

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033629**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|--|---|
| (45) Дата публикации и выдачи патента 2019.11.11 | (51) Int. Cl. <i>C11D 3/12</i> (2006.01) <i>C11D 3/33</i> (2006.01) <i>C11D 3/37</i> (2006.01) <i>C11D 3/48</i> (2006.01) <i>C11D 9/10</i> (2006.01) <i>C11D 9/22</i> (2006.01) <i>C11D 10/04</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки 201691503 | |
| (22) Дата подачи заявки 2015.01.06 | |

(54) **ОЧИЩАЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ МЕТАЛЛ С
ОЛИГОДИНАМИЧЕСКИМ ДЕЙСТВИЕМ И ПОЛИМЕР ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
АНТИМИКРОБНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТАЛЛА С ОЛИГОДИНАМИЧЕСКИМ
ДЕЙСТВИЕМ В ОЧИЩАЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ**

- | | |
|---|---|
| (31) 14152967.7 | (56) US-A-4680131 US-A1-2013102515 WO-A2-2004028461 US-A-4477438 |
| (32) 2014.01.29 | |
| (33) EP | |
| (43) 2016.11.30 | |
| (86) PCT/EP2015/050079 | |
| (87) WO 2015/113782 2015.08.06 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец: ЮНИЛЕВЕР Н.В. (NL) | |
| (72) Изобретатель: Агаркхед Аджит Манохар, Кумар Нитиш, Паручури Дивья (IN) | |
| (74) Представитель: Павлюченко И.В., Фелицына С.Б. (RU) | |

-
- (57) Изобретение относится к очищающей композиции, включающей: (i) поверхностно-активное вещество; (ii) металл с олигодинамическим действием, выбранный из серебра, меди, цинка или золота; (iii) хелатирующий агент и полимер, выбранный из поливинилпирролидона, поливинилацетата или их сополимера; причём указанное поверхностно-активное вещество является мылом. Изобретение также относится к полимеру, выбранному из поливинилпирролидона, поливинилацетата или их сополимера, для повышения антимикробной эффективности металла с олигодинамическим действием.

B1

033629

033629

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области антимикробных композиций, содержащих металл с олигодинамическим действием, в частности серебро. В частности, настоящее изобретение относится к противомикробному кусковому мылу.

Уровень техники

Мировой спрос на противомикробные очищающие композиции находится на подъёме. Противомикробное кусковое мыло и очищающие средства для рук и тела все чаще предпочитают потребителями.

Антибактериальные очищающие композиции, содержащие металл с олигодинамическим действием, такой как серебро, медь или цинк, очень эффективны против различных бактерий. Серебро используется наиболее широко. Однако некоторые металлы, особенно серебро, весьма склонны к дестабилизации при воздействии высоких значений pH, тепла и интенсивного солнечного света, что вызывает потемнение или агломерацию или в экстремальных условиях даже разделения фаз.

Обычно содержание таких металлов составляет ppm или ppb (части на миллион/части на миллиард), что делает крайне важным сохранить их активность.

WO 2007054227 A1 (Lanxess Deutschland GmbH) раскрывает серебросодержащую макропористую хелатирующую ионообменную смолу, включающую сополимер моновинилового мономера, такого как стирол, и ароматический дивиниловый мономер, такой как дивинилбензол. Сополимер замещён функциональными группами аминокислотной кислоты или иминодиуксусной кислоты. Это обеспечивает стабильность при хранении и выделение серебра.

Журнальная статья под названием "Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method (Синтез наноразмерных частиц серебра методом химического восстановления)" [Materials Chemistry and Physics 64 (2000) 241-246] раскрывает, что PVP и PVA являются средствами защищающими коллоиды серебра от агломерации и они могут быть использованы в процессе приготовления нано-серебра. PVP, как сообщается, повышает стабильность.

US 2006240122 A1 (Miner Edwin) раскрывает, что полипектат и ЭДТА могут быть использованы для стабилизации серебра и продлить срок его антимикробного действия.

Также раскрыто, что хелатированное серебро диспергируется лучше, чем не хелатированное серебро. Полипектат хелатирует ионы кальция и магния. Комплекс серебра получают формируя сначала смесь аммиачного нитрата серебра. Заявка также раскрывает жидкий антисептик, включающий воду, ионы серебра, полипектат и ЭДТА.

В KR 20070059786A (BioPlus Co Ltd) раскрыта композиция для дезинфекции сосков животного. Композиция включает наночастицы серебра и полимерный стабилизатор, такой как поливинилпирролидон, сополимер (1-винилпирролидон)-акриловая кислота, полноксиэтиленстеарат и сополимер (1-винилпирролидон)-винилацетат.

US 4680131 (BUSCH ALFRED [BE] ET AL) раскрывает композиции стирального порошка, включающие около 2-60% органического поверхностно-активного вещества, около 1-20% глины смектитового типа, выбранной из сапонитов, гекторитов и монтмориллонитов натрия и кальция, около 0,001-0,4 ммол.% меди, предвзительно закомплексованной аминополикарбксилатным агентом, образующим хелат с комплексообразователем, и около 0,5-50% пероксидного отбеливающего средства и/или вещества-предшественника пероксидного отбеливателя. Композиции обеспечивают улучшенную отбеливающую активность.

US 2013/102515 (HUEFFER STEPHAN [DE] ET AL) раскрывает рецептуры, включающие (А) по меньшей мере одно соединение, выбранное из аминокарбоксилатов и олигоаминокарбоксилатов, и их соли и производные, (Б), по меньшей мере одну соль цинка и (С) по меньшей мере один гомополимер или сополимер этиленмина.

Однако остаётся неудовлетворенная потребность в более быстродействующих и эффективных антимикробных продуктах.

Сущность изобретения

Изобретатели установили, что полимер, выбранный из поливинилпирролидона, поливинилацетата или их сополимера, имеющий группу, включающую участок, имеющий одну или более неподелённых пар электронов, повышает антимикробную эффективность металла с олигодинамическим действием.

Таким образом, в соответствии с первым объектом раскрыта очищающая композиция, включающая:

- (I) поверхностно-активное вещество;
- (II) металл с олигодинамическим действием, выбранный из серебра, меди, цинка или золота;
- (III) хелатирующий агент и полимер, выбранный из поливинилпирролидона, поливинилацетата или их сополимера, имеющий группу, включающую участок, имеющий одну или более неподелённых пар электронов; причём указанное поверхностно-активное вещество является мылом.

В соответствии со вторым объектом раскрыто применение полимера, выбранного из поливинилпирролидона, поливинилацетата или их сополимера, имеющего группу, включающую участок, имеющий одну или более неподелённых пар электронов для повышения антимикробной эффективности металла с

олигодинамическим действием в очищающей композиции.

Далее изобретение будет объяснено подробно.

Раскрытие изобретения

Описываемая очищающая композиция включает:

(I) поверхностно-активное вещество;

(II) металл с олигодинамическим действием, выбранный из серебра, меди, цинка или золота;

(III) хелатирующий агент; и, полимер, выбранный из поливинилпирролидона, поливинилацетата или их сополимера, имеющий группу, включающую участок, имеющий одну или более неподелённых пар электронов; причём указанное поверхностно-активное вещество является мылом.

Серебро, цинк, медь и другие подобные металлы с олигодинамическим действием широко используются в противомикробных очищающих композициях. Однако их оксиды и некоторые соли, особенно в случае серебра, чувствительны к pH, теплу и свету. В таких условиях, активный металл имеет тенденцию к изменению цвета, образуя коричневые, серые или чёрные частицы. Частицы склонны к осаждению и/или агломерации. Антимикробные средства на основе серебра имеют очень хорошее противомикробное действие. Однако эффективность таких металлов с олигодинамическим действием часто имеет тенденцию к постепенному снижению в течение определённого периода времени, особенно в щелочной среде очищающей композиции.

Было установлено, что противомикробная эффективность металла с олигодинамическим действием может быть значительно повышена за счет полимера, выбранного из поливинилпирролидона, поливинилацетата или их сополимера, имеющего группу, включающую участок, имеющий одну или более неподелённых пар электронов.

Очищающая композиция

Очищающая композиция может быть в любой известной форме, которая дополнительно может быть твёрдого, жидкого или гелевого типа. К ним относятся жидкости для стирки вручную, жидкости для мытья тела, кусковое мыло, средства для дезинфекции рук, гели для душа, шампунь, чистящие средства для пола и чистящие композиции для твёрдых поверхностей.

Поверхностно-активное вещество

Чистящая композиция содержит в основе одного или нескольких поверхностно-активных веществ для обеспечения общего очищающего действия. Поверхностно-активное вещество может быть любого класса, такого как анионное, катионное, неионогенное, амфотерное, цвиттерионное и оно может быть выбрано в соответствии с конечным применением. Анионные поверхностно-активные вещества являются наиболее предпочтительными, поскольку они обеспечивают хорошее очищающее действие, и они часто используются в разнообразных очищающих композициях.

Анионные поверхностно-активные вещества могут быть на основе мыла, которое представляют собой соли натрия/калия длинноцепочечных жирных кислот.

Предпочтительные осуществления очищающей композиции содержат 5-85 мас.% поверхностно-активного вещества, более предпочтительно 10-70 мас.% и более предпочтительно 12-50 мас.%. Тип и общее содержание поверхностно-активного вещества будет зависеть от назначения композиции, например, когда композиция является кусковым мылом, то она будет содержать преимущественно мыла жирных кислот. В случае мягкого очищающего бруска, он будет преимущественно содержать жирный ацилизетионат в качестве поверхностно-активного вещества. Аналогично шампунь будет содержать основную часть алкилсульфата натрия или эфира алкилсульфата натрия. Гель для душа обычно содержит эфир лаурилсульфата натрия и бетаин.

Как правило, композиция будет содержать смесь различных типов поверхностно-активных веществ.

Анионное поверхностно-активное вещество может быть, например, алифатическим сульфонатом, таким как сульфонат первичного алкана (например, C₈-C₂₂), дисульфонат первичного алкана (например, C₈-C₂₂), C₈-C₂₂ алкенсульфонат, C₈-C₂₂ гидроксикалкансульфонат или сульфонат алкилглицерилового эфира (AGS); или ароматический сульфонат, такой как алкилбензолсульфонат. Альфа-олефинсульфонаты также пригодны в качестве анионных поверхностно-активных веществ. Анионные также могут быть алкилсульфатом (например, C₁₂-C₁₈ алкилсульфат), в частности сульфат первичного спирта или сульфат простого алкилового эфира (включая сульфаты алкилглицерилового эфира). Анионное поверхностно-активное вещество также может представлять собой сульфированные жирные кислоты, такие как альфа-сульфированные талловые жирные кислоты, сложный эфир сульфированной жирной кислоты, такой как альфа-сульфированный метилталловат или их смеси. Анионное поверхностно-активное вещество также может быть алкилсульфосукцинатами (включая моно- и диалкил, например C₆-C₂₂ сульфосукцинаты); алкил- и ацилтаураты, алкил- и ацилсаркозинаты, сульфоацетаты, C₈-C₂₂ алкилфосфаты и фосфаты, алкилфосфаты и алкоксилалкилфосфаты, ациллактаты или лактилаты, C₈-C₂₂ моноалкилсукцинаты и малеаты, сульфоацетаты и ацилизетионаты. Другим классом анионных поверхностно-активных веществ является C₈-C₂₀-алкилэтокси (1-20 EO) карбоксилаты. Ещё одним подходящим классом анионных поверхностно-активных веществ являются C₈-C₁₈ ацилизетионаты. Эти сложные эфиры получают по реакции изетионатов щелочных металлов со смешанными алифатическими жирными кислотами, имеющими 6-18 атомов углерода и йодное число менее 20. По меньшей мере 75% смешанных жирных кислот имеют

12-18 атомов углерода и до 25% имеют 6-10 атомов углерода. Ацилизетионат также может быть алкоксилированным изетионатом. Сульфаты алкиловых эфиров, сульфосукцинаты алкиловых эфиров, алкиловые эфиры фосфатов и алкиловые эфиры карбоновых кислот и их соли могут содержать 1-20 этиленоксидных или пропиленоксидных звеньев на молекулу.

Типичные анионные очищающие поверхностно-активные вещества для использования в композициях шампуня включают олеилсукцинат натрия, лаурилсульфосукцинат аммония, лаурилсульфат натрия, эфир лаурилсульфата натрия, эфир лаурилсульфосукцината натрия, лаурилсульфат аммония, эфир лаурилсульфата аммония, додецилбензолсульфонат натрия, додецилбензолсульфонат триэтаноламина, кокилизетионат натрия, лаурилизетионат натрия, лауриловый эфир карбоновой кислоты и N-лаурилсаркозинат натрия. Предпочтительными в случае шампуня анионными очищающими поверхностно-активными веществами являются лаурилсульфат натрия, эфир лаурилсульфата натрия (n)EO, (где n равно 1-3), эфир лаурилсульфосукцината натрия (n)EO, (где n равно 1-3), лаурилсульфат аммония, эфир лаурилсульфата аммония (n)EO, (где n равно 1-3), кокилизетионат натрия и лауриловый эфир карбоновой кислоты (n)EO (где n равно 10-20). Также подходящими могут быть смеси любых из вышеуказанных анионных очищающих поверхностно-активных веществ.

Общее количество очищающего анионного поверхностно-активного вещества в композициях шампуней обычно составляет 0,5-45 мас.%, предпочтительно 1,5-35 мас.%, более предпочтительно 5-20 мас.% общей массы очищающего анионного поверхностно-активного вещества относительно общей массы композиции.

Когда очищающая композиция представляет собой жидкость и основана на ацилизетионате жирной кислоты в качестве поверхностно-активного вещества, его содержание предпочтительно составляет 1-30 мас.%, предпочтительно 3-25 мас.% жидкой композиции. Предпочтительное содержание зависит от общего количества ацилизетионата жирных кислот в качестве поверхностно-активного вещества и других синтетических вспомогательных поверхностно-активных веществ в очищающей композиции. Используемое количество должно включать 20-90 мас.%, предпочтительно 40-80 мас.% этого общего количества комбинированных жирных ацилизетионатов в качестве поверхностно-активного вещества, и остаток может быть синтетическими вспомогательными поверхностно-активными веществами.

Особенно предпочтительная форма композиций по настоящему изобретению представляет собой кусковое мыло и жидкое мыло. Брусочки обычно предназначены для мытья тела в то время как жидкие мыла могут быть использованы для мытья тела, а также для ручной стирки.

Эти формы содержат основную часть мыла на основе жирной кислоты в качестве анионного поверхностно-активного вещества.

Термин "жирнокислотное мыло" или, проще говоря, "мыло" используется в описании в его общепринятом смысле. Упоминание жирнокислотного мыла относится к жирной кислоте в нейтральной форме. Предпочтительно жирные кислоты, из которых получено мыло, по существу, полностью нейтрализованы при формировании жирнокислотного мыла, то есть по меньшей мере 95%, более предпочтительно по меньшей мере 98% групп жирных кислот нейтрализованы. Термин "мыло" используется в описании для обозначения солей щелочного металла или алканоламмония алифатических, алкан- или алкенмонокислотных кислот, обычно полученных из природных триглицеридов. Наиболее подходящими являются катионы натрия, калия, магния, моно-, ди- и триэтаноламмония или их комбинации.

Обычно используют смесь жирных кислот, из которой готовят смесь жирнокислотных мыл. Термин "мыло" относится к катионам натрия, калия, магния, моно-, ди- и три-этаноламмония или их комбинациям. В общем натриевые мыла используются в композициях согласно настоящему изобретению, но до 15% содержания мыла может быть некоторыми другими формами мыла, такими как калиевое, магниевое или триэтаноламиновое мыло.

Мыла, имеющие распределение жирных кислот кокосового масла и пальмоядрового масла могут обеспечить нижний предел широкого диапазона молекулярной массы. Те мыла, которые имеют распределение жирных кислот арахисового или рапсового масла или их гидрированных производных, могут обеспечить верхний предел широкого диапазона молекулярной массы. Предпочтительно использовать мыла, имеющие распределение жирных кислот кокосового масла или животного жира, или их смеси, так как они являются одними из наиболее легкодоступных триглицеридов жиров. Доля жирных кислот, имеющих по меньшей мере 12 атомов углерода в мыле кокосового масла, составляет около 85%. Эта доля будет больше, когда используют смеси кокосового масла и жиров, таких как твердый животный жир, пальмовое масло или масло тропических орехов или жиров, в которых длина основной цепи составляет C16 и выше. Предпочтительное мыло для использования в композициях по настоящему изобретению имеет по меньшей мере около 85% жирных кислот, имеющих около 12-18 атомов углерода. Предпочтительные мыла для использования в настоящем изобретении должны включать по меньшей мере около 30% насыщенных мыл, т.е. мыл, полученных из насыщенных жирных кислот, предпочтительно по меньшей мере около 40%, более предпочтительно около 50% насыщенных мыл массы жирнокислотного мыла. Мыла могут быть разделены на три основные категории, которые различаются по длине углеводородной цепи, т.е. длине цепи жирной кислоты, и по тому является ли жирная кислота насыщенной или ненасыщенной. Для целей настоящего изобретения эти классификации составляют "лауриновые" мыла,

которые охватывают мыла, которые преимущественно получены из C_{12} - C_{14} насыщенных жирных кислот, т.е. лауриновой и миристиновой кислоты, но могут содержать незначительные количества мыла, полученного из жирных кислот с более короткой цепью, например C_{10} . Лауриновые мыла на практике обычно получают гидролизом ореховых масел, таких как кокосовое масло и пальмоядровое масло.

"Стеариновые (Stearics)" мыла, которые охватывают мыла, которые получены преимущественно из C_{16} - C_{18} насыщенных жирных кислот, т.е. пальмитиновой и стеариновой кислоты, но могут содержать незначительные количества насыщенных мыл, полученных из жирных кислот с более длинной цепью, например, C_{20} . Стеариновые мыла на практике обычно получают из триглицеридных масел, таких как животный жир, пальмовое масло и пальмовый стеарин.

"Олеиновые" мыла, которые охватывают мыла, которые получены из ненасыщенных жирных кислот, включающих преимущественно олеиновую кислоту ($C_{18}:1$), линолевую кислоту ($C_{18}:2$), миристолеиновую кислоту ($C_{14}:1$) и пальмитолеиновую кислоту ($C_{16}:1$), а также незначительные количества с более длинной и более короткой цепью ненасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот. Олеиновые мыла на практике обычно получают гидролизом различных триглицеридных масел и жиров, таких как животный жир, пальмовое масло, подсолнечное масло и соевое масло. Кокосовое масло используемое в мыле, может быть полностью или частично замещено другими "высоколауриновыми" или "богатыми по лауриновой кислоте" маслами, то есть маслами или жирами, где по меньшей мере 45% общего количества жирных кислот состоит из лауриновой кислоты, миристиновой кислоты и их смесей. Эти масла обычно иллюстрируют маслом тропических орехов класса кокосового масла. Они, например, включают пальмоядровое масло, масло бабассу, масло орикури, масло тукума, масло семян пальмы, масло мурумуру, масло из косточек jaboty, масло из косточек khakan, масло ореха дика и масло укууба.

Предпочтительно сохранить минимум содержания ненасыщенного мыла.

Мыло может быть изготовлено классической варкой в котлах или современными непрерывными процессами производства мыла, в которых натуральные жиры и масла, такие как животный жир, пальмоядровое масло или кокосовое масло или их эквиваленты омыляют гидроксидом щелочного металла с использованием способов, хорошо известных специалистам в данной области техники.

Два основных процесса имеют особенное коммерческое значение. Процесс SAGE, где триглицериды омыляются основанием, например гидроксидом натрия, и продукты реакции интенсивно обрабатывают и компонент глицерина экстрагируют и извлекают. Второй процесс является SWING процессом, где продукт омыления непосредственно используют с менее полной обработкой и глицерин из триглицерида не отделяют и включают в готовые мыльную лапшу и/или бруски. Альтернативно мыла могут быть получены нейтрализацией жирных кислот (например, дистиллированных жирных кислот), таких как лауриновая (C_{12}), миристиновая (C_{14}), пальмитиновая (C_{16}), стеариновая (C_{18}) и олеиновая ($C_{18}:1$) кислоты и их смесей с гидроксидом или карбонатом щелочного металла.

Там, где используют амфотерные поверхностно-активные вещества, предпочтительно, чтобы такие поверхностно-активные вещества включали по меньшей мере одну кислотную группу. Это может быть группа карбоновой или сульфоновой кислоты. Они включают четвертичный азот и поэтому являются четвертичными амидокислотами. Они должны включать алкильную или алкенильную группу с 7-18 атомами углерода. Подходящие амфотерные поверхностно-активные вещества включают амфоацетаты, алкил и алкиламидобетаины и алкил и алкиламидосульфобетаины. Амфоацетаты и диамфоацетаты также предназначены для включения в возможные цвиттерионные и/или амфотерные соединения, которые могут быть использованы.

Цвиттерионные поверхностно-активные вещества также могут присутствовать в некоторых композициях по настоящему изобретению. Цвиттерионные поверхностно-активные вещества, пригодные для использования в настоящем изобретении, включают, но без ограничения, алифатические производные четвертичного аммония, фосфония и сульфония, в которых алифатические радикалы могут быть линейной или разветвленной цепью и в которых один из алифатических заместителей содержит около 8-18 атомов углерода, и один из заместителей содержит анионную группу, например, карбокси, сульфонат, сульфат, фосфат или фосфонат. Иллюстративными цвиттерионными соединениями являются кокодиметилкарбоксиметилбетаин, кокоамидопропилбетаин, кокобетаин, олеилбетаин, цетилдиметилкарбоксиметилбетаин, лаурил-бис-(2-гидроксиэтил)карбоксиметилбетаин, стеарил-бис-(2-гидроксипропил)карбоксиметилбетаин, олеилдиметил-гамма-карбокситропилбетаин, лаурил-бис-(2-гидроксипропил)-альфа-карбокситропилбетаин и их смеси. Сульфобетаины могут включать стеарилдиметилсульфопропилбетаин, лаурилдиметилсульфоэтилбетаин, лаурил-бис-(2-гидроксиэтил)сульфопропилбетаин и их смеси.

Количество цвиттерионного поверхностно-активного вещества зависит от количества других поверхностно-активных веществ, а также от характера и формы очищающих композиций.

Подходящие неионогенные поверхностно-активные вещества включают продукты реакции соединений, имеющих гидрофобную группу и реакционноспособный атом водорода, например алифатических спиртов или жирных кислот, с алкиленоксидами, особенно только с одним этиленоксидом или с пропиленоксидом. Примеры включают продукты конденсации алифатических (C_8 - C_{18}) первичных или вторичных линейных или разветвленных спиртов с этиленоксидом и продукты, полученные конденсацией этиленоксида с продуктами реакции пропиленоксида и этилендиамина. Другие, так называемые неионоген-

ные моющие вещества, включают оксиды длинноцепочечных третичных аминов, оксиды длинноцепочечных третичных фосфинов и диалкилсульфоксиды. Неионогенные вещества также могут быть амидами Сахаров, такими как алкилполисахариды и амиды алкилполисахаридов.

Примерами некоторых катионных поверхностно-активных веществ, которые могут быть использованы, являются соединениями четвертичного аммония, такими как галогениды алкилдиметиламмония.

Подробный обзор других поверхностно-активных веществ, которые могут быть использованы, можно найти в "Surface Active Agents and Detergents (поверхностно-активные вещества и моющие средства)" (Vol. I & II) by Schwartz, Perry & Berch.

Металл с олигодинамическим действием

Чистящая композиция содержит металл с олигодинамической активностью. Она (также называемая как олигодинамическое действие) является эффектом ингибирования или уничтожения микроорганизмов с использованием очень небольших количеств химического вещества. Некоторые металлы дают такой эффект. Предпочтительными металлами являются серебро, медь, цинк или золото. Серебро является особенно предпочтительным. В ионной форме оно может существовать в виде соли или любого соединения в любой применимой степени окисления.

Предпочтительные осуществления очищающей композиции содержат 0,00001-5 мас.% металла. Там, где металл присутствует в виде соединения, такого как серебро в форме ацетата серебра; то соответствующее количество соединения берётся таким образом, чтобы содержание активного металла находилось в широких и предпочтительных диапазонах, как уже было указано. Соединение присутствует в композиции на уровне, эквивалентном содержанию металла 0,00001-5 мас.% в самом широком уровне, как описано ранее. Предпочтительные осуществления включают содержание металла 0,0001-2 мас.%.

Соединение серебра (I)

Предпочтительное осуществление очищающей композиции включает серебро в качестве металла с олигодинамическим действием. Серебро обычно включено в виде соединения серебра(I), но также может быть в форме частиц, например наночастиц.

Соединения серебра(I) являются одним или несколькими растворимыми в воде соединениями серебра(I), имеющими растворимость ионов серебра по меньшей мере $1,0 \times 10^{-4}$ моль/л (в воде при 25°C). Растворимость ионов серебра, как указано в настоящем описании, представляет собой значение, полученное из произведения растворимости (Ksp) в воде при 25°C, хорошо известный параметр, который сообщается в многочисленных источниках. Более конкретно, растворимость ионов серебра $[Ag^+]$, значение приведено в моль/л, может быть рассчитана по следующей формуле:

$$[Ag^+] = (Ksp \cdot x)^{1/(x+1)},$$

в которой Ksp является произведением растворимости искомого соединения в воде при 25°C, и x обозначает число молей иона серебра на моль соединения. Было установлено, что соединения серебра(I), имеющие растворимость ионов серебра по меньшей мере 1×10^{-4} моль/л пригодны для использования в заявке. Значения растворимости ионов серебра для различных соединений серебра приведены в табл. 1.

| Соединение серебра | Ksp (моль/л в воде при 25°C) | Растворимость ионов серебра $[Ag^+]$ (моль/л в воде при 25°C). |
|--------------------|------------------------------|--|
| Нитрат серебра | 51,6 | 7,2 |
| Ацетат серебра | $2,0 \times 10^{-3}$ | $4,5 \times 10^{-2}$ |
| Сульфат серебра | $1,4 \times 10^{-5}$ | $3,0 \times 10^{-2}$ |
| Бензоат серебра | $2,5 \times 10^{-5}$ | $5,0 \times 10^{-3}$ |
| Салицилат серебра | $1,5 \times 10^{-5}$ | $3,9 \times 10^{-3}$ |
| Карбонат серебра | $8,5 \times 10^{-12}$ | $2,6 \times 10^{-4}$ |
| Цитрат серебра | $2,5 \times 10^{-16}$ | $1,7 \times 10^{-4}$ |
| Оксид серебра | $2,1 \times 10^{-8}$ | $1,4 \times 10^{-4}$ |
| Фосфат серебра | $8,9 \times 10^{-17}$ | $1,3 \times 10^{-4}$ |
| Хлорид серебра | $1,8 \times 10^{-10}$ | $1,3 \times 10^{-5}$ |
| Бромид серебра | $5,3 \times 10^{-13}$ | $7,3 \times 10^{-7}$ |
| Йодид серебра | $8,3 \times 10^{-17}$ | $9,1 \times 10^{-9}$ |
| Сульфид серебра | $8,0 \times 10^{-51}$ | $2,5 \times 10^{-17}$ |

В предпочтительных композициях серебро присутствует в виде соединения, выбранного из оксида серебра, нитрата серебра, ацетата серебра, сульфата серебра, бензоата серебра, салицилата серебра, карбоната серебра, цитрата серебра или фосфата серебра. В особенно предпочтительных композициях соединение серебра(I) представляет собой оксид серебра.

Хелатирующий агент:

Композиции также содержат хелатирующий агент. Хелаты характеризуются координационными ковалентными связями. Они возникают, когда несвязанные пары электронов на атомах неметалла, такого как азот и кислород, заполняют свободные d-орбитали атома хелатируемого металла. Валентные положительные заряды на атоме металла могут быть скомпенсированы отрицательными зарядами аминокислотных лигандов. Взаимодействие электронной пары со свободными орбиталями металла обеспечивает больше ковалентных связей, чем валентность (или степень окисления) металла, которую можно указать. Формирование связей таким образом называется координационным взаимодействием. Это позволяет формироваться хелатам, при условии, что лиганды могут связываться двумя или большим числом фрагментов одной молекулы, и при условии, что присутствует собственно химическое усиление хелатирования. Важным фактором является прочность комплекса, образованного между ионом металла и хелатирующим агентом. Это определяет, будет ли образовываться комплекс в присутствии конкурирующих анионов. Стабильность или константа равновесия (K), выраженная $\log K$, были определены для многих металлов и хелатирующих агентов. Чем выше значения $\log K$, тем сильнее ион металла будет связан с хелатирующим агентом и тем больше вероятность того, что будет образовываться комплекс.

Предпочтительными хелатирующими агентами являются этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), этилендиаминдисуццинат (EDDS), N,N-бис(карбоксиметил)глутаминовая кислота (GLDA), диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТРА), нитрилтриуксусная кислота (НТА) и этанолдиглициновая кислота (EDG). ДТРА является более предпочтительной и особенно в сочетании с серебром. Хелатирующие агенты обычно используют в виде их солей с металлом. Например, ЭДТА используется в виде динатриевой или тетранатриевой соли. Соответственно предпочтительно использовать хелатирующий агент в форме соли, а не в форме кислоты. Сильные хелатирующие соли способны связывать и хелатировать ионы магния и кальция и катионы тяжёлых металлов, таких как железо, марганец, цинк и алюминий. Некоторые хелатирующие соли, такие как ЭДТА, широко используются в качестве консервантов в кусковом мыле с очень низким содержанием.

Полимер

Полимер имеет группу, содержащую участок, имеющий одну или более неподелённых пар электронов. В предпочтительных осуществлениях композиции полимер представляет собой поливинилпирролидон (PVP) или поливинилацетат, или поливиниловый спирт, или их сополимер. Предпочтительные композиции содержат 0,001-2 мас.% полимера. Более предпочтительные композиции содержат 0,002-0,1 мас.% PVP представляет собой полимер, чьи отдельные звенья содержат амидную группу. Считается, что атомы O и N этой полярной группы имеют сильное сродство к ионам, особенно серебра, а также металлическому серебру. Он окружает ионы и наночастицы, значительно снижая агломерацию, что приводит к повышению эффективности олигодинамического действия металла. В предпочтительном осуществлении изобретения отношение металла к полимеру находится в диапазоне 1:1-1:500. Другие предпочтительные осуществления имеют отношение 1:1-1:100, более предпочтительно 1:1-1:50.

В других предпочтительных осуществлениях настоящего изобретения содержание винилпирролидона в сополимере составляет 10-95%.

Особенно предпочтительным полимером является сополимер PVP/VA Luvicol® VA 64 W. Это сополимер винилпирролидона/винилацетата в воде. Марки Luvicol® VA являются полимерными плёнкообразующими агентами, которые используются в качестве фиксаторов волос, особенно в спрей-аэрозолях, пульверизаторах, жидких продуктах, мусах и гелях.

Необязательные и предпочтительные ингредиенты

В дополнение к вышеописанным ингредиентам предпочтительные осуществления очищающих композиций также могут включать другие необязательные и предпочтительные ингредиенты из-за их известного эффекта. Тип и содержание во многом будет зависеть от характера и типа очищающей композиции, а также общих принципов выбора рецептуры.

