



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 12 918 T2 2007.02.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 302 194 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 12 918.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 292 446.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.10.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **A61Q 5/04 (2006.01)**
A61K 8/43 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0112973 09.10.2001 FR

(73) Patentinhaber:
L'OREAL, Paris, FR

(74) Vertreter:
Rüger und Kollegen, 73728 Esslingen

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:
Philippe, Michel, 91320 Wissous, FR

(54) Bezeichnung: **Verwendung von einem Polyguanidinverbindung zur Behandlung oder Verformung des Haares, insbesondere zum Wellen und Glätten**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

X, R₁, R₂, R₃ voneinander unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, zu der gehören: ein Wasserstoffatom, ein Hydroxylradikal, ein auf C₁ bis C₁₆, vorzugsweise C₁ bis C₈, basierendes, lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes, hydroxiliertes oder nicht hydroxiliertes Alkylradikal,

Y ein Radikal NHR bezeichnet, bei dem R aus der Gruppe gewählt ist, zu der gehören: ein Wasserstoffatom, ein Hydroxylradikal, ein auf C₁ bis C₁₆, vorzugsweise C₁ bis C₈, basierendes, lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes, hydroxiliertes oder nicht hydroxiliertes Alkylradikal,

A ein auf C₁ bis C₁₆, vorzugsweise C₁ bis C₁₂, basierendes, lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Alkenradikal bezeichnet, das durch wenigstens ein Radikal substituierte oder nicht substituiert ist, das unter einem Radikal von Hydroxyl, Carboxyl (COOH), Carboxylat, einem Halogen ausgewählt ist, wobei das Alkenradikal wenigstens eine Amin- (-NH-), Ether- (-O-), Thioether- (-S-), Ester- -(CO)O- oder -O(CO)-, Amid- (-CONR- oder -NRCO-, worin R Wasserstoff ist, ein auf C₁ bis C₈ basierendes Alkylradikal), Carbamat- (-NH(CO)O- oder -O(CO)NH-), Harnstoff- (-NH(CO)NH-) Funktion aufweisen kann, ein auf C₆ basierender Arylring oder auf C₃ bis C₈ basierender Cyclanring, der möglicherweise durch ein auf C₁-C₈ basierendes Alkyl, Hydroxyl, Halogen substituiert ist; oder A einen oder mehrere auf C₆ oder C₇ basierende Arylringe oder auf C₅ bis C₇ basierende Cyclanringe bezeichnet, die möglicherweise durch ein auf C₁-C₈ basierendes Alkyl, eine Hydroxylgruppe oder ein Halogen substituiert oder nicht substituiert sind; oder A eine auf C₁₀ bis C₁₄ basierende Polyarylkette oder eine auf C₆ bis C₁₀ basierende Polycyclankette bezeichnet, die durch wenigstens ein auf C₁ bis C₈ basierendes Alkenradikal unterbrochen sein kann, eine Funktion von Amin (-NH-), Amid (-CONR- oder NR-CO, worin R ein auf C₁ bis C₈ basierendes Alkylradikal ist), Ether (-O-), Thioether (-S-), ein Wasserstoffatom, Carbamat (-NH(CO)O- oder -O(CO)NH-), Harnstoff (-NH(CO)NH-);

n eine ganze Zahl zwischen 2 und 5000, und vorzugsweise zwischen 2 und 200 ist, oder ihre physiologisch verträglichen Salze,

[0014] "Carboxylat" in dem hier verwendeten Sinne bezeichnet ein Additionssalz aus einer Carbonsäure und einer Base, die insbesondere unter Soda, Pottasche, Ammoniak, Aminen oder Alkanolaminen ausgewählt ist, oder auch ein internes ampholytes Salz mit einer Guanidingruppe der Kette.

[0015] "Auf C₆ basierender Arylring" in dem hier verwendeten Sinne bezeichnet einen Benzolkern, wobei dieser Kern mit einem oder zwei auf C₁ oder C₈ basierende Alkylradikalen, OH oder Halogen substituiert sein kann.

[0016] "Auf C₁₀ bis C₁₄ basierende Polyarylkette" in dem hier verwendeten Sinne bezeichnet eine Kette, die 2, 3 aromatische Kerne enthält, wobei jeder dieser Kerne möglicherweise mit einem oder zwei auf C₁ bis C₈ basierende Alkylradikalen, OH oder Halogen substituiert ist.

[0017] Vorzugsweise handelt es sich insbesondere um Derivate der oben definierten Formel (I), in der A ein auf C₁ bis C₆ basierendes Alkenradikal bezeichnet, das linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, durch wenigstens ein Radikal substituiert oder nicht substituiert ist, das unter den Radikalen von Hydroxyl, Carboxyl, Carboxylat oder den Halogenen (Fluor, Chlor, Brom, Jod) ausgewählt ist.

[0018] Obwohl von Polyguanidinen abgeleitete Verbindungen, können auch Homopolymere sowie Heteropolymere verwendet werden.

[0019] "Homopolymer" in dem hier verwendeten Sinne bezeichnet eine Polymerkette der Form (-N(R₁)-C(NR₃)-N(R₂)A), worin R₁, R₂, R₃ und A jeweils identisch bleiben, und "Heteropolymer" ein Polymer, bei dem sich wenigstens eine der Einheiten R₁, R₂, R₃ und A von den übrigen unterscheidet.

[0020] Noch stärker bevorzugt sind in den Zusammensetzungen für den Schutz und/oder die Pflege der Keratinfasern gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Verbindungen die Salze von Polytetramethylenguanidin und von Polyhexamethylenguanidin und insbesondere die Halogenide (Fluorid, Chlorid und Bromid), die Carboxylate (Gluconate, Acetate, Lactate) oder aber ein inneres ampholytes Salz mit einer Guanidingruppe in der Kette, vorzugsweise beinhaltet dies Polyhexamethylenguanidinchlorid, Polytetramethylenguanidinchlorid und Polytetramethylenguanidinacetat.

[0021] Die innerhalb des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung verwendbaren Polyguanidinderivate können mittels eines beliebigen nach dem Stand der Technik bekannten Herstellungsverfahren erzeugt werden. Insbesondere werden die von Polyguanidin abgeleiteten erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt, indem ein Alkendiain und ein Guanidinsalz, beispielsweise Guanidinhydrochlorid, in einem ungefährem äquimolaren Verhältnis gemischt werden und dieses Gemisch anschließend bei einer Temperatur zwischen 120°C und 150°C für 4 bis 10 Stunden erhitzt wird. Das Mischen von Alkendiain und Guanidinsalz kann im unge-

lösten Zustand oder in Anwesenheit eines Lösungsmittel, vorzugsweise Polyethylenglykol (PEG), durchgeführt werden.

[0022] PEG weist den Vorteil auf, dass es ein gutes Lösungsmittel für die Reaktionssubstanzen Alkandiamin und Guanidinsalz ist, während die nach Ablauf der Reaktion gewonnene, von Polyguanidin abgeleitete Verbindung sich nicht mit PEG mischt. Dieses Verfahren ermöglicht es daher, die von Polyguanidin abgeleitete Verbindung unmittelbar wiederzugewinnen, und außerdem das PEG, das von neuem als Lösungsmittel verwendet werden kann, ebenso wie die überschüssigen Reaktionssubstanzen oder jene, denen nicht ausreichend Reaktionszeit zur Verfügung stand, wiederzugewinnen.

[0023] Gemäß einer weiteren Abwandlung des Verfahrens zum Herstellen von erfindungsgemäßen von Polyguanidinen abgeleiteten Verbindungen, ist es möglich, den Erwärmungsschritt in zwei Etappen durchzuführen: ein erster Erwärmungsschritt bei einer Temperatur zwischen 80°C und 120°C, und vorzugsweise etwa 120°C, für einen Zeitraum zwischen 4 und 5 Stunden, und anschließend ein zweiter Erwärmungsschritt bei einer Temperatur zwischen 120°C und 160°C, und vorzugsweise etwa 150°C, für einen Zeitraum zwischen 8 und 11 Stunden.

[0024] Das oben erwähnte Verfahren von GEMBITSKII et al. sowie die in den Patentanmeldungen WO 99/54291 und EP 439 698 beschriebenen Verfahren können eingesetzt werden, um die von Polyguanidinen abgeleiteten erfindungsgemäßen Verbindungen zu erzeugen.

[0025] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine kosmetische Zusammensetzung, zu der eine Zuordnung wenigstens eines Polyguanidinderivats der Formel (1) oder eines seiner physiologisch geeigneten Salze mit einer unter den Reduktionsverbindungen für Keratin und den Fixierverbindungen für Keratin ausgewählten Verbindung gehört.

[0026] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Anwendung dieser kosmetischen Zusammensetzung zum Durchführen eine Dauerwellen- oder Entkrausungsbehandlung und kann eine Reduktionsverbindung oder eine fixierende, vorzugsweise oxidierende, Verbindung beinhalten.

[0027] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung mit mehreren Abteilungen oder ein "Kit", wobei eine der Abteilungen eine Reduktionszusammensetzung enthält, die eine Zuordnung einer von Polyguanidin abgeleiteten Verbindung mit einer Reduktionszusammensetzung des Keratins aufweist, und eine Vorrichtung mit mehreren Abteilungen oder ein "Kit", wobei eine der Abteilungen eine fixierende Verbindung enthält, die eine Zuordnung einer von Polyguanidin abgeleiteten Verbindung mit einer Fixierverbindung für Keratin enthält.

[0028] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung beinhaltet ein kosmetisches Behandlungsverfahren, um Keratinfasern, insbesondere Haaren, eine Dauerwelle zu geben oder die Kreatinfasern zu entkrausen, mit dem Schritt, auf die Fasern/Haare eine kosmetische Zusammensetzung aufzutragen, die die Zuordnung einer von Polyguanidin abgeleiteten Verbindung oder eines ihrer physiologisch geeigneten Salze mit einer unter den Reduktionsverbindungen für Keratin und den Fixierverbindungen für Keratin ausgewählten Verbindung beinhaltet.

[0029] Das Polyguanidinderivat kann im Zusammenwirken mit sämtlichen Reduktionszusammensetzungen des Keratins oder mit sämtlichen herkömmlichen Fixierverbindungen für Keratin in sämtlichen herkömmlichen kosmetischen Zusammensetzungen zum Durchführen einer Dauerwellen- oder Entkrausungsbehandlung verwendet werden.

[0030] Vorzugsweise werden die von Polyguanidin abgeleiteten Verbindungen der Formel (I) für oder in Reduktionszusammensetzungen zur Durchführung einer Dauerwellen- oder Entkrausungsbehandlung verwendet.

[0031] Die Reduktionszusammensetzungen für die Dauerwellenbehandlung können sämtliche auf bereits an sich als Reduktionszusammensetzung bekannten Zusammensetzungen basieren.

[0032] Insbesondere enthalten die für die Dauerwellenbehandlung verwendbaren Reduktionszusammensetzungen als Reduktionssubstanzen Keratin, Sulfite und/oder Bisulfite, insbesondere Alkali-, Erdalkalimetalle oder Ammonium, oder vorzugsweise Thiole. Unter den zuletzt genannten, sind die am häufigsten verwendeten Cystein und seine unterschiedlichen Derivate (insbesondere N-Acetylcystein), Cysteamin und seine unter-

schiedlichen Derivate (insbesondere seine auf C₁-C₄ basierenden acylierten Derivate, beispielsweise N-Acetylcysteamin oder N-Propionylcysteamin), Thiolactsäure und deren Ester (insbesondere Monothiolactat von Glycerin), Thioglykolsäure sowie deren Ester, insbesondere Glycerin- oder Glycol-Monothioglycolat und Thioglycerol. Ferner sind die folgenden Reduktionsmittel zu erwähnen: N-Mercaptoalkylamide von Zuckern, beispielsweise N-(Mercapto-2-Ethyl)Gluconamid, β -Mercaptopropionsäure und deren Derivate, Thiomalatsäure, Panthetein, N-(Mercaptoalkyl) ω -Hydroxyalkylamide, wie sie in der Patentanmeldung EP-A-354 835 beschrieben sind, und N-Mono- oder N,N-Dialkylmercapto-4-Butyramide, wie sie in der Patentanmeldung EP-A-368 763 beschrieben sind, Aminomercaptoalkylamide, wie sie in der Patentanmeldung EP-A-432 000 beschrieben sind, und Alkylaminomeraptoalkylamide, wie sie in der Patentanmeldung EP-A-514 282 beschrieben sind, das Gemisch von Hydroxy-2-Propyl-Thioglycolat (2/3) und von Hydroxy-2-Methyl-1-Ethyl-Thioglycolat (67/33), wie es in der Patentanmeldung FR-A-2 679 448 beschrieben ist.

[0033] Diese Reduktionssubstanzen des Keratins sind im Allgemeinen in kosmetisch verträglichen Zusammensetzungen verwirklicht, die übrigens an sich aus dem Stand der Technik bereits gut verstanden sind und in Dauerwellenrezepturen vorliegen, die dazu dienen, den ersten Schritt (die Reduktion) einer Dauerwellenbehandlung durchzuführen. Dementsprechend sind als die üblichen und herkömmlichen Zusatzstoffe, die sich für sich oder in Mischungen verwenden lassen, insbesondere die grenzflächenaktiven Substanzen des Typs nicht ionisch, anionisch, kationisch oder amphoter zu erwähnen, und unter letzteren sind die Alkylsulfate, die Alkylbenzolsulfate, die Alkylethersulfate, die Alkylsulfonate, die Salze von Ammoniumquaternär, die Alkylbetaine, die oxyethylierte Alkylphenole, die Alkanoamide von Fettsäuren, die Ester von oxyethylierten Fettsäuren, sowie sonstige nicht ionische grenzflächenaktive Substanzen vom Typ Hydroxypropylether zu erwähnen.

[0034] Wenn die Reduktionszusammensetzung wenigstens eine grenzflächenaktive Substanz enthält, ist diese in Bezug auf das Gesamtgewicht der Reduktionszusammensetzung im Allgemeinen in einer maximalen Konzentration von 30 Gew.%, und vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Gew.%, vorhanden.

[0035] Um die kosmetischen Eigenschaften des Haares zu verbessern oder dessen Schädigung zu mildern oder zu verhindern, kann die Reduktionszusammensetzung ferner zusätzlich zu der von Polyguanidin abgeleiteten Verbindung eine Wirksubstanz kationischer, anionischer, nicht ionischer oder amphoterer Natur enthalten.

[0036] Unter den besonders bevorzugten Behandlungssubstanzen sind insbesondere jene zu erwähnen, die in den Französischen Patentanmeldungen Nr. 2 598 613 und 2 470 596 beschrieben sind. Als Behandlungssubstanzen können auch verwendet werden: volatile oder nicht volatile, lineare oder zyklische Silikone und Mischungen davon, Polydimethylsiloxane, quaternisierte Polyorganosiloxane, wie sie in der Französischen Patentanmeldung Nr. 2 535 730 beschrieben sind, Polyorganosiloxane mit durch Alcoxycarbonylalkylgruppen modifizierten Aminoalkylgruppen, wie sie in dem US-Patent Nr. 4 749 732 beschrieben sind, Polyorganosiloxane, z.B. das Copolymer Polydimethylsiloxan-Polyoxyalkyl des Typs Dimethicon-Copolyol, ein Polydimethylsiloxan mit Stearoxy-(stearoxydimethicon)-Endgruppen, ein Copolymer Polydimethyl-Siloxandialkylammoniumacetat oder ein Copolymer Polydimethyl-Siloxanpolyalkylbetain, wie es in der Britische Patentanmeldung Nr. 2 197 352 beschrieben ist, durch Mercapto- oder Mercaptoalkylgruppen modifizierte organische Polysiloxane, wie sie in dem Französischen Patent Nr. 1 530 369 und in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 295 780 beschrieben sind, sowie Silane, beispielsweise Stearoxytrimethylsilan.

