



(11) **EP 1 497 406 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
26.03.2008 Patentblatt 2008/13

(51) Int Cl.:
C11D 9/22 *(2006.01)* **C11D 17/00** *(2006.01)*
C11D 10/04 *(2006.01)* **C11D 3/22** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **03714914.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/003450

(22) Anmeldetag: **02.04.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/085077 (16.10.2003 Gazette 2003/42)

(54) **GEFORMTES SEIFENPRODUKT, ENTHALTEND EIN ODER MEHRERE VORGELATINISIERTE, QUERNETZTE STÄRKEDERIVATE**

MOLDED SOAP PRODUCT CONTAINING ONE OR SEVERAL PREGELATINIZED, CROSS-LINKED STARCH DERIVATIVES

PRODUIT MOULE A BASE DE SAVON RENFERMANT UN OU PLUSIEURS DERIVES D'AMIDON PREGELATINISES ET RETICULES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **11.04.2002 DE 10216501**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.2005 Patentblatt 2005/03

(73) Patentinhaber: **Beiersdorf AG
20245 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder:
• **KÜTHER, Jörg
25421 Pinneberg (DE)**
• **LENUCK, Andreas
22527 Hamburg (DE)**
• **RUPPERT, Stephan
20269 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-98/18896 DE-A- 19 627 498
DE-B- 1 198 479 US-A- 4 100 097
US-A- 4 606 839 US-A- 5 786 312

EP 1 497 406 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Reinigungsmittel in Form geformter Seifenprodukte. Derartige Mittel sind an sich bekannt. Es handelt sich dabei im wesentlichen um oberflächenaktive Substanzen oder Stoffgemische, die dem Verbraucher in verschiedenen Zubereitungen angeboten werden.

[0002] Oberflächenaktive Stoffe - am bekanntesten die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, also die klassischen "Seifen" - sind amphiphile Stoffe, die organische unpolare Substanzen in Wasser emulgieren können.

[0003] Diese Stoffe schwemmen nicht nur Schmutz von Haut und Haaren, sie reizen, je nach Wahl des Tensids oder des Tensidgemisches, Haut und Schleimhäute mehr oder minder stark. Es ist zwar eine große Zahl recht milder Tenside erhältlich, jedoch sind die Tenside des Standes der Technik entweder mild, reinigen aber schlecht, oder aber sie reinigen gut, reizen jedoch Haut oder Schleimhäute.

[0004] Schon bei einem einfachen Wasserbade ohne Zusatz von Tensiden kommt es zunächst zu einer Quellung der Hornschicht der Haut, wobei der Grad dieser Quellung beispielsweise von der Dauer des Bades und dessen Temperatur abhängt. Zugleich werden wasserlösliche Stoffe, z.B. wasserlösliche Schmutzbestandteile, aber auch hauteigene Stoffe, die für das Wasserbindungsvermögen der Hornschicht verantwortlich sind, ab- bzw. ausgewaschen. Durch hauteigene oberflächenaktive Stoffe werden zudem auch Hautfette in gewissem Ausmaße gelöst und ausgewaschen. Dies bedingt nach anfänglicher Quellung eine nachfolgende deutliche Austrocknung der Haut, die durch waschaktive Zusätze nach verstärkt werden kann.

[0005] Diesen Übelständen galt es also, Abhilfe zu schaffen.

[0006] Bei gesunder Haut sind diese Vorgänge im allgemeinen belanglos, da die Schutzmechanismen der Haut solche leichten Störungen der oberen Hautschichten ohne weiteres kompensieren können. Aber bereits im Falle nichtpathologischer Abweichungen vom Normalstatus, z.B. durch umweltbedingte Abnutzungsschäden bzw. Irritationen, Lichtschäden, Altershaut usw., ist der Schutzmechanismus der Hautoberfläche gestört. Unter Umständen ist er dann aus eigener Kraft nicht mehr imstande, seine Aufgabe zu erfüllen und muß durch externe Maßnahmen regeneriert werden. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit, diesem Mangel des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen.

