
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7906798**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Polymeren bevattend preparaat voor de behandeling van vezels.**
- ⑤1 Int.Cl³: C08L101/02, A61K7/06.
- ⑦1 Aanvrager: Société Anonyme dite: L'Oréal te Parijs.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octroobureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7906798.
- ②2 Ingediend 12 september 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 13 september 1978.
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7826343 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 17 maart 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

L'OREAL, Société Anonyme volgens Frans recht, te Parijs, Frankrijk.

Polymeren bevattend preparaat voor de behandeling van vezels.

Deze uitvinding betreft nieuwe preparaten die polymeren bevatten en bedoeld zijn voor de behandeling van vezels, in het bijzonder van haren en textielvezels, vooral voor het wassen en verven daarvan.

5

Men kent reeds talrijke cosmetische preparaten die hetzij anionogene hetzij kationogene polymeren bevatten, die ten doel hebben de eigenschappen van de daarmee behandelde materialen te beïnvloeden.

10

Nu is gevonden dat het heel voordelig is vezelige materialen te behandelen met preparaten die tegelijkertijd een of meer anionogene polymeren, een of meer kationogene polymeren en zouten van alkalimetalen bevatten, alsmede een of meer niet-ionogene oppervlak-actieve stoffen die naast de niet-ionogene groepen een of meer carboxyl- of carboxylaat-groepen bevatten. Met een dergelijke combinatie kan men het haar zacht, gemakkelijk ontwarbaar, stevig en glanzend maken en ook zó dat het zijn krul behoudt. Met een dergelijke combinatie behandelde textielvezels krijgen ook een aangename zachtheid en goede greep.

15

De preparaten volgens de uitvinding vertonen ook het voordeel homogeen en stabiel te zijn; als zij vlak voor het spoelen van haar of textielvezels met water verdund worden leiden zij tot het afzetten van de polymeren op deze materialen.

20

In een aantal gevallen kan men het neerslag weer in oplossing brengen door middel van een goede solubiliserende stof (zoals een organisch oplosmiddel of een anionogene oppervlak-actieve stof) of door een juiste instelling van de pH. Nu is gevonden dat men door toepassing van alkalimetaal-zouten en niet-ionogene oppervlak-actieve stoffen of oppervlak-actieve stoffen die bovendien een of meer carboxyl- en/of carboxylaatgroepen bevatten preparaten krijgt die homogeen en stabiel zijn bij een lagere pH dan nodig indien men alleen de bovengenoemde opper-

25

7906798

vlak-actieve stoffen gebruikt, en belangrijk dicht bij de neutraliteit, met name tussen 5 en 8, waaruit polymeren afgezet worden indien ze met water verdund worden.

5 De uitvinding heeft dus als hoofddoel een preparaat bedoeld voor de behandeling van haren en textielvezels, wat tenminste een anionogeen polymeer, tenminste een kationogeen polymeer, tenminste een alkalimetaal-zout en tenminste een niet-ionogene oppervlakte-actieve stof bevat of een oppervlak-actieve stof die naast de niet-ionogene groepen een of meer carboxyl- en/of carboxylaat-groepen bevat.

10 De uitvinding beoogt ook een werkwijze voor de behandeling van haren of textielvezels waarbij een dergelijk preparaat gebruikt wordt. Andere doeleinden zullen uit het volgende nog blijken.

15 De preparaten volgens de uitvinding zijn waterige preparaten met een pH tussen ongeveer 5 en 8, die van de kationogene en anionogene polymeren bij de bij voorkeur 0,25 tot 3 gew.% bevatten, van het alkalimetaal-zout 0,25-8 gew.%, van de genoemde oppervlak-actieve stof 1 tot 50 gew.%, bij voorkeur 5 tot 25 gew.%. De equivalent-verhouding tussen kationogeen polymeer en anionogeen polymeer ligt bij voorkeur tussen 5:1 en 0,04:1, het beste tussen 3:1 en 0,05:1.

20 De meest bijvoorkeurde alkalimetaal-zouten zijn die van natrium-, kalium en lithium, en daarvan de chloriden, bromiden, sulfaten, en organische zouten zoals de acetaten en laktaten.

25 De meer in het bijzonder bevoorkeurde anionogene polymeren zijn in aanwezigheid van de genoemde alkalimetaal-zouten en oppervlak-actieve stoffen beslist in water oplosbaar, ook als de zure groepen daarvan geneutraliseerd zijn met NaOH en KOH of een amine zoals triethanolamine, 2-amino-2-methylpropanol-1 of 2-amino-2-methylpropaandiol-1,3, en wel in gewichtshoeveelheden van 1/0,25 tot 8/3 tot 30.

30 De bij de uitvinding bruikbare anionogene polymeren dragen aan hun ketens een of meer carboxylgroepen. Deze kunnen afkomstig zijn van onverzadigde monocarbonsuren en dicarbonsuren die voldoen aan de formule 1, waarin n een getal van 0 tot 10 is, A een methyleen-groep voorstelt, dat eventueel via een hetero-atoom zoals zuurstof, of zwavel aan de onverzadigde groep verbonden is indien n groter dan 1 is, R₁ een waterstofatoom of een fenyl- of benzylgroep voorstelt, R₂ een waterstof-

35

7906798

atoom of een lagere alkyl-groep of een carboxy-groep voorstelt en R_3 een waterstofatoom of een lagere alkyl-groep, carboxymethyl-, fenyl- of benzylgroep voorstelt. Hierbij wordt met "lager" alkyl- een groep met 1 tot 4 koolstofatomen bedoeld.

5 De bij deze uitvinding bevoorkeurde anionogene polymeren zijn:

de homo- en copolymeren van acryl-methacrylzuur, en in het bijzonder het Versicol E en K van de firma Allied Colloid, en het Ultrahold 8 van de firma Ciba-Geigy, de copolymeren van acrylzuur en acrylamide die als

10 natrium-zout door de firma Hercules onder de naam Reten 421, 423 of 425 verkocht worden, de copolymeren van acryl- of methacrylzuur met vinyl-alkohol die door de firma Henkel onder de naam Hydagen F verkocht worden, de copolymeren van bovengenoemde zuren met een onverzadigd monomeer met

15 een vinyl-groep zoals etheen, vinylbenzeen, vinyl- en allylesters en acrylzuur- en methacrylzuuresters, eventueel geent op een polyglycol zoals polyethyleenglycol en eventueel verknoopt. Dergelijke polymeren zijn nader beschreven in het Franse octrooischrift 1.222.944 en de Duitse octrooiaanvraag 2.330.956; copolymeren van dat type met in hun keten acrylamide-groepen die aan hun N -atoom eventueel alkyl- en/of

20 hydroxyalkylgroepen zijn beschreven in de Luxemburgse octrooischriften 75370 en 75371, en ook worden dergelijke copolymeren onder de naam Quadramer 5 door de firma American Cyanamid verkocht.

de van crotonzuur afgeleide copolymeren, met in hun ketens vinylacetaat- of vinylpropionaat-groepen en eventueel nog andere monomeren zoals allyl- of methallyl-esters, vinylethers of vinylester van lange verzadigde

25 vetzuren (met tenminste 5 koolstofatomen). Deze copolymeren kunnen eventueel beent en/of verknoopt zijn. Dergelijke polymeren zijn onder meer beschreven in de Franse octrooischriften 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781 en 1.564.110. In de handel zijn enkele produkten

30 van de National Starch Company, onder de namen 28-29-30 en 26-13-14; van maleinezuur-, fumaarzuur- en itaconzuur-anhydride afgeleide polymeren met vinylesters, ethers- en halogeniden, vinylaromaten, acrylzuur en esters daarvan, vooral de produkten beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.047.398, 2.723.248 en 2.102.113 en in het Britse octrooischrift

35 837.805, vooral de produkten die onder de naam "Gantrez AN of ES" door

7906798

de firma GAF verkocht worden of het "EMA 1325" van de firma Monsanto; hieronder vallen ook de copolymeren van halfester- of halfamide-derivaten van maleinezuur-, citraconzuur-, of itaconzuur-anhydride met allyl-, en/of methallyl-esters, met in hun ketens eventueel acrylamide- of methacrylamide-eenheden, zoals beschreven in de Franse octrooiaanvragen 5 76.13929 en 76.20917.

