



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: A 61 K 7/38

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 **PATENTSCHRIFT** A5

11

638 097

21 Gesuchsnummer: 477/77

73 Inhaber:
Unilever N.V., Rotterdam (NL)

22 Anmeldungsdatum: 14.01.1977

30 Priorität(en): 14.01.1976 GB 1401/76

72 Erfinder:
Keith Gosling, Richmond/Surrey (GB)
Nigel Laurence Jackson, Farnborough/Hamps (GB)
Nicholas Hay Leon, Isleworth/Middx (GB)

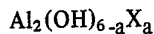
24 Patent erteilt: 15.09.1983

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1983

74 Vertreter:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

54 **Verfahren zur Herstellung einer als Antitranspirans aktiven Verbindung.**

57 Zur Herstellung eines neuen, als Antiperspirans aktiven Mittels in Form einer wässrigen Lösung wird ausgegangen von einer entsprechenden Lösung einer Verbindung der empirischen Formel



mit X, Cl⁻, Br⁻, I⁻ oder NO₃⁻ und a einer Zahl von 0,3 bis 1,5.

Die genannte Lösung weist eine Konzentration an der Aluminiumverbindung von 7 bis 35 Gew.-% auf und wird eine solche Zeitlang auf eine Temperatur von 80 bis 140°C erhitzt, um in der genannten Lösung die Bildung von polymeren Species mit einer Teilchengrösse von über 100 Å zu bewirken. Diese Species enthalten dann mindestens 2 Gew.-% des gesamten Aluminiums.

Mittels Sprühtrocknen der erhaltenen wässrigen Lösung wird das neue, als Antiperspirans wirkende Mittel in Form eines Feststoffes erhalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer als Antiperspirans aktiven Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren umfasst:

das Erhitzen einer wässrigen Lösung einer Verbindung der empirischen Formel



mit X Cl^- , Br^- , I^- oder NO_3^- und a eine Zahl von 0,3 bis 1,5,

wobei die genannte Lösung eine Konzentration von 7 bis 35 Gew.-% zeigt, auf eine Temperatur von 80 bis 140 °C, und zwar eine solche Zeitlang, um in der genannten Lösung die Bildung von polymeren Species mit einer Teilchengrösse von über 100 Å in einer solchen Menge zu bewirken, dass mindestens 2 Gew.-% des gesamten Aluminiums in den genannten polymeren Species vorliegt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltene wässrige Lösung der aktiven Verbindung sprühtrocknet.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den genannten Species 5 bis 80 Gew.-% des gesamten Aluminiums vorliegt.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in den genannten Species 20 bis 60 Gew.-% des gesamten Aluminiums vorliegt.

5. Als Antiperspirans aktive Verbindung, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 oder 2.

6. Verwendung der aktiven Verbindung gemäss Patentanspruch 5 in flüssigen oder festen Schweisshemm-Präparaten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer als Antitranspirans aktiven Verbindung.

Zur Schweissverhütung wurde bereits der Auftrag von verschiedenen, unterschiedlichen, als Schweissverhütungsmittel aktiven Verbindungen in der Literatur beschrieben. Jedoch sind solche Verbindungen, die am weitverbreitetsten in Handelsprodukten derzeit angewandt werden, basische Aluminiumhalogenide, insbesondere Aluminiumchlorhydrat, das ein Al/Cl-Molverhältnis von etwa 2 aufweist. Diese aktiven Verbindungen werden auf die Haut aus einer Vielzahl von Auftragsvorrichtungen aufgetragen, einschliesslich Aerosolsprays, Pumpensprays, Quetschpackungen, Aufrollvorrichtungen und stiftförmigen Auftragsvorrichtungen. So wird Aluminiumchlorhydrat beispielsweise als aktiver Bestandteil von verschiedenen flüssigen, cremartigen, stabförmigen oder als trockenes Pulver vorliegenden Schweissverhütungsmitteln angewandt. Trotz der Beliebtheit von Aluminiumchlorhydrat können die derzeit erhältlichen Produkte nur eine begrenzte Verminderung der Schweissbildung oder Perspiration hervorrufen.

Da in wässrigen Lösungen von basischen Aluminiumverbindungen das Halogenid oder Nitrat in ionischer Form vorliegt, sind die vorhandenen, polymeren Moleküle Hydroxyaluminiummoleküle.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung einer als Antitranspirans aktiven Verbindung ist im vorangehenden Patentanspruch 1 charakterisiert.

Vorzugsweise enthalten die genannten Moleküle mit einer grösseren Grösse als 100 Angström von 5 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt von 20 bis 60 Gew.-% des Gesamtaluminiums. Die hier beschriebenen Lösungen der polymere-

ren, basischen Aluminiumverbindungen sollen nicht nur echte Lösungen, sondern auch kolloidale Lösungen oder Dispersionen einschliessen. Solche Lösungen können grosse, kolloidale, polymere Moleküle enthalten, wobei der obere Grenzwert für die Grösse hiervon nicht kritisch ist, es jedoch erforderlich ist, dass sie in Wasser unter Bildung einer kolloidalen Lösung aufgelöst oder in stabiler Weise dispergiert werden können. Üblicherweise liegt jedoch keine wesentliche Menge an polymeren Molekülen vor, deren effektiver Durchmesser 1000 Angström überschreitet, obwohl die wässrigen Lösungen trüb oder wolkig im Aussehen sein können.

Das Mittel kann in einer Packung vorliegen, in welcher die Auftragsvorrichtung ein mit einem Ventil versehener Behälter zur Abgabe von Flüssigkeit in Aerosolform ist und die Schweissverhütungszusammensetzung eine Suspension der genannten, als Schweissverhütungsmittel aktiven Verbindung in Teilchenform in einem flüssigen Träger, der in Mischung mit einem Treibmittel vorliegen kann, umfasst. Weiterhin kann die Packung eine Packung sein, in welcher die Auftragsvorrichtung ein mit einem Ventil ausgerüsteter Behälter zur Abgabe von Flüssigkeit in Aerosolform ist und wobei die Schweissverhütungszusammensetzung eine wässrige oder wässrigalkoholische Lösung der genannten, als Schweissverhütungsmittel aktiven Verbindung enthält. In diesem Fall kann die wässrige Lösung durch ein Treibgas oder durch einen von Hand betriebenen Pumpenmechanismus oder durch Aufbewahren der Zusammensetzung innerhalb eines Behälters aus zusammendrückbarem oder zusammenfaltbarem Material, wodurch die Zusammensetzung beim Zusammenquetschen des Behälters durch das Sprühventil ausgetrieben wird, abgegeben werden. Eine andere Packungsform ist eine Packung, in welcher die Auftragsvorrichtung eine Aufrollauftragsvorrichtung ist und die Schweissverhütungszusammensetzung eine wässrige oder eine wässrigalkoholische Lösung dieser als Schweissverhütungsmittel aktiven Verbindung enthält. Weiterhin kann die Packung eine Packung sein, bei welcher die Auftragsvorrichtung eine Auftragsvorrichtung zur Abgabe eines pulverförmigen Materials ist und die Schweissverhütungszusammensetzung eine pulverförmige Zusammensetzung ist, welche die genannte, als Schweissverhütungsmittel aktive Verbindung in Pulverform enthält. Die Auftragsvorrichtung kann auch eine Stiftauftragsvorrichtung sein, um die Schweissverhütungszusammensetzung in Form eines Stiftes zu halten, oder es kann ein Gewebe oder Textilmaterial sein, das mit dem als Schweissverhütungsmittel aktiven Material imprägniert ist.

Die Schweissverhütungszusammensetzung enthält die wässrige Lösung einer als Schweissverhütungsmittel aktiven Verbindung in Kombination mit einem Zusatzstoff oder Hilfsstoff, wobei dies ein Parfüm, ein Verdickungsmittel, ein Alkohol oder ein Treibmittel sein kann. Die Schweissverhütungszusammensetzung kann in Form einer Lotion vorliegen, die eine wässrige oder wässrigalkoholische Lösung der basischen Aluminiumverbindung in einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-% sowie 0,1 bis 5 Gew.-% eines Verdickungsmittels enthält. Geeignete Verdickungsmittel für Schweissverhütungslotionen sind auf dem Fachgebiet an sich bekannt, und sie umfassen z. B. Magnesiumaluminiumsilikate. Ein Verdicken kann auch durch Einemulgieren eines Öles oder einer ähnlichen Substanz in die Zusammensetzung erreicht werden. Weiterhin kann die Zusammensetzung eine wässrige oder wässrigalkoholische Lösung der basischen Aluminiumverbindung in einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-% sowie 0,1 bis 1 Gew.-% an Parfüm enthalten.

Die Zusammensetzung kann eine wässrigalkoholische Lösung der basischen Aluminiumverbindung, welche 1 bis

60 Gew.-% an Alkohol enthält, umfassen. Diese wässrigalkoholischen Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise Äthanol oder Isopropanol als Alkohol, wobei diese vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 30 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegen. Schweissverhütungszusammensetzungen, welche eine wässrige Lösung der aktiven Verbindung enthalten, können von etwa 1 bis 80 Gew.-% eines Treibmittels enthalten.

Die Schweissverhütungszusammensetzung kann weiterhin in Kombination eine pulverförmige, als Schweissverhütungsmittel aktive Verbindung und ein pulverförmiges, inertes, festes Verdünnungsmittel oder einen organischen, flüssigen Träger umfassen, wobei die Verbindung ein basisches Aluminiumchlorid, -bromid, -jodid oder -nitrat mit einem Molverhältnis von Aluminium zu Chlorid, Bromid, Jodid oder Nitrat von 6,5 bis 1,3:1 ist und wobei diese Verbindung, nach dem Auflösen in Wasser, eine wässrige Lösung bildet, welche Moleküle mit einer grösseren Grösse als 100 Angström enthält, wobei in diesen Molekülen wenigstens 2 Gew.-% des Gesamtaluminiums enthalten sind.

Die Zusammensetzung kann in Form einer Pulveraerosolzusammensetzung vorliegen, welche eine Suspension der basischen Aluminiumverbindung in Teilchenform in einem flüssigen Träger enthält, wobei die Zusammensetzung weiterhin ein Treibmittel enthält. Insbesondere kann die Zusammensetzung in Form einer Pulveraerosolzusammensetzung vorliegen, welche umfasst:

- A. von etwa 1 bis etwa 12 Gew.-% der genannten, basischen Aluminiumverbindung in Pulverform;
- B. von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-% eines Suspendiermittels;
- C. von etwa 1 bis etwa 15 Gew.-% einer Trägerflüssigkeit; und
- D. von etwa 70 bis etwa 96 Gew.-% eines Treibmittels.

Die Trägerflüssigkeit kann beispielsweise eine nichtflüchtige, nicht-hygroskopische Flüssigkeit sein, wie sie in der US-Patentschrift 3 968 203 vorgeschlagen ist. Besonders brauchbar sind Trägerflüssigkeiten, welche erweichende Eigenschaften besitzen, und eine Anzahl hiervon sind in der britischen Patentschrift 1 393 860 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Fettsäureester wie Isopropylmyristat und die in der britischen Patentschrift 1 353 914 genannten Ester wie Dibutylphthalat und Diisopropyladipat.

Verschiedene andere Trägerflüssigkeiten für Pulversuspensionsaerosole sind in den US-Patentschriften 3 833 721, 3 833 720, 3 920 807, 3 949 066 und 3 974 270 sowie in den britischen Patentschriften 1 341 748, 1 300 260, 1 369 872 und 1 411 547 angegeben. Flüchtige Trägerflüssigkeiten können ebenfalls verwendet werden, z.B. Äthanol, wie in der südafrikanischen Patentschrift 75/3576 beschrieben, sowie flüchtige Silikone.

Das Verhältnis von Gesamtfeststoffen in den Zusammensetzungen zu der Trägerflüssigkeit kann in einem sehr breiten Bereich variieren, z.B. von 0,01 bis 3 Teile des Pulvers pro Gewichtsteil der Trägerflüssigkeit.

Das Treibmittel kann ein verflüssigter Kohlenwasserstoff, halogener Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch hiervon sein. Beispiele von Stoffen, welche zur Verwendung als Treibmittel geeignet sind, sind in den zuvor genannten Patentschriften angegeben, und sie umfassen Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlortetrafluoräthan, Monochlordifluormethan, Trichlortrifluoräthan, Propan, Butan, 1,1-Difluoräthan, 1,1-Difluor-1-chloräthan, Dichlormonofluormethan, Methylenchlorid, Isopentan und Isobutan, die einzeln oder im Gemisch verwendet werden können. Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlortetrafluoräthan und Isobutan, einzeln oder im Gemisch angewandt, sind bevorzugt.

Beispiele für Substanzen, die zur Verwendung als Permanentgasreibmittel geeignet sind, sind Stickstoff, Kohlendioxid und Distickstoffoxid.

Es ist übliche Praxis, in Aerosolpulversprayszusammensetzungen ein Material einzugeben, um das Suspendieren des Pulvers in den flüssigen Träger zu unterstützen. Die Materialien verhindern das Kompaktwerden des Pulvers, und sie können auch als Verdickungsmittel oder Geliermittel für den flüssigen Träger wirken. Besonders bevorzugt sind hydrophobe Tone und kolloidale Kieselerden. Hydrophobe Tone sind im Handel erhältlich, z.B. unter der Warenbezeichnung Bentone, wie Bentone 34 oder Bentone 38, und ihre Verwendung als Suspendiermittel ist in einer Anzahl von Patentschriften einschliesslich der US-Patentschrift 3 773 683 beschrieben. Geeignete, kolloidale Kieselerden sind ebenfalls im Handel erhältlich, z.B. unter den Warenbezeichnungen Aerosil 200 und Cab-O-Sil M-5 wie auch als andere Sorten.

Die Schweissverhütungszusammensetzung kann jedoch auch nur von 5 bis 40 Gew.-% der genannten, basischen Aluminiumverbindung in Pulverform enthalten, wobei der Rest im wesentlichen aus z.B. einem inerten, pulverförmigen Material, wie Talkum oder Stärke, besteht.

Die basische Aluminiumverbindung, die im erfindungsgemässen Verfahren erhalten wird, kann die folgende spezielle empirische Formel besitzen:

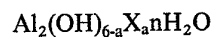


worin bedeuten:

- X = Cl, Br, J oder NO₃
- a = von 0,4 bis 1,5

wobei im Fall der Verbindung in fester Form noch 0,5 bis 8 Moleküle Hydrationswasser hinzukommen. Vorzugsweise besitzt die basische Aluminiumverbindung ein Molverhältnis von Aluminium zu Chlorid, Bromid, Jodid oder Nitrat von 4 bis 1,6:1, und insbesondere von 2,5 bis 1,6:1.

Falls die feste Schweissverhütungsverbindung, welche ein hydratisiertes, basisches Aluminiumchlorid, -bromid, -jodid oder -nitrat mit einem Molverhältnis Aluminium zu Chlorid, Bromid, Jodid oder Nitrat von 6,5 bis 1,3:1 umfasst, hergestellt wird, hat die feste Schweissverhütungsverbindung die folgende empirische Formel:



worin bedeuten:

- X = Cl, Br, J oder NO₃
- a = von 0,3 bis 1,5
- n = von 0,5 bis 8.

Insbesondere kann a einen Wert von 0,5 bis 1,5 und vorzugsweise von 0,8 bis 1,25 besitzen. Die feste Verbindung enthält vorzugsweise 0,5 bis 4 Moleküle Hydrationswasser. Eine Form einer solchen festen Verbindung, die besonders geeignet zur Verwendung in Aerosolpulversprayszusammensetzungen ist, ist eine Verbindung, welche Teilchen enthält, die eine geringere Grösse als 100 Mikron und vorzugsweise weniger als 44 Mikron besitzt.

Bei den zuvor genannten, neuen Verbindungen und Lösungen liegen vorzugsweise in den polymeren Molekülen mit einer grösseren Grösse als 100 Angström von 5 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt von 20 bis 60 Gew.-% des gesamten Aluminiums vor.

Die zuvor beschriebenen, speziellen Formen von basischen Aluminiumverbindungen, welche in wässriger Lösung polymere Moleküle mit einer grösseren Grösse als 100 Angström enthalten, in denen wenigstens 2 Gew.-% des gesamten Aluminiums enthalten sind, können durch Erhitzen von wässrigen Lösungen der basischen Aluminiumverbindungen

auf erhöhte Temperatur, wie dies noch im einzelnen beschrieben wird, hergestellt werden. Die Herstellung der gewünschten Moleküle hängt von der geeigneten Auswahl der Reaktionsbedingungen ab, die untereinander in Beziehung stehen. Es werden Temperaturen von 80 bis 140 °C angewandt. Die Periode des Aufheizens kann bei Anwendung höherer Temperaturen kürzer sein, wobei sie z. B. von 0,5 Stunden bis 30 Tagen reicht. Wichtig ist die Konzentration der basischen Aluminiumverbindung. Bei den zuvor genannten Temperaturen wurde praktisch keine Bildung von höherpolymeren Molekülen der basischen Aluminiumverbindung bei Lösungen mit einer Konzentration oberhalb etwa 40 Gew.-% beobachtet. Bei diesen Temperaturen darf die Konzentration der Lösung nicht mehr als 35 Gew.-% betragen.

Die wässrige Lösung der stärker aktiven Schweissverhütungsverbindung, welche die höherpolymeren Moleküle, wie zuvor definiert, enthalten, kann gegebenenfalls zur Konzentration der Lösung eingedampft werden, oder sie kann getrocknet werden, um die Verbindung in Form eines festen Hydrates zu erhalten. Wie bei nichtbehandeltem Aluminiumchlorhydrat sollten z. B. Trocknungsbedingungen, welche zu sowohl dem Verlust von Kondensationswasser zwischen den Hydroxygruppen der Verbindung als auch von Chlorwasserstoffsäure führen, vermieden werden, da diese Bedingungen zu einem irreversiblen Abbau der behandelten, basischen Aluminiumverbindung führen könnten. Jede geeignete Trocknungsmethode kann angewandt werden, wobei Sprühtrocknen eine besonders brauchbare Methode ist. Die in der US-Patentschrift 3 887 692 beschriebene Sprühtrocknungsmethode kann angewandt werden. Das feste Material kann, falls erforderlich, gemahlen oder zerkleinert werden.

Die Testmethoden zur Untersuchung der Wirksamkeit zur Schweissverhütung von verschiedenen Schweissverhütungszusammensetzungen, die in den Beispielen beschrieben sind, werden im folgenden näher erläutert:

Testmethoden zur Bestimmung der Wirksamkeit von Schweissverhütungsmitteln

In den folgenden Beispielen wird auf fünf Testmethoden für die Einstufung der verschiedenen, hierin angegebenen, als Schweissverhütungsmittel aktiven Mittel Bezug genommen. Einzelheiten der Testarbeitsweisen werden im folgenden angegeben: Die Testmethoden I bis IV für die Einstufung der Wirksamkeit der Schweissverhütung beruhen darauf, dass freiwillige Versuchspersonen einem Hitzestress und der gravimetrischen Bestimmung des Achselhöhlenschweisses unterzogen wurden.

Testmethode I

Versuchspersonen

Eine Gruppe von bis zu 18 Frauen, welche kein Schweissverhütungsmittel während 14 Tagen vor dem Test oder während der 16tägigen Zwischenpause zwischen den beiden Hälften des Tests verwenden.

Heisser Raum

Temperatur: 37 °C ± 1 °C, relative Feuchtigkeit: annähernd 35%.

Produkte

2 bis 4 Produkte wurden getestet, wobei eines als Kontrolle bestimmt war. Jede Versuchsperson erhielt eine unterschiedliche Behandlung in jeder Achselhöhle und soweit möglich, erhielten gleiche Anzahlen an linken und rechten Achselhöhlen die gleiche Behandlung.

4

Produktauftrag

Es wurde ein Spray 2 Sekunden aufgebracht.

Schweissammlung

Absorbierende Baumwollpolster wurden zum Auffangen des Schweißes verwendet. Beim Betreten des heissen Raumes hatte jede Versuchsperson ein Paar von Polstern in den Achselhöhlen angeordnet. Nach 40 Minuten wurde diese entfernt und verworfen. Der Schweiß wurde dann für zwei aufeinanderfolgende Zeitspannen von 20 Minuten aufgefangen, wobei frische, ausgewogene Polster für jedes Auffangen verwendet wurden und das Gewicht des Schweißes bestimmt wurde.

15 Testverlauf

Am ersten Tag des Tests wurde bei den Versuchspersonen eine Behandlung mit den Testprodukten durchgeführt, jedoch erfolgte kein Aufenthalt in dem heissen Raum. An jedem der nächsten vier Tage erfolgte ein Aufenthalt im heissen Raum mit einer Behandlung unmittelbar vor jeder Sitzung und nach dem Duschen. Die Endbehandlung wurde am fünften Tag ausgelassen. Nach einer Unterbrechung von 16 Tagen kehrten die Versuchspersonen zurück, und die gesamte Arbeitsweise wurde wiederholt, wobei bei jeder Versuchsperson zwei Produkte angewandt wurden, die in gegenüberliegenden Achselhöhlen aufgetragen waren.

Datenauswertung

Die statistische Auswertung umfasst eine Varianzanalyse, welche die Versuchsperson sowie Neben- und Produkteffekte berücksichtigt. Die Wirksamkeit wurde aus dem mittleren, geometrischen Gewicht des Schweißes berechnet, der aus den mit jedem Produkt behandelten Achselhöhlen gesammelt worden war.

