



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103118973 B

(45) 授权公告日 2016.03.23

(21) 申请号 201180036428.6

(22) 申请日 2011.07.15

(30) 优先权数据

102010032371.3 2010.07.27 DE

102010054865.0 2010.12.17 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.01.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/003537 2011.07.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/019689 DE 2012.02.16

(73) 专利权人 科莱恩金融 (BVI) 有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉

(72) 发明人 P·克鲁格 M·F·皮尔兹 U·贝克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C01B 15/037(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1151399 A, 1997.06.11,

CN 1288380 A, 2001.03.21,

CN 1433404 A, 2003.07.30,

FR 2804863 A1, 2001.08.17,

US 2004/0074015 A1, 2004.04.22,

审查员 白姝琼

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

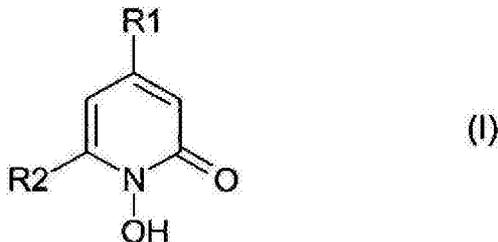
羟基吡啶酮或其盐用于稳定化过氧化氢或释放过氧化氢的物质的用途

(57) 摘要

描述了羟基吡啶酮或其盐用于稳定化过氧化氢或释放过氧化氢的物质的用途。所述稳定化优选在水性组合中进行。

1. 选自由羟基吡啶酮及其盐组成的组的一种或多种物质即组分 d) 用于稳定化选自由过氧化氢和释放过氧化氢的物质组成的组的一种或多种物质即组分 a) 的用途,

其中, 组分 d) 的所述一种或多种物质选自式 (I) 化合物及其盐



其中, R1 是甲基, 以及 R2 是环己基或 2, 4, 4- 三甲基戊基。

2. 根据权利要求 1 的用途, 其特征在于, 组分 a) 的所述一种或多种物质选自由过氧化氢、过氧化脲、过硼酸盐、过硫酸盐及其混合物组成的组。

3. 根据权利要求 1 或 2 的用途, 其特征在于, 所述组分 a) 的物质是过氧化氢。

4. 根据权利要求 1 或 2 的用途, 其特征在于, 组分 d) 的所述一种或多种物质以酸的形式或以其碱金属盐、碱土金属盐或胺盐或者以其与聚合物型反离子的盐的形式存在。

5. 根据权利要求 1 或 2 的用途, 其特征在于, 在一种或多种式 (I) 化合物中或其盐中, R1 是甲基, 以及 R2 是 2, 4, 4- 三甲基戊基。

6. 根据权利要求 1 或 2 的用途, 其特征在于, 在水性组合物中进行所述稳定化。

7. 根据权利要求 6 的用途, 其特征在于, 所述组分 a) 的物质是过氧化氢, 并且所述过氧化氢以 0.5 至 20 重量%的量包含于所述水性组合物中, 基于所述水性组合物的总重量计。

8. 权利要求 6 的用途, 其特征在于, 组分 d) 的所述一种或多种物质以 0.1ppm 至 2 重量%的量包含于所述水性组合物中, 基于所述水性组合物的总重量计。

9. 根据权利要求 8 的用途, 其特征在于, 组分 d) 的所述一种或多种物质以 0.5 至 100ppm 的量包含于所述水性组合物中, 基于所述水性组合物的总重量计。

10. 根据权利要求 6 的用途, 其特征在于, 所述水性组合物具有 2 至 11 的 pH 值。

11. 根据权利要求 10 的用途, 其特征在于, 所述水性组合物具有 7 至 11 的 pH 值。

羟基吡啶酮或其盐用于稳定化过氧化氢或释放过氧化氢的物质的用途

[0001] 本发明涉及羟基吡啶酮或其盐用于稳定化过氧化氢或释放过氧化氢的物质的用途。

[0002] 含有过氧化氢的组合物,且尤其是水性组合物被用于不同的应用。它们在化妆品中例如作为用于毛发的漂白组合物、作为毛发染色剂中的发色组分、还有作为用于烫发制剂中的毛发定型的组分使用。另外的应用例如是牙齿漂白组合物。含过氧化氢的组合物还出现在工业清洗中和家庭清洁中,以及织物漂白中。

[0003] 然而,组合物中的过氧化氢或释放过氧化氢的物质的稳定性经常是不令人满意的。

[0004] 因此,目的是提供用于过氧化氢和释放过氧化氢的物质的新型稳定剂。

[0005] 现已令人惊讶地发现,这样的目的通过使用羟基吡啶酮或其盐得以实现。

[0006] 因此,本发明的主题是一种或多种选自由羟基吡啶酮及其盐(组分 d)组成的组的物质用于稳定化一种或多种选自由过氧化氢或释放过氧化氢的物质(组分 a)组成的组的物质的用途。

[0007] 在下文中也将所述的一种或多种选自由羟基吡啶酮及其盐组成的组的物质称为组分 d) 的物质。

[0008] 所述的一种或多种选自由过氧化氢和释放过氧化氢的物质组成的组的物质在下文中也被称为组分 a) 的物质。

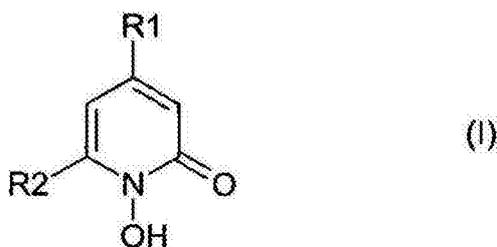
[0009] 通过根据本发明的用途,使过氧化氢和 / 或释放过氧化氢的物质稳定化,由此,例如提高了相应的组合物的储存稳定性。通过提高所述组合物中的过氧化氢和 / 或释放过氧化氢的物质的稳定性,可以增强内容物的效果,例如其清洁效率或漂白效率,或者可以增加这样的制剂的使用寿命。

[0010] 在 EP1347736 中描述了用于毛发处理的氧化性组合物,其含有用于过氧化氢的基于焦磷酸酯、锡酸盐、非那西丁或羟基喹啉、或它们的组合的稳定剂。

[0011] 优选地,组分 a) 的所述一种或多种物质选自由过氧化氢、过氧化脲、过硼酸盐、过硫酸盐及其混合物组成的组。特别优选地,所述组分 a) 的物质是过氧化氢。

[0012] 优选地,组分 d) 的所述一种或多种物质选自式 (I) 化合物及其盐

[0013]



[0014] 其中,R1 是 H 或 C₁-C₄烷基,和 R2 是 H,未取代的或被卤素取代的、支化的或未支化的 C₁-C₂₀- 烷基,未取代的或被卤素取代的 C₅-C₈环烷基,未取代的或被卤素取代的 C₆-C₁₀芳基,或未取代的或被卤素取代的、支化或未支化的 C₇-C₂₀芳烷基。

[0015] 优选地,基团 R2 不被卤素取代。

[0016] 在本发明的一种优选的实施方式中,组分 d) 的所述一种或多种化合物以酸(式 (I) 化合物)的形式或以其碱金属盐、碱土金属盐或胺盐或者以其与聚合物型反离子的盐的形式存在。

[0017] 在一种或多种式 (I) 化合物中或在其盐中, R1 优选为甲基和 R2 优选为环己基或 2, 4, 4- 三甲基戊基。

[0018] 特别优选地,式 (I) 化合物以其醇胺盐的形式,且尤其优选以其单乙醇胺盐的形式存在。这类盐的实例在 DE2234009 中述及。

[0019] 在此特别优选的是 4- 甲基 -6-(2, 4, 4- 三甲基戊基) -1- 羟基 -2- 吡啶酮、4- 甲基 -6-(2, 4, 4- 三甲基戊基) -1- 羟基 -2- 吡啶酮的单乙醇胺盐 (**Octopirox[®]**, Clariant) 以及 4- 甲基 -6-(环己基) -1- 羟基 -2- 吡啶酮和 4- 甲基 -6-(环己基) -1- 羟基 -2- 吡啶酮的单乙醇胺盐 (**Ciclopirox[®]**, Sanofi- Aventis)。

[0020] 这些物质可以借助于文献已知的方法获得,对此参见在 DE2234009 中提及的参考文献。

[0021] 优选地,根据本发明的用途发生在水性组合物中。

[0022] 优选地,水以 40 重量 % 或更多的量,且特别优选以 50 重量 % 或更多的量包含于水性组合物中,基于所述水性组合物的总重量计。

[0023] 所述一种或多种选自自由组分 a) 的过氧化氢和释放过氧化氢的物质组成的组的物质优选以 0.5 至 20 重量 % 的量,特别优选以 1 至 10 重量 % 的量,尤其优选以 1.5 至 7 重量 % 的量,且极其优选以 2 至 7 重量 % 的量包含于所述水性组合物中,基于所述水性组合物的总重量计。在此之中,组分 a) 的物质又优选是过氧化氢,其优选以 0.5 至 20 重量 % 的量,特别优选以 1 至 10 重量 % 的量,尤其优选以 1.5 至 7 重量 % 的量,且极其优选以 2 至 7 重量 % 的量包含于所述水性组合物中,基于所述水性组合物的总重量计。

[0024] 在所述水性组合物中,以优选 0.1 至 20000ppm(0.00001 至 2 重量 %) 的量,特别优选以 0.5 至 1000ppm(0.00005 至 0.1 重量 %) 的量,且尤其优选以 0.5 至 100ppm(0.00005 至 0.01 重量 %) 的量包含组分 d) 的所述一种或多种物质,基于所述水性组合物的总重量计。

[0025] 羟基吡啶酮或其盐可以在根据本发明的用途中与另外的稳定剂结合。另外的合适的稳定剂是例如多聚磷酸酯或其碱金属盐或碱土金属盐、碱金属或碱土金属锡酸盐、非那西丁及其酸盐以及羟基喹啉及其酸盐。

[0026] 作为另外的助剂和添加剂,所述水性组合物可以含有油体、硅油、蜡、表面活性剂、乳化剂、共乳化剂、增溶剂、阳离子型聚合物、成膜剂、富脂剂、加脂剂、抗菌活性物质、保湿剂、溶剂、染料、香料、珠光剂和 / 或遮光剂。

[0027] 水性组合物可以含有有机溶剂。作为有机溶剂,原则上考虑所有一元或多元醇。优选使用具有 1 至 4 个碳原子的醇,诸如乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、甘油、1, 2- 丙二醇和 1, 3- 丙二醇以及由所述醇组成的混合物。进一步优选的醇是具有低于 2000 的相对分子量的聚乙二醇。尤其是使用具有介于 200 和 600 之间的相对分子量的聚乙二醇并以多达 45.0 重量 % 的量使用,以及优选以 5.0 至 25.0 重量 % 的量使用具有介于 400 和 600 之间的相对分子量的聚乙二醇。另外的合适的溶剂是例如三醋精(三乙酸甘油酯)和

1- 甲氧基 -2- 丙醇。

[0028] 水性组合物例如还可以是水性 - 表面活性的或水性 - 含醇的组合物或者是乳液。

[0029] 作为用于调节水性组合物的 pH 值的酸或碱液, 优选使用无机酸, 尤其是 HCl ; 无机碱, 尤其是 NaOH 或 KOH, 和有机酸, 尤其是柠檬酸。

[0030] 优选地, 水性组合物具有 2 至 11, 特别优选 7 至 11, 尤其优选 8 至 11 并且极其优选 8.5 至 11 的 pH 值。

[0031] 根据本发明的过氧化氢或释放过氧化氢的物质的稳定化例如可以在以下应用时利用 : 在用于毛发或牙齿的漂白组合物中, 在氧化性毛发染料中, 在使用过氧化氢或释放过氧化氢的物质时作为用于烫发制剂的定型组分时, 在家庭清洁中, 在氧化性清洁制剂中, 在用于氧化性漂白纤维或织物的组合物中, 在洗涤前喷雾剂、污渍去除剂、表面清洁剂或卫生间清洁剂中。

[0032] 以下实施例和应用应当进一步阐释本发明, 而不是将本发明限制于此。如果没有明确地另外指明的话, 所有的百分比说明都是重量 % (重量%)。

[0033] 实验实施例

[0034] 实施例 1 :

[0035] 将 Solvay (35 重量 % 于水中) 或者 Merck (35 重量 % 于水中) 的过氧化氢溶液用去离子水稀释至约 6.0 重量 % 的过氧化氢含量并用氢氧化钠溶液 (20 重量 %) 调节至 9.0 的 pH 值。向另外的溶液各自添加 8ppm 的 4- 甲基 -6-(2, 4, 4- 三甲基戊基) -1- 羟基 -2- 吡啶酮 (添加剂 A, 溶于丙二醇中)。将溶液在室温 (20°C) 和 40°C 储存 1 周并在储存之前和之后测量过氧化氢含量 (参见表 1)。

[0036] 表 1 过氧化氢含量测量的结果

[0037]

过氧化氢	添加剂 A	过氧化氢含量 立刻 [重量%]	过氧化氢含量 20°C 1 周之后 [重量%]	过氧化氢含量 40°C 1 周之后 [重量%]
Solvay (35 重量%)	无	6.3	4.8	<0.1
Solvay (35 重量%)	有	6.0	6.1	5.9
Merck (35 重量%)	无	5.9	3.9	2.0
Merck (35 重量%)	有	6.1	6.1	5.8

[0038] 实施例 2 :

[0039] 将 Solvay (35 重量 % 与水中) 或者 Merck (35 重量 % 与水中) 的过氧化氢溶液、C₁₄₋₁₇ 烷基仲磺酸钠的溶液 (Hostapur[®] SAS30) 和去离子水如此混合, 使得产生约 6.0 重量 % 的过氧化氢含量以及 5.0 重量 % 的 C₁₄₋₁₇ 烷基仲磺酸钠含量。然后用氢氧化钠溶液 (20 重量 %) 调节至 9.0 的 pH 值。向另外的溶液各自添加 7ppm 的 4- 甲基 -6-(2, 4, 4- 三甲基

戊基)-1-羟基-2-吡啶酮(添加剂 A,溶于丙二醇)。将溶液在室温和 40℃ 储存 1 周并在储存之前和之后测量过氧化氢含量(参见表 2)。

[0040] 表 2 过氧化氢含量的测量结果

[0041]

过氧化氢	添加剂 A	过氧化氢含量 立刻 [重量%]	过氧化氢含量 20℃1 周之后 [重量%]	过氧化氢含量 40℃1 周之后 [重量%]
Solvay (35 重量%)	无	6.1	3.7	0.1
Solvay (35 重量%)	有	6.0	6.1	5.8
Merck (35 重量%)	无	5.9	4.2	1.4
Merck (35 重量%)	有	6.0	6.1	5.2

[0042] 实施例 1 和 2 的结果显示,4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-1-羟基-2-吡啶酮不仅在室温,而且在 40℃ 可以在高 pH 值下明显提高过氧化氢溶液的储存稳定性。

[0043] 实施例 3 :用磺酸盐聚合物增稠的过氧化氢凝胶

[0044]

配方:

水, 去离子的	加至 100 重量%
过氧化氢溶液 (Solvay, 35 重量%, 水性)	17 重量%
Aristoflex [®] AVS	1.0 重量%
丙烯酰氧基二甲基牛磺酸钠/交联聚合物	0.00081 重量%
4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-1-羟基-2-吡啶酮	

[0045] 所述制剂通过将聚合物型增稠剂溶于水中并随后混入过氧化氢溶液来制备。随后用 10 重量% 的氢氧化钠水溶液调节各自的起始 pH 值。所述制剂各自在添加或不添加 8.1ppm (0.00081 重量%) 的 4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-1-羟基-2-吡啶酮的情况下制备。

[0046] 为此将 10ml 的 0.1 重量% 的稳定剂在丙二醇中的溶液溶于 1 升水中并将该溶液作为水相使用。采用丙二醇的空白实验排除了溶剂的影响。同时,各自用碘量法测定过氧化氢含量(参见表 3)。

[0047] 表 3 过氧化氢含量的测量结果

[0048]

起始 pH	8.1 ppm(=0.00081 重量%)的 4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-1-羟基-2-吡啶酮	过氧化氢含量 立刻 [重量%]	过氧化氢含量 在 25°C 2 周之后 [重量%]
9.0	无	6.0	0.4
9.0	有	6.0	6.0

[0049] 由表 3 看出,没有稳定剂的溶液的过氧化氢含量从起始值 6.0 重量 % 下降至 0.4 重量 %,而采用稳定剂的还保持在 6.0 重量 % 的起始值。

[0050] 在使用 10ppm 的 4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-1-羟基-2-吡啶酮单乙醇胺盐(**Octopirox[®]**)时也获得了如实施例 1-3 中描述的类似结果。