

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WiGBI. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
16. AUGUST 1951

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 811 014

KLASSE 30h GRUPPE 1301

A 523 IV a/30h

Carl Norman Anderson, Briarcliff Manor, Westchester, N. Y. (V. St. A.)
ist als Erfinder genannt worden

Elizabeth Arden, Inc., New York, N. Y. (V. St. A.)

Kosmetisches Präparat mit schweißhemmenden Eigenschaften und Verfahren zu seiner Herstellung

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 20. Dezember 1949 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 14. Juni 1951

Die Priorität der Anmeldung in den V. St. v. Amerika vom 6. Mai 1947 ist in Anspruch genommen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Präparat von adstringierender Wirkung, das ein Aluminiumoxy-chlorid als wirksamen Bestandteil enthält, und auf ein Verfahren zu seiner Herstellung und damit zusammenhängende Verbesserungen, durch die die wertvollen Eigenschaften solcher Präparate gesteigert werden.

Es gibt bereits Präparate, die die Eigenschaft haben, die Schweißabsonderung zu hemmen oder aufzuheben. Für diesen Zweck ist früher vorgeschlagen worden, gewisse Hautflächen mit Lösungen zu behandeln, die ein sauer reagierendes Salz eines Leichtmetalls, in der Regel ein Aluminiumsalz, insbesondere das Chlorid und Sulfat, enthalten. Es wurden auch Zink-, Eisen-, Zinn- und Wismutsalze angewendet. Diese Verbindungen zeigten jedoch in vielen Fällen sowohl eine Reizwirkung auf die Haut als auch eine zerstörende Wirkung auf Kleidungsstücke, wodurch die Zugfestigkeit eines Gewebes merklich abnimmt, beson-

ders wenn es der Hitze, z. B. beim Plätten, ausgesetzt wird. Das tritt ein, ganz gleich, ob die Verbindung in Form einer Lösung, einer Emulsion oder eines Kreams verwendet wird. Es ist ferner gefunden worden, daß die Verwendung von Metallsalzen einer schwachen Säure auch insofern keine brauchbare Lösung der Aufgabe bietet, als diese Verbindungen die Schweißabsonderung nicht wirksam hemmen. Es zeigte sich auch, daß der Zusatz von Alkali zu einer Schwächung oder Aufhebung der Wirkung der Verbindung führt.

Die Erfindung zielt auf die Beseitigung dieser Schwierigkeiten ab, indem ein Präparat entwickelt wird, das bei guter adstringierender, schweißhemmender und geruchbeseitigender Wirkung ohne schädlichen Einfluß auf Haut und Textilien bleibt. Das Präparat muß sich einfach und billig herstellen lassen, es muß lange Zeit unverändert haltbar und auch äußerlich von guter Beschaffenheit sein. Die Lösung dieser Aufgabe gelingt, in-

dem man Aluminium-oxy-chlorid als wirksames Prinzip verwendet, zweckmäßig in Verbindung mit einem Träger, einem Feuchthaltungsmittel und einem Emulgierungsmittel. Es wird die Herstellung eines derartigen Präparates beschrieben, das beispielsweise aus einer Kombination von Stearinsäure, Propylenglykol, Glycerinmonostearat, Aluminium-oxy-chlorid und gegebenenfalls dem Salz eines höheren aliphatischen Alkohols, wie Natriumlaurylsulfat, besteht.

Die Erfindung umfaßt die verschiedenen Verfahrensstufen und das Verhältnis einer oder mehrerer Stufen zu jeder der anderen sowie das hierfür erforderliche Präparat, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung im folgenden im einzelnen angegeben sind.

Gemäß der Erfindung kann ein Präparat mit adstringierender und somit schweißhemmender oder -verhindernder und infolgedessen geruchbeseitigender Wirkung dadurch hergestellt werden, daß man ihm als wirksamen Bestandteil ein Aluminium-oxy-chlorid zusetzt, bei dem das Verhältnis von Aluminium zu Chlor 2 : 1 ist. Befriedigende Resultate haben sich bei einem Oxychlorid von der Zusammensetzung



ergeben. Diese Verbindung ist infolge der Komplexbildung schwächer sauer als Aluminiumchlorid. Man kann sie gemäß der britischen Patentschrift 509 815 durch Elektrolyse einer 20%igen Lösung von Aluminiumchlorid erhalten. Man verwendet hierzu Graphitelektroden und ein Asbestdiaphragma und elektrolysiert so lange, bis das Verhältnis von Aluminium zu Chlor 2 : 1 beträgt. Die im Kathodenraum enthaltene Flüssigkeit wird abgezogen und im Vakuum oder durch Zerstäubung getrocknet. Man erhält ein farbloses Erzeugnis, das sich klar, ohne jede Trübung, in Wasser löst. Das Präparat enthält zweckmäßig einen Träger, einen Feuchthalter und ein Emulgierungsmittel. Diese verschiedenen Bestandteile können Einzelverbindungen oder verträgliche Mischungen sein. So kann als Träger eine höhere Fettsäure, wie Stearinsäure und Palmitinsäure, ein mineralisches Öl, z. B. ein weißes Petroleumdestillat, mit einer Viskosität von etwa 65 bis 75 Sayboltsekunden bei 100° und einem spezifischen Gewicht von etwa 0,835 bis etwa 0,845, Bienenwachs, vorzugsweise weiße Sorten, Petroleumgallerte, Walrat, Ceresin und Magnesium- oder Zinkstearat verwendet werden. Der Träger kann zu etwa 8 bis 15%, vorzugsweise etwa 11%, enthalten sein.

Als Emulgierungsmittel können eine erhebliche Anzahl Verbindungen zur Anwendung kommen, wie z. B. die Teilfettsäureester mehrwertiger Alkohole, insbesondere die Ester höherer Fettsäuren, wie Laurin-, Myristin-, Stearin-, Palmitin- und Ölsäuren, mit beispielsweise Glycerin, Zuckeralkoholen, wie Sorbit, Mannit und Dulcit, und deren inneren oder anderen Anhydriden. Mit Teilstern sind solche Verbindungen gemeint, die durch die Reaktion der Fettsäure mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen des Alkohols gebildet sind, wo-

bei aber mindestens eine Hydroxylgruppe nicht an der Reaktion teilnimmt. Als Beispiel hierfür seien die Verbindungen von Glycerin erwähnt, und zwar besonders die Monoester, wie Glycerinmonolaurinat, -monostearat und -monopalmitat. Überdies kann das Emulgierungsmittel ein Salz eines sulfurierten höheren Alkohols, insbesondere ein Kaliumsalz oder Natriumsalz, sein, wie Natriumlaurylsulfat, Natriummyristylsulfat u. dgl. Das Emulgierungsmittel kann aus einer einzigen Verbindung oder einem geeigneten Gemisch bestehen. Es kann in einer Menge von etwa 6 bis 15% verwendet werden; mit etwa 10% sind befriedigende Ergebnisse erzielt worden.

Als Anfeuchtungsmittel, das das Austrocknen des Präparates verhindern oder hemmen soll, kommen mehrwertige aliphatische Alkohole, wie Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Glycol- und ihre niedrigeren Polymeren, Glycerin, Erythrit, Sorbit, Mannit und Dulcit in Betracht. Diese Verbindungen können in Mengen von etwa 3 bis 10%, vorzugsweise 5%, vorhanden sein.

Es hat sich gezeigt, daß das Aluminium-oxy-chlorid deutlich adstringierende Eigenschaften hat, besonders im Vergleich mit den früher benutzten Aluminiumverbindungen, insbesondere Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat. So hat z. B. eine 1%ige Lösung von Aluminium-oxy-chlorid eine ebenso stark adstringierende Wirkung wie eine 15%ige Lösung von Aluminiumsulfat. Dies wurde durch das Schrumpfen von Haut, die vom Bauch eines frisch getöteten Frosches genommen war, nachgewiesen, wobei folgende Ergebnisse erzielt wurden:

Verbindung	Konzentration	Prozentuale Schrumpfung	
Aluminium-oxy-chlorid	5	26,2	100
	10	30,7	
	15	32,4	
Aluminiumsulfat (18 H ₂ O)	5	16,3	105
	10	10,6	
	15	11,9	

Der Prozentsatz des Aluminium-oxy-chlorids in dem Präparat kann etwa 5 bis 20% betragen, wobei etwa 15% bevorzugt werden. Wasser ist zusätzlich zu einem oder mehreren der vorgenannten Bestandteile gewöhnlich in überwiegender Menge in dem Präparat vorhanden.

Nachfolgend sei die Erfindung an Hand einiger Beispiele erläutert. Unter Teilen sind Gewichtsteile zu verstehen.

Beispiel 1

	Teile	
Stearinsäure, dreifach gepreßt	200	
Mineralöl	20	
Bienenwachs	20	120
Glycerinmonostearat	120	
Natriumlaurylsulfat	24	
Propylenglycol	100	
Wasser	800	
Aluminium-oxy-chlorid	300	125
Wasser	300	

Die angegebenen Bestandteile können in der folgenden Weise gemischt werden: Stearinsäure, Mineralöl, Bienenwachs und Glycerinmonostearat werden bei einer Temperatur von etwa 80° geschmolzen. Das Natriumlaurylsulfat wird in 800 Teilen Wasser gelöst und das Propylenglycol zugegeben. Man erhitzt diese Lösung auf annähernd 80° und setzt sie der Stearinsäuremischung zu. Diese Masse wird etwa zum Sieden erhitzt und etwa 2 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Dann wird langsam gerührt, bis die so erzeugte Emulsion erstarrt. Erreicht die Temperatur der Masse Raumtemperatur, d. h. etwa 20 bis 25°, was gewöhnlich 16 Stunden erfordert, so wird eine Lösung des Aluminium-oxy-chlorids in den restlichen 300 Teilen Wasser langsam unter Rühren eingearbeitet. Die Masse wird nun homogenisiert, worauf man sie erstarren, d. h. festwerden läßt. Vor dem Verpacken in Töpfe oder andere Behälter wird die Masse zerrieben und gekühlt. Die Temperatur soll nach dem Zusatz des Aluminium-oxy-chlorids nicht über Raumtemperatur, d. h. etwa 20 bis 25°, ansteigen.

Das vorstehend geschilderte Verfahren führt zu einem Erzeugnis von gleichförmiger Konsistenz, das sich leicht verstreicht und von der Haut leicht aufgenommen wird. Es ist gleichmäßig feinstverteilt sowie von angenehmem Aussehen und Griff. Weiterhin besitzt das Emulgierungsmittel, in dem obigen Beispiel Glycerinmonostearat und Natriumlaurylsulfat, die gewünschten hydrophilen und lipophilen Eigenschaften, so daß das gesamte Wasser und Öl stabil miteinander emulgiert sind und die Emulsion lange haltbar ist.

Das Emulgierungsmittel kann entsprechend den Eigenschaften der verschiedenen Bestandteile des Präparats verschieden gewählt werden. Auf diese Weise erhält man ein besonders stabiles Erzeugnis; für diesen Zweck kann ein Propylenglycolstearat verwendet werden.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Mischungen können in der in Beispiel 1 angegebenen Weise hergestellt werden.

Beispiel 2

	Teile
Stearinsäure	200
Mineralöl	20
weißes Bienenwachs	20
50 stabilisiertes Glycerinmonostearat	160
Propylenglycol	100
Aluminium-oxy-chlorid	300
Wasser	1300
Riechstoff	8 cc

55 Die Stabilisierung des Glycerinmonostearats wird durch Diäthylsäureamid oder Phosphorsäure erreicht.

Beispiel 3

	Teile
60 Stearinsäure	200
Petroleumgallerte	30
weißes Bienenwachs	10

stabilisiertes Glycerinmonostearat	160	
Propylenglycol	50	65
Aluminium-oxy-chlorid	300	
Wasser	1300	

Beispiel 4

	Teile	
Stearinsäure	200	70
Natriumlaurylsulfat	12 g	
Kondensationsprodukt von Oleylalkohol und Polyäthylenglycol	12 g	
Walrat	20	75
Mineralöl	20	
Glycerinmonostearat	120	
Propylenglycol	100	
Aluminium-oxy-chlorid	300	
Wasser	1300	80
Riechstoff	8 cc	

Beispiel 5

	Teile	
Stearinsäure	200	85
Mineralöl	20	
Stearylalkohol	40	
stabilisiertes Glycerinmonostearat	120	
Aluminium-oxy-chlorid	300	
Wasser	1300	90

Beispiel 6

	Teile	
Stearinsäure	200	
Mineralöl	20	95
Stearylalkohol	40	
stabilisiertes Glycerinmonostearat	120	
Propylenglycol	100	
Aluminium-oxy-chlorid	300	
Wasser	1300	100

Die entsprechend diesen Vorschriften hergestellten adstringierenden Präparate sind von weicher, cremartiger Konsistenz, nicht klebrig, leicht streichbar, verschwinden rasch und lassen auf der Haut keinen merklichen Überzug zurück. Das Präparat kann als Lösung, Emulsion oder Krem verwendet werden.

Die Beispiele gelten für eine Emulsion in Kremform. Will man das Präparat in Form einer Lösung herstellen, so kann das folgende Rezept angewandt werden:

	Gewichtsteile	
Wasser	800	
Aluminium-oxy-chlorid	100	
Äthylalkohol	100	115
Riechstoff	0,25 %	

Ein besonderes Kennzeichen des Präparats besteht darin, daß der pH-Wert einer 15%igen Lösung von Aluminium-oxy-chlorid 4,38 ist. Dieser geringen Azidität ist es zuzuschreiben, daß trotz der ausgezeichneten adstringierenden Eigenschaften weder die Haut gereizt noch die Kleidungsstücke geschädigt werden. Vergleichsweise hat eine 15%ige Lösung von Aluminiumsulfat einen pH-Wert von 2,28 und eine entsprechende Lösung von Aluminiumchlorid einen solchen von

2,25. Überdies ist der Aluminiumgehalt einer 15%igen Lösung von Aluminium-oxy-chlorid gleich dem einer 46%igen Lösung von Aluminium-sulfat und einer 33,4%igen Lösung von Aluminiumchlorid.

Ferner ist durch einen 24stündigen Pflasterversuch am menschlichen Körper festgestellt worden, daß die Berührung mit einer 15%igen Lösung von Aluminium-oxy-chlorid keine Hautentzündung hervorruft. Keine der Versuchspersonen reagierte in dieser Weise auf die Lösung. Daraus folgt, daß eine Aluminium-oxy-chlorid-Lösung ohne Reizwirkung ist. Für die Unschädlichkeit des Aluminium-oxy-chlorids auf Textilien ist nachstehend das Ergebnis der gemäß den Richtlinien der American Society of Testing Material durchgeführten Versuche angegeben. Das Präparat wurde in Kremform angewendet:

	Zugfestigkeitsabfall
	%
Wolle	0
Baumwolle	1,4
Acetatkunstseide	1,3
Viskosekunstseide	1,9
Seide	1,8

Es sei hier zum Vergleich daran erinnert, daß Aluminiumchlorid bei der Hydrolyse Salzsäure liefert, während Aluminiumsulfat Schwefelsäure ergibt. Eine normale Lösung von HCl enthält 36 g/l und eine solche von Schwefelsäure 48 g/l. Die bei pH 2,25 frei gewordene Schwefelsäuremenge würde sich auf 0,27 g/l belaufen, während Salzsäure von demselben pH-Wert 0,21 g/l ergäbe. Aluminium-oxy-chlorid würde bei einem pH-Wert von 3,4 annähernd 1/15, bei pH 3,6 annähernd 1/30 und bei pH 4,24 annähernd 1/100 des HCl-Wertes haben. Es ist anzunehmen, daß hierauf die Reizlosigkeit und die Unschädlichkeit auf Textilstoffe zurückzuführen ist.

Da gewisse Änderungen in der Durchführung des oben angegebenen Verfahrens und Abweichungen in der Zusammensetzung gemäß der Erfindung vorgenommen werden können, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen, sind alle Angaben der vorstehenden Beschreibung als erläuternd und nicht als begrenzend anzusehen.

Ebenso sollen die nachfolgenden Patentansprüche alle allgemeinen und speziellen Erfindungsmerkmale und alle Feststellungen über die Tragweite der Erfindung umfassen, die, sprachlich betrachtet, als dazwischenfallend angesehen werden könnten.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Kosmetisches Präparat mit schweißhemmenden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Aluminium-oxy-chlorid mit

einem Verhältnis von Aluminium zu Chlor von 2 : 1 in einem Träger enthält.

2. Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die Aluminiumverbindung in Form einer Lösung, einer Emulsion oder eines Kreams enthält.

3. Präparat nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumverbindung in einer Gewichtsmenge von 5 bis 20, vorzugsweise 15% vorhanden ist.

4. Präparat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen pH-Wert von 4,38 hat.

5. Präparat nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium-oxy-chlorid die Zusammensetzung $Al_6(OH)_{15}Cl_3$ hat.

6. Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine höhere Fettsäure, ein Emulgierungsmittel und ein Anfeuchtungsmittel enthält.

7. Präparat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Anfeuchtungsmittel ein mehrwertiger aliphatischer Alkohol ist.

8. Präparat nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgierungsmittel ein Salz eines sulfurierten höheren Alkohols ist.

9. Präparat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß auch ein Teilfettsäureester eines mehrwertigen Alkohols vorhanden ist.

10. Präparat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Stearinsäure, Propylenglycol und Natriumlaurylsulfat enthält.

11. Präparat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es auch Glycerinmonostearat enthält.

12. Verfahren zur Herstellung des Präparats nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Träger, ein Emulgierungsmittel und ein Anfeuchtungsmittel in flüssigem Zustand vereinigt werden, daß das Gemisch bis zum Erstarren der so erzeugten Emulsion gerührt, etwa auf Raumtemperatur gekühlt und dann eine wäßrige Lösung von Aluminium-oxy-chlorid eingearbeitet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Stearinsäure, Bienenwachs, Mineralöl und Glycerinmonostearat bei einer Temperatur von etwa 80° gemischt, daß Propylenglycol in einer wäßrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat gelöst, die so erhaltene Lösung auf etwa 80° erhitzt und zu der geschmolzenen, die Stearinsäure enthaltenden Masse unter langsamem Rühren zugesetzt und weitergerührt wird, bis die erzeugte Emulsion erstarrt, worauf man die Masse auf etwa 20° abkühlen läßt, um dann eine wäßrige Lösung von Aluminium-oxy-chlorid langsam einzurühren, worauf homogenisiert wird.