



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) **DE 698 10 326 T3 2007.06.06**

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) EP 1 019 013 B2

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 10 326.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP98/05709**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 951 364.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/017711**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **15.04.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.07.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **14.02.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **A61Q 5/06 (2006.01)**

A61K 8/04 (2006.01)

A61K 8/39 (2006.01)

A61K 8/70 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/86 (2006.01)

A61K 8/898 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9721094 03.10.1997 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Unilever N.V., Rotterdam, NL

(72) Erfinder:
ASHTON, Melanie Ruth, Wirral, Merseyside L63 3JW, GB; PLANT, Yvonne C., Wirral, Merseyside L63 3JW, GB; POLYWKA, Robert, Wirral, Merseyside L6333JW, GB; ROUS, Jean-François, F-60881 Le Meux Cedex, FR; TEMPLE, John, Wirral, Merseyside L63 3JW, GB

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: **AUTOFOBISCHE HAARSPRAY ZUSAMMENSETZUNGEN**

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

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Haarspray-Zusammensetzungen. Genauer betrifft die Erfindung autophobe Haarspray-Zusammensetzungen, d.h. Haarspray-Zusammensetzungen, die bestimmte Arten von Additiven beinhalten, z.B. ein Polymer, das verursacht, dass die Haarspray-Zusammensetzung sich beim Trocknen zusammenzieht, wodurch der Halt und das sensorische Gefühl der Haarspray-Zusammensetzung verbessert werden.

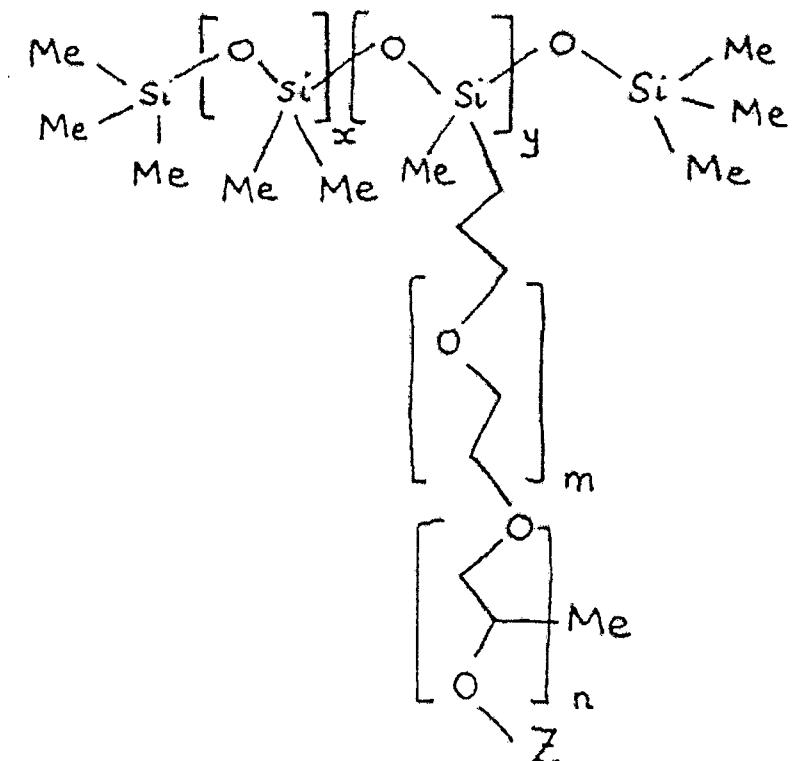
Hintergrund und Stand der Technik

[0002] Übliche Haarspray-Präparate basieren auf Ethanol und bilden daher stark benetzende Systeme für das Haar. Die Koaleszenz der Aerosoltröpfchen auf der Haarfaser und die nachfolgende Ethanolverdampfung, um einen festen Polymerrückstand zurückzulassen, führen zu einem Netzwerk von Faser-Faser-Bindungen. Die Bindungsanordnung hält die Haarfrisur an Ort und Stelle. Wie es für stark benetzende Systeme typisch ist, ist die Tröpfchenmorphologie des aufgesprühten Präparates auf dem Haar in etwa symmetrisch rund um die Faser mit einem Kontaktwinkel von 0 oder nahezu 0°.

[0003] Es gibt jedoch unerwünschte Folgen bei der Beschichtung von Haar mit Polymer, was sich in der Feststellung sensorisch negativer Eigenschaften, wie Steifheit, starres Gefühl, Klebrigkeits- oder unnatürlichem Gefühl manifestiert.

[0004] US 4 871 529 beschreibt auf Ethanol basierende Haarspray-Zusammensetzungen, bei denen eine spezifische Art von Silicon-Copolyol angewendet wird, das die Haarspray-Zusammensetzung dazu bringt, sich beim Trocknen zusammenzuziehen. Dies wird als "autophobe Wirkung" beschrieben, die verursacht, dass sich große Tröpfchen der Zusammensetzung bilden und größere Kontaktpunkte zwischen den Fasern erzeugen. Die Lokalisierung von Abscheidungen auf diese Art und Weise soll stärkere Bindungen und einen größeren Halt ergeben.

[0005] In US 4 871 529 wird die autophobe Wirkung durch eine spezifische Art von Silicon-Copolyol, SILWET® L-7602 (von Union Carbide), einem Polyethylenoxid-modifizierten Dimethylpolysi-loxan erreicht, bei dem die Polyalkylenoxidgruppen entlang des Siloxangerüstes über Si-C-Bindungen gebunden sind. SILWET L-7602 ist beispielhaft für eine Klasse von Copolyolen mit "Alkylseitenketten" der folgenden allgemeinen Formel:



[0006] Bei SILWET L-7602 ist $n = 0$, $m \geq 1$ und Z ist ein Methylrest. Ein Silicon-Copolyol mit "Alkylseitenketten"

für die Zwecke der Beschreibung ist ein Silicon-Copolyol, bei dem Polyalkylenoxidgruppen an verschiedenen Punkten, häufig statistisch, über die Länge des Silicongerüstes verstreut sind, von dem sie als Seitenketten weghängen, was zu einer "kammartigen" Struktur führt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Es wurde die Wirkungsart von autophoben Haarspray-Präparaten auf der tatsächlichen Haarfaser untersucht, im Gegensatz zu Glasträgern, die für das Testen in US 4 871 529 angewendet wurden. Es wurde gefunden, dass es im Gegensatz zur Lehre der US 4 871 529 nicht die Molekülstruktur des Organosilicon-Copolymers als solches ist, die kritisch für die autophobe Wirkung ist. Im Gegenteil wurde gefunden, dass es noch nicht einmal kritisch ist, dass das Polymer ein Organosilicon-Copolymer ist.

[0008] Dies wurde im Stand der Technik nicht gefunden. Zuerst wird in US 4 871 529 das Silicon-Copolyol SILWET® L-7602 als einzigartig angegeben, da kein anderes der getesteten Dimethicon-Copolyole die Zusammensetzungen autophob machte, trotz der Diversität des Molekulargewichts und der Eigenschaften.

[0009] Es wurde stattdessen gefunden, dass der autophobe Charakter auf der Haarfaser in kritischer Weise vom Einschluss von Wasser in das Haarspray-Präparat abhängt.

[0010] Dies ist überraschend, da US 4 871 529 rät, die Menge an Wasser in den Systemen minimal zu halten, wenn es überhaupt vorhanden ist, mit der Angabe, dass es Locken im Haar freisetzen könnte.

[0011] Vorteilhafterweise ist es durch Einschluss von Wasser gemäß der vorliegenden Erfindung möglich, besonders wirksame autophobe Haarspray-Präparate herzustellen, die einen dauerhaften Halt der Haare liefern, jedoch bei verminderten sensorischen negativen Eigenschaften, wie Steifheit und unnatürlichem Gefühl.

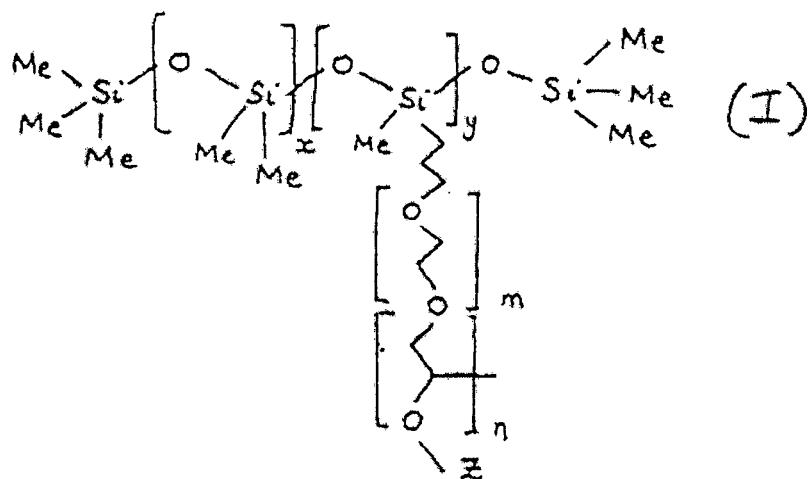
[0012] Weiterhin bietet die vorliegende Erfindung eine größere Flexibilität bei der Formulierung im Hinblick auf die Auswahl des Silicon-Copolyols oder anderer autophober Haarspray-Additive in dem Haarspray.

[0013] Weiterhin ist es mit dem Aufkommen einer Gesetzgebung betreffend den Gehalt an flüchtigen organischen Bestandteilen von Haarsprays zunehmend wünschenswert, Systeme mit relativ hohem Wassergehalt zu formulieren.

[0014] Demzufolge liefert in einem ersten Aspekt die vorliegende Erfindung die Verwendung von mindestens 0,5 Gew.-% Wasser als Additiv in einer Haarspray-Zusammensetzung zu dem Zweck, bei der Haarspray-Zusammensetzung autophobes Verhalten zu induzieren oder zu verbessern.

[0015] Gemäß einem zweiten Aspekt liefert die vorliegende Erfindung die Verwendung von mindestens 0,5 Gew.-% Wasser als Additiv in einer Haarspray-Zusammensetzung zu dem Zweck, das autophobe Verhalten in der Haarspray-Zusammensetzung zu induzieren oder zu verbessern, wobei die Zusammensetzung zusätzlich zu den mindestens 0,5 Gew.-% Wasser:

- a) 0,5 bis 10 Gew.-% Haarspray-Harz;
- b) 0 bis 50 Gew.-% Aerosoltreibmittel und
- c) 0,05 bis 2 Gew.-% eines autophoben Haarspray-Tensids oder Polymers umfasst, wobei das Polymer ein Tensid oder Polymer ist, das zusammen mit mindestens 0,5 Gew.-% Wasser autophobes Verhalten zeigt und das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
 - i) Silicon-Copolyolen mit Alkylseitenketten der Formel (I)



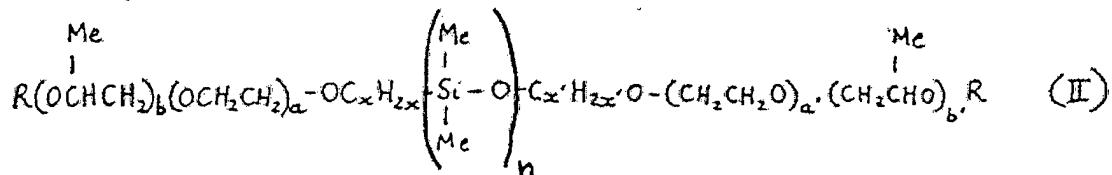
worin

m und n ganze Zahlen von 0 bis 50 sind und

x und y ganze Zahlen sind, die so ausgewählt sind, dass das Copolyol ein Molekulargewicht von mindestens 600 hat;

Z Wasserstoff oder ein C₁-C₄-Alkylrest ist;

ii) Dimethicon-Copolyolen der Formel (II)



worin

n eine ganze Zahl ist, die so ausgewählt ist, dass das Copolyol ein Molekulargewicht von mindestens 600 hat;

x und x' ganze Zahlen von 1 bis 12 sind;

a, a', b, b' ganze Zahlen von 0 bis 50 sind und R Wasserstoff oder ein C₁-C₄-Alkylrest ist;

(iv) Alkylethoxylaten und

(v) Fluortensiden.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Haarspray-Harz

[0016] Die Haarspray-Harze, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen angewendet werden, sollten einen Film bilden können und das Haar des Benutzers an Ort und Stelle halten können nach Verdampfen der flüchtigen Komponenten der Haarspray-Zusammensetzung.

[0017] Haarspray-Harze sind wohl bekannte handelsübliche Artikel und viele solche harzartigen Polymere sind im Handel erhältlich, die Anteile enthalten, die die Polymere kationisch, anionisch, amphoter oder nichtionisch machen. Für eine optimale Versprühbarkeit liegt bei den in Haarspray-Zusammensetzungen angewandten Polymeren typischerweise das zahlenmittlere Molekulargewicht bei 5.000 bis 100.000, wobei 10.000 bis 50.000 bevorzugter ist. Für die Verwendung in Pumpspray werden typischerweise Haarspray-Harze mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 10.000 bis 50.000 angewendet.

[0018] Die Menge des Harzes kann in einem Bereich von 0,5 bis 10%, bevorzugt 1,5 bis 6 Gew.-% der Haarspray-Zusammensetzung liegen.

[0019] Beispiele für anionische Haarspray-Harze sind Copolymere von Vinylacetat und Crotonsäure, Terpolymere von Vinylacetat, Crotonsäure und einem Vinylester einer α-verzweigten, gesättigten aliphatischen Monocarbonsäure, wie Vinylneodecanoat; Copolymere von Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid (molares Verhältnis etwa 1:1), wobei solche Copolymere zu 50% mit einem gesättigten Alkohol verestert sind, der 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, wie Ethanol oder Butanol; und Acrylcopolymere, Terpolymere etc., die Acrylsäure

oder Methacrylsäure als einen anionischen Rest enthaltenden Anteil enthalten und Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem oder mehreren gesättigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Octylacrylat, Laurylmethacrylat und Behenylacrylat, Glycole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, Styrol, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Acrylamid, Alkylacrylamide und Methacrylamide mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, wie Methacrylamid, t-Butylacrylamid und n-Octylacrylamid und andere kompatible ungesättigte Monomere. Ein spezifisches Beispiel ist das emulsionspolymerisierte Terpolymer von Methacrylsäure, n-Butylacrylat und Ethylacrylat (z.B. in einem Gewichtsverhältnis von 31:42:27). Ein anderes spezifisches Beispiel ist Ultrahold® 8 (CTFA-Cosmetic, Toiletries and Fragrance Association Bezeichnung für Acrylat/Acrylamid-Copolymer).

