



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: **C 11 D** 3/48
A 61 K 7/00

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



12 PATENTSCHRIFT A5

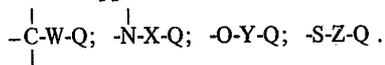
11

619 002

<p>21 Gesuchsnummer: 10017/74</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 19.07.1974</p> <p>30 Priorität(en): 19.07.1973 GB 34394/73 18.01.1974 GB 2366/74</p> <p>24 Patent erteilt: 29.08.1980</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 29.08.1980</p>	<p>73 Inhaber: The Procter & Gamble Company, Cincinnati/OH (US)</p> <p>72 Erfinder: Robert Anthony Marsh, Kenton/Newcastle-upon-Tyne (GB) Gordon John Mackie, Cramlington/Northumberland (GB) Peter Hale, Whittley Bay/Tyne and Wear (GB)</p> <p>74 Vertreter: A. Braun, Basel</p>
---	--

54 Mittel zum Schutz von Haut und Haar.

57 Das Mittel enthält ein nicht-enzymatisches modifiziertes Protein in Kombination mit 0,1 bis 90 Gew.-% oberflächenaktivem Mittel. Das Protein hat ein durchschnittliches Molekulargewicht über 5000 und einen isoelektrischen Punkt bei mehr als pH 6. Infolge der Modifizierung enthält es eine oder mehrere der folgenden funktionellen Gruppen:

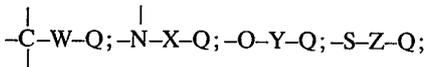


Dabei bedeuten C, N, O und S Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- bzw. Schwefelatome, die Bestandteil des unmodifizierten Ausgangsproteins sind, und -Q, -W-, -X-, -Y- und -Z- haben die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Das Mittel schützt Haut und Haar gegen die schädlichen Wirkungen von scharfen Materialien, insbesondere Detergentien, und gegen nachteilige klimatische Bedingungen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Mittel zum Schutz von Haut und Haar gegen die schädlichen Wirkungen von scharfen Materialien, insbesondere Detergentien, und gegen nachteilige klimatische Bedingungen, das ein nicht-enzymatisches modifiziertes Protein in Kombination mit einem oberflächenaktiven Mittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 90 Gew.-% oberflächenaktives Mittel enthält und dass das nicht-enzymatische modifizierte Protein ein durchschnittliches Molekulargewicht über 5000 und einen isoionischen Punkt bei mehr als pH 6 aufweist und infolge der Modifizierung eine oder mehrere der folgenden funktionellen Gruppen enthält:



worin C, N, O und S Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- bzw. Schwefelatome bedeuten, die Bestandteil des unmodifizierten Ausgangsproteins sind,

-Z- eine direkte Bindung oder Carbonyl darstellt,
-Y- für -Z-, Sulfonyl oder Phosphonyl steht,
-X- für -Y- oder >C=NR steht,

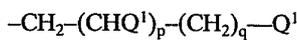
-W- für -X-, -NX-, -OY- oder -SZ- steht und

Q für -R¹, -SR¹, -OR¹, -NR₂, -SR₂[⊕] oder -NR₃[⊕] steht, wobei

R für Wasserstoff oder -R¹ steht und

R¹ einen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder heterocyclischen Rest bedeutet, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochen sind und gegebenenfalls durch nichtionogene und/oder kationaktive Reste substituiert sind, und wobei R nicht mehr als 20 miteinander verbundene Kohlenstoffatome in den Alkyl- oder Alkenylresten aufweist.

2. Mittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ der Formel:



entspricht, worin Q¹ R², SR², OR², N(R²)₂, S(R²)₂[⊕], N(R²)₃[⊕] oder OCOR³ bedeutet, wobei R² Wasserstoff oder R³ darstellt und R³ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, und worin p = 0 oder 1 und q = 0 bis (5 - p) sind.

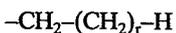
3. Mittel nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ bis zu 8 Kohlenstoffatome und bis zu 2 Heteroatome enthält.

4. Mittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ der Formel



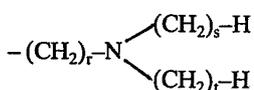
entspricht, worin r = 0 bis 6 ist.

5. Mittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ der Formel



entspricht, worin r = 0 bis 7 ist.

6. Mittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ der Formel



entspricht, worin r = 1 bis 4 und s und t = 0 bis 3 sind.

7. Mittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch

gekennzeichnet, dass mindestens eine der funktionellen Gruppen des modifizierten Proteins in Carboxylgruppen enthaltende Seitenketten des unmodifizierten Ausgangsproteins eingeführt ist.

8. Mittel nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass WQ die Gruppe

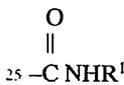


bedeutet.

9. Mittel nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ der im Patentanspruch 4 angegebenen Formel entspricht und das modifizierte Protein ein oxyalkyliertes Protein ist, dessen Oxyalkylgruppen sich von einem Alk-1-enoxid ableiten.

10. Mittel nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ der im Patentanspruch 5 angegebenen Formel entspricht und das modifizierte Protein ein verestertes Protein ist, dessen Estergruppen sich von einem primären Alkohol ableiten,

11. Mittel nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass WQ die Gruppe



bedeutet.

12. Mittel nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ der im Patentanspruch 6 angegebenen Formel entspricht und dass das modifizierte Protein ein amidiertes Protein ist, dessen Amidgruppen sich von einem Alkylendiamin ableiten.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Mittel zum Schutz von Haut und Haar gegen die schädlichen Wirkungen von scharfen Materialien, insbesondere Detergentien, und gegen nachteilige klimatische Bedingungen, das ein nicht-enzymatisches modifiziertes Protein in Kombination mit einem oberflächenaktiven Mittel enthält.

Die erfindungsgemässen Mittel tragen demgemäss dazu bei, Haut und Haar in gutem Zustand zu halten.

Die nachteiligen Wirkungen von oberflächenaktive Mittel enthaltenden Zubereitungen auf Keratin sind bekannt. Diese Wirkungen werden, wie angenommen wird, dadurch hervorgerufen, dass das oberflächenaktive Mittel in die Keratinoberfläche eindringt, was zu einem Auslaugen von Ölen und Feuchthaltungskomponenten führt, die für einen guten Zustand des Keratins wesentlich sind. Dieses Eindringen oberflächenaktiver Mittel und das Auslaugen essentieller Öle beeinflusst auch die Fähigkeit des Keratins, insbesondere im Falle von Haut, Wasser im Gewebe zurückzuhalten, und dadurch entsteht wieder ein schlechter Zustand des keratinartigen Materials.

Es sind bereits viele Versuche unternommen worden, um Zubereitungen zu schaffen, die den Zustand von Haut und Haar verbessern. Die Anwendung von Protein auf Haut und Haar als kosmetische Behandlung ist voraussichtlich älter als geschichtliche Aufzeichnungen. Casein in Form von Milch wurde als verjüngend wirkendes Schönheitsmittel verwendet, und in neuerer Zeit ist es für die Verwendung in Toiletteseifen empfohlen worden. In der GB-PS Nr. 1 160 485 wird die Einverleibung von teilweise abgebauten Proteinen, die eine Gelfestigkeit von Null Bloom-Gramm aufweisen, in Waschmittelzubereitungen und Lotionen für die Anwendung auf der Haut, als Geschirrwashflüssigkeiten usw. empfohlen.

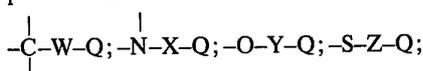
In den DE-OS Nr. 2 151 739 und Nr. 2 151 740 werden bestimmte Fettderivate von Aminolysaten niederen Molekular-

gewichts beschrieben, die zur Verwendung in Shampoos geeignet sind. In der GB-PS Nr. 1 122 076 wird die Herstellung von alkohollöslichen Proteinestern mit niedrigem Molekulargewicht beschrieben, die zur Verwendung in Haarsprayansätzen geeignet sind. Verschiedene Polypeptide mit niedrigem Molekulargewicht oder modifizierte Polypeptide sind im Handel erhältlich und werden zur Verwendung in kosmetischen und Shampooansätzen empfohlen, beispielsweise Hydro Pro 220, Hydro Pro 330, Maypon 4C, die von der Firma Stepan Chemical Company auf den Markt gebracht werden; Wilson X250, Wilson X1000 und Wilson Aqua Pro, die von der Firma Wilson Chemical Company auf den Markt gebracht werden. Es wurde jedoch gefunden, dass keine dieser Zubereitungen für den Schutz von Keratin gegen die Wirkung von scharfen Detergentien besonders wirksam ist, und dies trifft insbesondere zu, wenn die Proteine der Waschmittelzubereitung selbst einverleibt sind. Die erweichende Wirkung dieser Zubereitungen kann oft durch Zugabe von fettigen oder öligen Materialien verbessert werden; jedoch führt dies bei der Verwendung in Geschirrwashflüssigkeiten zu einem Verlust an Schaumkraft oder zu ästhetischen Veränderungen, welche im allgemeinen vom Verbraucher als unerwünscht angesehen werden.

Die erfindungsgemässen Mittel üben selbst bei Anwendung auf Keratin in schäumenden Detergentslösungen ihre Wirkung aus und führen zu keinem Verlust an Schaum oder Reinigungskraft bei diese enthaltenden Detergentslösungen.

Im Rahmen der folgenden Beschreibung wird unter einem «modifizierten Protein» ein Produkt verstanden, das, zum Unterschied von einem «abgeleiteten Protein», in einer oder mehreren Stufen durch chemische oder biologische Modifikation eines Precursorproteins erhalten wird, wobei ein Precursorprotein ein nicht enzymatisches Protein ist, das unter natürlichen, abgeleiteten, synthetischen oder biosynthetischen Proteinen ausgewählt ist, und ein abgeleitetes Protein das Produkt des hydrolytischen, ammoniolytischen, enzymatischen oder thermischen Abbaues eines Proteinmaterials ist.

Das erfindungsgemässe Mittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 90 Gew.-% oberflächenaktives Mittel enthält und dass das nicht-enzymatische modifizierte Protein ein durchschnittliches Molekulargewicht über 5000 und einen isoelektrischen Punkt bei mehr als pH 6 aufweist und infolge der Modifizierung eine oder mehrere der folgenden funktionellen Gruppen enthält:



worin C, N, O und S Kohlenstoff, Stickstoff-, Sauerstoff- bzw. Schwefelatome bedeuten, die Bestandteil des unmodifizierten Ausgangsproteins sind,

-Z- eine direkte Bindung oder Carbonyl darstellt,
-Y- für -Z-, Sulfonyl oder Phosphonyl steht,
-X- für -Y- oder >C=NR steht,

-W- für -X-, -NX-, -OY- oder -SZ- steht und

Q für -R¹, -SR¹, -OR¹, -NR₂, -SR₂[⊕] oder -NR₃[⊕] steht, wobei

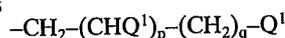
R für Wasserstoff oder -R¹ steht und

R¹ einen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder heterocyclischen Rest bedeutet, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochen sind und gegebenenfalls durch nichtionogene und/oder kationaktive Reste substituiert sind, und wobei R nicht mehr als 20 miteinander verbundene Kohlenstoffatome in den Alkyl- oder Alkenylresten aufweist.

