



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

644 892

⑯1 Gesuchsnummer: 7203/80

⑯3 Inhaber:
Johnson & Johnson Baby Products Company,
New Brunswick/NJ (US)

⑯2 Anmeldungsdatum: 25.09.1980

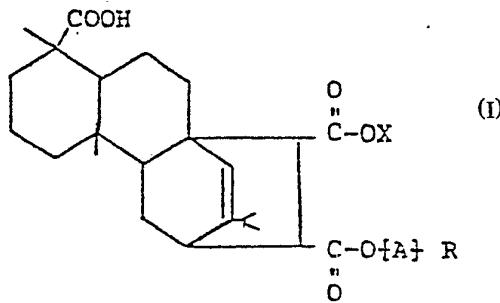
⑯2 Erfinder:
David P. Armstrong, Parsippany/NJ (US)
Robert J. Verdicchio, Succasunna/NJ (US)

⑯4 Patent erteilt: 31.08.1984

⑯4 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑯4 Wasch- und Reinigungsmittel.

⑯7 Das Wasch- und Reinigungsmittel enthält 1 bis 30 Gew.-% eines Esters eines Harzsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukts der Formel

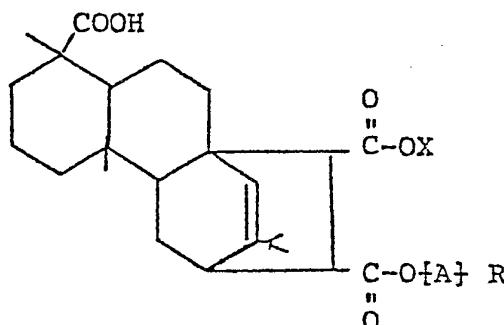


worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, als Tensid sowie 0,5 bis 30,0 Gew.-% mindestens eines weiteren Tensids, wobei die Gesamtmenge der beiden Komponenten höchstens 40 Gew.-% beträgt.

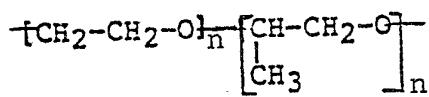
Diese Wasch- und Reinigungsmittel können zu Präparaten des Gel-Typs konfektioniert werden. Sie zeichnen sich durch hohe Viskosität und gute Haut- und Schleimhautverträglichkeit, gutes Ausbreitevermögen, Schaumvermögen und Schaumstabilität aus.

PATENTANSPRÜCHE

1. Wasch- und Reinigungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt von
a) 1 bis 30 Gewichtsprozent eines Esters eines Harzsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukts der allgemeinen Formel I



in der R ein Wasserstoffatom, einen C₈₋₂₂-Alkylrest, einen C₈₋₂₂-Hydroxyalkylrest, den Rest eines Sorbitanmonoesters einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher durch Entfernung einer Hydroxygruppe aus dem genannten Ester gebildet ist, oder einen C₈₋₂₂-Alkylphenoxyrest, X ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom und A die Gruppe $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ oder



bedeuten und n einen Wert von mindestens 4 hat, als Tensid sowie

b) 0,5 bis 30,0 Gew.-% mindestens eines weiteren Tensids, wobei die Gesamtmenge der Komponente a und b höchstens 40 Gew.-% beträgt.

2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensid-Komponente b ein nichtionogenes, anionaktives oder kationaktives Tensid oder ein Amphotensid ist, wobei die Gesamtmenge von anionaktivem Tensid und Amphotensid höchstens 20 Gewichtsprozent beträgt.

3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 2 bis 10 Gewichtsprozent eines Alkylsulfats, Alkyläthersulfats, Alkylmonoglycerylathersulfonats, Alkylmonoglyceridsulfats, Alkylmonoglyceridsulfonats, Alkylsulfonats, Alkylarylsulfonats, Alkylsulfobernsteinsäureesters, Alkylsarcosinats, Acylisothionats, Alkylmethyltaurids, Fettsäure-Protein-Kondensats oder eines Alkoholäthercarboxylats als anionaktives Tensid.

4. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 30 Gewichtsprozent eines Alkylenoxidäthers eines Phenols, Fettalkohols oder Alkylmercaptans, eines Alkylenoxidesters eines Fettsäureamids oder eines Kondensationsprodukts von Äthylenoxid mit einem Fettsäurepartialester als nichtionogenem Tensid.

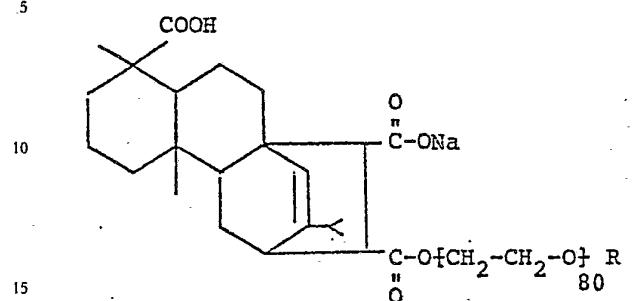
5. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,5 bis 3 Gewichtsprozent eines mono- oder bis-quartären Ammoniumhalogenids, tertiären Aminsalzes, kationaktiven Polymers oder eines Triesters der Phosphorsäure als kationaktives Tensid.

6. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 2 bis 10 Gewichtsprozent eines Betains, Sultains, n-Alkylaminopropionats, n-Alkyliminodipropionats, Phosphobetains, Phosphitains oder Imidazolins als Amphotensid.

7. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen pH-Wert im Bereich

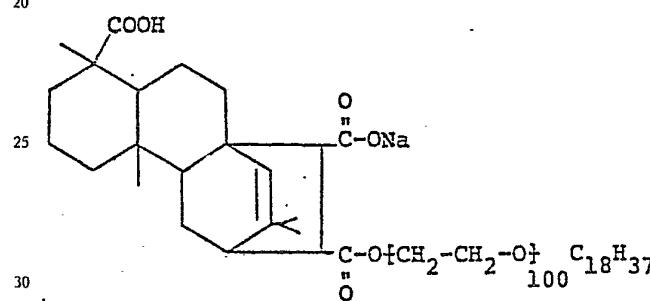
von 7,2 bis 8,1.

8. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a die Formel



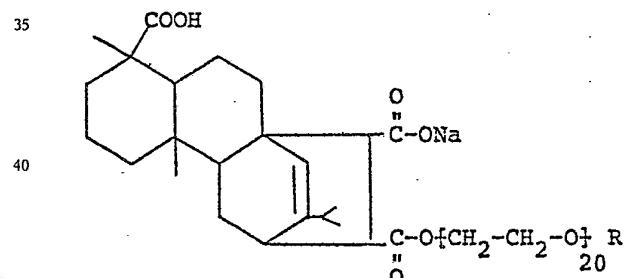
aufweist, in der R der Rest eines Sorbitanmonopalmitats ist.

9. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a die Formel



hat.

10. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a die Formel



hat, in der R der Rest von Sorbitanmonococoat ist.

Die Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere solche Wasch- und Reinigungsmittel mit verhältnismäßig hoher Viskosität und guten Reinigungseigenschaften. Diese Wasch- und Reinigungsmittel können aufgrund ihrer milden und wenig reizenden Wirkung gegenüber der Haut und den Augen in der Kosmetik eingesetzt werden.

Hautverträgliche Wasch- und Reinigungsmittel sind bekannt und haben Eingang in die Kosmetik gefunden. In den US-PSen 3 299 069 und 3 055 836 sind typische hautverträgliche Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben.

Diese bekannten Wasch- und Reinigungsmittel sind zwar hautverträglich und zeigen gute Schäumeigenschaften, doch besitzen sie eine sehr niedrige Viskosität. Eine Erhöhung der Viskosität der Wasch- und Reinigungsmittel unter Verwendung entsprechender Zusatzstoffe oder Verdickungsmittel hat eine Verschlechterung der Schaumbildungs- und Reinigungseigenschaften zur Folge und kann auch zu anderen negativen Eigenschaften führen.

Eine Erhöhung der Viskosität ohne Verschlechterung der Schaumbildung und unter Beibehaltung der guten Reinigungseigenschaften ist erwünscht, um Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere hautverträgliche Shampoos herzustellen, die als Gelkonzentrate in Tuben oder dergleichen in den Handel gebracht werden können. Die für Tuben geeigneten Präparate haben beim Verbraucher grossen Anklang gefunden, da sie sich leicht handhaben lassen. Zur Zeit existiert jedoch keine befriedigende Rezeptur für hautverträgliche Shampoo-Rezepturen.

Der Erfundung liegt die Aufgabe zugrunde, Wasch- und Reinigungsmittel zu entwickeln, die sich insbesondere als Haarwaschmittel eignen, als Gelkonzentrate verkauft werden können und die ein gutes Schaumvolumen und gute Schaumstabilität, gute Hautverträglichkeit und Schleimhautverträglichkeit aufweisen. Diese Aufgabe wird durch die Erfundung gelöst.

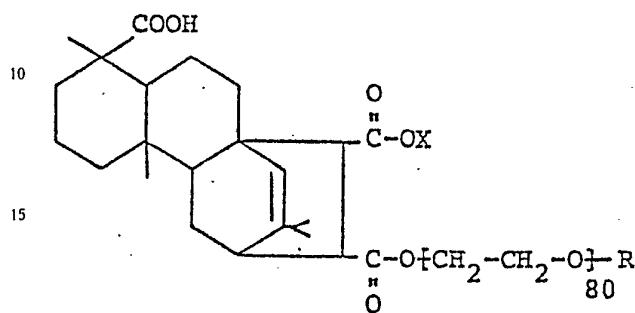
Gegenstand der Erfundung sind somit Wasch- und Reinigungsmittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt von

a) 1 bis 30 Gewichtsprozent eines Esters eines Harzsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukts der allgemeinen Formel

mel I einen Wert von mindestens 4 und vorzugsweise 4 bis 5000.

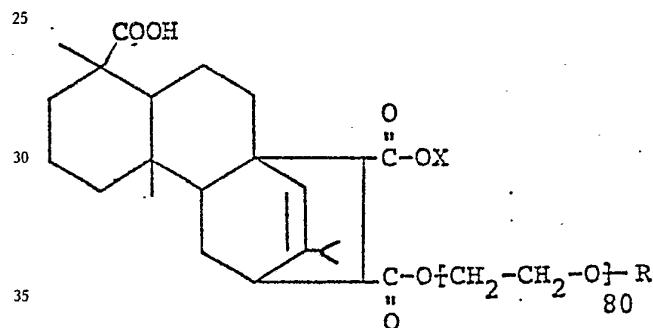
Typische Beispiele für derartig verwendbare Ester der allgemeinen Formel I sind nachstehend formelmässig aufgeführt:

AA)



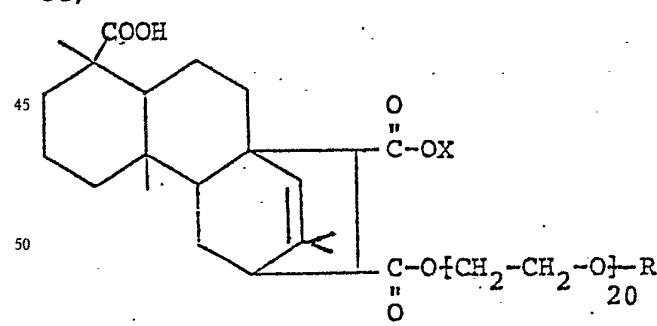
20 R = Sorbitanmonopalmitat

BB)