[0007] Bei der Körperreinigung spielen Stückseifen eine große Rolle, die heutzutage großtechnisch durch kontinuierliche Verseifung von freien Fettsäuren mit Alkalien, Aufkonzentrieren der Grundseifen und Sprühtrocknung hergestellt werden. Man unterscheidet dabei zwischen echten Alkaliseifen, die ausschließlich Fettsäuresalze und gegebenenfalls noch freie Fettsäuren enthalten und sogenannten "Combibars", Stückseifen, die neben Fettsäuresalzen noch weitere synthetische Tenside, in der Regel Fettalkoholethersulfate oder Fettsäureisothionate aufweisen. Eine Sonderstellung nehmen hingegen die Syndetstückseifen, sogenannte "Syndetbars" ein, die bis auf Verunreinigungen frei von Fettsäuresalzen sind und ausschließlich synthetische Tenside enthalten.

[0008] Allein in Deutschland werden jährlich mehrere Millionen Stück Seifen für die Körperhygiene verkauft. Die Anforderungen des Marktes an diesen Massenverbrauchsartikel werden dabei jedoch immer höher: Stückseifen müssen die Haut nicht nur reinigen, sondern auch pflegen, d. h. ein Austrocknen verhindern, rückfetten und einen Schutz gegen Einflüsse von außen bieten. Selbstverständlich wird erwartet, daß die Seife in besonderem Masse hautverträglich ist, sie soll aber in der Anwendung dennoch möglichst viel und cremigen Schaum ergeben und ein angenehmes Hautgefühl bewirken. In diesem Zusammenhang suchen Hersteller von Stückseifen ständig nach neuen Inhaltsstoffen, die diesem gestiegenen Anforderungsprofil Rechnung tragen.

[0009] Man unterscheidet feste, meist stückförmige, und flüssige Seifen. Hauptbestandteile sind die Alkalisalze der Fettsäuren natürlicher Öle u. Fette, vorzugsweise der Kettenlängen C_{12} - C_{18} .

[0010] Da Laurinsäureseifen besonders gut schäumen, sind die laurinsäurereichen Kokos- und Palmkernöle bevorzugte Rohstoffe für die Feinseifenherstellung. Die Natriumsalze der Fettsäuregemische sind fest, die Kaliumsalze weichpastös. Zur Verseifung wird die verdünnte Natron- oder Kalilauge den Fettrohstoffen im stöchiometrischen Verhältnis so zugesetzt, daß in der fertigen Seife ein Laugenüberschuß von höchstens 0,05% vorhanden ist. Vielfach werden die Seifen heute nicht mehr direkt aus den Fetten, sondern aus den durch Fettsäurespaltung gewonnenen Fettsäuren hergestellt.

[0011] Übliche Seifen-Zusätze sind Fettsäuren, Fettalkohole, Lanolin, Lecithin, pflanzliche Öle, Partialglyceride und andere fettähnliche Substanzen zur Rückfettung der gereinigten Haut, Antioxidantien wie Ascorbylpalmitat oder Tocopherol zur Verhinderung der Autoxidation der Seife (Ranzigkeit), Komplexmierungsmittel wie Nitrilotriacetat zur Bindung von Schwermetallspuren, die den autoxidativen Verderb katalysieren könnten, Parfümöle zur Erzielung der gewünschten Duftnoten, Farbstoffe zur Einfärbung der Seifenstücke und gewünschtenfalls spezielle Zusätze.

[0012] Wichtigste Typen der Feinseifen sind:

- Toilettenseifen mit 20 - 50 % Kokosöl im Fettansatz, bis 5 % Rückfetter-Anteil und 0,5 - 2 % Parfümöl, sie bilden den größten Anteil der Feinseifen;
- Luxusseifen mit bis zu 5% besonders kostbarer Parfümöle;
- Deoseifen mit Zusätzen desodorierender Wirkstoffe, wie z. B. 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (Triclocarban);
- Cremeseifen mit besonders hohen Anteilen rückfettender und die Haut cremender Substanzen;

- Babyseifen mit guter Rückfettung und zusätzlich pflegenden Anteilen wie z. B. Kamille-Extrakten, allenfalls sehr schwach parfümiert;
- Hautschutzseifen mit hohen Anteilen rückfettender Substanzen sowie weiteren pflegenden und schützenden Zusätzen, wie z. B. Proteinen;
- Transparentseifen mit Zusätzen von Glycerin, Zucker u. a., welche die Kristallisation der Fettsäuresalze in der erstarrten Seifenschmelze verhindern und so ein transparentes Aussehen bewirken;
- Schwimmseifen mit einer Dichte < 1 , hervorgerufen durch bei der Herstellung kontrolliert eingearbeitete Luftbläschen.

-- Seifen mit abrasiven Zusätzen zur Reinigung stark verschmutzter Hände.

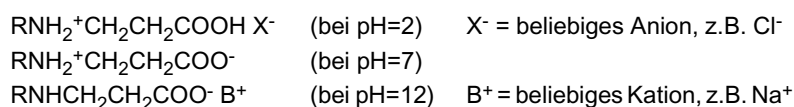
[0013] Beim Waschen mit Seife stellt sich in der Waschlauge ein pH-Wert von 8-10 ein. Diese Alkalität neutralisiert den natürlichen Säuremantel der Haut (pH-Wert 5-6). Dieser wird bei normaler Haut zwar relativ schnell rückgebildet, bei empfindlicher oder vorgeschädigter Haut kann es jedoch zu Irritationen kommen. Ein weiterer Nachteil der Seifen ist die Bildung unlöslicher Kalkseifen in hartem Wasser. Diese Nachteile liegen nicht vor bei Syndet-Seifen. Ihre Basis sind synthetische Aniontenside, die mit Gerüstsubstanzen, Rückfettern und weiteren Zusätzen zu seifenähnlichen Stücken verarbeitet werden können. Ihr pH-Wert ist in weiten Grenzen variierbar und wird meist neutral auf pH 7 oder dem Säuremantel der Haut angepaßt auf pH 5,5 eingestellt. Sie haben hervorragende Reinigungskraft, schäumen in jeder Wasserhärte, sogar in Meerwasser, der Anteil rückfettender Zusätze muß wegen ihrer intensiven Reinigungs- und Entfettungswirkung deutlich höher als bei normalen Seifen sein. Ihr Nachteil ist der relativ hohe Preis.

[0014] Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpolare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekülaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und -lösung, ein leichtes Abspülen und - je nach Wunsch - für Schaumregulierung.

[0015] Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielweise -COO^- , -OSO_3^{2-} , -SO_3^- , während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

- anionische Tenside,
- kationische Tenside,
- amphotere Tenside und
- nichtionische Tenside.

[0016] Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quaternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wäßriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll:



[0017] Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wäßrigem Medium keine Ionen.

[0018] Es ist bekannt, daß Feinseifen auf Basis von Talg- und Kokosfettsäuren durch zahlreiche Zusatzstoffe in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften verändert und verbessert werden können. In gängigen Handbüchern, z. B. Geoffrey Martin: The Modern Soap and Detergent Industry, Vol. 1, (1959), Kapitel VI, sind zwar anorganische Füllstoffe als Streckmittel für Seifen beschrieben, dabei wird dem Talkum jedoch eher eine nachteilige Wirkung in Stückseifen zugeschrieben. Der Zusatz von 5-20% Talkum in Combibars wird in DE 196 49 896 beschrieben. Durch diesen Zusatz soll die Glätte und das Kalkseifendispergiervermögen verbessert werden. Die US-A-4100 097 offenbart ein Reinigungsmittelstück, enthaltend vorgelatinisierte Stärke.

[0019] Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Stückseifen zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind. Dabei war insbesondere auch zu berücksichtigen, daß neue Stückseifenzusammensetzungen

zungen auch großtechnisch herstellbar sein müssen, d. h. daß die Zusammensetzungen beispielsweise eine ausreichende, aber nicht zu hohe Verformbarkeit besitzen und beim Trocknen nicht zur Rißbildung neigen.

[0020] Überraschend wurde festgestellt, daß bei Stückseifen, die ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate gewählt aus der Gruppe hydroxypropylierter Phosphatester als Zusatz enthalten, eine Verbesserung der physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere des Wasch- und Kalkseifendispergiervermögens und der Seifenglätte erzielt wird.

[0021] Gegenstand der Erfindung ist daher ein geformtes Seifenprodukt, enthaltend

- a) eine oder mehrere Fettsäuren mit 12-22C-Atomen in Form ihrer Alkaliseifen und
- b) ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate, gewählt aus der Gruppe hydroxypropylierter Phosphatester.

[0022] Trotz geringen Gesamtgehalts an oberflächenaktiven Substanzen in der Formulierung bleiben die Reinigungsleistung und Schaumentwicklung unbeeinflusst. Das Hautgefühl wird bei der Verwendung dieses Waschstücks selbst ohne zusätzliche Hautpflegesubstanzen entscheidend verbessert.

[0023] Der Schaum bekommt zudem noch eine bessere Cremigkeit und mehr Volumen, was ebenfalls nicht zu erwarten war. Ein weiterer Vorteil dieser Erfindung ist, das die Verträglichkeit des Waschstücks verbessert wird, da der Gesamtgehalt an oberflächenaktiven Substanzen reduziert wird.

[0024] Die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte besitzen darüber hinaus nach der mechanischen Verformung eine besonders glatte Oberfläche. Bei der Anwendung erzeugen sie einen cremigen, stabilen Schaum. Der in hartem Wasser gebildete Kalkseifenniederschlag bleibt im Wasser dispergiert und führt nicht zu den grau-schmierigen Belägen auf der Oberfläche von Sanitärobjekten.

[0025] Erfindungsgemäß vorteilhaft enthalten die geformten Seifenprodukte bis zu 99 Gew.-% Gew.-% an einer Grundseife, beispielsweise einer solchen, deren Seifenbestandteile sich aus Natriumtallowat, Natriumcocoat und Natriumpalmkernfettsäuresalz zusammensetzen.

[0026] Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gewichts-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,3 bis 15 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,5 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sind.

[0027] Erfindungsgemäß werden als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate hydroxypropylierte Phosphatester eingesetzt, insbesondere Hydroxypropyldistärkephosphat. Ganz besonders bevorzugt ist dabei der Einsatz eines Hydroxypropyldistärkephosphates, wie es als Produkt Structure® XL der Firma National Starch verkauft wird.

[0028] Die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte enthalten darüber hinaus vorteilhaft Wasser in einer Menge von 0,5 - 35 Gew.-%. Der Wassergehalt ist einerseits bedingt durch das Herstellungsverfahren, andererseits wirkt er sich günstig auf die Gebrauchseigenschaften der Seife aus.

[0029] Als Fettsäuren zur Herstellung der Grundseife werden die linearen Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, z. B. die Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure, aber auch die ungesättigten Fettsäuren, z. B. die Palmitolein-, Öl-, Linol-, Linolen-, Arachidon- und Erucasäure verwendet. Bevorzugt werden technische Gemische, wie sie aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen erhältlich sind, eingesetzt, z. B. Kokosölfettsäure und Talgfettsäure. Besonders bevorzugt sind Gemische aus Kokos- und Talgfettsäureschnitten, insbesondere ein Gemisch aus 50-80 Gew.-% C₁₆-C₁₈- Talgfettsäure und 20-50 Gew.-% C₁₂-C₁₄-Kokosfettsäure.

[0030] Die Fettsäuren werden in Form ihrer Alkaliseife, üblicherweise als Natriumseifen eingesetzt. Die Seifen können aber auch aus den Fetten und Ölen direkt durch Verseifung (Hydrolyse) mit Natronlauge und Abtrennen des Glycerins erzeugt werden. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte einen zusätzlichen Anteil von 5 - 30 Gew.-% an freien Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen. Diese können mit den Fettsäuren der Grundseife identisch sein und durch einen entsprechenden Alkaliüberschuß bei der Verseifung in die Grundseife eingebracht werden. Bevorzugt werden die freien Fettsäuren aber nach der Verseifung und nach dem Aufkonzentrieren, vor der Trocknung, zudosiert.

[0031] Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, der Grundseife zusätzliche Tenside zuzufügen.

[0032] Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

1. Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiaceat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiaceat und Natriumacylamphopropionat,
2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

[0033] Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind

Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/ Capric Glutamat,
2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl-hydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium-Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
3. Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natriumlauroylsarcosinat und Natrium-cocoylsarkosinat,
4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
5. Acyllactylate, Lauroyllactylat, Caproyllactylat
6. Alaninate

Carbonsäuren und Derivate, wie.

1. Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkanolat und Zinkundecylenat,
2. Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6-Citrat und Natrium PEG-4-Lauramidcarboxylat,
3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13-Carboxylat und Natrium PEG-6-Cocamide Carboxylat,

[0034] Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilaureth-4 Phosphat, Sulfonsäuren und Salze, wie

1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat,
2. Alkylarylsulfonate,
3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C₁₂₋₁₄ Olefinsulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,
4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido-MEA-Sulfosuccinat

sowie

Schwefelsäureester, wie

1. Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA- Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C₁₂₋₁₃-Parethsulfat,
2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA-Laurylsulfat.

[0035] Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

1. Alkohole,
2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,
3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,
4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylierte Ester, ethoxylierte/ propoxylierte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylierte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.
6. Sucroseester, -Ether
7. Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester
8. Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren

[0036] Vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

1. Alkylamine,
2. Alkylimidazole,
3. Ethoxylierte Amine und
4. Quaternäre Tenside.
5. Esterquats

[0037] Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- und/oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH-Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhaft quaternäre Tenside sind Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkyl-amidopropylhydroxysulfain. Kationische Tenside können ferner bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzoldimethylstearylammmoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyltrimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

[0038] Erfindungsgemäß ist die Abwesenheit von Alkyl-(oligo)-Glycosiden. Alkyl-(oligo)-glycoside sind bekannte, im Handel erhältliche nichtionogene Tenside, die nach einschlägigen Verfahren der organischen Chemie zugänglich sind und der Formel $R^1-O(G)_x$ entsprechen, in der R^1 eine primäre C_{12} - C_{16} -Alkylgruppe und $(G)_x$ ein Oligoglycosidrest ist, dessen Oligomerisationsgrad $x = 1$ bis 2 ist. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf EP-A-0 301 298 und WO-A-90/3977 verwiesen. Die Alkyl-(oligo)-glycoside können sich von Aldosen oder Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen ableiten. Wegen der leichten Zugänglichkeit werden im großtechnischen Maßstab hauptsächlich von Glucose abgeleitete Alkyl-(oligo)-glucoside hergestellt. Abwesenheit dieser Substanzen bedeutet, daß sie allenfalls als Verunreinigungen in der dem erfindungsgemäßen Combibar zugrundeliegenden Masse zugegen sein dürfen, jedenfalls weniger als 1 Gew.-% betragen müssen.

[0039] Die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper (Rückfetter), Emulgatoren, Überfettungsmittel, Fette, Wachse, Stabilisatoren, kationische Polymere, Siliconverbindungen, Pigmente, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0040] Als erfindungsgemäß einzusetzende Rückfetter können beispielsweise vorteilhaft zum Einsatz kommen:

1. Langkettige Alkohole z.B. Lanolin, Cetylalkohol
2. Mono- und Diglyceride bzw. die entsprechenden Glycolester
3. Mono-, Di- und Triglyceride pflanzlichen Ursprungs z.B. Mandelöl
4. Hydrierte Fette
5. Vaseline
6. Wachse

[0041] Als Rückfetter kommen ferner beispielsweise Ölkörper wie etwa Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 - C_{20} -Fettsäuren mit linearen C_6 - C_{20} -Fettalkoholen, Ester von verzweigten C_6 - C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6 - C_{20} -Fettalkoholen, Ester von linearen C_6 - C_{18} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkohol Triglyceride auf Basis C_6 - C_{10} -Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbon Di-alkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

[0042] Schließlich können die erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte Duftstoffe und weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in einer Menge von bis zu 5 Gew.-% enthalten. Geeignete Hilfsstoffe sind z. B. Bindemittel oder Plastifikatoren. Als solche eignen sich z. B. Glycerin, Fettsäurepartiallyglyceride oder Fettalkohole mit 12-22 C-Atomen.

[0043] Weitere Hilfsstoffe sind z. B. Farbstoffe, antimikrobielle Stoffe, Deodorantwirkstoffe, Pigmente (TiO_2), optische Aufheller und Komplexbildner.

[0044] Die Herstellung der erfindungsgemäßen geformten Seifenprodukte kann in der für Seifen üblichen Weise erfolgen. Dabei wird zunächst aus Fettsäureansatz und Natronlauge eine Grundseife mit einem Feststoffgehalt von 25-50 Gew.-% hergestellt und auf einen Feststoffgehalt von 50-70 Gew.-% aufkonzentriert. In diese z. B. 60%-ige Grundseife kann bereits das Talkum, gegebenenfalls auch freie Fettsäure, ein amphoterer Tensid und ein Komplexbildner eingemischt werden. Danach wird die Grundseife z. B. in einem Vakuumexpansionstrockner bei 120 °C bis 130 °C weiter entwässert. Bei der Expansion kühlt sich die Seife spontan auf Temperaturen unter 60°C ab und wird fest. Dabei fallen Seifennudeln mit einem Feststoffgehalt von 73-85 Gew.-% an.

[0045] Die Weiterverarbeitung dieser Grundseife stellt dann die Konfektionierung zur Feinseife dar. Sie erfolgt in einem Seifenmischer, in dem ein Slurry aus dem oder den amphoteren Tensiden und den übrigen Hilfs- und Zusatzmitteln in die Seifennudeln eingemischt wird. Dabei werden die Grundseifennudeln und der Slurry aus dem oder den amphoteren Tensiden und z. B. Duftstoffen, Farbstoffen, Pigmenten und anderen Hilfsmitteln in einem Schneckenmischer mit Lochsieben intensiv gemischt und schließlich über eine Strangpresse ausgetragen und gegebenenfalls einer Stückpresse zugeführt, wenn Seifenstücke hergestellt werden sollen.

[0046] Geformte Seifenprodukte im Sinne der Erfindung können aber auch als Nudeln, Nadeln, Granulate, Extrudate, Schuppen und in jeder anderen für Seifenprodukte übliche Formgebung vorliegen.

[0047] Alternativ zu dem beschriebenen Verfahren kann das Talkum auch erst bei der Konfektionierung in die 73-85%ige Grundseife eingearbeitet werden. In diesem Falle wird das Talkumpulver über geeignete Dosiergeräte, z. B. Bandwaage und Schütteldosierer gleichzeitig mit dem Slurry aus den amphoteren Tensiden, Duftstoffen und Hilfsmitteln dem Seifenmischer zugeführt.

[0048] Die erfindungsgemäßen Seifenprodukte zeichnen sich durch eine besonders glatte Oberfläche aus, was sich insbesondere bei Verarbeitung zu Stückseife angenehm bemerkbar macht. Bei Gebrauch bildet sich reichlich feinbläsiger, cremiger Schaum. In hartem Wasser bilden sich zwar auch Kalkseifenausfällungen, diese bleiben aber in der Lösung dispergiert und schlagen sich auf harten Oberflächen nicht als schmierig-graue Flecken oder käsiger Rand, sondern allenfalls als leichter, feinteiliger Schleier nieder.

[0049] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

[0050] Die Grundseifennudeln werden mit dem Farbslurry und den übrigen Komponenten in einen üblichen Seifenmischer (Schneckenmischer mit Lochsieb) dosiert, durch mehrmaliges Vermischen homogenisiert, über eine Strangpresse ausgetragen, geschnitten und in üblicher Weise zu Stücken verarbeitet.

Beispiele für Grundseifen:

[0051]

	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Natriumtallowat	68,0	68,0	68,0
Natriumcocoat	-	17,0	17,0
Aqua	12,0	12,0	12,0
NaCl	0,5	0,5	0,5
EDTA	0,2	-	0,2
Natriumetidronat	0,1	0,1	0,1
Glycerin	2,5	1,5	1,0
Natrium-Palmkernfettsäuresalze	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

Beispiele für Farbslurries:

[0052]

	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Wollwachsalkohol	2,0	-	-
Paraffinum liquidum	33,0	20,0	33,0
Prunus dulcis	7,0	3,0	3,0
Jojobaöl	-	3,0	-
Disteardimoniumhectorit	1,0	0,5	1,0
Farbstoff	-	0,5	0,5
TiO ₂	13,0	8,0	10,0
Wasser	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

Beispiele für Seifen:

[0053]

	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Hydroxypropyldistärkephosphat (Structure® XL)	1,0	5,0	5,0	8,0	4,0

EP 1 497 406 B1

(fortgesetzt)

	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Farbslurry	3,0	2,0	2,0	3,0	3,0
Grundseife	85,0	80,0	89,0	78,9	80,0
Paraffin	1,5	1,0	1,0	1,0	2,0
Polyethylenglycol-150	-	-	-	-	2,0
Talkum	7,0	9,0	-	3,0	5,0
Na ₂ S ₂ O ₃	0,4	0,5	0,5	0,4	0,7
Octyldodecanol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Hydroxypropyldestärkephosphat (Structure® XL)	1,0	2,5	5,0	8,0
Farbslurry	1,5	2,0	2,0	1,5
Grundseife	95,0	90,0	90,0	85,0
Paraffin	-	0,5	0,5	0,5
Polyethylenglycol-150	-	-	-	1,0
Talkum	-	2,5	-	0,5
Na ₂ S ₂ O ₃	0,4	0,5	0,5	0,4
Octyldodecanol	0,5	-	-	0,5
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

Beispiele für Combibars:

[0054]

	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Hydroxypropyldestärkephosphat (Structure® XL)	9,0	3,0	7,0	5,0
Natrium Cocoyl.Isetionat	30,0	35,0	35,0	43,5
Stearinsäure	20,0	17,0	22,5	12,0
Grundseife	13,0	13,0	16,0	12,0
Dinatrium Lauryl Sulfosuccinat	17,0	9,5	9,5	12,0
Talkum	-	6,0	1,0	5,0
Kokussnussfett-Säure	3,5	3,3	3,3	3,8
PEG-150	2,0	2,0	0,5	2,0
Paraffin	1,0	2,0	2,0	3,0
TiO ₂	0,5	0,5	0,5	-
Panthenol	0,5	0,3	1,0	-

(fortgesetzt)

	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Lanolin Alkohol	0,1	0,1	-	0,1
Parfüm	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,00	ad 100,0

Patentansprüche

1. Geformtes Seifenprodukt, enthaltend

- a) eine oder mehrere Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen in Form ihrer Alkaliseifen, wobei die Fettsäuren aus 50-80 Gew.-% C₁₈-C₁₈-Fettsäuren und aus 20-50 Gew.-% C₁₂-C₁₄-Fettsäuren zusammengesetzt sind und
 b) ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate gewählt aus der Gruppe hydroxypropylierte Phosphatester.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivat Hydroxypropyldistärkephosphat eingesetzt wird.

3. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich 5-30 Gew.-% freie Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen darin enthalten sind.

4. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 20-50 Gew.-% amphotere Tenside enthält.

5. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 5 - 40 Gew.-% an Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen, in Form ihrer Alkaliseifen enthält, insbesondere einer Grundseife, beispielsweise einer solchen, deren Seifenbestandteile sich aus Natriumtallowat, Natriumcocoat und Natrium-Palmkernfettsäuresalz zusammensetzen.

6. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Wasser in einer Menge von 5-35 Gew.-% enthält.

7. Seifenprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bis zu 15 Gew.-% synthetischer, amphoterer, kationischer, anionischer, und/oder nichtionischer Tenside enthält.

Claims

1. Shaped soap product comprising

- a) one or more fatty acids having 12-22 carbon atoms in the form of their alkali soaps, the fatty acids being composed of 50-80% by weight of C₁₆-C₁₈-fatty acids and of 20-50% by weight of C₁₂-C₁₄-fatty acids, and
 b) one or more pregelatinized, crosslinked starch derivatives selected from the group of hydroxypropylated phosphate esters.

2. Preparation according to Claim 1, **characterized in that** the pregelatinized, crosslinked starch derivative used is hydroxypropyl distarch phosphate.

3. Soap product according to Claim 1, wherein 5-30% by weight of free fatty acids having 12-22 carbon atoms are additionally present therein.

4. Soap product according to Claim 1, **characterized in that** it comprises 20-50% by weight of amphoteric surfactants.

5. Soap product according to Claim 1, **characterized in that** it comprises 5 - 40% by weight of fatty acids having 12-22 carbon atoms, in the form of their alkali soaps, in particular a base soap, for example one whose soap constituents are composed of sodium tallowate, sodium cocoate and sodium palm kernel fatty acid salt.

6. Soap product according to Claim 1, **characterized in that** it comprises water in an amount of from 5-35% by weight.
7. Soap product according to Claim 1, **characterized in that** it comprises up to 15% by weight of synthetic, amphoteric, cationic, anionic and/or nonionic surfactants.

5

Revendications

1. Produit de savon moulé contenant :

10

a) un ou plusieurs acides gras ayant 12 à 22 atomes de carbone sous la forme de leurs savons alcalins, les acides gras étant composés de 50 à 80 % en poids d'acides gras en C₁₆-C₁₈ et de 20 à 50 % en poids d'acides gras en C₁₂-C₁₄, et

15

b) un ou plusieurs dérivés d'amidon pré-gélatinisés et réticulés choisis parmi le groupe d'esters de phosphate hydroxypropylés.

2. Préparation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'on utilise du phosphate de diamidon hydroxypropylé en tant que dérivé d'amidon pré-gélatinisé et réticulé.

20

3. Produit de savon selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** de 5 à 30 % en poids d'acides gras libres renfermant de 12 à 22 atomes de carbone y sont en outre présents.

4. Produit de savon selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient 20 à 50 % en poids de tensioactifs amphotères.

25

5. Produit de savon selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient 5 à 40 % en poids d'acides gras ayant 12 à 22 atomes de carbone sous la forme de leurs savons alcalins, notamment d'un savon de base, par exemple, d'un savon de base dont les constituants du savon sont composés de tallowate de sodium, de cocoate de sodium et de sel sodique d'acide gras de palmiste.

30

6. Produit de savon selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient de l'eau en une quantité de 5 à 35 % en poids.

7. Produit de savon selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient jusqu'à 15 % en poids de tensioactifs synthétiques, amphotères, cationiques, anioniques, et/ou nonanioniques.

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19649896 [0018]
- US 4100097 A [0018]
- EP 0301298 A [0038]
- WO 903977 A [0038]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **GEOFFREY MARTIN.** *The Modern Soap and Detergent Industry*, 1959, vol. 1 [0018]