In einem gegebenen modifizierten Protein brauchen die funktionellen Gruppen nicht alle identisch zu sein. Ausserdem

können die verschiedenen R-Gruppen gleich oder unterschiedlich sein.

Unter den obigen modifizierten Proteinen sind solche Proteine bevorzugt, in welchen R¹ die allgemeine Formel



hat, worin Q¹ R², SR², OR², N(R²)₂, S(R²)₂, N(R²)₃ oder OCOR³ bedeutet, wobei R² Wasserstoff oder R³ darstellt und R³ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, p für 0 steht und q 0 bis (5-p) darstellt.

Im allgemeinen wird R¹ nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome und bis zu 2 Heteroatome enthalten, die gleich oder verschieden sein können. Bevorzugte Klassen von modifizierten Proteinen, die unter die obigen Definitionen fallen, sind solche, worin R¹ durch:

1. CH₂-CH-OH-(CH₂)_r-H, worin r = 0 bis 6 bedeutet,

2. CH₂-(CH₂)_r-H, worin r = 0 bis 7 bedeutet, und

3. (CH₂)₃-N $\begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_2)_s-\text{H} \\ \searrow (\text{CH}_2)_t-\text{H} \end{array}$, worin r = 1 bis 4 bedeutet

und s und t für 0 bis 3 stehen, repräsentiert wird.

Die Proteinmodifikation kann mittels der normalen Methoden ausgeführt werden, die bei der Herstellung von Proteinen mit funktionellen Substituenten angewendet werden. Im allgemeinen sind die reaktiven Zentren, an welchen Modifikation ausgeführt wird, Protein-Seitenketten, die saure oder basische Gruppen, wie Carboxylgruppen, Amino-, Sulfhydryl-, aliphatische oder phenolische Hydroxygruppen, Imidazol- oder Guanidinogruppen, enthalten oder die einen reaktiven aromatischen Ring, wie im Tyrosin, aufweisen. Ein bevorzugtes modifiziertes Protein hat als Substituenten Carbonsäureester- oder Amidgruppen, die sich von den Carbonsäuregruppen des unmodifizierten Substrats ableiten. Der Ester kann aus dem Protein und dem entsprechenden Alkohol durch Suspensieren des Proteins im wasserfreien Alkohol bei einer Temperatur zwischen 0 und 25° C und bei einer Säurekonzentration von 0,02- bis 0,10-molar während mehrerer Tage erhalten werden. Alternativ können Hydroxyalkylester durch Umsetzung des Proteins mit einem Epoxid, z.B. But-1-enoxid, hergestellt werden. Veresterte Produkte können auch durch Umsetzung mit Diazoessigsäureestern oder -amiden gewonnen werden. Amide können aus der Proteincarbonsäuregruppe durch Umsetzung mit einem wasserlöslichen Carbodiimid und einem Amin gebildet werden. Dies kann gleichzeitig zur Bildung von phenolischen Gruppen des Tyrosins oder Sulfhydrylgruppen des Cysteins führen, wobei O-Arylisoharnstoffe bzw. S-Alkylisothioharnstoffe erhalten werden.

Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung können die Proteine über Amino-, Hydroxy- oder Sulfhydrylgruppen acyliert oder alkyliert sein. Eine Acylierung kann unter Verwendung des entsprechenden Säureanhydrids oder N-Carboxyanhydrids bewirkt werden. Im letzteren Fall führt dies zu überwiegend an Aminogruppen angreifender Acylierung. Im ersteren Fall führt die Modifikation, falls das Säureanhydrid cyclisch ist, zu sauren Substituenten, die beispielsweise durch Veresterung neutralisiert werden können. Reaktionen, die der Acylierung analog sind, können ebenfalls ausgeführt werden. So können ε-Aminogruppen von Proteinen selektiv durch die basischeren Guanidinogruppen ersetzt werden, indem eine Behandlung mit einem O-Alkylisoharnstoff oder S-Alkylisothioharnstoff vorgenommen wird.

Sulfonsäureester oder Sulfonamidderivate von Proteinen können beispielsweise durch Umsetzung der Hydroxy- oder

Aminogruppen des Proteins mit Sulfonylhalogeniden hergestellt werden. Diese modifizierten Proteine können wieder zur Gewinnung weiterer Modifikationen durch Spaltung der Alkyl/Sauerstoff-Bindung des Sulfonats benutzt werden. Auf diese Weise können beispielsweise Hydroxygruppen durch S-Alkylgruppen ersetzt werden.

Zur Bildung alkylierter oder arylierter Proteine stehen auch andere Wege zur Verfügung. So kann eine S-Alkylierung oder N-Alkylierung von Sulfhydryl- oder Aminogruppen durch nucleophile Substitution bei Halogenacetaten von Halogenacetamiden oder durch Addition von Kohlenstoffmehrfachbindungen, die beispielsweise mit Cyanid, wie in Acrylnitril, oder mit einer Imidogruppe, wie in Maleimiden, konjugiert sind, bewirkt werden. Eine N-Alkylierung kann auch mittels Natriumborhydridreduktion der Imine ausgeführt werden, die bei der Kondensation von Proteinamino- mit aliphatischen Aldehyden oder Ketonen gebildet werden. Eine Arylierung von Sulfhydryl-, Amino- oder Hydroxygruppen kann durch nucleophile Substitution von Halogen, insbesondere Fluor, in aktivierten Halogenbenzolderivaten vorgenommen werden.

Die Proteine für die erfindungsgemässen Mittel können auf zahlreichen anderen Wegen modifiziert werden. Ausserdem können die Guanidino-Gruppen von Arginin durch Umsetzung mit 1,2-Dicarbonyl-derivaten, wie Cyclohexandion oder Phenylglyoxal, modifiziert werden.

Die Precursorproteine, die in modifizierter Form in den Mitteln verwendbar sind, können aus natürlichen, abgeleiteten, synthetischen oder biosynthetischen Proteinen ausgewählt werden.

Typische natürliche Proteine umfassen intracelluläre Proteine und globuläre Proteine, wie solche, die im Blutplasma und in der Milch vorliegen. Abgeleitete Proteine können aus vielen Quellen erhalten werden, beispielsweise durch hydrolytischen, ammonolytischen, thermischen oder enzymatischen Abbau von globulären oder strukturellen Proteinen, wie Keratin, Collagen, Fibrinogen, Myosin, Molkeneiweiss, Casein oder pflanzlichen Proteinen, wie solche, die aus Getreide, Bohnenkäse (Sojaquark) oder den proteinreichen Rückständen aus der Samenölerstellung erhalten werden. Ein besonders geeignetes abgeleitetes Protein ist Gelatine, welche das Produkt der (üblicherweise sauer oder basisch katalysierten) Hydrolyse von Collagen aus Haut oder Knochen ist und das ein mittleres Molekulargewicht aufweisen kann, das von 5000 bis 200 000 und noch höher variiert. Andere in hohem Masse geeignete Precursorproteine umfassen das gesamte Casein und Sojabohnenprotein; synthetische Proteine, wie Polylysin, und Proteine, die aus einzelligen Mikroorganismen, wie Bakterien, erhalten werden.

Die Moleküle eines Proteins variieren in hohem Masse hinsichtlich Grösse und Komplexität, und das Molekulargewicht eines Proteins ist demgemäss zwangsläufig ein nur ungenaues Mass. Das Molekulargewicht eines Proteins kann durch Definition der Molekulargewichtsverteilung des Proteinmoleküls spezifiziert werden, jedoch ist es üblich, an dessen Stelle das mittlere Molekulargewicht der Proteinprobe anzugeben, weil durch die meisten physikalischen Methoden ein mittleres Molekulargewicht gemessen wird. Ein solcher Mittelwert ist jedoch nur ein angenäherter Hinweis auf die tatsächliche Molekulargewichtsverteilung der Probe. Ausserdem kann das gemessene mittlere Molekulargewicht von einer Messmethode zur anderen variieren. Üblicherweise werden sogenannte, hinsichtlich des Zahlenwertes gemittelte Molekulargewichte durch Messung des osmotischen Druckes, der Diffusionsgeschwindigkeiten usw. erhalten, während hinsichtlich des Gewichts gemittelte Molekulargewichte beispielsweise durch Ultrazentrifugemethoden gemessen werden. In der vorliegenden Beschreibung wird in der Regel für die Bestimmung mittlerer Proteinmoleku-

largewichte von Viskositätsmessungen gepufferter Lösungen Gebrauch gemacht. Die Grenzviskositätszahl einer gepufferter Proteinlösung ist bekanntlich in erster Linie von der Gesamtlänge des Proteinknäuels abhängig und relativ unabhängig von der Art der Seitenketten und Endgruppen des Proteins. Es besteht daher ein Verhältnis zwischen Grenzviskosität und dem mittlerem Molekulargewicht, M , des Proteins, das gemäss der Staudinger-Gleichung wie folgt zum Ausdruck gebracht werden kann

$$[\eta] = K \cdot M^a,$$

worin K und a für eine spezielle Proteinquelle, z.B. für aus Kalbshaut stammende Gelatine (siehe *Macromolecular Chemistry of Gelatin*, Seite 72, von A. Veiss), Konstanten sind. Die Grenzviskosität ist die reduzierte spezifische Viskosität bei unendlicher Verdünnung der Proteinlösung und wird im Hinblick auf die tatsächlichen, in einem Viskosimeter gemessenen Viskositäten wie folgt definiert:

$$\eta_{rel} = \frac{\text{gemessene Viskosität des Proteins in gepufferter Lösung}}{\text{gemessene Viskosität der gepufferter Lösung}}$$

$$\text{Spezifische Viskosität } \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

$$\text{Reduzierte spezifische Viskosität} = \frac{\eta_{sp}}{\text{Konzentration (c) der Proteinlösung}}$$

$$\text{Grenzviskosität} = \lim_{c > 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right).$$

Die Konstanten K und a , die bei der Bestimmung der Molekulargewichte von modifizierter, von Kalbshaut stammender Gelatine verwendet werden, werden wie folgt (gemäss J. Bello, H.R. Bello und J.R. Vinograd, *Biochimica Et Biophysica Acta*, 57, 222-229; 1962) eingesetzt:

$$K = 2,9 \times 10^{-4}$$

$$a = 0,62.$$

Die modifizierten Proteine, wie sie gemäss der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, haben Molekulargewichte von mehr als 5000. Insbesondere sollen deren Molekulargewichte vorzugsweise mehr als etwa 10 000, bevorzugterweise mehr als 15 000, betragen, und im allgemeinen werden sie im Bereich von 20 000 bis 200 000 liegen.

Im Zusammenhang mit dem Gesamtmolekulargewicht des modifizierten Proteins wird es bevorzugt, dass wenigstens der grössere Bruchteil des Molekulargewichts vom Precursorprotein stammt. Wünschenswerterweise macht das Precursorprotein zwischen 80% und 99%, vorzugsweise zwischen 90% und 96%, des gesamten Molekulargewichts des modifizierten Proteins aus.

Proteinmoleküle, die sowohl saure als auch basische Seitenketten aufweisen, sind sowohl in sauren als auch in basischen Lösungen geladen und daher von amphoterer Natur. Die Zahl solcher saurer und basischer Reste in einem Proteinmolekül kann durch Titration mit einer einbasigen starken Säure (z.B. verdünnte Salpetersäure) oder einer einsäurigen starken Base (z.B. Natriumhydroxidlösung) gemessen werden, und die Ergebnisse werden zweckmässigerweise in mMol/g aufzeich-

net, wobei es sich um die Anzahl der mMol Säure oder Base handelt, die erforderlich sind, um 1 g des Proteins zu neutralisieren. Modifizierte Proteine der erfindungsgemäss verwendeten Art haben einen Gehalt an basischen Seitenketten, der vorzugsweise grösser ist als 0,1 mMol/g, insbesondere grösser als 0,5 mMol/g und zweckmässigerweise grösser als 0,8 mMol/g. Sie haben einen Gehalt an sauren Seitenketten, der vorzugsweise weniger als 1,5 mMol/g, insbesondere weniger als 1,1 mMol/g, und wünschenswerterweise weniger als 0,8 mMol/g ausmacht.

Die modifizierten Proteine, wie sie erfindungsgemäss eingesetzt werden, haben vorzugsweise proportional weniger anionische Seitenketten und mehr nichtpolare oder kationische Seitenketten als die entsprechenden unmodifizierten Proteine, von welchen sie sich ableiten. Die Modifikation führt somit im allgemeinen zu einer Erhöhung der Hydrophobizität und kann zu einer Erhöhung des pH-Wertes des isoeionischen Punktes führen, d.h. dem pH-Wert, bei dem gleiche Konzentrationen an Proteinanionen und -kationen in Lösung existieren.

Vorzugsweise haben die modifizierten Proteine zur Verwendung in den Mitteln gemäss der Erfindung einen pH-Wert des isoeionischen Punktes von mehr als 6,5, insbesondere von mehr als 7,2 und wünschenswerterweise von mehr als 8,0.

Der pH-Wert des isoeionischen Punktes des oben genannten Proteins kann etwas vom pH-Wert des isoelektrischen Punktes des Proteins abweichen, obgleich üblicherweise die Unterschiede gering sind. Der isoelektrische Punkt wird durch das Anion/Kation-Gleichgewicht aller Ionen der gemessenen Probe bestimmt, einschliesslich Nichtproteinionen; der isoeionische Punkt wird andererseits durch das Anion/Kation-Gleichgewicht des Proteinions allein bestimmt. Der pH-Wert des isoeionischen Punktes kann in folgender Weise bestimmt werden.

Saures Amberlitharz (IR 120) und basisches Amberlitharz (IR 400) werden mit mehreren Volumteilen Wasser gewaschen, filtriert und im Verhältnis 0,4 : 1 gemischt. Unter minimalem Erwärmen wird eine 1 1/2 gew.-%ige Proteinlösung (20 ml) hergestellt, auf konstante Temperatur abkühlen gelassen und mit der Harzmischung (4,2 g) versetzt, worauf man die Lösung 5 Minuten rührt, die Mischung filtriert und der pH-Wert des Filtrats ist der pH-Wert des isoeionischen Punktes des Proteins. Die optimale Wahl des Proteins für irgendein spezielles Mittel hängt in gewissem Masse vom Gebrauchs-pH-Wert des Mittels ab, d.h. dem pH-Wert des Trägers beim Aufbringen auf Keratin. Dieser Gebrauchs-pH-Wert kann in Abhängigkeit vom Typ der Anwendung der pH-Wert des Mittels selbst sein oder der pH-Wert einer wässrigen Lösung oder Dispersion des Mittels bei einer Gebrauchskonzentration, die so niedrig wie 0,01 % sein kann.

Im Hinblick auf die Tatsache, dass die Mittel modifizierte Proteine enthalten, wird es bevorzugt, wenn der pH-Wert des Mittels oder einer wässrigen Lösung oder Dispersion des Mittels bei der Gebrauchskonzentration niedriger ist als (pI + 2), worin pI der pH-Wert des isoeionischen Punktes des modifizierten Proteins ist. In höherem Masse bevorzugt ist dieser Gebrauchs-pH-Wert niedriger als (pI + 0,5), wünschenswerterweise niedriger als (pI - 0,7) und in noch höherem Masse wünschenswerterweise niedriger als (pI - 1,4). Ausserdem können modifizierte Proteine, die einen pI grösser als 9,6 aufweisen, in zufriedenstellender Weise bei einem pH-Wert zwischen (pI + 2) und pI benützt werden.

Der Gebrauchs-pH-Wert der Mittel gemäss der Erfindung kann in Abhängigkeit vom Zweck und der Art des Gebrauches der Mittel in weitem Masse variieren. Flüssige oder cremartige Mittel, die für Shampoos, Handcremes oder kosmetische Lotionen bestimmt sind, werden allgemein direkt auf Haut oder Haar aufgebracht, und der Gebrauchs-pH-Wert ist der pH-Wert des Mittels selbst. Dies kann ein beliebiger pH-Wert im Bereich von im allgemeinen 4 bis 9 sein. Waschmittel, wie flüssige Geschirr-

waschmittel, Badezusätze und körnige oder flüssige Hochleistungswaschmittel, werden im allgemeinen in einem grossen Überschuss Wasser verwendet, und der Gebrauchs-pH-Wert ist der pH-Wert einer wässrigen Lösung des Mittels bei einer Konzentration, die im allgemeinen im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-% liegt. Gerüststofffreie Waschmittel, die beispielsweise als flüssige Feinwaschmittel verwendet werden, werden einen Gebrauchs-pH-Wert von etwa 7 haben; gerüststoffhaltige Hochleistungswaschmittel haben im allgemeinen einen Gebrauchs-pH-Wert im alkalischen Bereich bis zu einem pH-Wert von etwa 11. Seifenriegel werden auf die Haut als eine wässrige Lösung oder Dispersion der Bestandteile des Seifenriegels in einer Konzentration aufgebracht, die im allgemeinen im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% liegt. Der pH-Wert der Seifendispersion kann in Abhängigkeit vom Typ des angewendeten Seifenriegels von einem pH-Wert von 5,5 bis 9,5 variieren.

Die bevorzugten Mittel gemäss der vorliegenden Erfindung haben einen Gebrauchs-pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, insbesondere im Bereich von 5 bis 9,5, und besonders bevorzugt im Bereich von 5,5 bis 7,5.

Die modifizierten Proteine werden vorzugsweise durch Modifikation der Proteinprecursor-Seitenketten, die freie Carboxylgruppen oder freie basische, insbesondere primäre Amino-Gruppen enthalten, hergestellt. Insbesondere geschieht die Modifikation von Säuregruppen vorzugsweise durch Oxyalkylierung und Veresterung (entsprechend einer Substitution

von $-C OR^1$ als $-WQ$) oder Amidierung (entsprechend der

Substitution von $-C NHR^1$ als $-WQ$). Eine Modifikation der basischen Gruppen geschieht andererseits vorzugsweise in Form von Alkylierung (entsprechend der Substitution von $-R^1$ als $-XQ$). Es ist zu berücksichtigen, dass die Acylierung von beispielsweise primären Aminogruppen den basischen Charakter solcher Gruppen zerstört, wobei die allgemeine Wirkung in Abwesenheit anderer Arten von Modifikation in einer Erniedrigung des pH-Wertes des isoeionischen Punktes des Proteins in den Bereich von 4,5 bis 5,5 ist. Eine N-Acylierung kann daher als Modifikationsart nicht angewendet werden, ausser es liegt eine andere kompensierende Modifikation vor, durch welche der pI des N-acylierten Proteins auf mehr als 6 ansteigt.

Besonders bevorzugte modifizierte Proteine für die Verwendung im Rahmen der Erfindung umfassen Veresterungs- oder Hydroxyalkylierungsprodukte von Gelatinen mit hohem Molekulargewicht, die bei der sauren oder basischen Hydrolyse von Materialien, wie Tierhaut oder Knochen, entstehen. Solche modifizierten Proteine haben proportional weniger Carboxylgruppen und mehr Carboxylestergruppen als die unmodifizierten Proteine. Niedrige Alkyl- oder Hydroxyalkylesterderivate werden bevorzugt. Sie können einfach durch säurekatalysierte Veresterung mit dem entsprechenden Alkohol hergestellt werden, in welchem Fall die Reaktion in erster Linie an den Proteincarbonsäurefunktionen angreift, oder alternativ können sie durch Behandlung mit einem Alkylenoxid hergestellt werden, in welchem Fall die Veresterung durch Hydroxyalkylierung anderer reaktiver Gruppierungen, beispielsweise primärer Aminogruppen, begleitet sein kann. Das Ausmass solcher N-Hydroxyalkylierung hängt in erster Linie von den angewendeten pH-Bedingungen ab. Falls der pH-Wert des Reaktionsmediums während der Reaktion im sauren Bereich gehalten wird, ist das Ausmass der N-Hydroxyalkylierung eher geringer als für den Fall, dass der pH-Wert während der Reaktion ansteigen gelassen wird. Die Wirkung der N-Hydroxyalkylierung besteht in

einem Ansteigen der Hydrophobizität des Proteins, jedoch in einem Absinken des isotonischen Punktes des Proteins. Der Nutzeffekt hinsichtlich Konditionierungswirksamkeit ist daher, verglichen mit der Wirkung der Veresterung hinsichtlich Konditionierungswirksamkeit, relativ klein. Vorzugsweise ist das Ausmass der Modifikation ein solches, dass wenigstens 5%, insbesondere 20% und zweckmässigerweise wenigstens 35% der freien sauren Seitenketten des Proteins verestert sind. Die modifizierten Proteine können in den erfindungsgemässen Mitteln in einer Menge bis zu 50 Gew.-%, aber im allgemeinen in einer Menge zwischen 1 Gew.-% und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 Gew.-% und 6 Gew.-% des Mittels vorliegen. Sie sind somit selbst bei relativ niedrigen Konzentrationen wirksame Keratinkonditioniermittel.

Oberflächenaktive Materialien, die in den Mitteln gemäss der Erfindung verwendet werden können, können unter den wasserlöslichen Seifen und synthetischen, anionischen, nichtionischen, kationischen, zwitterionischen und amphoteren Detergentien, wie sie nachstehend beschrieben sind ausgewählt werden. Vorzugsweise sind die oberflächenaktiven Mittel schäumende Detergentien oder Emulgiermittel.

A. Anionische Seifen- und synthetische Nichtseifendetergentien.

Diese Klasse von Detergentien umfasst gewöhnliche Alkali-seifen, wie die Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Alkylammonium- und Alkylolammonium-Salze höherer Fettsäuren, die etwa 8 bis 24 Kohlenstoffatome und vorzugsweise etwa 10 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthalten. Geeignete Fettsäuren können aus natürlichen Quellen, wie beispielsweise aus pflanzlichen oder tierischen Estern (z.B. Palmöl, Kokosnussöl, Babassuöl, Sojabohnenöl, Rizinusöl, Talg, Wal- und Fischölen, Fett, Schmalz und deren Mischungen) erhalten werden. Die Fettsäuren können auch synthetisch (z.B. durch Oxydation von Erdöl oder durch Hydrierung von Kohlenmonoxid nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren) hergestellt werden. Harzsäuren sind geeignet, wie Kolophonium und solche Harzsäuren in Tallöl. Naphthensäuren sind ebenfalls geeignet. Natrium- und Kalumseifen können durch direkte Verseifung der Fette und Öle oder durch Neutralisation der freien Fettsäuren, die in einem gesonderten Herstellungsprozess gewonnen werden, erhalten werden. Besonders brauchbar sind die Natrium-, Kalium- und Triäthanoliumsalze der Mischungen von Fettsäuren, die aus Kokosnussöl und Talg stammen, z.B. Natrium- oder Kaliumtalg- und Kokosnusseife.

Diese Klasse von Detergentien umfasst auch wasserlösliche Salze, insbesondere die Alkalimetallsalze organischer Schwefelsäurereaktionsprodukte, die in ihrer Molekularstruktur einen Alkylrest mit etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen und einen Sulfonsäure- oder Schwefelsäureesterrest enthalten. (Vom Ausdruck «Alkyl» wird auch der Alkylabschnitt höherer Acylreste umfasst.) Beispiele für diese Gruppe synthetischer Detergentien, die einen Teil der bevorzugten Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bilden, sind die Alkalimetall-, z.B. Natrium- oder Kaliumalkylsulfate, insbesondere solche, die durch Sulfatierung der höheren Alkohole (mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen) erhalten werden, welche letztere durch Reduktion der Glyceride von Talg- oder Kokosnussöl gebildet werden; die Alkalimetallolefinsulfonate mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen sind beispielsweise in der US-PS Nr. 3 332 880 beschrieben und die Alkalimetallalkylglyceryläthersulfonate, insbesondere solche Äther der höheren Alkohole, die vom Talg und Kokosnussöl abgeleitet sind, andere anionische Detergentien umfassen die Alkalimetallalkylbenzolsulfonate, in welchen die Alkylgruppe etwa 9 bis etwa 15 Kohlenstoffatome enthält, einschliesslich solche der in den US-PS'n Nr. 2 220 099 und Nr. 2 477 383 beschriebenen Typen (der Alkylrest kann eine gerade oder verzweigte aliphatische Kette sein); Natriumkokosnussölfett-

säurenmonoglyceridsulfate und -sulfonate; Salze von Alkylphenoläthylenoxidäthersulfat mit etwa 1 bis etwa 12 Einheiten Äthylenoxid je Molekül und worin die Alkylreste 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten; das Reaktionsprodukt von Fettsäuren, die mit Isäthionsäure verestert und mit Natriumhydroxid neutralisiert sind, wobei beispielsweise die Fettsäure Ölsäure ist oder sich von Kokosnussöl ableitet; Natrium- oder Kaliumsalze von Fettsäureamid eines Methyltaurids, worin die Fettsäuren z.B. von Kokosnussöl abgeleitet sind; Natrium- oder Kalium- β -acetoxy- oder - β -acetamidoalkansulfonate, worin das Alkan 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist; und andere, wie sie an sich bekannt sind, von denen eine Anzahl insbesondere in den US-PS'n Nr. 2 286 921, Nr. 2 486 922 bzw. Nr. 2 396 278 beschrieben ist.

Andere synthetische anionische Detergentien, die im Rahmen der Erfindung nützlich sind, sind die Alkyläthersulfate. Diese Materialien haben die Formel $R^2O(C_2H_4O)_xSO_3M$, worin R^2 Alkyl oder Alkenyl mit etwa 8 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen, $x = 1$ bis 30 und M ein salzbildendes Kation aus der Gruppe der Alkalimetall-, Ammonium-, Dimethyl-, Trimethyl-, Triäthyl-, Dimethanol-, Diäthanol-, Trimethanol- und Triäthanol-ammoniumsalze ist, bedeuten.

Als Alkyläthersulfate eignen sich Kondensationsprodukte von Äthylenoxid und einwertigen Alkoholen mit etwa 8 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise weist der Rest R^2 14 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Die Alkohole können sich von Fetten, z.B. Kokosnussöl oder Talg, ableiten, oder können synthetisch sein. Laurylalkohol und geradkettige Alkohole, die sich von Talg ableiten, werden im Rahmen der Erfindung bevorzugt. Solche Alkohole werden mit 1 bis 12 und insbesondere 6 Molanteilen Äthylenoxid umgesetzt und die entstehende Mischung von molekularen Spezies, die z.B. im Durchschnitt 6 Mole Äthylenoxid je Mol Alkohol aufweisen, wird sulfatiert und neutralisiert.

Spezielle Beispiele für geeignete Alkyläthersulfate sind Natriumkokosnussalkyläthylenglykoläthersulfat, Lithiumtalgalalkyltriäthylenglykoläthersulfat und Natriumtalgalalkylhexaoxyäthylensulfat.

Bevorzugt aus Gründen ausgezeichneter Reinigungseigenschaften und leichter Verfügbarkeit sind die Alkalimetallkokosnuss- und Talgalalkoxyäthylenäthersulfate, die im Durchschnitt etwa 1 bis etwa 10 Oxyäthylenreste enthalten. Die Alkyläthersulfate sind in der US-PS Nr. 3 332 876 beschrieben.

B. Nichtionische synthetische Detergentien.

Nichtionische synthetische Detergentien können allgemein als Verbindungen definiert werden, die durch Kondensation von Alkylenoxidgruppen (hydrophiler Natur) mit einer organischen hydrophoben Verbindung entstehen, die aliphatischer oder alkylaromatischer Natur sein kann. Die Länge des hydrophilen oder Polyoxyalkylenrestes, der mit irgendeiner speziellen hydrophoben Gruppe kondensiert wird, kann leicht eingestellt werden, um eine wasserlösliche Verbindung zu liefern, die den gewünschten Gleichgewichtsgrad zwischen hydrophilen und hydrophoben Elementen aufweist.

Eine bekannte Klasse nichtionischer synthetischer Detergentien ist beispielsweise auf dem Markt unter der Handelsbezeichnung «Pluronic» verfügbar. Diese Verbindungen werden durch Kondensation von Äthylenoxid mit einer hydrophoben Base gebildet, die durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol entsteht. Der hydrophobe Abschnitt des Moleküls, welcher Wasserunlöslichkeit zeigt, hat ein Molekulargewicht von etwa 1500 bis 1800. Die Addition von Polyoxyäthylenresten an diesen hydrophoben Abschnitt führt zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit des Moleküls als Ganzes und der flüssige Charakter des Produktes wird bis zu dem Punkt beibehalten, wo der Polyoxyäthylengehalt etwa 50% des Gesamtgewichtes des Kondensationsproduktes ausmacht.

Andere geeignete nichtionische synthetische Detergentien umfassen:

1. Die Polyäthylenoxidkondensate von Alkylphenol, z.B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen, die eine Alkylgruppe mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen entweder geradkettiger oder verzweigt-kettiger Konfiguration aufweisen, mit Äthylenoxid, wobei das Äthylenoxid in Mengen vorhanden ist, die 5 bis 25 Molen Äthylenoxid je Mol Alkylphenol entsprechen. Der Alkylsubstituent in solchen Verbindungen kann sich beispielsweise von polymerisierten Propylen, Diisobutylen, Octen oder Nonen ableiten.

2. Solche, die aus der Kondensation von Äthylenoxid mit dem Produkt stammen, das bei der Reaktion von Propylenoxid mit Äthylendiamin entsteht. Beispielsweise sind Verbindungen, die etwa 40 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% Polyoxyäthylen enthalten und ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 11 000 aufweisen und bei der Reaktion von Äthylenoxidgruppen mit einer hydrophoben Base entstehen, die das Reaktionsprodukt von Äthylendiamin und überschüssigem Propylenoxid darstellt, wobei die Base ein Molekulargewicht in der Grössenordnung von 2500 bis 3000 aufweist, zufriedenstellend.

3. Das Kondensationsprodukt aliphatischer Alkohole, die 8 bis 24 Kohlenstoffatome in entweder geradkettiger oder verzweigt-kettiger Konfiguration aufweisen, mit Äthylenoxid, z.B. ein Kokosnussalkohol/Äthylenoxid-Kondensat mit 5 bis 30 Molen Äthylenoxid je Mol Kokosnussalkohol, wobei die Kokosnussalkoholfraktion 10 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist.

4. Nichtionische Detergentien, einschliesslich Nonylphenol, das mit entweder etwa 10 oder etwa 30 Molen Äthylenoxid je Mol Phenol kondensiert ist, und die Kondensationsprodukte von Kokosnussalkohol mit im Durchschnitt entweder etwa 5,5 oder etwa 15 Molen Äthylenoxid je Mol Alkohol und das Kondensationsprodukt von etwa 15 Molen Äthylenoxid mit 1 Mol Tridecanol.

Andere Beispiele umfassen Dodecylphenol, das mit 12 Molen Äthylenoxid je Mol Phenol kondensiert ist; Dinonylphenol, das mit 15 Molen Äthylenoxid je Mol Phenol kondensiert ist; Dodecylmercaptan, das mit 10 Molen Äthylenoxid je Mol Mercaptan kondensiert ist; bis-(N-2-Hydroxyäthyl)-lauramid; Nonylphenol, das mit 20 Molen Äthylenoxid je Mol Nonylphenol kondensiert ist; Myristylalkohol der mit 10 Molen Äthylenoxid je Mol Myristylalkohol kondensiert ist; Lauramid, das mit 15 Molen Äthylenoxid je Mol Lauramid kondensiert ist; und Diisooctylphenol, das mit 15 Molen Äthylenoxid kondensiert ist.

5. Ein Detergens mit der allgemeinen Formel $R^3R^4R^5N \rightarrow O$ (Aminoxiddetergens), worin R^3 eine Alkylgruppe mit etwa 10 bis etwa 28 Kohlenstoffatomen, 0 bis etwa 2 Hydroxygruppen und 0 bis etwa 5 Ätherbindungen bedeutet, wobei wenigstens einer der Reste R^3 , der eine Alkylgruppe darstellt, etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatome und 0 Ätherbindungen enthält und jeder der Reste R^4 und R^5 aus der Alkylreste und Hydroxyalkylreste mit 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe ausgewählt ist.

Spezielle Beispiele für Aminoxiddetergentien umfassen: Dimethyldodecylaminoxid, Dimethyltetradecylaminoxid, Äthylmethyltetradecylaminoxid, Cetyldimethylaminoxid, Dimethylstearylaminoxid, Cetyläthylpropylaminoxid, Diäthyl-dodecylaminoxid, Diäthyltetradecylaminoxid, Dipropyl-dodecylaminoxid, bis-(2-Hydroxyäthyl)-dodecylaminoxid, bis-(2-Hydroxyäthyl)-3-dodecoxy-1-hydroxypropylaminoxid, (2-Hydroxypropyl)-methyltetradecylaminoxid, Dimethyloleylaminoxid, Dimethyl-(2-hydroxydodecyl)-aminoxid und die entsprechenden Decyl-, Hexadecyl- und Octadecylhomologen der obigen Verbindungen.

6. Ein Detergens mit der allgemeinen Formel R^3-S-R^4 , worin R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben.

5 Spezielle Beispiele für Sulfoxiddetergentien umfassen: Dodecylmethylsulfoxid, Tetradecylmethylsulfoxid, 3-Hydroxytridecylmethylsulfoxid, 3-Methoxytridecylmethylsulfoxid, 3-Hydroxy-4-dodecoxybutylmethylsulfoxid, Octadecyl-2-hydroxyäthylsulfoxid und Dodecyläthylsulfoxid.

10 7. Die Ammoniak-, Monoäthanol- und Diäthanolamide von Fettsäuren mit einem Acylrest, der etwa 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatome aufweist. Diese Acylreste leiten sich normalerweise von natürlich vorkommenden Glyceriden, z.B. Kokosnussöl, Palmöl, Sojabohnenöl und Talg, ab, können aber auch synthetischen Ursprungs sein, z.B. aus der Oxydation von Erdöl oder der Hydrierung von Kohlenmonoxid nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren.

C. Ampholytische synthetische Detergentien.

Ampholytische synthetische Detergentien können allgemein als Derivate aliphatischer oder aliphatische Derivate heterocyclischer sekundärer und tertiärer Amine bezeichnet werden, worin der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigt sein kann und worin einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und wenigstens einer eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. Carboxy, Sulfo oder Sulfato, enthält. Beispiele von Verbindungen, die unter diese Definition fallen, sind Natrium-3-(dodecylamino)-propionat, Natrium-3-(dodecylamino)-propan-1-sulfonat, Natrium-2-(dodecylamino)-äthylsulfat, Natrium-2-(dimethylamino)-octadecanoat, Dinatrium-3-(N-carboxymethyl-dodecylamino)-propan-1-sulfonat, Dinatriumoctadecyliminodiacetat, Natrium-1-carboxymethyl-2-undecylimidazol und Natrium-N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)-2-sulfato-3-dodecoxypropylamin.

D. Zwitterionische synthetische Detergentien.

35 Zwitterionische synthetische Detergentien können allgemein als Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium- und Phosphonium- oder tertiärer Sulfoniumverbindungen bezeichnet werden, worin das kationische Atom Teil eines heterocyclischen Ringes sein kann und worin der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigt sein kann und einer der aliphatischen Substituenten etwa 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, wobei wenigstens ein aliphatischer Substituent eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. Carboxy, Sulfo oder Sulfato, aufweist. Beispiele von Verbindungen, die unter diese Definition fallen, sind 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat, 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-propan-1-sulfonat, 2-(N,N-Dimethyl-N-dodecylammonio)-acetat, 3-(N,N-dimethyl-N-dodecylammonio)-propionat, 2-(N,N-Dimethyl-N-octadecylammonio)-äthylsulfat, 2-(S-Methyl-S-tert.-hexadecylsulfonio)-äthyl-1-sulfonat, 3-(S-Methyl-S-dodecylsulfonio)-propionat, 4-(S-Methyl-S-tetradecylsulfonio)-butyrat, 1-(2-Hydroxyäthyl)-2-undecylimidazolium-1-acetat, 2-(Trimethylammonio)-octadecanoat, 3-[N,N-bis-(2-Hydroxyäthyl)-N-octadecylammonio]-2-hydroxypropan-1-sulfonat und 3-(N,N-Dimethyl-N-1-methylalkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat, worin Alkyl im Durchschnitt eine Länge von 13,5 bis 14,5 Kohlenstoffatomen aufweist. Einige dieser Detergentien sind in den US-PS'n Nr. 2 129 264; Nr. 2 178 353; Nr. 2 774 786; Nr. 2 813 898; und Nr. 60 2 828 332 beschrieben.

E. Kationische Detergentien.

Kationische Detergentien umfassen solche, die die allgemeine Formel



aufweisen, worin R^6 eine Alkylkette mit etwa 8 bis etwa 20 Kohlenstoffato-

men, jeder Rest R^7 aus der Alkyl- und Alkanolgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Benzylgruppen umfassenden Gruppe ausgewählt ist, bedeuten, wobei normalerweise nicht mehr als eine Benzylgruppe vorliegt, und zwei R^7 -Gruppen entweder durch einen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Äther oder durch eine Iminobindung unter Bildung einer Ringstruktur verbunden sein können, und An ein Halogenatom, eine Sulfatgruppe, Nitratgruppe oder andere Pseudohalogengruppe repräsentiert. Spezielle Beispiele sind Kokosnussalkyltrimethylaminchlorid, Dodecyldimethylbenzylbromid und Dodecylmethylmorpholinchlorid.

Die Seifen- und anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Nichtseifen-Detergentien mit oberflächenaktiver Wirkung, die oben erwähnt sind, können als die einzigen oberflächenaktiven Mittel verwendet werden, oder die verschiedenen Beispiele können bei der praktischen Ausführung der Erfindung miteinander vermischt sein. Speziell bevorzugt sind anionische und nichtionische oberflächenaktive Mittel. Die Menge des oberflächenaktiven Mittels, das in die Präparate einverleibt wird, hängt von der beabsichtigten Verwendung des speziellen Ansatzes ab. So wird sie in Beziehung zum Gewicht des Präparates als solches, wenn es direkt auf die Haut, z.B. als eine kosmetische Lotion, aufgebracht wird, oder zu der Konzentration, bei der es als Lösung in beispielsweise Geschirrwaschwasser oder Badewasser verwendet wird, stehen. In den meisten Fällen ist ein Gehalt im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-% des Präparates geeignet. Insbesondere werden Waschmittel für Reinigungszwecke im allgemeinen zwischen etwa 5 Gew.-% und 50 Gew.-% des oberflächenaktiven Mittels enthalten, während kosmetische Präparate im allgemeinen zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% des oberflächenaktiven Mittels enthalten werden.

Die Erfindung ist auf verschiedene Zubereitungen anwendbar, die im normalen Verlauf der Verwendung mit Keratin in Kontakt kommen, z.B. Geschirrwaschflüssigkeiten, Hand- oder Gesichtscremen, Körperlotionen, Haarshampoos, Badezusätze, Hochleistungswaschmittel, Reinigungsmittel für harte Oberflächen, Seifenriegel usw.. Die physikalische Form des Mittels kann gleichfalls im weitem Umfang variieren, von körnigen Feststoffen über Gele und Cremes bis zu viskosen oder beweglichen flüssigen Mitteln. Geschirrwaschmittel sind im allgemeinen flüssig und umfassen Mischungen von Wasser und schäumenden Detergentien. Körnige Detergentszubereitungen können andererseits etwas Wasser enthalten oder wasserfrei sein. Kosmetische und verwandte Mittel werden im allgemeinen eine Grundlage haben, die ein Gemisch aus Wasser, Emulgiermittel und Öl enthält, und der physikalische Zustand dieser Mittel wird der von Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen sein. Es wird jedoch auch in Betracht gezogen, dass kosmetikähnliche Mittel gemäss der Erfindung in Form von Gelen vorliegen können, welche das modifizierte Protein und Wasser enthalten und gegebenenfalls ein Schutzmittel, wie Methylalkohol, enthalten können. Andere kosmetikähnliche Mittel können jedoch etwas Wasser enthalten oder wasserfrei sein, aber ein Gemisch aus modifiziertem Protein, Öl und schäumendem oberflächenaktivem Mittel enthalten. Solche Mittel sind als Badezusätze besonders geeignet.

Die bevorzugten flüssigen oder körnigen Waschmittel zur Verwendung als beispielsweise Hochleistungswaschmittel, Geschirrwaschmittel oder Shampoos enthalten zwischen 5 Gew.-% und 50 Gew.-% schäumendes Detergens. Insbesondere wird das schäumende Detergens ausgewählt aus:

a. bis zu 45 Gew.-% eines wasserlöslichen Kohlenwasserstoffsulfats der allgemeinen Formel $R^2O(C_2H_4O)_nSO_3M$, worin R^2 ein gerader oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen oder ein durch eine aliphatische, geradkettige oder

verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen substituierter Benzolrest ist; n 1 bis 12 bedeutet; und M für ein Alkalimetall-, Ammonium-, Dimethyl-, Trimethyl-, Triäthyl-, Dimethanol-, Diäthanol-, Trimethanol- bzw. Triäthanolammoniumsalz steht;

b. bis zu 45 Gew.-% eines wasserlöslichen Kohlenwasserstoffsulfonats der allgemeinen Formel R^2SO_3M ;

c. bis zu 45 Gew.-% eines wasserlöslichen Kohlenwasserstoffsulfats der allgemeinen Formel R^2OSO_3M ;

d. bis zu 40 Gew.-% der Ammoniak-, Monoäthanol- und Diäthanolamide von Fettsäure mit einem Arylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen;

e. bis zu 40 Gew.-% des Kondensationsproduktes von 3 bis 25 Molen eines Alkylenoxids, vorzugsweise Äthylen- oder Propylenoxid, und eines Mols einer organischen, hydrophoben Verbindung aliphatischer oder alkylaromatischer Natur, wobei die letztere 8 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist.

Eine weitere Komponente, die den erfindungsgemässen Mitteln einverleibt sein kann, ist ein wasserlösliches Puffermaterial. Der Zweck des Puffers besteht darin, den pH-Bereich einzustellen, der die Konditionierwirksamkeit dieser Mittel auf ein Optimum bringt. Falls das Protein einen pI bis zu etwa pH 8 aufweist, beispielsweise Typ B-Gelatine, d.h. durch basenkatalysierte Hydrolyse von Collagen hergestellte Gelatine, so ist der optimale Gebrauchs-pH-Bereich etwa 5,5 bis 7, und dies macht die Verwendung eines milden sauren Puffermaterials erforderlich. Geeignete saure Puffer können sein: Essigsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Propionsäure, Buttersäure, Malonsäure, Polymaleinsäure, Polyitaconsäure, Glutarsäure, Citraconsäure; Benzolpentacarbonsäure und Benzolhexacarbonsäure; Bernsteinsäure, Äthylendiamintetraessigsäure und Nitriloessigsäure; sowie die schwach sauren Salze davon. Falls ein Protein einen pI grösser als etwa pH 9 aufweist, so ist der optimale Gebrauchs-pH-Bereich etwa 7 oder höher, und dies kann die Verwendung basischer Puffermaterialien erforderlich machen. Diese können unter den basischen Salzen der organischen Säuren, wie sie oben erwähnt sind, ausgewählt werden, oder aus den üblicheren alkalischen anorganischen Puffermaterialien, wie Alkalimetallphosphate, -polyphosphate, -carbonate, -silicate und -borate. Saure Puffermaterialien werden im allgemeinen in Anteilen bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, eines Mittels verwendet. Alkalische Puffermaterialien können bis zu etwa 40 Gew.-% in einem körnigen Waschmittel verwendet werden, oder bis zu etwa 5 Gew.-% in einem flüssigen Waschmittel.

