

(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
4. August 2011 (04.08.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/091933 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61Q 5/00 (2006.01) *C08G 77/46* (2006.01)
C08G 77/388 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/070838

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Dezember 2010 (29.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102010001350.1 29. Januar 2010 (29.01.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH**
[DE/DE]; Goldschmidtstrasse 100, 45127 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHUBERT, Frank**
[DE/DE]; Wiesfurthstraße 2a, 47506 Neukirchen-Vluyn
(DE). **KNOTT, Wilfried** [DE/DE]; Rechtstr. 9-11, 45355
Essen (DE). **FERENZ, Michael** [DE/DE]; Hohe Warte
40, 45147 Essen (DE). **KLEIN, Klaus-Dieter** [DE/DE];
Cecilie-Vogt-Str. 60, 45481 Mülheim an der Ruhr (DE).
MAURER, Tobias [DE/DE]; Am Diependal 19, 42551
Velbert (DE). **SCHEUERMANN, Ralph** [DE/DE]; An-
toniusstraße 35, 45359 Essen (DE). **KLUESENER,**
Bernhard William [US/US]; 11619 New Biddinger
Road, Harrison, Ohio 45030 (US). **PANANDIKER, Ra-**

jan Keshav [US/US]; 4360 Tylers Estates Drive, West
Chester, Ohio 45069 (US).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2011/091933 A1

(54) Title: NOVEL LINEAR POLYDIMETHYLSILOXANE POLYETHER COPOLYMERS HAVING AMINO AND/OR QUATERNARY AMMONIUM GROUPS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : NEUARTIGE LINEARE POLYDIMETHYLSILOXAN-POLYETHER-COPOLYMERE MIT AMINO-UND/ODER QUATERNÄREN AMMONIUMGRUPPEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: Linear polydimethylsiloxane polyether copolymers having amino and/or quaternary ammonium groups obtainable by the reaction of organopolysiloxanes functionalised with secondary aminoalkyl groups with the reaction products from compounds containing epoxy groups and amines, to the use thereof and to a method for producing same.

(57) Zusammenfassung: Lineare Polydimethylsiloxan-Polyether-Copolymere mit Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen erhältlich durch die Umsetzung von mit sekundären Aminoalkylgruppen funktionalisierten Organopolysiloxanen mit den Reaktionsprodukten aus Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen und Aminen, deren Verwendung sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Neuartige lineare Polydimethylsiloxan-Polyether-Copolymere mit Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft neuartige lineare Polydimethylsiloxan-Polyether-Copolymere mit Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen. Sie betrifft ferner die Verwendung dieser Polymere als Weichmacher für Flächengebilde wie beispielsweise Gewebe, insbesondere textile Gewebe, Tissue, Non-wovens und/oder Fasern aus natürlichen und/oder synthetischen Rohstoffen und/oder Leder, Haar oder Fell sowie deren Verwendung in kosmetischen Anwendungen wie beispielsweise in der Haar-, Haut- und Körperpflege.

Weichmacher für Flächengebilde, wie beispielsweise Gewebe, textile Gewebe, Gewirke, Gestricke, Non-wovens und/oder Fasern aus natürlichen und/oder synthetischen Rohstoffen sind Stoffe, die den genannten Materialien einen weichen geschmeidigen Griff verleihen. Besonders geeignet sind Polysiloxane mit quaternären Ammoniumgruppen. Über elektrostatische Anziehungskräfte verankern die ionischen Gruppen das Siloxan auf der Faser. Auf diese Weise wird die Reibung verringert und der gewünschte Weichmachereffekt erreicht. Trägt man das Siloxan in Form von Mikroemulsionen auf, kann es zudem in die Faser eindringen und verleiht ihr innere Weichheit und Fülle.

Für die Pflege geschädigter Haare gibt es spezielle Zubereitungen, wie Haarspülungen, Haarkuren, Shampoos, Leave-On Konditionierer usw., die vor allem die Kämmbarkeit, den Griff und den Glanz geschädigter Haare verbessern. Derartige handelsübliche

Haarpflegemittel enthalten hauptsächlich kationische Tenside auf Alkylammonium-Basis, Polymere, Wachse bzw. Öle oder Siliconöle. Die Wirksamkeit dieser Verbindungen lässt sich u.a. auf eine Hydrophobierung der Haaroberfläche zurückführen.

5

Bei allen diesen Mitteln wird zwar eine gute Pflegewirkung (Konditionierung) der Haare erreicht, aber das Aussehen, insbesondere der Glanz der Haare, wird durch die Pflegeprodukte nicht verbessert, sondern teilweise sogar verschlechtert.

10

Es besteht daher also ein Bedarf an vielseitig einsetzbaren Wirkstoffen für Körperreinigungs- und Pflegemittel wie Shampoos, Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel, die neben der reinigenden Wirkung die Pflege des Haares verbessern und gleichzeitig guten Glanz verleihen, die das Haar vor der Schädigung der Haarstruktur schützen und die bereits verursachten strukturellen Schädigungen des Haares, hervorgerufen durch Umwelteinflüsse sowie durch form- und farbgebende Behandlungen, minimieren.

20

Polysiloxane mit quaternären Ammoniumgruppen sind als Additive für Haarpflege bekannt. So werden zum Beispiel in DE 14 93 384, EP 0 017 122 und US 4,895,964 Strukturen beschrieben, bei denen Siloxane mittelständig mit statistisch über das Polymer verteilten Ammoniumgruppen modifiziert sind. Diese Verbindungen haben den Nachteil, dass sie keinen ausgeprägten Siliconcharakter besitzen und eine gute Wirksamkeit nicht mehr zu beobachten ist.

25

30

Einen ausgeprägteren Siliconcharakter haben kationische Polysiloxane, wie sie in DE 37 19 086 und EP 0 294 642 beschrieben werden. Bei den in der DE 37 19 086 und den in der EP 0 294 642 beschriebenen Strukturen sind die quaternären

Funktionen endständig an das Polysiloxan gebunden. Derartige Verbindungen bieten Vorteile hinsichtlich ihrer Wirkung als Konditioniermittel sowohl für Haare und Textilien als auch für harte Oberflächen. Die Verwendung solcher Verbindungen in
5 kosmetischen Formulierungen ist z.B. in EP 0 530 974, EP 617 607, EP 1 080 714, WO 2001/082879 und US 6,207,141 beschrieben worden.

Allerdings besitzen die dort beschriebenen Strukturen nur zwei
10 kationische Gruppen. Aufgrund der relativ geringen elektrostatischen Wechselwirkung der nur mit zwei an ihren Termini befindlichen Ladungszentren ausgestatteten Polysiloxane ist deren Affinität zu bestimmten Oberflächen und in deren Folge auch deren Substantivität, d.h. ihre Neigung sich auf denselben
15 dauerhaft zu verankern, verhältnismäßig gering.

Polysiloxane mit seitenständig statistisch über das Polymer verteilten quaternären Ammoniumgruppen und deren Anwendung als Textilweichmacher sind zum Beispiel in der DE-AS 14 93 384
20 beschrieben. Diese Verbindungen haben den Nachteil, dass sie keinen ausgeprägten Siliconcharakter besitzen und eine gute Wirksamkeit als Textilweichmacher nicht zu beobachten ist.

Einen deutlich stärker ausgeprägten Siliconcharakter haben
25 dagegen kationische Silicone, wie sie in der EP 0 294 642 beschrieben werden. Die EP 0 294 642 beschreibt Strukturen, bei denen die quaternären Funktionen endständig an ein Siloxansegment gebunden sind. Wird ein Textil mit derartigen Verbindungen behandelt, so erhält es zwar einen guten Weichgriff,
30 jedoch ist das Siloxan aufgrund seiner geringen Substantivität leicht wieder von dem entsprechendem Textil entfernbare, zum Beispiel durch Waschvorgänge. Im Gegensatz zum

Haushaltsweichspüler ist es für die industrielle textile Endausrüstung jedoch wünschenswert, dass das Siloxan auch nach der Wäsche auf dem Textil verbleibt und der Weichgriff somit nicht verloren geht.

5

Den Aspekt einer erhöhten Hydrophilie adressierend, beanspruchen die US 5,807,956 und US 5,981,681 nicht-hydrolysierbare Blockcopolymeren des $(AB)_nA$ -Typs mit alternierenden Einheiten bestehend aus Polysiloxan und Amino-Polyalkylenoxid und einen Weg zu deren Herstellung. So werden durch Edelmetall-katalysierte Hydrosilylierung α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxane mit Epoxidgruppen tragenden Olefinen SiC-mäßig verknüpft und die so erhaltenen, Epoxy-terminierten Siloxane mit Amino-terminierten Polyalkylenoxiden zur Umsetzung gebracht. Alternativ wird auch auf die hydrosilylierende Verknüpfung von α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxanen mit epoxy-terminierten Allylpolyethern und die nachfolgende Umsetzung der so erhaltenen epoxy-funktionalisierten Siloxane mit Diaminen abgestellt.

20

25

30

Die Lehre der WO 02/092904 bezieht sich auf Zusammensetzungen bestehend aus nicht-hydrolysierbaren, blockartigen Copolymeren, die keine $(AB)_n$ -Struktur besitzen und die gewonnen werden durch die Reaktion zwischen Epoxidgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxanen A und Epoxidtermini tragenden Polyalkylenoxiden B in Gegenwart von primären Aminen und/oder Mischungen bestehend aus primären und sekundären Aminen. Die Präsenz unterschiedlicher Epoxidsubstrate führt in Gegenwart der aminischen Reaktanden zu einem praktisch nicht steuerbaren, selbstorganisierten Polyadditionsprozeß, der jenseits einer nicht erzielbaren strengen $(A(\text{Amin})B)_n$ -Struktur zu einem Copolymer führt, das in wechselnder Population sowohl homogen-durchsetzte $(A(\text{Amin})A)$ und $(B(\text{Amin})B)$ aber auch heterogen-durchsetzte

jeweils aminisch verknüpfte Diaden (A(Amin)B) aufweist. Den so gewonnenen Copolymerstrukturen ist aufgrund der mit Epoxidfunktionen ausgerüsteten Siloxanederivate eine Verknüpfung der jeweiligen Siloxanyleinheiten über eine Etherfunktion mit den aminoorganischen Resten des Copolymers zu eigen. Mit der weitergehenden Option zur Neutralisation und/oder Quaternisierung lässt sich die Substantivität auf textilen oder faserigen Substraten einstellen. Nachteilig für die Anwendung ist die diesen Random-Copolymerstrukturen eigene intrinsisch hohe Viskosität.

Die dargelegten Nachteile des Standes der Technik erkennend liegt dieser Erfindung die Aufgabe zugrunde, neuartige Copolymere auf Basis von Polysiloxanen mit Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen zu finden, welche bei guter synthetischer Zugänglichkeit eine Vielzahl gezielt determinierbarer Strukturen und damit auch weit einstellbarer Eigenschaftsprofile ermöglichen.

Abseits des in der Lehre der WO 02/092904 akzeptierten Zufallsprinzips soll der Aufbau klar sequenzierter Copolymerstrukturen, die sowohl aminische respektive Ammonium-Funktionen, Siloxansegmente als auch Polyoxyalkylensegmente umfassen, ermöglicht werden. Das Aufbauprinzip der Copolymere soll darüber hinaus die Option bieten, den Gehalt an inkorporiertem Stickstoff in gewissen Grenzen frei zu wählen.

Gelöst wird die erfindungsgemäße Aufgabe durch neuartige lineare Polydimethylsiloxan-Polyether-Copolymere.

Gegenstand der Erfindung sind daher neuartige lineare Polydimethylsiloxan-Polyether-Copolymere mit Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen, die erhältlich sind durch die

Umsetzung von mit sekundären Aminoalkylgruppen funktionalisierten Organopolysiloxanen mit den Reaktionsprodukten aus Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen und Aminen.

5 Die Affinität zu dem textilen und/oder faserigen Träger und letztlich hierdurch bedingt die Substantivität der erfindungsgemäß beanspruchten Copolymerstruktur auf demselben wird durch die definierte Distanz der in elektrostatische Wechselwirkung eintretenden Stickstofffunktionen mit der Oberfläche des Substrats
10 determiniert. Anders ausgedrückt, führt der erfindungsgemäß beanspruchte Syntheseweg zu strukturell ausgewogenen Weichmacheradditiven, die weder eine unerwünschte Häufung von Siloxanfunktionen, noch von aminoorganischen Funktionen aufweisen. Hierdurch unterscheidet sich das hier beanspruchte
15 Verfahren zur Herstellung und das sich hieraus ergebende Copolymer von den Copolymerzusammensetzungen gemäß der Lehre von WO 02/092904, die sogar als Extremfallbetrachtung rein siliciumorganische (A(Amin)A)- und rein organische (B(Amin)B)-
20 Verbindungen enthalten können. Die Präsenz dieser von diametral entgegengesetzter Polarität gekennzeichneten Verbindungen gibt Anlass zu unerwünschten Trübungen und Entmischphänomenen.

Insbesondere erweist sich die in US 5 486 634 aufgezeigte Methode zur Herstellung der mit sekundären Aminoalkylgruppen
25 funktionalisierten Organopolysiloxane als günstiger Zugang für diese Edukte.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere.

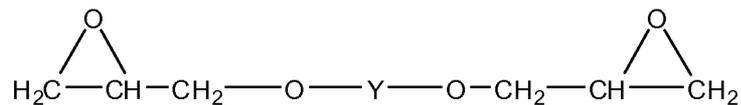
30

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere erfolgt schrittweise und ist dadurch gekennzeichnet, dass zunächst

- 5 a) ein Diepoxid mit mindestens einer Aminverbindung zu einem endständig Glycidylgruppen tragenden kettenverlängerten Addukt umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis von Diepoxid zu Amin variabel aber mindestens größer 1 zu 1 ist, und
- b) dieses Zwischenprodukt anschließend mit einem terminal sek. Aminogruppen tragenden linearen Polysiloxan zur Reaktion gebracht wird,
- 10 c) optional zur vollständigen oder teilweisen Quaternierung der Stickstoffatome an beliebiger Stelle in diesem Verfahren, Säuren oder Alkylierungsreagentien zugefügt werden können, und
- d) weiterhin optional Wasser oder organische Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Polyether, Polyole oder
- 15 Alkohole als Verdünnungsmittel, Emulgatoren oder Modifizierungsmittel zugefügt werden.

Als Epoxidkomponente im Sinne dieses erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise Diepoxide oder Diglycidylether der Formel (1) eingesetzt,

20

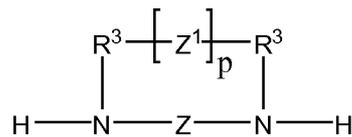


Formel (1)

- wobei
- 25 Y ein beliebiger divalenter organischer Rest, vorzugsweise ein divalenter Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann. Insbesondere ist Y ein divalenter Polyetherrest des Typs $-(\text{CH}_2 - \text{CHR}^2 - \text{O})_m - \text{CH}_2 - \text{CHR}^2 -$ und m eine ganze Zahl von 0 bis 50 und R^2
- 30 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen.

Besonders geeignet sind Diglycidylether von Polypropylenglykolen und Polyethylenglykolen, wie sie z.B. von DOW (D.E.R.[®] 732, D.E.R.[®] 736) und DOW Epoxy Systems (Polypox[®] R19 – alle genannten Warenzeichen sind Zeichen der DOW Chemical Corp.)
 5 erhältlich sind. Auch können verschiedene Diepoxide gemäß Formel (1) im Gemisch eingesetzt werden.

Als Reaktionspartner für solche Diglycidylether eignen sich
 prinzipiell alle Aminverbindungen mit zwei reaktiven am Stickstoff
 10 gebundenen Wasserstoffatomen. Bevorzugt eingesetzt werden di-
 sekundäre Amine gemäß Formel (2),



Formel (2)

wobei

15 R^3 unabhängig voneinander ein linearer oder verzweigter
 aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Heterotome
 wie O und N unterbrochen sein kann oder der seinerseits durch
 N oder O enthaltende Gruppen substituiert sein kann oder ein
 cycloaliphatischer Rest ist; R^3 ist monovalent, wenn p gleich 0
 20 ist oder divalent, wenn p gleich 1 ist; vorzugsweise stellt R^3
 einen Kohlenwasserstoffrest dar, besonders bevorzugt eine
 Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 18 C-Atomen,

Z ein divalenter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest
 ist, der durch Heteroatome wie O und N unterbrochen sein
 25 kann oder seinerseits mit N oder O enthaltenden Gruppen
 substituiert sein kann; vorzugsweise ist Z eine Alkylengruppe
 mit 2 bis 18 C-Atomen,

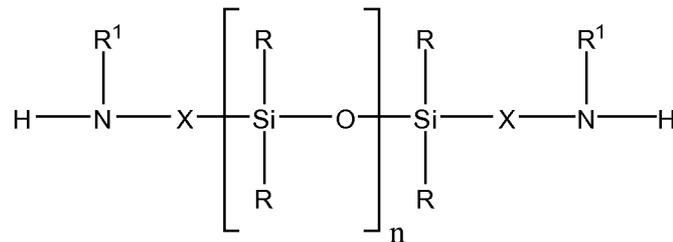
Z^1 unabhängig voneinander ein Rest Z ist und

p entweder 0 oder 1 ist.

Ist p gleich 1, so umfasst Formel (2) cyclische Amine, wobei die beiden Stickstoffatome Bestandteile dieses heterocyclischen Fragments sind. Hierzu gehört das bevorzugt eingesetzte Piperazin. Geeignete lineare di-sekundäre Amine sind beispielsweise N,N'-
5 Dimethylhexamethylen-1,6-diamin und N,N'-Dimethyltetramethylen-1,4-diamin.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird mindestens eine Diepoxidkomponente der Formel (1) im molaren Überschuss mit
10 mindestens einer Aminverbindung der Formel (2) zu einem endständig Glycidylgruppen tragenden kettenverlängerten Addukt umgesetzt. Das molare Verhältnis von Diepoxid zu Amin ist variabel und ist mindestens größer als 1:1 und beträgt vorzugsweise 10 zu 1 bis 1,1 zu 1 und insbesondere 6 zu 1 bis 1,5
15 zu 1. Je niedriger der Diepoxidüberschuss, desto höher ist der Wert von Index x in Formel (6) und die Kettenlänge des resultierenden Addukts. Je höher der Diepoxidüberschuss, desto mehr unadduktierte Diglycidylverbindungen liegen im entstehenden Reaktionsgemisch vor. In jedem Fall stellt das Reaktionsprodukt
20 ein Gemisch von Addukten mit einer Molmassenverteilung dar. Die Umsetzung kann im Temperaturbereich von 20-180 °C, bevorzugt bei 50 bis 120°C durchgeführt werden. Am günstigsten ist es, die mengenmäßig überwiegende Komponente – zumeist das Diepoxid – vorzulegen und die Zweitkomponente – in der Regel das Amin –
25 unter Rühren und ggfs. Kühlen hinzuzugeben. Es ist möglich, aber meist nicht erforderlich, die Reaktion in einem Lösungsmittel durchzuführen. Sollte dies z.B. wegen hoher Viskosität erforderlich sein, so eignen sich z.B. Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, THF, Aceton, Toluol, etc. Wird die Reaktion unter Inertbedingungen
30 wie unter Stickstoff ausgeführt, werden farblich helle, oder auch leicht gelbliche Endprodukte erhalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere werden lineare, terminal sekundäre Amingruppen aufweisende Polysiloxane gemäß Formel (3) verwendet,



5

Formel (3)

wobei

10 R einen Alkylrest mit 1-8 C-Atomen, bevorzugt eine Methylgruppe darstellt,

R¹ ein beliebiger Kohlenwasserstoffrest ist, bevorzugt ein Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere eine Methyl- oder Ethylgruppe ist,

15 X ein divalenter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1-20 C-Atomen ist, welcher durch Stickstoffatome bzw. aminische Gruppen unterbrochen sein kann,

n eine ganze Zahl von 1 bis 500 darstellt, bevorzugt eine ganze Zahl von 5 bis 300, besonders bevorzugt eine ganze Zahl von 20 10 bis 200.

Derartige endständig mit sek. Amingruppen funktionalisierte Polysiloxane sind z.B. nach der in US 5,486,634 beschriebenen Route darstellbar. Insbesondere geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche aminfunktionellen Polysiloxane, die durch Hydrosilylierung von N-Ethyl-methylallylamin an α,ω -SiH-Siloxanen erhältlich sind. R¹ entspricht dabei einer Ethylgruppe, X dem Fragment CH₂-CH(CH₃)-CH₂.

25

Die Umsetzung zwischen mindestens einem Aminosiloxan der Formel (3) und mindestens einem Diepoxid-Amin-Addukt geschieht vorzugsweise in einem Lösemittel wie Isopropanol, Ethanol, Propanol oder THF, um die beiden Reaktionspartner zu

5 kompatibelisieren. Die Stöchiometrie ist grundsätzlich beliebig, bevorzugt werden jedoch beide Komponenten in annähernd äquimolarem Verhältnis zur Reaktion gebracht. Die Relation von sek. Amingruppen aus dem Siloxan der Formel (3) zu den Epoxidgruppen des Diepoxid-Amin-Addukts beträgt vorzugsweise

10 1,5:1 bis 0,7:1, besonders bevorzugt 1,3:1 bis 0,9:1. Je nachdem, welche der beiden Reaktanden evtl. im Überschuss eingesetzt wird, entstehen linear aufgebaute Copolymere mit endständigen Epoxid- oder Amingruppen. Zur Erzielung lagerstabilerer Produkte ist es von Vorteil, das Aminosiloxan in einem leichten Überschuss

15 gegenüber der Diepoxid-Amin-Addukt Komponente einzusetzen. Die Umsetzung geschieht bei Temperaturen zwischen 20 °C und 180 °C, vorzugsweise bei 60 °C bis 120 °C. Dabei kann wahlweise die Siloxanverbindung vorgelegt und das Diepoxid-Amin-Addukt

20 zugefügt oder in der Dosierreihenfolge umgekehrt verfahren werden. Das Lösemittel kann am Ende im Produkt verbleiben oder bei Bedarf durch dem Fachmann bekannte Verfahren, beispielsweise destillativ, entfernt werden. An beliebiger Stelle im Herstellverfahren, am günstigsten nach Ende der vorbeschriebenen Umsetzung im noch Lösemittel enthaltenden System, können

25 optional Säuren, vorzugsweise Carbonsäuren wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Milch-, Oxal-, Zitronen- oder Weinsäure, aromatische Carbonsäuren wie Benzoe- oder Salicylsäure, ebenso aber auch anorganische Säuren wie Phosphor-, Schwefel-, Toluolsulfon-, Methansulfon- oder Salzsäure zugefügt werden, wodurch

30 quaternäre Ammoniumgruppen ausgebildet werden. Die Einsatzmenge der Säure bezogen auf Stickstoff ist variabel und

beträgt vorzugsweise zwischen 0,01 mol und 2 mol, bevorzugt 0,1 bis 1,5 mol pro N-Atom.

5 Im Sinne der erfinderischen Lehre ist es gleichfalls möglich, das nicht-neutralisierte Copolymer zu isolieren und danach, wie zuvor ausgeführt, zu neutralisieren oder eine Quaternisierung der Aminogruppen vorzunehmen. Bei der Quaternisierung der Aminfunktionen werden üblicherweise Alkylierungsreagentien wie Alkylhalogenide oder Alkylsulfate (z.B. Dimethylsulfat) eingesetzt.
10 Einhergehend mit der Quaternisierung gewinnt das Copolymer im Vergleich zum unmodifizierten aminischen Precursor oder dessen Salzen an Substantivität auf textilen oder faserigen Substraten und auch an Einfluss auf deren Neigung zur elektrostatischen Aufladung.

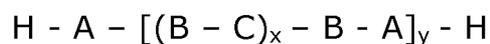
15 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es auf einfache Weise, streng lineare Copolymerstrukturen aufzubauen, in denen sich Siloxaneinheiten und aminfunktionelle organische Sequenzen streng regelmäßig alternierend aneinanderreihen. Der hydrophobe Siloxancharakter kann durch die Siloxankettenlänge, der hydrophile Charakter sowie der Amingehalt durch die Wahl der Diepoxid-Amin-Stöchiometrie im Vorprodukt fast nach Belieben eingestellt werden. So lassen sich reproduzierbar und in der Abfolge der Wiederholeinheiten in der Copolymerkette genau definierte
20 Strukturen herstellen.
25

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von neuartigen linearen Copolymerstrukturen, bestehend aus alternierend abfolgenden Polysiloxanblöcken und
30 aminoorganischen Blöcken, deren Stickstoffatome ggfs. in Form quaternärer Ammoniumgruppen vorliegen, in dem zunächst

- 5 a) ein Diglycidylether der Formel (1) im molaren Überschuss mit mindestens einer Aminverbindung der Formel (2) zu einem endständig Glycidylgruppen tragenden kettenverlängerten Addukt umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis von Diepoxid zu Amin variabel ist und vorzugsweise 10:1 bis 1,1:1 beträgt, und
- 10 b) dieses Zwischenprodukt anschließend mit einem terminal sek. Aminogruppen tragenden linearen Polysiloxan der Formel (3) vorzugsweise in einem molaren Verhältnis von 1,5:1 bis 0,7:1 und gegebenenfalls in einem Lösemittel zur Reaktion gebracht wird,
- 15 c) optional zur vollständigen oder teilweisen Quaternierung der Stickstoffatome an beliebiger Stelle in diesem Verfahren, am günstigsten nach Ende der vorbeschriebenen Umsetzung im noch Lösemittel enthaltenden System, optional Säuren wie vorzugsweise Carbonsäuren, aber auch anorganische Säuren oder Alkylierungsreagentien wie Alkylhalogenide oder Alkylsulfate zugefügt werden können, und
- 20 d) ebenfalls optional Wasser oder organische Verbindungen wie Polyether, Polyole oder Alkohole als Verdünnungsmittel, Emulgatoren oder Modifizierungsmittel zugefügt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Copolymere sind somit Verbindungen der allgemeinen Formel (4),

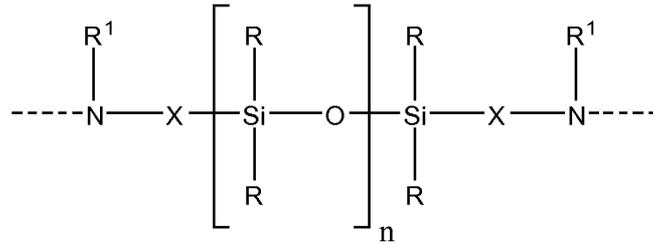
25



Formel (4)

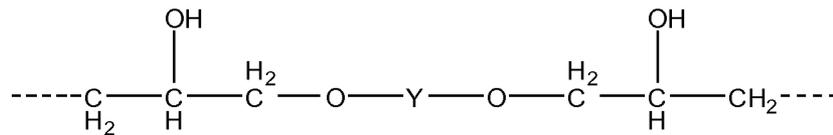
wobei

- 30 A ein Siloxanfragment aus der Struktur des Aminosiloxans der Formel (3) ist gemäß Formel (5)



Formel (5)

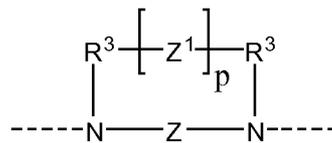
5 B ein organisches Fragment ist, das aus der Epoxidringöffnung des Diglycidylethers der Formel (1) hervorgeht gemäß Formel (6)



Formel (6)

10

C ein Fragment aus der Aminstruktur der Formel (2) ist gemäß Formel (7)



Formel (7)

15

und wobei die Reste X, Y, Z, Z¹, R, R¹, R² und R³ sowie die Indizes n, m und p die vorgenannten Bedeutungen haben,

x eine Zahl von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 ist,

y eine Zahl von 1,1 bis 50, vorzugsweise 1,2 bis 30 ist.

20

Formel (4) verdeutlicht nicht nur die durch das erfindungsgemäße Herstellverfahren vorgegebene strenge Blockabfolge der

Wiederholeinheiten A, B und C, sondern auch die Anbindung des Siloxankörpers an den aminoorganischen Block ausschließlich über eine Amingruppe des Typs $-X-N(R^1)-$, was die erfindungsgemäßen Copolymere von den nicht $(AB)_n$ -Strukturen in der WO 02/092904 klar unterscheidet.

Die in den hier angeführten Formeln wiedergegebenen Indexzahlen und die Wertbereiche der angegebenen Indizes verstehen sich als die Mittelwerte der möglichen statistischen Verteilung der tatsächlich vorhandenen Strukturen und/oder deren Mischungen. Dies gilt auch für als solche an sich exakt wiedergegebene Strukturformeln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dargestelltem Verfahren herstellbaren Copolymere der Formel (4) und deren mit Säuren und/oder Alkylierungsmitteln quaternisierten, Ammoniumgruppen tragende Derivate.

Es ist dem Fachmann geläufig, dass die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im Wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung der genannten Indizes vorliegen.

In Abhängigkeit vom Siloxangerüst und dessen Kettenlänge sind die Polysiloxane mit Amino- bzw. quaternären Ammoniumgruppen in Wasser nicht selbstemulgierbar oder löslich. Sie können durch Zusätze von Emulgatoren und/oder Lösungsmitteln in eine wässrige Formulierung eingebracht werden. Als Emulgatoren werden typischerweise Fettalkoholethoxylate mit Ethoxyierungsgraden zwischen 3 und 12 eingesetzt, und zwar in einem Verhältnis vom Copolymer zum Fettalkoholethoxylat von 5 zu 1 bis 1 zu 1. Ebenso finden Lösungsmittel wie zum Beispiel hoch

siedende Glykole wie Dipropylenglykol oder Butyldiglykol Anwendung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher
5 Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen Copolymere
enthalten, insbesondere Konzentrate, Compounds
/Emulsionskonzentrate und/oder deren wässrige Formulierungen,
wässrige Emulsionen und/oder Lösungen, eine Formulierung oder
Emulsion in organischen Verbindungen wie Polyethern, Polyolen,
10 Alkoholen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der
erfindungsgemäßen Verbindungen, erhältlich nach dem genannten
Verfahren, als gegebenenfalls permanenter Weichmacher für
15 Flächengebilde ausgewählt beispielsweise aus der Gruppe
umfassend Gewebe, textile Gewebe, Gewirke, Gestricke, Non-
wovens, Tissue (Papierfaser) und/oder Fasern aus natürlichen
und/oder synthetischen Rohstoffen und/oder Leder und/oder Haare
und/oder Fell, wobei der Weichmacher den damit behandelten
20 Flächengebilden gegebenenfalls auch hydrophile Eigenschaften
verleihen kann. Insbesondere verleihen die erfindungsgemäßen
Verbindungen hydrophile Eigenschaften BEI GLEICHZEITIGER
Erzielung eines guten Griffs und guter Permanenz.

25 Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, Verbindungen und
Formulierungen, enthaltend diese Verbindungen zur Verfügung zu
stellen, die in der Lage sind, sowohl Eigenschaften wie
Kämmbarkeit, Weichheit, Volumen, Formbarkeit, Handhabbarkeit,
die Entwirrbarkeit von ungeschädigten und geschädigten Haaren zu
30 verbessern, und/oder auch dem Haar einen schönen Glanz zu
verleihen. Die Verbindungen sollen also eine verbesserte oder
zumindest gleich gute Einzelwirkung, insgesamt aber eine

verbesserte kombinierte Wirkung von mechanischen und anderen Eigenschaften zeigen.

5 Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung ist die Verwendung der Copolymere der allgemeinen Formel (4) bzw. der diese Verbindungen enthaltenden Mischungen in glanzverbessernden kosmetischen Pflegeformulierungen, als Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel zum Ausspülen oder zum Verbleib im Haar, beispielsweise in Shampoos mit oder ohne ausgeprägte
10 Konditionierwirkung, Konditionierern, 2in1-Shampoos, Spülungen, Haarkuren, Haarmasken, Frisierhilfen, Stylingmittel, Fönlotionen, Haarfestiger, Dauerwellmittel, Haarglättungsmittel und/oder Mitteln zum Färben der Haare.

15 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung ist, dass die Polysiloxane mit quaternären Funktionen gemäß Formel (4) hervorragende konditionierende Effekte auf die Haut ausüben können. Durch diesen konditionierenden Effekt auf der Haut kann einem trockenen, spröden oder rauen Zustand der Haut nach
20 Anwendungen einer kosmetischen wässrigen, tensidischen Formulierung vorgebeugt werden und ein angenehmes, samtig-seidiges Hautgefühl erzielt werden.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Formulierungen sowie Körper-Pflege- und Körper-/Gesichts-Reinigungsmittel, die durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere erhalten werden und z.B. mindestens eine zusätzliche Komponente enthalten, ausgewählt
30 aus der Gruppe umfassend Emollients, Emulgatoren und Tenside, Verdicker/Viskositätsregler/Stabilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Antioxidantien, Hydrotrope (oder Polyole), Fest- und Füllstoffe,

Filmbildner, Perlglanzadditive, Deodorant- und Antitranspirantwirkstoffe, Insektrepellentien, Selbstbräuner, Konservierungsstoffe, Konditioniermittel, Parfüme, Farbstoffe, kosmetische Wirkstoffe, Pflegeadditive, Überfettungsmittel, Lösungsmittel. Substanzen, die als beispielhafte Vertreter der einzelnen Gruppen eingesetzt werden können, sind dem Fachmann bekannt und können beispielsweise der deutschen Anmeldung DE 102008001788.4 entnommen werden. Diese Patentanmeldung wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es durch das gezielte Ansteuern von Blockstrukturen unterschiedlichster Sequenzlänge den Siloxangehalt in Relation zum organischen Anteil und zur Anzahl der ggfs. quaternisierten Stickstoffatome in weiten Grenzen flexibel auf den gewünschten Anwendungsbereich zuzuschneiden. So erzeugen zum Beispiel Copolymere mit einem hohen Siliconanteil einen angenehmen Griff des damit behandelten Gewebes, gleichzeitig haben sie eine relativ niedrige Viskosität, die es erlaubt, derartige Verbindungen wässrig zu formulieren.

Insbesondere verleihen die erfindungsgemäßen linearen organomodifizierten Polysiloxane textilen Geweben einen sehr guten hydrophilen Weichgriff und besitzen eine erhöhte Permanenz auf Textilien. Darüber hinaus sind eine hohe Sprungelastizität und eine verbesserte Entknitterungseigenschaft einer so ausgerüsteten Ware als weitere positive Eigenschaft zu bewerten.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können z.B. als Weichmacher für Textilien und Geweben in Form von Konzentraten, Compounds/Emulsionskonzentraten, Formulierungen und daraus hergestellten Flotten verwendet und gegebenenfalls appliziert

werden, wobei die Copolymere in solchen Systemen anteilmäßig zu 0,5 bis 99 Gew.-%, bevorzugt zu 3 bis 70 Gew.-%, im Besonderen zu 5 bis 50 Gew.-% bezogen auf die gesamte Formulierung eingesetzt werden.

5

Flotte steht für eine meist wässrige Flüssigkeit, in der Textilien gewaschen, gebleicht, gefärbt oder imprägniert werden. Dabei bedeutet der Begriff Flotte die Gesamtheit aus Lösungsmittel (meist Wasser) und allen darin enthaltenen (gelösten, emulgierten oder dispergierten) Bestandteilen wie beispielsweise Farbstoffen, Emulgatoren und weiteren Hilfsmitteln. Die Gesamtheit der in der Flotte gelösten Bestandteile wird gemeinhin auch als Feststoffgehalt bezeichnet, wobei der Feststoffgehalt den Trocknungsrückstand nach Verdampfung der flüchtigen Bestandteile (bei etwa 100 °C - 105 °C) angibt. Die Menge der Komponenten einer Flotte wird meist in g/l bei Flüssigkeiten oder % (bezogen auf das Warengewicht) angegeben.

10

15

20

25

Im Textilbereich spricht man ganz allgemein von einer Behandlungs-Flotte als dem Bad (meist wässrig), in dem (oder mit dem) das Gewebe mit einem oder mehreren (oberflächenaktiven) Stoffen ausgerüstet wird. Dabei gibt es neben den Hauptsystemen weitere Applikationsformen wie Aufsprühen, Rakeln oder Walzenauftrag, je nach Endanwendung und somit Viskosität des Produktes.

Für wässrige Systeme werden hauptsächlich zwei Systeme verwendet:

30

Für substantive, also kationische Produkte - Ausziehverfahren ("Exhaustion"), hier wird im Prinzip, wie der Weichspüler in der Waschmaschine, das Gewebe für eine bestimmte Zeit bei

bestimmter Temperatur in der Flotte bewegt. Anschließend wird diese abgelassen und das Gewebe getrocknet.

Für nicht-substantive und substantive Produkte - Foulard-Applikation, wie beispielsweise mit einem Labor-Foulard der Firma Matthis (Typ HVF), hier wird das Gewebe durch die Flotte hindurchgeleitet und zwischen den Walzen (im Mangel-Prinzip) auf eine Restfeuchte abgequetscht und anschließend getrocknet.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher ein Konzentrat, ein Compound/Emulsionskonzentrat, eine Formulierung oder Emulsion gemäß nachfolgender Definitionen.

Als Konzentrat wird die nahezu reine, etwa 90-100 Gew.-%ige Copolymer-Verbindung der Formel (4) bezeichnet, die nur mit geringen Anteilen an Lösungsmitteln versetzt ist - diese sind in der Regel nicht in Wasser löslich und auch nicht selbstemulgierbar.

Compounds oder Emulsionskonzentrate enthalten 50-90 Gew.-%, bevorzugt 50-80 Gew.-% der Copolymeren-Verbindung und als weitere Bestandteile Wasser und/oder Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe der Glykole, unverzweigten und/oder verzweigten Alkohole und/oder Alkylether mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einen oder mehreren nicht-ionischen Emulgatoren, beispielsweise ein Alkoholethoxylat mit 3-25 Ethylenoxideinheiten. Compounds und Emulsionskonzentrate sind in der Regel in Wasser löslich bzw. selbstemulgierbar.

Formulierungen und/oder (wässrige) Emulsionen enthalten 5-20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Copolymers, Lösungsmittel, Emulgatoren (auch kationisch oder amphoter), Wasser. Der Feststoffgehalt dieser Formulierungen oder Emulsionen beträgt in der Regel etwa 40 Gew.-%.

Aus den zuvor genannten Konzentraten, Compounds und/oder Formulierungen/Emulsionen werden durch Verdünnen in Wasser in den Herstellbetrieben/Ausrüstbetrieben die (Applikations-)Flotten (Anwendungs-/Ausrüstungsbäder) hergestellt. Typische Flottenkonzentrationen bei der Foulardapplikation sind beispielsweise 5-80 g Formulierung/Emulsion pro Liter Flottenlösung oder Applikationsflotte.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können in Haarpflegesystemen in Kombination mit anderen Wirkstoffen und Hilfsmitteln eingesetzt werden. Je nach Anwendungszweck sind solche Mittel enthaltend 2 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer waschaktiver Tenside aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren oder zwitterionischen Tenside, 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren, 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Konsistenzgeber, 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer vorzugsweise kationischer Tenside oder Emulgatoren, 0,5 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer kosmetischer Öle, Siliconöle oder Emollients sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Konzentrationen, und zusätzlich enthaltend ein oder mehrere haarkosmetische Wirkstoffe, ausgesucht aus der Gruppe der kationischen Polymere wie zum Beispiel quaternierte Cellulose und dessen Derivate, Chitosan und dessen Derivate, kationische Alkylglycoside, kationische Guar-Derivate, Polymere aus Dimethyldiallylammoniumsalzen und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, Terpolymere aus den Monomeren Vinylpyrrolidon, Caprolactam und Acrylamiden,

quaternierter Polyvinylalkohol sowie solche Polymere die unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium-2, Polyquaternium-17, Polyquaternium-18, Polyquaternium-27 und Polyquaternium-37 bekannt sind, kationische oder nichtionische Proteinhydrolysate pflanzlichen oder tierischen Ursprungs auf Basis Keratin, Collagen, Elastin, Weizen, Reis, Soja, Milch, Seide, Mais oder weitere Siliconderivate, wie zum Beispiel Dimethiconol oder Dimethicone (INCI Bezeichnungen für Polydimethylsiloxane) sowie modifizierte Silicone, die terminal funktionalisiert (INCI Vorsilbe Bis-) und/oder pfropf-funktionalisiert sein können, als da sind beispielsweise Alkoxysilicone und Alkylsilicone mit langkettigen Alkylgruppen, polyoxyalkylmodifizierte Silicone wie PEG/PPG-3/10 Dimethicone o d e r B i s-PEG/PPG-20/20 Dimethicone mit oder ohne Alkylethergruppe und deren Ester, wie zum Beispiel Dimethicone PEG-7 Cocoate sowie multifunktionalisierte Silicone wie zum Beispiel Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone oder Methyleugenyl PEG-8 Dimethicone, darüber hinaus Siliconcopolymeren mit Acrylaten, einschließlich solcher Copolymeren mit und ohne Alkylmodifizierung, verzweigte Siliconderivate wie Dimethicone/Silsesquioxane Copolymer, vernetzte Siliconc o p o l y m e r e w i e D i m e t h i c o n e Crosspolymer, Alkyl Dimethicone/Divinyldimethicone Crosspolymer, Cetearyl Dimethicone Crosspolymer oder Cetearyl Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer, aminofunktionalisierte Silicone wie Amodimethicone, Aminopropyl Dimethicone, PEG-7 Amodimethicone, Methoxy PEG/PPG-7/3 Aminopropyl Dimethicone oder ionisch modifizierter Silicone wie Dimethicone Propyl PG-Betaine, Vitamine, Panthenol, Pyrrolidincarbonsäure, Bisabolol, Pflanzenextrakte, Kreatin, Ceramide sowie UV-absorbierende Mittel.

Weitere Ausgestaltungen und Gegenstände der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich Gegenstand dieser Beschreibung ist.

5 Die erfindungsgemäßen Copolymere mit Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen und das Verfahren zu deren Herstellung werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll.

10

Sind nachfolgend Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von
15 einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können.

15

Experimenteller Teil:

20

Für die erfindungsgemäße Herstellung der Copolymere wurden die folgenden linearen Aminosiloxane eingesetzt, die nach dem in US 5,486,634 beschriebenen Verfahren durch Hydrosilylierung der entsprechenden α, ω -SiH-Polydimethylsiloxane mit N-Ethylmethylallylamin gewonnen wurden:
25

Aminosiloxan 1	Aminosiloxan 2	Aminosiloxan 3
Mittlere Molmasse 6100 g/mol	Mittlere Molmasse 3900 g/mol	Mittlere Molmasse 2400 g/mol
ca. 80 Dimethylsiloxyeinheiten in der Polymerkette	ca. 50 Dimethylsiloxyeinheiten in der Polymerkette	ca. 30 Dimethylsiloxyeinheiten in der Polymerkette

Als Diepoxid wurde ein Polypropylenglykoldiglycidylether der Firma DOW Epoxy Systems (Polypox[®] R19) mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 329 g/mol und einer Epoxidzahl von 171 mg KOH/g eingesetzt.

5

Die Viskositäten wurden in Anlehnung an die DIN 53019 mit einem Rotationsviskosimeter der Marke Brookfield (Model LVT) bei 25°C gemessen.

10 **Bestimmung des Siloxanquat-Stickstoffgehaltes:**

Die Bestimmung des quaternären Stickstoffs erfolgt mittels potentiometrischer Titration mit einer Dodecylsulfat-Lösung als Titrant unter Verwendung einer Elektrodenkombination bestehend aus einer speziellen, lösemittelbeständigen Sensorelektrode, z.B. der Surfactrode Resistant (Metrohm AG) und einer Bezugselektrode (Ag/AgCl- Kartusche double junction, Metrohm AG). Die auf Quat-Stickstoff zu bestimmende Probe wird mit einer Genauigkeit von 0.1 mg in einen Titrationsbecher eingewogen. Nach Auflösen in 10 ml MIBK pipettiert man 10 ml vergällten Ethanol und 0,2 mL TEGO[®] add (Fa. Metrohm AG Art. Nr. 6.2317.100) hinzu, fügt dann 10 mL Pufferlösung pH 10 hinzu und verdünnt mit 80 ml dest. Wasser. Anschließend wird am Titroprozessor gegen eine 0.005 molare Natriumdodecylsulfat-Lösung titriert. Unter Berücksichtigung des Verbrauchs dieser Titerlösung und der Einwaage wird der Gehalt an quaternärem Stickstoff berechnet.

Herstellung der Diepoxid-Diamin-Addukte:

Addukt 1:

5 In einem Glaskolben werden 400 g des Diepoxids Polypox[®] R19 vorgelegt und unter Stickstoffinertisierung auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 1 h werden unter Rühren und Kühlen portionsweise 25,6 g eines bei ca. 50 °C aufgeschmolzenen Piperazins (68 %ig in Wasser) zugefügt. Nach 2 h Nachreaktion entsteht ein gelbliches,
10 klares Reaktionsprodukt (Viskosität bei 25 °C: 1020 mPas).

Addukt 2:

In einem Glaskolben werden 400 g des Diepoxids Polypox[®] R19
15 vorgelegt und unter Stickstoffinertisierung auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 1 h werden unter Rühren und Kühlen portionsweise 30,4 g eines bei ca. 50 °C aufgeschmolzenen Piperazins (68 %ig in Wasser) zugefügt. Nach 2 h Nachreaktion entsteht ein gelbliches,
klares Reaktionsprodukt (Viskosität bei 25 °C: 1100 mPas).

20

Addukt 3:

In einem Glaskolben werden 400 g des Diepoxids Polypox[®] R19 vorgelegt und unter Stickstoffinertisierung auf 80 °C erwärmt.
25 Innerhalb von 1 h werden unter Rühren und Kühlen portionsweise 38,0 g eines bei ca. 50 °C aufgeschmolzenen Piperazins (68 %ig in Wasser) zugefügt. Nach 2 h Nachreaktion entsteht ein gelbliches,
klares Reaktionsprodukt (Viskosität bei 25 °C: 2870 mPas).

Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere:

Copolymer 1:

5 2500 g Aminosiloxan 1 und 2500 g Isopropanol werden in einem mit Rückflusskühler ausgestatteten Glaskolben vorgelegt und unter Stickstoffbeschleierung auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 45 min werden 383,8 g Addukt 1 unter Rühren zugegeben. Nach 2 h Nachreaktion bei 80-82 °C (Rückfluss) wird der Rückflusskühler
10 gegen eine Destillationsbrücke getauscht und Isopropanol wird bei Sumpftemperaturen bis 110 °C und Vakua von minimal 20 mbar destillativ entfernt. Nach Entspannen mit Stickstoff und Abkühlung auf <80 °C werden unter Rühren 16,7 g Essigsäure zugefügt. Nach 20 min Rührzeit wird das klare gelbliche Produkt abgelassen
15 (Viskosität bei 25 °C: 8500 mPas). Der titrimetrisch bestimmte Siloxanquat-Stickstoffgehalt entspricht der Theorie.

Copolymer 2:

20 250 g Aminosiloxan 2 und 250 g Isopropanol werden in einem mit Rückflusskühler ausgestatteten Glaskolben vorgelegt und unter Stickstoffinertisierung auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 45 min werden 67,2 g Addukt 2 unter Rühren zugegeben. Nach 2 h Nachreaktion bei 80-82 °C (Rückfluss) wird der Rückflusskühler
25 gegen eine Destillationsbrücke getauscht und Isopropanol wird bei Sumpftemperaturen bis 110 °C und Vakua von minimal 20 mbar destillativ entfernt. Nach Entspannen mit Stickstoff und Abkühlung auf <80 °C werden unter Rühren 1,8 g Essigsäure zugefügt. Nach 20 min Rührzeit wird das leicht trübe gelbliche Produkt abgelassen
30 (Viskosität bei 25 °C: 5150 mPas). Der titrimetrisch bestimmte Siloxanquat-Stickstoffgehalt entspricht der Theorie.

Copolymer 3:

250 g Aminosiloxan 1 und 250 g Isopropanol werden in einem mit Rückflusskühler ausgestatteten Glaskolben vorgelegt und unter Schutzgasinertisierung auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 45 min unter Rühren werden 52,2 g Addukt 3 zugegeben. Nach 2 h Nachreaktion bei 80-82 °C (Rückfluss) wird der Rückflusskühler gegen eine Destillationsbrücke getauscht und Isopropanol wird bei Sumpftemperaturen bis 110 °C und Vakua von minimal 20 mbar destillativ entfernt. Nach Entspannen mit Stickstoff und Abkühlung auf <80 °C werden unter Rühren 1,8 g Essigsäure zugefügt. Nach 20 min Rührzeit wird das leicht trübe gelbliche Produkt abgelassen (Viskosität bei 25 °C: ca. 10500 mPas). Der titrimetrisch bestimmte Siloxanquat-Stickstoffgehalt entspricht der Theorie.

15

Copolymer 4:

250 g Aminosiloxan 3 und 250 g Isopropanol werden in einem mit Rückflusskühler ausgestatteten Glaskolben vorgelegt und unter Stickstoffinertisierung auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 45 min werden 97,5 g Addukt 1 unter Rühren zugegeben. Nach 2 h Nachreaktion bei 80-82 °C (Rückfluss) wird der Rückflusskühler gegen eine Destillationsbrücke getauscht und Isopropanol wird bei Sumpftemperaturen bis 110 °C und Vakua von minimal 20 mbar destillativ entfernt. Nach Entspannen mit Stickstoff und Abkühlung auf <80 °C werden unter Rühren 2,3 g Essigsäure zugefügt. Nach 20 min Rührzeit wird das klare gelbliche Produkt abgelassen (Viskosität bei 25 °C: 4200 mPas). Der titrimetrisch bestimmte Siloxanquat-Stickstoffgehalt entspricht der Theorie.

25

Copolymer 5:

150 g Aminosiloxan 1 und 150 g Isopropanol werden in einem mit Rückflusskühler ausgestatteten Glaskolben vorgelegt und unter
5 Stickstoffbeschleierung auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 10 min werden 23,0 g Addukt 1 unter Rühren zugegeben. Nach 2,45 h Nachreaktion bei 80-82 °C (Rückfluss) wird der Rückflusskühler gegen eine Destillationsbrücke getauscht und Isopropanol wird bei Sumpftemperaturen bis 110 °C und Vakua von minimal 20 mbar
10 destillativ entfernt. Nach Entspannen mit Stickstoff und Abkühlung auf <80 °C werden unter Rühren 1,6 g Essigsäure zugefügt. Nach 20 min Rührzeit wird das klare gelbliche Produkt abgelassen (Viskosität bei 25 °C: 9000 mPas). Der titrimetrisch bestimmte Siloxanquat-Stickstoffgehalt entspricht der Theorie.

15

Copolymer 6:

150 g Aminosiloxan 1 und 150 g Isopropanol werden in einem mit Rückflusskühler ausgestatteten Glaskolben vorgelegt und unter
20 Stickstoffbeschleierung auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 15 min werden 25,0 g Addukt 1 unter Rühren zugegeben. Nach 2 h Nachreaktion bei 80-82 °C (Rückfluss) wird der Rückflusskühler gegen eine Destillationsbrücke getauscht und Isopropanol wird bei Sumpftemperaturen bis 110 °C und Vakua von minimal 20 mbar
25 destillativ entfernt. Nach Entspannen mit Stickstoff und Abkühlung auf <80 °C werden unter Rühren 1,0 g Essigsäure zugefügt. Nach 20 min Rührzeit wird das gelbliche opake Produkt abgelassen. Der titrimetrisch bestimmte Siloxanquat-Stickstoffgehalt entspricht der Theorie.

Anwendungsbeispiele:

Allgemeine Formulierung:

5 5-50 Gew.-% des Aminosiloxans werden in einem Becherglas mit
Propellerrührer unter Rühren vorgelegt. Anschließend werden der
Reihe nach 5-25 Gew.-% Dipropylenglykol bzw. Butyldiglycol, 3-15
Gew.-% eines Fettalkoholethoxylates mit einem Ethoxylierungsgrad
10 von 6 unter Rühren hinzugegeben. Zuletzt wird mit Wasser auf 100
Gew.-% aufgefüllt.

Formulierung 1 – erfindungsgemäß:

15 20 Teile des erfindungsgemäßen Copolymers 1 mit quaternären
Ammoniumgruppen aus Beispiel 1 werden in einem Becherglas mit
Propellerrührer unter Rühren vorgelegt. Anschließend werden der
Reihe nach 10 Teile Dipropylenglykol, 10 Teile eines
Fettalkoholethoxylates mit einem Ethoxylierungsgrad von 6 unter
Rühren hinzugegeben. Zuletzt wird mit 60 Teilen Wasser aufgefüllt.
20 Man erhält klare niedrigviskose Formulierung.

Formulierung 2 – erfindungsgemäß:

25 Analog zur Herstellung von Formulierung 1 wurde aus dem
erfindungsgemäßen Copolymer 5 die Formulierung 2 hergestellt.

Formulierung 3 - nicht erfindungsgemäß:

30 Eine Emulsion gemäß Formulierung 1 wurde mit einem
handelsüblichen Siliconquat, Tegopren® 6924, hergestellt. Bei
Tegopren® 6924 handelt es sich um ein lineares Siloxan mit
endständiger Modifizierung durch Quatfunktionen.

Formulierung 4 - nicht erfindungsgemäß:

5 Eine Emulsion eines handelsüblichen Aminosiloxans (z. B. Biosoft von BioTex) wurde mit einem Aktivgehalt von 20 Gew.-% hergestellt.

Formulierung 5 – erfindungsgemäß:

10 Analog zur Herstellung von Formulierung 1 wurde aus dem erfindungsgemäßen Copolymer 6 die Formulierung 5 hergestellt.

Formulierung 6 - nicht erfindungsgemäß:

15 Tegopren[®] 7100, eine handelsübliche Emulsion eines seitenständig modifizierten Siloxans, wobei als Modifizierung Polyether- und Aminofunktionen nebeneinander auftreten wurde mit einem Aktivgehalt von 20 Gew.-% hergestellt.

Applikationsbeispiele:

20

Zur Überprüfung des bei Anwendung der Aminosiloxane erzielbaren Griffes (haptische Bewertung) sowie auch der erreichbaren Hydrophilie wurden aus nativen Fasern bestehende Produkte gemäß folgendem Verfahren hiermit ausgerüstet:

25

Foulardverfahren:

30 Zur Ausprüfung des Weichgriffs der jeweiligen Emulsionen wurden Baumwollwirkware (160 g/m²) und Baumwoll-Frottierware (400 g/m²) mit einer Flotte, die jeweils 20 g/l der entsprechenden Emulsion enthielt, foulardiert, danach wurden die Textilien bis auf

ca. 100 Gew.-% Flottenaufnahme abgequetscht und drei Minuten bei einer Temperatur von 130 °C getrocknet.

5 Zur Ausprüfung der Hydrophilie wurde Baumwollwebware (200 g/m²) mit einer Flotte, die jeweils 30 g/l der entsprechenden Emulsion enthielt, foulardiert und dann auf ca. 100 Gew.-% Flottenaufnahme abgequetscht und drei Minuten lang bei 130 °C getrocknet.

10 Testmethoden:

Griffbeurteilung:

15 Zur Beurteilung des Warengriffes wurde ein erfahrenes Team zusammengestellt, das die anonymisierten Griffmuster, der mit den Emulsionen ausgerüsteten Wirk- und Frottierwaren, mit Hilfe eines Handpaneltests bewertete. Bei den Griffmustern aus Maschenware wurde zusätzlich eine nicht offensichtlich gekennzeichnete unbehandelte Probe hinzugelegt.

20

Prüfung der Hydrophilie:

25 Zur Überprüfung der Hydrophilie wurde die an DIN 53924 angelehnte Prüfmethode zur Messung der Steighöhe von Wasser verwendet. Dabei wird das ausgerüstete Baumwolltestgewebe in jeweils fünf 25 cm lange und 1,5 cm breite Streifen geschnitten, mit einem wasserlöslichen Stift seitlich markiert und an einer Halterung senkrecht straff aber ohne Spannung befestigt. Die Halterung wird anschließend für fünf Minuten so in ein
30 Wasserbecken gestellt, dass 2 cm der Streifen ins Wasser eintauchen. Die wasserlösliche Markierung dient der besseren Erkennbarkeit der Steighöhe durch das Verlaufen der Farbe bei

Benetzung mit Wasser. Nachdem die Halterung 10 Minuten außerhalb des Wasserbeckens gestanden hat, wird die Steighöhe in cm abgelesen und gegen den Blindwert (Steighöhe der unbehandelten Baumwollstreifen x cm = 100%) bestimmt und in % vom Blindwert angegeben.

Waschvorgang:

Die Waschvorgänge wurden in einer handelsüblichen Waschmaschine, Miele Novotronic W 918 mit Buntwäsche ohne Vorwaschen bei 40 °C mit wfk Standardwaschmittel IECA-Base und 3 kg BW-Ballastgewebe gewaschen. Zuletzt wurde das so behandelte Gewebe 12 Stunden lang bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Testergebnisse bezüglich des Weichgriffs sind in den Tabellen 1 bis 3 und bezüglich der Hydrophilie in der Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 1:

Weichgriffbeurteilung auf Baumwollwirkware nach Applikation durch Foulard

Formulierung 1 Erfindungsgemäß	+++
Formulierung 2 Erfindungsgemäß	++
Formulierung 3 nicht erfindungsgemäß	+++
Formulierung 4 nicht erfindungsgemäß	+++
Unbehandelt	-

+++ exzellent, ++ sehr gut, + gut, o befriedigend, - schlecht

Tabelle 2:

Weichgriffbeurteilung auf Baumwollfrottierware nach Applikation durch Foulard

Formulierung 1 Erfindungsgemäß	++
Formulierung 2 Erfindungsgemäß	+++
Formulierung 3 nicht erfindungsgemäß	++
Formulierung 4 nicht erfindungsgemäß	++
Unbehandelt	-

5 +++ exzellent, ++ sehr gut, + gut, o befriedigend, - schlecht

Tabelle 3:

Weichgriffbeurteilung auf Baumwollwirkware nach Applikation durch Foulard

10

	Vor der Wäsche	Nach der 1. Wäsche	Nach der 3. Wäsche	Nach der 5. Wäsche
Formulierung 3 nicht erfindungsgemäß	++	++	o	o
Formulierung 4 nicht erfindungsgemäß	+++	+++	+++	++
Formulierung 5 Erfindungsgemäß	+++	+++	++	+
Formulierung 6 nicht erfindungsgemäß	+	o	-	-
Unbehandelt	o	-	-	-

+++ exzellent, ++ sehr gut, + gut, o befriedigend, - schlecht

Tabelle 4:

Beurteilung der Wasseraufnahme von Baumwollwebware nach Applikation durch Foulard

Gewebe Typ der behandelten Baumwolle	Steighöhe in % des Blindwertes
Formulierung 1 - erfindungsgemäß	84,3
Formulierung 2 - erfindungsgemäß	82,6
Formulierung 3 - nicht erfindungsgemäß	84,1
Formulierung 4 - nicht erfindungsgemäß	30,3
Formulierung 5 - erfindungsgemäß	81,9
Formulierung 6 - nicht erfindungsgemäß	90,5
Unbehandelt	100,0

5

Die Ergebnisse der Tabelle 4 zeigen eine exzellente Wasseraufnahme der mit den erfindungsgemäßen Formulierungen behandelten Baumwollwebwaren von über 80% der Steighöhe der unbehandelten Probe. Damit ist die erhöhte Hydrophilie der erfindungsgemäßen Formulierungen, insbesondere gegenüber der nicht erfindungsgemäßen Formulierung 4 belegt. Gleichzeitig zeigen die mit den erfindungsgemäßen Formulierungen behandelten textilen Flächengebilde einen exzellenten Weichgriff verbunden mit einer sehr guten Permanenz (Formulierung 5 in Tabelle 3). Ein exzellenter Weichgriff verbunden mit guter Permanenz kann zwar auch mit der nicht erfindungsgemäßen Formulierung 4 erreicht werden, diese zeigt jedoch ein außerordentlich hydrophobes und damit unerwünschtes Verhalten bezüglich der Wasseraufnahme.

20 Tabelle 4 zeigt weiterhin, dass die Ergebnisse der nicht erfindungsgemäßen Formulierungen 3 und insbesondere 6 bezüglich der Wasseraufnahme zwar ähnlich zu den erfindungsgemäßen sind, allerdings ist bei diesen Formulierungen

der Weichgriff auf Baumwollwirkware wesentlich schlechter, wie es der Tabelle 3 zu entnehmen ist.

Erläuterung:

5

Es resultiert ein weicher, sehr flauschiger und seidiger Griff der mit den erfindungsgemäßen Produkten ausgerüsteten textilen Flächengebilde (Formulierungen 1, 2 und 5), der auch nach mehrmaligem Waschen im Wesentlichen erhalten bleibt (Formulierung 5). Die erfindungsgemäßen Produkte zeigen einen exzellenten Griff bei gleichzeitig exzellenter Hydrophilie im Vergleich zu handelsüblichen Produkten.

10

Formulierung 5 zeigt zudem auf glattem Gewebe (Baumwollwirkware) eine über fünf Wäschen deutlich verbesserte Permanenz, welche sich in einer annähernd gleichbleibend guten Griffbewertung widerspiegelt.

15

Patentansprüche:

1. Lineare Polydimethylsiloxan-Polyether-Copolymere mit Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen erhältlich durch die Umsetzung von mit sekundären Aminoalkylgruppen funktionalisierten Organopolysiloxanen mit den Reaktionsprodukten aus Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen und Aminen.
5
- 10 2. Verfahren zur Herstellung von linearen Polydimethylsiloxan-Polyether-Copolymeren mit Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst
 - a) ein Diepoxid mit mindestens einer Aminverbindung zu einem endständig Glycidylgruppen tragenden kettenverlängerten Addukt umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis von Diepoxid zu Amin variabel aber mindestens größer 1 zu 1 ist, und
15
 - b) dieses Zwischenprodukt anschließend mit einem terminal sek. Aminogruppen tragenden linearen Polysiloxan zur Reaktion gebracht wird,
20
 - c) optional zur vollständigen oder teilweisen Quaternierung der Stickstoffatome an beliebiger Stelle in diesem Verfahren Säuren oder Alkylierungsreagentien zugefügt werden können, und
25
 - d) weiterhin optional Wasser oder organische Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Polyether, Polyole oder Alkohole als Verdünnungsmittel, Emulgatoren oder Modifizierungsmittel zugefügt werden.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Diepoxide Verbindungen der Formel (1) verwendet werden

Z ein divalenter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Heteroatome wie O und N unterbrochen sein kann oder seinerseits mit N oder O enthaltende Gruppen substituiert sein kann;
 5 vorzugsweise ist Z eine Alkylengruppe mit 2 bis 18 C-Atomen,

Z¹ unabhängig voneinander ein Rest Z ist und
 p entweder 0 oder 1 ist,
 verwendet werden.

10

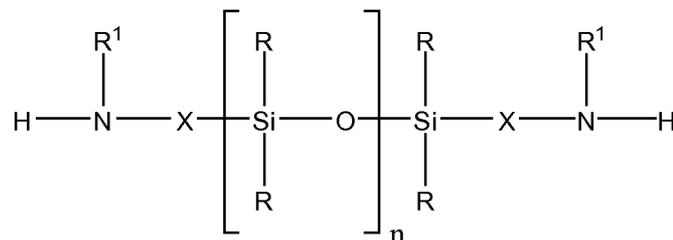
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (2) ein cyclisches Amin mit p gleich 1 oder ein lineares Di-Amin ist oder die beiden Stickstoffatome Bestandteile eines heterocyclischen Fragments sind.

15

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das als Verbindungen der Formel (2) Piperazin und/oder N,N'-Dimethylhexamethylen-1,6-diamin und/oder N,N'-Dimethyltetramethylen-1,4-diamin verwendet werden.

20

8. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen des Reaktionsschritts (b) lineare, terminal sekundäre Amingruppen aufweisende Polysiloxane gemäß Formel (3) verwendet
 25 werden,



Formel (3)

wobei

R einen Alkylrest mit 1-8 C-Atomen darstellt,

R¹ ein beliebiger Kohlenwasserstoffrest ist,

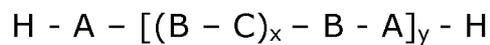
X ein divalenter linearer oder verzweigter
 5 Kohlenwasserstoffrest mit 1-20 C-Atomen ist, welcher
 durch Stickstoffatome bzw. aminische Gruppen
 unterbrochen sein kann, und

n eine ganze Zahl von 1 bis 500 darstellt.

- 10 9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach zumindest
 einem der Ansprüche 2 bis 8 enthaltend quaternäre
 Ammoniumgruppen, dadurch gekennzeichnet, dass im
 Verfahrensschritt (c) eine Säure oder ein Alkylierungsreagenz
 zugesetzt wird.

15

10. Copolymere nach Anspruch 1 der Formel (4)

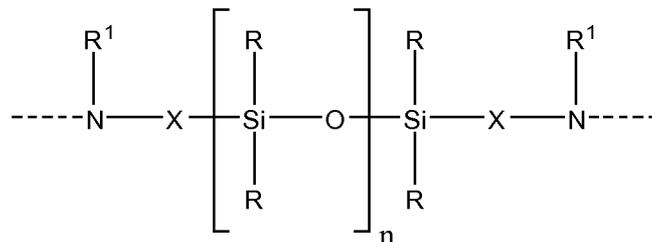


20

Formel (4)

wobei

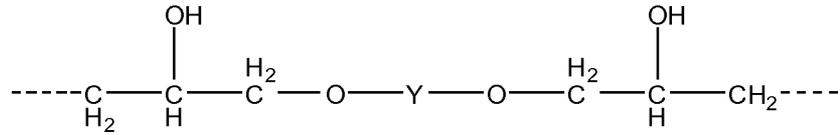
A ein Siloxanfragment aus der Struktur des Aminosiloxans der
 Formel (3) ist gemäß Formel (5)



25

Formel (5)

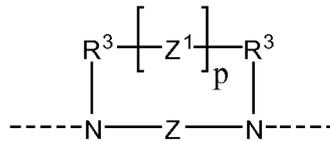
B ein organisches Fragment ist, dass aus der Epoxidringöffnung des Diglycidylethers der Formel (1) hervorgeht gemäß Formel (6)



5

Formel (6)

C ein Fragment aus der Aminstruktur der Formel (2) ist, gemäß Formel (7)



10

Formel (7)

wobei die Reste X, Y, Z, Z¹, R, R¹, R² und R³ sowie die Indizes n, m und p die vorgenannten Bedeutungen haben,

x eine Zahl von 0,1 bis 10 ist,

y eine Zahl von 1,1 bis 50 ist.

15

11. Copolymere der Formel (4) nach Anspruch 10, und deren mit Säuren und/oder Alkylierungsmitteln quaternisierten, Ammoniumgruppen tragende Derivate.

20

12. Zusammensetzungen enthaltend Copolymere gemäß der Ansprüche 1 sowie 10 oder 11, diese enthaltende Konzentrate, Compounds /Emulsionskonzentrate und/oder deren wässrige Formulierungen, wässrige Emulsionen und/oder Lösungen, eine Formulierung oder Emulsion in organischen Verbindungen wie Polyethern, Polyolen, Alkoholen.

25

13. Verwendung der der Copolymere gemäß der Ansprüche 1, sowie 10 bis 12, erhältlich nach zumindest einem der Verfahren der Ansprüche 2 bis 9 als permanente Weichmacher für Flächengebilde ausgewählt aus der Gruppe umfassend Gewebe, textile Gewebe, Gewirke, Gestricke, Non-wovens, Tissue, Papierfaser und/oder Fasern aus natürlichen und/oder synthetischen Rohstoffen und/oder Leder und/oder Haare und/oder Fell.
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher den damit behandelten Flächengebilden hydrophile Eigenschaften verleiht.
15. Verwendung nach zumindest einem der Ansprüche 13 oder 14 in Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Kämmbarkeit, Weichheit, das Volumen, die Formbarkeit, Handhabbarkeit, die Entwirrbarkeit von ungeschädigten und geschädigten Haaren verbessert, und/oder dem Haar Glanz verliehen wird.
16. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 15 in, die Copolymere der allgemeinen Formel (4) oder die Zusammensetzungen enthaltenden Mischungen in, glanzverbessernden kosmetischen Pflegeformulierungen, als Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel zum Ausspülen oder zum Verbleib im Haar, Konditionierern, 2in1-Shampoos, Spülungen, Haarkuren, Haarmasken, Frisierhilfen, Stylingmittel, Fönlotionen, Haarfestiger, Dauerwellmittel, Haarglättungsmittel und/oder Mitteln zum Färben der Haare.
17. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 14 in, die Copolymere der allgemeinen Formel (4) oder die

- Zusammensetzungen enthaltenden Mischungen für kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Formulierungen sowie kosmetischen Pflege- und Körper-/Gesichts-Reinigungsmitteln, enthaltend mindestens eine
- 5 zusätzliche Komponente ausgewählt aus der Gruppe umfassend Emollients, Emulgatoren und Tenside, Verdicker/Viskositätsregler/Stabilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Antioxidantien, Hydrotrope oder Polyole, Fest- und Füllstoffe, Filmbildner, Perlglanzadditive, Deodorant- und
- 10 Antitranspirantwirkstoffe, Insektrepellentien, Selbstbräuner, Konservierungsstoffe, Konditioniermittel, Parfüme, Farbstoffe, kosmetische Wirkstoffe, Pflegeadditive, Überfettungsmittel, Lösungsmittel.
- 15 18. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 14, sowie 17 in, die Copolymere der allgemeinen Formel (4) oder die Zusammensetzungen enthaltenden Mischungen für kosmetischen Anwendungen in Form wässriger, tensidischer Formulierung zur Erzielung eines angenehmen, samtig-
- 20 seidigen Hautgefühls.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/070838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61Q5/00 C08G77/388 C08G77/46
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61Q C08G
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/225099 A1 (HOHBERG THOMAS [DE] ET AL) 11 November 2004 (2004-11-11) paragraph [0350]; claims 1,6; examples 1-8 -----	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 18 January 2011	Date of mailing of the international search report 27/01/2011
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bergmeier, Martin
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/070838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2004225099	A1	11-11-2004	CN 1550513 A	01-12-2004
			DE 10320631 A1	09-12-2004
			DE 502004000014 D1	21-07-2005
			EP 1477513 A1	17-11-2004
			JP 2004331977 A	25-11-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/070838

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. A61Q5/00 C08G77/388 C08G77/46
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 A61Q C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2004/225099 A1 (HOHBERG THOMAS [DE] ET AL) 11. November 2004 (2004-11-11) Absatz [0350]; Ansprüche 1,6; Beispiele 1-8 -----	1-18

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. Januar 2011	27/01/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bergmeier, Martin
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/070838

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004225099	A1	CN 1550513 A	01-12-2004
		DE 10320631 A1	09-12-2004
		DE 502004000014 D1	21-07-2005
		EP 1477513 A1	17-11-2004
		JP 2004331977 A	25-11-2004
