

①9



Octrooiraad
Nederland

①1 192815

①2 C OCTROOI

②1 Aanvraag om octrooi: 8005329

⑤1 Int.Cl.⁶
A61K7/08, A61K7/50, B01F17/00

②2 Ingediend: 24.09.80

③0 Voorrang:
25.09.79 US 0000078633

④3 Ter inzage gelegd:
27.03.81 I.E. 81/07

④4 Openbaargemaakt:
03.11.97 I.E. 97/11

④7 Dagtekening:
04.03.98

④5 Uitgegeven:
06.05.98 I.E. 98/05

⑦3 Octrooihouder(s):
**Johnson & Johnson Baby Products Company
te New Brunswick, New Jersey, Verenigde
Staten van Amerika (US).**

⑦4 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

⑤4 Reinigingspreparaat.

Reinigingspreparaat

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een reinigingspreparaat en meer in het bijzonder op een reinigingspreparaat, dat een relatief hoge viscositeit bezit, goede reinigende eigenschappen vertoont een

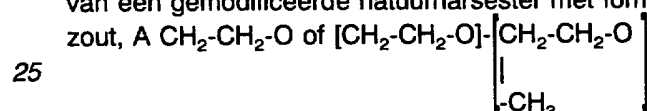
5 goedaardig en relatief niet irriterend voor huis en ogen is.

Niet irriterende reinigingspreparaten zijn bekend en zijn reeds enige tijd in gebruik. De Amerikaanse octrooischriften 3.299.069 en 3.055.836 hebben betrekking op niet irriterende reinigingspreparaten op basis van respectievelijk 5-nitrothiazonyl oxo-diazocydoalkanen en polyxy-geëthyleerde derivaten van hydrofobe basen.

10 Deze reinigingspreparaten hebben, hoewel zij niet irriterend zijn en goede schuimeigenschappen bezitten, zeer lage viscositeiten. Verhoging van de viscositeit van de preparaten door toepassing van viscositeit opbouwende toevoegsels of verdikkingsmiddelen resulteert in een achteruitgang van de schuim- en reinigingseigenschappen van de preparaten en kunnen resulteren in andere negatieve kenmerken.

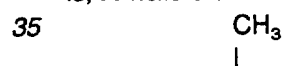
Een verhoogde viscositeit zonder schuimontwikkeling en met het behoud van goede reinigings-
15 eigenschappen is wenselijk om reinigingspreparaten te formuleren, in het bijzonder niet irriterende shampoo-preparaten, die op de markt kunnen worden gebracht als gelpreparaten in tube-achtige houders. De formuleringen van het tube-type zijn door de verbruikers op ruime schaal aanvaard vanwege hun gemak en het regelen van het aanbrengen van dergelijke formuleringen met hoge viscositeit op het haar. Echter bestaan op dit ogenblik op de markt geen bevredigende tube-formuleringen van shampoo's van het
20 niet-irriterende type.

De onderhavige uitvinding heeft derhalve betrekking op een reinigingspreparaat, met het kenmerk, dat de werkzame oppervlak-actieve bestanddelen in hoofdzaak bestaan uit 1-30 gew.% van het totale preparaat van een gemodificeerde natuurharsester met formule 1, waarin R waterstof, X waterstof of een alkalimetaal-



en n een geheel getal vanaf 4 voorstellen en 0,5 tot 30 gew.% van het totale preparaat van ten minste één ander oppervlak-actief middel, met dien verstande, dat de totale hoeveelheid van de werkzame oppervlak-actieve bestanddelen niet groter is dan 40 gew.% van het totale preparaat.

30 In de Nederlandse octrooiaanvraag 8005328 (inmiddels het Nederlandse octrooischrift 189360) van gelijke rang als de onderhavige aanvraag worden gemodificeerde natuurharsesters beschreven met formule 1, waarin R alkyl met ongeveer 8 tot 22 koolstofatomen, hydroxyalkyl met 8 tot 22 koolstofatomen, sorbitan-monoesters van vetzuren met 8 tot 22 koolstofatomen of alkylfenoxymet 8 tot 22 koolstofatomen is, X waterstof of een alkalimetaalzout zoals Na, K, Mg of Ca is; A CH₂-CH₂-O of



is en n een geheel getal van ten minste 4 en bij voorkeur van ongeveer 4 tot 5000 is.

Representatieve gemodificeerde natuurharsesters, die bij de onderhavige uitvinding geschikt zijn,
40 omvatten verbindingen met formule 2, waarin R sorbitanmonopalmitaat of sorbitanmonolauraat voorstelt, een verbinding met formule 3, waarin R sorbitanmonocococfaat is, of verbindingen met de formules 4 tot en met 12. Opgemerkt wordt dat in dit octrooi 189360 als figuur 12 een verbinding afgebeeld is die niet meer onder de verleende rechten volgens dat octrooi valt, doch wel onder de verleende rechten volgens het onderhavige octrooi valt.

45 De gemodificeerde natuurharsesters vertonen, bij toepassing in reinigingspreparaten, de gewenste reinigingseigenschappen en de kenmerken van gemakkelijke "verspreidbaarheid" en verwerking van anionogene oppervlak actieve middelen, terwijl ook de kenmerken van zachtaardigheid van niet-ionogene oppervlak actieve middelen vertoond worden. Dat is verrassend, omdat met natuurhars behandelde materialen gewoonlijk irriterend zijn voor ogen en huid. Het uitstekende verspreidende vermogen van
50 preparaten, die deze verbindingen bevatten, maakt uitstekende formuleringen van het getype met hoge viscositeiten mogelijk, terwijl de goede schuimende en reinigende kenmerken behouden blijven, alsmede de gewenste eigenschappen van zachtaardigheid.

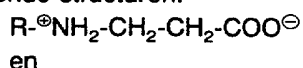
Zoals hiervoor vermeld heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een reinigingspreparaat, dat een gemodificeerde natuurharsesterverbinding en ten minste een ander oppervlak actief middel zoals amfotere,
55 niet-ionogene, anionogene en kationogene reinigingsmiddelen, bevat. De amfotere oppervlak actieve middelen, die bij de onderhavige uitvinding gebruikt kunnen worden omvatten betaïnen, sultainen, fosfobetaïnen, fosfitaïnen, n-alkylaminopropionaten, n-alkyliminodipropionaten en imidazolinen.

De betaïne en sultaïne oppervlak actieve middelen, die bruikbaar zijn bij de onderhavige uitvinding zijn beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 3.950.417. De fosfobetaïnen en fosfitaïnen, die voor de onderhavige uitvinding geschikt zijn, zijn beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 4.215.064. De n-alkylaminopropionaten en n-alkyliminodipropionaten worden door General Mills in de handel gebracht onder de naam Deriphats. De imidazolinen, die in de preparaten van de onderhavige uitvinding geschikt zijn, zijn beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 2.970.160.

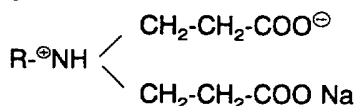
Tot de amfotere oppervlak actieve middelen van heet betaïne-type, die de voorkeur verdienen, behoren de alkylbetaïnen zoals cocodimethylcarboxymethylbetaïne, lauryldimethylcarboxymethylbetaïne, lauryldimethylcarboxyethylbetaïne, cetyl-dimethylcarboxymethylbetaïne, lauryl-bis-(2-hydroxyethyl) carboxymethylbetaïne, oleyldimethyl-gamma-carboxypropylbetaïne, lauryl-bis-(2-hydroxypropyl)-carboxyethylbetaïne; de sultaïnen zoals cocodimethylpropylsultaïne, stearyldimethylpropylsultaïne, lauryl-bis-(2-hydroxyethyl) propylsultaïne en de amidosultaïnen, zoals cocoamidodimethylpropylsultaïne, stearylamidodimethylpropylsultaïne, laurylamido-bis-(2-hydroxyethyl) propylsultaïne.

Tot de fosfobetaïnen, die de voorkeur verdienen, behoren laurine myristine amido-3-hydroxypropyl-fosfobetaïne, cocamido-dinatrium 3-hydroxypropylfosfobetaïne, laurine myristine amido dinatrium 3-hydroxypropylfosfobetaïne, laurine myristine amidoglycerylfosfobetaïne, laurine myristine amido carboxy dinatrium 3-hydroxypropylfosfobetaïne. Tot de fosfitaïnen, die de voorkeur verdienen behoren cocamidopropylmononatriumfosfitaïnen, laurine myristine amidopropylmononatriumfosfitaïne.

Tot de n-alkylaminopropionaten en n-alkyliminodipropionaten, die de voorkeur verdienen, behoren die met de volgende structuren:



en



waarin R ongeveer 8 tot 22 koolstofatomen voorstelt en mengsels daarvan.

De amfotere reinigingsmiddelen kunnen in een hoeveelheid van 2 tot 10 gew.% van het totale preparaat aanwezig zijn.

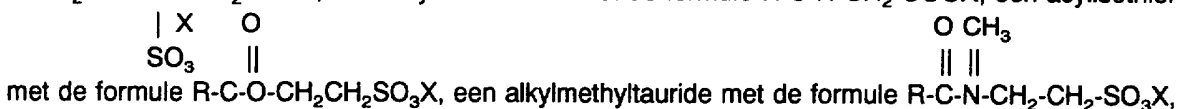
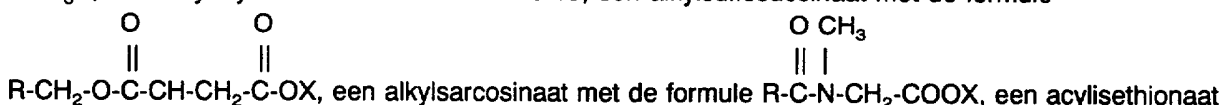
Overwogen wordt, dat eventueel anionogeen oppervlakactief middel in de preparaten van de uitvinding gebruikt kan worden, zoals bijvoorbeeld een alkylsulfaat met de formule $\text{R-CH}_2\text{-OSO}_3\text{X}$, een alkylether-sulfaat met de formule $\text{R(OCH}_2\text{-CH}_2)_p\text{-OSO}_3\text{X}$, een alkylmonohglycerylethersulfonaat met de formule $\text{R-OCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-SO}_3\text{X}$, een alkylmonoglyceridesulfaat met de formule $\text{RCOOCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-SO}_3\text{X}$, een



alkylmonoglyceridesulfonaat met de formule $\text{RCOOCH}_2\text{CH(OH)-CH}_2\text{-SO}_3\text{X}$, een alkylsulfonyl met de formule



RSO_3X , een alkylarylsulfonaat met de formule 13, een alkylsulfosuccinaat met de formule



een vetzuur proteïne condensaat met de formule $\text{RC-(NH-CH(R')-C(=O)-NH-CH(R''))}_r\text{-COOX}$, een alcoholether carbosylaat met de formule $\text{RO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_q\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{X}$, waarin R een alkyl met 7 tot 17 koolstofatomen is, R' en R'' waterstof, alkyl met een klein aantal koolstofatomen, hydroxyalkyl met een klein aantal koolstofatomen, thioalkyl met een klein aantal koolstofatomen, carboxyalkyl met een klein aantal koolstofatomen, aminoalkyl met een klein aantal koolstofatomen, benzyl en/of p-hydroxybenzyl voorstellen, X een alkalimetaalion, aardalkalimetaalion, ammoniumion of een ammoniumion gesubstitueerd met 1 tot 3 alkylgroepen met een klein aantal koolstofatomen voorstelt, p een geheel getal van 1 tot 6 is, q een geheel getal van 2 tot 6 is en r een geheel getal van 2 tot 10 is.

Het type anionogeen oppervlak-actief middel, dat de voorkeur verdient, is een alkylethersulfaat, meer bij voorkeur natriumtridecylalcoholethersulfaat, waarin p 1 tot 5 is. Het anionogene reinigingsmiddel kan aanwezig zijn in een hoeveelheid van 2 tot 10 gew.% van het totale preparaat.

Tot niet-ionogene reinigingsmiddelen, die geschikt zijn, behoren de alkyleenoxide-ethers van fenolen, vetalcoholen en alkylmercaptanen, de alkyleenoxide-esters van vetzuuramiden, de condensatieproducten van epoxyethaan met partiële vetzuuresters en mengsels daarvan. De polyoxyalkyleenketen kan in dergelijke middelen 5 tot 100 alkyleenoxide-eenheden bevatten, waarin elke alkyleeneenheid 2 of 3

5 koolstofatomen bevat.

Het niet-ionogene oppervlak-actieve middel, dat in de preparaten van de uitvinding de voorkeur verdient, is een in water oplosbaar polyoxyethyleenderivaat van een hydrofobe base, welk derivaat een verbinding is van de groep bestaande uit de reactieproducten van vetzuur (met 9 tot 20 koolstofatomen) monoesters van alifatische veelwaardige alcoholen, welke veelwaardige alcoholen ten minste 3 hydroxylgroepen bevatten, met ten minste 10 mol epoxyethaan en bij voorkeur met 10 tot 100 mol epoxyethaan.

10 Het niet-ionogene oppervlak actieve middel kan aanwezig zijn in een hoeveelheid van 1 tot 30 gew.% van het totale preparaat.

Tot kationogene oppervlak-actieve middelen, die in deze preparaten geschikt zijn, behoren mono- en bis-kwaternaire ammoniumhalogeniden zoals stearyldimethylbenzylammoniumchloride, cetyltrimethylammoniumchloride, N,N-di-octadecyl-N,N',N'-tetramethyl-1,5 (3-oxapentyleen)di-ammoniumbromide; tertiaire aminezouten, zoals cocamidopropyl-dimethylamine hydrochloride, stearylamidopropyl-dimethylamine citraat; kationogene polymeren zoals hydroxyethylcellulose omgezet met epichloorhydrien en vervolgens gekwater-niseerd met trimethylamine. (Polymeren van dit type worden door Union Carbide in de handel gebracht onder de handelsnaam Polymer JR) en specifieke tri-esters van fosforzuur. De kationogene oppervlak-actieve middelen dienen aanwezig te zijn in een hoeveelheid van 0,5 tot 3,0 gew.% van het totale preparaat.

20 De totale hoeveelheid van de actieve oppervlak-actieve bestanddelen in de onderhavige uitvinding dient niet groter te zijn dan 40 gew.% van het totale preparaat teneinde oog-irritatie-problemen te vermijden, bij voorkeur 15 tot 30 gew.% van het totale preparaat met dien verstande, dat de totale hoeveelheid anio-nogene oppervlak-actief middel en amfoteer oppervlak actief middel niet groter dient te zijn dan 20 gew.% van het totale preparaat.

Een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding is daarom hierdoor gekenmerkt, dat de andere oppervlak-actieve middelen anionogene, niet-ionogene, kationogene en/of amfotere oppervlak-actieve middelen zijn, met dien verstande, dat de totale hoeveelheid van anionogene en amfotere oppervlak-actieve middelen niet groter is dan 20 gew.% van het totale preparaat.

30 Bovendien kunnen andere bestanddelen, die gewoonlijk worden toegevoegd aan oppervlak-actieve preparaten voor persoonlijk gebruik, zoals kleurstoffen, conserveermiddelen, parfums, verdikkingsmiddelen, opaak makende middelen, conditioneermiddelen, zacht makende middelen, buffers in ondergeschikte hoeveelheden worden toegevoegd. Bestanddelen zoals kleurstoffen, conserveermiddelen en parfums tezamen, vormen gewoonlijk minder dan 2 gew.% van het totale preparaat en verdikkingsmiddelen kunnen aan het preparaat worden toegevoegd in een hoeveelheid van 1 tot 3 gew.% van het totale preparaat.

De reinigingspreparaten van de onderhavige uitvinding dienen een pH te bezitten in het traject van 7,2 tot 8,1. Bij een pH lager dan 7,2 kunnen vriesdooi-problemen plaats hebben en bij een pH groter dan 8,1 kunnen moeilijkheden in de kenmerken van het verspreidend vermogen van de preparaten worden waargenomen. Een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding is daarom hierdoor gekenmerkt, dat de pH 7,2 tot 8,1 bedraagt.

De reinigingspreparaten van de onderhavige uitvinding kunnen bereid worden door mengen van de gemodificeerde natuurharsester met het (de) andere oppervlak-actieve middel(en) bij omgevingstemperatuur of enigszins verhoogde temperaturen (50°C) en vervolgens wordt voldoende gedeïoniseerd water toegevoegd om het preparaat op drievierde van het beoogde gewicht ervan te brengen. Andere bestanddelen zoals verschillende reinigende toevoegsels, vulstoffen, dragers, parfums, conserveermiddelen worden toegevoegd, gevolgd door aanvulling met water. De pH wordt vervolgens ingesteld binnen het traject van 7,2 tot 8,1 door de toevoeging van een sterk zuur, bijvoorbeeld zoutzuur, of, indien vereist, een sterke base zoals NaOH.

50 De reinigingspreparaten van de onderhavige uitvinding kunnen onderzocht worden op oog-irritatie volgens de volgende gemodificeerde Draize proef (J.H. Draize c.s., Toilet Goods Assn. No. 17, mei 1952, No. 1, Proc. Sci. Sect.).

Een monster van 0,1 ml van een neutraal te onderzoeken preparaat wordt in een oog van een albino-konijn gedruppeld, waarbij het andere oog als controle dienst doet. Zes konijnen worden voor elk preparaat toegepast. Waarnemingen worden na 1, 24, 48, 72 en 96 uren en 7 dagen gedaan na de oorspronkelijke indruppeling; tweede en derde indruppelingen worden na de aflezingen van 24 en 48 uren gedaan. Resultaten kunnen variëren van nagenoeg geen verandering of slechts een geringe irritatie in het uiterlijk

van het konijnenoog na 7 dagen tot ernstige irritatie en/of volledige hoornvlies-ondoorzichtigheid. Oogkwetsuren worden geteld voor het hoornvlies, de iris en het bindvlies waarbij een groter aantal een grotere oogirritatie aangeeft en de getallen worden opgeteld voor het verkrijgen van een totale numerieke waarde voor elke aflezing voor zes konijnen en gemiddeld. De gemiddelde score is een indicatie van het irritatie-

- 5 potentiaal van het onderzochte preparaat. Gebaseerd op de gemiddelde score kan een beschrijvende irritatie-waardering worden gegeven zoals geen, enigszins, matig, ernstig.

De reinigingspreparaten van de uitvinding geven een groot schuimvolume en bovendien een buitengewone schuimstabiliteit zoals gemeten met een aanpassing van het bekende Ross-Miles schuimproefprincipe ["Oil and Soap" 18 (1941), 99-102].

- 10 Watervrije lanoline van cosmetische kwaliteit wordt gemengd met dioxan van technische kwaliteit in de verhouding van 2,5 g lanoline en 100 g dioxan. Het lanoline wordt eerst gemengd met 25 cm³ dioxan. Het mengsel wordt boven een stoombad tot 45°C verwarmd om de lanoline in het dioxan op te lossen. De rest van het dioxan wordt vervolgens toegevoegd en gemengd. Deze lanoline-dioxan-oplossing, die wordt opgeslagen in een geelbruine fles, dient vers bereid te worden op de dag, dat de proeven worden

- 15 uitgevoerd.

Het te onderzoeken preparaat wordt verdund door toevoeging van 376 cm³ gedestilleerd water aan 4 g van het preparaat en vervolgens door toevoeging van 20 cm³ van de hiervoor beschreven lanoline-dioxan-oplossing, terwijl menging plaats heeft. Warmte wordt voortgebracht wanneer de lanoline-dioxan-oplossing wordt toegevoegd aan de oplossing van het preparaat in water en er dient op te worden gelet dat de

- 20 temperatuur van deze oplossing op 24-25°C wordt geregeld. Beide tussentijdse oplossingen dienen daarom op 23°C te worden gebracht vóór het mengen. Het koelen van de lanoline-dioxan-oplossing dient geleidelijk plaats te hebben teneinde precipitatie van het lanoline te vermijden. Dit zal een eindoplossing geven met een temperatuur van 24-25°C.

- 25 De eindoplossing van het te onderzoeken preparaat, water, dioxan en lanolien, zoals hiervoor beschreven, wordt daarna op de gebruikelijke wijze in een gemodificeerde Ross-Miles schuimkolom gebracht. Alle proeven worden in duplo uitgevoerd en het gemiddelde van twee resultaten wordt genomen. De schuimstabiliteit wordt bepaald door meting van achteruitgang in schuimhoogte na twee minuten, uitgedrukt als een percentage van de oorspronkelijke hoogte.

- 30 Specifieke uitvoeringsvormen van het reinigingsmiddel en de reinigingspreparaten bereid volgens de onderhavige uitvinding zijn toegelicht in de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I

Een gel-reinigingspreparaat wordt bereid bestaande uit de volgende bestanddelen:

Bestanddeel

35	laurinemyristine amido propylmononatrium fosfitaïne	gew.%
	natrium tridecylether (3,0) sulfaat	5,0
	verbinding met formule 10	5,0
	Dowicil 200	15,0
	kleurstof, aroma	0,05
40	gedeioniseerd water	0,25
	De pH wordt met verdund zoutzuur op 7,4 ingesteld.	q.s. tot 100

Dit preparaat vertoont goede uitspreidende kenmerken en goede reinigingseigenschappen.

Voorbeeld II

- 45 Een gel-reinigingspreparaat wordt bereid bestaande uit de volgende bestanddelen:

Bestanddeel

	natrium laurylether (4,0) sulfaat	gew.%
	verbinding met formule 11	10,0
	Dowicil 200	10,0
50	kleurstof, aroma	0,05
	gedeioniseerd water	0,25
	De pH wordt met verdund zoutzuur op 7,5 ingesteld.	q.s. tot 100

Dit preparaat vertoont goede verspreidingskenmerken en goede reinigingseigenschappen.

Conclusies

1. Reinigingspreparaat, met het kenmerk, dat de werkzame oppervlak-actieve bestanddelen in hoofdzaak bestaan uit 1–30 gew.% van het totale preparaat van een gemodificeerde natuurharsester met formule 1,
 5 waarin R waterstof, X waterstof of een alkalimetaalzout, A $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ of $\left[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \right] \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- en n een geheel getal vanaf 4 voorstellen, en 0,5 tot 30 gew.% van het totale preparaat van ten minste één ander oppervlak-actief middel, met dien verstande, dat de totale hoeveelheid van de werkzame oppervlak-actieve bestanddelen niet groter is dan 40 gew.% van het totale preparaat.
 10 2. Preparaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de andere oppervlak-actieve middelen anionogene, niet-ionogene, kationogene en/of amfotere oppervlak-actieve middelen zijn, met dien verstande, dat de totale hoeveelheid van anionogene en amfotere oppervlak-actieve middelen niet groter is dan 20 gew.% van het totale preparaat.
- 15 3. Preparaat volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat de pH 7,2 tot 8,1 bedraagt.

Hierbij 3 bladen tekening