Когда композиция является кусковым или жидким мылом, предпочтительно, чтобы композиция содержала свободные жирные кислоты. Предпочтительные осуществления включают 0,01-10 мас.% свободных жирных кислот, особенно, когда большая часть поверхностно-активного вещества на мыльной основе. Потенциально пригодными жирными кислотами являются C₈-C₂₂-жирные кислоты. Предпочтительными жирными кислотами являются C₁₂-C₁₈, предпочтительно жирные кислоты являются преимущественно насыщенными с прямой цепью. Однако также могут быть использованы некоторые ненасыщенные жирные кислоты. Конечно, свободные жирные кислоты могут представлять собой смеси жирных кислот с более короткими цепями (например, C₁₀-C₁₄) и с более длинными цепями (например, C₁₆-C₁₈). Например, одна подходящая жирная кислота является жирной кислотой, полученной из триглицеридов с высоким содержанием лауриновой кислоты, таких как кокосовое масло, пальмоядровое масло и масло бабассу. Жирная кислота может быть введена непосредственно или она может быть получена на месте добавлением протонной кислоты к мылу во время переработки. Примеры подходящих протонных кислот включают неорганические кислоты, такие как соляная кислота и серная кислота, адипиновую кислоту, лимонную кислоту, гликолевую кислоту, уксусную кислоту, муравьиную кислоту, фумаровую

кислоту, молочную кислоту, яблочную кислоту, малеиновую кислоту, янтарную кислоту, винную кислоту и полиакриловую кислоту. Однако следует позаботиться о том, чтобы остаточный электролит в бруске существенно не снижал эффективность средства против трещин. Содержание жирных кислот с длиной цепи 14 атомов углерода и ниже, обычно не должно превышать 5,0%, предпочтительно не превышает около 1% и наиболее предпочтительно составляет 0,8% или менее относительно общей массы дисперсионной фазы.

Другие необязательные композиции включают одно или более средств по уходу за кожей. Термин "средство по уходу за кожей" определяется как вещество, которое смягчает или улучшает эластичность, внешний вид и молодость кожи (рогового слоя) увеличением содержания в ней воды, добавлением или заменой липидов и других питательных веществ кожи; или обоими путями, и сохраняет её мягкой, замедляя уменьшение содержания в ней воды. Подходящими средствами по уходу за кожей являются смягчающие вещества, включающие, например, гидрофобные смягчающие вещества, гидрофильные смягчающие вещества или их смеси. Водорастворимые средства по уходу за кожей необязательно могут быть приготовлены в виде жидкой композиции по настоящему изобретению. Различные водорастворимые средства по уходу за кожей могут быть использованы и содержание может составлять 0-50%, но предпочтительно 1-30 мас.% композиции. Эти материалы включают, но без ограничения, многоатомные спирты. Предпочтительными растворимыми в воде средствами по уходу за кожей являются глицерин, сорбит и полиэтиленгликоль.

Нерастворимые в воде средства по уходу за кожей также могут быть включены в композиции в качестве кондиционеров и увлажнителей. Примеры включают силиконовые масла; углеводороды, такие как жидкие парафины, вазелин, микрокристаллический воск и минеральное масло; и растительные триглицериды, такие как подсолнечное и хлопковое масла.

Растворимые/диспергируемые в воде полимеры являются необязательными ингредиентами, которые весьма предпочтительно включить в композицию. Эти полимеры могут быть катионного, анионного, амфотерного или неионогенного типа с молекулярными массами выше 100000 Да. Известно, что они увеличивают вязкость и стабильность жидких чистящих композиций для повышения во время использования и после использования тактильной чувствительности кожи, и для повышения кремообразности мыльной пены и стабильность мыльной пены. Количество полимеров, если они присутствуют, может составлять 0,1-10 мас.% композиции.

Примеры водорастворимых/или диспергируемых полимеров включают углеводные камеди, такие как целлюлозная камедь, микрокристаллическая целлюлоза, гель целлюлозы, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, натрийкарбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, гуаровая камедь, камедь карайи, камедь трагаканта, гуммиарабик, аравийская камедь, агаровая камедь, ксантановая камедь и их смеси; гранулы модифицированного и немодифицированного крахмала и прежелатинизированный растворимый в холодной воде крахмал; эмульсионные полимеры, такие как Aculyн® 28, Aculyн® 22 или Carbopol® Aqua SF1; катионный полимер, такой как модифицированные полисахариды, включая катионный гуар поставляемый Rhone Poulenc под торговой маркой Jaguar® C13S, Jaguar® C14S, Jaguar® C17, или Jaguar® C16; катионную модифицированную целлюлозу, такую как UCARE® Polymer JR 30 или JR 40, поставляемые Amerchol; N-Hance® 3000, N-Hance® 3196, N-Hance® GPX 215 или N-Hance® GPX 196 поставляемые Hercules; синтетический катионный полимер, такой как Merquat® 100, Merquat® 280, Merquat® 281 и Merquat® 550 продаваемые Nalco; катионные крахмалы, такие как Stalok® 100, 200, 300 и 400, продаваемые Staley Inc.; катионные галактоманнаны, такие как Galactasol® 800 серии поставляемые Henkel, Inc.; Quadrosoft® LM-200; и Polyquaternium-24®. Также подходящими являются высокомолекулярные полиэтиленгликоли, такие как Polyox® WSR-205 (PEG 14M), Polyox® WSR-N-60K (PEG 45) и Polyox® WSR-301 (PEG 90M).

Консерванты также могут быть добавлены в композиции для защиты от роста потенциально вредных микроорганизмов. Подходящие для композиций по настоящему изобретению традиционные консерванты представляют собой алкильные эфиры пара-гидроксибензойной кислоты. Другие консерванты, которые в последнее время вошли в употребление, включают производные гидантоина, соли пропионата и различные соединения четвертичного аммония. Особо предпочтительными консервантами являются феноксиэтанол, метилпарабен, пропилпарабен, имидазолидинилмочевина, дегидроацетат натрия и бензиловый спирт. Консерванты следует выбирать с учётом для использования композиции и возможной несовместимости между консервантами и другими ингредиентами. Консерванты предпочтительно используют в количествах 0,01-2 мас.% композиции.

Различные другие необязательные материалы могут быть включены в композиции. Они могут включать противомикробные средства, такие как 2-гидрокси-4,2',4'-трихлордифениловый эфир (триклозан), 2,6-диметил-4-гидрокси-хлорбензол и 3,4,4'-трихлоркарбанилид; отшелушивающие средства и отшелушивающие частицы, такие как полиэтилен и диоксид кремния или оксид алюминия; охлаждающие вещества, такие как ментол; средства с успокаивающим действием на кожу, такие как алоэ вера; и красящие вещества.

Кроме того, композиции могут дополнительно включать 0-10 мас.% замутняющего агента и средств-

ва, создающие перламутровый эффект, такие как этиленгликольдистеарат, диоксид титана или Lytron® 621 (сополимер стирол/акрилат); все из которых могут быть использованы для улучшения внешнего вида или свойств продукта.

Кусковое мыло, в частности, может содержать частицы со средним диаметром более 50 мкм, которые помогают удалять сухую кожу. Не углубляясь в теорию, степень отшелушивания зависит от размера и морфологии частиц. Большие и грубые частицы, как правило, очень жёсткие и раздражающие. Очень мелкие частицы не могут служить эффективными эксфолиантами. Такие эксфолианты, используемые в данной области техники, включают природные минералы, такие как диоксид кремния, тальк, кальцит, пемза, трикальцийфосфат; семена, такие как рис, семена абрикоса, и т.д.; измельчённая скорлупа, такая как скорлупа миндаля и грецкого ореха; толокно; полимеры, такие как шарики из полиэтилена и полипропилена, цветочные лепестки и листья; шарики микрокристаллического воска; эфирные шарики жожоба и т.п. Эти эксфолианты бывают частицами различных размеров и морфологии от микронов до нескольких миллиметров. Они также имеют диапазон твёрдости. Некоторыми примерами являются тальк, кальцит, пемза, скорлупа грецкого ореха, доломит и полиэтилен.

Преимущественно кроме определённых выше кондиционирующих добавок для кожи могут быть добавлены в композицию активные агенты. Эти активные ингредиенты могут быть преимущественно выбраны из бактерицидов, витаминов, средств анти-акне; против морщин, против атрофии кожи и активные вещества для восстановления кожи; активные вещества для восстановления кожных барьеров; нестероидные косметические успокаивающие активные вещества; искусственные дубильные вещества и ускорители; активные вещества для осветления кожи; солнцезащитный крем; стимуляторы салоотделения; ингибиторы салоотделения; антиокислители; ингибиторы протеазы; средства подтяжки кожи; ингредиенты против зуда; ингибиторы роста волос; ингибиторы 5-альфа-редуктазы; усилители фермента шелушения; средства анти-гликирования или их смеси и т.п.

Эти активные вещества могут быть выбраны из водорастворимых активных веществ, растворимых в масле активных веществ, их фармацевтически приемлемых солей и их смесей. Термин "активное вещество", используемый в описании, означает активные вещества для личной гигиены, которые могут быть использованы для достижения положительного эффекта при уходе за кожей и/или волосами, и которые, как правило, не используются для получения эффекта в кондиционировании кожи, который достигается смягчающими средствами, как определено выше. Термин "безопасное и эффективное количество", используемый в описании, означает количество активного вещества, достаточное высокое для изменения состояния, подлежащего лечению, или для достижения искомого эффекта по уходу за кожей, но достаточно низкое, чтобы избежать серьёзных побочных эффектов. Термин "эффект" в соответствии с использованием в описании означает терапевтические, профилактические и/или хронические эффекты, связанные с лечением конкретного состояния одним или несколькими активными веществами, описанными в заявке. Безопасное и эффективное количество активного вещества(в), будет изменяться в зависимости от конкретного активного вещества, способности активного вещества проникать через кожу, возраста, состояния здоровья и состояния кожи пользователя, и других подобных факторов.

Широкое разнообразие ингредиентов активных веществ пригодно для композиций туалетного мыла изобретения и включает те, которые выбраны из анти-акне активных веществ, против морщин и против атрофии кожи, вспомогательных средств восстановления кожного барьера, косметических успокаивающих вспомогательных средств, местных анестетиков, средств для искусственного загара и ускорителей, осветления кожи, антимикробные и противогрибковые, солнцезащитные активные вещества, стимуляторы кожного салоотделения, ингибиторы кожного салоотделения, активные вещества анти-гликирования и их смеси и т.п.

Активные вещества анти-акне могут быть эффективными при лечении обычных угрей, хронического расстройства волосяных фолликулов. Не ограничивающие примеры пригодных активных веществ анти-акне включают кератолитики, такие как салициловая кислота (о-гидроксibenзойная кислота), производные салициловой кислоты, такие как 5-октаноилсалициловая кислота и 4-метоксисалициловая кислота, и резорцин; ретиноиды, такие как ретиноевая кислота и её производные (например, цис- и транс-); серосодержащие D- и L-аминокислоты и их производные и соли, особенно их N-ацетил производные, их смеси и т.п.

Средства для восстановления кожного барьера являются такими активными веществами для ухода за кожей, которые могут помочь восстановить и пополнить естественную функцию влагоудерживающего барьера эпидермиса. Не ограничивающие примеры активные вещества восстановления кожного барьера включают липиды, такие как холестерин, керамиды, сложные эфиры сахарозы и псевдо-керамиды, как описано в EP 556957; аскорбиновая кислота; биотин; сложные эфиры биотина; фосфолипиды их смеси и т.п.

Активные вещества для искусственного загара могут помочь в имитировании естественного загара за счёт увеличения содержания меланина в коже или создания видимости повышенного содержания меланина в коже. Не ограничивающие примеры средств для искусственного загара и ускорителей включают дигидроксиацетон; тирозин; сложные эфиры тирозина, такие как этилтирозинат и тирозинат глюкозы; их смеси и т.п.

Активные вещества для осветления кожи могут фактически уменьшить количество меланина в коже или обеспечивают такой эффект, с помощью других механизмов. Не ограничивающими примерами активных веществ для осветления кожи, пригодных в заявке, являются экстракт алоэ, альфа-глицерил-L-аскорбиновую кислоту, аминотирозин, лактат аммония, гликолевую кислоту, гидрохинон, 4 гидроксиназол их смеси и т.п.

Также пригодны солнцезащитные активные вещества. Не ограничивающими примерами солнцезащитных средств, которые пригодны в композициях по настоящему изобретению, являются те, которые выбраны из группы, состоящей из октилметоксилциннамата (Parsol MCX) и бутилметоксibenзоилметана (Parsol 1789), 2-этилгексил-р-метоксициннамата, 2-этилгексил-N,N-диметил-р-аминобензойной кислоты, р-аминобензойной кислоты, 2-фенилбензимидазол-5-сульфоновой кислоты, оксibenзона, их смесей и т.п.

Также могут быть использованы ингибиторы протеазы. Ингибиторы протеазы могут быть разделены на два основных класса: протеиназы и пептидазы. Протеиназы действуют на специфические внутренние пептидные связи белков и пептидазы действуют на пептидные связи, прилегающих к свободной амино- или карбоксильной группе на конце белка, и, таким образом, расщепляют белок с внешней стороны. Ингибиторы протеазы, пригодные для использования в заявленных композициях личного туалетного мыла, включают, но без ограничения, протеиназы, такие как серин-протеазы, металлопротеазы, цистеин протеазы и аспартил-протеазы, и пептидазы, например карбоксипептидазы дипептидазы и аминоксипептидазы, их смеси и т.п.

Другими пригодными активными ингредиентами являются средства для подтяжки кожи. Не ограничивающие примеры средств для подтяжки кожи, которые пригодны в композициях по настоящему изобретению, включают мономеры, которые могут связывать полимер с кожей, такие как (мет)акриловая кислота и гидрофобный мономер, состоящий из длинноцепочечных алкил(мет)акрилатов, их смеси, и т.п.

Активные ингредиенты в композициях личного туалетного мыла согласно изобретению также могут включать противозудные ингредиенты. Подходящими примерами противозудных ингредиентов, которые пригодны в композициях по настоящему изобретению, являются гидрокортизон, метдиллизин и тримепразин, их смеси и т.п.

Не ограничивающие примеры ингибиторов роста волос, которые пригодны в композициях личного туалетного мыла изобретения, включают 17-бета-эстрадиол, анти-ангиогенные стероиды, экстракт куркумы, ингибиторы циклооксигеназы, масло энотеры, линолевую кислоту и т.п. Подходящие ингибиторы 5-альфа-редуктазы, такие как этинилэстрадиол, генистеин и их смеси и т.п.

Преимущественно катионные средство(а), влияющие на тактильные ощущения, или полимер(ы) используют от около 0,01, 0,1 или 0,2 мас.% до около 1, 1,5 или 2,0 мас.% в кусковом мыле.

Катионную целлюлозу поставляет Amerchol Corp. (Edison, N.J., USA) в их серии полимеров Polymer JR® и LR®, в виде соли гидроксипропилированной целлюлозы, прореагировавшей с эпоксидом, замещённым триметиламмонием, называемой в промышленности (CTFA) как Polyquaternium® 10. Другой тип катионной целлюлозы включает полимерные четвертичные аммониевые соли гидроксипропилированной целлюлозы, прореагировавшей с эпоксидом, замещённым лауридиметиламмонием, называемые в промышленности (CTFA) Polyquaternium® 24. Эти материалы поставляет Amerchol Corp. (Edison, N.J., USA) под торговым названием Polymer LM-200® и четвертичные аммониевые соединения, такие как галогениды алкилдиметиламмония.

Особенно подходящим типом катионного полисахаридного полимера, который может быть использован, является катионное производное гуаровой камеди, такое как хлорид гуар гидроксипропилтримония (коммерчески поставляемый Rhone-Poulenc в их серии товарных знаков JAGUAR®). Примерами являются JAGUAR® C13S, который имеет низкую степень замещения катионных групп и высокую вязкость, Jaguar® C15, имеющий среднюю степень замещения и низкую вязкость, Jaguar® C17 (высокая степень замещения, высокая вязкость), JAGUAR® C16, который представляет собой гидроксипропилированное катионное производное гуара с небольшим количеством заместителей и групп, а также катионных четвертичных аммониевых групп, и Jaguar® 162, который является гуаром с высокой прозрачностью, средней вязкости, имеющим низкую степень замещения.

Особенно предпочтительными катионными полимерами являются Jaguar® C13S, Jaguar® C15, Jaguar® C17 и Jaguar® C16 и Jaguar® C162, особенно Jaguar® C13S. Другие катионные средства, влияющие на тактильные ощущения, известные в данной области техники, могут быть использованы при условии, что они совместимы с рецептурой изобретения.

Другие предпочтительные катионные соединения, которые являются пригодными для настоящего изобретения, включают амидные соединения четвертичного аммония, такие как соли пропионата и лактата четвертичного аммония и четвертичные аммониевые гидролизаты белка шёлка или пшеницы и т.п. Многие из этих соединений могут быть получены в виде Maskine® аминов с амидными функциональными группами, Maskalene® солей третичных аминов с функциональными амидными группами и Maskpro® катионных гидролизатов белка, производства McIntyre Group Ltd. (University Park, 111.).

