## (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 16. Oktober 2003 (16.10.2003)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/084491 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03735

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. April 2003 (10.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 15 858.4 10. April 2002 (10.04.2002) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MNEMOSCIENCE GMBH [DE/DE]; Paulwelstr. 19, 52074 Aachen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LENDLEIN, Andreas [DE/DE]; Sundgauerstr. 142, 14167 Berlin (DE). GRASSER, Werner [DE/DE]; Templergraben 29, 52062 Aachen (DE). KRATZ, Karl [DE/DE]; Pestalozzistrasse 11, 41236 Mönchengladbach (DE). KRAUSE, Thomas [DE/DE]; Eberstädter Kirchstrasse 16, 64297 Darmstadt (DE). KALBFLEISCH, Axel [DE/DE]; Am Kaiserschlag 80, 64295 Darmstadt (DE). LANG, Günther [DE/DE]; Auf der Roten Erde 10, 64354 Reinheim (DE). ALLWOHN, Jürgen [DE/DE]; Gartenstrasse 5, 65558 Burgschwalbach (DE). BURGHAUS, Johannes [DE/DE]; Raibacher Tal 21, 64823 Gross-Umstadt (DE). SENDELBACH, Gerhard [DE/DE]; Robert-Koch-Str. 22, 64297 Darmstadt (DE). MATTINGER, Detlef [DE/DE]; Am

Muehlgraben 5, 64404 Bickenbach (DE). **UHL, Stefan** [DE/DE]; Pulverhäuser Weg 82, 64295 Darmstadt (DE).

- (74) Anwälte: HAMMER, Jens usw.; Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, Maximilianstrasse 58, 80538 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f\(\text{ir}\) \(\text{Anderungen der Anspr\(\text{uch}\) che geltenden
   Frist; Ver\(\text{offentlichung wird wiederholt, falls \tilde{Anderungen}\)
   eintreffen

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: METHOD FOR TREATING HAIR WITH FORM MEMORY POLYMERS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HAARBEHANDLUNG MIT FORMGEDÄCHTNISPOLYMEREN
- (57) Abstract: A method for achieving a reproducible hair shaping using form memory polymers is disclosed. A composition comprising a macromer or pre-polymer which may be cross-linked to give a form memory polymer is applied to the hair, the hair is shaped in a particular (permanent) form and the permanent form fixed by means of chemical cross-linking of the macromer or pre-polymer to generate a form memory polymer. The macromers or pre-polymers comprise regions which may be cross-linked by means of chemical bonds and non-chemically cross-linkable thermoplastic regions. The form memory polymers have at least one transition temperature T<sub>trans</sub>. In addition to the permanent hair style a second (temporary) style can also be generated. Furthermore a method is disclosed for the reproduction of a previously programmed permanent hair style which has been transiently transformed into a temporary form or otherwise misshapen.
- (57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren beschrieben. Hierbei wird eine Zusammensetzung, welche ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer bzw. Prepolymer enthält, auf das Haar aufgebracht, das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form gebracht und anschliessend wird die permanente Form durch chemische Vernetzung des Makromers bzw. Prepolymers unter Ausbildung eines Formgedächtnispolymers fixiert. Die Makromere oder Prepolymere enthalten durch chemische Bindungen vernetzbare Bereiche sowie nicht chemisch vernetzbare thermoplastische Bereiche. Die Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur T<sub>trans</sub> auf. Zusätzlich zu der permanenten Frisurenform kann eine zweite (temporäre) Form aufgeprägt werden. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben zur Wiederherstellung einer zuvor programmierten, permanenten Frisurenform, welche vorübergehend in eine temporäre Form umgeformt oder anderweitig deformiert wurde.



1

#### Verfahren zur Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymeren

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren.

5

15

20

25

30

Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel 10 unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur  $T_{\rm g}$  von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung

2

entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten. Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von  $T_g$  die Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter  $T_g$  fixiert. Bei erneutem erwärmen oberhalb  $T_g$  erweicht das Polymer und eine neue Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben. Die Eigenschaften der linearen Polyurethane sind für eine Anwendung zur abrufbaren Haarumformung unzureichend.

10 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren und die hierfür erforderlichen Produkte für eine abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu 15 stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu 20 einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor 25 erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- 30 eine Zusammensetzung, welche mindestens ein vernetzbares Makromer, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Makromer
  - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und

3

- thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind,
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- 5 anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T<sub>trans</sub> aufweist.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb Ttrans erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb Ttrans fixiert.
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur

  Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb Ttrans erwärmt.

25

30

Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem

4

ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhanden Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente.

10

15 Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische 20 Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen. Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion, z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationreaktion, eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die 25 Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann 30 gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignete Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{\text{trans}}$  auf. Hierbei kann es sich um eine

5

Schmelztemperatur  $T_m$  oder um eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  handeln. Oberhalb von  $T_{\rm trans}$  weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von  $T_{\rm trans}$ . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{\rm trans}$  ist vorzugsweise mindestens 20. Die Übergangstemperatur  $T_{\rm trans}$  ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.

10

15

20

5

Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer Deformation wieder zu vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen.