35

$$\% \text{ Verminderung} = 100 \frac{(C-T)}{C}$$

worin C das geometrische, mittlere Schweissgewicht aus den mit dem Kontrollprodukt behandelten Achselhöhlen ist und T das geometrische, mittlere Schweissgewicht aus den mit dem Testprodukt behandelten Achselhöhlen bedeutet. Die %-Verminderung wird üblicherweise für jeden Tag getrennt und für den gesamten Test berechnet.

Die Signifikanz wird unter Anwendung des Duncanschen Mehrbereichstests (Duncan Multiple Range Test) auf die logarithmisch umgeformten Gewichte berechnet.

Testmethode II

50

Versuchsperson

Eine Gruppe von bis zu 54 Frauen, die kein Schweissverhütungsmittel für 14 Tage vor dem Test anwenden.

55 Produkte

2 Aerosolpulversprayprodukte, wobei eines als Kontrolle dient. Die Gruppe wird in zwei gleich grosse Untergruppen aufgeteilt. Eine Untergruppe erhält die Testbehandlung in der linken Achselhöhle und die Kontrollbehandlung in der rechten Achselhöhle, während bei der zweiten Untergruppe in umgekehrter Reihenfolge verfahren wird.

Testablauf

Die Versuchspersonen werden täglich an drei aufeinanderfolgenden Tagen behandelt. Sie erhalten jeden Tag eine Behandlung mit den Produkten. Am dritten Tag folgt sofort auf die Behandlung ein Aufenthalt im heissen Raum und ein Auffangen des Schweißes.

Datenauswertung

Wie bei der Testmethode I mit der Ausnahme, dass die Signifikanz unter Anwendung des t-Tests von Student auf logarithmisch umgeformte Gewichte berechnet wird.

Die bei den Testmethoden I und II angewandten Produkte besaßen die im folgenden angegebene Zusammensetzung:

Bestandteil	Testprodukt I (%)	Testprodukt II (%)
behandeltes oder nichtbehandeltes Aluminiumchlorhydrat	3,50	4,50
Isopropylmyristat	3,25	6,00
durch thermische Zersetzung hergestellte Kieselerde (Aerosil 200)	0,10	0,45
Parfüm	0,44	0,44
Treibmittel ¹	auf 100,00	auf 100,00

¹ CCl₃F:CCl₂F₂ = 65:35 in Gewicht (Produkt I)
50:50 in Gewicht (Produkt II)

Testmethode III

Wie die Testmethode II mit folgenden Abweichungen:

Tesprodukt

10%ige Lösung von behandeltem Aluminiumchlorhydrat (falls nichts anderes angegeben) in Wasser.

Kontrollprodukt

10%ige Lösung von nichtbehandeltem Aluminiumchlorhydrat (falls nichts anderes angegeben) in Wasser.

Methode des Auftrags

annähernd 0,5 g der Lösung wurden auf jede Achselhöhle mit einem Baumwollappen aufgetragen.

Testmethode IV

Wie Testmethode III mit folgenden Abweichungen:

Methode des Auftrags

annähernd 0,5 g der Lösung wurden auf jede Achselhöhle mit einer Pumpsprühauftragsvorrichtung aufgetragen.

Testmethode V

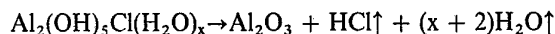
Bei dieser Methode handelt es sich um den Stärke-Jod-Fleckentest am Vorderarm, der wie folgt nach den Angaben von Wada & Tokayaki in J. Exp. Med. 49 (1948), S. 284 durchgeführt wurde: Eine Gruppe von freiwilligen Testpersonen wurde zusammengestellt, und jeder Versuchsperson wurde eine Anzahl von Testlösungen auf getrennte Stellen auf die volare Seite (Handflächenseite) des Vorderarmes aufgetragen. Die Lösungen (12 Tropfen) wurden unter halbabschliessenden Pflastern aufgetragen und für sechs Stunden belassen. Der Behandlungsbereich des Vorderarmes wurde dann mit mehreren Schichten einer 1%igen Lösung von Jod in Alkohol angefärbt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der gefärbte Bereich mit einer 50%igen Suspension von Stärkepulver in Öl abgedeckt. Die Versuchsperson wurde dann in einen geheizten Raum (40 ± 2 °C) bis zum Beginn des Schwitzens gebracht. Die Wirksamkeit der verschiedenen Behandlungen wurde dann auf Grundlage der Anzahl und der Grösse von blauen Flecken abgeschätzt, die aus der Wechselwirkung von Stärke, Jod und Schweiß herührten.

Bestimmung des Prozentsatzes von Aluminium in polymeren Molekülen mit grösserer Grösse als 100 Angström

Alle hier beschriebenen, hitzebehandelten, basischen Aluminiumverbindungen wurden durch Molekularsiebchromatografie definiert. Zu diesem Zweck wurde eine Säule von 1,2 m × 6,0 mm verwendet, welche mit kugelförmigen, porösen Kieselerdeperlen mit einer Teilchengrösse von 75–125 Mikron und einer Oberfläche von 350–500 m²/g und einer maximalen Porengrösse von 100 Angström gepackt war. Die im Handel erhältliche (Warenbezeichnung Porasil AX) verwendete Kieselerde war zur Ausschaltung einer Adsorption in Molekülgrössentrennungen deaktiviert worden. Die Verwendung der Kieselerdeperlen (Porasil-Kieselerdeperlen) als Packung für die Säule bei der Chromatografie ist in «Gel Permeation Chromatography» von K. H. Altgelt und L. Segan, 1971, S. 16–18, beschrieben. Die Kieselerde wurde vor der Verwendung mittels Durchschicken einer einzelnen grossen Probe (z. B. 0,5 ml einer 2 Gew.-%gewichtigen Lösung) eines hitzebehandelten Aluminiumchlorhydrates konditioniert. Die zu untersuchenden Proben wurden in entionisiertem Wasser auf annähernd 0,2 M Aluminium aufgelöst und gründlich durch Behandlung (4 Minuten) mit einer Ultraschallsonde dispergiert. Etwa 0,1 ml Proben von annähernd 0,2 M Aluminiumlösungen wurden auf die Säule mittels eines Probenkreislaufsystems aufgebracht und mit 10⁻² M wässriger Chlorwasserstoffsäurelösung unter Anwendung einer peristaltischen Pumpe eluiert. Ein mit einem Schreiber gekoppelter Differentialbrechungsindexmonitor wurde zum Nachweis der Fraktionen, wenn diese eluiert wurden, verwendet. Die Fraktionen wurden aufgefangen und auf Aluminium mittels Atomabsorption analysiert. Die vollständige Elution des gesamten in jeder Probe aufgebrachten Aluminiums wurde durch direkte Analyse einer anderen Probe des gleichen Volumens überprüft. Der Prozentsatz des gesamten Aluminiums, der in der eluierten Fraktion in dem Leervolumen der Säule erschien, wurde als der Prozentsatz angesehen, der von polymerem Material bzw. polymeren Molekülen mit einer grösseren Grösse als 100 Angström im effektiven Durchmesser abstammte. Nichts von dem polymeren Material bzw. diesen polymeren Molekülen wurde in Lösungen von irgendeinem nichtbehandelten Aluminiumchlorhydrat gefunden.

Bestimmung des Wassergehaltes von pulverförmigen Materialien

Der Wassergehalt der pulverisierten Materialien wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA) abgeschätzt. Beim Erhitzen auf 1000 °C erfährt Aluminiumchlorhydrat folgende Reaktion:



Aus der Kenntnis des Al/Cl-Verhältnisses des Materials (und damit des empirischen Gewichtes des wasserfreien Al₂(OH)_{6-a}Cl_a) ist es möglich, die Anzahl der Mole Wasser (x), die mit jeder wasserfreien Einheit verbunden sind, aus einer genauen Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen eines bekannten Gewichtes der Probe auf 1000 °C zu berechnen. Die folgende Gleichung zeigt die Berechnungsart:

$$x = \frac{\left(\frac{\text{Gewicht des Feststoffes vor dem Erhitzen}}{\text{Gewicht des Feststoffes nach dem Erhitzen}} \right) \times 102 - \text{empirisches Gewicht von wasserfreiem } [\text{Al}_2(\text{OH})_{6-a}\text{Cl}_a]}{18}$$

Der Prozentsatz des Wassers wird gegeben durch:

$$\frac{1800 x}{\text{empirisches Gewicht von wasserfreiem } \text{Al}_2(\text{OH})_{6-a}\text{Cl}_a + 18x}$$

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Aluminiumchlorhydratpulver mit einem Molverhältnis Al/Cl von 2,04 und einem Wassergehalt von 18,5% wurde in entionisiertem Wasser aufgelöst, so dass eine 10 Gew.-/gewichtsprozentige Lösung erhalten wurde. Diese Lösung wurde in 1-l-Glasflaschen mit Schraubverschluss auf 96 °C während 9 Stunden erhitzt und dann auf dieser Temperatur für weitere 39 Stunden gehalten. Die erhaltene Lösung wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, und es wurde gefunden, dass sie 27,3% des gesamten Aluminiums als polymeres Material bzw. polymere Moleküle mit einem 100 Angström überschreitenden effektiven Durchmesser enthielt. Die behandelte Lösung wurde in einem Gleichstromsprühtrockner unter Anwendung von Einlass- und Auslasstemperaturen von 250 °C bzw. 95 °C sprühgetrocknet. Das erhaltene Pulver besass ein Molverhältnis Al/Cl von 2,10 und einen Wassergehalt von 14,2%. Das Pulver wurde abgesiebt, um eine Fraktion zwischen 30 und 50 Mikron zu erhalten.

Das sprühgetrocknete Pulver wurde auf seine Wirksamkeit als Schweissverhütungsmittel in zwei Tests unter Verwendung der Testmethode I untersucht.

5

Test Nr. 1

Dieser Test wurde bei 17 Versuchspersonen durchgeführt.

10 Testprodukte

Testprodukt I, hergestellt mit dem behandelten Aluminiumchlorhydrat. Zwei Testprodukte I wurden hergestellt mit nichtbehandeltem Aluminiumchlorhydrat, das aus zwei verschiedenen Produktionsansätzen abgezogen worden 15 war.

Kontrollprodukt

Ein Deodorant auf Alkoholbasis.

20 Ergebnisse

Die prozentualen Verminderungen für die Produkte gegenüber dem Kontrollprodukt sind in der folgenden Tabelle I gezeigt. Die Angabe «Tag 2» bezieht sich auf die kombinierten Ergebnisse für die zweiten Tage bei jeder der zwei 25 Wochen und so fort durch die Tabelle.

Die Tabelle gibt den Mittelwert der Ergebnisse für die zwei Produkte, welche nichtbehandeltes Aluminiumchlorhydrat enthalten.

Tabelle I

Testprodukt	Tag 2	Tag 3	Tag 4	Tag 5	insgesamt
mit nichtbehandeltem Aluminiumchlorhydrat	7	15	22	22	17
mit behandeltem Aluminiumchlorhydrat	32	42	47	56	45

Die Unterschiede zwischen den Schweissverhütungsmitteln mit behandeltem und nichtbehandeltem Aluminiumchlorhydrat waren bei einem Gehalt von 1% signifikant.

Test Nr. 2

Hierbei handelte es sich um eine Wiederholung des Tests Nr. 1 unter Verwendung der gleichen Produkte an vierzehn 45 verschiedenen Versuchspersonen.

Ergebnisse

Die prozentualen Verminderungen für die Produkte gegenüber dem Kontrollprodukt sind in der folgenden Tabelle II gezeigt, wobei die Spaltenüberschriften die gleiche Bedeutung wie zuvor besitzen.

Tabelle II

Testprodukt	Tag 2	Tag 3	Tag 4	Tag 5	insgesamt
mit nichtbehandeltem Aluminiumchlorhydrat	22	16	29	28	24
mit behandeltem Aluminiumchlorhydrat	34	37	44	44	40

Die Unterschiede zwischen den Schweissverhütungsmitteln mit behandeltem und nichtbehandeltem Aluminiumchlorhydrat waren wiederum bei einem Gehalt von 1% signifikant.

Beispiel 2

Ein Ansatz einer ultrafeinen Sorte von Aluminiumchlorhydrat (Reheis Microdry) mit einem Molverhältnis Al/Cl von 2,04 und einem Wassergehalt von 18,5% wurde in entionisiertem Wasser unter Bildung einer 10 Gew.-/gewichtsprozentigen Lösung aufgelöst. Diese Lösung wurde in 1-l-Glasflaschen mit Schraubverschluss auf 97–100 °C während

10 Stunden erhitzt und dann auf dieser Temperatur für weitere 38 Stunden gehalten. Die erhaltene Lösung wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, und es wurde gefunden, dass sie 23,9% des gesamten Aluminiums als polymeres Material 60 bzw. polymere Moleküle mit einem 100 Angström übersteigenden effektiven Durchmesser enthielt. Die Lösung wurde auf ihre Fähigkeit als Antiperspiranz bzw. Schweissverhütungsmittel nach der Testmethode III an einer Testgruppe von 46 Versuchspersonen untersucht. Die Testlösung 65 ergab eine Verminderung von 22% für den aufgefangenen Schweiss im Vergleich zu der Kontrolle (10%ige Lösung von nichtbehandeltem Aluminiumchlorhydrat), wobei dies bei einem Gehalt von 0,1% statistisch signifikant war.

Die behandelte Lösung wurde dann sprühgetrocknet, und das Pulver wurde abgesiebt, wie in Beispiel 1 beschrieben, um ein Material mit einem Molverhältnis Al/Cl von 2,14 und einem Wassergehalt von 14,3% zu erhalten. Das Pulver wurde nach der Testmethode II (bei 43 Versuchspersonen) unter Anwendung eines Aerosolschweissverhütungsmittels vom Suspensionstyp entsprechend dem Ansatz nach Testprodukt I untersucht. Das das behandelte Aluminiumchlorhydrat enthaltende Produkt ergab eine 25%ige Verminderung beim Schweiß im Vergleich mit dem das nichtbehandelte Aluminiumchlorhydrat enthaltenden Kontrollprodukt, wobei dies bei einem Gehalt von 0,1% signifikant war.

Beispiel 3

5,0 kg eines Aluminiumchlorhydrates (Reheis) mit einem Molverhältnis Al/Cl von 2,15 und einem Wassergehalt von 16,1% wurden in 45 l entionisiertem Wasser bei 50–60 °C in einem 50-l-Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl, das innen mit Polytetrafluoräthylen sprühbeschichtet und mit einem Propellerrührer und einem partiellen Dampfmantel ausgerüstet war, aufgelöst. Die Lösung wurde gerührt und auf 100 °C in dem geschlossenen Reaktionsgefäß während 10 Minuten erhitzt, dann auf dieser Temperatur unter Rühren während 48 Stunden gehalten. Nach dieser Zeitspanne wurde die Lösung auf Umgebungstemperatur abgekühlt und homogenisiert, um irgendein eventuell gebildetes Gel zu dispergieren. Die Lösung enthielt 43,3% des Gesamtaluminiums als Polymere bzw. polymere Moleküle mit Abmessungen grösser als 100 Angström im effektiven Durchmesser. Bei der Untersuchung auf Schweissverhütungsvermögen nach der Testmethode III bei einer Versuchsgruppe von 19 Personen und unter Verwendung der 10%igen Lösung von behandeltem Aluminiumchlorhydrat von Beispiel 2 als Kontrollprodukt ergab die Testlösung eine Verminderung von 10% beim aufgefangenen Schweiß, wobei diese Differenz bei einem Wert von 10% statistisch signifikant ist.

Beispiel 4

5,0 kg einer ultrafeinen Sorte von Aluminiumchlorhydrat (Produkt von Reheis, Warenbezeichnung Microdry, Ultrafine grade) mit einem Molverhältnis Al/Cl von 2,15 und einem Wassergehalt von 16,1% wurden in 45 l entionisiertem Wasser bei 50–60 °C in dem im Beispiel 3 beschriebenen Reaktionsgefäß aufgelöst. Die Lösung wurde gerührt und auf 120 °C in dem geschlossenen Reaktionsgefäß während 15 Minuten erhitzt und dann auf dieser Temperatur unter Rühren für 6 Stunden gehalten. Nach dieser Zeitspanne wurde die Lösung auf 90 °C während 15 Minuten abgekühlt, dann in einen Auffangbehälter entleert und auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen. Vor der weiteren Behandlung wurde die Lösung durch einen Homogenisator durchgeschickt. Diese Lösung enthielt 40,8% des gesamten Aluminiums als 100 Angström im effektiven Durchmesser über-schreitende Polymere bzw. polymere Moleküle. Bei dem Test auf Schweissverhütungsvermögen nach der Testmethode III bei einer Testgruppe von 42 Versuchspersonen und unter Verwendung der 10%igen Lösung des behandelten Aluminiumchlorhydrates von Beispiel 3 als Kontrolle ergab die Lösung eine Verminderung von 1% bei dem aufgefangenen Schweiß. Dieser Unterschied war statistisch bei einem Wert von 5% nicht signifikant.

Ein Teil der behandelten Lösung wurde nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode sprühgetrocknet. Das erhaltene Pulver besass ein Al/Cl-Verhältnis von 2,23 und einen Wassergehalt von 11,2%. Das Pulver wurde unter Gewinnung einer Fraktion zwischen 30 und 50 Mikron abgesiebt, diese wurde in ein Aerosolschweissverhütungsmittel vom

Suspensionstyp (Ansatz Testprodukt II) eingegeben und nach der Testmethode II (bei einer Gruppe von 51 Versuchspersonen) mit einem im Handel erhältlichen, hochwirksamen Pulversprayprodukt auf Basis eines Zirkonium/Aluminiumkomplexes als Kontrollprodukt verglichen, wobei gefunden wurde, dass eine Verminderung von 7% beim aufgefangenen Schweiß erhalten wurde. Dies war bei einem Wert von 5% statistisch nicht signifikant.

Wenn eine Probe des sprühgetrockneten Pulvers für 24 Stunden auf 120 °C erhitzt wurde, besass das getrocknete Produkt die empirische Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_{5,31}\text{Cl}_{0,69}$. Die beim Auflösen dieses wasserfreien Pulvers in Wasser erhaltene Lösung enthielt 45,4 Gew.-% des gesamten Aluminiums in Form von Polymeren bzw. polymeren Molekülen mit einem wirksamen Durchmesser von mehr als 100 Angström.

Beispiel 5

10 kg einer 50 Gew.-%/gewichtsprozentigen Lösung von Aluminiumchlorhydrat (im Handel erhältliches Produkt von Reheis mit der Bezeichnung «Chlorhydrol»), das ein Molverhältnis Al/Cl von 2,09 besass, wurden zu 40 l entionisiertem Wasser hinzugegeben, und die erhaltene Lösung wurde in dem im Beispiel 3 beschriebenen, geschlossenen Reaktionsgefäß gerührt und auf 120 °C für 6 Stunden erhitzt. Die behandelte Lösung enthielt 32,9% des gesamten Aluminiums als Polymere bzw. polymere Moleküle mit einem 100 Angström übersteigenden, effektiven Durchmesser, und beim Vergleich nach der Testmethode III an einer Gruppe von 45 Versuchspersonen mit der 10%igen Lösung von behandeltem Aluminiumchlorhydrat von Beispiel 4 als Kontrollprodukt ergab sich eine 2%ige Zunahme des aufgefangenen Schweißes, jedoch war dies bei einem Wert von 5% statistisch nicht signifikant.

Ein Teil der behandelten Lösung wurde unter Vakuum in einem Rotationsverdampfer bei 40 °C eingengt, um eine Lösung von 1,62 molar an Aluminium, äquivalent zu 17,1% behandeltem Aluminiumchlorhydrat, zu erhalten.

Ein weiterer Teil der Lösung wurde nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise sprühgetrocknet, wobei ein Pulver erhalten wurde, das ein Molverhältnis Al/Cl von 2,05 und einen Wassergehalt von 12,7% besass. Eine Probe dieses Pulvers wurde in entionisiertem Wasser rückgelöst, und es wurde gefunden, dass sie 32,4% des gesamten Aluminiums als Polymere oder polymere Moleküle mit einer 100 Angström übersteigenden Grösse enthielt. Das Pulver wurde abgesiebt, um eine Fraktion von 30–50 Mikron zu erhalten, diese wurde in ein Aerosolschweissverhütungsmittel (Testprodukt II) vom Suspensionstyp formuliert. Dieses Produkt wurde unter Anwendung der Testmethode II (unter Heranziehung von 48 Versuchspersonen) mit dem gleichen Pulversprühkontrollprodukt, wie es in Beispiel 4 verwendet wurde, verglichen, wobei eine 14%ige Verminderung des aufgefangenen Schweißes erhalten wurde; dies war bei einem Wert von 5% statistisch signifikant.

Beispiel 6

Eine Lösung von Aluminiumchlorhydrat wurde nach der Arbeitsweise von Beispiel 3 hergestellt, und sie wurde in dem geschlossenen Reaktionsgefäß während 15 Minuten gerührt und auf 120 °C erhitzt. Das Rühren und das Erhitzen auf diese Temperatur wurden fortgeführt, und nach 1 Stunde, 6 Stunden und 25 Stunden wurden Proben von annähernd 2 kg der Lösung aus dem Reaktionsgefäß abgezogen, rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt und homogenisiert. Diese Lösungen enthielten 19,4%, 45,1% bzw. 78,4% des in ihnen enthaltenden, gesamten Aluminiums als Polymere bzw. polymere Moleküle mit einem 100 Angström übersteigenden, effektiven Durchmesser. Die Ergebnisse der Testuntersu-

chungen auf Schweissverhütung mit diesen Materialien nach der Testmethode IV sind in der folgenden Tabelle III aufgeführt.