[0037] Die Reduktionszusammensetzung kann ferner weitere wirksame Zutaten enthalten, beispielsweise kationische Polymere, wie sie in den Zusammensetzungen der Französischen Patente Nr. 79 32078 (FR-A-2 472 382) und 80 26421 (FR-A-2 495 931) verwendet werden, oder auch kationische Polymere des ionischen Typs, wie sie in den Zusammensetzungen des Luxemburgischen Patents Nr. 83703 verwendet werden, basische Aminosäuren (beispielsweise Lysin, Arginin) oder Säuren (wie Glutaminsäure, Aspartansäure), Peptide und ihre Derivate, Hydrolysate von Proteinen, Wachse, Substanzen, die ein Quellen und Eindringen fördern oder es ermöglichen die Wirksamkeit des Reduktionsmittels zu verstärken, beispielsweise das Gemisch SiO₂/PDMS (Polydimethylsiloxan), Dimethylisosorbitol, Harnstoff und dessen Derivate, Pyrrolidon, N-Alkyl-Pyrrolidone, Thiamorpholinon, Alkylenglycol- oder Dialkylenglycol-Alkylether, beispielsweise Propylenglycol-Monomethylether, Ethylenglycol-Monoethylether und Diethylenglycol-Monoethylether, auf C₃-C₆ basierende Alkandiole, beispielsweise Propandiol-1,2 und Butandiol-1,2, Imidazolidinon-2, sowie sonstige Verbindungen, wie fetthaltige Alkohole, Lanolinderivate, wirksame Zutaten, wie Panthothensäure, Antigleitsubstanzen, Antischuppenmittel, Verdickungsmittel, Suspensionsmittel, Sequestrierstoffe, Eintrübungsmittel, Farbstoffe, Solarfilter sowie Parfums und Konservierungstoffe.

[0038] In den Reduktionszusammensetzungen von Dauerwellenrezepturen sind die Reduktionssubstanzen,

wie sie zuvor erwähnt wurden, gegenüber dem Gesamtgewicht der Reduktionszusammensetzung im Allgemeinen in einer Konzentration vorhanden, die zwischen 1 und 30 Gew.%, und vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.%, betragen kann.

[0039] Die Reduktionszusammensetzung kann in Form einer verdickten oder nicht verdickten Lotion, einer Creme, eines Gels oder in einer beliebigen sonstigen geeigneten Form vorliegen.

[0040] Die Reduktionszusammensetzung kann ferner exotherm sein, d.h. während des Auftragens auf das Haar ein gewisse Erwärmung hervorrufen, die der Person, die eine Dauerwelle erhält oder an der eine Entkrausung vorgenommen wird, ein Wohlgefühl vermittelt.

[0041] Die Reduktionszusammensetzung kann ferner in einer maximalen Konzentration von 20% gegenüber dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung ein Lösungsmittel enthalten, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, oder auch Glycerin.

[0042] Der Trägerstoff der Zusammensetzungen ist vorzugsweise Wasser oder eine hydroalkoholische Lösung eines niederen Alkohols, z.B. Ethanol, Isopropanol oder Butanol.

[0043] Wenn die Zusammensetzungen für eine Entkrausungsbehandlung oder zum Glätten von Haar bestimmt sind, liegt die Reduktionszusammensetzung vorzugsweise in Form einer eingedickten Creme vor, um eine möglichst große Steifigkeit für das Haar aufrecht zu erhalten. Diese Cremes werden in Form von "schweren" Emulsionen verwirklicht.

[0044] Um beispielsweise eine Creme zu erhalten, kann eine wässrige Phase emulgiert werden, die die von Polyguanidinen abgeleitete Verbindung in Lösung und möglicherweise die sonstigen Bestandteile oder Adjuvante und eine ölhaltige Phase enthält.

[0045] Die ölhaltige Phase kann auf unterschiedlichen Produkten basieren, beispielsweise Paraffinöl, Vaselineöl, Süßmandelöl, Avocadoöl, Olivenöl, Fettsäurenreste, z.B. Glyceryl-Monostearat, Ethyl- oder Isopropyl-Palmitate, Alkylmyristate, wie Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristate. Es können ferner fetthaltige Alkohole, wie Cetylalkohol, oder Wachse, beispielsweise Bienenwachs, hinzugefügt werden.

[0046] Es können auch Flüssigkeiten oder Gele eingesetzt werden, die Verdickungsmittel, beispielsweise Polymere oder Copolymere von Carboxyvinyl enthalten, die das Haar "festigen" und es während der Zeit des Legens in der geglätteten Lage halten.

[0047] Schließlich können die Reduktionszusammensetzungen ferner wenigstens ein Disulfid enthalten, dessen Anwendung in einer Reduktionszusammensetzung für selbstneutralisierende Dauerwellen bekannt ist.

[0048] Unter derartigen bekannten Disulfiden sind insbesondere zu erwähnen: Dithioglycolsäure, Dithioglycerol, Cystamin, N,N'-Diacetyl-Cystamin, Cystin, Pantethin sowie Disulfide von N-(Mercapto-Alkyl) ω -Hydroxyalkylamiden, wie sie in der Europäischen Patentanmeldung EP 354 835 beschrieben sind, Disulfide von N-Mono- oder N,N-Dialkylmercapto-4-Butyramiden, wie sie in der Patentanmeldung EP 368 763 beschrieben sind, Disulfide von Aminomercapto-Alkylamiden, wie sie in der Patentanmeldung EP 432 000 beschrieben sind, und Disulfide von Alkylaminomercaptoalkylamiden, wie sie in der Patentanmeldung EP 514 282 beschrieben sind. Diese Disulfide liegen im Allgemeinen in einem molaren Verhältnis von 0,5 zu 2,5, und vorzugsweise von 1 zu 2, bezüglich des Reduktionsmittels (siehe das US-Patent 3 768 490) vor.

[0049] Die pH-Werte der Reduktionszusammensetzungen können auf herkömmliche Weise eingestellt werden, indem einerseits alkalisierende Substanzen, beispielsweise Ammoniak, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Isopropanolamin, Propanediamin-1,3, ein alkalisches Carbonat oder Bicarbonat oder Ammonium, ein organisches Carbonat, z.B. Guanidincarbonat (mit Kohlensäure versetzte Reduktionszusammensetzungen) oder noch ein alkalisches Hydroxid, wobei sämtliche diese Verbindungen selbstverständlich für sich oder in Mischung verwendet werden können, oder andererseits acidifizierende Substanzen hinzugefügt werden, beispielsweise Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure oder Borsäure.

[0050] Die Zusammensetzungen, die einander zugeordnet wenigstens ein Polyguanidinderivat der Formel (I) und wenigstens eine unter den Sulfiten oder den Bisulfiten ausgewählte Reduktionszusammensetzung, wie oben definiert, enthalten, können für die Dauerwellen- oder Entkrausungsbehandlung wiederholt auf das Haar aufgetragen werden, ohne dass eine wesentliche Veränderung der Eigenschaften des Haars zu beobachten

ist, insbesondere hinsichtlich der Fähigkeit, sich später einwandfrei färben zu lassen.

[0051] In der Praxis ist im Allgemeinen zu beobachten, dass bei Haar, das mehreren (d.h. in der Größenordnung von maximal drei) Dauerwellen- oder Entkrausungsbehandlungen unterworfen wurde, die Einfärbung wesentlich stärker ausgeprägt ist, als auf dem gleichen Haar, wenn dieses nicht dauerwellenbehandelt wurde. Hierdurch stellt sich immer dann ein Problem, wenn die Einfärbung von Haupthaar durchgeführt wird, das ursprünglich dauerwellenbehandelt wurde, allerdings zwischenzeitlich nachgewachsen ist (nämlich ein unbefriedigender Übergang zwischen dem ursprünglich dauergewellten Haar und dem nachgewachsenen, nicht dauerwellenbehandelten Haar).

[0052] Es ist ferner zu beobachten, dass die Einfärbung erschwert, wenn nicht sogar unmöglich wird, wenn an dem zu färbenden Haupthaar zahlreiche Dauerwellen- oder Entkrausungsbehandlungen, insbesondere mehr als fünf Dauerwellenbehandlungen vorgenommen wurden.

[0053] Zu beachten ist, dass die innerhalb des Schutzbereichs der Erfindung verwendeten kosmetischen Zusammensetzungen sowohl gebrauchsfertige Zusammensetzungen als auch Konzentrate sein können, die vor der Anwendung zu verdünnen sind. Die kosmetischen Zusammensetzungen sind daher nicht auf einen speziellen Bereich einer Konzentration von Polyguanidinderivatverbindungen beschränkt.

[0054] Im Allgemeinen beträgt in den verwendeten kosmetischen Zusammensetzungen die Konzentration in Verbindungen von Polyguanidinderivaten bezüglich des Gesamtgewichts der Zusammensetzung zwischen 0,001 und 25 Gew.%, und vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.%.

BEISPIELE

I Schutzwirkung für die Faser

[0055] Um die schützenden Eigenschaften für die Keratinfasern zu bewerten, wurden Zusammensetzungen, die ein Polyguanidinderivat enthielten, einem als "diametrales Quellen in einer Flüssigkeit" bezeichneten Test unterworfen.

[0056] Ohne auf eine bestimmte Lehre beschränken zu wollen, basiert dieser Test auf der folgenden Grundlage: der Durchmesser des Haars vergrößert sich in Wasser, wobei dieses Quellen unter anderem von der Empfindlichkeit des Haars abhängt. Die Zunahme stabilisiert sich nach einigen Minuten. Dementsprechend vergrößert sich der Durchmesser des Haars, nachdem dieses in eine Flüssigkeit eingebracht ist, um so stärker, je empfindlicher, d.h. beschädigter das Haar ist.

[0057] Darüber hinaus wurde während einer Dauerwellenbehandlung in der Phase der Reduktion ein zusätzliches Quellen beobachtet. Ohne auf eine Theorie beschränkt zu sein, ist dieses Quellen anscheinend auf den Bruch der Disulfidbrücken und die Entstehung von Thiolaten zurückzuführen. Dieses Quellen stabilisiert sich ca. 8 Minuten nach dem Beginn der Phase der Reduktion.

[0058] Weiter war ein zusätzliches Quellen zu beobachten, wenn die Kapillarfaser mit Ionenaustauschwasser gespült wurde. Ohne auf eine Theorie beschränkt zu sein, kommt es zu diesem zusätzlichen Quellen aufgrund des Osmosedrucks durch die elektrostatischen Abstoßung zwischen den Ketten der Kapillarfaser.

[0059] Die folgenden Messwerte wurden berührungsfrei mittels eines optischen Messsystems nach Zimmer erzeugt. Gemäß diesem System wird ein Haar in einem Quarzbehälter aufgehängt, in den nacheinander unterschiedliche Behandlungsflüssigkeiten eingebracht werden. Die Entwicklung des Durchmessers der Faser wird während der unterschiedlichen Phasen der Behandlung fortlaufend aufgezeichnet. Die Ergebnisse werden auf der Grundlage von vier bis sieben Versuchen für jede durchgeführte Behandlung gewonnen.

[0060] Der Quellversuch unter den Bedingungen einer Dauerwellenbehandlung ist im Einzelnen in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben:

- J. Nothen "Proceedings" 16. Kongress der IFSCC 1990, Seite 315.
- A. Schansky "Journal of Society of Cosmetic Chemist" Bd. 14, 1963, Seite 427.
- K.W. Herrmann "Transaction Faraday Society" Bd. 59 5.1963, Jahrgang 1963.

Vergleichende Beispiele

[0061] Entfärbte Haare werden voneinander unabhängig mittels drei Reduktionslösungen Red₁, Red₂ und Red₃ behandelt, anschließend gespült. Die Entwicklung des Quellens des Durchmessers wird in der Phase der Reduktion und während des Spülens gemessen. Der Ablauf dieser Versuche sowie die Ergebnisse werden im folgenden erläutert¹.

[0062] Das zusätzliche Quellen entspricht der Differenz zwischen dem Beginn des Quellens während des Spülens (zum Zeitpunkt T + 13) und dem Ende des Quellens in dem Reduktionsmittel (zum Zeitpunkt T + 11).

[0063] Red₁ ist eine Lösung, die 7 Gew.% Thioglykolsäure (TGA) enthält und mittels Ammoniak auf einen pH-Wert 8 eingestellt ist.

[0064] Red₂ ist eine Lösung, die 7 Gew.% Thioglykolsäure enthält, mittels Ammoniak auf einen pH-Wert 8 eingestellt ist und 1 g Polyhexamethylenguanidinchlorid aufweist.

[0065] Red₃ ist eine Lösung, die 7 Gew.% Glykolsäure enthält, mittels Ammoniak auf einen pH-Wert 8 eingestellt ist und 1 Gew.% Polytetramethylenguanidinchlorid aufweist.

[0066] Für den Versuch werden die folgenden Behandlungen nacheinander an dem Haar durchgeführt:

- für 2 Minuten (T + 2) destilliertes Wasser
- für 9 Minuten (T + 11) Reduktionslösung
- für 2 Minuten (T + 13) destilliertes Wasser
- für 2 Minuten (T + 15) destilliertes Wasser.

Phase des Quellens in Reduktionsmittel (%) bei T+11		Anfang des Quellens während des Spülens (%) bei T+13	Ende des Quellens während des Spülens (%) bei T+15	Zusätzliches Quellen (%)
Red ₁		32,6	35,78	
Red ₂	23,15	26,28	16,33	3,15
Red ₃	14,84	10,46	6,6	-4,37

[0067] Dieser Test simuliert die Vergrößerung des zusätzlichen Quellens der Keratinfasern während einer Dauerwellenbehandlung.

[0068] Dieser Test zeigt die Wirksamkeit des Polytetramethylenguanidinchlorid und des Polyhexamethylenguanidinchlorids als Schutzsubstanzen für Fasern in Reduktionszusammensetzungen, die sich in Dauerwellenbehandlungen einsetzen lassen.

[0069] Die Zusammensetzung auf der Grundlage von Polytetramethylenguanidinchlorid ermöglicht sogar eine Verringerung des zusätzlichen Quellens der Faser, das im Allgemeinen in der Phase der Reduktion einer Dauerwellenbehandlung zu beobachten ist.

II Beispiele von Dauerwellenzusammensetzungen

[0070]

Reduktionszusammensetzung 1 (in Gew.%)

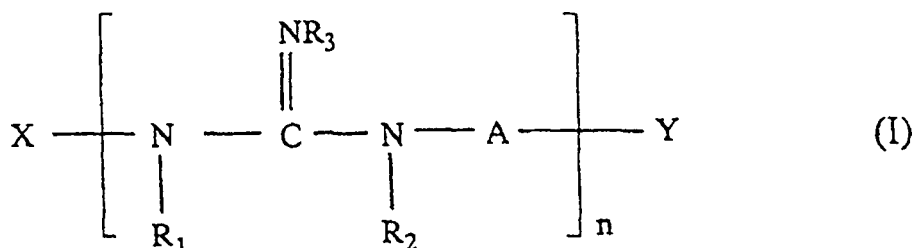
Polyhexamethylenguanidinchlorid	1%
Thioglykolsäure	8
Monoethanolamin	auf pH-Wert 7
Wasser	auf 100

Reduktionszusammensetzung 2 (in Gew.%)

Polyhexamethylguanidinchlorid	5%
Glyzerinmonothioglycolat in Lösung mit 68 Gew.%	8%
Glyzerin	
Monoethanolamin	auf pH-Wert 7
Wasser	auf 100

Patentansprüche

1. Kosmetische Zusammensetzung, die eine Kombination aufweist von einer von Polyguanidin abgeleiteten Verbindung der Formel (I):



worin:

X, R₁, R₂, R₃ voneinander unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, zu der gehören: ein Wasserstoffatom, ein Hydroxylradikal, ein auf C₁ bis C₁₆, vorzugsweise C₁ bis C₈, basierendes, lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes, hydroxiliertes oder nicht hydroxiliertes Alkylradikal,

Y ein Radikal NHR bezeichnet, bei dem R aus der Gruppe gewählt ist, zu der gehören: ein Wasserstoffatom, ein Hydroxylradikal, ein auf C₁ bis C₁₆, vorzugsweise C₁ bis C₈, basierendes, lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes, hydroxiliertes oder nicht hydroxiliertes Alkylradikal,

A ein auf C₁ bis C₁₆, vorzugsweise C₁ bis C₁₂, basierendes, lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Alkylradikal bezeichnet, das mit wenigstens einem Radikal substituiert oder nicht substituiert ist, das unter einem Radikal von Hydroxyl, Carboxyl (COOH), Carboxylat, einem Halogen ausgewählt ist, wobei das Alkylradikal wenigstens eine Amin- (-NH-), Ether- (-O-), Thioether- (-S-), Ester- (-COO- oder -O(CO)-), Amid- (-CONR- oder -NRCO-, ein auf C₁ bis C₈ basierendes Alkylradikal, worin R Wasserstoff ist), Carbamat- (-NH(CO)O- oder -O(CO)NH-), Harnstoff- (-NH(CO)NH-) Funktion aufweisen kann, ein auf C₆ basierender Arylring oder auf C₃ bis C₈ basierender Cyclanring, der möglicherweise durch ein auf C₁-C₈ basierendes Alkyl, Hydroxyl, Halogen substituiert ist; oder A einen oder mehrere auf C₆ oder C₇ basierende Arylringe oder auf C₅ bis C₇ basierende Cyclanringe bezeichnet, die durch ein auf C₁-C₈ basierendes Alkyl, eine Hydroxylgruppe oder ein Halogen substituiert oder nicht substituiert sind; oder A eine auf C₁₀ bis C₁₄ basierende Polyarylkette oder eine auf C₆ bis C₁₀ basierende Polycyclankette bezeichnet, die durch wenigstens ein auf C₁ bis C₈ basierendes Alkylradikal, eine Funktion von Amin (-NH-), Amid (-CONR- oder NRCO, worin R ein auf C₁ bis C₈ basierendes Alkylradikal ist), Ether (-O-), Thioether (-S-), ein Wasserstoffatom, Carbamat (-NH(CO)O- oder -O(CO)NH-), Harnstoff (-NH(CO)NH-) unterbrochen sein kann;

n eine ganze Zahl zwischen 2 und 5000, und vorzugsweise zwischen 2 und 200 ist, oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze,

mit einer unter den Reduktionsverbindungen für Keratin und der Fixierverbindungen für Keratin ausgewählten Verbindung.

2. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die von Polyguanidin abgeleitete Verbindung aus der Gruppe gewählt ist, zu der die Salze von Polytetramethylguanidin und von Polyhexamethylguanidin gehören.

3. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 2, bei der die Salze von Polytetramethylguanidin und von Polyhexamethylguanidin aus der Gruppe ausgewählt sind, zu der gehören: die Halogenide (Fluorid, Chlorid und Bromid), die Carboxylate (Gluconat, Acetat, Lactat) und die inneren ampholyten Salze mit einer Guanidingruppe der Kette.

4. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 3, bei der die von Polyguanidin abgeleitete Verbindung aus der Gruppe gewählt ist, zu der gehören: das Polyhexamethylguanidinchlorid, das Polytetramethylguanidinchlorid und das Polytetramethylguanidinacetat.

5. Kosmetische Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Reduktionsverbindung für Keratin unter den Sulfiten oder den Bisulfiten ausgewählt ist.

6. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 5, bei der die Reduktionsverbindung unter den Thiolen und insbesondere dem Cystein und seinen Derivaten, dem Cysteamin und seinen Derivaten, der Thiolactsäure und ihren Estern, der Thioglykolsäure und ihren Estern ausgewählt ist.

7. Verwendung einer kosmetischen Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, um für Keratinfasern eine Dauerwelle oder eine Entkrausung zu bewirken.

8. Verwendung einer kosmetischen Zusammensetzung nach Anspruch 7, bei der die kosmetische Zusammensetzung eine Reduktionsverbindung ist.

9. Verwendung einer kosmetischen Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der diese kosmetische Zusammensetzung fixierend wirkt, um für Keratinfasern eine Dauerwelle zu bewirken.

10. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, bei der die auf Polyguanidin basierende Verbindung bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Zusammensetzung zwischen 0,001 und 25 Gew.% und vorzugsweise zwischen 0,1 bis 10 Gew.% repräsentiert.

11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, bei der die kosmetische Zusammensetzung wenigstens eine Substanz enthält, die unter den nicht ionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren grenzflächenaktiven Substanzen, den nicht ionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Behandlungssubstanzen ausgewählt ist.

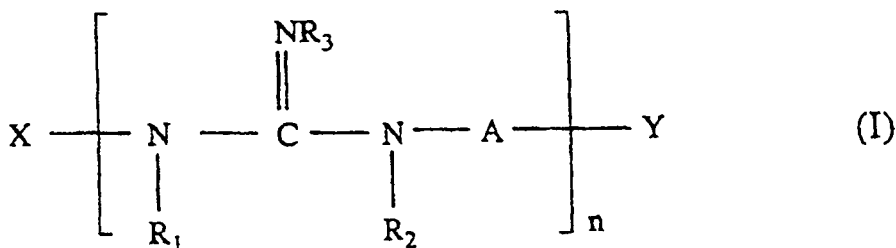
12. Kosmetisches Behandlungsverfahren, um eine Dauerwelle oder Entkrausung von Keratinfasern zu bewirken, mit dem Schritt, auf die Keratinfasern eine kosmetische Zusammensetzung aufzutragen, die eine Zuordnung aufweist von einer von Polyguanidin abgeleiteten Verbindung der Formel (I):

worin:

X, R₁, R₂, R₃ voneinander unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, zu der gehören: ein Wasserstoffatom, ein Hydroxylradikal, ein auf C₁ bis C₁₆, vorzugsweise C₁ bis C₈, basierendes, lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes, hydroxiliertes oder nicht hydroxiliertes Alkylradikal,

Y ein Radikal NHR bezeichnet, bei dem R aus der Gruppe gewählt ist, zu der gehören: ein Wasserstoffatom, ein Hydroxylradikal, ein auf C₁ bis C₁₆, vorzugsweise C₁ bis C₈, basierendes, lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes, hydroxiliertes oder nicht hydroxiliertes Alkylradikal,

A ein auf C₁ bis C₁₆, vorzugsweise C₁ bis C₁₂, basierendes, lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Alkylradikal bezeichnet, das mit wenigstens einem Radikal substituiert oder nicht substituiert ist, das unter einem Radikal von Hydroxyl, Carboxyl (COOH), Carboxylat, einem Halogen ausgewählt ist, wobei das Alkylradikal wenigstens eine Amin- (-NH-), Ether- (-O-), Thioether- (-S-), Ester- (-CO)O- oder -O(CO)-, Amid- (-CONR- oder -NRCO-



ein auf C₁ bis C₈ basierendes Alkylradikal, worin R Wasserstoff ist), Carbamat- (-NH(CO)O- oder -O(CO)NH-), Harnstoff- (-NH(CO)NH-) Funktion aufweisen kann, ein auf C₆ basierender Arylring oder auf C₃ bis C₈ basierender Cyclanring, der möglicherweise durch ein auf C₁-C₈ basierendes Alkyl, Hydroxyl, Halogen substituiert ist; oder A einen oder mehrere auf C₆ oder C₇ basierende Arylringe oder auf C₅ bis C₇ basierende Cyclanringe bezeichnet, die durch ein auf C₁-C₈ basierendes Alkyl, eine Hydroxylgruppe oder ein Halogen substituiert oder nicht substituiert sind; oder A eine auf C₁₀ bis C₁₄ basierende Polyarylkette oder eine auf C₆ bis C₁₀ basierende Polycyclankette bezeichnet, die durch wenigstens ein auf C₁ bis C₈ basierendes Alkylradikal, eine Funktion von Amin (-NH-), Amid (-CONR- oder NRCO, worin R ein auf C₁ bis C₈ basierendes Alkylradikal ist), Ether (-O-), Thioether (-S-), ein Wasserstoffatom, Carbamat (-NH(CO)O- oder -O(CO)NH-), Harnstoff (-NH(CO)NH-) unterbrochen sein kann;

n eine ganze Zahl zwischen 2 und 5000, und vorzugsweise zwischen 2 und 200 ist, oder eines ihrer physiolo-

gisch verträglichen Salze,
mit einer unter den Reduktionsverbindungen für Keratin und der Fixierverbindungen für Keratin ausgewählten Verbindung.

13. Einrichtung mit mehreren Abteilungen oder ein "Kit", dadurch gekennzeichnet, dass eine der Abteilungen eine kosmetische Reduktionszusammensetzung enthält, die eine Kombination von einer von Polyguanidin abgeleiteten Verbindung und einer Reduktionsverbindung für Keratin gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 aufweist.

14. Einrichtung mit mehreren Abteilungen oder ein "Kit", dadurch gekennzeichnet, dass eine der Abteilungen eine kosmetische Fixierzusammensetzung enthält, die eine Zuordnung von einer von Polyguanidin abgeleiteten Verbindung und einer Fixierzusammensetzung für Keratin gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen