



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 217 488** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 11 D 3/37, 3/22, 1/94, 3/20, 17/00, A 61 K 7/48, 7/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

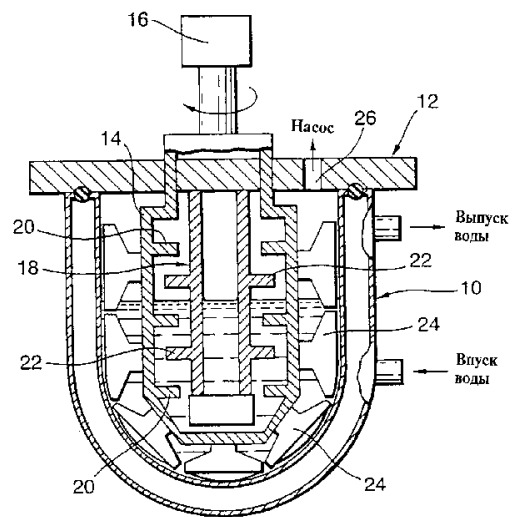
(21), (22) Заявка: 2000127756/04, 22.03.1999
(24) Дата начала действия патента: 22.03.1999
(30) Приоритет: 03.04.1998 GB 9807269.7
(43) Дата публикации заявки: 10.11.2002
(46) Дата публикации: 27.11.2003
(56) Ссылки: WO 98/08601 A1, 05.03.1998. EP 0355908 A1, 28.02.1990. JP 08-310942 A, 26.11.1996. SU 1509397 A1, 23.09.1989.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 03.11.2000
(86) Заявка РСТ: EP 99/01901 (22.03.1999)
(87) Публикация РСТ: WO 99/51716 (14.10.1999)
(98) Адрес для переписки: 103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО "Союзпатент", Н.Н.Высоцкой

(72) Изобретатель: АРОНСОН Майкл Пол (US), БРАУН Чарльз Руперт Телфорд (GB), ЧЭТФИЛД Роберт Джеймс (GB), ФЭРЛИ Питер (GB), НОРТОН Иан Тимоти (US), УИЛЬЯМС Джейсон Ричард (GB)
(73) Патентообладатель: УНИЛЕВЕР Н.В. (NL)
(74) Патентный поверенный: Высоцкая Нина Николаевна

(54) **ДЕТЕРГЕНТНЫЕ СОСТАВЫ**

(57) Изобретение относится к пенящимся детергентным составам, которые могут применяться в индивидуальных моющих средствах, изготавливаемых в виде вязких жидкостей, кремов или гелей. Указанный состав, представляющий собой загущенную подвижную жидкость с измененной вязкостью при сдвиге, включает а) пенящийся детергент, включающий поверхностно-активное вещество, выбранное из анионного, амфотерного и цвитерионного поверхностно-активных веществ; б) 5 - 90 вес.% полиольного материала, выбранного из глицерина, сорбита, гександиола, пропан-1,2-диола, 1,3-бутиленгликоля, пропиленгликоля, гексиленгликоля, а также

полиэтиленгликолей и полипропиленгликолей, имеющих молекулярную массу в интервале 100-4000, и в) 0,1 - 10% полимера или полимерной смеси, способной образовывать обратимый гель, причем полимер или полимерная смесь присутствуют в составе в виде множества отдельных гелевых частиц, имеющих размер менее 200 мкм и включающих полисахаридную цепь природного происхождения. Также описан способ получения детергентного состава. Технический результат: полученные гели со сдвигом вязкости способны лучше сохранять форму при выдавливании. 2 с. и 12 з.п.ф-лы, 4 ил.



Фиг. 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 217 488** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 11 D 3/37, 3/22, 1/94,**
3/20, 17/00, A 61 K 7/48, 7/06

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000127756/04, 22.03.1999
 (24) Effective date for property rights: 22.03.1999
 (30) Priority: 03.04.1998 GB 9807269.7
 (43) Application published: 10.11.2002
 (46) Date of publication: 27.11.2003
 (85) Commencement of national phase: 03.11.2000
 (86) PCT application:
 EP 99/01901 (22.03.1999)
 (87) PCT publication:
 WO 99/51716 (14.10.1999)
 (98) Mail address:
 103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
 "Sojuzpatent", N.N.Vysotskoj

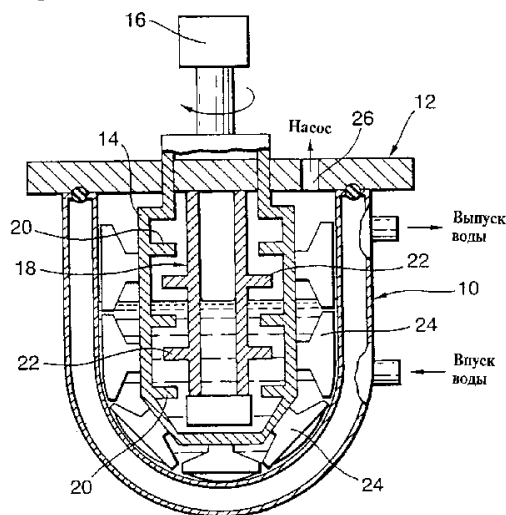
(72) Inventor: ARONSON Majkl Pol (US),
 BRAUN Charl'z Rupert Telford (GB), ChEhTFILD
 Robert Dzhejms (GB), FEhRLI Piter
 (GB), NORTON Ian Timoti (US), UIL'JaMS
 Dzhejson Richard (GB)
 (73) Proprietor:
 UNILEVER N.V. (NL)
 (74) Representative:
 Vysotskaja Nina Nikolaevna

(54) **DETERGENT COMPOSITES**

(57) Abstract:

FIELD: detergents. SUBSTANCE: invention relates to foaming detergent composites. Indicated composite representing thickened mobility liquid with alternated shift viscosity comprises: a) foaming detergent containing surface-active substance taken among anionic, amphoteric and zwitterion surface-active substances; b) from 5 to 90 weight % of polyol material taken among glycerol, sorbitol, hexanediol, propane-1,2-diol, 1,3-butylene glycol, propylene glycol, hexylene glycol and also polyethylene glycols and polypropylene glycols with molecular mass in the range 100-4 000 Da; c) from 0.1 to 10% of polymer or polymeric mixture able to form reverse gel being polymer or polymeric mixture presents as multiple separate gel particles with size less 200 mcm and comprising polysaccharide chain of natural origin. Also, invention describes method for preparing detergent composite. Prepared gels with shift viscosity are able to retain better form at extrusion. Proposed detergent composites can be used in individual

detergents producing as viscous liquids, creams or gels. EFFECT: improved and valuable properties of composites. 14 cl, 4 dwg, 40 ex



Фиг. 1

Формула изобретения:

1. Водный детергентный состав, представляющий собой загущенную подвижную жидкость с измененной вязкостью при сдвиге, который включает а) пенящийся детергент, включающий поверхностно-активное вещество, выбранное из анионного, амфотерного и цвитерионного поверхностно-активных веществ, причем состав содержит, по меньшей мере, 3 вес.% анионного поверхностно-активного вещества; б) от 5 до 90 вес.% полиольного материала, выбранного из глицерина, сорбита, гександиола, пропан-1,2-диола, 1,3-бутиленгликоля, пропиленгликоля, гексиленгликоля, а также полиэтиленгликолей и полипропиленгликолей, имеющих молекулярную массу в интервале 100-4000; в) от 0,1 до 10 вес.% полимера или полимерной смеси, способной образовывать обратимый гель, причем полимер или полимерная смесь присутствуют в составе в виде множества отдельных гелевых частиц, имеющих размер менее чем 200 мкм и указанный полимер или полимерная смесь включает полисахаридную цепь природного происхождения.
2. Состав по п.1, включающий от 5 до 50 вес.% полиольного материала от веса детергентного состава.
3. Состав по п.1 или 2, включающий 5-25 вес.% анионного поверхностно-активного вещества.
4. Состав по любому из пп.1-3, включающий анионное поверхностно-активное вещество с меньшим количеством цвитерионного поверхностно-активного вещества.
5. Состав по любому из пп.1-4, в котором пенящееся поверхностно-активное вещество включает неионное поверхностно-активное вещество, выбранное из алкилгликозидов, О-алканоилгликозидов, блочных сополимеров

полиэтиленоксида и полипропиленоксида, алкилполигидроксиамидов, алкилальдобинамидов и их смесей.

6. Состав по любому из предшествующих пунктов, в котором полимер или полимерная смесь включает каппа-каррагенан.
7. Состав по любому из предшествующих пунктов, в котором полимер или полимерная смесь включает агар.
8. Состав по любому из предшествующих пунктов, включающий от 0,1 до 10 вес.% полимера или полимерной смеси.
9. Состав по любому из предшествующих пунктов, включающий суспендированные частицы жидкого или твердого вещества, иного, чем полимерный гель.
10. Состав по п.9, в котором суспендированную фазу выбирают из силиконовых масел или смол, триглицеридных масел или восков, минерального масла, вазелина, полиэтилена или их смесей.
11. Состав по п.9, в котором суспендированными частицами является солнцезащитный агент.
12. Способ получения детергентного состава по любому из пп.1-11, который включает образование горячего подвижного водного раствора полимера или полимерной смеси, охлаждение раствора до температуры гелеобразования с одновременным осуществлением сдвига раствора и введение пенообразующего поверхностно-активного вещества до или после охлаждения.
13. Способ по п.12, в котором поверхностно-активное вещество добавляют к раствору после охлаждения до 35 °С или ниже.
14. Способ по п.13, в котором полимер или полимерная смесь включает каппа-каррагенан, а поверхностно-активное вещество присутствует в водном растворе во время охлаждения, во время которого также проводят сдвиг раствора.

Область техники

Данное изобретение относится к пенящимся детергентным составам, которые могут применяться в индивидуальных моющих средствах или для другого назначения.

Предшествующий уровень техники

Часть детергентных продуктов для использования в качестве индивидуальных моющих средств изготавливается в виде вязких жидкостей, кремов или гелей. Примерами таких продуктов являются шампуни для волос, гели для душа и умывания. Такие продукты обычно содержат пенящийся поверхностно-активный агент, который в большинстве случаев включает, по меньшей мере, 3% весовых анионного поверхностно-активного вещества с возможным добавлением амфотерного, цвиттерионного или неионного поверхностно-активного вещества. Такие продукты традиционно содержат один или несколько ингредиентов, функция которых состоит в повышении вязкости состава. Для некоторых других жидких детергентных составов также необходимо присутствие пенящегося поверхностно-активного агента и увеличение вязкости по сравнению с водой.

Одна из возможностей повышения вязкости жидкого состава состоит во включении в него достаточного количества электролита наряду с достаточным количеством выбранного поверхностно-активного агента таким образом, чтобы поверхностно-активный

агент находился в вязкой фазе и, таким образом, увеличивал вязкость образующегося состава.

Известно также, что включение в состав полимерных материалов повышает его вязкость. Одной из групп синтетических полимеров, используемых для этой цели, являются поперечно-сшитые полиакрилаты, например, коммерчески доступные под торговым названием карбопол. Для этой цели были использованы также природные полимеры, в частности, ксантановая смола и ее производные. Индивидуальные моющие продукты, особенно шампуни, содержащие ксантановую смолу, описаны, например, в заявке на патент США 5151210 и в европейской заявке 500423.

Детергентные продукты, содержащие другие полимеры, описаны, например, в заявке на патент США 5286405 и в заявке на патент Великобритании 2188060.

В европейской заявке на патент 271131 раскрывается ряд продуктов, предполагаемых для применения на коже, которые с целью образования геля загущают с помощью каррагенана. Многие из них не содержат поверхностно-активный агент. Одним из продуктов, раскрытых в этом источнике, является очищающий состав, содержащий неионный поверхностно-активный агент с низкими пенообразующими свойствами.