В осуществлениях средств ухода с гидролизованным белком средняя молекулярная масса гидролизованного белка предпочтительно составляет около 2500. Предпочтительно 90% гидролизованного белка имеют молекулярную массу около 1500-3500. В предпочтительном осуществлении MACKPRO® WWP (т.е. амидодиметиламин гидролизованный белок зародышей пшеницы) добавляют до концентрации 0,1% (как есть) в кусковое мыло.

Производство кускового мыла

Бруски/таблетки мыла могут быть получены с использованием способов изготовления, описанных в литературе и известных в данной области техники для изготовления кускового мыла. Примеры типов доступных производственных процессов приведены в книге Soap Technology for the 1990's (Технология мыла 1990-х) (Edited by Luis Spitz, American Oil Chemist Society Champaign, Illinois, 1990). Они широко включают: формование из расплава, экструзию/штамповку и экструзию, темперирование и резку. Предпочтительным способом является экструзия и штамповка из-за их способности к экономному изготовлению брусков высокого качества.

Кусковое мыло может, например, быть получено начиная с или формованием мыла на месте. При использовании жирной кислоты или кислот, которые являются прекурсорами мыла в качестве исходных ингредиентов, такие кислоты или кислоты могут быть нагреты до температуры, достаточной для их расплавления, и, как правило, по меньшей мере до 80°C и более предпочтительно от 80 до ниже 100°C, и нейтрализованы подходящим нейтрализующим агентом или основанием, например, гидроксидом натрия, обычно добавляемым в виде щелочного раствора. Нейтрализующий агент предпочтительно добавляют в расплав в количестве, достаточном, чтобы полностью нейтрализовать мылообразующих жирных кислот и по меньшей мере в одном осуществлении предпочтительно добавляют в количестве, большем, чем необходимо, чтобы по существу полностью нейтрализовать такую жирную кислоту.

После нейтрализации избыток воды можно выпарить и добавить дополнительные компоненты композиции, включающие соединение серебра (I). Хотя и необязательно, предпочтительно, чтобы носитель, предпочтительно тальк, глицерин или триэтиламин использовался для добавления соединения серебра (I). Предпочтительно содержание воды снижают до такого уровня, что относительно их общей массы, конечные бруски содержат не более 25 мас.%, предпочтительно не более 20 мас.%, более предпочтительно не более 18 мас.% воды, с содержанием воды 8-15 мас.%, типичным для многих брусков. В процессе обработки, либо как часть нейтрализации и/или после неё, pH может быть доведён при необходимости, чтобы обеспечить высокий pH по меньшей мере 9, который предпочтителен для искомым брусков.

Полученную смесь можно формовать в бруски, выливая смесь в расплавленном состоянии в формы, или измельчением, фрезерованием, пропуская мыла через червячный пресс и/или процессами штамповки, которые хорошо известны и обычно используются в данной области техники. В типичном процессе смесь экструдировать через многорезцовую сборку и густую жидкость, выходящую из неё, которая обычно имеет вязкость в диапазоне 80000-120000 сП, подают на вращающиеся охлаждаемые валки. Когда вязкий материал падает на охлаждаемые валки, образуются хлопья мыла. Эти хлопья затем перемещают на пластины гранулятора для дальнейшей обработки. Как следует из названия, материал удаляют с этих пластин в виде лапши. Лапшу измельчают, пропускают через червячный пресс и придают характерную форму кускового мыла.

Бруски также могут быть изготовлены процессами литья расплава и его вариантами. В таких процессах омыление осуществляют в смеси этанол-вода (или омыляемые жирные кислоты растворяют в кипящем этаноле). После омыления могут быть добавлены другие компоненты и смесь предпочтительно фильтруют, разливают в формы и охлаждают. Литая композиция затем подвергается стадии созревания посредством которой спирт и вода удаляются упариванием с течением времени. Созревание может проходить с литой композицией или с более мелкими заготовками, брусками или другими формами, вырезанными из неё. В одном из вариантов такого процесса, описанного в US 4988453 B1 и US 6730643 B1, омыление осуществляют в присутствии многоатомного спирта и воды, с уменьшением или устранением использования летучего масла в смеси омыления. Литьё расплава позволяет изготавливать полупрозрачные или прозрачные бруски, в отличие от непрозрачных стержней, обычно изготавливаемых фрезерованием или другими механическими методами.

Противомикробное действие

Очищающие композиции, раскрытые в заявке, обладают биоцидной активностью в отношении грамположительных бактерий, включая, в частности, *S. aureus* (золотистого стафилококка). Другими грамположительными бактериями, представляющими интерес для композиции, являются *S. epidermidis* и/или *Corynebacteria*, в частности штаммы *Corynebacteria*, ответственные за гидролиз подмышечных выделений до соединений с неприятным запахом. Предпочтительно брусок обеспечивает снижение \log_{10} биологической активности относительно *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 по меньшей мере до 2, предпочтительно по меньшей мере до 3, более предпочтительно по меньшей мере до 3,5 при времени контакта 30 с и даже более предпочтительно обеспечивает снижение \log_{10} относительно *S. aureus* ATCC 6538 по меньшей мере до 1, предпочтительно по меньшей мере до 1,5, более предпочтительно по меньшей мере до 2 при времени контакта 10 с.

При использовании в форме кускового мыла, брусок разбавляют водой для формирования его 1-25 мас.% раствора, полученный раствор мыла наносят на кожу в течение времени контакта менее 1 мин, обычно 30 с или менее при времени контакта 10-30 с, представляющем интерес, при времени контакта от умеренного до достаточно большой продолжительности, и времени контакта 10 с или менее, представляющем интерес, при времени контакта короткой и умеренной продолжительности и затем удаляют с кожи обычно промывкой водой. Предпочтительно брусок имеет объём пены по меньшей мере 200 мл, в соответствии с индийским стандартом 13498: 1997, приложение С.

Композиции, в частности, в форме мыла представляют интерес к биоцидной активности в отношении грамположительных бактерий, включая, в частности, *S. aureus*. Другие грамположительные бактерии, против которых действуют мыльные композиции, являются *S. epidermidis* и/или *Corynebacteria*, в частности штаммы *Corynebacteria*, ответственные за гидролиз подмышечных выделений до соединений с неприятным запахом. Предпочтительно брусок обеспечивает снижение \log_{10} биологической активности относительно *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 по меньшей мере до 2, предпочтительно по меньшей мере до 3, более предпочтительно по меньшей мере до 3,5 при времени контакта 30 с и даже более предпочтительно обеспечивает снижение \log_{10} относительно *S aureus* ATCC 6538 по меньшей мере до 1, предпочтительно по меньшей мере до 1,5, более предпочтительно по меньшей мере до 2 при времени контакта 10 с. При использовании брусок разбавляют водой для формирования его 1-25 мас.% раствора, полученный раствор мыла наносят на кожу в течение времени контакта 1 мин, обычно 30 с или менее при времени контакта 10-30 с, представляющем интерес при времени контакта от умеренной до достаточно большой продолжительности, и времени контакта 10 с или менее, представляющем интерес при времени контакта короткой и умеренной продолжительности и затем удаляется с кожи обычно промывкой водой. Предпочтительно брусок имеет объём пены по меньшей мере 200 мл, в соответствии с индийским стандартом 13498: 1997, приложение С, включённым в описание ссылкой.

Примеры

Следующие не ограничивающие примеры предназначены для дополнительной иллюстрации настоящего изобретения; изобретение никоим образом ими не ограничивается. Протокол, описанный далее, использовали для оценки антимикробной (антибактериальной) активности.

Зависимость остаточной микробиологической нагрузки от времени

Приготовление раствора мыла

Испытуемое твёрдое мыло смешивают с водой и растворяют при 50°C для получения 10 мас.% раствора. После растворения полученный раствор мыла приводят в равновесие при 46°C перед проведением бактерицидного анализа.

Бактерии

Staphylococcus aureus ATCC 6538 используют в этом исследовании для представления грамположительных бактерий. Бактерии хранят при -80°C. Свежие изоляты культивируют дважды в планшетах с трипсиновым соевым агаром в течение 24 ч при 37°C перед каждым экспериментом.

Анализ зависимости остаточной микробиологической нагрузки от времени

Анализ зависимости остаточной микробиологической нагрузки от времени выполняется в соответствии с европейским стандартом EN 1040: 2005 под названием "Химические дезинфектанты и антисептики - Количественный суспензионный тест для оценки основной бактерицидной активности химических дезинфектантов и антисептиков - Метод испытания и требования (фаза 1)". После этой процедуры бактерии в фазе роста культуры с 1.5×10^8 to 5×10^8 колониеобразующих единиц на мл (КОЕ/мл) обрабатывают 10 мас.% раствором мыла (полученным, как описано выше) при 46°C. При формировании испытуемых образцов 8 мас.ч. 10 мас.% раствора мыла смешивают с 1 мас.ч. культуры и 1 мас.ч. воды, то есть концентрация композиции мыла в испытуемых образцах составляет 8 мас.%. После 10, 30 и 60 с воздействия образцы нейтрализуют, чтобы подавить антибактериальную активность раствора мыла. Полученные растворы последовательно разбавляют, высевают на твёрдую среду, инкубируют в течение 24 ч и подсчитывают выжившие клетки. Бактерицидная активность определяется как \log снижения в КОЕ/мл по отношению к концентрации бактерий на 0 с. Культуры, не подвергнутые действию растворов мыла или серебра, служат в качестве контроля.

Снижение \log_{10} рассчитывают по следующей формуле:

$$\text{Log}_{10} \text{ снижения} = \log_{10} (\text{контрольные значения}) - \log_{10} (\text{выжившие в испытуемом образце})$$

Пример 1 относится к испытаниям, выполненным с кусковым мылом в качестве предпочтительного осуществления.

Пример 2 относится к испытаниям, выполненным с жидким мылом в качестве предпочтительного осуществления.

Пример 1.

Кусковое мыло готовят согласно рецептуре, как указано в табл. 2.

Таблица 2

| Ингредиент (мас.%) | Брусок сравнения | Брусок | Брусок прим. 1 |
|---|------------------|-------------|----------------|
| | 1 | сравнения 2 | |
| Безводное натриевое мыло (85 мас.% талловое мыло/15 мас.% кокосовое мыло) | 68,0 | 68,0 | 68,0 |
| С10-18 альфа-олефинсульфонат | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| Тальк | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| Глицерин | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| Тетранитрий ЭДТА | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| Оксид серебра* | 0,0002 | 0,01 | 0,0002 |
| Luviscol® VA64 W | --- | ---- | 0,006 |
| Вода и другие вспомогательные компоненты | До 100% | До 100% | До 100% |

Примечание: Фактическое содержание серебра указано во всех колонках

Антимикробную (биоцидную) активность брусков, приготовленных таким образом, оценивают в соответствии с вышеописанным протоколом. Также оценивают водные растворы соединения серебра, приготовленные с рН, сравнимым с раствором мыла (т.е. рН 10,7). Результаты биоцидной активности приведены в табл. 3.

Таблица 3

| Время контакта/секунды | Log ₁₀ числа бактерий, остающихся к концу заданного отрезка времени | | |
|------------------------|--|--------------------|----------------|
| | Брусок сравнения 1 | Брусок сравнения 2 | Брусок прим. 1 |
| 10 | 7,4 | 7,4 | 7,4 |
| 20 | 7,3 | 7,1 | 6,3 |
| 30 | 7,2 | 6,2 | 5,2 |
| 60 | 6,7 | 5,0 | 3,8 |

Как показывают данные табл. 3, сравнительные бруски 1 и 2 не в состоянии обеспечить значительный биоцидный эффект [что показывает Log₁₀ числа бактерий, остающихся в конце времени контакта] при времени контакта 10-60 с. В отличие от этого брусок прим. 1, предпочтительное осуществление, обеспечивает значительно меньшее значение log, особенно при времени контакта 20-60 с, и, несмотря на то, что композиция бруска прим. 1 имела очень низкое количество, фактически только 0,0002% серебра.

Пример 2.

Сравнительные и предпочтительные композиции жидкого мыла готовят в соответствии с рецептурами, указанными в табл. 4.

Таблица 4

| Ингредиенты/ мас.% | Жидкость сравнения 2 | Жидкость сравнения 1 | Жидкость прим. 1 |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| Лауриновое мыло | 5,8 | 5,8 | 5,8 |
| Миристиновое мыло | 6,7 | 6,7 | 6,7 |
| Пальмитиновое мыло | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| SLES.1EO | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| SAPB | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| ЭДТА - 4 Na | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| KCl | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| Оксид серебра* | 0,0001 | --- | 0,0001 |
| DTPA-Na | 0,0012 | --- | 0,0012 |
| PVP | --- | --- | 0,002 |
| Вода и вспомогательные компоненты | До 100 | До 100 | До 100 |

Примечание: * Фактическое содержание серебра указано во всех колонках

Антимикробная эффективность сравнительных и предпочтительных жидкостей оценивают в соответствии с протоколом, описанным ранее с соответствующей модификацией с учётом характера продукта. Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

| Время контакта/секунды | Log10 числа бактерий, остающихся к концу заданного отрезка времени | | |
|---------------------------|---|-------------------------|------------------|
| | Жидкость сравнения 1 | Жидкость сравнения 2 | Жидкость прим. 1 |
| 0 | 7,3 | 7,3 | 7,3 |
| 10 | 6,2 | 6,2 | 6,2 |
| 20 | 5,8 | 5,9 | 5,4 |
| 30 | 5,2 | 5,5 | 4,8 |
| 60 | 4,5 | 4,4 | 3,8 |

Как показывают данные табл. 5, сравнительные жидкие композиции 1 и 2 не в состоянии обеспечить значительный биоцидный эффект при времени контакта 10-60 с, что показывает Log10 числа бактерий, остающихся к концу времени контакта. В противоположность этому жидкость прим. 1, другое предпочтительное осуществление, даёт значительно меньшее значение log, аналогично бруску прим. 1, особенно при времени контакта 20-60 с, и, несмотря на то, что жидкость прим. 1 содержит очень низкое количество, фактически только 0,0001% серебра. Этот пример показывает, что технический результат очевиден для различных форм продукта.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Очищающая композиция, включающая:
 - (i) поверхностно-активное вещество;
 - (ii) металл с олигодинамическим действием, выбранный из серебра, меди, цинка или золота;
 - (iii) хелатирующий агент и полимер, выбранный из поливинилпирролидона, поливинилацетата или их сополимера; причём указанное поверхностно-активное вещество является мылом.
2. Очищающая композиция по п.1, включающая 0,00001-5 мас.% металла с олигодинамическим действием.
3. Очищающая композиция по п.1 или 2, в которой указанный металл является серебром.
4. Композиция по любому из пп.1-3, включающая 10-85 мас.% поверхностно-активного вещества.
5. Очищающая композиция по любому из пп.1-4, в которой указанный хелатирующий агент представляет собой этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА), этилендиаминдисукцинат (EDDS), N,N-бис(карбоксиметил)глутаминовую кислоту (GLDA), диэтилентриаминпентауксусную кислоту (DTPA), нитрилтриуксусную кислоту (NTA) или этанолдиглициновую кислоту (EDG).
6. Очищающая композиция по любому из пп.1-5, в которой указанное серебро присутствует в виде соединения, выбранного из оксида серебра, нитрата серебра, ацетата серебра, сульфата серебра, бензоата серебра, салицилата серебра, карбоната серебра, цитрата серебра или фосфата серебра.
7. Композиция по любому из пп.1-6, в которой соотношение указанного металла к указанному полимеру составляет 1:1-1:500.
8. Композиция по любому из пп.1-7, в которой содержание винилпирролидона в указанном сополимере составляет 10-95%.
9. Применение полимера, выбранного из поливинилпирролидона, поливинилацетата или их сополимера, для повышения антимикробной эффективности металла с олигодинамическим действием, выбранного из серебра, меди, цинка или золота, в очищающей композиции.
10. Применение по п.9, в котором указанный металл представляет собой серебро.

