



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 16 952 T3** 2007.11.22

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 956 317 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 16 952.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP97/00202**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 901 541.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1997/030126**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.01.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **21.08.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.11.2002**

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **23.05.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09C 1/30** (2006.01)

A61K 7/00 (2000.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9602797 12.02.1996 GB

(73) Patentinhaber:
Ineos Silicas Ltd., Warrington, GB

(74) Vertreter:
Andrae Flach Haug, 81541 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**BAINES, Pamela, Great Sankey, GB; STANIER,
William, Peter, Elworth, Cheshire CW11 9ES, GB**

(54) Bezeichnung: **ANORGANISCHES TEILCHENFÖRMIGES MATERIAL**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein für kosmetische Zusammensetzungen geeignetes anorganisches Material in Teilchenform. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Schleif- und/oder Massage- und/oder Reinigungsmaterial. Die Erfindung betrifft ferner eine kosmetische Zusammensetzung, die das anorganische Material enthält.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Abschleifen und Reinigen der Haut sind ein wesentliches Element der Körperpflege. Schleifende Zusammensetzungen sind aus der Technik gut bekannt. Solche Zusammensetzungen können durch Abrasion Make-up-Reste und tote Zellen von der Oberfläche der Haut entfernen, um ein Verstopfen der Poren zu verhindern. Dies wird durch abrasive, in den Zusammensetzungen suspendierte Teilchen erreicht.

[0003] Bisher wurden zwei teilchenförmige abrasive Materialien verwendet, nämlich Calciumcarbonat und das Endokarp von Aprikosenkernen. Neuerdings wurde erkannt, daß diese abrasiven Materialien eine natürliche Sandigkeit aufweisen und daß die Herstellung eines abrasiven Materials mit einem anfänglichen Hautgefühl, das während der Verwendung der kosmetischen Formulierung verschwindet, erwünscht ist.

[0004] So ist in der EP-A-670 712 eine schleifende Zusammensetzung offenbart, die ein teilchenförmiges Schleifmaterial mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,03 bis 3 mm enthält, wobei das teilchenförmige Material ein Kieselsäure-Agglomerat mit einer Teilchen-Anfangsgröße im Bereich von 0,01 bis 0,2 µm (Mikron) enthält, das unter den Gebrauchsbedingungen der Zusammensetzung zerbröselt, wobei die Zusammensetzung zu Teilchen mit einer mittleren Größe von weniger als 40 µm (Mikron) zerfällt.

[0005] In diesem Dokument ist nur ein Typ von Kieselsäure-Agglomerat offenbart, und es ist als Agglomerat von Sident 22S beschrieben.

[0006] In diesem Dokument ist offenbart, daß die natürliche Sandigkeit der suspendierten abrasiven Teilchen vermieden wird. Es ist ferner offenbart, daß sich Teilchen mit einer mittleren Größe von weniger als 40 µm (Mikron) nicht sandig anfühlen und daß die mittlere Teilchengröße nach dem Zerfallen der Schleifteilchen geringer ist als 40 µm.

[0007] Dennoch ist vermerkt, daß die Teilchen trotz verminderter Sandigkeit vom Anwender immer noch als Rückstand auf der Haut verspürt werden.

[0008] Ein erwünschtes Merkmal nach dem Zerfall der Teilchen wäre das Verspüren eines cremigen glatten Schaums des Produkts auf der Haut durch den Anwender und ein sanftes Reinigen. Es ist vermerkt, daß die Verwendung von Kieselsäure-Agglomeraten, die in der EP-A-670 712 beschrieben sind, diese Wirkung nicht ergeben, da sie nicht vollständig zerfallen und darum nicht durch einen Verdickungseffekt, den kleinere Teilchen bereitstellen können, zu dem resultierenden Schaum beitragen.

[0009] Darum besteht Bedarf an Schleifteilchen, die, obgleich sie die erforderliche Schleifleistung bereitstellen, schrittweise so weit zerfallen, daß sie nicht mehr nachgewiesen werden. Es ist ferner erwünscht, daß solche Schleifteilchen beim Zerfallen in einer kosmetischen Zusammensetzung einen cremigen glatten Schaum ergeben.

Test und Definitionen

i) Ölabsorption

[0010] Die Ölabsorption wird durch das ASTM-Spatelausstreichverfahren (American Society of Test Material Standards D, 281) bestimmt.

[0011] Der Test beruht auf dem Prinzip des Mischens von Leinöl mit der Kieselsäure durch Zerreiben mit einem Spatel auf einer glatten Fläche, bis sich eine starre knetartige Paste bildet, die beim Schneiden mit einem Spatel nicht zerbricht oder sich trennt. Das Volumen des verwendeten Öls wird dann in die folgende Gleichung eingesetzt:

$$\begin{aligned}\text{Ölabsorption} &= \frac{\text{cm}^3 \text{ Ölabsorption} \times 100}{\text{Gew.-Kieselsäureprobe in g}} \\ &= \text{cm}^3 \text{ Öl/100 g Kieselsäure.}\end{aligned}$$

ii) Gewichtsmittlere Teilchengröße

[0012] Die gewichtsmittlere Teilchengröße des wasserunlöslichen teilchenförmigen Materials vor der Agglomeration wird unter Verwendung eines Malvern Mastersizer Model X, hergestellt von der Firma Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, mit einer MS15-Probenpräsentationseinheit bestimmt. Dieses Instrument setzt unter Verwendung eines energiearmen He/Ne-Lasers das Prinzip der Fraunhofer-Beugung ein. Die wasserunlöslichen teilchenförmigen Materialien werden durch Ultraschall in Wasser 7 min unter Bildung einer wäßrigen Suspension dispergiert und anschließend mechanisch gerührt, bevor mit ihnen das in dem Anleitungshandbuch für das Instrument aufgeführte Meßverfahren unter Verwendung einer 45-mm-Linse in dem Detektorsystem durchgeführt wird.

[0013] Das Malvern-Teilchengrößemeßgerät mißt die gewichtsmittlere Teilchengrößen des wasserunlöslichen teilchenförmigen Materials. Die gewichtsmittlere Teilchengröße (d_{50}) oder das 50 Percentil, das 10 Percentil (d_{10}) und das 90 Percentil (d_{90}) werden leicht aus den durch das Instrument erzeugten Daten erhalten.

iii) Granulatfestigkeit

[0014] Die EP-A-670 712 beschreibt einen Test zur Messung der Agglomeratfestigkeit in trockenen, pulverisierten Zuständen. Es wird angenommen, daß dieser Test für die bei Verwendung einer kosmetische Zusammensetzung herrschenden Bedingungen beim Zerfallen der Granalien in einem wäßrigen System nicht repräsentativ ist.

[0015] Darum war die Entwicklung eines repräsentativeren Tests notwendig, der in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird und bei dem die Granalien eine kontrollierte Desaggregation erfahren.

[0016] Die Granulat-Zerfalls-Charakterisierung wurde unter Verwendung eines programmierbaren Microson XL2020-Sonicator Ultraschall-Flüssigprozessor, hergestellt von Misonix Inc. Farmingdale, New York, und in Großbritannien von der Firma Labcaire Systems Ltd. Avon vertrieben, durchgeführt.

[0017] Der Microson XL2020-Sonicator-Ultraschallprozessor besitzt eine maximale Ausgabe von 550 Watt mit einem 20-KHz-Wandler und ist mit einem 19 mm (3/4 in.)-Gewindehorn ausgestattet. Der Prozessor besitzt eine variable Amplitudensteuerung und einen in einen Pulszyklus-Zeitgeber integrierten Mikroprozessor-gesteuerten digitalen Zeitgeber mit Anzeige der ausgegebenen Energie und der verstrichenen Zeit.

[0018] Der piezoelektrische Wandler wandelt die elektrische Energie bei einer Frequenz von 20 KHz in mechanische Energie um. Die Oszillation der piezoelektrischen Kristalle wird übertragen und durch ein Titan-Durchschlaghorn fokussiert, das Energie in die Flüssigkeit, die behandelt wird, abstrahlt. Ein als Kavitation bekanntes Phänomen, die Bildung und das Kollabieren von mikroskopischen Dampfbläschen, das von den starken Schallwellen hervorgerufen wird, erzeugt eine Scher- und Reißwirkung. Fast die gesamte Aktivität findet unmittelbar vor der Sondenspitze statt.

[0019] Der Generator liefert Energie-Hochspannungspulse bei 20 KHz und ist für verschiedene Belastungsbedingungen, wie Viskosität und Temperatur, eingestellt. Er mißt die Impedanzänderung und erhöht oder senkt die Energie an der Sondenspitze automatisch.

[0020] Die 19 mm (3/4 in.)-Sonde ist ein Horn von mittlerer Intensität für Verarbeitungsvolumina zwischen 25 und 500 cm³. Die maximale Amplitude an der Spitze der Sonde beträgt 60 µm (Mikron). Daher besitzen Ultraschallprozessoren, die bei einer Ausgabesteuerungseinstellung von 10 betrieben werden, an der Spitze der Sonde eine 60 µm (Mikron)-Amplitude (Peak-zu-Peak-Amplitude der abstrahlenden Fläche der Spitze).

[0021] Darum besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Ausgabe-Steuerknopf (oder Amplituden-Einstellknopf) und der Amplitude an der Spitze der Sonde, das heißt, eine Amplitude von 6 µm (Mikron) pro Steuerknopf-Einstellung. Der Generator entnimmt demnach für eine gegebene Ausgabesteuerungseinstellung Energie zur Aufrechterhaltung einer konstanten Amplitude an der Spitze. Diese wird an dem prozentualen Aus-

gabeenergie-Meßgerät angezeigt und ist die Energie in Watt (das heißt, Ausgabe = $\%/100 \cdot 550$ verfügbare Watt = x Watt abgegeben).

[0022] Ein Artikel, der von MR S. Berliner (Direktor, Technischer Service, Heat Systems-Ultrasonics Inc.) anlässlich des 9th Annual Technical Symposium of the Ultrasonic Industry Association, mit dem Titel "Application of Ultrasonic Processors (Power vs Intensity in Sonification)" überreicht worden ist, stellt weitere ausführliche Informationen über die an dieser experimentellen Technik beteiligten Prinzipien bereit.

Verfahren:

[0023] Ein 250-cm³-Pyrex-Becherglas wird isoliert und mit einem Deckel, der zum Einpassen der Ultraschallsonde mit einem 19 mm (3/4 in.)-Loch in der Mitte und zur Aufnahme der Temperatursonde mit einem 3 mm (1/8 in.)-Loch an der Seite ausgestattet war, versehen.

[0024] In das isolierte Becherglas werden die gewünschte Menge an deionisiertem Wasser, das bei konstanter Temperatur von 21 °C gehalten wird, und die gewünschte Menge an anorganischem Granulat unter Erhalt eines Endgewichtes von 200 g eingewogen. Ein magnetischer Rührstab wird in das Becherglas gegeben, und das Becherglas wird auf eine Heizplatte eines Magnetrührers gestellt, der mit einem Temperatursensor (Heidolph MR3003-Magnetrührer-Heizplatte mit einem Edelstahl-PT-100-Temperatursensor und Rührergeschwindigkeit in U/min, erhältlich von Orme Scientific, Manchester) ausgestattet war. Der Becherglas-Inhalt wird mit der Einstellung 3 (≈ 300 U/min) gerührt, die Ultraschallsonde wird bis zu einer Tiefe von 16 mm (5/8 in.) in die Flüssigkeit eingetaucht, und der Temperatursensor wird zur kontinuierlichen Temperaturaufzeichnung in die Flüssigkeit eingetaucht.

[0025] Der Sonicator-Ultraschallprozessor wird eingeschaltet, und die Informationen über Bearbeitungsdauer und Pulsmodus, je nach Anforderung, werden programmiert.

[0026] Die Kavitation wird durch Drehen des Ausgabesteuerknopfes zu der gewünschten Amplitudeneinstellung, während das Temperaturprofil sorgfältig aufgezeichnet wird, auf das System übertragen. Die zur Aufrechterhaltung der Amplitude an der Spitze erforderliche Energieausgabe in Prozent wird ebenfalls je nach Einstellung aufgezeichnet.

[0027] Nach Abschluß des Kavitationsverfahrens wird der Rührer abgeschaltet, und der Magnetührstab wird entnommen. Das manuelle Rühren wird mit einem Spatel zur Aufrechterhaltung der Dispersion fortgesetzt.

+ 45 µm (Mikron)-Naßsieb-Testverfahren

[0028] Die anorganische Teilchendispersion wird durch ein 45 µm (Mikron)-Sieb gegossen. Der Rückstand in dem Becherglas wird jeweils unter Verwendung der Hälfte der Menge des Ausgangswassers durch das Sieb gewaschen. Anschließend wird das Sieb bis zu einem konstanten Gewicht in einem Ofen bei 105 °C getrocknet. Sodann wird der auf dem 45 µm (Mikron)-Sieb zurückbleibende Rückstand gewogen und in Prozent des Anfangsgewichts des anorganischen Granulats ausgedrückt. Je größer die auf dem Sieb zurückgehaltene Menge, desto stärker ist die Agglomeratfestigkeit des Granulats und desto schwieriger ist es, es aufzubrechen. Ein optimales Produkt weist keinen, auf dem Sieb zurückbleibenden Rückstand auf.

[0029] Es wurde festgestellt, daß ein Granulat in kosmetischen Zusammensetzungen für ein zufriedenstellendes Zerfallen weniger als 5, vorzugsweise weniger als 2, am meisten bevorzugt weniger als 1 Rückstand auf einem + 45 µm (Mikron)-Sieb nach Ultraschallbehandlung mit der Einstellung 10 (60 µm (Mikron)-Amplitude) für die Dauer von 7 min aufweist.

iv) Teilchengrößevertelung durch Siebanalyse

[0030] Eine exakte Messung der echten Teilchengrößevertelung der Granulatzusammensetzung erfolgt unter Anwendung der Siebanalyse.

[0031] 100 g der Probe werden auf ein Sieb einer Serie von ES-Sieben in Intervallen von etwa 50 µm (Mikron) unter Abdeckung des Teilchengrößebereichs des Granulats gegeben. Die Siebe sind in einer Reihenfolge angeordnet, wobei das feinste Sieb unten und das gröbste Sieb oben im Stapel angeordnet sind. Die Siebe werden in einen mechanischen Schüttler gegeben, z.B. Inclyno Mechanical Siebe Shaker von der Firma Pascall Engineering Co. Ltd., gegeben, mit einem Deckel abgedeckt und 10 min gerüttelt. Jede Siebfraktion wird genau

gewogen, und die Ergebnisse werden berechnet:

$$\% \text{-Rückstand} = \frac{\text{Gew. von Rückstand} * 100}{\text{Gew. der Probe}}$$

v) spezifische BET-Oberfläche

[0032] Die spezifische Oberfläche wird unter Anwendung des Stickstoff-Standardadsorptionsverfahrens von Brunauer, Emmett und Teller (BET) unter Anwendung eines Einpunkteverfahrens mit einem Sorpty-1750-Gerät der Firma Carlo Erba, Italien, bestimmt. Vor der Messung wurde die Probe unter Vakuum bei 270 °C 1 h entgast.

Allgemeine Beschreibung der Erfindung

[0033] Eine erste Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines anorganischen Materials in Granulatform, wie es im Anspruch 1 definiert ist, mit einer solchen Granulatfestigkeit, daß auf einem 45 µm (Mikron)-Naßsieb nach Ultraschallbehandlung für 7 min mit einer Schwingungsamplitude von 60 µm (Mikron) weniger als 5, vorzugsweise weniger als 2, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% als Rückstand zurückbleiben.

[0034] Vorzugsweise enthält das anorganische Material mindestens 95 Gew.-% amorphe Kieselsäuren.

[0035] Mehr bevorzugt, enthält das anorganische Material mindestens 95 Gew.-% amorphe Kieselsäure-Agglomerate.

[0036] Das anorganische Material in Granulatform enthält mindestens 95% (Gew./Gew.) eines wasserunlöslichen teilchenförmigen Materials.

[0037] 5 bis 90% des wasserunlöslichen teilchenförmigen Materials ist hergestellt aus einem wasserunlöslichen teilchenförmigen Material einer gewichtsmittleren Teilchengröße von weniger als 20 µm (Mikron) und einer Ölabsorptionskapazität von 90 bis 145 cm³/100 g, das aus amorphen Kieselsäuren ausgewählt ist, und 5 bis 90% der wasserunlöslichen teilchenförmigen Substanz ist hergestellt aus einer amorphen Kieselsäure, die eine gewichtsmittlere Teilchengröße von weniger als 20 µm (Mikron) sowie eine Ölabsorption von 150 bis 190 cm³/100 g aufweist.

[0038] Vorzugsweise besitzt das anorganische Material eine Teilchengröße von 95% unter 1000 µm (Mikron) und 95% über 45 µm (Mikron), und zwar gemessen durch Siebanalyse.

[0039] Das anorganische Material in Granulatform kann durch jede Agglomerations- oder Kompaktiertechnik hergestellt werden.

[0040] Die Agglomeration kann beispielsweise durch Pfannengranulation, Trockenwalzenkompaktieren, Extrusion, Sprühgranulation oder Drehscheibengranulation erreicht werden.

[0041] Wenn die Agglomeration auf einem Pfannengranulator durchgeführt wird, liegt das Wasser: Feststoff-Verhältnis für die erfindungsgemäßen Produkte vorzugsweise im Bereich von 1,0:1 bis 1,25:1. Dieses Verhältnis ist zum Erreichen von Agglomeraten mit korrekter Festigkeit wichtig, da unterhalb dieses Materials ein Pulver zurückbleibt und sich oberhalb dieses Materials eine Paste bildet. Bei Anwendung dieses Verfahrens müssen die Agglomerate trocken sein. Dieses Trocknen kann auf mehreren Wegen erfolgen, z.B. in einem Ofen oder in einem Wirbelbett. Während dieses Trocknungsschrittes wird in den Agglomeraten der erforderliche Festigkeitsgrad aufgebaut.

[0042] Nach dem Kompaktieren werden die Agglomerate dann je nach dem bei der Produktanwendung gewünschten Teilchengrößebereich in der Größe reduziert.

[0043] Aufgrund der porösen Natur der Agglomerate ist es möglich, daß sie als Abgabehilfsstoffe für Substanzen, durch die sich kosmetische Vorteile ergeben, wirken, wie färbende Pigmente, Duftstoffe, Parfüme und weitere kosmetische Bestandteile. Solche Substanzen können in den Poren des Materials enthalten sein.

[0044] Sind gefärbte Granulate erforderlich, können der Granulat-Zusammensetzung geeignete gefärbte Pigmente, beispielsweise Pigmentdispersionen unter der Handelsbezeichnung Cosmenyl, oder Pigmentpulver unter der Handelsbezeichnung Hostaperm oder Cosmetic Pink RC 01 (D & C Rot-Nr. 30), die von der Firma

Hoechst in den Handel gebracht werden, oder Ultramarine Qualität 54, das von der Firma Holliday Pigments in den Handel gebracht wird, ohne Beeinflussung der Festigkeit des Granulats zugesetzt werden.

[0045] Eine zweite Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer kosmetischen Zusammensetzung, die ein solches anorganisches Material in Granulatform enthält.

[0046] Bei der Anwendung einer kosmetischen Zusammensetzung, beispielsweise durch manuelles Massieren auf der Haut, führen die erzeugten Scher- und Brechkräfte dazu, daß die Teilchen des anorganischen Materials in Granulatform nach kurzer Zeit, typischerweise nach 10 bis 25 s, vorzugsweise in weniger als 20 s, so zerfallen, daß sie nicht mehr verspürt werden können.

[0047] Vorzugsweise liegt die kosmetische Zusammensetzung in Form einer Flüssigkeit, Emulsion oder Mehrfachemulsion vor.

[0048] Durch geeignete Einstellung des Feststoff-zu-Flüssigkeits-Verhältnisses und der Viskosität der flüssigen Phase kann die Zusammensetzung jede physikalische Form von einer dicken Paste oder einem Gel bis zu einer niederviskosen Flüssigkeit annehmen.

[0049] In den erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen kann die Konzentration des anorganischen Materials in Granulatform 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, mehr bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 3 bis 5 Gew.-% betragen.

[0050] Die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung kann, je nach Endanwendung des Produkts, eine oder mehrere zusätzliche Komponenten enthalten, wobei typische Endanwendungen Körperreinigungsprodukte, beispielsweise Duschgele, Gesichtereiniger und Shampoos sind.

[0051] Die Reinigungszusammensetzungen enthalten ferner ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel, die vorzugsweise aus anionischen, nichtionischen, amphoteren und zwitterionischen oberflächenaktiven Mitteln und aus Gemischen hiervon ausgewählt sind. Die oberflächenaktiven Mittel können in einer Gesamtmenge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 2 bis 30 Gew.-% vorhanden sein.

[0052] Wasser ist eine weitere Komponente der erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen und kann in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 80 Gew.-% und mehr bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% vorhanden sein.

[0053] In den erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen ist es bevorzugt, daß ein oder mehrere Verdickungs- oder Suspensionsmitteln enthalten sind, so daß das anorganische Material in Granulatform in der gesamten Zusammensetzung stabil dispergiert bleibt. Diese Mittel können je nach Art der Mittel in den Zusammensetzungen in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 60 Gew.-% vorhanden sein.

[0054] Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen können auch weitere Komponenten für Haare oder Haut, die herkömmlicherweise in kosmetischen Zusammensetzungen vorkommen, enthalten.

[0055] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch durch herkömmliche Herstellungsverfahren für kosmetische Zusammensetzungen, z.B. Gesichtsscheuermittel, hergestellt werden. Erfolgt die Suspensionierung durch tensidische Lamellenphasenbildung, ist es zur erfolgreichen und stabilen Einarbeitung des teilchenförmigen Materials allerdings bevorzugt, daß das teilchenförmige Material vor der Bildung der Lamellenphase, die die Dispersionsteilchen stabilisiert, in die Zusammensetzung eingearbeitet wird. Für Cremes und Pasten kann die Grundzusammensetzung alternativ durch Mischen der Grundbestandteile unter Zugabe von Verdicker oder Suspensionsmittel, falls verwendet, und durch anschließendes Einmischen bei niedriger Scherkraft des zuvor hergestellten teilchenförmigen Materials hergestellt werden.

[0056] Wichtig ist, daß bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen jedes beliebige Mischen bei ausreichend niedriger Scherkraft erfolgen kann, so daß das anorganische Material in Granulatform keinen Kräften unterliegt, die hoch genug sind, um das Zerfallen der Teilchen zu bewirken.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0057] Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen weiter beschrieben.

Vergleichsbeispiel 1

[0058] Ein Kieselsäure-Granulat wurde nach der EP-A-670 712 hergestellt. Eine hochstrukturierte einzelne Kieselsäure, Sorbosil TC15 (erhältlich von der Firma Joseph Crosfield und Sons – England), wurde in einer Pulverchargengröße von 200 g, Labormaßstab, mit deionisiertem Wasser (Wasser:Feststoffverhältnis 2,1:1) unter Verwendung eines Sirman-SV6-Mischers, der von der Firma Metcalfe Catering Equipment Ltd, Blaenau Ffestiniog, Wales, geliefert wurde, agglomeriert.

[0059] Das resultierende Naßagglomerat wurde sodann in einem Ofen 4 h bei 150 °C getrocknet, vorsichtig durch ein 500 µm (Mikron)-Sieb gepreßt und zur Einstellung der Teilchengröße-Verteilung bei 106 µm (Mikron) gesiebt.

[0060] Die Kieselsäure besaß die folgenden Eigenschaften:

Sorbosil TC15*

Ölabsorption (cm ³ /100g)		339
gewichtsmittlere Teilchengröße µm	D10	5,6
(Mikron)	D50	12,9
	D90	29,3
spezifische Oberfläche (m ² g ⁻¹)		260

* – erhältlich von der Firma Crosfield Ltd, England.

[0061] Zur Durchführung der Charakterisierung von Granulatzusammensetzungsfestigkeit und Zerfall wurde mit dem agglomerierten Kieselsäure-Granulat unter Verwendung eines Microson XL2020-Sonicator, wie in Teil iii) von Tests und Definitionen beschrieben, eine Ultraschallbehandlung durchgeführt.

[0062] Das Gewicht des im Test verwendeten Granulats betrug 1 g, und zum Erreichen eines Endgewichts von 200 g wurde deionisiertes Wasser zugesetzt. Der Ultraschallprozessor wurde zum Erreichen der maximalen Amplitude an der Spitze für eine Dauer von 7 min im gepulsten Zeittaktmodus programmiert. Der Prozessor wurde zum Pulseinschalten für 30 s und zum Pulsabschalten für 20 s zum Erreichen einer Gesamtbearbeitungszeit von 7 min mit minimaler Wärmezunahme programmiert. Der Ausgabesteuerknopf wurde zum Erreichen einer maximalen Amplitude von 60 µm (Mikron) an der Spitze auf die Einstellung 10 eingestellt, und das Programm wurde gestartet. Die Temperatur der Dispersion wurde kontinuierlich aufgezeichnet, und es wurde ein Anstieg auf 42 °C festgestellt.

[0063] Nach Beendigung der Kavitation wurde die anorganische Teilchendispersion durch ein 45 µm (Mikron)-Sieb gegossen und wie in Teil iii) von Tests und Definitionen beschrieben, bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

[0064] Zur Bestimmung des bei 45 µm (Mikron) ohne Ultraschallbehandlung zurückgehaltenen Naßsiebrückstands wurde das gleiche Gewicht von Agglomerat: Wasser, wie vorstehend beschrieben, eingesetzt. Die anorganische Teilchendispersion wurde zur Aufrechterhaltung einer Dispersion mit einem Spatel gerührt und gerade durch ein 45 µm (Mikron)-Sieb gegossen, mit 100 cm³ deionisiertem Wasser nachgewaschen und wie in Teil iii) von Tests und Definitionen beschrieben, bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

Vergleichsbeispiel 2

[0065] Zwei Kieselsäuren, die eine hochstrukturiert, Sorbosil TC15, und eine mittel bis niedrig strukturiert, Sorbosil AC77 (erhältlich von Crosfield Ltd, England), wurden in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 miteinander vermischt und bei einer Pulverchargengröße von 200 g, Labormaßstab, mit deionisiertem Wasser agglomeriert (Wasser: Feststoffverhältnis 1,33:1), wobei ein Sirman-SV6-Mischer, der von der Firma Metcalfe Catering Equipment Ltd, Blaenau Ffestiniog, Wales, in den Handel gebracht wird, verwendet wurde.

[0066] Sodann wurde das resultierende Naßagglomerat 4 h bei 150 °C in einem Ofen getrocknet, vorsichtig durch ein 500 µm (Mikron)-Sieb gepreßt und bei 106 µm (Mikron) zum Einstellen der Teilchengrößenverteilung gesiebt.

[0067] Sorbosil AC77 besaß die folgenden Eigenschaften:

Sorbosil AC77*

Ölabsorption ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$)		129
gewichtsmittlere Teilchengröße D_{10}		2,7
μm (Mikron)	D_{50}	8,1
	D_{90}	17,8
spezifische Oberfläche (m^2g^{-1})		120

[0068] Die Charakterisierung von Granulatzusammensetzungsfestigkeit und Zerfall der agglomerierten Kieselsäure wurden bestimmt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3, erfindungsgemäß

[0069] Zwei Kieselsäuren, eine mittel bis niedrig strukturierte, Sorbosil AC39*, und eine mittel strukturierte, Neosyl AC*, wurden in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 miteinander vermischt. Die resultierende Kieselsäuremischung wurde bei einer Pulverchargengröße von 200 g, Labormaßstab, mit deionisiertem Wasser (Wasser: Feststoffverhältnis von 1,1:1) unter Verwendung eines Sirman-SV6-Mischers, in den Handel gebracht von der Firma Metcalfe Catering Equipment Ltd, Blaenau Ffestiniog, Wales, agglomeriert.

* – erhältlich von der Firma Crosfield Ltd, England.

[0070] Sodann wurde das resultierende Naßagglomerat in einem Ofen 4 h bei 150 °C getrocknet, vorsichtig durch ein 500 μm (Mikron)-Sieb gepreßt und zum Einstellen der Teilchengröße-Verteilung bei 106 μm (Mikron) gesiebt.

[0071] Die Kieselsäuren besaßen die folgenden Eigenschaften:

EIGENSCHAFT		SORBOSIL AC39 (*)	NEOSYL AC (*)
Ölabsorption (g/100g)		125	155
gewichtsmittlere Teilchengröße μm (Mikron)	D_{10}	3,2	3,7
	D_{50}	11,3	11,9
	D_{90}	31,7	38,1

* – erhältlich von der Firma Crosfield Ltd, England.

[0072] Die Charakterisierung von Granulatzusammensetzungsfestigkeit und Zerfall der agglomerierten Kieselsäure wurden bestimmt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 4, erfindungsgemäß

[0073] Zwei Kieselsäuren, eine mittelstrukturierte, Neosyl AC*, und eine mittel bis niedrigstrukturierte, Sorbosil AC35*, wurden in einem Gewichtsverhältnis von 9:1 miteinander vermischt. Die resultierende Kieselsäuremischung wurde bei einer Pulverchargengröße von 200 g, Labormaßstab, mit deionisiertem Wasser (Wasser: Feststoffverhältnis 1,25:1) unter Verwendung eines Sirman-SV6-Mischers, in den Handel gebracht von der Firma Metcalfe Catering Equipment Ltd, Blaenau Ffestiniog, Wales, agglomeriert.

* – erhältlich von Crosfield Ltd, England.

[0074] Das resultierende Naßagglomerat wurde bei 150 °C 4 h in einem Ofen getrocknet, vorsichtig durch ein 500 μm (Mikron)-Sieb gepreßt und zum Einstellen der Teilchengröße-Verteilung bei 106 μm (Mikron) gesiebt.

[0075] Sorbosil AC35 besaß die folgenden Eigenschaften:

Sorbosil AC35*

Ölabsorption (cm ³ /100g)		100
gewichtsmittlere Teilchengröße	D10	1,6
Be, µm (Mikron)	D50	10,0
	D90	29,7

Beispiel 5, erfindungsgemäß

[0076] Zwei Kieselsäuren, eine mittel bis niedrig strukturierte, Sorbosil AC39*, und eine mittel strukturierte, Neosil AC*, wurden in einem Gewichtsverhältnis von 9:1 miteinander vermischt. Die resultierende Kieselsäuremischung wurde bei einer Pulverchargengröße von 200 g, Labormaßstab, mit deionisiertem Wasser (Wasser: Feststoffverhältnis 1,1:1) unter Verwendung eines Sirman-SV6-Mischers, in den Handel gebracht von der Firma Metcalfe Catering Equipment Ltd, Blaenau Ffestiniog, Wales, agglomeriert.

* – erhältlich von Joseph Crosfield & Sons, England.

[0077] Das resultierende Naßagglomerat wurde sodann 4 h bei 150 °C in einem Ofen getrocknet, vorsichtig durch ein 500 µm (Mikron)-Sieb gepreßt und bei 106 µm (Mikron) zum Einstellen der Teilchengrößenverteilung gesiebt.

Beispiel 6, erfindungsgemäß

[0078] Ein gefärbtes Agglomerat wurde mit der gleichen Kieselsäurezusammensetzungsmischung wie Beispiel 3 bis auf 97% und mit 3% in die Kieselsäuremischung eingearbeitetem Ultramarinblau, Qualität 54, hergestellt. Die gleiche Verarbeitung, Trocknung und Teilchengrößeeinstellungen, wie in Beispiel 3 beschrieben, wurden befolgt.

* in den Handel gebracht von der Firma Holliday Pigments, Humberside, England.

Ergebnisse:

[0079] Nachstehend sind die Ergebnisse in des auf dem 45 µm (Mikron)-Sieb zurückgehaltenen Agglomeratrückstands angegeben.

Agglomerat I.D.	keine Ultraschall- behandlung	60 µm (Mikron)- Amplitude für 7 min
Beispiel 1	95	57
Beispiel 2	91	40
Beispiel 3	79	0
Beispiel 4	88	1
Beispiel 5	90	0
Beispiel 6	95	0

[0080] Daraus kann entnommen werden, daß ein nach der WO 94/12151 hergestelltes Stand-der-Technik-Kieselsäure-Granulat zu fest ist und nicht zu Teilchen zerfällt, die nicht auf der Haut verspürt werden können. Gleichmaßen ist ein weiches Granulat, in dem die Hälfte der hochstrukturierten Sorbosil-TC15-Kieselsäure durch eine viel weniger strukturierte Kieselsäure, Sorbosil-AC77, ersetzt worden ist, für diesen Typ von Anwendung immer noch zu fest, wobei ein optimales Produkt, wie die Beispiele 3 bis 6, vollständig zerfällt und nicht auf der Haut verspürt werden kann.

Beispiel 7, (Gesichtsscheuermittel)

[0081] Die folgende Öl-in-Wasser-(O/W)-Emulsion wurde hergestellt, wobei die anorganischen Materialien nach den Beispielen 1 bis 4 verwendet wurden.

Komponente

Phase A

anorganisches Material	5,00
Mineralöl	20,00
primäre Alkohole, Gemischs ¹	10,00
Glycerylstearat SE	4,00
Ceteareth-12	1,50
Ceteareth-20	1,50
Glycerylmonooleat	1,00
Propylparaben	0,05

Phase B

deionisiertes Wasser	bis 100%
Methylparaben	0,10

Phase C

Duftstoff	qs
-----------	----

¹Akropol 35 (z. B. Exxon Chemicals France)

Verfahrensweise:

1. Zugabe der Bestandteile von Phase A in der gezeigten Reihenfolge und Rühren bei 1000 U/min. Erwärmen auf 70 °C.
2. Aufwärmen von Phase B auf 75 °C. Zugabe von Phase B zu Phase A bei dieser Temperatur unter Rühren bei 1000 U/min. Wenn homogen, Abkühlen auf 40 °C.
3. Zugabe von Phase C und sorgfältiges Mischen bei niedriger Rührergeschwindigkeit.

[0082] Bei Verwendung durch ein geübtes Panel wurde festgestellt, daß Beispiel 1 und 2 zu einem groben anfänglichen Hautgefühl führen und daß die Teilchen nach 2 min Reiben auf der Haut (durch Reiben zwischen den Handflächen) einen sandigen Rückstand hinterließen. Es wurde keine Schaumwirkung verspürt. Diese Technik des Reibens zwischen den Handflächen wurde in den folgenden Beispielen 8 bis 10 zur Bewertung des Agglomeraterfalls auf der Haut angewandt.

[0083] Beispiel 4 führt zu einem guten anfänglichen Hautgefühl, wobei die Teilchen verspürt wurden und in 25 s zerfielen. Es ergab sich ein cremiger, glatter Schaum.

[0084] Beispiel 3 bewirkte ein gutes anfängliches Hautgefühl, wobei die Teilchen verspürt wurden und in 17 s zerfielen. Es ergab sich ein glatter Schaum, der ein frisches, sauberes Gefühl hinterließ.

Beispiel 8 (Duschgel)

[0085] Die folgende Duschgelszusammensetzung wurde unter Verwendung eines Agglomerats nach Beispiel 3 als anorganisches Material hergestellt.

Komponente	Gew.-%
Natriumlauryl ethersulfat ² (27%)	12,00
Cocamidopropylbetain ³ (30%)	2,00
Kokosnuß-Diethanolamid ⁴	1,00
anorganisches Material	5,00
Natriumchlorid	10,00
Parfüm, Farbmittel, Konservierungsmittel	qs
deionisiertes Wasser	auf 100%

²Empicol ESB3/M (z.B. Albright & Wilson)

³Empigen BS/P (z.B. Albright & Wilson)

⁴Empilan CDE (z.B. Albright & Wilson)

Verfahrensweise:

1. Auflösung des Salzes und der anderen Lamellenphasenbildenden Komponente in Wasser ohne Erhitzen.
2. Zugabe des Konservierungsstoffs
3. Zugabe von teilchenförmigem Material unter Mischen
4. Zugabe von Natriumlauryl ethersulfat
5. Zugabe aller weiteren frei wählbaren Bestandteile, z.B. Trübungsmittel, Perlmuttglanzmittel, Farbmittel, Parfüm, etc.
6. Endzugabe von Cocamidopropylbetain und Cocosnuß-Diethanolamid

[0086] Das Duschgel mit dem Agglomerat nach Beispiel 3 führte zu einem guten anfänglichen Hautgefühl, wobei die Teilchen wahrgenommen wurden und in 17 s zerfielen. Es ergab sich ein cremiger, glatter Schaum, der ein frisches, sauberes Gefühl hinterließ.

Beispiel 9, (Duschgel)

[0087] Die folgende Duschgelzusammensetzung wurde unter Verwendung des Agglomerats von Beispiel 5 als anorganisches Material hergestellt.

Komponente	Gew.-%
Natriumlauryl ethersulfat ² (70%)	12,00
Cocamidopropylbetain ³ (30%)	2,00
Kokosnuß-Diethanolamid ⁴	1,00
anorganisches Material	5,00
amorphe Kieselsäure ⁵	3,00
Natriumchlorid	5,00
Parfüm, Farbmittel, Konservierungsmittel	qs
deionisiertes Wasser	auf 100%

²Elfan NS 243S (z.B. Akzo)

³Empigen BS/P (z.B. Albright & Wilson)

⁴Empilan CDE (z.B. Albright & Wilson)

⁵amorphe Kieselsäure, Verdicker nach Patent-Nr. WO94/11302, wobei die Teilchengröße-Verteilung auf D_{10} 1,1 μm , D_{50} 4,4 μm und D_{90} 9,2 μm eingestellt war, erhältlich von Joseph Crosfield & Sons, England.

Verfahrensweise:

1. Auflösung des Salzes oder einer anderen Lamellenphasen-bildenden Komponente in Wasser und Erwärmen auf ca. 70 °C
2. Sorgfältiges Dispergieren des Kieselsäure-Verdickers
3. Zugabe des Konservierungsstoffs
4. Zugabe des teilchenförmigen Materials unter Mischen
5. Zugabe von Natriumlauryl ethersulfat
6. Abkühlen auf ca. 50 °C und Zugabe aller anderen frei wählbaren Bestandteile, z.B. Trübungsmittel, Perlmuttglanzmittel, Farbmittel, Duftstoff, etc.
7. Als letztes Zugabe von Cocamidopropylbetain und Kokosnuß-Diethanolamid und Abkühlen auf Raum-

temperatur

[0088] Das Duschgel mit dem Agglomerat nach Beispiel 5 führt zu einem guten anfänglichen Hautgefühl, wobei die Teilchen wahrgenommen wurden und in 12 s zerfielen. Es ergab sich ein cremiger, glatter Schaum, der ein frisches, sauberes Gefühl hinterließ.

Beispiel 10 (klares Gesichtswaschgel)

[0089] Die folgende Gesichtswaschgelzusammensetzung wurde unter Verwendung des Agglomerats von Beispiel 6 als anorganisches Material hergestellt.

Komponente	Gew.-%
Natriumlaurylsulfat ⁶ (30%)	50,00
Cocamidopropylbetain (30%)	15,00
Carbomer ⁷	1,55
anorganisches Material (wie Beispiel 6)	1,00
Duftstoff, Konservierungsstoffe	qs
Wasser	auf 100%

⁶Empicol AL30/T (z.B. Albright & Wilson)

⁷Carbopol Ultrez 10 (z.B. B.F. Goodrich)

Verfahrensweise:

1. Sorgfältiges Dispergieren des Carbomers in Wasser und Erhöhen der Temperatur auf ca. 50 °C. und Mischen für 20 min.
2. Abschalten von Wärme und Zugabe der Konservierungs- und Duftstoffe
3. Zugabe der oberflächenaktiven Mittel und sorgfältiges Mischen
4. Zuletzt Abkühlen auf Raumtemperatur und Einrühren des anorganischen Materials

[0090] Das klare Gesichtswaschgel mit dem Agglomerat nach Beispiel 6 führt zu einem guten anfänglichen Hautgefühl, wobei die farbigen, sichtbaren Teilchen in einer klaren Grundlage wahrgenommen wurden und in 20 s zerfielen. Es ergab sich ein cremiger, glatter Schaum, der ein frisches, sauberes Gefühl hinterließ.

Patentansprüche

1. Anorganisches Material in Granulatform mit einer solchen Granulatfestigkeit, daß weniger als 5%, vorzugsweise weniger als 2%, besonders bevorzugt weniger als 1,0 Gew.-% Rückstand auf einem 45 µm (micron) Naßsieb nach einer Ultraschallbehandlung für 7 min mit einer Schwingungsamplitude von 60 µm (micron) zurückbleiben, das wenigstens 95 Gew.-% einer wasserunlöslichen teilchenförmigen Substanz aufweist, wobei 5 bis 90% der wasserunlöslichen teilchenförmigen Substanz von einem wasserunlöslichen teilchenförmigen Material gebildet werden, das eine gewichtsmittlere Teilchengröße von weniger als 20 µm (microns) und eine Öl-Absorptionskapazität von 90 bis 145 cm³/100 g aufweist und aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus amorphen Kieselsäuren, und wobei 5 bis 90% der wasserunlöslichen teilchenförmigen Substanz von einer amorphen Kieselsäure gebildet wird, die eine gewichtsmittlere Teilchengröße von weniger als 20 µm (microns) sowie eine Ölabsorption von 150 bis 190 cm³/100 g aufweist.

2. Anorganisches Material in Granulatform nach Anspruch 1, das eine Teilchengröße von 95% unter 1000 µm (microns) und 95% über 45 µm (microns) aufweist, und zwar gemessen durch Siebanalyse.

3. Kosmetische Zusammensetzung, die 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, eines anorganischen Materials nach den Ansprüchen 1 bis 2 aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen