

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 160227 B

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3353/81

(51) Int.Cl.⁵ A 61 K 7/13

(22) Indleveringsdag: 27 jul 1981

(41) Alm. tilgængelig: 22 feb 1982

(44) Fremlagt: 18 feb 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 aug 1980 DE 3031535

(71) Ansøger: *Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien; Henkelstrasse 67; D-W 4000 Duesseldorf-Holthausen, DE

(72) Opfinder: Dieter *Schrader; DE, Peter *Flemming; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Middel til samtidig farvning henholdsvis toning, vask og konditionering af menneskehår**

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2661749

(57) Sammendrag:

3353-81

Midlet består af a) et oxidationsfarvemiddel, som indeholder sædvanlige oxidationsfarvestoffer, fortrinsvis 0,02-5vægt% af en kobler- fremkalder- kombination, samt kosmetiske hjælpestoffer, b) 0,5 - 4 vægt% af en kationisk polymer, c) 1-25 vægt% af et anionisk tensid, f.eks. fedtalkoholethersulfater, og d) 1-5vægt% af et amfotert tensid, f.eks. overfladeaktive betainer.

Forholdet ef c): d) skal fortrinsvis udgøre 5:1 - 1:1. Som kationiske polymere foretrækkes kvartære celluloseetherderivater, specielt et produkt som er i handlen under betegnelsen polymer IR 400. Disse kationpolymere giver det farvede hår glans, fyldighed og gør det let at kæmme håret.

DK 160227 B

Opfindelsen angår et middel på basis af oxidationsfarvestoffer til farvning henholdsvis toning, vask og konditionering af menneskehår omfattende et oxidationsfarvemiddel, som indeholder sædvanlige oxidationsfarvestoffer og kosmetiske hjælpemidler.

Det er kendt, at det ved hjælp af oxidationsfarvestoffer farvede henholdsvis tonede hår uden en speciel efterbehandling ikke er glansfuldt, er hårdt at føle på og kun vanskeligt kan redes igennem. For at afhjælpe disse mangler er det allerede blevet anbefalet i en efterfølgende særskilt behandling med skylning på basis af kationiske produkter, at bibringe det ved hjælp af hårfarvemidler på basis af oxidationsfarvestoffer farvede henholdsvis tonede og særskilt vaskede hår, den tidligere eksisterende glans, fyldighed og evne til let at kunne redes igennem. I den tyske patentansøgning P 26 51 749.7 blev det allerede foreslået at reducere disse nødvendige 3-trin af hårbehandling, farvning/toning, vask og konditionering til 2-trin. Til dette formål blev håret først behandlet med et specielt hårfarvemiddel indeholdende et oxidationsfarvemiddel, en kationisk polymer og et anionisk tensid af sulfattypen og derpå med en speciel shampoo, som indeholder mindst et anionisk tensid og fortrinsvis yderligere en kationisk polymer.

Det har nu vist sig, at farvningen henholdsvis toningen og konditioneringen af menneskehår kan gennemføres i én arbejdsgang med et middel, som består af en blanding af et oxidationsfarvemiddel, som indeholder sædvanlige oxidationsfarvestoffer og kosmetiske hjælpemidler, og er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Ved de ifølge opfindelsen anvendte sædvanlige oxidationsfarvestoffer drejer det sig om aromatiske forbindelser, som ved hjælp af oxidationsmidler kan kondenseres til de egentligt farvende forbindelser. Herved skelner man mellem fremkalderstofferne såsom, f.eks. p-phenylendiamin, p-toluyldiamin, o-phenylendiamin, o-toluyldiamin, p-aminophenol, p-aminodi-

phenylamin, o-aminophenol, 2,3,5,6-tetraaminopyrimidin, 4-aminopyrazolonderivater, heterocykliske hydrazoner og koblingskomponenterne, såsom f.eks. resorcin, 2-methylresorcin, α -naphthol, 2,7-dihydroxynaphthalin, pyrocatecol, hydroquinon, 1,5-dihydroxynaphthalin, m-phenylendiamin og derivater heraf, m-aminophenyl, m-toluyldiamin, 2,4-diaminoanisol, 2,6-diaminopyridin.

De farvende præparaters koncentration af kobler-fremkalderkombination udgør 0,02 - 5 vægt%.

De sædvanlige kosmetiske hjælpestoffer, der skal anvendes i forbindelse med opfindelsen, tjener i første række til at bringe midlet på en velegnet form, som f.eks. creme, emulsion, gel eller eventuelt en simpel opløsning. Som sådanne yderligere bestanddele skal f.eks. nævnes befugtnings- eller emulgeringsmidler af den anioniske eller ikke-ionogene type, såsom alkylbenzensulfater, fedtsyrealkanolamider, additionsprodukter af ethylenoxid og fedtalkoholer, fortykkelsesmidler såsom methylcellulose, stivelse, højere fedtalkoholer, paraffinolie, fedtsyrer. Disse tilsætningsstoffer anvendes i det til disse formål sædvanlige mængder, således f.eks. befugtnings- og emulgeringsmidler i koncentrationer fra 0,5 - 30 vægt% og fortykkelsesmidler i koncentrationer fra 0,1 - 25 vægt%, i hvert tilfælde beregnet på præparatets samlede vægt. Til de kosmetiske hjælpemidler hører desuden parfumeolier og hårplejemidler, såsom pantothen-syre og cholesterol.

Egnede anioniske tensider af sulfattypen er svovlsyremonoe-esterne af primære alkoholer (f.eks. af kokosfedtalkoholer, talg-fedtalkoholer eller oleylalkohol) og sådanne sekundære alkoholer. Yderligere egner sig sulfaterede fedtsyrealkanolamider, fedtsyremonoglycerider eller reaktionsprodukter af 1 - 4 mol ethylenoxid med primære eller sekundære fedtalkoholer eller alkylphenoler.

Blandt de anioniske tensider er fedtalkoholethersulfaterne af særlig betydning, specielt sådanne med den almene formel

$R-(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OSO_3Me$, hvori R betegner en alkylgruppe med 10-16 carbonatomer, n er et tal fra 1 til 3, og Me er en salt-dannende base.

5 De anioniske tensider kan foreligge i form af deres natrium-, kalium- og ammoniumsalte samt som opløselige salte af organiske baser, såsom mono-, di- eller triethanolamin. De indgår i midlerne ifølge opfindelsen i en mængde på 1-25 vægt% beregnet på midlets samlede vægt.

10

De amfotere eller zwitterioniske tensider, der skal anvendes i midlet ifølge opfindelsen, indeholder i molekylet såvel sure grupper, såsom f.eks. carboxyl-, sulfo-, svovlsyrehalvestere-, phosphon- eller phosphorsyredelestergrupper, som basisk gruppe, såsom f.eks. amino-, imino- eller ammoniumgrupper. Zwitterioniske forbindelser med en 4 gange substitueret, det vil sige kvaternær ammoniumgruppe, betegnes som betainer, når de i molekylet også har en kovalent bundet syregruppe, og den positive og negative ladning er udlignet intramolekylært. I videre betydning omfatter klassen af betainer også de tilsvarende substituerede kvaternære phosphonium- og tertiære sulfoniumforbindelser. De overfladeaktive betainer har ved nitrogenatomet i almindelighed en højmolekylær alifatisk hydrocarbongruppe med hydrofob karakter og to lavere alkylgrupper med 1-3 carbonatomer, som kan være substitueret med én eller to hydroxygrupper eller kan være forbundet med hinanden direkte eller via et heteroatom. Den vandopløseliggørende carboxylat-, sulfonat- eller sulfatgruppe er forbundet med aminonitrogenet via den fjerde substituent, som for det meste består af en kortkædet alifatisk gruppe, som eventuelt har en dobbeltbinding eller en hydroxylgruppe. Som tensider egner sig også sådanne sulfonatbetainer, ved hvilke den anioniske, vandopløseliggørende gruppe er bundet direkte til den langkædede hydrofobe hydrocarbongruppe, der er ansvarlig for kapilarvirkningen. Sådanne sulfobetainer kan f.eks. fås af de af C_8-C_{20} - α -olefiner med SO_3 fremstillelige sultoner og en tertiær amin med tre kortkædede alifatiske grupper. Typiske eksempler på sådan-

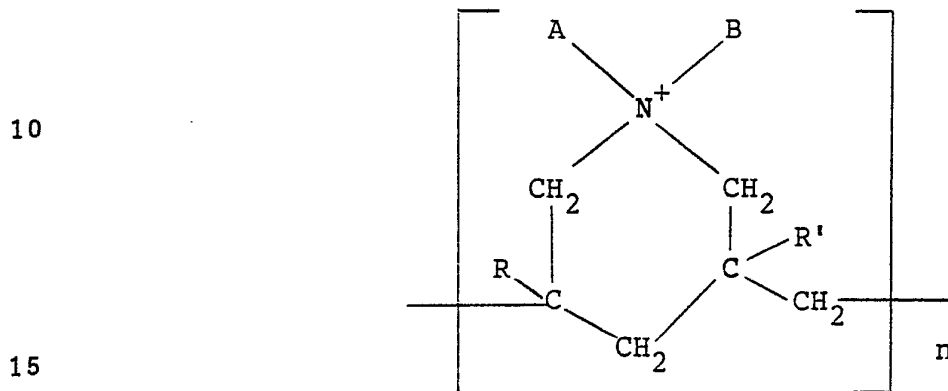
ne overfladeaktive betainer er f.eks. forbindelserne 3-(N-hexadecyl-N,N-dimethyl-ammonium)-propansulfonat, 3-(N-talgalkyl-N,N-dimethylammonium)-2-hydroxypropansulfonat, 3-(N-hexadecyl-N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium)-2-hydroxypropyl-sulfat, 3-(N-kokosalkyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonium)propansulfonat, N-tetradecyl-N,N-dimethylammoniumacetat, N-hexadecyl-N,N-bis-(2,3-dihydroxypropyl)-ammoniumacetat.

Disse overfladeaktive betainer kan f.eks. fremstilles ved at man omsætter den tertiære amin med den hydrofobe, langkædede alifatiske hydrocarbongruppe og de to lavere alkyl- eller hydroxyalkylgrupper med kvaterniseringsmidler, såsom f.eks. 3-chlor-2-hydroxypropannatriumsulfonat, 3-chlor-2-hydroxypropylnatriumsulfat, natriumchloracetat eller propansulton, butansulton eller carbylsulfat. De amfotere tensider indgår i midlerne ifølge opfindelsen i en mængde på 1-5 vægt%, beregnet på midlets samlede vægt. Forholdet af anioniske tensider til amfotere tensider kan i midlerne ifølge opfindelsen ligge i intervallet fra 5:1 til 1:1.

Ved kationiske polymerer, som anvendes i midlerne ifølge opfindelsen drejer det sig om produkter af forskellig opbygning, som er fælles om nærværelsen af en række kvaternære nitrogenatomer. De kvaternære celluloseetherderivater, som er beskrevet i fransk patentskrift nr. 1.492.597, har herved vist sig at være en særligt egnet produktgruppe. Forbindelserne kan fremstilles ifølge den der beskrevne fremgangsmåde ved for-ethring og kvaternisering, idet den nødvendige omsætning kan gennemføres i vilkårlig rækkefølge eller også samtidigt. Det drejer sig f.eks. om forbindelser, som dannes ved omsætning af hydroxyethylcellulose med reaktionsproduktet af 0,7 mol epichlorhydrin og 0,7 mol trimethylamin pr. substitueret anhydroglucoseenhed. Som handelsprodukter, der falder ind under denne gruppe af kvaternære celluloseetherderivater, skal nævnes IR 400, IR 30 M og IR 125 (handelsnavne for af Union Carbide® leverede produkter). Blandt de kvaternære cellulosederivater har produktet IR 400 særlig betydning, idet det giver de bed-

ste egenskaber med henblik på let gennemredning af håret, glans og fyldighed af det behandlede hår.

Yderligere egnede kationiske polymerer til anvendelse i midlerne ifølge opfindelsen er polymerisater med ringstruktur af den almene formel



således som disse er beskrevet nærmere i det amerikanske patentskrift nr. 3.288.770. Desuden kan principielt anvendes alle andre kendte kvaterniserede polymerisater, således som disse f.eks. er beskrevet nærmere i tysk patentansøgning nr. P 25 21 960, tysk patentansøgning nr. P 26 29 922 og amerikansk patentskrift nr. 4.175.572.