De kationogene polymeren hebben een veelvoud van amine- of kwaternaire ammonium-groepen die hetzij in de ketens liggen, hetzij daaraan verbonden zijn. Als zodanig zijn bruikbaar de copolymeren van 10 vinylpyrrolidon met een aminoalkylacrylaat (al dan niet gekwaterniseerd) zoals door de firma GAF verkocht onder de naam "GAFQUAT", bijvoorbeeld het "GAFQUAT 734 of 735, dat meer in detail beschreven is in het Franse octrooischrift 2.077.143, en ook de cellulose-ethers die kwaternaire ammonium-groepen dragen, zoals beschreven in het Franse octrooischrift 15 1.492.597, met name de produkten JR-125, JR-400 en JR-30M van de Union Carbide Corporation.

Kationogene polymeren die bijzonder interessante resultaten geven moet men zoeken onder de volgende klassen:

(1) In water oplosbare cyclopolymeren met molecuul- 20 gewichten tussen 20.000 en 3.000.000, zoals de polymeren waarvan de ketens in hoofdzaak uit groepen volgens formules 2a en 2b bestaan, in welke formule R" waterstof of methyl voorstelt en R en R' onafhankelijk van elkaar een alkylgroep met 1-22 koolstofatomen (bijvoorkeur 1-5 koolstof- atomen), een hydroxyalkyl-groep of een lagere amidoalkyl-groep voorstellen 25 en waarin R en R' ook samen met het stikstofatoom waaraan zij verbonden zijn een heterocyclische groep zoals piperidino of morfolino kunnen vormen, en waarin Y een anion zoals bromide, chloride, acetaat, boraat, citraat, tartraat, bisulfaat, bisulfiet, sulfaat of fosfaat kan zijn.

Onder de zojuist gedefinieerde polymeren met kwaternaire 30 ammonium-groepen gaat de allermeeeste voorkeur uit naar het homopolymeer van dimethyldiallylammoniumchloride met een molecuulgewicht beneden 100.000 dat onder de naam Merquat 100, en het copolymeer van dimethyldiallylammonium-chloride met acrylamide, met een molecuulgewicht boven 500.000, dat onder de naam Meequat 550, door de firma Merck verkocht wordt.

35 Deze copolymeren zijn beschreven in het Franse octrooi-

7906798

schriften 2.080.759 en zijn aanvulling nr. 2.190.406.

(2) Van acrylzuur of methacrylzuur afgeleide homopolymeren en copolymeren met eenheden volgens formules 3a, 3b of 3c, waarin R_1 waterstof of methyl, A een vertakte of onvertakte alkyleengroep met 1-6 koolstofatomen of een hydroxyalkyleen-groep met 1-4 koolstofatomen is, R_2 , R_3 en R_4 onafhankelijk van elkaar alkylgroepen met 1-18 koolstofatomen en/of benzyl-groepen voorstellen, R_5 en R_6 waterstof of alkyl met 1-6 koolstofatomen zijn en X een anion (methasulfaat of chloride, bromide) voorstelt.

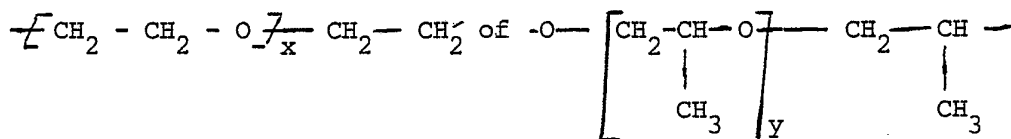
10 Bruikbare comonomeren hierin zijn acrylamide, methacrylamide, diacetonacrylamide, en -alkyl-acrylamide en -methacrylamide, lagere alkylacrylaten en -methacrylaten, vinylpyrrolidon en vinylestere. Deze kunnen eventueel aangeent en verknoopt zijn, zoals beschreven in het Franse octrooischrift 2.189.434. Als voorbeelden kan
15 men ook noemen de copolymeren van acrylamide met β -methacryloyloxyethyl-trimethylammoniummethosulfaat, die onder de naam Reten 205, 210, 220 of 240 door de firma Hercules verkocht worden, en het copolymeer van aminoethylacrylaatfosfaat/acrylaat dat onder de naam Catrex door de National Starch Company verkocht wordt, en de verbindingen die beschreven zijn
20 in het Amerikaanse octrooischrift 3.372.149, en de "Quaternium" genoemde polymeren die beschreven zijn in het Cosmetic Ingredient Dictionary".

(3) De kationogene polymeren met een structuur volgens formule-A-Z-A-Z-, waarin A een groep met twee aminogroepen (bij voorkeur een piperazino-groep) is en waarin Z voor B of B' staat,
25 (a) waarin B en B' of ieder voor zich een alkyleen-groep met vertakte of onvertakte keten met tot 7 koolstofatomen is, eventueel door hydroxygroepen gesubstitueerd en eventueel met daarin zuurstof-, stikstof- of zwavel-atomen en 1-3 aromatische en/of heterocyclische kernen, waarbij de zuurstof-, stikstof- en zwavel-atomen van de keten in de vorm van
30 ether-, thioether-, sulfoxyde-, sulfon-, sulfonium-, imino, alkylimino-, alkeenimino-, benzylimino-, aminoxyde, kwaternaire ammonium-amide, imide-, ester- en/of urethaan-bruggen kunnen voorkomen; deze polymeren en hun bereiding zijn beschreven in het Franse octrooischrift 2.162.025,
(b) waarin tenminste een groep B voor B' staat, en B een vertakte of
35 onvertakte alkyleen- of hydroxyalkyleen-groep met tot 7 koolstofatomen

7906798

in de keten is en B' een vertakte of onvertakte alkyleen-groep met tot 7 koolstofatomen in de keten is, eventueel door hydroxy-groepen gesubstitueerd en eventueel onderbroken door een of meer stikstofatomen die eventueel door alkyl-groepen met 1-4 koolstofatomen gesubstitueerd kunnen zijn, of eventueel onderbroken door een zuurstofatoom en dan noodzakelijkerwijs met een of meer hydroxy- en/of carboxygroepen; deze polymeren en hun bereiding zijn beschreven in het Franse octrooischrift 2.280.361, (c) de kwaternaire ammonium-zouten en de oxydatieprodukten afgeleid van de onder a) en b) genoemde polymeren;

(4) De kwaternaire polyammonium-zouten volgens formule 4 waarin R_1 en R_2 , R_3 en R_4 onderling gelijk of verschillend, alifatische, alicyclische of arylalifatische groepen met ten hoogste 20 koolstofatomen of lagere hydroxyalkyl-groepen voorstellen, of waarin R_1 en R_2 of R_3 en R_4 samen met het stikstofatoom waaraan zij gehecht zijn heterocyclische groepen vormen die eventueel nog een tweede hetero-atoom hebben, of waarin R_1 , R_2 , R_3 en R_4 ieder voor zich een groep volgens formule 5a, 5b, 5c of 5d, 5e of 5f voorstellen, waarbij R_3^1 waterstof of een lagere alkylgroep is, R_4^1 een cyaangroep voorstelt, R_5^1 een lagere alkylgroep is, R_6^1 waterstof of een lagere alkylgroep is, R_7^1 een alkyleengroep is en D een kwaternaire ammonium-groep voorstelt, waarbij a en b polymethyleengroepen met 2 tot 20 koolstofatomen kunnen voorstellen, die vertakt of onvertakt, verzadigd of onverzadigd kunnen zijn in hun hoofdketens (maar niet direct aan de kwaternaire stikstofatomen) nog een of meer aromatische groepen of hetero-bruggen kunnen hebben, bijvoorbeeld p-fenyleen, O-, S-, SO-, SO_2 , S-S-, imino-, alkylimino-, dialkylammonium-, hydroxymethyleen-, ureido, amido- of ester-bruggen, of waarin A met R_1 en R_3 en de twee stikstofatomen waaraan die gebonden zijn samen een piperazino-groep vormen, waarbij B eventueel een groep- $(CH_2)_n$ -CO-D-OC- $(CH_2)_n$ - is waarin D (a) de rest van een glycol volgens formule O-Z-O- voorstelt, waarin Z een vertakte of onvertakte koolwaterstof-keten of een groep volgens de formule



35 waarin X en Y gehele getallen van 1 tot 4 zijn of gemiddeld tussen 1 en 4

7906798

liggen,

b) de rest van een dubbel secundair amine zoals piperazine voorstelt,

c) de rest van een dubbel primair diamine volgens de formule -NH-Y-NH voorstelt, waarin Y een vertakt of onvertakte koolwaterstofgroep of een

5 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ groep is,

d) een ureidogroep volgens de formule NH-CO-NH- is,

waarbij X^- een anion zoutchloride of bromide voorstelt en n zodanig is dat het molecuulgewicht tussen 1000 en 100.000 ligt.

10 Polymeren van dit type zijn onder meer beschreven in de Franse octrooischriften 2.320.330 en 2.270.846, de Franse octrooi-aanvragen 76.20261 en 2.336.434 en de Amerikaanse octrooischriften 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.457, 3.206.462, 2.361.002 en 2.271.378. Andere polymeren van dit type zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 15 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 en 4.027.020.

(5) De vertakte en eventueel gealkyleerde polyaminoamiden ontstaan door reactie van een polycarbonzuur met een polyamide (met eventueel nog dubbele bindingen in de zuur-eenheden), en waarin de verknoping gerealiseerd was door middel van een epihalogeenhydrine of door 20 verzadigde of onverzadigde dianhydriden met 0,025 tot 0,35, bij voorkeur 0,025 tot 2 en liefst 0,025 tot 0,1 mol verknopingsmiddel per aminogroep. Deze polymeren en hun bereiding zijn beschreven in het Franse octrooi-schrift 2.252.840. De viscositeit van 10% oplossingen van deze formatie, zonder gelvorming in water oplosbare polymeren ligt bij 25 °C boven 3 centi- 25 poises en ligt gewoonlijk tussen 3 en 200 centipoises. De vertakte polyaminoamiden hebben geen reactieve groepen, werken niet alkylerend en zijn chemisch stabiel. De onvertakte polyaminoamiden zijn op zichzelf ook bruikbaar bij deze uitvinding.

(6) De in water oplosbare verknoopte polyaminoamiden, 30 verkregen door verknopping van een hierboven beschreven polyaminoamide met

(i) bis-halogeenhydrinen, bis-azetidinium-zouten, bishalogeenacyl-derivaten van diaminen of dihalogeenalkanen,

(ii) oligomeren verkregen door reactie van een bishalogeenhydrin, een 35 bisazetidinium-zout, een bis-halogeenacyl-derivaat van een diamine, een dihalogeenalkaan, een epihalogeenhydrin, een diepoxyde of een

7906798

dubbel onverzadigde verbinding met een bifunctionele verbinding die daarmee kan reageren,

- (iii) het kwaternairiseringsprodukt van een oligomeer uit de groep (ii) dat een of meer met alkyleringsmiddelen totaal of gedeeltelijk alkyleerbare tertiaire aminogroepen had, waarbij de alkylering bij voorkeur gebeurt met methyl- of ethyl-chloride- bromide, jodide, sulfaat, mesylaat of -tosylaat, met benzyl-chloride of -bromide of met ethyleenoxyde, propyleenoxyde, of glycidol, waarbij men per amino-groep 0,025 tot 0,35 mol, bij voorkeur 0,025 tot 0,2 mol en het allerbeste 0,025 tot 1 mol verknopingsreagens gebruikt.

7906798

Deze verknopingsmiddelen en de polymeren aan hun bereidingswijzen zijn beschreven in het Franse octrooischrift 2.368.508.

(7) In water oplosbare derivaten van polyaminoamiden die ontstaan bij de condensatie van polyalkyleenpolyaminen met polycarbonzuren gevolgd door een alkylering met bifunctionele reagentia zoals de copolymeren uit adipinezuur en dialkylaminohydroxyalkyl-dialkyleentriaminen, waarin de alkyl-groepen 1 tot 4 koolstofatomen hebben, beschreven in het Franse octrooischrift 1.583.363. Verbindingen waarmee men interessante resultaten kan krijgen zijn de copolymeren uit adipinezuur en dimethylaminohydroxypropyldiethyleentriamine, die onder de naam Cartaretine F, F₄ of F₈ door de firma Sandoz verkocht worden.

(8) De polymeren verkregen door reactie van een polyalkyleenpolyamine met twee primaire amino-groepen en minstens één secundaire amino-groep met diglycolzuur of met een alifatisch dicarbonzuur met 3 tot 8 koolstofatomen, waarbij men een molverhouding tussen 0,8:1 en 1,4:1 aanhoudt, waarna men het ontstane polyamide met epichloorhydrien laat reageren, in een verhouding van 0,5 tot 1,8 mol epichloorhydrien per secundaire amino-groep; dergelijke polymeren zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.227.615 en 2.961.347.

Bijzonder interessante polymeren hieronder zijn het product Hercosett 57 van de firma Herculès, waarvan een 10 % oplossing in water bij 25°C een viscositeit van 30 cp heeft, en de producten PD 170 en Delsette 101 van de firma Herculès uit adipinezuur en epoxypropyldiethyleentriamine.

(9) De polyalkyleeniminen en in het bijzonder de polyethyleeniminen, zoals meer in detail beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.182.306, 2.553.696, 2.806.839 en 2.208.085, alsmede de alkyl- en alkoxy-derivaten daarvan die beschreven zijn in het Amerikaanse octrooischrift 2.039.151 en het Franse octrooischrift 1.506.349.

Hieronder kan men noemen de producten van de firma Dow Chemical, die onder de namen PEI 6, PEI 12, PEI 18, PEI 300, PEI 600, PEI 1200, PEI 1800 en PEI 600 E verkocht worden, met een ethyleenoxy/polyethyleenimine-verhouding van ongeveer 0,75:1, en de producten Tydex 14 en Tydex 16 met een soortelijkgewicht van ongeveer 1,06 en een viscositeit bij 25°C boven 100 cp.

Andere polyethyleeniminen die bij de uitvinding ge-

7906798

bruikt kunnen worden, zijn die van de Polymin-reeks van de firma Basf, met name het Polymin P met een soortelijkgewicht van 1,07 en waarvan een 50 % oplossing in water bij 20°C een Brookfield-viscositeit van 10.000-20.000 heeft, het Polymin SN met een soortelijkgewicht van ongeveer 1,06
5 waarvan een 20 % oplossing in water een viscositeit van 800-1800 cp heeft en het Polymin HS met een soortelijkgewicht van ongeveer 1,07, waarvan een 20 % oplossing in water een viscositeit van 500-1000 cp heeft. Ook kan men binnen het kader van de uitvinding de in het Franse octrooischrift 2.167.801 genoemde reactieproducten van polyethyleenimine met ethylfor-
10 miaat gebruiken.

(10) De in water oplosbare polymeren die condensatieproducten van polyaminen met diepichloorhydrien zijn, bijvoorbeeld het condensatieproduct van tetraethyleenpentamine met epichloorhydrien.

(11) De kwaternaire polyureiden van het type, dat be-
15 schreven is in het Belgische octrooischrift 773.892.

Onder de niet-ionogene oppervlak-actieve stoffen, die bij voorkeur bij deze uitvinding gebruikt worden, kan men de condensatieproducten van monoalkoholen, α -diolen, alkylfenolen en alkanolamiden zoals het diglycolamide met bijvoorbeeld het glycidol noemen,
20 verder de verbindingen volgens formule 6, waarin R_4 een alifatische, cycloalifatische of arylalifatische groep met bij voorkeur 7 tot 21 koolstofatomen en mengsels daarvan voorstelt, waarin de alifatische keten ether-, thioether- en hydroxymethyleen-bruggen kunnen bevatten, en waarin p 1 t/m
10 kan zijn, zoals beschreven in het Franse octrooischrift 2.091.516,
25 verbindingen volgens formule 7, waarin R_5 een alkyl-, alkenyl- of alkylaryl-groep is en q gemiddeld tussen 1 en 10 ligt,
verbindingen volgens formule 8, waarin R_6 een alkyl-groep of mengsels van vertakte of onvertakte, verzadigde of onverzadigde alifatische groepen met eventueel één of meer hydroxy-groepen en met 8 tot 30 koolstofatomen
30 is en r een getal van 1 t/m 5 kan zijn.

Andere verbindingen die binnen deze klassen vallen, zijn de alcoholen, de ge-polyethoxyeerde alkylfenolen en de esters van polyethyleenglycol of polyglycerol met vertakte of onvertakte alkyl-groepen, die 8 tot 18 koolstofatomen groot zijn. Ook kan men de copoly-
35 meren van ethyleenoxyde en propyleenoxyde noemen, de condensatieproducten

7906798

van ethyleenoxyde en propyleenoxyde met vetalkoholen, de condensatieproducten van ethyleenoxyde met vetamiden en vetaminen, de vetzuren esters van gepolyoxyethyleerd sorbitol en gepolyoxyethyleerd saccharose.

Onder de niet-ionogene oppervlak-actieve stof gaat
 5 bijzondere voorkeur uit naar de verbindingen volgens formule 6, waarin R_4 een mengsel van alkyl-groepen met 9 tot 12 koolstofatomen voorstelt en p gemiddeld 3,5 is, de verbindingen volgens formule 7 waarin R_5 dodecyl voorstelt en q gemiddeld tussen 4 en 5 ligt, en de verbindingen volgens formule 8, waarin R_6 een mengsel van alkyl-groepen is afgeleid van
 10 laurinezuur, myristinezuur, oliezuur en kokos-vetzuren en waarin r gemiddeld tussen 3 en 4 ligt.

De bij voorkeur de geoxyethyleerde vetalkoholen of polyglycerolen zijn de condensatieproducten van oleylalkohol met 10 mol ethyleenoxyde, het laurylalkohol met 12 mol ethyleenoxyde, het cetylalkohol
 15 met 6 tot 10 mol ethyleenoxyde, het stearylalkohol met 3 tot 10 mol ethyleenoxyde, het stearylalkohol met 2-10-15 of 20 mol ethyleenoxyde, het nonylfenol met 9 mol ethyleenoxyde, het octylfenol met 5,5 mol ethyleenoxyde, het oleylalkohol dat met 4 mol glycerol gecondenseerd is, de synthetische vetalkoholen met 9 tot 15 koolstofatomen die met 3 tot 12 mol
 20 ethyleenoxyde gecondenseerd zijn, het polyoxyethyleenstearaat met 50 mol ethyleenoxyde, het polyoxyethyleensorbitanmonolauraat met 20 mol ethyleenoxyde en het polycondensatieproduct van ethyleenoxyde met propyleenglycol.

Onder de oppervlak-actieve stoffen, die naast de niet-ionogene groepen nog één of meer carboxyl- of carboxylaat-groepen bevatten,
 25 kan men in het bijzonder de polyglycerolcarboxylaten noemen en de polyethervetzuren volgens de formule $\text{alk}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OCH}_2\text{-COOH}$, waarin alk een onvertakte alkyl-groep met 12 tot 18 koolstofatomen is en n 5 t/m 15 kan zijn, welke verbindingen zowel als zuren als als zouten verkrijgbaar zijn, en in het bijzonder de producten, die onder de naam Akipo RLM 100
 30 verkocht worden door de firma Chemy met (in bovenstaande formule) voor alk een mengsel van C_{12} en C_{14} -alkyl-groepen en x is 10.

Men verkrijgt met de preparaten volgens de uitvinding bijzonder goede effecten op geverfde en gebleekte haren, waarbij de combinatie volgens deze uitvinding het mogelijk maakt die haren het natuurlijke
 35 lijke voorkomen weer terug te geven.

De preparaten volgens de uitvinding zijn bij voorkeur

7906798

waterige preparaten en kunnen voor de behandeling van de genoemde vezelige materialen als zodanig verdund worden. Ze kunnen echter ook organische oplosmiddelen bevatten, waaronder alkanolen met 1 tot 8 koolstofatomen, zoals ethanol, isopropanol, benzylalkohol, fenylethanol en methoxy-, ethoxy-, propoxy- en butoxy-ethanol, alkyleenglycolen zoals ethyleenglycol, propyleenglycol en butyleenglycol, etheralkoholen zoals het methoxyethoxyethanol en esters zoals methoxyethyl- en ethoxyethyl-esters en de esters van vetzuren met lager alcoholen zoals het isopropyl-myristaat of -palmitaat. Deze kunnen in gehalten van 0,5 tot 30 gew.% aanwezig zijn.

10 Zij kunnen verder nog de in preparaten voor het behandelen van textiel of haren gebruikelijke hulpstoffen bevatten. Met name parfums, kleurstoffen (voor het preparaat zelf, voor het haar of voor het textiel), conserveringsmiddelen, metaalbinders, verdikkingsmiddelen, emulgatoren, verzachtingsmiddelen, synergisten, schuimstabilisatoren, enz.,
15 afhankelijk van de beoogde toepassing. De voor het kleuren der te behandelen materialen te gebruiken kleurstoffen behoren tot de klasse van de oxydatiekleurstoffen, zoals van het bekende fenol-, diaminel of aminofenol-type, of anders tot de klasse der directe kleurstoffen zoals de azo-, anthrachinon-, nitrobenzeen-, indamine-, indoaniline-, indofenol- en/of
20 andere oxydatiekleurstoffen evenals de leucoderivaten daarvan, en al deze kleurstoffen kunnen hetzij alleen, hetzij in combinatie toegepast worden.

De preparaten volgens de uitvinding worden bij voorkeur gebruikt voor het wassen van het haar.

Bij cosmetische toepassing kunnen ze gebruikt worden
25 als shampoo, maar evenzeer als haarspoeling of als haarverfstof, die men voor of na de shampoo en voor of na het kleuren of het ontkleuren, voor of na de permanent aanbrengt, eventueel als "preparaat voor bij de borstelen", als "kapselpreparaat", voor het herstructureren van het haar of als gel.

30 Eventueel een dergelijke preparaten te gebruiken geurstoffen zijn de in cosmetische preparaten gebruikelijke en aanvaardbare parfums, en het gehalte daaraan kan tussen 0,1 en 0,5 gew.% liggen.

Eventueel kunnen deze preparaten alkalisch of zuur
35 gemaakt worden met ammoniak, mono-, di- of triethanolamine of met azijnzuur, melkzuur, citroenzuur of fosforzuur.

7906798

Textielmateriaal, dat in het bijzonder met een preparaat volgens de uitvinding behandeld kan worden, moet men met name zoeken onder de polymeren, die afgeleid zijn van onverzadigde monomeren zoals polyetheen en polypropeen, polyesters en polyamiden, polyacrylnitril, poly-
 5 vinylchloride, cellulose-triacetaat, viscose en ook de natuurlijke vezelstoffen zoals katoen en linnen, eventueel gemengd met synthetische vezels.

De uitvinding wordt nu nader toegelicht aan de hand van de volgende, niet beperkende voorbeelden, waarin alle percentages gewichtspercentages zijn (tenzij anders aangegeven). De anionogene poly-
 10 meren waren voor 100 % geneutraliseerd met NaOH.

Voorbeeld I

Een preparaat met de volgende samenstelling werd aangemaakt.

15	Anionogeen polymeer onder de naam Gantrez ES 425	2,30 %
	Kationogeen polymeer onder de naam PAA R2	0,70 %
	Oppervlak-actieve stof onder de naam TA 1	12,5 %
	NaCl	4 %
	Water	tot 100 %

20

De verhouding tussen kationogene plaatsen en anionogene plaatsen was 1:3 en de pH van het mengsel was 6.

Dit homogene preparaat werd als shampoo gebruikt op vuile en vette haren, en het gaf een zacht schuim. Bij het wassen werden
 25 de haren gemakkelijk ontward en waren ze zacht om te voelen. Na afloop voelden de droge haren glad en zacht aan, en ze bleven goed in model. Het voltooide kapsel was stevig, bleef goed in model en de haren waren glanzend.

Dezelfde resultaten werden met nog drie andere prepa-
 30 raten bereikt, welke samen met het eerste in onderstaande tabel genoemd zijn.

7906798

TABEL A

Nr.	P O L Y M E R E N				Opp. actieve stof %	Zout %	KP/AP	
	Anionogeen %		Kationogeen %					
5								
1	Gantrez ES 425	2,30	PAA-R2	0,70	TA-I	12,5	NaCl 4	0,33
2	Gantrez ES 425	2,04	PAA-R2	0,96	TA-I	12,5	NaCl 4	0,5
3	Gantrez ES 425	1,56	PAA-R2	1,44	TA-I	12,5	NaCl 4	1,0
4	Gantrez ES 425	1,57	PAA-R2	1,43	TA-I	12,5	NaCl 6	1,0
10								

Voorbeelden V t/m VIII

Een shampoo met de volgende samenstelling werd aange-
maakt:

15	Anionogeen polymeer onder de naam Gantrez ES 425	1,97 %
	Kationogeen polymeer onder de naam PAA-1	1,03 %
	Oppervlak-actieve stof onder de naam TA-I	12,5 %
	NaCl	2 %
	Water	tot 100 %

20

De pH van het mengsel was 6; de verhouding tussen
kationogene en anionogene plaatsen hierin was 2:3.

Bij toepassing hiervan op vuile en vette haren bemerk-
te men de vorming van een zacht schuim. De haren kwamen gemakkelijk uit
25 de war. Na het drogen voelden de haren stevig en glad aan en er zat slag
in het haar en het kapsel hield goed.

Dezelfde resultaten werden met nog drie andere poly-
meer-verhoudingen bereikt, zoals aangegeven in tabel B.

7906798

TABEL B

Nr.	P O L Y M E R E N				Opp. actieve stof %	Zout %	KP/AP		
	Anionogeen %		Kationogeen %						
5	Gantrez ES 425	1,97	PAA-I	1,03	TA-I	12,5	NaCl	2	0,66
6	Gantrez ES 425	1,67	PAA-I	1,33	TA-I	12,5	NaCl	4	1
7	Gantrez ES 425	0,89	PAA-I	2,1	TA-I	12,5	NaCl	4	3
8	Gantrez ES 425	2,15	PAA-I	0,85	TA-I	12,5	NaCl	4	0,5

De pH van preparaten 6 en 7 was respectievelijk 5,9 en 5,7.

15 Voorbeelden IX t/m LXII

In tabel C zijn andere uitvoeringsvormen van deze uitvinding weergegeven. Men ziet hierin de gebruikte hoeveelheden anionogeen polymeer, kationogeen polymeer, oppervlak-actieve stof en zout. Water werd toegevoegd tot 100 g.

20 Deze preparaten werden als shampoo gebruikt en hadden daarbij ongeveer dezelfde resultaten als de eerste acht, reeds beschreven preparaten, zoal dat het ontwarren der haren, het gladde aanvoelen na afloop en het goede houden van het uiteindelijke kapsel betreft. Al deze preparaten bleken onder normale bewaaromstandigheden homogeen en stabiel

25 te zijn.

7906798

7906798

Tabel-C

Nr.	P o l y m e r e n		Opp.-actieve stof %	zout %	KP/AP		
	Anionogeen %	Kationgeen %					
9	Gantrez ES 425	2,5 AZA - 1	0,5	TA - 1	12,5 NaCl	4	0,5
10	Gantrez ES 425	2,16 AZA - 1	0,84	TA - 1	12,5 NaCl	4	1
11	Gantrez ES 425	1,9 AZA - R1	1,1	TA - 1	12,5 NaCl	4	0,5
12	Gantrez ES 425	1,4 PAA - R1	1,6	TA - 1	12,5 NaCl	4	1
13	Gantrez ES 425	0,68 PAA - R1	2,32	TA - 1	12,5 NaCl	4	3
14	Gantrez ES 425	0,89 PAQ - 1	2,1	TA - 1	12,5 NaCl	4	3
15	Gantrez ES 425	2,15 PAQ - 1	0,85	TA - 1	12,5 NaCl	4	0,5
16	Gantrez ES 425	1,68 PAQ - 1	1,32	TA - 1	12,5 NaCl	4	1
17	Gantrez ES 425	1,69 PAA- RA - 1	1,3	TA - 1	12,5 NaCl	4	0,5
18	Gantrez ES 425	1,18 PAA- RA - 1	1,82	TA - 1	12,5 NaCl	4	1
19	Gantrez ES 425	0,53 PAA- RA - 1	2,47	TA - 1	12,5 NaCl	4	3
20	Gantrez ES 425	1,57 PAA- RA 2	1,43	TA - 1	12,5 NaCl	4	0,5
21	Gantrez ES 425	1,06 PAA- RA 2	1,94	TA - 1	12,5 NaCl	4	1
22	Gantrez ES 425	0,46 PAA- RA 2	2,54	TA - 1	12,5 NaCl	4	3
23	Gantrez ES 425	1,5 PAQ - 2	1,5	TA - 1	12,5 NaCl	4	3
24	Gantrez ES 425	2,12 PAQ - 2	0,88	TA - 1	12,5 NaCl	4	1
25	Gantrez ES 425	1,88 AZA - 2	1,22	TA - 1	12,5 NaCl	4	0,5
26	Gantrez ES 425	1,36 AZA + 2	1,84	TA - 1	12,5 NaCl	4	1
27	Gantrez ES 425	0,66 AZA - 2	2,34	TA - 1	12,5 NaCl	4	3
28	Gantrez ES 425	0,46 PAA - RA 3	2,54	TA - 1	12,5 NaCl	4	3

7906798

vervolg Tabel C

Nr.	P o l y m e r e n		Opp. actieve stof	Zout	%	KP/AP
	Anionoogeen	Kationoogeen				
29	Gantrez ES 425	PAA- RA 3	TA - 1	NaCl	4	1
30	Gantrez ES 425	PAA - RA 3	TA - 1	NaCl	4	0,5
31	Gantrez ES 425	PAA - RA 3	TA - 1	NaCl	4	3
32	Gantrez ES 425	PAA - 2	TA - 1	NaCl	4	0,5
33	Gantrez ES 425	PAA - 2	TA - 1	NaCl	4	1
34	Gantrez ES 425	PAA - 2	TA - 1	NaCl	4	3
35	SMA 1000	PAQ - 1	TA - 2	NaCl	4	1
36	SMA 1000	PAQ - 1	TA - 2	NaCl	4	3
37	SMA 1000	AZA - 1	TA - 2	NaCl	4	0,4
38	SMA 1000	AZA - 1	TA - 2	KCl	4	1
39	SMA 1000	AZA - 1	lauryl-ether van polyethyleenglycol (11-12OE)	NaCl	4	1
40	SMA 1000	PAA - 1	lauryl-ether van polyethyleenglycol (11-12OE)	NaCl	4	1
41	SMA 1000	PAA - RA-2	lauryl-ether van polyethyleenglycol (11-12OE)	NaCl	4	1
42	SMA 1000	PAA - RA-3	lauryl-ether van polyethyleenglycol (11-12OE)	NaCl	4	1

7906798

vervolg Tabel C

Nr.	P o l y m e r e n		Kationoogeen	%	Opp. actieve stof	%	Zout	%	KP/AP
	Anionoogeen	%							
43	SMA - 1000	1,7	PAQ - 2	1,3	lauryl-ether van polyethyleenglycol (11-12OE)	10	NaCl	4	1
44	Aristoflex A	2,7	AZA - 1	0,3	10 G	10	NaCl	4	1
45	Aristoflex A	1,96	PAA - RA-3	1,04	10 G	10	NaCl	4	1
46	Aristoflex A	2,38	PAA - RA-3	0,62	10 G	10	NaCl	4	0,5
47	Aristoflex A	1,96	PAA - RA-3	1,04	10 G	10	NaCl	2	1
48	SMA - 1000	1,2	PAQ - 1	1,76	10 G	10	NaCl	4	1
49	Gantrez ES 425	1,54	PAA - 1	1,46	TA - 3	10	NaCl	4	1
50	Versicol K 11	1,42	PAQ - 2	1,56	TA - 1	10	NaCl	4	1
51	28 - 29 - 30	2,38	PAA - 1	0,62	10 G	10	NaCl	4	1
52	Aristoflex A	1,92	PAA - RA 2	1,08	10 G	10	NaCl	4	1
53	Aristoflex A	2,44	PAQ - 1	0,56	10 G	10	NaCl	4	1
54	Aristoflex A	2,68	PAQ - 2	0,32	10 G	10	NaCl	4	1
55	Gantrez ES 425	1,06	PAA - RA 3	1,94	TA - 5	10	NaCl	4	1
56	Gantrez ES 425	1,5	PAA - 1	1,5	BRIJ 35	10	NaCl	4	1
57	Gantrez ES 425	1,05	PAA - RA 3	1,95	BRIJ 35	10	NaCl	4	1
58	Aristoflex A	2,36	PAA - 1	0,64	10 G	10	NaCl	4	1
59	Gantrez ES 425	2,12	PAQ - 2	0,88	TA - 3	10	NaCl	4	1
60	Versicol K 11	1,44	PAQ - 2	1,56	TA - 1	10	KCl	4	1
61	28 - 29 - 30	2	PAA - RA 3	1	10 G	10	LiCl	4	1
62	Hydagen F	2,5	polyquart H	0,5	AKYPO RIM 100	10	NaCl	4	0,2

Voorbeeld LXIII

Een preparaat met de volgende samenstelling werd aan-

gemaakt:

	Anionogeen polymeer onder de naam Versicol K II	1 %
5	Kationogeen polymeer onder de naam PAQ-3	2 %
	Oppervlak-actieve stof onder de naam TA-1	10 %
	NaCl	4 %
	Water	tot 100 %

10 De preparaat werd als shampoo gebruikt. Het maakte het haar zacht en gemakkelijk te ontwarren. Na drogen bleven de haren goed in model zitten en voelde ze glad aan. De preparaat is evenzeer bruikbaar voor het herstel van haar.

15 Ongeveer dezelfde resultaten zijn bereikbaar als men in het beschreven preparaat de oppervlak-actieve stof TA-1 vervangt door TA-2 en de samenstelling verder niet verandert.

Voorbeelden LXIV t/m LXXI

20 Tabel D geeft een reeks andere preparaten volgens de uitvinding, welke alle homogeen en stabiel zijn, en net als de eerder beschreven preparaten haar cosmetisch voordelige eigenschappen verlenen.

7906798

7906798

Tabel D

Nr.	Anionogeen	P o l y m e r e n	Kationogeen	%	opp.actieve stof	%	Zout	%	KP/AP
64	Hydagen F	1,8	PAQ - 3	1,2	Tween 20	10	NaCl	4	0,44
65	Hydagen F	2	PD 170	1	Ta - 1 Glucamatsse 20	8 2	NaCl	4	0,44
66	Hydagen F	1,7	Gafquat 755	1,3	Tween 20	10	NaCl	4	0,11
67	Versicol K 11	2	PAQ - 3	1	TA - 1	10	NaCl	4	0,24
68	Versicol K 11	2	PAQ - 3	1	Akypo Rlm 100	10	NaCl	4	0,25
69	Versicol E 5	0,5	Catrex	2,5	Akypo Rlm 100	10	NaCl	4	

Voorbeeld LXX

Een stuk wol van 127 g/m^2 met per cm 20 vering- en 17 inslag-draden werd met dichloormethaan ontvet. Een monster hiervan werd ondergedompeld in een preparaat met de volgende samenstelling:

5	Hercosset 57	0,5 g
	Versi-col E5 (voor 100 % met NaOH geneutraliseerd)	1 g
	Geoxyethyleneerd nonylfenol met 30 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ -eenheden per mol	1 g
	NaCl	4 g
10	Water	tot 100 g

De pH werd met HCl op 7 ingesteld en de verhouding tussen kationogene en anionogene plaatsen was hier 0,4:1. De badverhouding was 1:40 en het geheel werd 15 min. op kamertemperatuur gehouden. Daarna werd het monster met stromend water uitgespoeld en in een oven op 60°C gedroogd.

Dit monsterweefsel onderscheidde zich van andere monsters die alleen met een oplossing van een kationogeen polymeer (met een zelfde concentratie en een zelfde pH als hierboven genoemd) behandeld waren doordat het steviger aanvoelde.

20

Voorbeeld LXI

Een monsterwol van 127 g/m^2 werd met dichloormethaan ontvet en daarna bij kamertemperatuur met bleekloog behandeld. Men bracht 1 g ontvet linnen in een mengsel van 100 ml water en 0,1 ml HCl. De bad-
 25 verhouding was hier dus 1:100. Na 5 min. drenken voegde men 4 ml bleekloog van 45° chloor toe en liet men 30 min. inwerken. Daarna voegde men 2 ml natriumbisulfiet toe en weer 15 min. later spoelde men met stromend water uit. Vervolgens werd dit monster net als in voorbeeld LXX ondergedompeld in 100 g vloeistof, die 1 g kationogeen polymeer genaamd PAQ-3,
 30 1 g anionogeen polymeer, genaamd Hydagen F, 1 g oppervlak-actieve stof, genaamd TA-1, en 5 g NaCl bevatte, en met water tot 100 g aangevuld was; de pH hiervan was met HCl op 7 ingesteld, en de verhouding kationogeen/anionogeen was hier 0,7:1.

Na behandeling voelde het monster opvallend stevig aan.

7906798

Voorbeeld LXXII

Een monsterwol van 127 g/m^2 werd overeenkomstig voorbeeld LXXI met dichloormethaan ontvet en daarna gechloreerd, en vervolgens geneutraliseerd met een 20 % Na_2CO_3 -oplossing en met stromend water uitgespoeld. Daarna werd het monster ondergedompeld in 100 g vloeistof, die 1 g Merquat 100, 1,5 g Versicol E5 (met NaOH tot 100 % geneutraliseerd), 1 g geoxyethyleerd nonylfenol ($30 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}$ -eenheden per mol) en 4 g NaCl bevatte, waarvan de pH met HCl op 7 ingesteld was en waarin de verhouding kationoegen/anionoegen 0,4:1 was.

10 Ook in dit geval voelde de behandelde wol opvallend stevig aan.

Overeenkomstige resultaten werden bereikt toen het weefsel met een badverhouding 1:40 in diverse andere preparaten ondergedompeld werd, eventueel ook warm. Het weefsel liet zich voor ongeveer 15 70 % uitwringen en het werd eventueel in een oven bij 60°C gedroogd. Maar het drogen kan ook in 10 min. bij 120°C gebeuren.

Voorbeelden LXXIII t/m LXXVI

20 Monsterwol die overeenkomstig voorbeelden LXX, LXXI en LXXII ontvet en gechloreerd waren, werden met de volgende preparaten gewassen:

TABEL E

25	Nr.	P O L Y M E R E N				Opp.	Zout	KP/AP
		Anionogeen %	Kationogeen %	actieve stof %	%			
	73	Gantrez ES 425	2,5	AZA-1	0,5	TA-1	12,5 NaCl	4 0,5
	74	SMA 1000	1,10	AZA-1	1,9	TA-2	10 NaCl	4 0,4
30	75	Gantrez ES 425	0,46	PAA-RA3	2,54	TA-1	12,5 NaCl	4 3
	76	Versicol K II	1,44	PAQ-2	1,56	TA-1	10 KCl	4 1

7906798

Voorbeelden LXXVII t/m LXXXII

Behandeling van vezels en weefsels met preparaten volgens de uitvinding. De vezels waren polypropeen 2,5 D van Montedison en polyester 3D/60 van Cherotan. De weefsels waren 7 blanco weefsels van res-
 5 pectievelijk nylon (polyamide 6,6), Tergal (polyester), Crylor (polyacrylonitril), Thermovyl (polyvinylchloride), Rilsan (polyamide 11), cellulose-triacetaat en viscose, verder een weefsel dat voor 100 % uit katoen bestond (163 g/m² per cm 29 schering en 52 inslag-draden) en een monster dat voor 55 % uit wol en voor 75 % uit polyester bestodn (324 g/m², 20
 10 schering- en 35 inslag-draden per cm).

Voor de behandeling werden de vezels en de weefsels gewassen met een oplossing die 2 % oppervlak-actieve stof (Coptal PR van de firma Ugine Kuhlman) bevatte, overvloedig uitgespoeld met stromend water en bij kamertemperatuur gedroogd. Daarna werden de monsters 15 min.
 15 in een badverhouding 40:1 in de uiteenlopende preparaten ondergedompeld. Een deel van de monsters werd uitgespoeld en andere monsters werden zonder spoelen zo goed mogelijk uitgemangeld, waarna alles gedroogd werd. Sommige monsters ondergingen na het drogen een verhitting tot een temperatuur en gedurende een tijd in overeenstemming met de aard van het materiaal.

20 Het preparaat van voorbeeld LXXVII bevatte 3 g PAA-RI, 3 g Gantrez ES 425 (volledig met NaOH geneutraliseerd), 1 g TA-I, 3 g NaCl en water tot 100 g; de pH hiervan was 8.

Proeven met weefsels.

25 Deze werden 15 min. ondergedompeld in een badverhouding van 40:1. De helft der monsters werd met stromend water uitgespoeld, en de ander helft direct uitgewrongen (vloeistof voor 70 % verwijderd). Daarna werden alle weefselmonsters in 30 min. met lucht van 60°C gedroogd. Dit gaf de volgende resultaten:

30

100 % katoen:

Met of zonder spoelen ziet men een grotere stijfheid van het weefsel. Het effect is zonder spoelen echter duidelijker. Deze stijfheid is meer dan de toegepaste polymeren ieder voor zich in de toegepaste hoeveelheden oproepen.

7906798

Wol/polyester:

Dezelfde resultaten als met katoen, maar de grotere stijfheid is nog opvallender dan daarmee.

5 100 % Nylon:

Dezelfde resultaten als hierboven, ongeveer even sterk als op katoen.

100 % Viscose:

10 Zeer duidelijke resultaten van hetzelfde soort als hierboven genoemd. Het effect was zonder spoelen het duidelijkst.

Crylor:

15 Duidelijk effect, nog sterker dan met nylon en visco-
se. Wel of niet spoelen gaf ongeveer hetzelfde resultaat.

Proeven met vezels:Polyester Cherotan:

20 Heel lichte verhoging van de stijfheid van een top
vezels, welke meer samengeperst leek als na de behandeling niet uitge-
spoeld was.

Polypropeen:

25 Dezelfde resultaten als met het polyester.

Voorbeeld LXXVIII

30 Met 100 g vloeistof, die 0,5 g Cartaretine F4, 0,25 g
Merquat 100, 0,5 g Versicol E5, 3 g NaCl en 10 g TA-2 bevatte, met water
tot 100 % aangevuld was en een pH van 9,1 vertoonde, werd een voor 100 %
uit crylor bestaand weefsel gespoeld. Dit leidde tot een lichte verhoging
van zijn stijfheid. Wel of niet naspoelen met schoon water gaf ongeveer
hetzelfde resultaat.

Voorbeeld LXXIX

35 Met een preparaat dat per 100 g 5 g Cartaretine F4,

7906798

2,5 g Merquat 100, 0,5 g Versicol E5, 5 g NaCl en 5 g NIC 33 bevatte en voor de rest uit water bestond en een pH = 9,1 vertoonde, werd een voor 100 % uit crylor bestaande weefsel behandeld. Dit leidde tot een zeer lichte verhoging van zijn stijfheid, welk effect iets sterker was indien na behandeling niet gespoeld werd.

Voorbeeld LXXX

Met een preparaat dat 0,65 g PD 170, 1 g Gantrez ES 425 (voor 100 % met NaOH geneutraliseerd), 5 g NaCl en 5 g Sandopan DTC (zuur) bevatte, verder uit water bestond en een pH = 8,9 vertoonde, werd een voor 100 % uit katoen bestaand weefsel behandeld. Dit leidde tot een zeer lichte verhoging van de stevigheid, indien na de behandeling niet uitgespoeld werd. Hetzelfde resultaat werd bereikt toen het weefsel in een oven bij 100°C gedroogd was.

15

Voorbeeld LXXXI

Met een preparaat dat 1 g Polymin HS, 3 g Versicol E5, 5 g NaCl en 2,5 g Akypo RLM 100 bevatte, verder uit water bestond en een pH = 9,1 vertoonde, werd een voor 55 % uit wol en voor 45 % uit polyester bestaand weefsel behandeld. Dit leidde tot een lichte verhoging van zijn stevigheid indien na afloop niet gespoeld werd. Hetzelfde resultaat werd bereikt door het weefsel na afloop in een oven op 100°C te drogen of door een reeds gedroogd monster 10 min. op 100°C te verhitten.

25 Voorbeeld LXXXII

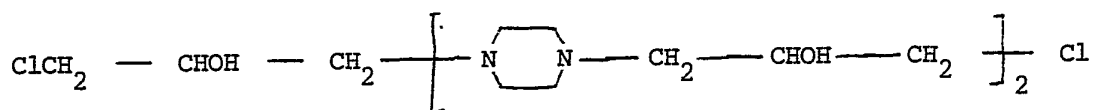
Met een preparaat dat 3 g Polymin HS, 3 g Darvan no. 7, 3 g NaCl en 1 g NI 170 bevatte, verder uit water bestond en een pH = 9,5 vertoonde, werd een voor 100 % uit tergal bestaand weefsel behandeld. Dit leidde tot een lichte verhoging van zijn stijfheid. Het effect was duidelijker indien na afloop niet gespoeld werd.

Gemakshalve zijn in de voorafgaande tabellen alle polymeren en oppervlak-actieve stoffen met hun handelsnamen genoemd; hier volgt nu een nadere aanduiding daarvan.

7906798

- Anionogene polymeren
- GANTREZ ES 425 Monobutylester van poly(methylvinylether/maleinezuur) van de firma GAF.
- 28 - 29 - 30 Terpolymeer van vinylacetaat, crotonzuur en vinylneodecanaat, van de firma National Starch.
- 5 Aristoflex A Terpolymeer van vinylacetaat, crotonzuur en polyethyleenglycol, van de firma Hoechst.
- Versicol K II Polymethacrylzuur met MG = 10.000, de viscositeit van een 25 % oplossing is 1000 cP, van de firma Allied Colloids.
- 10 Versicol E5 Mengsel van mono- en copolymeren van acrylzuur; de viscositeit van een 25 % oplossing is 16 cP; MG = 3500, van de firma Allied Colloids.
- SMA - 1000 Copolymeren van styreen en maleinzuuranhydride met gem+ MG = 1600, de viscositeit van een 15 % oplossing in ammonia = 17 cP, van de firma ARCO Chemical Company.
- 15 Darvan No. 7 Natriumpolymethacrylaat van de firma Van der Bilt.
- 20 Kationogene polymeren
- AZA - 1 Polycondensatieproduct van piperazine, diglycolamine en epichloorhydrien 4:1:5, beschreven in voorbeeld 2 van het Franse octrooischrift 2.280.301.
- 25 AZA - 2 Polycondensatieproduct van equimolaire hoeveelheden bis-(chloroacetyl)piperazine en piperazine.
- PAA - 1 Polycondensatieproduct van equimoleculaire hoeveelheden adipinezuur en diethyleentriamine.
- PAA - 2 Polycondensatieproduct van 2 mol methylitaconaat, 1 mol ethyleendiamine en 1 mol diethyleentriamine.
- 30 PAA - R1 Polymeer, verkregen door verknoping van het polymeer PAA - 1 met epichloorhydrien (11 mol epichloorhydrien per 100 amine-groepen).
- 35 PAA - R2 Polymeer, verkregen door verknoping van het polymeer PAA-1 met een oligomeer, dat gemiddeld

7906798



is.

- PAA - RA1 Polymeer, verkregen door alkylering van het poly-
meer PAA - R1 met t-butylglycidylether.
- 5 PAA - RA2 Polymeer, verkregen door alkylering van het poly-
meer PAA - R1 met glycidol.
- PAA - RA3 Polymeer, verkregen door alkylering van het poly-
meer PAA - R1 met glycidyl-trimethylammonium-
10 chloride. Dit polymeer was als volgt bereid:
Aan 1314 g PAA-R1 in 5256 g water (1123 meq
base) werd 158 g (1000 meq epoxyde) glycidyltrimethylammoniumchloride toe-
gevoegd. Na 2 uur verwarmen op 60°C werd met 2 liter water verdund. Men
hield het mengsel nog 2 uur. Aldus kreeg men een gele oplossing met 11 %
15 droge stof en de volgende kenmerken: 0,34 meq/g Cl, 0,29 meq/g base,
viscositeit (oplossing met 10 % droge stof bij 25°C), 0,24 P bij een snel-
heidsgradient van 14,7 sec⁻¹.
- PAQ - 1: Polymeer volgens formule 4, waarin R₁, R₂, R₃ en
R₄ alle CH₃ zijn, A = -CH₂CH₂CH₂ -, B =
20 -CH₂-CONH-CH₂CH₂-NHCO-CH₂ en X = Cl.
- PAQ - 2 Polymeer volgens formule 4, waarin R₁, R₂, R₃ en
R₄ alle CH₃ zijn, A = -CH₂CH₂CH₂ -, B = -(CH₂)₆ -
en X = Cl.
- PAQ - 3 Polymeer volgens de formule 4, waarin R₁, R₂, R₃
25 en R₄ alle CH₃ zijn,
A = -CH₂CH₂CH₂-NHCONH-CH₂CH₂CH₂ -,
B = -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂ -, X = Cl en n = ongeveer 6.
- Gafquat 755 Kwaternair polyvinylpyrrolidon-copolymeer met
MG = 1.000.000 van de firma GAF.
- 30 Merquat 550 Copolymeer van dimethyldiallylammoniumchloride
en acrylamide met MG >500.000, van de firma
Merck.
- PD 170 Copolymeer van adipinezuur en met epichloorhy-
drien behandeld diethyleentriamine, van de firma
Hercules volgens formule 9.

35

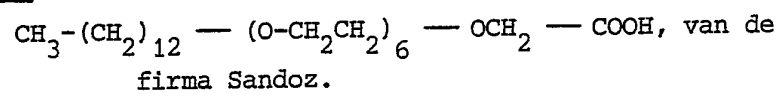
7906798

	<u>Cartaretine F4</u>	Copolymeer van adipinezuur en dimethylamino-hydroxypropyldiethyleentriamine, van de firma Sandoz.
5	<u>Merquat 100</u>	Homopolymeer van dimethyldiallylammoniumchloride met MG <100.000, van de firma Merck.
	<u>Polymin HS</u>	Polyethyleenimine met $d_{20} = 1,07$ en een viscositeit van 500-1000 cP bij 20 % in water, van de firma BASF.
10	<u>Polyquart H</u>	Polycondensatieproduct van een polyglycol en een polyamine, van de firma Henkel.
	<u>Oppervlak-actieve stoffen.</u>	
	TA - 1	Product volgens formule 6, waarin $R_4 = C_9-C_{12}$ -alkyl en $n = 3,5$.
15	<u>TA - 2</u>	Product volgens formule 7, waarin $R_5 = C_{12}H_{25}$, $Q = OH$ en $n = 4,2$.
	<u>TA - 3</u>	Product volgens formule 7, waarin $R = C_{12}-C_{14}$ -alkyl, $Q = -SO-CH_2CHOHCH_2OH$ en $n = 1,5$.
20	<u>TA - 4</u>	Product volgens de formule
		$C_{12}H_{25}-SO-\left[CH_2-CHOHCH_2O \right]_n-H, \text{ waarin } n = 2,5.$
	<u>TA - 5</u>	Polyglycerolderivaat van het product TA - 4 met gemiddeld 3 glycerol-eenheden per molecuul.
25	<u>Surfactant 10 G</u>	Nonylfenyl-polyglyceryl-ether (10 glyceryl-eenheden per mol).
	<u>Brij 35</u>	Polyethylenoxy-lauryl-ether met 23 C_2H_4O -eenheden per mol.
30	<u>Akypo RLM 100</u>	$R-(OCH_2CH_2)_z-OCH_2COOH_2$, waarin $R = C_{12}-C_{14}$ -alkyl en $z = 10$, van de firma Chemy te Woerden (Nederland).
	<u>Tween 20</u>	Polyoxyethyleen en sorbitanmonolauraat met 20 C_2H_4O -eenheden per mol, van de firma Atlas.
35	<u>Glutamat SSE 20</u>	Polyoxyethyleensaccharode steeraat met 20 C_2H_4O -eenheden per mol.

7906798

Sandopan DTC (zuur)

Een product volgens de formule

NIC 33

Product volgens formule 8, waarin $R_6 = C_{12}-C_{18}$ -
alkyl (uit kokosolie) en $r = 3$.

5

7906798

C O N C L U S I E S

1. Waterig preparaat, dat tenminste één oppervlak-actieve stof bevat, bedoeld voor de behandeling van vezelige materialen, met het kenmerk, dat het bovendien tenminste één kationogeen polymeer, tenminste één anionogeen polymeer en tenminste één zout van een alkalimetaal bevat.

2. Preparaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het een pH tussen 5 en 8 heeft.

3. Preparaat volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het tussen 0,25 en 3 gew.% kationogeen polymeer en tussen 0,25 en 3 gew.% anionogeen polymeer bevat.

4. Preparaat volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het preparaat 0,25 tot 8 gew.% alkalimetaalzout bevat.

5. Preparaat volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het 1 tot 50 gew.% oppervlak-actieve stof bevat.

6. Preparaat volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de verhouding daarin tussen kationogene plaatsen en anionogene plaatsen tussen 5:1 en 0,04:1 ligt.

7. Preparaat volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het alkalimetaalzout een zout van kalium, natrium of lithium is.

8. Preparaat volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het alkalimetaalzout een halogenide, een sulfaat, een acetaat of een lactaat is.

9. Preparaat volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het anionogene polymeer een polymeer is dat aan zijn keten meerdere carboxyl-groepen draagt, afkomstig van monocarboxylen of dicarboxylen volgens formule 1, waarin $(A)_n$ een polymethyleengroep is, eventueel onderbroken door heteroatomen zoals zuurstof en zwavel (mits niet direct aangrenzend aan het koolstofatoom met de dubbele binding), R_1 waterstof of een fenyl- of benzyl-groep is, R_2 een waterstofatoom of een lagere alkyl-groep of een carboxy-groep is en R_3 een waterstofatoom, een lagere alkyl-groep, een carboxymethyl-, fenyl- of benzyl-groep is.

7906798

10. Preparaat volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het kationogene polymeer een polyamine of een kwaternaire polyammonium-verbinding is waarvan de stikstofatomen in de keten liggen.

5 11. Preparaat volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het kationogene polymeer een copolymeer van vinylpyrrolidon en al dan niet gekwaternairiseerd aminoalkylacrylaat of een cellulose-ether met kwaternaire ammonium-groepen is.

10 12. Preparaat volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het kationogene polymeer één of meer der op blz. 4, regel 19 t/m blz. 10, regel 15 genoemde producten is.

15 13. Preparaat volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de oppervlak-actieve stof gekozen wordt onder de condensatieproducten van glycidol met een monoalkohol, een α -diol, een alkylfenol of een alkylamide, onder de gepolyoxyethyleerde alcoholen of alkylfenolen, onder de esters van polyethyleenglycol of polyglycerol met onvertakte vetzuren met 8 tot 18 koolstofatomen, onder de copolymeren van ethyleenoxyde en propyleenoxyde, onder de condensatieproducten van ethyleenoxyde en propyleenoxyde met vetalkoholen, vetzuur-
20 amidan, vetalkylaminen en vetzure esters van sorbitol en saccharose.

14. Preparaat volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de niet-ionogene oppervlak-actieve stof één of meer der op blz. 10-11 gedefinieerde producten is.

25 15. Preparaat volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de oppervlak-actieve stof naast de niet-ionogene groepen één of meer carboxyl- of carboxylaat-groepen heeft en een structuur volgens de formule $\text{Alk}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_2-\text{COOH}$ heeft, waarin Alk een onvertakte alkyl-groep met 12-18 koolstofatomen voorstelt en n
5 t/m 15 kan zijn, eventueel in de vorm van een zout.

30 16. Preparaat volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het organische oplosmiddelen, verdikkingsmiddelen, kleurstoffen, geurstoffen, conserveringsmiddelen, natuurproducten, metaalbinders, emulgatoren, verzachtingsmiddelen, synergisten en/of schuimstabilisatoren bevat.

35 17. Werkwijze voor het behandelen van vezel-

7906798

materialen, met het kenmerk, dat men daarvoor een preparaat volgens een der conclusies 1 t/m 16 gebruikt.

18. Werkwijze volgens conclusie 17,
met het kenmerk, dat men in een eerste behandeling het vezelmateriaal
5 met een preparaat volgens een der conclusies 1 t/m 16 drenkt en het vezel-
materiaal in een tweede behandeling uitspoelt, zodat de polymeren op dat
materiaal neerslaan.

19. Werkwijze volgens conclusie 17,
met het kenmerk, dat men een preparaat volgens een der conclusies 1 t/m
10 16 gebruikt als shampoo, haarverf, haarspoeling vóór of nà de shampoo,
voor of na het inzetten van krullen, ten behoeve van het haarborstelen
of als middel voor het herstellen van het haar.

7906798