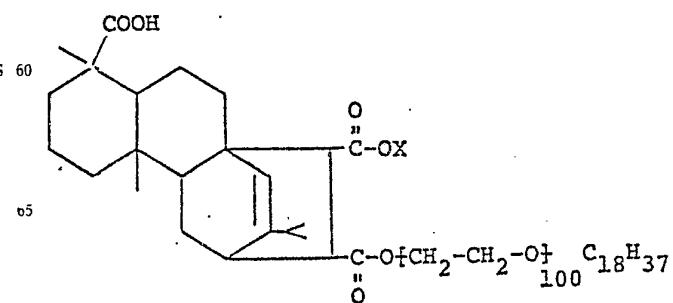
40 R = Sorbitanmonolaurat

CC)

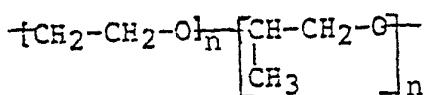


60 R = Sorbitanmonococoat

DD)



in der R ein Wasserstoffatom, einen C₈₋₂₂-Alkylrest, einen C₈₋₂₂-Hydroxyalkylrest, den Rest eines Sorbitanmonoesters einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher durch Entfernung einer Hydroxygruppe aus dem genannten Ester gebildet ist, oder einen C₈₋₂₂-Alkylphenoxyrest, X ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom und A die Gruppe $-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\right)_n$ oder



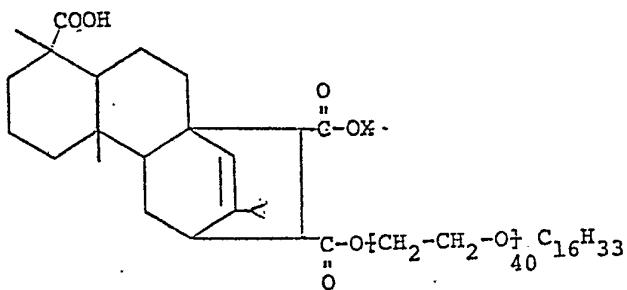
bedeuten und n einen Wert von mindestens 4 hat, als Tensid sowie

b) 0,5 bis 30,0 Gew.-% mindestens eines weiteren Tensids, wobei die Gesamtmenge der Komponente a und b höchstens 40 Gew.-% beträgt.

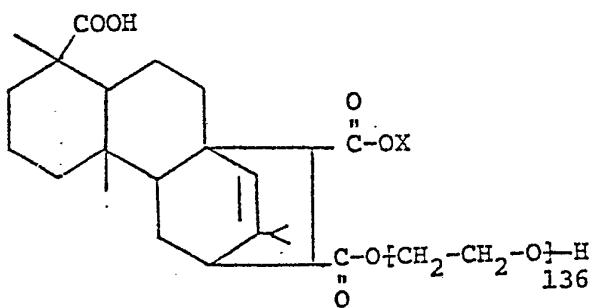
Die Tensidkomponente b kann mindestens ein nichtionogenes, anionaktives oder kationaktives Tensid oder ein Amphoterensid sein. Der Rest des Wasch- und Reinigungsmittels kann aus verschiedenen üblichen Hilfsstoffen, Füllstoffen und/oder Trägerstoffen bestehen. Das Wasch- und Reinigungsmittel der Erfundung soll bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 7,2 bis 8,1 aufweisen.

Die im erfundungsgemässen Mittel enthaltenen Ester eines Harzsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukts der allgemeinen Formel I sind neue Verbindungen. Diese Verbindungen können dadurch hergestellt werden, dass man Lävopimarsäure mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung des entsprechenden Diels-Alder-Addukts umsetzt und dieses Addukt mit einem nichtionogenen Tensid der allgemeinen Formel HO-[A]-R umsetzt, in der R und A die vorstehend angegebene Bedeutung haben. n hat in den Verbindungen der allgemeinen For-

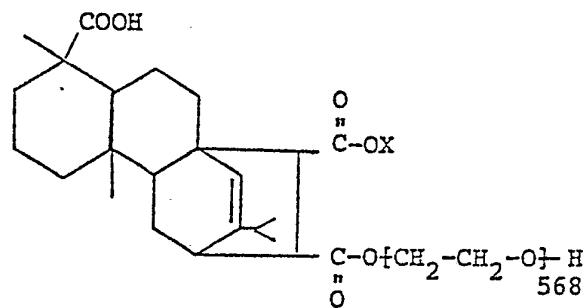
EE)



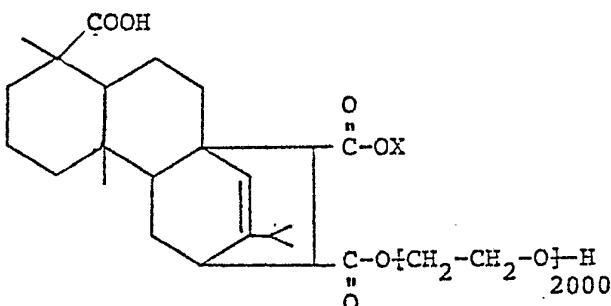
II)



JJ)



KK)



Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind in den Wasch- und Reinigungsmitteln der Erfindung in einem Anteil von 1 bis 30 Gewichtsprozent des gesamten Mittels vorhanden. Diese Verbindungen zeigen die erwünschten Reinigungseigenschaften, die leichte Ausbreitbarkeit und die Verarbeitungseigenschaften anionaktiver Tenside, und gleichzeitig besitzen sie überraschenderweise auch die milden Eigenschaften nichtionogener Tenside. Dies ist deshalb überraschend, weil Harzsäuren bzw. Harzsäurederivate normalerweise die Haut und Schleimhaut reizen. Die ausgezeichnete Ausbreitbarkeit der Wasch- und Reinigungsmittel der Erfindung gestattet die Herstellung von Gelpräparaten mit ausgezeichneten Eigenschaften und hoher Viskosität, welche die

guten Reinigungs- und Schäumungseigenschaften sowie die erforderliche Hautverträglichkeit und Schleimhautverträglichkeit beibehalten.

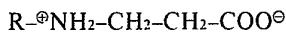
Als Amphotenside können insbesondere Betaine, Sultaine, Phosphobetaine, Phosphitaine, n-Alkylaminopropionate, n-Alkyliminodipropionate und Imidazoline verwendet werden.

Der im erfindungsgemäßen Mittel verwendbaren Betaine und Sultaine sind in der US-PS 3 950 417 beschrieben. Bevorzugt verwendbare Phosphobetaine und Phosphitaine sind aus der BE-PS 876 055 bekannt. Auch die n-Alkylaminopropionate und n-Alkyliminodipropionate sind bekannt. Die verwendbaren Imidazoline sind in der US-PS 2 970 160 beschrieben.

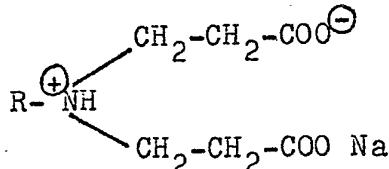
Bevorzugt verwendete Betaine sind die Alkylbetaine, wie Cocosdimethylcarboxymethylbetain, Lauryldimethylcarboxymethylbetain, Lauryldimethylcarboxyäthylbetain, Cetyltrimethylcarboxymethylbetain, Lauryl-(2-hydroxyäthyl)-carboxymethylbetain, Oleyldimethyl-γ-carboxypropylbetain, und Lauryl-(2-hydroxypropyl)-carboxyäthylbetain. Bevorzugte Sultaine sind Cocosdimethylpropylsultain, Stearyltrimethylpropylsultain und Lauryl-(2-hydroxyäthyl)-propylsultain. Bevorzugte Amidosultaine sind Cocosamidodimethylpropylsultain, Stearyltrimidodimethylpropylsultain und Laurylamido-(2-hydroxyäthyl)-propylsultain.

Die bevorzugten Phosphobetaine sind Laurylmyristamido-3-hydroxypropylphosphobetain, Cocosamido-dinatrium-3-hydroxypropylphosphobetain, Laurylmyristylamido-dinatrium-3-hydroxypropylphosphobetain, Lauryl-myristylamidoglycerylphosphobetain und Lauryl-myristylamidocarboxy-dinatrium-3-hydroxypropylphosphobetain. Die bevorzugten Phosphitaine sind Cocosamidopropyl-mononatrium-phosphitain und Lauryl-myristylamidopropyl-mononatrium-phosphitain.

Die bevorzugten n-Alkylaminopropionate und n-Alkyliminodipropionate haben die allgemeine Formel



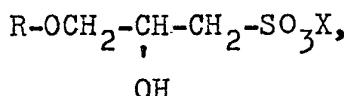
und



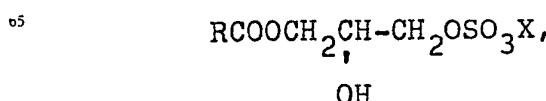
in der R einen C_{8-22} -Alkylrest bedeutet.

Die amphotischen Tenside können in einer Menge von etwa 2 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, vorliegen.

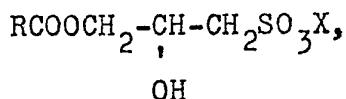
In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln kann jedes anionaktive Tensid verwendet werden, beispielsweise ein Alkylsulfat der allgemeinen Formel R-CH₂-OSO₃X, ein Alkyläthersulfat der allgemeinen Formel R(OCH₂CH₂)_n-OSO₃X, ein Alkylmonoglyceryläthersulfonat der allgemeinen Formel



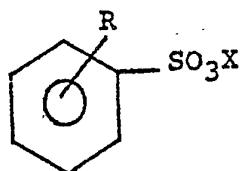
ein Alkylmonoglyceridsulfat der allgemeinen Formel



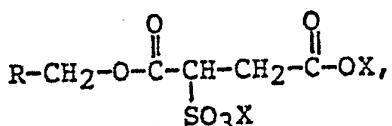
ein Alkylmonoglyceridsulfonat der allgemeinen Formel



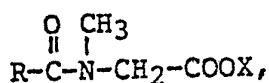
ein Alkylsulfonat der allgemeinen Formel RSO_3X , ein Alkylarylsulfonat der allgemeinen Formel



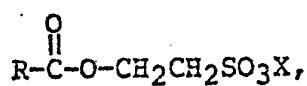
ein Alkylsulfobernsteinsäureester der allgemeinen Formel



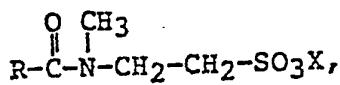
ein Alkylsarcosinat der allgemeinen Formel



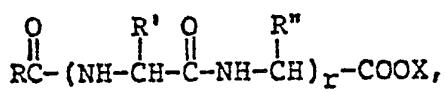
ein Acylsäthionat der allgemeinen Formel



ein Alkylmethyltaurid der allgemeinen Formel



ein Fettsäure-Protein-Kondensationsprodukt der allgemeinen Formel



oder ein Alkoholäthercarboxylat der allgemeinen Formel



wobei R einen C_{7-17} -Alkylrest bedeutet, R' und R'' Wasserstoffatome, niedere Alkylreste, niedere Hydroxyalkylreste, niedere Thioalkylreste bzw. Mercaptoalkylreste, niedere Carboxyalkylreste, niedere Aminoalkylreste, Benzyl- oder p-Hydroxybenzylgruppen darstellen und X ein Alkalimetallatom, ein Erdalkalimetallatom, ein Ammoniumion oder ein durch 1 bis 3 niedere Alkylreste substituiertes Ammoniumion ist. p hat einen Wert von 1 bis etwa 6, q einen Wert von 2 bis 6 und r einen Wert von 2 bis 10.

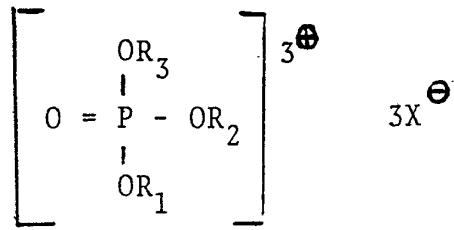
Die bevorzugten anionaktiven Tenside sind Alkyläthersulfate, insbesondere Natrium-tridecylalkoholäthersulfat, wobei p einen Wert von 1 bis 5 hat. Die anionaktiven Tenside können in einer Menge von etwa 2 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, vorliegen.

Beispiele für im erfindungsgemäßen Mittel verwendbare nichtionogene Tenside sind die Alkylenoxidäther von Phenol-

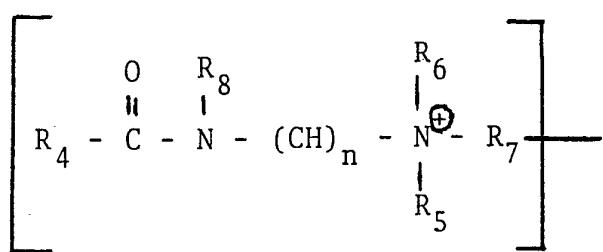
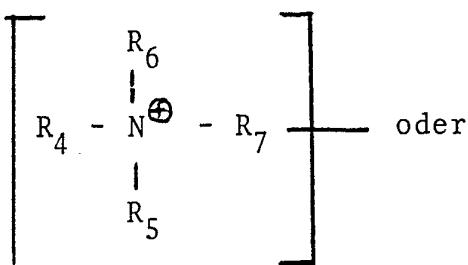
len, Fettalkoholen und Alkylmercaptanen, die Alkylenoxidester von Fettsäureamiden, die Kondensationsprodukte von Äthylenoxiden mit Fettsäurepartialestern und deren Gemische. Die Polyoxyalkylenkette in diesen Tensiden kann 5 bis 100 Alkylenoxideinheiten enthalten, wobei jede Alkylenheit 2 oder 3 Kohlenstoffatome aufweist.

Besonders bevorzugte nichtionogene Tenside sind wasserlösliche Polyoxyäthylenederivate von hydrophoben Basen. Diese Derivate sind Reaktionsprodukte von C_{9-20} -Fettsäuremonoestern aliphatischer mehrwertiger Alkohole mit mindestens 3 Hydroxylgruppen mit mindestens 10 Mol Äthylenoxid und vorzugsweise etwa 10 bis etwa 100 Mol Äthylenoxid. Das nichtionogene Tensid kann in einer Menge von etwa 1 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, vorliegen.

Beispiele für im erfindungsgemäßen Mittel verwendbare kationaktive Tenside sind mono- und bis-quartäre Ammoniumhalogenide, wie Stearyltrimethylbenzylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid und N,N-Dioctadecyl-N,N,N',N'-tetramethyl-1,5-(3-oxapentenyl)-di-ammoniumbromid, tertiäre Aminsalze, wie Cocosamidopropyltrimethylamin-hydrochlorid, Stearyltrimidopropyltrimethylamin-citrat, kationische Polymerisate, wie mit Epichlorhydrin umgesetzte und anschliessend mit Trimethylamin quaternisierte Hydroxyäthylcellulose sowie spezielle Triester der Phosphorsäure. Diese Triester der Phosphorsäure haben die allgemeine Formel a



in der R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und Gruppen der allgemeinen Formel



darstellen, wobei die Reste R_4 , R_5 und R_6 gleich oder verschieden sind und Alkylreste, Alkenylreste, Hydroxyalkylreste, Arylalkylreste oder Polyoxyalkylenätherreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellen, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R_4 , R_5 und R_6 mindestens 8 Kohlenstoffatome enthält und die Reste R_5 und R_6 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen heterocyclischen Rest, beispielsweise einen Morphin-, Thiomorpholin-

oder Indolrest bilden können, R₁ einen Alkenrest oder einen Mono- oder Di-polyoxalkylenrest mit 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch mindestens eine Hydroxylgruppe oder einen Alkyl- oder Alkoxy- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, R₂ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylpolyoxalkylengruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen darstellt, und X ein Anion, beispielsweise ein Chlorid- oder Bromidion darstellt. n bedeutet eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 10. Die kationaktiven Tenside können in Mengen von etwa 0,5 bis 3,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, vorliegen.

Die Gesamtmenge an Tensiden in den Wasch- und Reinigungsmitteln der Erfindung beträgt höchstens 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, um eine Reizung der Augen zu vermeiden. Vorzugsweise beträgt die Gesamtmenge an Tensiden 15 bis 30 Gewichtsprozent, mit der Massgabe, dass die Gesamtmenge an anionaktiven Tensiden und ampholytischen Tensiden höchstens 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, beträgt. Außerdem können die Wasch- und Reinigungsmittel der Erfindung noch andere übliche Zusätze für Wasch- und Reinigungsmittel für kosmetische Zwecke enthalten, wie Farbstoffe, Konservierungsmittel, Parfümöl bzw. Riechstoffe, Verdickungsmittel, Trübungsmittel, Konditioniermittel, Weichmachungsmittel und/oder Puffer. Diese Zusätze werden in untergeordneten Mengen verwendet. Beispielsweise beträgt die Menge an Farbstoffen, Konservierungsmitteln und Riechstoffen gewöhnlich höchstens 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse. Verdickungsmittel können in einer Menge von etwa 1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, zugesetzt werden.

Die Wasch- und Reinigungsmittel der Erfindung sollen bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 7,2 bis 8,1 aufweisen. Bei einem pH-Wert von weniger als etwa 7,2 können Probleme beim Gefrieren und Auftauen auftreten, während bei einem pH-Wert von oberhalb etwa 8,1 sich Schwierigkeiten bei der Ausbreitbarkeit der Mittel bemerkbar machen.

Die Wasch- und Reinigungsmittel der Erfindung lassen sich gewöhnlich durch Vermischen einer Verbindung der allgemeinen Formel I mit dem anderen Tensid bzw. den anderen Tensiden bei Raumtemperatur oder mässig erhöhten Temperaturen (etwa 50°C) und anschliessende Zugabe von voll entsalztem Wasser herstellen. Das Wasser wird im allgemeinen in solcher Menge verwendet, dass etwa drei Viertel des Endgewichts der Mittel erreicht wird. Andere Zusätze, wie die verschiedenen Tensid-Hilfsstoffe, Füllstoffe, Trägerstoffe, Riechstoffe und Konservierungsmittel, können sodann zugegeben werden. Schliesslich kann der Rest des Wassers eingemischt werden. Hierauf wird der pH-Wert bevorzugt durch Zusatz einer starken Säure, wie Salzsäure, oder einer starken Base, wie Natronlauge, insbesondere auf 7,2 bis 8,1 eingestellt.

Die Wasch- und Reinigungsmittel der Erfindung können auf ihre Augenreizwirkung nach einem modifizierten Draize-Test (J.H. Draize et al., Toilet Goods Assn. Nr. 17, Mai 1952, Nr. 1, Proc. Sci. Sect.) folgendermassen untersucht werden:

Eine 0,1 ml Probe eines zu prüfenden neutralen Waschmittels wird in das eine Auge eines Albinokaninchens getropft. Das andere Auge dient als Kontrolle. 6 Kaninchen werden für jedes Waschmittel verwendet. Das Auge wird 1, 24, 48, 72 und 96 Stunden sowie 7 Tage nach dem Eintropfen des Waschmittels untersucht. Nach der Beobachtung nach 24 Stunden und 48 Stunden wird jeweils nochmals 0,1 ml in das Auge geträufelt. Die Ergebnisse können von praktisch keiner Änderung oder nur geringer Reizung nach 7 Tagen bis zu schwerer Reizung und/oder vollständiger Trübung der Horn-

haut reichen. Schädigungen des Auges werden für die Cornea, die Iris und die Conjunktiva in Form von Bewertungszahlen ausgedrückt. Die höheren Bewertungszahlen zeigen eine stärkere Reizung an. Die Bewertungszahlen werden addiert unter Bildung eines Gesamtwertes für jede Ablesung für 6 Kaninchen. Sodann wird der Durchschnittswert errechnet. Die durchschnittliche Bewertungszahl ist ein Indiz für die mögliche Reizwirkung des untersuchten Waschmittels. Auf der Basis der durchschnittlichen Bewertungszahl kann die Reizwirkung auch durch keine Reizung, schwache Reizung, mässige Reizung oder starke Reizung beschrieben werden.

Die Wasch- und Reinigungsmittel der Erfindung ergeben ein hohes Schaumvolumen und darüberhinaus eine überraschende Schaumstabilität, bestimmt nach dem Ross-Miles-Schaumtest, Oil and Soap, Bd. 18 (1941), S. 99 bis 102.

Wasserfreies Lanolin von Kosmetikqualität wird mit technischem Dioxan im Mengenverhältnis 2,5 g Lanolin zu 100 g Dioxan vermischt. Zunächst wird das Lanolin mit 25 ml Dioxan vermischt. Dieses Gemisch wird auf einem Dampfbad auf 45°C erwärmt, bis das Lanolin gelöst ist. Sodann wird der Rest des Dioxans zugegeben und eingemischt. Die erhaltene Dioxanolösung des Lanolins wird in einer braunen Flasche aufbewahrt. Sie wird am Versuchstag frisch zubereitet.

4 g des zu untersuchenden Waschmittels werden mit 376 ml destilliertem Wasser verdünnt. Sodann werden 20 ml der Dioxanolösung des Lanolins eingemischt. Bei der Zugabe der Dioxanolösung zur wässrigen Lösung des Waschmittels erwärmt sich das Gemisch. Die Temperatur der Lösung wird auf 24 bis 25°C eingestellt. Beide Lösungen sollen daher auf 23°C eingestellt werden, bevor sie miteinander vermischt werden. Das Abkühlen der Dioxanolösung des Lanolins soll allmählich erfolgen, um eine Ausfällung des Lanolins zu vermeiden. Es wird schliesslich eine Lösung mit einer Temperatur von 24 bis 25°C erhalten.

Die zu untersuchende Lösung aus dem Waschmittel, Wasser, Dioxan und Lanolin wird in üblicher Weise in eine modifizierte Ross-Miles-Schaumsäule eingespeist. Sämtliche Versuche werden doppelt durchgeführt, und es wird der Durchschnittswert von zwei Ergebnissen berechnet. Die Schaumstabilität wird durch Bestimmung der Abnahme der Schaumhöhe nach 2 Minuten, ausgedrückt in Prozent der ursprünglichen Höhe, berechnet.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

45

50

Beispiel 1

Ein Waschmittel vom Geltyp wird folgendermassen hergestellt: 104 g 45% aktives Sultain werden in einem Gefäß vorgelegt, das mit einem Rührwerk ausgerüstet ist. Sodann werden 155 g 32% aktives Natrium-Tridecyläther(4,2)sulfat und 182 g 24% aktives Cocosnussimidazolin zugegeben. Die Komponenten werden miteinander vermischt. Sodann werden 207 g 70% aktive Verbindung AA zugegeben und homogen eingemischt. Schliesslich werden 0,0172 g Farbstoff und 200 g voll entsalztes Wasser eingetragen. Das Gemisch wird etwa 20 Minuten auf 50°C erhitzt, sodann auf 35°C abgekühlt und der pH-Wert auf $7,3 \pm 0,1$ mit 10prozentiger Salzsäure eingestellt. Danach werden 1,5 g Konservierungsmittel und 3,5 g Riechstoff zugesetzt. Schliesslich wird voll entsalztes Wasser bis zu einer Gesamtmenge von 1000 g eingeleitet. Es wird ein Waschmittel folgender Zusammensetzung erhalten:

| Bestandteile | Gew.-% |
|----------------------------------|--------|
| Verbindung AA | 14,49 |
| Cocosamidodimethylpropylsultain | 4,68 |
| Natrium-tridecyläther(4,2)sulfat | 4,96 |
| Cocosimidazolin | 4,37 |
| Farbstoff | 0,002 |
| Konservierungsmittel | 1,10 |
| Riechstoff | 0,20 |
| Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Das erhaltene Waschmittel ist ein klares, stabiles Gel, das sich als Shampoo-Konzentrat oder Körperreinigungsmittel eignet. Es hat eine Viskosität von etwa 8000 1 m Pas bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter. Das Waschmittel zeigt eine gute Ausbreitbarkeit und gute Reinigungseigenschaften.

Im modifizierten Draize-Test ergibt sich nur eine geringe Reizung.

Beispiel 3

Es wird ein Waschmittel des Geltyps aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| Bestandteile | Gew.-% |
|---|--------|
| Laurylmyristylamido-3-hydroxypropyl-phosphobetain | 5,00 |
| Cocosimidazolin | 5,00 |
| Natrium-lauryläther(3,0)sulfat | 10,00 |
| Verbindung BB | 10,00 |
| Konservierungsmittel | 0,05 |
| Farbstoff, Riechstoff | 0,25 |
| Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Der pH-Wert des Waschmittels wird mit Salzsäure auf 7,7 eingestellt. Dieses Waschmittel zeigt eine gute Ausbreitbarkeit und gute Reinigungseigenschaften.

Beispiel 2

Weitere Waschmittel mit den gleichen Bestandteilen wie in Beispiel 1 werden hergestellt. Der pH-Wert jedes Waschmittels wird auf unterschiedliche Werte im Bereich von pH 7,0 bis 8,1 eingestellt. Sodann werden die Waschmittel auf Fliesspunkt und Stabilität in der Kälte (Gefrier/Auftauzyklus) untersucht.

Die Fliesspunkte in 10^{-5} N/cm² werden mittels eines Rotoviskometers bestimmt. Der Fliesspunkt eines Waschmittels ist der Punkt, bei dem das Waschmittel sich bei Anwendung einer Kraft verflüssigt oder leicht fliessbar wird und sich ausbreitet. Je höher der Fliesspunkt eines Waschmittels, desto schwieriger ist es auszubreiten und desto weniger annehmbar ist das Waschmittel als Körper- oder Haarwaschmittel. Die Stabilität in der Kälte bzw. die Stabilität gegenüber einem Gefrier/Auftauzyklus stellt eine subjektive Auswertung dar, ob ein Waschmittel seine Stabilität bei verschiedenen Temperaturen beibehält. Die zu untersuchenden Waschmittel werden auf solche Temperaturen gebracht, dass sie über Nacht gefrieren. Sodann werden die Waschmittel bei Raumtemperatur geschmolzen und hierauf hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I

| pH-Wert des Waschmittels | Fliesspunkt 10^{-5} N/cm ² | Stabilität beim Gefrieren und Aufauen |
|--------------------------|--|---------------------------------------|
| 7,0 | – | instabil |
| 7,2 | 9 870 | stabil |
| 7,3 | 11 045 | stabil |
| 7,4 | 10 340 | stabil |
| 7,5 | 10 105 | stabil |
| 7,6 | 11 750 | stabil |
| 8,1 | 16 450 | stabil |

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass für die Waschmittel der Erfindung ein pH-Wert im Bereich von etwa 7,2 bis 8,1 erforderlich ist. Bei einem pH-Wert unter 7,2 sind die Gefrier-Aufbau-Eigenschaften der Waschmittel unbefriedigend, während bei einem pH-Wert oberhalb 8,1 die Werte für den Fliesspunkt auf eine unbefriedigende Ausbreitbarkeit der Waschmittel hinweisen und die Waschmittel ausserdem auch die Haut und Schleimhaut stärker reizen.

Beispiel 4

Ein Waschmittel des Geltyps wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| Bestandteile | Gew.-% |
|---|--------|
| Cocosamidobetain | 5,00 |
| Cocosamido-dinatrium-3-hydroxypropyl-phosphobetain | 3,00 |
| C ₁₄₋₁₆ -Olefinsulfonat | 5,00 |
| Verbindung CC | 20,00 |
| Farbstoff, Riechstoff | 0,25 |
| Dowicil 200 (cis-1-(3-Chloralkyl)-3,57-triaza-1-azoneadamantin-chlorid) | 0,05 |
| Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Der pH-Wert des Waschmittels wird mit verdünnter Salzsäure auf 7,7 eingestellt.

Dieses Waschmittel zeigt eine gute Ausbreitbarkeit und gute Reinigungseigenschaften.

Beispiel 5

Ein Waschmittel des Geltyps wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| Bestandteile | Gew.-% |
|---|--------|
| Laurylimidazolin | 5,00 |
| Natrium-tridecyl(3)äthersulfat | 5,00 |
| Verbindung EE | 10,00 |
| Dowicil 200 (cis-1-(3-Chloralkyl)-3,57-triaza-1-azoneadamantin-chlorid) | 0,05 |
| Farbstoff, Riechstoff | 0,25 |
| Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Der pH-Wert des Waschmittels wird mit Salzsäure auf 7,5 eingestellt.

Dieses Waschmittel zeigt gute Ausbreitbarkeit und gute Reinigungseigenschaften.

Beispiel 6

Ein Waschmittel des Geltyps wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| Bestandteile | Gew.-% |
|--|--------|
| Laurylmyristylamido-dinatrium-3-hydroxypropylphosphobetain | 2,50 |
| Natrium-tridecyl(3)äthersulfat | 2,50 |
| Verbindung FF | 5,00 |
| Dowicil 200 (cis-1-(3-Chloralkyl)-3,57-triaza-1-azoneadamantin-chlorid | 0,05 |
| Farbstoff, Riechstoff | 0,25 |
| Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Der pH-Wert wird mit verdünnter Salzsäure auf 7,2 eingestellt.

Dieses Waschmittel zeigt gute Ausbreitbarkeit und gute Reinigungseigenschaften.

Beispiel 7

Ein Waschmittel des Geltyps wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| Bestandteile | Gew.-% |
|--|--------|
| Cocosamidodimethylpropylsultain | 5,00 |
| Cocosimidazolin | 5,00 |
| Natrium-tridecyläther(4,2)sulfat | 5,00 |
| Verbindung DD | 25,00 |
| Dowicil 200 (cis-1-(3-Chloralkyl)-3,57-triaza-1-azoneadamantin-chlorid | 0,05 |
| Farbstoff, Riechstoff | 0,25 |
| Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Der pH-Wert des Waschmittels wird mit Citronensäure auf 7,5 eingestellt.

Das Waschmittel ergibt im Draize-Test nur eine geringe Reizung.

Das Waschmittel sowie das Waschmittel von Beispiel 1 werden auf Schaumvolumen und Stabilität nach dem modifizierten Ross-Miles-Test untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

| | Schaumvolumen, mm % Abnahme | |
|----------------------------|-----------------------------|------|
| Waschmittel von Beispiel 1 | 175 | 8,8 |
| Waschmittel von Beispiel 7 | 190 | 10,0 |

Aus Tabelle II ist ersichtlich, dass die Waschmittel ein gutes Schaumvolumen und gute Schaumstabilität aufweisen.

Beispiel 8

Ein Waschmittel des Geltyps wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| Bestandteile | Gew.-% |
|--|--------|
| Nonylphenoxyäther(4,0)natrium-sulfat | 10,00 |
| Verbindung HH | 15,00 |
| Lauryldiäthanolamid | 3,00 |
| Dowicil 200 (cis-1-(3-Chloralkyl)-3,57-triaza-1-azoneadamantin-chlorid | 0,05 |
| Farbstoff, Riechstoff | 0,25 |
| Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Der pH-Wert des Waschmittels wird mit verdünnter Schwefelsäure auf 7,3 eingestellt. Dieses Waschmittel zeigt gute Ausbreitbarkeit und gute Reinigungseigenschaften.

Beispiel 9

Ein Waschmittel des Geltyps wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| Bestandteile | Gew.-% |
|--|--------|
| Cocosamidodimethylcarboxymethylbetaein | 7,0 |
| Imidazolin | 3,0 |
| 5 Natrium-tridecyläther(4,2)sulfat | 10,0 |
| Verbindung II | 40,0 |
| Dowicil 200 (cis-1-(3-Chloralkyl)-3,57-triaza-1-azoneadamantin-chlorid | 0,05 |
| Farbstoff, Riechstoff | 0,25 |
| 10 Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Der pH-Wert des Waschmittels wird mit verdünnter Salzsäure auf 7,5 eingestellt. Dieses Waschmittel zeigt gute Ausbreitbarkeit und gute Reinigungseigenschaften.

Beispiel 10

Ein Waschmittel des Geltyps wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| Bestandteile | Gew.-% |
|--|--------|
| Laurylmyristylamidopropylmono-natriumphosphitan | 5,0 |
| Natrium-tridecyläther(3,0)sulfat | 5,0 |
| 25 Verbindung JJ | 15,0 |
| Dowicil 200 (cis-1-(3-Chloralkyl)-3,57-triaza-1-azoneadamantin-chlorid | 0,05 |
| Farbstoff, Riechstoff | 0,25 |
| Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Der pH-Wert des Waschmittels wird mit verdünnter Salzsäure auf 7,4 eingestellt. Das Waschmittel zeigt gute Ausbreitbarkeit und gute Reinigungseigenschaften.

Beispiel 11

Ein Waschmittel des Geltyps wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| Bestandteile | Gew.-% |
|---|--------|
| Laurylmyristylamido-dinatrium-3-hydroxypropylphosphobetain | 15,0 |
| Verbindung LL | 5,0 |
| 45 Dowicil 200 (cis-1-(3-Chloralkyl)-3,57-triaza-1-azoneadamantin-chlorid | 0,05 |
| Farbstoff, Riechstoff | 0,25 |
| Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Der pH-Wert des Waschmittels wird mit verdünnter Salzsäure auf 7,8 eingestellt. Dieses Waschmittel zeigt gute Ausbreitbarkeit und gute Reinigungseigenschaften.

Beispiel 12

Ein Waschmittel des Geltyps wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| Bestandteile | Gew.-% |
|---|--------|
| Natrium-lauryläther(4,0)sulfat | 10,0 |
| Verbindung KK | 10,0 |
| 60 Dowicil 200 (cis-1-(3-Chloralkyl)-3,57-triaza-1-azoneadamantin-chlorid | 0,05 |
| Farbstoff, Riechstoff | 0,25 |
| Voll entsalztes Wasser auf | 100 |

Der pH-Wert wird mit verdünnter Salzsäure auf 7,5 eingestellt. Das Waschmittel zeigt gute Ausbreitbarkeit und gute Reinigungseigenschaften.