

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 122856

Int. Cl. A 61 k 7/12 Kl. 30h-13/08

Patentsøknad nr. 165.707 Inngitt 23.XI 1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 23.VIII 1971

Prioritet begjært fra: 24.XI 1965 Tyskland,
nr. T 29843

Skandinavisk Henkel A/S,
Vesterbrogade 2 D, København V, Danmark.

Oppfinnere: Peter Berth,
Kappelerstr. 8, Düsseldorf-Benrath
og
Günter Reese,
Roderbirkenerstr. 21, Düsseldorf, begge Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S.

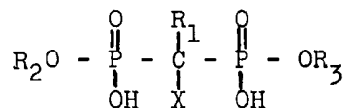
Middel til nedsettelse av hårbeskadigelse ved blekning og farvning.

Tillegg til patent nr. 110.222

Oppfinnelsen vedrører et middel for å nedsette hårbeskadigelse ved blekning og farvning med aktiv oksygenavgivende forbindelse og er en videreutvikling av patent nr. 110.222.

Gjenstand for patent nr. 110.222 er et middel til nedsettelse av hårbeskadigelse ved blekning og farvning med aktiv-oksygen avgivende forbindelser, idet midlet er karakterisert ved et innhold av organiske acyleringsprodukter av fosforsyrling med minst to fosforatomer i molekylet, deres vannopløselige estere eller av forbindelser med den generelle formel

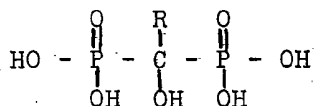
122856



idet X er -OH eller -NH₂, R₁ betyr en arylrest eller en alifatisk rest med 1 til 5 karbonatomer, R₂ resp. R₃ et hydrogenatom eller en alkylrest, resp. av de nevnte forbindelsers vannoppløselige salter.

Acyleringsproduktene av fosforsyrling, som finner anvendelse ifølge patent nr. 110.222 kan fremstilles etter forskjellige, i og for seg kjente metoder. Således kan man eksempelvis omsette fosforsyrling ved omsetning med karboksylsyreklorider eller karboksylsyreanhydrider eller med blandinger av begge til slike produkter. Teknisk spesielt lett tilgjengelig er omsetningsproduktene av fosforsyrling med acetylklorid og/eller eddiksyreanhydrid. Endelig kan man også i stedet for karboksylsyreklorider og fosforsyrling anvende fosfortriklorid og karboksylsyrer i egnede støkiometriske mengder. Alt etter fremgangsmåten får man produktene i ren form eller også i form av blandinger. Acyleringsproduktene har samtlige minst to fosforatomer i molekylet.

Av produktene, hvis konstitusjon står fast i detalj, er det spesielt å nevne forbindelser med følgende formel:

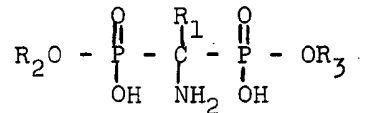


idet R betyr en lavere alkylrest med 1 til 5 karbonatomer eller en arylrest.

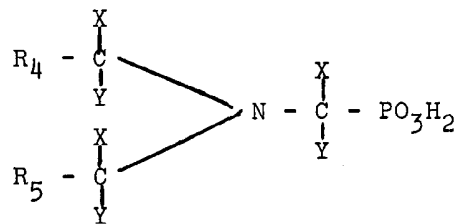
Til grunn for oppfinnelsen ligger nå den oppgave å forbedre dette middel til nedsettelse av hårbeskadigelse. Ved anvendelse av midlet ifølge patent nr. 110.222 opptrådte ved anvendelse av meget hårdt vann vanskeligheter. Ble midlene oppløst i spesielt hårdt vann, så var oppløsningene uklare og hårets glans var ikke alltid tilfredsstillende.

Det ble nå funnet at disse mangler kan unngås ved at de organiske acyleringsprodukter av fosforsyrling med minst 2 fosforatomer i molekylet, deres vannoppløselige estere eller forbindelser med den generelle formel

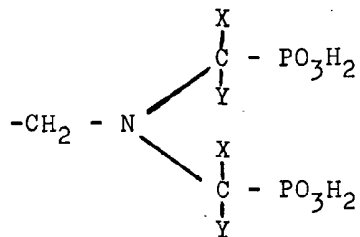
122856



idet R_1 betyr en arylrest eller en alifatisk rest med 1 til 5 karbonatomer, R_2 resp. R_3 betyr et hydrogenatom eller en alkylrest resp. de nevnte forbindelsers vannoppløselige salter helt eller delvis erstattes med aminopolyfosfonsyrer med den generelle formel

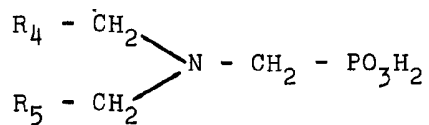


hvori X og Y betyr et hydrogenatom eller en alkylrest med 1 til 4 C-atomer, R_4 og R_5 betyr en $-PO_3H_2$ -gruppe eller en gruppe med formel

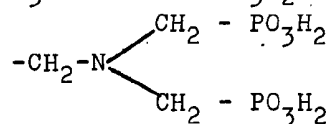


samt deres vannoppløselige salter eller deres vannoppløselige estere.

Som aminopolyfosfonsyrer kan det eksempelvis anvendes aminotri-(1-etylfosfonsyre), etylendiamintetra-(1-etylfosfonsyre), aminotri-(1-propylfosfonsyre), aminotri-(isopropylfosfonsyre) og fortrinnsvis aminopolyfosfonsyrer med formel



hvori R_4 og R_5 betyr en $-PO_3H_2$ -gruppe eller en gruppe med formel



som aminotri-(metylenfosfonsyre), etylen-diamintetra-(metylenfosfonsyre) og dietylentriaminpenta-(metylenfosfonsyre).

122856

Meget gode resultater foreslås spesielt med den teknisk lett tilgjengelige amino-tri-(metylenfosfonsyre).

I stedet for syrene finner det hensiktsmessig i praksis sted anvendelse av de tilsvarende alkalialter, som natrium-, kalium- og ammoniumsalter, eller også saltene av mono-, di- og trietanolin, som kan fremstilles ved nøytralisasjon av syrene. Likeledes er det egnet de vannopløselige estere, som fåes ved delvis forestring av syregruppene.

De ovenfor anvendte aminopolyfosforsyrer kan anvendes enkeltvis eller også i blanding.

De organiske acyleringsprodukter av fosforsyrling med minst 2 fosforatomer i molekylet kan helt eller delvis erstattes med aminopolyfosforsyrer. Det kan også anvendes blandinger av flere aminopolyfosforsyrer med flere organiske acyleringsprodukter av fosforsyrling med minst 2 fosforatomer i molekylet.

Spesielt har det vist seg egnet slike blandinger hvor forholdet mellom aminopolyfosfonsyre og organisk acyleringsprodukt av fosforsyrling med minst 2 fosforatomer i molekylet ligger mellom 3 : 1 og 1 : 3.

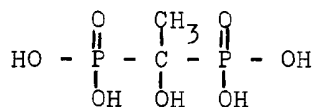
Stoffene som anvendes ifølge oppfinnelsen kan såvel tilblandes et bærestoff som også en oppløsning, en gel, en krem eller et pulver, eller også anvendes i kombinasjon med oksydasjonsmidler. Videre kan midlene ifølge oppfinnelsen også tilsettes et behandlingsmiddel som et skylle- eller vaskemiddel. De nevnte forbindelser kommer til anvendelse i en konsentrasjon fra 0,01 til 10 vektprosent, fortrinnsvis 0,1 til 2 vektprosent, beregnet på samlet blanding. Hvis ønsket kan man dessuten anvende større mengder, imidlertid medfører dette i praksis ingen fordeler.

Midlene ifølge oppfinnelsen har vist seg spesielt egnet når det anvendes spesielt hardt vann. Hår behandlet med midlene ifølge oppfinnelsen utmerker seg også ved anvendelse i meget hardt vann ved høy glans, godt grep og en meget god elastisitet.

Eksempel 1.

Som blonderingsmiddel ble det hver gang anvendt en 6%-ig H_2O_2 -oppløsning hvis pH-verdi like før anvendelsen ble innstilt på 10 med ammoniakk. For fremstilling av oppløsningene ble det anvendt vann av forskjellig hardhet. Til det hårde vann ble det satt 0,1% av et acyleringsprodukt av fosforsyrling med formel

122856



såvel som 6% H₂O₂ og oppløsningen med ammoniakk innstillet på pH 10 (oppløsning 1). Ved en annen oppløsning ble de 0,1% av forannevnte acyleringsprodukt av fosforsyrling erstattet med 0,1% aminotri-(metylenfosfonsyre) (oppløsning 2) resp. 0,1% av en blanding av like deler av ovennevnte acyleringsprodukt av fosforsyrling og aminotri-(metylenfosfonsyre) (oppløsning 3).

Utgjorde det anvendte vanns hårdhet mer enn 30° d.H., så var oppløsning 1 uklår, mens oppløsningene 2 og 3 forble klare ennå ved vannhårdheter inntil 50° d.H.

De hår som ble behandlet med oppløsningene 2 og 3 viste også ved vannhårdheter inntil 50° d.H. ennå en høy glans.

De med oppløsningene 2 og 3 behandlede hår viste praktisk talt den samme alkalioppløselighet som med oppløsning 1 behandlede hård. Alkalioppløseligheten var betraktelig mindre og dermed også hårets beskadigelse mindre enn ved slikt hår som var behandlet med samme blonderingsoppløsning, men uten anvendelse av tilsetningen ifølge oppfinnelsen.

Mykningskoeffisienten (K_E-verdien) som ble bestemt etter metoden av J. Mimra (Parfümerie und Kosmetik 42, Nr. 7, 61, side 253 til 260) og som øker med voksende beskadigelse av håret, lå ved det med oppløsningen ifølge oppfinnelsen i 120 minutter bleket hår mer enn 33% under den verdi som ble målt på hår som var bleket med samme blonderingsoppløsning, men uten tilsetningen ifølge oppfinnelsen i 120 minutter.

Eksempel 2.

Det ble smeltet 8 vektdeler fettalkohol såvel som 7 vektdeler av et fettalkoholsulfat (kjedelengde hver gang 16 til 18 karbonatomer) og 1 vektdel fettalkohol (kjedelengde 12 til 14 karbonatomer) ved oppvarming til 80°C og emulgert ved samme temperatur med 34 vektdeler vann. Den ved avkjøling dannede krem blandes for innstilling på pH 10,0 med 4 vektdeler konsentrert ammoniakk og oppfylt med vann til 100 vektdeler. Til blondering av menneskelige hår utrøres 100 g krem med 30 g av en blanding av 28 g melaminperhydrat og 2 g etylendiamintetra-(metylenfosfonsyre) i form av natriumsaltet og fordeles jevnt på håret. Også ved anvendelse av vann med mer enn 30° d.H. hårdhet viste hår som ble

122856

blondert med denne blanding en spesielt høy glans og overgjennomsnittlig mekanisk kvalitet.

Til like gode resultater kommer man når acyleringsproduktet av fosforsyrling tilsettes i stedet for perforbindelsen på forhånd i kremen.

Eksempel 3.

Et blonderingsmiddel i pastaform fåes idet man oppløser sammen 30 vektdeler av omsetningsproduktet av stearylalkohol med 8 mol etylenoksyd, 20 vektdeler parafinolje, 10 vektdeler glycerin, 4 vektdeler konsentrert ammoniakk og 36 vektdeler vann. For blondering sammenblandes den således dannede transparente høyviskose pasta med 5 g natriumperborat og 0,2 g av en blanding av 50% av aminoetan-1,1-difosfonsyremonoetylester og 50% amino-tri-(metylenfosfonsyre). Det blekede hår har også ved anvendelse av meget hårdt vann et godt grep, høy glans og god elastisitet.

Eksempel 4.

Et blekemiddel for hår i pulverform fåes ved blanding av 25 vektdeler alkylsulfat, 50 vektdeler soda, 20 vektdeler natriumpersulfat og 5 vektdeler av en blanding av like deler hydroksyetan-1,1-difosfonsyre og etylendiamin-tetra-(metylenfosfonsyre) i form av deres kaliumsalter.

Hårbeskadigelsen ved blekning med et slikt produkt er betraktelig nedsatt, sammenlignet med en behandling på samme måte, imidlertid uten tilsetning av produktet ifølge oppfinnelsen. På tross av anvendelse av vann med en hårdhet over 30° har håret en god glans.

Eksempel 5.

For farvning av hår utrøres 100 vektdeler av en farvekrem på basis av vanlig oksydasjonsfarvestoffer kort før anvendelse med en oppløsning av 0,2 vektdeler av en blanding av 20% hydroksyetan-1,1-difosfonsyre og 80% aminotri-(isopropylenfosfonsyre) i form av deres ammoniumsalter og 30 vektdeler 6%-ig hydrogenperoksyd.

Hår farvet med dette middel utmerker seg ved spesiell pen glans og godt grep. Beskadigelsesgraden er mindre enn ved tilsvarende arbeidsmåte uten tilsetning av tilsetningen ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 6.

Et blekemiddel i flytende form fåes ved oppløsning av 1 vektdel etylendiamintetra-(metylenfosfonsyre) i form av mono-

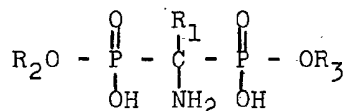
etanolaminsaltet i 80 vektdeler 10%-ig hydrogenperoksyd. Ved tilsetning av monoetanolamin innstilles det på pH 10 og oppfylles til 100 vektdeler. Hårbeskadigelse av bleket hår med denne oppløsning var tydelig mindre enn ved en sammenligningsprøve uten tilsetning av produktet ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 7.

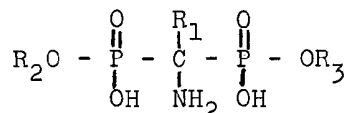
Før blekning forskylles håret med en oppløsning som inneholder 10 vektdeler aminotri-(metylenfosfonsyre) i form av ammoniumsaltet og 10 vektdeler cetyltrimetylammoniumklorid på 100 vektdeler H₂O. Deretter foretas blekningen med en H₂O₂-oppløsning på vanlig måte. Det således behandlede hår utmerker seg ved bedre elastisitet enn hår som var blitt behandlet med samme blonderingsoppløsning uten forskylling. Hårene har også ved anvendelse av meget hårdt vann en høy glans og godt grep.

P a t e n t k r a v.

1. Middel for å nedsette hårbeskadigelse ved blekning og farvning med forbindelser som avgir aktivt oksygen og med et innhold av organiske acyleringsprodukter av fosforsyrling med minst 2 fosforatomer i molekylet, deres vannoppløselige estere eller av forbindelser med den generelle formel

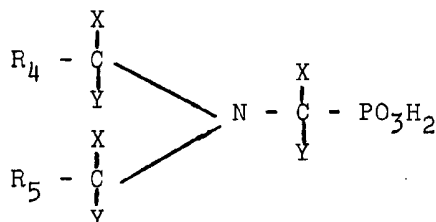


idet R₁ betyr en arylrest eller en alifatisk rest med 1 til 5 karbonatomer, R₂ resp. R₃ betyr et hydrogenatom eller en alkylrest, resp. av vannoppløselige salter av de nevnte forbindelser ifølge patent nr. 110.222, k a r a k t e r i s e r t ved at de organiske acyleringsprodukter av fosforsyrling med minst 2 fosforatomer i molekylet, deres vannoppløselige estere eller forbindelsene med den generelle formel

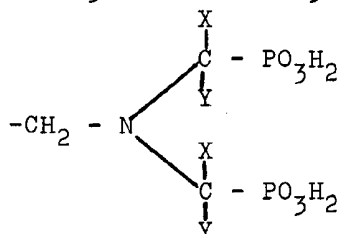


idet R₁ betyr en arylrest eller en alifatisk rest med 1 til 5 karbonatomer, R₂ resp. R₃ betyr et hydrogenatom eller en alkylrest resp. de vannoppløselige salter av nevnte forbindelser helt eller delvis erstattes med aminopolyfosfonsyrer med den generelle formel

122856

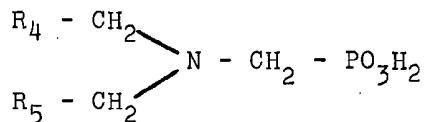


hvor X og Y betyr et hydrogenatom eller en alkylrest med 1 til 4 C-atomer, R₄ og R₅ betyr en -PO₃H₂-gruppe eller en gruppe med formel

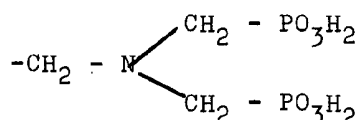


med deres vannoppløselige salter eller deres vannoppløselige estere.

2. Middel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved et innhold av aminopolyfosfonsyrer med den generelle formel



hvor R₄ og R₅ betyr en -PO₃H₂-gruppe eller en gruppe med formel



3. Middel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved et innhold av aminotri-(metylenfosfonsyre).

4. Middel ifølge krav 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t ved et innhold av en blanding av aminopolyfosfonsyre og acyleringsprodukter av fosforsyring med minst 2 fosforatomer i molekylet i forholdet fra 3:1 til 1:3.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 110.222

Fransk patent nr. 1.342.412, 1.393.604, 1.399.074