

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 128575

Int. Cl. C 08 g 9/00 Kl. 39b⁵-9/00
A 61 k 7/10 30h-13/07

Patentsøknad nr. 2181/69 Inngitt 28.5.1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.12.1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 10.12.1973

Prioritet begjært fra: 29.5.1968 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 17 70 518

Deutsche Texaco Aktiengesellschaft,
Mittelweg 180, Hamburg 13,
Forbundsrepublikken Tyskland.

Oppfinnere: Hans-Albrecht Meyer-Stoll, Kuhlmannstrasse 11,
Rheinkamp, Hans-Heinz Schitteck, Germendonkstrasse 24,
Rheinkamp og Johannes Wöllner, Nordstrasse 5,
Kapellen, Kreis Moers, alle: Forbundsrepublikken
Tyskland.

Fullmektig: Tandbergs Patentkontor A-S

Filmdannende syntetiske harpikser for hårfikserings-
midler og fremgangsmåte ved fremstilling derav.

Det er kjent å anvende oppløsninger av filmdannende syntetiske harpikser som hårfikseringsmiddel. Ved anvendelse av flytende hårfikseringsmidler dreier det seg om vannholdige, alkoholiske oppløsninger som inneholder ca. 2-4 vekt% lakkråstoff hhv. syntetiske harpikser og i tillegg små andeler parfymeolje og lignende. I form av aerosol sprøytbare midler for fiksering av hår, s.k. hårspray, inneholder som regel ca. 3 - 6 vekt% filmdannende syntetisk harpiks, vannfrie alkoholer som isopropanol og/eller ethanol, halogenhydrocarboner som diklormethan som virker som oppløsningsmiddel, og/eller 25 - 75 vekt% av et drivmiddel, som under varemerket "Frigen" ^(R) beskyttede fluorhydrocarboner, eller CO₂ og lignende, og dessuten parfymeoljer, mykningsmidler og andre hjelpemidler.

Av filmdannende syntetiske harpikser for hårfikseringsmidler kan nevnes polyvinylacetat, kopolymerer av vinylpyrrolidon og vinylacetat, og fthalsyreestere, spesielt av pentaerytritol. Syntetiske harpikser på basis av polyvinylimidazol og cellulose-derivater er også kjente som bestanddeler i hårfikseringsmidler, men er av kvalitetsmessige grunner som regel mindre egnede.

Syntetiske harpikser for hårfikseringsmidler på basis av vinylpyrrolidon har den ulempe at de er hygroskopiske og har en ubehagelig lukt. Dessuten er polymerene og kopolymerene forholdsvis kostbare. Det er også kjent at de er forholdsvis vanskelige å vaske ut av håret.

Syntetiske fthalesterharpikser er derimot uegnede på grunn av at de er tilbøyelige til å danne filmflak i håret som er vanskelige å kjemme ut.

Det er allerede blitt forsøkt å overvinne ulempene som hver type av de ovennevnte syntetiske harpikser er beheftet med, ved å blande dem med hverandre, hvorved en eventuell kjemisk vekselvirkning mellom blandingsbestanddelene, f.eks. omforestringer, etherdannelse og lignende, kan inntreffe. Det fremgår f.eks. av tysk utlegnings-skrift nr. 1254292 at foruten andre forbindelser som bestanddel i slike blandinger er det også blitt anvendt mindre mengder av en syntetisk harpiks av 5,5-dimetylhydantoin (DMH) og formaldehyd. Slike syntetiske harpikser fås som kjent ved omsetning av disse utgangsforbindelser, hvorav formaldehydet anvendes i vannoppløsning, ved forhøyet temperatur i nærvær av alkalier og eventuelt også et organisk oppløsningsmiddel. I handelen vanlig forekommende DMH/formalinkondensater som er beregnet for anvendelse i hårfikseringsmidler, har imidlertid molekylvekter av under ca. 500 og er derfor tilbøyelige til å klebe. De er dessuten hygroskopiske og kan spaltes av formaldehyd. Kondensatene er derfor ikke tilstrekkelig lagringsstabile.

Ved foreliggende oppfinnelse tas det derfor sikte på å tilveiebringe en syntetisk harpiks for anvendelse i hårfikseringsmidler og som består av forholdsvis rimelige DMH/formalin-kondensater. Oppfinnelsen angår også en forbedring av i og for seg kjente fremgangsmåter ved fremstilling av DMH/formalin-kondensater for å oppnå produkter med en forholdsvis høy molekylvekt og som helt eller i det vesentlige ikke er beheftet med de ovennevnte ulemper.

Oppfinnelsen angår således en 5,5-dialkylhydantoin-formaldehyd-harpiks for anvendelse i hårfikseringsmidler, erholdt ved omsetning av 5,5-dialkylhydantoin som har under 3 carbonatomer i alkylgruppene, og formaldehyd ved forhøyet temperatur i en alkalisk til svakt sur vandig oppløsning og eventuelt i nærvær av et organisk oppløsningsmiddel med efterfølgende fjernelse av i det minste den vesentlige mengde av vannet og det eventuelle oppløsningsmiddel, og harpiksen er særpreget ved at den er erholdt ved omsetning av 5,5-dialkylhydantoinet og formaldehydet og én eller flere forbindelser med 2 funksjonelle grupper pr. molekyl, idet én av de funksjonelle grupper er en $(-\text{NH}_2)$ - eller $(-\text{CONH}_2)$ -gruppe og den annen er den samme eller en $(-\text{OH})$ -gruppe, og dialkylhydantoinet og den bifunksjonelle forbindelse er omsatt i molforholdet 3: (0,6-7,5), eventuelt i nærvær av et lavere alifatisk keton, fortrinnsvis aceton eller methylethylketon.

Den foreliggende fremgangsmåte ved fremstilling av en 5,5-dialkylhydantoin-formaldehyd-harpiks, hvor 5,5 dialkylhydantoin som inneholder under 3 carbonatomer i alkylgruppene, omsettes med formaldehyd ved forhøyet temperatur i en alkalisk til svakt sur vandig oppløsning og eventuelt i nærvær av et organisk oppløsningsmiddel, med efterfølgende fjernelse av i det minste den vesentlige mengde av vannet og det eventuelle oppløsningsmiddel, er særpreget ved at det til reaksjonsblandingen for omsetningen og/eller etter omsetningen til det methyloerte dialkylhydantoin tilsettes en forbindelse med 2 funksjonelle grupper pr. molekyl, idet én av de funksjonelle grupper er en $(-\text{NH}_2)$ -gruppe eller en $(-\text{CONH}_2)$ -gruppe og den annen er den samme eller en $(-\text{OH})$ -gruppe, og eventuelt et lavere alifatisk keton, og idet den bifunksjonelle forbindelse som tilsettes for omsetningen til det methyloerte dialkylhydantoin, inneholder minst én $(-\text{CONH}_2)$ -gruppe og forbindelsen som tilsettes etter omsetningen til det methyloerte dialkylhydantoin, inneholder minst én $(-\text{NH}_2)$ -gruppe og ingen $(-\text{CONH}_2)$ -gruppe.

Foretrukne utførelsesformer fremgår av underkravene.

Oppfinnelsen er basert på at molekylvekten for i alkalisk til svakt sur oppløsning fremstilte methyloeringsprodukter av DMH kan økes vesentlig og produktenes klebrighet unngås dersom methyloeringen utføres under medomsetning av karbamid, hvorved molekylvekten og produktenes "hårdhet" tiltar med økende karbamidinnhold. Den dermed sammenhengende dårligere oppløselighet av produktene kan overvinnes uten vesentlig å forandre den syntetiske harpiks myk-

128575

4

ningsområde dersom karbamidet anvendes sammen med mindre mengder av et lavere keton, som aceton eller methylethylketon. Karbamidet kan dessuten helt eller delvis erstattes med et diamin, spesielt ethylen-diamin. Tilsetningen av diaminet utføres først når methyloleringen av DMH, med eller uten nærvær av karbamid/keton, er avsluttet og produktet befridd for størstedelen av vannet og eventuelt oppløsningsmidlet. Diaminet bevirker en ytterligere økning av produktets molekylvekt. Det har vist seg at denne virkning inntreffer selv ved anvendelse av høyere diaminer, f.eks. hexamethylendiamin, men de med høyere diaminer fremstilte produkter er imidlertid lavtsmeltende eller klebrige. Med tilsetningen ifølge foreliggende fremgangsmåte av karbamid og ethylendiamin, hvorav den første til en viss grad virker herdende og den siste til en viss grad myknende, er det mulig å gjennomføre den kjente methyloleringsreaksjon av DMH så langt at det oppnås produkter med en molekylvekt av ca. 3000 og derover, og etter behov å regulere produktenes hårdhet eller mykhet slik at de ved foreliggende fremgangsmåte fremstilte produkter egner seg som de eneste eller i det minste hovedsakelige filmdannere for hårfikserings-oppløsninger.

Eksempel 1

115 g (0,9 mol) 5,5-dimethylhydantoin, 18 g (0,3 mol) karbamid, 3,5 g (0,06 mol) aceton og 150 g (1,5 mol) 30% formalin ble i to timer omrørt ved en NaOH-innstilt pH av 11 ved 97 - 98°C. Derefter ble det inndampet til tørrhet, hvorefter 63 g isopropanol og 1,2 g konsentrert saltsyre ble tilsatt og blandingen ble omrørt ytterligere i 2 timer ved 90°C. Etter nøytralisering med triethanolamin ble harpiksoppløsningen inndampet under vakuum inntil harpiksens smeltepunkt var over 90°C. Produktet hadde et smelteområde av 96-106°C.

Eksempel 2

384 g (3 mol) 5,5-dimethylhydantoin, 60 g (1 mol) karbamid, 500 g (5 mol) 30% formalin og 11,6 g aceton ble omsatt med hverandre ved en pH av 10 - 11 og en temperatur av 98°C, hvorefter oppløsningen ble inndampet under vakuum inntil det ble oppnådd et smeltepunkt av 90-95°C. Til dette forkondensat ble det derefter tilsatt 300 g methanol og 5,5 g konsentrert saltsyre, hvorefter det hele ble kondensert i ytterligere 2 timer ved 68 - 72°C. Etter inndampning av oppløsningen under vakuum ble det oppnådd en harpiks med et smelteområde av 105 - 115°C.

Eksempel 3

Til forkondensatet ifølge eksempel 2 ble det tilsatt 350 g n-butanol og 0,55 g konsentrert saltsyre, hvorefter kondensasjonen ble utført i 3 timer ved 113°C. Etter inndampning under vakuum ble det oppnådd en harpiks med et smelteområde av 80 - 90°C.

Eksempel 4

256 g (2 mol) 5,5 dimethylhydantoin, 60 g (1 mol) karbamid, 58 g aceton og 400 g (4 mol) 30% formalin ble omrørt ved en pH av 10-11 i 2 timer ved 85°C, hvorefter det hele ble inndampet under vakuum. Det ble oppnådd en harpiks med et smelteområde av 118-130°C.

Eksempel 5

256 g (2 mol) 5,5 dimethylhydantoin, 60 g (1 mol) karbamid, 11,6 g aceton og 40 g (4 mol) 30% formalin ble omrørt ved en pH av 10 - 11 i 3 timer ved 96°C og inndampet til en oppløsning med høy viskositet. Til denne oppløsning ble det tilsatt 200 g methanol og 3,5 g konsentrert saltsyre, hvorefter kondensasjonen ble utført i 3 timer ved 73°C. Etter inndampning ble det oppnådd en harpiks med et smelteområde av 95-115°C.

Eksempel 6

80,6 g (0,63 mol) 5,5-dimethylhydantoin ble metylolet med 107 g (1,07 mol) 30% formalin i 60 minutter ved 55°C, hvorefter blandingen ble nøytralisert med triethanolamin og inndampet til et faststoffinnhold av 95%. Etter tilsetning av 100 g isopropanol og 15,2 g (ca. 0,2 mol) 80% ethylendiamin ble det hele omrørt i ytterligere 1 time ved 84°C og derefter avvannet azeotropt med isopropanol. Det ble oppnådd en lysegul harpiksoppløsning som inneholdt 50% faststoff og hadde en viskositet av 1 - 2 minutter i et 4 mm DIN-beger ved 20°C. Produktet begynte å smelte ved 106°C.

Eksempel 7

76,8 g (0,6 mol) 5,5-dimethylhydantoin og 120 g (1,2 mol) 30% formalin ble omrørt i 60 minutter ved 88°C, nøytralisert med triethanolamin og derefter inndampet til et faststoffinnhold av ca. 95%. Derefter ble det tilsatt 200 cm³ benzen og 23,8 g (ca. 0,3 mol) 75% ethylendiamin, hvorefter 22 cm³ vann ble avdestillert under tilbakelöp i 3 timer. Derefter ble benzenet avdrevet ved vakuumdestillasjon, og det ble oppnådd en fast harpiks som begynte å bli klebrig ved 100 - 110°C.

128575

6

Eksempel 8

256 g 5,5-dimetylhydantoin og 68,5 g salicylamid ble methylolet med 500 g 30% formalin ved en pH av 6 i 4 timer ved 95°C, hvorefter blandingen ble inndampet under vakuum og avvannet med benzen. Benzen-oppløsningen ble regulert med saltsyre til en pH av 2 og for fullstendig avvanning omrørt i ca. 5 timer ved koketemperatur.

Efter nøytralisering med triethanolamin og inndampning ble det oppnådd en svakt gulaktig harpiks med et smelteområde av 76-88°C.

Anvendelseseksempel

Fra den i eksempel 6 oppnådde syntetiske harpiks som i tørr tilstand begynte å mykne ved 106°C, ble det fremstilt en oppløsning som inneholdt 3,5 vekt% syntetisk harpiks, ca. 60 vekt% vannfri isopropanol og 30 vekt% diklormethan. Til 60 g av denne oppløsning ble det tilsatt 40 g av en i handelen vanlig "Frigen" 11/12"-blanding (70:30), hvorefter det hele ble fylt i en aerosol-sprøytebeholder med hvirvelsprøytehode. I den nedenstående tabell er denne oppløsning blitt betegnet med "A".

På lignende måte ble det fra 1,8 vekt% av hvert av de tørre produkter ifølge eksempel 1 og eksempel 6 fremstilt en ytterligere oppløsning "B".

En ytterligere oppløsning "C" ble fremstilt ved blanding av produktet ifølge eksempel 6 med en i handelen vanlig vinylpyrrolidon/vinylacetat-kopolymer med et molforhold av 70:30 i et vektforhold av 4:1 i samme oppløsningsmiddel som for "A" og "B" med en samlet andel av syntetisk harpiks av 3,5 vekt%.

Egenskapene, spesielt virkningen ved anvendelse som sprøytbare hårfikseringsmidler, til oppløsningene A - C ifølge oppfinnelsen ble sammenlignet med handelsprodukter (hårspray), hvorved sammenlignings-oppløsningene inneholdt følgende filmdannere:

oppløsning D: fthalester

oppløsning E: delvis forsåpet polyvinylacetat

oppløsning F: vinylpyrrolidon/vinylacetat-kopolymer (70:30)

oppløsning G: dimetylhydantoin/CH₂O-kondensat i et molforhold av ca. 3:4 og med en molekylvekt av ca. 480.

oppløsning H: dimetylhydantoin/CH₂O-kondensat med en molekylvekt av 260.

Det bør bemerkes at oppløsningen "G" bare ble fremstilt for sammenligning og ikke utgjør noe handelsprodukt. Det i oppløsningen

"G" anvendte kondensat forekommer i handelen for anvendelse i hårspray, men anvendes ikke alene, men bare i blandinger med syntetiske harpikser. Det i oppløsningen "H" anvendte kondensat er i US patentskrift nr. 3068151, eksempel VIII, foreslått anvendt i hårfikseringsmidler.

Oppløsningene "A" og "H" inneholdt alle ca. 3,5 vekt% syntetisk harpiks.

Bedømmelsen av de i tabellen, sammenstilte egenskaper for hårfikseringsmidlene "A" - "H" ble utført i overensstemmelse med vurderingsskjemaet

1 = meget bra

2 = bra

3 = fortsatt tilfredsstillende

4 = utilfredsstillende

Tabell

Opp- løsning	Hårfikserende egenskaper	Hårets utkjembarhet	Flassdannelse av den syntet- iske harpiksfilm	Ved- heftning	Utvask- barhet
A	2	2	ingen	2	2-3
B	2	2	"	2-3	2
C	1-2	2	"	2	2
D	3-4	3	"	3	2-3
E	2	2	"	2	2
F	2-3	2	"	2-3	2
G	3-4	2-3	sterk	2	2
H	4	3-4	"	3	2

Det fremgår av tabellen at de ved foreliggende fremgangsmåte fremstilte oppløsninger "A" - "C" i det minste er like gode som eller bedre enn de angitte handelsprodukter.

Oppløsninger av de ved foreliggende fremgangsmåte fremstilte syntetiske DMH-harpikser er dessuten praktisk talt farveløse, luktfrie, ikke hudirriterende, nøytrale eller i det minste ikke-korrosive. Dersom de viser en svakt sur reaksjon, er det lett å utføre en nøytralisering, og dersom de reagerer alkalisk, er det mulig å nøytralisere med syrer med en derav følgende bare meget liten misfarvning. De kan uten misfarvning blandes med hverandre og er derved egnede for innbyrdes nøytralisering. Innstilling av en fysiologisk pH ved blanding av harpiksopløsningene er spesielt fordelaktig.

Dessuten er de forenelige med små andeler av vanlige syntetiske harpikser, som vinylpyrrolidon/vinylacetat-kopolymerer eller oljefrie fthalater, hvorved den i og for seg kjente komplettering kan føre til fordelaktige egenskaper.

De ved foreliggende fremgangsmåte fremstilte syntetiske harpikser hadde ved fremstilling ifølge eksemplene 1 - 5 en ved hjelp av osmose bestemt molekylvekt av ca. 800 - 1200, og ifølge eksemplene 6-7 en molekylvekt av 1500 - 3000.

P a t e n t k r a v

1. 5,5-dialkylhydantoin-formaldehyd-harpiks for anvendelse i hårfikseringsmidler, erholdt ved omsetning av 5,5-dialkylhydantoin som har under 3 carbonatomer i alkylgruppene, og formaldehyd ved forhøyet temperatur i en alkalisk til svakt sur vandig oppløsning og eventuelt i nærvær av et organisk oppløsningsmiddel med efterfølgende fjernelse av i det minste den vesentlige mengde av vannet og det eventuelle oppløsningsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d a t harpiksen er erholdt ved omsetning av 5,5-dialkylhydantoinet og formaldehydet og én eller flere forbindelser med 2 funksjonelle grupper pr. molekyl, idet én av de funksjonelle grupper er en $(-\text{NH}_2)$ - eller $(-\text{CONH}_2)$ -gruppe og den annen er den samme eller en $(-\text{OH})$ -gruppe, og dialkylhydantoinet og den bifunksjonelle forbindelse er omsatt i molforholdet 3: (0,6-7,5), eventuelt i nærvær av et lavere alifatisk keton, fortrinnsvis aceton eller methylethylketon.
2. Fremgangsmåte ved fremstilling av en 5,5-dialkylhydantoin-formaldehyd-harpiks ifølge krav 1, hvor 5,5-dialkylhydantoin som inneholder under 3 carbonatomer i alkylgruppene, omsettes med formaldehyd ved forhøyet temperatur i en alkalisk til svakt sur vandig oppløsning og eventuelt i nærvær av et organisk oppløsningsmiddel, med efterfølgende fjernelse av i det minste den vesentlige mengde av vannet og det eventuelle oppløsningsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det til reaksjonsblandingen før omsetningen og/eller etter omsetningen til det methyloberte dialkylhydantoin tilsettes en forbindelse med 2 funksjonelle grupper pr. molekyl, idet én av de funksjonelle grupper er en $(-\text{NH}_2)$ -gruppe eller en $(-\text{CONH}_2)$ -gruppe og den annen er den samme eller en $(-\text{OH})$ -gruppe, og eventuelt et lavere alifatisk keton, og idet den bifunksjonelle

forbindelse som tilsettes för omsetningen til det methyloerte dialkylhydantoin, inneholder minst én (-CONH₂)-gruppe og forbindelsen som tilsettes efter omsetningen til det methyloerte dialkylhydantoin inneholder minst én (-NH₂)-gruppe og ingen (-CONH₂)-gruppe.

3. Fremgangsmåte ifölge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at urinstoff og keton, fortrinnsvis aceton eller methylethylketon, tilsettes för omsetningen til det methyloerte dialkylhydantoin.

4. Fremgangsmåte ifölge krav 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at ethylendiamin tilsettes efter omsetningen til det methyloerte dialkylhydantoin og efter sterk inndampning av reaksjonsblandingen.

5. Fremgangsmåte ifölge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at 5,5-dialkylhydantoin, formaldehyd og urinstoff tilføres i et molforhold av 3: (4,5-7,5) : (0,6-7,5), fortrinnsvis 3:5:1-3:6:6, og ketonet i en mengde av ca. 0,2 mol pr. mol urinstoff.

6. Fremgangsmåte ifölge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at 5,5-dialkylhydantoin, formaldehyd og ethylendiamin tilføres i et molforhold av 3:(4,5-7,5):(0,6-3,0), fortrinnsvis 3:(5-6):(1-1,5).

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 564424

Tysk utl. skrift nr. 1254292 (30h-13/07)

U.S. patent nr. 2956927 (167-87.1), 3068151 (424-71)