

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149177 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **0676/80**

(51) Int.Cl.⁴: **A 61 K 7/11**

(22) Indleveringsdag: **15 feb 1980**

(41) Alm. tilgængelig: **16 aug 1981**

(44) Fremlagt: **03 mar 1986**

(86) International ansøgning nr.: --

(30) Prioritet: --

(71) Ansøger: **HELENE *CURTIS INDUSTRIES INC.; Chicago, US.**

(72) Opfinder: **Julius *Wagman; US.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co**

(54) **Hårkonditioneringsmiddel**

(57) Sammendrag:

676-80

Hårkonditioneringsmiddel til opnåelse af lettere frisering og statisk kontrol samt til at bibringe håret fylde og egenskaber, der bevirker, at frisuren holder. Hårkonditioneringsmidlet er et vandigt præparat indeholdende fra ca. 0,02 til ca. 2 vægt-% af en anionisk polymer og fra ca. 0,1 til ca. 5 vægt-% af et kationisk overfladeaktivt middel, der har dannet et vandopløseligt reaktionsprodukt med den anioniske polymer, hvilket reaktionsprodukt er suspenderet i et flydende suspensionsmedium i præparatet, hvorhos det flydende suspensionsmedium i alt væsentligt består af vand.

0

Ved hårbehandling og frisering i en frisørsalon eller hjemme anvendes almindeligvis et hårkonditioneringsmiddel i det nyvaskede og frotterede hår for at opnå lettere udredning af håret, formindske den statiske elektricitet deri og gøre det lettere at frisere. Konditioneringsmidlet sidder i håret et kort tidsrum og skylles derpå ud af håret.

10

De i dag tilgængelige hårkonditioneringsmidler er effektive til de ovennævnte formål, men de gør håret usædvanlig blødt og ude af stand til at holde en frisure.

15

Hårfikseringsmidler såsom polyvinylpyrrolidon har været sat til hårkonditioneringsmidler for at give håret fylde, men de har kun ringe virkning, fordi de i alt væsentligt skylles ud ved afskyllningen af konditioneringsmidlet.

I dansk patentansøgning nr. 5075/69 er beskrevet hårbehandlingsopløsninger, der i nogle tilfælde indeholder en anionisk polymer og et kationisk overfladeaktivt middel.

20

I dansk patentansøgning nr. 1139/78 er beskrevet shampooopræparater, der indeholder et kationisk overfladeaktivt middel sammen med reaktionsproduktet mellem anioniske og kationiske polymere. Det har vist sig, at sådanne produkter er klare opløsninger.

25

I JP A 7935222 er beskrevet hårkonditioneringsmidler, der indeholder kationiske overfladeaktive midler, såsom kvaternære ammoniumsalte, og anioniske polymere, såsom polyacrylsyre eller kollagen-proteinhydrolysater, der er opløst i organiske opløsningsmidler, såsom ethanol eller propylenglycol. Disse midler har den ulempe, at opløsningsmidlerne også opløser og fjerner de naturlige olier på håret. Såfremt vådt hår behandles med disse midler, kan opløsningerne desuden blive ustabile, og uopløselige produkter kan afsættes ujævnt, når der i visse dele af håret forekommer mere vand end i andre.

35

Når et produkt foreligger som en opløsning eller

0 som et solubiliseret præcipitat, som det er tilfældet i
de ovennævnte DK-ansøgninger, er det muligt, at der ved
fortynding (skylning) kan dannes et præcipitat, der af-
sættes på håret. En sådan tilfældig afsætning af "komplek-
5 set" kan frembringe ujævne og for vidtgående afsætninger
på håret. I modsætning hertil omhandler den foreliggende
opfindelse et vandopløseligt reaktionsprodukt mellem en
anionisk polymer og et kationisk overfladeaktivt middel,
der foreligger som uopløselige partikler, der udviser
10 substantivitet over for håret og danner et jævnt lag på
hårfiberen. Overskud af partikelformigt materiale skylles
ud af håret.

Ifølge den foreliggende opfindelse er reaktions-
produktet suspenderet i et flydende suspensionsmedium.
15 Dette viser, at reaktionsproduktet foreligger som små
partikler, der kan holdes flydende i en flydende suspen-
sion. Disse partikler afsættes på håret, når kompositio-
nen ifølge opfindelsen påføres håret, og de forbliver på
håret som partikler på grund af deres substantivitet over
20 for håret, efter at kompositionen er skyllet ud.

I modsætning hertil vil de kendte kompositioner
danne en fast film på håret og ikke diskrete partikler,
når der er fordampet en tilstrækkelig mængde opløsningsmid-
del. I virkeligheden kan de kendte produkter ikke fungere
25 efter hensigten, hvis de ikke danner en fikseringsfilm på
håret.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes
et hårkonditioneringsmiddel, der er ejendommeligt ved, at
det er et vandigt præparat indeholdende fra ca. 0,02 til
30 ca. 2 vægtprocent af en anionisk polymer og fra ca. 0,1
til ca. 5 vægtprocent af et kationisk overfladeaktivt mid-
del, der har dannet et vandopløseligt reaktionsprodukt
med den anioniske polymer, hvilket reaktionsprodukt er
suspenderet i et flydende suspensionsmedium, hvorhos det
35 flydende suspensionsmedium i alt væsentligt består af vand.

Det har vist sig, at det ovenfor beskrevne uopløse-

0

lige reaktionsprodukt er substantivt over for hår og forbliver på håret for at bibringe dette fylde og stivhed, og det kan påvises på håret ved hjælp af et scanning-elektronmikroskop.

5

Ved en foretrukken udførelsesform for opfindelsen indeholder hårkonditioneringsmidlet et vand-dispergerbart fortykkelsesmiddel for at forøge præparatets viskositet og derved holde det uopløselige reaktionsprodukt i suspension i længere tidsrum. Det foretrukne fortykkelsesmiddel er hydroxyethylcellulose. Andre egnede fortykkelsesmidler er gummi arabicum, karaya-gummi, ghatti-gummi, johannesbrødgummi, guar-gummi, irlandsk mos, methylcellulose, hydrolyserede stivelsesarter og lavmolekylære ethylenoxidpolymere. Fortykkelsesmidlerne anvendes hensigtsmæssigt i mængder på fra ca. 0,1 til ca. 5 vægtprocent, afhængigt af fortykkelsesmidlets art og den ønskede viskositet. Et foretrukket område er fra ca. 0,2 til ca. 3 vægtprocent.

10

15

20

25

Egnede kationiske overfladeaktive midler indbefatter kvaternære ammoniumchlorider og -bromider med mindst én langkædet alkylgruppe eller mindst én arylgruppe. Specifikke overfladeaktive midler, som har vist sig egnede, indbefatter oleyldimethylbenzylammoniumchlorid, cetyltrimethylammoniumchlorid og methyl-bis[2-hydroxyethyl]-oleylammoniumchlorid. Det kationiske overfladeaktive middel anvendes i mængder på fra ca. 0,1 til ca. 5 vægtprocent. Et foretrukket område er fra ca. 0,2 til ca. 3 vægtprocent.

30

35

Egnede anioniske polymere indbefatter vinylpolymere med flere fri carboxylsyregrupper i polymerkæden eller alkalimetalsalte deraf. Som eksempler på anioniske polymere, der har vist sig anvendelige, kan nævnes hydrolyserede copolymere af methylvinylether og maleinsyreanhydrid samt natriumsaltene af ethylhalvestere af copolymere af methylvinylether og maleinsyreanhydrid, idet molforholdet mellem methylvinylether og maleinsyreanhydrid i disse polymere ligger i området fra 25:75 til 75:25. Hydrolyserede copolymere af ethylen og malein-

0

syreanhydrid i molforhold i området fra 75:25 til 25:75 er ligeledes anvendelige. Andre anvendelige anioniske polymere indbefatter natriumsaltene af terpolymere af octylacrylamid, en acrylatester og butylaminoethylemethacrylat samt acrylsyrepolymere tværbundet med et polyfunktionelt middel såsom en polyol eller en polyamin. Den anioniske polymer anvendes i mængder fra ca. 0,02 til ca. 2 vægtprocent, fortrinsvis fra ca. 0,05 til ca. 1 vægtprocent.

10

Natriumcarboxymethylcellulose kan ligeledes anvendes som den anioniske polymer i de her omhandlede præparater. Natriumcarboxymethylcellulose er kendt som et fortykkelsesmiddel til vandige systemer. I kombination med et kationisk overfladeaktivt stof har det imidlertid kun ringe eller ingen fortykkende virkning, medmindre det anvendes i hovedsagelig støkiometrisk overskud.

15

Forholdet mellem anionisk polymer og kationisk overfladeaktivt middel er ikke kritisk. Der opnås tilfredsstillende resultater med i alt væsentligt støkiometriske overskud af enten den anioniske polymer eller det kationiske overfladeaktive middel. Det har også vist sig i præparater, som er blevet centrifugeret, at den ovenstående væske er kationisk, selv om præparatet er fremstillet med et i hovedsagen støkiometrisk overskud af den anioniske polymer.

25

Præparaterne kan eventuelt også indeholde farvestof, parfume og konserveringsmiddel. Glutaraldehyd er et foretrukket konserveringsmiddel.

30

Når det her omhandlede præparat anvendes i et nyvasket og frotteret hår, hvorefter overskud af præparatet skylles ud af håret, opnås en lettere udredning og lettere frisering samt statisk kontrol, og håret får fylde og bibringes egenskaber, der bevirker, at frisuren holder efter tørring. Endvidere gør det her omhandlede præparat hårskafteroverfladerne resistente over for spredning af

35

0

talgolie produceret af hovedbunden og vil derfor holde håret renere i længere tidsrum. Sidstnævnte virkning kan ses i mikrofotografier, som viser en stor anlægsvinkel mellem håret og et olieagtigt materiale, når håret påføres en lille dråbe vegetabilsk olie.

5

Opfindelsen belyses nærmere i de efterfølgende eksempler.

0 Eksempel 1

Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra
nedenstående bestanddele:

		<u>Vægtdele</u>
	"Gantrez" AN 119 (1)	0,29
5	"Ammonyx" KP (2)	1,40
	Vand	<u>98,31</u>
		100,00

(1) - fuldstændig hydrolyseret vandopløselig 50:50
molær copolymer af methylvinylether og maleinsyreanhydrid
10 med en gennemsnitsmolekylvægt på ca. 20.000.

(2) - oleyldimethylbenzylammoniumchlorid - 50% aktiv.

Eksempel 2

Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra
nedenstående bestanddele:

		<u>Vægtdele</u>
15	"Gantrez" AN 119	0,18
	"Ammonyx" KP	0,70
	"Natrosol" [®] 250 HHR (3)	0,76
	Vand	<u>98,36</u>
20		100,00

(3) - hydroxyethylcellulose.

Eksempel 3

Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra
nedenstående bestanddele:

		<u>Vægtdele</u>
25	"Gantrez" AN 119	0,15
	"Barquat" CT 429 (4)	1,21
	"Natrosol" [®] 250 HHR	0,75
	Vand	<u>97,89</u>
30		100,00

(4) - cetyltriethylammoniumchlorid - 29% aktiv.

Eksempel 4

Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra
nedenstående bestanddele:

35

0		<u>Vægtdele</u>
	"Gantrez" AN 119	0,15
	"Ethoquad" [®] 0/12 (5)	0,47
	"Natrosol" [®] 250 HHR	0,74
	Vand	<u>98,64</u>
5		100,00

(5) - methyl-bis[2-hydroxyethyl]-oleylammonium-chlorid - 75% aktiv.

Eksempel 5

Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra
10 nedenstående bestanddele:

		<u>Vægtdele</u>
	"Gantrez" AN 119	0,200
	"Ammonyx" KP	1,600
	"Natrosol" [®] 250 HHR	1,400
15	Natriumhydroxid	0,034
	Glutaraldehyd	0,050
	Vand	<u>96,716</u>
		100,000

Eksempel 6

20 Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra
nedenstående bestanddele:

		<u>Vægtdele</u>
	"Gantrez" AN 179 (6)	0,4
	Stearyl-dimethylbenzyl- ammoniumchlorid	2,0
25	"Natrosol" [®] 250 HHR	1,2
	Vand	ad 100,0

NaOH til indstilling af pH-værdien på 3,5-4.

30 (6) - fuldstændig hydrolyseret vandopløselig 50:50
molær copolymer af methylvinylether og maleinsyreanhydrid
med en gennemsnitsmolekylvægt på 80.000.

Eksempel 7

Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra
35 nedenstående bestanddele:

0		<u>Vægtdele</u>
	Carboxymethylcellulose	0,20
	"Ammonyx" KP	1,60
	"Natrosol" ^(R) 250 HHR	1,40
	Vand	<u>96,80</u>
5		100,00

Ved anvendelse af de ovenfor beskrevne præparater i vådt, frotteret hår opnås lettere frisering, og håret bibringes egenskaber, der bevirker, at frisuren holder, når håret er tørret.

10 Eksempel 8

Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra nedenstående bestanddele:

		<u>Vægtdele</u>
	"Gantrez" ES 225 (7)	0,4
15	"Ammonyx" KP	1,6
	"Natrosol" ^(R) 250 HHR	1,4
	Vand	<u>96,6</u>
		100,0

(7) - natriumsalt af ethylhalvesteren af 50:50 molær copolymer af methylvinylether og maleinsyre.

20 Eksempel 9

Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra nedenstående bestanddele:

		<u>Vægtdele</u>
25	"Carbomer" ^(R) 940 (8)	0,2
	"Ammonyx" KP	1,6
	"Natrosol" ^(R) 250 HHR	1,4
	Glutaraldehyd	0,05
	Vand	<u>96,75</u>
30		100,00

(8) - polymer af acrylsyre tværbundet med et polyfunktionelt middel.

35 Eksempel 10

Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra nedenstående bestanddele:

0		<u>Vægtdele</u>
	"Amphomer" (9)	0,2
	"Ammonyx" KP	0,8
	"Natrosol" [®] 250 HHR	1,4
	Vand	<u>97,6</u>
5		100,0

(9) - natriumsalt af octylacrylamid/acrylater/bu-tylaminoethylmethacrylat-polymer.

Ved anvendelse af de ifølge eksempel 7-9 fremstillede præparater i vådt, frotteret hår opnås lettere frisering, og håret bibringes egenskaber, der bevirker, at frisuren holder, når håret er tørret.

Eksempel 11-13

Der fremstilles hårkonditioneringsmidler ud fra nedenstående bestanddele:

15		<u>Vægtdele</u>		
		<u>Eks. 11</u>	<u>Eks. 12</u>	<u>Eks. 13</u>
	"Natrosol" [®] 250 HHR	1,4	1,4	1,4
	"Gantrez" AN 119	0,2	0,2	0,1
	"Ammonyx" KP	1,6	0,8	1,6
20	Vand	96,75	97,55	96,85
	Glutaraldehyd	<u>0,05</u>	<u>0,05</u>	<u>0,05</u>
		100,00	100,00	100,00
	Molforhold -			
	<u>Ækvivalenter AN 119</u>	0,7	1,4	2,8
	Ækvivalenter KP			

25 Ved anvendelse af de ifølge eksemplerne 11, 12 og 13 fremstillede præparater opnås lettere udredning og frisering af håret i våd tilstand samt statisk kontrol og afstivning af håret. Det ifølge eksempel 11 fremstillede præparat giver imidlertid større afstivende virkning
30 end præparaterne ifølge eksempel 12 eller 13.

Præparaterne ifølge eksempel 11, 12 og 13 fremstilles uden fortykkelsesmiddel, således at de indeholdte faste stoffer let kan isoleres ved centrifugering. Præparaterne
35 ifølge eksempel 11 og 12 centrifugeres i 1 time til

- 0 adskillelse af faste stoffer fra de ovenstående væsker,
som har et mælkeagtigt udseende. De ovenstående væsker
viser sig at være kationiske.

Eksempel 14

- Der fremstilles et hårkonditioneringsmiddel ud fra
5 nedenstående bestanddele:

	<u>Vægtdele</u>
"Methocel" [®] E4M (10)	1,4
"EMA-31" [®] (11)	0,4
"Ammonyx" KP	3,2
10 Vand	<u>95,0</u>
	100,0

(10) - methylcellulose med en viskositet på
4000 cp ved 2% 's koncentration i H₂O ved 20°C.

- (11) - fuldstændig hydrolyseret vandopløselig
15 50:50 molær copolymer af ethylenoxid og maleinsyreanhy-
drid med en gennemsnitsmolekylvægt på ca. 100.000.

- Det fremstillede præparat giver let frisering, når
det anvendes i vådt, frotteret hår, og håret bibringes
egenskaber, der bevirker, at frisuren holder, når håret
20 er tørret.

0

P a t e n t k r a v .

1. Hårkonditioneringsmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at det er et vandigt præparat indeholdende fra ca. 0,02 til ca. 2 vægtprocent af en anionisk polymer og
5 fra ca. 0,1 til ca. 5 vægtprocent af et kationisk overfladeaktivt middel, der har dannet et vanduopløseligt reaktionsprodukt med den anioniske polymer, hvilket reaktionsprodukt er suspenderet i et flydende suspensionsmedium, hvorhos det flydende suspensionsmedium i alt væsentligt består af vand.
10

2. Hårkonditioneringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anioniske polymer er en hydrolyseret copolymer af methylvinylether og maleinsyreanhydrid i et molforhold på fra 25:75 til 75:25.

15 3. Hårkonditioneringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anioniske polymer er et natriumsalt af en ethylhalvester af en copolymer af methylvinylether og maleinsyreanhydrid i et molforhold på fra 25:75 til 75:25.

20 4. Hårkonditioneringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anioniske polymer er en acrylsyrepolymer tværbundet med et polyfunktionelt middel.

25 5. Hårkonditioneringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det kationiske overfladeaktive middel er oleyldimethylbenzylammoniumchlorid.

6. Hårkonditioneringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det kationiske overfladeaktive middel er cetyltrimethylammoniumchlorid.

30 7. Hårkonditioneringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det kationiske overfladeaktive middel er methyl-bis[2-hydroxy]-oleylammoniumchlorid.

8. Hårkonditioneringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder fra ca. 0,1
35 til ca. 5 vægtprocent af et fortykkelsesmiddel.

9. Hårkonditioneringsmiddel ifølge krav 8,

0 k e n d e t e g n e t ved, at fortykkelsesmidlet er hydroxyethylcellulose.

10. Hårkonditioneringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anioniske polymer er natriumcarboxymethylcellulose.

Fremdragne publikationer:

DK ans. nr. 5075/69, 1139/78.

GB pat. nr. 1147994.

JP A 79-35522.