25 De kationiske polymerer anvendes i midlerne ifølge opfindelsen i en mængde på 0,5 - 4 vægt% beregnet på midlets samlede vægt.

Fremstillingen af midlet ifølge opfindelsen sker på sædvanlig måde ved indarbejdning af farvestofkomponenterne i en bærer i 30 creme-, emulsion- eller gelform, som består af en blanding af aniontensid, amfotert tensid, kationisk polymer og yderligere nødvendige befugtnings-, emulgerings-, fortykkelsesmidler, hårplejemidler, duftstoffer og vand. Såfremt opnåelsen af en ønsket farvetone kræver, at der også anvendes direkte farvende farvestoffer, indarbejdes disse ligeledes med oxidations- 35 farvestofkomponenterne i bæreren.

Den oxidative kobling, det vil sige fremkaldelsen af farven, foretages hensigtsmæssigt ved hjælp af kemiske oxidationsmidler. Som sådanne kommer specielt hydrogenperoxid og dets additionsprodukter med urinstof, melamin og natriumborat samt
5 blandinger af sådanne hydrogenperoxid-additionsforbindelser med kaliumperoxiddisulfat i betragtning.

Til behandlingen af håret til samtidig farvning/toning, vask og konditionering blandes det af bærerbasis og farvestofkomponenter bestående præparat umiddelbart før anvendelsen med ét
10 af de nævnte oxidationsmidler. Anvendelsen af midlet ifølge opfindelsen kan, uafhængigt af om det drejer sig om en opløsning, en emulsion, en creme eller en gel, ske i svagt sur, neutral eller specielt alkalisk miljø ved en pH-værdi fra 8
15 til 10. Anvendelsestemperaturen ligger derved i området fra 15°C til 40°C. Efter en indvirkningstid på 10 til 45 minutter frembringes der med vand et skum i håret, og dette skylles derpå omhyggeligt. Håret er efter denne 1-trins behandling blevet farvet henholdsvis tonet i den ønskede farvetone, og
20 det er let at gennemrede håret i fugtig tilstand, og efter tørring er håret glansfuldt og fyldigt og behageligt at føle på. Fordelen ved anvendelsen af midlet ifølge opfindelsen består i, at man i ét enkelt behandlingstrin opnår at håret farves henholdsvis tones, vaskes, gøres let at rede igennem og
25 kan behandles i den sædvanlige glansfulde, bløde, fyldige tilstand.

De efterfølgende eksempler skal belyse den foreliggende opfindelse nærmere.

30

35

Eksempler1. Hårfarvemiddel: Middelblond: Vasker og konditionerer
samtidigt

5			
	Fedtalkohol C ₁₂₋₁₈	10,5	vægtdele
	Natriumlaurylethersulfat	6,0	"
	Kokosalkyl-dimethylammoniumbetain	3,0	"
	Polymer IR 400 (Union Carbide®)	1,0	"
10	α-Naphthol	0,04	"
	1,3-bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan	0,01	"
	Resorcin	0,15	"
	p-Toluylendiaminsulfat	0,21	"
	Trilon® BS (ethylendiamintetraeddikesyre)	0,20	"
15	Natriumsulfit	1,00	"
	Ammoniak 25%'ig	6,00	"
	Vand	<u>72,89</u>	"

20 vægtdele af den ovennævnte blanding blev umiddelbart før
 20 anvendelsen blandet med 20 vægtdele 6%'ig hydrogenperoxid-
 opløsning. Blandingen blev anbragt på lyseblondt hår. Efter en
 indvirkningstid på 30 minutter blev der fremkaldt skum med en
 ringe mængde vand og derpå skyllet omhyggeligt. Efter behand-
 25 lingen var hårets farve middelblond, og det kunne let gennem-
 redes i fugtig tilstand. Efter tørringen havde håret en silke-
 agtig glans og et tiltalende blødt og fyldigt greb.

30

35

2. Hårtoningsmiddel: Gyldent kobberfarvet: Vasker og konditionerer samtidig

	Fedtalkohol C ₁₂₋₁₈	10,5	vægtdele
5	Natriumkokosalkylethersulfat	5,0	"
	N-tetradecyl-N,N-dimethylammoniumacetat	3,0	"
	Polymer IR 400	1,0	"
	2,4,5,6-tetraaminopyrimidinsulfatmonohydrat	0,30	"
	2-methylresorcin	0,075	"
10	2,7-dihydroxynaphthalin	0,075	"
	m-aminophenol	0,01	"
	Resorcin	0,05	"
	p-toluylendiaminsulfat	0,10	"
	p-aminophenolhydrochlorid	0,15	"
15	Trilon® BS	0,20	"
	Natriumsulfit	1,00	"
	Ammoniak 25%'ig	6,00	"
	Vand	<u>72,54</u>	"

20 20 vægtdele af ovennævnte blanding blev umiddelbart før anvendelsen blandet med 20 vægtdele 6%'ig hydrogenperoxidopløsning. Blandingen blev anbragt på lysebrunt hår. Efter 20 minutters indvirkningstid blev blandingen bragt til at skumme i håret med en ringe mængde vand, hvorefter håret blev skyllet grundigt. Efter behandlingen var håret tonet gyldent kobberfarvet, og det var let at rede igennem i fugtig tilstand. Efter tørringen havde håret en silkeagtig glans og et blødt fyldigt greb.

30

35

3. Hårfarvemiddel: Sort: Vasker og konditionerer samtidig.

	Fedtalkohol C ₁₂₋₁₈	10,5	vægtdele
	Natriumkokosalkylethersulfat	5,0	"
5	N-hexadecyl-N,N-bis-(2,3-dihydroxypropyl)- ammoniumacetat	3,0	"
	Polymer IR 400	1,0	"
	1,3-bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan	0,35	"
	Resorcin	1,00	"
10	p-toluylendiaminsulfat	3,00	"
	Trilon® BS	0,20	"
	Natriumsulfit	1,00	"
	Ammoniak 25%'ig	8,5	"
	Vand	66,45	"

15

20 vægtdele af ovennævnte blanding blev umiddelbart før anvendelsen blandet med 20 vægtdele 6%'ig hydrogenperoxidopløsning. Blandingen blev anbragt på middelblondt hår. Efter 30 minutters indvirkningstid blev der med en ringe mængde vand fremkaldt skum i håret, som derpå blev skyllet omhyggeligt. Håret var farvet sort efter behandlingen, og det var let at rede igennem i fugtig tilstand. Efter tørringen havde håret en silkeagtig glans og et blødt og fyldigt greb.

20

25

P a t e n t k r a v .

30

1. Middel til samtidig farvning henholdsvis toning, vask og konditionering af menneskehår omfattende et oxidationsfarvemiddel, som indeholder sædvanlige oxidationsfarvestoffer og kosmetiske hjælpemidler, k e n d e t e g n e t ved, at det samtidigt indeholder

35

a) kationiske polymerer, der indeholder kvaternære nitrogenatomer i en mængde på 0,5-4,0 vægt%,

b) anioniske tensider af sulfattypen i en mængde på 1-25 vægt%, og

c) amfotere eller zwitterioniske tensider, som indeholder beta-inderivater i en mængde på 1-5 vægt%,

i hvert tilfælde beregnet i forhold til det samlede middel.

5

2. Middel ifølge krav 1, kendet ved, at det som kationisk polymer indeholder kvaternære celluloseetherderivater.

10

3. Middel ifølge krav 1 og 2, kendet ved, at det som kationisk polymer indeholder reaktionsproduktet mellem hydroxyethylcellulose, 0,7 mol epichlorhydrin og 0,7 mol trimethylamin pr. substitueret anhydroglucoseenhed.

15

4. Middel ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, kendet ved, at det som anionisk tensid indeholder et fedtalkoholethersulfat, navnlig et sådant med den almene formel $R-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-OSO_3Me$, hvor R betyder en alkylgruppe med 10-16 carbonatomer, n er et tal på 1-3 og Me betyder en saltdannende base.

20

5. Middel ifølge krav 1-4, kendt ved, at forholdet af anionisk tensid (b) til amfotert eller zwitterionisk tensid (c) udgør 5:1 til 1:1.

25

6. Middel ifølge krav 1-5, kendt ved, at det indeholder oxidationsfarvestofferne i form af en kobler/fremkalder-kombination i en koncentration på 0,02 - 5 vægt%.

30

35