Beispiel 7

Aluminiumchlorhydrat der ultrafeinen Sorte (Reheis Microdry, Ultrafine grade) mit einem Molverhältnis Al/Cl von 1,91 und einem Wassergehalt von 18,8% wurden in entionisiertem Wasser unter Bildung einer 10 Gew.-/gewichtsprozentigen Lösung aufgelöst. Diese Lösung wurde in

25-ml-Reagenzgläsern aus hitzebeständigem Glas (Pyrex) mit Schraubverschluss und Polytetrafluoräthylenabdichtungen angeordnet und auf 115 °C in einem Ölbad für 2 Stunden erhitzt. Die Lösungen wurden auf Umgebungstemperatur abgekühlt, und es wurde gefunden, dass sie 5,3% des gesamten Aluminiums als Polymere bzw. polymere Moleküle mit grösser als 100 Angström im effektiven Durchmesser enthielten. Die Ergebnisse der Untersuchungen auf Schweissverhütung dieser Lösung nach der Testmethode IV sind ebenfalls in der Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Testlösung	% des gesamten Al als Polymere grösser als 100 Angström	Kontrolllösung	% Differenz ³	Signifikanzwert (%)	Anzahl von Versuchspersonen	geschätzte Verminderung in % beim Test gegen Wasser
10% unbehandeltes ACH ¹	0	Wasser	- 20	5	24	20
10% behandeltes ACH	5,3	10% ACH	- 8	20	24	26
10% behandeltes ACH	19,4	10% ACH	- 21	5	22	37
10% behandeltes ACH	45,1	10% ACH	- 30	5	24	44
10% behandeltes ACH	78,4	10% behandeltes ACH ²	+ 24	5	24	31

¹ ACH = Aluminiumchlorhydrat

² Produkt von Bsp. 6, enthaltend 45,1% Aluminium als Polymere bzw. polymere Moleküle grösser als 100 Angström

³ Ein Minuszeichen (-) zeigt, dass die Testlösung eine Verminderung beim Schwitzen im Vergleich zu der Kontrolle ergab.

Beispiel 8

70 kg eines handelsüblichen Aluminiumchlorhydrates (Reheis) mit einem Molverhältnis Al/Cl von 1,91 und einem Wassergehalt von 18,8% wurden in 630 kg entionisiertem Wasser bei 45 °C aufgelöst und in einem Reaktionsgefäss aus rostfreiem Stahl gerührt und auf 120 °C während 3,75 Stunden erhitzt. Das Rühren und das Erhitzen auf dieser Temperatur wurden für weitere 5,5 Stunden beibehalten, bevor rasch auf 70 °C gekühlt und langsam auf Umgebungstemperatur abgekühlt wurde. Die entstandene Lösung enthielt 41,0% des gesamten Aluminiums als Polymere bzw. polymere Moleküle mit einem 100 Angström übersteigenden, effektiven Durchmesser.

Beispiel 9

140 kg einer Lösung eines handelsüblichen Aluminiumchlorhydrates (Reheis «Chlorhydrob») mit einem Al/Cl-Verhältnis von 2,09 wurden mit 560 l entionisiertem Wasser bei 45 °C verdünnt und in einer ähnlichen Weise in dem Reaktionsgefäss, wie es für die Lösung in Beispiel 8 beschrieben wurde, behandelt. Es wurde gefunden, dass die erhaltene Lösung 30,6% des gesamten Aluminiums als Polymere bzw. polymere Moleküle grösser als 100 Angström im effektiven Durchmesser enthielt.

Beispiel 10

Es wurden Lösungen mit 30, 20, 15, 5 und 2 Gew.-/Gew.% eines handelsüblichen Aluminiumchlorhydrates (Reheis) mit einem Al/Cl-Verhältnis von 1,91 und einem Wassergehalt von 18,8% hergestellt und auf 120 °C in 25-ml-Reagenzgläsern aus hitzebeständigem Glas (Pyrex) mit Schraubverschluss und Polytetrafluoräthylenabdichtungen in einem Gebläseofen für 6 Stunden erhitzt. Die erhaltenen Lösungen enthielten 0%, 6,3%, 20,8%, 31,1% bzw. 21,6% des gesam-

ten Aluminiums als Polymere bzw. polymere Moleküle mit einem 100 Angström übersteigenden, effektiven Durchmesser.

Beispiel 11

Ein stärker saures Aluminiumchlorhydrat wurde durch Vermischen von 19,0 g eines Aluminiumchlorhydrates mit einem Molverhältnis Al/Cl von 1,91 und einem Wassergehalt von 18,8% und von 2,25 g Aluminiumchloridhexahydrat und ausreichend entionisiertem Wasser zur Bildung von 1 kg Lösung hergestellt. Ein geringer Teil dieser Lösung wurde in 25-ml-Reagenzgläsern aus hitzebeständigem Glas (Pyrex) mit Schraubverschluss und Polytetrafluoräthylenabdichtungen angeordnet und für 24,5 Stunden in einem Gebläseofen auf 120 °C erhitzt. Die Lösungen wurden auf Umgebungstemperatur abgekühlt, und es wurde gefunden, dass sie ein Al/Cl-Verhältnis von 1,6 besaßen. Es wurde gefunden, dass 40,5% des gesamten Aluminiums in dieser Lösung in Polymeren bzw. polymeren Molekülen mit grösser als 100 Angström im effektiven Durchmesser vorlagen.

Beispiel 12

Eine stärker basische Aluminiumchlorhydratlösung wurde durch Erhitzen einer Lösung von 36,3 g Aluminiumchloridhexahydrat in 150 g entionisiertem Wasser in Anwesenheit von 145 g einer 0,5 mm starken Aluminiummetallfolie, welche zu Quadraten von etwa 6 mm zerkleinert war, auf 90 °C für 31 Stunden hergestellt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Lösung von dem überschüssigen Aluminium dekantiert, und es wurde gefunden, dass sie ein Molverhältnis Al/Cl von 2,5 und 0% des gesamten Aluminiums als polymere Moleküle mit einem 100 Angström übersteigenden, effektiven Durchmesser besass. Diese Lösung wurde auf eine Aluminiumkonzentration von

0,95 M verdünnt, und ein Teil der verdünnten Lösung wurde auf 120 °C für 8 Stunden in 25-ml-Reagenzgläsern aus hitzebeständigem Glas (Pyrex) mit Schraubverschluss, die mit Polytetrafluoräthylenabdichtungen ausgerüstet waren, in einem Gebläseofen erhitzt. Die abgekühlte Lösung enthielt 37,6% des gesamten Aluminiums als polymere Moleküle mit einem 100 Angström übersteigenden, effektiven Durchmesser, und beim Vergleich nach der Testmethode IV bei einer Gruppe von 20 Versuchspersonen mit der nichthitzebehandelten, verdünnten Lösung als Kontrollprodukt ergab sich eine 36%ige Abnahme für den aufgefangenen Schweiß, dies war bei einem Wert von 0,1% signifikant.

Beispiel 13

Eine 10 Gew./gewichtprozentige Lösung eines basischen Aluminiumbromids mit einem Molverhältnis Al/Br von 2 und einem Wassergehalt von etwa 22% wurde hergestellt und auf 100 °C in einer 1-l-Schraubverschlussglasflasche für 62 Stunden in einem Gebläseofen erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt, und es wurde gefunden, dass sie 46,4% des gesamten Aluminiums als Polymere bzw. polymere Moleküle mit einem 100 Angström übersteigenden, effektiven Durchmesser enthielt. Bei dem Test auf Schweißverhütungsvermögen unter Anwendung der Testmethode V wurde gefunden, dass diese Lösung wesentlich stärker wirksam als eine nichtbehandelte Lösung des basischen Aluminiumbromids bei der gleichen Konzentration war.

