观性能，改良熔解温度(克拉夫温度)，以及基体小片的溶解速率以便增强块状物的整体性。

结构物如上在块状组合物中所述。

基体小片也可任选包括 0-15%与上述块状组合物中所讨论的相同的那些成分。

本发明在以下的实施例中将做更详细地阐述。这些实施例仅用于说明的目的，丝毫没有限制各权利要求的范畴的用意。

除了在操作和比较例中之外，或除非另有说明，否则在本说明

书中指示各种物质的数量或比率或反应条件、物质的物理性能和/或用途的所有数字均应理解为被用词“大约”所修饰。

在本说明书中用词“包括”用来指定存在的所述特征、步骤、组分等，但不排除存在或增加一种或一种以上的特征、整数(integer)、步骤、组分或其组合(group)。

除非另有说明，否则所有在实施例及说明书中的百分数均指重量百分数。

实施例

方案

柔和性评价

玉米蛋白溶解实验用来初步筛选所研究制剂的刺激潜力。在一个 8 盎司的广口瓶中制备 30 毫升制剂的含水分散体。将分散体置于 45℃的浴中直至完全溶解为止。在室温下平衡后将 1.5 克玉米蛋白粉末加入到每一种溶液中，快速搅拌 1 小时。然后将溶液转移至离心管中，在约 3,000rpm 下离心 30 分钟。将未溶的玉米蛋白分离出来，漂洗并在 60 的真空烘箱中干燥至恒重。根据重量分析测定与刺激潜力成比例的加溶玉米蛋白的百分数。

3-4 天贴剂(patch)试验用来评价含有 1%DEFI 活性剂(椰油基羟乙基磺酸钠)和不同水平的结构物/共活化剂的含水分散体的皮肤柔和性。将贴剂(Hilltop® Chambers，大小为 25 毫米)以绷带型敷着(Scanpor®型)的形式施用到试验小组成员的外上臂处。在每一次指定的接触时间后(第一次贴剂为 24 小时，第二次、第三次或第四次为 18 小时)除去贴剂，在一致的光照下由训练的检查员通过肉眼根据部位的严重程度(红斑及干燥)评定等级。

制剂处理:

通过铸塑熔融法制备块状固体。首先在 80-120℃下、在液体混合器内采用架空搅拌器将 100-2000 克规模的各种组分在一起混合 30-60 分钟。然后加入其余的各种组分，将水的含量调节至约 8-15%(重

量)。将该批物质覆盖以防水分损失，并搅拌约 15-45 分钟。然后除去覆盖物，使混合物干燥。在干燥阶段期间于不同时间取出不同水分含量的样品并通过具有汽轮滴定仪的卡尔·费歇尔滴定进行测定。在最终的水分水平(0-3%)下，将自由流动液体形式的混合物滴入到块状物模具内并在室温下冷却 4 小时。固化后将模具内熔融的混合物铸塑成块状固体。

实施例 1

与 PEG 8000 和棕榈酸/硬脂酸相比采用多元醇酯作为油结构物的优点

选择由多元醇酯(一月桂酸甘油酯)、PEG 8000 和脂肪酸组成的具有 20%向日葵籽油的块状物构筑体系来测试制剂令人满意的贮油和释放油的性能。

比较例 1

如三相图(图 1)中所示，将 PEG 8000 含量高(即 PEG 8000 的浓度超过总构筑体系的 50%)的样品分离为油性顶层和由其余物质组成的底层。将富含 PEG 的样品冷却至室温得到油泄漏的粘性固体。这即意味 PEG 8000 不宜作为高油块状物的主要结构物，这与实施例 2 中所讨论的发现是一致的。

比较例 2

在图 1 富含脂肪酸的区域中(即 FA 的浓度超过总构筑体系的 60%)，样品在 95℃下形成了单一各向同性液体。将这些样品冷却至 25℃得到坚固松脆固体。但是，如在光学显微镜下所观察的那样，没有油从固体释放至水中，而这并非是有益传递所需的。因此，各种传统的疏水性粘合剂如硬脂酸/棕榈酸或蜡并非是高油块状物的主要理想结构物。

本发明

在富含多元醇酯的区域中(即一月桂酸甘油酯的浓度超过 50%)，

样品在95℃下形成了单相各向同性液体。将熔融的混合物冷却至25℃得到能使油释放至水相的坚固松脆固体。因此，对于最佳油的携带及释放来说，单酸甘油酯应用作主要的结构物(即不低于总块状物构筑体系的50%)。

实施例2

本发明的制剂和比较块状物

制剂F-1、F-2和F-3含有20%向日葵籽油，并主要由多元醇酯如一月桂酸甘油酯和一硬脂酸甘油酯(两者都是多元醇酯)所构成。在这些制剂中主要的起泡成分为SLES和CAP甜菜碱。结果，F-1提供类似洗剂的、油性泡沫以及洗后强烈湿润皮肤的感觉。F-2提供类似于F-1的泡沫及肤感，但所述块状物比F-1硬得多。F-3提供类似于F-1和F-2的泡沫及肤感，但明显没那么糊烂(mush)。F-4采用一硬脂酸乙二醇酯(多元醇酯)来构成块状物以获得独特的油性洗后肤感。F-5含有椰油基羟乙基磺酸钠作为主要的起泡表面活性剂。向日葵籽油与单酸甘油酯组合后，块状物F-5提供更加奶油状(creamy)的多泡并保留油性肤感。本发明的块状物F-6混入20%的甘油代替向日葵籽油。多元醇酯(一硬脂酸甘油酯)构筑了块状物中20%的甘油液体而没有发生泄漏或相分离现象，该块状物提供独特润肤感觉并对皮肤特别的柔和。

C-1是不含油和多元醇酯的比较块状物，因而缺乏由本发明的块状物(即F-1至F-6)所提供的油性感觉。当与本发明的块状物相比时，该块状物对皮肤更加刺激(参见实施例3和4)。

与主要由多元醇酯所构筑的本发明块状物相反，C-2由PEG 8000和硬脂/棕榈(脂肪)酸所构成，并且一月桂酸甘油酯与PEG 8000及脂肪酸总和的重量比略低于1(即26.84/(25+3.67)=0.94)。结果，在混合期间一部分向日葵籽油从主体中分离出来，并在做成的块状物中发现有油积聚。因此，本发明关键之处在于必须使用多元醇酯作为主要结构物以便将油截留在块状物的固体基体内。

00·07·24

表 2　本发明的制剂以及比较块状物

成分	F-1 %（重量）	F-2 %（重量）	F-3 %（重量）	F-4 %（重量）	F-5 %（重量）	F-6 %（重量）	C-1 %（重量）	C-2 %（重量）
椰油基羟乙基磺酸钠	5.0	8.0	8.0	8.0	27.0	0	27.0	12.5
月桂基硫酸钠	10.0	6.0	6.0	6.0	0	10.0	0	5.0
椰子酰氨基丙基甜菜碱	10.0	6.0	6.0	6.0	5.0	10.0	5.0	5.0
一月桂酸甘油酯	19.0	40.65	0	0	27.6	0	0	26.84
一硬脂酸甘油酯	19.0	0	40.65	0	0	41.0	0	0
硬脂酸/棕榈酸	5.0	2.35	2.35	0	8.4	5.0	17.0	3.67
一硬脂酸乙二醇酯	0	0	0	40.65	0	0	0	0
PEG 8000	8.0	15.0	15.0	15.0	10.0	10.0	22.0	25.0
麦芽糖糊精	0	0	0	0	0	0	10.0	0
PEG 300	0	0	0	0	0	0	2.0	0
PEG 1450	0	0	0	0	0	0	3.0	0
硬脂酸钠	4.0	0	0	0	0	0	6.0	0
羟乙基磺酸钠	0.2	0.4	0.4	0.4	1.2	0	2.2	0.5
甘油	0	0	0	0	0	20.0	0	0
向日葵籽油	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	0	0	20.0
水		1.6	1.6	1.6	0.8	4.0	5.8	1.5

实施例 3

含高含量的油及多元醇酯的块状物的皮肤超柔和性

表 3 显示通过清洗实施例 2 表 2 中所示的块状物制剂溶解的玉

米蛋白的重量百分数。我们发现，检测不到制剂 F-1 和 F-5(本发明)所溶解的玉米蛋白量(<<10%)；相反，制剂 C-1(比较)溶解了约 16%的玉米蛋白。结果显示含有高浓度的向日葵籽油(即 20%)和单酸甘油酯(多元醇酯)的本发明块状物(F-1 和 F-5)对皮肤具有特别低的刺激潜力。当与本发明的 F-1 和 F-5 块状物相比时，没有(w/o)所述油及多元醇酯的比较块状物 C-1 将具有特别高的刺激皮肤的潜力。

表 3　玉米蛋白试验的结果

块状物制剂	溶解的玉米蛋白 %
F-1(本发明)	<<10
F-5(本发明)	<<10
C-1(比较)	16.0

实施例 4

如表 4 中所示，体内进行的人体皮肤贴剂试验表明，本发明的块状物(即实施例 2 的 F-1 和 F-6)要比比较块状物(即实施例 2 的 C-1)温和得多。不希望受缚于理论，本发明块状物 F-1 和 F-6 含有高含量的润肤油或保湿剂及单酸甘油酯(也为润肤剂)，它们都有益于皮肤柔和。同时单酸甘油酯(多元醇酯)也容纳了块状物中各种液体超温和表面活性剂如 SLES 和 CAP 甜菜碱，从而降低对皮肤的刺激。

表 4　体内进行的人体皮肤贴剂试验结果

块状物制剂	贴剂试验分数：在第 4 天各等级的总和 (较低的总和-->更有刺激性，对于测试物而言为了明显不同于对照物，要求各等级总和约差 18(即 90%的置信水平))
F-1(本发明)	52.0
F-6(本发明)	81.0
C-1(比较对照物)	28.0

实施例 5

在本发明开发的高油含量的块状物可用来携带防晒油，经清洗皮肤防晒油可从块状物传递至皮肤。在制剂 F-7 和 F-8 中，混入了 Parsol

MCX(一种紫外吸收油，防晒剂)。两种块状物都提供了油性的肤感。F-7 提供一种类似洗剂的泡沫，而 F-8 则提供似奶油状的丰富的泡沫。

化学全称或 CTFA 名称	F-7 % (重量)	F-8 % (重量)
椰油基羟乙基磺酸钠	7.93	27.0
棕榈酸/硬脂酸	2.44	8.68
椰油酰氨基丙基甜菜碱	5.95	5.00
对-甲氧基肉桂酸乙基己基酯(Parsol MCX)	19.83	20.0
PEG 8000	14.87	10.0
一硬脂酸甘油酯	40.3	26.6
月桂基醚硫酸钠-3eo	5.95	---
目标水	1.0	0.57
日用香料(Dove Shower Gel)	0.5	0.29
羟乙基磺酸钠	0.49	1.15
氯化钠	0.4	0.37
二氧化钛	0.3	0.30
EDTA	0.02	0.02
EHDP	0.02	0.02
总计	100	100

实施例 6

与 PEG 8000 和棕榈酸/硬脂酸相比采用多元醇酯作为油结构物的优点

选择携带 20%向日葵籽油、由多元醇酯(一月桂酸甘油酯)、PEG 8000 和脂肪酸所组成的块状物结构体系来测试制剂令人满意的贮油和释放油的性能。

比较例

如三相图(图 1)中所示，将 PEG 8000 含量高(即 PEG 8000 的浓度超过总结构体系的 50%)的样品分离为油性顶层和由其余成分所组成的底层。将富含 PEG 的样品冷却至室温得到油泄漏的粘性固体。这意味着 PEG 8000 不宜作为高油含量块状物的主要结构物，这与实施例 2 中所讨论的发现是一致的。

比较例

在图 1 富含脂肪酸的区域中(即 FA 的浓度超过总结构体系的 60%)，样品在 95℃下形成了单一各向同性液体。将这些样品冷却至 25℃得到坚固松脆固体。但是，如在光学显微镜下所观察的那样，没有油从固体释放至水中，而这并非是有益传递所需的。因此，各种传统的疏水性粘合剂如硬脂酸/棕榈酸或蜡并非是高油含量块状物的主要理想结构物。

本发明

在富含多元醇酯的区域中(即一月桂酸甘油酯的浓度超过 50%)，样品在 95℃下形成了单相各向同性液体。将熔融的混合物冷却至 25℃得到能使油释放至水相的坚固松脆固体。因此，对于最佳油的携带及释放来说，单酸甘油酯应用作主要的结构物(即不低于总块状物结构体系的 50%)。

实施例 7

含油辅助小片的制备

通过在 85-120℃下首先熔解 1500 克一硬脂酸甘油酯(来自 Stepan，商品名为 GMS 纯)，采用架空混合器混合 30-120 分钟并使 GMS 脱气来制备辅助小片。然后搅拌加入向日葵籽油搅拌。在进行熔解及均匀混合后，一硬脂酸甘油酯与向日葵籽油彼此之间变得可混溶并形成一种各向同性溶液。然后将该各向同性溶液逐渐倒入温度设置于 0-15℃的冷却辊中，收集辅助小片或薄片。辅助小片含有 30%的向日葵籽油和 70%的一硬脂酸甘油酯，熔解温度为 50-70℃。

实施例 8

含有 Dove®的成品块状物的制备

将 857 克通过实施例 6 制备的辅助小片(含有 30%的向日葵籽油)与作为基体小片的含有表面活性剂体系的 2000 克 Dove®(代表最终块状物的 70%)在螺条混合器中混合，在真空下的螺杆速度约为 20 rpm

的 Weber Seelander 双联压炼机中进行压条。将压条机的鼻锥形筒丝加热至 45-50℃。采用具有尼龙、枕型的冲模的 Weber Seelander L4 液压机将切下来的胶粒在位(in place)冲压成块状物。

成品块状物含有 70%作为基体小片的 Dove®以及 30%所述辅助小片。所述 Dove®基体小片具有如下组分:

约 40-60%脂肪酸羟乙基磺酸盐;

约 20-30%脂肪酸;

约 1-10%的羟乙基磺酸钠;

约 5%的椰油酰氨基丙基甜菜碱; 和

剩余的防腐剂、染料、水和其他微量成分。

压条物料通过速率如同单独 Dove®时一样的好。实验显示含有润肤剂的小片可成功混入块状物中而不影响处理, 因此随后可传递润肤剂(在该情况中为向日葵籽油)。这种块状物也可以提供各种令人感兴趣的感觉信号, 包括奶油状的、密集的泡沫以及洗后油性滋润的皮肤等。

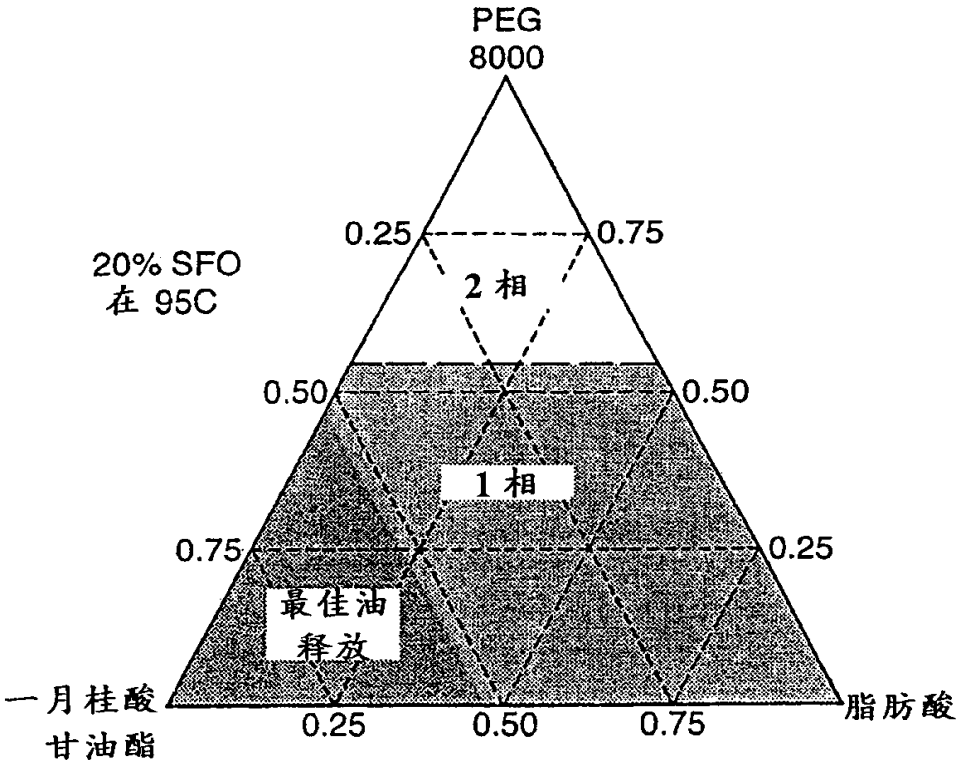
实施例 9

含有 82/18 脂肪酸皂的成品块状物的制备

将通过实施例 6 制备的含有 30%向日葵籽油的 30%辅助小片与作为基体小片的代表 70%最终块状物的 82/18 脂肪酸皂混合。首先在 σ 叶片式搅拌机中加热 82/18 脂肪酸皂直至所述材料变得柔软和可弯曲为止。调节水分使最终的产品含 10-30%的水分。此时也加入香料使最终产品含有 1.5%的香料。然后将脂肪酸皂小片精制成 3 毫米直径的片状物并在辊筒中与辅助小片混合。然后将掺合物重新精制成 3 毫米直径的片状物以确保 82/18 皂及辅助小片的均匀性。进一步的处理得到挤压的胶粒, 将其切下并制成块状物。辅助小片加入到皂基体中不影响过程。

说 明 书 附 图

图 1


PEG
8000
0.25
0.75
20% SFO
在 95C
2 相
0.50
0.50
1 相
0.75
0.25
最佳油
释放
一月桂酸
甘油酯
0.25
0.50
0.75
脂肪酸