



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112912051 A

(43) 申请公布日 2021.06.04

(21) 申请号 201880097819.0

(22) 申请日 2018.10.30

(30) 优先权数据

62/733,744 2018.09.20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/079729 2018.10.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/057761 EN 2020.03.26

(71) 申请人 西姆莱斯股份公司

地址 德国霍尔茨明登

(72) 发明人 R·皮莱 J·西韦特 Y·桑德尔

T·斯蒂芬 O·伦茨 C·沃尔特

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

代理人 王思琪 王建秀

(51) Int.Cl.

A61K 8/34 (2006.01)

A61Q 17/00 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

A61Q 5/12 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

A61Q 19/10 (2006.01)

A61Q 5/02 (2006.01)

A61Q 15/00 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

C07C 1/00 (2006.01)

A61K 8/35 (2006.01)

权利要求书2页 说明书85页

(54) 发明名称

包含1,2-戊二醇的组合物

(57) 摘要

提出一种含有1,2-戊二醇的化妆和/或药物和/或清洁剂组合物,其中所述1,2-戊二醇通过含有以下步骤的方法获得:(a)提供至少一种选自糠醇和糠醛的原料;(b)在非均相催化剂的存在下,使至少一种所述起始原料与氢反应形成1,2-戊二醇,其中所述非均相催化剂包括:-一种或多种选自组包括金属形式的铂、铑、钌、镍、钨和铱的金属,和/或-一种或多种金属选自组包括铂、铑、钌、镍、钨和铱的化合物;和-一种或多种选自组包括活性炭、氧化铝、二氧化硅和碳化硅的载体材料;和(c)从反应混合物中移出由此获得的1,2-戊二醇。

1. 一种含有1,2-戊二醇的组合物,其中所述1,2-戊二醇通过含有以下步骤的方法获得:

(a) 提供至少一种选自糠醇和糠醛的原料;

(b) 在非均相催化剂的存在下,使至少一种所述起始原料与氢反应形成1,2-戊二醇,其中所述非均相催化剂包括:

-一种或多种选自组包括金属形式的铂、铑、钌、镍、钯和铱的金属,和/或

-一种或多种金属选自组包括铂、铑、钌、镍、钯和铱的化合物;和

-一种或多种选自组包括活性炭、氧化铝、二氧化硅和碳化硅的载体材料;和

(c) 从反应混合物中移出由此获得的1,2-戊二醇。

2. 根据权利要求1所述的组合物,含有约0.1至约10重量%的1,2-戊二醇。

3. 根据权利要求1所述的组合物,含有约0.5至约5重量%的1,2-戊二醇。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述1,2-戊二醇基本不含恶臭杂质和引起臭味的杂质。

5. 根据权利要求1所述的组合物是化妆和/或药物组合物。

6. 根据权利要求5所述的组合物是护肤,护发,个人护理,防晒和/或口腔护理组合物。

7. 根据权利要求5所述的组合物是美容霜、洗剂、喷雾剂、乳剂、软膏、凝胶或摩丝。

8. 根据权利要求1所述的组合物是洗涤剂组合物。

9. 根据权利要求8所述的组合物是重垢型粉末洗涤剂、重垢型液体洗涤剂、轻垢型粉末洗涤剂、轻垢型液体洗涤剂、织物柔软剂、手动洗碗剂、多用途洗涤剂等。

10. 根据权利要求1所述的组合物还含有具有6至12个碳原子的1,2-链烷二醇。

11. 根据权利要求10所述的组合物,其中所述1,2-链烷二醇选自组包括1,2-己二醇、1,2-庚二醇、1,2-辛二醇、1,2-壬二醇、1,2-癸二醇、1,2-十一烷二醇、1,2-十二烷二醇、1,2-十四烷二醇及其混合物。

12. 根据权利要求10所述的组合物含有约0.1至约5重量%的所述1,2-链烷二醇,基于组合物计。

13. 根据权利要求1所述的组合物还含有4-羟基苯乙酮。

14. 根据权利要求13所述的组合物,含有约0.01至约2重量%的4-羟基苯乙酮,基于组合物计。

15. 一种提供具有改善的嗅觉性能和稳定性的化妆和/或药物和/或清洁剂组合物的方法,包括以下步骤或由以下步骤组成:

(a) 提供化妆和/或药物组合物和

(b) 加入一定量的1,2-戊二醇,所述1,2-戊二醇由以下方法得到:

(i) 提供至少一种选自糠醇和糠醛的原料;

(ii) 在非均相催化剂的存在下,使至少一种所述起始原料与氢反应形成1,2-戊二醇,其中所述非均相催化剂包括:

-一种或多种选自组包括金属形式的铂、铑、钌、镍、钯和铱的金属,和/或

-一种或多种金属选自组包括铂、铑、钌、镍、钯和铱的化合物,

-一种或多种选自组包括活性炭、氧化铝、二氧化硅和碳化硅的载体材料;和

(iii) 从反应混合物中移出由此获得的1,2-戊二醇。

16.1,2-戊二醇作为添加剂用于制备具有改善的嗅觉性能和稳定性的化妆和/或药物和/或清洁剂组合物的用途,其中所述1,2-戊二醇通过以下方法获得:

(i) 提供至少一种选自糠醇和糠醛的原料;

(ii) 在非均相催化剂的存在下,使至少一种所述起始原料与氢反应形成1,2-戊二醇,其中所述非均相催化剂包括:

-一种或多种选自组包括金属形式的铂、铑、钌、镍、钯和铱的金属,和/或

-一种或多种金属选自组包括铂、铑、钌、镍、钯和铱的化合物,

-一种或多种选自组包括活性炭、氧化铝、二氧化硅和碳化硅的载体材料;和(iii) 从反应混合物中移出由此获得的1,2-戊二醇。

## 包含1,2-戊二醇的组合物

### 优先权

- [0001] 本发明要求美国临时申请  
US 62/733744  
2018年9月20日提交的优先权。

### 发明领域

[0002] 本发明涉及具有改善的嗅觉性能和稳定性的化妆和药物组合物领域,含有新质量的1,2-戊二醇。

### 背景技术

[0003] 1,2-链烷二醇并且特别是1,2-戊二醇是用于化妆和药物组合物的众所周知的添加剂,为其提供抗微生物稳定性并改善制剂中其他组分的溶解性。

[0004] 在市场上可以找到的质量通常是由1-戊烯或1,2-氧化戊烯制备得到的。然而,这些产品的主要缺点是它们可能带有轻微的腐臭味,因此在制剂中有必要掩盖该气味。实际上,当长时间储存制剂时,尤其是在较高温度下,这种臭味会变得更严重。

[0005] 已知有其他途径可得到1,2-戊二醇,例如在二氧化铂存在下对糠醇进行氢化。这些产品在新鲜制备时或多或少无味,显示出较好的嗅觉质量,但是当掺入制剂中并储存一段时间后,它们表现出相同的产生腐臭气味的趋势。另一个缺点是该制造过程比环氧化物的开环昂贵。

### 相关现有技术

[0006] 用于生产1,2-戊二醇的合适的起始原料是糠醇,其可以例如从甘蔗渣中大量地获得。从文献中已知,在糠醇的氢化或氢解中形成了各种化合物。

[0007] 例如,Adkins和Connor[*Journal of American Chemical Society* 53,1091 (1931)]报告了使用亚铬酸铜作为催化剂,在175°C的液相中,糠醇的氢化或氢解可产生40%1,2-戊二醇,30%1,5-戊二醇,10%戊醇以及20%四氢糠醇和甲基四氢呋喃的混合物。Kaufmann和Adams[*Journal of American Chemical Society* 45,3029 (1923)]报告了室温下在铂黑存在下糠醛氢解/氢化反应会产生糠醇、1-戊醇、四氢糠醇、1,2-戊二醇和1,5-戊二醇的混合物。

[0008] 进一步地,在Smith和Fuzek的著作中[*美国化学学会杂志* 71,415 (1949)]公开了通过二氧化铂催化剂在液相中呋喃和呋喃衍生物的催化氢化或氢解的研究。反应在乙酸中于20、40或60psi (60psi对应于约4bar)的氢气压力下进行,所述催化剂根据文献[*Organic Synthesis* 8,92 (1928)]制备。据称在使用二氧化铂作为催化剂的糠醇的氢化或氢解中,以几乎定量的产率形成了1,2-戊二醇;将1,2-戊二醇与二乙酸酯形式的乙酸分离。

[0009] US 6,528,665 B1提出了一种制备尽可能纯的链烷二醇的方法。根据US 6,528,665 B1,纯化在环氧烷烃被水解成相应的链烷二醇之前在环氧烷烃的阶段进行。

[0010] EP 1876162 A1描述了通过环氧化和随后的水解由相应的烯烃制备链烷二醇。如

此获得的粗产物通过随后的处理再进一步纯化,以除去具有难闻气味的次要产物。

[0011] 如今,1,2-戊二醇的制备通常由可从石化来源获得的正戊-1-烯进行。在过氧化物(例如过氧化氢)的帮助下,正-戊-1-烯反应得到相应的环氧化物,然后与有机酸例如甲酸或矿物酸一起转化为1,2-戊二醇。

[0012] 该制备方法记载于EP 0257243 A1或EP 0141775 A1,并且具有经济和生态方面的缺点。例如,在该方法中作为中间体形成的1,2-戊二醇的二酯必须被皂化以获得1,2-戊二醇。如果进行正戊-1-烯的环氧化,例如使用过氧化氢和甲酸,在随后将1,2-戊二醇的二甲酸酯用氢氧化钠溶液皂化时,形成甲酸钠作为偶联产物,必须将其丢弃,从而导致废水中有机的负荷较高。此外,正戊-1-烯具有非常低的沸点,由于高挥发性,在处理和储存正戊-1-烯时需要特殊且更昂贵的保护措施。此外,希望找到一种简单的合成路线,该路线在工业规模上是可行的,优选不使用石油化学原料。

[0013] 最后,国际专利申请WO 2012 152 849 A1 (SYMRISE)公开了一种生产1,2-戊二醇的替代方法,该方法包括使包含一种或两种选自组包括糠醇和糠醛的化合物的原料与氢在非均相催化剂存在下反应,以形成含有1,2-戊二醇和任选地一种或多种选自组包括1-羟基-2-戊酮,糠醇和糠醛的化合物,其中该非均相催化剂包括:一种或多种金属选自组包括金属形式铂、铑、钌、镍、钨和铱和/或一种或多种金属选自组包括铂、铑、钌、镍、钨和铱的化合物;以及一种或多种选自组包括活性炭、氧化铝、二氧化硅和碳化硅的载体材料。

#### 发明目的

[0014] 因此,本发明的目的是提供加入了1,2-戊二醇和任选地其他1,2-链烷二醇的化妆品组合物,其在制剂中具有改善的嗅觉质量和稳定性。

#### 发明内容

[0015] 本发明的第一目的涉及含有1,2-戊二醇的化妆或药物或洗涤组合物,其中所述1,2-戊二醇通过含有以下步骤的方法获得:

(a) 提供至少一种选自糠醇和糠醛的原料;

(b) 在非均相催化剂的存在下,使至少一种所述起始原料与氢反应形成1,2-戊二醇,其中所述非均相催化剂包括:

-一种或多种选自组包括金属形式的铂、铑、钌、镍、钨和铱的金属,和/或

-一种或多种金属选自组包括铂、铑、钌、镍、钨和铱的化合物,

-一种或多种选自组包括活性炭、氧化铝、二氧化硅和碳化硅的载体材料;和

(c) 从反应混合物中移出由此获得的1,2-戊二醇。

[0016] 令人惊讶地观察到,根据所述WO 2012 152 849 A1的方法获得的1,2-戊二醇不仅在新鲜制备时无味,而且在掺入各种化妆或药物组合物中时也保持其优异的气味质量,即使在恶劣的储存条件下也是如此。申请人已经发现,这些优异的性能最有可能与各种微量副产物的缺乏有关,这些副产物当被加入复杂的制剂并经过化学降解以及产生腐臭气味时,是不稳定的。

[0017] 令人惊讶地观察到,根据上述方法获得的1,2-戊二醇不仅不含或至少基本不含恶臭化合物,而且还不含本身不产生恶臭,但是当掺入消费品制剂中时会产生恶臭的化合物,特别是在这种制剂显示碱性pH值的情况下。在本说明书的上下文中,基本不含具有以下含

义：恶臭化合物或引起恶臭的化合物的量小于10ppm，优选小于1ppm，并且优选在10<sup>-0</sup>至1.000ppb之间。这种杂质的典型实例包括丁酸和丁酸酯，其中当掺入碱性消费品制剂中时，后者是由痕量的丁酸形成的。

[0018] 优选地，所述组合物含有约0.1至约10重量%，优选为约0.5至约5重量%，并且更优选为约1至约2重量%的所述1,2-戊二醇。

[0019] 优选地，所述组合物还包含具有6至12个碳原子的1,2-链烷二醇，例如1,2-链烷二醇如1,2-戊二醇、1,2-己二醇、1,2-庚二醇、1,2-辛二醇、1,2-壬二醇、1,2-癸二醇、1,2-十一烷二醇、1,2-十二烷二醇、1,2-十四烷二醇及其混合物，更优选的量为约0.1至约5，并且最优选约0.5至约2重量%。额外1,2-链烷二醇的存在以协同方式改善了油组分的溶解性。

[0020] 优选地，所述组合物包含4-羟基苯乙酮，用量通常为约0.01至约2重量%，并且更优选为约0.1至约1重量%。4-羟基苯乙酮的存在也以协同方式改善了油组分的溶解性。

### 1,2-戊二醇的生产

[0021] 如上所述，已经根据W0 2012 152 849 A1的教导制备了根据本发明使用的1,2-戊二醇，因此通过引用将其并入。

[0022] 因此，本发明提供了一种制备1,2-戊二醇的方法，该方法包括步骤：使含有一种或两种选自组包括糠醇和糠醛的原料在非均相催化剂的存在下与氢反应，形成含有1,2-戊二醇和任选地一种或多种选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的化合物，其中该非均相催化剂(i)含有一种或多种选自组包括金属形式的包括铂、铑、钌、镍、钨和铱的金属和/或一种或多种选自组包括铂、铑、钌、镍、钨和铱的金属的化合物，和(ii)一种或多种载体材料。

### 非均相催化剂

[0023] 优选地，非均相催化剂包含(i)金属形式的铂和/或一种或多种铂(IV)化合物。特别优选地，非均相催化剂选自组包括：含有(i)金属形式的铂和(ii)活性炭，特别是活性炭负载铂的催化剂，含有(i)金属形式的铂和(ii)氧化铝，特别是氧化铝负载铂的催化剂，含有(i)金属形式的铂和(ii)二氧化硅，特别是二氧化硅负载铂的催化剂，含有(i)金属形式的铂和(ii)碳化硅，特别是碳化硅负载铂的催化剂，含有(i)氧化铂(IV)和(ii)氧化铝，特别是氧化铝负载二氧化铂的催化剂。

[0024] 优选地，根据本发明使用的非均相催化剂不是除载体材料之外包含两种成分的催化剂并且选自以下的催化剂：

活性炭/Pt/ReO<sub>2</sub>，  
 MgO/Pd/MnO<sub>2</sub>，  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Rh/MoO<sub>3</sub>，  
 CaO/Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，  
 无定形硅铝酸/Co/TiO<sub>2</sub>，  
 SiO<sub>2</sub>/Ni/WO<sub>3</sub>，  
 CeO/PtRh/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，  
 CaO/NiPd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，  
 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，  
 MgO/Pt/ReO<sub>2</sub>，  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd/MnO<sub>2</sub>，

BaO/Rh/MoO<sub>3</sub>,  
无定形硅铝酸/Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  
SiO<sub>2</sub>/Co/TiO<sub>2</sub>,  
CeO/Ni/WO<sub>3</sub>,  
CoO/Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Rh/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  
MnO<sub>2</sub>/Ru/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
及其混合物。

[0025] 优选地,根据本发明使用的非均相催化剂不是其中存在以下成对成分的催化剂:

Pt/ReO<sub>2</sub>,  
Pd/MnO<sub>2</sub>,  
Rh/MoO<sub>3</sub>,  
Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  
Co/TiO<sub>2</sub>,  
Ni/WO<sub>3</sub>,  
PtRh/CrO<sub>3</sub>,  
NiPd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  
RuFe/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
Rh/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  
Ru/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
及其混合物。

[0026] 如果非均相催化剂的组分(i)由铂组成,则该非均相催化剂优选不含ReO<sub>2</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,优选不含铼和铬。这也优选适用于其成分(i)含有铂的非均相催化剂。

[0027] 如果非均相催化剂的组分(i)由钯组成,则该非均相催化剂优选不含Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>且不含MnO<sub>2</sub>和不含Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,优选不含铁且不含锰和不含铬。这也优选适用于其成分(i)含有钯的非均相催化剂。

[0028] 如果非均相催化剂的组分(i)由铑组成,则该非均相催化剂优选不含MoO<sub>3</sub>且不含Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>且不含Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>且不含Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,优选不含钼且不含铁且不含铬。这也优选适用于其成分(i)含有铑的非均相催化剂。

[0029] 如果非均相催化剂的组分(i)由钌组成,则非均相催化剂优选不含Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,优选不含钴和钒。这也优选适用于其组分(i)含有钌的非均相催化剂。

[0030] 如果非均相催化剂的组分(i)由镍组成,则该非均相催化剂优选不含WO<sub>3</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,优选不含钨和铁。这也优选适用于其成分(i)含有镍的非均相催化剂。

[0031] 优选地,根据本发明使用的非均相催化剂不含元素Re、Mo、Mn、Co、Ti、W、Cr、Fe、V和Ta的氧化物。

[0032] 在非均相催化剂中,(i)金属形式的铂、铑、钌、镍、钯、铱和这些金属化合物中的所含的铂、铑、钌、镍、钯、铱金属化合物的总浓度优选为0.1重量%至50重量%,优选0.5重量%至20重量%,更优选1至10重量%,特别优选1重量%至5重量%,基于非均相催化剂所

有组分的总重量。

[0033] 非均相催化剂中 (i) 金属形式的铂、铑、钌、镍、钨和铱以及这些金属化合物中的所含的铂、铑、钌、镍、钨和铱的总浓度优选在0.01至10mol%的范围内,优选0.05至5mol%,更优选0.1至2mol%,基于使用的糠醇和糠醛的总量。

[0034] 优选地,非均相催化剂中,(i)金属形式的铂、铑、钌、镍、钨和铱以及这些金属化合物中的所含的铂、铑、钌、镍、钨和铱的总浓度,基于非均相催化剂的所有成分的总重量,以及(i)金属形式的铂、铑、钌、镍、钨和铱以及这些金属化合物中的所含的铂、铑、钌、镍、钨和铱的总浓度,基于使用的糠醇和糠醛的总量,在上述优选范围内。

#### 反应条件

[0035] 对于在非均相催化剂存在下的根据本发明的反应,应计量加入至少等摩尔量的分子氢。但是,发现过量计量加入氢气更有利。因此,在非均相催化剂存在下的反应中,氢与糠醇和/或糠醛总量的摩尔比为1:1以上,优选为4:1至100:1的范围,特别优选为5:1至20:1的范围内。

[0036] 在非均相催化剂存在下的反应中,氢分压优选在1巴至20巴的范围内,优选在1巴至8巴的范围内,更优选在1巴至4巴的范围内。

[0037] 在非均相催化剂存在下的反应在液相或气相中进行。

[0038] 如果在非均相催化剂存在下的反应在气相中进行,则其优选在100°C至250°C,更优选在150°C至240°C的温度下进行,特别优选在170°C至230°C的范围内。温度和氢分压优选在上述优选范围内。

[0039] 在非均相催化剂存在下的反应优选在反应器中进行,气流连续流过该反应器。进入反应器时,气流包含起始原料(如上所述)以及氢气以及任选的惰性气体,其中气流的流速基于非均相催化剂的体积(气体时空速度(GHSV))为500h<sup>-1</sup>至5000h<sup>-1</sup>,优选为900h<sup>-1</sup>至3600h<sup>-1</sup>和/或进入反应器的气流中糠醇和糠醛的总浓度为1摩尔%至15摩尔%,优选3摩尔%至10摩尔%。

[0040] 优选地,与流速相关的条件和与进入反应器的气流中糠醇和糠醛的总浓度有关的条件都得到满足。

[0041] 用于在气相中在非均相催化剂的存在下进行反应的设备优选为管式反应器,其装有如上所定义的非均相催化剂。通过合适的计量装置进料到管式反应器中的进料流由原料组成,该原料含有一种或两种选自组含有糠醇和糠醛的化合物和必要量的氢(优选上述的氢与糠醇和糠醛总量之间的摩尔比)以及任选地一种惰性气体。借助饱和器将糠醇和/或糠醛转化为气相,该饱和器将液态糠醇和/或糠醛加热到80-120°C,特别优选90-110°C的温度,氢或氢与惰性气体通过该饱和器。或者,液态原料通过计量泵或类似装置和蒸发器进料。

[0042] 如果在非均相催化剂存在下的反应在液相中进行,则其优选在-20°C至+100°C,优选-20°C至+50°C,更优选在-5至+50°C的范围内,再更优选在-5°C至+30°C,特别优选在0°C至+30°C,最特别优选在0°C至+10°C的范围内。温度和氢分压优选在上述优选范围内。

[0043] 在如上定义的非均相催化剂的存在下的反应的反应时间优选在1至20小时的范围内,优选在2至12小时的范围内,更优选在3至8小时的范围内。



### 有机稀释剂

[0044] 根据本发明,糠醇与氢的反应优选地在一种或多种有机稀释剂中进行,该有机稀释剂优选在25℃下pKs值大于或等于6,优选在25℃下pKs值大于或等于8,优选在25℃下pKs值大于或等于10,特别优选在25℃下的pKs值大于或等于12。

[0045] 还优选有机稀释剂,其在25℃下pKs值在12至25范围内,特别优选在13至20范围内,最优选在14至18范围内。

[0046] pKs值(也为pKa值)对应于酸常数Ks的负公共对数。乙酸的pKs值为4.75。

[0047] 根据本发明使用的稀释剂优选在反应条件下是惰性的,也就是说,稀释剂优选在主要的氢化或氢解条件下本身不反应,特别是自身不被还原。

[0048] 优选使用的稀释剂是或含有一种或多种具有1至4个碳原子的醇,优选自组包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇及其混合物。

[0049] 还可以使用非极性和/或非质子、惰性溶剂,例如二丁基醚、甲基叔丁基醚(MTBE)、环己烷、正辛烷、异辛烷或十氢化萘,任选地与一种或多种上述优选的含有1至4个碳原子的醇结合。

[0050] 在优选的实施方案中,除了稀释剂之外,优选除了上述优选的稀释剂之外,还可以使用优选地在25℃下的pKs值小于3,优选地在25℃下的pKs值小于0的无机酸。优选的无机酸是硫酸,因为已经发现其对于根据本发明的方法中的氢解过程特别有利。

[0051] 在一个特别优选的实施方案中,糠醇的反应在稀释剂中进行,所述稀释剂含有或由以下成分组成,一种或多种选自组包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇及其混合物的醇,和硫酸。乙醇和硫酸的组合是特别优选的。

[0052] 如果使用无机酸,优选硫酸,则总量优选为0.0001至1重量%,优选在0.001至0.5重量%的范围内,特别优选在0.01至0.1重量%的范围内,基于稀释剂的总质量为基准计,该稀释剂又优选自组包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇及其混合物

[0053] 稀释剂,优选在25℃具有上述优选或特别优选的pKs值,优选自上述优选稀释剂的总量,优选在25至1000重量%的范围内,优选在50至500重量%的范围内,更优选在100至300重量%的范围内,基于所使用的糠醇的总量。

### 优选实施方案

[0054] 根据本发明优选使用的非均相铂催化剂是含有(i)铂和/或一种或多种铂化合物(特别是铂(IV)化合物)和(ii)一种或多种载体材料的非均相铂催化剂。根据本发明特别优选使用的非均相铂催化剂含有(i)铂和/或一种或多种铂(IV)化合物和(ii)一种或多种载体材料。

[0055] 优选的铂(IV)化合物是 $H_2PtCl_6$ 及其盐,优选 $(NH_4)_2PtCl_6$ ,以及二氧化铂(其中优选 $PtO_2$ 和 $PtO_2$ 水合物)。特别优选的铂(IV)化合物是二氧化铂 $PtO_2$ 。

[0056] 优选元素,即金属铂,其可以掺杂有铁、钒和/或钨。

[0057] 载体材料优选在25℃和1013mbar下为固体,还优选在氢化条件下为固体。载体材料优选自组包括活性炭、硅石、二氧化硅和/或氧化铝。

[0058] 特别优选的载体材料是氧化铝和活性炭,因为根据本发明使用的包含氧化铝和/或活性炭的铂催化剂产生了最佳的产率和最佳的1,2-戊二醇选择性。

[0059] 因此,优选地,所述载体材料包括活性炭和/或氧化铝,由氧化铝组成或由活性炭

组成。

[0060] 已经发现  $\gamma$ -氧化铝是特别好的载体材料。

[0061] 使用氧化铝负载的二氧化铂,或活性炭或氧化铝负载的铂,在根据本发明的方法中获得了特别好的结果;使用氧化铝负载的二氧化铂,尤其是  $\gamma$ -氧化铝负载的二氧化铂,可获得最佳结果。

[0062] 根据本发明使用的非均相铂催化剂本身是已知的,并且可以例如根据 Anal.Chem.1956,28(3),362-365 or Thermochemica Acta 1977,20(3),297-308 或 Proceedings of the 13th International Conference On X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS13),Stanford,Calif.,2006,edited by B.Hedman and P.Pianetta, eConf C060709(2006) (the complete text is available at [http://www.slaCstanford.edu/econf/C060709/papers/207\\_WEP017.PDF](http://www.slaCstanford.edu/econf/C060709/papers/207_WEP017.PDF)) 或类似方法得到。

[0063] 非均相铂催化剂的量优选在0.1至20重量%的范围内,优选在0.25至15重量%的范围内,更优选在0.5至12重量%的范围内,基于糠醇的使用量计。

[0064] 非均相铂催化剂的组分(i)的量,即铂和/或铂化合物的总含量,优选在0.5至50重量%的范围内,优选在0.5至20重量%的范围内,更优选在0.5至10重量%的范围内,基于非均相铂催化剂的总量计。

[0065] 在根据本发明的方法中特别优选的铂催化剂是氧化铝负载的二氧化铂,优选  $\gamma$ -氧化铝负载的二氧化铂,和/或活性炭负载的铂,其中二氧化铂和/或铂的总含量在0.5至10重量%的范围内,基于所用的非均相铂催化剂的总量计。

[0066] 优选地,根据本发明使用的作为非均相催化剂的铂催化剂(如上所定义)不含 $\text{ReO}_2$ 且不含 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,优选不含铈和不含铬。优选地,根据本发明用作非均相催化剂的铂催化剂(如上定义)不含 $\text{CeO}_2$ ,优选不含氧化铈,更优选不含铈、铈和铬。优选地,根据本发明用作非均相催化剂的铂催化剂(如上定义)不含元素Re、Mo、Mn、Co、Ti、W、Cr、Fe、V和Ta的氧化物。

[0067] 在根据本发明的使用上文所定义的非均相铂催化剂方法的优选变体中,糠醇与非均相铂催化剂组分(i)总量的质量比优选在2000:1至10:1的范围内,优选在1000:1至25:1的范围内,更优选在500:1至50:1的范围内,最优选在300:1至100:1的范围内。

[0068] 优选地,在根据本发明的方法中糠醇的氢解在 $-20^\circ\text{C}$ 至 $+50^\circ\text{C}$ 的温度范围内,优选在 $-5^\circ\text{C}$ 至 $+30^\circ\text{C}$ 的温度范围内,更优选在 $0$ 至 $+10^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。

[0069] 在根据本发明的使用上文所定义的非均相铂催化剂方法的优选变体中,氢气压力优选在1至20巴,优选在1至8巴,更优选在1至4巴的范围内。

[0070] 在根据本发明的使用上文所定义的非均相铂催化剂方法的优选变体中,反应时间优选1至20小时,优选2至12小时,更优选3到8个小时。

[0071] 根据本发明的方法产生产物混合物,其中1,2-戊二醇通常代表主要产物。

[0072] 以下反应流程说明在根据本发明的方法中糠醇反应以得到所需的主要产物1,2-戊二醇和通常获得的次要产品。除了反应流程中所示的次要产品外,其由于根据本发明方法的良好产率和/或良好选择性,仅以少量形成,除了目标产物1,2-戊二醇特别是形成1-羟基-2-戊酮。在根据本发明方法的有利的进一步发展中(参见下文),1-羟基-2-戊酮同样在进一步的反应步骤中反应以形成目标产物1,2-戊二醇。

[0073] 优选地,反应以如下方式进行,其中至少80重量%,优选至少90重量%,更优选至

少95重量%的所用糠醇反应。

[0074] 优选地,反应以如下方式进行,当反应结束时反应混合物含有至少40重量%的1,2-戊二醇,优选至少50重量%,更优选至少60重量%,特别优选至少70重量%,基于形成的产物总量计。

[0075] 为了澄清:反应混合物中1,2-戊二醇的重量指示量仅基于由糠醇形成的产物的总量。因此,当确定上述1,2-戊二醇的重量时,反应完成时反应混合物中存在的未反应糠醇的量以及铂催化剂和稀释剂的量,不予考虑。

[0076] 反应混合物中1,2-戊二醇的上述重量尤其基于糠醇的反应完成时反应混合物中1-戊醇、2-戊醇、四氢糠醇、1,2-戊二醇和1,5-戊二醇的总量。

[0077] 根据本发明的方法可以在液相或气相中进行。

[0078] 反应可以连续、半连续或间歇进行。

[0079] 反应优选在间歇过程中,优选在反应容器中进行,糠醇和优选任选使用的稀释剂存在于液相中并与根据本发明使用的催化剂混合。

[0080] 该反应优选在反应管中进行,根据本发明使用的固定床形式的催化剂和糠醇以及优选地任选使用的稀释剂存在于液相中,并与固定催化剂床接触。

[0081] 通过非均相铂催化剂的存在下糠醇的反应制备1,2-戊二醇的相应方法优选地特征在于以下步骤:

(a) 提供起始原料,其含有一种或两种选自组包括糠醇和糠醛的化合物;

(b) 提供上述定义的非均相催化剂;

(c) 任选地提供一种或多种稀释剂;

(d) 制备包含步骤(a)和(b)以及任选(c)中提供的组分的混合物,并使混合物与氢接触或

(d') 制备包含步骤(a)中提供的起始原料和氢以及任选惰性气体的混合物,并使混合物与根据步骤(b)提供的非均相催化剂接触;

(e) 在步骤(d)或(d')中制备的混合物中,在非均相催化剂的存在下,起始原料与氢反应以形成包含1,2-戊二醇和一种或多种任选地选自组含有1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛中的化合物的混合物;

(f) 任选通过蒸馏分离1,2-戊二醇。

[0082] 以上指出的优选或特别优选的稀释剂因此相应地是优选或特别优选。

[0083] 以上指出的优选或特别优选的非均相催化剂因此相应地是优选或特别优选。

[0084] 因此,建立以上指出的优选的一种或多种反应条件作为优选或特别优选。

[0085] 在步骤(d)中将步骤(a)至(c)中提供的组分混合在一起的顺序并不重要。

[0086] 在一个特别优选的变体中,根据本发明的方法包括以下步骤:

(a) 提供糠醇,

(b) 提供至少一种如上定义的非均相催化剂,优选为非均相铂催化剂,其包含(i) 铂和/或铂化合物和(ii) 一种或多种载体材料,

(c) 任选地提供一种或多种稀释剂,优选在25°C下的pK<sub>s</sub>值大于或等于6,

(d) 制备混合物,含有步骤(a)和(b)以及优选(c)中提供的组分,

(e) 使步骤(d)中制备的混合物与氢气接触。

[0087] 在一个替代的优选变体中,根据本发明的方法包括以下步骤:

- (a) 提供起始原料,其含有选自组包括糠醇和糠醛中的一种或两种化合物,
- (b) 提供上述定义的非均相催化剂,
- (c) 制备混合物,含有步骤(a)中提供的起始原料和氢以及任选地惰性气体,和
- (d) 在步骤(c)中制备的混合物中,使混合物与根据步骤(a)提供的非均相催化剂接触,

(e) 在非均相催化剂的存在下,起始原料与氢反应,形成混合物,其含有1,2-戊二醇和任选地选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛中的一种或多种化合物。

[0088] 使用上述根据本发明的方法,可以通过含有一种或两种选自组包括糠醇和糠醛的化合物的起始原料反应,实现优于现有技术的1,2-戊二醇的产率。根据本发明的方法的另一个有利特征是形成具有高产率和选择性的次要产物1-羟基-2-戊酮。相反,通常在现有技术已知方法中形成的其他次要产品在根据本发明的方法中仅以非常少量形成。特别地,在通过根据本发明的方法可获得的混合物中几乎不能检测到环状化合物。

[0089] 即使在几乎完全转化的情况下,1-羟基-2-戊酮和1,2-戊二醇的选择性总和通常超过80%。在现有技术中已知的用于制备1,2-戊二醇的方法的测试中,未检测到化合物1-羟基-2-戊酮为副产物。1-羟基-2-戊酮的形成与其他副产物相比是有利的,因为在合适的条件下,在第二种非均相催化剂的存在下,1-羟基-2-戊酮可以容易且非常有选择地被氢化为1,2-戊二醇。这是根据本发明的方法的有利的进一步发展的主题,其在下文中描述。在有利的进一步发展,根据本发明的方法,特别是在上述优选的变体中,包括使来自上述在非均相催化剂存在下的反应形成的混合物的化合物,其选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛,与氢气在第二种非均相催化剂存在下反应形成1,2-戊二醇,其中第二种非均相催化剂包含(i')一种或多种选自组包括金属形式铂、铑、钌、镍、钯和铱的金属和/或一种或多种选自组包括铂、铑、钌、镍、钯和铱的金属化合物,以及(ii')一种或多种载体材料。

[0090] 通过根据本发明的方法的这种有利的进一步发展,可以将对1,2-戊二醇的总选择性提高至大于80%。在第二种非均相催化剂的存在下,在反应之前没有必要分离1,2-戊二醇。

#### 助催化剂

[0091] 如果使用助催化剂,金属形式的铂、铑、钌、镍、钯、铱和这些金属化合物中的所含的铂、铑、钌、镍、钯、铱金属化合物的总浓度优选为0.1重量%至20重量%,优选0.5重量%至10重量%,基于第二种非均相催化剂所有组分的总重量计。

[0092] 在根据本发明的方法的这种有利的进一步发展的优选变体中,非均相助催化剂具有相同的组成。

[0093] 优选地,非均相催化剂的载体材料(ii)和/或非均相助催化剂的载体材料(ii')在25°C和1013mbar下为固体,优选在230°C和1013mbar下为固体,载体材料(ii)和/或载体材料(ii')优选自组包括活性炭、硅石、二氧化硅、碳化硅、氧化铝、二氧化锆、二氧化钛、三氧化铌、二氧化铈及其混合物。

[0094] 在非均相助催化剂存在下的反应在液相或气相中进行。如果在第二非均相催化剂存在下的反应在气相中进行,则温度优选在25°C至240°C的范围内,特别优选在100°C至130°C的范围内,和/或氢分压在1巴至10巴的范围内。优选地,温度和氢分压在这里提到的优选

范围内。

[0095] 优选地,在第二非均相催化剂存在下的反应在反应器中进行,气流连续流过该反应器。进入反应器时,气流包含在非均相催化剂(如上所述)存在下的反应中形成的混合物以及氢气和任选的惰性气体,其中气流的流速基于第二非均相催化剂的体积(气体时空速GHSV)为500h.sup.-1至5000h.sup.-1,优选900h.sup.-1至3600h.sup.-1和/或进入反应器的气流中1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的总浓度为1摩尔%至15摩尔%,优选为3摩尔%至10摩尔%。

[0096] 优选地,与流速相关的条件和与进入反应器的气流中1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的总浓度有关的条件都得到满足。

### 氢化

[0097] 在根据本发明的方法的优选变体中,在非均相催化剂存在下的反应和在第二非均相催化剂存在下的反应均在气相中进行。该变体的优点是不需要稀释剂(溶剂),这代表了相当大的经济和生态优势。对于根据本发明的方法的该变体,优选地使用包括反应管和第二反应管的设备,该第二反应管连接在反应管的下游。非均相催化剂放置在反应管中,第二非均相催化剂放置在第二反应管中。由此可以在反应管中设置与第二反应管中不同的温度。

[0098] 如果在第二非均相催化剂存在下的反应在液相中进行,则温度在-20℃至+150℃的范围内,优选在-20℃至+50℃的范围内,更优选在-5至+50℃的范围内,还更优选在-5℃至+30℃的范围内,特别优选在0℃至+30℃的范围内,最特别地优选在0℃至+10℃的范围内,和/或氢分压在1巴至100巴的范围内,优选在1巴至50巴的范围内,更优选在1巴至20巴的范围内。优选地,温度和氢分压在这里提到的优选范围内。

[0099] 优选地,液相包含一种或多种,优选极性稀释剂,该稀释剂优选自组含有水、具有1-4个碳原子的醇、选自组包括脂族醚、低聚末端羟基官能化的醚和环状醚的醚类,及其混合物。根据本发明使用的稀释剂优选在氢化条件下是惰性的,也就是说,稀释剂优选在主要的氢化条件下本身不反应,特别是自身不被还原。

[0100] 优选用作稀释剂的具有1-4个碳原子的醇选自组包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇,异丁醇、叔丁醇。用作稀释剂的优选醚选自组包括脂族醚,例如甲基叔丁基醚、低聚末端羟基官能化的醚,例如二乙二醇和三乙二醇;环状醚,例如四氢呋喃和二恶烷;或它们的混合物。

[0101] 搅拌容器反应器优选用于第二非均相催化剂存在下反应的设备。在搅拌容器反应器中在第二非均相催化剂存在下反应的反应时间优选为0.25至20小时,优选为2至12小时,更优选为3至8小时。

[0102] 在根据本发明的方法的一个特别优选的变体中,包含一种或两种选自组包括糠醇和糠醛的化合物的原料在非均相催化剂的存在下在气相中进行反应,在第二种非均相催化剂的存在下,由在非均相催化剂存在下形成的混合物中的1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的化合物与氢的反应在液相中进行。为此,在合适的设备中将在非均相催化剂存在下形成的混合物的有机组分冷凝(即转化为液相)。然后将所得的冷凝物转移至反应器,优选搅拌反应器中,以在第二非均相催化剂的存在下进行反应。优选地,在该过程中为在非均相催化剂的存在下进行反应而建立的反应条件使得起始化合物糠醇或糠醛几乎完全转化。

[0103] 优选将一种或多种稀释剂添加到形成的冷凝物中,添加到冷凝物中的稀释剂的总量优选在25至1000重量%的范围内,优选在50至500重量%的范围内,更优选在100至300重量%的范围内,基于冷凝物的质量计。

[0104] 在第二非均相催化剂中金属形式的铂、铑、钌、镍、钯、铱和这些金属化合物中的所含的铂、铑、钌、镍、钯、铱金属化合物的总浓度为0.01至10mol%,基于冷凝物中所含1-羟基-2-戊酮的量计。

[0105] 根据本发明的根据上述有利的进一步开发的方法优选地特征在于以下步骤:(a)提供起始原料,其含有一种或两种选自组包括糠醇和糠醛的化合物,(b)提供如上定义的非均相催化剂,(c)任选提供一种或多种稀释剂,(d)制备包含步骤(a)和(b)以及任选(c)中提供的组分的混合物,并使该混合物与氢接触或(d')制备包含步骤(a)中提供的起始原料和氢气以及任选地惰性气体的混合物,并使该混合物与步骤(b)提供的非均相催化剂接触,(e)在步骤(d)或(d')中制备的混合物中,在非均相催化剂的存在下,原料与氢气反应,形成包含1,2-戊二醇和一种或多种选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的化合物的混合物,(f)提供上述定义的第二种非均相催化剂,(g)任选提供一种或多种稀释剂,(h)任选缩合步骤(e)中形成的混合物的有机组分,以及制备包含步骤(e)中形成的混合物,或由其缩合的有机组分,和步骤(f)和任选步骤(g)中提供的组分的混合物,使该混合物与氢气接触或(h')使步骤(e)中形成的混合物在氢气和任选惰性气体的存在下与根据步骤(f)提供的第二种非均相催化剂接触,(i)在第二种非均相催化剂的存在下,将由步骤(e)形成的混合物中选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的化合物与氢反应形成1,2-戊二醇,(j)任选通过蒸馏分离1,2-戊二醇。

[0106] 上面指出的优选或特别优选的稀释剂因此是相应优选或特别优选的。

[0107] 上面指出的优选或特别优选的非均相催化剂因此是相应优选或特别优选的。

[0108] 因此,建立以上指出的优选的一种、多种或所有反应条件作为优选或特别优选。在步骤(d)中将步骤(a)至(c)中提供的组分混合在一起的顺序并不重要。

[0109] 在根据本发明的所有方法变体中,未反应的氢可以非常容易地从反应混合物的有机成分中分离出来,例如在冷凝器中,并在非均相催化剂的存在下再次进料到反应中。

[0110] 在一个优选的变体中,根据本发明的方法包括以下步骤:

(a)提供起始原料,其含有一种或两种选自组包括糠醇和糠醛的化合物,

(b)提供上述定义的非均相催化剂,

(d')制备包含步骤(a)中提供的起始原料和氢气以及任选地惰性气体的混合物,并使该混合物与步骤(b)提供的非均相催化剂接触,

(e)在步骤(d')中制备的混合物中,在非均相催化剂的存在下,原料与氢气反应,形成包含1,2-戊二醇和一种或多种选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛中的化合物的混合物,

(f)提供上述定义的第二种非均相催化剂,

(h')在氢气和任选惰性气体的存在下,步骤(e)形成的混合物与步骤(f)提供的第二种非均相催化剂接触,

(i)在第二种非均相催化剂的存在下,将由步骤(e)形成的混合物中选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的化合物与氢反应形成1,2-戊二醇,

(j) 任选通过蒸馏分离1,2-戊二醇。

[0111] 在第二优选的变体中,根据本发明的方法包括以下步骤:

(a) 提供起始原料,其含有一种或两种选自组包括糠醇和糠醛的化合物,

(b) 提供上述定义的非均相催化剂,

(c) 任选提供一种或多种稀释剂,

(d) 制备包含步骤(a)和(b)以及任选步骤(c)中提供的组分的混合物,并将该混合物与氢气接触,

(e) 在步骤(d)中制备的混合物中,在非均相催化剂的存在下,原料与氢气反应,形成包含1,2-戊二醇和一种或多种选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的化合物的混合物,

(f) 提供上述定义的第二种非均相催化剂,

(g) 任选提供一种或多种稀释剂,

(h) 制备包含步骤(e)中形成的混合物,和步骤(f)和任选步骤(g)中提供的组分的混合物,使该混合物与氢气接触,

(i) 在第二种非均相催化剂的存在下,将由步骤(e)形成的混合物中选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的化合物与氢反应形成1,2-戊二醇,

(j) 任选通过蒸馏分离1,2-戊二醇。

[0112] 在第三优选的变体中,根据本发明的方法包括以下步骤:

(a) 提供起始原料,其含有一种或两种选自组包括糠醇和糠醛中的化合物,

(b) 提供上述定义的非均相催化剂,

(d') 制备包含步骤(a)中提供的起始原料和氢气以及任选地惰性气体的混合物,并使该混合物与步骤(b)提供的非均相催化剂接触,

(e) 在步骤(d')中制备的混合物中,在非均相催化剂的存在下,原料与氢气反应,形成包含1,2-戊二醇和一种或多种选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛中的化合物的混合物,

(f) 提供上述定义的第二种非均相催化剂,

(g) 任选提供一种或多种稀释剂,

(h) 浓缩步骤(e)中形成的混合物的有机成分,并制备由步骤(e)中形成的混合物浓缩的有机成分,和步骤(f)和任选步骤(g)中提供的组分的混合物,使该混合物与氢气接触,

(i) 在第二种非均相催化剂的存在下,将由步骤(e)形成的混合物中选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的化合物与氢反应形成1,2-戊二醇,

(j) 任选通过蒸馏分离1,2-戊二醇。

[0113] 在第四优选的变体中,根据本发明的方法包括以下步骤:

(a) 提供起始原料,其含有一种或两种选自组包括糠醇和糠醛的化合物,

(b) 提供上述定义的非均相催化剂,

(c) 任选提供一种或多种稀释剂,

(d) 制备包含步骤(a)和(b)以及任选步骤(c)中提供的组分的混合物,并将该混合物与氢气接触,

(e) 在步骤 (d) 或 (d') 中制备的混合物中,在非均相催化剂的存在下,原料与氢气反应,形成包含1,2-戊二醇和一种或多种选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的化合物的混合物,

(f) 提供上述定义的第二种非均相催化剂,

(h') 在氢气和任选惰性气体的存在下,步骤 (e) 形成的混合物与步骤 (f) 提供的第二非均相催化剂接触,

(i) 在第二种非均相催化剂的存在下,将由步骤 (e) 形成的混合物中选自组包括1-羟基-2-戊酮、糠醇和糠醛的化合物与氢反应形成1,2-戊二醇,

(j) 任选通过蒸馏分离1,2-戊二醇。

[0114] 根据本发明的方法,特别是在其优选的变体和上述有利的进一步发展中,产生了产物混合物,其中1,2-戊二醇通常代表主要产物。

[0115] 下面的反应流程说明了根据本发明的方法中的糠醛或糠醇通过中间体1-羟基-2-戊酮的反应,得到所需的主要产物1,2-戊二醇和通常由此获得的次要产物。如果糠醛用作原料,则首先转化为糠醇。

[0116] 如果根据本发明的方法以单步法进行(包括如上所述的在非均相催化剂的存在下的反应步骤,但是不包括如上所述的非均相助催化剂的存在下的进一步的反应步骤),然后,除了目标产物1,2-戊二醇之外,还形成了流程下部括号中所示的次要产物,以及1-羟基-2-戊酮。如果根据本发明的方法以有利的进一步发展作为两步法进行(包括如上所述的在非均相催化剂存在下的反应步骤和在第二非均相催化剂存在下的另外的反应步骤),则除了形成目标产物1,2-戊二醇外,还形成了流程下部括号中所示的次要产物,而在非均相催化剂存在下的反应中形成的1-羟基-2-戊酮在反应中很大程度上转化为1,2-戊二醇。在上面的流程中此变体由标记为“两阶段过程”的两部分箭头表示。

[0117] 优选地,反应以至少80重量%,优选至少90重量%,更优选至少95重量%的所用糠醛和/或糠醇反应的方式进行。

[0118] 优选地,以这样的方式进行反应,使得在单步或两步法之后存在的反应混合物含有至少30重量%1,2-戊二醇,优选至少重量%,更优选至少70重量%,特别优选至少重量%,基于形成的产品总量计。反应混合物中1,2-戊二醇或1-羟基-2-戊酮的量基于由糠醇或糠醛形成的产物的总量计。因此,当测定1,2-戊二醇的量Y时,当反应完成时,在反应混合物中仍存在未反应的糠醇或糠醛的任何量,以及催化剂和稀释剂的量,不被考虑。反应混合物中1,2-戊二醇或1-羟基-2-戊酮的量Y特别是基于反应完成时反应混合物中1-戊醇、2-戊醇、戊烷、四氢糠醇、1-羟基-2-戊酮、甲基呋喃、甲基四氢呋喃、1,2-戊二醇和1,5-戊二醇的总量计。

#### 化妆和/或药物组合物

[0119] 根据本发明的化妆或药物组合物可以代表护肤,护发,个人护理,防晒和/或口腔护理产品,例如美容霜、洗剂、喷雾剂、乳剂、软膏、凝胶或摩丝之类。

[0120] 根据本发明的制剂可以含有研磨剂、抗痤疮剂、抗皮肤老化剂、抗蜂窝组织炎剂、去头屑剂、抗炎剂、防刺激剂、抑制刺激剂,抗氧化剂、收敛剂、抑汗剂、杀菌剂、抗静电剂、粘合剂、缓冲剂、载体、螯合剂、细胞刺激剂、清洗剂、护理剂、脱毛剂、表面活性物质、除臭剂、止汗剂、软化剂、乳化剂、酶、精油、纤维、成膜剂、固色剂、泡沫形成剂、泡沫稳定剂、消泡剂、



泡沫促进剂、胶凝剂、凝胶形成剂、头发护理剂、毛发定型剂、头发拉直剂、增湿剂、润湿剂、保湿剂、漂白剂、加强剂、驱污剂、光学增亮剂、浸渍剂、驱污剂、减摩剂、润滑剂、保湿霜、软膏、遮光剂、增塑剂、覆盖剂、上光剂、光泽剂、聚合物、粉末、蛋白质、加脂剂(re-oiling agents)、磨蚀剂、硅酮、皮肤舒缓剂、皮肤清洁剂、护肤剂、皮肤愈合剂、皮肤光亮剂、皮肤保护剂、皮肤软化剂、育发剂、冷却剂、皮肤冷却剂、加温剂、皮肤升温剂、稳定剂、紫外线吸收剂、UV滤光剂、洗涤剂、织物柔顺剂、助悬剂、皮肤美黑剂、增稠剂、维生素、油、蜡、脂肪、磷脂、饱和脂肪酸、单或多不饱和脂肪酸、 $\alpha$ -羟基酸、多羟基脂肪酸、液化剂、染料、颜色保护剂、颜料、防蚀剂、芳香物质、调味物质、芳香物质、多元醇、表面活性剂、电解质、有机溶剂或硅酮衍生物等作为额外助剂和添加剂。

#### 表面活性剂

[0121] 优选的助剂和添加剂是阴离子和/或两性或两性离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的典型实例是肥皂、烷基苯磺酸盐、烷烴磺酸盐、烯烴磺酸盐、烷基醚磺酸盐、甘油醚磺酸盐、甲酯磺酸盐、磺基脂肪酸、烷基硫酸盐、脂肪族醇醚硫酸盐、甘油醚硫酸盐、脂肪醚硫酸盐、羟基混合醚硫酸盐、单甘油酯(醚)硫酸盐、脂肪酸酰胺(醚)硫酸盐、单-和二烷基磺基丁二酸盐、单-和二烷基磺基琥珀酰胺酸盐、磺基甘油三酯、酰胺皂、醚羧酸及其盐、脂肪酸羟乙磺酸盐、脂肪酸肌氨酸盐、脂肪酸牛磺酸盐、N-酰氨酸如,例如酰基乳酸盐、酰基酒石酸盐、酰基谷氨酸盐和酰基天冬氨酸盐、烷基低聚葡萄糖苷硫酸盐、蛋白质脂肪酸缩合物(特别是小麦基植物产品)和烷基(醚)磷酸盐。如果阴离子表面活性剂含有聚乙二醇醚链,则它们可具有常规的,但优选窄的同系物分布。两性或两性离子表面活性剂的典型实例为烷基甜菜碱、烷基酰胺基甜菜碱、氨基丙酸盐、氨基甘氨酸盐、咪唑啉甜菜碱和磺基甜菜碱。所述表面活性剂均为已知化合物。其结构和制备信息可见于相关概要著作,例如J.Falbe(ed.),“Surfactants in Consumer Products”,Springer Verlag,Berlin,1987,pages 54 to 124 or J.Falbe(ed.),“Katalysatoren,Tenside und Mineralöladditive (Catalysts, Surfactants and矿物油Additives)”,Thieme Verlag,Stuttgart,1978,pages 123-217。表面活性剂在制剂中的百分比含量为0.1至10重量%,并且优选0.5至5重量%,基于制剂计。

#### 油体

[0122] 适当的油体,其为O/W乳液的成分,是例如基于含有6至18个,优选8至10个碳原子的Guerbet醇,直链 $C_6-C_{22}$ -脂肪酸与直链或支链 $C_6-C_{22}$ -脂肪族醇的酯或支链 $C_6-C_{13}$ -羧酸与直链或支链 $C_6-C_{22}$ -脂肪族醇的酯,如例如肉豆蔻酸十四烷酯、棕榈酸十四烷酯、硬脂酸十四烷酯、异硬脂酸十四烷酯、油酸十四烷酯、山嵛酸十四烷酯、芥酸十四烷酯、肉豆蔻酸十六烷酯、棕榈酸十六烷酯、硬脂酸十六烷酯、异硬脂酸十六烷酯、油酸十六烷酯、山嵛酸十六烷酯、芥酸十六烷酯、肉豆蔻酸十八烷酯、棕榈酸十八烷酯、硬脂酸十八烷酯、异硬脂酸十八烷酯、油酸十八烷酯、山嵛酸十八烷酯、芥酸十八烷酯、肉豆蔻酸异十八烷酯、棕榈酸异十八烷酯、硬脂酸异十八烷酯、异硬脂酸异十八烷酯、油酸异十八烷酯、山嵛酸异十八烷酯、油酸异十八烷酯、油醇肉豆蔻酸酯、棕榈酸油醇酯、油醇硬脂酸酯、油醇异硬脂酸酯、油酸油醇酯、山嵛酸油醇酯、芥酸油醇酯、肉豆蔻酸二十二烷酯、棕榈酸二十二烷酯、硬脂酸二十二烷酯、异硬脂酸二十二烷酯、油酸二十二烷酯、山嵛酸二十二烷酯、芥酸二十二烷酯、肉豆蔻酸芥醇酯、棕榈酸芥醇酯、硬脂酸芥醇酯、异硬脂酸芥醇酯、油酸芥醇酯、山嵛酸芥醇酯和芥酸芥

醇酯。此外适当的是直链 $C_6$ - $C_{22}$ -脂肪酸与支链醇,特别是2-乙基己醇的酯、 $C_{18}$ - $C_{38}$ -烷基羧基羧酸与直链或支链 $C_6$ - $C_{22}$ -脂肪族醇的酯,特别是苹果酸二辛酯、直链和/或支链脂肪酸与多元醇(如例如丙二醇、二聚二元醇(Dimerdiol)或三聚三元醇(Trimertriol))和/或Guerbet醇的酯、基于 $C_6$ - $C_{10}$ -脂肪酸的甘油三酯、基于 $C_6$ - $C_{18}$ -脂肪酸的液态单-/二-/三酸甘油酯混合物、 $C_6$ - $C_{22}$ -脂肪族醇和/或Guerbet醇与芳族羧酸,特别是苯甲酸的酯、 $C_2$ - $C_{12}$ -二羧酸与具有1至22个碳原子的直链或支链醇或者具有2至10个碳原子和2至6个羟基的多元醇的酯、植物油、支链伯醇、取代环己烷、直链和支链 $C_6$ - $C_{22}$ -脂肪族醇的碳酸酯,如例如碳酸二辛酯(Cetiol®CC)、基于具有6至18个优选8至10个碳原子的脂肪族醇的Guerbet碳酸酯、苯甲酸与直链和/或支链 $C_6$ - $C_{22}$ -醇的酯(例如Finsolv®TN)、每个烷基具有6至22个碳原子的直链或支链、对称或非对称的二烷基醚,如例如二辛酰基醚(Getiel®OE)、环氧化脂肪酸酯与多元醇的开环产物、硅油(环聚二甲基硅氧烷、硅酮甲基硅油等级等)和/或脂肪烃或环烷烃,如例如角鲨烷、角鲨烯或二烷基环己烷。

### 乳化剂

[0123] 也可以将其他表面活性剂加入制剂作为乳化剂,包括例如

- 2至30摩尔环氧乙烷和/或0至5摩尔环氧丙烷与直链 $C_{8-22}$ 脂肪族醇、与 $C_{12-22}$ 脂肪酸、与烷基中具有8-15个碳原子的烷基苯酚的加成产物;
- 1至30摩尔环氧乙烷在甘油上的加成产物的 $C_{12/18}$ 脂肪酸单酯和二酯;
- 含有6至22个碳原子的饱和和不饱和脂肪酸甘油单酯和二酯和脱水山梨糖醇单酯和二酯和它们的环氧乙烷加成产物;
- 15至60摩尔环氧乙烷与蓖麻油和/或氢化蓖麻油的加成产物;
- 多元醇酯,尤其是聚甘油酯例如,聚甘油聚蓖麻醇酸酯、聚甘油聚-12-羟基硬脂酸酯或聚甘油二聚合油异硬脂酸酯。同样适用的是多个这类化合物的混合物;
- 2至15摩尔环氧乙烷与蓖麻油和/或氢化蓖麻油的加成产物;
- 基于直链、支链、不饱和或饱和 $C_{6/22}$ 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(例如山梨糖醇)、烷基葡萄糖苷(例如:甲基葡萄糖苷、丁基葡萄糖苷、月桂基葡萄糖苷)以及多葡萄糖苷(例如纤维素)的偏酯;
- 磷酸单-、二-和三烷酯类以及磷酸单-、二-和/或三-PEG烷酯类及其盐;
- 羊毛蜡醇类;
- 聚硅氧烷/聚烷基聚醚共聚物及相应衍生物;
- 季戊四醇、脂肪酸、柠檬酸和脂肪族醇的混合脂和/或 $C_{6-22}$ 脂肪酸、甲基葡萄糖和多元醇,优选丙三醇或聚甘油的混合脂;
- 聚二醇类以及
- 碳酸甘油酯。

[0124] 环氧乙烷和/或环氧丙烷与脂肪族醇、脂肪酸和烷基酚的加成产物,脂肪酸或蓖麻油的甘油单酯和二酯和脱水山梨糖醇单酯和二酯是市场上可以买到的产品。在这里是指同系混合物,其平均烷氧基化度相当于进行加成反应的环氧乙烷和/或环氧丙烷和基质的用量比例。环氧乙烷与甘油加成产物的 $C_{12/18}$ 脂肪酸单酯和二酯已知用作化妆制剂的富脂剂。优选的乳化剂在下文详细列出:

[0125] 偏甘油酯。适当的偏甘油酯的典型实例是羟基硬脂酸单甘油酯、羟基硬脂酸二甘

油酯、异硬脂酸单甘油酯、异硬脂酸二甘油酯、油酸单甘油酯、油酸二甘油酯、蓖麻酸单甘油酯、蓖麻酸二甘油酯、亚油酸单甘油酯、亚油酸二甘油酯、亚油酸单甘油酯、亚油酸二甘油酯、芥酸单甘油酯、芥酸二甘油酯、酒石酸单甘油酯、酒石酸二甘油酯、柠檬酸单甘油酯、柠檬酸二甘油酯、苹果酸单甘油酯、苹果酸二甘油酯及其仍含有少量源自生产过程的甘油三酯的技术混合物。1至30且优选5至10摩尔环氧乙烷与上述偏甘油酯的加成产物同样适当。

[0126] 脱水山梨醇酯。适当的脱水山梨醇酯是脱水山梨醇单异硬脂酸酯、脱水山梨醇倍半异硬脂酸酯、脱水山梨醇二异硬脂酸酯、脱水山梨醇三异硬脂酸酯、脱水山梨醇单油酸酯、脱水山梨醇倍半油酸酯、脱水山梨醇二油酸酯、脱水山梨醇三油酸酯、脱水山梨醇单芥酸酯、脱水山梨醇倍半芥酸酯、脱水山梨醇二芥酸酯、脱水山梨醇三芥酸酯、脱水山梨醇单蓖麻酸酯、脱水山梨醇倍半蓖麻酸酯、脱水山梨醇二蓖麻酸酯、脱水山梨醇三蓖麻酸酯、脱水山梨醇单羟基硬脂酸酯、脱水山梨醇倍半羟基硬脂酸酯、脱水山梨醇二羟基硬脂酸酯、脱水山梨醇三羟基硬脂酸酯、脱水山梨醇单酒石酸酯、脱水山梨醇倍半酒石酸酯、脱水山梨醇二酒石酸酯、脱水山梨醇三酒石酸酯、脱水山梨醇单柠檬酸酯、脱水山梨醇倍半柠檬酸酯、脱水山梨醇二柠檬酸酯、脱水山梨醇三柠檬酸酯、脱水山梨醇单马来酸酯、脱水山梨醇倍半马来酸酯、脱水山梨醇二马来酸酯、脱水山梨醇三马来酸酯及其技术混合物。1至30且优选5至10摩尔环氧乙烷与上述脱水山梨醇酯的加成产物同样适当。

[0127] 聚甘油酯。适当的聚甘油酯的典型实例是聚甘油-2二聚羟基硬脂酸酯(Dehymuls<sup>®</sup> PGPH)、聚甘油-3-二异硬脂酸酯(Lameform<sup>®</sup> TGI)、聚甘油-4异硬脂酸酯(Isolan<sup>®</sup> GI 34)、聚甘油-3油酸酯、聚甘油-3二异硬脂酸酯(Isolan<sup>®</sup> PDI)、聚甘油-3甲基葡糖二硬脂酸酯(Tego Care<sup>®</sup> 450)、聚甘油-3蜂蜡(Cera Bellina<sup>®</sup>)、聚甘油-4癸酸酯(聚甘油癸酸酯T2010/90)、聚甘油-3鲸蜡基醚(Chimexane<sup>®</sup> NL)、聚甘油-3二硬脂酸酯(Cremophor<sup>®</sup> GS 32)和聚甘油聚蓖麻酸酯(Admul<sup>®</sup> WOL 1403)、聚甘油二异硬脂酸(polyglyceryl dimerate iso硬脂酸酯)酯及其混合物。其它适当的多元醇酯的实例是任选与1至30摩尔环氧乙烷反应的月桂酸、椰油酸、牛油酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、山萘酸等与三羟甲基丙烷或季戊四醇的单酯、二酯和三酯。

[0128] 阴离子乳化剂。典型的阴离子乳化剂是C<sub>12-22</sub>脂肪酸,如例如棕榈酸、硬脂酸或山萘酸,以及C<sub>12-22</sub>二羧酸,如例如壬二酸或癸二酸。

[0129] 两性乳化剂。其他适当的乳化剂是两性或两性离子表面活性剂。两性离子表面活性剂是分子中含有至少一个季铵基团和至少一个羧酸酯基团和一个磺酸酯基团的表面活性化合物。特别适当的两性离子表面活性剂为所谓的甜菜碱,如N-烷基-N,N-二甲基甘氨酸铵,例如椰油烷基二甲基甘氨酸铵、N-酰胺基丙基-N,N-二甲基甘氨酸铵,例如椰油酰胺基丙基二甲基甘氨酸铵、和烷基或酰基中具有8-18个碳原子的2-烷基-3-羧甲基-3-羟乙基咪唑啉和椰油酰胺基乙基羟乙基羧甲基甘氨酸盐。特别优选已知CTFA名为椰油酰胺丙基甜菜碱的脂肪酸酰胺衍生物。同样适当的乳化剂为两性表面活性剂。两性表面活性剂是除了C<sub>8/18</sub>烷基或酰基外,分子中还含有至少一个游离氨基和至少一个-COOH或-SO<sub>3</sub>H基团且能形成内盐的表面活性化合物。适当的两性表面活性剂的实例为烷基中具有约8-18个碳原子的N-烷基甘氨酸、N-烷基丙氨酸、N-烷基氨基丁酸、N-烷基亚氨基二丙氨酸、N-羟乙基-N-烷基酰胺基丙基甘氨酸、N-烷基牛磺酸、N-烷基肌氨酸、2-烷基氨基丙氨酸和烷基氨基乙酸。特别优选

的两性表面活性剂为N-椰油烷基氨基丙酸酯、椰油酰胺基乙基氨基丙酸酯和C<sub>12/18</sub>酰基肌氨酸。

#### 富脂剂和稠度因子

[0130] 富脂剂可以选自物质如,例如羊毛脂和卵磷脂以及聚乙氧基化或酰基化羊毛脂和卵磷脂衍生物、多元醇脂肪酸酯、单甘油酯和脂肪酸烷醇酰胺,其中脂肪酸烷醇酰胺也可用作泡沫稳定剂。

[0131] 使用的主要稠度因子是含有12至22个并且优选16至18个碳原子的脂肪族醇或羟基脂肪族醇以及偏甘油酯、脂肪酸或羟基脂肪酸。优选使用这些物质与烷基寡葡萄糖苷和/或相同链长的脂肪酸N-甲基葡萄糖酰胺和/或聚甘油聚-12-羟基硬脂酸酯的结合物。

#### 增稠剂和流变添加剂

[0132] 适当的增稠剂是聚合物增稠剂,如Aerosil®类(亲水性二氧化硅)、多糖,更特别是黄原胶、瓜尔胶、琼脂、藻酸盐和纤基乙酸钠(tyloses)、羧甲基纤维素和羟乙基和羟丙基纤维素、以及脂肪酸的相对高分子量聚乙二醇单酯和二酯、聚丙烯酸酯(例如Carbopols® [Goodrich]或Synthalens® [Sigma])、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮、表面活性剂如,例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、窄同系物分布的脂肪族醇乙氧基化物和电解质,如氯化钠和氯化铵。

#### 聚合物

[0133] 适当的阳离子聚合物是例如阳离子纤维素衍生物,例如由Amerchol得到商品名为Polymer JR 400®的季铵化羟乙基纤维素、阳离子淀粉、二烯丙基铵盐和丙烯酰胺的共聚物、季铵化乙烯基吡咯烷酮/乙烯基咪唑聚合物如,例如Luviquat® (BASF)、聚乙二醇类和胺类的缩合产物、季铵化胶原多肽如,例如月桂基二甲基铵羟丙基水解胶原(Lamequat® L, Grünau)、季铵化小麦多肽、聚乙烯亚胺、阳离子硅氧烷聚合物,例如氨基二甲聚硅氧烷(氨基封端聚二甲硅氧烷)、己二酸和二甲基氨基羟丙基二亚乙基三胺的共聚物(Cartaretine®, Sandoz)、丙烯酸与二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物(Merquat® 550, Chemviro) 、聚氨基聚酰胺及其交联水溶性聚合物、阳离子角质素衍生物例如任选以微晶分布的季铵化壳聚糖、二卤代烷基如二溴丁烷与双二烷基胺的缩合产物,例如双-二甲基氨基-1,3-丙烷、阳离子瓜尔胶,例如Celanese的Jaguar® CBS、Jaguar® C-17、Jaguar® C-16、季铵盐聚合物如,例如Miranol的Mirapol® A-15、Mirapol® AD-1、Mirapol® AZ-1以及各种聚季铵盐类(例如6、7、32或37),其以商品名Rheocare® CC或Ultragel® 300市售。

[0134] 适当的阴离子、两性离子、两性和非离子聚合物是例如,乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸乙酯共聚物、乙酸乙烯酯/马来酸丁酯/丙烯酸异冰片酯共聚物、甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物及其酯、未交联的和与多元醇交联的聚丙烯酸、丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵/丙烯酸酯共聚物、辛基丙烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯/甲基丙烯酸2-羟丙酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙酯共聚物、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共聚物和任选衍生的纤维素醚和硅氧烷。

#### 珠光蜡

[0135] 适当的珠光蜡是例如, 烷二醇酯, 尤其是乙二醇二硬脂酸酯; 脂肪酸烷醇酰胺, 尤其是椰油脂肪酸二乙醇酰胺; 偏甘油酯, 尤其是硬脂酸单甘油酯; 多元、任选羟基取代的羧酸与具有6-22个碳原子的脂肪族醇的酯, 尤其是酒石酸的长链酯; 具有总计至少24个碳原子的脂肪物质, 如例如脂肪族醇、脂肪酮、脂肪醛、脂肪醚和脂肪碳酸酯, 尤其是月桂酮和二硬脂醚; 脂肪酸如硬脂酸、羟基硬脂酸或山嵛酸、具有12-22个碳原子的环氧烯烃与具有12-22个碳原子的脂肪族醇和/或具有2-15个碳原子和2-10个羟基的多元醇的开环产物、及其混合物。

#### 硅氧烷化合物

[0136] 适当的硅氧烷化合物是例如, 二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷、环硅氧烷以及氨基、脂肪酸、醇、聚醚、环氧、氟、糖苷和/或烷基改性的硅氧烷化合物, 在室温下它们可以是液态以及呈树脂态。其它适当的硅氧烷化合物是有机硅树脂, 其为平均链长为200至300个二甲基硅氧烷单元的二甲基硅油与氢化硅酸盐的混合物。适当的挥发硅氧烷化合物的详细介绍见于Todd et al. in *Cosm. Toil.* 91, 27 (1976)。

#### 蜡和稳定剂

[0137] 除了使用的天然油, 制剂中还可以含有蜡, 尤其是天然蜡例如, 小烛树蜡、巴西棕榈蜡、日本蜡、芦华草蜡 (espartograss wax)、软木蜡、小冠椰子蜡 (guaruma wax)、米糠油蜡、糖甘蔗蜡、小冠巴西棕榈蜡 (ouricury wax)、褐煤蜡、蜂蜡、紫胶蜡 (shellac wax)、鲸蜡、羊毛脂 (wool wax)、尾脂脂肪 (uropygial fat)、(纯) 地蜡、地蜡 (石蜡)、凡士林、石油蜡和微蜡; 化学改性的蜡类 (硬蜡类) 如例如, 褐煤酯蜡 (montan ester waxes)、沙索蜡 (sasol waxes)、氢化霍霍巴蜡 (jojoba waxes) 以及合成蜡类如例如聚亚烷基蜡类和聚乙二醇蜡类。

[0138] 作为稳定剂可以使用脂肪酸的金属盐, 如例如硬脂酸或蓖麻酸镁、铝和/或锌盐。

#### 主要防晒剂

[0139] 在本发明中主要防晒剂是, 例如在室温下是液态或结晶的有机物质 (光过滤物质), 其能够吸收紫外辐射并以长波辐射的形式释放吸收的能量, 例如热量。

[0140] 根据本发明的制剂有利地含有至少一种UV-A过滤物质和/或至少一种UV-B过滤物质和/或宽带过滤物质和/或至少一种无机染料。根据本发明的制剂优选含有至少一种UV-B过滤物质或一种宽带过滤物质, 更特别是至少一种UV-A过滤物质和至少一种UV-B过滤物。

[0141] 优选的化妆品组合物, 优选根据本发明的局部制剂含有一种、两种、三种或多种防晒剂, 选自组包括4-氨基苯甲酸及衍生物, 水杨酸衍生物、二苯酮衍生物、二苯酰甲烷衍生物、丙烯酸二苯酯、3-咪唑基-4-基丙烯酸及其酯、苯并呋喃衍生物、丙二酸亚苄酯衍生物、含有一个或多个有机硅自由基的聚合UV吸收剂、肉桂酸衍生物、樟脑衍生物、三苯胺基-s-三嗪衍生物、2-羟基苯基苯并三唑衍生物、苯基苯并咪唑磺酸衍生物及其盐、邻氨基苯甲酸薄荷酯、苯并三唑衍生物和吡啶衍生物。

[0142] 此外, 有利地将式 (I) 的化合物与活性成分结合, 所述活性成分渗透进入皮肤并由内保护细胞免受阳光导致的损害并降低皮肤基质金属蛋白酶水平。WO 2007/128723记载了被称为芳香烃受体拮抗剂的各个优选成分, 并在此引用。优选的是2-亚苄基-5,6-二甲氧基-3,3-二甲基茛满-1-酮。

[0143] 下文引用的可在本发明中使用的UV过滤物质是优选的, 但不限于这些物质。

[0144] 优选使用的UV过滤物质选自组包括：

- 对氨基苯甲酸
- 乙氧基化 (25mol) 对氨基苯甲酸乙酯 (INCI名称: PEG-25 PABA)
- 对二甲基氨基苯甲酸-2-乙基己酯
- N-丙氧基化 (2mol) 对氨基苯甲酸乙酯
- 对氨基苯甲酸甘油酯
- 水杨酸高薄荷醇酯 (胡莫柳酯) (Neo Heliopan®HMS)
- 水杨酸-2-乙基己酯 (Neo Heliopan®OS)、
- 三乙醇胺水杨酸酯
- 水杨酸4-异丙基苄酯
- 邻氨基苯甲酸薄荷醇酯 (Neo Heliopan®MA)
- 二异丙基肉桂酸乙酯
- 对甲氧基肉桂酸2-乙基己酯 (Neo Heliopan®AV)
- 二异丙基肉桂酸甲酯
- 对甲氧基肉桂酸异戊酯 (Neo Heliopan®E 1000)
- 对甲氧基肉桂酸二乙醇胺盐
- 对甲氧基肉桂酸异丙酯
- 2-苄基苯并咪唑磺酸和盐 (Neo Heliopan®Hydro)
- 3-(4'-三甲基铵)-亚苄基-苄基-2-酮硫酸甲酯
- β-咪唑-4(5)-丙烯酸 (尿刊酸)
- 3-(4'-磺基)亚苄基-苄基-2-酮和盐
- 3-(4'-甲基亚苄基)-D,L-樟脑 (Neo Heliopan®MBC)
- 3-亚苄基-D,L-樟脑
- N-[(2和4)-[2-(氧代亚冰片-3-基)甲基]苄基]-丙烯酰胺聚合物
- 4,4'-[(6-[4-(1,1-二甲基)-氨基羰基]苯基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基]二亚氨基]-二-(苯甲酸-2-乙基己酯) (Uvasorb®HEB)
- 亚苄基丙二酸酯-聚硅氧烷 (Parsol®SLX)
- 甘油基乙基己酸二甲氧基肉桂酸酯
- 双丙二醇水杨酸酯
- 4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三亚氨基)-三-苯甲酸三(2-乙基己酯) (=2,4,6-三苯胺基-(对-羰基-2'-乙基己基-1'-氧基)-1,3,5-三嗪) (Uvinul®T150)

[0145] 在本发明的制剂中优选与一种或多种式 (I) 的化合物结合的宽波过滤物质选自组包括

- 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸-2-乙基己酯 (Neo Heliopan®303)
- 2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸乙酯
- 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 (Neo Heliopan®BB)
- 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸

- 二羟基-4-甲氧基二苯甲酮
- 2,4-二羟基二苯甲酮
- 四羟基二苯甲酮
- 2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮
- 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮
- 2-羟基-4-甲氧基-4'-甲基二苯甲酮
- 羟基甲氧基二苯甲酮磺酸钠
- 2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基-5,5'-二磺基-二苯甲酮二钠
- 苯酚,2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-甲基-3(1,3,3,3-四甲基-1-(三甲基硅烷基)-氧)-二甲硅氧基)-丙基) (Mexoryl®XL)
- 2,2'-亚甲基-二-(6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚) (Tinosorb®M)
- 2,4-二-[4-(2-乙基己氧基)-2-羟苯基]-1,3,5-三嗪
- 2,4-二-[[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基}苯基]-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪 (Tinosorb®S)
- 2,4-二-[[4-(3-磺酸基)-2-羟基丙氧基)-2-羟基}苯基]-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪钠盐
- 2,4-二-[[3-(2-丙氧基)-2-羟基丙氧基)-2-羟基}苯基]-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪
- 2,4-二-[[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基}苯基]-6-[4-(2-甲氧乙基羰基)苯基氨基]-1,3,5-三嗪
- 2,4-二-[[4-(3-(2-丙氧基)-2-羟基丙氧基)-2-羟基}苯基]-6-[4-(2-乙基羰基)苯基氨基]-1,3,5-三嗪
- 2,4-二-[[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基}苯基]-6-(1-甲基吡咯-2-基)-1,3,5-三嗪
- 2,4-二-[[4-三-(三甲基硅氧基甲硅烷基丙氧基)-2-羟基}苯基]-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪
- 2,4-二-[[4-(2''-甲基丙氧烯基)-2-羟基}苯基]-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪
- 2,4-二-[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-七甲基硅氧基-2''-甲基丙氧基)-2-羟基}苯基]-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪

[0146] 组合物还可以含有其他典型的洗涤剂和清洁组合物成分如UV-A过滤物质,其在本发明的制剂中优选与一种或多种式(I)的化合物结合,选自组包括

- 4-异丙基二苯甲酰甲烷
- 对苯二亚甲基-二苄烷磺酸和盐 (Mexoryl®SX)
- 4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷(阿伏苯宗)/(NeoHeliopan®357)
- 亚苯基-二-苯并咪唑基-四磺酸二钠盐 (NeoHeliopan®AP)
- 2,2'-(1,4-亚苯基)-二-(1H-苯并咪唑-4,6-二磺酸),一钠盐

- 2-(4-二乙氨基-2-羟基苯甲酰基)-苯甲酸己基酯(Uvinul®A Plus)
- 根据DE 100 55 940 A1(=WO 2002038537)的茛满亚基化合物

[0147] 组合物还可以含有其他典型的洗涤剂和清洁组合物成分如UV过滤物质,其在本发明的制剂中优选与一种或多种式(I)的化合物结合,选自组包括

- 对氨基苯甲酸
- 3-(4'-三甲基铵)-亚苄基苄基-2-酮硫酸甲酯
- 水杨酸高薄荷醇酯(NeoHeliopan®HMS)
- 2-羟基-4-甲氧基二苯酮(NeoHeliopan®BB)
- 2-苯基苯并咪唑磺酸(NeoHeliopan®Hydro)
- 对苯二亚甲基-二苄烷磺酸和盐(Mexoryl®SX)
- 4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷(NeoHeliopan®357)
- 3-(4'-磺基)亚苄基-苄基-2-酮和盐
- 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸-2-乙基己酯(NeoHeliopan®303)
- N-[(2和4)-[2-(氧代亚冰片-3-基)甲基]苄基]-丙烯酰胺聚合物
- 对甲氧基肉桂酸2-乙基己酯(NeoHeliopan®AV)
- 乙氧基化(25mol)对氨基苯甲酸乙酯(INCI名称:PEG-25PABA)
- 对甲氧基肉桂酸异戊酯(NeoHeliopan®E1000)
- 2,4,6-三苯胺基-(对-羰基-2'-乙基己基-1'-氧基)-1,3,5-三嗪(Uvinul®T150)
- 苯酚,2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-甲基-3(1,3,3,3-四甲基-1-(三甲基甲硅烷基)-氧)-二甲硅氧基)-丙基(Mexoryl®XL)
- 4,4'-[(6-[4-(1,1-二甲基)-氨基羰基]苯基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基]二亚氨基]-二-(苯甲酸2-乙基己基酯)(Uvasorb HEB)
- 3-(4'-甲基亚苄基)-D,L-樟脑(NeoHeliopan®MBC)
- 3-亚苄基-樟脑
- 水杨酸-2-乙基己酯(NeoHeliopan®OS)
- 4-二甲基氨基苯甲酸-2-乙基己酯(Padimate 0)
- 羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸和钠盐
- 2,2'-亚甲基-二-(6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚(Tinosorb®M)
- 亚苄基-二-苯并咪唑基-四磺酸二钠盐(NeoHeliopan®AP)
- 2,4-二-[(4-(2-乙基己氧基)-2-羟基)苯基]-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪(Tinosorb®S)
- 亚苄基丙二酸酯-聚硅氧烷(Parsol®SLX)
- 邻氨基苯甲酸薄荷醇酯(Neo Heliopan MA)
- 2-(4-二乙氨基-2-羟基苯甲酰基)-苯甲酸己酯(Uvinul®A Plus)
- 根据DE 100 55 940(=WO 02/38537)的茛满亚基化合物。

[0148] 有利的主要以及二级防晒剂记载于WO 2005 123101 A1。有利地这些制剂含有至



少一种UVA过滤物质和/或至少一种UVB过滤物质和/或至少一种无机颜料。该制剂在本发明中可以各种形式存在,如通常用于防晒制剂的形式。因此,它们的形式可以为溶液、油包水型(W/O)或水包油型(O/W)乳剂或双重乳剂,例如水包油包水型(W/O/W)乳剂、凝胶、水分散体、固体棒或气雾剂。

[0149] 在另一个优选实施方案中本发明的制剂含有遮光剂,即,特别是UV过滤物质和/或无机颜料(UV过滤颜料)的总量能够使本发明的制剂具备大于或等于2的光照防护系数(优选大于或等于5)。本发明的该制剂特别适用于保护皮肤和头发。

#### 二级防晒剂

[0150] 除了上述主要防晒剂组,也可以使用抗氧化剂型的二级防晒剂。抗氧化剂型的二级防晒剂阻断了当紫外线渗透进入皮肤时引发的光化学反应链。典型实例是氨基酸类(例如甘氨酸、组氨酸、酪氨酸、色氨酸)及其衍生物、咪唑类(例如尿刊酸)及其衍生物、肽类例如D,L-肌肽、D-肌肽,L-肌肽及其衍生物(例如鹅肌肽)、类胡萝卜素类、胡萝卜素类(例如A-胡萝卜素、B-胡萝卜素、番茄红素)及其衍生物、氯原酸及其衍生物、硫辛酸及其衍生物(例如二氢硫辛酸)、金硫葡糖、丙基硫氧嘧啶和其他硫醇(例如硫氧还蛋白、谷胱甘肽、半胱氨酸、胱氨酸、胱胺及其糖基、N-乙酰基、甲基、乙基、丙基、戊基、丁基和月桂基、棕榈酰基、油烯基、A-亚油酰基、胆甾醇基和其甘油酯)及其盐、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸双十八酯、硫代二丙酸及其衍生物(酯类、醚类、肽类、脂类、核苷酸类、核苷类和盐)以及非常低的耐药剂量的亚砷亚胺化合物(例如丁硫氨酸亚砷亚胺、同型半胱氨酸亚砷亚胺、丁硫氨酸砷、五-、六-和七-硫氨酸亚砷亚胺)、以及(金属)螯合剂类(例如,A-羟基脂肪酸类、棕榈酸、植酸、乳铁蛋白)、A-羟基酸类(例如柠檬酸、乳酸、苹果酸)、腐殖酸、胆汁酸、胆汁提取物、胆红素、胆绿素、EDTA、EGTA及其衍生物、不饱和脂肪酸及其衍生物(例如亚油酸、油酸)、叶酸及其衍生物、泛醌和泛醇及其衍生物、维生素C及其衍生物(例如抗坏血酸棕榈酸酯、抗坏血酸磷酸镁、抗坏血酸乙酸酯)、生育酚及衍生物(例如维生素E乙酸酯)、维生素A及衍生物(维生素A棕榈酸酯)以及安息香树脂的苯甲酸松酯、芸香十烯酸及其衍生物、糖基芦丁、阿魏酸、亚糠基山梨醇、肌肽、丁基羟甲苯、丁基羟基茴香醚、去甲二氢愈创木酸木脂酸、去甲二氢愈创木酸、三羟基丁酰苯、尿酸及其衍生物、甘露糖及其衍生物、超氧化物歧化酶、二氧化钛(例如乙醇中的分散体)、锌及其衍生物(例如ZnO、ZnSO<sub>4</sub>)、硒及其衍生物(例如蛋氨酸硒)、芪类及其衍生物(例如均二苯乙烯氧化物、反-均二苯乙烯氧化物)及这些活性化合物的适合本发明目的的衍生物(盐类、酯类、醚类、糖类、核苷酸类、核苷类、肽类和脂类)。

[0151] 有利的无机二级光照防护颜料精细分散于金属氧化物和金属盐中,其记载于W0 2005 123101 A1中。无机颜料,特别是疏水性无机微颜料,在本发明的最终化妆品制剂中的总量有利地是0.1至30重量%,优选0.5至10.0重量%,基于制剂总量计。

[0152] 同样优选的是使用微粒状UV过滤物质或无机颜料,其可任选为疏水性的,如钛的氧化物(TiO<sub>2</sub>)、锌的氧化物(ZnO)、铁的氧化物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、锆的氧化物(ZrO<sub>2</sub>)、硅的氧化物(SiO<sub>2</sub>)、镁的氧化物(例如MnO)、铝的氧化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、铈的氧化物(例如Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和/或其混合物。

#### 调节皮肤和/或毛发色素沉着的活性物质

[0153] 用于皮肤和/或毛发亮化的优选活性成分选自组包括:曲酸(5-羟基-2-羟基甲基-4-吡喃酮)、曲酸衍生物,优选地曲酸二棕榈酸酯、熊果苷、抗坏血酸,抗坏血酸衍生物、优选

地抗坏血酸磷酸镁、氢醌、氢醌衍生物、间苯二酚、间苯二酚衍生物,优选4-烷基间苯二酚和4-(1-苯乙基)1,3-间苯二酚(苯乙基间苯二酚)、环己基氨基甲酸酯类(优选W0 2010/122178和W0 2010/097480中公开的一种或多种氨基甲酸环己基酯类),含硫分子,优选地谷胱甘肽或半胱氨酸、 $\alpha$ -羟基酸类(优选柠檬酸、乳酸、苹果酸),其盐类和酯类、N-乙酰基酪氨酸和衍生物、十一碳烯酰基苯基丙氨酸、葡萄糖酸、色酮衍生物,优选芦荟苦素、黄酮类化合物、1-氨基乙基次磷酸、硫脲衍生物、鞣花酸、烟酰胺(niacinamide)、锌盐类,优选氯化锌或葡萄糖酸锌、崖柏素和衍生物、三萜类,优选山楂酸、甾醇类,优选地麦角甾醇、苯并呋喃酮类,优选川芎内酯、乙烯基愈疮木酚、乙基愈疮木酚、二酸类(dionic acids)、优选十八烯二酸和/或壬二酸,氮氧化物合成的抑制剂,优选地L-硝基精氨酸及其衍生物、2,7-二硝基吡啶或硫瓜氨酸、金属螯合剂(优选 $\alpha$ -羟基脂肪酸类、植酸、腐殖酸、胆酸、胆汁提取物、EDTA、EGTA及其衍生物)、维甲酸类化合物、豆奶和提取物、丝氨酸蛋白酶抑制剂或硫辛酸或者用于皮肤和毛发亮化的其他合成或天然活性成分,后者优选地以取自植物的提取物的形式使用,优选熊果提取物、大米提取物、番木瓜提取物、姜黄提取物、桑果提取物、凉薯提取物、香附提取物、甘草根提取物或从其中浓缩或分离的组成成分,优选光甘草定或甘草查尔酮甲、桂木提取物、酸模属的提取物、松属(松树)的提取物、葡萄属的提取物或者从其中分离或浓缩的芪类衍生物、虎耳草提取物、黄芩提取物(scutellaria extract)、葡萄提取物和/或微藻提取物,尤其是四肩突四鞭藻提取物。

[0154] 优选的作为成分(b)的皮肤亮白剂是作为酪氨酸酶抑制剂的曲酸和苯乙基间苯二酚、 $\beta$ -和 $\alpha$ -熊果苷、氢醌、烟酰胺、二酸、抗坏血酸磷酸镁和维生素C及其衍生物、桑果提取物、凉薯提取物、番木瓜提取物、姜黄提取物、香附提取物、甘草提取物(含有甘草甜素)、 $\alpha$ -羟基酸类、4-烷基间苯二酚类、4-羟基苯甲醚。由于具有非常好的活性,这些皮肤亮白剂是优选的,尤其是与根据本发明的香紫苏内酯组合。另外,所述优选的皮肤亮白剂可容易地得到。

[0155] 在此方面有利的皮肤和毛发鞣制活性成分是酪氨酸酶的底物或底物类似物,如L-酪氨酸、N-乙酰基酪氨酸、L-DOPA或L-二羟基苯基丙氨酸、黄嘌呤生物碱类,如咖啡因、可可碱和茶碱及其衍生物、阿黑皮素原肽类,如ACTH、 $\alpha$ -MSH、其肽类似物、和与黑皮质素受体结合的其他物质、肽类如Val-Gly-Val-Ala-Pro-Gly、Lys-Ile-Gly-Arg-Lys或Leu-Ile-Gly-Lys、嘌呤类、嘧啶类化合物、叶酸、铜盐类如葡萄糖酸铜、氯化铜或吡咯烷铜、1,3,4-噁二唑-2-硫醇如5-吡嗪-2-基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇、姜黄素、锌二甘氨酸盐(Zn(Gly)<sub>2</sub>)、锰(II)二碳酸盐络合物("pseudocatalases"),如例如EP 0584178中所描述、四取代的环己烯衍生物,例如W02005/032501中所描述、异戊二烯萜类,如W0 2005/102252和W02006/010661中所描述、黑色素衍生物诸如Melasyn-100和MelanZe、二酰基丙三醇类、脂肪族或环状二醇类、补骨脂素类、前列腺素及其类似物、腺苷酸环化酶的活化剂和激活毛发黑色素小体转化成角蛋白细胞的化合物,如丝氨酸蛋白酶或PAR-2受体激动剂、菊属的植物和植物部分的提取物、地榆属的植物和植物部分的提取物、核桃提取物、urucum提取物、大黄提取物、微藻提取物,尤其是球等鞭金藻、海藻糖、赤藓酮糖和二羟基丙酮。也可以使用引起皮肤和毛发染色或变褐色的黄酮类化合物(例如槲皮素、鼠李醚、山奈酚、漆黄素、染料木黄酮、黄豆苷元、白杨素和芹菜素、表儿茶素、香叶木苷和香叶木素、桑色素、槲皮苷、柚皮素、橙皮苷、根皮苷、根皮素)。

[0156] 根据本发明的产品中用于对皮肤和毛发染色(一种或多种化合物)进行调整的其他活性成分的前述例子的量优选为0.00001至30重量%、更优选0.0001至20重量%,尤其优选0.001至5重量%,基于制剂总量计。

#### 抗衰老活性物

[0157] 在本发明中抗衰老剂或生物活性剂是,例如抗氧化剂、基质金属蛋白酶抑制剂(MMPI)、皮肤保湿剂、粘多糖刺激剂(glycosaminoglycan stimulators)、抗炎剂、TRPV1拮抗剂和植物提取物。

[0158] 抗氧化剂。适当的抗氧化剂包括氨基酸类(优选甘氨酸,组氨酸,酪氨酸,色氨酸)及其衍生物、咪唑类(优选尿刊酸)及其衍生物、肽类,优选D,L-肌肽、D-肌肽、L-肌肽及其衍生物(优选鹅肌肽)、肉碱、肌酸、马曲金(matrikine)肽类(优选赖氨酰-苏氨酰-苏氨酰-赖氨酰-丝氨酸)和棕榈酰化五肽类、类胡萝卜素类、胡萝卜素类(优选 $\alpha$ -胡萝卜素、 $\beta$ -胡萝卜素、番茄红素)及其衍生物、硫辛酸及其衍生物(优选二氢硫辛酸)、金硫葡萄糖、丙基硫氧嘧啶和其他硫醇(优选硫氧还蛋白、谷胱甘肽、半胱氨酸、胱氨酸、胱胺和糖基、N-乙酰基、甲基、乙基、丙基、戊基、丁基和月桂基、棕榈酰基、油烯基、 $\gamma$ -亚油烯基、胆甾醇基、甘油基及其寡甘油酯)及其盐、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂酯、硫代二丙酸及其衍生物(优选酯类、醚类、肽类、脂类、核苷酸类、核苷类和盐)和非常低的耐药剂量(例如pmol至 $\mu$ mol/kg)的亚砷亚胺化合物(优选丁硫氨酸亚砷亚胺、同型半胱氨酸亚砷亚胺、丁硫氨酸砷、五-、六-和七-硫氨酸亚砷亚胺)、以及(金属)螯合剂(优选 $\alpha$ -羟基脂肪酸、棕榈酸、植酸、乳铁蛋白)、 $\alpha$ -羟基酸(优选柠檬酸、乳酸、苹果酸)、腐殖酸、胆汁酸、胆汁提取物、单宁类、胆红素、胆绿素、EDTA、EGTA及其衍生物、不饱和脂肪酸及其衍生物(优选 $\gamma$ -亚麻酸,亚油酸,油酸)、叶酸及其衍生物、泛醌及其衍生物,泛醇及其衍生物、维生素C及衍生物(优选抗坏血酸棕榈酸酯、抗坏血酸磷酸镁、抗坏血酸基乙酸酯、抗坏血酸葡萄糖苷)、生育酚及衍生物(优选维生素E乙酸酯)、维生素A及衍生物(维生素A棕榈酸酯)以及安息香树脂的苯甲酸松酯、芸香十烯酸及其衍生物、黄酮类及其糖基化前体,特别是槲皮素及其衍生物,优选 $\alpha$ -葡糖基芦丁、迷迭香酸、鼠尾草酚、卡诺酸、白藜芦醇、咖啡酸及其衍生物、芥子酸及其衍生物、阿魏酸及其衍生物、姜黄素类、绿原酸及其衍生物、类视黄醇类,优选类视黄醇棕榈酸酯、视黄醇或维甲酸、乌索酸、乙酰丙酸、丁基羟基甲苯、丁基羟基茴香醚、去二氢愈创木酸、去甲二氢愈创木酸、三羟基丁酰苯、尿酸及其衍生物、甘露糖及其衍生物、锌及其衍生物(优选ZnO、ZnSO<sub>4</sub>)、硒及其衍生物(优选硒蛋氨酸)、超氧化物歧化酶、二苯乙烯类及其衍生物(优选二苯乙烯氧化物、反式-二苯乙烯氧化物)及这些引用的活性成分的适合本发明的衍生物(盐、酯类、醚类、糖类、核苷酸类、核苷类、肽类和脂类)或者具有抗氧化作用的植物的提取物或馏分,优选绿茶、路易波士(rooibos)茶、蜜树茶、葡萄、迷迭香、鼠尾草、蜜蜂花、百里香、薰衣草、橄榄、燕麦、可可、银杏、人参、甘草、金银花、苦参、葛根、松、柑橘、余甘子或St. John麦汁、葡萄籽、小麦胚芽、余甘子、辅酶,优选辅酶Q10、质体醌和甲基萘醌。优选的抗氧化剂选自组包括维生素A及衍生物,维生素C及衍生物,生育酚及衍生物,优选生育酚醋酸酯、以及泛醌。

[0159] 如果将维生素E和/或其衍生物用作抗氧化剂,有利的是选择它们的浓度为约0.001至约10重量%的范围内,基于配方总重量计。如果将维生素A或维生素A衍生物或者胡萝卜素类或其衍生物用作抗氧化剂,有利的是选择它们的浓度为约0.001至约10重量%的

范围内,基于制剂总重量计。

[0160] 基质金属蛋白酶抑制剂(MMPI)。优选的组合物包含基质金属蛋白酶抑制剂,尤其是那些抑制基质金属蛋白酶裂解胶原的抑制剂,选自组包括:熊果酸、视黄醇棕榈酸酯、没食子酸丙酯、早熟素类、6-羟基-7-甲氧基-2,2-二甲基-1(2H)-苯并吡喃、3,4-二氢-6-羟基-7-甲氧基-2,2-二甲基-1(2H)-苯并吡喃、盐酸苯甲脒、半胱氨酸蛋白酶抑制剂N-乙基马来酰胺和丝氨酸蛋白酶抑制剂的 $\epsilon$ -氨基-正己酸:苯基甲基磺酰基氟化物、collhibin (Pentapharm公司;INCI:水解大米蛋白)、oenotherol (Soliance公司;INCI:丙二醇、水、月见草根提取物、鞣花酸和鞣花单宁类,例如来自石榴的提取物)、磷酸阿米酮桧木醇、EDTA、加拉定(galardin)、Equistat (Collaborative Group公司;苹果提取物、大豆种子提取物、熊果酸、大豆异黄酮类和大豆蛋白类)、鼠尾草提取物、MDI (Atrium公司;INCI:粘多糖(glycosaminoglycans)),fermiskin (Silab/MAWI公司;INCI:水和香菇提取物)、actimpl.9.3 (Expanscience/Rahn公司;INCI:水解羽扇豆蛋白),lipobelle大豆糖苷配基 (Mibelle公司;INCI:醇、聚山梨醇酯80、卵磷脂和大豆异黄酮)、绿茶和黑茶提取物以及W002069992A1中列出的其它植物提取物(见其中的表1-12,通过引用并入本文)、大豆蛋白或大豆糖蛋白、来自大米、豌豆或羽扇豆的水解蛋白、抑制MMP的植物提取物,优选香菇提取物、蔷薇科、蔷薇亚科的叶提取物,特别是黑莓叶提取物(优选地,如W02005123101A1中所述,通过引用并入本文),例如SymMatrix (Symrise公司,INCI:麦芽糖糊精、欧洲黑莓(Rubus Fruticosus)叶提取物)。优选的活性物质选自组包括视黄醇棕榈酸酯、熊果酸、蔷薇科、蔷薇亚科的叶提取物、染料木素和黄豆苷元。

[0161] 润肤剂。优选的皮肤保湿剂选自组包括含有3至12个碳原子的链烷二醇或链烷三醇,优选 $C_3$ - $C_{10}$ -链烷二醇和 $C_3$ - $C_{10}$ -链烷三醇。更优选地,润肤剂选自组包括甘油、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,2-己二醇、1,2-辛二醇和1,2-癸二醇。

[0162] 粘多糖刺激剂。优选的组合物含有刺激粘多糖合成的物质,选自组包括透明质酸和衍生物或盐,Subliskin (Sederma, INCI:苜蓿中华根瘤菌发酵滤液、十六烷基羟乙基纤维素、卵磷脂)、Hyalufix (BASF, INCI:水、丁二醇、高良姜叶提取物、黄原胶、辛酸/癸酸甘油三酯)、Stimulhyal (Soliance, INCI:酮葡萄糖酸钙(Calcium ketoglu-conate))、Syn-Glycan (DSM, INCI:十四烷基氨基丁酸基缬氨酰氨基丁脒三氟乙酸酯(Tetradecyl Aminobutyroylvalylaminobutyric脒Trifluoroacetate)、甘油、氯化镁)、Kalpariane (Biotech Marine)、DC Upregulex (Distinctive Cosmetic成分, INCI:水、丁二醇、磷脂质类、水解丝胶蛋白)、葡萄糖胺、N-乙酰基葡萄糖胺、类视黄醇类,优选视黄醇和维生素A、牛蒡果提取物、枇杷提取物、荜花素、N-甲基-L-丝氨酸、(-)- $\alpha$ -没药醇或合成的 $\alpha$ -没药醇,例如Symrise的Dragosantol和Dragosantol100、燕麦葡聚糖、松果菊提取物和大豆蛋白水解物。优选的活性物质选自组包括透明质酸和衍生物或盐、视黄醇和衍生物、(-)- $\alpha$ -没药醇或合成的 $\alpha$ -没药醇,例如Symrise的Dragosantol和Dragosantol100、燕麦葡聚糖、松果菊提取物、苜蓿根瘤菌发酵滤液、酮葡萄糖酸钙、高良姜叶提取物和十四烷基氨基丁酸基缬氨酰氨基丁脒三氟醋酸酯。

[0163] TRPV1拮抗剂。优选基于其作为TRPV1拮抗剂的作用而降低皮肤神经超敏性的合适的化合物包括例如W0 2009 087242 A1中所述的反式4-叔丁基环己醇,或通过激活 $\mu$ -受体,例如乙酰基四肽-15的间接调节剂。

[0164] 角质剥离溶解剂。组合物也可含有约0.1至约30% b.w.、优选地约0.5至约15% b.w.、尤其优选地约1至约10% b.w.的角质剥离溶解剂(组分b5),基于制剂总量计。词语“角质剥离溶解剂(desquamating agent)”被理解成表示能够起以下作用的任何化合物:

- 通过促进剥离而直接地作用于角质剥离,如 $\beta$ -羟基酸类,尤其是水杨酸及其衍生物(包括5-正辛酰基水杨酸); $\alpha$ -羟基酸类,如乙醇酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸、苹果酸或扁桃酸;尿素;龙胆酸;低聚果糖;肉桂酸;槐树的提取物;白藜芦醇和茉莉酸的一些衍生物;

- 或者参与以下物质剥离或者降解的酶:角蛋白桥粒、糖苷酶类、角质层胰凝乳蛋白酶(SCCE)或其他蛋白酶(胰蛋白酶、chymo胰蛋白酶-like)。可能存在螯合无机盐类的试剂:EDTA;N-酰基-N,N',N'-乙二胺四乙酸;氨基磺酸化合物和尤其是(N-2-羟乙基哌嗪-N-2-乙烷)磺酸(HEPES);2-氧代噻唑烷-4-甲酸的衍生物(前半胱氨酸);甘氨酸类型的 $\alpha$ -氨基酸类的衍生物(如EP-0852949中所述描述,由BASF公司以商品名称TRILON M销售的甲基甘氨酸二乙酸钠);蜂蜜;糖衍生物,如O-辛酰基-6-D-麦芽糖和N-乙酰葡萄糖胺;如由SILAB公司以商品名称Recoverine®销售的板栗提取物、或由SILAB公司以商品名称Exfolactive®销售的商品刺梨提取物、或者由Degussa公司销售的植物鞘氨醇SLC®(与水杨酸接枝的植物鞘氨醇)。

[0165] 适用于本发明的角质剥离溶解剂可以特别选自组包括磺酸类、钙螯合剂、 $\alpha$ -羟基酸类,如乙醇酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸、苹果酸或扁桃酸;抗坏血酸及其衍生物,如抗坏血酸葡萄糖苷和抗坏血酸磷酸镁;烟酰胺;尿素;(N-2-羟基乙基哌嗪-N-2-乙烷)磺酸(HEPES)、 $\beta$ -羟基酸类如水杨酸及其衍生物、维甲酸类化合物如视黄醇及其酯类、视黄醛、维甲酸及其衍生物、专利文件FR 2570377A1、EP 0199636A1、EP 0325540A1、EP0402072A1中描述的那些、板栗或刺梨提取物,尤其是由SILAB公司销售的产品;还原化合物,如半胱氨酸或半胱氨酸前体。

[0166] 也可以使用的角质剥离溶解剂是烟酸及其酯类和烟酰胺,所谓的维生素B3或维生素PP、和抗坏血酸及其前体,尤其如专利申请EP1529522A1中所描述。

[0167] 抗橘皮组织剂。抗橘皮组织剂和脂解剂优选自组包括WO 2007/077541中所描述的那些、和 $\beta$ -肾上腺素受体激动剂,如辛弗林及其衍生物、和WO 2010/097479中所描述的氨基甲酸环己基酯类。增强或提高抗橘皮组织剂的活性制剂,尤其是刺激和/或去极化C神经纤维的制剂,优选自组包括辣椒素及其衍生物、香草基壬酰胺和其衍生物、L-肉碱、辅酶A、异黄酮类、大豆提取物、菠萝提取物和共轭亚油酸。

[0168] 加脂剂。根据本发明的制剂和产品也可包含一种或多种加脂剂和/或成脂剂以及增强或提高加脂剂活性的制剂。加脂剂是例如羟基甲氧基苯基丙基甲基甲氧基苯并咪喃(商品名称:Sym3D®)。

#### 毛发生长活化剂或抑制剂

[0169] 根据本发明的制剂和产品还可含有一种或多种毛发生长活化剂,即刺激毛发生长的药剂。毛发生长活化剂优选自组包括嘧啶衍生物,如2,4-二氨基嘧啶-3-氧化物(Aminexil)、2,4-二氨基-6-哌啶并嘧啶-3-氧化物(Minoxidil)及其衍生物,6-氨基-1,2-二氢-1-羟基-2-亚氨基-4-哌啶并嘧啶及其衍生物、黄嘌呤生物碱类,如咖啡因,可可碱和茶碱及其衍生物、槲皮素及衍生物、二氢槲皮素(花旗松素)及衍生物、钾通道开放剂、抗雄激素药物、合成或天然的5-还原酶抑制剂、烟酸酯,如烟酸生育酚酯,烟酸苄酯和C1-C6烷基烟酸盐、蛋白质如三肽Lys-Pro-Val、diphencypren、激素、非那雄胺、度他雄胺、氟他胺、比

卡鲁胺、孕烷衍生物、黄体酮及其衍生物、醋酸环丙孕酮、安体舒通和其他利尿剂、钙调磷酸酶抑制剂如FK506(他克莫司(Tacrolimus)、藤霉素(Fujimycin))及其衍生物,环孢菌素A及其衍生物、锌和锌盐、茶多酚、前花青素、原花青素、植物甾醇,如 $\beta$ -谷甾醇、生物素、丁子香酚、(±)- $\beta$ -香茅醇、泛醇、糖原,例如源于贻贝、源于微生物、海藻、植物和植物的部分,例如以下属的植物:蒲公英(狮齿菊属或蒲公英属),鸡脚参、牡荆、咖啡、泡林藤、可可、萍叶细辛、南瓜属或槐、锯叶棕(锯棕榈)、苦参、非洲臀果木、猪黍、美类叶升麻、大豆、丁香、黄枥、扶桑、茶树、巴拉圭茶、球等鞭金藻、甘草、葡萄、苹果、大麦或啤酒花的提取物,或/和/和大米或小麦水解产物。

[0170] 可选地,根据本发明的制剂和产品还可包含一种或多种毛发生长抑制剂(如上所述),即减缓或防止毛发生长的制剂。毛发生长抑制剂优选自组包括激活素、激活素衍生物或激活素激动剂、鸟氨酸脱羧酶抑制剂,例如 $\alpha$ -二氟甲基鸟氨酸或五环三萜类化合物例如熊果酸、桦木醇、桦木酸、齐墩果酸及其衍生物、5 $\alpha$ -还原酶抑制剂、雄激素受体拮抗剂、S-腺苷甲硫氨酸脱羧酶抑制剂、 $\gamma$ -谷氨酰转肽酶抑制剂、谷氨酰胺转氨酶抑制剂、大豆来源的丝氨酸蛋白酶抑制剂、来自微生物、海藻、不同微藻或植物和植物的部分,如豆科、茄科、禾本科、萝藦科或葫芦科、角叉菜属、海萝属、仙菜属、杜尔维勒属、大豆属、地榆属、金盏花属、金缕梅属、蒙大纳山金车属、白柳属、贯叶连翘属或匙羹藤属的提取物。

#### 生理清凉剂

[0171] 组合物还可含有一种或多种具有生理清凉作用的物质(清凉剂),其优选自以下列表:薄荷醇和薄荷醇衍生物(例如L-薄荷醇、D-薄荷醇、外消旋薄荷醇、异薄荷醇、新异薄荷醇、新薄荷醇)、薄荷基醚(例如(I-薄荷氧基)-1,2-丙二醇、(I-薄荷氧基)-2-甲基-1,2-丙二醇、I-薄荷基-甲醚)、薄荷酯(例如甲酸薄荷酯、乙酸薄荷酯、异丁酸薄荷酯、乳酸薄荷酯、L-乳酸L-薄荷酯、D-乳酸L-薄荷酯、(2-甲氧基)-乙酸薄荷酯、(2-甲氧基乙氧基)乙酸薄荷酯、焦谷氨酸薄荷酯)、碳酸薄荷酯(例如丙二醇碳酸薄荷酯、乙二醇碳酸薄荷酯、甘油碳酸薄荷酯或其混合物)、薄荷醇与二元羧酸的半酯或其衍生物(例如琥珀酸单薄荷酯、戊二酸单薄荷酯、丙二酸单薄荷酯、O-薄荷基琥珀酸酯-N,N-(二甲基)酰胺、O-薄荷基丁二酸酯酰胺)、薄荷烷羧酸酰胺(在这种情况下优选如US 4,150,052中所描述的薄荷烷羧酸-N-乙酰胺[WS3]或N $\alpha$ -(薄荷烷羧基)甘氨酸乙酯[WS5]、如W02005049553A1中描述的薄荷烷羧酸-N-(4-氰基苯基)酰胺或薄荷烷羧酸-N-(4-氰基甲基苯基)酰胺、甲烷羧酸-N-(烷氧基烷基)酰胺类)、薄荷酮和薄荷酮衍生物(例如L-薄荷酮甘油缩酮)、2,3-二甲基-2-(2-丙基)-丁酸衍生物(例如2,3-二甲基-2-(2-丙基)-丁酸-N-甲酰胺[WS23])、异胡薄荷醇或其酯(I-(-)-异胡薄荷醇、I-(-)-异胡薄荷醇乙酸酯)、薄荷烷衍生物(例如p-薄荷烷-3,8-二醇)、萜澄茄醇或含有萜澄茄醇的合成或天然混合物、环烷基二酮衍生物的吡咯烷酮衍生物(例如3-甲基-2-(1-吡咯烷基)-2-环戊烯-1-酮)或四氢嘧啶-2-酮(例如W02004/026840中描述的iciline或相关化合物)、其它甲酰胺(例如N-(2-(吡啶-2-基)乙基)-3-p-薄荷烷甲酰胺或相关化合物)、(1R,2S,5R)-N-(4-甲氧基苯基)-5-甲基-2-(1-异丙基)环己烷-甲酰胺[WS12]、草氨酸酯(优选EP 2033688A2中描述的)和[(1R,2S,5R)-2-异丙基-5-甲基-环己基]2-(乙基胺)-2-氧代-乙酸酯(X Cool)。

#### 抗炎剂

[0172] 所述组合物还可含有抗炎和/或抗发红和/或瘙痒缓解成分,特别是,选自以下的

皮质类固醇的甾类物质有利地用作抗炎活性成分或缓解发红和瘙痒的活性成分：皮质醇 (hydrocortisone)、地塞米松、磷酸地塞米松、甲基脱氢皮质或可的松，还包括其它甾类抗炎剂。还可使用非甾类抗炎剂。更特别地：

(i) 皮质类固醇类甾体抗炎物质，特别是氢化可的松、氢化可的松衍生物如氢化可的松17-丁酸酯、地塞米松、磷酸地塞米松、甲泼尼龙或可的松，

(i) 非甾体抗炎物质，特别是氧昔康如吡罗昔康或替诺昔康、水杨酸类如阿司匹林、双水杨酸酯、solprin或芬度柳、乙酸衍生物如双氯芬酸、fenclofenac、吲哚美辛、舒林酸、托麦汀或环氯弗酸 (clindanac)、灭酸酯类如甲芬那酸、甲氯芬那酸、氟芬那酸或尼氟灭酸、丙酸衍生物如布洛芬、甲氧萘丙酸或苯恶洛芬、吡唑类如苯基丁氮酮、羟基保泰松、febrazone或阿扎丙酮，

(ii) 天然或天然产生的抗炎物质或缓解发红和/或瘙痒的物质，特别是甘菊、芦荟、没药属、茜草类、柳、柳草、燕麦、金盏花、山金车、圣约翰草、忍冬、迷迭香、西番莲 (*Passiflora incarnata*)、金缕梅、姜或紫锥菊的提取物或馏分，或其单一活性化合物，

(i) 组胺受体拮抗剂、丝氨酸蛋白酶抑制剂 (例如大豆提取物)、TRPV1拮抗剂 (例如4-叔丁基环己醇)、NK1拮抗剂 (例如阿瑞吡坦、羟苯基丙酰胺苯甲酸)、大麻素受体激动剂 (例如棕榈酰乙醇胺) 和TRPV3拮抗剂。

[0173] 本文可引用的实例为昔康类，如吡罗昔康或替诺昔康；水杨酸盐类如阿司匹林、双水杨酸 (disalcid)、solprin或芬度柳；乙酸衍生物如双氯芬酸、氯芬酸、吲哚美辛、舒林酸、托美丁或clindanac；灭酸酯类如甲灭酸、甲氯灭酸、氟芬那酸或尼氟灭酸；丙酸衍生物如布洛芬、萘普生、苯恶洛芬或吡唑类如保泰松、羟保松、非普拉宗 (febrazone) 或阿扎丙宗。邻氨基苯甲酸衍生物，特别是WO 2004047833A1中描述的燕麦蒎酰胺 (avenanthramides)，为本发明的组合物中的优选的抗瘙痒成分。

[0174] 同样有用的是天然或天然生成的抗炎物质混合物或缓解发红和/或瘙痒的物质混合物，特别是洋甘菊、芦荟、没药类、茜草类、柳树、柳叶菜、燕麦、金盏花、山金车、St John's 麦汁、金银花、迷迭香、西番莲、金缕梅、姜或紫锥菊的提取物或馏分；优选地选自组包括洋甘菊、芦荟、燕麦、金盏花、山金车、金银花、迷迭香、金缕梅、姜或紫锥菊的提取物或馏分、和/或纯物质，优选地 $\alpha$ -没药醇、芹黄素、芹黄素-7-葡萄糖苷、姜酚类、姜烯酚类、姜二醇类、脱氢姜二酮类、姜酮酚类 (paradol)、天然或天然生成的燕麦蒎酰胺，优选曲尼司特 (tranilast)、燕麦蒎酰胺A、燕麦蒎酰胺B、燕麦蒎酰胺C、非天然或非天然生成的燕麦蒎酰胺，优选二氢燕麦蒎酰胺D、二氢燕麦蒎酰胺E、燕麦蒎酰胺D、燕麦蒎酰胺E、燕麦蒎酰胺F、乳香脂酸、植物甾醇、甘草甜素、光甘草定和甘草查尔酮A；优选地，选自组包括 $\alpha$ -没药醇、天然燕麦蒎酰胺、非天然燕麦蒎酰胺，优选二氢燕麦蒎酰胺D (如WO2004047833A1中描述)、乳香脂酸、植物甾醇、甘草甜素、和甘草查尔酮A、和/或尿囊素、泛醇、羊毛脂、(假-)神经酰胺类 [优选神经酰胺2、羟丙基双棕榈酰胺MEA、十六基氧丙基甘油基甲氧基丙基十四酰胺、N-(1-十六酰)-4-羟基-L-脯氨酸(1-十六基)酯、羟乙基棕榈基氧羟丙基棕榈酰胺]、鞘糖脂、植物甾醇、壳聚糖、甘露糖、乳糖和 $\beta$ -葡聚糖，特别是燕麦的1,3-1,4- $\beta$ -葡聚糖。

[0175] 当在本发明中使用没药醇时，其可以为天然或合成源，并且优选 $\alpha$ -没药醇。优选地，使用的没药醇合成制得或为天然(-)- $\alpha$ -没药醇和/或 $\alpha$ -没药醇的合成混合异构体。如果使用天然(-)- $\alpha$ -没药醇，其可作为精油或植物提取物或其馏分的组分采用，例如作为甘菊

或Vanillosmopsis (特别是香子兰菊 (Vanillosmopsis erythropappa) 或Vanillosmopsis arborea) 的油或提取物 (的馏分) 的组分采用。合成的 $\alpha$ -没药醇可例如从Symrise名称“Dragosantol”得到。

[0176] 如果在本发明中使用姜提取物, 优选地使用新鲜或干燥的姜根提取物, 其通过使用甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙酸乙酯、二氧化碳 (CO<sub>2</sub>)、己烷、二氯甲烷、氯仿或其他溶剂或类似极性的溶剂混合物提取制备。提取物的特征在于存在减小皮肤刺激活性量的成分, 如姜醇、姜烯酚、姜二醇、脱氢姜二酮和/或paradols。

#### 抗微生物剂

[0177] 适当的抗微生物剂理论上是能够抵抗革兰氏阳性菌的所有物质, 如例如4-羟基苯甲酸及其盐和酯、N-(4-氯苯基)-N'-(3,4-二氯苯基)脲、2,4,4'-三氯-2'-羟基-二苯基醚 (三氯生)、4-氯-3,5-二甲基-苯酚、2,2'-亚甲基双(6-溴-4-氯苯酚)、3-甲基-4-(1-甲基乙基)苯酚、2-苄基-4-氯-苯酚、3-(4-氯苯氧基)-1,2-丙二醇、3-碘-2-丙炔氨基甲酸丁酯、氯己定、3,4,4'-三氯碳酰替苯胺 (TTC)、抗菌芳香剂、麝香草酚、麝香草油、丁香酚、丁香油、薄荷醇、薄荷油、金合欢醇、苯氧乙醇、甘油单癸酸酯、单辛酸甘油酯、月桂酸单甘油酯 (GML)、双甘油单癸酸酯 (DMC)、水杨酸N-烷基胺, 例如, 正辛基水杨酰胺或正癸基水杨酰胺。

#### 酶抑制剂

[0178] 适当的酶抑制剂是例如酯酶抑制剂。这些酶抑制剂优选柠檬酸三烷酯, 如柠檬酸三甲酯、柠檬酸三丙酯、柠檬酸三异丙酯、柠檬酸三丁酯和, 特别是, 柠檬酸三乙酯 (Hydagen CAT)。上述物质抑制酶活性, 由此减少气味的生成。适合作为酯酶抑制剂的其它物质为甾醇硫酸酯或甾醇磷酸酯, 例如, 羊毛甾醇硫酸酯或磷酸酯、胆固醇硫酸酯或磷酸酯、菜油甾醇硫酸酯或磷酸酯、豆甾醇硫酸酯或磷酸酯和谷甾醇硫酸酯或磷酸酯; 二羧酸和其酯, 例如戊二酸、戊二酸单乙酯、戊二酸二乙酯、己二酸、己二酸单乙酯、己二酸二乙酯、丙二酸和丙二酸二乙酯、羟基羧酸及其酯, 例如柠檬酸、苹果酸、酒石酸或酒石酸二乙酯, 以及甘氨酸锌。

#### 气味吸收剂和止汗活性剂

[0179] 适当的气味吸收剂是能够吸收并在很大程度上保留形成味道的化合物的物质。它们降低各成分的分压, 由此还可降低其扩散速率。重要的是在该过程中芳香剂必须保持未受损害。气味吸收剂对细菌没有作用。它们含有例如作为主成分的蓖麻油酸的复合锌盐, 或作为“固香剂”为本领域技术人员所知晓的特定的主要中和气味的芳香剂, 例如, 岩蔷薇或苏合香的提取物或一些松香酸衍生物。气味掩蔽剂为芳香剂或芳香油, 除了其作为气味掩蔽剂的功能之外, 还向除臭剂提供其各自香味。可以提及的芳香油是例如天然和合成芳香剂的混合物。天然芳香剂为花、茎和叶、果实、果皮、根、木材、草本植物和禾本植物、松针和树枝以及树脂和香脂的提取物。还适当的是动物产品, 例如麝猫香和海狸香。典型的合成芳香化合物为酯、醚、醛、酮、醇和烃类产物。酯类芳香剂化合物是例如, 乙酸苄基酯、乙酸p-叔丁基环己酯、乙酸芳樟酯、乙酸苯乙酯、苯甲酸芳樟酯、甲酸苄基酯、环己基丙酸烯丙酯、丙酸苏合香酯和水杨酸苄基酯。醚类包括, 例如苄基乙基醚; 醛类包括, 例如含有8至18个碳原子的直链烷醛、柠檬醛、香茅醛、香茅基氧基乙醛、仙客来醛、羟基香茅醛、铃兰醛和波洁红醛 (bourgeonal); 酮包括, 例如紫罗兰酮和甲基柏木酮; 醇包括茴香脑、香茅醇、丁香酚、异丁香酚、香叶醇、芳樟醇, 苯乙醇和松油醇; 烃类主要包括萜烯和香脂。通常用作芳香成分的挥发性较低的精油也适用作芳香油, 例如鼠尾草油、甘菊油、丁香油、蜂花油、薄荷油、肉桂叶



油、椴树花油、杜松子油、香根草油、乳香油、白松香油 (galbanum oil)、岩蔷薇油和熏衣草油。优选单独使用或以混合物使用佛手柑油、二氢月桂烯醇、铃兰醛、新铃兰醛、香茅醇、苯乙醇、 $\alpha$ -己基肉桂醛、香叶醇、苧丙酮、仙客来醛、芳樟醇、乙氧基甲氧基环十一烷 (boisambrene forte)、龙涎呔喃、吡啶、二氢茉莉酮酸甲酯、sandelice、柠檬油、柑橘油、橙油、异戊氧基乙酸烯丙酯、cyclovertal、熏衣草油、鼠尾草油、 $\beta$ -大马酮、波旁香叶油、水杨酸环己酯、Vertofix Coeur、Iso-E-Super、Fixolide NP、evernyl、iraldein gamma、苯乙酸、乙酸香叶酯、乙酸苧酯、玫瑰醚、romilat、2-乙基-己酸乙酯 (irotyl) 和2-叔丁基环己基乙基碳酸酯 (floramat)。

[0180] 适当的收敛止汗活性成分主要是铝，铝或锌的盐。这类适当的antihydrotic活性成分是例如，氯化铝、氢氯酸铝、二氢氯酸铝、倍半氢氯酸铝及其络合物，例如与1,2-丙二醇的络合物、尿囊素羟基铝 (aluminium hydroxy尿囊素ate)、酒石酸氯化铝、三氢氯酸铝铝、四氢氯酸铝铝、五氢氯酸铝铝及其络合物，例如与氨基酸如甘氨酸的络合物。

#### 成膜剂和抗头屑剂

[0181] 标准成膜剂是例如，壳聚糖、微晶壳聚糖、季铵壳聚糖、聚乙烯吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物、丙烯酸系聚合物、季纤维素衍生物、胶原、透明质酸及其盐和类似化合物。

[0182] 适当的抗头屑剂是Pirocton Olamin (1-羟基-4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-2-(1H)-吡啶酮单乙醇胺盐)、Baypival® (氯咪巴唑)、Ketoconazol® (4-乙酰基-1-{4-[2-(2,4-二氯苯基) r-2-(1H-咪唑-1-基甲基)-1,3-二氧戊 (dioxylan) -c-4-基甲氧基苯基]-哌嗪、酮康唑、新康唑、二硫化硒、胶体硫、硫聚乙二醇脱水山梨醇单油酸酯、硫蓖麻醇聚乙氧基化物、硫磺焦油馏分、水杨酸 (或结合六氯酚)、十一碳烯酸、单乙醇酰胺磺基琥珀酸钠盐、Lamepon® UD (蛋白质/十一烯酸浓缩物)、吡啶硫酮锌、吡啶硫酮铝和吡啶硫酮镁/双吡硫翁硫酸镁。

#### 载体和助水溶物

[0183] 优选的化妆品载体材料在25°C和1013mbar下为固体或液体 (包括高粘度物质)，例如甘油、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、乙醇、水以及两种或多种所述液体载体物质与水的混合物。任选地，本发明的这些制剂可使用防腐剂或助溶剂制备。可作为本发明制剂的成分的其它优选的液体载体物质选自组包括油类，例如植物油、中性油和矿物油。

[0184] 可作为本发明制剂的成分的优选的固体载体物质为水胶体，例如淀粉、降解淀粉、化学或物理改性淀粉、糊精、(粉末状) 麦芽糊精 (优选地具备葡糖值为5至25，优选10-20)、乳糖、二氧化硅、葡萄糖、改性纤维素、阿拉伯树胶、印度树胶、胺黄树胶、梧桐胶、卡拉胶、普鲁兰多糖、凝胶多糖、黄原胶、结冷胶、瓜尔豆胶、角豆粉、藻酸盐、琼脂、果胶和菊粉以及两种或两种以上这些固体物质的混合物，特别是，麦芽糊精 (优选地，葡糖值为15至20)、乳糖，二氧化硅和/或葡萄糖。

[0185] 此外，助水溶物，例如乙醇、异丙醇或多元醇，可用于改善流动性。适当的多元醇优选含有2至15个碳原子和至少两个羟基。这种多元醇可含有其它官能团，更具体地为氨基，或可被氮修饰。典型实例为：

- 甘油；

- 烷二醇,例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇和平均分子量为100至1000道尔顿的聚乙二醇;
- 自缩合度为1.5至10的寡甘油技术混合物,二甘油含量为40至50重量%的二甘油技术混合物;
- 羟甲基化合物,特别是,例如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇和季戊四醇;
- 低级烷基糖苷,尤其是烷基中含有1至8个碳原子的那些烷基糖苷,例如甲基糖苷和丁基糖苷;
  - 含有5至12个碳原子的糖醇,例如山梨醇或甘露糖醇;
  - 含有5至12个碳原子的糖,例如葡萄糖或蔗糖;
  - 氨基糖,例如葡糖胺;
  - 二醇胺,例如二乙醇胺或2-氨基丙烷-1,3-二醇。

#### 防腐剂

[0186] 适当的防腐剂是例如,苯氧基乙醇、甲醛溶液、对羟基苯甲酸酯类、戊二醇或山梨酸以及Kosmetikverordnung (“化妆品指南”)中附录6,A和B部分中列举的其它类别的化合物。

#### 芳香油和芳香剂

[0187] 适当的芳香油是天然芳香剂与合成芳香剂的混合物。天然芳香剂包括花(百合、薰衣草、玫瑰、茉莉、橙花、依兰)、茎和叶(天竺葵、广藿香、苦橙)、水果(茴香、胡荽、香菜、杜松)、果皮(佛手柑、柠檬、橙)、根(肉豆蔻、当归、芹菜、小豆蔻、木香、虹膜、菖蒲)、木材(松木、檀香、愈创木、雪松木、花梨木)、草本植物和禾本植物(龙蒿、柠檬草、鼠尾草、百里香)、松针和树枝(云杉、冷杉、松树、矮松)、树脂和香脂(格蓬、榄香脂、安息香、没药、乳香、红没药)的提取物。还可使用动物原料,例如麝猫香和海狸香。典型的合成芳香剂化合物是酯、醚、醛、酮、醇和烃类产物。酯类芳香剂化合物实例是乙酸苄酯,异丁酸苯氧基乙酯、环己基乙酸p-叔丁酯、乙酸芳樟酯、乙酸二甲基苄基原酯(dimethyl benzyl carbinyl acetate)、乙酸苯乙酯、苯甲酸芳樟酯、甲酸苄酯、苯基甘氨酸乙基甲酯、环己基丙酸烯丙酯、丙酸苏合香酯和水杨酸苄酯。醚类包括,例如苄基乙基醚;而醛类包括,例如含有8至18个碳原子的直链烷醛、柠檬醛、香茅醛、香茅基氧基乙醛、仙客来醛、羟基香茅醛、铃兰醛和波洁红醛。适当的酮类的实例是紫罗兰酮、 $\alpha$ -异甲基紫罗酮和甲基柏木酮。适当的醇类是茴香脑、香茅醇、丁香酚、异丁香酚、香叶醇、芳樟醇、苯乙醇和松油醇。烃类主要包括萜烯类和香脂类。然而,优选使用不同芳香剂化合物的混合物,它们一起产生令人愉快的香味。其它适当的芳香油为大多用作芳香成分的挥发性较低的精油。实例是鼠尾草油、甘菊油、丁香油、蜂花油、薄荷油、肉桂叶油、莱姆花油、杜松子油、香根草油、乳香油、白松香油、岩蔷薇油和薰衣草油。以下为单独或以混合形式优选使用的物质:佛手柑油、二氢月桂烯醇、铃兰醛、新铃兰醛、香茅醇、苯乙醇、己基肉桂醛、香叶醇、苄丙酮、仙客来醛、芳樟醇、乙氧基甲氧基环十一烷、龙涎味喃、吡啶、二氢茉莉酮酸甲酯(hedione)、sandelice、柑橘类精油、柑橘油、橙油、乙醇酸烯丙基戊酯、cyclovertal、醒目薰衣草油、鼠尾草油、大马酮、波旁香叶油、水杨酸环己酯、Vertofix Coeur、Iso-E-Super、Fixolide NP、evernyl、iraldein gamma、苯乙酸、乙酸香叶酯、乙酸苄酯、玫瑰醚、romilat、2-乙基-己酸乙酯(irotyl)和2-叔丁基环己基乙基碳酸酯

(floramat)。

#### 染料

[0188] 适合的染料是例如德国研究学会染料协会 (Farbstoff-kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft) 的公开物“Kosmetische”, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, 页81至106中列举的适于并批准用于化妆品的物质中的任何一种。实例包括胭脂红A (C.I.16255)、专利蓝V (C.I.42051)、靛蓝 (C.I.73015)、叶绿酸 (C.I.75810)、喹啉黄 (C.I.47005)、二氧化钛 (C.I.77891)、阴丹士林蓝RS (C.I.69800) 和茜草红 (C.I.58000)。鲁米诺 (Luminol) 也可用作荧光染料。有利的着色颜料是例如二氧化钛、云母、铁氧化物 (例如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ ) 和/或氧化锡。有利的染料是例如胭脂红、柏林蓝、氧化铬绿、群青和/或锰紫。

#### 制剂

[0189] 本发明的优选组合物选自用于治疗、防护、护理和清洁皮肤和/或毛发的产品或作为化妆产品, 优选地, 作为滞留 (leave-on) 产品 (是指与洗去 (rinse-off) 产品相比, 一种或多种式 (I) 的化合物停留在皮肤和/或毛发上持续更长的时间, 从而使其保湿和/或抗老化 和/或伤口治愈的促进作用更显著)。

[0190] 本发明的制剂优选以乳剂形式, 例如W/O (油包水)、O/W (水包油)、W/O/W (水包油包水)、O/W/O (油包水包油) 乳剂、PIT乳剂、皮克林 (Pickering) 乳剂、油含量低的乳剂、微米乳剂或纳米乳剂; 溶液, 例如在油 (脂肪油或脂肪酸酯, 特别是 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{32}$ 脂肪酸 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ 酯) 或硅油、分散体、悬浮液、乳霜、乳液或奶液中的溶液, 取决于制备方法和成分; 凝胶 (包括水凝胶、水分散凝胶、油凝胶); 喷雾剂 (例如泵喷雾剂或含有推进剂的喷雾剂) 或用于擦拭化妆品的泡沫或浸渍溶液; 洗涤剂, 如肥皂、合成洗涤剂、洗涤液、淋浴和沐浴制剂、沐浴产品 (胶囊、油剂、片剂、盐、浴盐、肥皂等); 泡腾制剂、皮肤护理产品, 如乳剂 (如上所述)、软膏剂、糊剂、凝胶 (如上所述)、油、香油、乳清、粉末 (如擦脸粉、身体粉)、面膜、眉笔、唇膏、走珠、泵剂、气雾剂 (发泡、非发泡或后发泡)、除臭剂和/或止汗剂、漱口水和口腔清洗剂、足部护理产品 (包括去角质、除臭剂)、驱虫剂、防晒霜、晒后用品、剃须产品、须后膏、剃须前和剃须后洗剂、脱毛剂、头发护理产品, 如洗发香波 (包括2合1香波, 去屑香波, 婴儿香波, 干性发质香波, 浓缩香波)、护发素、生发油、生发水、染发液、造型膏、润发油、烫发和卷发药水、发胶、定型助剂 (如凝胶或蜡)、头发光滑剂 (护发剂、松弛剂)、染发剂如短时直接染发剂、半永久性染发剂、永久性染发、护发素、护发摩丝、眼睛护理产品、化妆、卸妆或婴儿产品。

[0191] 本发明的制剂尤其优选以乳剂形式, 特别是W/O、O/W、W/O/W、O/W/O乳剂形式、PIT乳剂、皮克林乳剂、油含量低的乳剂、微米乳剂或纳米乳剂、凝胶 (包括水凝胶、水分散凝胶、油凝胶)、溶液, 例如在油 (脂肪油或脂肪酸酯, 特别是 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{32}$ 脂肪酸 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ 酯) 或硅油中的溶液、或喷雾剂 (例如泵喷雾剂或具有推进剂的喷雾剂)。

[0192] 辅助物质和添加剂的含量为5至99重量%, 优选10至80重量%, 基于制剂总量计。本领域技术人员容易根据特定产品的性质通过简单试凑法确定在各情况下所使用的化妆品或护肤用品助剂和添加剂以及芳香剂的量。

[0193] 所述制剂还可含有至多99重量%, 优选地, 5至80重量%的水, 基于制剂总量计。

#### 洗涤剂组合物

[0194] 本发明的另一个主题涉及洗涤剂组合物, 含有所述质量改善的1,2-戊二醇。用于

洗涤产品的适当实例包括重垢型粉末洗涤剂、重垢型液体洗涤剂、轻垢型粉末洗涤剂、轻垢型液体洗涤剂、织物柔软剂、手动洗碗剂、多用途洗涤剂等。

[0195] 本发明的洗涤组合物可以含有这类组合物中通常使用的任何成分,例如阴离子、非离子、阳离子、两性或两性离子(辅助)表面活性剂、有机溶剂、助洗剂、酶和额外助剂如驱污剂、增稠剂、着色剂和芳香剂等。

#### 阴离子辅助表面活性剂

[0196] 优选地,磺酸盐类表面活性剂,烷(烯)基磺酸盐、烷氧基化烷(烯)基磺酸盐、酯磺酸盐和/或肥皂用作阴离子表面活性剂。适当的磺酸盐类表面活性剂有利的是 $C_{9-13}$ 烷基苯磺酸盐、烯烴磺酸盐,即烯基磺酸盐和羟基烷基磺酸盐的混合物,以及二磺酸盐,例如它们是通过用气态的三氧化硫磺化末端为双键或中部为双键的 $C_{12-18}$ 单烯烴,并随后碱水解或酸水解磺化产品而获得的。

[0197] 烷(烯)基磺酸盐。优选的烷(烯)基磺酸盐是 $C_{12}-C_{18}$ 脂肪醇,例如椰油醇、牛脂醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇或硬酯醇或 $C_8-C_{20}$ 羰基合成醇的磺酸半酯以及这些长链仲醇半酯的碱盐并特别是钠盐。也优选石化生产的含有合成直链烷基的所述长链烷(烯)基磺酸盐。基于洗衣性能特别优选 $C_{12}-C_{16}$ 烷基磺酸盐和 $C_{12}-C_{15}$ 烷基磺酸盐以及 $C_{14}-C_{15}$ 烷基磺酸盐和 $C_{14}-C_{16}$ 烷基磺酸盐。Shell Oil公司的商品名为DAN<sup>TM</sup>的2,3-烷烴磺酸盐也是适当的阴离子表面活性剂。

[0198] 烷(烯)基醚磺酸盐。同样适当的是与1至6摩尔环氧乙烷乙氧基化的直链或支链 $C_7-C_{21}$ 烷醇,如平均3.5摩尔环氧乙烷(EO)的2-甲基 $C_9-C_{11}$ 醇或具有1至4个EO的 $C_{12}-C_{18}$ 脂肪醇的硫酸单酯。

[0199] 酯磺酸盐。同样适当的是 $\alpha$ -磺基脂肪酸(酯磺酸盐),例如,氢化椰油酸、棕榈酸或牛脂酸的 $\alpha$ -磺化甲酯。

[0200] 皂。特别地皂可以是其他阴离子表面活性剂。特别适当的饱和脂肪酸皂,如月桂酸盐、肉豆蔻酸盐、棕榈酸盐、硬脂酸盐、氢化芥酸盐和山嵛酸盐,以及特别是源自天然脂肪酸的盐,如椰油脂肪酸盐、棕榈仁脂肪酸盐或牛油脂肪酸盐的皂混合物。特别优选这些皂混合物由50至100重量%的饱和 $C_{12}-C_{24}$ 脂肪酸盐和0至50重量%的油酸皂构成。

[0201] 羧酸酯。另一类阴离子表面活性剂是羧酸酯,其在碱催化剂存在下通过使用氯乙酸钠处理脂肪醇乙氧基化物得到。其通式为 $RO(CH_2CH_2O)_pCH_2COOH$ , $R=C_1-C_{18}$ 并且 $p=0.1$ 至20。羧酸酯对水硬度不灵敏并且具备优异的表面活性剂性能。

#### 非离子(辅助)表面活性剂

[0202] 醇烷氧基化物。加入的非离子表面活性剂优选是烷氧基化和/或丙氧基化,特别是优选每摩尔醇含有8-18个碳原子以及平均1至12摩尔环氧乙烷(EO)和/或1至10摩尔环氧丙烷(PO)的伯醇。特别优选乙氧基化度为2至10,优选3至8,和/或丙氧基化度为1至6,优选1.5至5的 $C_8-C_{16}$ -醇烷氧基化物,有利的是乙氧基化物和/或丙氧基化物 $C_{10}-C_{15}$ -醇烷氧基化物,特别是 $C_{12}-C_{14}$ -醇烷氧基化物。所述的乙氧基化度和丙氧基化度构成统计平均值,对于特定产物其可能为整数或分数。优选的醇乙氧基化物和丙氧基化物具有窄同系物分布(窄范围乙氧基化物/丙氧基化物,NRE/NRP)。除了这些非离子表面活性剂之外,也可使用具有大于12EO的脂肪醇。其实例为具有14EO、16EO、20EO、25EO、30EO或40EO的(牛油)脂肪醇。

[0203] 烷基糖苷(APG<sup>®</sup>)。此外,作为额外的非离子表面活性剂,可以加入满足通式RO

(G)<sub>x</sub>的烷基糖苷,例如作为化合物,特别是与非离子表面活性剂一起,其中R为直链或甲基-支化,尤其是2-甲基支化的,具有8至22,优选12至18个碳原子的脂族基团,G代表具有5或6个碳原子的单糖单元,优选葡萄糖。糖基化度x,其定义了单糖苷和低聚糖苷的分布,为1至10,优选1.1至1.4之间的数值。

[0204] 脂肪酸酯烷氧化化物。另一类优选的非离子表面活性剂,其或作为单独的非离子表面活性剂或与其他非离子表面活性剂,特别是与烷氧化化脂肪醇和/或烷基糖苷结合使用,是烷氧化化,优选乙氧化化或乙氧化化和丙氧化化脂肪酸烷基酯,优选烷基链中含有1至4个碳原子,更特别地是,例如在日本专利申请中JP-A-58/217598记载的或优选通过国际专利申请WO-A-90/13533记载的方法制备的脂肪酸甲酯。特别优选含有平均3至15个E0,特别是含有约5至12个E0的C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>脂肪酸甲酯

[0205] 胺氧化物。胺氧化物类型的非离子表面活性剂,如N-椰油烷基-N,N-二甲基胺氧化物和N-牛油脂烷基-N,N-二羟乙胺氧化物,以及脂肪酸链烷醇酰胺类型也是适当的。这些非离子表面活性剂的量优选不大于乙氧化化脂肪醇的量,尤其是不大于其一半的量。

[0206] 双子表面活性剂。其他的表面活性剂是所谓的双子表面活性剂。通常这类化合物是指每分子含有两个亲水基团和两个疏水基团的化合物。这些基团通常通过“间隔子”相互分隔。这种间隔子通常是碳链,其长度应足以使亲水基团有充足的距离能够相互独立的起作用。这类表面活性剂的特征通常在于非常小的临界胶束浓度并且极大地降低水的表面张力。然而特殊情况下双子表面活性剂不仅指二聚也指三聚表面活性。适当的双子表面活性剂是例如德国专利申请DE 4321022 A1的硫酸化羟基混合醚,或根据国际专利申请96/23768 A1的二聚醇-双-和三聚醇-三-硫酸盐和-醚硫酸盐。根据德国专利申请DE 19513391 A1,封端的二聚和三聚混合醚的特征是其双官能性和多官能性。也可以使用如那些记载于国际专利申请WO 95/19953 A1、WO 95/19954 A1和WO 95/19955 A1中的双子聚羟基脂肪酸酰胺或聚羟基脂肪酸酰胺。

#### 阳离子辅助表面活性剂

[0207] 四烷基季铵盐。水溶液中阳离子活性表面活性剂含有解离阳离子中表面活性所需的疏水高分子基团。阳离子表面活性剂的重要代表是通式(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>)X<sup>-</sup>的四烷基季铵盐。其中R<sup>1</sup>代表C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷(烯)基,R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>相互独立地代表含有1至22个碳原子的烷(烯)基。X是反离子,优选自卤素、烷基硫酸盐和烷基碳酸盐。特别优选阳离子表面活性剂,其中氮原子被两个长酰基和两个短烷(烯)基取代。

[0208] 酯季铵盐。特别用作本发明的辅助表面活性剂的阳离子表面活性剂由所述酯季铵盐代表。酯季铵盐通常被理解为季铵化的脂肪酸三乙醇胺酯盐。这些是可以通过制备有机化学的相关方法得到的已知化合物。可以参考国际专利申请WO 91/01295 A1,其中三乙醇胺在次磷酸的存在下使用脂肪酸部分酯化,将空气通入反应混合物,随后使用硫酸二甲酯或环氧乙烷整体季铵化。此外,德国专利DE 4308794 C1记载了制备固体酯季铵盐的方法,其中三乙醇胺酯的季铵化在适当分散剂,优选脂肪醇的存在下进行。

[0209] 根据本发明适当使用的酯季铵盐的典型实例是一种产品,其酰基成分源自对应于式RCOOH的单羧酸,其中RCO是含有6至10个碳原子的酰基,并且氨基成分是三乙醇胺(TEA)。这类单羧酸的实例是己酸、辛酸、癸酸及其技术混合物,如例如所谓的头分馏脂肪酸。优选使用的酯季铵盐,其酰基成分源自含有8至10个碳原子的单羧酸。其他酯季铵盐是那些产

物,其酰基成分源自二元碳酸如丙二酸、琥珀酸、马来酸、富马酸、戊二酸、山梨酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸和/或十二烷二酸,但优选己二酸。总之优选其酰基源自含有6至22个碳原子的单羧酸和己二酸的混合物的酯季铵盐。在最终的酯季铵盐中单羧酸和二元羧酸的摩尔比为1:99至99:1并且优选50:50至90:10并且特别是70:30至80:20。除了季铵化脂肪酸三乙醇胺酯盐,其他适当的酯季铵盐是单/二元羧酸混合物与二乙醇烷基胺或1,2-二羟基丙基二烷基胺。酯季铵盐可以由脂肪酸和相应的甘油三酯与相应二元羧酸混合得到。一种这类方法,其可以为被看为相关现有技术的代表,记载于欧洲专利EP 0750606B1。为了生产季铵化酯,单和二元羧酸和三乙醇胺的混合物—基于可用的羧基功能—摩尔比可以为1.1:1至3:1。考虑到酯季铵盐的性能,已经证明特别有利的比例是1.2:1至2.2:1,并且优选1.5:1至1.9:1。优选的酯季铵盐是平均酯化度为1.5至1.9的单、二和三酯的技术混合物。

#### 两性或两性离子辅助表面活性剂

[0210] 内铵盐。两性或两性离子表面活性剂具备多种可以在水溶液中离子化的官能团并从而一取决于介质条件—赋予化合物阴离子或阳离子属性(参见DIN 53900,1972年7月)。接近等电点(约pH4),两性表面活性剂形成内盐,从而在水中变得弱溶解或不溶。两性表面活性剂细分为两性物和内铵盐,后者在溶液中表现为两性离子。两性物是两性的电解质,即,同时具有酸性和碱性亲水基团,并因此依赖于条件表现为酸或表现为碱的化合物。尤其,内铵盐是已知的表面活性剂,其主要通过胺化合物的羧基烷基化,优选羧基甲基化生产。起始原料优选与卤代羧酸或其盐,尤其是氯乙酸钠缩合,每摩尔内铵盐形成一摩尔盐。不饱和羧酸,例如丙烯酸的加成也是可能的。适合的内铵盐的例子是仲胺,尤其是叔胺的羧基烷基化产物,其对应于通式 $R^1R^2R^3N-(CH_2)_qCOOX$ ,其中 $R^1$ 是具有6-22个碳原子的烷基基团, $R^2$ 是氢或含有1-4个碳原子的烷基基团, $R^3$ 是含有1-4个碳原子的烷基基团, $q$ 是1-6的数,以及 $X$ 是碱和/或碱土金属或铵。典型的例子是己基甲基胺、己基二甲基胺、辛基二甲基胺、癸基二甲基胺、 $C_{12/14}$ -椰子烷基二甲基胺、肉豆蔻基二甲基胺、鲸蜡基二甲基胺、硬脂基二甲基胺、硬脂基乙基甲基胺、油基二甲基胺、 $C_{16/18}$ -牛脂烷基二甲基胺和它们的工业混合物,以及特别是十二烷基甲基胺、十二烷基二甲基胺、十二烷基乙基甲基胺和其工业混合物的羧基甲基化产物。

[0211] 烷基酰胺基内铵盐。其它合适的内铵盐是酰胺基胺的羧基烷基化产物,其对应于通式 $R^1CO(R^3)(R^4)-NH-(CH_2)_p-N-(CH_2)_qCOOX$ ,其中 $R^1CO$ 是具有6-22个碳原子以及0或1至3个双键的脂族酰基基团, $R^2$ 是氢或具有1-4个碳原子的烷基基团, $R^3$ 是具有1-4个碳原子的烷基基团, $p$ 是1-6的数, $q$ 是1-3的数,和 $X$ 是碱和/或碱土金属或铵。典型的例子是具有6-22个碳原子的脂肪酸,例如己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸,棕榈油酸、硬脂酸、异硬脂酸、油酸、反油酸、岩芹酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、花生四烯酸、顺(9)-二十碳烯酸、山嵛酸、芥酸和它们的工业混合物与 $N,N$ -二甲基氨基乙胺、 $N,N$ -二甲基氨基丙胺、 $N,N$ -二乙基氨基乙胺和 $N,N$ -二乙基氨基丙胺的反应产物,该产物与氯乙酸钠缩合。市售可得产品包括 **Dehyton®K**和**Dehytoi®PK**(Cognis Deutschland GmbH&Co.,KG)以及**Tego® Betaine**(Goldschmidt)。

[0212] 咪唑啉。用于本发明目的的内铵盐的其它合适的起始原料是咪唑啉。这些物质也是已知的并且可以例如通过1或2摩尔的 $C_6-C_{22}$ 脂肪酸与多官能胺例如氨基乙基乙醇胺(AEEA)或二亚乙基三胺的环化缩合获得。相应的羧基烷基化产物是不同的开链内铵盐的混

合物。典型的实例是以上提及的脂肪酸与AEEA的缩合产物,优选基于月桂酸的咪唑啉,其随后用氯乙酸钠内铵盐化。市售可得产品包括DehytOH®G (Cognis Deutschland GmbH&Co., KG)。

[0213] 本发明的组合物中(辅助)表面活性剂的用量优选0.1至90重量%,特别是10至80重量%,并且特别优选20至70重量%。

#### 有机溶剂

[0214] 液态轻垢或重垢型洗涤剂可以含有有机溶剂,优选那些与水互溶的。为此用量为0至90重量%,优选0.1至70重量%,特别是0.1至60重量%的聚二醇、醚、醇、酮、酰胺和/或酯优选用作有机溶剂。优选低分子量极性物质,如甲醇、乙醇、碳酸丙烯酯、丙酮、丙酮基丙酮、二丙酮醇、乙酸乙酯、2-丙醇、乙二醇、丙二醇、甘油、二乙二醇、二丙二醇单甲醚和二甲基甲酰胺或其混合物。

#### 酶

[0215] 纤维素酶。如果存在,优选以足以向每克组合物提供至多约5mg,更优选约0.01mg至约3mg活性酶的用量掺入任选在即用洗涤组合物中使用的纤维素酶。除非另外说明,本文的组合物优选含有约0.001%至约5%,优选0.01%-1重量%的市售酶制剂。

[0216] 适用于本发明的纤维素酶包括细菌或真菌纤维素酶。优选地它们具备5至9.5的pH最佳值。适当的纤维素酶是由特异腐质霉和腐质霉菌株DSM1800或产生纤维素酶212D的属于气单胞菌属真菌产生的真菌纤维素酶,和由海洋软体动物(Dolabella Auricula Solander)的肝胰腺中提取的纤维素酶,适当的纤维素酶也公开于GB 2,075,028 A。此外,尤其适合使用的纤维素酶公开于WO 1992 013057 A1。最优选地,在即用洗涤组合物中使用的纤维素酶可以商品名CAREZYME0和CELLUZYME0由NOVO Industries A/S购得。

[0217] 其他酶。为了各种织物洗涤的目的,包括例如移除基于蛋白质、糖类、甘油三酯的污渍,并且为了防止移动染料转移以及织物修复,在洗涤组合物中可以含有额外的酶。待掺入的额外酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶和过氧化物酶及其混合物。也可包含其它类型的酶。它们可得自任何适宜的来源,例如植物、动物、细菌、真菌和酵母来源。然而,它们的选择受多种因素的支配,如pH-活性和/或稳定性最佳、热稳定性、稳定性与活性洗涤剂的关系、助剂以及使用中产生臭味的潜在性。在这方面,细菌或真菌酶是优选的,如细菌淀粉酶和蛋白酶。

[0218] 通常向每克组合物掺入足以提供至多约5mg,更特别是约0.01mg至约3mg活性酶的用量的酶。除非另外说明,本文的组合物通常含有约0.001%至约5%,优选0.01%-1重量%的市售酶制剂。在这类市售制剂中蛋白酶的含量通常足以向每克组合物提供0.005至0.1安森单位(AU)的活性。

[0219] 蛋白酶的适当实例是由枯草杆菌(*B. subtilis*)和地衣芽孢杆菌(*B. licheniformis*)的特定菌株得到的枯草杆菌蛋白酶。其他适当的蛋白酶由芽孢杆菌菌株得到,其在8-12的pH范围内具备最大活性,由Novo Industries A/S以注册商标ESPERASE®研发并出售。这类酶和类似酶的制备记载于Novo的专利GB 1,243,784。市售可得的适用于移除基于蛋白质的污渍的蛋白水解酶包括那些以商品名ALCALASE®和SAVINASE®由Novo Industries A/S出售和以商品名MAXATASE®由International Bio-Synthetics, Inc.出售。根据US 5,204,015和US 5,244,791其他蛋白酶包括蛋白酶A;蛋白酶B和由Genencor

International, Inc. 制造的蛋白酶。

[0220] 淀粉酶, 包括例如 $\alpha$ -淀粉酶如RAPIDASE<sup>®</sup>, International Bio-Synthetics, Inc. 和TERMAMYL<sup>®</sup>, Novo Industries。

[0221] 用于洗涤用途的适当的脂肪酶包括那些由假单胞菌组的微生物如施氏假单胞杆菌 (*Pseudomonas stutzeri*) ATCC 19154 产生的酶。这类脂肪酶以商品名脂肪酶P“Amano”由 Amano Pharmaceutical Co. Ltd. 可得。其他市售脂肪酶包括 Amano-CES、脂肪酶 ex *Chromobacterium viscosum*, 例如如 *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, 可从 Toyo Jozo Co. 购得, 以及由 U.S. Biochemical Corp. 和 Disoynt Co. 得到的 *Chromobacter viscosum* 脂肪酶, 和脂肪酶 ex *Pseudomonas gladioli*。本文优选使用的脂肪酶是由 *Humicola lanuginosa* 得到的 LIPOLASE<sup>®</sup> 酶 (可由 Novo Industries A/S 购得)。

[0222] 过氧化物酶与氧源, 例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等, 结合使用。它们用于“溶液漂白”, 即防止在洗涤操作期间由一个被洗物脱离的染料或颜料在洗涤溶液中转移到另一个被洗物。过氧化物酶在本领域是已知的, 并且包括, 例如, 辣根过氧化物酶、木质素酶、和卤代过氧化物酶例如氯代和溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开于, 例如 W0 1989 099813 A1。

[0223] 酶稳定剂。通过最终洗涤剂组合物中存在的水溶性的钙和/或镁离子源—所述组合物将上述离子提供给酶—稳定用于本文中的酶。(如果仅使用一种类型阳离子的话, 那么钙离子通常比镁离子稍微更有效一些并且在本文中是优选的)。通过存在各种其它的公开技术的稳定剂, 尤其是硼酸盐, 能够提供另外的稳定性: 见 US 4537706, 其在此全文引用。一般的洗涤剂, 尤其是液体, 每升最终组合物含有约 1 至约 30, 优选约 2 至约 20, 更优选约 5 至约 15, 和最优选约 8 至约 12 mmol 的钙离子。在固体洗涤剂组合物中制剂可以含有用量足以在洗衣液中提供上述量的水溶性钙离子。或者, 天然水硬度就足够了。

[0224] 这是指上述含量的钙和/或镁离子足以提供酶稳定性。可以向组合物加入更多的钙和/或镁离子, 从而提供一种除油性能的额外方法。因此总的来说本文的组合物通常含有约 0.05% 至约 2 重量% 的钙或镁离子或两者的水溶性来源。当然用量可以随组合物中使用的酶的用量和类型改变。

[0225] 本文的组合物可以任选地, 但是优选地, 含有各种额外的稳定剂, 特别是硼酸盐类稳定剂。通常这类稳定剂在组合物中的用量为约 0.25 重量% 至约 10 重量%, 优选约 0.5 重量% 至约 5 重量%, 更优选约 0.75 重量% 至约 3 重量% 的硼酸或其他能够在组合物中形成硼酸的硼酸盐化合物 (基于硼酸计算)。尽管其他化合物如氧化硼、硼砂和其他碱金属硼酸盐 (例如硼酸钠、偏硼酸钠、焦硼酸钠和五硼酸钠) 是适当的, 优选硼酸。也可以适当用取代硼酸 (例如苯基硼酸、丁烷硼酸和对溴苯基硼酸)。

#### 助洗剂

[0226] 沸石。含有结合水的细晶合成沸石, 优选沸石 A 和/或沸石 P 可以用作助洗剂。特别优选的沸石 P 是沸石 MAP.RTM. (Crosfield 公司的市售产品)。然而, 沸石 X 以及沸石 A、X、Y 和/或 P 的混合物也是适合的。特别优选以商品名 Vegobond<sup>®</sup> RX (Condea Augusta S.p.A. 的市售产品) 可得的沸石 X 和沸石 A 的共结晶硅铝酸钠/钾。优选地可使用喷雾干燥粉末状的沸石。在以悬浮液形式加入沸石的情况下, 可添加少量的非离子表面活性剂作为稳定剂, 例如



基于沸石计1至3重量%的、具有2至5个环氧乙烷基团的乙氧基化 $C_{12}$ - $C_{18}$ 脂肪醇、具有4至5个环氧乙烷基团的 $C_{12}$ - $C_{14}$ 脂肪醇或乙氧基化的异十三烷醇。合适的沸石具有的平均颗粒尺寸小于10微米(测量方法:体积分布Coulter计数器),并优选含有18至22重量%,更优选20至22重量%的结合水。此外,磷酸盐也可用作助洗剂。

[0227] 层状硅酸盐。磷酸盐和沸石的适当替代品或部分替代品是结晶、层状硅酸钠。这类结晶层状硅酸钠记载于,例如欧洲专利申请EP 0164514 A1。优选的结晶层状硅酸盐是通过,例如国际专利申请WO 91/08171 A1中记载的方法得到的那些。

[0228] 无定型硅酸盐。优选的助洗剂也包括模数( $Na_2O:SiO_2$ 比例)为1:2至1:3.3,优选1:2至1:2.8并且更优选1:2至1:2.6的无定型硅酸钠,其具有延时溶解和多次循环洗涤的特性。与传统的无定形硅酸钠相比这种延迟溶解特性可由各种方式获得,例如通过表面处理、复合、密实/压缩或通过过度干燥而获得。在本发明的范围内,术语“无定形”也指“X射线无定形”。换句话说在X射线衍射试验中,硅酸盐没有产生任何晶态物质的典型X射线反射,而是充其量具有一个或多个散射X射线的峰值,其具有几度衍射角的宽度。但是,当硅酸盐颗粒在电子衍射试验中产生不明显或者甚至清晰的衍射峰值时,可以实现特别好的助洗剂特性。这可理解为产品具有10至几百纳米的微晶范围,其中优选该值最大是50纳米,尤其最大为20纳米。在德国专利申请DE 4400024 A1中公开了与常规水玻璃相比,同样具有延迟溶解特性的这类X射线无定形硅酸盐。特别优选的是压缩/密实的无定形硅酸盐、复合的无定形硅酸盐和过度干燥的X射线无定形硅酸盐。

[0229] 磷酸盐。也可使用通常已知的磷酸盐作为助洗剂,只要这种使用不会由于生态方面的原因而应当避免。特别合适的是正磷酸、焦磷酸以及尤其是三聚磷酸盐的钠盐。其含量通常不大于25重量%,优选不大于20重量%,基于最终组合物计。在有些情况下特别是三聚磷酸盐,在最大为10重量%的低含量下,基于最终组合物计,与其他助洗剂结合已经表现出二次洗涤功率的增效改善。磷酸盐的优选用量低于10重量%,特别是0重量%。

#### 辅助助洗剂

[0230] 聚羧酸。有用的有机辅助助洗剂是,例如可以其聚羧酸钠盐形式使用的聚羧酸,其中聚羧酸是指带有多于一个酸官能的羧酸。包括例如柠檬酸、己二酸、琥珀酸、戊二酸、苹果酸、酒石酸、马来酸、富马酸、糖酸、氨基羧酸、氨三乙酸(NTA)及其衍生物和混合物。优选的盐是聚羧酸如柠檬酸、己二酸、琥珀酸、戊二酸、酒石酸、糖酸的盐及其混合物。

[0231] 有机酸。也可以使用酸本身。除了其助洗作用,酸通常也具有酸化成分的作用,因此可以在洗涤剂或清洁组合物中建立相对低和温和的pH值。特别可以提到柠檬酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、葡糖酸及其混合物。其他适当的酸化剂是已知的pH调节剂如碳酸氢钠和硫酸氢钠。

[0232] 聚合物。特别适合的聚合物类辅助助洗剂是聚丙烯酸酯,其优选分子量为2000至20000g/mol。基于其出色的溶解性,本组中优选摩尔量为2000至10000g/mol,且特别优选3000至5000g/mol的短链聚丙烯酸酯。适当的聚合物也可以包括部分或完全由乙烯醇单元或其衍生物构成的物质。

[0233] 其他适当的共聚羧酸盐特别是丙烯酸与甲基丙烯酸以及丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸的共聚物。已经证明丙烯酸与马来酸的共聚物,其含有50至90重量%的丙烯酸与50至10重量%的马来酸,特别合适。其相对分子量,基于自由酸计,通常为2000至70000g/mol,

优选20000至50000g/mol并且尤其是30000至40000g/mol。(共)聚羧酸盐可以水溶液或优选以粉末加入。为了改善水溶解度,聚合物也可以含有烯丙基磺酸单体,如例如EP 0727448 B1中的烯丙氧基苯磺酸和甲基烯丙基磺酸。

[0234] 特别优选含有多于两种不同单体单元的可生物降解聚合物,实例是DE 4300772 A1中含有丙烯酸盐和马来酸盐,以及乙烯醇或乙烯醇衍生物作为单体的那些,或含有丙烯酸和2-烷基烯丙基磺酸盐,以及糖衍生物作为单体的那些。其他优选的共聚物是记载于德国专利申请DE 4303320 A1和DE 4417734 A1中的那些并且优选包括丙烯醛和丙烯酸/丙烯酸盐或丙烯醛和乙酸乙烯酯作为单体。

[0235] 同样地,其他优选的助洗剂是聚合物类氨基二羧酸,其盐或其前体物质。特别优选的是德国专利申请DE 19540086 A1中公开的聚天冬氨酸或其盐和衍生物,它们除了辅助助洗剂性能也具备漂白稳定作用。

[0236] 其它适合的助洗剂是聚缩醛,它们是通过将二醛与具有5至7个碳原子和至少3个羟基的多羟基羧酸进行反应而获得的,如记载于欧洲专利申请EP 0280223 A1。优选的聚缩醛是由二醛例如乙二醛、戊二醛、对苯二甲醛及其混合物与多羟基羧酸,例如葡糖酸和/或葡庚糖酸获得的。

[0237] 碳水化合物。其它合适的有机辅助助洗剂是糊精,例如碳水化合物的低聚物或聚合物,它们是通过淀粉部分水解而获得的。水解可以常规方法,例如酸催化或酶催化方法进行。优选的是平均分子量是400至500000g/mol的水解产物。优选一种具有葡萄糖当量(DE)为0.5至40,更特别是2至30的多糖,其中DE是与DE为100的葡萄糖相比,该多糖还原作用的可接受量度。可以使用DE是3至20的麦芽糊精和DE是20至37的干燥葡萄糖糖浆,以及所谓的具有2000至30000g/mol的较高分子量的黄糊精和白糊精。优选的糊精记载于英国专利申请94 19 091。

[0238] 这类糊精的氧化衍生物涉及的是糊精与氧化剂的反应产物,其能至少使糖环的醇官能团氧化成羧酸官能团。这类氧化糊精和用于其制备的方法由例如欧洲专利申请EP 0232202 A1已知。一种在糖环的C6上氧化的产物是特别优选的。

[0239] 其它适合的辅助助洗剂是氧代二琥珀酸酯和二琥珀酸酯(Disuccinaten)的其它衍生物,优选乙基二胺二琥珀酸酯。优选使用钠盐或镁盐形式的乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS),其合成记载于例如US 3,158,615。在本文中特别优选的是甘油二琥珀酸酯和甘油三琥珀酸酯,如记载于US 4,524,009。在含有沸石和/或含有硅酸盐的制剂中加入量为3至15重量%。

[0240] 内酯。其它可使用的有机辅助助洗剂例如是乙酰化的羟基羧酸或其盐,其任选也可以内酯的形式存在,且其含有至少4个碳原子,至少1个羟基以及至多2个酸基。这类辅助助洗剂记载于例如国际专利申请W0 95/20029 A1。

#### 漂白化合物、漂白制剂和漂白活化剂

[0241] 本文的洗涤剂组合物可以任选地含有漂白制剂或含有漂白制剂和一种或多种的漂白活化剂的漂白组合物。如果存在,漂白制剂的含量通常至少为洗涤剂组合物的约1%至约30%,更特别为约5%至约20%,特别对于织物洗涤。如果含有漂白活化剂,其含量一般为包含漂白剂加漂白活化剂的漂白组合物的约0.1%至约60%,更优选为约0.5%至约40%。

[0242] 本文中所用的漂白剂可以是适用于清洗织物,清洗硬表面,或其它现在已知或将

已知的清洗用途的洗涤剂组合物中的任何漂白剂。这些包括氧漂白剂以及其它的漂白剂。本文中可以使用过硼酸盐漂白剂,例如过硼酸钠(例如一水合物或四水合物)。

[0243] 可以不受限制地使用的另一类漂白剂包括过羧酸漂白剂和其盐。这类漂白剂的适当实例包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物,间氯过苯甲酸镁,4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸镁和二过氧十二烷二酸镁。

[0244] 也可以使用过氧漂白剂。适宜的过氧漂白化合物包括碳酸钠过氧水合物和其等同物“过碳酸盐”漂白剂,焦磷酸钠过氧水合物,脲过氧水合物,和过氧化钠。也可以使用过硫酸盐漂白剂(例如,OXONEO®,由DuPont商业生产)。

[0245] 优选的过碳酸盐漂白剂包括具有平均颗粒度在约500至约1000微米范围的干燥颗粒,小于约200微米的所述颗粒不超过约10重量%,大于约1250微米的所述颗粒不超过约10重量%。任选地,过碳酸盐可以用硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂涂覆。过碳酸盐可以从各种供应商得到。

[0246] 也可以使用漂白剂的混合物。

[0247] 过氧漂白剂,过硼酸盐,过碳酸盐等优选与漂白活化剂结合使用,这导致在水溶液(即在洗涤过程)中原位产生对应于漂白活化剂的过氧酸。壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)和四乙酰基乙二胺(TAED)活化剂是典型的活化剂,也可以使用它们的混合物。

[0248] 优选的酰胺基衍生的漂白活化剂包括(6-辛酰氨基-己酰基)氧基苯磺酸盐、(6-壬酰氨基己酰基)氧基苯磺酸盐、(6-癸酰氨基-己酰基)氧基苯磺酸盐及其混合物。

[0249] 另一类漂白活化剂包括US4966723中公开的苯并噁嗪类活化剂,其在此引用。

[0250] 非常优选的内酰胺活化剂包括苯甲酰基己内酰胺,辛酰基己内酰胺,3,5,5-三甲基己酰基己内酰胺,壬酰基己内酰胺,癸酰基己内酰胺,十一碳烯酰基己内酰胺,苯甲酰基戊内酰胺,辛酰基戊内酰胺,癸酰基戊内酰胺,十一碳烯酰基戊内酰胺,壬酰基戊内酰胺,3,5,5-三甲基己酰基戊内酰胺和它们的混合物,任选吸附在固体载体上,例如酰基己内酰胺,优选苯甲酰基己内酰胺,它们被吸附到过硼酸钠中。

[0251] 非氧漂白剂的那些漂白剂也是本领域公知的,并且可以用于本发明中。一类特别好的非氧漂白剂包括光敏化的漂白剂如磺化的酞菁锌和/或铝。如果使用,洗涤剂组合物一般含有约0.025%至约1.25重量%的该类漂白剂,尤其是酞菁磺酸锌。

[0252] 如果需要,漂白化合物可以用锰化合物来催化。该类基于锰的催化剂在本领域公知并且包括 $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2(PF_6)_2$ ,  $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2(C10_4)_2$ ,  $Mn^{IV}_4(1,4,7-三氮杂环壬烷)_4(C10_4)_4$ ,  $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2(C10_4)_3$ ,  $Mn^{IV}(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)-(OCH_3)_3(PF_6)$ , 和它们的混合物。

[0253] 在实际应用中,不受局限性,本发明组合物和方法可以被调节以便在洗涤水溶液中提供至少约每千万分之一的活性漂白催化剂,优选在洗涤溶液中提供约0.1ppm至约700ppm,更优选约1ppm至约500ppm的催化剂物质。

#### 聚合污垢释放剂

[0254] 在本发明的洗涤剂组合物和方法中可以采用任何本领域技术人员已知的聚合污垢释放剂。聚合污垢释放剂的特征在于含有亲水部分,用于使输水织物如聚酯和尼龙的表面亲水化,以及输水部分,其沉积在输水纤维上并在整个洗涤过程中保持粘附其上,从而用

作亲水部分的固定锚。这使得使用污垢释放剂处理后的污渍在之后的清洗程序中更容易去除。

[0255] 文中使用的聚合污垢释放剂特别包括那些污垢释放剂,其具备(a)一个或多个非离子亲水成分,主要由以下成分组成:(i)聚合度至少为2的聚氧丙烯片段,或(ii)氧化丙烯或聚合度为2至10的聚氧丙烯片段,其中所说的亲水片段不包含任何氧化丙烯单元除非它通过醚连接到每一端部的邻近部分处,或(iii)含有氧化乙烯和1至30氧化丙烯单元的氧化烯单元的混合物,其中所说的混合物含有足够量的氧化乙烯单元以使亲水组份具有足够大的亲水性能以提高以污垢释放剂在织物表面上的沉积来衡量的普通聚酯合成纤维表面的亲水性能,所说的亲水片段优选地包含至少约25%的氧化乙烯单元和更优选地,特别对这些具有约20至30氧化丙烯单元的组分,它们含有至少约50%氧化乙烯单元;或(b)一种或多种疏水组份,它们包含(i)C<sub>3</sub>氧化烯基对苯二酸酯片段,其中,如果所说的疏水组份还包含氧化烯基对苯二酸酯,则氧化烯基对苯二酸酯与C<sub>3</sub>氧化烯基对苯二酸酯单元的比率为约2:1或更低,(ii)C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基或氧化C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>烯片段,或它们的混合物,(iii)聚(乙烯酯)片段,优选的是聚合度至少为2的聚(乙酸乙烯酯)或(iv)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基醚或C<sub>4</sub>羟烷基醚取代基,或它们的混合物,其中所说的取代基是以C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基醚或C<sub>4</sub>羟烷基醚纤维素衍生物或它们的混合物的形式存在,其中的纤维素衍生物是两性的,或(a)和(b)的结合,因此它们具有足够量的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基醚和/或C<sub>4</sub>羟烷基醚单元以沉积到普通的聚酯合成纤维表面之上和保持足够量的羟基——一旦它们粘接到普通的合成纤维表面——以提高纤维表面的亲水性能。

[0256] 虽然更高的聚合度也可使用,但通常(a)(i)的聚氧化乙烯片段具有的聚合度为约200,优选的为3至约150,更优选的为6至约100。适用的氧C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>烯基疏水物片段包括,但并不只限于,聚合污垢释放剂的封端。

[0257] 可用于本发明的聚合污垢释放剂也包括纤维素衍生物例如羟基醚纤维素聚合物,对苯二酸一乙二醇或对苯二酸一丙二醇与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷对苯二甲酸酯的嵌段共聚物,和类似的物质。这类制剂市售可得并且包括纤维素的羟基醚,如METHOCEL®(DOW)。本发明中使用的纤维素污垢释放剂还包括C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基和C<sub>4</sub>羟烷基纤维素。

[0258] 以聚(乙烯基酯)疏水片段为特征的污垢释放剂包括聚(乙烯基酯),如C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>乙烯基酯的接枝共聚物,优选的是聚(乙酸乙烯酯)接枝到聚烯化氧主链,如聚环氧乙烷主链上的共聚物,参见0,219,048,其在此全文引用。市售可得的这类污垢释放剂包括SOKALAN®类物质,例如可从BASF得到的SOKALAN®HP-22。

[0259] 一类优选的污垢释放剂是具有对苯二酸一乙二醇和聚环氧乙烷(PEO)对苯二甲酸酯的无规嵌段的共聚物。该聚合污垢释放剂的分子量为约25,000至约55,000。

[0260] 另一种优选的聚合污垢解脱剂是带有乙二醇对苯二甲酸酯重复单元的聚酯,其中含有10重量%-15重量%的乙二醇对苯二甲酸酯单元和90重量%-80重量%(重量)的聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元,其从平均分子量为300-5000的聚氧化亚乙基二醇得到。这种聚合物的实例包括市售的ZELCON®5126(Dupont生产)和MILEASE®T(ICI生产)。

[0261] 还有一种优选的聚合污垢解脱剂是基本上为直链酯低聚物的磺化产物,该低聚物含有对苯二酰基和氧亚烷基氧基重复单元低聚酯骨架,以及与该骨架共价相连的末端部分。US 4,968,451中对这些污垢解脱剂有完整的描述。其它适用的聚合污垢解脱剂包括US 4,711,730中的对苯二甲酸酯聚酯,US 4,721,580中阴离子封端的低聚酯和US 4,702,857

中的嵌段聚酯低聚物,以及US 4,877,896中的阴离子,特别是磺基芳酰基封端的对苯二甲酸酯,所有引用的专利全文引用。

[0262] 另外优选的污垢解脱剂是具有以下重复单元的低聚物:对苯二酰单元、磺基间苯二酰单元、氧亚乙基氧和氧-1,2-亚丙基单元。这些重复单元构成了低聚物的骨架并优选改性的羟乙磺酸盐封端。特别优选的此类污垢解脱剂包含约一个磺基间苯二酰单元,5个对苯二酰单元,比例为约1.7至约1.8的氧亚乙基氧和氧-1,2-亚丙基氧单元,和两个2-(2-羟乙氧基)乙烷磺酸钠的封端单元。所说的污垢解脱剂还包含按低聚物重量计约0.5重量%-20重量%降低结晶的稳定剂,该稳定剂优选选自二甲苯磺酸盐、枯烯磺酸盐、甲苯磺酸盐和其混合物。

[0263] 如果使用污垢解脱剂,则其用量一般为本发明洗涤剂组合物重量的约0.01%-约10.0%,通常为约0.1%-约5%,优选约0.2%-约3.0%。

#### 聚合物分散剂

[0264] 在本发明的洗涤剂组合物中聚合物分散剂的用量有利的是约0.1重量%至约7重量%,特别是在沸石和/或层状硅酸盐助洗涤剂的存在下。适当的聚合物分散剂包括聚合的多羧酸盐和聚乙二醇,尽管本领域熟知的其它分散剂也可以使用。虽然不想受理论限制,但可以认为,聚合物分散剂当与其它助洗涤剂(包括低分子量聚羧酸盐)一起使用时,通过晶体增长抑制、颗粒污垢释放胶溶作用和抗再沉积作用,聚合物分散剂增强了整个洗涤助洗涤剂的性能。

[0265] 通过聚合或共聚适当的不饱和单体,优选以酸的形式,可以制得聚合的多羧酸盐物质。可以聚合形成适当的聚合多羧酸盐的不饱和单体酸包括丙烯酸、马来酸(或马来酸酐)、富马酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠康酸和亚甲基丙二酸。在聚合多羧酸盐中存在含非羧酸基如乙烯基甲基醚、苯乙烯、乙烯等的单体片段是适宜的,只要这些片段不占多于约40%重量。

[0266] 特别适当的聚合的多羧酸盐可以由丙烯酸制得。本发明使用的这些丙烯酸为基的聚合物是聚合丙烯酸的水溶性盐。这些呈酸形式的聚合物的平均分子量优选为约2000-10,000,更优选地为约4,000-7,000,最优选的为约4,000-5,000。这些丙烯酸聚合物的水溶性盐可包括,如碱金属、铵和取代的铵盐。这种可溶聚合物是已知材料。例如US 3,308,067中已公开在洗涤剂组合物中使用这种聚丙烯酸盐。

[0267] 丙烯酸/马来酸为基的共聚物也可用作分散/抗再沉积剂的优选成分。这些材料包括丙烯酸和马来酸共聚物的水溶性盐。这些呈酸形式的共聚物的平均分子量优选为约2,000-100,000,更优选的约5,000-75,000,最优选的约7,000-65,000。在这些共聚物中聚丙烯酸盐和马来酸盐片段的比值一般为约30:1至约1:1,更优选为约10:1至2:1。这些丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐可包括,如碱金属、铵和取代的铵盐。这类水溶性的聚丙烯酸盐/马来酸盐共聚物是公开于EP 0193360A1的已知物质,该申请也记载了该类聚合物含有羟丙基丙烯酸盐。其他有用的分散剂包括马来酸/丙烯酸/乙烯醇三元共聚物,例如马来酸/丙烯酸/乙烯醇的45/45/10三元共聚物。

[0268] 可加入的另一聚合物材料是聚乙二醇(PEG)。PEG可以显示分散剂性能,以及可作为粘土污垢去除-抗再沉积剂。为这些目的使用的一般分子量范围为约500至约100,000,优选为约1,000至约50,000,更优选为约1,500至约10,000。

[0269] 聚天冬氨酸和聚谷氨酸分散剂也可以使用,特别是同沸石助洗剂混合使用。分散剂如聚天冬氨酸的分子量(平均)约10,000。

#### 泡沫抑制剂

[0270] 尤其是在自动洗涤过程中可以向组合物中有利的加入常规泡沫抑制剂。适当的泡沫抑制剂包括例如天然或合成皂,其含有大量 $C_{18}$ - $C_{24}$ 脂肪酸。非表面活性类型的泡沫抑制剂是,例如有机多分子硅醚以及其与微细,任选硅烷化二氧化硅的混合物,以及石蜡、蜡、微晶蜡以及其与硅烷化二氧化硅或二硬脂酰二亚乙基二胺的混合物。优选使用各种泡沫抑制剂的混合物,例如硅酮、石蜡或蜡的混合物。优选地,泡沫抑制剂,尤其是含有硅酮和/或石蜡的泡沫抑制剂,负载到颗粒,水溶性或可分散载体材料上。尤其是在这种情况下优选石蜡和二硬脂酰二亚乙基二胺的混合物。

[0271] 可以将减少或抑制泡沫形成的化合物加入本发明的洗涤剂组合物。在所谓的“高浓度清洗过程”和前置式欧式洗衣机中抑制泡沫特别重要。

[0272] 各种材料可以用作泡沫抑制剂,并且本领域技术人员已知泡沫抑制剂。参见,例如 Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 7, pages 430-447 (John Wiley&Sons, Inc., 1979)。特别感兴趣的一类泡沫抑制剂包括一元羧酸脂肪酸和它们的可溶性盐。用做泡沫抑制剂的一元羧酸脂肪酸及它们的盐通常具备有10至约24个碳原子、优选12至18个碳原子的烃链。适当的盐包括碱金属盐如钠、钾、和锂盐,以及铵和烷醇铵盐。

[0273] 本发明的洗涤剂组合物还可含有非表面活性剂泡沫抑制剂。这些物质包括例如高分子量烃如石蜡、脂肪酸酯(例如,脂肪酸三甘油酯)、脂肪酸的一元醇酯,脂肪族 $C_{18}$ - $C_{40}$ 酮(例如硬脂酮)等。其它泡沫抑制剂包括N-烷基化氨基三嗪例如作为氰尿酸氯与2至3摩尔的含1至24个碳原子的伯或仲胺的产物而生成的三-至六-烷基三聚氰胺(alkylemlamines)或二至四烷基二胺氯代三嗪,氧化丙烯,单十八烷基磷酸酯如单十八烷醇磷酸酯、单十八烷基二碱金属(例如钠、钾、锂)磷酸盐和磷酸酯。烃如石蜡和卤代石蜡可呈液态使用。液态烃在室温和大气压下呈液态,倾点在约-40°C至约50°C的范围内,最低沸点不低于约110°C(大气压下)。还公知的是利用含腊烃,优选熔点低于约100°C。现有技术已知烃类泡沫抑制剂并且包括脂肪族、脂环族、芳族、及杂环族具有约12至约70个碳原子的饱和或不饱和烃。术语“石蜡”在这一泡沫抑制剂讨论部分中使用是指包括真石蜡与环烃的混合物。

[0274] 另一类优选的非表面活性剂泡沫抑制剂包括硅氧烷泡沫抑制剂。在这一类中包括使用聚有机硅氧烷油,如聚二甲基硅氧烷,聚有机硅氧烷油或树脂的分散液或乳液,以及聚有机硅氧烷与硅胶颗粒的组合物,其中聚有机硅氧烷被化学吸附或熔融在硅胶上。硅氧烷泡沫抑制剂在本领域中是公知的。

[0275] 其它的硅氧烷泡沫抑制剂公开在US 3,455,839中,其在此全文引用,它涉及的是通过添加少量的聚二甲基硅氧烷流体使水溶液消泡的组合物和方法。

[0276] 硅氧烷与硅烷化硅胶的混合物记载于例如DE-OS 2124526中,其在此全文引用。。在粒状洗涤剂组合物中的硅氧烷消泡剂和泡沫控制剂公开在US 4,652,392。

[0277] 在优选的用于本发明的硅氧烷泡沫抑制剂中,连续相的溶剂是由某些聚乙二醇或聚乙二醇-聚丙二醇共聚物或它们的混合物(优选)、或聚丙二醇组成。主要的硅氧烷泡沫抑制剂是支链的/交联的,优选不是直链的。

[0278] 本发明的硅氧烷泡沫抑制剂优选含聚乙二醇和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物,这些聚合物的平均分子量小于约1,000,优选为约100-800。本发明所用的聚乙二醇和聚乙二醇/聚丙二醇共聚物在室温下在水中的溶解度大于约2重量%,优选大于约5重量%。

[0279] 本发明所用的优选的溶剂为聚乙二醇,其平均分子量低于约1,000,更优选约为100-800,最优选约为200-400,以及聚乙二醇/聚丙二醇共聚物,优选PPG200/PEG300。聚乙二醇与聚乙二醇/聚丙二醇共聚物的重量比优选为约1:1-1:10,最优选为1:3-1:6。

[0280] 本发明所用的优选的硅氧烷泡沫抑制剂不含聚丙二醇,特别是分子量4000的聚丙二醇。它们还优选不含环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物, PLURONIC® L101。

[0281] 本发明所用的其它的泡沫抑制剂含有仲醇(例如2-烷基链烷醇)和这些醇与硅氧烷油的混合物。仲醇包括具有C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>链的C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>烷基醇。优选的醇是2-丁基辛醇,它可由Condea公司以商标ISOFOL® 12购得。仲醇的混合物可以商标ISALCHEM® 123从Enichem公司购得。混合的泡沫抑制剂一般含醇+硅氧烷的1:5至5:1重量比的混合物。

[0282] 本发明的组合物一般含0%-约5%的泡沫抑制剂。当用作泡沫抑制剂时,一元脂肪酸及其盐一般用量达洗涤剂组合物的约5重量%。优选的使用约0.5%-3%的一元脂肪酸泡沫抑制剂。硅氧烷泡沫抑制剂一般用量可达洗涤剂组合物的约2重量%,当然更大的量也可以用。用量上限可根据实际确定,主要考虑使成本最低以及较低的量能有效控制起泡的效果。优选使用约0.01%至约1%的硅氧烷泡沫抑制剂,更优选为约0.25%至约0.5%。如本发明所用的。这些重量百分数值包括用于聚有机硅氧烷混合的任意二氧化硅,以及可以使用的任何添加剂。单硬脂酰磷酸盐泡沫抑制剂一般用量为组合物重量的约0.1重量%至约2重量%。烃泡沫抑制剂一般用量为约0.01%至约5.0%,虽然更大的量也可以用。醇泡沫抑制剂一般用量为成品组合物的0.2重量%-3重量%。

#### 螯合剂

[0283] 多磷酸盐可被认为是螯合剂或稳定剂,特别是用于对重金属离子敏感的过氧化合物和酶。例如1-羟基乙烷-1,1-二磷酸钠盐、二亚乙基三胺五亚甲基磷酸钠或乙二胺四亚甲基磷酸钠的用量为0.1至5重量%。

[0284] 本发明的洗涤剂组合物还可任选地含有一种或多种铁和/或锰螯合剂。这些螯合剂可选自组包括氨基酸盐、氨基磷酸盐、多官能团取代的芳族螯合剂以及它们的混合物,这些都在下文有定义。不受理论限制,可以认为,这些物质的效益,部分是由于通过生成可溶性螯合物从而可从洗涤溶液中除去铁和锰离子的超凡能力。上文记载的一些洗涤剂助洗剂可以用作螯合剂并且如果这类洗涤剂助洗剂以充足含量存在,可以提供两种功能。

[0285] 用作任选的螯合剂的氨基酸盐包括乙二胺四乙酸盐、N-羟乙基乙二胺四乙酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、二亚乙基三胺五醋酸盐和乙醇二甘氨酸,它们的碱金属、铵和取代的铵盐以及它们的混合物。

[0286] 当至少低的总含量磷允许在洗涤剂组合物中存在时,氨基磷酸盐也适于用作本发明组合物的螯合剂,包括乙二胺四(亚甲基磷酸盐)、次氨基三(亚甲基磷酸盐)和二亚乙基三胺五个(亚甲基磷酸盐)即DEQUEST。优选地,这些氨基磷酸盐不含6个碳原子以上的烷基或链烯基。

[0287] 多官能团取代的芳族螯合剂也适用于本发明的组合物。这类呈酸形式的优选化合物是二羟基二磺基苯,如1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。

[0288] 用于本发明的优选的生物降解的螯合剂是乙二胺二琥珀酸盐(“EDDS”)特别是[S, S]异构体。

[0289] 如果使用,这些螯合剂在洗涤剂组合物中的含量通常为约0.1重量%至约10重量%。更优选地,如果使用,这类组合物含有约0.1重量%至约3.0重量%的螯合剂。

#### 粘土污垢去除剂/抗再沉积剂

[0290] 本发明的洗涤剂组合物还能任选地含有具有粘土污垢去除和抗再沉积性能的水溶性乙氧化胺。含这些化合物的粒状洗涤剂组合物一般含约0.01重量%至约10.0重量%的水溶性乙氧化胺;液态洗涤剂组合物通常含有约0.01%至约5%。

[0291] 最优选的粘土污垢去除剂和抗再沉积剂是乙氧化四亚乙基五胺。示例乙氧化胺在US 4,597,898中进一步记载。另一类优选的粘土污垢去除-抗再沉积剂是EP 111,965中公开的阳离子化合物,EP 111,984A1中公开的乙氧化胺聚合物,EP 112,592A1中公开的两性离子聚合物,和US 4,548,744中公开的胺氧化物。另一类优选的抗再沉积剂包括羧甲基纤维素(CMC)物质。这些物质在本领域是众所周知的。

#### 变褐抑制剂

[0292] 变褐抑制剂的任务是,使由纤维脱离的污物保持悬浮在清洗液体中,并从而避免污物的再次吸附。为此大部分有机天然的水溶性溶胶,例如(共)聚羧酸、胶料、明胶的盐、淀粉或纤维素的醚羧酸或醚磺酸盐、或纤维素或淀粉的酸性硫酸酯的盐是适合的。同样适用于此目的是含有酸性基团的水溶性聚酰胺。此外可溶解的淀粉制剂等,例如水解淀粉、醛淀粉等可以用作上述淀粉产品。同样可以使用的是聚乙烯吡咯酮。然而优选纤维素醚是如羧甲基纤维素(钠盐)、甲基纤维素、羟烷基纤维素和混合醚如甲基羟乙基纤维素、甲基羟丙基纤维素、甲基羧甲基纤维素及其混合物,以及聚乙烯吡咯烷酮,使用量为0.1至5重量%,基于组合物计。

#### 荧光增白剂和UV-吸收剂

[0293] 现有技术已知的任何荧光增白剂或其他提亮或增白制剂通常可以约0.05重量%至约1.2重量%的量加入本发明的洗涤剂组合物。可在本发明中使用的市售荧光增白剂可以分为亚组,包括但不限于二苯乙烯、吡啶啉、香豆素、羧酸、甲烷青色素、二苯并噻吩-5,5-二氧化物、唑类、5-和6-元杂环的衍生物和其他各种制剂。

[0294] 优选的增白剂包括Verona的PHORWHITE®系列增白剂。其他公开的增白剂包括: Tinopal® UNPA, Tinopal CBS和Tinopal 5BM,购自Ciba-Geigy; Artic White® CC和Artic White CWD,购自Hilton-Davis; 2-(4-苯乙烯基-苯基)-2H-萘酚[1,2-d]三唑类; 4,4'-二-(1,2,3-三唑-2-基)-二苯乙烯类; 4,4'-二(苯乙烯基)联苯类; 和氨基香豆素。这些增白剂的具体实例包括4-甲基-7-二乙基-氨基香豆素、1,2-二(苯并咪唑-2-基)乙烯、1,3-二苯基-吡啶啉类、2,5-二(苯并噻唑-2-基)噻吩、2-苯乙烯基-萘并[1,2-d]噻唑和2-(二苯乙烯-4-基)-2H-萘并[1,2-d]三唑。阴离子增白剂可优选用于本发明组合物中。

[0295] 组合物可以含有例如二氨基二磺酸衍生物及其碱金属盐作为荧光增白剂。适当的荧光增白剂是例如4,4'-双(2-苯胺基-4-吗啉基-1,3,5-三嗪基-6-氨基)芪-2,2'-二磺酸或类似结构的化合物,该化合物携带有二乙醇氨基、甲基氨基、苯氨基或2-甲氧基乙基氨基以代替吗啉基。此外可以存在取代的联苯苯乙烯基类增白剂,例如4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)-联苯、4,4'-双(4-氯-3-磺基苯乙烯基)-联苯或4-(4-氯苯乙烯基)-4'-(2-磺基苯乙烯



基)-联苯的碱金属盐。也可以使用上述荧光增白剂的混合物。

[0296] 此外可以加入UV吸收剂。UV吸收剂是对紫外线辐射具备出色吸附性能的化合物，其作为UV稳定剂还可以改善用于纺织纤维的颜料和染料的光稳定性以及通过防止UV辐射渗透过纤维波保护纤维产品穿戴者的皮肤。通常高效的无辐射惰化化合物是由羟基和/或烷氧基取代，特别是2位和/或4位的二苯酮的衍生物。同样适当的是取代的苯并三唑，3位苯基取代并任选2位氰基取代的丙烯酸酯(肉桂酸衍生物)、水杨酸酯、有机Ni配合物、以及天然物质如伞形酮以及本体尿刊酸。在优选实施方案中UV吸收剂吸收UV-A和UV-B辐射以及可能的UV-C辐射并再次放射蓝光波长的光，从其额外地具有光学增亮效果。优选的UV吸收剂含有三嗪衍生物，例如羟基芳基-1,3,5-三嗪、磺化1,3,5-三嗪、*o*-羟苯基苯并三唑和2-芳基-2H-苯并三唑以及双(苯胺基三嗪基-氨基)芪二磺酸及其衍生物。也可以使用紫外吸收染料如二氧化钛作为UV吸附剂。

#### 染料转移抑制剂

[0297] 本发明的洗涤剂组合物也可以含有一种或多种有效用于防止染料在洗涤过程中由一种织物转移至另一种织物的物质。通常该染料转移抑制剂包括聚乙烯基吡咯烷酮聚合物、聚胺N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑的共聚物、酞菁锰、过氧化物酶和它们的混合物。如果使用这些制剂，其含量通常为组合物的约0.01重量%至约10重量%，优选约0.01重量%至约5重量%，并且更优选约0.05重量%至约2重量%。

[0298] 更具体地，在本发明中优选使用的聚胺N-氧化物聚合物记载于US 6,491,728，在此全文引用。

[0299] 可使用任何聚合物骨架只要形成的氧化胺聚合物是水溶性的和具有染料转移抑制性质。适当的聚合骨架的实例是聚乙烯、聚亚烷基、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯和它们的混合物。这些聚合物包括无规或嵌段共聚物，其中一种单体类型是胺N-氧化物，而另一种单体类型是N-氧化物。胺N-氧化物聚合物通常具有胺与胺N-氧化物的比例为10:1至1:1,000,000。然而，在聚胺氧化物聚合物中存在的氧化胺基团的数目可通过合适的共聚或合适程度的N-氧化改变。聚胺氧化物几乎可以任何聚合程度得到。平均分子量通常为500-1000000；更优选为1000-500000；最优选为5000-100000。优选类的物质可称为“PVNO”。

[0300] 用于本发明洗涤剂组合物中的最优选聚胺N-氧化物是聚(4-乙烯基吡啶-N-氧化物)，它的平均分子量为约50000，胺与胺N-氧化物比例为约1:4。

[0301] N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑聚合物的共聚物(称为“PVPVI”)也优选用于本发明中。PVPVI的平均分子量优选为5000-1000000，更优选5000-200000，最优选10000-20000。PVPVI共聚物通常具有N-乙烯基咪唑与N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比为1:1-0.2:1，更优选0.8:1-0.3:1，最优选0.6:1-0.4:1。这些共聚物可以是直链或支链的。

[0302] 本发明的组合物也可以使用平均分子量为约5000-约400000，优选约5000-约200000，更优选约5000-约50000的聚乙烯基吡咯烷酮(“PVP”)。PVP是洗涤剂领域的技术人员已知的。含有PVP的组合物还可含有平均分子量为约500-约100000，优选约1000-约10000的聚乙二醇(“PEG”)。优选地，在洗涤溶液中提供的PEG与PVP的比例—基于ppm—为约2:1-约50:1，更优选约3:1-约10:1。

[0303] 本发明的洗涤剂组合物也可以任选含有约0.005重量%至5重量%的某些亲水光

学增白剂,其可以提供染料转移抑制作用。如果使用,本发明的组合物优选含有约0.01重量%至1重量%的这类荧光增白剂。

[0304] 一种优选的增白剂是4,4'-二[(4-苯胺基-6-(N-2-羟乙基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-芪二磺酸和二钠盐。这种特定的增白剂种类以商品名Tinopal-UNPA-GX<sup>®</sup>由Ciba-Geigy公司出售。Tinopal-UNPA-GX是在本发明的洗涤剂组合物中优选使用的亲水荧光增白剂。

[0305] 另一种优选的增白剂是4,4'-二[(4-苯胺基-6-(N-2-羟乙基-N-甲氨基)-s-三嗪-2-基)氨基]2,2'-芪二磺酸二钠盐。这种特定的增白剂种类以商品名Tinopal 5BM-GX<sup>®</sup>由Ciba-Geigy公司出售。

[0306] 另一种优选的增白剂是4,4'-二[(4-苯胺基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-芪二磺酸,钠盐。这种特定的增白剂种类以商品名Tinopal AMS-GX<sup>®</sup>由Ciba-Geigy公司出售。

[0307] 当与上述选择的聚合染料转移抑制剂结合使用时,选择用于本发明的特定荧光增白剂提供特别有效的染料转移抑制性能。这类选择的聚合物材料(例如PVNO和/或PVPVI)与这类选择的荧光增白剂(例如Tinopal UNPA-GX、Tinopal 5BM-GX和/或Tinopal AMS-GX)的结合在水性洗涤溶液中提供了比单独使用的这两种洗涤剂组合物组分的任一种显著好的对染料转移的抑制。不受理论限制,相信这种增白剂的作用方式是:由于它们对洗涤溶液中的织物有高亲合力,因此相对快速地沉积在这些织物上。增白剂沉积在洗涤溶液中织物上的程度被用称为“消耗系数”的参数来定义。该消耗系数一般指a)沉积在织物上的增白剂物质与b)在洗涤水溶液中的初始增白剂浓度的比例。具有相对高消耗系数的增白剂在本发明的这类技术内容中最适合用于抑制染料转移。

[0308] 当然,也会意识到这些化合物其它类型常规荧光增白剂可任选地用于本发明组合物中以提供常规的织物“增白”益处,但实际上没有抑制染料转移的效果。这种应用是常规的并且是洗涤剂配制中公知的。

#### 增稠剂

[0309] 组合物也可以含有常规增稠剂和抗沉积组合物以及粘度调节剂如聚丙烯酸酯、聚羧酸、多糖及其衍生物、聚氨酯、聚乙烯吡咯烷酮、蓖麻油衍生物、多胺衍生物如季铵化和/或乙氧基化六亚甲基二胺及其混合物。优选的组合物粘度小于10,000mPa\*s,使用Brookfield粘度计在20°C的温度和50min<sup>-1</sup>剪切速率下测定。

#### 无机盐

[0310] 组合物的其他适当成分是水溶性无机盐如碳酸氢盐、碳酸盐、无定型硅酸盐或其混合物;特别使用碱金属碳酸盐和无定型硅酸盐,主要是Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>摩尔比为1:1至1:4.5,优选1:2至1:3.5的硅酸钠。优选的组合物含有碱金属盐、助洗剂和/或辅助助洗剂,优选碳酸钠、沸石、晶体层状硅酸钠和/或柠檬酸三钠,含量为0.5至70重量%,优选0.5至50重量%,特别是0.5至30重量%的无水物质。

#### 芳香剂和着色剂

[0311] 组合物可以含有其他典型洗涤剂和清洗组合物成分如芳香剂和/或着色剂,其中优选在洗涤纤维上不留下或仅留下不显著着色的任何着色剂。加入着色剂的总量优选小于1重量%,优选低于0.1重量%,基于组合物计。组合物也可以含有白色染料如TiO<sub>2</sub>。

### 工业应用

[0312] 本发明的另一个目的涉及一种提供具有改善的嗅觉性能和稳定性的化妆和/或药物组合物的方法,该方法包括以下步骤或由以下步骤组成:

(a) 提供化妆和/或药物组合物和

(b) 加入一定量的1,2-戊二醇,所述1,2-戊二醇由以下方法得到:

(i) 提供至少一种选自糠醇和糠醛的原料;

(ii) 在非均相催化剂的存在下,使至少一种所述起始原料与氢反应形成1,2-戊二醇,其中所述非均相催化剂包括:

-一种或多种选自组包括金属形式的铂、铑、钌、镍、钨和铱的金属,和/或

-一种或多种金属选自组包括铂、铑、钌、镍、钨和铱的化合物,

-一种或多种选自组包括活性炭、氧化铝、二氧化硅和碳化硅的载体材料;和

(iii) 从反应混合物中移出由此获得的1,2-戊二醇

[0313] 最后,本发明的另一个目的涉及1,2-戊二醇作为添加剂用于制备具有改善的嗅觉性能和稳定性的化妆和/或药物组合物的用途,其中所述1,2-戊二醇通过以下方法获得:

(i) 提供至少一种选自糠醇和糠醛的原料;

(ii) 在非均相催化剂的存在下,使至少一种所述起始原料与氢反应形成1,2-戊二醇,其中所述非均相催化剂包括:

-一种或多种选自组包括金属形式的铂、铑、钌、镍、钨和铱的金属,和/或

-一种或多种金属选自组包括铂、铑、钌、镍、钨和铱的化合物,

-一种或多种选自组包括活性炭、氧化铝、二氧化硅和碳化硅的载体材料;和

(iii) 从反应混合物中移出由此获得的1,2-戊二醇

## 实施例

### 制备1,2-戊二醇

#### 实施例M1

根据本发明制备1,2-戊二醇

[0314] 将100g (1.02mol) 糠醇溶解在200g乙醇中;加入10g催化剂( $\gamma$ -氧化铝负载的5重量%的二氧化铂,对应于0.5g二氧化铂),并在0至5°C和1bar的氢气压力下进行氢化。5小时后,氢的吸收完成。滤出催化剂,并蒸馏除去溶剂乙醇和最终产物混合物。得到105g具有以下组成的馏出液:2%的2-戊醇2%的1-戊醇15%的四氢糠醇80%的1,2-戊二醇1%的1,5-戊二醇

[0315] 产率:84g (0.81mol) 的1,2-戊二醇(相当于理论产率的80%)。

[0316] 合并来自六个氢化批次的馏出物(总共630g),并在1m填充柱上进行分馏。得到475g纯度为99.9%的无色1,2-戊二醇作为主要馏分。

[0317] 实施例1中使用的非均相铂催化剂是通过将1.8g六氯铂酸溶解在水中并通过初期润湿法将该溶液施加到10g载体材料 $\gamma$ -氧化铝上而制备的。将如此获得的固体在310至320°C的温度下引入NaNO<sub>3</sub>熔体中,将所得混合物的温度逐渐升高至500°C,然后将混合物在500°C下保持一小时。

#### 对比实施例CM1

根据现有技术制备1,2-戊二醇

[0318] 根据Journal of American Chemical Society 71,415(1949)或其中引用的参考文献Journal of American Chemical Society 67,272(1945),将100克(1.02mol)糠醇溶于200g乙酸,添加4g的二氧化铂(无载体材料;供应商:Acros),并在0至5°C和1bar的氢气压力下进行氢化。10小时后,氢的吸收完成,滤出催化剂,并蒸出溶剂。然后将蒸馏残余物吸收在500g甲基叔丁基醚中,并与40g(0.74mol)甲醇钠一起搅拌,从而使以单乙酸酯或二乙酸酯形式存在的二醇脱乙酰。加入50g水后,将混合物用半浓盐酸中和,分离各相,并除去溶剂。蒸馏后,得到80g具有以下组成的油状液体:26%的2-戊醇10%的1-戊醇35%的四氢糠醇基醇6%的1,2-戊二醇2%的1,2-戊二醇。产率:21g(0.20mol)的1,2-戊二醇(相当于理论产率的20%)。

### 嗅觉评估

#### 实施例1,对比实施例C1

[0319] 制备不含香料的面霜制剂,加入2重量%的根据实施例M1(根据本发明)和CM1(用于比较)的1,2-戊二醇。将产品分别在20°C和40°C下保存一周,并由10位经验丰富的测试人员组成的小组评估其气味。分数具有以下含义:(0) = 完全无味;(1) = 轻微腐臭;(2) 严重腐臭;(3) 绝对腐臭。平均结果列于表1:

表1

#### 嗅觉评估

面霜组合物	1	C1
石蜡油	10.00	10.00
地蜡	4.00	4.00
凡士林	4.00	4.00
植物油	10.00	10.00
羊毛蜡醇	2.00	2.00
硬酯酸铝	0.40	0.40
根据M1的1,2-戊二醇	2.00	-
根据CM1的1,2-戊二醇	-	2.00
苯氧基乙醇	0.50	0.50
水	加至100.00	
<b>嗅觉评估</b>		
- 立刻	0	0
20 °C下一天后	1,5	0
20 °C下一周后	3,0	0
40 °C下一天后	3,0	0,5
40 °C下一周后	4,0	1

[0320] 尽管两种刚制备的组合物都完全没有气味,对比样品在1天后已经显示出腐臭味,并且在较高温度下储存时产生强烈的腐臭味。相反,根据本发明的样品在整个时期甚至在

更高的温度下几乎都是稳定的。

### 实施例2,对比实施例C2

[0321] 制备无香料的可喷雾伤口乳霜制剂,并加入2重量%的根据实施例M1(根据本发明)和CM1(用于比较)的1,2-戊二醇。将产品分别在20°C和40°C下保存一周,其气味由10位经验丰富的测试人员组成的小组进行评估。分数具有以下含义:(0) = 完全无味;(1) = 轻微腐臭;(2) 严重腐臭;(3) 绝对腐臭。平均结果列于表2:

表2

### 嗅觉评估

乳霜组合物	2	C1
失水山梨醇异硬脂酸酯. 氢化蓖麻油. 纯地蜡. 蜂蜡	6.00	6.00
矿脂	21.00	21.00
白蜂蜡	5.00	5.00
鲸蜡硬脂醇	7.00	7.00
甜杏仁	7.00	7.00
羊毛脂	5.00	5.00
液体石蜡	12.00	12.00
水	加至100	加至100
泛醇	7.00	7.00
硫酸镁	0.70	0.70
根据M1的1,2-戊二醇	1.00	-
根据CM1的1,2-戊二醇	-	1.00
生育酚乙酸酯	1.00	1.00
盐酸奥替尼丁	0.10	0.10
苯氧基乙醇	0.50	0.50
4-羟基苯乙酮	0.50	0.50
水	加至100.00	
嗅觉评估		
- 立刻	0	0
- 20 °C 1天后	1,0	0
- 20 °C一周后	2,5	0
- 40 °C一天后	3,0	0
- 40 °C一周后	4,0	0.5

[0322] 尽管两种刚制备后的组合物都完全没有气味,对比样品在1天后已经显示出腐臭味,并且当在较高温度下储存时表现出强烈的腐臭味。相反,根据本发明的样品在整个时期甚至在更高的温度下几乎都是稳定的。

## 制剂实施例

[0323] 以下实施例显示了含有其质量根据本发明的1,2-戊二醇一称为“Hydrolite® 5Green”一的用于化妆和药物组合物的各种制剂。所有这些组合物均不含香料,以显示使用新的1,2-戊二醇质量的好处,该新物质不需要任何香料用于掩盖目的。当然,应该理解,所有这些配方可以包括用于其他目的的香料。

表F1

液体皂.透明(用量以重量%计)

成分	INCI 名称	用量
Tagat O 2	PEG-20 甘油油酸酯	2.5
椰子油二乙醇胺缩合物	椰油酰胺 DEA	5.0
Abil B 8842	环聚二甲基硅氧烷	0.5
月桂醇聚醚硫酸酯钠. 28%	月桂醇聚醚硫酸酯钠	35.0
Tego-Betaine L7	椰油酰胺丙基甜菜碱	5.0
皂. 25%	椰油酸. 钾盐. 油酸钾	20.0
Hydrolite® 5 Green	1,2-戊二醇	0.4
SymSave® H	4-羟基苯乙酮	0.3
水	水	加至100

表F2

合成洗涤皂.液体(用量以重量%计)

成分	INCI名称	用量
Elfan OS 46	C14-C16烯烃磺酸钠	35.5
ArmoTeric LB	月桂基甜菜碱	8.0
Elfan SG		10.0
Elfacos GT 282 L	牛脂醇聚醚-60 肉豆蔻基甘醇	3.0
PCL-Liquid 100	鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯	4.0
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.4
防腐剂	甲基氯异噻唑啉酮	0.1
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.4
水	水	加至100

表F3

沐浴化妆品乳液(用量以重量%计)

成分	INCI名称	用量
Lumerol K 28	月桂醇聚醚磺基琥珀酸酯二钠, 椰油酰胺丙基甜菜碱, 月桂醇硫酸酯镁	33.0
Amphotensid B 4	椰油酰胺丙基甜菜碱	10.0
Perlganzmittel GM 4055	MIPA-Pareth-25硫酸盐, 硬脂酸酯	4.0
氯化钠	氯化钠	2.0
Avocado oil	鳄梨 (PERSEA GRATISSIMA) 油	3.0
水	水	加至100
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.5
Euxyl® K727	苯氧基乙醇, 甲基二溴戊二腈, 异噻唑啉酮	0.3
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.6

表F4

含有三氯生的沐浴化妆品乳液 (用量以重量%计)

成分	INCI名称	用量
Texapon N 25	月桂醇聚醚硫酸酯钠	37.5
Lamepon S	椰油酰水解胶原钾	28.0
Lamesoft LMG	氢化牛脂甘油酯类, 椰油酰基水解胶原 TEA 盐	5.0
Lamesoft 156	甘油月桂酸酯, 椰油酰基水解胶原 TEA 盐	5.0
氯化钠	氯化钠	1.7
Irgasan DP 300	三氯生	0.5
水	水	加至100
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.3
Euxyl® K703	苯氧基乙醇, 苯甲酸, 脱氢乙酸	0.4
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.4

表F5

私处洗剂 (用量以重量%计)

成分	INCI名称	用量
Tegobetaine HS	椰油酰胺丙基甜菜碱, 甘油月桂酸酯	15.0
Tagat L 2	PEG-20 甘油月桂酸酯	2.0
Arlacide G	氯己定二葡糖酸盐	0.1
Rewoquat B 50	苯扎氯铵	0.1
乳酸, 80%	乳酸	0.1
水	水	加至100
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.2
Euxyl® K700	山梨酸钾, 苯醇, 苯氧基乙醇	0.3
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.5

表F6

液体皂(用量以重量%计)

成分	INCI	用量
去离子水	水	2.0
皂基混合物	牛油酸钠/ 棕榈酸钠	95.8
二氧化钛	二氧化钛	1.0
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	1.2
防腐剂 s	苯氧基乙醇	0.5
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.5

表F7

洗发香波(用量以重量%计)

成分	用量
月桂醇聚醚硫酸酯钠(e.g. Texapon NSO)	12
椰油酰胺丙基甜菜碱 (e.g. Dehyton K)	2
氯化钠	1.4
柠檬酸	1.3
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.3
苯氧基乙醇, 羟苯甲酯, 羟苯乙酯, 羟苯丁酯, 羟苯丙酯	0.5
4-羟基苯乙酮	0.5
水	加至 100

表F8

二合一洗发香波(用量以重量%计)



成分	INCI名称	用量
去离子水	水	加至 100
Plantacare PS 10	月桂醇聚醚硫酸酯钠. 月桂基葡糖苷	20.0
Euperlan PK 771	乙二醇二硬脂酸酯. 月桂基硫酸钠. 椰油酰胺 MEA. 月桂醇聚醚-10	6.0
氯化钠	氯化钠	1.4
柠檬酸一水合物结晶	柠檬酸	0.1
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.5
Dragocid Liquid	苯氧基乙醇, 对羟基苯甲酸酯	0.5
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.5

表F9

去屑洗发露 (用量以重量%计)

成分	用量
氯咪巴唑	0.50
月桂醇聚醚硫酸酯钠	37.00
椰油酰胺丙基甜菜碱	8.00
PEG-6 辛酸/癸酸甘油酯类	2.50
月桂醇聚醚-2	2.00
水 (Aqua). 甘油. 麝香草 (THYMUS VULGARIS) . 花/叶提取物	0.50
	0.50
迷迭香 (ROSMARINUS OFFICINALIS) 叶水. 水 (Aqua). 丁二醇. 1,2-戊二醇	
红没药醇	0.10
泛醇	0.50
聚季铵盐-10	0.40
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.50
苯氧基乙醇. 羟苯甲酯. 羟苯乙酯. 羟苯丁酯. 羟苯丙酯. 羟苯异丁酯	0.70
SymSave® H	0.30
水 (Aqua)	加至100

表F10

含有Crinipan的护发素. 洗去 (用量以重量%计)

成分	INCI名称	用量
Lanette® O	鲸蜡硬脂醇	4.00
Dragoxat 89	异壬酸乙基己酯	2.00
Genamin® KDM-P	山嵛基三甲基氯化铵	1.00
SF 1550	苯基聚三甲基硅氧烷	0.10
Neo Heliopan® BB	二苯酮-3	0.10
Crinipan® AD	氯咪巴唑	0.80
甘油 99.5 P.	甘油	6.00
水	水 (Aqua)	加至100
Actipone® Alpha Pulp	水 (Aqua). 丁二醇. 苹果酸. 中华猕猴桃 (ACTINIDIA CHINENSIS) 果汁. 甜橙 (CITRUS AURANTIUM DULCIS) . 果汁. 葡萄柚 (CITRUS PARADISI) 汁. 苹果 (PYRUS MALUS) 汁. 十三烷醇聚醚-9. 甜扁桃 (PRUNUS AMYGDALUS DULCIS) 籽提取物	0.50
Extrapone® Bamboo P	丙二醇. 水 (Aqua). 丁二醇. 龙头竹 (BAMBUSA VULGARIS) 笋提取物	0.50
氢氧化钠 10% 溶液	氢氧化钠	0.40
颜料 I	颜料	0.60
颜料 II	颜料	0.30
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.40
防腐剂	羟苯甲酯	0.20
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.70

表F11

含有吡硫酮锌的喷雾型护发素. 免洗 (用量以重量%计)

成分	INCI名称	用量
----	--------	----

Monomuls 60-35 C	氢化棕榈油甘油酯类	1.70
Cetiol OE	二辛基醚	7.20
Abil 100	聚二甲基硅氧烷	3.60
Dehyquart F 75	二硬脂酰氧乙基羟乙基甲基铵, 甲基硫酸盐, 鲸蜡硬脂醇	4.00
Eumulgin B1	鲸蜡硬脂醇聚醚-12	3.50
Cetiol S	二乙基己基环己烷	7.20
D-泛醇	泛醇	0.10
甘油 99.5 P.	甘油	1.50
水	水 (Aqua)	加至100
Actipone® Rosemary	水 (Aqua), 丙二醇, 迷迭香 (ROSMARINUS OFFICINALIS) 叶提取物	0.10
Frescolat® ML Cryst.	薄荷醇乳酸酯	0.50
Dragosantol100	红没药醇	0.10
Zinc Omadine	吡硫鎇锌	0.10
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.40
Phenonip®	苯氧基乙醇, 羟苯甲酯, 羟苯乙酯, 羟苯丁酯, 羟苯丙酯, 羟苯异丁酯	0.30
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.5

表F12

UV保护护发素(用量以重量%计)

成分	INCI 名称	用量
Renex PEG 6000	PEG-150	2.50
护发素底物	鲸蜡醇, 山嵛基三甲基氯化铵, 小麦 (TRITICUM VULGARE) 麸提取物, 亚油酸	3.00
PCL-Solid	硬脂醇庚酸酯, 硬脂醇辛酸酯	0.50
Dow Corning 5200	十二烷基聚甲基硅氧烷共聚醇	0.50
Natrosol 250 HR	羟乙基纤维素	0.50
二苯酮-4	二苯酮-4	1.00
Neo Heliopan AP	苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠	1.00
氨基甲基丙醇	氨基甲基丙醇	2.00
Dow Corning 949阳离子乳	氨基封端聚二甲基硅氧烷, 西曲氯铵, 十三烷醇聚	2.00

液	醚-12	
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.80
1,2-己二醇	1,2-己二醇	0.50
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.50
水	水 (Aqua)	加至100

表13沐浴凝胶(用量以重量%计)

成分	INCI	用量
去离子水	水	加至 100
Plantacare PS 10	月桂醇聚醚硫酸酯钠. 月桂基葡萄糖苷	20.0
氯化钠	氯化钠	1.4
柠檬酸一水合物结晶	柠檬酸	1.3
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.6
SymDiol®68	1,2-己二醇. 辛甘醇	0.4
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.4

表F14

剃须泡沫(用量以重量%计)

成分	用量
软化水	77.2
三乙醇胺	4.0
Edenor L2 SM (硬脂酸. 棕榈酸) (Cognis)	5.3
月桂醇聚醚-23	3.0
硬脂醇	0.5
月桂醇硫酸酯钠	3.0
Extrapone Seaweed (水. 丙二醇. 碘化钾. 墨角藻 (FUCUS VESICULOSUS) 提取物)	1.0
Dragosantol (红没药醇. 金合欢醇)	0.1
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	1.0
Euxyl® K220 (甲基异噻唑啉酮. 乙基己基甘油)	0.6
SymSave® H	0.3
丙烷. 丁烷4.2 Bar	4.0

表F15

脱毛膏(用量以重量%计)

成分	用量
鲸蜡硬脂醇	10.0
鲸蜡硬脂醇聚醚-12	2.0
PCL-Liquid (十六烷基乙基己酸酯, 肉豆蔻酸异丙酯)	3.0
Dragosantol (红没药醇, 金合欢醇)	0.1
Edenor L2 SM (硬脂酸, 棕榈酸)	1.0
软化水	52.2
豚	5.0
软化水	10.0
巯基乙酸钙	6.0
氢氧化钠 10%溶液	10.0
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.5
Neo Dragocid Powder (对羟基苯甲酸甲酯, 山梨酸, 脱氢乙酸, 对羟基苯甲酸丙酯)	0.2
SymSave® H	0.4

表F16

须后水(用量以重量%计)

成分	INCI	用量
SymSol® PF-3	水 (Aqua), 1,2-戊二醇, 月桂醇磺基乙酸酯钠, 油酰基肌氨酸钠, 氯化钠, 磺基乙酸二钠, 油酸钠, 硫酸钠	3.00
SymSitive® 1609	1,2-戊二醇, 4-叔丁基环己醇	1.00
Frescolat® ML	薄荷醇乳酸酯	0.30
甘油 99.5 P.	甘油	5.00
水	水 (Aqua)	加至100
Extrapone® Glacier aqua GW	甘油, 水 (Aqua)	1.00
SymCalmin®	丁二醇, 1,2-戊二醇, 羟基苯基丙酰胺基苯甲酸	0.50
Dragosine®	肌肽	0.10
Hydrolite® 5	1,2-戊二醇	5.00
乙醇96 %	变性酒精,	5.00
颜料	颜料	0.05
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.15
SymSave® H	羟基苯乙酮	1.00

表F17

滚珠凝胶形式的除臭制剂(用量以重量%计)

成分	用量
1,3-丁二醇	2.00
PEG-40-氢化蓖麻油	2.00
羟乙基纤维素	0.50
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.30
1,3-丙二醇	0.50
3-苯基丙醇	0.40
乙基己基甘油	0.10
SymSave® H	0.50
水	加至100.00

表F18

透明除臭止汗滚珠(用量以重量%计)

成分	INCI	用量
Methocel E4M Premium	羟丙基甲基纤维素	0.50
水	水 (Aqua)	加至100
Neo-PCL water Soluble N	十三烷醇聚醚-9. PEG-5 乙基己基酸酯. 水 (Aqua)	1.00
增溶剂	PEG-40 氢化蓖麻油. 十三烷醇聚醚-9. 丙二醇. 水 (Aqua)	3.00
Deolite	二甲基 苯基丙醇. 1,2-戊二醇	0.50
Locron LW	氢氯酸铝	25.00
芦荟凝胶浓缩物10/1	库拉索芦荟 (ALOE BARBADENSIS) 叶汁	1.00
丙二醇 -1.2 99 P GC	丙二醇	4.00
乙醇96 %	变性酒精.	30.00
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	1.00
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.25

表F19

除臭棒(用量以重量%计)

成分	用量
硬酯酸钠	8.00
PPG-3 肉豆蔻醇醚	70.00
1,2-丙二醇	10.00
1,1-二甲基-3-苯基丙醇	0.20
2-丁基辛酸	0.20
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.60
庚氧基-1,2-丙二醇	0.20
苯氧基乙醇	0.30
SymSave® H	0.50
水	加至100

表F20

锆悬浮止汗棒 (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
PCL Liquid 100	十六烷基乙基己酸酯	加至100
Silicone Fluid 345	环聚二甲基硅氧烷	10.00
CRODACOL C90	鲸蜡醇	8.00
SYNCROWAX HGLC	C18-36 酸甘油三酯类	8.00
CRODAMOL PTC	季戊四醇四辛酸酯/癸酸酯	5.00
SYNCROWAX HRC	三山嵛精	4.00
VOLPO N5	油醇聚醚-5	1.00
二氧化钛		1.00
Rezal 36GP	四氯羟铝 GLY	20.00
Dry Flo C	辛烯琥珀酸淀粉脂铝	22.50
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.60
防腐剂	苯氧基乙醇	0.40
己氧基-1,2-丙二醇		0.10
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.40

表F21

含有SymClariol的除臭泵喷雾 (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
SymClariol®	癸二醇	0.50
增溶剂	PEG-40 氢化蓖麻油. 十三烷醇聚醚-9. 丙二醇. 水 (Aqua)	4.00
Neo-PCL water Soluble N	十三烷醇聚醚-9. PEG-5 乙基己基酸酯. 水	1.50
SymRelief®	红没药醇. 姜 (ZINGIBER OFFICINALE) 根提取物	0.10
水	水 (Aqua)	加至100
1.2 丙二醇	丙二醇	6.00
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.40
SymDiol® 68	1,2-己二醇. 辛甘醇	0.20
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.40

表F22

止汗剂(用量以重量%计)

成分	用量s
Reach AZP-908 SUF	24.00
环聚二甲基硅氧烷 (Pentamer)	加至100
聚癸烯(Silkflo 364 NF)	17.50
Neo Heliopan OS (杨酸乙基己酯)	2.50
L-薄荷醇乳酸酯 (Frescolate ML)	0.25
聚乙烯	3.00
氢化蓖麻油	2.00
肉豆蔻基PM-3	7.00
PEG-8 二硬脂酸酯	3.00
二氧化硅(Cab-O-Sil M-5)	1.00
硬脂醇	15.00
辛基十二醇	0.10
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.80
3-苯基丙醇	0.40
SymSave® H	0.60

表F23

含有三氯生的除臭喷雾(用量以重量%计)



成分	用量
PEG-40-氢化蓖麻油	3.00
乙基己基甘油 (辛氧基甘油)	0.80
乙醇	40.00
柠檬酸盐缓冲液	0.50
三氯生® (5-氯-2-(2,4-二氯苯氧基)苯酚)	0.25
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.75
苯氧基乙醇	0.40
SymSave® H	0.40
水	加至100

表F24

O/W乳液 (用量以重量%计)

成分	用量
石蜡油	5.00
棕榈酸异丙酯	5.00
鲸蜡醇	2.00
蜂蜡	2.00
鲸蜡硬脂醇聚醚-20	2.00
PEG-20-甘油硬脂酸酯	1.50
甘油	3.00
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.30
羟苯甲酯	0.30
SymSave® H	0.60
水	加至100.00

表F25

身体乳液 (用量以重量%计)

成分	用量
鲸蜡硬脂醇	2.00
异壬酸乙基己酯	5.00
鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯. 肉豆蔻酸异丙酯	3.00
甘油油酸酯柠檬酸酯. 辛酸/癸酸甘油三酯	4.00
水 (Aqua)	79.50
卡波姆	0.30
苯甲酸钠	0.100
丙二醇	5.00
氢氧化钠 30% 溶液	0.30
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.30
三甘醇. 咪唑烷基脲. 羟苯甲酯. 羟苯丙酯. 脱氢乙酸	0.30
SymSave® H)	0.20

表F26

霜 (用量以重量%计)

成分	用量
石蜡油	10.00
地蜡	4.00
凡士林	4.00
植物油	10.00
羊毛蜡醇	2.00
硬酯酸铝	0.40
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	2.00
苯氧基乙醇	0.50
SymSave® H	0.50
水	加至100.00

表F27

霜 (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
Dracorin® CE	甘油硬脂酸柠檬酸酯	1.00
Lanette® O	鲸蜡硬脂醇	2.00
Cutina® GMS-V	甘油硬脂酸酯	1.00
Tegosoft® MM	肉豆蔻醇肉豆蔻酸酯	1.00
Xiameter® PMX-0246. 环硅氧烷	环己硅氧烷(和) 环五聚二甲基硅氧烷	0.50
Dragoxat® 89	异壬酸乙基己酯	2.00
PCL-Liquid 100	鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯	4.00
中性油	辛酸/癸酸甘油三酯	4.00
Carbopol® Ultrez 21	丙烯酸酯/C10-30 醇丙烯酸酯交联聚合物钾盐	0.20
Keltrol® CG-T	黄原胶	0.10
水	水 (Aqua)	加至100
甘油 99.5 P.	甘油	3.00
丙二醇 -1.2 99 P GC	丙二醇	2.00
苯甲酸钠	苯甲酸钠	0.10
氢氧化钠 10% 溶液	氢氧化钠	0.50
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.30
Euxyl® K702	脱氢乙酸. 苯甲酸. 苯氧基乙醇. 聚氨丙基双胍. 乙基己基甘油	0.30
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.70

表F28

手和身体霜(用量以重量%计)

成分	INCI	用量
Dracorin® GOC	甘油油酸酯柠檬酸酯, 辛酸/癸酸甘油三酯	2.00
PCL-Solid	硬脂醇庚酸酯, 硬脂醇辛酸酯	2.50
Lanette® O	鲸蜡硬脂醇	1.50
Cutina® GMS-V	甘油硬脂酸酯	1.00
Dragoxat® 89	异壬酸乙基己酯	3.00
PCL-Liquid 100	鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯	7.00
Isodragol®	三异壬精	4.00
Xiameter® PMX-0345 环硅氧烷	环五聚二甲基硅氧烷 (and) 环己硅氧烷	0.50
水	水 (Aqua)	加至100
Carbopol® Ultrez 21	丙烯酸酯/C10-30 醇丙烯酸酯交联聚合物钾盐	0.20
Keltrol® CG-RD	黄原胶	0.10
甘油 85 P.	甘油	3.00
DragoBetaGlucan	水 (Aqua), 丁二醇, 甘油, 燕麦 (AVENA SATIVA) 仁提取物	1.50
山梨酸钾	山梨酸钾	0.10
氢氧化钠 10% 溶液	氢氧化钠	0.50
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.20
Euxyl® K300	羟苯甲酯, 羟苯丁酯, 羟苯乙酯, 羟苯丙酯, 羟苯异丁酯, 苯氧基乙醇,	0.30
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.30

表F29

面霜 (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
Emulsiphos®	鲸蜡醇磷酸酯钾. 氢化棕榈油甘油酯类	1.50
Cutina® GMS-V	甘油硬脂酸酯	1.70
Lanette® O	鲸蜡硬脂醇	3.00
Tegosoft® MM	肉豆蔻醇肉豆蔻酸酯	1.00
PCL-Liquid 100	鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯	1.00
Isodragol®	三异壬精	3.00
Dragoxat® 89	异壬酸乙基己酯	4.00
Avocado Oil	鳄梨 (PERSEA GRATISSIMA) 油	3.00
Abil® 350	聚二甲基硅氧烷	0.50
Covi-ox® T-70	生育酚 (维生素E)	0.10
Edeta® BD	EDTA二钠	0.10
Carbopol® Ultrez 21	丙烯酸酯/C10-30 醇丙烯酸酯交联聚合物钾盐	0.30
Keltrol® CG-RD	黄原胶	0.150
水	水 (Aqua)	加至100
甘油 99.5 P.	甘油	4.00
丙二醇 -1.2 99 P GC	丙二醇	3.00
SymMatrix®	麦芽糖糊精. 黑莓 (RUBUS FRUTICOSUS) 叶提取物	0.50
氢氧化钠 10% 溶液	氢氧化钠	0.50
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.30
Euxyl® K712	苯甲酸钠. 山梨酸钾	0.20
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.60

表F30

保湿身体护理霜 (用量以重量%计)

成分	用量
PEG-7 氢化蓖麻油	6.00
十六烷基乙基己酸酯	10.00
肉豆蔻酸异丙酯	5.00
矿物油	7.00

牛油果树 (BUTYROSPERMUM PARKII) 果脂	0.50
硬酯酸铝	0.50
硬脂酸镁	0.50
红没药醇	0.20
季铵盐-18 水辉石	0.70
二丙二醇	5.0
硫酸镁	0.70
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	4.00
防腐剂 (苯氧基乙醇)	0.20
SymSave® H	0.40
软化水	58.90

表F31

抗皱霜 (用量以重量%计)

成分	用量
甘油硬脂酸柠檬酸酯	1.00
甘油月桂酸酯	1.00
鲸蜡硬脂醇 (和) 肉豆蔻醇肉豆蔻酸酯	3.00
鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯	4.00
矿物油	4.00
环己硅氧烷	0.50
丙烯酸酯/C10-30 醇丙烯酸酯交联聚合物钾盐	0.20
水	加至100
1,2-己二醇	2.00
氢氧化钠 10% 溶液	0.10
水仙 (NARCISSUS TAZETTA) 鳞茎提取物	1.00
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.30
防腐剂 (苯氧基乙醇)	0.50
SymSave® H	0.50

表F32

用于消毒的功能性皮肤油 (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
中性油	辛酸/癸酸甘油三酯	加至100
甜杏仁油	甜杏仁	20.00
Dragoxat® 89	异壬酸乙基己酯	4.00
棕榈酸异丙酯	棕榈酸异丙酯	6.00
PCL-Liquid 100	鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯	15.00
Dragosantol® 100	红没药醇	0.20
油中视黄醇乙酸酯 (1 Mio. Ie/G)	视黄醇乙酸酯	0.50
维生素E醋酸盐	生育酚乙酸酯	0.50
Covi-ox® T-70	生育酚 (维生素E)	0.10
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.30
防腐剂	羟苯甲酯,羟苯丁酯,羟苯乙酯,羟苯丙酯	0.30
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.40

表F33

化脓性伤口霜 (用量以重量%计)

成分 (INCI)	用量
失水山梨醇异硬脂酸酯, 氢化蓖麻油, 纯地蜡, 蜂蜡 (白蜂蜡)	6.00
矿脂	21.00
白蜂蜡	5.00
鲸蜡硬脂醇	7.00
甜杏仁	7.00
羊毛脂	5.00
液体石蜡	12.00
水 (Aqua)	加至100
泛醇	7.00
硫酸镁	0.70
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	1.00
生育酚乙酸酯	1.00
盐酸奥替尼丁	0.10
苯氧基乙醇	0.50
SymSave® H	0.50

表F34

保湿消毒面膜 (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
水	水 (Aqua)	加至100
Stabileze QM	PVM / Ma 癸二烯交联聚合物	0.50
Biotive® L-精氨酸	精氨酸	0.75
Actipone® Laminaria 糖精a GW	甘油. 水 (Aqua). 糖海带 (LAMINARIA 糖精A) 提取物	1.00
Extrapone® Cucumber	水 (Aqua). 丙二醇. 黄瓜 (CUCUMIS SATIVUS) 汁	1.00
甘油 99.5 P.	甘油	7.00
Neo Actipone® Soap Nutshell	无患子 (SAPINDUS MUKUROSSI) 果皮提取物	0.50
颜料 I	颜料	0.01
Hydrolite® 5	1,2-戊二醇	5.00
增溶剂	PEG-40 氢化蓖麻油. 十三烷醇聚醚-9. 水 (Aqua)	0.60
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.08
防腐剂	苯氧基乙醇	0.40
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.40

表F35

喷雾消毒胶(用量以重量%计)

成分	INCI	用量
水	水 (Aqua)	加至100
Stabileze QM	PVM / Ma 癸二烯交联聚合物	0.25
氢氧化钠 10% 溶液	氢氧化钠	0.40
纯咖啡因	咖啡因	0.50
Extrapone® Horse Chestnut	丙二醇. 水 (Aqua). 葡萄糖. 欧洲七叶树 (AESCULUS HIPPOCASTANUM) 籽提取物. 乳酸	1.00
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	3.00
1.3 丁二醇	丁二醇	5.00
Biotive® 马栗树皮苷 倍半水合物	马栗树皮苷	0.30
乙醇96 %	变性酒精.	10.00
增溶剂	PEG-40 氢化蓖麻油. 十三烷醇聚醚-9. 水 (Aqua)	0.50
盐酸奥替尼丁		0.10
防腐剂	苯氧基乙醇	0.70
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.30

表F36



## 矿物洗涤和清洁凝胶(用量以重量%计)

成分	INCI	用量
水	水 (Aqua)	加至100
Pionier® NP 37 G	卡波姆钠	1.50
SymSol® PF-3	水 (Aqua). 1,2-戊二醇. 月桂醇磺基乙酸酯钠. 油酰基肌氨酸钠. 氯化钠. 磺基乙酸二钠. 油酸钠. 硫酸钠	5.00
Hydroviton® 24	水 (Aqua). 1,2-戊二醇. 甘油. 乳酸钠. 乳酸. 丝氨酸. 脲. 山梨醇. 氯化钠. 尿囊素	1.00
Extrapone® Silk GW	水 (Aqua). 甘油. 水解蚕丝	1.00
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	4.00
Actipearls Red Star # DH10402/6	水 (Aqua). 丙二醇. 藻胶. 结冷胶. 黄原胶. 氯化钙. CI 12490 (颜料红5). Mica (CI 77019). 二氧化钛 (CI 77891)	1.00
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	Hydrolite® 5 Green)	0.50
3-苯基丙醇		0.70
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.30

表F37

## 抗粉刺洗剂(用量以重量%计)

成分 (INCI)	用量
水 (Aqua)	45.70
聚季铵盐-7	0.50
椰油酰胺丙基甜菜碱 9.000	9.00
可可糖苷2.000	2.00
聚山梨醇酯-80. 甘油. 草棉. (棉花) 籽油. 水 (Aqua)	1.00
十三烷醇聚醚-9. PEG-5 乙基己基酸酯. 水 (Aqua)	1.00
甘油90异硬脂酸酯. 月桂醇聚醚-2	0.50
月桂醇聚醚硫酸酯钠 37.000	37.00
甘油. 小麦 (TRITICUM VULGARE) 谷蛋白. 水 (Aqua)	1.00
氯化钠	0.30
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	1.00
苯氧基乙醇. 羟苯甲酯. 羟苯乙酯. 羟苯丁酯. 羟苯丙酯. 羟苯异丁酯	0.30
SymSave® H	0.50

表F38

## 化妆防晒组合物(用量以重量%计)

成分	用量
乙基己基肉桂酸	7.50
二苯甲酮-3	2.00
聚甘油二聚大豆油酸酯	0.80
硬脂酸山梨糖醇	1.00
生育酚乙酸酯	0.50
甘油硬脂酸酯. PEG-100 硬脂酸酯	3.00
PEG-40. 氢化蓖麻油	1.00
二氧化钛. 水合氧化铝. 聚二甲基硅氧烷/甲基硅氧烷共聚物	3.00
牛油果树 ( BUTYROSPERMUM PARKII ) 果脂	1.00
C <sub>12-15</sub> 醇苯甲酸酯	6.50
丁二醇	5.00
黄原胶	0.30
EDTA二钠	0.10
尿囊素	0.10
聚丙烯酰胺. C <sub>13-14</sub> 异链烷烃. 月桂醇聚醚-7	1.00
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	5.00
4-叔丁基环己醇	1.00
防腐剂(羟苯甲酯.羟苯丁酯.羟苯乙酯.羟苯丙酯.苯氧基乙醇)	0.30
SymSave® H	0.60
软化水	加至100

表F39

防晒喷雾(用量以重量%计)

成分	INCI	用量
软化水	水 (aqua)	69.50
甘油	甘油	4.00
1.3 丁二醇	丁二醇	5.00
D-泛醇	泛醇	0.50
Lara Care A-200	半乳糖阿拉伯聚糖	0.25
Baysilone oil M 10	聚二甲基硅氧烷	1.00
Edeta BD	EDTA二钠	0.10
Copherol 1250	生育酚乙酸酯	0.50
Cetiol OE	二辛基醚	3.00
Neo Heliopan® HMS	胡莫柳酯	5.00
Neo Heliopan® AV	甲氧基肉桂酸乙基己酯	6.00
Neo Heliopan® 357	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	1.00
Corapan TQ	萘二甲酸二乙基己酯	2.00
α红没药醇	红没药醇	0.10
Pemulen TR-2	丙烯酸酯/C10-30 醇丙烯酸酯交联聚合物钾盐	0.25
NaOH. 10%	氢氧化钠	0.60
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.20
苯氧基乙醇	苯氧基乙醇	0.40
Solbrol M	羟苯甲酯	0.10
Solbrol P	羟苯丙酯	0.10
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.50

表F40

防晒喷雾O/W.SPE 15-20 (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
Dracorin® GOC	甘油油酸酯柠檬酸酯. 辛酸/癸酸甘油三酯	2.00
Corapan® TQ	2,6-萘二甲酸二乙基己酯	3.00
Neo Heliopan® HMS	胡莫柳酯	7.00
Neo Heliopan® OS	杨酸乙基己酯	5.00
Neo Heliopan® 357	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	3.00
Isodipate	己二酸二异丙酯	6.00
Baysilone® Oil M10	聚二甲基硅氧烷	1.00
Edeta® BD	EDTA二钠	0.10
维生素E醋酸盐	生育酚乙酸酯	0.50
Dragosantol® 100	红没药醇	0.10
Pemulen® TR-2	丙烯酸酯/C10-30 醇丙烯酸酯交联聚合物钾盐	0.25
水	水 (Aqua)	加至100
甘油 99.5 P.	甘油	4.00
丁二醇	丁二醇	5.00
Neo Heliopan® Hydro (103089). 25% 水溶液	苯基苯并咪唑磺酸	8.00
Biotive® L-精氨酸	精氨酸	0.55
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.40
Sobrol M	羟苯甲酯	0.30
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.60

表F41

防晒霜 (W/O) .SPF 40 (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
Dehymuls PGPH	聚甘油-2 二聚羟基硬脂酸酯	5.00
Copherol 1250	生育酚乙酸酯	0.50
Permulgin 3220	地蜡	0.50
硬脂酸锌	硬脂酸锌	0.50
Tegosoft TN	C12-15 醇苯甲酸酯	10.00
Neo Heliopan® E1000	对甲氧基肉桂酸异戊酯	2.00
Neo Heliopan® 303	奥克立林	5.00
Neo Heliopan® MBC	4-甲基苄亚基樟脑	3.00
氧化锌. 中性	氧化锌	5.00
蒸馏水	水 (aqua)	加至100
EDETA BD	EDTA二钠	0.10
甘油	甘油	4.00
硫酸镁	硫酸镁	0.50
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.30
Symdiol® 68	1,2-己二醇. 辛二醇	0.30
SymSave® H	4-羟基苯乙酮	0.80

表F42

防晒乳液 (W/O) (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
Dehymuls PGPH	聚甘油-2 二聚羟基硬脂酸酯	3.00
蜂蜡 8100	蜂蜡	1.00

Monomuls 90-0-18	油酸甘油酯	1.00
硬脂酸锌	硬脂酸锌	1.00
Cetiol SN	鲸蜡硬脂醇异壬酸酯	5.00
Cetiol OE	二辛基醚	5.00
Tegosoft TN	C12-15 醇苯甲酸酯	4.00
维生素E	生育酚 (维生素E)	0.50
Neo Heliopan® OS	杨酸乙基己酯	5.00
Neo Heliopan® AV	甲氧基肉桂酸乙基己酯	7.50
Uvinul® T150	乙基己基三嗪酮	1.50
蒸馏水	水 (Aqua)	To 100
Trilon BD	EDTA二钠	0.10
甘油	甘油	5.00
Neo Heliopan® AP 10% 溶液, 用 NaOH中和	苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠	15.00
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.25
Alpha 红没药醇	红没药醇	0.10
SymOcide® PT	苯氧基乙醇, 环庚三烯酚酮	0.25
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.25

表F43

晒后凝胶 (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
SymSol® PF-3	水 (Aqua), 1,2-戊二醇, 月桂醇磺基乙酸酯钠, 油酰基肌氨酸钠, 氯化钠, 磺基乙酸二钠, 油酸钠, 硫酸钠	3.000
甘油 99.5 P.	甘油	5.000
SymHelios® 1031	亚苄基二甲氧基二甲基茛满酮	0.100
水	水 (Aqua)	加至100
Pemulen® TR-2	丙烯酸酯/C10-30 醇丙烯酸酯交联聚合物钾盐	1.000
D-泛醇 75 W	泛醇	0.500
SymFinity® 1298	紫松果菊 (ECHINACEA PURPUREA) 提取物	0.100
Extrapone® Pearl GW	水 (Aqua), 甘油, 水解珍珠, 黄原胶	1.000

氢氧化钠 10% 溶液	氢氧化钠	2.500
乙醇96 %	变性酒精.	15.000
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	0.20
SymOcide® PS	苯氧基乙醇. 1,2-己二醇. 癸二醇	0.50
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.50

表F44

晒后乳液 (用量以重量%计)

成分	用量
丙烯酸酯/C10-30醇丙烯酸酯交联聚合物	0.4
鲸蜡硬脂酸乙基己酯	15.0
红没药醇	0.2
生育酚乙酸酯	1.0
泛醇	1.0
醇	15.0
甘油	3.0
1,2-己二醇	0.60
SymSave® H	0.30
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	4.0
软化水	加至100
三乙醇胺	0.2

表F45

头发定型凝胶 (用量以重量%计)

成分	用量
水	加至100
PVM/MA 癸二烯交联聚合物	0.60
PVP	3.00
异鲸蜡醇硬脂酸酯	4.00
甲氧基肉桂酸乙基己酯	0.50
氨甲基丙醇	0.40
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.60
SymDiol® 68T (1,2-己二醇. 1,2-辛二醇. 环庚三烯酚酮)	0.30
苯氧基乙醇	0.20
SymSave® H	0.40

表F46

硅乳液(用量以重量%计)

成分	用量
鲸蜡醇磷酸酯钾. 氢化棕榈油甘油酯类	1.00
环己硅氧烷	4.00
鲸蜡硬脂醇	1.50
苯基聚三甲基硅氧烷	3.00
硬脂醇庚酸酯. 硬脂醇辛酸酯	3.00
聚二甲基硅氧烷	1.00
黄原胶	0.20
P-甲氧基肉桂酸异戊酯	5.00
水	加至100
丙二醇甲酯	3.00
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.30
双(羟甲基)咪唑烷基脲	0.10
SymSave® H	0.50

表F47

微乳胶(用量以重量%计)

成分	用量
异硬脂酸甘油酯	1.80
辛氧基甘油	1.00
鲸蜡硬脂醇聚醚-15	5.20
PEG-150 二硬脂酸酯	1.00
氢氯酸铝	5.00
异十三烷醇异壬酸醇	3.30
环聚二甲基硅氧烷	6.60
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.70
Euxyl® K145 (甲基氯异噻唑啉酮. 甲基异噻唑啉酮. 拌棉醇)	0.10
SymSave® H	0.40
水	加至100

表F48

凝胶形式的空气清新剂(用量以重量%计)



成分	用量
软化水	加至100
Genugel <sup>®</sup> X-6424 (角叉菜胶)	2.00
Arkopal <sup>®</sup> N 100 or Tergitol <sup>®</sup> NP 10 (乳化剂)	3.50
1,2-戊二醇 (Hydrolite <sup>®</sup> 5 Green)	0.60
Preventol <sup>®</sup> D 7 (5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮, 2-甲基-2H 异噻唑-3-酮)	0.10
SymSave <sup>®</sup> H	0.80

表F49

清洁剂.APC液体.碱性pH 8-10(用量以重量%计)

成分 (INCI)	用量
水	59.06
二水合柠檬酸三钠	3.00
月桂醇聚醚硫酸酯钠	30.00
十三烷醇聚醚-9	5.00
乙醇	2.00
柠檬酸 10% 溶液	0.24
1,2-戊二醇 (Hydrolite <sup>®</sup> 5 Green)	0.50
5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和2-甲基-2H 异噻唑-3-酮的混合物	0.10
4-羟基苯乙酮 (SymSave <sup>®</sup> H)	0.30

表F50

织物柔软剂(用量以重量%计)

成分 (INCI)	用量
水	72.10
甲基硫酸铵二烷基酯	16.60
聚二甲基硅氧烷	0.30
氯化镁	10.00
1,2-戊二醇 (Hydrolite <sup>®</sup> 5 Green)	0.60
5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮和2-甲基-2H-异噻唑-3-酮的混合物	0.10
4-羟基苯乙酮 (SymSave <sup>®</sup> H)	0.40

表F51

液体洗涤剂(用量以重量%计)

成分	用量
去离子水	39.60
荧光增白剂	0.10
椰子脂肪酸(C12-C18)	7.50
氢氧化钾50% 溶液	4.30
丙-1,2-二醇	5.00
脂肪醇 C12-C15. 8 EO	12.00
仲烷基磺酸钠盐(C13-C17)	17.00
三乙醇胺	2.00
柠檬酸三钠二水合物	5.00
Dequest 2066 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸	3.00
乙醇	3.00
酶	0.70
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.50
4-羟基苯乙酮 (SymSave® H)	1.00

表F52

液态洗涤剂浓缩物(用量以重量%计)

成分	用量
去离子水	12.9
椰子脂肪酸(C12-C18)	10.0
脂肪醇 C12-C15. 8 EO	26.0
仲烷基磺酸钠盐 (C13-C17)	26.5
三乙醇胺	8.5
C12-C14 脂肪醇硫酸盐的钠盐	3.0
乙醇	5.5
脲	4.5
酶	0.9
柠檬酸	1.0
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.7
4-羟基苯乙酮 (SymSave® H)	0.8

表F53

马桶清洁剂(用量以重量%计)

成分	用量
水	93.0
Kelzan ASX-T	0.5
磺酸石蜡. 钠盐	1.0
柠檬酸	5.0
颜料 (FD & C Yellow No. 6)	0.1
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.3
防腐剂 (苯并异噻唑啉酮. 戊二醛)	0.05
4-羟基苯乙酮 (SymSave® H)	0.6

表F54

洗碗浓缩剂 (用量以重量%计)

成分	用量
月桂基硫酸钠	31.0
丙-1,2-二醇	6.0
乙醇96%	7.0
棕榈树苷	6.0
可可甜菜碱	18.0
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.4
4-羟基苯乙酮 (SymSave® H)	0.5
水	31.6

表F55

洗碗浓缩剂 (用量以重量%计)

成分	用量
棕榈树苷	4.0
月桂醇硫酸酯钠	45.0
可可甜菜碱	8.0
乙醇96%	1.0
颜料 (C.I. Pigment Blue 15)	0.05
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.2
4-羟基苯乙酮 (SymSave® H)	0.7
水	加至100

表F56

湿纸巾用溶液 (用量以重量%计)

成分	INCI	用量
SymSol® PF-3	水 (Aqua). 1,2-戊二醇. 月桂醇磺基乙酸酯钠. 油酰基肌氨酸钠. 氯化钠. 磺基乙酸二钠. 油酸钠. 硫酸钠	2.00
Dragosantol® 100	红没药醇	0.10
甘油 99.5 P.	甘油	5.00
水	水 (Aqua)	加至100
Hydrolite® 5 Green	Hydrolite® 5 Green	5.00
D-泛醇 75 W	泛醇	0.80
DragoCalm®	水 (Aqua). 甘油. 燕麦 (AVENA SATIVA) 仁提取物	1.00
Witch Hazel-Distillate	北美金缕梅 (HAMAMELIS VIRGINIANA) 水. 水 (Aqua). 醇	1.00
Allplant Essence® Org. Rose Geranium P	香叶天竺葵 (PELARGONIUM GRAVEOLENS) 花/叶/茎水	1.00
防腐剂	苯氧基乙醇	0.30
SymSave® H	羟基苯乙酮	0.50

表F57

牙膏 (用量以重量%计)

成分	用量
去离子水	加至100
山梨醇 70%	45.00
磷酸三钠	0.10
糖精	0.20
单氟磷酸钠	1.14
PEG 1500	5.00
Sident 9 (磨料二氧化硅)	10.00
Sident 22 S (增稠二氧化硅)	8.00
羧甲基纤维素钠	1.10
氧化钛(IV)	0.50
去离子水	4.50
月桂基硫酸钠(SLS)	1.50
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	1.00
Solbrol M (钠盐) (羟苯甲酯)	0.15
4-羟基苯乙酮	0.40

表F58

含有柠檬酸锌的牙膏(用量以重量%计)

成分	用量
去离子水	加至100
山梨醇 70%	45.00
磷酸三钠	0.10
糖精	0.20
单氟磷酸钠	1.14
PEG 1500	5.00
Sident 9 (磨料二氧化硅)	10.00
Sident 22 S (增稠二氧化硅)	8.00
羧甲基纤维素钠	1.10
柠檬酸锌	1.00
氧化钛(IV)	0.50
去离子水	4.50
月桂基硫酸钠(SLS)	1.50
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	1.00
SymDiol® 68 (1,2-己二醇, 辛二醇)	0.25
4-羟基苯乙酮	0.10

表F59

漱口水(用量以重量%计)

成分	用量
乙醇	10.00
Cremophor CO 40 (PEG 40 氢化蓖麻油)	1.00
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.25
去离子水	To 100.00
山梨醇 70%	5.00
糖精钠 450	0.07
氟化钠	0.18
苯甲酸	0.12
4-羟基苯乙酮 (SymSave® H)	0.30

表F60

凝胶牙膏(用量以重量%计)

成分	用量
羧甲基纤维素钠	0.40
山梨醇 70 %水中	72.00
聚乙二醇(PEG) 1500	3.00
糖精钠	0.07
氟化钠	0.24
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	1.00
磨料二氧化硅	11.00
增稠二氧化硅	6.00
十二烷基硫酸钠(SDS)	1.40
蒸馏水	加至100
对-羟基苯甲酸 (PHB) 乙酯	0.15
4-羟基苯乙酮 (SymSave® H)	0.20

表F61

牙菌斑牙膏(用量以重量%计)

成分	用量
角叉菜胶	0.90
甘油	15.00
山梨醇 70 %水中	25.00
PEG 1000	3.00
氟化钠	0.24
二磷酸四钾	4.50
二磷酸四钠	1.50
糖精钠	0.40
沉淀二氧化硅	20.00
二氧化钛	1.00
三氯生	0.30
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	1.00
十二烷基硫酸钠	1.30
蒸馏水	加至100
苯醇	0.50
4-羟基苯乙酮 (SymSave® H)	0.25

表F62

敏感牙齿牙膏(用量以重量%计)

成分	用量
羧甲基纤维素钠	0.70
黄原胶	0.50
甘油	15.00
山梨醇 70 %水中	12.00
硝酸钾	5.00
单氟磷酸钠	0.80
糖精钠	0.20
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	1.00
碳酸钙	35.00
二氧化硅	1.00
十二烷基硫酸钠(SDS)	1.50
蒸馏水	加至100
PHB 甲酯和PHB丙酯	0.20
4-羟基苯乙酮 (SymSave® H)	0.50

表F63

牙膏和漱口水二合一产品 (用量以重量%计)

成分	用量
山梨醇	40.00
甘油	20.00
乙醇	5.00
水	加至100
单氟磷酸钠	0.75
糖精	0.20
Sident 9 (磨料二氧化硅)	20.00
Sident 22 S (增稠二氧化硅)	2.00
羧甲基纤维素钠	0.30
月桂醇硫酸酯钠 (SDS)	1.20
颜料 (悬浮液. 1%水中) C.I. 颜料蓝 15	0.50
1,2-戊二醇 (Hydrolite® 5 Green)	0.90
Solbrol M. 钠盐 (羟苯甲酯. 钠盐)	0.20
4-羟基苯乙酮 (SymSave® H)	0.30

表F64

含氟即用漱口水 (用量以重量%计)

成分	用量
乙醇	7.00
甘油	12.00
氯化钠	0.05
Pluronic F-127 <sup>®</sup> (BASF. 表面活性物质)	1.40
磷酸钠缓冲液pH 7.0	1.10
糖精钠	0.10
1,2-戊二醇 (Hydrolite <sup>®</sup> 5 Green)	0.15
氯己定二葡糖酸盐	0.2
蒸馏水	to 100
山梨酸	0.20
4-羟基苯乙酮 (SymSave <sup>®</sup> H)	0.30

表F65

无糖口香糖(用量以重量%计)

成分	用量
口香糖底物	30.00
山梨醇. 粉末	加至100
Palatinite	9.50
木糖醇	2.00
甘露醇	3.00
阿斯巴甜	0.10
乙酰磺胺酸钾	0.10
乳化剂	0.30
山梨醇 70%.水中	14.00
甘油	1.00
1,2-戊二醇 (Hydrolite <sup>®</sup> 5 Green)	1.50
4-羟基苯乙酮 (SymSave <sup>®</sup> H)	0.20