

(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  
20. September 2007 (20.09.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/104645 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**A61K 8/89** (2006.01) **A61Q 5/06** (2006.01)

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** usw.; Hanns-Seidel-Platz 4,  
81737 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/051882

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Februar 2007 (28.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2006 012 199.6 16. März 2006 (16.03.2006) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*):  
**SCHWARZWÄLDER, Claudius** [DE/DE]; Elisabethstrasse 14b, 84489 Burghausen (DE). **ZARKA, Michael Tobias** [AT/DE]; Berliner Platz 3, 84489 Burghausen (DE). **HÖGL, Christian** [DE/DE]; Willenbach 4, 84367 Reut (DE). **SCHWARZWÄLDER, Heidemarie** [DE/DE]; Elisabethstrasse 14b, 84489 Burghausen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: HAIRCARE COMPOSITION

(54) Bezeichnung: HAARPFLEGEZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to haircare compositions, characterized in that they comprise 0.1-12% by weight of at least one silicone copolymer and/or its saponification products, which consists of A) 0.1-50% by weight of one or more silicones, where 10-100% of these silicones have at least two polymerizable groups, B) 0.5-14% by weight of one or more hydrophilic monomers and C) 30-99.4% of one or more hydrophobic monomers.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Haarpflegezusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1-12 Gew.-% mindestens eines Silikoncopolymeren und/oder dessen Verseifungsprodukte enthalten, welches aus A) 0,1-50% eines oder mehrerer Silikone, wobei 10-100% dieser Silikone mindestens zwei polymerisierbare Gruppen besitzen, B) 0,5-14% eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und C) 30-99,4% eines oder mehrerer hydrophober Monomere besteht.

WO 2007/104645 A1

### Haarpflegezusammensetzung

Diese Erfindung betrifft Haarpflegezusammensetzungen, mit verbesserten Auftrageigenschaften und verbesserten

5 Eigenschaften in Kombination aus Halt, Flexibilität und Weichgriff.

Die Schriften The History of Polymers in Hair Care (1940-Present) und R.Y. Lochhead, Cosmetic&Toiletries, p.23, 103

10 (1988) zeigen, dass die Entwicklung von Frisuren und Haar Styling Produkten schon seit langem durch die Weiterentwicklung von Polymeren beeinflusst und durch deren neuen Eigenschaften geprägt wird.

15 Von Schellack über PVP wurden vor allem durch den Einsatz von Co-Polymeren die Eigenschaften gezielt, durch die einzelnen Monomerbausteine, auf die gewünschten Haar Styling Effekte eingestellt und kontinuierlich verbessert. Ein klassisches Beispiel sind die PVA/PVP Co-polymere, bei denen die

20 Hygroskopie des PVP durch Einbau von Vinylacetaten auf ein vorteilhaftes Maß eingestellt werden konnte.

Dieser stetigen Weiterentwicklung folgten auch immer weitere Anforderungen, denen neuen Produkte genügen müssen. Beispiele

25 für solche Anforderungen an ein Haarpflegemittel sind Verbesserter Halt der Frisur (bessere Fixierung), kein klebriges Gefühl, kein steifes Haar, schnelle Trocknungszeiten, leichte Kämmbarkeit, Haarvolumen, kein Beschweren der Haare, keine Wasserabsorption durch das Polymer, leichte Anwendbarkeit

30 im nassen Haar, leichte Auswaschbarkeit mit einem Shampoo und keine Schuppenbildung des Polymerfilms beim Auskämmen.

Wegen der Vielzahl an Anforderungen an so ein Produkt, mit teilweise gegensätzlichen Eigenschaften, wundert es daher nicht, dass es eine Vielzahl von Polymeren für Haar Styling Anwendungen gibt.

5

Als ein dominantes Problem stellt sich die Kombination von guter Fixierung der Frisur und gleichzeitigem nichtklebrigen - oder besser- weichem/natürlichem Griff des Haares dar.

Insbesondere wenn Polymere für starken Halt wie Acrylate, Acetate, Methylvinyl Ether/ Maleinsäure-anhydrid oder PVP eingesetzt werden.

Um einen flexiblen Halt zu bekommen, der der Frisur noch natürliche Bewegung ermöglicht und kein steifes Haar mit einem spröden Polymerfilm erzeugt, werden Copolymere aus einer Kombination von Acrylat- und Silikonteil eingesetzt, wobei der hochflexible Silikonteil neben hoher Hydrophobie auch einen weichen Griff einbringt.

Es gab verschiedene Lösungsansätze um die Verknüpfung dieser Bausteine zu erreichen und sie wurden für Haar Styling Anwendungen insbesondere Haar Spray Anwendungen beschrieben.

So werden in der Anmeldung EP 0 408 311 A2 Silikoncopolymere mit mindestens 15 Gew.-% hydrophilem Monomer beansprucht, wie beispielsweise einem Dimethylaminoethylmethacrylat, um eine Fixierung zu bekommen. Das US-Patent US 5,565,193 beschreibt eine Formulierung die zusätzlich noch 0,5 bis 15 Gew.-% eines Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels enthält mit einem Siedepunkt >105°C. In den Schriften WO 95/00106 und WO 99/55294 werden Formulierungen mit einem Wassergehalt von höchstens 10% beschrieben. In weiteren Patentschriften US 6,350,439 B1, US 2002/0015681 A1, US 5,618,524 und EP 0 412 704 B1 sowie

WO 00/51557 werden zudem Propf-Copolymere mit monofunktionalen Silikonmacromonomeren für den Einsatz in Haar Styling Produkten beschrieben, die die oben ausgeführte Effektkombination erzielen.

5

Obwohl diese Haarspray Formulierungen mit Silikoncopolymeren bereits zu einer gewissen Verbesserung der Kombination gute Fixierung und Styling mit angenehmerem Haarweichgriff führen, ist eine weitere Verbesserung der Einzeleffekte in Kombination erforderlich, da sie vom Konsumenten nachgefragt wird. Da neben den chemischen Blöcken, die das Haarstylingpolymere aufbauen, und so Einfluss auf die Fixierung und den Weichgriff genommen werden kann, zusätzlich auch das rheologische Verhalten der Haarspraylösung, der Tröpfchengröße des Sprays und der

10 Viskosität des Polymerlösungströpfchens auf dem Haar einen großen Einfluss auf die gewünschten Effekte haben, muss hier eine Zusammensetzung gefunden werden, die auch zu einer Verbesserung der Parameter führt und damit zu einer Steigerung der Effekte Fixierung und Halt.

20

Niederviskose Zusammensetzungen verteilen sich aufgrund ihrer besseren Spreitung leichter auf der Haaroberfläche. Bekannt ist, dass je niedriger die Viskosität der Haarsprayformulierung auf dem Haar ist, desto unauffälliger ist das klebrige

25 Empfinden und umso angenehmer fühlt sich das Haar an.

Eine niedrige Viskosität der Haarspraylösung führt aber beim Sprühvorgang zu kleineren Tröpfchengrößen. Kleine Tröpfchen erreichen aber eine schwächere Fixierung zwischen den einzelnen

30 Haarfasern und somit einen geringen Halt der Frisur, während größere Tröpfchen zu einer stärkeren Fixierung und damit zu einem besseren Halt der Frisur beitragen.

Optimal sind also Haarsprays die beim Versprühen große Tröpfchen aufweisen aber eine auf dem Haar ankommende Polymerlösung mit niedriger Viskosität haben.

- 5 Die Tröpfchengrößen kann bis zu einem gewissen Grad durch eine geeignete Wahl an Ventilen und Sprühköpfen eingestellt werden. Letztendlich beeinflussen aber die rheologischen Parameter der Polymerlösung und des Polymerfilms die hauptsächliche Verbesserung der Effekte.

10

Um eine Verbesserung der Fixierung und Flexibilität unter Berücksichtigung der beschriebenen Problematik zu erhalten, beschreiben die Autoren in WO 00/51557 und US 2002/0015681 A1 eine Zusammensetzung, die eine Kombination aus zwei

- 15 verschiedenen Silikon Propfcopolymeren beinhaltet. Die Zusammensetzung weist dadurch eine hohe Viskosität auf, wenn sie unter hoher Scherung aus dem Spraybehälter entlassen wird und eine niedrige Viskosität, wenn sie auf dem Haar ankommt und einer geringen Scherung ausgesetzt ist. Nachteilig ist hier  
20 jedoch, dass für die Formulierung zwei verschiedene Polymere eingesetzt werden müssen. Die Polymere haben ein hohes Molekulargewicht was zu hohen Lösungsviskositäten führt und somit zu einer schwierigeren Verarbeitung. Wünschenswert wäre daher die Verwendung eines einzigen Polymers welches zudem  
25 einen niedrigeren Molekulargewichtsbereich aufweist.

- Aufgabe dieser Erfindung war es daher eine Haarpflegezusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die sowohl verbesserte Verarbeitungseigenschaften bei der Herstellung als  
30 auch verbesserte Anwendungseigenschaften in Kombination aus Halt, Flexibilität und Weichgriff aufweist.

Gegenstand der Erfindung sind daher  
Haarpflegezusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie  
0,1-12 Gew.-% mindestens eines Silikoncopolymers und/oder  
dessen Verseifungsprodukte enthalten, welches aus

- 5       A) 0,1-50% eines oder mehrerer Silikone, wobei 10-100%  
      dieser Silikone mindestens zwei polymerisierbare Gruppen  
      besitzen,  
      B) 0,5-14% eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und  
      C) 30-99,4% eines oder mehrerer hydrophober Monomere  
10 besteht.

Bevorzugt besteht das Silikoncopolymer aus 0,1-40% Silikon A).

Diese Art von Silikoncopolymeren und ein Verfahren zu deren  
15 Herstellung wurden bereits in der Patentschrift WO 03/085035 A1  
beschrieben deren diesbezügliche Offenbarung auch Gegenstand  
dieser Anmeldung sein soll. Unerwartet zeigte sich jedoch, dass  
die in der WO 03/085035 A1 lediglich als optional beschriebenen  
Hilfsmonomere, für die erfindungsgemäßen  
20 Haarpflegezusammensetzung zwingend notwendig sind, da erst 0,5-  
14%, bevorzugt 0,5-10%, besonders bevorzugt 3-6%, hydrophile  
Monomere B) den wesentlichen Beitrag leisten, um die  
Eigenschaften in Kombination aus Halt, Flexibilität und  
Weichgriff überhaupt erst zu verbessern.

25

Zur Herstellung der Verseifungsprodukte wird das  
Silikoncopolymer in dem Fachmann bekannter Weise in  
alkoholischer Lösung verseift, wobei die dabei üblichen sauren  
oder alkalischen Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignete  
30 Lösungsmittel sind aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen,  
vorzugsweise Methanol oder Ethanol. Die Verseifung kann aber  
auch in einer Mischung bestehend aus Wasser und aliphatischem  
Alkohol durchgeführt werden. Saure Katalysatoren sind  
beispielsweise starke Mineralsäuren, wie Salzsäure oder

Schwefelsäure, oder starke organische Säuren, wie aliphatische oder aromatische Sulphonsäuren. Bevorzugt werden alkalische Katalysatoren eingesetzt. Dies sind beispielsweise die Hydroxide, Alkoholate und Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Die Katalysatoren werden in Form von deren wässrigen oder alkoholischen Lösungen eingesetzt. Die eingesetzten Mengen an alkalischem Katalysator betragen im allgemeinen 0,2 bis 20,0 Mol-%, bezogen auf Silikonorganopolymer.

Die Verseifung wird im Allgemeinen bei Temperaturen von 20°C bis 70°C, vorzugsweise 30°C bis 60°C, durchgeführt. Durch Zugabe der Katalysatorlösung wird die Umesterung initiiert. Bei Erreichen des gewünschten Hydrolysegrades, im Allgemeinen zwischen 40 und 100 Mol-%, wird die Umesterung abgebrochen. Bei sauer katalysierter Umesterung erfolgt der Abbruch durch Zugabe von alkalischen Reagenzien. Bei der bevorzugten alkalisch katalysierten Umesterung erfolgt der Abbruch durch Zugabe von sauren Reagenzien, wie Karbonsäuren oder Mineralsäuren. Nach Beendigung der Verseifungsreaktion wird das Produkt von der flüssigen Phase abgetrennt. Dies kann mittels gebräuchlicher Vorrichtungen zur Fest/Flüssig-Trennung erfolgen, beispielsweise mittels Zentrifugation oder Filtration.

Bevorzugt werden Haarpflegezusammensetzungen mit Silikoncopolymeren und/oder deren Verseifungsprodukte bestehend aus:

A) 0,1-50% eines oder mehrerer Silikone, wobei mindestens 50% der Silikone zwei polymerisierbare Gruppen an den Kettenenden aufweisen.

B) 0,5-14% eines oder mehrerer hydrophiler Monomere

C) 30-99,4% eines Vinylesters oder eines Esters der Acryl- oder Methacrylsäure als hydrophobes Monomer und gegebenenfalls weiteren hydrophoben Monomeren.

Besonders bevorzugt werden Haarpflegezusammensetzungen mit Silikoncopolymeren und/oder deren Verseifungsprodukte bestehend aus:

A) 0,1-40% eines oder mehrerer Silikonmakromonomere mit der allgemeinen Formel (1):



wobei

R unabhängig von einander, einen einwertigen, linearen oder zyklischen, Si-C-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest

R<sup>1</sup> eine polymerisierbare Gruppe bedeutet

n 10 bis 1000

bedeuten

B) 0,5-10% einer radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Crotonsäure oder Acrylsäure und gegebenenfalls weiteren hydrophilen Monomeren

C) 30-99,4% Vinylacetat als hydrophobes Monomer und gegebenenfalls weiteren hydrophoben Monomeren

Die erfindungsgemäßen Silikoncopolymere können beispielsweise in einer radikalischen Lösungspolymerisation in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch synthetisiert werden, dass über gute Löseigenschaften sowohl für den Silikon- als auch für den organischen Anteil verfügt und gleichzeitig als Molekulargewichtsregler wirkt.

Die nach diesem bevorzugten Verfahren erhaltenen Silikoncopolymere zeichnen sich durch hohe Transparenz und fehlende Phasenseparation aus. TEM-mikroskopisch sind entweder keine diskreten Silikondomänen oder lediglich sehr kleine



Silikondomänen von weniger als 300 nm in der kontinuierlichen Matrix zu erkennen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Silikoncopolymere gegenüber den beispielsweise aus der EP 0 412 704 B1 bekannten, phasen-separierten Silikon-

5 Propfcopolymeren, nochmals deutlich verbesserte Eigenschaften aus der Kombination von Halt und Weichgriff aufweisen.

Die erfindungsgemäße Haarpflegezusammensetzung zeigt Ihre Vorteile besonders bei Haarstyling Anwendungen, da sie die  
10 bisherige Einschränkung überwinden und durch ihre Zusammensetzung auch Formulierungen zugänglich macht, die den scheinbar gegensätzlichen Zusammenhang zwischen großen Tröpfchen während des Sprühvorganges und niedrige Viskosität auf der Haarfaser ermöglicht. Wobei die Haarspray Anwendungen  
15 guten Halt und guten Haarweichgriff(-gefühl) durch die Verwendung mindestens eines einzelnen Silikoncopolymeres ermöglichen. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit einer wässrigen Formulierung bei einem Anteil von weniger als 15% hydrophilem Monomer B). Diese führt ebenfalls zu einer Erhöhung  
20 des Weichgriffs und der Flexibilität.

Außerdem bieten die erfindungsgemäßen Silikoncopolymere den Vorteil insbesondere auch umweltfreundliche Aerosol- und Pumpspray Formulierungen mit einem Wassergehalt von mindestens  
25 10% aufzubauen, ohne einen zusätzlichen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel mit einem Siedpunkt von mehr als 105°C zu benötigen.

Die Haarpflegezusammensetzung beinhaltet 0,1-12 Gew.-%  
30 mindestens eines der erfindungsgemäßen Silikoncopolymere und/oder dessen Verseifungsprodukte. Besonders bevorzugt ist der Bereich 2-8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2,5-6 Gew.-%.

Im erfindungsgemäßen Silikoncopolymer werden durch die Verwendung von di- und/oder multifunktionellen Silikonmakromonomeren A) die organischen Polymerketten durch  
 5 Silikonketten kovalent verbrückt. Erfindungswesentlich ist, dass die Bildung unlöslicher Netzwerke verhindert wird. Dies gelingt auf dem Fachmann bekannte Weise, beispielsweise durch Kontrolle des Molekulargewichts und/oder Anpassung des Festgehalts während der Polymerisation. Bevorzugt zeigen die  
 10 erfindungsgemäßen Silikoncopolymere ein Molekulargewicht  $M_w$  von mindestens 30000 g/mol. Weiterhin bevorzugt ist das Molekulargewicht  $M_w$  höchstens 90000g/mol. Besonders bevorzugt liegt das Molekulargewicht  $M_w$  zwischen 35000-60000 g/mol. Die organischen Blöcke sind dabei aus unterschiedlichen Monomeren  
 15 aufgebaut. Sie enthalten sowohl hydrophile Monomere B) als auch hydrophobe Monomere C).

Geeignete Silikone A) sind lineare oder verzweigte Polysiloxane mit einer Kettenlänge von 10 bis 1000, wobei mindestens 10% der  
 20 eingesetzten Silikone zwei oder mehr radikalisch polymerisierbare Gruppen aufweisen. Bevorzugt weisen mindestens 50% der Silikone A) zwei polymerisierbare Gruppen an den Kettenenden auf.

25 Besonders bevorzugt ist mindestens ein Silikon A) welches der allgemeinen Formel (2) entspricht



wobei

30 R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, N-Propyl, Isopropyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl,

Isobutyl-, tert.-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl-,  
Neopentyl-, tert.-Pentyl, Hexylresten. Hexylreste  
usw., Alkoxyreste wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy,  
Propoxy, n-Butyloxy usw. Alkyl- und Alkoxyreste R  
5 können z.T. auch durch andere Reste substituiert sein  
wie, Halogen-, Mercapto-, Carboxyl-, Keto-, Enamine-,  
Amino-, Aminoethylamino-, Aryloxy-, Aryl-,  
Alkoxysilyl- oder Hydroxylreste.

R<sup>1</sup> eine polymerisierbare Gruppe bedeutet,

10 a und a' unabhängig voneinander 0 oder 1 sind,

n = 10 bis 1000,

bedeutet,

mit der Maßgabe, dass mindestens 10% der eingesetzten Silikone

A) zwei polymerisierbare Gruppen besitzen.

15

Geeignete polymerisierbare Reste R<sup>1</sup> sind Alkenylradikale mit 2-  
8 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind polymerisierbare Gruppen  
wie Vinyl-, Allyl-, Butenyl- und Acryloyloxyalkyl,

Methacryloyloxyalkylgruppe, die Alkylradikale enthält dabei 1-4

20 Kohlenstoffatome. Bevorzugt sind Vinylgruppen, 3-

Methacryloyloxypropyl-, Acryloyloxymethyl- und 3-

Acryloyloxypropylgruppen wie beispielsweise umfassend  $\alpha,\omega$ -

Divinyl-Polydimethylsiloxane,  $\alpha,\omega$ -Di-(3-acryloyloxypropyl)-

Polydimethylsiloxane,  $\alpha,\omega$ -Di-(3-methacryloyloxypropyl)-

25 Polydimethylsiloxane,  $\alpha$ -Monovinyl-Polydimethylsiloxane,  $\alpha$ -Mono-

(3-acryloyloxypropyl)-Polydimethylsiloxane,  $\alpha$ -Mono-

(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane,  $\alpha$ -Mono-(3-

methacryloyloxypropyl)-Polydimethylsiloxane.

30 Am meisten bevorzugte Silikone A sind sortenreine  $\alpha,\omega$ -

Divinylpolydimethylsiloxane der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-$

$\text{SiMe}_2(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{SiMe}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , die beispielsweise von der Wacker

Chemie AG, München, Deutschland unter dem Handelsname Polymer

PTS-P 1000 vertrieben werden, oder  $\alpha,\omega$ -Dimethacryloxypropylpolydimethyl-siloxane der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SiMe}_2(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{SiMe}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ , wobei n die obenstehende Bedeutung trägt.

5

Geeignete hydrophile Monomere B) sind beispielsweise ungesättigte organische Mono- und Polycarbonsäuren, wie zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Dicarbonsäuren wie zum Beispiel Fumarsäure und ungesättigte organische Säureanhydride zum Beispiel Maleinsäureanhydrid, ungesättigte Alkylmethacrylate und deren Mischungen.

10

Aber auch andere eignen sich als hydrophile Monomere B), wie ungesättigte Carbonsäureamide und Carbonitrile zum Beispiel Acrylamid und Acrylnitril oder auch ungesättigte Sulfonsäuren und deren Salze wie zum Beispiel Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure. Kationische Monomere wie Diallyldimethylammoniumchloride (DADMAC), 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid Chlorid (MAPTAC) und 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylat chlorid. Besonders bevorzugt werden Crotonsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure.

15

20

Das Silikoncopolymer und/oder dessen Verseifungsprodukt besteht bevorzugt aus 0,5-10%, besonders bevorzugt aus 3-6%, hydrophilem Monomer B).

25

Geeignete hydrophobe Monomere C) sind beispielsweise ungesättigte Alkohole und deren Ester wie beispielsweise Vinylester von verzweigten und unverzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1-15 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl 2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5-11

30

Kohlenstoffatomen wie zum Beispiel VeoVa9 und VeoVa10 (Handelsnamen von Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio, USA). Am meisten bevorzugt wird Vinylacetat.

- 5 Weitere hydrophobe Monomere C) können ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Ethen, Propen oder Buten und Isobutene sein.

Zudem sind als hydrophobe Monomere C) auch die folgenden Stoffe  
10 geeignet. Acrylsäure- und Methacrylsäureester und deren Mischungen wie beispielsweise Ester von verzweigten und unverzweigten Alkoholen mit Kohlenwasserstoffatomen von 1-15. Dabei werden besonders bevorzugt Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat  
15 , Propylmethacrylat, n-, iso-, und t-Butylacrylat, n-, iso- and t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbonylacrylat. Ebenso die Diester von Fumar- und Maleinsäure wie zum Beispiel Diethyl- und Disopropylester.

- 20 Speziell für Aerosol Haarsprays mit umweltfreundlicher Zusammensetzung, beispielsweise für den Gebrauch in den USA, müssen Systeme mit einem niedrigen Gehalt an organischen flüchtigen Inhaltsstoffen (low volatile organic compound - kurz- VOC) entwickelt werden aufgrund des sogenannten Clean Air  
25 Act. Dieser Umstand macht wässrige Systeme besonders interessant.

Außerdem sollte für eine einfache Anwendung auf/in nassem Haar das Lösungsmittel mit Wasser mischbar sein und das  
30 Stylingpolymer sollte keine Phasentrennung zeigen oder ausgefällt werden, wenn Wasser in das System eingetragen wird.

Es bietet sich also an, ein wässriges Lösungsmittel auszuwählen, um eine einfache Anwendbarkeit in nassem Haar zu ermöglichen und den Anteil an flüchtigen, organischen Komponenten zu limitieren.

5

Die Haarsprayzusammensetzung enthält ein passendes Lösungsmittel oder -gemisch welches mehr als 3% Wasser enthält und in der Sprayzusammensetzung zwischen 25-98% vorliegt.

- 10 Wässrig alkoholische Lösungsmittelgemische enthalten mindestens 2,94-88% Wasser und 12-97,06% eines Alkohols oder Mischungen aus Alkoholen und alkohollöslichen kosmetisch akzeptablen Lösungsmitteln wie Silikone, Alkane und verzweigte Alkane, Alkylcarbonate, Alkylactate, Aceton, Dialkylether oder
- 15 Alkylester. Beispielhaft aber nicht limitierend seien aufgeführt: Ethanol, Isopropanol, Pentane, lineare flüchtige Silikone wie beispielsweise Wacker-Belsil DM 1 plus, SLM 28032, SLM 28033 und SLM 28038 oder zyklische Silikone wie Wacker-Belsil CM040 (Wacker Chemie AG, München, Deutschland),
- 20 Dicaprylylcarbonat oder Butyllactat.

Bevorzugt werden Lösungsmischungen aus 15-60% Wasser und 40-85% Ethanol.

- 25 Die eingesetzten Silikoncopolymere, bei denen als hydrophile Monomere, Vertreter mit Säurefunktionen eingesetzt wurden, müssen in den Haarsprayanwendungen neutralisiert oder teilneutralisiert werden von 40-100%. Bevorzugt ist der Bereich von 70-100%. Als Basen zur Neutralisation werden organische
- 30 Basen wie Aminoalkohole wie beispielsweise 2-Amino-2-Methyl-1-propanol eingesetzt. Neben den organischen Basen können auch anorganische Basen wie beispielsweise Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Auch Mischungen aus anorganischen und organischen Basen

können eingesetzt werden. Die Menge an Base, die zum gewünschten Neutralisierungsgrad des Polymers benötigt wird, lässt sich mit der Gleichung (I) berechnen,

$$B[g] = \frac{S[\frac{mg}{g}] * b[\frac{g}{mol}] * N/100 * P[g]}{56,11[\frac{g}{mol}] * c/100 * 1000} = \frac{S * b * N}{56,11 * c * 1000} \quad (I)$$

wobei

B = Base in g

S = Säurezahl des Polymers [mg KOH/g Polymer]

10 P = Menge des Polymers [g]

b = Molgewicht der Base [g/mol]

c = Konzentration der Base [%]

N = Neutralisierungsgrad [%]

bedeuten.

15

In Pumpsprayanwendungen ist kein Treibgas notwendig. Hier wird lediglich das Lösungsmittel benötigt zusammen mit den üblichen Inhaltstoffen wie Neutralisations Agens und weiteren Hilfsstoffen.

20

Für Aerosole werden in der Haarsprayzusammensetzung 20-50% eines für kosmetische Haaranwendungen passenden Treibgases eingesetzt. Übliche Treibgase aus der Reihe der Kohlenwasserstoffe wie Propan, Butan und Isobutan als auch  
25 nicht Kohlenwasserstoffartige Treibgase wie beispielsweise Dimethylether, Kohlendioxid und Stickstoff und deren Mischungen.

Als bevorzugtes Treibgas wird Dimethylether eingesetzt.

30

Die Haarpflegezusammensetzung kann weitere Zusatzstoffe enthalten, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend anionische, kationische oder nichtionische Tenside, Parfums, Lichtschutzfilter, Konservierungsmittel, Korrossionsschutzmittel, Proteine, Vitamine, Polymere, pflanzliche-, synthetische- oder Mineralöle und jeden beliebigen anderen klassischerweise in kosmetischen Zusammensetzungen verwendeten Zusatzstoff enthaltend beispielsweise Weichmacher zur Variation und Einstellung der Filmeigenschaften wie zum Beispiel Stearate, Citrate, polyetherfunktionelle Silikone, arylfunktionelle Silikone, Glycerin, Fettalkohole, Oleate, Phtalate, Glykole oder Konditioner wie Fettalkohole, andere Silikonfluide und Harze, arylhaltige Silikone zur Glanzverbesserung wie beispielsweise Phenyl trimethicone, Dimethylsiloxylphenyl dimethicone mit einem Brechungsindex  $> 1,46$ , oder Konditionierende Agentien die der Frisur Volumen verleihen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Haarpflegezusammensetzung erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden und ist dadurch gekennzeichnet, dass alle Komponenten mit 0,1-12 Gew.-% des erfindungsgemäßen Silikoncopolymers und/oder dessen Verseifungsprodukt vermischt werden, welches aus

- A) 0,1-50% eines oder mehrerer Silikone, wobei mindestens 10% dieser Silikone mindestens zwei polymerisierbare Gruppen aufweisen,
  - B) 0,5-14% eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und
  - C) 30-99,4% eines oder mehrerer hydrophober Monomere
- besteht.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Haarpflegezusammensetzungen erfolgt als Haarspray, Styling-Mousse, Styling-Gel, Shampoo, Haarspülung, Haarkur, Lotion oder Creme.



**Beispiele**

Herstellung des Silikoncopolymers 1 (erfindungsgemäß)

- 5 In einem 150 l Rührkessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen werden 39,95 kg Ethylacetat, 3,01 kg Isopropanol, 10,19 kg Polymer PTS-P 1000, 1,11 kg Crotonsäure, 0,492 kg VeoVa 10, 3,05 kg Vinylacetat und 0,193 kg Polyphenylvinyliden = PPV (tert-Butylperpivalat, 75%ige Lösung in Aliphaten) vorgelegt. Unter Rühren wird auf 70°C aufgeheizt (= Reaktionsbeginn). Zehn Minuten nach Reaktionsbeginn wird die Dosierung einer Mischung aus 1,11 kg Crotonsäure, 3,94 kg VeoVa 10 und 24,41 kg Vinylacetat eingefahren. Die Monomerdosierung erfolgt mit einheitlicher Dosiergeschwindigkeit und erstreckt
- 15 sich über einen Zeitraum von 4 h. Dreißig Minuten nach Reaktionsbeginn werden 0,075 kg PPV zugeben. Weitere Stoßdosierungen des Initiators erfolgen im Abstand von 30 min über einen Zeitraum von 5 h (jeweils 0,075 kg PPV, letzte Stoßdosierung 5 h nach Reaktionsbeginn). Nach der letzten
- 20 Initiatorzugabe wird noch 2 h bei 70°C nachpolymerisiert. Anschließend wird der Ansatz zum Destillieren aufgeheizt. Die erhaltene Polymerschmelze wird mit einer Temperatur von etwa 130°C abgelassen.

- Analysen: Säurezahl 30,6 mg KOH/g, Viskosität (Höppler, 10% ige Lösung in Ethylacetat) = 2,0 mPas, SEC  $M_w = 42414$ ,  $M_n = 8716$ , Polydispersität 4,87,  $T_g = 39,2^\circ\text{C}$ .
- 25

Herstellung des Silikoncopolymers 2 (erfindungsgemäß)

- In einem 3 l Laborreaktor werden 649,77 g Ethylacetat, 48,91 g Isopropanol, 251,09 g Polymer PTS-P 1000, 27,29 g Crotonsäure, 12,12 g VeoVa 10, 75,13 g Vinylacetat und 4,77 g PPV vorgelegt. Unter Rühren wird auf 70°C aufgeheizt (= Reaktionsbeginn). Zehn Minuten nach Reaktionsbeginn wird die Dosierung einer Mischung
- 30

aus 27,29 g Crotonsäure, 97,05 g VeoVa 10 und 601,71 g Vinylacetat eingefahren. Die Monomerdosierung erfolgt mit einheitlicher Dosiergeschwindigkeit und erstreckt sich über einen Zeitraum von 4 h. Dreißig Minuten nach Reaktionsbeginn werden 1,85 g PPV zugeben. Weitere Stoßdosierungen des Initiators erfolgen im Abstand von 30 min über einen Zeitraum von 5 h (jeweils 1,85 g PPV, letzte Stoßdosierung 5 h nach Reaktionsbeginn). Nach der letzten Initiatorzugabe wird noch 2 h bei 70 °C nachpolymerisiert. Anschließend wird der Ansatz zum Destillieren aufgeheizt.

Analysen: Säurezahl 32,4 mg KOH/g, Viskosität (Höppler, 10% ige Lösung in Ethylacetat) = 2,4 mPas, SEC  $M_w$  = 86605,  $M_n$  = 11567 Polydispersität 7,49,  $T_g$  = 37,9°C.

Herstellung des Silikonpolymers 3 (nicht erfindungsgemäß)  
In einem 150 l Rührkessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen werden 31,59 kg Ethylacetat, 5,88 kg Isopropanol, 0,408 kg Dehesive 929, 1,47 kg Vinylacetat und 0,022 kg PPV vorgelegt. Unter Rühren wird auf 70°C aufgeheizt (= Reaktionsbeginn). Nach Erreichen der Innentemperatur von 70°C wird die Initiatordosierung (0,107 kg PPV in 2,76 kg Ethylacetat) über 310 Minuten gestartet. Zehn Minuten nach Reaktionsbeginn wird die Monomerdosierung (3,27 kg Dehesive 929, 11,76 kg Vinylacetat) über 4h gestartet. Nach Ende der beiden Dosierungen wird noch zwei Stunden bei 70°C auspolymerisiert. Anschließend wird der Ansatz zum Destillieren aufgeheizt. Die erhaltene Polymerschmelze wird mit einer Temperatur von ca. 130°C abgelassen.

Analysen: Säurezahl 0,561 mg KOH/g, Viskosität (Höppler, 10% ige Lösung in Ethylacetat) = 1,33 mPas, SEC  $M_w$  = 14255,  $M_n$  = 4912, Polydispersität 2,90,  $T_g$  = 27,0°C.

Herstellung des Silikoncopolymers 4 (erfindungsgemäß)

In einem 150 l Rührkessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen werden 26,47 kg Ethylacetat, 5,57 kg Isopropanol, 4,43 kg VIPO 300, 2,33 kg Crotonsäure, 2,61 kg VeoVa 10, 11,19 kg Vinylacetat und 0,163 kg PPV vorgelegt.

5 Unter Rühren wird auf 70°C aufgeheizt (= Reaktionsbeginn). Bei Reaktionsbeginn wird mit der Dosierung von 0,63 kg PPV in 5,59 kg Ethylacetat über einen Zeitraum von 510 min begonnen.

Zehn Minuten nach Reaktionsbeginn wird die Dosierung einer Mischung aus 1,40 kg Crotonsäure, 1,12 kg VeoVa 10, 5,59 kg Vinylacetat und 2,98 kg VIPO 300 (ein  $\alpha,\omega$ -Divinylsilikon mit mittlerer Kettenlänge 133) eingefahren. Die Monomerdosierung erfolgt mit einheitlicher Dosiergeschwindigkeit und erstreckt sich über einen Zeitraum von 120 Minuten. 20 Minuten nach Ende dieser Monomerdosierung wird eine weitere Monomerdosierung

15 (5,59 kg Vinylacetat, 1,17 kg VIPO 300) über 300 Minuten gestartet. Nach Ende aller Dosierungen wird noch 2 h bei 70°C nachpolymerisiert. Anschließend wird der Ansatz zum Destillieren aufgeheizt.

Analysen: Säurezahl 67,1 mg KOH/g, Viskosität (Höppler, 10% ige Lösung in Ethylacetat) = 1,5 mPas, SEC  $M_w$  = 26049,  $M_n$  = 7670 Polydispersität 3,4,  $T_g$  = 46,0°C.

Die oben beschriebenen Silikoncopolymere 1, 2, 3 und 4 werden im Folgenden in Haar-Styling Formulierungen / Zusammensetzungen eingesetzt. Diese folgenden Beispiele sind Grundrezepturen, 25 welche mit weiteren Zusatzstoffen, wie oben aufgeführt, nach dem Fachmann bekannten üblichen Konzentrationen erweitert werden können.

30 Herstellung Aerosol Haar-Spray: Silikoncopolymere werden im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch wie beispielsweise Wasser/Ethanol unter Rühren gelöst. Bei Silikoncopolymeren die Säuregruppen tragen, wird dem Lösungsmittel oder

Lösungsmittelgemisch zuerst die entsprechende Menge an Base, wie beispielsweise Aminomethylpropanol- die je nach Neutralisierungsgrad berechnet wurde- zugesetzt. Das Silikoncopolymer wird dann unter Rühren gelöst. Bei Zusatz weiterer Additive werden diese ebenfalls unter Rühren gelöst. Je nach Additiv wird die Lösung durch Erwärmen bis zu 40°C schneller erhalten.

Die erhaltene Polymerlösung wird in die Aerosoldosen abgefüllt und in einer Aerosolabfüllanlage mit dem entsprechenden Treibgas oder Treibgasgemisch bestückt.

Die Herstellung von Pump-Haarspray erfolgt analog. Jedoch benötigt man kein Treibgas. Die Polymerlösungen werden in Pumpsprayverpackungen abgefüllt.

Beispiel 1: Aerosol-Haar-Spray mit 3 Gew.-% Silikoncopolymer  
Die Zusammensetzung des Haar-Sprays ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Stoff	Konzentration [Gew.-%]
Ethanol	34,43
Aminomethylpropanol 30%ig	0,46
Wasser	22,11
Silikoncopolymer 1 oder 2 oder 3	3,00
Dimethylether	40,00

Beispiel 2: Aerosol-Haar-Spray mit 4,5 Gew.-% Silikoncopolymer  
Die Zusammensetzung dieser Haar-Sprays ist in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 2

<b>Stoff</b>	<b>Konzentration [Gew.-%]</b>
Ethanol	33,33
Aminomethylpropanol 30%ig	0,67
Wasser	21,50
Silikoncopolymer 1 oder 2 oder 3	4,50
Dimethylether	40

5

Beispiel 3: Aerosol-Haar-Spray mit 6 Gew.-% Silikoncopolymer  
 Die Zusammensetzung dieser Haar-Sprays ist in der Tabelle 3  
 10 wiedergegeben.

Tabelle 3

<b>Stoff</b>	<b>Konzentration [Gew.-%]</b>
Ethanol	37,58
Aminomethylpropanol 30%ig	0,35
Wasser	24,07
Silikoncopolymer 1 oder 2 oder 3	6,00
Dimethylether	32,00

15

Beispiel 4: Pump-Haar-Sprays mit 10 Gew.-% Silikoncopolymer  
 Die Zusammensetzung dieser Pump-Haar-Sprays ist in der Tabelle  
 4 wiedergegeben.

20

Tabelle 4

Stoff	Konzentration [Gew.-%]
Ethanol	54,30
Aminomethylpropanol 30%ig	0,80
Wasser	34,90
Silikoncopolymer 1 oder 2 oder 3	10,00

## 5 Herstellung von Styling Mousse:

In Wasser wird die Base, wie beispielsweise

Aminomethylpropanol, zusammen mit dem Emulgator, wie

beispielsweise PEG-40 Hydrogenated Castor Oil, unter Rühren  
gelöst. Diese Mischung wird auf max. 50°C erwärmt und das

10 Silikoncopolymer portionsweise unter Rühren darin gelöst. Je  
nach Empfindlichkeit gegenüber Wärme - werden weitere Additive  
bei 50°C oder nach Abkühlen bei Raumtemperatur zugegeben und  
unter weiterem Rühren gelöst. Die abgekühlte Lösung wird in  
Dosen abgefüllt und mit dem Treibgas oder Treibgasgemisch  
15 bestückt.

Beispiel 5: Styling Mousse mit 3 Gew.-% Silikoncopolymer.

Die Zusammensetzung dieser Styling Mousse ist in der Tabelle 5  
wiedergegeben.

Tabelle 5

<b>Stoff</b>	<b>Konzentration [Gew.-%]</b>
Aminomethylpropanol 30%ig	1,06
Wasser	74,80
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil (Cremophor RH 40 von BASF AG , Ludwigshafen, Deutschland)	0,50
Silikoncopolymer 4	3,00
Polyquaternium-10 (UCARE Polymer JR 400 der Firma Amerchol Corporation, Piscataway, USA)	0,80
Amodimethicone, Cetrimonium Chloride, Trideceth-10 (Wacker-Belsil® ADM 6057 E, der Firma Wacker Chemie AG, München, Deutschland)	0,30
Cocamidopropyl Betaine (Genagen CAB 818 30% der Firma Clariant GmbH, Frankfurt, Deutschland)	11,04
Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Butylparaben, Propylparaben und Isobutylparaben (Phenonip der Firma Schülke & Mayr GmbH, Norderstedt, Deutschland)	0,50
Propan/Butan	8,00

Die so erhaltenen Haarpflegezusammensetzungen wurden verschiedenen Tests unterzogen die Ihre Eigenschaften auf Haaren zeigen.

## 5 **Curl retention**

And diesem Modell zur Ermittlung der Haarfixierung bei hohen Luftfeuchtigkeiten werden die prozentualen Veränderungen von Ausgangs- zu Endlänge von definiert präparierten Locken im Vergleich zu Haartressenlänge aufgezeichnet. Die Curl Retention  
10 Eigenschaften von Haar Styling Produkten werden bei 23°C und 90% relative Luftfeuchtigkeit über einen Zeitraum von 24 Stunden verfolgt.

Es werden aus braunem europäischem Haar 15 cm Länge Haartressen  
15 als Bündel a 3,5 g zusammengestellt und mit einem Bindfaden gebunden und mit einem geeigneten Klebstoff dauerhaft fixiert. Die Haartressen werden mit Shampoo gewaschen und mit vollentsalztem (=VE) Wasser ausgewaschen. Die Haartressen werden gekämmt und auf einen Kunststoffstab mit einem  
20 Durchmesser von 1,4 cm gewickelt, mit einer Hülle temporär fixiert und bei 50°C über Nacht getrocknet. Die Locken werden von den Kunststoffstäben vorsichtig abgestreift und anschließend nach dem Abkühlen mit dem zu testenden Spray gleichmäßig besprüht. Nach einer einstündigen Trocknungsphase  
25 bei Raumtemperatur werden die Locken an einer skalierten Hängevorrichtung in einen Klimaschrank bei 23°C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit befestigt. Zuvor wurde die Ausganglänge der Locke bestimmt und notiert. In bestimmten Zeitintervallen werden die Lockenlängen, das heißt die  
30 Veränderung zur Ausgangslänge über einen Zeitraum von 24 h abgelesen.



Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (II),

$$\% \text{CURL RETENTION} = \frac{L - L_t}{L - L_0} \times 100 \quad (\text{II})$$

5 wobei m

L = Länge der Haartresse

L<sub>0</sub> = Ausgangslänge der Locke

L<sub>t</sub> = Länge der Locke nach/während der Messung  
bedeuten.

10

Die Figur 1 zeigt beispielhaft die Ergebnisse dieses Tests für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 mit 3 Gew.-% Silikoncopolymer 1 und 2, sowie Beispiel 3 mit 6 Gew.-% Silikoncopolymer 1 im Vergleich zu dem nicht erfindungsgemäßen Beispiel 3 mit 6 Gew.-% Silikoncopolymer 3.

15

Bei weiteren analog durchgeführten Versuchen ergab sich, dass erfindungsgemäße Silikoncopolymere bei Einsatzkonzentration von 2-12 Gew.-% gute Curl retention Werte zeigen. Insbesondere ab 3 Gew.-% erhält man einen sehr guten Halt bei hoher Luftfeuchtigkeit, der selbst nach 24 h noch Curl retention Resultate im Bereich 75-95% liefert. Das nicht erfindungsgemäße Beispiel 3 mit 6 Gew.-% Silikoncopolymer 3 zeigt dahingegen einen sehr starken Abfall auf etwa 45% innerhalb dieser Zeit.

25

### **Elastizität/Flexibilität/Plastizität**

Zur Bestimmung und Beurteilung der Flexibilität und Elastizität des Polymerfilms im Haar wird die Drei-Punkt-Biegesteifigkeit bestimmt. Haartressen aus braunem, europäischem Haar von 20 cm Länge werden gewaschen und getrocknet. Die Haare werden in einem Abstand von 20 cm Entfernung gleichmäßig mit Aerosolsprays jeweils 3 sec. auf jeder Seite besprüht. Bei Verwendung eines Pumpsprays erfolgen je 10 Hübe auf jeder

30

Seite. Pro Produkt werden 5 Tressen verwendet. Die behandelten Tressen werden 24 h im Klimaraum konditioniert.

Die Untersuchungen der erfindungsgemäßen

- 5 Haarpflegezusammensetzungen zeigen einen sehr flexiblen Polymerfilm der sehr gutes elastisches Verhalten aufweist. Die Ergebnisse können Idealwerte von 1,00 liefern oder sind sehr nahe am Idealwert für elastisches und flexibles Verhalten wie in der Literatur beschrieben. Details der Messapparatur und der
- 10 Messmethodik sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise in den folgenden Literaturstellen beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung auch Gegenstand dieser Anmeldung sein soll: Dynamic hairspray analysis. I. Instrumentation and preliminary results, J. Jachowicz , Y. Kao,
- 15 J. Soc.Cosmet. Chem , p.73, 47 (1996); Dynamic hair spray analysis. II. Effect of polymer, hair type, and solvent composition, J. Jachowicz , Y. Kao, J. Soc.Cosmet. Chem , p.281, 52 (2001); Mechanical analysis of elasticity and flexibility of virgin and polymer-treated hair fiber
- 20 assemblies, J. Jachowicz, R. McMullen, J. Cosmet. Sci., p.345, 53 (2002).

### **Klebrigkeit und Trocknungszeit**

- Während der Anwendung eines Haarsprays entweicht beziehungsweise
- 25 verflüchtigt sich ein Teil des Lösungsmittels. In dieser Zeit verändert sich auch das Empfinden bei Berührung der Haare von klebrig und nicht-klebrig. Der Effekt beruht auf der Weichmacherfunktion des Lösungsmittels und hängt von verschiedenen Faktoren ab wie beispielsweise Gewicht des Sprays,
- 30 Temperatur und Luftzirkulation. Bei diesem einfachen Test werden die genannten Faktoren konstant gehalten um einen Vergleich zwischen verschiedenen Formulierungen zu ermöglichen. Man verwendet 15 cm lange, 3,5g schwere Haartressen aus braunem,

europäischem Haar. Die Haartresse wird in 10 cm Abstand 4 Sekunden besprüht und dabei gedreht. Direkt nach dem Sprühvorgang, werden die Haartressen wiederholt von oben nach unten betastet, bis die Haartresse vollständig als trocken empfunden wird. Dabei werden folgende Zeiten registriert:

- a) Zeit vom Start bis die Haartresse als klebrig empfunden wird
- b) Zeit vom Start bis die Haartresse als nicht mehr klebrig empfunden wird
- 10 c) Zeit vom Start bis die Haartresse als völlig getrocknet bewertet wird.

Die Tests werden mehrmals wiederholt. Figur 2 zeigt die Ergebnisse für 5 Beispiele. Haarspray 1 entspricht der Beispielsrezeptur 3 bei dem das Silikoncopolymer 3 eingesetzt wurde. Haarspray 2 entspricht der Beispielrezeptur 1 bei der das Silikoncopolymer 1 eingesetzt wurde und Haarspray 3 entspricht der Beispielrezeptur 3 bei der Silikoncopolymer 1 eingesetzt wurde.

Im Paneltest werden schnelle Trocknungszeiten der erfindungsgemäßen Beispiele festgestellt. Die Zeitphase in der das besprühte Haar als klebrig empfunden wird ist trotz eines höheren Wassergehaltes in den Rezepturen, mit einer Dauer zwischen 20-30 Sekunden, sehr kurz.

### **Paneltest**

In einem Paneltest bekommen 12 Testpersonen jeweils 6 behandelte Haartressen a 20cm und 3,5g von braunem, europäischem Haar. Die Haartressen werden in einem Abstand von 15 cm auf jeder Seite je zwei Sekunden (Aerosol) oder mit 4 Hieben (Pumpspray) besprüht. Die Tressen werden über Nacht im Klimaraum bei 23°C und 60% relativer Luftfeuchte konditioniert. Eine Haartresse ist eine

bekannte Referenz. Die Haartressen sind mit einer dreistelligen Codierung gekennzeichnet, so dass die Probanden keine Kenntnis des Produktes bekommen. Jeder Proband bekommt ein individuelles Tressenset. Die Proben werden von den Probanden in eine

5 Reihenfolge gebracht und mit einer Bewertung versehen. Es werden dabei folgende Eigenschaften bewertet:

Steifheit / Flexibilität

Bewertet wird mit einer fünfstelligen Skala beispielsweise für  
10 die Flexibilität sehr steif (1) bis sehr flexibel (5) oder für die Steifheit dann für sehr flexibel (1) und für sehr steif (5).

Angenehmer Haarweichgriff vor dem Kämmen

Bewertet wird auf einer Skala von 1-5 wie angenehm der Haargriff  
15 empfunden wird. Von sehr hart/unnatürlich (1) bis sehr weich/natürlich (5).

Knistern (und Brechen des Polymerfilms)

Bewertet wird auf einer Skala von 1-5 wie laut der Polymerfilm  
20 oder die Fixierungspunkte bricht/brechen. Von sehr laut (1) bis sehr leise (5).

Adhäsion: Halt und Vernetzung

Die Probanden ziehen die Haartressen horizontal auseinander und  
25 bewerten wie gut eine Vernetzung der Haarfasern durch das Haarspray aufgebaut wird und wie gut diese haftet auf einer Skala von 1-5: keine Vernetzung/kurzfristiger Halt (1) bis sehr gute Vernetzung (dauerhafter Halt = 5).

30 Trockenkämmbarkeit

Nach Beurteilung der Punkte Knistern und Adhäsion werden die Haartressen mit einem schwarzen Kamm durchgekämmt. Die

Leichtigkeit des Durchkämmens wird dabei auf einer Skala von 1-5 bewertet.

- 5      keinen oder nur sehr geringen Widerstand beim Durchkämmen
- 4      mäßigen Widerstand beim Durchkämmen
- 5      3      mäßigen bis deutlichen Widerstand beim Durchkämmen
- 2      starken Widerstand beim Durchkämmen
- 1      nicht kämmbar

#### Schuppenbildung

- 10 Während des Durchkämmens kann das Polymer von den Haaren abgestreift werden und als Rückstand anfallen, der ähnlich einer Schuppenbildung aussieht. Die Beurteilung findet zeitgleich mit der Trockenkämmbarkeit statt. Die Probanden beurteilen visuell das Auftreten von Rückständen auf dem schwarzen Kamm auf einer
- 15 Skala von 1-5. Von keinem deutlichem sichtbaren Rückstand (1) bis nicht sichtbaren Rückstand (5).

#### Angenehmer Haargriff nach dem Kämmen

- Bewertet wird auf einer Skala von 1-5 wie angenehm der Haargriff
- 20 empfunden wird. Von sehr hart/unnatürlich (1) bis sehr weich/natürlich (5).

#### Statische Aufladung

- Die Haartressen werden 2 h im Klimaraum bei 23°C und 60% Luftfeuchte konditioniert. Danach werden die Tressen dreimal
- 25 aufeinander folgend rasch und kräftig durchgekämmt. Das Ausmaß der statischen Aufladung (Fly-Away effect) wird visuell auf einer Skala von 1-5 bewertet. Von starkem Fly-Away Effekt (1) bis kein Fly-Away Effekt (5).

30

Zusammenfassend ergab sich aus diesen Tests die Figur 3. Sie zeigt das Ergebnis des Vergleichs der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit Silikoncopolymeren 1 und 2 in

Konzentrationen von 3 Gew.-%, 4,5 Gew.-% und 6 Gew.-% mit kommerziellen Produkten (Benchmark 1 bis 3). Dabei zeigten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine deutliche Verbesserung der Kombination aus Halt, Flexibilität und weichem angenehmen Griff, der einen natürlichen Halt ausmacht. Während die kommerziellen Produkte Silikone als Konditioner in der Rezeptur einsetzen, um das gezeigte Verhalten erlangen zu können, können die erfindungsgemäßen Silikoncopolymere wegen ihres Hybridcharakters, durch Variation der Einsatzmenge, auf ein gewünschtes Profil an Halt und Griffweichheit eingestellt werden.

**Patentansprüche:**

1. Haarpflegezusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1-12 Gew.-% mindestens eines Silikoncopolymer  
 5 oder/und dessen Verseifungsprodukte enthalten, welches aus  
     A) 0,1-50% eines oder mehrerer Silikone, wobei  
        mindestens 10% dieser Silikone mindestens zwei  
        polymerisierbare Gruppen aufweisen,  
     B) 0,5-14% eines oder mehrerer hydrophiler Monomere  
 10 und  
     C) 30-99,4% eines oder mehrerer hydrophober Monomere  
    besteht.
2. Haarpflegezusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch  
 15 gekennzeichnet, dass mindestens 50% der Silikone A) zwei  
    polymerisierbare Gruppen an den Kettenenden aufweisen.
3. Haarpflegezusammensetzungen gemäß Anspruch 1 oder 2,  
    dadurch gekennzeichnet, dass das Silikoncopolymer oder/und  
 20 dessen Verseifungsprodukte aus 0,1-40% Silikon A) besteht.
4. Haarpflegezusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 3,  
    dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Silikon A) ein  
    Silikonmakromonomer mit der allgemeinen Formel (1) ist



wobei

R unabhängig von einander, einen einwertigen, linearen  
 30 oder zyklischen, Si-C-gebundenen, gegebenenfalls  
    substituierten Kohlenwasserstoffrest oder einen  
    Alkoxyrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest

R<sup>1</sup> eine polymerisierbare Gruppe bedeutet

n 10 bis 1000  
bedeuten.

5. Haarpflegezusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 4,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass das Silikoncopolymer oder/und dessen Verseifungsprodukte aus 0,5-10% hydrophiles Monomer B) besteht.
6. Haarpflegezusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 5,  
10 dadurch gekennzeichnet, dass das Silikoncopolymer oder/und dessen Verseifungsprodukte aus 3-6% hydrophilem Monomer B) besteht.
7. Haarpflegezusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 6,  
15 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein hydrophiles Monomer B) eine radikalisch polymerisierbare Carbonsäure ist, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Crotonsäure oder Acrylsäure.
- 20 8. Haarpflegezusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein hydrophobes Monomer C) ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Vinylester oder Ester der Acryl- oder Methacrylsäure.
- 25 9. Haarpflegezusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein hydrophobes Monomer C) Vinylacetat ist.
- 30 10. Verfahren zur Herstellung der Haarpflegezusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass alle Komponenten mit 0,1-12 Gew.-% mindestens eines Silikoncopolymer und/oder dessen Verseifungsprodukt vermischt werden, welches aus



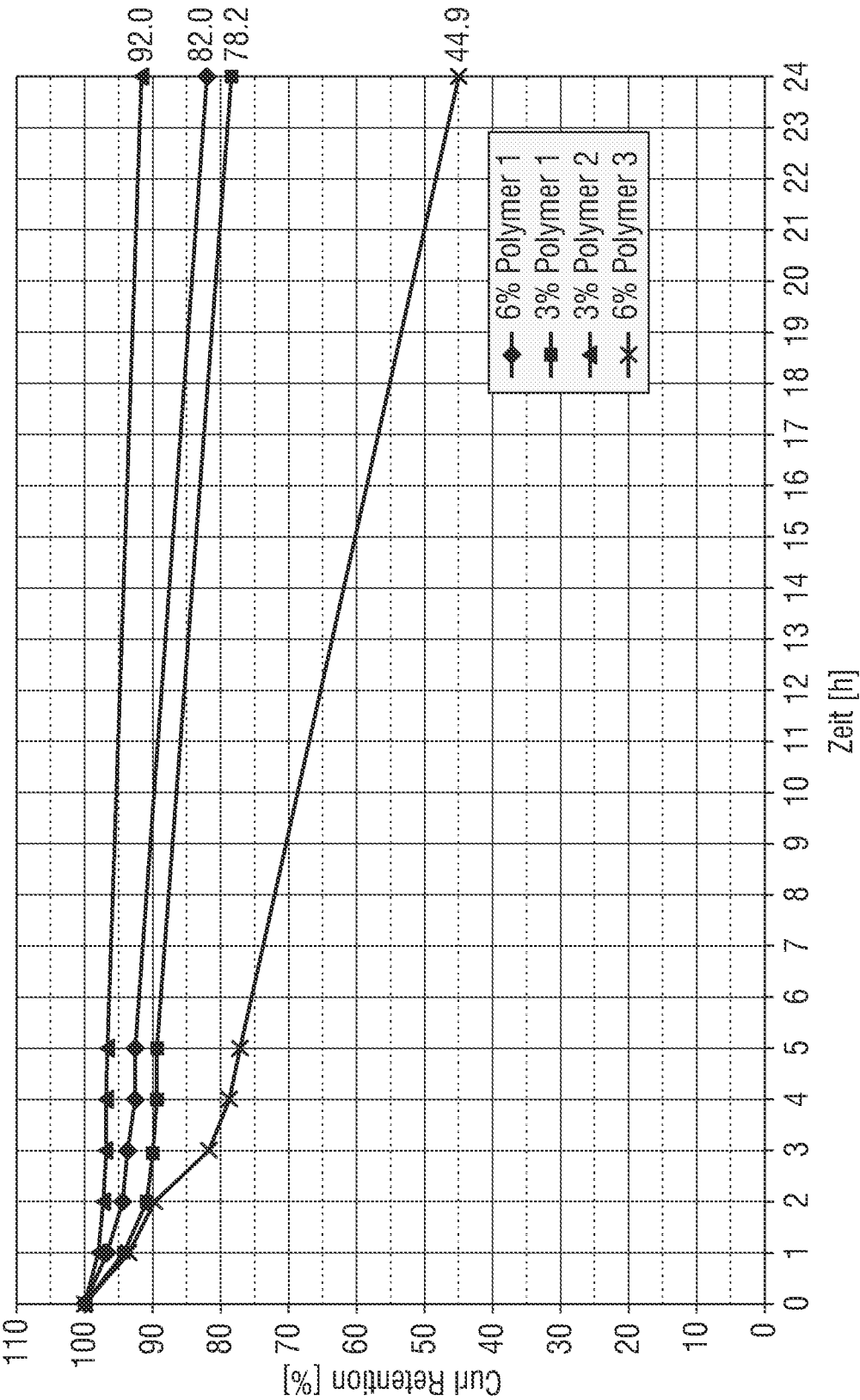
A) 0,1-50% eines oder mehrerer Silikone, wobei mindestens 10% dieser Silikone mindestens zwei polymerisierbare Gruppen aufweisen,

B) 0,5-14% eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und

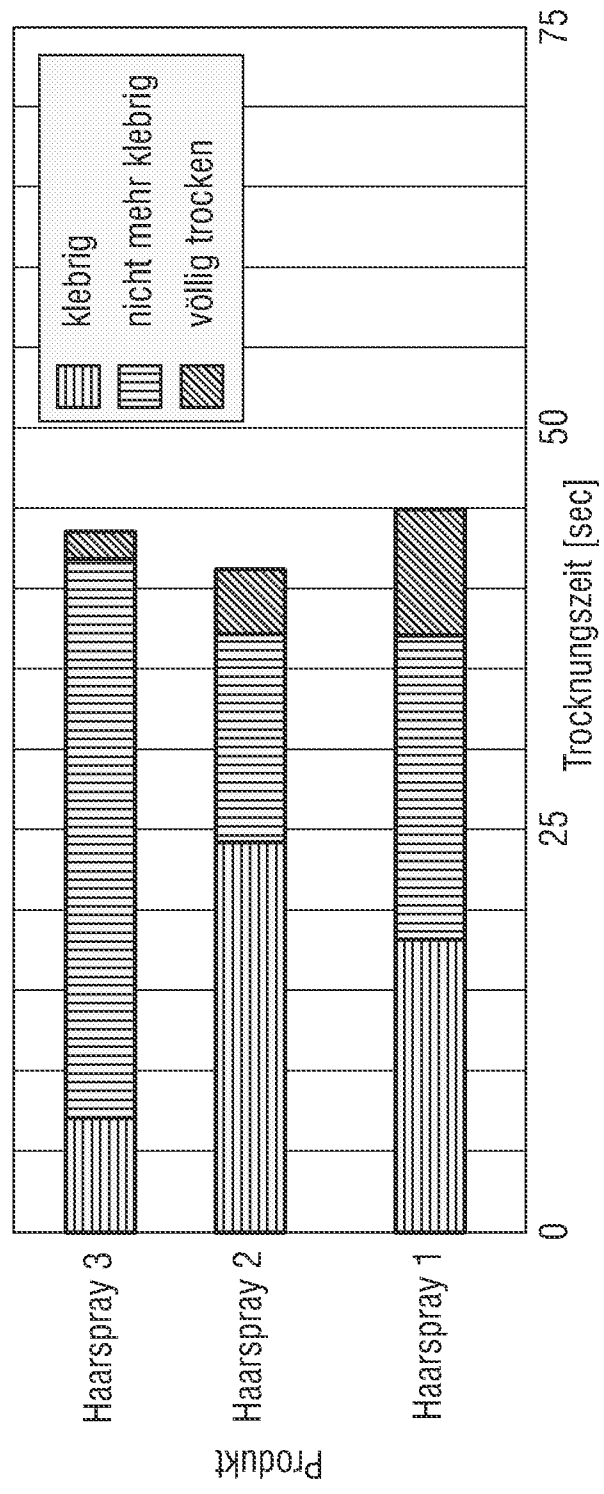
C) 30-99,4% eines oder mehrerer hydrophober Monomere besteht.

11. Verwendung der Haarpflegezusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 9 als Haarspray, Styling-Mousse, Styling-Gel, Shampoo, Haarspülung, Haarkur, Lotion oder Creme.

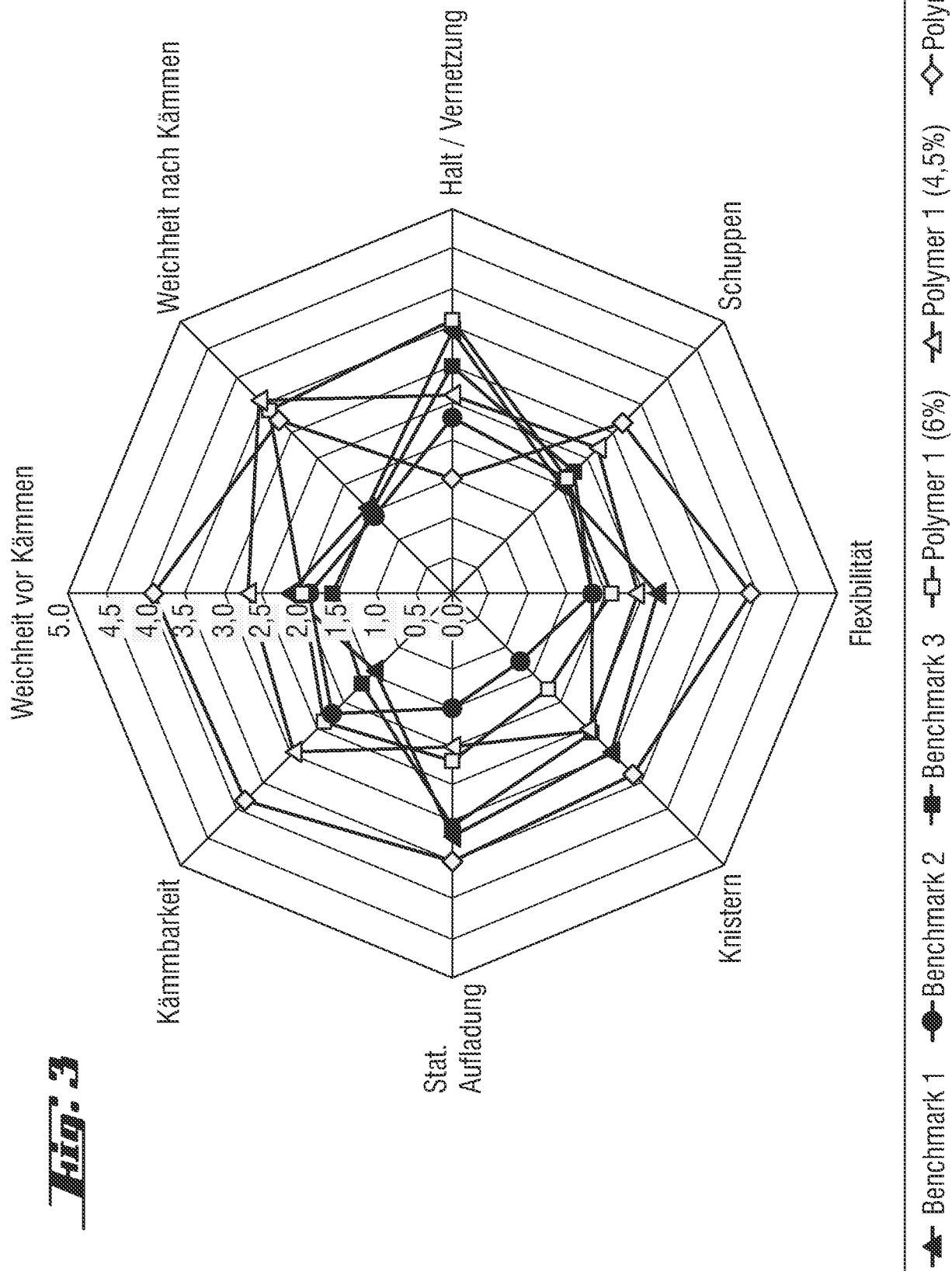
**Fig. 1**



**Fig. 2**



3 / 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/051882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. A61K8/89 A61Q5/06

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)

A61K A61Q

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.
Y	WO 03/085035 A (WACKER POLYMER SYSTEMS ET AL.) 16 October 2003 (2003-10-16) cited in the application page 5, lines 7-32; claims page 13, lines 6-9	1-11
X	WO 2004/065437 A (WACKER POLYMER SYSTEMS ET AL.) 5 August 2004 (2004-08-05) page 4, last paragraph - page 5, paragraph 1 page 16, line 9; claims	1-11
Y	EP 0 412 704 A2 (PROCTER & GAMBLE) 13 February 1991 (1991-02-13) cited in the application claims	1-11



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.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2007

Date of mailing of the international search report

19/06/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, Ruth

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/051882

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03085035	A	16-10-2003	AT 299160 T	15-07-2005
			CA 2480840 A1	16-10-2003
			CN 1646607 A	27-07-2005
			DE 10215962 A1	30-10-2003
			EP 1492837 A1	05-01-2005
			ES 2243894 T3	01-12-2005
			JP 2005527666 T	15-09-2005
			MX PA04009882 A	07-12-2004
			US 2005143547 A1	30-06-2005
WO 2004065437	A	05-08-2004	AU 2003290084 A1	13-08-2004
			CN 1742030 A	01-03-2006
			DE 10301975 A1	29-07-2004
			EP 1585775 A1	19-10-2005
			JP 2006513297 T	20-04-2006
			US 2006074187 A1	06-04-2006
EP 0412704	A2	13-02-1991	AT 179323 T	15-05-1999
			AU 624014 B2	28-05-1992
			AU 6015890 A	07-02-1991
			BR 9003860 A	03-09-1991
			CA 2022467 A1	08-02-1991
			CN 1049784 A	13-03-1991
			DE 69033073 D1	02-06-1999
			DE 69033073 T2	25-11-1999
			DK 412704 T3	01-11-1999
			ES 2132064 T3	16-08-1999
			GR 3030477 T3	29-10-1999
			HK 1012999 A1	23-06-2000
			IE 902824 A1	27-02-1991
			JP 2944718 B2	06-09-1999
			JP 3128311 A	31-05-1991
			MX 173186 B	07-02-1994
			TR 25185 A	01-11-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051882

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. A61K8/89 A61Q5/06

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
A61K A61Q

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)

EP0-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 03/085035 A (WACKER POLYMER SYSTEMS ET AL.) 16. Oktober 2003 (2003-10-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeilen 7-32; Ansprüche Seite 13, Zeilen 6-9 -----	1-11
X	WO 2004/065437 A (WACKER POLYMER SYSTEMS ET AL.) 5. August 2004 (2004-08-05) Seite 4, letzter Absatz - Seite 5, Absatz 1 Seite 16, Zeile 9; Ansprüche -----	1-11
Y	EP 0 412 704 A2 (PROCTER & GAMBLE) 13. Februar 1991 (1991-02-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-11

☐ 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

12. Juni 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/06/2007

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, Ruth

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051882

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03085035	A	16-10-2003	AT 299160 T	15-07-2005
			CA 2480840 A1	16-10-2003
			CN 1646607 A	27-07-2005
			DE 10215962 A1	30-10-2003
			EP 1492837 A1	05-01-2005
			ES 2243894 T3	01-12-2005
			JP 2005527666 T	15-09-2005
			MX PA04009882 A	07-12-2004
			US 2005143547 A1	30-06-2005
WO 2004065437	A	05-08-2004	AU 2003290084 A1	13-08-2004
			CN 1742030 A	01-03-2006
			DE 10301975 A1	29-07-2004
			EP 1585775 A1	19-10-2005
			JP 2006513297 T	20-04-2006
			US 2006074187 A1	06-04-2006
EP 0412704	A2	13-02-1991	AT 179323 T	15-05-1999
			AU 624014 B2	28-05-1992
			AU 6015890 A	07-02-1991
			BR 9003860 A	03-09-1991
			CA 2022467 A1	08-02-1991
			CN 1049784 A	13-03-1991
			DE 69033073 D1	02-06-1999
			DE 69033073 T2	25-11-1999
			DK 412704 T3	01-11-1999
			ES 2132064 T3	16-08-1999
			GR 3030477 T3	29-10-1999
			HK 1012999 A1	23-06-2000
			IE 902824 A1	27-02-1991
			JP 2944718 B2	06-09-1999
			JP 3128311 A	31-05-1991
			MX 173186 B	07-02-1994
			TR 25185 A	01-11-1992