



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108138095 B

(45)授权公告日 2020.03.20

(21)申请号 201680060351.9

(22)申请日 2016.10.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108138095 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(30)优先权数据

15190270.7 2015.10.16 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/074510 2016.10.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/064141 EN 2017.04.20

(73)专利权人 荷兰联合利华有限公司

地址 荷兰鹿特丹

(72)发明人 R·阿斯托尔菲 J·L·巴索

S·R·利奥波尔迪诺

L·F·C·维蒂加尔

V·维雅雅克里施南

Y·K·亚罗沃

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51)Int.Cl.

C11D 9/00(2006.01)

C11D 13/18(2006.01)

(56)对比文件

US 2009253602 A1,2009.10.08,

US 6730642 B1,2004.05.04,

US 5540852 A,1996.07.30,

US 5750481 A,1998.05.12,

审查员 余乐乐

权利要求书1页 说明书14页 附图4页

(54)发明名称

用于制造具有特定选择组分的分散区域的
皂条的方法

(57)摘要

本发明涉及用于制造皂条组合物的方法,所述皂条组合物包含条基质和散布的区域,所述条基质主要包含长链长皂,所述区域主要包含较短链皂。本发明的新型条足够硬以挺过大规模生产,同时递送显著的泡沫值增强的益处,例如,由于从集中区域递送短链皂。令人惊讶地,即使当集中区域中的皂占所用总体皂的小百分比时,它们也形成可观察的κ相图案。

1. 一种用于制造皂条组合物的方法,所述皂条组合物包含75-97%的总条体积的包含长链皂的基质和3至25%的总条体积的散布在所述基质中的区域,所述区域包含短链皂:

其中长链皂是指具有C₁₄或更高的链长的皂分子,并且75%或更多的在所述基质中的所述皂分子是长链皂;

其中短链皂是指具有C₁₂和更低的链长的皂分子,并且75%或更多的在所述区域中的所述皂分子是短链皂;

其中所述方法包括:

- a) 使脂肪材料皂化,其中75%或更多的所述材料具有C₁₄或更高的链长;
- b) 使脂肪材料皂化,其中75%或更多的所述材料具有C₁₂或更低的链长;
- c) 将从流 (a) 形成的皂与从流 (b) 形成的皂在30至50℃的温度下合并;和
- d) 挤出合并的皂混合物以形成条。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤 (a) 和/或步骤 (b) 的皂化期间添加有益剂。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中具有30至50℃熔点的有益剂在30至60℃的温度下在皂化后添加到步骤 (b);或者在30至50℃的温度下添加到步骤 (c)。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在第一和第二步骤中形成的两种皂当在步骤 (c) 中合并时混合1至15分钟。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中皂形成最终基质的50至85%。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中皂形成所述散布的区域的50至85%。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述基质还包含润肤剂、填料、助剂和水。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中最终条中C₁₂和更低的皂的总体水平为3至20%。

用于制造具有特定选择组分的分散区域的皂条的方法

技术领域

[0001] 本发明主要涉及脂肪酸皂条组合物,并且特别涉及用于制造所述组合物的方法。它涉及具有例如主要是较短链皂(单独制备和添加的)的区域(其可以例如通过κ相图案限定)的条组合物,并且该区域通常占最终条组合物的(总条体积的)约3至25%。主要条基质(通常占最终条体积的约75%至97%)主要含有较高链长皂,其是皂条组合物的典型的砖块和灰浆。通过提供散布在主要是长链皂条基质内的主要是短链皂区域,申请人提供了可以被良好挤出(由可接受的硬度值限定),但仍然递送由较短链皂提供的益处(例如,增强的发泡)(如果已经在单步皂化过程中制备皂的共混物,则该益处将丧失或最小化)的条。此外,由于益处是从集中区递送,所以相同益处可以使用总体上低得多的水平的例如短链皂实现。

背景技术

[0002] 用于清洁的皂条通常通过皂化(中和)甘油三酯/脂肪酸制备。在该皂化过程中,各种脂肪(例如牛脂、棕榈油和椰子油共混物)在碱(通常为NaOH)存在下皂化以产生脂肪酸的碱盐(衍生自形成甘油酯的脂肪酸链)和甘油。然后通常用盐水萃取甘油以产生含有皂和水相(例如70%皂和30%水相)的稀脂肪酸皂溶液。然后通常将皂溶液干燥(例如,至约15%的水),并通常将剩余物质混合、碾磨、压条(plodded)、切割并冲压成条。或者,皂溶液可以浇铸到模具、气泡(blisters)等中。

[0003] 见于最终条中的脂肪酸皂的链长根据起始脂肪或油原料而变化(出于本说明书的目的,“油”和“脂肪”可互换使用,除非上下文另有要求)。较长链脂肪酸皂(例如C₁₆棕榈酸的或C₁₈硬脂酸的)通常从牛脂和棕榈油获得,而较短链皂(例如C₁₂月桂酸的)通常可以从例如椰子油或棕榈仁油获得。所产生的脂肪酸皂也可以是饱和或不饱和的(例如油酸)。

[0004] 通常,较长分子量脂肪酸皂(例如C₁₄至C₂₂皂)是不溶性的并且不容易产生泡沫,尽管它们可以帮助使由其他可溶性皂产生的泡沫更加乳脂状和更稳定。相反地,较短分子量皂(例如C₈至C₁₂)和油酸链长皂迅速起泡。然而,较长链皂(通常是饱和的,尽管它们也可以含有一定水平的不饱和的,如油酸的)是期望的,因为它们帮助维持条的结构并且不容易溶解。不饱和皂(例如油酸的)是可溶性的并且像较长链皂那样有助于更稠密、更乳脂状的泡沫。

[0005] 由于,如所指出的,所有脂肪在该过程的开始处添加、皂化和干燥,所以长链长材料和短链长材料两者的皂化一并发生,并且最终皂在整理(finishing)之后均匀分布在整个最终条产品中。当不同链长皂一并皂化时,不形成特定链长皂的集中区域。

[0006] 通常,皮肤有益剂,其将形成最终条的部分,可以在皂化期间或干燥阶段期间(其中温度非常高,例如,高于100℃)与脂肪一起添加。然而,在将这些成分添加到特定产品变体中时,通常在混合期间(在较低温度下)添加它们以避免工厂中的复杂情况。有益剂通常是液体、糊剂或软颗粒,并且可以在该后期阶段足够地添加。在皂化/干燥期间添加有益剂(例如,硅酮;湿润剂,如甘油或山梨糖醇;润肤剂,如棕榈酸异丙酯)确保充分地且均匀地混

合它们。即使对于具有相对高的熔点(例如大于50℃,通常大于60℃)的有益剂,也是如此。这样的有益剂可以在通常用于皂化的温度(90至120℃)下容易地混合,并且热量和有效的混合确保有益剂在整个最终皂基质中完全的均匀化和均匀的引入。

[0007] 如所指出的,一些有益剂(我们称之为“整理辅助材料”)可以并且通常在皂化和干燥之后,而且刚好在皂面(soap noodles)(例如,包含在皂化阶段时添加的有益剂的皂面)被混合、碾磨、压条等之前添加。通常,这种第二类型的有益剂是直接(香料)或间接(防腐剂)改善条的美学质量(特别是视觉、触觉和嗅觉性质)的那些。

[0008] 助剂的实例(可以在皂化时添加的“非整理”材料或者可以在皂化之后且在混合阶段时添加的“整理”材料两者)包括但不限于:香料;遮光剂,如脂肪醇、乙氧基化脂肪酸、固体酯和TiO₂;染料和颜料;珠光剂,如TiO₂涂覆的云母和其他干涉颜料;板,像镜子颗粒(mirror particle),如有机闪光物(glitters);感觉剂,如薄荷醇和姜;防腐剂,如二羟甲基二甲基乙内酰脲(Glydant XL 1000)、对羟基苯甲酸酯、山梨酸等;抗氧化剂,如丁基化羟基甲苯(BHT);螯合剂,如乙二胺四乙酸(EDTA)的盐和依替膦酸三钠(trisodium etridronate);乳液稳定剂;辅助增稠剂;缓冲剂;及其混合物。

[0009] 基于条组合物的总重量,助剂通常以约0.1%至约3%,优选0.1%至0.5%,最优选约0.2至约0.4%之间的水平添加。如上文指出的,不同的助剂可以在皂化时或皂化后添加。

[0010] 如所指出的,许多助剂材料/有益剂具有相对低的熔点(低于50℃)。相比之下,皂化过程期间产生的皂(通常用C₁₆Na⁺/C₁₈Na⁺/C₁₈:1Na⁺制造)通常具有高于100℃的熔点。因此,这些材料当通常添加整理助剂时,将在皂化后的整理阶段期间不熔化。

[0011] 预料不到地,申请人现已发现,如果不是在一步过程中皂化所有脂肪材料(包含所有链长的混合物),而是其中75%或更多的可用于皂化和/或中和的链长是C₁₄或更高的脂肪与其中75%或更多的可用于皂化和/或中和的链长是C₁₂或更低的脂肪分别地(在不同的流中)皂化,则获得巨大的益处。

[0012] 具体地,一个流将产生其中75重量%或更多的产生的皂分子是C₁₄或更高的皂,而一个流将产生其中75重量%或更多的产生的皂分子是C₁₂和更低皂。因为皂是在该过程的不同阶段制造,所以两个类型的皂可以稍后在低得多的温度下合并和混合。结果,皂共混物不是均匀的,而是形成散布在主要是长链皂的基质中的主要是短链皂的集中区域或领域(术语“区域”和“领域”可互换使用),该区域更好地能够递送泡沫。虽然混合时间当然可以更长,但是混合时间通常是1至15分钟,优选2至10分钟。如果期望,在合并两个共混物之前的分别的皂化也允许在每个流中的不同皂化反应期间使用不同的抗衡离子。

[0013] 而且,具有通常比先前提到的“主流”中使用的那些更低的熔点的有益剂(通常为“整理”助剂),其通常将在典型的一步皂化过程期间均匀化并散布在整个最终条中,可以在两种皂(在分别的皂化步骤中形成的)在较低温度下混合时添加。由于这些整理助剂是在合并两种皂时在该过程的较低温度部分添加,所以它们将倾向于留在由它们将与之相互作用的所形成的较低链皂限定的非均匀区域中。因为较低链皂集中在分散区域中,它们在条使用时产生好得多的泡沫(数量和质量)。而且,因为较低链皂在冲洗时更快地溶解,所以包埋在该区域中的有益剂也可以被更容易地递送。

[0014] 虽然有益剂可以在任一个流的皂化期间或皂化之后(在较低温度下)添加,但是在其处合并皂的步骤(在低得多的温度下)允许将低熔点有益剂引入在合并皂和形成条时将

形成的区域中。然而,选择具有特定熔点的有益剂可以仍然是重要的。如果该试剂的熔点太低,当混合两种皂时,即使在相对低的混合步骤温度下,该有益剂也可以均匀化,并且该试剂可以不留在用于递送的区域中(例如它们可以迁移并与主条基质相互作用);如果熔点太高,它们可以留在区域中,但它们也可以保持沙砾感且不提供性能益处。通常,优选的是将较低熔点有益剂添加至其中制备短链皂的皂化流,但是在皂化之后(当温度较低时)和在两个流被混合之前;或者,当合并两种皂时,添加它们。

[0015] 典型地,我们已经发现,当有益剂在约30至50℃,优选25至45℃,更优选38至42℃的温度下添加时,有益剂(无论是在皂化后和短链皂形成期间添加;还是在两个流被混合之后添加)倾向于与形成集中区域的皂一起留存,并且还提供期望的性能益处(例如,它们不太有沙砾感)。

[0016] 短链皂区域的性能可以通过选择用于皂化的抗衡离子的能力而进一步增强。而且,理论上可以通过单独添加(在较低温度阶段)固体的、单独制造的、非皂的洗涤剂实现不同性能益处。

[0017] Aronson等的美国专利号6,730,642公开了挤出多相条,其中存在单独制备的不连续相,其比连续相更硬。然而,没有公开两种相的链长的组成的不同,并且没有公开或启示存在使用主要是较短链脂肪并且在与第一皂化不同的阶段进行的第二皂化。没有公开在限定的较低温度范围混合两个流。而且,分开的相仅出于美学目的而混合。当然,没有认识到当形成主要是低链长皂的集中区域时,可以递送泡沫或其他益处。

[0018] 申请人知道的参考文献都没有公开具有主要包含长链皂的主条基质和主要包含低链长皂的分散区域或领域的皂条。没有参考文献公开用于制造这样的条的方法,或由这样的条产生的益处。而且,没有参考文献公开具有限定熔点范围(例如30°至45℃)的有益剂(优选地,在低链皂形成期间添加;和/或在低链皂和高链皂被混合的时候的单独流中添加)的选择,使得,如所指出的,当有益剂在较低温度下混合时,它们将与形成集中领域的皂一起留存,但仍保持足够的非砂砾感以提供益处。

[0019] 相伴的申请涉及如上限定的具有集中区域的组合物,并且本申请案件涉及制造所述组合物的方法。

发明内容

[0020] 本发明涉及用于制造皂条组合物的方法,所述皂条组合物包含主要是长链皂的主要区域,形成主体基质(总条体积的约75-97%),其中发现较小的、集中的区域或领域;并在整个条中发现主要是短链皂的集中区域,其中所述条包含:

[0021] 1) 条基质(约75-97%的总条体积),其中75重量%或更多,优选80重量%或更多,更优选82重量%或更多,更优选85重量%或更多的在皂化期间形成的皂分子(基于所选择的起始脂肪,使得75%或更多的可用于皂化的链长是C₁₄或更高)具有C₁₄或更高(优选C₁₄至C₂₄,更优选C₁₆至C₁₈和C_{18:1})的链长;所形成的皂优选占条基质的50至85重量%(15至50重量%由下文限定的其他材料组成),并且(作为脂肪和分别流皂化的选择的结果)75重量%或更多的在最终基质中的皂具有C₁₄或更高的链长;和

[0022] 2) 散布在从脂肪制备的整个主体皂基质中的集中皂的区域或领域(占总条体积的约3至25%),其中75重量%或更多、优选80重量%或更多、更优选82重量%或更多、甚至更

优选85重量%或更多的在皂化期间形成的皂分子(基于所选择的起始脂肪,使得75%或更多的可用于皂化或中和的链长是 C_{12} 或更低)具有 C_{12} 和更低的链长,优选 C_8 至 C_{12} ;所形成的皂优选占集中条区域的50-85重量%(15至50重量%由其他材料制造),并且75重量%或更多的在最终区域中的皂(作为脂肪和分别流皂化的选择的结果)具有 C_{12} 或更低的链长;

[0023] 其中将形成皂基质的长链皂(在单独流中)被单独制备,并且优选地,在制备将形成区域的短链皂之前;在温度下合并(和优选混合)在两个流中形成的皂(30°至50℃,优选35°至45℃),皂将不均匀化,并且短链皂区域在长链皂基质内形成。

[0024] 有益剂可以在任一个流的皂化时添加(通常是高熔点有益剂)。优选地,然而,低熔点有益剂在短链皂制备期间添加(在较低的、皂化后温度下);或当稍后合并两个流时。

[0025] 具体地,本发明的方法包括:

[0026] a) 使脂肪材料皂化,其中75%或更多的所述材料(例如75%的见于所用甘油三酯材料中的酯化链)具有 C_{14} 或更高的链长(以形成长链皂);

[0027] b) 在第二、单独流中使脂肪材料皂化,其中75%或更多的所述材料(如(a)所限定的)具有 C_{12} 或更低的链长(以形成短链皂);

[0028] c) 将从a)的流形成的皂与从b)的流形成的皂在30至50℃的温度下合并;和

[0029] d) 挤出合并的皂混合物以形成条。

[0030] 任选地,有益剂可以在(a)或(b)的任一个流的皂化步骤期间添加。任选地,低熔点有益剂可以在其中过程温度较低(例如30-60℃)的阶段添加至(b)的流;或者当流被合并时(例如在30或50℃的温度下)在步骤(c)添加。

[0031] 因为短链皂区域被单独制造,所以具有高水平的 C_{12} 和更低的链长的脂肪材料,作为起始脂肪中所有链长的百分比,可用作低得多的水平的总体脂肪,同时仍获得 κ 相。也就是说,如果存在少于20%总量的 C_{12} 或更低的所产生的皂(如使用其中少于20%的在总体脂肪进料中可用于皂化的链长是 C_{12} 或更低的脂肪材料会发生的),则在使用一步皂化制备的条中不会观察到 κ 相。相比之下,使用分开的流,申请人获得 κ 相(在集中区域中观察到),即使在整个脂肪进料中可用于皂化的 C_{12} 链长和更低的量(和因此总体 C_{12} 和更低皂的重量百分比)低至3%。通常,本发明的条具有3至20%的形成的 C_{12} 和更低皂的总水平和80至97重量%的长链皂的水平。应理解这些数字不是限制性的。也就是说,当然,可以使用具有超过20%的可用短链和少于80%的可用长链的脂肪材料(总体脂肪进料)。

[0032] 通常,本发明的短链脂肪材料用钠皂化,尽管可以使用钠和/或钾。也可以使用单独形成的、非皂的洗涤剂面(detergent noodles)形成集中区域。集中区域的存在可以使用X射线数据容易地确认。

[0033] 除了皂(皂通常占基质的约50至85重量%,通常60至85重量%)以外的最终基质包含润肤剂、填料、助剂(如上文指出的)和水。润肤剂可以包括以主基质组成的约1至15重量%存在的硅酮、多元醇、脂肪酸和油。助剂是如上文指出的,并且水通常以5至25重量%,优选8至15重量%存在。

[0034] 集中区域通常包含50%至85重量%的皂(尽管通常75重量%或更多的形成的这种皂是短链皂,25%或更少、优选15%或更少、更优选10%或更少可以是较长链),并且区域还包含润肤剂、填料、助剂和水,如关于基质所指出的。在一个实施方式中,集中区域包含70至85重量%的皂(其的>85%是 C_{12} 或更低),1至10%的润肤剂,例如多元醇(如甘油),5至15%

的水和0.1至5%的助剂。

[0035] 基于可用的具有C₁₂和更低链长的脂肪,当计入两种流时,产生的C₁₂和更低链长皂的总体量通常是总共3至20重量%,优选7至15重量%。

[0036] 取决于分布在集中区域中的特定助剂,区域允许例如香味效果或抗菌效果的递送,其远强于如果助剂已经在单步过程中引入并均匀分布在整个条中的情况下可能的。

[0037] 见于集中区域中的皂被单独制备(在第二单独流中),并且优选在将形成皂基质的皂的制备之后(尽管流的顺序不关键)。

[0038] 集中区域(包含大部分较低链皂)也可以通过X射线图案表征,如所指出的,例如,通过κ相图案的存在,其是集中在该区域中的较低链皂的特征。更具体地,在不存在足够的短链皂的情况下,通常将不观察到κ相。因此,在包含75重量%或更多,优选80重量%或更多,更优选82重量%或更多的C₁₄或更高链长的皂的主基质中,没有检测到这样的相。相比之下,我们的发明的条的X射线容易显示κ相,即使在最终条中具有C₁₂和更低链长的皂的总体量(作为从两种流产生的总体皂的百分比)是相对小的。

附图说明

[0039] 图1是混合包含较高链长皂的主要皂基质与短链皂的过程的示意图,其形成识别为κ相领域的分散区域,即使在存在作为条中使用的百分比总皂的总体低水平的短链钠皂时(如在该实施例中)。

[0040] 图2是当长链和短链两者的皂混合在一起时,形成的条的组合的小且宽角度X射线光谱,如在基质面的形成时(或在条通常在一个流过程中制备时)发生的。在长d间距区域中,我们看到在 **43.1 Å** 处的**主峰**,接着是在d₀/2、d₀/3、d₀/4处的一系列衍射峰。该d间距(约**40 Å**)对于由长饱和链皂(C18、C16)形成的ζ相与由长链不饱和链皂(C18:1)和长不饱和皂和短饱和皂的混合物形成的η相两者是典型的。在短d间距区域中,我们观察到ζ相(**2.75 Å** (中等), **3.20 Å** (弱) 和 **3.92 Å** (非常强))和η相(**4.10 Å** (非常强), **4.25 Å** (非常强), **4.40 Å** (强))两者的特征峰。如所看到的,当C₁₂和更低的总体量相对低时(我们的发明的条中3%至20%),存在ζ和η相的混合物,但不存在κ相。

[0041] 图3是第二流短链皂的组合的小且宽角度X射线光谱。在长d间距区域中,观察到在d间距**31.8 Å**处的**主峰**。在短d间距区域中,X射线图案由四个峰组成:**2.99 Å** (中等强度), **3.60 Å** (中等弱), **3.93 Å** (强) 和 **4.77 Å** (中等)。该图案是κ相的特征,并且与对主流皂观察到的图案非常不同。

[0042] 图4是含有作为第二流添加的15%月桂酸钠皂的条的小角度X射线光谱。在短d间距区域,光谱显示分别对应于组合的ζ和η相(主流皂)和κ相(第二流皂)的在**43.1 Å** 和 **31.8 Å** 处的两个**主峰**。可以看到,即使C₁₂是总体脂肪原料的小百分比(3至20%),它是集中的并且因此形成可观察的κ相。

具体实施方式

[0043] 除了在实施例中,或在另外明确指出的情况下,本说明书中表示材料量或反应条件、材料物理性质和/或用途的所有数字应被理解为由词语“约”修饰。除非另有规定,所有量均以最终组合物的重量计。

[0044] 应注意,在规定浓度或量的任何范围时,任何特定的上限浓度可以与任何特定的较低浓度或量相关联。

[0045] 为避免疑义,词语“包含”旨在表示“包括”但不一定是“由……组成”或“由……构成”。换句话说,列出的步骤或选项不需要是穷举性的。

[0046] 如本文中所示的本发明的公开内容被看作是覆盖了如彼此多项从属的权利要求中所见的所有实施方式,而不考虑可能发现权利要求没有多项从属或冗余。

[0047] 本发明涉及用于制造皂条组合物的方法,所述皂条组合物包含约75-97%的总体积的基质,所述基质主要包含长链皂。主基质皂被单独制备,并且优选在用于构成将被散布在最终条的基质中的区域的皂的添加之前。基质皂在流(其可以称为与其中制造主要是短链皂的“第二流”分开的“第一流”)中制备,并且这两个稍后在相对较冷的温度下添加。

[0048] 一些有益剂(例如,预期其混合在主基质中并且是否在分散领域中递送对其不关键的那些)可以,并且通常,在第一流中添加(并且也可以在单独第二流的皂化中添加)。它们通常在皂化期间添加,尽管它们可以在皂化后添加(也在较低温度下)。对于通常具有较低熔点且我们希望不在整个基质中均匀化的那些有益剂,这些优先添加到其中制备短链皂的皂化流,但是是在皂化之后(例如在较低温度下,优选30°C至60°C);或是在第二流与第一流混合的时候。当两个流混合时,有益剂将倾向于与第二流皂一起留存。事实上,这允许某些组分(香料、抗菌剂)集中在集中区域中,在那里它们可以比如果它们从主皂基质递送的情况更有效地递送。

[0049] 更具体地,选择用于制造主基质皂的脂肪被特定设计为具有相对低浓度的形成的C₁₂和更低脂肪和皂。例如,75%或更多,优选80%或更多,更优选82%或更多,甚至更优选85%或更多的选择的脂肪中可用于皂化的链长是C₁₄和更高,并且25%或更少,优选20%或更少,更优选18%或更少,更优选15%的可用链长是C₁₂和更低。最优选地,如果可能的话,100%的链长是C₁₄和更高,并且100%的基质中的最终皂是长链皂。优选的是形成尽可能少的在基质中的短链皂。

[0050] 本发明的方法包括:

[0051] a) 使脂肪材料皂化,其中75%或更多的所述材料(例如75%的所用任何甘油三酯材料的链)具有C₁₄或更高的链长以形成长链皂面;

[0052] b) 使脂肪材料皂化,其中75%或更多的所述脂肪材料(例如75%的所用任何甘油三酯材料的链)具有C₁₂或更低的链长以形成短链皂面;

[0053] c) 将从(a)的流形成的皂与从(b)的流形成的皂在30至50°C的温度下合并(和优选混合);和

[0054] d) 挤出合并的皂混合物以形成条。

[0055] 任选地,有益剂可以在(a)或(b)的任一个流的皂化步骤期间添加。任选地,低熔点有益剂可以在其中过程温度较低(例如30-60°C)的阶段添加到(b)的流;或者在合并流时(例如在30或50°C的温度下)在步骤(c)添加。

[0056] 因为短链皂区域被单独制造,所以具有高水平的 C_{12} 和更低的链长的脂肪材料,作为起始脂肪中所有链长的百分比,是低的(作为总体脂肪进料的百分比),但仍然形成集中低链皂区域,在那里观察到 κ 相。通常,具有 C_{12} 和更低的链长的形成的皂的水平为3%至20%,优选7至15%。这样的低量通常不会在所有皂在一步过程中一并形成的传统条中形成 κ 相区域。令人惊讶地,然而,即使总体上形成低水平的短链皂,我们也能够形成在那里观察到 κ 相的区域。

[0057] 在第一流的长链皂的形成期间使用的抗衡离子通常是钠,但可以是钠或钾;将形成本发明的“区域”或领域的皂被特定设计为主要具有 C_{10} 和 C_{12} 的链长。通常,在构成集中区域的50至85%皂中,75%或更多是 C_{12} 和更低链长,虽然25%或更少,优选15%或更少可以是长链长。再次地,用于形成皂的抗衡离子可以是钠和/或钾。

[0058] 主要具有 C_{10} 和 C_{12} 链长的皂通常具有熔点范围,使得当与主基质的皂和/或其它成分在约30°C至低于50°C,优选30–45°C的温度下合并时,形成主基质的皂的熔化温度足够高到形成集中领域的皂将留在独立区域中,即,不与形成主基质的皂一起均匀散布。

[0059] 有益剂可以添加至长链长流(通常为较高熔点有益剂)。一些有益剂(通常为较低熔点)优先在制备较低链长皂的时候添加(皂化后,在较低温度下),但是在合并两种皂之前;或在主要是短链皂与长链皂混合的时候添加。添加至较低链长流的有益剂通常将被选择为具有熔点(例如30–45°C)使得它们在30–45°C下添加至混合器时将不完全熔化(例如,在合并两个皂流的时候),并将因此留存在集中区中;同时这样的试剂的熔点足够低,使得它们在被收集在集中区域中时将没有砂砾感。也就是说,它们足够“软”以不引起砂砾感,但是足够可溶以在从集中区域递送时在使用中提供性能。

[0060] 简而言之,本发明的条提供主要含有短链长脂肪酸皂,并且进一步任选地含有具有有限熔点的某些选择的有益剂(通常在合并皂时添加)的某些集中区域或领域。通常,如所指出的,这些助剂将留存在短链皂的区域中。不希望受到理论束缚,据信有益剂被“包埋”在区域中。通过添加这些分别形成的较低链长皂和较高链长皂,和任选的有益剂,当它们在较低温度下混合时,这些集中区域不会均匀地混合到条基质中。集中较低链长皂的益处(例如增强的发泡),以及包埋在内的任选地添加的有益剂(香料、抗菌剂)的益处(该益处(增强的香味爆发、增强的抗菌活性)是与那些集中区域相关的)因此可以有效地递送。

[0061] 来自两种流中使用的脂肪的可用于皂化的 C_{12} 和更低链长的总体百分比通常是约3至20%,优选7至15%。因此,这是将在皂化时形成的 C_{12} 皂的量。通常,在总条中 C_{12} 皂量为20%或更少时,不会在X射线中看到 κ 相。然而,由于我们制造分开的流, C_{12} 或更低链长的皂被集中,并且看到 κ 相图案。图1是这个总体的示意图,图2是条基质的X射线,并且显示通常如何在主基质中(如在通过一步过程制造的条中,特别是在皂进料的总体量是20%或更少的情况下)看不到 κ 相。图3显示形成 κ 相的集中区域。图4显示包含作为单独流添加的15%月桂酸钠的条的X射线;这时我们看到了 κ 相以及 η 和 ζ 相的混合物的存在。

[0062] 方法简介

[0063] 方法简要描述如下:

[0064] 第一步—主流生产:主要是非月桂酸的油与苛性钠的皂化(通常具有钠抗衡离子) (“非月桂酸的”是指在棕榈油、棕榈油硬脂、牛脂等中发现的长饱和(主要是 C_{16} 和 C_{18})和不饱和($C_{18:1}$ 、 $C_{18:2}$ 、痕量的 $C_{18:3}$)脂肪酸)。如早先指出的,可以使用具有 C_{12} 至 C_{24} 的宽链长的脂

肪,但是具有C₁₆至C₁₈链长的那些是优选的。可以将较高熔点有益剂(和/或是否它们被均匀分布在整个条基质中对其不关键或不重要的那些)单独添加至该主流。有益剂也可以在皂化之后添加。

[0065] 第二步—脂肪酸或月桂酸油(即,C₈至C₁₂、棕榈仁油、椰子油等)与选择的碱(Na⁺和/或K⁺)的皂化;包含C₈-C₁₂的皂脂肪是优选的。通常,在该处的皂化时不使用高熔点有益剂。当温度较低时,较低熔点有益剂可以在皂化后在后期阶段(例如,整理阶段)添加,但是是在与高皂流中形成的皂混合之前;或者在混合步骤中添加;在混合时,有益剂将倾向于留存在集中区中。

[0066] 第三步—在主流(包含皂化的较长链皂和任选的较高熔点助剂)和第二流(包含皂化的较低链皂和任选的熔点助剂,优选仅较低熔点助剂)之间的混合。通常,将两个流混合1至15分钟,优选2至10分钟。申请人已经发现,流可以混合比这长得多的时间(尽管这会延长该过程),而不影响从集中区域递送的泡沫增强。混合发生在整理生产线步骤(例如,Z型叶片混合器)中,其中温度特征为最高50℃,优选30-45℃。较低熔点有益剂可以在混合期间单独添加(或者如所指出的,在形成第二流皂时,但在两种流混合之前见于后期阶段的较低温度下)。通常,这些是优选不在整个产品中均匀化并且将从领域区域更有效地递送的试剂。

[0067] 应理解,“第一”和“第二”步骤是可互换的并且不一定是处于时间顺序。

[0068] 下文更详细地描述组合物和制造组合物的方法。

[0069] 主基质

[0070] 主皂条基质(其中散布区域或领域)主要由通常不溶且不易产生泡沫的如上所述的较长分子量(C₁₄至C₂₂)脂肪酸皂制造。

[0071] 具体地,该区域是条的砖块和灰泥,并且被设计为具有尽可能相对少的C₁₂和更低链长皂。

[0072] 更具体地,该主区域可以占总条体积的75-97%的水平。主基质区域通常包含50至85重量%,优选60至85重量%的皂,并且通常75重量%或更多,优选85重量%或更多,更优选95重量%的这些皂应该是C₁₄或更高,优选C₁₄至C₂₄,更优选C₁₆至C₂₄。这包括部分不饱和链长,如不饱和C₁₈。在这些低水平的短链长下,通常看不到κ相(图2)。

[0073] 此外,在起始材料(起始脂肪或油)的皂化期间使用的抗衡离子可以是例如钠或钾。

[0074] 通常,主流有益剂(特别是高熔点有益剂)在皂化时添加。它们也可以在皂化之后添加,但应在主流皂与第二流混合之前添加。当与第二流皂混合时,通常可以添加较低熔点有益剂,并且这些将倾向于留在集中区域中。

[0075] 如所指出的,基质皂与组成本发明的区域或领域的皂被分别制备(添加至我们称之为“第二流”的)。本发明的一个重要部分是,当制造形成本领域的皂并稍后与基质皂混合时,混合温度低于在其处形成两种皂中任一种的混合温度。因此,基质皂不熔化且不与领域皂均匀混合。通常,两种皂混合1至15分钟,优选2至10分钟。

[0076] 通常,主流皂通过将例如棕榈油、棕榈油硬脂等中发现的非月桂酸的油和不饱和脂肪酸皂化而制造。

[0077] 如所指出的,主基质包含50-85重量%的皂。此外,可以发现均如上文指出的添加的润肤剂、填料、助剂和水。

[0078] 通常,申请人可以列入硅酮和其他润肤剂。硅酮包括线性、环状和取代硅酮。其他润肤剂包括多元醇,脂肪酸和植物、矿物和动物油。

[0079] 甘油和山梨糖醇是优选的多元醇。优选的脂肪酸包括巴巴苏脂肪酸和月桂酸。典型的植物油包括向日葵油、玉米油和杏仁油。

[0080] 润肤剂可以占基质的1-15重量%。

[0081] 填料如滑石、淀粉、碳酸钙可以占主基质的1至25重量%。

[0082] 助剂可以包括香料和染料并且通常占主基质的至多0.1-5重量%。

[0083] 领域或区域

[0084] 本发明的关键方面是与将形成主基质的皂分别制备的将形成集中区域或领域的皂的制备。这些区域主要包含较低分子脂肪酸皂(C_{12} , 优选 C_8 至 C_{12} 链长和更低)。

[0085] 更具体地,区域可以占总条体积的约3至25%, 优选5至20%, 更优选5至15%。集中区域通常包含50至85重量%的皂, 并且通常85重量%或更多, 更优选90重量%或更多是 C_8 至 C_{12} (优选 C_{10} 至 C_{12}) 皂。

[0086] 尽管区域包含高水平的 C_{12} 和更低, 但它们通常仅代表条中所有皂的约3至20重量%。然而, 由于 C_{12} 和更低被集中, 因此看到 κ 相(图4)。

[0087] 此外, 用于使脂肪酸皂化的抗衡离子可以是钠和/或钾。某些抗衡离子的使用可以帮助改变特性。

[0088] 通常, 该步骤包括脂肪酸或月桂酸油(例如 C_8 至 C_{12} , 棕榈仁油、椰子油) 和碱(例如钠和/或钾) 的皂化。

[0089] 这些皂是在单独的“第二”流中形成。如所指出的, 区域包含50至85%的皂。此外, 可以发现润肤剂、填料、助剂和水。润肤剂、填料和助剂是如上文对基质所限定的。在一个优选实施方式中, 区域包含70至90%皂; 1至15%润肤剂(特别是甘油), 5至15%水和0.1至5%助剂。通常在形成短链皂的脂肪的皂化期间不添加高熔点有益剂, 尽管理论上可以添加它们。通常, 将较低熔点有益剂在后期阶段添加至第二流(在存在较低温度时, 例如在30至60℃下)。这些通常在合并主流中制造的皂之前添加; 当两个流稍后合并时, 较低熔点试剂将倾向于留在第二流皂中。如所提到的, 也可以在实际混合两个流时添加较低熔点有益剂。

[0090] 一旦形成, 形成领域的短链皂(和任选地低熔点助剂) 与形成主基质的长链皂混合。具体地, 在整理生产线(混合器) 中, 领域皂与主流皂混合。皂充分合并, 但由于低温条件, 它们不在微结构水平混合。据信是这种极端均匀化的缺乏导致形成微领域。更特定地, 在约50℃和更低, 优选30℃至45℃的温度下混合流, 使得低链长皂将均匀化, 但是作为散布在整个基质中的分散领域而停留。这些领域因此可以更有效地递送与较低链长皂相关的益处(例如起泡), 以及如上所述任选地添加的任何助剂/有益助剂的益处。混合时间通常为1至15分钟, 优选2至10分钟。

[0091] 应注意, 还可以制造第二流固体非皂洗涤剂小块, 而不是第二流短链皂。然后这些可以在较低整理生产线温度下与主流皂混合以形成非皂洗涤剂的分散区域。

[0092] 方法

[0093] 如前所述, 生产皂(主流和领域) 的方法分为两步:

[0094] 第一步—仅使用长碳链($\geq C_{14}$) 生产主流, 优选与苛性钠一起。可以使用不饱和脂肪酸(例如油酸)。

- [0095] 第二步—使用短碳链(C₁₂和更低)与苛性钠和/或苛性钾生产领域。
- [0096] 第一步和第二步独立运行,而不一定按照这个顺序运行。
- [0097] 仅在整理生产线中,将形成领域的短链皂与主流混合。“领域皂”优选地是在混合器(优选Z型叶片混合器)中添加的最后“成分/基料”。
- [0098] 典型的整理批料是:
- [0099] 约92%主流皂
- [0100] 1-2%染料加上香料+颜色(混合9至12分钟);
- [0101] 添加约7%领域(混合1至10分钟)。
- [0102] 在混合阶段后,皂块从混合器中卸载,并且使块通过辊式磨碎机和压条机。
- [0103] 在压条机后,皂坯被切割和冲压。
- [0104] 所得条通常将具有至少3和优选3.0至5Kg范围内的硬度值(在40℃下以mm/s (Kg)测量)。
- [0105] 方案
- [0106] 硬度测试方案
- [0107] 原理
- [0108] 30°圆锥形探头以规定速度穿入皂/syndet样品至预定深度。记录在特定深度产生的阻力。这个数字可以与屈服应力有关。
- [0109] 硬度(或屈服应力)可以通过各种不同针穿硬度计方法测量。
- [0110] 仪器和设备
- [0111] TA-XT Express (Stable Micro Systems)
- [0112] 30°圆锥形探头-Part#P/30c (Stable Micro Systems)
- [0113] 取样技术
- [0114] 这个测试可以应用于来自压条的、整理的条的坯料,或皂/syndet的小碎片(面、小球或小块)。在坯料的情况下,可以从较大样品切下尺寸适合于TA-XT (9cm)的碎片。在太小而不能安装在TA-XT中的小球或小块的情况下,使用压缩装置使多个面形成足够大以进行测试的单一锭剂。
- [0115] 程序
- [0116] 设置TA-XT Express
- [0117] 这些设置只需要添加到系统中一次。它们被保存,并且在再次打开仪器的任何时候被加载。
- [0118] 设置测试方法
- [0119] 按下MENU
- [0120] 选择TEST SETTINGS (按下1)
- [0121] 选择TEST TPE (按下1)
- [0122] 选择选项1 (CYCLE TEST) 并按下OK
- [0123] 按下MENU
- [0124] 选择TEST SETTINGS (按下1)
- [0125] 选择PARAMETERS (按下2)
- [0126] 选择PRE TEST SPEED (按下1)

- [0127] 类型2 (mm s⁻¹) 并按下OK
- [0128] 选择TRIGGER FORCE (按下2)
- [0129] 类型5 (g) 并按下OK
- [0130] 选择TEST SPEED (按下3)
- [0131] 类型1 (mm s⁻¹) 并按下OK
- [0132] 选择RETURN SPEED (按下4)
- [0133] 类型10 (mm s⁻¹) 并按下OK
- [0134] 选择DISTANCE (按下5)
- [0135] 对于皂坯为类型15 (mm) 或对于皂锭为类型3 (mm) 并按下OK
- [0136] 选择TIME (按下6)
- [0137] 类型1 (CYCLE)
- [0138] 校准
- [0139] 将探头拧到探头支架上。
- [0140] 按下MENU
- [0141] 选择OPTIONS (按下3)
- [0142] 选择CALIBRATE FORCE (按下1) -仪器要求用户检查校准平台是否无负担
- [0143] 按下OK以继续并等待直到仪器准备就绪。
- [0144] 将2kg校准砝码放到校准平台上并按下OK
- [0145] 等待直到显示信息“校准完成”，并从平台移除砝码。
- [0146] 样品测量
- [0147] 将坯料放到测试平台上。
- [0148] 通过按下UP或DOWN箭头，使探针置于靠近坯料表面 (不接触它)。
- [0149] 按下RUN
- [0150] 在目标距离 (Fin) 处取读数 (g或kg)。
- [0151] 在进行运行后，将探针返回到其原始位置。
- [0152] 从平台移除样品并记录其温度。
- [0153] 结果的计算和表达
- [0154] 输出
- [0155] 该测试的输出是TA-XT在目标穿入距离处作为以g或kg表示的“力” (R_T) 的读出，结合样品温度测量结果。
- [0156] 根据等式2，力读数可以转换成张性应力。
- [0157] 将TX-XT读出转换成张性应力的等式为
- [0158]
$$\sigma = \frac{1}{C} \frac{R_T g_c}{A}$$
- [0159] 其中：σ=张性应力
- [0160] C=“约束因子” (对于30°锥体为1.5)
- [0161] G_c=重力加速度

[0162] $A = \text{椎体投影面积} = \pi(d \tan \frac{1}{2} \theta)^2$

[0163] $d = \text{穿入深度}$

[0164] $\theta = \text{锥角}$

[0165] 对于15mm穿入处的30°锥体,等式2变成

[0166] $\sigma (\text{Pa}) = R_T (\text{g}) \times 128.8$

[0167] 这个应力等于如由针穿硬度计测量的静态屈服应力。

[0168] 延伸速率是

[0169] $\dot{\epsilon} = \frac{V}{d \tan(\frac{1}{2} \theta)}$

[0170] 其中: $\dot{\epsilon} = \text{延伸速率} (\text{s}^{-1})$

[0171] $V = \text{椎体速度}$

[0172] 对于以1mm/s移动的30°椎体, $\dot{\epsilon} = 0.249 \text{ s}^{-1}$

[0173] 温度修正

[0174] 皮肤清洁条制剂的硬度(屈服应力)是温度敏感的。为了进行有意义的比较,在目标距离处的读数(R_T)应根据以下等式修正至标准参比温度(通常为40°C):

[0175] $R_{40} = R_T \times \exp[\alpha (T - 40)]$

[0176] 其中: $R_{40} = \text{参比温度}(40^\circ\text{C})$ 下的读数

[0177] $R_T = \text{温度} T \text{ 下的读数}$

[0178] $\alpha = \text{温度修正系数}$

[0179] $T = \text{在其处分析样品的温度。}$

[0180] 该修正可以应用于张性应力。

[0181] 原始数据和处理数据

[0182] 最终结果是温度修正的力或应力,但同样记录仪器读数和样品温度是明智的。

[0183] 泡沫体积方案

[0184] 定义:

[0185] 泡沫体积与经受标准条件时给定皂条组合物能够捕集的空气的量有关。

[0186] 原理:

[0187] 训练有素的技术人员使用标准化方法生成泡沫。收集泡沫并测量其体积。

[0188] 仪器和设备:

[0189] 洗碗-每10升操作者容量1个

[0190] 皂排水盘-每样品1个

[0191] 外科医生的橡胶手套-英国标准BS 4005或等同(参见注释14ii)。

[0192] 适合所有技术人员的尺寸范围

[0193] 高圆柱形玻璃烧杯-400mL, 25mL标刻度(Pyrex n°1000)

[0194] 温度计-汞型未获批准

[0195] 玻璃棒-足够长以允许在玻璃烧杯中搅拌

[0196] 程序:

- [0197] 片剂预处理：
- [0198] 戴上在普通肥皂中充分洗涤的规定类型的手套，在开始测试序列前至少10分钟冲洗所有测试片剂。这最好通过在自来水下180°旋转它们约20次进行。
- [0199] 将具有已知硬度且处于规定温度(参见注释)的约5升水放在碗中。在已经测试每个皂条后更换水。
- [0200] 拿起片剂，将其浸入水中并将其取出。在手之间180°旋转片剂15次。将片剂放在皂盘上(参见注释)。
- [0201] 泡沫是由手套上剩余的皂产生。
- [0202] 阶段1：以相同方式将一只手在另一只手上(两只手在相同方向上)摩擦10次(参见注释)。
- [0203] 阶段2：用左手握住右手，反之亦然，并将泡沫推到手指的尖端。
- [0204] 该操作重复五次。
- [0205] 重复阶段1和2
- [0206] 将泡沫放入烧杯中。
- [0207] 再重复两次第iii段中泡沫产生的整个程序，合并烧杯中的所有泡沫。
- [0208] 轻轻搅拌合并的泡沫以释放大袋空气。读数并记录体积。
- [0209] 结果的计算和表达：
- [0210] 获得的数据由进行测试的每个条的六个结果组成。
- [0211] 数据分析通过双向方差分析，然后是Tukey's检验进行。
- [0212] 操作者：
- [0213] 经验丰富的技术人员应该能够重复泡沫体积至好于±10%。推荐训练技术人员直到他们能够从一系列不同制剂类型获得可重现的结果。
- [0214] 注释：
- [0215] 水温应该反映当地条件，或者可以在多于一个温度下进行测试。一旦决定，应该坚持水温，并应该与结果一起报告。
- [0216] 类似地，对于一系列测试，水硬度应该是恒定的，并且应该被记录。在可能的情况下，优选坚持合适的水硬度。
- [0217] 重要的是保持摩擦/旋转次数恒定。
- [0218] 实施例
- [0219] 为了比较泡沫和流变学结果(硬度)，申请人制备了以下条：

	比较例 A	比较例 B	实施例 1	实施例 2	实施例 3
[0220]	100% 主流皂基料：来自棕榈油-棕榈硬脂油的硬脂酸-	其中所有皂脂肪/油混合在一起的条是棕榈油-棕榈硬脂/棕榈	7% C ₁₀ 钠皂； 93%主流皂基料（与 A 相同）	7% C ₁₂ 钠皂； 93%主流皂基料（与 A 相同）	7% C ₁₀ -C ₁₂ 钠皂； 93%主流皂基料（如 A）

[0221]	油酸皂;	仁油;	集中区域中的短链	集中区域中的短链	集中区域中的短链
	没有短链	与长链混合的短链			

[0222]	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
	7% C ₁₀ 钾皂; 93% 主流皂基料 (与 A 相同)	7% C ₁₂ 钾皂; 93% 主流皂基料 (与 A 相同)	7% C ₁₀ -C ₁₂ 钾皂; 93% 主流皂基料 (与 A 相同)	7% 癸酸-月桂酸-油酸钾皂; 93% 主流皂基料 (如 A)
	集中区域中的短链	集中区域中的短链	集中区域中的短链	集中区域中的短链

[0223] 根据本发明制备条1-7,其中主流皂基料与较短链皂流分别制备,并且将两个流合并和混合,温度在30-45℃范围内。在比较例A和B中,所有链长脂肪/油一次皂化。

[0224] 申请人接下来比较了各种条的泡沫体积和流变学结果:

[0225]	条	泡沫体积 (mL)	40℃ 下 15 mm 穿入的硬度(Kg)
	A	190	5.38
	B	220	4.00
	1	271	3.43
	2	266	4.55
	3	287	4.37
	4	359	3.40
	5	334	3.12
	6	324	3.27
	7	355	4.63

[0226] 从上文数据看出,具有散布在皂基质中的分散区域或领域的本发明的条的硬度值与其中皂脂肪/油被一起皂化的比较性条相当。这确保条可以在高通量制造中挤出和成形。典型地,硬度值在40℃下15mm穿入测量为在3.00至5.00Kg范围内。这是条的工业生产可接受的范围。

[0227] 而且,条维持足够的制造硬度,同时提供相对于比较性条极大增强的泡沫体积。具体地,比较性条具有190至220毫升的泡沫体积,而本发明的条具有266至355毫升范围内的泡沫。虽然不希望受到理论束缚,但据信递送在领域或区域中的较低链长皂允许条使低链长皂的发泡效果最大化,由此增加整个条的发泡值。

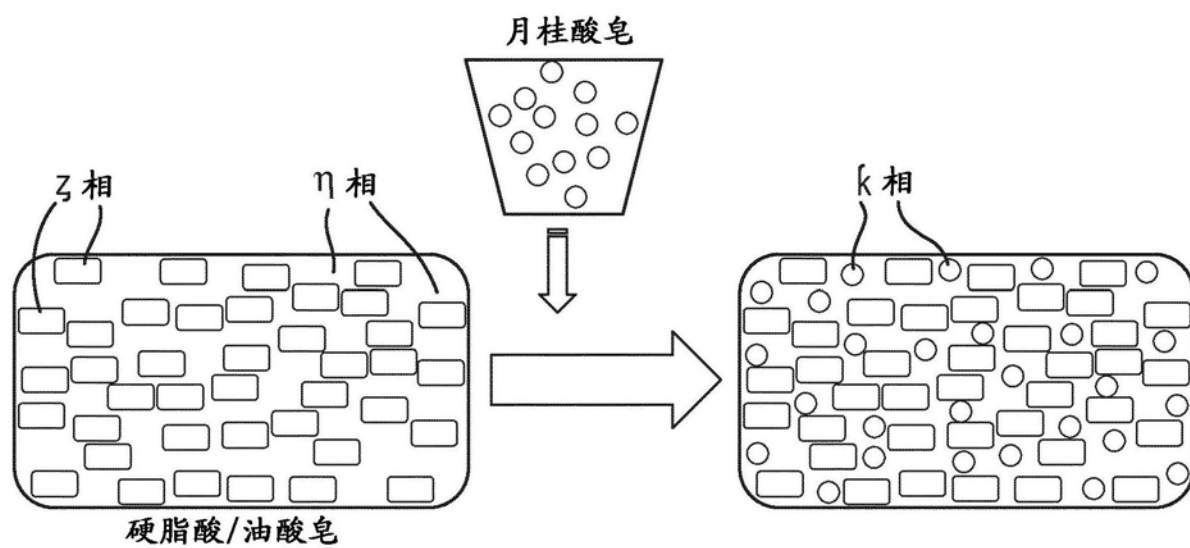


图1

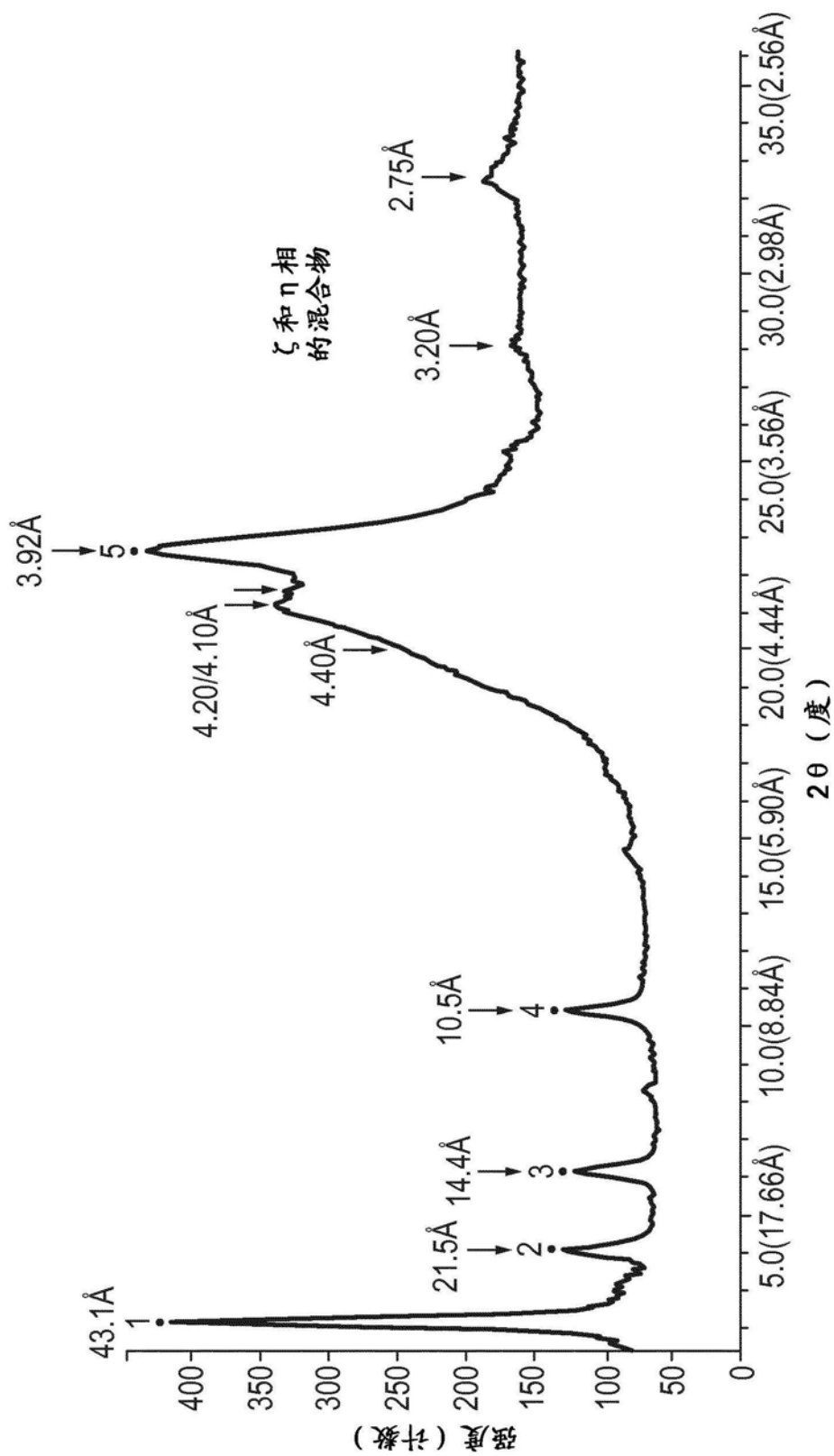


图2

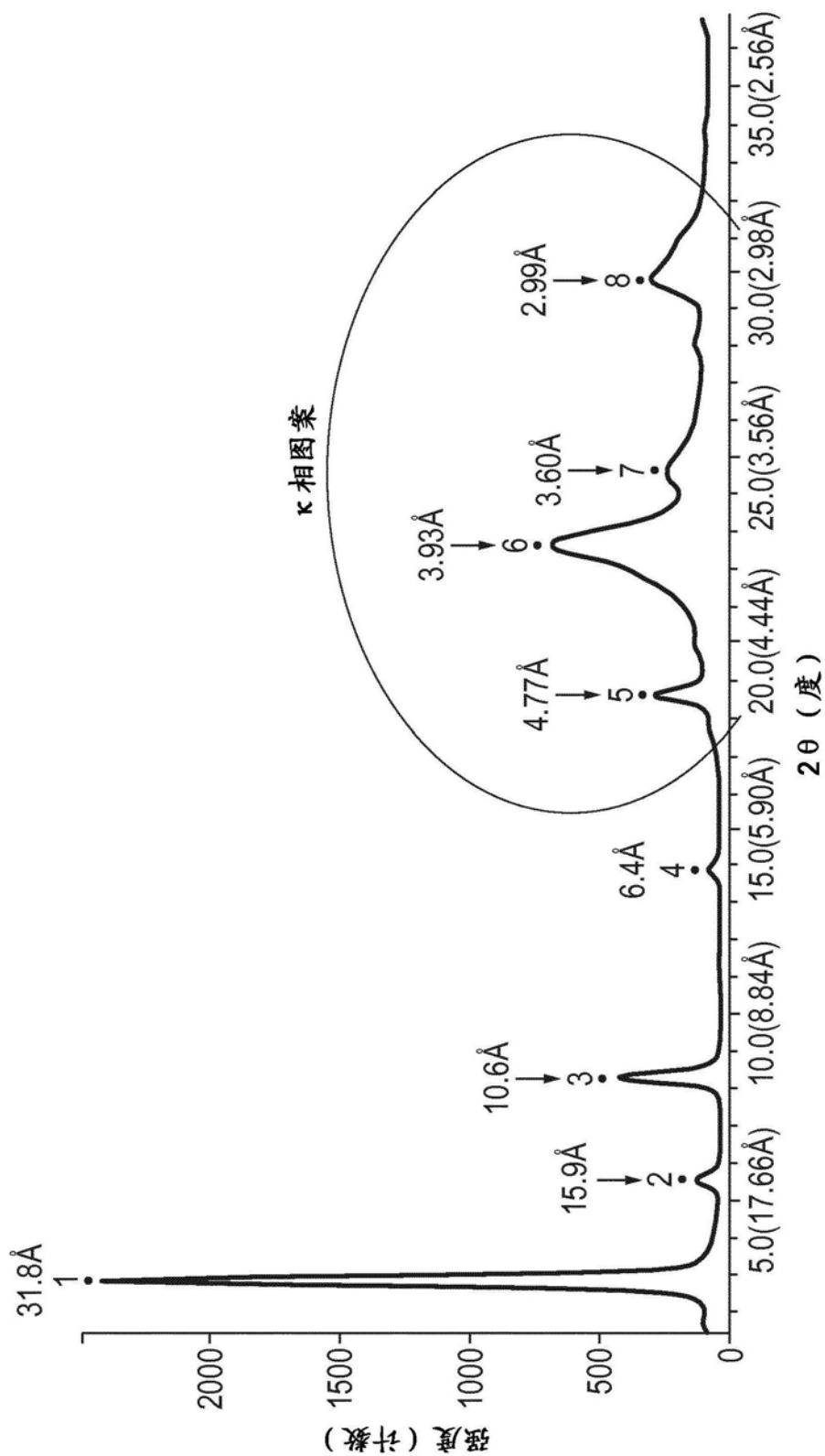


图3

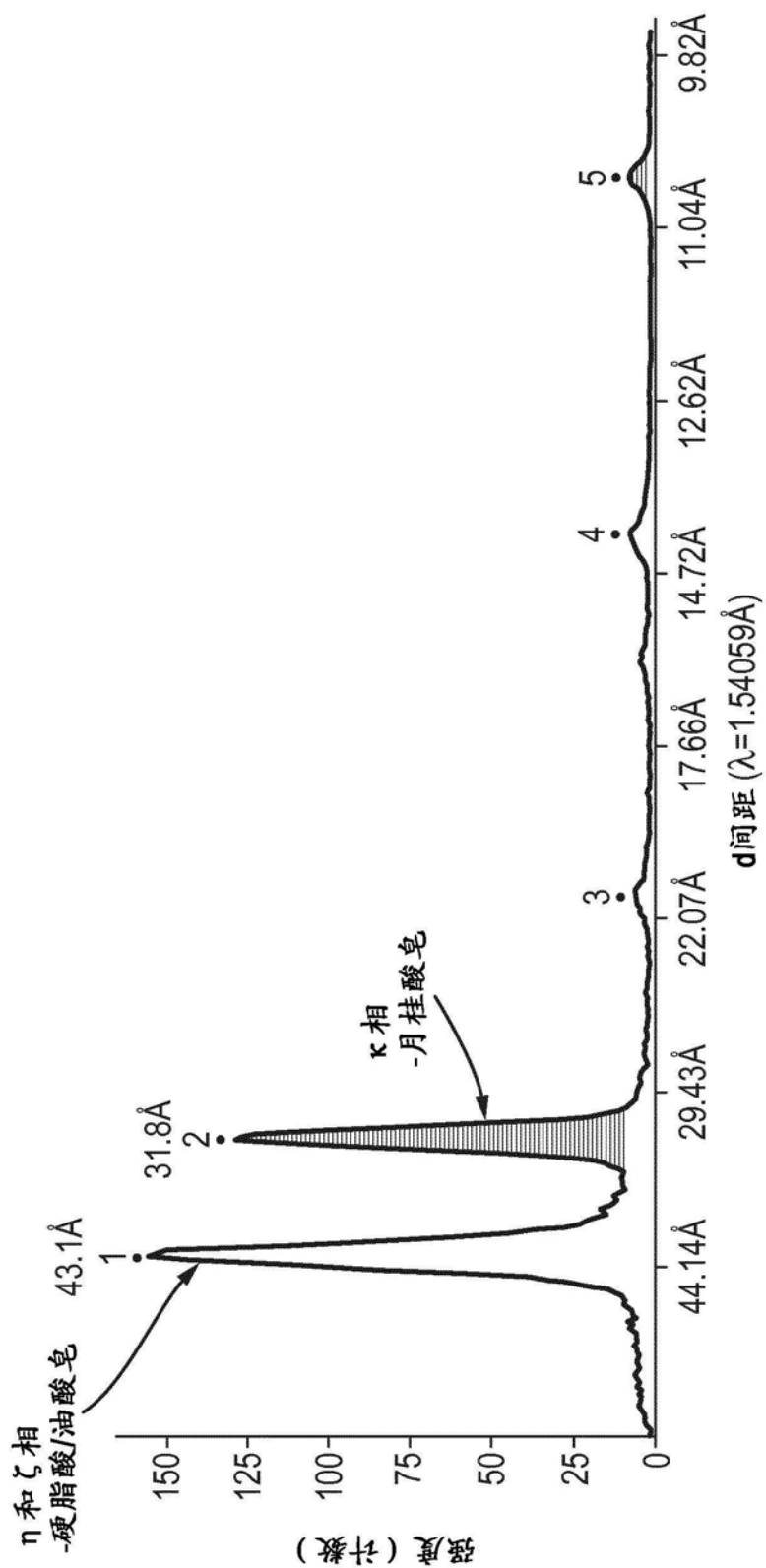


图4