Beispiel 14

Ein basisches Aluminiumnitrat wurde durch Auflösen von 37,4 g Aluminiumnitratnonahydrat in entionisiertem Wasser unter Bildung von 200 g Lösung hergestellt. Die Lösung wurde auf 90 °C unter Rückflusskühlen erhitzt, und es wurden 13,45 g Aluminiumpulver in kleinen Anteilen während einer Zeitspanne von 5 Stunden hinzugegeben. Das Erhitzen wurde dann unter Rühren für weitere 24 Stunden fortgeführt. Nach dieser Zeitspanne wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und zur Entfernung von überschüssigem Aluminium filtriert, und es wurde gefunden, dass sie ein Molverhältnis Al/Nitrat von 2,9 besass. Es wurde gefunden, dass 41,9% des gesamten Aluminiums in dieser Lösung als Moleküle vorlagen, welche grösser als 100 Angström im effektiven Durchmesser waren. Ein geringer Teil dieser Lösung wurde auf einen Aluminiumgehalt von 0,1 M verdünnt und auf Schweißverhütungsvermögen unter Anwendung der Testmethode V untersucht. Hierbei wurde gefunden, dass sie in ihrer Wirksamkeit der im Beispiel 2 hergestellten Lösung bei der gleichen Aluminiumkonzentration äquivalent war.

Vergleichsbeispiel

Eine 50 Gew./gewichtprozentige Lösung eines handelsüblichen Aluminiumchlorhydrates (Reheis) mit einem Molverhältnis Al/Cl von 1,91 und einem Wassergehalt von 18,8% wurde hergestellt, und auf 120 °C in 25-ml-Reagenzgläsern aus hitzebeständigem Glas (Pyrex) mit Schraubverschluss und Polytetrafluoräthylenabdichtungen in einem Gebläseofen für 24 Stunden erhitzt. Die erhaltene Lösung enthielt 0% des Aluminiums als Polymere bzw. polymere Moleküle mit einem 100 Angström übersteigenden, effektiven Durchmesser. Bei dem Test auf Schweißverhütungsvermögen als 10 Gew./gewichtprozentige Lösung nach der Testmethode IV bei einer Gruppe von 46 Versuchspersonen ergab diese Lösung eine 2%ige Zunahme des aufgefangenen Schweißes im Vergleich zu einer nichtbehandelten Lösung von Aluminiumchlorhydrat der gleichen Konzentration.

Dieses Ergebnis war bei einem Wert von 5% statistisch nicht signifikant.

Die folgenden Beispiele 15 bis 25 betreffen verschiedene Formulierungen, welche aus den behandelten, basischen Aluminiumverbindungen, welche in den vorangegangenen Beispielen 1 bis 14 beschrieben wurden, hergestellt werden können. Die Prozentsätze beziehen sich auf Gewicht. Aus Gründen der Einfachheit wird das behandelte Aluminiumschweißverhütungsmittel in Pulver- und Lösungsform als «behandeltes Pulver» bzw. als «behandelte Lösung» bezeichnet.

Die Beispiele 15 bis 20 beziehen sich auf Pulveraerosolsprühzusammensetzungen vom Suspensionstyp, welche zusammen mit einer Aerosolauftragsvorrichtung verwendet werden.

Beispiel 15

	%
behandeltes Pulver	3,50
Isopropylmyristat	3,50
durch thermische Zersetzung hergestellte Kieselerde (Aerosil 200)	0,10
Parfüm	0,44
Treibmittel ¹	q. s. 100,00

¹ Treibmittel CCl₃F : CCl₂F₂ = 65:35 in Gewicht

Beispiel 16

	%
behandeltes Pulver	4,50
Isopropylmyristat	6,00
durch thermische Zersetzung hergestellte Kieselerde (Aerosil 200)	0,45
Parfüm	0,44
Treibmittel ¹	q. s. 100,00

¹ Treibmittel CCl₃F : CCl₂F₂ = 50:50 in Gewicht

Beispiel 17

	%
behandeltes Pulver	3,50
Isopropylmyristat	8,00
hydrophober Ton (Bentone 38)	0,60
Äthylalkohol (95%ig)	0,27
Parfüm	0,40
Treibmittel ¹	q. s. 100,00

¹ Treibmittel CCl₃F : CCl₂F₂ : CClF₂ - CClF₂ : n-Butan = 20:10:50:20 in Gewicht

Beispiel 18

	%
behandeltes Pulver	3,50
Dibutylphthalat	8,00
Stearoylmonoäthanolamin	0,60
Parfüm	0,40
Treibmittel ¹	q. s. 100,00

¹ Treibmittel CCl₃F : CCl₂F₂ : Butan = 40:30:30 in Gewicht

Beispiel 19

	%
behandeltes Pulver	4,00
Isopropylmyristat	6,00
Methylenchlorid	25,00
1,1,1-Trichloräthan	5,00
durch thermische Zersetzung her- gestellte Kieselerde (Aerosil 200)	0,45
Treibmittel (Butane 40)	59,55

Beispiel 20

	%
behandeltes Pulver	4,00
hydrophober Ton (Bentone 38)	0,40
Isopropylmyristat	6,00
Parfüm	0,50
Treibmittel (142b)	89,10

Beispiel 21

Das folgende Beispiel betrifft eine Schweissverhütungslo-
tion, die zur Verwendung mit einer Rollauftragsvorrichtung
geeignet ist.

	%
behandeltes Pulver	5,00
Harnstoff	5,00
Äthanol	50,00
Wasser	35,00
Polyoxyäthylensorbitanmonooleat (Tween 80)	5,00

Beispiel 22

Das folgende Beispiel betrifft eine Schweissverhütungslo-
tion, die zur Verwendung mit einer Rollauftragsvorrichtung
geeignet ist.

	%
behandelte Lösung (12,5%ig)	80,00
Glycerylmonostearat (Arlacel 165)	10,00
destilliertes Wasser	10,00

Beispiel 23

Das folgende Beispiel betrifft eine Schweissverhütungslo-

tion, die zur Verwendung mit einer Rollauftragsvorrichtung
oder einer Pumpsprühauftragsvorrichtung geeignet ist.

	%
5 behandeltes Pulver	12,50
Äthanol	30,00
Glycin	5,00
Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat (Tween 20)	2,50
10 Wasser	50,00

Beispiel 24

Das folgende Beispiel betrifft eine Formulierung einer
Zusammensetzung in Form eines Stiftes zur Verwendung
15 mit einer Stiftauftragsvorrichtung.

	%
behandeltes Pulver	20,00
flüchtiges Silikon = Decamethyl- cyclopentasiloxan (Union Carbide, 20 7158)	48,00
Sorbitantrioleat (Span-85)	2,00
Ceto-stearylalkohol	30,00

Beispiel 25

Das folgende Beispiel betrifft eine Zusammensetzung für
eine Schweissverhütungscreme.

	%
behandelte Lösung (17,5%ig)	85,70
30 Glycerylmonostearat (Arlacel 165)	10,00
Wasser	4,30