SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1127-94

(22) Dátum podania: 18.03.93

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 07/854 932

(32) Dátum priority: 20.03.92

(33) Krajina priority: US

(43) Dátum zverejnenia: 07.06.95

(86) Číslo PCT: PCT/US93/02551, 18.03.93

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6]:

C 11 D 10/04,
C 11 D 17/00

(71) Prihlasovateľ: The Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Kacher Mark Leslie, Mason, OH, US;
Taneri James Eden, West Chester, OH, US;
Schmidt Diane Grob, Cincinnati, OH, US;
Quiram Daniel Jonathan, Norfolk, VA, US;
Evans Marcus Wayne, Cincinnati, OH, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Kozmetická čistiaca tyčinka s neutrálnym pH**

(57) Anotácia:
Kozmetická čistiaca tyčinka s hodnotou pH od 6,3 do 8,0 obsahuje 5 % až 50 % hmotn. monokarboxylovej kyseliny, ktorá je od 20 % do 65 % hmotnostných neutralizovaná, 20 % až 65 % hmotn. anionickej a/alebo neionickej spevňujúcej látky a 15 % až 55 % hmotnostných vody. Voľná monokarboxylová kyselina tvorí 35 % až 80 % hmotnostných zmesi voľnej a neutralizovanej monokarboxylovej kyseliny. Katión neutralizovanej monokarboxylovej kyseliny je vybraný zo skupiny pozostávajúcej zo sodíka, horčíka, vápnika hliníka a ich zmesí. Tiež je opísaný spôsob výroby kozmetickej čistiacej tyčinky.

Kozmetická, čistiaca tyčinka s neutrálnym pH

Oblasť techniky

Vynález sa týka kozmetických, čistiacich tyčiniek založených na základe karboxylových kyselín.

Doterajší stav techniky

Tyčinky s neutrálnym pH sú už známe. Predchádzajúce tyčinky s neutrálnym pH nemohli obsahovať podstatné množstvo hygroskopických materiálov, mäkkých pevných látok a kvapalín, vrátane vody, bez toho aby sa stali mäkkými alebo lepkavými so zlým oterom. Veríme, že pevné kozmetické, čistiace tyčinky s neutrálnym pH, ktoré majú nízky oter, definované v tomto dokumente, sú nové a nečakane pevné, s dobrým oterom.

U. S. patent č. 3,557,006 - Ferrara a kol., vydaný 19. 1. 1971 popisuje zloženú mydlovú tyčinku, ktorá má pri používaní kyslé pH. Ďalšie referencie, ktoré sa týkajú tejto problematiky sú: U. K. patent špecifikácia 513,696 - Mangeot, prijatý 19. 8. 1939, Japonská patentová žiadosť č. 54-151410, podaná 21. 11. 1979 a vydaná 6. 6. 1985 a U. S. patent č 4,606, 839 - Harding, vydaný 19. 8. 1986.

Niektoré komerčné tyčinky s neutrálnym pH sú: DOVE^{R}, CARESS^{R} a OLAY^{R}.

U. S. patent č. 2,988,511 - Milis, vydaný 13. 6. 1961, ktorý je tu zahrnutý ako referencia, popisuje tyčinku s nízkym oterom.

Oter tyčinky označovaný tiež ako ťažkopádnosť tyčinky je mäkká pevná látka, alebo kaša, ktorá sa tvorí na povrchu tyčinky keď sa ponorí do vody a spotrebiteľmi je pokladaný za nepríjemný, neatraktívny a neekonomický.

Napriek tomu skúšanie osobných, kozmetických, čistiacich tyčiniek použitých v dnešnej priemernej kúpeľni ukazuje, že je stále ešte potreba zlepšiť oter kozmetickej, čistiacej tyčinky.

Oter tyčinky je najmä zlý pri tyčinkách s neutrálnym pH, ktoré obsahujú vyššie hodnoty (50% $\pm$ 10%) syntetického tenzidu.

O tvorbe pevných vláken mydlového jadra z laurátu sódneho informuje v roku 1940 L. Marton a kol. v Journal of American Chemical Society (Vol. 63, str. 1990 - 1993).

Japonský patent JP 7030-798 z 30. 6. 1980 popisuje transparentnú formovanú alebo odlievanú mydlovú tyčinku.

Predmetom predkladaného vynálezu je vyrobiť pevnú, jemnú, kozmetickú, čistiacu tyčinku s neutrálnym pH a nízkym otierom, ktorá obsahuje relatívne vysoké množstvo vlhkosti v prítomnosti syntetického tenzidu a nákkých pevných látok, ako sú vodorozpustné polyoly a uhľovodíkové tuky.

Podstata vynálezu

Vynález poskytuje pevnú, zvlášť jemnú, kozmetickú, čistiacu tyčinku s neutrálnym pH, ktorá obsahuje: od 5% do 50% monokarboxylovej kyseliny, ktorej je od 20% do 65% hmotnostných neutralizovaných: od 20% do 65% anionickej a/alebo neionickej podpory pevnosti tyčinky a od 15% do 55% hmotnostných celej tyčinky, vody,

v ktorej tvorí voľná monokarboxylová kyselina 35% až 80% hmotnostných zo zmesi voľnej a neutralizovanej monokarboxylovej kyseliny,

v ktorej je neutrálne pH od 6.3 do 8.0,

v ktorej je katión neutralizovanej monokarboxylovej kyseliny zo skupiny pozostávajúcej zo sodíka, horčíka, vápnika, hliníka a ich zmesí, a táto tyčinka obsahuje pevný štruktúrny skelet z kryštalickej fáze, ktorý obsahuje vzájomne spojené, otvorené trojrozmerné pletivo, ktoré je z podstatnej časti zložené zo spomínanej monokarboxylovej kyseliny.

Vynález poskytuje pevnú, obzvlášť jemnú, kozmetickú, čistiacu tyčinku s neutrálnym pH, ktorá obsahuje: od 5% do 50% monokarboxylovej kyseliny, ktorej je od 20% do 65% hmotnostných neutralizovaných; od 15% do 65% anionickej a/alebo neionickej podpory pevnosti tyčinky, ktorá s výhodou obsahuje prinajmenšom 5% hmotnostných celej tyčinky, syntetického tenzidu a od 15% do 55% hmotnostných celej tyčinky, vody,

v ktorej je katión neutralizovanej monokarboxylovej

kyseliny zo skupiny pozostávajúcej zo sodíka, horčíka, vápnika, hliníka a ich zmesí,

v ktorej neutralizovaná karboxylová kyselina a syntetický tenzid dohromady tvoria s výhodou od 10% do 65%, ešte výhodnejšie od 25% do 50% hmotnostných celej tyčinky

a táto tyčinka obsahuje pevný štruktúrny skelet z kryštalickej fázy, ktorý obsahuje vzájomne spojené, otvorené trojrozmerné pletivo, ktoré je z podstatnej časti zložené zo spomínanej monokarboxylovej kyseliny.

Termíny "karboxylová kyselina" a monokarboxylová kyselina" sa používajú ako zameniteľné, pokiaľ nie je špecifikované inak, a sú v tomto dokumente definované tak, že zahŕňajú "voľnú" karboxylovú kyselinu
a neutralizovanú karboxylovou kyselinu, ktoré sú zastúpené v tyčinke, pokiaľ nie je špecifikované inak.

Termín "s neutrálnym pH", ako sa používa v tomto dokumente znamená, že tyčinka (1% roztok) má pH od 6.3 do 8.0 a najmä od 6.5 do 7.5.

"Slabo kyslá", ako sa používa v tomto dokumente, znamená, že tyčinka (1%) má pH od 4.8 do 6, ktorá sa líši od tyčinky s neutrálnym pH. Slabo kyslá, kozmetická pH tyčinka je predmetom doteraz prejednávanej U. S. patentovej žiadosti, sériové číslo _____ - Kacher a kol., podanej v rovnako termíne, ___.3. 1992, ktorá je tu zahrnutá ako referencia. V tejto žiadosti je neutralizovaných maximálne 15% karboxylovej kyseliny.

Termíny "neutralizovaná karboxylová kyselina", "mydlo", "soli mastnej kyseliny" a "soli monokarboxylovej kyseliny" sa v tomto dokumente používajú ako zameniteľné.

Pevná, kozmetická, čistiaca tyčinka má hodnotu penetrácie od 0 až do 12 mm meranú pri 25°C, s výhodou pri 90°C, pomocou Štandardnej váženej penetrometrickej sondy vážiacej 247 g, ktorá má kónickú ihlu pripojenú k hriadeli s dĺžkou 9 palcov (22.9 cm), ktorá váži 47 g s 200 g na vrcholku hriadeľa, s ktorým dosahuje celkovej hmotnosti 247 g, kónická ihla má na vrcholku rozmer 19/32 palca (1.51 cm) a na špičke 1/32 palca (0.08).

V ďalšom bode poskytuje predkladaný vynález pevnú, kozmetickú, čistiacu tyčinku s neutrálnym pH, ktorá obsahuje

prinajmenšom dve fáze a od 5% do 50% celkového množstva zmesi voľnej a neutralizovanej kyseliny; od 15% do 65% aniontickej a/alebo neiontickej podpory pevnosti tyčinky, ktorá je s výhodou tvorená prinajmenšom 5% hmotnostných celej tyčinky, syntetickým tenzidom a od 15% do 55% hmotnostných celej tyčinky, vody.

Zvlášť prekvapivý aspekt predkladaného vynálezu je, že je vyžadovaná aniontická a/alebo neiontická podpora pevnosti tyčinky, aby tyčinka bola prijateľne pevná. Táto podpora pevnosti tyčinky zahŕňa rozpúšťadlá ako je propylénglykol a syntetické tenzidy ako je 2-hydroxyethansulfonát sódny, ktorý obvykle spôsobuje zmäkčenie tyčinky pri bežných typoch tyčiniek, najmä v prítomnosti relatívne vysokého množstva vody.

V ďalšom bode obsahuje tyčinka podľa predkladaného vynálezu pevný štruktúrny skelet z kryštalickej fáze, ktorý obsahuje vzájomne spojené, otvorené trojrozmerné pletivo predĺžených kryštálov, ktoré je z podstatnej časti zložené zo zmesi voľnej a neutralizovanej karboxylovej kyseliny.

Ďalšia fáza v tyčinke podľa predkladaného vynálezu je zmes vodnej fáze. Vodná zmes (pokiaľ sa meria sama, bez karboxylovej kyseliny) má hodnotu penetrácie vyššiu ako 12 mm až ku kompletnej penetrácii pri 25 °C. Presnejšie je štruktúrny skelet relatívne pevné, vzájomne spojené, otvorené, trojrozmerné pletivo predĺžených kryštálov monokarboxylovej kyseliny.

"Predĺžené kryštály" sú doštičky a/alebo vlákna.

Termíny "štruktúrny skelet", "skeletálna štruktúra", "jadro" a "skeletálny tvar" sa v tomto dokumente používajú často ako zameniteľné.

Termín "tvarovaná pevná látka" tak, ako sa používa v tomto dokumente, zahŕňa tvary ako sú tyčinky, koláčovité kusy a podobne. Termín "tyčinka" tak, ako sa používa v tomto dokumente, znamená to isté, pokiaľ nie je špecifikované inak.

Termín "pletivo" tak, ako sa používa v tomto dokumente, znamená vzájomne spojenú, kryštalickú sieť skeletu s medzerami alebo otvormi, ktoré je možné pozorovať pri zväčšení od 1000x do 5000x rastrovacím elektrónovým mikroskopom.

Trojrozmerné pletivo je možné pozorovať použitím rastrovacieho elektrónového mikroskopu. Príprava vzorky pre

rastrovací elektrónový mikroskop zahŕňa zlomenie tyčinky (tvarovanej pevnej látky), aby sa získal čerstvý povrch na testovanie. Zlomená vzorka je zmenšená (žiletkou) na obdĺžnik 10 mm x 15 mm s hrúbkou 5 mm. Vzorka je upevnená na hliníkový stolček rastrovacieho elektrónového mikroskopu pomocou strieborného náterového lepidla. Pripevnená vzorka je pokrytá 300 angstrómami zlata/paládia v zariadení na pokovovanie rozprašovaním Pelco. Pred pokrytím je vzorka podrobená na hodinu pôsobeniu vákua, ktoré stačí k dostatočnému odstráneniu vlhkosti z tyčinky, aby sa zaistila prijateľná kvalita pokrytia. Po pokrytí je vzorka umiestnená do komory rastrovacieho elektrónového mikroskopu a skúmaná pri štandardných podmienkach rastrovacím elektrónovým mikroskopom Hitachi Model S570, aby bolo vidieť skeletový (jadrový) tvar.

Predĺžené kryštály sú zložené z vybraných zmesí voľnej a neutralizovanej karboxylovej kyseliny preto sú odlišné od mydiel alebo najmä predĺžených kryštálov neutralizovaných kyselín z U. S. patentovej žiadosti, sériové číslo 07/617.027 - Kacher a kol., podanej 26. 11. 1990 teraz opustenej v prospech U. S. patentovej žiadosti, sériové číslo 07/782, 956, podanej 1. 11. 1991, ktorá je tu zahrnutá ako referencia. V týchto prípadoch sú pH tyčiniek z príkladov (1% roztok) od 9 do 10 na rozdiel od neutrálneho pH od 6.3 do 8. Pretože ľudská koža je mierne kyslá (pH od 4.8 do 6.0), je žiadúce, aby kozmetická tyčinka na čistenie kože mala podobné pH. Prípravky s neutrálnym pH môžu obsahovať vyššie hodnoty voľnej karboxylovej kyseliny a menej hrubého mydla. Podpora pevnosti tyčinky, tak ako je definovaná v tomto dokumente ani v jednom z týchto prípadov, na rozdiel od predkladaného vynálezu, nie je vyžadovaná.

V ďalšom bode poskytuje predkladaný vynález kozmetickú, čistiacu tyčinku s neutrálnym pH so zlepšenou pevnosťou, ktorá obsahuje spomínanú štruktúru skeletu. Niektoré tvarované pevné látky sú v kozmetických, čistiacich tyčinkách, ktoré obsahujú prekvapivo vysoké množstvo vodnej fáze pozostávajúcej z vody, ďalších kvapalín a zmäkčovacích materiálov. Bez ohľadu na prítomnosť relatívne veľkého množstva vodnej fáze si tyčinky podľa predkladaného vynálezu uchovávajú svoju pevnosť a výborné

vlastnosti čo sa oteru týka, dokonca aj keď sú ponechané namočené cez noc vo vode. Bez väzby na nejakú teóriu sú tvarované pevné látky obsahujúce tieto fáze podobné relatívne pevnej mokrej špongii.

Kryštalická fáza obsahuje predĺžené kryštály vo forme vzájomne spojených doštičiek a/alebo viáken, obvykle ale doštičiek. S výhodou sú kryštály zložené z karboxylových kyselín. Vzájomne spojené pletivo viáken a/alebo doštičiek dodáva silu trojrozmernej štruktúre, dokonca aj v prítomnosti relatívne veľkého množstva vody alebo iných znákčujúcich materiálov, dokonca aj keď je ponechané namočené cez noc vo vode.

Pevnosť tyčinky, tj. silu štruktúry skeletu je možné merať odporom k penetrácii tyčinky pri použití Štandardnej váženej penetrometrickej sondy. Ďalšie podrobnosti viď Test tvrdosti tyčinky popísaný ďalej. Tyčinka má dostatočnú pevnosť alebo tuhosť pokiaľ vzorka kozmetickej, čistiacej tyčinky s hrúbkou 20 mm alebo viacej má pri 25.°C penetráciu od 0 mm do 12 mm; s výhodou od 1 mm do 10 mm, ešte výhodnejšie od 3 mm do 8 mm.

Predkladané tyčinky sú odlišné od bežných priehľadných tyčiniek veľkosťou kryštálov rovnako ako ďalšími charakteristikami. Kryštály alebo kryštálové zväzky, ktoré tvoria vzájomne spojenú pletivovú štruktúru podľa predkladaného vynálezu majú s výhodou takú veľkosť, že spôsobujú difrakciu svetla a preto sú väčšie ako 400 nm či už v priemere alebo po dĺžke. Na druhú stranu, bežné priehľadné tyčinky získavajú svoju priehľadnosť tým, že obsahujú kryštály s priemerom alebo dĺžkou menšou ako je vlnová dĺžka bieleho svetla, ktorá je väčšia ako 400 nm a následne nespôsobujú difrakciu svetla.

Bez väzby na nejakú teóriu, predpokladáme, že skeletová štruktúra obsahuje značné "prázdne" priestory, ktoré sú vyplnené mäkkou a/alebo kvapalnou vodnou fázou. Prekvapivou skutočnosťou tohto vynálezu je, že fyzikálne vlastnosti tyčinky ako je tvrdosť a malý oter z väčšej časti závisia na kryštalickej vzájomne prepojenej pletivovej štruktúre, dokonca aj keď ostatné fáze tvoria väčšinu prítomného materiálu. V bežných tyčinkách môže veľa zložiek ovplyvňovať celkové fyzikálne vlastnosti tyčinky, pretože zložky modifikujú fázu a štruktúru mydla alebo

syntetického tenzidu, ktorý predovšetkým určuje fyzikálne vlastnosti tyčinky. Kombinácia dvoch alebo viacerých fází (napr. mydlo a vodný roztok) dramaticky zmení kolóidnú štruktúru a následne fyzikálne vlastnosti bežnej tyčinky.

Bežné tyčinky sú teda limitovanejšie v type, množstve a zložení materiálov zmäkčujúcej fáze, ktoré môžu byť inkorporované do tyčinky, viac ako predkladaný vynález. Takéto fáze zahŕňajú väčšinu materiálov, ktoré sú buď roztekavé kvapaliny alebo materiály, ktoré sú mäkšie ako minimálne prijateľná tvrdosť tyčinky. Tieto fáze zahŕňajú vodné roztoky, fáze z kvapalných kryštálov tvorené vodou a tenzidom, polyméry, predovšetkým kryštalické fáze, ktoré obsahujú tenzid a najmä hygroskopické tenzidy, ktoré majú tendenciu stať sa mäkkými a lepkavými po zmiešaní s vodou alebo inými kvapalnými fázami vrátane vodorozpustných organických látok (napr. propylénglykol a glycerín), hydrofóbnych materiálov (napr. minerálne oleje, kvapalné triglyceridy) alebo mäkkými hydrofóbnymi materiálmi, napr. petrolátom, nízkorozpustnými parafínmi a nízkorozpustnými triglyceridmi.

Z fyzikálneho hľadiska, je možné všetky tieto fáze charakterizovať tak, že sa stanú roztekavými kvapalinami alebo tak mäkkými, že Štandardná vážená penetrometrická sonda, tak ako je tu definovaná, bude penetrovať cez 12 mm vzorky, inak povedané viac ako 12 mm. Tieto fáze môžu byť selektívne zahrnuté do štruktúry podľa predkladaného vynálezu bez toho aby došlo ku strate vzájomne prepojenej pletivovej štruktúry a určitých žiadúcich fyzikálnych vlastností.

Karboxylová kyselina

V preferovanom prípade sú predĺžené kryštály zložené z karboxylových kyselín, najmä takých, ktoré sú z 25% zložené z nasýtených mastných alkylových reťazcov.

Preferovaná tyčinka s neutrálnym pH obsahuje bezpodmienečne nasýtenú monokarboxylovú kyselinu, v ktorej je prinajmenšom 80% tejto monokarboxylovej kyseliny s nasledujúcim obecným vzorcom (I):

$$H - (CH_2)_a - CH - (CH_2)_b - CO_2 - H \qquad (I)$$
$$\quad\quad\quad

20% do 30% hmotnostných syntetického tenzidu, ktorý je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z alkylsulfátov, parafínsulfonátov, alkylglyceryletherSulfonátov, anionických acylsarkosinátov, methylacyltaurátov, n-alkylbenzensulfonátov, N-acyl glutamátov, alkylglukosidov, esterov alfa-sulfomastných kyselín, acyl 2-hydroxyethansulfonátov, glukosanidov, alkylsulfosukcinátov, alkyletherkarboxylátov, alkyl esterov kyseliny fosforečnej, ethoxylovaných alkyl esterov kyseliny fosforečnej, methyl esterov glukózy, kondenzátov proteínov, alkylethersulfátov s 1 až 12 ethoxy skupinami a ich zmesí, v ktorých tenzid obsahuje C_8 až C_{22} alkylenové reťazce a ich zmesi a

II. od 0% do 40%, s výhodou do 30%, ešte výhodnejšie od 2% do 15% a ešte výhodnejšie od 2% do 10% hmotnostných kosolventu, ktorý je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z:

(a) neprchavých, vodorozpustných neionických organických rozpúšťadiel vybraných zo skupiny pozostávajúcej z polyolov štruktúry s obecným vzorcom (II):

$$R_3 - O(CH_2 - CHO)_kH \qquad (II)$$
$$\quad\; I$$
$$\quad R_4$$

kde R_3 = H alebo C_1 až C_4 alkyl, R_4 = H alebo CH_3 a k = 1až 200, C_2 až C_{10} alkandiolov, sorbitolu, glycerínu, cukrov, derivátov cukrov, močoviny a ethanolamínov s obecným vzorcom (III)

$$(HOCH_2CH_2)_xNH_y \qquad (III)$$

kde x = 1 až 3, y = 0 až 2 a x + y = 3

(b) alkoholov, ktoré obsahujú od 1 do 5 atómov uhlíka a ich zmesí a

III. zmesí (a) a (b). Je prekvapivé, že vyššie spomenuté podpory pevnosti tyčinky zvyšujú pevnosť tyčinky podľa predkladaného vynálezu.

Syntetický tenzid obsahuje s výhodou C_{10} až C_{18} alkylenové reťazce a je to sódna soľ. Kozmetická, čistiaca tyčinka je preferovaná pokiaľ je syntetický tenzid sódna soľ vybraná zo skupiny pozostávajúcej z alkylsulfátov, alkylglyceryletherSulfonátov, n-alkylbenzensulfonátov, esterov alfa-sulfomastných kyselín, acyl 2-hydroxy-ethansulfonátov,

glukosanidov, ethoxylovaných alkylethersulfátov s 1 až 6 ethoxy skupinami a ich zmesí, v ktorých tenzid obsahuje C_{10} až C_{18} alkylenové reťazce a ich zmesi.

Preferovaný syntetický tenzid je acyl 2-hydroxyethansulfonát sódny vybraný zo skupiny pozostávajúcej z kokoyl 2-hydroxyethansulfonátu sódneho a lauroyl 2-hydroxyethansulfonátu sódneho a ich zmesí.

Preferovaný kosolvent je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z polyolu s obecným vzorcom (II) kde R_3 = H a k= 1 až 5, glycerínu, cukrov, cukorných derivátov, močoviny, ethanolamínov s obecným vzorcom (III) a ich zmesí. Ešte preferovanejšie kosolventy sú vybrané zo skupiny pozostávajúcej z propylénglykolu, sacharózy, laktózy, glycerínu a ich zmesí. Preferovaná podpora pevnosti tyčinky má rozpustnosť prinajmenšom 4 diely v 10 dieloch vody pri 170.^{0}- 180.^{0}F (77.^{0}- 82.^{0}C).

Preferované množstvo vody je od 20% do 30% hmotnostných celej tyčinky.

