

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/30368 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/032**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11504

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Oktober 2001 (05.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 53 052.4 13. Oktober 2000 (13.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **COTY B.V.** [NL/NL]; Oudeweg 147, NL-2031 CC
Haarlem (NL).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MATEU, Juan, R.**
[US/US]; 56 Berkshire Valley Rd., Milton, NJ 07438
(US). **MACCHIO, Ralph** [US/US]; 24 Cherokee Court,

Sparta, NJ 07971 (US). **KULKARNI, Rupali, A.**
[US/US]; 26 Solomon Drive, Bridgewater, NJ 08807 (US).
CERNASOV, Dominica [US/US]; 34 Edward Drive,
Ringwood, NJ 07456 (US).

(74) Anwalt: **WALTER, Wolf-Jürgen**; Felke & Walter, Nor-
mannenstrasse 1-2, 10367 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CZ, PL, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: STRETCH-MASCARA

(54) Bezeichnung: STRETCH-MASCARA

(57) Abstract: The invention relates to a novel cosmetic product with special flexibility and stretching characteristics, so-called "stretch-mascara". The mascara has an oil phase and an aqueous phase, said oil phase containing 2 to 10 wt. % of an unbranched polyethylene wax with a molecular weight of 400 to 1500 Dalton, in relation to the weight of the oil phase, and at least one other wax or oil or mixture thereof. The aqueous phase contains 0.5 to 5 % of a film former PVP/PVP-VA, polyquaternium-46 and mixtures thereof. The product also contains 0.5 to 20 wt. % of an external film former phase with a water-soluble film former selected from the group PEG/PPG-25/25 dimethicone/acrylates/t-butyl acrylates copolymer, polyurethane-1 and mixtures thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein neues als "Stretch-Mascara" bezeichnetes kosmetisches Produkt mit besonderen Flexibilitäts- und Dehneigenschaften. Das Mascara hat eine Ölphase und eine wässrige Phase, wobei die Ölphase 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Ölphase, eines unverzweigten Polyethylenwachses mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 1500 Dalton enthält, und wenigstens ein weiteres Wachs oder Öl oder ein Gemisch davon. Die wässrige Phase enthält 0,5 bis 5 Gew.-% eines Filmbildners PVP/PVP-VA, Polyquaternium-46 und Gemische davon. Zusätzlich sind 0,5 bis 20 Gew.-% einer äusseren Filmbildnerphase mit einem wasserlöslichen Filmbildner enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, die aus PEG/PPG-25/25 Dimethicone/-Acrylates/t-Butyl Acrylates Copolymer, Polyurethane-1 und Gemischen davon besteht.



WO 02/30368 A2

5

10 002869

Stretch-Mascara

Die Erfindung betrifft ein neues als "Stretch-Mascara" bezeichnetes kosmetisches Produkt mit besonderen Dehneigenschaften.

Aus der WO99/22711 ist eine wasserfeste Mascarazusammensetzung bekannt auf Basis eines Stryol-Ethylen-Propylen-Copolymeren als Gelierungsmittel und bei dem u.a. auch Polyethylen-Wachs als filmbildendes Mittel eingesetzt werden kann. Man erhält damit Mascara-Zusammensetzungen mit den üblichen Viskositätswerten von etwa 1,500,000 Pa·s (cP).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mascara-Zusammensetzungen mit niedrigeren Viskositäten und sehr guter Flexibilität und Dehnbarkeit als Wimperntusche auf den Augenlidern zu entwickeln.

Erfindungsgemäß ist das neue Stretch-Mascara auf Basis einer Ölphase und einer wäßrigen Phase dadurch gekennzeichnet, daß

a) die Ölphase 2 bis 10 Gew-%, bezogen auf das Gewicht der Ölphase, eines unverzweigten Polyethylenwachses mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 1500 Dalton enthält, und wenigstens ein weiteres Wachs oder Öl oder ein Gemisch davon;

b) die wäßrige Phase 0,5 bis 5 Gew-% eines Filmbildners für die wäßrige Phase enthält, ausgewählt aus der Gruppe, die aus

PVP/PVP-VA, Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/quaternisiertes Vinylimidazol (Polyquaternium-46) und Gemischen davon besteht, wobei die Prozente auf das Gesamtgewicht des Mascara bezogen sind;

- 5 c) zusätzlich 0,5 bis 20 Gew-% einer äußeren Filmbildnerphase mit einem wasserlöslichen Filmbildner enthalten sind, ausgewählt aus der Gruppe, die aus PEG/PPG-25/25 Dimethicone/Acrylates/t-Butyl Acrylates Copolymer, Polyurethane-1 und Gemischen davon besteht, wobei die Prozente auf das Gesamtgewicht
10 des Mascara bezogen sind; und
d) weitere kosmetische Pigmente, Träger- und Hilfsstoffe bis 100 Gew-%, enthalten sind.

15 Die Ölphase kann weiterhin natürliche Wachse, andere synthetische Wachse, Weichmacher, höhere C_{12} - C_{20} -Fettsäureester, Emulgatoren, Schutzmittel und Gemische davon enthalten. Der Anteil der Ölphase liegt im Bereich von 10 bis 40 Gew-%, bezogen auf das Gewicht des Mascara.

20 In der Ölphase ist das unverzweigte Polyethylen mit einer Molekulargewichtsverteilung von 400 bis 1500 Dalton insbesondere ein solches mit einem Molekulargewicht von 400 bis 600 Dalton. Damit erhält man ein besonders flexibles Produkt. Das Polyethylen hat einen Schmelzpunkt von 75-99 °C und einem
25 Penetrationswert von 5-15 dyn/mm bei 25 °C.

Die Messung des Penetrationswertes erfolgt mit einem Penetrometer, z.B. Lab-Line #4101, Nadel D1321 (hergestellt von Lab-Line Instruments Inc., USA). Eine Probe wird auf ihre
30 Gießtemperatur erhitzt, in ein 250 ml Becherglas bis zu dessen Rand gegossen, abgedeckt und 12-24 Stunden in kontrollierter Umgebung bei 20 °C stehen gelassen. Nach Abziehen der Abdeckung von dem Becherglas erfolgen die Messungen. Die Meßnadel wird am Penetrometerkopf befestigt, erforderlichenfalls wird
35 ein Gewicht am Belastungsstab angebracht, und der Meßkopf wird abgesenkt, so daß die Spitze der Nadel die Probenoberfläche

berührt. Danach wird der Kolben vorsichtig freigegeben, und man läßt den Nadelkonus für 5 Sekunden in die Probe eindringen. Der sich ergebende Meßwert wird aufgezeichnet. Vier Werte werden an unterschiedlichen Stellen der Probe gemessen und der
5 Durchschnittswert ermittelt.

Der Penetrationswert von 5 bis 15 dyn/mm bei 25 °C widerspiegelt die Flexibilität und die Weichheit dieses Wachses.

10 Die weiteren Wachse sind vorzugsweise ausgewählt unter Candelilla-Wachs, Bienenwachs, Stearinsäure, Glycerylmonostearat und Gemischen davon. Besonders bevorzugte Bereiche sind 1 bis 6 Gew-% Candelilla-Wachs, 1-17 Gew-% Bienenwachs, 3-8 Gew-% Stearinsäure, 1-5 Gew-% Glycerylmonostearat. Es können jedoch
15 auch andere Wachse verwendet werden, wie Carnaubawachs, Wollwachs, Hartparaffin, Ceresin, Ozokerit, Silicone und Gemische davon.

Der Anteil des Polyethylens beträgt 2 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Ölphase.
20

Ein besonders vorteilhaftes Polyethylen ist Performalene 400® (New Phase Technology, Piscataway, NJ, USA) das keine Verzweigungen enthält und damit ein sehr flexibles Polyethylen ist.
25

Ein weiteres bevorzugtes Merkmal der Erfindung besteht darin, daß die Ölphase insgesamt einen Penetrationswert von 5-20 dyn/mm bei 25 °C hat. Das bedeutet, daß das in der Ölphase in den meisten Fällen vorliegende Gemisch von Polyethylen, weiteren Wachsen, Estern, Emulgatoren usw. einen Penetrationswert
30 in diesem Bereich aufweist.

Als Emulgatoren können beispielsweise Sorbitanfettsäureester, Ester von C₁₂-C₂₂-Fettsäuren und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Polyglucoside (z.B. Cellulose); Polyalkylenglycole; Wollwachsalkohole verwendet
35

werden. Vorzugsweise werden 0,2-2 Gew-% Sorbitanoleat eingesetzt.

Die äußeren Filmbildner Polyurethane-1 oder PEG/PPG-25/25
5 Dimethicone/Acrylates Copolymer (Luviflex Silk®) oder ein
Gemisch von beiden werden sonst nahezu ausschließlich nur in
Haarsprays verwendet. Im vorliegenden Fall ist der Terpolymer-
Filmbildner aus t-Butylacrylat, Methacrylsäure und Dimethicone
Copolyol vorteilhaft in einem Anteil von 0,5 bis 10 Gew-%,
10 bezogen auf die Gesamtmasse der Mascara-Zusammensetzung, vor-
handen.

Die wäßrige Phase des erfindungsgemäßen Mascara enthält neben
dem Filmbildner PVP/PVP-VA, Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/-
15 quaternisiertes Vinylimidazol (Polyquaternium-46) und Gemi-
schen davon weiterhin Verdickungsmittel, Hydroxyethylcellulo-
se, Neutralisationsmittel, Triethanolamin.

Weiterhin enthält das Stretch-Mascara organische und anorgani-
20 sche Pigmente, Pigmentgemische oder Pulver mit pigmentartiger
Wirkung, worunter auch solche mit Perlglanz-Effekt zu verste-
hen sind. Diese können zum Beispiel umfassen Eisenoxide,
natürliche Aluminiumsilicate wie Ocker, Titan(di)oxid, Glim-
mer, Kaolin, manganhaltige Tone wie Umbra und roter Bolus,
25 Calciumcarbonat, Talkum, Glimmer-Titanoxid, Glimmer-Titanoxid-
Eisenoxid und Gemische davon. Der prozentuale Anteil der fär-
benden Pigmente oder Gemische davon kann im Bereich von 7 bis
15 Gew-% liegen.

30 Weitere vorteilhafte Bestandteile des erfindungsgemäßen
Stretch-Mascara können Haar-Konditionierungsmittel sein, wie
Vitamin E oder Vitamin E-acetat im Bereich von 0,1 bis 2 Gew-%
und/oder Panthenol im Bereich von 0,1 bis 1,2 Gew-%. Als be-
sonders vorteilhaften Zusatzstoff kann das Mascara 0,1 bis 4
35 Gew-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew-% eines wäßrigen Extraktes
der Alge Rhodophyceae als Bioextender enthalten, wodurch eine

verbesserte Wirksamkeit im Hinblick auf Festigkeit von Haaren und Verbesserung des natürlichen Aussehens erreicht wird.

Es können auch Antioxidationsmittel, wie Vitamin C und Derivate davon, beispielsweise Ascorbylacetate, -phosphate und -palmitate; Vitamin A und Derivate davon; Folsäure und deren Derivate, Vitamin E und deren Derivate, wie Tocopherylacetat; Flavone oder Flavonoide; Aminosäuren, wie Histidin, Glycin, Tyrosin, Tryptophan und Derivate davon; Carotinoide und Carotine enthalten sein.

Auch der Zusatz von UV-Filtern, sowohl wasserlöslichen als auch öllöslichen UVA- oder UVB-Filter oder beiden ist vorteilhaft. Zu bevorzugten öllöslichen UVB-Filtern gehören 4-Aminobenzoessäure-Derivate wie der 4-(Dimethylamino)-benzoessäure-(2-ethylhexyl)ester; Ester der Zimtsäure wie der 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, Benzophenon-Derivate wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon; 3-Benzylidencampher-Derivate wie 3-Benzylidencampher. Bevorzugte öllösliche UV-Filter sind Benzophenone-3, Butyl-Methoxybenzoylmethane, Octyl Methoxycinnamate, Octyl Salicylate, 4-Methylbenzylidene Camphor, Homosalate und Octyl Dimethyl PABA.

Ein Zusatz von Feuchthaltemitteln, wie Propylenglycol, Butylenglycol, Glycerin oder Gemischen davon kann vorteilhaft sein.

Als Erweichungsmittel (Emollients) kann beispielsweise Panthenol eingesetzt werden, wobei die Konzentration im Bereich von 0,1 bis 1 Gew-% liegen sollte. Auch andere Erweichungsmittel wie Stearate oder Palmitate können verwendet werden.

Insgesamt wird im Gegensatz zu üblichen marktgängigen Mascara-Zusammensetzungen durch das spezielle Polyethylen und die Kombination von inneren und äußeren Filmbildnern eine bedeutender "Dehnungs"-effekt nach dem Auftragen der Zusammensetzung

zung bewirkt. Dieser Streckungs- oder Dehnungseffekt auf den Wimpern führt dazu, daß die Haltbarkeit deutlich verlängert wird und ein sehr guter Kontakt mit dem darunter liegenden Gewebe bzw. Haar erreicht wird. Darüber hinaus wird das Umbiegen der Wimpern erleichtert, und die Wimpern erscheinen länger und voluminöser. Die Zusammensetzung läßt sich verschmierungs-
frei und flockenfrei auftragen und verbleibt in diesem Zustand. Es tritt kein Verkleben der Augenlider auf, und Pigmente lassen sich sehr gut in der Emulsion verteilen und damit
auch auf den Augenlidern.

Das Mascara kann mit Wasser und Seife leicht entfernt werden.

Ein weitere vorteilhaftes Merkmal des Stretch-Mascara nach der Erfindung besteht darin, daß es eine Viskosität im Bereich von 50.000 bis 500.000 Pa·s (cP) hat, gemessen nach der Brookfield-Methode mit den Spindeln TC/TD/TE bei 25 °C und im Bereich von 50-75 % der Spindelgeschwindigkeit.

Infolge dieser niedrigen Viskosität im Vergleich zu Produkten des Standes der Technik mit ca. 1,500,000 Pa·s (cP) hat das Mascara eine cremige Konsistenz, ist in dieser Konsistenz über einen wesentlich längeren Zeitraum lagerfähiger als übliche Produkte und zeigt darüber hinaus eine deutlich erhöhte Verbrauchszeit nach Öffnung und Benutzung durch den Verbraucher.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Stretch-Mascara, das dadurch gekennzeichnet ist, daß nach Vermischen der Öl- und der Wasserphase die äußere Filmbildnerphase zugesetzt wird, wobei die Zugabe von PEG/PPG-25/25 Dimethicone/Acrylates/t-Butyl Acrylates Copolymer bei 40-76 °C, insbesondere 70-76 °C und portionsweise erfolgt. Nur durch diese Verfahrensweise ist es möglich, eine starke Viskositätserhöhung und einen gummiartigen Charakter des Gemisches zu vermeiden.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

5	<u>Beispiele 1-4 Mascara I-IV</u>	1	2	3	4
	Polyethylene	1,2	0,5	2	3
	Candelilla wax				
	(Euphorbia cerifera)	2,4	3	1	4
	Stearic acid	5,5	4,6	4	5
10	Glyceryl monostearate	3,5	3	3	3,3
	Beeswax	2,7	3	2	4
	Sorbitan Sesquioleate	0,6	0,6	0,4	0,4
	Polybutene	0,3	0,1	0,5	-
	Propylparaben	0,2	0,2	0,2	0,3
15	Hydroxyethyl cellulose	0,3	0,5	0,2	0,5
	PVP (Polyquaternium-46)	2,5	2,7	3	3,1
	Triethanolamine	1,1	1,5	0,8	1
	Black Iron Oxide	12	13	11	5
	Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad100
20	Cellulose	1	0	2	-
	Polyurethane-1	8	9	13	15
	PEG/PPG-25/25dimeticone/ acrylates/t-butyl acrylates				
	(Luviflex [®] Silk)	1,2	2	1	1,8
25	Methylparaben	0,2	0,2	0,2	0,4
	Tocopheryl Acetate	0,2	0,5	1	0,5
	Panthenol 50% AQ.	0,2	1	0,7	0,6
	Bioextender/ Water hydrolyzed				
	Rhodyphycea extract	0,4	0,8	1,7	-
30	Phenonip (Parabengemisch)	0,3	0,2	0,3	0,3

Es wurde Polyethylen mit folgenden Parametern in den Beispielen 1, 2 und 3 eingesetzt:

- 35 Molekulargewicht 500, Schmelzpunkt 88 °C, Penetrationswert 7.
Im Beispiel 4: MG 400, Smp. 79,5, Penetrationswert 15.

Zuerst wurden alle Wachse, Stearinsäure, Polyethylen, Sorbitansesquiöleat und Propylparaben auf etwa 95 °C erhitzt und bis zum Erhalt einer klaren Flüssigkeit gerührt. Separat wurde Wasser erwärmt, die Cellulose eingerührt, die Temperatur auf
5 etwa 65 °C erhöht und PVP eingerührt sowie Eisenoxid und Methylparaben. Bei etwa 85 °C wurde die Ölphase bis zum Erreichen einer Emulsion der Wasserphase zugesetzt. Danach wurde Luviflex Silk bei etwa 74-76 °C in kleinen Portionen und unter Rühren hinzugegeben, um ein gummiartiges Gemisch zu vermeiden.
10 Anschließend wurden nach der Zugabe von Polyurethane-1 bei etwa 65 °C und weiterer Temperaturabsenkung auf etwa 45 °C die restlichen Bestandteile hinzugegeben und das Gemisch bis zum Erhalt einer cremigen Konsistenz homogenisiert.

Patentansprüche

5

1. Stretch-Mascara, enthaltend eine Ölphase und eine wäßrige Phase, dadurch gekennzeichnet, daß

10 a) die Ölphase 2 bis 10 Gew-%, bezogen auf das Gewicht der Ölphase, eines unverzweigten Polyethylenwachses mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 1500 Dalton enthält, und wenigstens ein weiteres Wachs oder Öl oder ein Gemisch davon;

15 b) die wäßrige Phase 0,5 bis 5 Gew-% eines Filmbildners für die wäßrige Phase enthält, ausgewählt aus der Gruppe, die aus PVP/PVP-VA, Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/quaternisiertes Vinylimidazol (Polyquaternium-46) und Gemischen davon besteht, wobei die Prozente auf das Gesamtgewicht des Mascara bezogen sind;

20 c) zusätzlich 0,5 bis 20 Gew-% einer äußeren Filmbildnerphase mit einem wasserlöslichen Filmbildner enthalten sind, ausgewählt aus der Gruppe, die aus PEG/PPG-25/25 Dimethicone/Acrylates/t-Butyl Acrylates Copolymer, Polyurethane-1 und Gemischen davon besteht, wobei die Prozente auf das Gesamtgewicht des Mascara bezogen sind; und

25 d) weitere kosmetische Pigmente, Träger- und Hilfsstoffe bis 100 Gew-%, enthalten sind.

30 2. Stretch-Mascara nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase einen Nadel-Penetrationswert von 5-20 dyn/mm bei 25 °C hat.

35 3. Mascara-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das unverzweigte Polyethylenwachs ein Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 600 Dalton hat.

4. Stretch-Mascara nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß die Ölphase weiterhin natürliche Wachse, synthetische Wachse, Weichmacher, höhere C_{12} - C_{20} -Fettsäureester, Emulgatoren, Schutzmittel und Gemische davon enthält.

- 5 5. Stretch-Mascara nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachse ausgewählt sind unter Candelilla-Wachs, Bienenwachs, Stearinsäure, Glycerylmonostearat und Gemischen davon.
- 10 6. Stretch-Mascara nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Ölphase 10 bis 40 Gew-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mascara.
- 15 7. Stretch-Mascara nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von PEG/PPG-25/25 Dimethicone/Acrylacrylates/t-Butyl Acrylates Copolymer 0,5 bis 10 Gew-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mascara.
- 20 8. Stretch-Mascara nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Phase 0,01 bis 2 Gew-% eines wäßrigen Extraktes der Alge Rhodophycea enthält.
- 25 9. Stretch-Mascara nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Viskosität im Bereich von 50.000 bis 500.000 Pa·s hat, gemessen nach der Brookfield-Methode mit den Spindeln TC/TD/TE bei 25 °C.
- 30 10. Verfahren zur Herstellung eines Stretch-Mascara, dadurch gekennzeichnet, daß nach Vermischen der Öl- und der Wasserphase die äußere Filmbildnerphase zugesetzt wird, wobei die Zugabe von PEG/PPG-25/25 Dimethicone/Acrylates/t-Butyl Acrylates Copolymer bei 40-76 °C und portionsweise erfolgt.