(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 196 03 357 B4** 2004.09.23

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **196 03 357.8**
(22) Anmeldetag: **31.01.1996**
(43) Offenlegungstag: **14.08.1996**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **23.09.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C07F 7/18**
C08G 77/12, C08G 77/38, C08G 77/46, C08G 65/32, C08G 77/02, C08L 83/04, A61K 7/075
// A61K 7/06,7/50

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(30) Unionspriorität:
386899 10.02.1995 US

(71) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

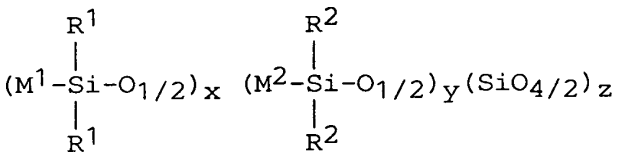
(74) Vertreter:
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner GbR, 80336 München

(72) Erfinder:
Berthiaume, Marianne Dolores, Latham, N.Y., US; Miranda, Peter Martin, Glenville, N.Y., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
US 47 74 310 A
US 37 72 247 A

(54) Bezeichnung: **Siloxysilicatharze geringer Viskosität mit organischen, funktionellen Gruppen**

(57) Hauptanspruch: Harz der Formel:



worin sowohl R^1 als auch R^2 entweder eine Phenylgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sein können und sowohl M1 als auch M2 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Phenethyl, Polyether, Wasserstoff und Alkylgruppen mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen, unter der Einschränkung, daß das Verhältnis der tiefgestellten Buchstaben x, y und z die folgende Beziehung erfüllt:

$0{,}5 \leq (x + y)/z \leq 4{,}0$,

worin z im Bereich von 1 bis etwa 30 liegt und x und y Null oder eine positive Zahl sein können.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf MQ-Siliconharze, die eine neue Zusammensetzung, Siloxysilicate, darstellen, wobei diese Siloxysilicatharze erwünschte, physikalische Eigenschaften aufweisen, die sie besonders geeignet machen für gewisse Produkte zur Körperpflege, wie Produkte zur Hautpflege, kosmetische Färbeprodukte, Haar-Konditionierungsmittel, Haar-Cremes, Mittel, die dem Haar "Körper" verleihen, Mittel zur Beibehaltung von Locken und Mittel zur Förderung des Glanzes.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Diese Erfindung bezieht sich auf neue Organosiliconharze und daraus gewonnene, kosmetische Produkte, insbesondere Produkte zur Haarpflege, umfassend die neuen Organosiliconharze, MQ-Siloxysilicate, und spezifische, neue Kosmetik-Formulierungen dafür.

[0003] Siloxanharze, bestehend aus Triorganosiloxan-Einheiten und Siliciumdioxid-Einheiten sind bekannte, im Handel erhältliche Materialien, und sie werden bei der Formulierung von Silicon-Produkten, wie Klebstoffen und Antischäummitteln, eingesetzt. Solche Harze werden wegen der Anwesenheit der einwertigen (M) Siloxan-Einheiten und der vierwertigen (Q) Siliciumdioxid-Einheiten manchmal als MQ-Harze bezeichnet.

[0004] In Anbetracht der Reaktionsfähigkeit der Silylhydrid-Gruppe ist es manchmal erwünscht, solche Gruppen in Harze des MQ-Typs einzubauen. Siloxanharze, zusammengesetzt aus Siliciumdioxid-Einheiten und Einheiten der allgemeinen Formel $HR_2SiO_{1/2}$, worin R Wasserstoff, eine einwertige Kohlenwasserstoff- oder einwertige Halogenkohlenwasserstoff-Gruppe darstellt, werden wegen der hohen Reaktionsfähigkeit der funktionellen Silylhydrid-Gruppe darin häufig benutzt. Solche Harze wurden für Polyorganosiloxan-Elastomere eingesetzt. Als Vorläufer für andere synthetische Silicone ist es häufig erwünscht, daß diese Harze eine begrenzte Anzahl von Silylhydrid-Gruppen enthalten. Die US-PS 3,772,247 offenbart Polyorganosiloxanharze, bestehend aus $R'_3SiO_{1/2}$-Einheiten, SiO_2-Einheiten und Einheiten der Art HR'SiO und/oder $HSiO_{1,5}$, in denen R' eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe repräsentiert, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-Gruppen. Während solche Harze Silylhydrid-Gruppen aufweisen, haben sie einen merklichen und meßbaren Gehalt an zweiwertigen oder dreiwertigen Organosiloxyl-Gruppen.

[0005] Die US-PS 4,774,310 ('310) offenbart MQ-Harze, bestehend aus $R_3SiO_{1/2}$-Einheiten und SiO_2-Einheiten, worin R im wesentlichen wie oben definiert ist. Die MQ-Harze der PS '310 werden weiter mit Disiloxanen unter Bedingungen der sauren Katalyse umgesetzt, um Siloxanharze vom MQ-Typ zu erzeugen, worin das Verhältnis M/Q im Bereich von 0,4:1 bis 1:1 liegt und worin der Anteil der Hydrid-Endgruppen aufweisenden Einheiten der allgemeinen Formel $H_aR_{3-a}SiO_{1/2}$ im Bereich von 0,1 bis 30% der Gesamtzahl der vorhandenen (einwertigen) M-Einheiten liegt.

[0006] Silicone haben Eigenschaften, die sie für den Einsatz in Haarkosmetik-Produkten besonders vorteilhaft machen. Gewisse Silicone erzeugen gleichmäßige, dünne Filme, die hydrophob sind, und sie erzeugen Lösungen oder Emulsionen, die eine geringe Viskosität aufweisen. Die geringe Viskosität gestattet höhere Anteile von aktiven Bestandteilen in einem Kosmetikprodukt ohne die nachteiligen Wirkungen, die normalerweise mit Produkten hoher Viskosität verbunden sind, wie Schwierigkeit des Pumpens oder unregelmäßige Sprühmuster. Dies ist für den Verbraucher wichtig, weil Zubereitungen, die schwierig zu benutzen oder unregelmäßig bei der Abgabe aus der Abgabevorrichtung sind, nicht bevorzugt werden.

[0007] Die Industrie für Kosmetik- und Toiletten-Artikel hat einen weiten Bereich von Pflegemitteln erzeugt, die Silicone benutzen. Zu den verschiedenen Produkten gehören Shampoos zur Reinigung des Haares und der Kopfhaut, Haar-Spülungsmittel, -Konditionierungsmittel, -Frisiermittel, -Sprays, -Wellenmittel, -Färbe- und -Bleich-Zubereitungen, Dauerwellenmittel und Zusammensetzungen zur Begradigung und Festigung des Haares. Die Sauberkeit von Haar und Kopfhaut sind wichtige Kriterien der Körperpflege. Verschmutztes Haar nimmt ein glanzloses Aussehen an und wird für die Berührung fettig und unerfreulich. Verbraucher wünschen ein Shampoo, das schnell und reichlich schäumt, sich gründlich ausspülen läßt und das Haar mit einem frischen, sauberen Geruch und in einem handhabbaren Zustand zurückläßt. Weiter bevorzugen Verbraucher solche Shampoos, die das Haar auch weich, leuchtend, glänzend und vollständig mit "Körper" versehen zurücklassen. Shampoos sind in einer Vielfalt von Formulierungen als klare oder opaque Flüssigkeiten, Gele oder Pasten erhältlich. Um die verschiedenen Kriterien zu erfüllen, die vom Verbraucher gefordert werden, enthalten Shampoo-Formulierungen ein oder mehrere Reinigungsmittel, wie nichtionische, anionische, amphotere und kationische, oberflächenaktive Mittel zusammen mit wahlweisen Zusätzen, die, neben anderen, Mittel zur Kontrolle der Viskosität, Konditionierungsmittel, Haltbarkeitsmittel, Duftstoffe, Vitamine, Antioxidantien, Trübungsmittel, Perlungsmittel, Sonnenschutzmittel und Pflanzenheilmittel sowie funktionalisierende Zusätze, wie Konditionierungsmittel, Glanzförderer und "Körper" verleihende Mittel einschließen. Nach dem Waschen des Haa-

res mit Shampoo ist das Haar üblicherweise naß, häufig verflochten und schwierig zu kämmen. Es ist daher üblich, daß Verbraucher Spülungen und Konditionierungsmittel benutzen, die das Kämmen und Entwirren erleichtern, um den Haar"körper" zu verstärken, Glanz und Textur zu verbessern, die elektrostatische Aufladung zu verhindern, Handhabbarkeit zu verleihen, die Frisur und die Locken beizubehalten.

[0008] Haar"körper" ist eine subjektive und schlecht definierte Qualität. Es wird im allgemeinen akzeptiert, daß Volumen damit in Beziehung steht oder ein Mittel bildet, um Haar"körper" quantitativ zu messen. Ein Verfahren zum Vergrößern des Volumens von Haarlocken (und folglich der subjektiven Eigenschaft des Haar"körpers") besteht darin, dem Haar einen geringen Grad tribolektrischer Ladung zu verleihen. Dies kann durch Anwenden eines sogenannten Volumen gebenden Shampoos erfolgen, das im allgemeinen dadurch funktioniert, daß es dem Haar die natürlichen Öle nimmt und die Haarfasern negativ geladen zurückläßt, so daß die Haarfasern eine Neigung haben, sich elektrostatisch voneinander abzustoßen. Dieses Verfahren erzeugt keine beständigen oder vorhersagbaren Ergebnisse, da geringe Änderungen in der Feuchtigkeit das triboelektische Laden entweder verstärken, was zu sogenanntem "wegfliegendem" Haar führt (geringe relative Feuchte) oder die elektrostatische Ladung zerstreut, was zu flachem Haar führt (hohe relative Feuchte). Diese Technik hat auch eine Neigung, Kutikula-Schuppen hervorzurufen, die das Haar beschädigen, sein Kämmen erschweren und es unhandhabbar machen. Eine bevorzugtere Technik, dem Haar "Körper" zu verleihen, besteht darin, einen Film auf Kohlenwasserstoffbasis mittels einer Zubereitung abzuscheiden, die zwischen dem Waschen des Haares darauf verbleibt. Diese Zubereitungen, die typischerweise ein Kohlenwasserstoffharz enthalten, führen im allgemeinen zur Ausbildung von Hindernissen und erhöhen die Kräfte, die zum Kämmen des Haares erforderlich sind, so daß sie es schwierig machen, das Haar zu pflegen, während sie die Frisur aufrecherhalten. Zusätzlich können solche Produkte, in Abhängigkeit von der Auswahl der Harze und Grundlösungsmittel, auch zu einem Erscheinen wie von unansehnlichen Flocken auf dem Haar führen. Ein zusätzliches Problem ist es, daß solche Mischungen aus Kohlenwasserstoffharz und Lösungsmittel das Haar trocknen können oder ihm Brüchigkeit verleihen, was zum Brechen der Haarfasern während der nachfolgenden Pflege führt.

[0009] Beim Einsatz von Konditionierungsmitteln auf Kohlenwasserstoffbasis, führt die Erhöhung des Organoalkyl-Gehaltes von konditionierenden, quartären Ammoniumverbindungen zu einer verstärkten Konditionierungsfähigkeit der Verbindung. Die Wirksamkeit der Konditionierung einer quartären Ammoniumverbindung erhöht sich mit steigender Alkylkettenlänge oder mit zunehmender Alkylsubstitution gemäß der Reihe Monoalkyl < Dialkyl < Trialkyl. Im allgemeinen verleihen Produkte, die Haar konditionieren, keinen verbesserten "Körper" oder verbessertes Haarvolumen, sofern sie nicht auch Harze enthalten.

[0010] Ein Gebrauch polymerer Dialkylsiloxane besteht darin, Haarpflege-Produkten eine Konditionierungsfähigkeit zu verleihen. Während die konventionellen, polymeren Dialkylsiloxane gute Konditionierungseigenschaften verleihen, haben solche Materialien eine Neigung, antagonistisch mit anderen Zusätzen zu wirken, wie Fixativen, was deren Wirksamkeit vermindert. Dieser Konflikt in den Eigenschaften zwischen Bestandteilen führt zu Umformulierungen und regt Anstrengungen, an neue Materialien herzustellen, die verträglicher sind.

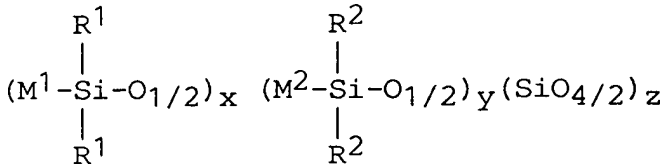
[0011] Konditionierende Shampoos werden allgemein formuliert, um ein Reinigen des Haares zu bewirken, gefolgt von der Abscheidung eines Materials, das zur Schaffung eines Konditionierungsnutzens wirkt. Das Einbeziehen eines Volumen gebenden, organofunktionellen MQ-Siliconharzes, das mit den anderen Komponenten eines 2-in-1 Shampoo verträglich ist, schafft, anders als Formulierungen nach dem Stande der Technik, Reinigungs-, Konditionierungs- und volumengebende Vorteile.

[0012] Haarfestiger werden im allgemeinen geschaffen, um dem Haar einen temporären Sitz zu geben oder Locken festzuhalten, wobei der üblichste Festiger ein Haarspray ist, das zum Einsatz nach dem Trocknen des Haares vorgesehen ist. Andere Haarfestiger können benutzt werden, nachdem das Haar mit einem Handtuch getrocknet wurde, um ihm mehr "Körper" und Volumen zu geben und das Frisieren zu unterstützen. Spezielle Festiger, wie die vorgenannten, schließen, neben anderen, Frisiergele, Cremes, Schäume, Spritzes, Nebel, Glasuren, Glanz-, Formgele, Skulpturschäume und Festigungsgele ein. Diese Festiger sollten mit einem nachfolgenden Gebrauch eines den Festiger oder Glanz unterstützenden Haarsprays verträglich sein.

[0013] Kutikulum-Überzüge sind Formulierungen, die dem Haar Glanz verleihen oder diesen verstärken. Zusätzlich verringern Kutikulum-Überzüge häufig sowohl triboelektrische Ladungswirkungen, d.h. "wegfliegendes" Haar, und Kämmkräfte, indem sie dem Haar einen schmierenden Überzug hinzufügen, was sowohl die Reibung zwischen den Fasern als auch die elektrostatische Abstoßung dazwischen vermindert. Ein Verfahren, dem Haar zunehmenden Glanz zu verleihen oder diesen zu verstärken, besteht darin, das Haar mit einem Material mit hohem Brechungsindex zu überziehen. Unter Anwendung dieser Technik wird der scheinbare Glanz proportional zum Brechungsindex des Materials auf der Faseroberfläche sein. Bei Abwesenheit anderer Faktoren gibt es eine direkte Proportionalität zwischen dem Brechungsindex und dem scheinbaren Glanz auf dem Haar. Kutikula-Überzugsformulierungen mit höherem Brechungsindex werden daher dem Haar einen größeren Glanz verleihen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft MQ-Harze der Formel:



worin sowohl R^1 und R^2 entweder eine Phenylgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sein können, und sowohl M^1 und M^2 unabhängig Phenyl, Phenethyl, Polyether, Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen (die halogen-substituierte Kohlenwasserstoffreste einschließen kann) in irgendeiner Kombination sein können, die der Beschränkung unterliegt, daß das Verhältnis der tiefgestellten Buchstaben x, y und z die folgende Beziehung erfüllt

$0{,}5 \leq (x + y)/_z \leq 4{,}0.$

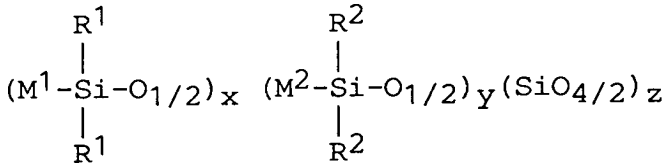
[0015] Das MQ-Harz selbst ist ein Polymer, zusammengesetzt aus einer Verteilung beispielhafter Bestandteile mit einem Bereich von Molekulargewichten. Das MQ-Harz kann in einem spezifischen Falle durch das Festsetzen des Wertes für z gleich 1 definiert werden. Wenn z = 1, liegt x im Bereich zwischen 0 und 4 und y liegt im Bereich zwischen 0 und 4. Es ist auch bevorzugt, daß das Verhältnis von (x+y)/z etwa gleich 2 ist. In der komplexen Mischung von Verbindungen, die typischerweise als ein Harz bezeichnet wird, das durch die obige allgemeine Formel definiert ist, liegt z im Bereich von 1 bis etwa 30.

[0016] Das Polyether-MQ-Harz der vorliegenden Erfindung ist auch brauchbar als ein Emulsionsmittel für O/W-Emulsionen. Solche O/W-Emulsionen sind besonders brauchbar in einer weiten Vielfalt kosmetischer Produkte.

[0017] Die Harze der vorliegenden Erfindung sind brauchbar in Formulierungen zur Körperpflege und Kosmetika. Mehr im besondern sind die Harze brauchbar in Formulierungen zur Haarpflege, um dem Haar einen verbesserten Glanz, größeres Volumen oder "Körper", verringerte Kämmkraft und Lockenbeibehaltung zu verleihen.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0018] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf funktionelle Gruppen aufweisende MQ-Siliconharze der allgemeinen Formel:



1)

worin sowohl R^1 und R^2 entweder eine Phenylgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sein können, und sowohl M1 und M2 unabhängig Phenyl, Phenethyl, Polyether, Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen (die halogen-substituierte Kohlenwasserstoffreste einschließen kann) in irgendeiner Kombination sein können, die der Beschränkung unterliegt, daß das Verhältnis der tiefgestellten Buchstaben x, y und z die folgende Beziehung erfüllt:

$0{,}5 \leq (x + y)/z \leq 4{,}0$ 2).

[0019] Das MQ-Harz selbst ist ein Polymer, zusammengesetzt aus einer Verteilung beispielhafter Bestandteile mit einem Bereich von Molekulargewichten. Das MQ-Harz kann als eine Molekülart in einem spezifischen Falle definiert werden, in dem man den Wert für z gleich 1 setzt. Wenn daher z = 1, liegt x im Bereich von 0 bis 4, und y liegt im Bereich von 0 bis 4. Es ist auch bevorzugt, daß das Verhältnis von (x + y)/z etwa gleich 2 ist, was für Mischungen von MQ-Molekülen zutrifft, die das Harz umfassen. Ein bevorzugtes Harz hat die folgenden Werte für die tiefgestellten Buchstaben x, y und z: x = 2, y = 0 und z = 1, wenn R^1 gleich CH_3.

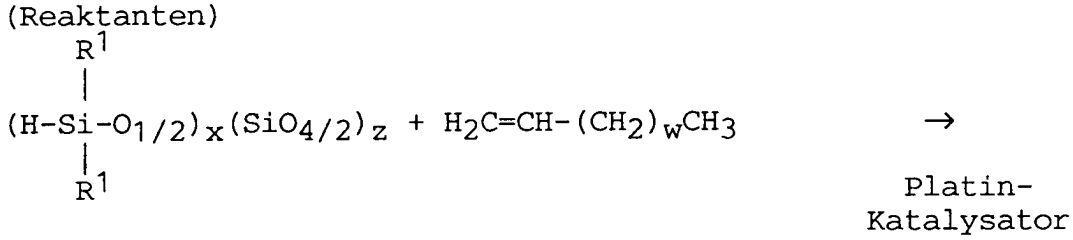
[0020] Ist M^1 und/oder M^2 ein Polyether, dann hat der Polyether die allgemeine Formel:

$H_2C=CH\text{-}CHR^3\text{-}(O\text{-}CHR^4\text{-}CH_2)_u\text{-}(OCH_2CH_2)_v\text{-}OR^5$

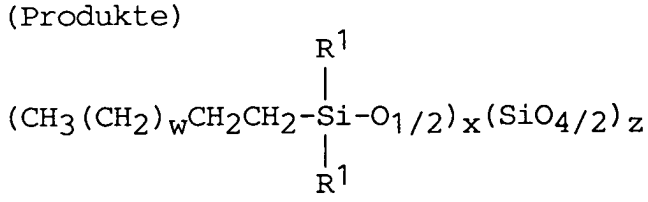
worin R^3 $-(CH_2)_n-$ ist, wobei n im Bereich von 1 bis etwa 20 liegt, R^4 ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R^5 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, $-CH_3$ und $-C(O)CH_3$, wobei u und v ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 20 mit der Einschränkung sind, daß $u + v \geq 1$.

[0021] Die Siliconharze der Formel 1) werden im allgemeinen hergestellt über eine Platin-katalysierte Hydrosilylierungs-Reaktion, die typischerweise folgendermaßen abläuft:

(Reaktanten)



(Produkte)



3)

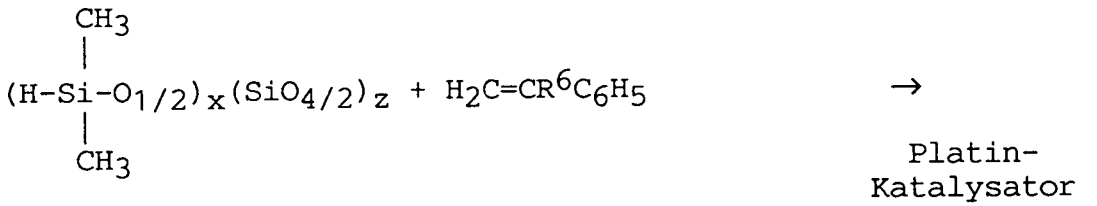
die sowohl verzweigte als auch lineare Reste enthalten, wobei w typischerweise im Bereich von 0 bis 20 liegt und das Verhältnis von x/z im Bereich von 0,5 bis etwa 4,0 liegt. Während die oben beschriebene Umsetzung spezifisch für mit geradkettigem Alkyl substituierte MQ-Harze ist, kann diese Umsetzung allgemein mit substituierten, endständigen Olefinen variierender Strukturen ausgeführt werden. Die durch die Umsetzung 3) erzeugten Flüssigkeiten sind solche mit geringer Viskosität, die im allgemeinen im Bereich von etwa 50 bis 1.000 mm^2/s (centistokes) bei 25°C liegt. Die geringe Viskosität dieser Verbindungen und Harze steht im Gegensatz zur Viskosität ähnlich alkyl-substituierter, linearer Silicone, die viskose Flüssigkeiten oder Wachse bei 25°C sein können. Die Platin-katalysierte Hydrosilylierung zwischen Silylhydriden (alternativ Hydrid-Flüssigkeiten) und einer endständigen Olefin-Gruppierung, die in der Umsetzung 3) benutzt wird, ist bekannt und Gegenstand verschiedener US-PSn: 3,159,662; 3,220,972; 3,715,334; 3,775,452 und 3,814,730, die durch Bezugnahme hier aufgenommen werden.

[0022] Die siliciumhaltigen Ausgangsmaterialien der Umsetzung 3) werden allgemein hergestellt durch die Umsetzung eines Alkylsilicats und eines Dialkylhalogensilans. Das als Ausgangsmaterial eingesetzte, Hydrid-Endgruppen aufweisende Siloxysilicat wird unter den geeigneten Bedingungen mit einem geeigneten Olefin oder einer Mischung davon hydrosilyliert, um die Verbindungen der Formel 1) herzustellen. Die Hydrosilylierung mit Styrolderivaten erzeugt Phenethyl-Varianten dieser Verbindungen. Im allgemeinen wird eine Styrol-Verbindung der Formel:

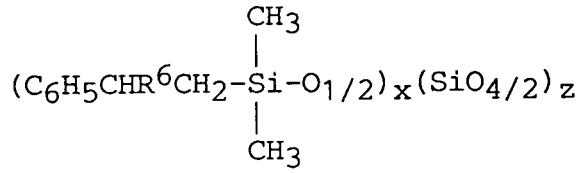
$C_6H_5-CR^6=CH_2$

worin R^6 ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl und Phenyl, als das Ausgangsmaterial für eine solche Hydrosilylierungs-Reaktion eingesetzt.

[0023] Die phenethyl-substituierten Siloxysilicate sind insofern einzigartig, als sie höhere Brechungsindices aufweisen als die alkyl-substituierten Siloxysilicate, und sie auch mit Phenyl- oder Phenethylmethylsilicon-Flüssigkeiten mischbar sind. Dies steht in scharfem Gegensatz zu anderen MQ-Harzen, die nur Alkyl-Substitution aufweisen und üblicherweise mit Phenyl- oder Phenethylmethylsilicon-Flüssigkeiten nicht mischbar sind. Diese Phenethyl-MQ-Harze werden nach einer Variation der Umsetzung 3) hergestellt:



(Produkte)



4)

worin R^6 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl und Alkylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

[0024] Die Siloxysilicat-MQ-Harze der vorliegenden Erfindung sind brauchbar bei einer Vielfalt kosmetischer und Körperpflege-Anwendungen, insbesondere, da sie niederviskose Flüssigkeiten mit einer Viskosität im Bereich von etwa 50 bis 1.000 mm2/s (centistokes) bei 25°C sind. Dieser Viskositätsbereich variiert, wenn alle anderen chemischen Faktoren konstant gehalten werden, mit dem Molekulargewicht der in die verschiedenen Seitengruppen eingeführten Reste, die das MQ-Harz bilden. Höhere Alkylreste und größere Polyether-Kettenlängen könnten daher Viskositäten im offenbarten Bereich aufweisen, obwohl sie außerhalb des spezifisch offenbarten und beanspruchten Bereiches liegen. Gleichermaßen könnten Verbindungen innerhalb des offenbarten Bereiches der Alkyl- und Polyether-Kettenlängen Viskositäten aufweisen, die die offenbarte, obere Grenze von 1.000 mm^2/s (centistokes) übersteigen. Es ist daher die Absicht der Anmelderin, daß die obere Grenze von 1.000 mm^2/s (centistokes) eine etwaige, obere Grenze ist. Während bei der praktischen Ausführung vor allem Formulierungen zur Haarpflege hergestellt wurden, sind die Harze der vorliegenden Erfindung in einer Vielfalt kosmetischer Formulierungen brauchbar, einschließlich solcher für die Hautpflege, für Färbekosmetika, Körperreinigung und ähnliche, doch sind sie darauf nicht beschränkt. In den beigefügten Ansprüchen schließt daher der Begriff Produkt zur Körperpflege diese verschiedenen Einsatzmöglichkeiten ein.

Experimentelles

Herstellung von Hydridmethylsiloxysilicat:

[0025] Zu 322,1 g Wasser in einem 1 Liter fassenden Kolben wurde eine Mischung mittels eines Zugabetrichters hinzugegeben, die 123,6 g Dimethylchlorsilylhydrid, 135,0 g Ethylsilicat und 79,0 g Toluol enthielt. Die Silanlösung wurde zu der wässerigen Phase über eine Dauer von 45 Minuten unter Rühren hinzugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde bei oder unterhalb 60°C gehalten. Nach Abschluß der Zugabe der Silanlösung wurde die Mischung für weitere 10 Minuten gerührt und dann die wässerige Phase entfernt. Die Toluol-Lösung wurde mit 300 g Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde dann durch Erhitzen auf 150°C und Halten bei dieser Temperatur für 2 Stunden unter Umgebungsdruck gestrippt. Am Ende des Strippens unter Atmosphärendruck wurde die Temperatur auf 165°C erhöht, und das Toluol wurde unter einem Vakuum von 26,6 kPa (200 mmHg) gestrippt. Die theoretische Reaktionsausbeute war 126,6 g. Das Produkt wurde durch IR-Spektroskopie charakterisiert, und es zeigte Absorptionen bei 2160 cm^{-1} (Si-H) und 1050 cm^{-1} (Si-O-Si).

Allgemeine Herstellung von Alkyldimethylsiloxysilicat, spezifisches Beispiel:

Octadecylhexadecyldimethylsiloxysilicat:

[0026] 150 g von Hydridodimethylsiloxysilicat, enthaltend 1,46 Moläquivalente der Hydrid-Funktionalität, 0,98 Gew.-%, wurden zu einem 1 Liter fassenden Kolben hinzugegeben, gefolgt von der Zugabe von Karstedt's Katalysator (wie in der US-PS 3,775,452 gelehrt) in einer Menge, die genügte, daß das Platin bei einem Niveau von 8 ppm vorhanden war. Die Mischung wurde gerührt und auf 45°C erhitzt. Eine Mischung von 185,1 g von 1-Octadecen (0,73 mol) und 164,6 g von 1-Hexadecen (0,73 mol) wurde in einem Zugabetrichter angeordnet und derart langsam zu dem Reaktionskolben hinzugegeben, daß die Reaktionstemperatur 100 °C nicht überstieg. Dieses Verfahren erforderte etwa 60 Minuten. Die Umsetzungsmischung wurde 2 Stunden bei 120°C gehalten, woraufhin die Menge des restlichen Silylhydrids sich auf unter 150 ppm vermindert hatte, was einen Hydrid-Verbrauch von mehr als 95% anzeigt. Der Hydrid-Gehalt der Reaktionsmischung wurde durch IR-Spek-

troskopie überwacht. Die Reaktionsmischung wurde dann unter einem Vakuum von 665 Pa (5 mmHg) bei einer Temperatur von 150°C gestrippt, bis Olefine durch gaschromatographische Analyse nicht länger nachgewiesen werden konnten. Das resultierende Produkt war eine klare Flüssigkeit mit einer Viskosität von 170 mm^2/s (centistokes) bei 25°C. Es wurde als Harz A bezeichnet.

Herstellung von 1-(2-Phenyl)propyldimethylsiloxysilicat (Phenethyl-Harz)

[0027] 306,1 g von Hydridodimethylsiloxysilicat, enthaltend 2,73 Moläquivalente der Hydrid-Funktionalität, 0,9 Gew.-%, wurden zu einem 1 Liter fassenden Kolben hinzugegeben, gefolgt von der Zugabe von Karsdtedt's Katalysator (wie in der US-PS 3,775,452 gelehrt) in einer Menge, die genügte, daß Platin bei einem Niveau von 8 ppm vorhanden war. Die Mischung wurde gerührt und auf 45°C erhitzt. 332,7 g (2,82 mol) von α-Methylstyrol wurden in einem Zugabetrichter angeordnet und so tropfenweise hinzugegeben, daß die Reaktionstemperatur 110°C nie überstieg. Dieses Verfahren erforderte etwa 90 Minuten. Die Reaktionstemperatur wurde für eine Zeit zwischen 4 und 6 Stunden bei 110°C gehalten, woraufhin die Menge des restlichen Silylhydrids sich auf unter 250 ppm vermindert hatte, was die Umsetzung von mehr als 95% des Ausgangshydrids anzeigte. Der Hydridgehalt der Reaktionsmischung wurde durch IR-Spektroskopie überwacht. Die Reaktionsmischung wurde unter einem Vakuum von 1,33 kPa (10 mmHg) bei einer Temperatur von 150°C gestrippt, bis Styrol nicht länger durch gaschromatographische Analyse nachgewiesen werden konnte. Das resultierende Produkt war eine klare Flüssigkeit mit einer Viskosität von 350 mm^2/s (centistokes) bei 25°C. Es wurde als Harz B bezeichnet.

Tabelle 1

Brechungsindex kosmetisch brauchbarer Silicon-Flüssigkeiten

Flüssigkeit	Brechungsindex n_D bei 25°C
Dimethicon [100 mm^2/s(cstk)]	1,403
Phenyltrimethicon	1,459
Harz B	1,505

Herstellung von Polyetherdimethylsiloxysilicat:

[0028] Zu einem 1 Liter fassenden Kolben wurden 384,3 eines Polyesters mit Olefin-Endgruppen, Polygykol AE501®, erhältlich von Dow Chemical Co., (0,675 Moläquivalent, in 10%-igem Überschuß) und 179 g Toluol hinzugegeben. Die Lösung wurde auf eine Temperatur zwischen 45 und 50°C erwärmt und Karstedt's Katalysator (US-PS 3,775,452) in einer solchen Menge zu dem Reaktionskolben hinzugegeben, daß die Menge des vorhandenen Platins 8 ppm betrug. 64,4 g (0,613 Moläquivalent) Hydridodimethylsiloxysilicat, enthaltend 0,.96 Gew.-% Hydrid, wurde in einen Zugabetrichter gegeben und und tropfenweise zu der polyetherhaltigen Lösung über eine Dauer von 90 Minuten hinzugegeben, wobei die Reaktionstemperatu bei etwa 70°C gehalten wurde. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 110°C erhöht und die Mischung 3 Stunden gerührt. Nach 3 Stunden wurde die Menge des restlichen Silylhydrids durch IR-Spektroskopie überwacht, bis die Extinktion bei 2160 cm^{-1} anzeigte, daß weniger als 50 ppm nicht umgesetztes Silylhydrid vorhanden war, d.h., es wurden mehr als 95% umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann unter einem Vakuum von 6,65 kPa (50 mmHg) bei 90°C gestrippt, bis die Menge des übrigen Toluols bei 50 ppm oder darunter lag. Das resultierende Produkt war eine klare Flüssigkeit mit einer Viskosität von 790 mm^2/s (centistokes) bei 25°C. Es wurde als Harz C bezeichnet.

Herstellung von Alkyl/Aryl-dimethylsiloxysilicat:

[0029] 300 g von Hydridodimethylsiloxysilicat, enthaltend 2,92 Moläquivalente der Hydrid-Funktionalität, 0,98 Gew.-%, wurden in einen 1 Liter fassenden Kolben gegeben, gefolgt von der Zugabe von Karsdtedt's Katalysator, wie in der US-PS 3,775,452 gelehrt, in einer Menge, daß Platin in 8 ppm vorhanden war. Die Mischung wurde gerührt und auf 45°C erhitzt, woraufhin 177,3 g (1,5 mol) von α-Methylstyrol in einem Zugabetrichter angeordnet und über 45 Minuten tropfenweise so hinzugegeben wurden, daß die Reaktionstemperatur 95°C nie überstieg. Nach dem Halten der Reaktionsmischung bei 95°C für eine Dauer von 15 Minuten wurden 168,3 g (1,5 mol) von 1-Octen im Zugabetrichter angeordnet und tropfenweise über 30 Minuten in einer solchen Weise hinzugegeben, daß die Reaktionstemperatur 115°C nie überstieg. Die Reaktionsmischung wurde in einem Temperaturbereich von 100–110°C für eine Dauer von 8 Stunden gehalten, während welcher Zeit der restliche

Hydrid-Gehalt auf unter 250 ppm abnahm, was ein Ausmaß der Umsetzung von mehr als 95% anzeigte, bezogen auf die Menge des Ausgangs-Hydridmaterials. Der Hydridgehalt der Reaktionsmischung wurde mittels IR-Spektroskopie überwacht. Überschüssige, olefinische Ausgangsmaterialien wurden durch Strippen unter einem Vakuum von 1,33 kPa (10 mmHg) bei einer Temperatur von 160°C entfernt, bis weder Styrol noch Octen durch gaschromatographische Analyse nachgewiesen werden konnten. Die resultierende transparente Flüssigkeit hatte eine Viskosität von 140 mm^2/s (centistokes) bei 25°C.

Kosmetische Formulierung A, konditionierende und volumengebende Wirkungen:

[0030] Ein alkyl-modifiziertes Siloxysilicat der vorliegenden Erfindung wurde hergestellt durch Umsetzen einer Verbindung der Formel

$[H(CH_3)_2SiO_{1/2}]_x[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_y(SiO_{4/2})_z$

worin x = 2, y = 0 und z = 1, unter den Bedingungen der Hydrosilylierung in Gegenwart eines Platin-Katalysators mit einem endständigen Olefin der Formel

$H_2C=CH(CH_2)_wCH_3$,

das sowohl verzweigte als auch lineare Reste enthielt, worin w = 15, um ein MQ-Siloxysilicatharz der vorliegenden Erfindung herzustellen. Dieses Harz, Harz A in der folgenden, kosmetischen Zubereitung, ist geeignet zum Einsatz als ein Haar-Konditionierungsmittel:

Tabelle 2

Zusammensetzung der kosmetischen Formulierung A1, Konditionierungsmittel-Formulierung

Komponente	Menge (Gew.-%)
Entionisiertes Wasser	77,77
Cyclomethicon	4,2
Cetylalkohol	3,2
Harz A (in den folgenden Formulierungen durch Wasser oder Harz D ersetzbar)	3,0
Glycerin	2,75
Behentrimoniummethosulfat (und) Cetarylalkohol	2,7
Stearamidopropyldimethylamin	2,5
Polysorbat 80	1,5
Pentaerythrityltetrastearat	1,5
Für den Einsatz in Nahrungsmitteln, Arzneimitteln und Kosmetika (FD&C) zugelassener gelber Farbstoff (als 1%-ige Lösung)	0,03
Duftstoff	0,5
Methylparaben	0,2
Propylparaben	0,1
Tocopherolacetat	0,5

[0031] Bemerkung: Die obige konditionierende Formulierung wurde auf 2,0 g Zöpfe aus vorgereinigtem, un-

benutztem, braunem, menschlichem Haar, in der Menge von 2,5 g pro Zopf, aufgebracht. Der maximale Zopfdurchmesser, bestimmt durch Messen der Arbeit, die erforderlich war einen Zopf durch eine Reihe von Schablonen abnehmenden Durchmessers zu ziehen und Extrapolieren auf die Arbeit Null, vergrößerte sich um etwa 17% bei mit der obigen, konditionierenden Formulierung behandeltem Haar. In einer Vergleichsuntersuchung wurde ein zweiter Satz identischer Zöpfe mit einem im Handel erhältlichen Konditionierungsmittel behandelt, das im Einzelverkauf unter dem Handelsnamen Finesse® vertrieben wird. Der maximale Durchmesser der Zöpfe, die mit dem kommerziellen Konditionierungsmittel behandelt wurden, nahm um etwa 15% ab. Diese Art der Abnahme ist typisch für bekannte Konditionierungsmittel, und sie ist auch eine bekannte Erscheinung für kommerzielle Konditionierungsmittel, die Polydimethylsiloxane enthalten. Die Wirkung der Vergrößerung des Durchmessers von Haarzöpfen durch die oben getestete, konditionierende Formulierung ist auf andere kosmetische Formulierungen, wie konditionierende Shampoos, Frisiergels, -schäume und ähnliches, übertragbar.

Kosmetische Formulierungen; Bewertungen von Haare konditionierenden Formulierungen:

[0032] Die Haar konditionierende Formulierung der kosmetischen Formulierung A wurde mit einem MQ-Harz mit funktionellen Estergruppen, Harz D (hergestellt gemäß US-PS 5,334,737, die hiermit durch Bezugnahme aufgenommen wird) wiederholt, indem man Harz A durch Harz D und Harz A durch Wasser ersetzte, und diese Formulierung mit einer im Einzelhandel erhältlichen, konditionierenden Zusammensetzung, Finesse®, verglich.
[0033] Die konditionierende Formulierung wurde auf etwa 15 cm (6 Zoll) lange, 2,0 g Zöpfe aus vorgereinigtem, unbenutztem, braunem, menschlichem Haar in der Menge von 2,5 g pro Zopf aufgebracht. Man ließ die konditionierende Formulierung für etwa 1 Minute auf dem Haar verbleiben und spülte dann 30 Sekunden unter strömendem Leitungswasser, bei einer Temperatur von etwa 30–35°C. Die nassen Zöpfe wurde zehnmal pro Seite durchgekämmt und dann in einen Becher mit Wasser dreimal eingetaucht, das überschüssige Wasser wurde zwischen den Fingern herausgequetscht. Das Verfahren wurde ausgeführt, um die Zöpfe in regelloser Weise zu verheddern. Die Ergebnisse der Kämm-Messungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 3

Kämm-Auswertungen von konditioniertem, menschlichem Haar

Produkt	Anfängliche Arbeit (Joule)	Endarbeit (Joules)
Finesse®	0,134	0,0201
Formulierung A unter Einsatz von Harz D	0,147	0,0202
Formulierung A unter Einsatz von Harz A	0,132	0,0270

[0034] Bemerkungen: Die Kämm-Bewertungen wurden mittels eines Diastron-Gerätes, Modell MTT600, ausgeführt, wobei eine Kreuzkopfgeschwindigkeit von 30 mm/min und eine Lastzelle von 2.000 g gemäß einem modifizierten Verfahren von Garcia und Diaz, J. Soc. Cosmet. Chem., Band 27, Seiten 379–98 (1976), benutzt wurden.
[0035] Der Volumen gebende Nutzen der konditionierenden Formulierung wurde unter Einsatz von etwa 15 cm (6 Zoll) langen, 2,0 g Zöpfen, gemäß einem modifizierten Verfahren von Robbins und Crawford, J. Soc. Cosmet. Chem., Band 35, Seiten 36–39 (1984), analysiert. Die erforderliche Arbeit, um einen Zopf durch eine Reihe von Schablonen abnehmenden Durchmessers zu ziehen, wurde mittels eines Diastron-Gerätes, Modell MTT600, bei einer Geschwindigkeit von 50 mm/min, gemessen. Der maximale Zopfdurchmesser wurde durch Extrapolieren auf eine Arbeit von Null bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4

Volumenänderung in mit verschiedenen, konditionierenden Formulierungen behandeltem Haar

Produkt	Anfänglicher Durchmesser	Enddurch-messer	% Unter-schied
Formulierung A unter Einsatz von Wasser	29,0 mm	28,2 mm	-2,8
Finesse®	36,9 mm	31,2 mm	-15,4
Formulierung A unter Einsatz von Harz D	31,2 mm	29,2 mm	-6,4
Formulierung A unter Einsatz von Harz A	31,2 mm	36,4 mm	+16,7

[0036] Das kommerziell erhältliche Produkt erzeugte eine Abnahme im maximalen Zopfdurchmesser von etwa 15%. Diese Abnahme tritt typischerweise bei bekannten Konditionierungsmitteln auf. Die Konditionierungsmittel-Grundlage selbst schafft nur eine geringfügige Verringerung des Zopfvolumens. Die Formulierung mit Harz D wirkt wie ein Konditionierungsmittel zum allgemeinen Gebrauch, d.h., sie reduziert die Kämmkräfte und das Zopfvolumen. Die konditionierende Formulierung, die das Alkyl-MQ-Harz A enthielt, erzeugte ein überraschendes und unerwartetes Ergebnis in Anbetracht früherer Erfahrungen, d.h., eine konditionierende Wirkung und eine Zunahme des Volumens des Haarzopfes.

Konditionierende Shampoo-Formulierungen:

[0037] Es wurde eine 2-in-1 Shampoo-Formulierung unter Einsatz von Harz A und durch Ersetzen von Harz A mit einer Emulsion von Trimethylsilylamodimethicon, einem bekannten Konditionierungsmittel, zubereitet. Die Trimethylsilylamodimethicon benutzende Formulierung wurde zum Einsatz als ein Vergleich hergestellt.

Tabelle 5

Konditionierendes Shampoo (2-in-1) Formulierungzusammensetzung, kosmetische Zusammensetzung A2

Material Gew.-%	Harz A-Shampoo	Vergleichs-Shampoo
Entionisiertes Wasser	40,82	39,82
Ammoniumlaurylsulfat (25%-ige Lösg.)	24,00	24,00
Ammoniumlaurethsulfat (28%-ige Lösg.)	14,30	14,30
Cocamidopropylbetain (35%-ige Lösg.)	11,43	11,43
Lauramid DEA	2,00	2,00
Cocamid DEA	2,50	2,50
Harz A	3,00	0,00
Emulsion von Trimethylsilylamodimethicon	0,00	4,00
Dimethiconcopolyol	1,00	1,00
Guar-Hydroxypropyltrimoniumchlorid	0,75	0,75
Methylparaben	0,15	0,15
Propylparaben	0,05	0,05

[0038] Zwei 15 cm (6 Zoll) lange, 2,0 g Zöpfe aus unbenutztem, braunem, menschlichem Haar wurden mit den obigen, konditionierenden Shampoos gewaschen und hinsichtlich Kämmkraft und Haarzopf-Volumen be-

wertet (Doppelproben).

Tabelle 6

Bewertung konditionierender Shampoo-Formulierungen

Messung Vergleich	Harz A-Shampoo	2-in-1-Shampoo
Kämmkraft (Joules)		
Anfänglich	0,214	0,220
am Ende	0,189	0,152
Prozentuale Abnahme	12	31
Volumen-Messung (mm)		
Anfänglich	30,9 (31,4)	36,9
am Ende	31,8 (31,4)	34,0
Prozentuale Änderung	+3,0 (0,0)	-8,0

[0039] Die anfänglichen Bewertungen von zwei Proben ergaben im Konflikt stehende Ergebnisse, deshalb wurden zusätzliche Messungen an zwei zusätzlichen Proben von Haarzöpfen ausgeführt, um Volumenzunahmen zu beweisen. Die in Klammern in Tabelle 6 angegebenen Ergebnisse sind Mittelwerte aller experimentell erhaltenen vier Ergebnisse bei Messungen von Haarzopf-Volumina unter Einsatz des Harzes der Erfindung. Die vor den Klammern angegebenen Ergebnisse sind Mittelwerte von drei Zopf-Messungen, die eine Zunahme im Haarvolumen zeigen. Die Ergebnisse zeigen einen Vorteil beim Einsatz des Siloxysilicat-MQ-Harzes, Harz A, anstelle der Trimethylsilylamodimethicon-Emulsion. Die Shampoo-Formulierung unter Einsatz von Harz A wird richtiger als ein 3-in-1-Shampoo charakterisiert, das reinigt, konditioniert und volumen gibt. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da konditionierende Shampoos typischerweise das Haarzopf-Volumen verringern, wenn sie dem Haar eine konditionierende Wirkung verleihen.

Kosmetische Formulierung B: Kutikula-Überzug:

[0040] Kutikula-Überzüge sind Formulierungen, die dem Haar Glanz verleihen oder diesen verstärken. Zusätzlich verringern Kutikula-Überzüge häufig triboelektrische Ladungswirkungen, d.h., "wegfliegendes" Haar sowie Kämmkräfte, indem sie auf dem Haarschaft einen schmierenden Überzug bilden, was sowohl die Reibung zwischen den Fasern als auch die elektrostatische Abstoßung dazwischen verringert. Ein Verfahren, dem Haar zunehmenden Glanz zu verleihen, besteht darin, das Haar mit einem Material zu überziehen, das einen hohen Brechungsindex hat. Unter Benutzung dieser Technik wird der Glanz proportional dem Brechungsindex des Materials auf der Faseroberfläche sein. Bei Abwesenheit anderer Faktoren gibt es eine direkte Proportionalität zwischen dem Brechungsindex und dem scheinbaren Glanz des Haares. Überzugs-Formulierungen für die Kutikula mit höherem Brechungsindex verleihen dem Haar daher einen stärkeren Glanz. Eine Zubereitung für das Überziehen der Kutikula wurde folgendermaßen zubereitet:

Tabelle 7

Kosmetikformulierung B

Komponente	Menge (Gew.-%)
Cyclomethicon (und) Dimethicon	60,0
Harz B	30,0
Isohexadecan	10,0

[0041] Subjektive Bewertungen zeigen, daß die Formulierung den scheinbaren Glanz menschlichen Haares, auf das diese Formulierung aufgebracht wurde, um etwa 55% gegenüber der Vergleichsprobe verstärkte.

Locken-Beibehaltung mit Polyether-modifiziertem MQ-Harz, Polyetherdimethylsiloxysilicat:

[0042] Polyetherdimethylsiloxysilicat ist eine klare, bernsteinfarbene, wasserlösliche Flüssigkeit. Dieses Material wurde gegenüber einem Leitungswasser-Vergleich hinsichtlich Locken-Beibehaltung, bewertet. Zwei 2 g, 15 cm (6 Zoll) lange Zöpfe wurden mit kommerziell erhältlichem, nicht konditionieremdem Shampoo 60 Sekunden lang gewaschen und dann unter laufendem, warmem Leitungswasser 30 Sekunden lang gespült. Der Vergleichszopf wurde um einen Glasstab mit einem Durchmesser von 2,4 cm gewickelt, wobei die Enden des Zopfes mit elastischen Bändern gesichert wurden. Der zweite Zopf wurde, nach dem Waschen mit Shampoo, mit einem Überschuß der wässerigen, 10%-igen Lösung des Polyetherdimethylsiloxysilicats behandelt. Die überschüssige Flüssigkeit wurde zwischen den Fingern herausgequetscht, und die Zöpfe wurden um einen Glasstab mit einem Durchmesser von 2,4 cm gerollt. Man ließ beide Zöpfe über Nacht an der Luft trocknen.
[0043] Die Zöpfe wurden von den Glasstäben entfernt, von einer Acrylplatte abgehängt und die Länge jedes Zopfes über eine Dauer von 24 Stunden gemessen. Die Prozentwerte der Locken-Beibehaltung wurden gemäß der folgenden Beziehung bewertet:

Prozentuale Beibehaltung = $100 - (L_f - L_i)/L_i$

worin L_i die Länge des Haarzopfes bei t = 0 und L_f die Länge bei der Zeit t ist.

Tabelle 8

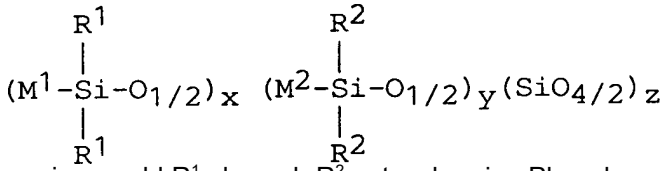
Bewertung der Locken-Beibehaltung für mit 10%-igem, wässrigem Polyetherdimethylsiloxysilicat (MQ) behandeltes Haar

Zeit (h)	Wasser-Vergleich	MQ-behandelt
0,5	91,5	100,0
1,0	85,9	100,0
2,0	77,5	97,8
3,0	70,4	97,8
4,0	70,4	97,8
5,0	63,4	93,4
6,0	59,2	93,4
24,0	49,3	89,0

[0044] Diese Messungen wurden unter Umgebungsbedingungen von etwa 24°C (76°F) und 24% relativer Feuchte ausgeführt.
[0045] Es wird erwartet, daß die Einbeziehung von Polyetherdimethylsiloxysilicaten der vorliegenden Erfindung in verschiedene, kosmetische Formulierungen zur Haarbehandlung der Formulierung Vorteile hinsichtlicht der Lockenbeibehaltung verleiht. So würde, zum Beispiel, ein Polyetherdimethylsiloxysilicat enthaltendes 2-in-1-Shampoo ein 3-in-1-Shampoo sein, das reinigende, konditionierende und Locken beibehaltende Eigenschaften hat. Die Zugabe von Polyetherdimethylsiloxysilicat zu einem 3-in-1-Shampoo mit reinigenden, konditionierenden und Volumen gebenden Eigenschaften würde zur Zubereitung eines 4-in-1-Shampoos mit reinigenden, konditionierenden, Volumen gebenden und Locken beibehaltenden Eigenschaften führen. Haar-Konditionierungsmittel, -Schäume, -Festiger, -Spritzes und ähnliche, die Polyetherdimethylsiloxysilicat enthalten, sollten verbesserte Locken beibehaltende Eigenschaften zeigen.

Patentansprüche

1. Harz der Formel:



worin sowohl R^1 als auch R^2 entweder eine Phenylgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffato-

men sein können und sowohl M1 als auch M2 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Phenethyl, Polyether, Wasserstoff und Alkylgruppen mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen, unter der Einschränkung, daß das Verhältnis der tiefgestellten Buchstaben x, y und z die folgende Beziehung erfüllt:

$0{,}5 \leq (x + y)/z \leq 4{,}0$,

worin z im Bereich von 1 bis etwa 30 liegt und x und y Null oder eine positive Zahl sein können.

2. Harz nach Anspruch 1, worin die Viskosität des Harzes im Bereich von etwa 50 bis etwa 1.000 mm^2/s (centistokes) bei 25°C liegt.

3. Harz nach Anspruch 1, worin R^1 Alkyl und R^2 Aryl ist.

4. Harz nach Anspruch 1, worin M^1 und M^2 Phenethylreste der Formel C_6H_5-CR^6=CH_2 sind, worin R6 ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl und Phenyl.

5. Harz nach Anspruch 1, worin M^1 und M^2 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen.

6. Harz nach Anspruch 1, worin M^1 und M^2 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe von Polyethern der Formel: H_2C=CH-CHR^3-(O-CHR^4-$CH_2)_u$-($OCH_2CH_2)_v$-OR^5worin R^3 -$(CH_2)_n$- ist, wobei n im Bereich von 1 bis etwa 20 liegt, R^4 ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R^5 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, -CH_3 und -C(O)CH_3, wobei u und v ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 20 mit der Einschränkung sind, daß $u + v \geq 1$.

7. Harz nach Anspruch 1, worin die Beziehung $(x + y)/z$ gleich etwa 2 ist.

8. Harz nach Anspruch 7, worin die Viskosität des Harzes im Bereich von etwa 50 bis etwa 1.000 mm^2/s (centistokes) bei 25°C liegt.

9. Harz nach Anspruch 7, worin R1 Alkyl und R^2 Aryl ist.

10. Harz nach Anspruch 7, worin M1 und M^2 Phenethylreste der Formel C_6H_5-CR^6=CH_2 sind, worin R6 ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl und Phenyl.

11. Harz nach Anspruch 7, worin M^1 und M^2 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen.

12. Harz nach Anspruch 7, worin M^1 und M^2 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe von Polyethern der Formel: H_2C=CH-CHR^3-(O-CHR^4-$CH_2)_u$-($OCH_2CH_2)_v$-OR^5worin R^3 -$(CH_2)_n$- ist, wobei n im Bereich von 1 bis etwa 20 liegt, R^4 ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R^5 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, -CH_3 und -C(O)CH_3, wobei u und v ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 20 mit der Einschränkung sind, daß $u + v \geq 1$.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen