

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3421/82

(51) Int.Cl.⁵ : **A61K 7/06**

(22) Anmeldetag: 13. 9.1982

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 3.1990

(45) Ausgabetag: 10. 9.1990

(30) Priorität:

14. 9.1981 JP 144992/81 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 322111 DE-OS2137036 DE-OS2940220 EP-A10005805
GB-PS 17995 JP-ABSTRACT KOKAI NR. 56-118 011
US-PS 946633 US-PS3033755 US-PS4190064

(73) Patentinhaber:

KAO CORPORATION
TOKIO (JP).

(54) HAARBEHANDLUNGSMITTEL

AT 391 267 B

Die Erfindung betrifft ein Haarbehandlungsmittel auf der Basis von Keratinmaterial-Hydrolysaten mit einem Gehalt an Äthylendiamintetraessigsäure.

Die in der Schönheitspflege bisher gewöhnlich angewendeten Haarbehandlungen führten leicht zur Beschädigung der Haare. Beispielsweise schaden Behandlungen wie Waschen u. dgl. den Haaren chemisch und physikalisch zufolge Herauslösen von Proteinen, wodurch die Festigkeit der Haare verringert wird und ihre Flexibilität verlorenght, was zur Abspaltung der Enden oder gebrochenen Haaren führt.

Zur Vermeidung solcher Beschädigungen der Haare ist es üblich, Haarspül- und -behandlungsmittel zu verwenden, welche quaternäre Ammoniumsalze enthalten. Diese Behandlung ist zwar sicher wirksam zum Weichmachen der Haare und um eine statische Aufladung derselben zu verhindern; nicht mehr vorhandene Proteine werden jedoch nicht wieder neu aufgebaut, so daß nur eine vorübergehende Wirkung zu erwarten ist.

Auf Grund intensiver Untersuchungen zum Zweck der Entwicklung von Haarbehandlungsmittel, die eine ausgezeichnete Schutzwirkung entfalten und ausgezeichnete und haltbare Frisuren ergeben, wurde gefunden, daß Haarbehandlungsmittel, welche Polyphenolverbindungen in Kombination mit Äthylendiamintetraessigsäure und mindestens einem wie später definierten Abbauderivat von Keratinmaterial enthalten, das Herauslösen von Proteinen aus dem Haar verhindern und die Nachgiebigkeit und Flexibilität der Haare, die früher einmal durch der Schönheitspflege dienende Behandlungen verloren gingen, bis zu einem angemessenen Grad wiederherstellen können und die gleichzeitig eine ausgezeichnete Frisierbarkeit und Haltbarkeit der Frisur ermöglichen.

Demnach betrifft die Erfindung ein Haarbehandlungsmittel auf der Basis von Keratinmaterial-Hydrolysaten mit einem Gehalt an Äthylendiamintetraessigsäure, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben in der Kosmetik üblichen Bestandteilen die folgenden drei Bestandteile (A), (B) und (C) enthält:

(A) Polyphenolverbindungen 0,001 - 5,0 Gew.-%

(B) Äthylendiamintetraessigsäure oder deren Alkalimetallsalz 0,01 - 5,0 Gew.-%

(C) Mindestens ein Abbauderivat von Keratinmaterial aus der Gruppe bestehend aus (1) Hydrolysate von Keratinmaterial mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 200 bis 5000, deren Disulfidbindungen in möglichst großer Menge erhalten geblieben sind, (2) Alkalisalze von Abbauprodukten, erhalten durch Oxidation von Keratinmaterial, und (3) Alkalisalze von Derivaten an den Thiolgruppen von Abbauprodukten, erhalten durch Reduktion von Keratinmaterial 0,05 - 10,0 Gew.-%

In der DE-OS 29 40 220 ist ein wasserlösliches Keratinhydrolysat, insbesondere zur Verwendung als Haarfixiermittel, beschrieben, das durch enzymatische Hydrolyse von reduziertem Keratin erhalten wurde und zwei S-H-Gruppen in einem Molekül enthält. Das Haarfixiermittel enthält neben der vorgenannten Verbindung noch EDTA.

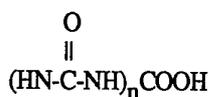
Ein bedeutender Unterschied zwischen dem Hydrolysat des Keratinmaterials gemäß dem der DE-OS und dem gemäß der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß in ersterer S-H-Gruppen vorhanden sind. Ein Haarfixiermittel, das aus einem Keratinmaterial-Hydrolysat besteht, welches S-H-Gruppen enthält, besitzt ausgezeichnete Haarfixiereigenschaften, die Nachgiebigkeit und die Flexibilität des Haares werden jedoch stark geschwächt, wenn das Haar mit einem solchen Mittel behandelt wird, u. zw. deswegen, weil eine übliche Dauerwellung erfolgt, wenn zuerst das Keratin im Haar unter Bildung von S-H-Gruppen reduziert und sodann oxidiert wird, und dabei das Haar Schaden erleidet.

Die US-PS 946,633 offenbart die Verwendung von Pyrogallussäure, die äquivalent zum anmeldungsgemäßen Bestandteil (A) ist, und von Keratin in einem Haartonikum. Der Bestandteil (B) (EDTA) ist jedoch nicht geoffenbart.

Die US-PS 4,190,064 betrifft ein Haarbehandlungsmittel, bestehend aus

- 1) einem Hennaextrakt enthaltend natürliches Lawsone und Tannin,
- 2) EDTA und
- 3) hydrolysiertes tierisches Protein.

Das verwendete hydrolysierte tierische Protein hat die Formel



worin n eine ganze Zahl von 1-20 bedeutet.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Abbauderivat des Keratinmaterials enthält zum Unterschied hiervon eine -S-Gruppe in seiner Struktur und unterscheidet sich demnach wie oben angeführt, auch in seiner Wirkungsweise wesentlich von dem bekannten Material.

Die den erfindungsgemäße Bestandteil (A) darstellenden Polyphenolverbindungen umfassen z. B. Phloroglucin und dessen Derivate wie Aspidin, Aspidinol u. dgl., Tanninsubstanzen erhalten aus Mimosa, Quebracho, Gambir-Catechu, Japanischem Gallapfel, Arnika, Huflattich, Kamille, gewöhnl. Malve, Mamamelis, Roßkastanie, Rhabarber, Salbei, Johannisbrotbohnen (Carob), Sumpfkäsepappel, Birke, Pfirsich, Eiche u. dgl. Tannin und seine Derivate wie Pyrogallol-Tannin, Brenzcatechin-Tannin usw. wobei Tannine bevorzugt sind.

Dieser Bestandteil (A) wird in die Haarbehandlungszusammensetzung in einer Menge von 0,001 - 5,0 Gew.-% (im folgenden einfach mit % bezeichnet), vorzugsweise 0,005 - 0,1 %, eingemischt.

Der Bestandteil (B) kann in Form eines Salzes oder der Säure vorliegen, und bei Verwendung von Salzen werden Alkalimetallsalze bevorzugt.

Der Bestandteil (B) wird in einer Menge von 0,01 - 5,0 %, vorzugsweise 0,05 - 0,5 % der Haarbehandlungszusammensetzung verwendet.

Die Keratinabbauderivate (C) können nach den folgenden Verfahren hergestellt werden: einem Verfahren zum Hydrolysieren von Keratinmaterialien; einem Verfahren zum Abbau von Keratinmaterialien durch Oxidation und Umwandlung der Zersetzungsprodukte in Alkalisalze und einem Verfahren zum Abbau von Keratinmaterialien durch Reduktion, chemische Modifikation der Thiolgruppen unter Bildung von Derivaten und Umwandlung derselben in Alkalisalze.

Die Ausgangs-Keratinmaterialien (im folgenden mit "Keratin" bezeichnet) umfassen beispielsweise tierische Haare, menschliche Haare, Federn, Nägel, Hörner, Hufe, Schuppen u. dgl., von denen Wolle, Menschenhaare und Federn vorzuziehen sind. Diese Materialien können der Oxidations- oder Reduktionsreaktion, wie sie sind, unterzogen werden, nötigenfalls können sie auch zerschnitten oder sonstwie zerkleinert oder Vorbehandlungen wie Waschen und Entfetten unterworfen werden.

Der Abbau der Keratinmaterialien wird im einzelnen nach irgend einer der folgenden Methoden durchgeführt.

(I) Hydrolysereaktion

(1) Hydrolyse mit Säure.

Als Säure können z. B. anorganische Säuren wie Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure u. dgl. und organische Säuren wie Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure u. dgl. genannt werden.

Die bei der Hydrolyse mit Säuren erhaltenen Produkte werden nur an den Peptidketten des Keratins hydrolysiert ohne irgendwelche andere Veränderungen zu erleiden, so daß sie bessere Ergebnisse liefern als Produkte, die durch Hydrolyse mit Alkali erhalten werden.

(2) Hydrolyse mit Alkali.

Als Alkali werden anorganische alkalische Verbindungen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Lithiumcarbonat, Natriumsilikat, Borax od. dgl. verwendet.

(3) Hydrolyse mit Enzymen

Beispiele für Enzyme umfassen saure Proteinase wie Pepsin, Protease A, Protease B u. dgl. und neutrale Proteinase wie Papain, Promelin, Thermolysin, Trypsin, Pronase, Chymotrypsin u. dgl.

Die mit den Enzymen erhaltenen Hydrolysate zeigen eine engere Molekulargewichtsverteilung als die bei Verwendung von Säuren oder Alkali erhaltenen, und sie enthalten geringere Mengen an freien Aminosäuren, so daß sie für kosmetische Zwecke günstiger sind.

Die bei diesen Hydrolysereaktionen erhaltenen Hydrolysate haben ein durchschnittliches Molekulargewicht von 200 bis 5000, und zwar deshalb, weil das Adsorptionsvermögen des Haares für Keratinabbauprodukte von dem Molekulargewicht der Produkte abhängt und ein Produkt mit einem Molekulargewicht von ungefähr 1000 leicht am Haar adsorbiert wird, solche mit durchschnittlichen Molekulargewichten von über 5000 jedoch kaum.

Die Disulfidbindungen in den Keratinabbauprodukten müssen in möglichst großer Menge erhalten bleiben. Zu diesem Zweck empfiehlt es sich, ein Keratinmaterial hoher Reinheit einzusetzen und die Hydrolysereaktion unter milden Bedingungen durchzuführen.

(II) Oxidation- und Abbaureaktion.

Die Oxidation von Keratin wird nach verschiedenen, an sich bekannten Verfahren durchgeführt (N.H.Leon; Textile Progress, Vol. 7, Seite 1 (1975)). Es können Oxidationsmittel eines anorganischen oder organischen Typs verwendet werden, die jedoch elektrophil auf die Disulfidbindungen (S-S-Bindungen) der Keratinstruktur einwirken. Beispiele für Oxidationsmittel umfassen organische Persäuren, anorganische Peroxosäuren oder deren Salze, Permangansäure oder deren Salze, Chrom(III)säuren oder verwandte Verbindungen, Halogene, Peroxide, Oxyssäuren oder deren Salze u. dgl., wobei Perameisensäure und Perbenzoesäure am meisten vorzuziehen sind.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel können durch Auflösen der Bestandteile (A), (B) und (C) in geeigneten Lösungsmitteln oder durch Überführen derselben in eine Emulsion, eine Suspension oder ein Gel durch Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, hergestellt werden.

5 Beispiele der Lösungsmittel umfassen Wasser, niedere Alkohole mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen, Propylenglycol, Glycerin u. dgl.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel können, je nach dem vorgesehenen Verwendungszweck, noch mit weiteren beliebigen Bestandteilen vermischt werden. Beispielsweise können in Mengenbereichen, die die Wirkung der Haarbehandlungsmittel nicht beeinträchtigen, zugesetzt werden: oberflächenaktive Mittel wie anionische, kationische, nichtionische und amphotere Netzmittel, Öle und Fette wie höhere aliphatische
10 Alkohole, Lanolinöl, Ester und flüssiges Paraffin u. dgl., Verdickungsmittel wie Hydroxyäthylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose u. dgl., Konservierungsmittel, Parfums usw.

Die so erhaltenen Haarbehandlungsmittel können in Form einer wässrigen Lösung, Äthanollösung, Emulsion, Suspension oder eines Gels angewendet werden und in bekannten Formen wie als Shampoo, Haarspülmittel, Haarkonditioniermittel, Vor-Shampoo, Haarspray, Haarbüstelotion, Haarlegemittel, Haarwasser,
15 Haartonikum u. dgl. Verwendung finden.

Die Erfindung wird an Hand von Beispielen und Vorschriften näher beschrieben, ohne daß sie darauf beschränkt ist.

20 Beispiel 1:

Haarlegemittel:

	(A) Gerbsäure (Pharmacopöe)	1,0 %
	(B) Dinatrium-äthylendiamintetracetat	0,5
25	(C) Oxidationsabbauprodukt von Keratin (erhalten nach Vorschrift 1)	1,0
	(D) Äthanol	30,0
	(E) Wasser	Rest

30 (A) - (E) wurden vermischt und gleichmäßig gelöst und die Lösung wurde mit Natriumhydroxid auf pH 7 eingestellt.

35 Beispiel 2:

Haarspülzusammensetzung:

	(A) Stearyltrimethylammoniumchlorid	1,0 %
	(B) Gerbsäure (Pharmacopöe)	0,01
	(C) Dinatrium-äthylendiamintetracetat	0,2
40	(D) Propylenglykol	5,0
	(E) Keratinreduktionsderivat (Vorschrift 2 (a))	1,0
	(F) Wasser	Rest

45 Zu (F) wurden (C), (B) und (E) zugesetzt und anschließend (A), gelöst in (D), gefolgt von Bewegungen.

50 Beispiel 3:

Haarwasserzusammensetzung:

	(A) Polyoxypropylenmethyläther	10,0 %
	(B) Äthanol	40,0
	(C) Gerbsäure (Pharmacopöe)	0,05
	(D) Dinatrium-äthylendiamintetracetat	0,1
55	(E) Keratinreduktionsderivat (Vorschrift 2 (b))	2,0
	(F) Wasser	Rest

60 (A) - (E) wurden miteinander vermischt und gleichmäßig bei Raumtemperatur in (F) gelöst.

Beispiel 4:

Haartonikum-Zusammensetzung:

5	(A) Äthanol	50,0
	(B) 1-Menthol	1,0
	(C) Gerbsäure	0,1
	(D) Dinatrium-äthylendiamintetracetat	0,1
	(E) Keratinhydrolysat (Vorschrift 3)	2,0
10	(F) Wasser	Rest

(A) - (E) wurden vermischt und bei Raumtemperatur gleichmäßig gelöst.

Vorschrift 1.

15 Herstellung von Abbauderivaten durch Oxidation von Keratin.

10 g Wollfasern wurden in 700 g 8%-iger wässriger Peressigsäurelösung 1 Tag lang bei Raumtemperatur eingetaucht. Die resultierenden oxidierten Wollfasern wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 700 g 0,1 N Ammoniaklösung 1 Tag lang bei Raumtemperatur eingetaucht, wobei sich ungefähr 90 % der Wolle in der ammoniakalischen Lösung auflösten. Ungefähr 1 g unlösliche Stoffe wurden abfiltriert und die wässrige ammoniakalische Lösung von Keratose, einem oxidativen Abbauprodukt des Wollkeratins, wurde mit 2 N Chlorwasserstoffsäure vermischt, um den pH-Wert auf 4,0 einzustellen, wodurch sich α -Keratose als Niederschlag absetzte. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet und ergab 5,4 g α -Keratose.

25 Vorschrift 2.

Herstellung von Reduktionsabbauderivaten von Keratinen:

(a) 10 g Wollfasern wurden in 600 ml einer wässrigen Lösung, die 8 Mol Harnstoff und 0,01 Mol Tris-Puffer enthält, eingebracht, wonach 6 ml 2-Mercaptoäthanol zugesetzt und anschließend der pH-Wert mit 5 N wässriger Natriumhydroxidlösung auf 10 eingestellt wurde. Die Reduktionsreaktion wurde bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom durchgeführt. 3 h nach Beginn der Reaktion hatte sich die Wolle in einer Menge von ungefähr 85 % in der Reaktionslösung aufgelöst. Während das System durch Zusatz von 5 N Kaliumhydroxidlösung auf einem pH-Wert von nicht weniger als 7 gehalten wurde, wurden allmählich 16,5 g Jodessigsäure zugesetzt und zuletzt wurde der pH-Wert des Systems auf 8,5 eingestellt und die Carboxymethylierungsreaktion wurde bei Raumtemperatur 2 h lang durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde filtriert, um unlösliche Stoffe daraus zu entfernen, und das resultierende Filtrat wurde in ein Celluloserohr gebracht, in dem es gegen mit einem Ionenaustauscher behandeltes Wasser dialysiert wurde, um niedermolekulare Verunreinigungen einschließlich Harnstoff zu entfernen. Beim Dialysieren des Harnstoffs wurde der Inhalt des Celluloserohres trüb, weil HGT (Komponenten mit hohem Gehalt an Glycin und Tyrosin), welche wasserunlöslich sind, ausgefällt wurden. Nach Beendigung der Dialyse wurden die HGT abzentrifugiert und S-Carboxymethylkeratin (SCMKA) wurde aus der neutralen durchsichtigen Lösung des SCMKA durch isoelektrische Ausfällung gewonnen, indem das System mit 1 N Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, um den pH-Wert auf 4,4 einzustellen, wodurch SCMKA unlöslich wurde und sich als Niederschlag abschied. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt 4,2 g SCMKA.

(b) Die Arbeitsweise der Synthesevorschrift 2(a) wurde wiederholt, nur daß anstelle der Wollfasern Federn eingesetzt wurden, welche in einem Autoklav mit überhitztem Wasserdampf bei ungefähr 6 bar und 240°C 6 min erhitzt und dann plötzlich der Luft ausgesetzt worden waren unter Erzielung eines porösen voluminösen Produkts, und daß 1,75 g Maleinsäure anstelle der Jodessigsäure verwendet wurden. In dieser Weise erhielt man 5,3 g S-(1,2-Dicarboxyäthyl)-keratin.

50 Vorschrift 3.

Herstellung eines Hydrolysederivats von Keratin.

10 g Wollfasern wurden in 300 g einer 1%-igen wässrigen Natriumhydrogensulfitlösung eingebracht, deren pH-Wert mit 5 N wässriger Ätznatronlösung auf 6,7 eingestellt wurde. Dann wurden 0,2 g Papain zugesetzt und die Hydrolysereaktion wurde bei 60°C 15 h durchgeführt, wodurch ungefähr 80 % der Wolle gelöst wurden. Unlösliche Stoffe wurden abfiltriert und das in dem resultierenden Filtrat enthaltene Sulfit wurde durch Ultrafiltration unter Verwendung einer Membran mit einer Molekulargewichtsgrenze von 500 entfernt.

Die wässrige Lösung des Hydrolysat wurde konzentriert und gefriergetrocknet, wobei 7,7 g Hydrolysat mit einem Molekulargewicht von 500 - 2000 erhalten wurden.

60

PATENTANSPRUCH

5

10 Haarbehandlungsmittel auf der Basis von Keratinmaterial-Hydrolysaten mit einem Gehalt an Äthylendiamintetraessigsäure, **dadurch gekennzeichnet**, daß es neben in der Kosmetik üblichen Bestandteilen die folgenden drei Bestandteile (A), (B) und (C) enthält:

(A) Polyphenolverbindungen 0,001 - 5,0 Gew.-%

15 (B) Äthylendiamintetraessigsäure oder deren Alkalimetallsalz 0,01 - 5,0 Gew.-%

(C) Mindestens ein Abbauderivat von Keratinmaterial aus der Gruppe bestehend aus (1) Hydrolysate von Keratinmaterial mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 200 bis
20 5000, deren Disulfidbindungen in möglichst großer Menge erhalten geblieben sind, (2) Alkalisalze von Abbauprodukten, erhalten durch Oxidation von Keratinmaterial, und (3) Alkalisalze von Derivaten an den Thiolgruppen von Abbauprodukten, erhalten durch Reduktion von Keratinmaterial 0,05 - 10,0 Gew.-%