Ostatné zložky kozmetickej, čistiacej tyčinky

Čistiaca tyčinka môže obsahovať od 0.1% do 60% ostatných zložiek vybraných zo skupiny pozostávajúcej z

od 0.5% do 3% draselného mydla

od 0.5% do 3% triethanolamónneho mydla

od 1% do 40% veľmi jemných vo vode nerozpustných materiálov vybraných zo skupiny pozostávajúcej z uhličitanu vápenatého a talku

od 0.1% do 20% polymérnej podpory zlepšenia pocitu pri styku s pokožkou

od 0.5% do 25% hlinitokremičitanovej hliny a/alebo iných hlín, kde hlinitokremičitany a hliny sú vybrané zo skupiny pozostávajúcej zo zeolitov, kaolínu, kaolinitu, montmorilonitu, atapulgitu, ilitu, bentonitu, halloysitu a vápenatých hlín,

od 1% do 40% soli a hydrátov soli a ich zmesí

kde soľ a hydrát soli má katión vybraný zo skupiny pozostávajúcej zo sodíka, draslíka, horčíka, vápnika, hliníka, lithia, amónia, monoethanolamónia, diethanolamónia a triethanolamónia a kde soľ

a hydrát soli má anión vybraný zo skupiny pozostávajúcej z chloridu, bromidu, síranu, metakremičitanu, orthofosforečňanu, difosforečňanu, polyfosfátu, metaboritanu, tetraboritanu, hydrogénuhličitanu, uhličitanu, hydrogénfosforečnanu, 2-hydroxyethansulfonátu, methylsulfátu a mono a polykarboxylátu, ktorý má 6 uhlíkových atómov alebo menej

od 0.5% do 30% škrobu

od 1% do 20% amfoterného kotenzidu vybraného zo skupinypozostávajúcej z alkylbetaínov, alkylsultaínov a trialkylaminoxidov a ich zmesí

od 0.1% do 40% hydrofóbneho nateriálu vybraného zo skupiny pozostávajúcej z mikrokryštalického vosku, petroláta, karnaubského vosku, palmového vosku, vosku z candelilly, vosku z cukrovej trstiny, triglyceridov odvodených z rastlín, včelieho vosku, vorvaňoviny, lanolínu, vosku z dreva, šelakového vosku, triglyceridov odvodených zo živočíchov, montanu, parafínu, zemného vosku, ceresínu a Fischer-Tropschovho vosku.

Preferované množstvo amfoterného kotenzidu je od 2% do 10% a je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z kokobetaínu, kokoamidopropylbetaínu, kokodimethylamínoxidu a kokoamidopropylhydroxysultaínu.

Tyčinka môže s výhodou obsahovať od 2% do 35% hydrofóbneho materiálu, ktorý obsahuje parafínový vosk s bodom topenia od 49°C (120°F) do 85°C (185°F), petrolátum a ich zmesi, ešte výhodnejšie môže tyčinka obsahovať od 3% do 15% hmotnosti celej tyčinky parafínového vosku.

Tyčinka môže s výhodou obsahovať od 1% do 20% solí, ktoré sú vybrané zo skupiny pozostávajúcej z chloridu sódneho, síranu sódneho, hydrogenfosforečňanu sódneho, difosforečňanu sódneho, tetraboritanu sódneho, octanu sódneho, citrátu sódneho, 2-hydroxyethansulfonátu sódneho a ich zmesí.

Tyčinka môže ešte výhodnejšie obsahovať soľ v množstve od 4% do 15% a táto soľ je s výhodou vybraná zo skupiny pozostávajúcej z chloridu sódneho a 2-hydroxyethansulfonátu sódneho.

Tyčinka môže s výhodou obsahovať od 1% do 15% hmotnostných veľmi jemných vo vode nerozpustných materiálov, od 0.1% do 3%

polymérnej podpory zlepšenia pocitu pri styku s pokožkou, ktorá je vybraná zo skupiny pozostávajúcej z guaru, kvarternizovaného guaru a kvarternizovaných polysacharidov, od 1% do 15% hlinitokremičitanov a/alebo iných hlín a od 1% do 15% škrobu, kde škrob je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z kukuričného škrobu a dextrínu.

Zmes vodnej fáze obsahuje od 20% do 95% vody hmotnosti tejto vodnej fáze. Vodná fáza môže obsahovať od 35% do 75% vody hmotnosti tejto vodnej fáze.

Tyčinka môže obsahovať rôzne fáze, ktoré nie sú karboxylovými kyselinami a obsahujú kvapôčky alebo kryštály vybrané z voskov, petroláta a hlín.

Pri kozmetickej, čistiacej tyčinke sa preferuje, aby obsahovala karboxylovú kyselinu a vodu a nejaký syntetický tenzid a/alebo zosilovače penenia vybrané zo skupiny pozostávajúcej z alkylsulfátov, parafínsulfonátov, alkylglyceryletherstilfonátov, acylsarkosinátov, methylacyltaurátov, n-alkylbenzensulfonátov, N-acyl glutamátov, alkylglukosidov, esterov alfa-sulfomastných kyselín, acyl 2-hydroxyethansulfonátov, alkylsulfosukcinátov, alkyletherkarboxylátov, alkyl esterov kyseliny fosforečnej, ethoxylovaných alkyl esterov kyseliny fosforečnej, methyl esterov glukózy, kondenzátov proteínov, alkylaminoxidov, alkylbetaínov, alkylsultaínov, alkylethersulfátov s 1 až 12 ethoxy skupinami a ich zmesí kde tenzid obsahuje alkylové reťazce C_8 až C_{18}.

Pri kozmetickej, čistiacej tyčinke sa preferuje, aby syntetický tenzid bol hygroskopický; hygroskopický tenzid je definovaný ako tenzid, ktorý absorbuje prinejmenšom 20% svojej suchej hmotnosti vody, pri 26°C a relatívnej vlhkosti 30% v priebehu troch dní a tyčinka relatívne nabobtná.

Pri kozmetickej, čistiacej tyčinke sa preferuje, aby boi hygroskopický tenzid vybraný zo skupiny pozostávajúcej z alfa-sulfomastných kyselín, alkylsulfátov, alkyletherkarboxylátov, alkylbetaínov, alkylsultaínov, alkylaminoxidov, alkylethersulfátov a ich zmesí.

Preferovaný ráncový spôsob výroby tyčinky

Spôsob výroby preferovanej kozmetickej, čistiacej tyčinky podľa predkladaného vynálezu zahŕňa kroky:

I. tvorba homogénnej, tekutej, roztavenej, vodnej zmesi z vody, karboxylovej kyseliny a podpory pevnosti tyčinky miešaním pri teplote od 50°C (120°F) do 95°C (205°F);

II. neutralizácia od 20% do 65% karboxylovej kyseliny z kroku I hydroxidom, ktorý má katión vybraný zo skupiny pozostávajúcej zo sodíka, horčíka, vápnika, hliníka a ich zmesí; s výhodou je podpora pevnosti tyčinky pridávaná po neutralizácii, najmä pokiaľ je podpora pevnosti tyčinky syntetický tenzid;

III. vliatie homogénnej, tekutej, roztavenej zmesi do formy a

IV. kryštalizácia tvarovanej, roztavenej zmesi ochladením tak, aby vznikla požadovaná čistiaca tyčinka.

Tekutá, roztavená zmes má s výhodou viskozitu medzi 10.10^{-3}Pa.s a 4000.10^{-3}Pa.s pri šmykovej rýchlosti od 1 do 5 sec^{-1} pri 80*C, s výhodou od 100.10^{-3}Pa.s do 2000.10^{-3}Pa.s, ešte výhodnejšie od 500.10^{-3}Pa.s do 1000.10^{-3}Pa.s.

V kroku I je teplota pri miešaní s výhodou od 75°C do 95°C.

Chladenie v kroku IV je možné robiť v podmienkach okolnej teploty.

Vodná zmes z kroku I s výhodou obsahuje od 20% do 30% vody, od 20% do 30% karboxylovej kyseliny a od 20% do 30% syntetického tenzidu.

Pri vyššie popísanom spôsobe sa preferuje, aby vodná roztavená tekutina bola neutralizovaná hydroxidom sódnym.

Pri vyššie popísanom spôsobe sa preferuje, aby od 2% do 15% hmotnostných tyčinky tvorila "soľ zlepšujúca kryštalizáciu" vybraná zo skupiny pozostávajúcej zo sódnych solí síranu, chloridu, octanu, 2-hydroxyethansulfonátu, citrátu a ich zmesí.

Pri vyššie popísanom spôsobe sa preferuje, aby roztavená, vodná kvapalná fáza obsahovala od 2% do 40% podpory pevnosti tyčinky vybranej zo skupiny popísanej v tomto dokumente.

Podpora pevnosti tyčinky zvyšuje množstvo karboxylovej kyseliny rozpustenej v roztavenej vodnej fáze z kroku I.

Pri vyššie popísanom spôsobe sa preferuje, aby vodná fáza obsahovala od 20% do 95%, s výhodou od 35% do 75%, vody z celkovej hmotnosti vodnej fáze.

Preferovaná tyčinka má hodnotu penetrácie pri 25 °C od 3 mm do 9 mm.

Pri vyššie popísanom spôsobe sa preferuje, aby tyčinka obsahovala rôzne fáze, ktoré nie sú karboxylovými kyselinami, obsahujúcimi kvapôčky alebo kryštály vybrané z voskov, petroláta, hlín a podobne.

Veľmi preferovaná kozmetická, čistiaca tyčinka obsahuje rôzne kombinácie jadrovej štruktúry z vlákien karboxylovej kyseliny a/alebo doštičiek, vody, podpory pevnosti tyčinky, podpory zlepšenia pocitu pri styku s pokožkou a ďalšie adjuvans kozmetickej, čistiacej tyčinky. Takáto preferovaná tyčinka potom nemá žiadny oter.

Niektoré prostriedky podľa tohto vynálezu obsahujú vyššie definované pevné pletivá s vodou a bez vody. Tieto prostriedky musia byť tvorené s vodou alebo iným vhodným rozpúšťadlovým systémom. Prostriedky je možné vyrobiť s veľkým množstvom vody a množstvo vody vo finálnom prostriedku je možné znížiť na hodnotu 1% nebo 2%.

Zvláštnou výhodou niektorých štruktúr popísaných v tomto dokumente je, že môžu byť dehydratované bez toho aby stratily celistvosť pletiva. Niektoré preferované tvarované pevné látky je možné dehydratovať bez toho aby sa znateľne zmenili ich vonkajšie rozmery. Iné tyčinky sa zrážajú, zatiaľ čo si udržujú svoj trojrozmerný tvar. Niektoré tyčinky popísané v tomto dokumente majú jedinečnú charakteristiku v tom, že sa nerozpadajú pri dehydratácii.

Percentá, pomery a podiely v tomto dokumente sú vztiahnuté na celkovú hmotnosť prostriedku, pokiaľ nie je inak špecifikované. Všetky množstvá a rozsahy v tomto dokumente sú aproximáciou, pokiaľ nie je špecifikované inak.

Niektoré preferované prostriedky obsahujú málo alebo žiadne mastné kyseliny s krátkym reťazcom do desiatich uhlíkových atómov alebo menej, ako ukazuje Tabuľka A hmotnosti karboxylových kyselín.

Tabuľka A

Celkový percentuálny obsah nenasýtených karboxylových kyselín alebo karboxylových kyselín s krátkym reťazcom (C_{10} alebo menej)

široký	preferovaný	preferovanejší
0 - 15%	0 - 5%	0 - 1%

Množstvo niektorých kľúčových preferovaných nepovinných zložiek pre komplexnú, kozmetickú, čistiacu tyčinku podľa predkladaného vynálezu sú popísané v tomto dokumente. Žiadna z týchto zložiek nie je bezpodmienečne nutná pre základnú jadrovú štruktúru preferovanej tyčinky. Nula je najnižšie množstvo pre každú nepovinnú zložku. Niektoré preferované tyčinky môžu obsahovať celkove od 0.1% do 70% takýchto zložiek. Idea je, že jadro tyčiniek môže obsahovať veľké množstvá iných zložiek vedľa mastných kyselín, podpory pevnosti tyčinky, mydla a vody.

Príklady vhodných syntetických tenzidov na použitie v tomto dokumente, ako podpory pevnosti tyčinky alebo ako zosilovač penenia "ko-tenzidy" sú popísané v U. S. patente č. 3,351,558 - Zimmerer, podanom 7. 11. 1967 v stĺpci 6 riadok 70 do stĺpca 7 riadok 74, ktorý je v tomto dokumente uvedený ako referencia.

Príklady zahŕňajú vodorozpustné soli organických , sulfonových kyselín a alifatických esterov kyseliny sírovej, t.j. vodorozpustné soli produktov organických sulfonačných reakcií, ktoré majú v molekulovej štruktúre alkylový zostatok s dĺžkou od 10 do 22 atómov uhlíka a zostatok vybraný zo skupiny pozostávajúcej z esterových zostatkov , kyseliny sulfonovej a kyseliny sírovej.

Syntetické sulfátové tenzidy zvláštneho záujmu sú normálne pevné soli alkalických kovov s estermi kyseliny sírovej s bežnými primárnymi alifatickými alkoholmi, ktoré majú od 10 do 22 atómov uhlíka. Teda sódne a draselné soli alkylsírových kyselín získaných z vyšších alkoholov získaných redukciou loja alebo redukciou kokosového oleja, palmového oleja, stearínu, palmového jadrového oleja, babassového jadrového oleja alebo je možné použiť iné oleje z kokosovej skupiny.

Ďalšie alifatické estery kyseliny sírovej, ktoré je možné použiť vrátane vodorozpustných solí esterov kyseliny sírovej s nasýtenými alkoholmi neúplne esterifikovanými karboxylovými kyselinami s vysokou molárnou hmotnosťou, ktoré tvoria mydlá. Takéto syntetické tenzidy zahŕňajú vodorozpustné soli alkalických kovov esterov kyseliny sírovej s monoglyceridmi mastných kyselín s vyššou molárnou hmotnosťou, také ako sú sódne a draselné soli monoesteru mastnej kyseliny z kokosového oleja s 1, 2-hydroxypropan-3-sírovou kyselinou. monomyristoylethylenglykolsulfát sódny a draselný a monolauroyl diglycerol sulfát sódny a draselný.

Syntetické tenzidy a ďalšie nepovinné materiály používané v bežných čistiacich produktoch sú tiež použiteľné v predkladanom vynáleze. V skutočnosti sú niektoré prísady, ako sú určité hygroskopické syntetické tenzidy, ktoré sa normálne používajú v kvapalinách, a ktoré je možno veľmi ťažko pridať do normálnych kozmetických, čistiacich tyčiniek sú veľmi vhodné do tyčiniek podľa predkladaného vynálezu. Teda vlastne všetky známe syntetické tenzidy, ktoré je možné použiť v čistiacich produktoch, je možné použiť v prostriedkoch podľa predkladaného vynálezu. Patentová literatúra čistiacich produktov je plná objavov syntetických tenzidov. Niektoré preferované tenzidy, rovnako ako ďalšie zložky čistiacich produktov popisujú nasledujúce referencie:

U.S. pat. č.	vydaný	vynálezca(i)
4,061,602	12/1977	Oberstar a kol.
4,234,464	11/1980	Morshauser
4,472.297	9/1984	Bolich a kol.
4,491,539	1/1985	Hoskins a kol.
4,540,507	9/1985	Grollier
4,565,647	1/1986	Llenado
4,673,525	6/1987	Small a kol.
4,704,224	11/1987	Saud
4,788,006	11/1988	Bolich, Jr. a kol.
4,812,253	3/1989	Small a kol.

4,820,447	4/1989	Medcalf a kol.
4,906,459	3/1990	Cobb a kol.
4,903,635	5/1990	Simion a kol.
4,954,282	9/1990	Rys a kol.

Všetky tieto patenty sú v tomto dokumente uvedené ako referencie. Niektoré preferované syntetické tenzidy sú uvedené v príkladoch tohto dokumentu. Preferované syntetické tenzidové systémy sú selektívne navrhované pre pevnosť tyčinky, stabilitu vzhľadu tyčinky, penu, čistenie a miernosť.

Miernosť tenzidu je možné zmerať bariérovým testom deštrukcie kože, ktorý je používaný na stanovenie dráždivého potenciálu tenzidov. V tomto teste zničí miernejší tenzid tenšiu kožnú bariéru. Deštrukcia kožnej bariéry je meraná relatívnym množstvom rádioaktívne značenej vody ($^3H - H_2O$), ktorá prejde z testovacieho roztoku cez kožný epiderm do fyziologického pufru obsiahnutého v difúznej komôrke. Tento test je popísaný T. J. Franzom v J. Invest. Dermatol., 1975, 64, str. 190 - 195 a v U. S. patente č. 4,673,525 - Small a kol., vydanom 16. 6. 1987, ktorý je tu zahrnutý ako referencia, a ktorý popisuje tyčinku založenú na základe mierneho alkylglyceryletherSulfonátového tenzidu, ktorá obsahuje "štandardnú" zmes alkylglyceryletherSulfonátu. Bariérový test deštrukcie je používaný na výber miernych tenzidov. Niektoré preferované, mierne syntetické tenzidy sú popísané vo vyššie uvedených patentoch Smalla a kol. a Rysa a kol. Niektoré špecifické príklady preferovaných tenzidov sú popísané v príkladoch tohto dokumentu.

Niektoré príklady miernych, dobrých zosilovačov penenia detergentných tenzidov sú napr. lauroylsarkosinát sódny, alkylglyceryletherSulfonát, sulfonované estery mastných kyselín, parafínsulsonáty a sulfonované mastné kyseliny.

Množstvo príkladov ďalších tenzidov je popísané v patentoch, ktoré sú v tomto dokumente zahrnuté ako referencia. Zahŕňajú ďalšie alkylsulfáty, anionické acylsarkosináty, kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny, methylacyltauráty, N-acylglutamáty, acyl-2-hydroxyethansulfonáty,

alkylsulfosukcináty, alkylestery kyseliny fosforečnej, ethoxylované alkylestery kyseliny fosforečnej, tridecetsuifáty, proteínové kondenzáty, zmesi ethoxylovaných alkylsulfátov a alkylaminoxidov, betaíny, sultaíny a ich zmesi. Vrátane tenzidov, ktoré sú alkylethersulfáty s 1 až 12 ethoxy skupinami, najmä laurylethersulfáty amónne a sódne.

Alkylové reťazce sú v týchto tenzidoch C_8 až C_{22}, s výhodou C_{10} až C_{18}. Alkylglykosidy a nethylestery glukózy sú preferované mierne neionické tenzidy, ktoré je možné miešať s inými miernymi aniónickými alebo amfoternými tenzidmi v prostriedkoch podľa predkladaného vynálezu. Alkylpolyglykosidové detergenty je možné použiť ako zosilovače penenia. Alkylová skupina sa môže meniť v rozsahu od 8 do 22 a glykosidové jednotky na molekuly môžu byť v rozsahu od 1.1 do 5, aby sa dosiahlo vhodnej rovnováhy medzi hydrofilnou a hydrofóbnou časťou molekuly. Preferované sú kombinácie C_8 až C 18, s výhodou C_{12} až C_{16} alkylpolyglykosidov s priemerným stupňom glykosylácie v rozsahu od 1.1 do 2.5.

Preferované sú sulfonované estery mastných kyselín, v ktorých je dĺžka reťazca karboxylovej kyseliny C_8 až C_{22}, s výhodou C_{12} až C_{18} a dĺžka reťazca alkoholu je C_1 až C_6. Tie zahŕňajú alfa-sulfomethyllaurát sódny, alfa-sulfomethylkokoát sódny a alfa-sulfomethyltallovát (zmes kyselín odvodená z loja) sódny.

Aminoxidové detergenty sú dobré zosilovače penenia. Niektoré preferované aminoxidy sú C_8 až C_{18}, s výhodou C_{10} až C_{16}, alkyldimethylaminoxidy a C_8 až C_{18}, s výhodou C_{12} až C 16, mastné acylamidopropyldimethylaminoxidy a ich zmesi.

Alkanolamidy mastných kyselín sú dobré zosilovače penenia. Niektoré preferované alkanolamidy sú C_8 až C_{18}, s výhodou C_{10} až C_{16}, monoethanolamidy, diethanolamidy a monoisopropanolamidy a ich zmesi.

Ďalšie detergentné tenzidy sú alkylethoxykarboxyláty s obecným vzorcom (IV):

$$RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO^-M^+ \quad (IV)$$

kde R je alkylová skupina C_8 až C_{22}, k je celé číslo v rozsahu od 0 do 10 a M je katión a amidy polyhydroxymastných kyselín s obecným vzorcom (V):

$$R^2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - \overset{R^1}{\overset{|}{N}} - Z \qquad (V)$$

kde R^1 je H, C_1 až C_4 alkylová skupina, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl alebo ich zmesi, R^2 je C_5 až C_{31} uhlovodík a Z je polyhydroxyuhlovodík lineárny uhlovodíkový reťazec s prinajmenšom 3 hydroxylovými skupinami viazanými priamo na reťazec alebo jeho alkoxylovaný derivát.

Betaíny sú dobré zosilňovače penenia. Preferované sú betaíny C_8 až C_{18}, s výhodou C_{12} až C_{16}, alkylbetaíny, napr. kokobetaíny alebo C_8 až C_{18}, s výhodou C_{12} až C_{16}, acylamidobetaíny, napr. kokoamidopropylbetaín a ich zmesi.

Niektoré z preferovaných tenzidov sú hygroskopické syntetické tenzidy, ktoré adsorbujú v priebehu troch dní pri 26°C a relatívnej vlhkosti 80% prinajmenšom 20% svojej suchej hmotnosti. Hygroskopické tenzidy pomáhajú zlepšiť penivosť tyčinky. Niektoré preferované hygroskopické syntetické tenzidy sú vypísané nižšie. Poznamenávame, že všetky nie sú hygroskopické.

Hygroskopičnosť niektorých tenzidov

Hygroskopické tenzidy sú v tomto dokumente definované ako také, ktoré majú po 3 dňoch pri 26.°C a relatívnej vlhkosti 80% minimálne 20% celkovej získanej vlhkosti.

Trieda: anionické

Sulfonáty	celkové % získanej vlhkosti*
C_8 glyceryléthersulfonát sódny	39.8
C_{12} až C_{14} glyceryléthersulfonát sódny	22.9
C_{16} glyceryléthersulfonát sódny	71.4
kokomonoglyceridsulfonát sódny	3.5

sódne soli C_8 až C_{16} alkylglyceryl ether sulfonátov

Alfa-sulfoestery a kyseliny	celkové % získanej vlhkosti*
alfa-sulfomethyllaurát/myristát sódny	39.3
alfa-sulfomethylmyristát sódny	44.5
alfa-sulfohexyllaurát sódny	23.2
alfa-sulfomethyl/hexyl laurát a myristát sódny	26.3
alfa-sulfomethylpalmitát sódny	3.7
alfa-sulfomethylstearát sódny	4.2
sódna soľ 2-sulfolaurovej kyseliny	0.2
sódna soľ 2-sulfopalmitovej kyseliny	3.8
sódna soľ 2-sulfostearovej kyseliny	0.0

$Na^+R_1-(SO_3^-)-CO_2R_2$ R_1=C_8 až C_{14} alkyl; R_2=C_1 až C_3 alkyl

Acyl-2-hydroxyethansulfonáty sódne	celkové % získanej vlhkosti*
lauroyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	31.7
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	11.0

Sarkosináty	celkové % získanej vlhkosti*
laurylsarkosinát sódny	8.8
stearylsarkosinát sódny	13.3
kokoylsarkosinát sódny	18.7

Alkylsulfáty	celkové % získanej vlhkosti*
laurylsulfát sódny	28.2
1-laurethsulfát sódny	37.6
oleylsulfát sódny	20.3
cetearylsulfát sódny	4.7
cetylsulfát sódny	2.25

$Na^+R_1(CH_2CH_2O)_nOSO_3^-$ R_1=C_8 až C_{14} alkyl, C_{16} až C_{20} alk(en)yl s prinajmenšom jednou dvojnou väzbou, n = 0 až 18

Acylglutamáty	celkové % získanej vlhkosti*
kokoylglutamát sódny	26.7
laurylglutamát sódny	17.8
myristylglutamát sódny	18.1
stearylglutamát sódny	12.0

Alkyetherkarboxyláty	celkové % získanej vlhkosti*
5-laurethkarboxylát sódny	32.3
20-palmitylkarboxylát sódny	50.2

$Na^+R_1 - (CH_2CH_2O)_nCO_2^-$ R_1 = C_8 až C_{18} alkyl, n = 1 až 30

Sulfosukcináty	celkové % získanej vlhkosti*
laurethsulfosukcinát disódny	33.6

Fosfáty	celkové % získanej vlhkosti*
monoalkyl(70%C_{12}/30%C_{14})fosfát sódny	21.2

Trieda: amfoterné

Betaíny	celkové % získanej vlhkosti*
kokobetaín	70.0
kokoamidopropylbetaín	48.2
palmitylamidopropylbetaín	46.5
isostearamidopropylbetaín	44.3

Sultaíny	celkové % získanej vlhkosti*
kokoamidopropylhydroxysutaín	59.5

Aminoxidy	celkové % získanej vlhkosti*
palmityldimethylaminoxid	34.0
myristyldimethylaminoxid	46.0
kokoamidopropylaminoxid	43.3

Odvodené od proteínov	celkové % získanej vlhkosti*
Na/TEA C_{12} hydrolyzovaný keratín	34.7

*3 dni, 26.^{0}C/relatívna vlhkosť 80%

Polymérne podpory zlepšenia pocitu pri styku s pokožkou sú popísané v patentoch Smalla a kol. a Medcalfa a kol. Popísané sú kationické polysacharidy a kationické syntetické polyméry.

Kationické syntetické polyméry používané v predkladanom vynáleze sú kationické polyalkeniminy, ethoxypolyalkeniminy a poly[N-[-3-(dimethylammonio)propyl]-N'-[3 - (ethylenoxyethylendimethylammónio) propyl] močovina dichlorid], ktorý je dostupný od Miranol Chemical Company pod značkou Miranol A-15, CAS reg. č. 68555-36-2.

Preferované kationické, polymérne podpory zlepšenia pocitu pri styku s pokožkou sú tiež kationické polysacharidy z triedy guarovej gumy s molekulovými hmotnosťami od 1,000 do 3,000,000. Preferovanejšie molekulové hmotnosti sú od 2,500 do 350,000. Tieto polyméry majú polysacharidový hlavný reťazec, ktorý obsahuje galaktomannanové jednotky a stupeň kationickej substitúcie v rozsahu od 0.04 na anhydroglukózovú jednotku do 0.80 na anhydroglukózovú jednotku so substitujúcou kationickou skupinou, ktorá je aduktom 2,3-epoxypropyltrimethylamónium chloridu s prirodzeným, hlavným, polysacharidovým reťazcom. Príklady sú JAGUAR C-14- S, C-15 a C-17 predávané firmou Celanese. Aby se dosiahlo výhod popísaných v tomto vynáleze, musí mať polymér, ako štruktúrne, tak aj fyzikálne charakteristiky, vďaka ktorým je vhodný, plne hydratovateľný a následne dobre zabudovateľný do mydlovej matrice.

Jemná, kozmetická, čistiaca tyčinka s neutrálnym pH podľa predkladaného vynálezu môže obsahovať od 0.5% do 20% zmesi silikónovej gumy a silikónovej kvapaliny, kde pomer guma : kvapalina je od 10 : 1 do 1 : 10, s výhodou od 4 : 1 do 1 : 4, najvýhodnejšie od 3 : 2 do 2 : 3.

Zmesi silikónovej gumy a kvapaliny boli popísané na použitie v šampónoch a kondicionéroch v U. S. patentoch č.:

4,906,459, Cobb a kol., vydaný 6. 3. 1990;

4,788,006, Bolich, Jr. a kol., vydaný 29. 11. 1988;

4,741,855, Grote a kol., vydaný 3. 5. 1988;

4, 728,457, Fieler a kol., vydaný 1. 3. 1988;

4,704,272, Oh a kol., vydaný 3. 11. 1987 a

2,826,551, Geen, vydaný 11. 3. 1958.

Všetky tieto patenty sú tu zahrnuté ako referencie.

Silikónova zložka môže byť v tyčinke prítomná v množstve, ktoré je účinné na zlepšenie jemnosti kože, napríklad od 0.5% do

20%, s výhodou od 1.5% do 16% a nejvýhodnejšie od 3% do 12% prostriedku. Silikónová kvapalina, tak ako je tu definovaná, označuje silikón s viskozitami v rozsahu od 5 do 600,000 centistokes, s výhodou od 350 do 100,000 centistokes, pri 25°C. Silikónová guma, tak ako je tu definovaná, označuje silikón s molekulovou hmotnosťou od 200,000 do 1,000,000 a s viskozitou väčšou ako 600,000 centistokes. Molekulová hmotnosť a viskozita menovito vybraných siloxanov bude určovať, či sa bude jednať o gumu alebo kvapalinu. Silikónová guma a kvapalina sú spolu zmiešené a zahrnuté do prostriedkov podľa predkladaného vynálezu.

Ostatné zložky podľa predkladaného vynálezu sú vybrané pre rôzne aplikácie. Tj. vonné látky je možné použiť pri príprave produktov určených na čistenie kože, obecne v množstvách od 0.1% do 2% prostriedku. Je možné použiť tiež alkoholy, hydrotropy, barvivá, a plnivá ako je talok, hlina, vo vode nerozpustný, veľmi jemný uhličitan vápenatý a dextrín. Cetearylalkohol je zmes cetylalkoholu a stearylalkoholu. Stabilizačné prostriedky, napr. ethylendiamintetraacetát sódny (EDTA), obecne v množstve nižšom ako 1% prostriedku je možné zahrnúť do čistiacich produktov, aby sa zabránilo degradácii farby a vône. Tiež je možné použiť antibakteriálne látky, obvykle v množstvách vyšších ako 1.5%. Vyššie spomenuté patenty popisujú alebo preferujú také zložky a prípravky, ktoré je možné použiť v tyčinkách podľa tohto vynálezu a sú tu uvedené ako referencie.

Podpory zlepšenia vzhľadu tyčinky

Podpory zlepšenia vzhľadu tyčinky (držiacu vodu a/alebo brániacu scvrkávaniu) sú s výhodou vybrané zo skupiny pozostávajúcej z:

zlúčiteľné soli a hydráty solí,

vodorozpustné organické látky ako sú polyoly, močovina,

hlinitokremičitany a hliny a

ich zmesi.

Niektoré z týchto vodorozpustných organických látok slúžia ako kosolventy, ktoré sa používajú ako podpory pevnosti tyčinky. Tiež slúžia ako stabilizácia vzhľadu tyčinky podľa predkladaného

vynálezu. Niektoré preferované vodorozpustné organické látky sú propylénglykol, glycerín, ethylénglykol, sacharóza a močovina a ostatné zlúčiteľné polyoly.

Zvlášť vhodnou vodorozpustnou organickou látkou je propylénglykol. Ostatné zlúčiteľné organické látky zahŕňajú polyoly, ako je ethylénglykol alebo 1,7-heptandiol, respektíve mono- a polyethylén a propylénglykoly až do molekulovej hmotnosti 8,000, akékoľvek mono-C_1 až C_4 alkyléthery týchto látok, sorbitol, glycerol, glykózu, diglycerol, sacharózu, laktózu, dextrózu, 2-pentanol, 1-butanol, mono-, di- a triethanolamónium, 2-amino-1-butanol a podobne, najmä polyhydrogenované alkoholy.

Termín "polyol" tak, ako je tu používaný, zahŕňa neredukujúce cukry, napr. sacharózu. Sacharóza neredukuje Fehlingov roztok, a preto je definovaná ako "neredukujúci" disacharid. Pokiaľ nie je špecifikované inak, termín "sacharóza" tak, ako je tu používaný, zahŕňa sacharózu, jej deriváty a podobné neredukujúce cukry a podobné polyoly, ktoré sú stabilné pri teplotách výroby mydla do 210°F (98°C), napr. trehalóza, rafinóza a stachyóza a sorbitol, laktitol a maltitol.

Zlúčiteľné soli a hydráty solí sa používajú na stabilizáciu vzhľadu mydlovej tyčinky pomocou zadržovania vody. Niektoré preferované soli sú chlorid sódny, síran sódny, hydrogenfosforečňan sódny, 2-hydroxyethansulfonát sódny, difosforečňan sódny, tetraboritan sódny.

Obecne je možné použiť zlúčiteľné soli a hydráty solí vrátane sódnych, draselných, horečnatých, vápenatých, hlinitých, litných a amónnych solí anorganických kyselín a malých (6 uhlíkov alebo menej) karboxylových alebo iných organických kyselín, príslušné hydráty a ich zmesi. Anorganické ionty zahŕňajú chlorid, bromid, síran, metakremičitan, orthofosforečňan, difosforečňan, polyfosfát, metaboritan, tetraboritan a uhličitan. Organické soli zahŕňajú octan, formiát, 2-hydroxyethansulfonát, methylsulfát a citrát.

Je tiež možné použiť vodorozpustné soli amínov. Preferované sú monoethanolamín, diethanolamín a triethanolamín (TEA) chloridové soli.

Hlinitokremičitany a ostatné hliny je možné použiť

v predkladanom vynáleze. Niektoré preferované hliny sú popísané v U. S. patentoch č. 4, 605,509 a 4,274,975, ktoré sú tu zahrnuté ako referencie.

Ďalšie typy hlín zahŕňajú zeolit, kaolinit, montmorilonit, attapulgit, illit, bentonit a halloysit. Iná preferovaná hlina je kaolín.

Vosky zahŕňajú vosky odvodené z ropy (parafín, mikrokryštalický vosk a petrolátum), vosky odvodené z rastlín (karnaubský, palmový, kandellila, vosk z cukrovej trstiny a triglyceridy odvodené z rastlín), vosky odvodené zo živočíchov (včelí, mravčí, vosk z vlny, šelak a triglyceridy odvodené zo živočíchov), minerálne vosky (montar, zemný vosk a ceresín) a syntetické vosky (Fischerov-Tropschov).

Preferovaný vosk sa používa v príkladoch tohto dokumentu. Použiteľný vosk má bod topenia od 120°F do 185°F (49°- 85°C), s výhodou od 125°F do 175°F (52°- 79°C). Preferovaný parafín je plne rafinovaný parafín, ktorý má bod topenia v rozsahu od 130°F do 140°F (49°- 60°C). Takýto vosk je bez chuti a bez zápachu a spĺňa požiadavky FDA na použitie pri poťahovaní potravín a na obaly potravín. Takéto parafíny sú ľahko komerčne dostupné. Veľmi vhodný parafín je možné napríklad získať zo Standard Oil Company v Ohiu pod obchodným názvom Factowax R-133.

Iné vhodné vosky sú predávané firmou National Wax pod obchodnými názvami 9182 a 6971, ktoré majú bod topenia 131°F a 130°F (55°C). Iný vhodný vosk predáva firma Exxon pod obchodným názvom 158, ktorý má bod topenia 158°F (70°C).

Parafín je s výhodou prítomný v tyčinke v množstve od 5% do 20% hmotnostných. Parafínová zložka sa v produkte používa, aby zlepšila jemnosť pri pôsobení na koži, plastičnosť, pevnosť a zpracovateľnosť. Tiež tyčinke zaisťuje lesklý vzhľad a hladký pocit pri používaní.

Parafínová zložka je nepovinne doplňovaná mikrokryštalickým voskom. Vhodný mikrokryštalický vosk má bod topenia v rozsahu, napríklad, od 140°F (60°C) do 185°F (85°C), s výhodou od 145°F (62°C) do 175°F (79°C). Vosk by mal s výhodou spĺňovať požiadavky FDA na mikrokryštalické vosky určené pre potraviny. Veľmi vhodný mikrokryštalický vosk je možné získať od firmy Witco Chemical pod

obchodným názvom Multivax X-145A. Mikrokryštalický vosk je v tyčinke s výhodou prítomný v množstve od 0.5% do 5% hmotnostných. Zložka mikrokryštalického vosku poskytuje tyčinke pri izbových teplotách pružnosť.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Nasledujúce príklady sú ilustratívne a nie sú uvedené preto, aby vymedzovaly rámec vynálezu. Všetky množstvá a rozsahy, teploty, výsledky atď., ktoré sú v tomto dokumente použité sú aproximácie, pokiaľ nie je špecifikované inak.

Popis testovania z príkladov

Test tvrdosti tyčinky

1. Tvrdosť tyčinky je stanovovaná meraním hĺbky penetrácie (v mm) pri 25°C, tak ako je popísané v tomto dokumente. Tvrdosť tyčinky pri zvýšenej teplote môže byť meraná pri 49°C.

Test oteru tyčinky

2. Stupeň oteru je stanovovaný (1) umiestnením mydlovej tyčinky na zvýšené miesto v guľatej miske s priemerom 1400 mm; (2) pridaním 200 ml vody s izbovou teplotou do misky tak, že spodná časť tyčinky je ponorená 3 mm do vody; (3) ponechaním tyčinky vo vode cez noc (17 hodín); (4) otočením tyčinky a kvalitatívnym stanovovaním množstva oteru, jeho charakteristík a hĺbky oteru na stupnici kde 10 zodpovedá žiadnemu oteru, 8.0 - 9.5 zodpovedá nízkemu množstvu oteru, 5.0 - 7.5 zodpovedá miernemu oteru, ktorý vykazuje väčšina tyčiniek ponúkaných na trhu a 4.5 alebo menej zodpovedá veľmi zlému oteru.

Komerčné mydlové tyčinky, napr. SAFEGUARD^{R}, ZEST^{R}, IVORY ^{R} a LAVA^{R} majú otery 5, 6, 6 a 6.

Rámcový spôsob výroby tyčiniek podľa predkladaného vynálezu

Čistiace tyčinky v príkladoch sú vyrábané nasledujúcim obecným postupom, pokiaľ nie je špecifikované inak:

1. Volná mastná kyselina, propylénglykol, hydroxid sódny, chlorid sódny a voda (s vylúčením vody, ktorá je pridávaná spolu s ostatnými surovinami) sa zmiešajú a zahrejú na 180°F (82°C).

2. Ostatné zložky sa pridávajú s výhodou v nasledujúcom poradí, pri teplote dosahujúcej 82°C: kokobetaín, lauroylsarkosinát sódny alebo alfasulfomethylkokoát sódny, kaolinová hlina alebo hydratovaný zeolit (syntetický hlinitokremičitan sódny) a parafín. Nakoniec sa pridá vonná látka.

3. Roztavená kvapalná zmes sa naleje do tvarovacích foriem.

4. Roztavená kvapalina kryštalizuje (tuhne) pri ochladzovaní na izbovú teplotu a vzniknuté tyčinky sa vyberú z foriem.

Tyčinky z príkladov sú vyrobené vyššie popísaným obecným postupom, pokiaľ nie je špecifikované inak.

Tabuľka I

Porovnávacie príklady hlavných mydlových tyčiniek

Porovnávacie příklady:	A	B	C	D
Zložka	%hmot.	%hmot.	%hmot.	%hmot.
myristát sódny	34.0	30.6	29.2	26.3
kyselina myristová	1.0	4.4	5.8	8.7
voda	65	65	65	65
pomer myristát sódny/ kyselina myristová	34 : 1	7 : 1	5 : 1	3 : 1
penetrácia [mm]	5.8	7.3	9.0	11.7
pH	9.5	×	×	×

×pH je obtiažne merateľné

Tabuľka II

Mäkké prostriedky bez podpory pevnosti

Porovnávacie príklady:	E	F
Zložka	%hmot.	%hmot.
myristát sódny	23.4	17.5
kyselina myristová	11.6	17.5

voda	65	65
penetrácia [mm]	12.0	17.1
pomer myristát sódny/kyselina myristová	2 : 1	1 : 1

V tabuľkách sú pevné tyčinky tvorené prevážne mydlom a vodou bez požiadavku na ďalší prídavok podpory pevnosti tyčinky. Porovnávacie príklady A, B, C a D majú pomery mydlo/karboxylová kyselina 34 : 1, 7 : 1, 5 : 1 a 3 : 1 a hodnoty penetrácie 5.8, 7.3, 9.0 a 11 mm. Pokiaľ pomer mydlo/karboxylová kyselina prekročí 2 : 1, sú získané neprijateľne mäkké tyčinky. Porovnávacie príklady E a F majú pomery mydlo/karboxylová kyselina 2 : 1 a 1 : 1 a hodnoty penetrácie 12.0 a 17.1 mm.

Tabuľka III

Tyčinky s neutrálnym pH s kosolventom oproti porovnávaciemu príkladu G

Príklady:	porov.G	H	I
Zložka	% hmot.	% hmot.	%hmot.
kyselina myristová	17.5	17.5	17.5
myristát sódny	17.5	17.5	17.5
propylénglykol	0.0	15.0	25.0
voda	65.0	50.0	40.0
penetrácia [mm]	17.6	10.2	7.3

Príklady H a I ukazujú, že prídavok kosolventu propylénglykolu vedie k prekvapivému zlepšeniu štruktúry, ktoré je demonštrované vyššou tvrdosťou tyčiniek s vyšším množstvom propylénglykolu. Vodné fáze v H a I, ktoré zahŕňajú propylénglykol a vodu, sú (bez karboxylovej kyseliny) riedke roztoky.

Tabuľka IV

Preferované neutrálne tyčinky

Príklady:	J	K
Zložka	%hmot.	%hmot.
myristát sódny	8.3	7.5
kyselina myristová	13.9	12.5
lauroyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	-	6.2
n-alkylbenzensulfonát sódny	0.6	0.5
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	27.5	18.5
hlina altowhite	4.0	3.6
laktóza	-	10.0
parafín	9.1	8.1
2-hydroxyethansulfonát sódny	3.4	3.1
chlorid sódny	0.3	0.3
vonné látky	-	0.6
glydant	-	0.2
rôzne menej významné látky	28.0	24.9
penetrácia [mm]	6.1	6.6
oter	9.5	8.0
pena	2.5	4.0
pH	7	7

Preferované tyčinky s neutrálnym pH sú pevné tyčinky s výborným oterom a dobrou penivosťou. Príklady J a K obsahujú 22% a 20% celkového množstva monokarboxylovej kyseliny, kde 37% a 37% je neutralizovaných. Príklad J obsahuje 28% syntetického tenzidu, ktorý podporuje pevnosť tyčinky. Príklad K obsahuje 34% celkového množstva podpory pevnosti tyčinky, z ktorého je 24% syntetický tenzid a 10% kosolvent.

Tabuľka V

Nevyvážené prípravky - mäkké porovnávacie príklady

Porovnávacie příklady:	L	M	N
Zložka	% hmot.	% hmot.	% hmot.
myristát sódny	17.5	17.5	-
kyselina myristová	17.5	17.5	-
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	15.0	25.0	41.6
rôzne menej významné látky	1.0	1.6	-
voda	49.0	38.4	58.4
penetrácia [mm]	14.3	13.0	21.7
pH	7.3	7.3	-

Porovnávacie príklady L, M a N v Tabuľke V netvoria pevné tyčinky a majú hodnoty penetrácie 14.3, 13.0 a 21.7. Pozornosť musí byť zameraná na vyváženie množstva karboxylovej kyseliny, podpory pevnosti tyčinky, vody, atď. Pomer kokoyl-2-hydroxyethansulfonátu sódneho a vody je približne rovnaký v porovnávacích príkladoch M a N. Porovnávací príklad N je "vodná fáza" bez karboxylovej kyseliny. Vyvážené prípravky viz príklady O a P.

Tabuľka VI

Tyčinky s neutrálnym pH s dostatočnou podporou pevnosti tyčinky

Príklady:	O	P
Zložka	% hmot.	% hmot.
myristát sódny	9.7	9.0
kyselina myristová	16.2	15.0
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	35.0	40.0
n-alkylbenzensulfonát sódny	0.7	2.0
2-hydroxyethansulfonát sódny	4.0	5.0
chlorid sódny	0.3	0.3
oxid titaničitý	0.3	-
rôzne menej dôležité látky	2.2	2.6
voda	31.6	26.1
penetrácia [mm]	7.6	7.1

V Tabuľke IV má zvýšenie množstva kokoyl-2-hydroxyethansulfonátu sódneho a viac voľnej mastnej kyseliny oproti mydlu za výsledok pevnejšie tyčinky s hodnotami penetrácie 7.6 a 7.1.

Tabuľka VII

Tyčinky s neutrálnym pH bez a s kosolventom

Porovnávacie príklady Q a S oproti R a T

Príklady:	porov.Q	R	porov.S	T
Zložka	% hmot.	% hmot.	% hmot.	% hmot.
myristát sódny	17.5	17.5	17.5	17.5
kyselina myristová	17.5	17.5	17.5	17.5
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	15.0	15.0	25.0	25.0
propylénglykol	-	5.0	-	5.0
rôzne menej dôležité látky	1.0	1.0	1.6	1.6
voda	49.0	44.0	38.4	33.4
pH	7.3	7.3	7.3	7.4
penetrácia [mm]	14.3	10.2	13.0	9.1
otier	7.5	9.0	-	7.5

V Tabuľke VII zvýši prídavok 5% propylénglykolu k príkladu R a T pevnosť tyčiniek z porovnávacích príkladov prípravkov Q a S.

Tabuľka VIII

Tyčinky s neutrálnym pH s karboxylovými kyselinami s rôznou dĺžkou reťazca

Príklady: U V W			
Zložka	% hmot.	% hmot.	% hmot.
laurát sódny (C_{12})	8.4	-	-
palmitát sódny (C_{16})	-	-	8.1
myristát sódny (C_{14})	-	8.1	-
kyselina laurová (C_{12})	14.0	-	-

kyselina myristová (C_{14})	-	13.5	-
kyselina palmitová (C_{16})	-	-	13.5
lauroyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	7.0	6.7	6.7
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	21.1	20.3	20.3
n-alkylbenzensulfonát sódny	0.7	0.7	0.7
kukuričný škrob	7.8	10.8	10.8
hlina altowhite	3.8	3.9	3.9
2-hydroxyethansulfonát sódny	6.1	3.6	3.6
chlorid sódny	0.3	0.3	0.3
vonné látky	0.6	-	0.6
glydant	0.2	0.2	-
rôzne menej významné látky	2.7	4.0	4.0
voda	27.4	27.9	27.3
pH	6.7	7.3	7.5
penetrácia [mm]	11.7	5.7	4.8
oter	5.0	9.5	9.5

Tabuľky VIII a IX ukazujú, že zvýšenie dĺžky reťazca karboxylovej kyseliny zvýši pevnosť tyčiniek. Laurová kyselina (C_{12}, príklad U) má okrajovú penetračnú hodnotu (11.7 mm) a zlý oter. Myristová kyselina (C_{14}, príklad V), palmitová kyselina (C_{16}, príklad W), stearová kyselina (C_{18}, príklad X) a behenová kyselina (C_{22}, príklad Y) majú hodnoty penetrácie 5.7, 4.8, 4.4 a 3.6. Navyše majú tieto tyčinky vynikajúci oter.

Tabuľka IX

Tyčinky s neutrálnym pH s karboxylovými kyselinami s rôznou dĺžkou reťazca

Príklady:	X	Y
Zložka	% hmot.	% hmot.
stearát sódny (C_{18})	8.1	0.0
behenát sódny (C_{22})	-	8.1

kyselina stearová (C_{14})	13.5	-
kyselina behenová (C_{16})	-	13.5
lauroyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	6.7	6.7
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	20.3	20.3
n-alkylbenzensulfonát sódny	0.7	0.7
kukuričný škrob	10.8	10.8
hlina altovhite	3.9	3.9
2-hydroxyethansulfonát sódny	3.6	3.6
chlorid sódny	0.3	0.3
vonné látky	0.6	0.6
glydant	0.2	0.2
rôzne menej významné látky	4.0	4.0
voda	27.3	27.3
pH	6.7	7.2
penetrácia [mm]	4.4	3.6
otěr	9.5	9.5

Tabuľka X

Tyčinky s neutrálnym pH s rôznymi karboxylovými kyselinami

Príklady:	Z	AA	BB
Zložka	% hmot.	% hmot.	% hmot.
myristát sódny	13.8	-	2.9
stearát sódny	-	13.8	6.8
kyselina myristová	23.1	-	4.9
kyselina stearová	-	23.1	11.3
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	22.0	22.0	22.0
n-alkylbenzensulfonát sódny	1.0	1.0	1.0
parafín			
2-hydroxyethansulfonát sódny	5.7	5.7	4.0
chlorid sódny	0.5	0.5	0.5
rôzne menej významné látky	1.4	1.4	2.2
voda	32.0	32.0	31.9
pH	7.1	7.1	7.7
penetrácia [mm]	8.8	7.3	7.2
otěr	9.5	10.0	8.5

Tabuľka X ukazuje, že vzniká pevná tyčinka pokiaľ je základná karboxylová kyselina buď kyselina myristová (pr. Z), kyselina stearová (pr. AA) alebo zmes dvoch karboxylových kyselín (pr. BB).

Tabuľka XI

Tyčinky s neutrálnym pH so zmiešanými karboxylovými kyselinami

Príklady:	CC	DD
Zložka	% hmot.	% hmot.
myristát sódny	1.6	8.7
12-hydroxystearát sódny	3.4	1.0
kyselina myristová	3.4	14.6
12-hydroxystearová kyselina	7.6	1.6
lauroyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	18.3	-
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	9.4	35.0
n-alkylbenzensulfonát sódny	2.5	0.7
lauroylsarkosinát sódny	4.0	-
kokobetain	8.0	-
hlina altowhite	5.5	-
2-hydroxyethansulfonát sódny	-	4.0
parafín	10.0	-
chlorid sódny	1.7	0.4
oxid titaničitý	0.3	-
rôzne menej významné látky	4.1	2.2
voda	20.5	31.9
pH	6.8	7.6
penetrácia [mm]	5.9	5.4
oter	8.5	9.5

Tabuľka XI ukazuje, že zmes karboxylových kyselín, kyseliny myristovej a kyseliny 12-hydroxystearovej tvorý pevné tyčinky; lauroyl-2-hydroxyethansulfonát sódny, kokoyl-2-

hydroxyethansulfonát sódny, n-alkylbenzensulfonát sódny a lauroylsarkosinát sódny sú podpory pevnosti tyčinky v príklade CC a kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny a n-alkylbenzensulfonát sódny sú podpory pevnosti tyčinky v príklade DD. Príklad CC navyše obsahuje 8% kokobetaínu, amfoterného kotenzidu, zosilovača penenia.

Tabulka XII

Tyčinky s neutrálnym pH s inými kationtami ako je sódny ión

Príklady:	EE	FF	GG
Zložka	% hmot.	% hmot.	% hmot.
myristát horečnatý	17.5	-	-
myristát vápenatý	-	17.5	-
myristát hlinitý	-	-	17.5
kyselina myristová	17.5	17.5	17.5
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	25.0	25.0	25.0
propylénglykol	5.0	5.0	5.0
voda	35.0	35.0	35.0
penetrácia [mm]	5.5	8.3	5.6
oter	10.0	8.0	10.0

Tabuľky XII a XIII ukazujú, že karboxylová kyselina môže byť neutralizovaná rôznymi kationtami. Myristát horečnatý, vápenatý a hlinitý (príklady EE, FF a GG) tvoria pevné tyčinky, ale myristát draselný a litný (porovnávacie príklady HH a II) nie. K neutralizácii karboxylových kyselín v príkladoch EE, FF a GG a porovnávacích príkladoch HH a II se používa hydroxid horečnatý, hydroxid vápenatý, hydroxid hlinitý, hydroxid draselný a hydroxid litný.

Tabuľka XIII

Porovnávacie Li a K kationty pri neutrálnom pH

Porovnávacie príklady:	HH	II

Zložka	% hmot.	% hmot.
myristát vápenatý	8.3	-
myristát hlinitý	-	17.5
kyselina myristová	13.9	17.5
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	30.0	25.0
propylénglykol	-	5.0
hlina altowhite	4.0	-
parafín	9.0	-
2-hydroxyethansulfonát sódny	3.4	-
chlorid draselný	0.3	-
propylénglykol	-	5.0
rôzne menej významné látky	1.9	-
voda	28.7	35.0
pH	7.3	7.5
pentrácia [mm]	20.9	15.5

Tabuľka XIV

Tyčinky s neutrálnym pH s rôznymi syntetickými tenzidmi ako podporou pevnosti tyčinky

Príklady:	JJ	KK	LL	MM
Zložka	% hmot.	% hmot.	% hmot.	%hmot.
myristát sódny	25.0	25.0	25.0	25.0
3-laurylsulfát sódny	10.0	-	5.0	-
laurylmethylestersulfonát sódny	-	10.0	5.0	-
lauroylsarkosinát sódny	-	-	-	5.0
propylénglykol	10.0	10.0	10.0	10.0
hlina altowhite	4.0	4.0	4.0	4.0
parafín	6.5	6.5	6.5	6.5
chlorid sódny	2.0	2.0	2.0	2.0
rôzne menej významné látky	1.1	4.1	2.6	2.2
voda	33.4	30.4	31.9	32.3
pH	6.6	-	-	-
pentrácia [mm]	10.0	10.0	10.0	9.5

Tabulka XV

Tyčinky s neutrálnym pH so zmesami rôznych syntetických tenzidov ako podporou pevnosti tyčinky

Príklady:	NN	OO
Zložka	% hmot.	% hmot.
myristát sódny	8.0	8.0
kyselina myristová	25.0	25.0
laurylmethylestersulfonát sódny	-	10.0
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	10.0	10.0
propylénglykol	10.0	4.0
hlina altowhite	4.0	3.0
parafín	6.5	5.0
chlorid sódny	2.0	2.0
rôzne menej významné látky	0.7	4.7
voda	33.9	28.3
pH	-	6.4
pentrácia [mm]	6.0	10.6
oter	10.0	8.5

V tabuľkách XIV A XV sú použité ako podpora pevnosti tyčinky rôzne syntetické tenzidy a všetky výsledné tyčinky sú pevné. Príklady JJ, KK a LL obsahujú 3-laurethsulfát sódny, laurylmethylestersulfonát sódny a zmes týchto dvoch tenzidov. Príklad MM obsahuje zmes laurylmethylestersulfonátu sódneho a lauroylsarkosinátu sódneho, zatiaľ čo príklady NN a OO obsahujú kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny a zmes kokoyl-2-hydroxyethansulfonátu sódneho a laurylmethylestersulfonátu sódneho. 3-laurylsulfát sódny, laurylmethylestersulfonát sódny a lauroylsarkosinát sódny sú veľmi rozpustné tenzidy, ktoré tvoria zriedené roztoky pri pomeroch tenzid/voda 0.4 : 1 alebo nižších a napriek tomu tieto tenzidy pôsobia ako podpora pevnosti tyčinky v príkladoch JJ, KK, LL a MM dokonce aj keď je pomer tenzid/voda 0.3 : 1 a tenzidy v príkladoch sú pravdepodobne úplne rozpustené.

Tyčinky s neutrálnym pH podľa tohto vynálezu sú vyrábané štandardným spôsobom. Stuhnutá tyčinka s neutrálnym pH a spôsob,

ktorý vyžaduje špeciálne podmienky je popísaná v doposiaľ prejednávanej U. S. patentovej žiadosti ser. č. - Kacher a kol., podanej v rovnakom dátume . 3. 1992, ktorá je tu zahrnutá ako referencia. Nasledujúce prostriedky príkladov PP, QQ a RR v Tabuľke XVI môžu byť použité štandardným spôsobom, ale sú preferované ako stuhnuté tyčinky s neutrálnym pH.

Tabuľka XVI

Preferované stuhnuté, neutrálne tyčinky

Príklady:	PP	QQ	RR
Zložka	% hmot.	% hmot.	% hmot.
myristát sódny	8.1	8.0	8.0
kyselina myristová	13.5	13.6	13.6
lauroyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	6.7	6.7	6.5
kokoyl-2-hydroxyethansulfonát sódny	20.3	28.1	28.0
n-alkylbenzensulfonát sódny	0.7	0.7	0.7
kukuričný škrob	10.8	-	-
dextrín	-	7.4	7.3
hlina altowhite	3.9	-	-
parafín	-	0.9	0.9
Jaguar C145	-	-	1.0
2-hydroxyethansulfonát sódny	3.6	4.1	4.0
chlorid sódny	0.3	5.3	5.3
vonné látky	0.6	0.2	0.3
tetrasodná soľ kyseliny ethylen diamintetraoctovej	-	-	0.2
glydant	0.2	0.2	0.2
oxid titaničitý	-	-	0.1
rôzne menej významné látky	4.4	5.4	5.3
voda	26.9	19.5	18.5

Tabuľka XVI ukazuje preferované kozmetické, čistiace tyčinky s neutrálnym pH vyrobené supra, stuhnutá tyčinka spôsobom podľa Kachera a kol. Tyčinky sú pevné tyčinky a kombinujú vynikajúce oterové charakteristiky a dobrú penivosť.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Pevná, obzvlášť jemná, kozmetická, čistiaca tyčinka s neutrálnym pH v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje (a) od 5% do 50% monokarboxylovej kyseliny, ktoré je od 20% do 65% hmotnostných z 5% až 50% monokarboxylovej kyseliny neutralizované; (b) od 15% do 65% vodorozpustnej, organickej, anionickej a/alebo neionickej podpory pevnosti tyčinky a (c) od 15% do 55% hmotnosti celej tyčinky, vody; a

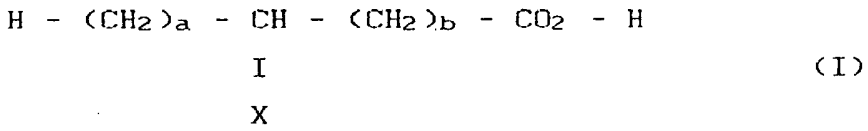
že volná monokarboxylová kyselina tvorí 35% až 80% hmotnostných zo zmesi volnej a neutralizovanej monokarboxylovej kyseliny;

že neutralizovaná monokarboxylová kyselina má katión vybraný zo skupiny pozostávajúcej zo sodíka, horčíka, vápnika, hliníka a ich zmesí; a

že neutrálne pH je od 6.3 do 8.0; a

že čistiaca tyčinka má hodnotu penetrácie od nuly do 12 mm, merané pri 25°C.

2. Čistiaca tyčinka s neutrálnym pH podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že prinajmenšom 80% monokarboxylovej kyseliny má nasledujúci obecný vzorec (I):



(I)

kde:

a + b = 10 až 20

a i b = 0 až 20

X = H, OR, O - C - R_1, R alebo ich zmes

R = C_1 až C_3 alkyl, H alebo ich zmes

R_1 = C_1 až C_3 alkyl; a

že tyčinka má hodnotu penetrácie nižšiu ako 12 mm pri 49°C;

že podpora pevnosti tyčinky je s výhodou vybraná zo skupiny pozostávajúcej z:

I. od 5% do 50% hmotnostných syntetického tenzidu, ktorý je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z alkylsulfátov,

parafínsulfonátov, alkylglycerylethersulfonátov, anionických acylsarkosinátov, methylacyltaurátov, n-alkylbenzensulfonátov, N-acyl glutamátov, alkylglukosidov, esterov alfa-sulfomastných kyselín, acyl 2-hydroxyethansulfonátov, glukosamidov, alkylsulfosukcinátov, alkyletherkarboxylátov, alkylesterov kyseliny fosforečnej, ethoxylovaných alkylesterov kyseliny fosforečnej, methylesterov glukózy, kondenzátov proteínov, alkylethersulfátov s 1 až 12 ethoxy skupinami a ich zmesí, kde tenzidy obsahujú C_8 až C_{22} alkylenové reťazce a ich zmesí a

kde celkové množstvo neutralizovanej monokarboxylovej kyseliny a syntetického tenzidu je s výhodou od 10% do 65% hmotnosti celej tyčinky; a

II. od nuly do 40% hmotnostných kosolventu, ktorý je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z:

(a) neprchavých, vodorozpustných neionických organických rozpúšťadiel vybraných zo skupiny pozostávajúcej z polyolov štruktúry s obecným vzorcom (II):

$$R_3 - O\,(CH_2 - \underset{\substack{|\\ R_4}}{CHO})_k H \qquad (II)$$

kde R_3 = H alebo C_1 až C_4 alkyl, R_4 = H alebo CH_3 a k = 1 až 200, C_2 až C_{10} alkandiolov, sorbitolu, glycerínu, cukrov, derivátov cukrov, močoviny a ethanolamínov s obecným vzorcom (III)

$$(HOCH_2CH_2)_xNH_y \qquad (III)$$

kde x = 1 až 3, y = 0 až 2 a x + y = 3

(b) alkoholov, ktoré obsahujú od 1 do 5 atómov uhlíka a ich zmesí a

III. zmesí (a) a (b).

3. Čistiaca tyčinka s neutrálnym pH podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m,

že neutralizovaná karboxylová kyselina je sódna soľ;

že karboxylová kyselina tvorí od 15% do 30% hmotnosti tyčinky;

že syntetický tenzid tvorí od 10% do 40% hmotnosti tyčinky a syntetický tenzid obsahuje alkylenové reťazce C_{10} až C_{18};

že kosolvent tvorí od 20% do 30% hmotnosti tyčinky a

že monokarboxylová kyselina je vybraná z: X = H a a + b = 12 až 20, alebo X = OH, a = 10 až 16, b = 0, alebo kyseliny 12-hydroxystearovej alebo ich zmesí a

že tyčinka má hodnotu penetrácie od 3 mm do 9 mm a

že tyčinka obsahuje pevný štruktúrny skelet z kryštalickej fáze pozostávajúci z vzájomne spojeného, otvoreného trojrozmerného pletiva predĺžených kryštálov pozostávajúceho z monokarboxylovej kyseliny.

4. Čistiaca tyčinka s neutrálnym pH podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že neutralizovaná karboxylová kyselina tvorí od 30% do 40% hmotnosti karboxylovej kyseliny;

že neutralizovaná karboxylová kyselina je sódna soľ;

že monokarboxylová kyselina tvorí od 20% do 30% hmotnosti tyčinky

že monokarboxylová kyselina X = H a a + b = 12 až 20, alebo je monokarboxylová kyselina je kyselina 12-hydroxystearová a

že voda tvorí od 20% do 30% hmotnosti tyčinky a

že monokarboxylová kyselina je s výhodou vybraná zo skupiny pozostávajúcej z kyseliny myristovej, kyseliny behenovej a kyseliny 12-hydroxystearovej a ich zmesí.

5. Čistiaca tyčinka s neutrálnym pH podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že množstvo syntetického tenzidu je od 20% do 30% hmotnosti tyčinky,

že celkové množstvo neutralizovanej monokarboxylovej kyseliny a syntetického tenzidu je od 25% do 50% hmotnosti tyčinky a

že syntetický tenzid je sódna soľ a je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z alkylsulfátov, alkylglycerylethersulfonátov, n-alkylbenzensulfonátov, esterov alfa-sulfomastných kyselín, acyl 2-hydroxyethansulfonátov, glukosamidov, ethoxylovaných alkylethersulfátov s 1 až 6 ethoxy skupinami a ich zmesí, kde tenzid obsahuje C_{10} až C_{18} alkylenové reťazce a ich zmesi a

že syntetický tenzid je s výhodou acyl 2-hydroxyethansulfonát sódny a ešte výhodnejšie,

že je acyl 2-hydroxyethansulfonát sódny vybraný zo skupiny pozostávajúcej z kokoyl 2-hydroxyethansulfonátu sódneho a lauroyl 2-hydroxyethansulfonátu sódneho a ich zmesí.

6. Čistiaca tyčinka s neutrálnym pH podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že množstvo kosolventu tvorí od 2% do 15% hmotnosti tyčinky, a že je kosolvent vybraný zo skupiny pozostávajúcej z polyolu s obecným vzorcom (II) kde R_3 = H a k= 1 až 5, glycerínu, cukrov, cukorných derivátov, močoviny, ethanolamínov s obecným vzorcom (III) a ich zmesí a

že kosolvent tvorí s výhodou od 2% do 10% hmotnosti tyčinky, a že je kosolvent vybraný zo skupiny pozostávajúcej z propylénglykolu, sacharózy, laktózy, glycerínu a ich zmesí.

7. Čistiaca tyčinka s neutrálnym pH podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje od 0.1% do 60% ďalších zložiek mydlovej čistiacej tyčinky vybraných zo skupiny pozostávajúcej z:

od 0.5% do 3% draselného mydla;

od 0.5% do 3% triethylamóniového mydla;

od 1% do 40% veľmi jemných vo vode nerozpustných materiálov vybraných zo skupiny pozostávajúcej z uhličitanu vápenatého a talku;

od 0.1% do 20% polymérnej podpory zlepšenia pocitu pri styku s pokožkou

od 0.5% do 25% hlinitokremičitanovej hliny a/alebo iných hlín, kde hlinitokremičitany a hliny sú vybrané zo skupiny pozostávajúcej zo zeolitov, kaolínu, kaolinitu, montmorilonitu, atapulgitu, ilitu, bentonitu, halloysitu a kalcinovaných hliniek,

od 1% do 40% soli a hydrátov soli a ich zmesí

kde soľ a hydrát soli má katión vybraný zo skupiny pozostávajúcej zo sodíka, draslíka, horčíka, vápnika, hliníka, líthia, amónia, monoethanolamónia, diethanolamónia a triethanolamónia a kde soľ a hydrát soli má anión vybraný zo skupiny pozostávajúcej z chloridu, bromidu, síranu, metakremičitanu, orthofosforečnanu, difosforečnanu, polyfosfátu, metaboritanu, tetraboritanu, hydrogenuhličitanu, uhličitanu, hydrogenfosforečnanu, 2-hydroxyethansulfonátu, methylsulfátu a mono a polykarboxylátu, ktorý má 6 uhlíkových atómov alebo menej

od 0.5% do 30% škrobu

od 1% do 20% amfoterného kotenzidu vybraného zo skupiny pozostávajúcej z alkylbetaínov, alkylsultaínov

a trialkylaminoxidov a ich zmesí

od 0.1% do 40% hydrofóbneho materiálu vybraného zo skupiny pozostávajúcej z mikrokryštalického vosku, petroláta, karnaubského vosku, palmového vosku, vosku z candelilly, vosku z cukrovej trstiny, triglyceridov odvodených z rastlín, včelieho vosku, vorvaňoviny, lanolínu, vosku z dreva, šelakového vosku, triglyceridov odvodených zo živočíchov, montaru, parafínu, zemného vosku, ceresínu a Fischer-Tropschovho vosku a

že množstvo amfoterného tenzidu je s výhodou od 3% do 10% a preferovaný amfoterný tenzid je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z kokobetaínu, kokoamidopropylbetaínu, kokodimethylaminoxidu a kokoamidopropylhydroxysultaínu a

že tyčinka s výhodou obsahuje od 2% do 35% hydrofóbneho materiálu, ktorý má bod topenia od 49°C (120°F) do 85°C (185°F) a je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z petroláta a vosku a ich zmesí a

že tyčinka s výhodou obsahuje od 3% do 15% hmotnosti celej tyčinky parafínového vosku a

že tyčinka s výhodou obsahuje od 1% do 20% solí, ktoré sú vybrané zo skupiny pozostávajúcej z chloridu sódneho, síranu sódneho, hydrogenfosforečnanu sódneho, difosforečnanu sódneho, tetraboritanu sódneho, octanu sódneho, citrátu sódneho, 2-hydroxyethansulfonátu sódneho a ich zmesí a

že tyčinka ešte výhodnejšie obsahuje soľ v množstve od 4% do 15% a táto soľ je s výhodou vybraná zo skupiny pozostávajúcej z chloridu sódneho a 2-hydroxyethansulfonátu sódneho a

že tyčinka s výhodou obsahuje od 1% do 15% hmotnostných veľmi jemných vo vode nerozpustných materiálov, od 0.1% do 3% polymérnej podpory zlepšenia pocitu pri styku s pokožkou, ktorá je vybraná zo skupiny pozostávajúcej z guaru, kvarternizovaného guaru a kvarternizovaných polysacharidov, od 1% do 15% hlinitokremičitanov a/alebo iných hliniek a od 1% do 15% škrobu, kde škrob je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z kukuričného škrobu a dextrínu.

8. Čistiaca tyčinka s neutrálnym pH v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje prinajmenšom dve fáze a celkové množstvo od 5% do 50% zmesi voľnej a neutralizovanej monokarboxylovej

kyseliny, od 15% do 65% anionickej a/alebo neionickej podpory pevnosti tyčinky a od 15% do 55% vody z hmotnosti tyčinky,

že voľná monokarboxylová kyselina tvorí od 35% do 80% hmotnosti zmesi voľnej a neutralizovanej monokarboxylovej kyseliny a naopak neutralizovaná karboxylová kyselina tvorí od 20% do 65% hmotnosti zmesi a

že jedna z fází obsahuje pevný štruktúrny skelet z kryštalickej fáze pozostávajúcej zo vzájomne spojeného, otvoreného trojrozmerného pletiva predĺžených kryštálov pozostávajúceho predovšetkým zo zmesi voľnej a neutralizovanej karboxylovej kyseliny a

že druhá fáza je zmes vodnej fáze, ktorá má (pokiaľ je meraná samostatne) hodnotu penetrácie väčšiu ako 12 mm až do úplnej penetrácie pri 25°C a

že kozmetická, čistiaca tyčinka má hodnotu penetrácie od nuly do 12 mm meranú pri 25*C pomocou Štandardnej váženej penetrometrickej sondy vážiacej 247 g, ktorá má kónickú ihlu pripojenú k hriadeli s dĺžkou 9 palcov (22.9 cm), ktorá váži 47 g s 200 g na vrcholku hriadeľa, s ktorými dosahuje celkovú hmotnosť 247 g, kónická ihla má na vrcholku rozmer 19/32 palca (1.51 cm) a na špičke 1/32 palce (0.08) a

že zmes vodnej fáze obsahuje od 20% do 95% vody hmotnosti tejto vodnej fáze, a že vodná fáza s výhodou obsahuje od 35% do 75% vody hmotnosti tejto vodnej fáze a

že tyčinka má hodnotu penetrácie od 3 mm do 9 mm pri 25 mm vzorke tyčinky a

že tyčinka s výhodou obsahuje rôzne fáze, ktoré nie sú karboxylovými kyselinami a obsahujú kvapôčky alebo kryštály vybrané z voskov, petroláta a hliniek

že tyčinka obsahuje rôzne fáze, ktoré nie sú karboxylovými kyselinami a obsahujú kvapôčky alebo kryštály syntetického tenzidu.

9. Spôsob výroby pevnej, čistiacej tyčinky s neutrálnym pH, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje: (a) od 5% do 50% monokarboxylovej kyseliny, ktorej je od 20% do 65% hmotnostných zneutralizovaných; (b) od 15% do 65% vodorozpustnej, organickej, anionickej a/alebo neionickej podpory pevnosti tyčinky, ktorá je

vybraná zo skupiny pozostávajúcej zo syntetického tenzidu a neionického kosolventu a ich zmesí a (c) od 15% do 55% hmotnosti celej tyčinky, vody, a že pevná čistiaca tyčinka má hodnotu penetrácie od nuly do 12 mm, merané pri 25°C a spôsob zahŕňa kroky:

I. tvorba homogénnej, tekutej, roztavenej, vodnej zmesi z vody, karboxylovej kyseliny a podpory pevnosti tyčinky miešaním pri teplote od 50°C (120°F) do 95°C (205°F), s výhodou od 75°C do 95°C;

II. neutralizácia od 20% do 65% karboxylovej kyseliny z kroku I hydroxidom, ktorý má katión vybraný zo skupiny pozostávajúcej zo sodíka, horčíka, vápnika, hliníka a ich zmesí;

III. vliatie homogénnej, tekutej, roztavenej zmesi do formy

IV. kryštalizácia tvarovanej, roztavenej zmesi ochladením tak, aby vznikla požadovaná čistiaca tyčinka a

že tekutá, roztavená zmes má viskozitu medzi 10.10^{-3}Pa.s a 4000.10^{-3}Pa.s pri šmykovej rýchlosti od 1 do 5 sec^{-1} od 65°C do 95°C, s výhodou od 100.10^{-3}Pa.s do 2000.10^{-3}Pa.s, ešte výhodnejšie od 500.10^{-3}Pa.s do 1000.10^{-3}Pa.s a

že ochladzovanie v kroku III je s výhodou robené v podmienkach izbovej teploty.

10. Spôsob výroby pevnej, čistiacej tyčinky s neutrálnym pH podľa nároku 9 v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že podpora pevnosti tyčinky je pridávaná po neutralizácii, a že karboxylová kyselina je neutralizovaná hydroxidom sódnym a s výhodou tvorí neutralizovaná karboxylová kyselina od 30% do 40% hmotnosti monokarboxylovej kyseliny,

že neutralizovaná karboxylová kyselina je sódna soľ,

že monokarboxylová kyselina tvorí od 20% do 30% hmotnosti tyčinky,

že syntetický tenzid tvorí od 20% do 30% hmotnosti tyčinky

že voda tvorí od 20% do 30% hmotnosti tyčinky.