Международная заявка 98/08601 раскрывает гидрогелевые дисперсии/частицы, которые способны улавливать нерастворимые в воде полезные агенты и однородно измельчать их для придания желаемых свойств при применении.

Патент Великобритании 1,461,775 раскрывает жидкие водные детергентные составы, содержащие устойчивые суспендированные

частицы, которые измельчаются при растворении состава в воде.

Европейская заявка на патент 0355908 раскрывает состав на жидкой основе, включающий, по меньшей мере, один полисахарид с гелеобразующими свойствами, который способен образовать обратимый гель.

Заявка на патент Японии 9078083 раскрывает детергентный состав, включающий одно или несколько производных глицина, такое, как каррагенан, и один или несколько водорастворимых анионных или неионных полимеров.

Заявка на патент Японии А-8283123 раскрывает составы, которые включают специфические количества неионных поверхностно-активных агентов, многоатомного спирта, гликолевого эфира и нерастворимого в воде полимера.

Заявка на патент Японии А-8310942 раскрывает водные гелеподобные детергентные составы, которые включают алкиловый эфир полиоксиэтилена, каррагенан, воду и полиол.

Заявка на патент Японии 6264090 раскрывает жидкие детергентные составы, которые включают N-ацилглутамат и, по меньшей мере, один природный полисахарид, такой, как каррагенан.

Заявка на патент Японии 6264090 раскрывает составы, которые включают специфические количества алкилглюкозида и одного или нескольких водорастворимых высокомолекулярных соединений, таких, как каппа-каррагенан.

Европейская заявка на патент 0445659 раскрывает состав для укладки волос, который включает специфические количества каррагенана и неионного поверхностно-активного агента, образованного по типу присоединения этиленоксида.

Международная заявка 84/04039 раскрывает составы гигиенической косметики, включающие низкомолекулярные экстракты каррагенана в количествах, которые обеспечивают прочность волос и кератина кожи и уход за волосами и кожей благодаря способности связывать воду.

Международная заявка 80/01142 раскрывает вспомогательную добавку, содержащую йота-каррагенан, индуцирующий образование геля катион и выбранные анионные, неионные или амфотерные поверхностно-активные агенты, которые образуют концентрированную эмульсию при смешении с водой и водорастворимыми жидкостями или низкоплавкими твердыми веществами.

Сущность изобретения

Ряд полимеров биологического происхождения при нахождении в водном растворе обладают способностью образовывать, так называемые, обратимые гели, которые плавятся при нагревании, но впоследствии при охлаждении возвращаются в прежнее состояние. Одним из хорошо известных примеров полисахарида, который образует обратимые гели, является агар. Водный раствор, содержащий небольшой процент агара, в горячем состоянии представляет собой подвижную жидкость, однако при охлаждении он образует гель, достаточно устойчивый для того, чтобы сохранять свою форму. Другими природными полимерами, которые могут образовать обратимые гели, являются каррагенан, фуцеллеран, геллан и пектин.

Образование гелей с помощью природных полисахаридов происходит в результате взаимодействия между полимерными

молекулами. Обратимые гели обычно обладают температурой плавления или температурным интервалом, обозначаемыми как гелевая точка (температура гелеобразования). Это температура, при которой при медленном нагревании наблюдается плавление геля по мере того, как эти взаимодействия в значительной степени исчезают. Таким образом, выше точки гелеобразования горячий раствор полимера является подвижным. При охлаждении ниже точки гелеобразования взаимодействие полимерных молекул делает возможным образование непрерывной и разветвленной сети, которая распространяется по образцу. В отличие от образования непрерывной разветвленной сети, некоторые другие материалы, которые стущают воду, делают это посредством только локального временного сплетения молекул. Обсуждение полисахаридных гелей, включая диапазон их механических свойств, приводится в публикации Allan H. Clark «Гели и гелеобразование», которая является пятой главой «Физической химии пищевых продуктов» под редакцией Schwartzberg и Hartel, издательство Marcel Dekker, 1992. В некоторых случаях наблюдается гистерезис, и температуры плавления и затвердевания не являются идентичными.

Температура плавления геля может быть соответствующим образом измерена путем помещения стального шарика диаметром 1 мм на поверхность образца, который является полностью затвердевшим, с последующим медленным повышением температуры, например, в программируемой водяной бане. Точкой плавления геля является температура, при которой шарик начинает погружаться в образец. Имеется аппаратура для таких определений, например, вискозиметр с катящимся шариком марки Physica AMV200 от фирмы Anton Paar KG.

Обратимый гель имеет также температуру фазового перехода, при которой, если медленно повышать температуру, исчезает всякое упорядочение, будь оно микроскопического или макроскопического характера. Эта температура фазового перехода (от упорядоченности к неупорядоченности) может быть измерена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Температура фазового перехода обратимого геля, измеренная с помощью DSC, обычно примерно совпадает с плавлением геля, наблюдаемым визуально.

Хотя ксантановая смола и может включаться в водные составы в качестве загустителя, образующиеся продукты имеют тенденцию к образованию волокнистой структуры и являются вязкими на ощупь. Заявители нашли, что ряд других полимеров природного происхождения несовместимы с образованием гелевой структуры. Следовательно, желательно, чтобы полимер или смесь были способны образовать обратимый гель при растворении в достаточной концентрации в горячей дистиллированной или деминерализованной воде с последующим охлаждением до температуры окружающей среды 20°C.

Состав может содержать только сплошную водную фазу и частицы геля в ней. Однако, по данному изобретению найдено, что составы, загущенные гелевыми частицами, очень эффективны при суспендировании других материалов, и вследствие этого состав по данному изобретению может включать суспендированные частицы несмешивающейся с водой жидкости (например, несмешивающегося с водой масла) или частицы твердого вещества, отличающегося от полимерного геля. Количество таких частиц может находиться в

интервале от 0.1% до 40%) весовых, предпочтительно от 0.1% до 25% весовых, более предпочтительно от 0.5% до 20% весовых от состава.

Составы по данному изобретению могут иметь вязкость в широком интервале. При одном экстремуме составы могут быть очень подвижными, самовыравнивающимися и поддающимися разливу, хотя и являются более вязкими, чем вода. С другой стороны, они могут быть приготовлены в виде вязких жидкостей, которые могут выдавливаться из сжимаемого контейнера и, тем не менее, являются слишком вязкими для разлива, за исключением очень медленного.

Они обладают свойством уменьшения вязкости при сдвиге, которое может быть полезным, особенно в составах для индивидуального ухода, поскольку пользователь может воспринимать продукт как густой и вязкий и, тем не менее, находить его легким для нанесения. Преимуществом гелей со сдвигом вязкости по сравнению с составами, загущенными каким-либо другим путем, является то, что они лучше сохраняют форму при выдавливании.

Если составы нагревать до температуры выше температур плавления и фазового перехода, то отдельные частицы геля расплавятся и при охлаждении не восстановятся в виде отдельных частиц, однако при обычном применении это не является проблемой, поскольку обратимые гели обычно имеют температуру плавления, которая намного выше нормальной комнатной температуры.

Вязкость составов по данному изобретению может быть измерена с использованием тех же самых методов, которые применяются для измерения вязкостей других загущенных жидких

составов. Одним из подходящих приборов является ротационный вискозиметр Хаака, другим - вискозиметр марки Carri-Med CSL 500.

Многие составы по данному изобретению будут обладать вязкостью в интервале от 0.1 Па·с до 100000 Па·с при скорости сдвига 10 сек^{-1} , измеренной при 20°C , предпочтительно вязкостью в интервале от 0.1 Па·с до 20000 Па·с при скорости сдвига 10 сек^{-1} , измеренной при 20°C , более предпочтительно - вязкостью в интервале от 0.1 Па·с до 10000 Па·с при скорости сдвига 10 сек^{-1} , измеренной при 20°C , наиболее предпочтительно - вязкостью в интервале от 0.1 Па·с до 1000 Па·с при скорости сдвига 10 сек^{-1} , измеренной при 20°C .

Один из способов получения гелевых частиц с изменением вязкости при сдвиге, требуемых по данному изобретению, начинается с приготовления водного раствора полимера или полимерной смеси при температуре выше температуры плавления геля (и, вероятно, также выше его температуры перехода от упорядоченной фазы к неупорядоченной), последующего охлаждения раствора до температуры ниже температуры гелеобразования с применением сдвига к составу. Обычно раствор будет подвергаться сдвигу при охлаждении от 60°C или выше до 25°C или ниже.

В небольших масштабах это может проводиться в стакане, снабженном механической мешалкой, обеспечивающей тщательное перемешивание в то время, как стакан охлаждается.

Заявитель предпочитает проводить приготовление с использованием шнекового кристаллизатора-теплообменника, который может по желанию быть оборудован таким образом, чтобы работать в условиях частичного вакуума с целью уменьшения включения

пузырьков воздуха в состав по мере того, как происходит образование геля.

Другая возможность получения гелевых частиц состоит в образовании объемистого количества геля и затем разрушении его на малые частицы, например, путем пропускания через гомогенизатор.

Частицы геля обычно имеют размер, при котором они могут быть видны в микроскопе. Как правило, средний размер частицы находится в интервале от 0.1 до 250 мкм, и часто размеры почти всех частиц находятся между 0.1 и 300 мкм. Предпочтительно средний размер частиц между 0.5 или 1 мкм и 200 мкм находится в интервале от 10 мкм до 200 мкм.

Преимущество гелевых частиц такого размера, особенно в контексте очищающих составов, состоит в том, что малые частицы полимера могут усиливать процесс очищения путем механического разрушения загрязнения на очищаемой поверхности. Это может происходить, в частности, в случае составов для местного применения, применяемых для удаления макияжа.

Обычно желательно проводить образование частиц геля путем охлаждения водного раствора гелеобразующего полимера или полимерной смеси при фактическом отсутствии поверхностно-активного агента и в последующем прибавлять поверхностно-активный агент. Альтернативный подход состоит во включении поверхностно-активного агента в водный состав до этапа охлаждения при сдвиге. Это невозможно для всех гелеобразующих полимеров. Заявители обнаружили, что для многих полимеров образование геля подавляется присутствием поверхностно-активного

агента, и тем не менее уже образовавшиеся частицы геля остаются стабильными, если в последующем добавить поверхностно-активный агент.

Таким образом, во втором аспекте данное изобретение обеспечивает способ получения детергентного состава, как описано выше, который включает образование горячего, подвижного водного раствора полимера или полимерной смеси, охлаждение раствора до температуры его гелеобразования, подвергание его сдвигу в течение или после охлаждения и включение пенообразующего поверхностно-активного агента возможно до, но предпочтительно после охлаждения до температуры гелеобразования.

Лабораторный смеситель с рубашкой и шнековым кристаллизатором, который успешно использовали заявители, представляет собой смеситель марки ТК Agi Nomo от фирмы Tokushu Kika Kogyo Ltd., Япония.

Лабораторные шнековые кристаллизаторы-теплообменники и гомогенизаторы используются при промышленном производстве маргарина и других распространенных пищевых продуктов, и такие аппараты могут использоваться для получения в крупном масштабе составов по данному изобретению. Обсуждение таких теплообменников приведено Hdrud, Journal of Food Process Engineering, 9, 1-62 (1986). Поставщики таких аппаратов включают Armfield Ltd, Рингвуд, Хэмпшир, Англия, Contherm Corporation, которая является отделением Alfa-Laval Group, США и APV Projects (Crepaco) Ltd, Кроули, Западный Сассекс, England.

После образования гелевых частиц прибавление пенообразующего поверхностно-активного агента или других

ингредиентов (возможно в виде жидкого концентрата, но возможно и в виде твердого поверхностно-активного вещества или твердого и/или расплавленного кислотного предшественника поверхностно-активного вещества) осуществляют с использованием обычных смесителей, работающих при низком сдвиге. Возможно, что шнековый кристаллизатор-теплообменник, использованный для образования гелевых частиц, может также быть применен для последующей операции смешения, особенно при более медленном вращении для обеспечения более низкого сдвига. При операции смешения состав не должен нагреваться до такой степени, чтобы вызвать плавление гелевых частиц. При необходимости состав, содержащий частицы геля, должен быть охлажден до и/или в ходе любой последующей операции смешения.

В особо предпочтительном варианте осуществления изобретения составы по изобретению могут включать относительно высокие уровни полиолов, которые, как было обнаружено, придают составам различные преимущества. Сюда относятся преимущества, касающиеся технологии, а также преимущества конечных составов для местного применения.

Перечень фигур

Материалы и методы, применяемые по данному изобретению, будут теперь описываться более подробно с помощью только примеров со ссылкой на сопровождающие рисунки, где:

Фиг. 1 представляет поперечное сечение миксера, используемого для получения частиц геля со сдвигом вязкости на основе одноразовой загрузки.

Фиг. 2 иллюстрирует в виде диаграммы аппарат для непрерывного получения.

Фиг. 3 иллюстрирует в виде диаграммы тип аппарата, использованного в примере 10, и

Фиг. 4 иллюстрирует в виде диаграммы вид аппарата, использованного в примере 12.

Аппарат, показанный на фиг. 1, представляет собой миксер марки ТК Адн Номо. Он состоит из сосуда для загрузки 10 с внутренней и внешней стенками, разделенными пространством, позволяющим охладителю циркулировать между ними. Сосуд имеет верхнюю крышку 12. Ротор 14 вводится внутрь сосуда через верхнюю крышку и соединяется с приводным электродвигателем 16. Ротор 14 расположен вокруг центрального фиксированного статора 18. Дефлекторы 20, 22 выступают из ротора и статора, соответственно. При вращении ротора жидкость внутри сосуда 10 подвергается сдвигу путем движения ротора 14 и его дефлекторов 20 относительно статора 18 и его дефлекторов 22. Кроме того, заслонки 24, сделанные из политетрафторэтилена и выступающие из ротора 14, скоблят внутреннюю стенку сосуда 10. Верхняя крышка 12 включает приспособление 26 для соединения с вакуумным насосом. Между ротором 14 и верхней крышкой находятся воздухонепроницаемые прокладки. Следовательно, вакуум может подаваться во внутреннюю часть сосуда 10 через соединение 26.

Для того, чтобы приготовить состав по изобретению с использованием этого аппарата, в сосуд помещают водный раствор полимера, нагретый выше температуры гелеобразования. Затем сосуд закрывают верхней крышкой 12, и содержимое сосуда охлаждают

путем циркуляции охладителя в пространстве между стенками сосуда. В то же самое время ротор приводят во вращение и дают вакуум через соединение 26 таким образом, чтобы охлаждение содержимого сосуда проходило в условиях сдвига, тогда как отсос воздуха через выходное отверстие 26 предотвращает образование пузырьков газа.

В результате по мере того, как содержимое сосуда охлаждается до температуры ниже точки гелеобразования, образуется множество мелких частиц геля. После того, как содержимое сосуда охладилось ниже температуры гелеобразования и образовались эти частицы, поверхностно-активный агент может быть смешан с содержимым сосуда или путем удаления верхней крышки и прибавления жидкого концентрата (или, возможно, твердого поверхностно-активного агента или твердого и/или расплавленного кислотного предшественника) поверхностно-активного агента в сосуд 10, или путем переноса содержимого сосуда 10 и также поверхностно-активного агента в отдельный миксер.

Фиг. 2 иллюстрирует предпочтительный тип аппарата, состоящего из нескольких отдельных частей оборудования, соединенных вместе системой трубопроводов.

Горячий водный раствор полимера готовится и содержится в подающем резервуаре T1. Он доставляется из него с помощью соответствующего насоса P1 в шнековый кристаллизатор-теплообменник A1, который имеет форму цилиндра для протекания полимерного раствора и окружен рубашкой для охладителя. Внутри этого теплообменника располагается стержень большого диаметра, снабженный скреперными ножами, которые с помощью пружины

удерживаются напротив внутренней поверхности стенки цилиндрического резервуара. Вращение этого центрального стержня с помощью мотора приводит к сдвигу полимерного раствора по мере того, как он проходит через теплообменник А1.

По мере того, как полимерный раствор проходит через теплообменник, он охлаждается до температуры ниже температуры геля в условиях сдвига, и это приводит к образованию гелевых частиц в сплошной водной фазе. Образующийся состав проходит из теплообменника А1 во второй теплообменник А2, который подобен первому, за исключением того, что он работает при более низкой скорости. Он используется для дальнейшего охлаждения состава.

Затем состав перетекает в миксер С, который, подобно модулям А1 и А2, осуществляет функции теплообмена. Однако, внутри этого модуля С имеются стационарные дефлекторы, выступающие внутрь от стенок теплообменника, и приводимый в движение мотором расположенный в центре стержень малого диаметра, который несет дополнительные дефлекторы, выступающие между стационарными дефлекторами стенки цилиндра. В этом аппарате нет скреперов. Здесь состав смешивают с раствором поверхностно-активного агента, доставленным из подающего резервуара Т2 посредством соответствующего насоса Р2. Смесь, покидающая высокоскоростной миксер С, является составом по настоящему изобретению. Бывает удобно охладить ее путем пропускания через дополнительный шнековый кристаллизатор-теплообменник А3, работающий при низких скоростях, перед тем, как состав выпускается в качестве конечного продукта или фасуется в контейнеры. Насосы Р1 и Р2 могут быть подходящим

образом обеспечены в виде отдельных каналов дозирочного поршневого насоса, который удобен для того, чтобы гарантировать постоянные составы, доставляемые из каждого из резервуаров T1 и T2.

Аппаратура для смешения, насосы и шнековые кристаллизаторы-теплообменники, использованные в упомянутых выше схемах, могут быть такого же типа, как используемые обычно в производстве маргарина и других пищевых пастообразных продуктов. Другое название шнекового кристаллизатора-теплообменника, обеспечивающего ток материала, - «вотатор». Эта аппаратура может производиться с размерами в интервале от небольших модулей, которые пригодны для лабораторного стола, до крупномасштабной производственной продукции. Производители такой продукции включают Armfield Ltd, Cantherm Corporation и APV Projects (Срепасо) Ltd, упомянутые выше.

Известны два, как правило, предпочтительных процесса для получения сдвиговых гелевых составов по изобретению с использованием описанного выше оборудования.

В первом из них воду, полимер и, возможно, полиольное соединение прибавляют в основной миксер (со статическим гомогенизатором или без него) и нагревают до 90°C в вакууме. После этого смесь быстро охлаждают до 50°C в вакууме и с использованием высокоскоростного стеночного скрепера, затем более медленно до 20°C.

Состав может быть затем подвергнут обработке в статическом гомогенизаторе, при этом при необходимости охлажден до 40°C, в то время как поверхностно-активный агент или его кислотная форма

прибавляется к смеси сверху. В качестве альтернативы поверхностно-активный агент может быть добавлен путем прикапывания расплавленного поверхностно-активного агента через воронку, предпочтительно под вакуумом и высоким сдвиге от стеночного скрепера и/или гомогенизатора.

После этого кислотная форма поверхностно-активного агента может быть нейтрализована щелочью (такой, как триэтиламин (ТЕА) или КОН), может быть медленно прибавлена, как это требуется, через воронку, при постоянном высоком сдвиге от стеночного скрепера и/или гомогенизатора. Дополнительные ингредиенты могут затем прибавляться на этом этапе (включая любые поверхностно-активные материалы, которые должны быть добавлены путем выдавливания или впрыскивания), и затем состав может охлаждаться до комнатной температуры, после чего прибавляют отдушку и консерванты. Значение рН контролируют и корректируют и, наконец, прибавляют какие-либо требуемые суспендированные частицы, возможно, в то время, когда состав находится под вакуумом и при низком сдвиге только от стеночного скрепера, до того, как состав выгружают.

В качестве альтернативы вместо упомянутых выше этапов перед начальным охлаждением до 20°C может использоваться микровращательная линия для сдвига воды, полимера и, возможно, полимерной смеси и последующего охлаждения смеси от 90°C до 20°C. Образующийся полимерный сдвиговый гель может быть затем обработан в соответствии с оставшимися этапами, упомянутыми выше.

Типы полимеров

Составы по данному изобретению содержат полимер или полимерную смесь, обладающие способностью образовывать обратимый гель. Желательно, чтобы способность полимера образовывать гель не требовала присутствия при этом соли металла. (Полимеры, для которых требуется присутствие ионных частиц в качестве неперемного условия для образования геля, легко дестабилизируются поверхностно-активным агентом, если даже и образуют сдвиговые гелевые частицы). Обычно это означает, что такой полимер, растворенный в деминерализованной воде при некой концентрации между 0.1 и 10% весовых будет образовывать гель при охлаждении раствора без перемешивания от повышенной температуры в 90°C до 20°C в течение 24 часов.

В этом тесте на гелеобразование полимер может образовать или не образовать гель при каждой концентрации в интервале от 1 до 10% весовых. Для некоторых полимеров, возможно, необходимо использовать концентрацию, превышающую 1%. Для некоторых полимеров такая высокая концентрация, как 10% весовых, может оказаться недостижимой. Некоторые полимеры могут образовать гели без такой длительной выдержки, как 24 часа.

Полимер или полимерная смесь, которые способны образовать обратимый гель, обычно будут иметь природное происхождение, а именно, предпочтительно будут использоваться один или несколько полисахаридов. Однако, возможно, что полимер или один либо несколько полимеров в полимерной смеси могут представлять собой химически модифицированный природный полимер, такой, как полисахарид, который был подвергнут химической обработке для

того, чтобы ввести или изменить замещающие группы. Возможно также, что полимерная смесь может содержать синтетический полимер наряду с природным полимером. Однако, обычно использованный полимер будет включать полисахаридную цепь природного происхождения.

Одним из полисахаридов, который может использоваться, является агар, который, безусловно, хорошо известен в качестве ростовой среды для микроорганизмов *in vitro*.

Агароза является линейным полисахаридом, состоящим, в основном, из остатков β -1,3-галактозы, чередующихся с остатками α -1,4-галактозы. Последние присутствуют в виде 3,6-антидридов и являются L-энантиомерами.

Агаропектин также содержит остатки β -1,3-галактозы, чередующиеся с остатками α -1,4-L-галактозы, но включает остатки сульфата, пирувата и/или глюкуроновой кислоты.

Термин агар охватывает семейство полимеров, содержащих агарозу и/или агаропектин, т.е. полимеры, основу структуры которых составляют чередующиеся остатки 1,3-D-галактозы и 1,4-L-галактозы.

Агар экстрагируют из некоторых видов красных морских водорослей, главным образом, в Японии. Описание агара дается Tetsujiro Matsushashi в Главе 1 монографии «Пищевые гели» под редакцией Peter Harris, изд-во Elsevier, 1990.

Другую категорию полисахаридов, которые могут использоваться, составляет каппа-каррагенан. Каррагенаны представляют собой класс полисахаридов, которые присутствуют в некоторых других видах красных морских водорослей. Это линейные

полисахарида, построенные из чередующихся остатков β -1,3- и α -1,4-галактозы. Остатки с 1,4-связью являются D-энантиомерами и в некоторых случаях присутствуют в виде 3,6-ангидридов. Многие из остатков галактозы являются сульфатированными.

Описан ряд каррагенановых структур и доступны коммерческие материалы, которые приближаются к идеальным структурам. Однако, между этими структурами имеются различия, зависящие от источника каррагенана и обработки его после экстракции.

Описание различных типов каррагенана дается в публикации Norman F. Stanley «Каррагенаны», которая является главой монографии «Пищевые гели», упомянутой выше.

каппа-Каррагенан сульфатирован по остаткам 1,3-связанной галактозы, но не по остаткам 1,4-связанной галактозы. Йота-Каррагенан сульфатирован по обоим остаткам. лямбда-Каррагенан содержит две сульфатные группы в 1,4-связанных остатках и одну сульфатную группу в 70% 1,3-связанных остатков.

В смесях с каппа-каррагенаном могут использоваться другие типы каррагенанов. Водные растворы йота-каррагенана существуют в виде обратимых гелей, но они, по-видимому, являются самовосстанавливающимися. Йота-Каррагенан может применяться для образования составов по данному изобретению, но эти составы становятся комковатыми при хранении из-за самовосстанавливающегося свойства йота-каррагенановых гелей, и поэтому по данному изобретению желательно использовать каппа-каррагенан или смеси каппа- и йота-каррагенана.

лямбда-Каррагенан сам по себе не образует гель в водных растворах, поскольку его более высокая плотность заряда

подавляет ассоциацию между молекулами и последующее структурирование в жидкостях. Однако, некоторое количество лямбда-каррагенана может быть включено в смеси с каппа- или йота-каррагенаном или может присутствовать в качестве примеси в коммерческих образцах каппа- или йота-каррагенана.

Если лямбда-каррагенан включается в смесь каррагенанов, то смесь может содержать, в основном (более половины полисахарида), каппа- или каппа- и йота-карагенан и небольшую часть лямбда-каррагенана.

Другим полимером, который может использоваться, является фурцелларан. Фурцелларан подобен каппа-каррагенану, но он только частично сульфатирован по 1,3-связанным остаткам галактозы. Полимером бактериального происхождения, который может использоваться, является геллан. Это полимер из тетрасахаридных повторяющихся единиц, содержащих остатки глюкозы, глюкуроновой кислоты и рамнозы. Некоторые положения замещены ацильными группами, но они часто отщепляются в ходе получения полимера с образованием геллана с низким содержанием ацильных групп. Гелланы являются предметом главы 6, представленной G.R. Saunderson в упомянутой выше монографии «Пищевые гели». Другая возможность состоит в использовании, так называемого, синергистического геля, который основан на взаимодействии двух типов полимеров. В основном, он может быть образован из полисахарида, который является глюкоманнаном с последовательностью из остатков маннозы в его полимерной цепи, такого, как смола плодов рожкового дерева или гуаровая смола, и второго полимера, который является ксантаном или каррагенаном.

Помимо гелевых частиц, в состав можно включить дополнительный загуститель, такой, как ксантановая смола в низкой концентрации или курдлан. Он может быть добавлен наряду с поверхностно-активным агентом после того, как образовались гелевые частицы.

Состав по данному изобретению, как правило, будет содержать от 0.1 до 10% весовых природного полимера. Обычно, по меньшей мере, половину этого полимера по весу составит один или несколько полимеров, способных образовать обратимый гель при охлаждении от повышенной температуры до 20°C, когда неподвижным раствором является деминерализованная вода.

Полимер, способный образовать обратимый гель, может составить от 0.5 до 10% весовых от всего состава, часто от 0.2 или 0.5% весовых до 5 или 8% весовых.

Как правило, вязкость сдвигового гелевого состава по данному изобретению будет увеличиваться по мере увеличения концентрации содержащегося в нем полимера.

На вязкость будут оказывать также влияние размер и форма частиц геля, на которые, в свою очередь, будут оказывать влияние условия, примененные для сдвига в ходе охлаждения. Как правило, сочетание изменяющихся скоростей охлаждения и различных скоростей вращения при сдвиге позволяет оптимизировать дисперсионную однородность частиц/ суспендирующие свойства и вязкость, возможно, потому, что форма гелевых частиц может меняться от сферической до нитевидной.

Неповерхностно-активный электролит

Хотя обычно желательно, чтобы полимер обладал способностью образовывать гель без участия ионных частиц, некоторые полимеры, способные образовать гель в дистиллированной или деминерализованной воде, тем не менее образуют гели с большей вязкостью в присутствии какого-либо электролита. Вязкость каппа-каратенановых гелевых дисперсий заметно увеличивается в присутствии ионов калия, а вязкость агаровых гелевых дисперсий увеличивается в присутствии ионов кальция. Следовательно, полимерный раствор, который охлаждается при сдвиге для того, чтобы образовать частицы геля, как это требуется по данному изобретению, может включать электролит с целью повышения прочности образующихся частиц геля. Количество требуемого электролита может составлять небольшой процент от продукта, например, 1%.

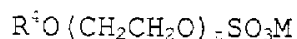
Пенящийся поверхностно-активный агент

Составы по данному изобретению содержат, по меньшей мере, 3% весовых пенящейся поверхностно-активной композиции, предпочтительно от 5% весовых до 30% весовых. По меньшей мере, половина, а лучше, по меньшей мере, две трети присутствующего поверхностно-активного агента выбирают предпочтительно из анионных, амфотерных или цвиттерионных поверхностно-активных агентов либо алкилполигглизидов или алкилполигидроксиамидов (например, алкилглюкамидов), которые являются пенящимися неионными поверхностно-активными веществами. Предпочтительно состав содержит, по меньшей мере, 5% анионного поверхностно-

активного вещества, сопровождаемого амфотерным или цвиттерийным поверхностно-активным агентом. Обычно состав включает 5-25% весовых анионного поверхностно-активного вещества, предпочтительно 5-15% анионного поверхностно-активного вещества.

Этоксифирированные спирты, которые являются слабопенящимися неионными поверхностно-активными веществами, могут составлять менее чем половину от присутствующего поверхностно-активного агента.

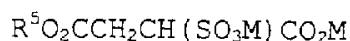
Одним из типов анионного поверхностно-активного вещества, которое часто используют в индивидуальных моющих составах и которое может использоваться в составах по данному изобретению, является О-алкилсульфат формулы:



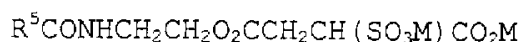
где R^t означает алкил или алкенил из 8-18 атомов углерода, особенно из 11-15 атомов углерода, t имеет среднее значение, равное, по меньшей мере, 2, и M означает солюбилизирующий катион, такой, как натрий, калий, аммоний или замещенный аммоний. Предпочтительно t имеет среднее значение, равное, по меньшей мере, 3 или более.

Могут использоваться и другие анионные поверхностно-активные вещества. Возможные варианты включают О-алкилглицерилсульфаты, сульфосукцинаты, таураты, саркозинаты, ацилизетионаты, сульфоацетаты, алкилфосфаты, ациламинокарбоксилаты, ациллактаты и мыло. В некоторых вариантах воплощения изобретения особенно предпочтительными поверхностно-активными агентами являются ациламинокарбоксилаты.

Сульфосукцинаты могут быть моноалкилсульфосукцинатами, имеющими формулу:



и амидо-МЕА (моноэтиламидо) сульфосукцинатами формулы:

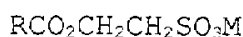


где R^5 означает C_8 - C_{20} -алкил, предпочтительно C_{12} - C_{15} -алкил, M означает солюбилизирующий катион (такой, как упомянутые выше).

Саркозинаты, как правило, имеют формулу $R^5CON(CH_3)CH_2CO_2M$, где R^5 означает C_8 - C_{20} -алкил, предпочтительно C_{12} - C_{15} -алкил, M означает солюбилизирующий катион (такой, как упомянутые выше).

Таураты, как правило, идентифицируются формулой $R^5CONR^6CH_2CH_2SO_3M$, где R^5 означает C_8 - C_{20} -алкил, предпочтительно C_{12} - C_{15} -алкил, R^6 означает C_1 - C_4 -алкил, M означает солюбилизирующий катион (такой, как упомянутые выше).

Жирные ацилизетионаты имеют формулу:



где R означает алкильную группу из 7-21 атомов углерода, M означает солюбилизирующий катион (такой, как упомянутые выше).

Другой класс пенящихся анионных поверхностно-активных веществ составляют длинноцепные алкилкарбоксилаты и O -алкилкарбоксилаты общей формулы:



где M означает одновалентный катион щелочного металла, такого, как натрий и/или калий, либо органический катион, такой, как аммоний, моноэтаноламмоний или триэтаноламмоний, a означает целое число от 0 до 7, и R означает линейную или разветвленную цепь, насыщенную или ненасыщенную углеводородную группу,

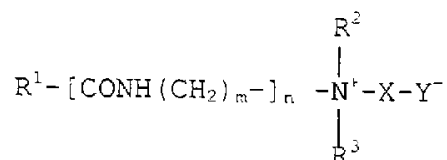
содержащую от примерно 10 до примерно 20 атомов углерода.

Другим классом подходящих анионных поверхностно-активных веществ являются моноалкилфосфаты и диалкилфосфаты, такие, как, например, диоктилфосфат, а также алкоксикарбоксилат и этоксилированный цитрат.

Анионный детергент, включенный в состав, как правило, будет выбран таким образом, чтобы избежать жесткого детергента, такого, как первичный алкансульфонат или алкилбензолсульфонат. Количество этих агентов, если они есть, составляет предпочтительно менее чем 3% от присутствующего детергента.

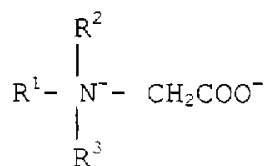
Анионный поверхностно-активный агент может использоваться совместно с амфотерным/цвиттерионным поверхностно-активным агентом, особенно с бетаином или сульфобетаином.

Амфотерные/цвиттерионные поверхностно-активные агенты для применения по данному изобретению обычно будут соответствовать общей структурной формуле:

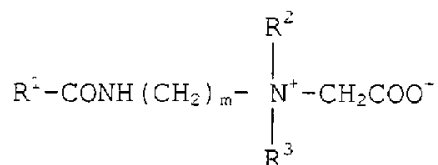


где R^1 означает алкил или алкенил из 7-18 атомов углерода, R^2 и R^3 каждый независимо друг от друга означают алкил, гидроксиалкил или карбоксиалкил из 1-3 атомов углерода, m означает от 2 до 4, n означает 0 или 1, X означает алкилен из 1-3 атомов углерода, возможно замещенный гидроксильной группой, Y означает карбоксил или сульфоксил.

Соответствующие амфотерные/цвиттерионные детергенты приведенной выше общей формулы включают простые бетаины формулы:



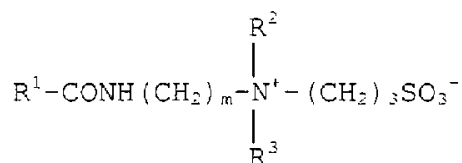
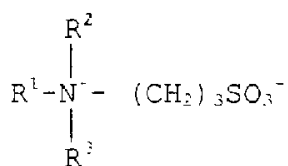
и амидобетаины формулы:



где m означает 2 или 3.

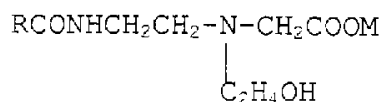
В обеих формулах R^1 , R^2 и R^3 имеют значения, приведенные ранее, R^1 может, в частности, означать смесь C_{12} - C_{14} -алкильных групп кокоса, так что, по меньшей мере, половина, а предпочтительно, по меньшей мере, три четверти групп R^1 содержит 10-14 атомов углерода, R^2 и R^3 означают предпочтительно метил.

Другой вариант состоит в том, что цвиттерионный детергент является сульфобетаином одной из формул:



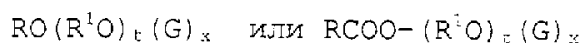
где m означает 2 или 3, или варианты этих формул, в которых группа $(CH_2)_3SO_3^-$ заменена на $-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$.

Другим классом амфотерных поверхностно-активных веществ являются алкиламидные производные алкиламинов, в особенности амфоацетаты общей формулы:



где M означает натрий, калий, аммоний или триэтаноламмоний, R означает разветвленную или линейную насыщенную или ненасыщенную алкильную группу, содержащую примерно от 10 до примерно 20 атомов углерода.

Гликозидные поверхностно-активные вещества имеют неионный характер и, конечно, включают гликозидные остатки. Соответственно, они имеют общую формулу:



где G означает остаток пентозы или гексозы, R^1O означает алкоксигруппу, x означает, по меньшей мере 1, R означает органическую гидрофобную группу из 6-20 атомов углерода, которая предпочтительно является алифатической, или насыщенным либо ненасыщенным, исключительно линейным или разветвленным алкилом, алкениллом, гидроксиалкилом или гидроксиалкенилом. В частности, R может быть алкилом или алкенилом из 7 до 14 или 16 атомов углерода.

В приведенной выше формуле t предпочтительно имеет значение равное нулю, так что фрагмент $-(R^1O)_t-$ отсутствует. В этом случае общая формула такова:



Если t не равно нулю, то R_1O предпочтительно означает остаток этиленоксида. Другие варианты - это остатки пропиленоксида и глицерина. Если t не равно нулю, то фрагмент R^1O присутствует, а t имеет значение (которое может быть средним значением) предпочтительно в интервале от 0.5 до 10.

Группа G обычно происходит от фруктозы, глюкозы, маннозы, галактозы, талозы, гулозы, аллозы, альтрозы, идозы, арабинозы, ксилозы, ликсозы и/или рибозы. Предпочтительно G представлено по существу исключительно остатками глюкозы. Межуглеводные связи могут образовываться между положением 1 и 2, 3, 4 или 6 соседнего углевода. Гидроксильные группы углеводных остатков могут быть замещены, например, этерифицированы короткими алкильными цепочками из 1-4 атомов углерода. Предпочтительно углеводный остаток несет не более чем один такой заместитель.

X имеет среднее значение и обычно означает степень полимеризации. Желательно, чтобы X имело значение в интервале между 1 и 8. Предпочтительно X имеет значение между 1 и 3, более предпочтительно между 1 и 1.8.

Алкилполигликозиды формулы $RO(G)_x$, т.е. формулы, приведенной выше, в которой t означает ноль, доступны от фирм Horizon Chemical Company, BASF и Henkel.

О-Алканоилполигликозиды формулы $RCOO-(G)_x$ описаны в международной заявке 88/10174 (Novo Industry A/S). Поверхностно-активные вещества, описанные там, являются, в частности, сложными эфирами глюкозы с ацильной группой, присоединенной по положению 3 или 6, такими, как 3-О-ацил-D-

глюкоза или 6-О-ацил-D-глюкоза. Известны 6-О-алканоилглюкозиды, в которых алканоильная группа включает алкильную или алкенильную группу, содержащую от 7 до 13 атомов углерода. Остаток глюкозы может быть алкилирован по положению 1 алкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов углерода, такой, как этильная или изопропильная группа. Алкилирование по положению 1 позволяет получать такие соединения региоспецифичным энзиматическим синтезом, как описано Bjorkling и др. (J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, 934).

Альдобионамиды представляют собой амиды альдобионовой кислоты или альдобионолактона. Альдобионовые кислоты - это дисахариды или полисахариды, в которых альдегидная группа (как правило, в положении C₁ углевода) замещена карбоновой кислотой. При высушивании они циклизуются в альдобионолактоны. Дисахарид может быть, в частности, лактозой или мальтозой, поэтому альдобионамид является лактобионамидом или мальтобионамидом. Дополнительная информация об альдобионамидах и их получении приводится в европейской заявке на патент 550278.

Описания амидов алкилполигидроксижирных кислот приводятся в патенте США 2965576, европейских патентах 220676 и 550557 и в приведенных в них ссылках. Сополимеры полиэтиленоксида и полипропиленоксида коммерчески доступны под торговым названием плуроник (Pluronic).

Пенящиеся свойства поверхностно-активных агентов можно оценить с помощью теста, проводимого с участием группы экспертов. Подходящим числом экспертов в группе является 20. Каждый участник надевает хирургические перчатки, вывернутые

наизнанку, которые сначала промывает мылом для удаления с их поверхности любого порошка, например, талька, и высушивает их. Готовят тестируемые растворы, содержащие 2% весовых поверхностно-активного агента в деминерализованной воде. Для проведения каждого опыта 2.5 мл тестируемого раствора медленно дозируют с помощью шприца на сухие перчатки. Затем участник потирает свои руки одна об другую в ходе и после дозирования раствора поверхностно-активного агента на них таким образом, чтобы вызвать образование пены. Участник заботится о том, чтобы раствор не стекал с рук. Участник продолжает образовывать пену путем потирания рук одна об другую в течение примерно 10-20 секунд до тех пор, пока не ощутит, что количество пены не изменяется, после чего объем пены на перчатках измеряется участником путем погружения его рук в сосуд с водой, над которым располагается калиброванная сборная воронка таким образом, чтобы сходящая с рук пена попадала в сборную воронку. Результаты, полученные каждым участником, усредняются.

Поверхностно-активный агент может считаться пенящимся, если объем полученной пены больше 10 см³. Альтернативное определение состоит в том, что объем пены для пенящегося поверхностно-активного агента должен составлять, по меньшей мере, половину объема, генерированного таким же объемом раствора с эквивалентной концентрацией О-лаурилсульфата натрия, содержащего в среднем 3 остатка этиленоксида.

Ряд поверхностно-активных агентов были протестированы в соответствии с приведенной выше методикой и получены следующие результаты.

Поверхностно-активное вещество (2% весовых от общего поверхностно-активного агента)		Геометрическое среднее значение объемов пены/см ³
Торговое название	Аббревиатура	
Brij 58	C ₁₆ E ₂₀	3.390
Genapol ZRO	SLES	21.500
Dehyton K	CAPB	35.726
Genapol ZRO и Dehyton K	SLES/CAPB (13:2 по весу)	19.303
Plantaren 2000 UP	APG	47.705
Genapol ZRO с Dehyton K и Brij 58	SLES/CAPB/C ₁₆ E ₂₀ (13:2:5 по весу)	14.815
Jordapon CI с Dehyton K	SCI/CAPB (13:2 по весу)	27.667

Brij 58, поставляемый фирмой ICI, представляет собой жирный C₁₆-спирт, этоксилированный в среднем 20 остатками этиленоксида (C₁₆E₂₀).

Genapol ZRO, поставляемый фирмой Henkel, представляет собой кокоамидопропилбетаин (CAPB).

Plantaren 2000 UP, поставляемый фирмой Henkel, представляет собой алкилполиглюкозид, в котором алкильная цепь содержит в среднем 10 атомов углерода, и молекула содержит в среднем 1.4 глюкозидных остатка.

Jordapon CI, поставляемый фирмой PPG Mazer, представляет собой кокоилизетионат натрия (SCI).

Dehyton K, поставляемый фирмой Henkel, представляет собой амидопропилбетаин кокоат

В предпочтительном варианте осуществления изобретения состав содержит относительно высокие количества полиольных материалов. Типично полиольные соединения могут присутствовать в количестве до 90% весовых, предпочтительно 2-60% весовых, более предпочтительно 5-50% весовых, наиболее предпочтительно 10-45% весовых от состава.

Соответствующие полиольные материалы включают глицерин, сорбит, гексан-д.иол, пропан-1,2-диол, 1,3-бутенгликоль, гексиленгликоль и пропиленгликоль, а также полиэтиленгликоли и полипропиленгликоли. Соответствующие полиэтиленгликоли и полипропиленгликоли обычно имеют молекулярную массу в интервале 100-4000, более предпочтительно 200-2000. Предпочтительным полиольным материалом является глицерин.

Было найдено, что включение полиольного материала в составы по изобретению обеспечивает разнообразные преимущества. В первую очередь было показано, что составы по изобретению, которые содержат относительно высокие количества полиолов, имеют повышенную устойчивость в тесте с повторяющимися циклами замораживания/оттаивания. Кроме того, было показано, что составы, содержащие высокие количества полиолов, имеют относительно хорошую целостность, в частности, в отношении их вязкости и их способности суспендировать частицы.

Составы, содержащие полиолы, могут также иметь улучшенную прозрачность, в частности, при необходимости обеспечить более полное структурирование продукта (например, с помощью глин или карбомерных полимеров). Включение высоких количеств полиолов может также способствовать введению в состав и загущению

полезных агентов. К тому же включение высоких количеств полиола, наряду с использованием полимера или полимерной смеси, может обеспечить повышение устойчивости консистенции пены.

Кроме того, было обнаружено, что использование относительно высоких количеств полиолов снижает зависимость системы, содержащей полимеры или полимерные смеси, от со-структурантов (таких, как глины). Кроме этого, было обнаружено, что содержание воды в таких композициях может быть снижена, поскольку для гидратации со-структуранта требуется меньшее количество воды, что на практике увеличивает для квалифицированных специалистов выбор поверхностно-активных систем, которые могут применяться или находиться в составе.

Показано также, что применение в системах высоких количеств полиолов имеет преимущества с точки зрения технологической перспективы, поскольку, как уже упоминалось в заявке, желательно, чтобы поверхностно-активные вещества добавлялись к полимерной смеси после того, как она была образована и охлаждена, чтобы избежать разделения фаз. Добавление относительно высоких количеств полиолов может привести к смещению границы фаз состава, означая, что могут образоваться изотропные жидкости с низкой вязкостью. Их относительно легко обрабатывать по сравнению с высоковязкими жидко-кристаллическими фазами (такими, как H₁ или кубическая), которые тем не менее могут образоваться в некоторых обстоятельствах.

В составы по данному изобретению могут включаться и другие

материалы. Варианты включают красители, агенты для придания составу непрозрачности (заглушители), органические полимеры, отдушки, включая дезодорирующие отдушки, бактерицидные агенты для уменьшения микрофлоры на коже, антиоксиданты и другие консерванты.

Составы по изобретению, возможно, могут содержать полезный агент. Полезным агентом может быть смягчающее масло, под которым подразумевается вещество, которое смягчает кожу (корнеальный слой) непосредственно или путем уменьшения содержания воды и поддержания ее в смягченном состоянии путем сохранения пониженного содержания воды.

Соответствующие смягчители и полезные агенты включают:

(а) силиконовые масла, смолы и их модификации, такие, как линейные и циклические полидиметилсилоксаны; амино-, алкил, алкиларил- и арилсиликоновые масла;

(б) жиры и масла, включая природные жиры и масла, такие, как жожоба, соевое масло, масло рисовых отрубей, масло авокадо, миндальное масло, оливковое масло, кунжутное масло, персиковое масло, касторовое масло, кокосовое масло, норковое масло, жир какао, животный жир, лярд; твердые масла, полученные путем гидрогенизации упомянутых выше масел, и синтетические моно-, ди- и триглицериды, такие, как глицерид миристиновой кислоты и глицерид 2-этилгексановой кислоты;

(в) воск, такой, как карнауба, спермацет, пчелиный воск, ланолин и их производные;

(г) гидрофобные растительные экстракты;

д) углеводороды, такие, как полиэтилен, жидкие парафины, вазелин, петролатум, микрокристаллический воск, церезин, сквален, пристан и минеральное масло;

(е) высшие жирные кислоты, такие, как лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, бегеновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, ланолиновая, изостеариновая, и полиненасыщенные жирные кислоты (PUFA);

(ж) высшие спирты, такие, как лауриловый, цетиловый, стеариловый, олеиловый, бегениловый, холестерин и 2-гексилдеканол;

(з) сложные эфиры, такие, как цетилоктаноат, миристиллатат, цетиллатат, изопропилмирилат, миристилмирилат, изопропилпальмитат, изопропиладипат, бутилстеарат, децилолеат, изостеароилглицерин, моностеароилглицерин, дистеароилглицерин, тристеароилглицерин, алкиллатат, алкилцитрат и алкилтарtrat;

(и) эфирные масла, такие, как ментоловое, жасминное, камфорное, масло туи западной, померанцевое, гуи, скипидарное, коричное, бергамотовое, цитрусовое, аирное, хвойное, лавандовое, лавровое, гвоздичное, масло туевика японского, эвкалиптовое, лимонное, подсолнечное, тимьяновое, масло перечной мяты, розовое, шалфейное, ментоловое, цинеоловое, эвгеноловое, цитралевое, цитронеллалевое, борнеоловое, линалооловое, гераниоловое, энотеровое масло, камфорное, тимоловое, спирантоловое, пиненовое, лимоненовое и терпеноидное;

(к) липиды, такие, как холестерин, церамиды, эфиры сахарозы и псевдо-церамиды, как описанные в европейском патенте 556,957;

- (л) витамины, такие, как витамин А и Е, и алкиловые эфиры витаминов, включая алкиловые эфиры витамина С;
- (м) светопротекторы, такие, как октилметоксилциннамат (Parsol MCX) и бутилметоксилбензоилметан (Parsol 1789);
- (н) фосфолипиды;
- (о) антимикробные агенты;
- (п) гидроксикислоты, такие, как α - и β -гидроксикислоты;
- (р) катионные полимеры для кондиционирования кожи или для облегчения отложения на коже полезного агента; и
- (с) смеси любых упомянутых выше компонентов.

Особо предпочтительным полезным агентом является силикон, предпочтительно силиконы, имеющие вязкость выше примерно 50000 сП. Одним из примеров является полидиметилсилоксан, имеющий вязкость около 60000 сСт. Полезный агент обычно будет присутствовать в составах по изобретению при уровнях 0.1-20% весовых.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Пример 1

Был приготовлен ряд составов, содержащих каррагенан вместе с поверхностно-активным агентом. Используемые каррагенаны приведены в следующей таблице.

Название материала	Торговое название	Поставщик
каппа-Каррагенан	Genugel X0909	Hercules
йота-Каррагенан	Genuviso X0908	Hercules
лямбда-Каррагенан	Genugel X3948	Hercules

Использовали два поверхностно-активных вещества: О-лаурилсульфат натрия, в среднем 3 ЕО (этиленоксидные единицы) (SLES) и кокоамидопропилбетаин (CAPB), фирмы Goldschmidt как тегобетаин СК (Tegobetain СК).

Поверхностно-активные агенты использовали при постоянном соотношении: 13 частей SLES и 2 части CAPB. Общий метод получения состоял в растворении поверхностно-активного агента в деминерализованной воде для приготовления концентрированного раствора (25% весовых поверхностно-активного агента) при 60-70°C. Полимер в порошкообразной форме растворяли в деминерализованной воде при 90-100°C. Соответствующие количества двух растворов затем смешивали для получения раствора, содержащего 10% весовых поверхностно-активного агента и выбранной концентрации полимера. К этому раствору прибавляли электролит. Полученный раствор помещали в сосуд миксера марки ТК Agi Номо, как описано ранее со ссылкой на фиг. 1. Далее состав охлаждали в миксере от 75°C до 20°C при скорости перемешивания 100 об/мин в течение 60 минут.

Полученные составы приведены в следующей таблице.

№	Каппа (% вес.)	Йота (% вес.)	Лямбда (% вес.)	KCl (% вес.)	CaCl ₂ (% вес.)	Пропан-1,2-диол (% вес.)
1	1.5	-	-	0.26	-	-
2	2	-	-	0.26	-	-
3	2.5	-	-	0.26	-	-
4	3	-	-	0.26	-	-
5	4.6	-	-	0.26	-	5
6	2	-	-	0.50	-	-
7	1	1	-	0.26	0.62	-
8	2	0.3	-	0.26	-	-
9	2	-	0.3	0.26	-	-
10	2	-	0.6	0.26	-	-
11	2	-	1	0.26	-	-

Сравнение образцов 1-5 показывает небольшое, но прогрессирующее увеличение вязкости для каппа-каррагенана при концентрации до 3%. При концентрации 4.4% система вязкая и пастообразная, но еще легко размазывается при растирании (пропан-1,2-диол был добавлен к исходному раствору поверхностно-активного агента для того, чтобы было можно использовать более высокие концентрации без образования гексагональной фазы). Увеличение концентрации KCl до 0.5% (образец 6) для повышения устойчивости геля, по-видимому, не привело к более вязкой системе.

Образцы 7 и 8, содержащие некоторое количество йота-

каррагенана, по своим свойствам напоминали образец 2, но были несколько более эластичными благодаря наличию йота-каррагенана.

Эффект лямбда-каррагенана (образцы 9, 10 и 11) состоит в увеличении однородности, но без большого влияния на вязкость.

Часть сдвигового геля образца 4, содержащего 3% весовых каппа-каррагенана, была вновь нагрета до 70°C и без перемешивания охлаждена до комнатной температуры. В результате получен стойкий гель, что свидетельствовало о том, что подвижность состава, образовавшегося при сдвиге, должна быть обусловлена трансформацией раствора каррагенана при охлаждении в мелкие частицы геля.

Пример 2

Образцы 4, 8 и 10 из предыдущего примера помещали в полупрозрачные полиэтиленовые тюбики на 150 мл с выходным отверстием 1.5 мм.

Эти образцы оценивали 24 участницы, которым поручалось наблюдать внешний вид и текучесть продуктов в тюбике, затем выдавливать некоторое количество состава из тюбика на прозрачную пластиковую пластинку и проводить визуальное наблюдение продукта, затем осязать продукт кончиками пальцев. Впоследствии их попросили вымыть кисти рук, используя каждый продукт. Для сравнения участницам давали обычный гель для душа, в котором поверхностно-активный агент был загущен путем включения в него соли.

Участницы, как правило, отмечали, что продукты по данному изобретению были менее липкими и тягучими, чем контрольный

состав, и что при дозировании из тюбика дозированный материал был менее склонен к оседанию под действием своего собственного веса. (Это наблюдение может быть объяснено свойством сильного разжижения при сдвиге продукта по изобретению.) При использовании для мытья продукты по изобретению воспринимались как очищающие, поскольку как было обнаружено после высушивания на коже практически не было заметно ни какого-либо осадка, ни липкости.

Пример 3

Получали сдвиговые агаровые гели. Использовали агар марки Deltagar LTS от Quest International, Kilnagleary, Carriglane, Co., Корк, Ирландия. Использовали также ксантан марки Keltrol F от Kelco. Агар или смесь агара и ксантана растворяли в деминерализованной воде и охлаждали от 75°C до 20°C. Концентрации полимеров и вязкость полученных составов были следующие:

Агар (% вес.)	Ксантан (% вес.)	Вязкость при 10 ⁻¹ сек (мПа·с)	Приблизительный диаметр шарика (мкм)
1	-	1800	100-200
2	-	3000	50-150
2	0.05	5000	50-100
4	-	18000	10-30

Составы исследовали под микроскопом. Наблюдалось образование гелевых шариков с приблизительным размером,

приведенным в таблице. При 1% и 2% агара можно было видеть шарики с выступающими из них небольшими нитями.

Включение малой концентрации ксантана привело к образованию слегка уменьшенных шариков с меньшими нитями, выступающими из них. Состав был значительно однороднее и менее вязкий.

Составы, содержащие 2% и 4% агара, смешивали с концентрированными водными растворами поверхностно-активного агента (35% весовых) в пропорции, обеспечивающей состав, содержащий 10% весовых поверхностно-активного агента (13:2 SLES:CAPB, как в примере 1). Смешение проводили в стакане при 20°C с использованием лопастной мешалки, приводимой в движение расположенным сверху мотором, при достаточно низкой скорости, чтобы избежать включения в состав пузырьков воздуха.

Пример 4

Гель для душа получали следующим образом, используя прибор, в основном, приведенный на фиг. 2, но без теплообменника А3. Агар, хлорид кальция, сорбат калия и сорбиновую кислоту растворяли в горячей воде (>90°C), используя мешалку Silverson. Полученный горячий раствор агара (М) переносили в резервуар Т1, который представляет собой емкость на 5 л с рубашкой, снабженную донной мешалкой, дефлектором и герметично закрывающейся крышкой, и поддерживали температуру 95°C. Выдерживали при этой температуре в течение 30 минут. Поверхностно-активную смесь готовили путем разбавления двух частей 70% активной пасты О-лаурилсульфата натрия (SLES) (Manro BES) с одной частью пропиленгликоля с целью получения 46.7% активного раствора

поверхностно-активного агента. К этому раствору прибавляли 100% активный кокоамидопропилбетаин (Tegobetain СК) (CAPB) в количестве, достаточном для достижения соотношения 13 частей SLES к 2 частям CAPB. При желании добавляли красители, отдушку и антиоксидант, и конечный раствор поверхностно-активного агента (N) переносили в резервуар T2, который был второй пятилитровой емкостью с рубашкой, поддерживаемой при 30°C. Избегали аэрации смеси путем ограничения скорости мешалки до менее чем 60 об/мин. Составы растворов (M) и (N) приведены в следующей таблице вместе с составами, содержащими в целом 16% поверхностно-активного агента.

Составы - пример 4			
Компонент	Раствор M (% весовой)	Раствор N (% весовой)	Состав продукта (% весовой)
Агар (Luhara 1253)	4.50	-	3.00
Сорбат калия	0.10	-	0.07
Сорбиновая кислота	0.40	-	0.28
CaCl ₂ ·2H ₂ O	3.38	-	2.30
SLES (чистый)	-	43.28	13.867
CAPB (100% активный)	-	6.68	2.133
Красители	-	0.00447	0.003
Пропиленгликоль	-	13.65	9.29
Деионизированная вода	91.62	36.39	69.06

Микровотаторная линия с размещением, которое показано на фиг. 2, содержала резервуар с рубашкой T1, соединенный с одним каналом P1 дозирующего поршневого насоса и после этого с двумя шнековыми кристаллизаторами-теплообменниками A1 и A2, каждый объемом примерно 15 мл и расположенными в ряд. Питающий резервуар с рубашкой T2 был соединен со вторым каналом P2 дозирующего насоса и от него с одним концом цилиндрического миксера для кристаллизации С объемом примерно 150 мл. Температуру рубашки этих модулей контролировали с помощью гликоля, нагретого или охлажденного с помощью соответствующим образом калиброванного циркулирующего состава.

Горячую воду (95°C) прокачивали через вотаторную линию, чтобы предварительно нагреть модули и подающие линии. Затем раствор агара (М) качали через линию насосом P1, установленном на 100% до тех пор, пока не образовался сдвиговый гель. Этот материал или отправляли на расходование, или снова обрабатывали в подающем резервуаре T1. Тем временем раствор поверхностно-активного агента (N) качали (P2, установленный на 47%) через миксер С при неподвижном роторе. После заполнения ротор миксера С запускали и устанавливали на 50 об/мин. Сдвиговый гель, образованный из раствора (М), подавали в отверстие, расположенное в центре цилиндра миксера С. Полученный таким образом гель для душа имел состав, приведенный выше в таблице под заголовком «Состав продукта». Его собирали на выходе миксера С и упаковывали в пластиковые бутылочки. Типичные рабочие условия приведены в следующей таблице.

Условия процесса - пример 4							
	T1	T2	P1	P2	A1	A2	C
Температура рубашки, °C	95	30	-	-	75	0	30
Температура продукта на выходе, °C	-	-	56.7	-	69.1	12.9	26
Скорость ротора, об/мин	<60	<60	-	-	1000	2000	500
Ход насоса, %	-	-	100	47	-	-	-

Получали гель для душа, фазоустойчивый, вязкий, пенящийся и по существу прозрачный, обладающий пиковой способностью (т.е. свойством сохранять форму) при выдавливании из бутылки. При применении продукт обладал превосходным нетягучим разжижением и после высыхания оставлял на коже приятное ощущение гладкости, но не липкости.

Пример 5: основа увлажняющего геля для душа

Увлажняющий гель для душа получали способом, подобным тому, который описан в примере 4. Агар, казеинат натрия, сорбат калия и сорбиновую кислоту растворяли в горячей воде (>90°C), используя мешалку Silverson. Горячий раствор перед использованием выдерживали при 90°C в резервуаре T1 в течение 30 минут. Масляную фазу диспергировали в растворе агара, используя

гомогенизатор (фирмы Сгерасо) для получения среднего размера масляной капли 1 мкм в образующейся эмульсии М. Состав пенящегося поверхностно-активного агента N (приблизительно 50% активный) помещали в отдельный резервуар и выдерживали при 30°C при медленном перемешивании (<60 об/мин). Составы растворов М и N приведены в следующей таблице вместе с составом полученного из них продукта, который содержал всего 10% поверхностно-активного агента.

Капли масла сохранялись в суспензии в составе продукта.

Составы - пример 5			
Компонент	Раствор М (% весовой)	Раствор N (% весовой)	Состав продукта (% весовой)
Агар (Luhara 1253)	4.00	-	3.17
Сорбат калия	0.10	-	0.08
Сорбиновая кислота	0.40	-	0.32
Казеинат натрия (DMV)	2.00	-	1.60
SLES (чистый)	-	43.28	8.667
SAPB (100% активный)	-	6.66	1.333
Смесь масел	10.00	-	7.94
Пропиленгликоль	-	13.65	9.29
Деионизированная вода	83.50	36.41	67.60

Растворы М и N обрабатывали, используя микровотаторную линию и методику примера 4. Рабочие условия были такими, как

приведенные в таблице ниже. Продукт представлял собой густой белый пенящийся гель для душа, обладающий при применении свойствами хорошего разжижения и нетягучести при истечении. Он оставлял на коже ощущение гладкости и увлажнения.

Условия процесса - пример 5							
	T1	T2	P1	P2	A1	A2	C
Температура рубашки, °C	95	30	-	-	95	5	5
Температура продукта на выходе, °C	-	-	68.0	-	-	22.9	8.6
Скорость ротора, об/мин	<60	<60	-	-	1000	2000	1000
Ход насоса, %	-	-	100	26	-	-	-

Пример 6: основа увлажняющего геля для душа

Повторяли пример 5, но без эмульгатора (казеината натрия). Продукт представлял собой устойчивый густой белый гель. При начальном нанесении на кожу он практически не пенился и более походил на очищающий крем, однако при разбавлении водой в ходе обычной процедуры мытья образовывал обильные количества пены, оставляя на коже ощущение гладкости и увлажненности. Составы растворов М и N и продукта приведены в следующей таблице:

Составы - пример 6

Компонент	Раствор М (% весовой)	Раствор N (% весовой)	Состав продукта (% весовой)
Агар (Luhara 1253)	4.00	-	3.17
Сорбат калия	0.10	-	0.08
Сорбиновая кислота	0.40	-	0.32
SLES (чистый)	-	43.28	8.667
CAPB (100% активный)	-	6.66	1.333
Смесь масел	10.00	-	7.94
Пропиленгликоль	-	13.65	9.29
Деионизированная вода	81.50	36.41	66.03

Пример 7: основа густого увлажняющего геля для душа

Повторяли пример 5, используя более высокую концентрацию агара, с заменой казеината натрия желатином (Bloom 150) и с добавлением хлорида кальция в раствор М. Раствор поверхностно-активного агента N оставался без изменений. Составы приведены в следующей таблице:

Составы - пример 7			
Компонент	Раствор М (% весовой)	Раствор N (% весовой)	Состав продукта (% весовой)
Агар (Luxara 1253)	4.50	-	3.20
Сорбат калия	0.10	-	0.08
Сорбиновая кислота	0.40	-	0.32
Желатин (Bloom 150, Extraco)	0.75	-	0.60
CaCl ₂ ·2H ₂ O	2.876	-	2.30
SLES (чистый)	-	43.28	8.667
CAPB (100% активный)	-	6.66	1.333
Смесь масел	12.502	-	10000
Пропиленгликоль	-	13.65	9.29
Деионизированная вода	81.00	36.41	63.65

Условия процесса в эмульсионной линии были такими, как приведенные в следующей таблице:

Условия процесса - пример 7							
	T1	T2	P1	P2	A1	A2	C
Температура рубашки, °C	95	30	-	-	95	5	5
Температура продукта на выходе, °C	-	-	64.1	-	69.1	8.7	8.3
Скорость ротора, об/мин	<60	<60	-	-	1000	2000	1000
Ход насоса, %	-	-	100	26	-	-	-

Пример 8: основа шампуня для волос

Проводили получение раствора с очень высокой вязкостью и высокой активной концентрацией поверхностно-активного агента и содержащего обычную пенящуюся, очищающую волосы поверхностно-активную фазу таким образом, чтобы сделать возможным разбавление в шампунь для волос в ходе дальнейшей технологической обработки. Как и в примере 4, агар растворяли вместе с сорбатом калия, сорбиновой кислотой и хлоридом кальция в горячей воде ($>90^{\circ}\text{C}$), используя миксер Silverson для получения раствора агара М.

Поверхностно-активную смесь получали путем растворения двух частей пасты 70% активного О-лаурилсульфата натрия (SLES) (Manro BES) с одной частью пропиленгликоля с целью получения активного поверхностно-активного раствора. К этому раствору прибавляли 100% активный кокоамидопропилбетаин (Tegobetaine CK) (CAPB) в количестве, достаточном для достижения соотношения 13 частей SLES и 2 частей CAPB. Добавляли антиоксидант, и конечный раствор (N) переносили в подающий резервуар, поддерживаемый при 30°C . Избегали аэрации смеси путем ограничения скорости мешалки до менее чем 60 об/мин. Составы растворов М и N и высоковязкого состава, полученного из них, который содержал 24% поверхностно-активного агента, приведены в следующей таблице:

Составы - пример 8			
Компонент	Раствор М (% весовой)	Раствор N (% весовой)	Состав продукта (% весовой)
Агар (Luhara 1253)	4.5	-	2.25
Сорбат калия	0.10	-	0.05
Сорбиновая кислота	0.40	-	0.21
CaCl ₂ ·2H ₂ O	3.38	-	1.76
SLES (чистый)	-	43.28	21.00
САРВ (100% активный)	-	6.24	3.00
Красители	-	0.00	0.00
Пропиленгликоль	-	13.65	15.00
Деионизированная вода	91.62	36.83	56.73

Обработку двух растворов проводили, используя микровотаторную линию и метод примера 4. Условия проведения процесса приведены в следующей таблице:

Условия процесса - пример 8							
	T1	T2	P1	P2	A1	A2	C
Температура рубашки, °C	95	30	-	-	75	5	5
Температура продукта на выходе, °C	-	-	64.1	-	69.1	8.7	8.3
Скорость ротора, об/мин	<60	<60	-	-	500	2500	1000
Ход насоса, %	-	-	100	92	-	-	-

Пример 9: поверхностно-активный гель, основанный на каррагенане

Получали устойчивый пенящийся поверхностно-активный гель, используя смешанные ксантан и каррагенаны. Порошки ксантана (Keltrol F от фирмы Kelco International Ltd), чистого йота-каррагенана (Genuvisco X-0908 от фирмы Hercules) и чистого каппа-каррагенана (Genugel X-0909 от фирмы Hercules) смешивали в сухом виде и затем растворяли в горячей деионизированной воде ($> 80^{\circ}\text{C}$), в которую были добавлены сорбат калия и сорбиновая кислота, с использованием мешалки Silverson. Горячий раствор (М) переносили в снабженный рубашкой резервуар при перемешивании и выдерживали при 85°C . Поверхностно-активную смесь готовили путем разбавления двух частей пасты 70% активного О-лаурилсульфата натрия (SLES) (Manro BES) с одной частью пропиленгликоля с целью образования 46.7% эффективного поверхностно-активного раствора. Этот раствор нагревали до 60°C и прибавляли 100% активного кокоамидопропилбетаина (Tegobetain СК) (CAPB) в количестве, достаточном для достижения соотношения 13 частей SLES и двух частей CAPB. Этот раствор (N) прибавляли к горячему раствору полимера (М) в подающем резервуаре и подвергали обработке в микровотаторной линии, включающей подающий резервуар, дозировочный насос и последовательность из трех шнековых кристаллизаторов-теплообменников, обозначенных А1, А2, А3. Составы и условия процесса приведены в двух следующих таблицах:

Составы – пример 9			
Компонент	Раствор М (% весовой)	Раствор N (% весовой)	Состав продукта (% весовой)
Каппа-каррагенан	1.0		0.80
Йота-каррагенан	1.5	-	1.20
Ксантан	0.10	-	0.08
Сорбат калия	0.20	-	0.05
Сорбиновая кислота	0.40	-	0.21
SLES (чистый)	-	43.28	8.67
SAPB (100% активный)	-	6.68	1.33
Пропиленгликоль	-	7.74	6.19
Деионизированная вода	96.80	42.30	81.47

Условия процесса – пример 9					
	T1	P2	A1	A2	A3
Температура рубашки, °C	85	-	-5	0	0
Температура продукта на выходе, °C	-	43.1	9.4	0.7	2.8
Скорость ротора, об/мин	<60	-	2500	1000	1000
Ход насоса, %	-	100	-	-	-

Пример 10: жидкое мыло

Для получения жидкого мыльного продукта состав предыдущего примера обрабатывали другим способом. Каррагенаны, сорбиновую кислоту и сорбат калия растворяли в горячей воде ($<80^{\circ}\text{C}$) при перемешивании, как ранее, с целью образования раствора М, который выдерживали при этой температуре при перемешивании в резервуаре. Ксантан диспергировали в деионизированной воде, нагревали до 95°C и выдерживали при этой температуре при перемешивании во втором резервуаре Т2 (раствор Х). Раствор поверхностно-активного агента (N) готовили, как в примере 6, и выдерживали при перемешивании в третьем резервуаре Т3 при 30°C .

В процессе использовали микровотаторную линию, показанную на фиг. 3. Она была сконструирована таким образом, что раствор Х подавался из резервуара Т2 с одной стороны миксера С1, тогда как раствор каррагенана М подавался из резервуара Т1 в расположенное в центре отверстие того же миксера. В этом миксере происходило охлаждение и формирование сдвигового геля. После пропускания через шнековый кристаллизатор-теплообменник А для завершения охлаждения, смесь доставляли к расположенному в центре отверстию второго миксера С2, куда уже подавался раствор N из резервуара Т3.

Условия обработки приведены в следующей таблице:

Условия процесса - пример 10									
	T1	T2	T3	P1	P2	P3	C1	A1	C2
Температура рубашки, °C	95	95	30	-	-	-	75	5	5
Температура продукта на выходе, °C	-	-	-	57	-	-	14.4	7.4	10.6
Скорость ротора, об/мин	<60	<60	<60	-	-	-	2000	1000	1000
Ход насоса, %	-	-	-	85	15	43	-	-	-

Пример 11: основа моющей жидкости для тканей

Пенящийся поверхностно-активный продукт, предназначенный для применения при машинной стирке тканей, получали с использованием микровотаторной линии типа представленной на фиг. 2 и описанной в примере 4. Агар, хлорид кальция, сорбат калия и сорбиновую кислоту растворяли в горячей воде (>90°C), используя мешалку Silverson. Горячий раствор (M) переносили в резервуар с рубашкой T1, снабженный донной мешалкой, дефлектором и герметично закрывающейся крышкой, и выдерживали при 95°C в течение 30 минут. Поверхностно-активную смесь готовили путем разбавления пасты 70% активного О-лаурилсульфата (SLES) (Manro BES) с пропиленгликолем и смесью неионного и анионного поверхностно-активных веществ. Добавляли по желанию красители, отдушку и консервант, и полученный раствор (N), имеющий состав, приведенный ниже в таблице, переносили в подающий резервуар T2, в котором поддерживали температуру 30°C. Избегали аэрации смеси

путем ограничения скорости мешалки ниже 60 об/мин. Обработка была такой, как в примере 4. Состав продукта имел вид оптически прозрачной жидкости, способной суспендировать частицы нерастворимых твердых веществ. Общее количество поверхностно-активного агента составляло 22.9%.

Составы и условия процесса приведены в следующих двух таблицах:

Составы - пример 11			
Компонент	Раствор М (% весовой)	Раствор N (% весовой)	Состав продукта (% весовой)
Агар (Luxara 1253)	3.00	-	1.24
SLES (чистый)	0.0	18.54	10.86
Непнящаяся поверхностно-активная смесь	-	20.55	12.04
Пропиленгликоль	-	10.17	5.96
Деионизированная вода	97.00	50.74	69.90

Условия процесса - пример 11							
	T1	T2	P1	P2	A1	A2	C
Температура рубашки, °C	95	30	-	-	75	5	5
Температура продукта на выходе, °C	-	-	56.3	-	91.8	18.7	-
Скорость ротора, об/мин	<60	<60	-	-	1000	4000	2000
Ход насоса, %	-	-	70	99	-	-	-

Пример 12: пенящийся очиститель

Этот процесс осуществляли с использованием микровотаторной линии, как показано на фиг. 4. Геллан (Kelcogel F от фирмы Kelco) растворяли в горячей деионизированной воде ($>90^{\circ}\text{C}$), используя миксер Silverson, переносили в резервуар с рубашкой T1 при перемешивании и выдерживали при 90°C при медленном перемешивании (раствор M). Готовили раствор хлорида кальция в деионизированной воде и переносили его при перемешивании во второй резервуар T2. Готовили поверхностно-активную смесь N из примера 4 и переносили ее при перемешивании в третий резервуар T3. Микровотаторная линия содержала два подающих резервуара T1 и T2, соединенных через отдельные каналы P1 и P2 дозирующего насоса с тройником, расположенным на входе в первый шнековый кристаллизатор-теплообменник A1, за которым расположились последовательно миксер C1 и два дополнительных теплообменника A2 и A3. Наконец, выход из последнего теплообменника A3 был соединен с расположенным в центре отверстием второго миксера C2, который заполнялся из подающего резервуара T3 через канал третьего дозирующего насоса P3.

Три раствора (M, N и CaCl_2) подвергали обработке в этой линии с образованием устойчивого разливаемого продукта, содержащего 16% поверхностно-активного агента, который при применении хорошо пенился. Составы и условия процесса приведены в следующих двух таблицах:

Составы - пример 12				
Компонент	Раствор М (% вес.)	Раствор CaCl ₂ (% вес.)	Раствор N (% вес.)	Состав продукта (% вес.)
Геллан	1.875	-		0.80
CaCl ₂ ·2H ₂ O	-	2.7		0.50
SLES (чистый)	-		43.28	8.67
САРВ (100% активный)	-		6.68	1.33
Пропиленгликоль	-		14.55	9.90
Деионизированная вода	98.13	97.30	50.04	88.40

Условия процесса - пример 12				
	Температура рубашки (°C)	Температура продукта на выходе (°C)	Скорость ротора (об/мин)	Ход насоса (%)
T1	90	83	<60	-
T2	90	-		-
T3	30	-		-
P1	-	-	-	80
P2	-	-	-	20
P3	-	-	-	47
A1	-15	15	250	-
C1	0	-	2000	-
A2	0	6.5	1000	-
A3	0	3	1000	-
C2	5	-	1000	-

Пример 13-26: пенящиеся очистители

Получали следующие составы, используя резервуар с рубашкой, заполненной водой, и снабженный скрепером, подобный тому, который описан для примера 1, при необходимости, возможно, в вакууме, в особенности тогда, когда состав, подвергающийся обработке, является относительно густым (например, содержит агар в относительно высокой концентрации) или когда особо требуется избежать аэрации. Условия обработки были по существу такими, которые описаны для примера 11, где агар, вода и полиолы (например, глицерин, PEG 400 (полиэтиленгликоль 400), пропан-1,2-диол) и этанол, предварительно приготовленные в виде растворов, смешивали с использованием мешалки Silverson перед переносом в резервуар с рубашкой T1 и выдерживанием при 95°C. Затем оставшиеся компоненты, за исключением отдушки и консерванта, объединяли с поверхностно-активными веществами и обрабатывали, как описано для примера 11.

RU 2 2 1 7 4 8 8 C 2

RU 2 2 1 7 4 8 8 C 2

Пример (% весовой)						
Компонент	13	14	15	16	17	18
Агар (Luhara 1253)	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	1.3
Кокоилсаркозиновая кислота	3.7	3.7	3.7	-	-	-
N-Кокоил-DL-аланин	3.8	3.8	3.8	-	3.5	-
Лауриновая кислота	6.6	6.6	6.6	8.8	10.0	-
Кокоамидостанол	1.9	1.9	1.9	2.5	-	-
Триэтаноламин	5.0	5.0	5.0	-	13.4	6.7
Полоксамер PEO (150) PPO (30)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	-
Глицерин	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	54.0
PEG 400	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	3.5
Капсулы минерального масла, 1 мм	1.0	-	-	1.0	1.0	-
Полиэфирные волокна, 10-25 мкм	-	1.0	-	-	-	-
Opacified (TiO ₂) agarchop гель	-	-	1.0	-	-	-
Отдушка	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Катан CG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
Кокоилглицинат калия	-	-	-	8.8	-	-
Гидроксид калия	-	-	-	4.9	-	-
C ₉ -C ₁₅ -моно/диалкил- фосфорная кислота	-	-	-	-	7.0	-
Кокоилглутаминная кислота	-	-	-	-	-	11.8
Миристилглутаминовая кислота	-	-	-	-	-	4.0
РОЕ-сорбитантриизостеарат	-	-	-	-	-	1.4
Вода	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100

Пример (% весовой)

Компонент	19	20	21	22	23	24	25	26
Агар (Luhara 1253)	4.5	1.0	1.0	3.0	3.0	2.0	1.3	2.0
Кокоилглицинат калия	18.0	18.0	6.0	-	-	18.0	11.7	18.0
Глицерин	16.0	50.0	90.0	-	14.0	-	9.1	-
PEG 400	16.0	-	-	-	14.0	-	9.1	-
Отдушка	0.1	0.1	-	0.1	-	-	-	-
Катан CG	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Микрокапсулы минерального масла, 1 мм	-	0.4	-	-	-	-	-	-
C ₉ -C ₁₅ -моно/диалкил-фосфорная кислота	-	-	-	12.4	12.4	-	-	-
C ₁₂ -C ₁₄ -моноалкилцитрат (4EO)	-	-	-	2.6	-	-	-	-
Гидроксид калия	-	-	-	6.0	6.0	-	-	-
Пропан-1,2-диол	-	-	-	28.0	-	-	-	-
О-Лаурилкарбоновая кислота (10EO)	-	-	-	-	2.9	-	-	-
Осажденная двуокись кремния	-	-	-	-	3.0	-	-	-
Феникс 3000, возм. FW	-	-	-	-	-	0.1	0.1	-
Этанол	-	-	-	-	-	-	35.0	35.0
Неосорб 70/70 (70% раствор сорбита)	-	-	-	-	-	До 100	-	-
Вода	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100

В составах 25 и 26 этанол дополнительно добавляли к сдвиговому гелю.

В некоторых вариантах воплощения изобретения, включающих относительно высокие количества (например, выше чем примерно 5%, возможно выше чем примерно 20%) одноатомных спиртов с короткой цепью, таких, как этанол, можно получать сдвиговый гель в присутствии спирта без поверхностно-активного агента и затем позднее дозировать поверхностно-активный агент для того, чтобы получить конечную композицию. Это обеспечивает способ получения составов, содержащих относительно высокие количества короткоцепочечных одноатомных спиртов, - составов, которые получить иным способом довольно трудно.

Было обнаружено, что различные полезные свойства обусловлены характеристиками упомянутых выше составов. Например, было найдено, что составы, которые содержали кокоилглицинат калия, имели хорошую прозрачность и разжижение при сдвиге, подходящее для непосредственного нанесения, например, на лицо. Было найдено также, что различные составы содержат поверхностно-активный агент в изотропном растворе в интервале температур 5-45°C, в этом случае вязкость продукта регулируется только частицами сдвигового геля. В этих случаях вязкость относительно устойчива к температуре, что благоприятствует расфасовке продукта, делая его пригодным, например, для помещения в тубики.

Было найдено также, что составы, включающие довольно существенные количества полиолов, толерантны к соэкструзии или впрыскиванию в них поверхностно-активного агента в ходе производства и, конечно, более толерантны, чем системы, которые структурировались с помощью, например, глины или карбопола. К тому же было обнаружено, что включение полиолов имело тенденцию

к воздействию на скорость и механизм застывания, в результате чего относительно мягкий режим сдвига мог быть использован для получения сдвиговых гелей и предотвращения образования твердых гелевых комков в тех частях миксера, где при охлаждении не происходил сдвиг. Составы, содержащие полиолы, имеют также тенденцию к низким уровням синерезиса.

Примеры 27-32

Были приготовлены следующие дополнительные составы для умывания.

В методе получения использовали термостатически контролируемый резервуар со стеночным нагревателем наряду с очищающей стенки лопастью. Резервуар был эвакуирован, чтобы предотвратить захват воздуха. В резервуар загружали воду, полиол и агар с целью предварительного получения раствора. Эту смесь нагревали до 90°C при перемешивании. После этого смесь медленно охлаждали до 50°C при быстром перемешивании лопастной мешалкой для того, чтобы получить сдвиговый гель. В сдвиговый гель прибавляли твердый поверхностно-активный агент, который растворяли путем нагревания состава до 40°C и осторожного перемешивания.

Затем состав охлаждали, прибавляли какую-либо отдушку, консерванты и отбеливатель, и выгружали состав.

Составы содержали относительно высокие уровни полиольных материалов.

% весовой						
Компонент	Пример 27	Пример 28	Пример 29	Пример 30	Пример 31	Пример 32
Вода	38	38	28	32.2	28	28
Глицерин	40	40	40	40	40	40
Агар	2	2	2	2	2	2
Кокоглутамат калия	20	19.8	20	18	17.8	17.8
PEG 400	-	-	10	5	-	10
Отдушка	-	0.15	-	0.15	0.15	0.15
Консервант	-	0.05	-	0.05	0.05	0.05
Отбеливатель	-	-	-	2	2	2
PEG 1500	-	-	-	-	10	-

Примеры 33-40 представляют далее соответствующие составы по изобретению.

% весовой								
Компонент	33	34	35	36	37	38	39	40
Агар	3.2	3.2	3.2	3.2				3.2
Йота-каррагенан					1.2	1.2	1.2	
Каппа-каррагенан					0.8	0.8	0.8	
SLES (как 100%)	10	10	10		8	3	6	10
SAPB (как 100%)	3	3	5	2	2	5		4
Лаурилизетионат натрия		2		3		3	2	2
Лауриламфоацетат			3	2				3
Лаурат калия				12				
Миристат калия					6			
Ягуар 13S		0.5	1.2	0.7	0.4	0.3		0.8
Петролатум		13						
Подсолнечное масло							10	20
Полидиметилсилоксан	5	5						3
Глицерин	3	22		5				
Парсол MSX			6			3		
Парсол 1789			2			1		
Вода до 100%								

