



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 649 702 A5

⑤ Int. Cl.⁴: A 61 K 7/075

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 5444/82</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 14.09.1982</p> <p>③① Priorität(en): 14.09.1981 JP 56-144992</p> <p>㉔ Patent erteilt: 14.06.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 14.06.1985</p>	<p>⑦③ Inhaber: Kao Corporation, Chuo-ku/Tokyo (JP)</p> <p>⑦② Erfinder: Abe, Yoshiaki, Arakawa-ku/Tokyo (JP)</p> <p>⑦④ Vertreter: Bovard AG, Bern 25</p>
--	---

⑤④ **Haarbehandlungsmittel.**

⑤⑦ Das Mittel enthält, bezogen auf sein Gesamtgewicht,
(a) 0,001 - 5,0 Gew.-% einer Polyphenolverbindung,
(b) 0,01 - 5,0 Gew.-% eines Chelatbildners und gegebenenfalls
(c) 0,05 - 10,0 Gew.-% mindestens eines Zersetzungsderivats von Keratinmaterial. Die Komponente (c) kann ein Keratin-Hydrolysat, ein Alkalisalz eines oxidativen Zersetzungsproduktes von Keratin oder ein Alkalisalz eines an Thiolgruppen substituierten, reduktiven Zersetzungsproduktes von Keratin, einzeln oder im Gemisch untereinander, sein. Das Haarbehandlungsmittel kann in Form eines beliebigen der bekannten Mittel vorliegen und dessen Anwendung verhindert das Auswaschen von Proteinen bei der Behandlung von Haaren. Ausserdem werden bei Anwendung des Mittels auf Haare, die durch Verschönerungsbehandlungen geschädigt wurden, Sprungkraft und Flexibilität wieder hergestellt. In Form einer Kaltwell- und Fixierlotion ergibt das Mittel hervorragende Frisierwirkung und Frisurerhaltung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Haarbehandlungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels,

a) 0,001–5,0 Gew. % einer Polyphenolverbindung, und

b) 0,01–5,0 Gew. % eines Chelatbildners

enthält.

2. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, zusätzlich

c) 0,05–10,0 Gew. % mindestens eines Zersetzungsderivats von Keratinmaterial, ausgewählt aus der Gruppe von x) Hydrolysaten von Keratinmaterial, y) Alkalisalzen von oxidativen Zersetzungsprodukten von Keratinmaterial und z) Alkalisalzen von an Thiolgruppen substituierten Derivaten von reduktiven Zersetzungsprodukten von Keratinmaterial, enthält.

Bisher wurden für die Verschönerung von Haar zahlreiche verschiedene Behandlungsmittel eingesetzt, durch welche das Haar geschädigt wurde. Beispielsweise schädigen Verschönerungsbehandlungen, wie Waschen mit Schampon, Föntrocknung, Kaltwellen, Färben und Bleichen und andere Verschönerungsbehandlungen das Haar auf Grund des Entzugs von Protein chemisch und physikalisch, so dass die Festigkeit des Haars vermindert wird und dessen Flexibilität verloren geht und gespaltene Enden und gebrochene Haare entstehen.

Um Schädigung des Haars zu vermeiden ist es allgemein üblich, Haarspülungen mit Behandlungsmitteln, die quaternäre Ammoniumsalze enthalten, auszuführen. Obwohl derartige Behandlungen sicherlich wirksam sind, um das Haar zu erweichen und dessen elektrostatische Aufladung zu verhindern, werden jedoch aus dem Haar ausgewaschene Proteine nicht ersetzt, so dass nur eine vorübergehende Wirkung zu erwarten ist.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Haarbehandlungsmittel aufzuzeigen, das eine hervorragende haarschützende Wirkung aufweist und dem Haar eine ausgezeichnete Frisierbarkeit und Frisurerhaltung verleiht.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemässe, in Patentanspruch 1 definierte Haarbehandlungsmittel gelöst.

Ausserdem wurde gefunden, dass die Wirkung des erfindungsgemässen Haarbehandlungsmittels durch Zusatz eines spezifischen, im Patentanspruch 2 definierten Keratinderivats noch weiterhin verbessert werden kann.

Im nachstehenden werden die Erfindung und bevorzugte Ausführungsformen davon beispielsweise erläutert.

Polyphenolverbindungen der Komponente a) sind beispielsweise Fluoroglucin und dessen Derivate, wie Aspidin, Aspidinol und dergleichen; Tanninsubstanzen aus Akazien, Quebrachorinde, Agropyrorepens, Gambir-Katechu, Gallapfel, japanischer Gallapfel, Arnika, Huflattich, Kamille, Limette, Hamamelis, Rosskastanie, Malve, Rhabarber, Salbei, Johannisbrot (Carubin), Eibisch, Birke, Pflirsich, Eiche und dergleichen; Tannin und dessen Derivate, wie Pyrogallol-, Brenzcatechin-tannin und dergleichen, wobei Tannine bevorzugt werden.

Ein bevorzugter Mengenanteil der Komponente a) im erfindungsgemässen Haarbehandlungsmittel ist 0,005–0,1%, wobei diese und die nachstehenden prozentualen Konzentrationsangaben stets in Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Haarpflegemittels, angegeben sind. Als Komponente b) geeignete Chelatbildner sind beispielsweise:

1) Phosphate, wie Pyrophosphate, Tripolyphosphate, Metaphosphate, Hexametaphosphate; Phytate und dergleichen.

2) Salze von Aminosäuren, wie Asparaginsäure, Glutaminsäure; Glycin und dergleichen.

3) Aminopolyacetate, wie Nitritoltriacetate; Iminodiacetate, Äthylendiamintetraacetate; Diäthylentriaminpentaacetate; Glykolätherdiamintetraacetate; Hydroxyäthylimindiacetate; Triäthylentetramin-hexaacetate, Djenkolate und dergleichen.

4) Wasserlösliche Polymere, wie Polyacrylate.

5) Salze von Hydroxycarbonsäuren, wie Glykol-, Apfel-, Hydroxypivalin-, Wein-, Zitronen-, Milch-, Glukon-, Mucin-, Glukuronsäure; Dialdehyd-stärkeoxid und dergleichen; Salze von Itacon-, Methylsuccin-, 3-Methylglutar-, 2,2-Dimethylmalon-, Malein-, Fumar-, Glutamin-, 1,2,3-Propantricarbon-, Aconit-, 3-Buten-1,2,3-tricarbon-, Butan-1,2,3,4-tetracarbon-, Äthantetracarbon-, Äthentetracarbon-, n-Alkenylaconit-, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbon-, Phthal-, Trimesin-, Hemimellith-, Pyromellith-, Benzolhexacarbon-, Tetrahydrofuran-1,2,3,4-tetracarbon-, Tetrahydrofuran-2,2,5,5-tetracarbonsäure und dergleichen.

Die Komponente b) kann im erfindungsgemässen Haarbehandlungsmittel in Form eines Salzes oder einer Säure vorliegen und falls sie ein Salz ist, ist sie vorzugsweise ein Alkalimetallsalz.

Von den vorstehend angeführten Verbindungen werden als Komponente b) Aminopolyessigsäuren oder deren Salze bevorzugt, insbesondere Äthylendiamintetraessigsäure und deren Alkalimetallsalze.

Ein bevorzugter Mengenanteil der Komponente b) im erfindungsgemässen Haarbehandlungsmittel liegt im Bereich von 0,05–0,5%. In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemässe Haarbehandlungsmittel zusätzlich eine Komponente c) in Form mindestens eines Zersetzungsderivats von Keratinmaterial, das beispielsweise nach einer der nachstehenden Methoden hergestellt werden kann:

Hydrolyse von Keratinmaterial; Zersetzung von Keratinmaterial durch Oxidation und Umsetzung des Zersetzungsproduktes in ein Alkalisalz; Zersetzung von Keratinmaterial durch Reduktion, chemische Modifizierung von Thiolgruppen im Zersetzungsprodukt und Umsetzung des erhaltenen Derivates in ein Alkalisalz.

Als Ausgangsprodukte geeignete Keratinmaterialien, im nachstehenden kurz «Keratin» genannt, sind beispielsweise tierische und menschliche Haare, Federn, Fingernägel, Hörner, Hufe, Schuppen und dergleichen, wobei Wolle, menschliches Haar und Federn bevorzugt werden. Diese Materialien können der Oxidations- oder Reduktionsreaktion als solche unterzogen werden nötigenfalls jedoch zerschnitten oder auf eine zweckentsprechende Teilchengrösse zerkleinert oder Vorbehandlungen, wie Waschen und Entfetten, unterzogen werden.

Die Zersetzung der Keratinmaterialien kann nach einer beliebigen der nachstehenden Methoden ausgeführt werden.

1) Hydrolyse

a) Hydrolyse mit Säure:

Geeignete Säuren sind beispielsweise anorganische Säuren, wie Chlorwasserstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Salpeter-, Bromwasserstoffsäure und dergleichen; organische Säuren, wie Essig-, Ameisen-, Oxalsäure und dergleichen.

Die Hydrolyse mit Säure erfolgt nur an den Polypeptidketten des Keratins ohne weitere Veränderungen, so dass die erhaltenen Zersetzungsprodukte zu besseren Resultaten führen, als durch Hydrolyse mit Alkalien erhaltene Zersetzungsprodukte.

b) Hydrolyse mit Alkali:

Geeignete Alkalien sind beispielsweise anorganische Alkalien, wie Natrium-, Kalium-, Lithium-, Barium-hydroxid, Natrium-, Kalium-, Lithium-carbonat, Natriumsilikat, Borax und dergleichen.

c) Hydrolyse mit Enzym:

Geeignete Enzyme sind beispielsweise saure Proteinasen, wie Pepsin, Protease A, Protease B und dergleichen; neutrale Proteinasen, wie Papain, Promelin, Thermolysin, Trypsin, Pronase, Chymotrypsin und dergleichen.

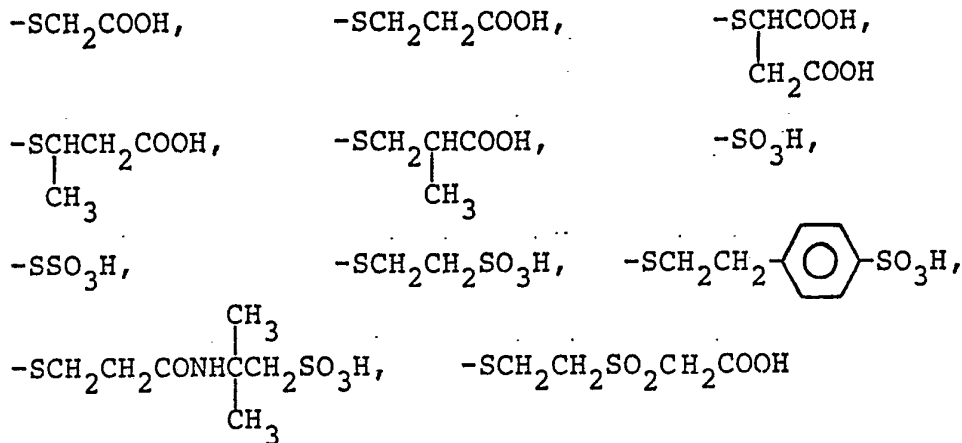
Die mittels Enzymen erhaltenen Hydrolysate zeigen eine engere Molekulargewichtsverteilung als mit Säuren oder Alkalien erhaltene Hydrolysate und enthalten verminderte Mengenanteile an freien Aminosäuren, so dass sie für die Verwendung als Kosmetika vorteilhafter sind.

Die nach einer der vorstehenden Methoden erhaltenen Hydrolysate sollen bevorzugt ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 200–5000 aufweisen, da die Adsorption von Keratin-Zersetzungsprodukten auf Haaren vom Molekulargewicht des jeweiligen Produkts abhängig ist und ein Produkt mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 am leichtesten von Haaren adsorbiert wird, während Produkte mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von mehr als 5000 von Haaren kaum adsorbiert wird.

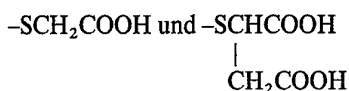
Es ist vorteilhaft, wenn in den Zersetzungsprodukten des Keratins so viel als möglich Disulfidbindungen erhalten bleiben und es ist in dieser Hinsicht empfehlenswert, ein Keratinmaterial hoher Reinheit zu verwenden und die Hydrolyse unter milden Bedingungen auszuführen.

2) Zersetzung durch Oxidation

Die Oxidation von Keratin kann nach verschiedenen bekannten Methoden erfolgen und ist beispielsweise von N.H.



wovon diejenigen der Formeln



bevorzugt werden.

Die chemische Modifikation der Thiolgruppen kann auf Basis bekannter Methoden ausgeführt werden, wie beispielsweise beschrieben von N.H. Leon in «Textile Progress», Bd. 7 (1975); von Shigeru Daikyo in «Yuki Ioo Kagobutsu (Organic Sulfur Compounds)», publiziert von Kagaku Dojin (1968) und von Masami Oku in «Kobinshi Jikkengaku Koza (Course of Experiments of Polymers)», Bd. 12, publiziert von Kyoritsu Shuppan (1957).

Leon in «Textile Progress», Bd. 7, S. 1 (1975) beschrieben. Von Oxidationsmitteln, die organisch oder anorganisch sein können, werden solche bevorzugt, die elektrophil auf die Disulfidbindungen (S–S Bindungen) in der Keratinstruktur wirken. Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise organische Persäuren, anorganische Peroxosäuren und deren Salze, Permangansäure und deren Salze, Chromsäuren und verwandte Verbindungen, Halogene, Peroxide, Oxisäuren und deren Salze und dergleichen, wobei organische Persäuren, wie Peressig-, Perameisen- und Perbenzoesäure bevorzugt werden.

In dieser Reaktion werden die Disulfidbindungen des Keratins zu Sulfonsäure (–SO₃H) gespalten.

3) Zersetzung durch Reduktion und chemische Modifikation der Zersetzungsprodukte

Für die Reduktion von Keratin werden Reduktionsmittel, die organisch oder anorganisch sein können, von der Art bevorzugt, welche die Disulfidbindungen in der Keratinstruktur in Thiolgruppen (–SH) spalten und im allgemeinen nucleophil auf die Disulfidbindungen wirken. Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise organische Reduktionsmittel, wie Mercaptoäthanol, Thioglykolsäure, Benzylmercaptan, 1,4-Dithiothreit, Tributylphosphin und dergleichen; anorganische Reduktionsmittel, wie Sulfide, z.B. Natriumhydrogensulfid und -hydrosulfid, metallische Hydride, z.B. Lithium-aluminiumhydrid.

Die durch Reduktion von Keratin erhaltenen Zersetzungsprodukte werden dann an den Thiolgruppen chemisch modifiziert und die erhaltenen Derivate werden im nachstehenden als «Keratin-reduktionsderivat» bezeichnet. An den Thiolgruppen substituierte Derivate sind beispielsweise solche der Formeln:

Alkalische Salze der durch Oxidation von Keratin erhaltenen Zersetzungsprodukte oder durch Reduktion von Keratin und Modifikation der Zersetzungsprodukte erhaltenen Derivate sind beispielsweise anorganische Alkalimetallsalze, wie Salze von Natrium, und Kalium und dergleichen; Ammoniumsalze; und Salze mit organischen Basen, wie Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol, Aminomercaptopropandiol, Triisopropanolamin, Glycin, Histidin, Alginin und dergleichen. Diese Salze können separat hergestellt und dem Haarbehandlungsmittel beigemischt werden. Alternativ können dem Haarbehandlungsmittel das oxidative Zersetzungsprodukt oder das Reduktionskeratinderivat und ein alkalisches Material beigemischt und in diesem zu einem entsprechenden Salz umgewandelt werden. Geeignete alkalische Materialien beispiels-

weise anorganische, wie Natrium- und Kaliumhydroxid und -carbonat, Ammoniak und dergleichen; und organische, wie Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-äthyl-1,3-propan-diol, 2-Amino-1-butanol, Triisopropanolamin, Diisopropanolamin, Monoisopropanolamin, Lysin, Alginin, Histidin, Hydroxylysin und dergleichen. Diese alkalischen Materialien werden vorzugsweise in einem Mengenanteil von 0,1–8 Äquivalenten, bezogen auf die Carboxyl- oder Sulfonylgruppen im oxidativen Zersetzungsprodukt oder im Keratin-Reduktionsderivat, eingesetzt. Derartige Produkte können im erfindungsgemässen Haarbehandlungsmittel entweder einzeln oder im Gemisch untereinander als Komponente c), vorzugsweise in einem Mengenanteil von 0,1–1,0% eingesetzt werden.

Das erfindungsgemässe Haarbehandlungsmittel kann auf übliche Art hergestellt werden, beispielsweise durch Lösen der Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c) in einem zweckentsprechenden Lösungsmittel, oder durch Bildung einer Emulsion, Suspension oder eines Gels unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln.

Geeignete Lösungsmittel hierfür sind beispielsweise Wasser, niedere Alkohole mit 1–3 C-Atomen, Propylenglykol, Glycerin und dergleichen.

In Abhängigkeit vom vorgesehenen Verwendungszweck können dem erfindungsgemässen Haarbehandlungsmittel noch weitere Hilfsmittel in Mengenanteilen, welche die Wirkung des Haarbehandlungsmittels nicht beeinträchtigen, beigemischt werden, beispielsweise oberflächenaktive Mittel, wie anionaktive, kationaktive, nichtionogene und amphotere Mittel; Öle und Fette, wie aliphatische höhere Alkohole, La-

nolinöl, Ester und Flüssigparaffin und dergleichen; Verdickungsmittel, wie Hydroxyäthyl-, Methyl-, Hydroxypropylmethyl-cellulose und dergleichen; Konservierungsmittel; Duftstoffe und dergleichen.

Das so erhaltene Haarbehandlungsmittel kann in Form einer wässrigen Lösung, äthanolischen Lösung, Emulsion, Suspension oder eines Gels vorliegen und auf bekannte Art als Schampon, Spül- oder Konditionierungsmittel, Vorwaschmittel, Haarspray, Bürstlotion, Fixierungslotion, Verfestiger, Haartonic und dergleichen eingesetzt werden. In den nachstehenden Beispielen 1–9 und Synthesemethoden A–C wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

Zur Bestimmung der lockenbildenden und frisurerhaltenden Wirkung wurden die Haarbehandlungsmittel A, B und C der nachstehenden Zusammensetzung hergestellt und geprüft. Die erhaltenen Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Prüfmethode:

In jedes der Haarbehandlungsmittel wurde je eine Strähne von japanischem Frauenhaar von 5 g Gewicht und einer Länge von 20 cm während 10 min eingetaucht, gespült, auf ein Glasrohr von 1 cm Durchmesser gewickelt und während 5 min mit einem Fön getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die Strähne vom Glasrohr abgenommen und das Ausmass der Lockenbildung und die Frisurerhaltung nach Stehenlassen der gelockten Strähne in einem Zimmer während bestimmter Zeitdauer gemessen.

Das Ausmass der Lockenbildung wurde nach der nachstehenden Formel prozentual errechnet:

$$100 - \frac{\left[\begin{array}{c} \text{Länge der gelockten} \\ \text{Strähne unmittelbar nach} \\ \text{dem Abnehmen} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Länge der gelockten} \\ \text{Strähne nach t min} \\ \text{bzw. h} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{Länge der gelockten Strähne} \\ \text{unmittelbar nach dem Abnehmen} \end{array} \right]} \times 100$$

Zusammensetzung der Haarbehandlungsmittel in Gew. %

	A	B	C
Tannin (Pharmacopoe)	0,01	0,01	–
Dinatriumäthylendiamin-tetraacetat	0,10	–	0,1
Wasser ad	100,00	100,00	100,00

Die Zusammensetzung A ist eine Ausführungsform des erfindungsgemässen Haarbehandlungsmittels und die Zusammensetzungen B und C sind Vergleichsprodukte.

Tabelle 1

Haarbehandlungsmittel	Prozentuale Lockenbildung	
	nach 30 min Stehenlassen	nach 8 h Stehenlassen
Zusammensetzung A	89	85
Zusammensetzung B	70	52
Zusammensetzung C	62	49
Kontrollversuch mit Wasser allein	61	43

Beispiel 2

Schampon-Zusammensetzung:		Gew. %
(A)	Triäthanolamin-laurylsulfat	20,00
(B)	Laurinsäure-diäthanolamid	5,00
(C)	Propylenglykol	5,00
(D)	Äthanol	2,00
(E)	Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat	0,20
(F)	Tanninsäure (Pharmacopoe)	0,02
(G)	Wasser ad	100,00

Herstellung: (E) wurde zu (G) gegeben, dann wurde (F) zugesetzt, worauf vollständige Lösung erfolgte. Danach wurde die Lösung auf 60 °C erwärmt, mit einem gelösten Gemisch von (A)–(D) versetzt und unter Rühren zur Bildung eines Haarwaschmittels abgekühlt.

Beispiel 3

Konditionierungsmittel für Haare:		Gew. %
(A)	Tanninsäure (Pharmacopoe)	0,005
(B)	Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat	0,10
(C)	Äthanol	5,50
(D)	Hydroxyäthylcellulose	1,00
(E)	Wasser ad	100,00

Alle Komponenten wurden bei Zimmertemperatur bis zur Bildung einer Lösung vermischt.

Beispiel 4

Fixierlotion für Haar:	Gew. %
(A) Tanninsäure (Pharmacopoe)	1,00
(B) Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat	0,50
(C) Oxidatives Zersetzungsderivat von Keratin (hergestellt nach Methode A)	1,00
(D) Äthanol	30,00
(E) Wasser ad	100,00

Alle Komponenten wurden bis zur vollständigen Lösung vermischt und die erhaltene Lösung wurde mit Natriumhydroxid auf den pH-Wert 7 gestellt.

Beispiel 5

Haarspülmittel:	Gew. %
(A) Stearyl-trimethyl-ammonium-chlorid	1,00
(B) Tanninsäure (Pharmacopoe)	0,01
(C) Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat	0,20
(D) Propylenglykol	5,00
(E) Keratin-reduktionsderivat (hergestellt nach Methode B (a))	1,00
(F) Wasser ad	100,00

(C), (B) und (E) wurden zu (F) gegeben und danach eine Lösung von (A) in (D) zugesetzt und bis zur Homogenität gerührt.

Beispiel 6

Haarfestiger:	Gew. %
(A) Polyoxolen-methyläther	10,00
(B) Äthanol	40,00
(C) Tanninsäure (Pharmacopoe)	0,05
(D) Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat	0,10
(E) Keratin-reduktionsderivat (hergestellt nach Methode B (b))	2,00
(F) Wasser ad	100,00

Alle Komponenten wurden bei Zimmertemperatur bis zur vollständigen Lösung miteinander vermischt.

Beispiel 7

Haartonics:	Gew. %
(A) Äthanol	50,00
(B) λ -Methanol	1,00
(C) Tanninsäure	0,10
(D) Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat	0,10
(E) Keratin-hydrolysat (hergestellt nach Methode C)	2,00
(F) Wasser ad	100,00

Alle Komponenten wurden bei Zimmertemperatur bis zur vollständigen Lösung miteinander vermischt.

Beispiel 8

Schampon-Zusammensetzung:	Gew. %	
	A	B
(A) Natrium-polyoxyäthylen (2)-laurylsulfat	15,00	15,00
(B) Kokosnussölfettsäure-diäthanolamid	3,50	3,50
(C) Natrium-benzoat	0,50	0,50
(D) Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat	0,20	0,20
(E) Birkenextrakt*	0,10	–
(F) Parfum	0,30	0,30
(G) Wasser	100,00	100,00

Herstellung: (A), (B), (C), (D) und (G) wurden unter Rühren auf etwa 60 °C erwärmt, nach gutem Durchmischen abgekühlt, bei etwa 40 °C mit (F) und (E) versetzt und bis

zur Homogenität und Bildung der Schampon-Zusammensetzung (A) geführt.

* Birkenextrakt: Der Extrakt wurde hergestellt, indem 2 Gewichtsteile des ganzen Pflanzenkörpers von Birke (*Folia Betulae*) während 10 d in 1 Gewichtsteil einer 40%-igen wässrigen Lösung von Propylenglykol von 20–25 °C eingelegt wurden, wonach das Gemisch zentrifugiert und filtriert wurde.

Mit der erhaltenen erfindungsgemässen Ausführungsform der Schampon-Zusammensetzung A und dem ohne Zusatz von Birkenextrakt auf gleiche Art hergestellten Vergleichsmuster B wurden Versuche zur Ermittlung der haar-schützenden Wirkung ausgeführt.

15 Prüfmethode:

Von zwei Haarsträhnen von je 20 g wurde die eine mit der Zusammensetzung A und die andere mit der Zusammensetzung B auf gleiche Art gewaschen, föngetrocknet und dann jede mit einer Nylon-Haarbürste auf gleiche Art mit je 20 100 Strichen gebürstet. Dieses Vorgehen wurde mit beiden Strähnen je 20mal wiederholt, wobei an jeder Strähne die Anzahl gebrochener Haare nach jeder Bürstbehandlung und die Gesamtanzahl gebrochener Haare nach je 20 Bürstbehandlungen ausgezählt wurden.

25 Prüfrésultate: Die Gesamtanzahl gebrochener Haare nach 20 Bürstbehandlungen betrug im Falle der erfindungsgemässen Ausführungsform der Schampon-Zusammensetzung A 16 und im Falle des Vergleichsmusters B 127.

Aus den erhaltenen Prüfrésultaten geht hervor, dass die 30 erfindungsgemässe Ausführungsform der Schampon-Zusammensetzung A eine mehrfach bessere haarschützende Wirkung aufweist als das Vergleichsmuster B.

Beispiel 9

35 Schampon-Zusammensetzung:	Gew. %
(A) Amminoum-laurylsulfat	14,00
(B) Diäthanolamin-laurat	4,00
(C) Natrium-benzoat	0,50
(D) Ammoniumchlorid	0,20
40 (E) Zitronensäure	0,30
(F) Carubinextrakt*	0,20
(G) Parfum	0,30
(H) Wasser	100,00

Herstellung: (A), (C), (E) und (H) wurden unter Rühren 45 auf etwa 60 °C erwärmt und gut vermischt, wonach bei gleicher Temperatur (B) zugesetzt wurde. Nach Abkühlung auf etwa 40 °C wurden (F) und (G) und schlussendlich (D) zugesetzt, wonach bis zur Homogenität weitergerührt wurde.

* Carubinextrakt: Dieser Extrakt wurde hergestellt durch 50 Rösten der Schalen von Johannisbrotkernen und anschließende Lösungsmittel-extraktion mit 50%-igem Alkohol, Zentrifugieren und Filtrieren und dann Konzentration im Vakuum bis zu einem Rückstand mit etwa 85% Festkörpergehalt.

55 Methode A

Herstellung eines oxidativen Zersetzungsproduktes von Keratin:

10 g Wolle wurden zur Ausführung der Oxidationsreaktion während 1 d bei Zimmertemperatur in 700 g einer 8%-igen wässrigen Lösung von Peressigsäure eingetaucht. Die erhaltene oxidierte Wolle wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und während 1 d in 700 g einer 0,1N Ammoniaklösung von Zimmertemperatur eingetaucht, wobei etwa 90% 65 der Wolle in der Ammoniaklösung gelöst wurden. Durch Filtration wurde etwa 1 g Unlösliches entfernt und die wässrige Ammoniaklösung von Keratose als oxidatives Zersetzungsprodukt des Wollkeratins wurde mit 2N Salzsäure auf

den pH-Wert 4,0 gestellt, wobei α -Keratoase ausgefällt wurde. Die Ausfällung wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet, wobei 5,4 g α -Keratoase erhalten wurden.

Methode B

Herstellung von Reduktions-Zersetzungsderivaten von Keratin:

(a) 10 g Wolle wurden in 600 ml einer Lösung von 8M Harnstoff und 0,01M Trispuffer, deren pH-Wert nach Zusatz von 6 ml 2-Mercaptoäthanol mittels einer 5N wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid auf 10 gestellt worden war, eingetaucht und die Reduktionsreaktion wurde bei Zimmertemperatur unter einem Stickstoffstrom ausgeführt. Etwa 3 h nach Beginn der Reaktion lösten sich etwa 85% der Wolle in der Reaktionslösung. Während das System mit einer 5N wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid auf einem pH-Wert nicht unterhalb 7 gehalten wurde, wurden graduell 16,5 g Jodessigsäure zugesetzt und schlussendlich wurde der pH-Wert des Systems auf 8,5 gestellt und die Carboxymethylierungs-Reaktion während 2 h bei Zimmertemperatur ausgeführt. Dann wurde Unlösliches aus der Reaktionslösung abfiltriert und das Filtrat in ein Celluloserohr eingefüllt und zur Entfernung niedrig molekularer Verunreinigungen einschliesslich Harnstoff gegen entionisiertes Wasser dialysiert. Nach Dialyse des Harnstoffs wurde der Inhalt des Celluloserohrs wolkig, da wasserunlöslich gewordene Komponenten mit hohem Gehalt an Glycin und Tyrosin (HGT) ausgefällt wurden. Nach Abschluss der Dialyse wurden die HGT abzentrifugiert und aus der neutralen transparenten Lösung

wurde S-Carboxymethylkeratin (SCMKA) nach der isoelektrischen Ausfällungsmethode erhalten, indem das System mit 1N Salzsäure auf den pH-Wert 4,4 gestellt wurde, wobei SCMKA unlöslich und als Ausfällung abgeschieden wurde. Diese Ausfällung wurde abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet, wobei 4,2 g SCMKA erhalten wurden.

(b) Das unter (a) beschriebene Vorgehen wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass anstelle von Wolle Federn verwendet wurden, die in einem Autoklaven während 6 min mit überhitztem Wasserdampf von 6 bar und 240 °C behandelt wurden, wonach der Druck schlagartig abgelassen und ein poröses, aufgeblähtes Produkt erhalten wurde, und dass anstelle der Jodessigsäure 1,75 g Maleinsäure verwendet wurden, wobei 5,3 g S-(1,2-Dicarboxyäthyl)-keratin erhalten wurden.

Methode C

Herstellung von Keratin-hydrolysat:

10 g Wolle wurden in 300 g einer 1%-igen wässrigen Lösung von Natrium-hydrogensulfit, deren pH-Wert mittels 5N Natronlauge auf 6,7 gestellt worden war, eingetaucht. Nach Zusatz von 0,2 g Papain wurde die Hydrolyse-Reaktion während 15 h bei 60 °C ausgeführt, wobei etwa 80% der Wolle gelöst wurden. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem wurde das im Filtrat enthaltene Sulfit durch Ultrafiltration unter Verwendung einer Membrane mit einem fraktionellen Molekulargewicht von 500 entfernt. Die erhaltene wässrige Lösung des Hydrolysats wurde konzentriert und gefriergetrocknet, wobei 7,7 g Hydrolysat mit einem Molekulargewicht von 500–2000 erhalten wurden.

35

40

45

50

55

60

65