Die flüssigen Waschmittel oder Gele gemäss der Erfindung enthalten im allgemeinen einen Träger auf Basis von Wasser und/oder wasserlöslichem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel umfassen C_{2-8} -Mono- und -Dialkanole, z.B. Äthanol, Butanol, Methylpropanol-1 und -2, Amylol oder Pentanol, Butandiol, Toluol, Benzylcarbinol, Äthylenglykoldimethyläther, Propylenglykolpropyläther und Diäthylenglykoldimethyläther. Sie liegen im allgemeinen in Mengen bis zu 15 Gew.-% des Mittels vor. Zusätzliche Komponenten flüssiger Waschmittel umfassen Schaumverstärker, wie die höheren Alkylaminoxide, und Alkylolamide von Carbonsäuren mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, Verdickungsmittel, Schutzstoffe, Trübungsmittel, Parfums, Farbstoffe, Fluoreszenzstoffe, Trübungshemmstoffe, Bakterizide, hydrophobe ölige Materialien und Hydrotropica.

Gewöhnlich angewendete Hydrotropica umfassen übliche niedrigere Alkylarylsulfonate, wie Natrium- und Kaliumtoluolsulfonat, Xylolsulfonat, Benzolsulfonat und Cumolsulfonat. Harnstoff und niedrige Alkanolhydrotropica, wie Methanol, Äthanol, Propanol und Butanol, können ebenfalls verwendet werden.

Hydrophobe ölige Materialien, die zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Mittel geeignet sind, umfassen tieri-

sche, pflanzliche und mineralische Öle und Wachse, z.B. Bienenwachs, Walrat und Carnaubawachs; Fettalkohole, wie Stearyl-, Myristyl- und Cetylalkohol; Fettester und Partialester, wie Isopropylmyristat, Glycerylmonostearat; Fettsäuren, wie Stearinsäure; Lanolin- und Cholesterin-derivate; und Siliconöle.

Die Mittel gemäss der Erfindung und insbesondere die kosmetischen Cremes oder Lotionen können auch Komponenten enthalten, die dazu bestimmt sind, die Befeuchtungswirksamkeit der Mittel zu erhöhen. Geeignete Komponenten umfassen niedrigere aliphatische Alkohole, die etwa 2 bis etwa 6 Kohlenstoffatome und 2 bis 3 Hydroxygruppen aufweisen, z.B. 1,4-Butandiol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin. Andere geeignete Komponenten umfassen Harnstoff oder Harnstoffderivate, wie Guanidin, Pyrrolidon oder Allantoin.

Feste körnige Waschmittel können Schaumverstärker, Schaumunterdrücker, Bleichmittel, Mittel gegen das Wiederanschmutzen, Enzyme, Enzym- und Bleichaktivatoren, Fluoreszenzstoffe, Gerüststoffe und andere normale Komponenten körniger Waschmittel enthalten. Feste Mittel in Riegelform können auch Zusätze wie Fettsäuren, Salze, Hautcremes und Öle enthalten.

Oxyalkylierung der Proteine.

Die folgende Verfahrensweise ist eine typische Methode, die zur Oxyalkylierung von Proteinen verwendet werden kann. In diesem Fall wird die Methode unter Bezugnahme auf die Oxybutylierung von Gelatine beschrieben. 10 g durch Basenhydrolyse gewonnene Gelatine mit einem Molekulargewicht von etwa 80 000 und einem pH-Wert des isoelektrischen Punktes von etwa 5,35 werden in 500 ml Wasser gelöst und der pH-Wert der Lösung wird mit Natronlauge auf 7,5 eingestellt. Die Lösung erhitzt man unter Rühren auf eine konstante Temperatur von 27° C und gibt 65 ml But-1-enoxid zu. Man lässt die Reaktion 26 Stunden lang vor sich gehen, während welcher Zeit der pH-Wert unter Zugabe von Schwefelsäure unter 8,0 gehalten wird. Am Ende dieses Zeitraumes wird der pH-Wert des isoelektrischen Punktes der hydroxybutylierten Gelatine durch Messung mittels gemischtem Ionenaustauscherbett mit 7,8 bestimmt. Nach Eindampfen des überschüssigen But-1-enoxids wird die Lösung langsam 6 Stunden dialysiert, um Salze und niedermolekulares Material zu entfernen, und die modifizierte Gelatine wird schliesslich durch Gefriertrocknen erhalten. Das Produkt wird dann mit Methanol/Äther 1 : 1 gewaschen und anschliessend mit Äther, worauf es zur Trockne gebracht wird. Die hydroxybutylierte Gelatine hat eine Eigenviskosität (gemessen in einer Pufferlösung vom pH-Wert 4,5, die 0,15 Mol Natriumchlorid, 0,1 Mol Natriumacetat und 0,1 Mol Essigsäure enthält) von 0,301, was mit der empirischen Gleichung von Staudinger und den Werten der Konstanten K und a gemäss Bello, Bello und Vinograd einem mittleren Molekulargewicht von 73 000 entspricht.

Der Prozentsatz der Veresterung der Gelatine, gemessen durch Titration, betrug 43%, während der Prozentsatz der N-Alkylierung, gemessen durch Van Slyke-Bestimmung primärer Aminogruppen, 61% betrug.

Die obige Methode oder Variationen derselben können benutzt werden, um modifizierte Gelatinen herzustellen, die verschiedene Substituenten und physikalische Kennmerkmale aufweisen. Beispielsweise vermindert die Aufrechterhaltung des pH-Wertes des Reaktionsmediums im sauren Bereich das Ausmass der N-Hydroxyalkylierung, die während der Reaktion erfolgt. Modifizierte Gelatinen höheren Molekulargewichts können hergestellt werden, indem Ausgangsmaterialien entsprechend höheren Molekulargewichts verwendet werden. Äthylen- oder Propylenoxide können an Stelle von But-1-enoxid benutzt werden, um die entsprechenden oxyalkylierten Derivate herzustellen. Andere Typen von Proteinen können gleichfalls an Stelle von basenhydrolysierten Gelatine benutzt

werden; beispielsweise durch Säurehydrolyse erhaltene Gelatine, oder Proteine, wie Casein, Gliadin, Sojabohnenprotein, Zein und Serum- oder Eialbumine. Andere Verfahrensweisen können ebenfalls verwendet werden, um oxyalkylierte Derivate herzustellen, z.B. die Umsetzung mit wasserfreien Alkylencarbonaten.

Proteinveresterung.

Proteinderivate, in welchen nur die Carboxylatgruppen modifiziert worden sind, können nach folgender Verfahrensweise hergestellt werden. 10 g Gelatine mit einer Gelfestigkeit von etwa 140 Bloom g und einem isoelektrischen Punkt von etwa 5,3, die auf eine Grösse entsprechend einer Maschenweite eines 60 mesh-Siebes gemahlt worden ist, wird bei Zimmertemperatur in einer 0,036n-Lösung konzentrierter Schwefelsäure (1,76g) in 1000 ml absolutem Methanol gerührt. Nach Stehenlassen während etwa 20 Stunden unter gelegentlichem Schütteln wird die methanolische Lösung vom Feststoff dekantiert, der mit Methanol und anschliessend mit Äther gewaschen wird, worauf man ihn in einem Exsikkator bei einem Druck von 0,1 mm Hg trocknet. Saure Rückstände werden aus dem Produkt durch Rühren der Gelatine im zehnfachen Gewicht an Wasser unter Zugabe von 5n-Natronlauge bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 6 entfernt. Die gequollenen Körner bringt man bei 40° C zum Schmelzen, wobei eine klare Flüssigkeit erhalten wird, die sich bei 4° C zu einem Gel verfestigt und in einem Luftstrom getrocknet wird. Salze und niedermolekulares Material werden aus dem Produkt durch Autodialyse entfernt, worauf man das Produkt, wie oben angegeben, trocknet.

Der pH-Wert des isoelektrischen Punktes der Methylesterderivate von Gelatine, gemessen durch Mischbettionenaustausch, betrug 7,8. Deren Eigenviskosität, gemessen in einer Pufferlösung vom pH 4,5, betrug 0,31, entsprechend einem mittleren Molekulargewicht von 70 000. Der Prozentsatz der Methylveresterung betrug 44%.

Aminalkylamidderivate der Proteine.

Proteinderivate mit hohen pH-Werten des isoelektrischen Punktes können beispielsweise durch Modifizierung der Proteincarbonsäuregruppen zu Carbonsäureaminoalkylamidgruppen wie folgt hergestellt werden.

Eine Lösung von 10 ml N,N-Dimethyläthylendiamin in 80 ml Wasser wird hergestellt und deren pH-Wert wird mit Schwefelsäure auf 4,5 eingestellt. 2 g Gelatine, die eine Gelfestigkeit von etwa 240 Bloom g aufweist, wird gemeinsam mit 4 g N-Cyclohexyl-N-[2-(4-B-morpholinyl)-äthyl]-carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat zugesetzt. Der pH-Wert der Lösung wird auf 4,8 eingestellt und die Lösung lässt man dann bei etwa 25° C 6 1/2 Stunden stehen. Sie wird mit Wasser verdünnt und dann langsam etwa 14 Stunden dialysiert, während welcher Zeit der pH-Wert auf etwa 7,5 ansteigt. Schliesslich wird das Produkt durch Gefriertrocknen und anschliessendes Vakuumtrocknen in einem Exsikkator isoliert. Das 2-(N,N-Dimethylamino)-äthylamidderivat der Gelatine hat die folgenden Kennmerkmale:

pH-Wert des isoelektrischen Punktes	= 10,5
Eigenviskosität	= 0,49
Mittleres Molekulargewicht	= 162 000
Prozentsatz der modifizierten Carbonsäuregruppen	= 42%.

Hautkonditioniertests.

Die Konditionierleistung wurde sowohl durch in vitro- als auch in vivo-Tests gemessen, wobei ein hoher Grad an Übereinstimmung zwischen den beiden Testmethoden gefunden wurde. Der in vitro-Test (Kalbshaut-Occlusivitätstest genannt) basiert auf der Transpirationsgeschwindigkeit von Wasser durch eine Probe von Kalbshaut, die mit einer 0,15%igen wässrigen Lösung einer Waschmittelzusammensetzung (bei 18° Härte),

die das Protein enthält, in Berührung gebracht wird. Die Occlusivität des Proteins wurde als Verringerung der Wassertranspiration für die proteinhaltige oberflächenaktive Lösung im Vergleich zu jener für Wasser gemessen.

Der angewendete in vivo-Test war ein Handeintauchtest (HIT). Dieser Test wurde auf Grundlage von 16 Personen (32 Händen) je Produkt in einem Multiprodukttest durchgeführt, wobei die Hände hinsichtlich der Unterschiede zwischen rechter Hand und linker Hand ausgeglichen waren, so dass pro Produkt 32 Hände, und zwar 16 rechte und 16 linke Hände, getestet wurden. Jede Person tauchte ihre linke und rechte Hand in verschiedene Lösungen während dreier aufeinanderfolgender 10 Minuten Zeitabschnitte innerhalb einer halben Stunde pro Tag ein, u.zw. während 3 Wochen, 5 Tage je Woche. Die Behandlungslösungen wurden alle 10 Minuten ergänzt. Die Hände wurden alle 2 Minuten aus der Lösung herausgenommen und wieder eingetaucht.

Die Beurteilung der Hände erfolgte am ersten Montag (vor dem Eintauchen) und an jedem Freitag des Tests. Die Beurteilung erfolgte an Hand einer von 0 bis 10 (perfekt) reichenden Skala, betreffend den Gesamtzustand der Hand, an Hand einer von 0 bis 10 (perfekt) reichenden Skala, betreffend Hautschuppung, und einer von 0 bis 10 (perfekt) reichenden Skala, betreffend die Nagelbeurteilung. HIT-Grade für Protein/oberflächenaktives Mittel-Lösungen wurden bestimmt und an Hand eines Massstabes aufgetragen, bei dem eine 0,15%ige wässrige Lösung des oberflächenaktiven Mittels vom Standard II (siehe Tabelle V) den HIT-Grad 0 erhielt und einer Handpflegelotion, die in einer Menge von 1 mg/cm² aufgebracht wurde, der HIT-Grad 10 zugeordnet wurde.

Beispiele 1-13

Eine Anzahl oxybutylierter Gelatinen, die nach den oben beschriebenen Methoden hergestellt worden sind, wurden hinsichtlich ihrer Konditioniervorteile, die sie in wässrigen, oberflächenaktives Mittel enthaltenden Lösungen zeigen, verglichen. Die modifizierten Proteine wurden mit variierenden Molekulargewichten, isoionischen Punkten, O-Alkylierungsgraden, N-Alkylierungsgraden usw. hergestellt. Sie wurden verschiedenen flüssigen Waschmittelzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 13, die in Tabelle V angegeben sind, einverleibt. Die Beispiele 1 bis 4 veranschaulichen die Wirkung (siehe Tabelle I) der Änderung des Molekulargewichts auf die Konditionierleistung von oxybutylierten Gelatinen. Es kann ersehen werden, dass oxybutylierte Gelatinen mit Molekulargewichten im Bereich von 5000 bis 200 000 sämtlich wirksam sind, wenn sie Konditioniervorteile in wässrigen Lösungen von oberflächenaktiven Mitteln ergeben, jedoch sind diese Vorteile am stärksten bei modifizierten Proteinen im höheren Molekulargewichtsbereich, d.h. oberhalb etwa 20 000. Proteine, die niedrigere Molekulargewichte von etwa 5000 oder noch niedrigere aufweisen, ergeben jedoch noch immer brauchbare Konditioniervorteile.

Die Beispiele 6 bis 9 veranschaulichen die Wirkung der Änderung des pH-Wertes des isoionischen Punktes auf die Konditionierleistung bei einem konstanten pH der Aufbringung auf Haut (pH 7). Es kann ersehen werden, dass die Konditionierleistung bezüglich des pH-Wertes des isoionischen Punktes (pI) sehr empfindlich ist, wobei modifizierte Proteine, die einen pI-Wert über 8 und vorzugsweise über 8,5 aufweisen, bei einem gegebenen Molekulargewichtswert am wirksamsten sind.

Es kann auch ersehen werden, dass die Leistung in einem gewissen Ausmass bei pI-Werten unterhalb des pH-Wertes der Anwendung vermindert ist.

Die Wirkung der Konzentration des modifizierten Proteins im oberflächenaktiven Mittel wird durch Vergleich der Beispiele 1, 10 und 11 demonstriert. Die optimale Proteinkonzentration

beträgt etwa 4 Gew.-% der Zusammensetzung, wobei nur geringe Vorteile bei der Erhöhung des Proteinanteiles auf 5 Gew.-% erhalten werden. Bei einer Einverleibungsmenge von 2 Gew.-% werden Konditioniervorteile jedoch um über 50% verringert.

Die Konditionierleistung der Beispiele 1, 2 und 3 als Funktion des pH-Wertes der Aufbringung auf Keratin ist aus Tabelle IV ersichtlich. Der optimale pH-Bereich für Konditionierwirksamkeit liegt offensichtlich unterhalb des pH-Wertes des isoionischen Punktes des Proteins, wobei die Konditionierwirksamkeit im allgemeinen für pH-Werte oberhalb des isoionischen Punktes verringert ist. Im Vergleich zur Lösung des als Kontrolle herangezogenen oberflächenaktiven Mittels (Standard II) ergeben sich jedoch Konditioniervorteile bei einem etwas niedrigeren Wert selbst oberhalb des höheren pH-Bereiches.

Die letzten beiden Eintragungen in Tabelle I, nämlich die Beispiele 12 und 13, veranschaulichen die Einverleibung des gleichen modifizierten Proteins, wie es in Beispiel 1 verwendet worden ist, in eine Lösung des oberflächenaktiven Mittels auf Basis von Paraffinsulfonat und Alkyläthersulfat. Obgleich die Beispiele 12 und 13 eine geringere Wirksamkeit zeigen als die meisten vorhergehenden Beispiele zeigt es sich beim Kalbshauttest, dass die Zusammensetzungen der Beispiele 12 und 13 eine grössere Milde aufweisen als die gleichen flüssigen Waschmittelzusammensetzungen (Standard III), die kein modifiziertes Protein enthalten.

In die Tabelle I sind auch die Handeintauchtestdaten für die Beispiele 1 bis 3 und 11 aufgenommen. Diese Daten zeigen, dass solche modifizierte Proteine, die ein Molekulargewicht von mehr als etwa 1500 und einen pH-Wert des isoionischen Punktes von mehr als etwa 8 haben, beim Schutz von Keratin gegen die schädlichen Wirkungen von Waschmittellösungen, die auf Keratin bei pH-Werten von etwa 7 aufgebracht werden, besonders wirksam sind. Insbesondere zeigten die Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 3, dass aus verdünnten wässrigen Lösungen oberflächenaktiver Mittel wenigstens $\frac{2}{3}$ der Konditioniervorteile erhalten werden, die man mit einer Handpflegelotion erhält, welche unmittelbar auf die Hautoberfläche aufgetragen wird. Ausserdem blieben in fünf Dreiwochen-Handeintauchtests bei der Zusammensetzung des Beispiels 1 die Hände und Nägel in einem signifikant besseren Zustand bei 95%iger Zuverlässigkeit als mit der Zusammensetzung von Standard II.

Ein weiterer Vorteil der obigen proteinhaltigen Zusammensetzungen besteht darin, dass im wesentlichen keine Verringerung des Volumens oder der Stabilität des Schaumes auftritt, der mit der Detergenzzusammensetzung selbst verbunden ist. Ferner wurde gefunden, dass die obigen Zusammensetzungen ausgezeichnete Lagerstabilität aufweisen und dass trotzdem das oberflächenaktive Mittel die Wirkung der Erhöhung der Stabilität des Proteins gegen Hydrolyse bei etwa pH 7 um einen Faktor von bis zu etwa 6 hat.

Beispiele 14-19

In Tabelle II ist die Konditionierleistung verschiedener modifizierter Proteine, die in oberflächenaktive Mittel enthaltende Zubereitungen, wie sie in Tabelle V definiert sind, einverleibt sind, verglichen. Daraus kann wieder ersehen werden, dass die modifizierten Proteine gemäss der vorliegenden Erfindung mit hohem Molekulargewicht und hohem isoionischem Punkt besonders wirksam sind, um Occlusivitätsvorteile in vitro der wässrigen Lösungen oberflächenaktiver Mittel zu liefern.

Die Konditionierleistung des Mittels des Beispiels 17 als Funktion des Anwendungs-pH-Wertes auf Keratin ist in Tabelle IV gezeigt. Dieses modifizierte Protein hat einen sehr hohen pH-Wert des isoionischen Punktes (etwa 10,5) und ist über einen breiten pH-Bereich unterhalb des pH-Wertes des isoionischen Punktes und bis zu 2 pH-Einheiten oberhalb des pH-Wertes des isoionischen Punktes wirksam. Die Wirksamkeit

vermindert sich bei Anwendungs-pH-Werten, die höher sind als (pI + 2). Zum Unterschied von den meisten übrigen Beispielen, wo die Konditionierleistung bei pH-Werten unterhalb des pI des modifizierten Proteins relativ unempfindlich gegenüber der Härte der Behandlungslösung ist, ist das Mittel des Beispiels 17 oberhalb dieses pH-Wertes in Abwesenheit von freier Wasserhärte etwas wirksamer. So ist bei pH-Werten von 9,3 bis 9,5 der

Kalbshaut-Occlusivitätsgrad 4,5 bei 0° Härte, jedoch nur 1,5 bei 18° Härte.

Beispiele 20 bis 26

Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung, jedoch nicht der Beschränkung, flüssiger Waschmittel gemäss der vorliegenden Erfindung. Alle Prozentsätze bedeuten Gew.-%.

Beispiele:							
	20	21	22	23	24	25	26
Dimethyldodecylaminoxid	8%	4%	2%	4%	2%	4%	3%
Kokosnussalkoholäthyl- lenoxid(6)kondensat	15	7	6	7	2	7	6
Diäthanol-C ₁₂₋₁₆ -fett- säureamid	2		3		2		2
Kokosnussalkoholäthyl- lenoxid(3)sulfat, Natriumsalz		10	9	14	10	12	14
C ₁₃₋₁₈ -Paraffinsulfonat, Natriumsalz		10	9		9	10	12
C ₁₂₋₁₄ - α -Olefinsulfonat, Ammoniumsulfat				12			
Harnstoff	8	6		10	8	6	10
technischer, mit Methanol vergällter Spiritus	11	13	13	13	13	12	13
Modifizierte Gelatine*	2	4	4	4	5	3	4
Wasser			Rest				

* = Modifizierte Gelatine: Hydroxybutylderivat; Molekulargewicht 25 000; pH-Wert des isoelektrischen Punktes 9,1; Prozentsatz der O-alkylierten Seitenketten 48; Prozentsatz der N-alkylierten Seitenketten 20.

Die obigen Mittel sind gegenüber Haut und Haar milder als die entsprechenden Mittel, die kein modifiziertes Protein enthalten, und es liegt im wesentlichen keine Verringerung hinsichtlich Volumen oder Stabilität des durch das Detergens gebil-

deten Schaumes vor. Im wesentlichen die gleiche Reinigungs- und Konditionierleistung wird erhalten, wenn das modifizierte Protein im obigen Beispiel durch das oxybutylierte Produkt von Casein ersetzt wird, das nach der Hammarsten-Methode gereinigt worden ist, wobei das modifizierte Casein einen pI von 8,8, einen Prozentsatz der O-alkylierten Seitenketten von 40% und einen Prozentsatz an N-alkylierten Seitenketten von 61% aufweist.

Beispiele 27-32

Beispiele:						
	27	28	29	30	31	32
Kokosnussalkohol-äthyl- lenoxid(3)sulfat, Ammonium- salz	16		18	18		12
Kokosnussalkohol-äthyl- lenoxid(9)sulfat, Natriumsalz		22			14	
C ₁₃₋₁₈ -Paraffinsulfonat, Natriumsalz	10	8	14	10	5	8
C ₁₂₋₁₄ - α -Olefinsulfonat, Ammoniumsulfat		8			10	
C ₁₀₋₁₄ -Alkylbenzol, Natriumsalz			5			14
Modifizierte Gelatine*	4	3	4	2	5	3
technischer, mit Methanol vergällter Spiritus	10	11	13	10	13	8
Wasser			Rest			

* = Modifizierte Gelatine: Hydroxyäthyl-
derivat; Molekulargewicht 80 000; pH-Wert des isoelektrischen Punktes 8,3; Prozentsatz O-Alkylierter Seitenketten 47; Prozentsatz N-alkylierter Seitenketten 40.

Im wesentlichen gleiche Reinigungs- und Konditionierleistung wird erhalten, wenn das modifizierte Protein durch einen Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylester von Gelatine ersetzt

wird, der ein Molekulargewicht von etwa 80 000 und einen pH-Wert des isoionischen Punktes von 8 bis 9,5 aufweist.

Beispiel 33

Ein schäumendes Ölbad, das Schaumbildungs- und Hautkonditioniereigenschaften zeigt, hat die folgende Zusammensetzung.

Hexadecyldimethylaminoxid	Gew.-Teile:	40
Mineralöl		56
Wasser		1
oxybutylierte Gelatine:		
Molekulargewicht 90 000;		
pH-Wert des isoionischen Punktes 8,8;		
Prozentsatz der O-alkylierten		
Seitenketten 45;		
Prozentsatz der N-alkylierten		
Seitenketten 40		4

Beispiel 34

Ein Seifenriegel, der gegenüber der Haut mild ist, hat die folgende Zusammensetzung:

Echte Seite (Talg/Kokosnuss	Gew.-Teile:	78,5
im Verhältnis 50 : 50)		
freie Fettsäure		7,6
Feuchtigkeit		9,3
Hautcreme		0,5
N,N-Dimethyläthylendiaminderivat		
von Gelatine:		
pH-Wert des isoionischen		
Punktes 10,5;		
Molekulargewicht 100 000;		
Prozentsatz der O-alkylierten		
Seitenketten 42		4,0

Beispiel 35

Eine befeuchtend wirkende Handcreme hat die folgende Zusammensetzung.

Stearinsäure	Gew.-Teile:	12
Mineralöl		2
Cetylalkohol		0,6

Tabelle 1

Konditionierleistung von oxybutylierten Gelatinen bei pH 7.

Beispiel	Gew.-% des Proteins in der Zusammensetzung:	Prozentsatz der O-Alkylierung:	Prozentsatz der N-Alkylierung:	pH-Wert des isoionischen Punktes:	Molekulargewicht:	in vitro-Occlusivität:	Handeintauchprüfung:
----------	---	--------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-------------------	------------------------	----------------------

1	4	45	40	8,8	190 000	8,2	64	44
2	4	44	39	9,0	80 000	7,7	61	53
3	4	48	20	9,1	25 000	6,4	68	42
4	4	24	43	9,6	15 000	4,6	—	—
5	4	—	17	9,1	9 000	3,1	—	—
6	4	47	30	8,9	80 000	8,3	—	—

Glycerin	6,0
Triäthanolamin	1,5
Borax	0,9
Glycerylmonostearat	2,0
Methyl-p-hydroxybenzoat	0,25
Modifizierte Gelatine*	5,0
Wasser	Rest auf 100,00

* = Modifizierte Gelatine: Hydroxypropylderivat; Molekulargewicht 80 000; pH-Wert des isoionischen Punktes 9,2; Prozentsatz der O-alkylierten Seitenketten 35; Prozentsatz der N-alkylierten Seitenketten 61.

Beispiel 36

Ein proteinisiertes Haarcreme-Spülmittel hat die folgende Zusammensetzung.

Tegamin S-13 ⁺	Gew.-Teile:	4
Phosphorsäure (85%ig)		0,6
Methyl-p-hydroxybenzoat		0,2
Glycerylmonostearat		1,5
Modifiziertes Casein*		8,0
Wasser		Rest auf 100,00

+ = Tegamin S-13 ist ein Dialkylaminoalkylstearamid, das von der Firma Goldschmidt Chemical Company auf den Markt gebracht wird.

* = Modifiziertes Casein: Oxybutylderivat; pH-Wert des isoionischen Punktes 8,8; Prozentsatz der O-alkylierten Seitenketten 40; Prozentsatz der N-alkylierten Seitenketten 61.

Beispiel 37

Ein kosmetisches Gel für die Anwendung im Gesicht und auf den Händen hat die folgende Zusammensetzung.

Äthylalkohol	Gew.-Teile:	10
Methyl-p-hydroxybenzoat		0,3
Modifizierte Gelatine*		15
Wasser		Rest auf 100,00

* = Modifizierte Gelatine: Oxybutylderivat; pH-Wert des isoionischen Punktes 9,6; Molekulargewicht 15 000; Prozentsatz der O-alkylierten Seitenketten 24; Prozentsatz der N-alkylierten Seitenketten 43.

Gesamtzustand: Hautschuppungszustand:

Konditionierleistung von oxybutylierten Gelatinen bei pH 7.

Beispiel	Gew.-% des Proteins in der Zusammensetzung:	Prozent-satz der O-Alkylierung:	Prozent-satz der N-Alkylierung:	pH-Wert des is-ionischen Punktes:	Moleku-lar-gewicht:	in vitro-Occlusi-vität:	Handeintauchprüfung:	
							Gesamt-zustand:	Hautschup-pungs-zustand:
7	4	49	59	7,9	100 000	5,9	–	–
8	4	39	–	6,9	80 000	4,7	–	–
9	6	56	52	6,2	80 000	<1	–	–
10	5	45	40	8,8	190 000	7,8	–	–
11	2	45	40	8,8	190 000	5,3	31	33
12	4	45	40	8,8	190 000	2,3	–	–
13	4	45	40	8,8	190 000	2,5	–	–
Standard								
I	–	–	–	–	–	0	–	–
II	–	–	–	–	–	–6,1	0	0
III	–	–	–	–	–	–3,6	0	–12

Tabelle II

Konditionierleistung verschiedener modifizierter Proteine bei pH 7.

Beispiel:	Modifizierter Reagens/Protein:	Gew.-% Protein in der Zusammensetzung:	Prozent-satz der O-Alkylierung:	Prozent-satz der N-Alkylierung:	pH-Wert des is-ionischen Punktes:	Moleku-lar-gewicht:	in vitro-Occlusi-vität:
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
14	Äthylenoxid/ Gelatine	4	47	40	8,3	80 000	6,4
15	Propylenoxid/ Gelatine	4	35	61	9,2	80 000	4,4
2	But-1-enoxid/ Gelatine	4	44	39	9,0	80 000	7,7
16	Methanol/ Gelatine	4	35	–	9,0	100 000	2,7
17	N,N-Dimethyl- äthylendiamin/ Gelatine	4	42	7	10,5	100 000	3,0
18	But-1-enoxid/ Casein	4	40	61	8,8	–	3,2
19	But-1-enoxid/ Sojabohnen- Protein	4	–	–	8,5	–	6,0
Standard							
IV	Superpro 16 C	6	–	–	5–6	1 000	<–7
V	Hydropro 230	6	–	–	6,5	300	+0,1
VI	Crotein SPC	6	–	–	5–5,5	10 000	–6,1
VII	Crotein SPO	6	–	–	5–5,5	2 000	–1,2
VIII	Wilson X 250	6	–	–	6	1 000	–3,4
IX	Wilson X 1000	6	–	–	5	10 000	–6,7

Tabelle III

Konditionierleistung verschiedener Precursorproteine.

Protein	Gew.-% Protein in der Zusammen- setzung:	Gebrauchs- pH-Wert:	pH-Wert des isoionischen Punktes:	Molekular- gewicht:	in vitro- Occlusi- vität:
Typ A*	4	6	7,7 kationisch bei allen pH-Werten	75 000	5,3
Polylysin**	4	7	> 11	> 70 000	
Standard: X	4	7	4,5	140 000	-6,1

* Durch säurekatalysierte Hydrolyse von Collagen hergestellte Gelatine, isoionischer Punkt 7,7, isoelektrischer Punkt 8,4, Molekulargewicht ca. 75 000

** Synthetisches Polypeptid, Polylysin, isoionischer Punkt > 11, Molekulargewicht 70 000 und darüber

Tabelle IV

Konditionierleistung als Funktion des Anwendungs-pH.

Anwen- Standard II: Beispiel 1: Beispiel 2: Beispiel 3: Beispiel 17: Standard X:
dungs-pH:

4,0	-	-	-	-	-	-
4,5	-	-	-	-	-	-
5,0	-8,5	2,5	-	1,3	-	-5,0
5,5	-	-	-	-	-	-
6,0	-5,3	5,7	-	-	-	-
6,5	-	-	-	-	-	-
7,0	-6,1	8,2	7,7	6,4	3,0	6,1
7,5	-	-	-	-	-	-
8,0	-6,2	-	-	-	-	-
8,5	-	-1,5	1,5	-	1,5	-
9,0	-6,5	-	-	-2,7	1,4	-
9,3	-7,3	-6,2	-1,3	-	1,5	-
10,0	-	-6,0	-3,7	-	1,0	-
10,5	-	-	-	-	-	-
11,0	-5,2	-	-	-	3,5	-
11,5	-	-	-	-	3,8	-
12,0	-	-	-	-	-	-
12,5	-1,1	-	-	-	-1,2	-

Tabelle V

Zusammen-
setzung:

Beispiel:

Standard:

	1,4	6,7,	2:	3,5:	8:	9:	10:	11:	12:	13:	I:	II:	III:	IV:	X:
	15,	14,												-	
	18,	16,												IX:	
	19:	17,													
	21:														
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)	(n)	(o)	(p)	(q)
Ammoniumlinear- C ₁₂₋₁₄ -Alkylbenzol- sulfonat	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	-	-	-	18,4	-	18,4	18,4
Natrium-linear-C ₁₂₋₁₄ - alkoholsulfat, einschliesslich 3 Äthylenoxidreste	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	13,5	18,4	-	18,4	13,5	18,4	18,4
Natrium-C ₁₄ -paraffinsul- fonat	-	-	-	-	-	-	-	-	27,0	18,4	-	-	27,0	-	-

Forts. Tab. V:

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)	(n)	(o)	(p)	(q)
Laurinsäure- äthanolamid	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,5	4,5	4,5	4,5	-	2,0	-	4,5	-	2,0	2,0
Harnstoff technischer, mit Methanol vergällter Spiritus	10,0	-	6,0	10,0	10,0	-	-	-	8,0	6,0	12,0	-	-	-	-	10,0
Protein*	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	5,0	2,0	4,0	4,0	-	-	-	6,0	4,0
Wasser, Rest auf	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

* = Protein als Körner einverleibt, die etwa 10% Wasser enthalten.