Geeignete, zu Formgedächtnispolymeren chemisch vernetzbare

Makromere oder Prepolymere sind Makromonomere, die polymerisiert

oder durch einzelne chemische Bindungen vernetzt werden können.

Die chemisch vernetzten Polymere werden in der WO 99/42147 auch

als Thermosetpolymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147

beschriebenen Makromere und Thermosetpolymere sind erfindungsgemäß

geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Weiche,

geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Weiche, thermoplastische Segmente (Schaltsegmente) mit einer Übergangstemperatur  $T_{trans}$  sind durch chemische, vorzugsweise kovalente Bindungen vernetzt. Es werden also Schaltsegmente und

6

Netzpunkte benötigt, wobei die Netzpunkte die permanente Form fixieren und die Schaltsegmente die temporäre Form. Der Formgedächtniseffekt beruht auf der Änderung der Elastizität bei über- oder unterschreiten der T<sub>trans</sub>. Das Verhältnis der 5 Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von Ttrans ist vorzugsweise mindestens 20. Je größer dieses Verhältnis, umso ausgeprägter ist der Formgedächtniseffekt. Es lassen sich vier Typen von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften unterscheiden: Netzwerkpolymere, durchdringende Netzwerke, semi-durchdringende 10 Netzwerke und gemischt durchdringende Netzwerke. Netzwerkpolymere können gebildet werden durch kovalente Verknüpfung von Macromonomeren, d.h. von Oligomeren oder Polymeren mit verknüpfbaren, reaktiven Endgruppen, vorzugsweise ethylenisch ungesättigten, radikalisch oder photochemisch reaktiven 15 Endgruppen. Die Vernetzungsreaktion kann z.B. durch licht- oder wärmesensitive Initiatoren, durch Red-Ox-Systeme oder deren Kombinationen oder initiatorfrei, z.B. durch UV-Licht, Wärme oder mechanischen Energieeintrag gestartet werden. Durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, die 20 jede für sich aber nicht untereinander vernetzt sind. Gemischt durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine Komponente durch chemische Bindungen und eine andere Komponente durch physikalische Wechselwirkungen vernetzt ist. Semi-durchdringende Netzwerke werden gebildet aus 25 mindestens zwei Komponenten, von denen eine chemisch vernetzbar und die andere nicht vernetzbar ist und beide Komponenten nicht

Grundsätzlich geeignet sind alle synthetischen oder natürlichen

Oligomere und Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen,
welche dem vernetzten Fromgedächtnispolymer eine geeignete
Übergangstemperatur T<sub>trans</sub> und geeignete Elastizitätsmodule oberund unterhalb von T<sub>trans</sub> verleihen und wobei die End- oder
Seitengruppen entweder bereits bei der Herstellung oder

durch physikalische Methoden getrennt werden können.

7

anschließend durch eine Derivatisierung in einer reaktiven Form vorliegen, die eine Vernetzungsreaktion mit den o.g. Methoden zulassen. Geeignete Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel

5  $A1-(X)_{n}-A2$  (I)

25

30

wobei Al und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und -(X)n- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A1 und A2 sind bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen. Das Segment (X)n steht vorzugsweise für 10 Polyester-, Oligoester-, Polyalkylenglykol-, Oligoalkylenglykol-, Polyalkylencarbonat- und Oligoalkylencarbonatsegmente, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind. Geeignete Makromonomere zur Bildung von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften sind Oligo- oder Poly(s-caprolactone), 15 Oligo- oder Polylactide, Oligo- oder Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylen- oder Polypropylenglykol oder deren Blockcopolymere, wobei die genannten Polymere oder Oligomere end- oder seitenständig mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise Acrylaten oder 20 Methacrylaten substituiert sind.

Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln. Geeignete natürliche Polymersegmente sind Proteine wie Zein, modifiziertes Zein, Casein, Gelatin, Gluten, Serum albumin oder Collagen, sowie Polysaccharide wie Alginate, Cellulosen, Dextran, Pullulan oder Polyhyaluronsäure sowie Chitin, Poly(3-hydroxyalkanoat), insbesondere Poly(ß-hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyoctanoate) oder Poly(3-hydroxyfettsäuren). Geeignet sind auch Derivate natürlicher Polymersegmente, z.B. alkylierte, hydroxyalkylierte, hydroxylierte oder oxidierte Modifikationen. Synthetisch modifizierte natürliche Polmere sind z.B. Cellulosederivate wie Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Cellu-

8

loseether, Celluloseester, Nitrocellulosen, Chitosan oder
Chitosanderivate, die z.B. durch N- oder/und O-Alkyl- oder
Hydroxyalkylsubstitution erhalten werden. Beispiele sind
Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose,
Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose,
Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat,
Celluloseacetatphthalat, Carboxymethylcellulose, Cellulosetriacetat oder Cellulosesulfat Natriumsalz. Diese werden
nachfolgend zusammenfassend als "Cellulosen" bezeichnet.

10

5

Geeignete synthetische Polymerblöcke sind Polyphosphazene,
Poly(vinylalkohole), Polyamide, Polyesteramide, Polyaminosäuren,
Polyanhydride, Polycarbonate, Polyacrylate, Polyalkylene,
Polyacrylamide, Polyalkylenglycole, Polyalkylenoxide,

- Polyalkylenterephthalate, Polyorthoester, Polyvinylether,
  Polyvinylester, Polyvinylhalogenide, Polyvinylpyrrolidon,
  Polyester, Polylactide, Polyglycolide, Polysiloxane, Polyurethane
  sowie deren Copolymere. Beispiele geeigneter Polyacrylate sind
  Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylmethacrylat),
- Poly(butylmethacrylat), Poly(isobutylmethacrylat),
  Poly(hexylmethacrylat), Poly(isodecylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat), Poly(phenylmethacrylat), Poly(methylacrylat),
  Poly(isopropylacrylat), Poly(isobutylacrylat) oder
  Poly(octadecylacrylat). Geeignete synthethische, leicht biologisch
- abbaubare Polymersegmente sind Polyhydroxysäuren wie Polylactide,
  Polyglycolide und deren Copolymere, Poly(ethylenterephthalat);
  Poly(hydroxybutansäure); Poly(hydroxyvaleriansäure); Poly[lactidco-(ε-caprolacton)]; Poly[glycolid-co-(ε-caprolacton)];
  Polycarbonate, Poly(aminosäuren); Poly(hydroxyalkanoate);
- Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und Copolymere. Beispiele schlechter biologisch abbaubarer Polymersegmente sind Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäure), Polyamide, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol,

9

Polyvinylchlorid, Polyvinylphenol sowie deren Mischungen und Copolymere.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung

5 enthalten mindestens eines der oben genannten, zu
Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromere oder Prepolymere in
einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders
bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten flüssigen
Medium. Die Zusammensetzung kann als Lösung, Dispersion, Emulsion,

10 Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige Medium ist
vorzugsweise kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung eine Mischung aus (A) Makromeren die mit

15 mindestens zwei reaktiven, vernetzbaren Gruppen substituiert sind und (B) Makromeren, die mit nur einer reaktiven Gruppe substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel

$$R-(X')_n-A3$$
 (II)

- wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')n- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A3 ist vorzugsweise eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe. Das Segment (X')n steht vorzugsweise für Polyalkylenglykole, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind und die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus (A) endständig an beiden Enden mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten

  30 Polyalkylenglykolen oder Polycaprolactonen und (B) endständig an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten
- Polyalkylenglykolen oder Polycaprolactonen und (B) endständig an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykol-monoalkylethern, wobei die Alkylengruppen vorzugseise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen vorzugsweise C1- bis C30-Alkylgruppen sind. Als Komponente (A)

10

sind z.B. geeignet: Poly(&-caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylen-glykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonat-dimethacrylat. Als Komponente (B) sind z.B. geeignet: Poly-(ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

5

30

10 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel vor. Besonders bevorzugt sind wäßrige, alkoholische oder wäßrigalkoholische Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit 15 einem dieser Alkohole. Es können jedoch auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyklische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran 20 (THF) oder flüssige organische Ester, z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesonders Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone). Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 25 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 90 Gew.% vor.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten.

Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen,

11

anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger
Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise
0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.%
enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren

5 Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren
mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften
modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren
werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei
Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrigalkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen
Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere 15 des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen, 20 filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel 25 ebenfalls eingesetzt werden. Bewährt haben sich niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol oder hochmolekulares Chitosan, organolösliche Derivate des Chitosans, Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden, 30 chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden.

12

Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern. Unter den kationischen Polymeren, die erfindungsgemäß eingesetzt 5 werden können, sind Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat Copolymere zu nennen. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das Copolymerisat 10 des Vinylpyrrolidons mit Vinylimidazoliummethochlorid, das Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcarprolactam, das quaternierte Ammoniumsalz, hergestellt aus Hydroxyethylcellulose und einem mit 15 Trimethylammonium substituierten Epoxid, das Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer und diquaternäre Polydimethylsiloxane.

Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann

20 durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind
beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem

Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch
Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem

Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum

25 und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind
geeignet.

Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Nonaerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Nonaerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

30

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N2, N2O und CO2 sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer

14

Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

5

10

30

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm²/s , besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm²/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s<sup>-1</sup>.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise

15

verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer

Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleizeitig sowohl die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehnde Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln.

20

25

30

15

Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe. Geeignet sind: Nitrofarbstoffe (blau):

1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-

nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-

16

[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino) -4-[di(2-hydroxyethyl)amino] -2-nitrobenzol (HC Violet 5 No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-(2-Aminoethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-(Di(2hydroxyethyl) amino) -2-nitro-1-phenylamino-benzol. 10 Nitrofarbstoffe (rot): 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (CI76070), 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-15 hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-((2-Hydroxyethyl) methylamino) -1-(methylamino) -2-nitrobenzol, 1-Amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-20 (methylamino) -2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange No. 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-25 nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino] -2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-30 Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-

(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-6-

WO 03/084491

(methylamino) -2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino) -2-nitropyridin, 6-(Ethylamino) -3-((2-hydroxyethyl)amino) -2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14).

5

#### Nitrofarbstoffe (gelb):

- 1,2-Diamino-4-nitrobenzol (CI76020), 1-Amino-2-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-
- Hydroxyethyl) amino] -2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-(Di(2-hydroxyethyl) amino] -5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl) amino] -1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy) -3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy) -3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-
- Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC
- Yellow No. 10), 1-Amino-4-((2-aminoethyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC
- Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15) 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-((2-hydroxyethyl)amino)-1-nitrobenzol.

#### Chinonfarbstoffe:

1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI61545, Disperse Blue 23),
1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon
(CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Amino-4-hydroxy-9,10anthrachinon (CI60710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-

WO 03/084491

sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No.

- 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8),
  1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No.
  11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxy-ethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7,
  Solvent Blue No. 69), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100,
- Disperse Violet No. 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), 2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon, N-(6-((3-Chlor-4-(methylamino)phenyl)imino)-4-methyl-3-oxo-1,4-
- 15 cyclohexadien-1-yl)harnstoff (HC Red No. 9), 2-((4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)amino)-5-((2-hydroxyethyl)amino)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-
- 25 Basische Farbstoffe:
  - 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl)-
- carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015 Basic Blue
  No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-

benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-5 (methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino) dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäurechlorid (CI45170; 10 Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3methylphenyl)carbeniumchlorid (CI42510 Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 3-[(4-Amino-2,5-15 dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaminiumchlorid (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio) -2-naphthol-chlorid, 1-[(4-Amino-3nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-20 chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl) amino) ethenyl] -1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-25 chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Di[4-(dimethylamino)phenyl]iminomethanhydrochlorid (CI41000; Basic Yellow No. 2), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) 30 (CI42040; Basic Green No. 1), Di(4-(dimethylamino)phenyl)phenylmethanol (CI42000; Basic Green No. 4), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-(methylamino)-9,10anthrachinon-chlorid.

20

Neutrale Azofarbstoffe:

1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (Disperse Black No. 9), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-((4-(Acetylamino)phenyl)azo)-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3).

10

15

20

25

5

Saure Farbstoffe: 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäuredinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolinx,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4-((4-Amino-3sulfophenyl)azo)benzolsulfonsäure-dinatriumsalz (CI13015, Acid Yellow No. 9), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylaminobenzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure Mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-

30 Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäuredinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 4-Hydroxy-3-[(2-methoxy-phenyl)azo]-1-naphthalinsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14710; Acid Red No. 4), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalindisulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No.

35 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-

5

disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-

- (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-
- naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380 Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-
- dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI15685; Acid Red No. 184), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl)(4-
- 20 sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz Betain
   (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570;
   Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz Mononatriumsalz
- (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4(diethylamino)phenyl] (2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres salz,
  Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1),
  Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbeniuminneres salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-
- Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäurenatriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 1-Amino-4-(phenylamino)9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure (CI62055; Acid Blue No. 25), 2(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74),

22

9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4sulfophenyl) amino] xanthylium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C 5 Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4phenylamino) -3-sulfo-phenylamino] -phenyl] -sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo) -2,7-naphthalin-disulfonsäure Dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid 10 Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-15 naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4ylazo) -naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid

Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten sein können, sind unter anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.

Red No. 195).

Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200  $\mu$ m, insbesondere 3 bis 150  $\mu$ m, besonders bevorzugt 10 bis 100  $\mu$ m. Bevorzugt sind

WO 03/084491

anorganische Pigmente. Die anorganischen Pigmente können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise hergestellt aus Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, gebranntem Terra di Siena oder Graphit. Bei den Pigmenten kann es sich um Weißpigmente wie z.B.

- 5 Titandioxid oder Zinkoxid, um Schwarzpigmente wie z.B. Eisenoxidschwarz, Buntpigmente wie z.B. Ultramarin oder Eisenoxidrot, um Glanzpigmente, Metalleffekt-Pigmente, Perlglanzpigmente sowie um Fluoreszenz- oder
- Phosphoreszenzpigmente handeln, wobei vorzugsweise mindestens ein

  Pigment ein farbiges, nicht-weißes Pigment ist. Geeignet sind

  Metalloxide, -hydroxide und -oxidhydrate, Mischphasenpigmente,
  schwefelhaltige Silicate, Metallsulfide, komplexe Metallcyanide,
  Metallsulfate, -chromate und -molybdate sowie die Metalle selbst
  (Bronzepigmente). Geeignet sind insbesondere Titandioxid (CI
- 77891), schwarzes Eisenoxid (CI 77499), gelbes Eisenoxid (CI 77492), rotes und braunes Eisenoxid (CI 77491), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI77510), Carmine (Cochineal). Besonders bevorzugt
- 20 sind Pigmente auf Mica- bzw. Glimmerbasis welche mit einem

  Metalloxid oder einem Metalloxychlorid wie Titandioxid oder

  Wismutoxychlorid sowie gegebenenfalls weiteren farbgebenden

  Stoffen wie Eisenoxiden, Eisenblau, Ultramarine, Carmine etc.

  beschichtet sind und wobei die Farbe durch Variation der
- 25 Schichtdicke bestimmt ist. Derartige Pigmente werden beispielsweise unter den Handelsbezeichnung Rona<sup>®</sup>, Colorona<sup>®</sup>, Dichrona<sup>®</sup> und Timiron<sup>®</sup> von der Firma Merck, Deutschland vertrieben. Organische Pigmente sind z.B. die natürlichen Pigmente Sepia, Gummigutt, Knochenkohle, Kasseler Braun, Indigo,
- Ochlorophyll und andere Pflanzenpigmente. Synthetische organische Pigmente sind z.B. Azo-Pigmente, Anthrachinoide, Indigoide, Dioxazin-, Chinacridon-, Phtalocyanin-, Isoindolinon-, Perylenund Perinon-, Metallkomplex-, Alkaliblau- und Diketopyrrolopyrrolpigmente.

24

Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%.

Revorzugte haarpflegende Stoffe gind Silikonverbindungen sowie

Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind Silikonverbindungen sowie kationaktive Stoffe, die auf Grund von kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amingruppen eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweisen. Geeignete kationaktive Stoffe sind ausgewählt aus kationischen Tensiden, betainischen, amphoteren Tensiden, kationischen Polymeren, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch

5

10

15 Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: Dimethicon), α-Hydro-ω-hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI: Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxy-trimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI:

derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten und Betain.

- Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyol
- 25 Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit
  Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon).
  Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und
  Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet
  wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die

  30 vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der
- overstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigefügt werden, z.B. nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01

5

10

15

20

35

bis 10 Gew.%.

Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen, ein vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV-Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.

- Figur 2 zeigt die Deformation einer permanenten Frisurenform und Wiederherstellung der permanenten Form aus der temporären Form. Die Haarlocke in der permanenten Form hat die Länge 10. Die Locke in der deformierten Form hat die Länge 11. Die Locke in der wiederhergestellten Form hat die Länge 12. Der
- 30 Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach: Recovery =  $(1_1 1_2) / (1_1 1_0)$ .

Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl die Umformbarkeit einer permanenten Frisurenform in eine temporäre Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen, auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und auf die anschließend eine zweite, glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Glättung	Formfaktor
Durchgehend stark wellig	0
Schwach wellig von Ansatz bis Spitze	1
Haaransatz glatt, Spitze als Locke	2
Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze	3
Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze	4

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Rückstellung der permantenten Form	Rückstellfaktor
0%	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4
75%	5
100%	6

10

5

Der Memory-Faktor M ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor f, dem maximalen Formfaktor F=4, dem jeweiligen Rückstellfaktor r und dem maximalen Rückstellfaktor R=6 gemäß

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 25 liegen, bevorzugt zwischen 25 und 33,3, besonders bevorzugt zwischen 37 und 100.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

5

10

30

27

Beispiele

Beispiel 1: Haarbehandlung mit einem Thermoset Formgedächtnispolymer

	A
Poly(8-caprolacton)dimethacrylat1)	2 g
THF	Ad 100 g

1) hergestellt gemäß Beispiel 2 der WO 99/42147 Auf glatte Haarsträhnen einer Länge von je 19 cm wurden ca. 1 g der Zusammensetzung aufgebracht. Die Strähnen wurden auf Wickler gewickelt und getrocknet. Anschließend wurde auf ca. 65 bis 70°C erwärmt und photochemisch (UV-Licht; Hg-Lampe oder Gesichtsbräuner) ausgehärtet. Nach Aushärtung und Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Wickler entfernt. Die Locken (aufgeprägte permanente Form) hatten eine Länge von 8 cm.

Zur Simulation einer Deformation durch Kaltverformung wurden die 15 Locken mit einem Gewicht von je 25 g beschwert und a) 1 Stunde, b) 2 Stunden und c) 3 Stunden bei Raumtemperatur ausgehängt. Die Längen der Locken nach Deformation betrugen a) 10 cm, b) 10 cm und c) 11,2 cm.

20 Nach Abnahme der Gewichte wurde auf ca. 65-70°C erwärmt. Die Locken zogen sich spontan zusammen auf Längen von a) 8 cm, b) 8 cm und c) 8,3 cm. Dies entspricht Wiederherstellungsgraden der aufgeprägten Frisurenform von a) 100 %, b) 100 % und c) 91 %. Der Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach (vgl. Figur 25

2): Recovery =  $(l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$ 

Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wurde eine gewellte Strähne (Locke) einer Länge von 3,2 cm auf ca. 65-70°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge von 6,3 cm gestreckt und abgekühlt. Bei erneuter Erwärmung auf ca. 65-70°C zog sich die Locke spontan zusammen auf eine Länge von 3,9 cm.

Dies entspricht einem Wiederherstellungsgrad der aufgeprägten Frisurenform von 77 %.

#### Beispiele 2 bis 31: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

5 Es wurden Zusammensetzungen hergestellt aus jeweils 2 Gew.%

Macromer in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (50/50) mit den folgenden

Macromeren bzw. Macromermischungen mit den folgenden

Gewichtsverhältnissen

	2	3	4	5	6	7	8	9
PEG(4k)-DMA	100	100						
PEG(8k)-DMA			100	100	70	70	80	80
PPG-(475)-					30	30	20	20
MA								
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	_	AiBN

	10	11	12	13	14	15	16	17
PEG(8k)-DMA	70	70	80	80	70	70	80	80
PEG- (526)-	30	30	20	20				
MA								
PPG- (430) -					30	30	20 -	20
MA								
Initiator	_	AiBN	_	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

PEG(8k)-DMA 70 NoO-PPG(400)-MA MeO-PEG-(300)-MA Initiator AiBN AiBN AiBN AiBN

	26	27	28	29	30	31
PEG(8k)-DMA	70	70	80	80		
MeO-	30	30	20	20		

PPG(200)-MA					· · ·	
PEG(10k)-					100	100
DMA						
Initiator	_	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

Die Anwendung der Zusammensetzungen 2 bis 31 erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen,

#### Beispiele 32 bis 41: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

5

Es wurden Zusammensetzungen hergestellt aus jeweils 2 Gew.% Macromer in THF mit den folgenden Macromeren bzw. Macromermischungen mit den folgenden Gewichtsverhältnissen:

	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
PLGA(7k)-	100	100								
DMA							}			
PCl(10k)-			100	100	70	70	70	70	70	70
DMA										
NoO-					30	30				
PPG(400)-MA										
NoO-	,						30	30		
PPG(475)-MA										
PEG (526) -MA									30	30
Initiator	_	AiBN	-	AiBN	_	AiBN	-	AiBN	_	AiBN
				;						

Die Anwendung der Zusammensetzungen 32 bis 41 erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

#### Beispiel 42: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

Es wurde eine Zusammensetzung hergestellt aus 2 Gew. PLGA(7k)-DMA

Macromer in Ethylacetat und auf das Haar aufgebracht. Nachdem das
Haar in Form gebracht wurde, wurde die Form durch Bestrahlung mit
UV-Licht fixiert.

30

Die Herstellung der in den Beispielen 2 bis 42 verwendeten Makromere erfolgte analog wie in der WO 99/42147 beschrieben.

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

5 PEG(4k)-DMA, PEG(8k)-DMA, PEG(10k)-DMA:

Poly(ethylenglykol)-dimethacrylat

PPG-(475)-MA, PPG-(430)-MA: Poly(propylenglykol)-methacrylat

PEG-(526)-MA: Poly(ethylenglykol)-methacrylat

NoO-PPG(400)-MA, NoO-PPG(475)-MA:

10 Nonyl-poly(propylenglykol)-methacrylat

MeO-PEG-(300)-MA: Methyl-poly(ethylenglykol)-methacrylat

MeO-PPG(200)-MA: Methyl-poly(propylenglykol)-methacrylat

PLGA(7k)-DMA: Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat

PCl(10k)-DMA: Poly(&-caprolacton)-dimethacrylat

15

31

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

5

10

15

- eine Zusammensetzung, welche mindestens ein vernetzbares

  Makromer, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer

  bildet, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Makromer
  - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
  - b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind,
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird,

wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur  $\mathtt{T}_{\mathtt{trans}}$  aufweist.

- 2. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- 20 eine durch ein Verfahren nach Anspruch 1 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T<sub>trans</sub> erwärmt wird,
  - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
- die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb

  Ttrans fixiert wird.
- Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 1 programmierten Frisur (permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 2 oder
   eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb Ttrans erwärmt wird.

32

WO 03/084491 PCT/EP03/03735

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel

$$A1-(X)_{n}-A2$$
 (I)

- 5 wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und -(X)n- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus mit mindestens zwei Acrylat- oder Methacrylatgruppen substituierten Polyestern, Oligoestern, Polyalkylenglykolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylencarbonaten und Oligoalkylencarbonaten.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Poly(ε-caprolacton) dimethacrylat, Poly(DL-lactid) -dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid) -dimethacrylat, Poly(ethylenglykol) dimethacrylat, Poly(propylenglykol) dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat) -dimethacrylat, Hexamethylencarbonatdimethacrylat.
  - 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung zusätzlich ein Makromer mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.

25

30

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel

$$R-(X')_{n}-A3$$
 (II)

wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')n- für ein

33

divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus mit einer Acrylatoder Methacrylatgruppe substituierten Polyalkylenglykolen, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche, mit nur einer chemisch reaktiven Gruppe substituierte Makromer ausgewählt ist aus Poly- (ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.
- 15 11. Kosmetische Zusammensetzung enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage mindestens ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur Ttrans aufweist und wobei das Makromer
- 20 a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
  - b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind.
- 25 12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer zu 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.
- 13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines zusätzlichen Makromers mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe und/oder mindestens ein Wirkstoff, ausgewählt aus haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden Stoffen enthalten ist.

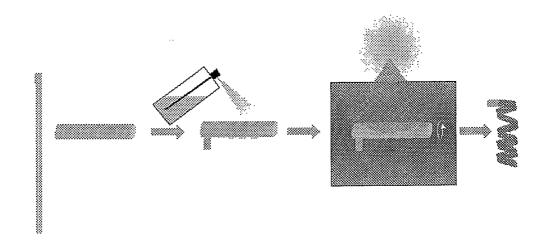
34

- 14. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses vorliegt.
- 10 15. Verwendung von zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromeren zur Haarbehandlung, wobei die Makromere

5

- a) vernetzbare Bereiche enthalten, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind und wobei die Formgedächtnispolymere mindestens eine Übergangstemperatur T<sub>trans</sub> aufweisen.

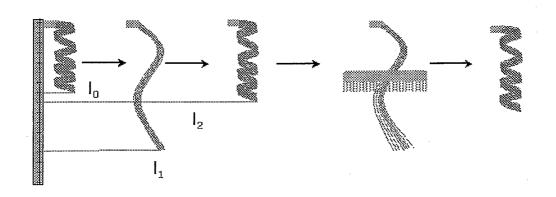
Figur 1:



5

10

Figur 2:



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No

		PCT/EP 0	3/03735
A. CLASSIF	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/06		
110/	NOTRI) do		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	tion and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification $A61K$	n symbols)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ich documents are included in the fields	searched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms us	ed)
l	ternal, WPI Data, PAJ		
<u> </u>	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
Category °	Onceased of document, with indication, where appropriate, of the let		
χ	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN		11-15
	vol. 016, no. 213 (C-0942), 20 May 1992 (1992-05-20)		
	& JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; C		
	01), 12 February 1992 (1992-02-12 cited in the application	.)	
	abstract		
X	DATABASE WPI		11-15
	Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., Londor	ı. GB;	
	Class A12, AN 1992-109202	· y y	
	XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND	CO LTD),	
	19 February 1992 (1992-02-19) abstract		
	abstract	,	
	-	-/	
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are list	ed in annex.
1 '	ategories of cited documents :	"T" later document published after the or priority date and not in conflict w	ith the application but
consi	ent defining the general state of the  art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the  International	cited to understand the principle or invention  *X* document of particular relevance; the	• • •
filing	e claimed invention not be considered to document is taken alone		
which citatio	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the	e claimed invention
other	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one or ments, such combination being ob in the art.	more other such docu- vious to a person skilled
later t	ent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"&" document member of the same pate	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international	search report
1	8 August 2003	01/09/2003	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	European Patent Unice, F.B. 3010 Fatentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,	Boeker, R	
	Fax: (+31-70) 340-3016	Doener, K	

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No
PCT/EP 03/03735

		PCT/EP 03/03735
C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17 April 1991 (1991-04-17) page 3, line 8 -page 4, line 6; claims	1-15
A	US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5 December 2000 (2000-12-05) column 8, line 9 - line 23	1–15
A	WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ;LANGER ROBERT S (US)) 26 August 1999 (1999-08-26) claims	1-15
Α	WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26 August 1999 (1999-08-26) claims	1–15
A	A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, vol. 98, no. 3, January 2001 (2001-01), pages 842-847, XP002251532 the whole document	1-15
Т	A. LENDLEIN ET AL.:  "Formgedächtnispolymere"  ANGEWANDTE CHEMIE,  vol. 114, no. 12,  17 June 2002 (2002-06-17), pages 2138-2162, XP002251533  Weinheim the whole document	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No PCT/EP 03/03735

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 04041416	Α	12-02-1992	NONE			
JP 4050234	Α	19-02-1992	JP JP	2008258 7047642		11-01-1996 24-05-1995
EP 0422693	A	17-04-1991	EP AT AU DE EP JP US WO US	0422693 124072 5302086 3650342 0211851 62501778 5506300 8603980 5814705	T A D1 A1 T A	17-04-1991 15-07-1995 29-07-1986 27-07-1995 04-03-1987 16-07-1987 09-04-1996 17-07-1986 29-09-1998
US 6156842	A	05-12-2000	AU BR CA CN EP JP NO TW WO ZA	1062273	A A1 T A1 T A B	27-09-1999 18-12-2001 16-09-1999 13-06-2001 27-12-2000 26-02-2002 08-11-2000 11-03-2002 16-09-1999 10-09-2000
WO 9942528	A	26-08-1999	AU AU BR CA EP HU JP PL TR WO US	758800 3308499 9908339 2316945 1062278 0102138 2002504585 342996 200002451 9942528 2003055198 6388043	A A A1 A2 A2 T A1 T2 A2 A1	27-03-2003 06-09-1999 02-10-2001 26-08-1999 27-12-2000 28-09-2001 12-02-2002 16-07-2001 21-03-2001 26-08-1999 20-03-2003 14-05-2002
WO 9942147	A	26-08-1999	AU AU BR CA EP HU JP PL TR WO US	751861 2784599 9907968 2316190 1056487 0100466 2002503524 342899 200002450 9942147 6160084	A A1 A1 A2 T A1 T2 A1	29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000



Internation S Aktenzeichen PCT/EP 03/03735

		PCT/EP 0	3/03735
A. KLASSIF	izierung des anmeldungsgegenstandes A61K7/06		
I TLY \	MOTV / / 00		
Marita a sec	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	ifikation and der IPK	
	emationalen Patentkiassifikation (IPN) oder hach der hallohalen Nass RCHIERTE GEBIETE	initiation and der in it	
Recherchier	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole A61K	9)	
IPK 7	AUIK		
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	reit diese unter die recherchierten Gebi	ete fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwende	te Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Nategorie'	becomining an voluntamining, constant another migate		·
χ	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN		11-15
	vol. 016, no. 213 (C-0942), 20. Mai 1992 (1992-05-20)		
1	<pre>8 JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD;0)</pre>	THERS:	
ŀ	01), 12. Februar 1992 (1992-02-12 in der Anmeldung erwähnt	)	
	Zusammenfassung		
X	DATABASE WPI		11-15
^	Section Ch, Week 199214	OD.	
	Derwent Publications Ltd., London Class A12, AN 1992-109202	, ៤៥;	
	XP002251534	CO (TD)	
	& JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND 19. Februar 1992 (1992-02-19)	CO LID),	
	Zusammenfassung		
		/	
		V Ciaba Anhana S. 17 mm	<u> </u>
L^ entr	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	]
"A" Veröffe	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	'T' Spätere Veröffentlichung, die nach oder dem Prioritätsdatum veröffent Anmeldung nicht kollidiert, sonderr	licht worden ist und mit der i nur zum Verständnis des der
"E" älteres	nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist	Erfindung zugrundeliegenden Prinz Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Be	zips oder der ihr zugrundeliegenden
"L" Veröffe	inflichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	kann allein aufgrund dieser Veröffe erfinderischer Tätigkeit beruhend b	ntlichung nicht als neu oder auf etrachtet werden
ander soll o	ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Be kann nicht als auf erfinderischer Tä	edeutung; die beanspruchte Erfindung itigkeit beruhend betrachtet
"O" Veröffe	sführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	werden, wenn die Veröffentlichung Veröffentlichungen dieser Kategori diese Verbindung für einen Fachm	e in Verbindung gebracht wird und
"P" Veröffe dem l	entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*& Veröffentlichung, die Mitglied derse	ben Patentfamilie ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationaler	Recherchenberichts
1	18. August 2003	01/09/2003	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,	Boeker, R	

## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internati Aktenzelchen
PCT/EP 03/03/735

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Kategorie® Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  A EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP)  17. April 1991 (1991–04–17)	Betr. Anspruch Nr.
A EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP)	Betr. Anspruch Nr.
Seite 3, Zeile 8 -Seite 4, Zeile 6; Ansprüche	1-15
A US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 23	1~15
WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ;LANGER ROBERT S (US)) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche	1-15
A WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche	1–15
A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, Bd. 98, Nr. 3, Januar 2001 (2001-01), Seiten 842-847, XP002251532 das ganze Dokument	1–15
A. LENDLEIN ET AL.:  "Formgedächtnispolymere"  ANGEWANDTE CHEMIE,  Bd. 114, Nr. 12,  17. Juni 2002 (2002-06-17), Seiten  2138-2162, XP002251533  Weinheim  das ganze Dokument	1-15

#### INTERNATIONALER PECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, de zur selben Patentfamilie gehören

Internatio Aktenzeichen
PCT/EP 03/03735

	nerchenbericht s Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 0	4041416	A	12-02-1992	KEINE			
JP 4	050234	A	19-02-1992	JP JP	2008258 7047642		11-01-1996 24-05-1995
EP O	422693	A	17-04-1991	EP AT AU DE EP JP US WO US	0422693 124072 5302086 3650342 0211851 62501778 5506300 8603980 5814705	T A D1 A1 T A A1	17-04-1991 15-07-1995 29-07-1986 27-07-1995 04-03-1987 16-07-1987 09-04-1996 17-07-1986 29-09-1998
US 6	156842	A	05-12-2000	AU BR CA CN EP JP NO TW WO ZA	3077999 9908806 2322571 1299395 1062273 2002506105 20004499 479063 9946327 9901938	A A1 T A1 T A B A1	27-09-1999 18-12-2001 16-09-1999 13-06-2001 27-12-2000 26-02-2002 08-11-2000 11-03-2002 16-09-1999 10-09-2000
WO 9	942528	A	26-08-1999	AU AU BR CA EP HU JP PL TR WO US	758800 3308499 9908339 2316945 1062278 0102138 2002504585 342996 200002451 9942528 2003055198 6388043	A A1 A2 A2 T A1 T2 A2 A1	27-03-2003 06-09-1999 02-10-2001 26-08-1999 27-12-2000 28-09-2001 12-02-2002 16-07-2001 21-03-2001 26-08-1999 20-03-2003 14-05-2002
WO 9	942147	A	26-08-1999	AU AU BR CA EP HU JP PL TR WO US	751861 2784599 9907968 2316190 1056487 0100466 2002503524 342899 200002450 9942147 6160084	A A1 A1 A2 T A1 T2 A1	29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000