

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034381**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.31

(21) Номер заявки
201792683

(22) Дата подачи заявки
2016.07.08

(51) Int. Cl. *A61K 8/31* (2006.01)
A61K 8/46 (2006.01)
A61Q 19/10 (2006.01)
A61K 8/92 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ IN-SITU ЖИРНОГО АЦИЛИЗЕТИОНАТА В ФОРМЕ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ С УЗКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО РАЗМЕРАМ В МАСЛЯНОЙ КОМПОЗИЦИИ**

(31) **15177092.2; 15177102.9**

(32) **2015.07.16**

(33) **EP**

(43) **2018.08.31**

(86) **PCT/EP2016/066370**

(87) **WO 2017/009267 2017.01.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮНИЛЕВЕР Н.В. (NL)

(72) Изобретатель:
**Шилоуч Анат, Винтерс Джон Роберт,
Ахчи-Али Бадреддин (US)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **WO-A1-2015014604
US-A1-2014155309
EP-A1-0585071
WO-A1-2015014667
EP-A2-0214865
US-A1-2008153729**

(57) Изобретение относится к новым композициям с непрерывной масляной фазой для личной гигиены и новому способу in situ для получения указанных композиций, содержащих жирный ацилизетионат (FAI) в форме частиц с небольшим средним размером и узким распределением по размерам в масле. Способ включает получение FAI, добавление масла к FAI в расплавленном состоянии, нагревание до конкретной температуры и охлаждение нагретой смеси с конкретной контролируемой скоростью, которая обеспечивает получение надлежащего размера и распределения FAI.

B1**034381****034381****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к так называемым композициям с непрерывной масляной фазой (oil continuous composition, OCC) и предварительным смесям (которые также можно относить к композициям с непрерывной масляной фазой), применяемым для получения конечной композиции. OCC представляют собой неводные суспензии мелких твердых частиц поверхностно-активных веществ (например, ацилизетионата (изетионата карбоновой кислоты), глицината, бетаина) в непрерывной масляной среде. Непрерывная неводная масляная среда может содержать минеральные масла, натуральные масла или многоатомные спирты и может выступать как веществом-носителем (например, для очищающего поверхностно-активного вещества), так и агентом для ухода за кожей (например, само масло), который может обеспечить высокий уровень осаждения. OCC обычно представляют собой пенообразующие композиции для личной гигиены, включающие, например, очищающие композиции, средства для снятия макияжа, композиции для бритья и другие немывные композиции для обработки кожи и/или волос. Изобретение также относится к способу получения таких композиций *in situ*.

Уровень техники

Многие пенообразующие композиции для личной гигиены представляют собой жидкости на водной основе, которые содержат одно или более синтетических очищающих, т.е. моющих, поверхностно-активных веществ, обычно называемых "синдетами" и альтернативно называемых в настоящей заявке "синтетическими поверхностно-активными веществами" или "очищающими поверхностно-активными веществами". Композиции обычно представляют собой эмульсии масло-в-воде, в которых водная среда, содержащая поверхностно-активное вещество, объединена с масляной фазой и другими ингредиентами композиции, например летучими веществами. Получение концентратов (применяемых, например, в качестве предварительных смесей) с обычными жидкими моющими веществами на водной основе может являться затруднительным, поскольку уменьшенное количество воды в концентрате может приводить к образованию продуктов, которые склонны к образованию геля или кристаллизации и, как результат, такие концентраты являются слишком вязкими для того, чтобы их можно было легко наносить или разбавлять.

OCC желательны представляют собой пенообразующие жидкие композиции, которые имеют непрерывную масляную среду и обладают потенциальными преимуществами по сравнению с обычными композициями на водном составе в одной или более областях, например обработке, получении концентрата. В публикации WO 2015/014604, Tsaur et al., описаны различные композиции для личной гигиены на масляной основе. Они включают патенты США №№ 4673526, Zabotto; № 8063005, Kalidindi; № 6620773, Stork; № 6524594, Santora и публикацию заявки на патент США № 2005/0158351 A1, Subramanian.

Как отмечено в WO 2015/014604, Tsaur, получение композиций с непрерывной масляной средой, обладающей желательной фазовой стабильностью, является проблематичным. В качестве дисперсной фазы в масле твердое поверхностно-активное вещество имеет тенденцию отделяться с течением времени, что может приводить к образованию слоя частиц на дне и масляного слоя над ним. Указанная тенденция усиливается в случае применения более крупных или тяжелых частиц. Обычные способы стабилизации, например применение модификаторов вязкости и загустителей, может препятствовать высвобождению поверхностно-активного вещества при применении, что, в свою очередь, может влиять на образование и нанесение пены. В публикации WO 2015/014604, Tsaur, указанные проблемы решают путем применения относительно небольших количеств кристаллов мыла жирной кислоты для стабилизации синтетического поверхностно-активного вещества в масляной среде. В диапазонах pH, применяемых в композициях согласно настоящему изобретению (например, от 3,0 до 6,5, предпочтительно от 4,0 до 6,0), такие кристаллы не образуются, и поэтому композиции согласно настоящему изобретению не содержат кристаллов мыла жирной кислоты, определенных в заявке Tsaur. Композиции согласно настоящему изобретению получают новым способом, который включает низкие скорости сдвига и низкую скорость охлаждения.

Настоящее изобретение относится к неводным композициям с непрерывной масляной фазой предварительных смесей, содержащим поверхностно-активные вещества, представляющие собой жирные ацилизетионаты (изетионаты жирной кислоты) (например, кокоилизетионат), причем предварительные смеси можно применять в конечной OCC (теоретически, при желании предварительную смесь можно применять в качестве "конечной" OCC) или предварительные смеси можно применять в качестве ингредиентов при получении других композиций. Композиции предварительных смесей являются желательными, поскольку композиции, содержащие поверхностно-активные жирные ацилизетионаты, хорошо намыливаются, являются деликатными для кожи и обладают хорошими смягчающими свойствами.

Получение OCC, содержащих поверхностно-активные вещества, представляющие собой жирные ацилизетионаты (если указанные поверхностно-активные вещества получают путем прямой этерификации жирной кислоты и изетионата, их обычно называют поверхностно-активными веществами "DEFI"), может являться проблематичным. В частности, важно получать частицы жирного ацилизетионата (FAI), имеющие средний размер 100 мкм или менее, предпочтительно менее 75 мкм, более предпочтительно менее 50 мкм. Как правило, частицы такого маленького размера не воспринимаются потребителем как "зернистые". Также полагают, что мелкие частицы легче поддаются прокачиванию и, следовательно, облегчают внесение предварительной смеси в конечную композицию или в емкости в процессе обработки.

Одним из способов получения частиц, имеющих небольшой средний размер, является их получение путем линейного мокрого измельчения. Указанный способ включает измельчение частиц FAI (жирного ацилизетионата) более крупного размера, которые объединены с маслом, с применением специализированного оборудования с ультравысоким сдвигом (до 100000 с^{-1}), предназначенного для снижения среднего размера частиц до значения менее 100 мкм. При получении ОСС способ может сопровождаться последующим добавлением других твердых поверхностно-активных веществ (например, порошков бетаина и/или глицината). Как правило, в основной смеситель дополнительно добавляют полимер и мыло в качестве структурообразователей. Процесс мокрого измельчения является энергоемким (энергия высокого сдвига переносится в продукт), что приводит к увеличению температуры продукта и требует дополнительного охлаждения. Процесс может являться дорогостоящим, а также требует включения линейной мельницы для мокрого измельчения и теплообменника в конструкцию смесителя. Кроме того, при применении мокрого измельчения трудно контролировать распределение частиц по размерам (например, разброс размеров частиц).

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что частицы FAI с мелким средним размером (имеющие средний размер частиц 100 мкм или менее, а также имеющие узкое распределение по размерам) можно получать в форме предварительной смеси FAI/масло (для применения в конечной ОСС) с применением конкретного способа *in situ*, в котором (1) смешивают нагретое масло и расплавленный FAI (полученный, например, из прямоэтерифицированного жирного ацилизетионата или "DEFI", полученного в результате реакции DEFI); (2) смесь нагревают для образования жидкой фазы; и (3) смесь охлаждают контролируемым образом (например, со скоростью от 0,5 до 5°C в мин) для получения частиц поверхностно-активного вещества, имеющих средний размер 100 мкм или менее. Благодаря контролируемому охлаждению можно получать частицы с небольшим средним размером при относительно низкой скорости сдвига (например, от 10 до 1000 с^{-1} ; скорость сдвига оценивают на основе физических размеров реактора/гомогенизатора и вращения в оборотах в минуту или об/мин; скорость сдвига согласно настоящему изобретению оценивали примерно в $95\text{--}100\text{ с}^{-1}$ при 350 об/мин). Скорость сдвига на стадиях с) и/или d) составляет от 10 до 1000 с^{-1} .

Кроме того, в способе согласно настоящему изобретению при протекании реакции DEFI воду отводят (высокотемпературная реакция протекает при температуре от 200 до 245°C) и воду не добавляют повторно, поскольку это не является необходимым или эффективным. Хотя присутствует небольшое количество воды, которая поступает с исходным сырьем, предпочтительно конечная композиция содержит менее 2%, или 1% или менее, или 0,5% или менее (от 0 до 0,5 мас.%) воды.

Настоящее изобретение относится к новому FAI в форме частиц с небольшим средним размером и узким распределением по размерам в масляных композициях. Также оно относится к новому способу получения новых композиций.

Способ согласно изобретению для получения предварительной смеси обычно относится к комбинации FAI и масла, хотя необязательные структурообразователи (например, мыло) и эмульгаторы могут являться частью способа получения предварительной смеси. Затем предварительную смесь (содержащую FAI, масло, необязательный структурообразователь и необязательный эмульгатор) можно объединять с другими ингредиентами для получения конечной ОСС. Указанная промежуточная предварительная смесь по сути является сырьем, которое можно получить, а затем хранить и применять по мере необходимости для получения "конечной" ОСС (как указано, при желании промежуточную предварительную смесь можно применять в качестве конечной ОСС) или для получения других очищающих составов. Следует отметить, что, если FAI получают путем способа DEFI, предварительная смесь может содержать как FAI, полученный в результате реакции, так и непрореагировавшую жирную кислоту, непрореагировавшую изетионатную соль (например, изетионат натрия), катализатор (в случае применения) и любые следовые примеси, которые могут присутствовать в сырье.

Способы получения сложных эфиров жирных кислот и изетионатных солей (например, путем введения во взаимодействие жирной кислоты с натриевыми солями гидроксикалсульфонатов с образованием, например, кокоилизетионата натрия или "SCI") не являются новыми (как отмечалось ранее, прямую этерификацию жирной кислоты и натриевой соли называют реакцией "DEFI"). Например, указанные способы описаны в патенте США № 6069262, Walele et al., международной заявке WO 98/42658, патенте США № 3029264, Voorburg, и многих других ссылках.

Ни в одной из ссылок, относящихся к получению ацилизетионатной соли, не описаны способы *in situ*, в которых в конце процесса получения FAI (например, процесса DEFI) объединяют расплавленный FAI и масло (необязательно нагретое), затем смесь нагревают для получения жидкой фазы, а затем указанную смесь охлаждают контролируемым образом (например, при заданной скорости снижения температуры в минуту) с получением кристаллов FAI, которые имеют средний размер частиц 100 мкм или менее, а также имеют узкое распределение частиц по размерам (например, разброс размеров, как определено ниже, менее 4,5, предпочтительно менее 4, более предпочтительно менее 3). Также не описаны композиции, получаемые указанным способом.

Во многих ссылках описаны композиции, содержащие масла, композиции, содержащие жирные ацилизетионаты, или композиции, содержащие масла и жирные ацилизетионаты, но опять же ни в одной

из них не описан конкретный способ *in situ* для получения предварительной смеси, содержащей FAI и масло, который включает охлаждение FAI (а также любой непрореагировавшей жирной кислоты, непрореагировавшей изетионатной соли, катализаторов (в случае применения) и следовых примесей, если таковые присутствуют, которые могут являться побочными продуктами согласно изобретению) и масла (в дополнение к любому необязательному структурообразователю и/или эмульгатору), которые можно объединять, как указано выше, контролируемым способом для получения частиц FAI с небольшим средним размером в масле, где частицы также имеют узкое распределение по размерам (определяемое по разбросу размеров); и в котором реакцию проводят при низком сдвиге ($<1000 \text{ c}^{-1}$) и при протекании реакции не добавляют воду. Предпочтительно конечная композиция согласно настоящему изобретению содержит менее 2 мас.%, например от 0 до менее 2 мас.%, воды.

Например, в публикации WO 2002/079717, Merz, описан водный раствор, образующий липосому, который может содержать масло (п.5) и изетионат (п.6), но не описаны способ согласно изобретению с контролируемым охлаждением и низким сдвигом и получение FAI в форме частиц с небольшим средним размером и узким распределением по размерам.

В патенте США № 8111824, Dasgupta et al.; заявках на патенты США №№ 2012/0094884, 012/0094885 и 2010/0210500, Liu; заявках на патенты США №№ 2008/0153727, 2008/0513729 и 2008/0153730, Tsaur et al., описаны композиции с DEFI и маслами. Не описаны FAI в масляной предварительной смеси, конкретный способ получения указанной предварительной смеси и получение *in situ* FAI в форме частиц с небольшим средним размером, также имеющего узкое распределение частиц по размерам.

Аналогично в заявке на патент США № 2004/0136942, Yamazaki, публикации WO 03/051319, Beirsdorf и публикации WO 00/21492, Johnson and Johnson, описаны композиции, которые содержат DEFI и масла, но не представлены описания концентратов конкретных предварительных смесей FAI-в-масле, способов их получения и получения FAI в форме частиц с небольшим средним размером, также имеющего узкое распределение частиц по размерам.

В публикации WO 99/04751, Puvvada et al. (Unilever), описаны композиции, в которых содержание увлажняющего масла равно или превышает содержание поверхностно-активного вещества. Во-первых, даже не указан FAI. Кроме того, опять же не описан конкретный способ согласно настоящему изобретению или композиции согласно настоящему изобретению.

В документе EP 0585071, Hoechst, описан способ получения ацилизетионата натрия, который включает прямую этерификацию жирной кислоты и гидроксикансульфоновой кислоты при температуре примерно 180-240°C, добавление парафина к реакционной смеси, перегонку избытка жирной кислоты, охлаждение преимущественно до температуры ниже 180°C и добавление жирной кислоты и безводных солей щелочных металлов. Не указана информация о скорости охлаждения, и из примера 1 видно, что при температуре примерно 100°C добавляют ледяную воду для быстрого охлаждения. Указанный способ существенно отличается от способа согласно изобретению, в котором (1) скорость охлаждения является постоянной и контролируемой, и (2) чрезмерное охлаждение приводит к значительному расширению распределения частиц по размерам (см. пример 3 согласно изобретению). Средний размер частиц, распределение по размерам и влияние обработки на указанные параметры не определены и не указаны в ссылке.

В публикации WO 2015/014604, указанной выше, описано применение кристаллов мыла жирной кислоты для стабилизации поверхностно-активного вещества. При значениях pH, применяемых в композициях согласно настоящему изобретению, указанные кристаллы мыла жирной кислоты не образуются.

В публикации WO 2015/014667 стабилизацию обеспечивают применением предварительно агрегированных твердых поверхностно-активных веществ и/или частиц твердых поверхностно-активных веществ, которые агрегируют *in situ* путем добавления воды. Частицы согласно изобретению не подвергаются предварительному агрегированию, и при протекании реакции DEFI согласно изобретению не добавляют воду, поскольку это приводит к увеличению сложности и неэффективности способа.

Документ US 2014/155309 относится к твердым бруском для личной гигиены. В композициях применяют синтетические воски, которые являются твердыми при комнатной температуре (например, 20-25°C). Масла, применяемые в композициях согласно настоящему изобретению, предпочтительно являются жидкими при комнатной температуре.

Краткое описание изобретения

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили новые неводные предварительные смеси с непрерывной масляной фазой (с применением точно контролируемого охлаждения), содержащие частицы FAI (предпочтительно полученные способом DEFI, особенно способом DEFI с низким сдвигом), которые имеют средний размер 100 мкм или менее, предпочтительно 75 мкм или менее, более предпочтительно от 0,1 до 50 мкм. Более предпочтительно средний размер частиц составляет от 1 до 40 мкм. Предпочтительно разброс размеров частиц (который является мерой распределения частиц) составляет менее чем 4,5, предпочтительно менее чем 4. Композиции не содержат кристаллов мыла жирной кислоты, и частицы не подвергаются предварительному агрегированию или агрегированию *in situ* путем добавления воды.

Композиции согласно изобретению получают при помощи нового способа. Предпочтительно композиция содержит от 25 до 90% масла и от 10 до 60% FAI, более предпочтительно от 40 до 90% или от 30 до 85% или более предпочтительно от 50 до 85% или даже от 50 до 80% масла и 15-50% FAI. Способ получения указанных новых композиций представляет собой способ получения *in situ* частиц FAI, имеющих средний размер 100 мкм или менее, предпочтительно 75 мкм или менее и имеющих узкое распределение по размерам (разброс размеров менее чем 4,5), причем указанный способ включает:

а) получение FAI в реакторе путем приведения во взаимодействие (необязательно в присутствии катализатора; катализаторы, в случае использования, могут включать соли ионов поливалентных металлов, сильные кислоты, окисленный оксид цинка, растворимые соли цинка и их комбинации; оксид цинка является предпочтительным катализатором)



где R' представляет собой двухвалентный углеводородный радикал, содержащий 2-4 атомов углерода, и M представляет собой катион щелочного металла, с органической кислотой RCOOH,

где R представляет собой одновалентный алифатический радикал, содержащий от 7 до 24 атомов углерода (например, C₇-C₂₄ жирную кислоту, предпочтительно C₈-C₁₈ жирную кислоту; C₁₂ является предпочтительной жирной кислотой),

с получением RCOOR'SO₃M

(R, R' и M являются такими, как определено выше),

где реагенты сначала объединяют при температуре примерно 20-25°C (комнатная температура), а затем нагревают до 200-245°C;

(как отмечалось ранее, реакция обычно не протекает на 100%, поэтому продукт представляет собой смесь FAI, непрореагировавшей жирной кислоты и непрореагировавшей изетионатной соли, а также другого катализатора, в случае применения, и следовых примесей, если таковые имеются).

б) необязательное нагревание масла в отдельном реакторе при температуре от 80 до 130°C (проводят для того, чтобы избежать чрезмерного снижения температуры партии после добавления масла);

с) добавление указанного масла к FAI при поддержании FAI в расплавленном состоянии (обычно при температуре 200-245°C);

д) продолжение нагревания смеси FAI и масла при температуре от 200 до 245°C с получением жидкой фазы смеси FAI, непрореагировавшей жирной кислоты, непрореагировавшей изетионатной соли, катализатора (например, ZnO), в случае применения, следовых примесей, если таковые имеются, и масла; и

е) охлаждение смеси со скоростью от 0,5 до 5°C, предпочтительно от 0,5 до 3°C, более предпочтительно от 0,5 до 2°C в минуту для получения предварительной смеси, в которой средний размер частиц составляет 100 мкм или менее, и разброс размеров частиц составляет менее чем 4,5.

Полагают, что именно контролируемая скорость охлаждения предварительной смеси позволяет получать частицы FAI с небольшим средним размером в масле, где FAI имеет узкое распределение частиц по размерам, характеризующееся разбросом размеров менее чем 4,5. Кроме того, предпочтительно, чтобы падение температуры являлось равномерным во всем объеме реактора.

Смесь охлаждают до температуры ниже температуры затвердевания FAI, обычно до температуры ниже 170°C. Предпочтительно смесь охлаждают до температуры от 25 до 70°C.

Значение pH композиций согласно изобретению (которое, не ограничиваясь теорией, считают связанным с отсутствием кристаллов мыла жирной кислоты) предпочтительно составляет от 3,0 до 6,5, более предпочтительно от 4,0 до 6,0. pH может быть немного выше, но не настолько, чтобы приводить к образованию кристаллов мыла жирной кислоты.

Масла, применяемые в изобретении, обычно являются жидкими при комнатной температуре. Температура плавления таких масел обычно составляет 30°C или ниже, предпочтительно 25°C или ниже, более предпочтительно верхний диапазон составляет от 10 до 20°C (вазелин обычно имеет МР от 35 до 37°C). Предпочтительно масло включает минеральное масло. Предпочтительно масло (все масла согласно изобретению, включая минеральное масло) применяют в количестве по меньшей мере 25% (например, от 25 до 90 мас.%) композиции. В одном из вариантов реализации применяют минеральное масло, и предпочтительно оно составляет от 25 до 70% композиции.

Подробное описание изобретения

За исключением примеров и мест, в которых явно указано иное, все числа в настоящем описании, указывающие количества материалов или условия реакций, физические свойства материалов и/или их применение, следует понимать как числа, модифицированные словом "примерно".

Во всем объеме настоящего описания диапазоны применяют как сокращенное описание каждого из значений, находящихся в пределах диапазона. Любое из значений в пределах диапазона можно выбирать в качестве граничного значения диапазона. Применение "и/или" указывает, что можно индивидуально выбирать любой элемент из списка или можно выбирать любую комбинацию элементов из списка.

Во избежание разночтений слово "содержащий" означает "включающий", но не обязательно означает "состоящий из" или "составленный из". Другими словами, перечисленные стадии или варианты не

должны считаться исчерпывающими.

Если не указано иное, следует понимать, что количество или количества всех ингредиентов, выраженные в процентах, указаны в процентах по массе и соответствуют фактической массе вещества относительно общей массы композиции, где общее количество составляет 100%.

Описание изобретения, приведенное в настоящей заявке, охватывает все варианты реализации, указанные в пунктах формулы изобретения, которые имеют множественную зависимость друг от друга, независимо от того, что пункты формулы изобретения могут быть представлены без множественной зависимости или избыточности.

Настоящее изобретение относится к композициям FAI-в-масле и к способу получения указанных композиций. Композиции можно получать с применением способа *in situ* для получения предварительной смеси FAI-в-масле, где частицы FAI имеют средний размер 100 мкм или менее, предпочтительно 75 мкм или менее, более предпочтительно от 0,1 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 40 мкм; и разброс размеров частиц (мера распределения) составляет менее чем 4,5. Таким образом, указанные частицы не воспринимаются как "зернистые" в составе предварительной смеси, конечной ОСС или любого другого состава, в котором применяют предварительную смесь. Не ограничиваясь теорией, полагают, что мелкие частицы также могут способствовать получению предварительной смеси, которая легче поддается прокачиванию и, следовательно, облегчают внесение в любую конечную композицию, в которой можно применять предварительную смесь.

Способ *in situ* для получения новых композиций согласно настоящему изобретению применяют вместо способов, включающих мокрое измельчение, и поскольку более высокий сдвиг, применяемый при мокром измельчении, не используется, не требуется дополнительное оборудование для измельчения или теплообменник (для контролирования повышения температуры в результате мокрого измельчения). В частности, низкий сдвиг, применяемый для получения композиций согласно изобретению (менее чем 1000 с^{-1} , особенно сдвиг $95\text{--}100 \text{ с}^{-1}$ при 350 об/мин), на порядок или на два порядка меньше, чем скорость сдвига, применяемая в типичных гомогенизаторах с высоким сдвигом.

Дополнительное преимущество заключается в том, что отсутствует необходимость обработки твердых FAI в случае применения предварительной смеси в конечном составе. Т.е. в случае добавления твердых частиц твердые вещества необходимо эффективно переносить в дозировочный резервуар. Указанный процесс, в свою очередь, может приводить к образованию пыли или формированию опасного производственного фактора. В случае получения в форме жидкости согласно изобретению опасность пыли устраняется и, как указано выше, полагают, что жидкости легче поддаются прокачиванию.

При получении путем мокрого измельчения смесь частицы-в-масле обычно является более вязкой при таком же содержании твердых веществ. Это делает суспензии, полученные путем мокрого измельчения, более пастообразными и менее поддающимися перекачиванию. Не ограничиваясь теорией, это можно связать с содержанием воды или распределением частиц по размерам (большой разброс размеров, например, более чем 4,5).

Примечательно и неожиданно, что заявители обнаружили, что при применении стадии "охлаждения с контролируемой скоростью", на которой сперва масло и FAI (необязательно в предварительной смеси могут находиться структурообразователь и/или эмульгатор) смешивают при нахождении FAI в расплавленном состоянии, а затем указанную предварительную смесь охлаждают небольшими интервалами (например, от 0,5 до 5°C в минуту), конечный продукт (композиции согласно изобретению) содержит поверхностно-активный FAI в масле, причем образуется FAI с небольшим средним размером частиц и узким распределением частиц по размерам (определяемым разбросом размеров). Не ограничиваясь теорией, полагают, что медленное равномерное охлаждение расплавленной смеси позволяет избежать температурного шока резкого охлаждения и осуществлять затвердевание FAI таким образом, который позволяет получать в масле частицы с небольшим средним размером и узким разбросом размеров. Это обеспечивает преимущества обработки (прокачиваемость) и продукта (меньшая зернистость).

Композиции не содержат кристаллов мыла жирной кислоты; и частицы не являются ни предварительно агрегированными, ни агрегированными *in situ* путем добавления воды. Предпочтительно конечные композиции содержат менее чем 2% воды.

Более конкретно изобретение относится к новой композиции, имеющей частицы с небольшим средним размером и узким распределением. Композиции получают при помощи способа *in situ* для получения смеси FAI-в-масле, включающего:

а) получение FAI в реакторе путем приведения во взаимодействие (необязательно в присутствии катализатора)



где R' представляет собой двухвалентный углеводородный радикал, содержащий 2-4 атомов углерода, и M представляет собой катион щелочного металла, с органической кислотой RCOOH,

где R представляет собой одновалентный алифатический радикал, содержащий от 7 до 24 атомов углерода (предпочтительно от C₈ до C₁₈, более предпочтительно от C₁₂ до C₁₄, более предпочтительно C₁₂),

с получением $\text{RCOOR}'\text{SO}_3\text{M}$

(R, R' и M являются такими, как определено выше),

где реагенты сначала объединяют при температуре 20-25°C (следует понимать, что, при желании, реагенты можно объединять при температуре, превышающей комнатную температуру, и при нагревании).

б) необязательное нагревание масла в отдельном реакторе при температуре от 80 до 130°C;

с) добавление указанного масла к FAI при поддержании FAI в расплавленном состоянии (200-245°C);

д) продолжение нагревания смеси FAI и масла при температуре от 200 до 245°C с получением жидкой фазы смеси FAI, непрореагировавших жирных кислот, непрореагировавшего изетионата, катализатора, в случае применения, следовых примесей, если таковые имеются, и масла; и

е) охлаждение смеси со скоростью от 0,5 до 5°C, предпочтительно от 0,5 до 3°C в минуту для получения предварительной смеси, в которой средний размер частиц составляет 100 мкм или менее, и разброс размеров частиц составляет менее чем 4,5. Предпочтительно разница в скорости охлаждения между любыми двумя частями реактора не превышает 3°C/мин. Т.е. скорость охлаждения должна являться примерно одинаковой во всем объеме реактора. Это обеспечивает нахождение среднего размера частиц и разброса размеров в пределах определенных параметров.

Смесь охлаждают до температуры ниже температуры затвердевания FAI, обычно до температуры ниже 170°C; предпочтительно от 25 до 70°C.

Композиции имеют pH от 3,0 до 6,5, предпочтительно от 4,0 до 6,0; полагают, что указанное значение pH обеспечивает отсутствие в композициях кристаллов мыла жирной кислоты. Предпочтительно способ включает регулирование pH с получением значения pH полученной композиции между 3,0 и 6,5, предпочтительно от 4,0 до 6,0.

Композиции согласно изобретению получают в виде расширения способа получения жирного ацилизетионата, который включает смешивание с низким сдвигом без необходимости применения дополнительного технологического оборудования. Гомогенизация, напротив, требует интенсивного сдвига и применения дополнительного технологического оборудования, которое опять же не требуется в способе согласно изобретению.

Скорость сдвига для гомогенизатора можно рассчитать следующим образом:

Скорость сдвига (с^{-1}) = скорость вращения ротора (м/с) / зазор между ротором и статором (м).

Применяя аналогичные вычисления к технологическому реактору, применяемому для получения композиций согласно изобретению, скорость сдвига можно оценить следующим образом:

Скорость сдвига (с^{-1}) = скорость мешалки (м/с) / зазор между мешалкой и стенкой реактора (м).

Для сравнения:

приблизительная рассчитанная скорость сдвига для типичного гомогенизатора (лабораторный гомогенизатор Silverson L5M-A при 5000 об/мин) = 41495 с^{-1} ;

приблизительная рассчитанная скорость сдвига в реакторе (опытный реактор DEFI при 350 об/мин) = 98 с^{-1} .

Как указано выше, частицы в масле относятся к предварительной смеси или концентрату. Необязательные ингредиенты, которые можно применять или получать при получении предварительной смеси, представляют собой структурообразователи, такие как мыло, или эмульгаторы. Предпочтительные структурообразователи включают мыло, такое как мыло лауриновой кислоты. Мыла обычно получают при приведении во взаимодействие изетионата натрия и жирных кислот и в них присутствует непрореагировавшая жирная кислота. Мыло можно получать нейтрализацией непрореагировавшей жирной кислоты. Предпочтительные эмульгаторы включают неионогенные поверхностно-активные вещества, предпочтительно неионогенные эмульгаторы на основе силиконов, такие как Abil® EM 90 производства Evonik. Другой возможный эмульгатор представляет собой Rheodol® 430V производства Kao.

Первая стадия способа включает получение FAI в реакторе, как описано выше для стадии (а).

Масло стадии (b) обычно представляет собой минеральное масло. Предпочтительные минеральные масла включают минеральные масла 70 SUS (универсальная секунда Сейболта является мерой кинематической вязкости; расчет SUS определяется спецификацией D2161 ASTM, американского общества по испытанию материалов) и 1000 SUS. Подразумеваемая вязкость при одинаковой температуре и значение индекса вязкости, составляющее 95 (что является типичным индексом вязкости для большинства минеральных масел), 70 SUS примерно равны 13,1 сСт, и 1000 SUS примерно равна 216 сСт. Масла также могут представлять собой триглицеридные масла или силиконовые масла. Предпочтительные триглицеридные масла включают соевое масло, масло семян подсолнечника, каноловое масло, масло из виноградных косточек, оливковое масло, пальмовое масло, пальмоядровое масло и их смеси; особенно предпочтительное масло представляет собой соевое масло.

Предпочтительно применяемое масло является жидким при комнатной температуре. Обычно температура плавления применяемого масла составляет 30°C или менее, предпочтительно 25°C или менее, более предпочтительно верхний диапазон MP составляет от 10 до 20°C. Предпочтительно композиции

содержат минеральное масло. Предпочтительно масла в композиции суммарно составляют от 25 до 90% композиции.

В одном из вариантов реализации минеральное масло составляет от 25 до 70% композиции.

Необязательные ингредиенты, которые могут присутствовать в предварительной смеси/концентрате, включают структурообразователи (например, мыло и/или эмульгатор), непрореагировавшие жирные кислоты и непрореагировавший изетионат.

В одном из вариантов реализации композиция состоит из FAI (включая непрореагировавшие жирные кислоты и изетионат, как указано выше) и масла. В другом варианте реализации композиция состоит из FAI, масла и эмульгатора. В другом варианте реализации композиция состоит из FAI, масла и структурообразователя. Также композиция может состоять из FAI, масла, структурообразователя и эмульгатора. Масло в любом из указанных выше вариантов реализации может представлять собой минеральное масло, триглицерид или их комбинацию.

В одном из вариантов реализации композиция состоит из минерального масла, FAI и структурообразователя (например, мыл). В одном из вариантов реализации композиция состоит из минерального масла, FAI, структурообразователя и неионогенного эмульгатора, предпочтительно неионогенного эмульгатора на основе силикона.

В одном из вариантов реализации предварительная смесь содержит жирный ацилизетионат (например, лауролизетионат натрия), непрореагировавшую жирную кислоту и соевое масло.

Как отмечалось ранее, различные комбинации представляют собой то, что называют предварительной смесью или концентратом. Обычно такую предварительную смесь рассматривают как "сырье", которое можно добавлять с другими ингредиентами с получением "конечной" композиции с непрерывной масляной фазой. Тем не менее, при желании, предварительная смесь может представлять собой "конечный" продукт и может быть представлена на рынке.

Что касается обработки, предпочтительные скорости охлаждения, как указывалось ранее, составляют от 0,5 до 5°C, предпочтительно от 0,5 до 3°C в минуту. Если скорость охлаждения слишком велика, предварительная смесь не может успешно образовываться, поскольку твердый FAI может осаждаться на стенках реактора. Это приводит к образованию неоднородного продукта, имеющего очень широкое распределение частиц по размерам.

При применении указанного контролируемого охлаждения заявители могут получать узкое распределение частиц по размерам, которое характеризует новые композиции, полученные новым способом согласно изобретению. Разброс размеров частиц составляет менее 4,5, предпочтительно от 0,1 до 4, предпочтительно от 0,1 до 3.

Распределения частиц по размерам измеряют с применением устройства для лазерной дифракции Malvern Mastersizer 3000, оснащенного блоком для диспергирования образцов малого объема. В качестве диспергирующего агента образца применяют изопропилмиристат (ИПМ, показатель преломления 1,435). Для диспергированных частиц применяли показатель преломления 1,485. Применяют скорость перемешивания для блока для диспергирования образцов малого объема, достаточную для перекачивания диспергирующего агента и диспергированных частиц через измерительную камеру, обычно она составляет 2000 об/мин или более.

Блок для диспергирования образцов чистят между измерениями образцов путем многократной промывки ИПМ. Для проведения измерения в блок для диспергирования вводят несколько капель образца, достаточных для получения степени затемнения менее чем 20% (при необходимости можно добавлять дополнительный диспергирующий ИПМ для дополнительного разбавления образца и снижения степени затемнения до значения ниже 20%). Начинают измерение. В протоколе измерений применяют 120-секундную предварительную задержку для обеспечения полного перемешивания образца в диспергирующем ИПМ. Приведенные значения распределений частиц по размерам представляют собой средние значения 3 измерений на образец.

Для описания распределения частиц по размерам применяли следующие параметры.

$D[4,3]$ представляет собой средний объемный размер частиц, также известный как средний диаметр Де Брукера

$$D[4,3] = \frac{\sum_{i=1}^n D_i^4 \cdot V_i}{\sum_{i=1}^n D_i^3 \cdot V_i}$$

Значение D_i для каждого размера частиц n представляет собой средний геометрический диаметр. В числителе D_i в четвертой степени умножают на процентное содержание частиц указанного размера и суммируют значения для всех размеров частиц. В знаменателе D_i в третьей степени умножают на V_i , процентное содержание частиц указанного размера, и суммируют значения для всех размеров частиц.

Разброс размеров является мерой полидисперсности. Его определяют как

$$\text{Разброс размеров} = \frac{D[v,0,9] - D[v,0,1]}{D[v,0,5]}$$

Объемный медианный диаметр $D(v,0,5)$ представляет собой диаметр, при котором 50% объема распределения находятся выше, 50% находятся ниже.

Для D(v,0,9) 90% объема распределения находятся ниже указанного значения.

Для D(v,0,1) 10% объема распределения находятся ниже указанного значения.

Разброс размеров представляет собой ширину распределения на основе 10, 50 и 90% квантилей.

Согласно настоящему изобретению разброс размеров частиц (как определено выше) составляет менее чем 4,5.

Примеры

Следующие примеры проводили с применением способа, описанного выше, с минеральным маслом M1000 в качестве непрерывной среды.

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример сравнения А
Минеральное масло	50	50	50	50
Лауроилизетионат натрия (FAI)	37,10	39,67	37,83	31,72
Непрореагировавшая свободная жирная кислота	8,66	6,33	9,41	2,54
Непрореагировавший изетионат натрия, катализатор оксид цинка и следовые примеси, если имеются	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное
Скорость охлаждения	2,0°C/мин	2,0°C/мин	2,0°C/мин	Неравномерная по всему реактору и в диапазоне от 1,4 до 8,4°C/мин
D 4,3	43,46	40,73	54,38	50,87
Разброс размеров	2,57	2,08	2,30	8,89

Все количества в композициях приведены в массовых процентах.

Как видно выше, при помощи скорости охлаждения 2°C/мин получали частицы жирного изетионата с небольшим средним размером.

Когда скорость не являлась равномерной во всем объеме реактора, и разница в скоростях в различных участках реактора превышала 3°C (пример А), разброс размеров (8,89) оказывался почти в 3 раза больше по сравнению с другими примерами. Когда скорость составляла более 5°C (в примере А и в отдельном примере, осуществленном заявителем), не удавалось даже получить предварительную смесь, поскольку FAI (SLI) осаждался в реакторе, что приводило к образованию неоднородного продукта.

Следующие композиции получали с применением способа, описанного выше, с минеральным маслом M70 в качестве непрерывной среды.

	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8	Пример 9
Минеральное масло	50	50	50	50	50	50
Лауроилизетионат натрия (FAI)	39,05	36,01	40,54	37,76	37,76	36,65
Непрореагировавшая свободная жирная кислота	6,62	10,99	6,97	8,91	8,91	9,08
Непрореагировавший изетионат натрия, катализатор оксид цинка и следовые примеси, если имеются	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное
Скорость охлаждения	1,15°C/мин	0,67°C/мин	0,64°C/мин	0,71°C/мин	0,71°C/мин	0,75°C/мин
Неионогенный эмульгатор	-	-	-	-	0,5%	-
D 4,3	11,88	91,61	42,33	61,73	63,77	77,84
Разброс размеров	4,05	1,61	3,17	2,31	2,28	1,96

Все количества в композициях приведены в массовых процентах.

Как видно из примеров, приведенных выше, способ согласно изобретению приводит к получению материала, в котором средний объемный размер частиц составляет 100 мкм или менее, и разброс размеров составляет 4,5 или менее.

Природное триглицеридное масло в качестве непрерывной среды: следующие композиции получа-

ли в лабораторно масштабе с применением SLI, полученного способом, описанным ранее. SLI плавил и нагревали до температуры 220°C. Масло нагревали до 120°C и при перемешивании добавляли к смеси. Смесь повторно нагревали до 220°C, а затем при перемешивании охлаждали со скоростью 1,0°C/мин до температуры на выходе 70°C.

	Пример 10	Пример 11	Пример 12	Пример 13
Масло бобов сои глициновой	55	55		
Соевое масло Plenish® (производства Dupont)			55	55
Лауроилизетионат натрия (FAI)	34,61	35,26	35,01	34,84
Непрореагировавшая свободная жирная кислота	7,15	7,31	7,27	7,23
Непрореагировавший изетионат натрия, катализатор оксид цинка и следовые примеси, если имеются	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное
Скорость охлаждения	1,00°C/мин	1,00°C/мин	1,00°C/мин	1,00°C/мин
Неионогенный эмульгатор	-	0,5%	-	0,5%
D 4,3	24,31	24,58	34,90	31,24
Разброс размеров	2,10	2,10	2,12	2,24

Все количества в композициях приведены в массовых процентах. Соевое масло Plenish представляет собой высокоолеиновое соевое масло, предназначенное для готовки и других высокотемпературных применений.

В примерах 14-18 представлены значения pH композиций согласно изобретению.

В примерах 14-18 заявители получали пять отдельных 1:1 смесей лауроилизетионата натрия (алканоилизетионата натрия) и минерального масла. Ниже приведены значения pH для 1% дисперсий для каждой из указанных смесей

Пример	pH
14	5,7
15	5,23
16	5,56
17	5,55
18	5,48

Не ограничиваясь теорией, полагали, что значения pH объясняют, почему кристаллы мыла жирной кислоты не обнаружены в композициях согласно изобретению.

Примеры сравнения осуществляли путем мокрого измельчения.

50% твердых веществ в минеральном масле M70; пример C осуществляли в 1 проход, пример D осуществляли в 3 прохода и пример E осуществляли в 5 проходов, во всех случаях через 3-ступенчатый гомогенизатор Kinematica Megatron с ротором/статором с высоким сдвигом, работающий при 9600 об/мин.

	C	D	E
Минеральное масло	50	50	50
Лауроилизетионат натрия (FAI)	38,67	38,67	38,67
Непрореагировавшая свободная жирная кислота	6,12	6,12	6,12
Непрореагировавший изетионат натрия, катализатор оксид цинка и следовые примеси, если имеются	Остальное	Остальное	Остальное
D 4,3	40,52	30,25	30,47
Разброс размеров	8,96	7,47	6,68

Хотя мокрое измельчение обеспечивает хороший средний объемный размер частиц, составляющий менее 100 мкм, разброс размеров является очень высоким, что указывает на широкое распределение, которое включает как крупные частицы, которые вносят вклад в зернистость, так и мелкие частицы, которые вносят вклад в высокую вязкость.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения композиции с непрерывной масляной фазой, включающий стадии:
 - а) приведения во взаимодействие $\text{HOR'SO}_3\text{M}$, где R' представляет собой двухвалентный углеводородный радикал, содержащий от 2 до 4 атомов углерода, и M представляет собой катион щелочного металла, с RCOOH , где R представляет собой одновалентный алифатический радикал, содержащий от 7 до 24 атомов углерода, с получением $\text{RCOOR'SO}_3\text{M}$, где указанные реагенты объединяют при температуре от 20 до 25°C и нагревают до температуры от 200 до 245°C;
 - б) добавления масла, выбранного из группы, состоящей из минерального масла, триглицеридного масла, силиконового масла и их смесей, к нагретому продукту реакции стадии (а) при его поддержании в расплавленном состоянии;
 - с) продолжения нагревания смеси продукта (а) и масла (б) при температуре от 200 до 245°C с получением жидкофазной смеси, содержащей жирный ацилизетионат (FAI), непрореагировавшую жирную кислоту, непрореагировавший изетионат и масло; и
 - д) охлаждения полученной смеси со скоростью от 0,5 до 5°C в минуту до температуры ниже температуры затвердевания FAI.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что триглицеридное масло добавляют на стадии (б), и указанное триглицеридное масло представляет собой соевое масло.
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что на стадии (а) применяют катализатор.
4. Способ по п.3, отличающийся тем, что указанный катализатор представляет собой оксид цинка.
5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что способ включает регулирование pH с получением значения pH полученной композиции между 3,0 и 6,5.
6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что скорость сдвига на стадии с) и/или д) составляет от 10 до 1000 с^{-1} .
7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что на стадии (б) указанное масло до его добавления нагревают от 20-25°C до 80-130°C.
8. Композиция с непрерывной масляной фазой для личной гигиены, полученная способом по любому из пп.1-7, содержащая частицы жирного ацилизетионата, которые не подвергали предварительному агрегированию и которые имеют средний размер 100 мкм или менее и распределение частиц по размерам, определяемое разбросом размеров частиц, составляющим менее 4,5; причем указанная композиция не содержит кристаллов мыла жирной кислоты.
9. Композиция по п.8, содержащая частицы жирного ацилизетионата, имеющие средний размер менее 75 мкм.
10. Композиция по п.8 или 9, отличающаяся тем, что разброс размеров частиц составляет менее 4.
11. Композиция по любому из пп.8-10, отличающаяся тем, что жирный ацилизетионат представляет собой алканоилизетионат натрия.
12. Композиция по любому из пп.8-11, содержащая от 25 до 90 мас.% масла и от 10 до 60 мас.% жирного ацилизетионата.
13. Композиция по любому из пп.8-12, отличающаяся тем, что указанная композиция с непрерывной масляной фазой представляет собой неводную композицию.
14. Композиция по любому из пп.8-13, имеющая pH от 3,0 до 6,5.
15. Композиция по п.14, имеющая pH от 4,0 до 6,0.