[0020] Amphotere Polymere, die kationische Gruppen enthalten können, die von Monomeren wie t-Butylaminoethylmethacrylat stammen, ebenso wie Carboxylgruppen, die von Monomeren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure stammen, können für die vorliegende Erfindung verwendet werden. Ein spezifisches Beispiel eines amphoteren Haarspray-Harzes ist Amphomer®, das von der National Starch and Chemical Corporation vertrieben wird.

[0021] Beispiele für nichtionische Haarspray-Harze sind Homopolymere von N-Vinylpyrrolidon und Copolymeren von N-Vinylpyrrolidon mit kompatiblen nichtionischen Monomeren, wie Vinylacetat, und Terpolymere von Ethylacrylat, Butylmethacrylat und Methylmethacrylat. Nichtionische Polymere, die N-Vinylpyrrolidon enthalten, mit verschiedenen gewichtsmittleren Molekulargewichten sind im Handel erhältlich von ISP Corporation, wie Homopolymere von N-Vinylpyrrolidon mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 630.000, das von ISP (früher GAF-Corporation) unter dem Markennamen PVP K-90 vertrieben wird, und solche mit einem mittleren Molekulargewicht von 1.000.000, das unter dem Markenzeichen PVP K-120 vertrieben wird.

[0022] Beispiele für kationische Haarspray-Harze sind Copolymeren von aminofunktionellen Acrylatmonomeren, wie Niedrigalkylaminoalkylacrylat oder Methacrylatmonomere, wie Dimethylaminoethylmethacrylat mit kompatiblen Monomeren, wie N-Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam oder Alkylmethacrylaten, wie Methylmethacrylat und Ethylmethacrylat und Alkylacrylaten, wie Ethylacrylat und n-Butylacrylat.

[0023] Kationische Polymere, die N-Vinylpyrrolidon enthalten, sind von der ISP-Corporation im Handel erhältlich, z.B. solche, die unter den Markenzeichen Copolymer 845 und Copolymer 937 vertrieben werden (Copolymeren von N-Vinylpyrrolidon und t-Butylaminoethylmethacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 1.000.000) und Gafquat® 755 und 755N (quaternäre Ammoniumpolymere, die durch Reaktion von Dimethylsulfat und einem Copolymer von N-Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat gebildet werden mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 1.000.000).

[0024] Bei bestimmten Harzen ist es notwendig, einige saure Gruppen zu neutralisieren, um die Löslichkeit/Dispergierbarkeit zu fördern. Beispiele für geeignete neutralisierende Mittel schließen 2-Amino-2-methyl-1,3-propanediol (AMPD); 2-Amino-2-ethyl-1,3-propanediol (AEPD); 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP); 2-Amino-1-butanol (AB); Monoethanolamin (MEA); Diethanolamin (DEA); Triethanolamin (TEA); Monoisopropanolamin (MIPA); Diisopropanolamin (DIPA); Triisopropanolamin (TIPA) und Dimethylstearamin (DMS) ein. Wenn das Haarspray-Harz Carboxylgruppen enthält, kann ein langketiges Amin als neutralisierendes Mittel verwendet werden, wie Lauramidopropyldimethylamin, wie es in US 4 874 604 beschrieben wird. Die Menge des neutralisierenden Mittels liegt in einem Bereich von etwa 0,001 bis etwa 10 Gew.-%.

Wasser

[0025] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten Wasser, von dem gefunden wurde, dass es kritisch für das Auftreten der autophoben Wirkung ist. Unter einem Wassergehalt von 0,5% wird keine merkliche Wirkung festgestellt.

[0026] Die obere Grenze für den Wassergehalt ist für die vorliegende Erfindung nicht kritisch, wird aber im Allgemeinen durch die Tendenz des Haarspray-Präparats, dem Haar ein klebriges Gefühl zu vermitteln, wenn der Wasseranteil zu hoch ist, bestimmt. Mit dem Aufkommen einer Gesetzgebung betreffend den Gehalt an flüchtigen organischen Bestandteilen von Haarsprays ist es zunehmend wünschenswert, Systeme mit relativ hohem Wassergehalt zu formulieren. Ein Wassergehalt von bis zu 30%, sogar 45 bis 55 Gew.-%, kann daher geeignet sein.

[0027] Typische Wasseranteile für einen auf Ethanol basierenden Aerosolfestigerspray sind 2 bis 10%, be-

vorzugt 2 bis 6 Gew.-%. Für "gestaltende" Sprays ist ein höherer Wassergehalt im Allgemeinen bevorzugt und der Wassergehalt liegt typischerweise bei 5 bis 15%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%.

[0028] Es ist nicht klar, wie die Verwendung von Wasser gemäß der vorliegenden Erfindung die autophobe Wirkung induziert oder verbessert. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die Gegenwart von Wasser zu Grenzflächenveränderungen führt, die das autophobe Haarspray-Polymer betreffen.

Autophobes Haarspray-Tensid oder Polymer

[0029] Beispielhafte Silicon-Copolyole mit Alkylseitenketten der Formel (I), wie oben angegeben, werden in US 4 871 529 beschrieben, z.B. das Silicon-Copolyol SILWET® L-7602. In US 4 871 529 wird angegeben, dass das Silicon-Copolyol SILWET® L-7602 einzigartig ist, da kein anderes der getesteten Dimethicon-Copolyole die Zusammensetzungen autophob machte. Die vorliegenden Erfinder haben gefunden, dass im Gegensatz hierzu der autophobe Charakter in Haarspray-Zusammensetzungen nicht einzig nur für SILWET® L-7602 vorliegt.

[0030] Dimethicon-Copolyole der Formel (II), wie oben angegeben, werden manchmal als "ABA"-artige Copolymere bezeichnet aufgrund der Gegenwart von alternierenden Polyalkylenoxid- und Siliconblöcken. Diese sind von anderer Art als bei SILWET® L-7602, da es keine Copolymere mit "Alkylseitenketten" sind.

[0031] Das Molekulargewicht der Copolyole der Formeln (II) liegt geeigneterweise zwischen 500 und 50.000.

[0032] Geeignete Dimethicon-Copolyole der Formel (II) sind SILSOFT® 900, das von OSi Specialities vertrieben wird, mit einem Molekulargewicht von etwa 2.000, wobei R Wasserstoff ist und a 0 ist, und die Materialien, die von Goldschmidt als TEGOPREN® 3012 bzw. 5830 vertrieben werden.

[0033] Besonders überraschend haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung gefunden, dass es nicht einmal kritisch ist, dass das autophobe Haarspray-Polymer ein Organosilicon-Copolymer ist. Von bestimmten Tensiden konnte auch gezeigt werden, dass sie dieses Verhalten zusammen mit Wasser zeigen.

[0034] Beispiele für Alkylethoxylate, von denen gefunden wurde, dass sie ein autophobes Verhalten in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aufweisen, sind solche der allgemeinen Formel (IV):



worin

n eine ganze Zahl von 5 bis 20, bevorzugt 8 bis 18, am meisten bevorzugt 12 bis 14 ist;

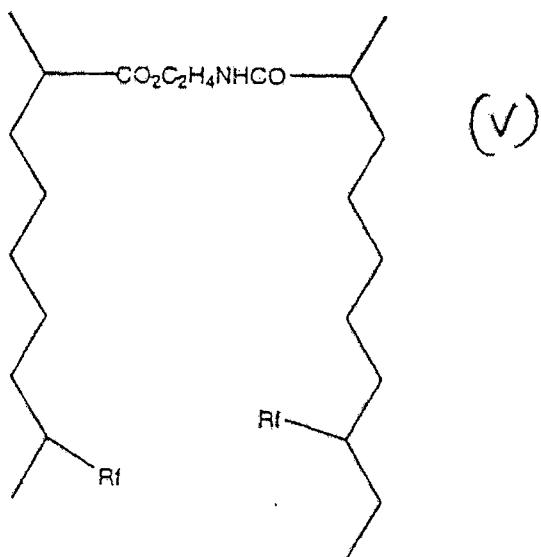
x eine ganze Zahl von 3 bis 50, bevorzugt 3 bis 30 ist und

R Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, z.B. Methylgruppe ist. Bevorzugt ist R Wasserstoff.

[0035] Beispielhaft sind GENAPOL® C-250 (von Hoechst Celanese), das ein Cocosnussfettalkohol (C₈-C₁₈, hauptsächlich C₁₂-C₁₄) ist, der mit 25 Mol Ethylenoxid ethoxyliert ist, und DOBANOL® 91-5 (von Shell), das ein C₉-C₁₁-Alkohol ist, der mit 5 Mol Ethylenoxid ethoxyliert ist.

[0036] Fluortenside sind Tenside, bei denen das hydrophobe Segment des Moleküls Fluor enthält. Mindestens ein Wasserstoffatom in dem hydrophoben Segment enthält Fluor. Der hydrophobe Anteil kann vollständig fluoriert (perfluoriert) oder teilweise fluoriert sein. Wie bei üblichen Tensiden können Fluortenside in vier Arten klassifiziert werden: anionisch, kationisch, amphoter und nichtionisch. Die strukturellen Merkmale werden in dem Buch "Fluorinated Surfactants – Surfactant Science Series Vol. 50" von Eric Kissa, Marcel Dekker Inc., 1994, Kapitel 1, beschrieben.

[0037] Ein Beispiel eines Fluortensids, von dem gefunden wurde, dass es autophobes Verhalten in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigt, ist das Material, das von Dow/3M als L13564 vertrieben wird, mit der Formel (V):



worin R_f ein fluorhaltiges Hydrophob ist.

Produktform

[0038] Haarspray-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können als Sprays in Aerosol- oder Nicht-aerosolform formuliert werden und können aus Behältern abgegeben werden, die mit Treibmittel beladene Aerosolbehälter sind oder alternativ Pumpsprühbehältern, die ohne ein Treibmittel betrieben werden.

[0039] Wenn die Haarspray-Zusammensetzungen aus einem unter Druck gesetzten Aerosolbehälter abgegeben werden sollen, muss ein Aerosoltreibmittel in der Zusammensetzung enthalten sein. Dieses Mittel ist dafür verantwortlich, die anderen Materialien aus dem Behälter auszutreiben und den Haarspray-Charakter zu erzeugen.

[0040] Das Treibmittelgas kann irgendein verflüssigbares Gas sein, das üblicherweise für Aerosolbehälter verwendet wird. Bevorzugt ist die Dichte des Treibmittels oder der Mischung davon geringer als die des Haarspray-Konzentrats, so dass das reine Treibmittel nicht aus dem Behälter austritt. Beispiele für geeignete Treibmittel schließen Dimethylether, Propan, n-Butan und Isobutan ein, die einzeln oder gemischt verwendet werden. Andere Beispiele für Treibmittel sind Stickstoff, Kohlendioxid und komprimierte Luft.

[0041] Die Menge der Treibmittelgase wird durch normale Faktoren bestimmt, die auf dem Gebiet der Aerosole wohl bekannt sind. Für Haarsprays liegt der Anteil an Treibmittel im Allgemeinen bei etwa 3 bis etwa 50%, bevorzugt etwa 5 bis etwa 45%, optimalerweise etwa 35 bis 45% der gesamten Zusammensetzung.

Fakultative Inhaltsstoffe

[0042] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können irgendwelche anderen Inhaltsstoffe enthalten, die normalerweise in Haarsprays verwendet werden. Diese anderen Inhaltsstoffe können Antischaummittel, Proteine, Feuchthaltemittel, Antioxidantien, Duftstoffe, antimikrobielle Mittel und Sonnenschutzmittel einschließen. Jeder dieser Inhaltsstoffe ist in einer Menge vorhanden, die wirksam ist, um seinen Zweck zu erzielen.

Verpackung

[0043] Haarspray-Präparate der vorliegenden Erfindung können, falls erwünscht, in einen Pumpspraybehälter gepackt werden, der ohne ein Treibmittel betrieben wird. Ansonsten kann die Zusammensetzung in einen geeigneten Behälter abgefüllt werden, der unter Druck gesetzt werden kann, der verschlossen wird und dann mit Treibmittel beschickt wird gemäß üblichen Techniken.

[0044] Die folgenden Beispiele erläutern die Ausführungsformen der Erfindung genauer.

[0045] Alle Teile, Prozentangaben und Anteile, auf die Bezug genommen wird, beziehen sich auf Gewicht, wenn nicht anders angegeben.

Beispiel (Gew.-8)

KOMPONENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Wasser	10	10	3	3	10	10	3	3	10
Amphomer ⁽¹⁾	2.5	-	2.5	-	-	-	2.5	-	2.5
Luvimer ⁽²⁾	-	2.5	-	2.5	2.5	2.5	-	2.5	-
Silsoft 487 ⁽³⁾	1	0.25	-	-	-	-	-	-	-
Silsoft 900 ⁽⁴⁾	-	-	0.15	-	-	-	-	-	-
Y12700 ⁽⁵⁾	-	-	-	1	0.25	-	-	-	-
F178-03 ⁽⁶⁾	-	-	-	-	-	1	1	-	-
F178-05 ⁽⁷⁾	-	-	-	-	-	-	-	0.25	0.25

BEISPIEL (Gew.-8)

KOMPONENTE	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Wasser	10	10	3	3	10	10	10	10	3	3
(1) Amphomer	2.5	-	2.5	-	-	-	2.5	-	2.5	-
(2) Luvilmer	-	2.5	-	2.5	2.5	2.5	-	2.5	-	2.5
Silsoft 487	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Silsoft 900 (4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(5) Y12700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F178-03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F178-05 (7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

F178-09 ⁽⁶⁾	0.25	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F178-21 ⁽⁹⁾	-	-	0.25	1	-	-	-	-	-	-	-	-
F178-28 ⁽¹⁰⁾	-	-	-	-	1	0.25	-	-	-	-	-	-
Tegopren 3012 ⁽¹¹⁾	-	-	-	-	-	-	0.25	1	-	-	-	-
Tegopren 5830 ⁽¹²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25	1	-	-
PCL flüssig												0.0077
Parfum						0.15						
D-Panthenol							0.15					
Ethanol								Rest				

BEISPIEL (Gew.-%)				
KOMPONENTE	20	21	22	23
Wasser	10	3	10	10
Amphomer ⁽¹⁾	2.5	-	1	0.25
Luvimer ⁽²⁾	-	2.5	-	-
L13564 ⁽¹³⁾	0.25	0.25	-	-
GENAPOL	-	-	1	-
C250 ⁽¹⁴⁾				
DOBANOL 91-5 ⁽¹⁵⁾	-	-	-	0.25
PCL flüssig	0.0077			
Parfum	0.15			
D-Panthenol	0.15			
Ethanol	Rest			

1) Octylacrylamid/Acrylate/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer von National Starch.

2) t-Butylacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymer von BASF.

3) Polydimethicon-Copoloyol (AB)n-Typ von OSI Specialities.

4) Propoxyliertes Diemthicon-Copoloyol (ABA)-Typ von OSI Specialities.

5) Ethoxyliertes Dimethicon-Copoloyol (ABA)-Typ von OSI Specialities.

6)-10) Dimethicon-Copolyole (ABA)-Typ von Nihon Uniker. 11), 12) Dimethicon-Copolyole (ABA)-Typ von Goldschmidt. 13) Fluortensid von Dow/3M.

14) Cocosnussfettalkohol mit 25 Mol Ethoxylat. 15) C₉-C₁₁-Alkohol mit 5 Mol Ethoxylat.

Auswertung des autophoben Verhaltens

[0046] US 4 871 529 (Spalte 7, Zeilen 33 bis 68) beschreibt einen Test zur Auswertung der autophoben Wirkung, bei dem ein Film der Haarspray-Zusammensetzung auf die Oberfläche eines Glasträgers gesprüht wird und die Eigenschaften beim Trocknen beobachtet werden.

[0047] Haarfasern haben jedoch andere Oberflächeneigenschaften als Glasträger – es wurde gefunden, dass eine genauere Charakterisierung autophober Systeme erreicht wird durch Untersuchungen des Verhaltens der Zusammensetzung auf der Haarfaser selbst mit einem optischen Mikroskop. Übliche Systeme zeigen eine starke Benetzung der Haarfasern. Bei diesen Systemen wird Feststoff (einschließlich Haarspray-Harz), das an Faser-Faser-Verbindungspunkten abgeschieden wird, in erheblichem Umfang entlang der Fasern von der Mitte des Verbindungspunktes über die Länge der Fasern verteilt. Im Gegensatz dazu scheinen autophobe Systeme die Abscheidung an den Faser-Faser-Verbindungspunkten zu lokalisieren, mit einer geringeren Beschichtung von Faserbereichen außerhalb der Verbindungspunkte. Dies ist konsistent mit der Abscheidung, die aus einem schlecht benetzenden System gebildet wird, d.h., die Flüssigkeit erzeugt einen hohen Kontaktwinkel mit der Faser. Die Tröpfchenmorphologie mit großem Kontaktwinkel des getrockneten autophoben Systems auf gekreuzten Haarfasern kann mit einer Lupe gesehen werden. Die Formulierungen der Beispiele 1 bis 23 wurden bezüglich des autophoben Verhaltens mit der folgenden Methode untersucht: Jedes zu testende Beispiel wurde in einer Aluminiumdose mit 35% CAP 40 (Kohlenwasserstofftreibmittel) unter Druck gesetzt, um ein Haarspray zu bilden.

[0048] Die Auswertung des Sprays erfolgte, indem auf spanisches Haar in gutem Zustand geprüft wurde.

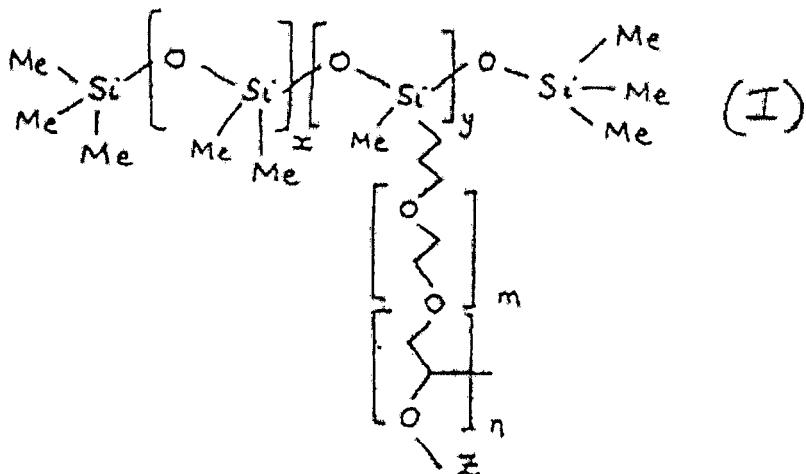
Haarfäsern wurden auf Messingrahmen montiert unter Verwendung von Klebeband in gekreuzter Anordnung. Die gekreuzten Fäsern wurden aus einem Abstand von 20 cm mit 1 bis 2 Sprühvorgängen besprührt, wobei die Dose in aufrechter Position gehalten wurde.

[0049] Die Haarspray-Tröpfchen, die sich auf der Faser abgeschieden hatten, wurden dann abgebildet unter Verwendung einer Kamera, die mit einer Vierfach-Vergrößerungslinse ausgestattet war. Die Kamera wurde mit einem Videorekorder verbunden und alle Versuche wurden aufgezeichnet und archiviert. Die Tröpfchen wurden beobachtet, bis sie getrocknet waren und genauer 30 Sekunden bis 5 Minuten. Die autophobe Wirkung wurde beurteilt, indem die Formveränderung beobachtet wurde, die zeigt, dass sich das Haarspray auf dem Haar "aufrollt". Anfangs, wenn die Tröpfchen auf der Haarfaser landen, ist das Tröpfchen symmetrisch und hat einen Kontaktwinkel von 0. Dieses Anfangsverhalten ist auch typisch für übliche Systeme. Bei üblichen Systemen bleiben die Tröpfchen jedoch symmetrisch beim Trocknen und lassen, wenn sie trocken sind, schließlich eine gleichmäßige Beschichtung über die ganze Faser zurück. Demgegenüber beginnt bei autophoben Systemen nach etwa 30 Sekunden das Tröpfchen die Form zu verändern, wird unsymmetrisch und der Kontaktwinkel nimmt zu.

[0050] Die Ergebnisse der obigen Auswertung waren, dass die Beispiele 1 bis 23 alle die Eigenschaft einer Tröpfchenmorphologie mit großem Kontaktwinkel von autophoben Systemen aufwiesen.

Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens 0,5 Gew.-% Wasser als Additiv für eine Haarspray-Zusammensetzung, um autophobes Verhalten in der Haarspray-Zusammensetzung zu induzieren oder zu verbessern.
2. Verwendung von mindestens 0,5 Gew.-% Wasser als Additiv für eine Haarspray-Zusammensetzung, um autophobes Verhalten in der Haarspray-Zusammensetzung zu induzieren oder zu verbessern, wobei die Zusammensetzung zusätzlich zu den mindestens 0,5 Gew.-% Wasser:
 - (a) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Haarspray-Harzes;
 - (b) 0 bis 50 Gew.-% eines Aerosoltreibmittels und
 - (c) 0,05 bis 2 Gew.-% eines autophoben Haarspray-Tensids oder Polymers umfasst, das ein Tensid oder Polymer ist, das autophobes Verhalten zusammen mit mindestens 0,5% Wasser zeigt, und das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
 - (i) Silicon-Copolyolen der Formel (I) mit Alkylseitenketten



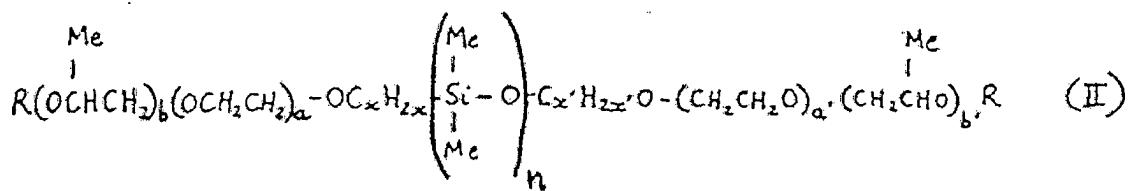
worin

m und n ganze Zahlen von 0 bis 50 sind und

x und y ganze Zahlen sind, die so ausgewählt werden, dass das Copolyol ein Molekulargewicht von mindestens 600 hat;

Z Wasserstoff oder ein C₁-C₄-Alkylrest ist;

(ii) Dimethicon-Copolyolen der Formel (II)



worin

n eine ganze Zahl ist, die so ausgewählt wird, dass das Copolyol ein Molekulargewicht von mindestens 600 hat;

x und x' ganze Zahlen von 1 bis 12 sind;

a, a', b, b' ganze Zahlen von 0 bis 50 sind

und

R Wasserstoff oder ein C₁-C₄-Alkylrest ist;

(iv) Alkylethoxylaten und

(v) Fluortensiden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen