(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
5. Januar 2006 (05.01.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/000257 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: A61K 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001752

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Februar 2005 (19.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 030 885.3 25. Juni 2004 (25.06.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Hohenzollernring 127-129, 22763 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **GODDINGER, Dieter** [DE/DE]; Dorfstrasse 170 C, 25336 Klein Nordende (DE). **SCHULE ZUR WIESCHE, Erik** [DE/DE]; Kremper Str. 7, 20251 Hamburg (DE). **KRUEGER, Marcus** [DE/DE]; Meerweinstrasse 14, 22303 Hamburg (DE). **LIEBELT, Wibke** [DE/DE]; Ortsteinweg 1c, 22159 Hamburg (DE). **SCHRÖDER, Thomas** [DE/DE]; Heimstädtenstrasse 23g, 22523 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

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

(54) **Title:** HAIR CLEANING AGENTS CONTAINING AMINO-FUNCTIONAL SILICONES

(54) **Bezeichnung:** HAARREINIGUNGSMITTEL MIT AMINOFUNKTIONELLEN SILICONEN

(57) **Abstract:** The invention relates to cosmetic preparations, in particular hair conditioning agents, containing at least one anionic surfactant, at least one amino-functional silicon and at least one polyhydroxy compound comprising at least 2 OH-groups. The weight ratio of amino-functional silicones in relation to polyhydroxy compounds is 1: 1 to 100: 1.

(57) **Zusammenfassung:** Es werden kosmetische Zubereitungen, insbesondere haarkonditionierende Mittel beschreiben, die mindestens ein Aniontensid, mindestens ein aminofunktionelles Silikon und mindestens eine Polyhydroxyverbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen, enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von aminofunktionellen Silikonen zu Polyhydroxyverbindungen 1 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

WO 2006/000257 A1

"Haarreinigungsmittel mit aminofunktionellen Siliconen"

Die Erfindung betrifft Haarreinigungsmittel enthaltend aminofunktionelle Silicone sowie die Verwendung dieser Mittel zur Reinigung und/oder Pflege von Haut und Haar.

Die kosmetische Behandlung von Haut und Haaren ist ein wichtiger Bestandteil der menschlichen Körperpflege. So wird menschliches Haar heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Sieht man von den Blondiermitteln, die eine oxidative Aufhellung der Haare durch Abbau der natürlichen Haarfarbstoffe bewirken, ab, so sind im Bereich der Haarfärbung im wesentlichen drei Typen von Haarfärbemitteln von Bedeutung:

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muß aber üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von

Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet. Weisen die im Verlauf der Farbausbildung gebildeten bzw. direkt eingesetzten Farbstoffe deutlich unterschiedliche Echtheiten (z. B. UV-Stabilität, Schweißechtheit, Waschechtheit etc.) auf, so kann es mit der Zeit zu einer erkennbaren und daher unerwünschten Farbverschiebung kommen. Dieses Phänomen tritt verstärkt auf, wenn die Frisur Haare oder Haarzonen unterschiedlichen Schädigungsgrades aufweist. Ein Beispiel dafür sind lange Haare, bei denen die lange Zeit allen möglichen Umwelteinflüssen ausgesetzten Haarspitzen in der Regel deutlich stärker geschädigt sind als die relativ frisch nachgewachsenen Haarzonen.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampoonieren in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so daß dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare "Entfärbung" eintritt.

Schließlich hat in jüngster Zeit ein neuartiges Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufgebracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. In solchen Verfahren wird beispielsweise 5,6-Dihydroxyindolin als Farbstoffvorprodukt eingesetzt. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so daß auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muß. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die

Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten, insbesondere spezieller Oxidationsfarbstoffvorprodukte, erzielt werden.

Nicht zuletzt durch die starke Beanspruchung der Haare, beispielsweise durch das Färben oder Dauerwellen als auch durch die Reinigung der Haare mit Shampoos und durch Umweltbelastungen, nimmt die Bedeutung von Pflegeprodukten mit möglichst langanhaltender Wirkung zu. Derartige Pflegemittel beeinflussen die natürliche Struktur und die Eigenschaften der Haare. So können anschließend an solche Behandlungen beispielsweise die Naß- und Trockenkämmbarkeit des Haares, der Halt und die Fülle des Haares optimiert sein oder die Haare vor erhöhtem Spliß geschützt sein.

Es ist daher seit langem üblich, die Haare einer speziellen Nachbehandlung zu unterziehen. Dabei werden, üblicherweise in Form einer Spülung, die Haare mit speziellen Wirkstoffen, beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen oder speziellen Polymeren, behandelt. Durch diese Behandlung werden je nach Formulierung die Kämmbarkeit, der Halt und die Fülle der Haare verbessert und die Splißrate verringert.

Weiterhin wurden in jüngster Zeit sogenannte Kombinationspräparate entwickelt, um den Aufwand der üblichen mehrstufigen Verfahren, insbesondere bei der direkten Anwendung durch Verbraucher, zu verringern.

Diese Präparate enthalten neben den üblichen Komponenten, beispielsweise zur Reinigung der Haare, zusätzlich Wirkstoffe, die früher den Haarnachbehandlungsmitteln vorbehalten waren. Der Konsument spart somit einen Anwendungsschritt; gleichzeitig wird der Verpackungsaufwand verringert, da ein Produkt weniger gebraucht wird.

Die zur Verfügung stehenden Wirkstoffe sowohl für separate Nachbehandlungsmittel als auch für Kombinationspräparate wirken im allgemeinen bevorzugt an der Haaroberfläche. So sind Wirkstoffe bekannt, welche dem Haar Glanz, Halt, Fülle, bessere Naß- oder Trockenkämmbarkeiten verleihen oder dem Spliß vorbeugen. Genauso bedeutend wie das äußere Erscheinungsbild der Haare ist jedoch der innere strukturelle Zusammenhalt der Haarfasern, der insbesondere bei oxidativen und reduktiven Prozessen wie Färbung und Dauerwellen stark beeinflußt werden kann.

Die bekannten Wirkstoffe können jedoch nicht alle Bedürfnisse in ausreichendem Maße abdecken. Es besteht daher weiterhin ein Bedarf nach Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen für kosmetische Mittel mit guten pflegenden Eigenschaften und guter biologischer Abbaubarkeit. Insbesondere in farbstoff- und/oder elektrolythaltigen Formulierungen besteht Bedarf an zusätzlichen pflegenden Wirkstoffen, die sich problemlos in bekannte Formulierungen einarbeiten lassen.

In haarkonditionierenden Mitteln werden neben quartären Ammoniumverbindungen als haarpflegender Komponente in jüngerer Zeit auch Silicone eingesetzt. Unter den Siliconen haben sich die aminofunktionellen Silicone als geeignete Vertreter mit guten Eigenschaften etabliert.

Es wurde nun gefunden, daß besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden, wenn man Aniontenside mit aminofunktionellen Silikonen und Polyhydroxyverbindungen kombiniert. Beim Einsatz dieser Kombination kommt es zu überraschend guten Eigenschaften der behandelten Haut und des Haares, insbesondere zu verbesserten Kämmbarkeiten, zu verbessertem Glanz und zu einer verbesserten Elastizität.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein haarkonditionierendes Mittel, enthaltend

a) mindestens ein Aniontensid,

b) mindestens ein aminofunktionelles Silikon,
c) mindestens eine Polyhydroxyverbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen,

wobei das Gewichtsverhältnis von aminofunktionellen Silikonen zu Polyhydroxyverbindungen [b) zu c)] 1 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten eine Wirkstoffkombination aus drei Bestandteilen, wobei die Bestandteile b) und c) innerhalb eines bestimmten Gewichtsverhältnisses zueinander eingesetzt werden. In bevorzugten erfindungsgemäßen Mitteln beträgt das Gewichtsverhältnis von aminofunktionellen Silikonen zu Polyhydroxyverbindungen [b) zu c)] 1 : 1 bis 80 : 1, weiter bevorzugt 1,05 : 1 bis 70 : 1, besonders bevorzugt 1,1 : 1 bis 50 : 1 und insbesondere 1,12 : 1 bis 25 : 1.

Die Inhaltsstoffe a) bis c) werden nachfolgend detailliert beschrieben. Soweit nachstehend vom Wirkstoffkomplex (A) gesprochen wird, bezieht sich diese Aussage auf die drei in den erfindungsgemäßen Mitteln zwingend enthaltenen Inhaltsstoffe a), b) und c).

Als Inhaltstoff a) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein anionisches Tensid. Als anionische Tenside (E1) eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen),

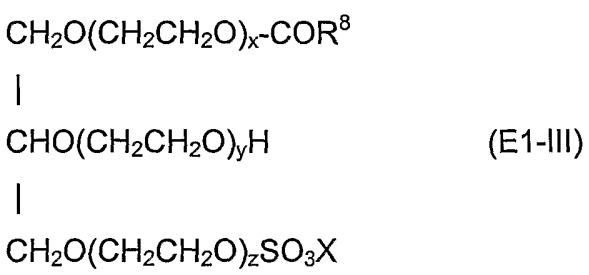
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-$(CH_2-CH_2O)_x$-CH_2-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O$(CH_2-CH_2O)_x$-OSO_3H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen-glykolether
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen,
- Alkyl- und/oder Alkenyletherphosphate der Formel (E1-I),

$R^1(OCH_2CH_2)_n$-O-P(O)(OX)-OR^2 (E1-I)

in der R^1 bevorzugt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, einen Rest $(CH_2CH_2O)_nR^2$ oder X, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder $NR^3R^4R^5R^6$, mit R^3 bis R^6 unabhängig voneinander stehend für Wasserstoff oder einen C_1 bis C_4 - Kohlenwasserstoffrest, steht,
- sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester der Formel (E1-II)
$R^7CO(AlkO)_nSO_3M$ (E1-II)

in der R^7CO- für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, Alk für CH_2CH_2, $CHCH_3CH_2$ und/oder CH_2CHCH_3, n für Zahlen von 0,5 bis 5 und M für ein Kation steht,

- Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate der Formel (E1-III)



in der R^8CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (E1-III) eingesetzt, in der R^8CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, ,

- Amidethercarbonsäuren,
- Kondensationsprodukte aus C_8 – C_{30} – Fettalkoholen mit Proteinhydrolysaten und/oder Aminosäuren und deren Derivaten,welche dem Fachmann als Eiweissfettsäurekondensate bekannt sind, wie beispielsweise die Lamepon® - Typen, Gluadin® - Typen, Hostapon® KCG oder die Amisoft® - Typen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül, Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8

bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, Monoglycerdisulfate, Alkyl- und Alkenyletherphosphate sowie Eiweissfettsäurekondensate.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.% und insbesondere 6 bis 17 Gew.% Aniontensid(e) enthalten.

Als Inhaltstoff b) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein aminofunktionelles Silikon, d.h. ein Silicon, das mindestens eine (gegebenenfalls substituierte) Aminogruppe aufweist.

Solche Silicone können z.B. durch die Formel

$$M(R_aQ_bSiO_{(4-a-b)/2)x}(R_cSiO_{(4-c)/2)y}M$$

beschrieben werden, wobei in der obigen Formel R ein Kohlenwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen ist, Q ein polarer Rest der allgemeinen Formel $-R^1HZ$ ist, worin R^1 eine zweiwertige, verbindende Gruppe ist, die an Wasserstoff und den Rest Z gebunden ist, zusammengesetzt aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen oder Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffatomen, und Z ein organischer, aminofunktioneller Rest ist, der mindestens eine aminofunktionelle Gruppe enthält; "a" Werte im Bereich von etwa 0 bis etwa 2 annimmt, "b" Werte im Bereich von etwa 1 bis etwa 3 annimmt, "a" + "b" kleiner als oder gleich 3 ist, und "c" eine Zahl im Bereich von etwa 1 bis etwa 3 ist, und x eine Zahl im Bereich von 1 bis etwa 2.000, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 50 und am bevorzugtesten von etwa 3 bis etwa 25 ist, und y eine Zahl im Bereich von etwa 20 bis etwa 10.000, vorzugsweise von etwa 125 bis etwa 10.000 und

am bevorzugtesten von etwa 150 bis etwa 1.000 ist, und M eine geeignete Silicon-Endgruppe ist, wie sie im Stande der Technik bekannt ist, vorzugsweise Trimethylsiloxy. Nicht einschränkende Beispiele der durch R repräsentierten Reste schließen Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Amyl, Isoamyl, Hexyl, Isohexyl und ähnliche; Alkenylreste, wie Vinyl, Halogenvinyl, Alkylvinyl, Allyl, Halogenallyl, Alkylallyl; Cycloalkylreste, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und ähnliche; Phenylreste, Benzylreste, Halogenkohlenwasserstoffreste, wie 3- Chlorpropyl, 4-Brombutyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, Chlorcyclohexyl, Bromphenyl, Chlorphenyl und ähnliche sowie schwefelhaltige Reste, wie Mercaptoethyl, Mercaptopropyl, Mercaptohexyl, Mercaptophenyl und ähnliche ein; vorzugsweise ist R ein Alkylrest, der 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen enthält, und am bevorzugtesten ist R Methyl. Beispiele von R^1 schließen Methylen, Ethylen, Propylen, Hexamethylen, Decamethylen, -$CH_2CH(CH_3)CH_2$-, Phenylen, Naphthylen, -$CH_2CH_2SCH_2CH_2$-, -$CH_2CH_2OCH_2$-, -OCH_2CH_2-, -$OCH_2CH_2CH_2$-, -$CH_2CH(CH_3)C(O)OCH_2$-, -$(CH_2)_3CC(O)OCH_2CH_2$-, -$C_6H_4C_6H_4$-, -$C_6H_4CH_2C_6H_4$-; und -$(CH_2)_3C(O)SCH_2CH_2$- ein.

Z ist ein organischer, aminofunktioneller Rest, enthaltend mindestens eine funktionelle Aminogruppe. Eine mögliche Formel für Z ist $NH(CH_2)_zNH_2$, worin z 1 oder mehr ist. Eine andere mögliche Formel für Z ist -$NH(CH_2)_z(CH_2)_{zz}NH$, worin sowohl z als auch zz unabhängig 1 oder mehr sind, wobei diese Struktur Diamino-Ringstrukturen umfaßt, wie Piperazinyl. Z ist am bevorzugtesten ein -$NHCH_2CH_2NH_2$-Rest. Eine andere mögliche Formel für Z ist -$N(CH_2)_z(CH_2)_{zz}NX_2$ oder -NX_2, worin jedes X von X_2 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und zz 0 ist.

Q ist am bevorzugtesten ein polarer, aminfunktioneller Rest der Formel -$CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$. In den Formeln nimmt "a" Werte im Bereich von etwa 0 bis etwa 2 an, "b" nimmt Werte im Bereich von etwa 2 bis etwa 3 an, "a" + "b" ist kleiner als oder gleich 3, und "c" ist eine Zahl im Bereich von etwa 1 bis etwa 3. Das molare Verhältnis der $R_aQ_bSiO_{(4-a-b)/2}$-Einheiten zu den $R_cSiO_{(4-c)/2}$-

Einheiten liegt im Bereich von etwa 1 : 2 bis 1 : 65, vorzugsweise von etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 65 und am bevorzugtesten von etwa 1 : 15 bis etwa 1 : 20. Werden ein oder mehrere Silicone der obigen Formel eingesetzt, dann können die verschiedenen variablen Substituenten in der obigen Formel bei den verschiedenen Siliconkomponenten, die in der Siliconmischung vorhanden sind, verschieden sein.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ein aminofunktionelles Silikon der Formel (I)

$$R'_aG_{3-a}\text{-}Si(OSiG_2)_n\text{-}(OSiG_bR'_{2-b})_m\text{-}O\text{-}SiG_{3-a}\text{-}R'_a \qquad (I),$$

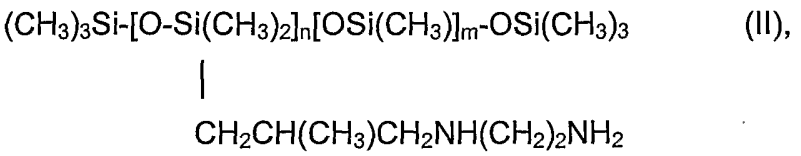
enthalten, worin bedeutet:

- G ist–H, eine Phenylgruppe, -OH, -O-CH_3, -CH_3, -CH_2CH_3, -$CH_2CH_2CH_3$, -$CH(CH_3)_2$, -$CH_2CH_2CH_2H_3$, -$CH_2CH(CH_3)_2$, -$CH(CH_3)CH_2CH_3$, -$C(CH_3)_3$;
- a steht für eine Zahl zwischen 0 und 3, insbesondere 0;
- b steht für eine Zahl zwischen 0 und 1, insbesondere 1,
- m und n sind Zahlen, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt,
- R´ ist ein monovalenter Rest ausgewählt aus
  - o -N(R")-CH_2-CH_2- N(R")$_2$
  - o -N(R")$_2$
  - o –N^+(R")$_3A^-$
  - o –N^+H(R")$_2$ A^-
  - o -N^+H_2(R")A^-
  - o -N(R")-CH_2-CH_2-N^+R"H_2A^-,

    wobei jedes R" für gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe –H, -Phenyl, -Benzyl, der C_{1-20}-Alkylreste, vorzugsweise

$-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2H_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-C(CH_3)_3$, steht und A ein Anion repräsentiert, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus Chlorid, Bromid, Iodid oder Methosulfat.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ein aminofunktionelles Silikon der Formel (II)

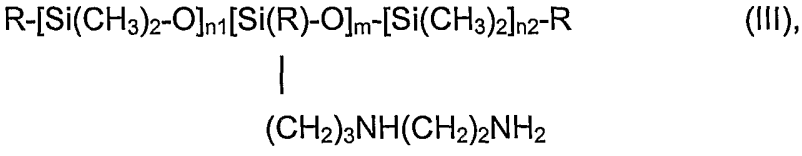


(II),

enthalten, worin m und n Zahlen sind, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

Diese Silicone werden nach der INCI-Deklaration als Trimethylsilylamodimethicone bezeichnet.

Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein aminofunktionelles Silikon der Formel (III)



(III),

enthalten, worin R für –OH, $-O-CH_3$ oder eine $-CH_3$-Gruppe steht und m, n1 und n2 Zahlen sind, deren Summe (m + n1 + n2) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei die Summe (n1 + n2) vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

Diese Silicone werden nach der INCI-Deklaration als Amodimethicone bezeichnet.

Unabhängig davon, welche aminofunktionellen Silicone eingesetzt werden, sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, bei denen das aminofunktionelle Silikon eine Aminzahl oberhalb von 0,25 meq/g, vorzugsweise oberhalb von 0,3 meq/g und insbesondere oberhalb von 0,4 meq/g aufweist. Die Aminzahl steht dabei für die Milli-Äquivalente Amin pro Gramm des aminofunktioinelen Silicons. Sie kann durch Titration ermittelt und auch in der Einheit mg KOH/g angegeben werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel enthalten, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.%, besonders bevorzugt 0,25 bis 7,5 Gew.% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.% aminofunktionelle(s) Silikon(e).

Als Inhaltsstoff c) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens eine Polyhydroxyverbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen. Unter diesen Verbindungen sind diejenigen mit 2 bis 12 OH-Gruppen und insbesondere diejenigen mit 2, 3, 4, 5, 6 oder 10 OH-Gruppen bevorzugt.

Polyhydroxyverbindungen mit 2 OH-Gruppen sind beispielsweise Glycol ($CH_2(OH)CH_2OH$) und andere 1,2-Diole wie $H-(CH_2)_n-CH(OH)CH_2OH$ mit n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20. Auch 1,3-Diole wie $H-(CH_2)_n-CH(OH)\ CH_2CH_2OH$ mit n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die (n,n+1)- bzw. (n,n+2)-Diole mit nicht endständigen OH-Gruppen können ebenfalls eingesetzt werden.

Wichtige Vertreter von Polyhydroxyverbindungen mit 2 OH-Gruppen sind auch die Polyethylen- und Polypropylenglycole.

Unter den Polymhydroxyverbindungen mit 3 OH-Gruppen hat das Gylcerin eine herausragende Bedeutung.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, bei denen die Polyhydroxyverbindung ausgewählt ist aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, Xylit und ihren Mischungen.

Unabhängig vom Typ der eingesetzten Polyhydroxyverbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.%, besonders bevorzugt 0,15 bis 3,5 Gew.% und insbesondere 0,3 bis 2,5 Gew.% Polyhydroxyverbindung(en) enthalten.

Mit besonderem Vorzug können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich Polyethylenglycolether der Formel (IV)

$$H(CH_2)_k(OCH_2CH_2)_nOH \qquad (IV)$$

enthalten, worin k eine Zahl zwischen 1 und 18 unter besonderer Bevorzugung der Werte 0, 10, 12, 16 und 18 und n eine Zahl zwischen 2 und 20 unter besonderer Bevorzugung der Werte 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 und 14 bedeutet. Bevorzugt sind unter diesen die Alkylderivate des Diethylenglycols, des Triethylenglycols, des Tetraethylenglycols, des Pentathylenglycols, des Hexaethylenglycols, des Heptaethylenglycols, des Octaethylenglycols, des Nonaethylenglycols, des Decaethylenglycols, des Dodecaethylenglycols und des Tetradecaethylenglycols sowie die Alkylderivate des Dipropylenglycols, des Tripropylenglycols, des Tetrapropylenglycols, des Pentapropylenglycols, des Hexapropylenglycols, des Heptapropylenglycols, des Octapropylenglycols, des Nonapropylenglycols, des Decapropylenglycols, des Dodecapropylenglycols und

des Tetradecapropyolenglycols, wobei unter diesen die Methyl-, Ehyl-, Propyl-, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl, n-Decyl-, n-Undecyl-, n-Dodecyl- und n-Tetradecyl-Derivate bevorzugt sind.

Es hat sich gezeigt, daß Mischungen „kurzkettiger" Polyalkylenglycolether mit solchen „langkettiger" Polyalkylenglycolether Vorteile besitzen. „Kurz- bzw. langkettig" bezieht sich in diesem Zusammenhang auf den Polymerisationsgrad des Polyalkylenglycols. Besonders bevorzugt sind Mischungen von Polyalkylenglycolethern mit einem Oligomerisierungsgrad von 5 oder weniger mit Polyalkylenglycolethern mit einem Oligomerisierungsgrad von 7 oder mehr. Bevorzugt sind Mischungen von Alkylderivaten des Diethylenglycols, des Triethylenglycols, des Tetraethylenglycols, des Pentathylenglycols, des Dipropylenglycols, des Tripropylenglycols, des Tetrapropylenglycols oder des Pentapropylenglycols mit Alkylderivaten des Hexaethylenglycols, des Heptaethylenglycols, des Octaethylenglycols, des Nonaethylenglycols, des Decaethylenglycols, des Dodecaethylenglycols, des Hexapropylenglycols, des Heptapropylenglycols, des Octapropylenglycols, des Nonapropylenglycols, des Decapropylenglycols, des Dodecapropylenglycols oder des Tetradecapropyolenglycols, wobei in beiden Fällen die n-Octyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl- und n-Tetradecyl-Derivate bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Polyalkylenglycolether (IV a) der Formel (IV), in der n für die Zahlen 2, 3, 4 oder 5 steht und mindestens einen Polyalkylenglycolether (IV b)der Formel (IV) enthält, in der n für die Zahlen 10, 12, 14 oder 16 steht, wobei das Gewichtsverhältnis (IV b) zu (IV a) 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 7,5 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

Zusätzlich zu den genannten Stoffen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe enthalten. Mit besonderem Vorzug sind dies beispielsweise Vitamine, Provitamine oder Vitaminvorstufen, so daß erfindungsgemäß bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich mindestens

einen Stoff aus der Gruppe der Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen sowie deren Derivate enthalten, wobei Vitamine, Pro-Vitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt sind, die den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.

Zur Gruppe der als Vitamin A bezeichneten Substanzen gehören das Retinol (Vitamin A_1) sowie das 3,4-Didehydroretinol (Vitamin A_2). Das β-Carotin ist das Provitamin des Retinols. Als Vitamin A-Komponente kommen erfindungsgemäß beispielsweise Vitamin A-Säure und deren Ester, Vitamin A-Aldehyd und Vitamin A–Alkohol sowie dessen Ester wie das Palmitat und das Acetat in Betracht. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Vitamin A-Komponente bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Zur Vitamin B-Gruppe oder zu dem Vitamin B-Komplex gehören u. a.

- Vitamin B_1 (Thiamin)
- Vitamin B_2 (Riboflavin)
- Vitamin B_3. Unter dieser Bezeichnung werden häufig die Verbindungen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Niacinamid) geführt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Nicotinsäureamid, das in den erfindungsgemäß verwendetenen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
- Vitamin B_5 (Pantothensäure, Panthenol und Pantolacton). Im Rahmen dieser Gruppe wird bevorzugt das Panthenol und/oder Pantolacton eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Derivate des Panthenols sind insbesondere die Ester und Ether des Panthenols sowie kationisch derivatisierte Panthenole. Einzelne Vertreter sind beispielsweise das Panthenoltriacetat, der Panthenolmonoethylether und dessen Monoacetat sowie die in der WO 92/13829 offenbarten kationischen Panthenolderivate. Die genannten Verbindungen des Vitamin B_5-Typs sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 – 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 – 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.
- Vitamin B_6 (Pyridoxin sowie Pyridoxamin und Pyridoxal).

Vitamin C (Ascorbinsäure). Vitamin C wird in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt. Die Verwendung in Form des Palmitinsäureesters, der Glucoside oder Phosphate kann bevorzugt sein. Die Verwendung in Kombination mit Tocopherolen kann ebenfalls bevorzugt sein.

Vitamin E (Tocopherole, insbesondere α-Tocopherol). Tocopherol und seine Derivate, worunter insbesondere die Ester wie das Acetat, das Nicotinat, das Phosphat und das Succinat fallen, sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
Vitamin F. Unter dem Begriff "Vitamin F" werden üblicherweise essentielle Fettsäuren, insbesondere Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden.

Vitamin H. Als Vitamin H wird die Verbindung (3a*S*,4*S*, 6a*R*)-2-Oxohexahydrothienol[3,4-*d*]-imidazol-4-valeriansäure bezeichnet, für die sich aber inzwischen der Trivialname Biotin durchgesetzt hat. Biotin ist in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 0,01 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, B, E und H. Panthenol, Pantolacton, Pyridoxin und seine Derivate sowie Nicotinsäureamid und Biotin sind besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel durch Fettstoffe (D) weiter gesteigert werden. Unter Fettstoffen sind zu verstehen Fettsäuren, Fettalkohole, natürliche und synthetische Wachse, welche sowohl in fester Form als auch flüssig in wäßriger

Dispersion vorliegen können, und natürliche und synthetische kosmetische Ölkomponenten zu verstehen.

Als Fettsäuren (D1) können eingesetzt werden lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren mit 6 – 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind Fettsäuren mit 10 – 22 Kohlenstoffatomen. Hierunter wären beispielsweise zu nennen die Isostearinsäuren, wie die Handelsprodukte Emersol® 871 und Emersol® 875, und Isopalmitinsäuren wie das Handelsprodukt Edenor® IP 95, sowie alle weiteren unter den Handelsbezeichnungen Edenor® (Cognis) vertriebenen Fettsäuren. Weitere typische Beispiele für solche Fettsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Besonders bevorzugt sind üblicherweise die Fettsäureschnitte, welche aus Cocosöl oder Palmöl erhältlich sind; insbesondere bevorzugt ist in der Regel der Einsatz von Stearinsäure.

Die Einsatzmenge beträgt dabei 0,1 – 15 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel. Bevorzugt beträgt die Menge 0,5 – 10 Gew.%, wobei ganz besonders vorteilhaft Mengen von 1 – 5 Gew.% sein können.

Als Fettalkohole (D2) können eingesetzt werden gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole mit C_6 – C_{30}-, bevorzugt C_{10} – C_{22}- und ganz besonders bevorzugt C_{12} – C_{22}- Kohlenstoffatomen. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol,

Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen. Solche Substanzen sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Stenol®, z.B. Stenol® 1618 oder Lanette®, z.B. Lanette® O oder Lorol®, z.B. Lorol® C8, Lorol® C14, Lorol® C18, Lorol® C8-18, HD-Ocenol®, Crodacol®, z.B. Crodacol® CS, Novol®, Eutanol® G, Guerbitol® 16, Guerbitol® 18, Guerbitol® 20, Isofol® 12, Isofol® 16, Isofol® 24, Isofol® 36, Isocarb® 12, Isocarb® 16 oder Isocarb® 24 käuflich zu erwerben. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Wollwachsalkohole, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Corona®, White Swan®, Coronet® oder Fluilan® käuflich zu erwerben sind, eingesetzt werden. Die Fettalkohole werden in Mengen von 0,1 - 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, bevorzugt in Mengen von 0,1 – 20 Gew.-% eingesetzt.

Als natürliche oder synthetische Wachse (D3) können erfindungsgemäß eingesetzt werden feste Paraffine oder Isoparaffine, Carnaubawachse, Bienenwachse, Candelillawachse, Ozokerite, Ceresin, Walrat, Sonnenblumenwachs, Fruchtwachse wie beispielsweise Apfelwachs oder Citruswachs, Microwachse aus PE- oder PP. Derartige Wachse sind beispielsweise erhältlich über die Fa. Kahl & Co., Trittau.

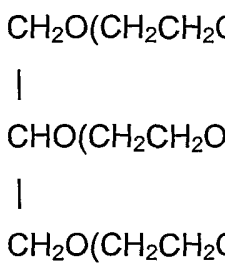
Die Einsatzmenge beträgt 0,1 – 50 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 – 20 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 – 15 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel.

Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern (D4), welche die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) steigern können, sind beispielsweise zu zählen:

- pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.
- flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.
- Esteröle. Unter Esterölen sind zu verstehen die Ester von C_6 – C_{30} - Fettsäuren mit C_2 – C_{30} – Fettalkoholen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 2 bis 24 C-Atomen. Beispiele für eingesetzte Fettsäurenanteile in den Estern sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethyl-hexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Beispiele für die Fettalkoholanteile in den Esterölen sind Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol,

Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat (Rilanit® IPM), Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), 2-Ethylhexylpalmitat (Cegesoft® 24), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat (Cetiol® LC), n-Butylstearat, Oleylerucat (Cetiol® J 600), Isopropylpalmitat (Rilanit® IPP), Oleyl Oleate (Cetiol®), Laurinsäurehexylester (Cetiol® A), Di-n-butyladipat (Cetiol® B), Myristylmyristat (Cetiol® MM), Cetearyl Isononanoate (Cetiol® SN), Ölsäuredecylester (Cetiol® V).

- Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykoldicaprylat,
- symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol® CC),
- Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin,
- Fettsäurepartialglyceride, das sind Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische. Bei der Verwendung technischer Produkte können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten sein. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (D4-I),



(D4-I)

in der R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18, Kohlenstoffatomen stehen mit der Maßgabe, daß mindestens eine dieser Gruppen für einen Acylrest und mindestens eine dieser Gruppen für Wasserstoff steht. Die Summe (m+n+q) steht für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise für 0 oder 5 bis 25. Bevorzugt steht R^1 für einen Acylrest und R^2 und R^3 für Wasserstoff und die Summe (m+n+q) ist 0. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Ölsäuremonoglyceride eingesetzt.

Die Einsatzmenge der natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörper in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,1 – 30 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.-%, und insbesondere 0,1 - 15 Gew.-%.

Die Gesamtmenge an Öl- und Fettkomponenten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 – 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 0,5 - 35 Gew.-% sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz von Tensiden (E) in den erfindungsgemäßen Mitteln erwiesen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel daher Tenside. Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden oder in Volumenphasen zu Mizellkolloiden oder lyotropen Mesophasen aggregieren können, verstanden. Man unterscheidet Aniontenside bestehend aus einem hydrophoben Rest und einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe, amphotere Tenside, welche sowohl eine negative als auch eine kompensierende positive Ladung tragen, kationische Tenside, welche neben einem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe aufweisen, und nichtionische Tenside, welche keine Ladungen sondern starke Dipolmomente aufweisen und in wäßriger Lösung stark hydratisiert sind.

Die anionischen Tenside wurden bereits weiter oben als möglicher Inhaltsstoff a) beschrieben.

Kationische Tenside sind vorzugsweise quartäre Ammoniumverbindungen, d.h. Verbindungen, die ein positiv geladenes Stickstoffatom aufweisen. Besonders bevorzugt, sind QAV, welche vier (gegebenenfalls substituierte) Kohlenwasserstoffresten, aufweisen. Unter der Vielzahl von möglichen Verbindungen sind insbesondere die Verbindungsklassen der kationischen Tenside und der kationischen Polymere bevorzugt.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind insbesondere kationische Tenside vom Typ der quarternären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, sowie die

unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bevorzugt einsetzbar sind erfindungsgemäß QAV mit Behenylresten, insbesondere die unter der Bezeichnung Behentrimoniumchlorid bzw. –bromid (Docosanyltrimethylammonium Chlorid bzw. -Bromid) bekannten Substanzen. Andere bevorzugte QAV weisen mindestens zwei Behenylreste auf, wobei QAV, welche zwei Behenylreste an einem Imidazoliniumrückgrat besonders bevorzugt sind. Kommerziell erhältlich sind diese Substanzen beispielsweise unter den Bezeichnungen Genamin® KDMP (Clariant) und Crodazosoft® DBQ (Crodauza).

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75, Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L80 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Die kationischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich zum Aniontensid (siehe oben) mindestens ein Tensid vom Betaintyp.
Als zwitterionische Tenside (E2) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ - oder $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden (E3) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 - C_{24} - Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder $-SO_3H$-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12} - C_{18} -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside (E4) enthalten als hydrophile Gruppe z.B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen,

an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,

- mit einem Methyl- oder C_2 – C_6 – Alkylrest endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie beispielsweise die unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol® LS, Dehydol® LT (Cognis) erhältlichen Typen,
- C_{12}-C_{30}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Polyolfettsäureester, wie beispielsweise das Handelsprodukt Hydagen® HSP (Cognis) oder Sovermol – Typen (Cognis),
- alkoxilierte Triglyceride,
- alkoxilierte Fettsäurealkylester der Formel (E4-I)

$$R^1CO\text{-}(OCH_2CHR^2)_wOR^3 \qquad \text{(E4-I)}$$

in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder Methyl, R^3 für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und w für Zahlen von 1 bis 20 steht,

- Aminoxide,
- Hydroxymischether,
- Sorbitanfettsäureester und Anlagerungeprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester wie beispielsweise die Polysorbate,
- Zuckerfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Zuckerfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide und Fettamine,

- Zuckertenside vom Typ der Alkyl- und Alkenyloligoglykoside gemäß Formel (E4-II),

$R^4O\text{-}[G]_p$ (E4-II)

in der R^4 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden.
Die Alkyl- und Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Glucose, ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (E4-II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p im einzelnen Molekül stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^4 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18}-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12}-Alkohol verunreinigt sein

können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{15} kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

- Zuckertenside vom Typ der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, ein nichtionisches Tensid der Formel (E4-III),

$R^5CO-NR^6-[Z]$ (E4-III)

in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^6 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden. Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (E4-IV) wiedergegeben werden:

$R^7CO-NR^8-CH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$ (E4-IV)

Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (E4-IV) eingesetzt, in der R^8 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R^7CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (E4-IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C12/14-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Als bevorzugte nichtionische Tenside haben sich die Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an gesättigte lineare Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit hervorragenden Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten.

Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet. Der Alkylrest R enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Weiterhin sind ganz besonders bevorzugte nichtionische Tenside die Zuckertenside. Diese können in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel,

enthalten sein. Mengen von 0,5 - 15 Gew.-% sind bevorzugt, und ganz besonders bevorzugt sind Mengen von 0,5 – 7,5 Gew.%.

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Die Tenside (E) werden in Mengen von 0,1 – 45 Gew.%, bevorzugt 0,5 – 30 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 – 25 Gew.%, bezogen auf das gesamte erfindungsgemäß verwendete Mittel, eingesetzt. Diese Mengenangaben beziehen sich auf die Summe der insgesamt in den Mitteln enthaltenen Tenside aus allen Tensidklassen.

Anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside sowie deren Mischungen können erfindungsgemäß bevorzugt sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Mittel Emulgatoren (F) enthalten. Emulgatoren bewirken an der Phasengrenzfläche die Ausbildung von wasser- bzw. ölstabilen Adsorptionsschichten, welche die dispergierten Tröpfchen gegen Koaleszenz schützen und damit die Emulsion stabilisieren. Emulgatoren sind daher wie Tenside aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil aufgebaut. Hydrophile Emulgatoren bilden bevorzugt O/W – Emulsionen und hydrophobe Emulgatoren bilden bevorzugt W/O – Emulsionen. Unter einer Emulsion ist eine tröpfchenförmige Verteilung (Dispersion) einer Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit unter Aufwand von Energie zur Schaffung von stabilisierenden Phasengrenzflächen mittels Tensiden zu verstehen. Die Auswahl dieser emulgierenden Tenside oder Emulgatoren richtet sich dabei nach den zu dispergierenden Stoffen und der jeweiligen äußeren Phase sowie der Feinteiligkeit der Emulsion. Erfindungsgemäß verwendbare Emulgatoren sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 4 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C_{12}-C_{22}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin,
- Ethylenoxid- und Polyglycerin-Anlagerungsprodukte an Methylglucosid-Fettsäureester, Fettsäurealkanolamide und Fettsäureglucamide,
- C_8-C_{22}-Alkylmono- und –oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 2,0, und Glucose als Zuckerkomponente bevorzugt sind,
- Gemische aus Alkyl-(oligo)-glucosiden und Fettalkoholen zum Beispiel das im Handel erhältliche Produkt Montanov®68,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,

- Partialester von Polyolen mit 3-6 Kohlenstoffatomen mit gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen,
- Sterine. Als Sterine wird eine Gruppe von Steroiden verstanden, die am C-Atom 3 des Steroid-Gerüstes eine Hydroxylgruppe tragen und sowohl aus tierischem Gewebe (Zoosterine) wie auch aus pflanzlichen Fetten (Phytosterine) isoliert werden. Beispiele für Zoosterine sind das Cholesterin und das Lanosterin. Beispiele geeigneter Phytosterine sind Ergosterin, Stigmasterin und Sitosterin. Auch aus Pilzen und Hefen werden Sterine, die sogenannten Mykosterine, isoliert.
- Phospholipide. Hierunter werden vor allem die Glucose-Phospolipide, die z.B. als Lecithine bzw. Phospahtidylcholine aus z.B. Eidotter oder Pflanzensamen (z.B. Sojabohnen) gewonnen werden, verstanden.
- Fettsäureester von Zuckern und Zuckeralkoholen, wie Sorbit,
- Polyglycerine und Polyglycerinderivate wie beispielsweise Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat (Handelsprodukt Dehymuls® PGPH),
- Lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C – Atomen und deren Na-, K-, Ammonium-, Ca-, Mg- und Zn - Salze.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Emulgatoren bevorzugt in Mengen von 0,1 - 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

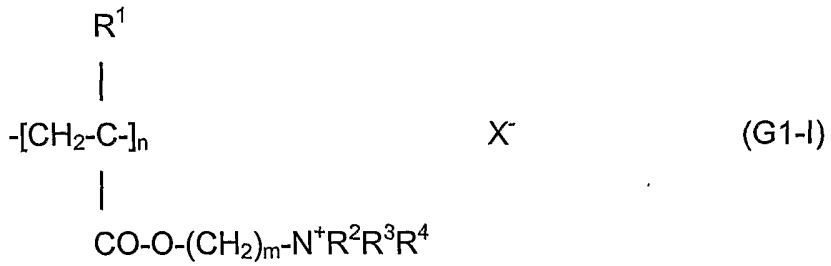
Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens einen nichtionogenen Emulgator mit einem HLB-Wert von 8 bis 18 enthalten. Nichtionogene Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 10 – 15 können erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein.

Als weiterhin vorteilhaft hat es sich gezeigt, wenn Polymere (G) in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind. In einer bevorzugten Ausführungsform werden den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln daher Polymere zuge-

setzt, wobei sich sowohl kationische, anionische, amphotere als auch nichtionische Polymere als wirksam erwiesen haben.

Unter kationischen Polymerensind Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette eine Gruppe aufweisen, welche "temporär" oder "permanent" kationisch sein kann. Als "permanent kationisch" werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C1-4-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Homopolymere der allgemeinen Formel (G1-I),



(G1-I)

in der R^1= -H oder $-CH_3$ ist, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C1-4-Alkyl-, –Alkenyl- oder –Hydroxyalkylgruppen, m = 1, 2, 3 oder 4, n eine natürliche Zahl und X^- ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (G1-I) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische Polymere. Im Rahmen dieser Polymere sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

- R^1 steht für eine Methylgruppe
- R^2, R^3 und R^4 stehen für Methylgruppen
- m hat den Wert 2.

Als physiologisch verträgliches Gegenionen X^- kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Solche Produkte sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Rheocare® CTH (Cosmetic Rheologies) und Synthalen® CR (Ethnichem) im Handel erhältlich. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsagens.

Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwäßrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare® SC 95 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare® SC 96 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) im Handel erhältlich.

Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (G1-I) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C_{1-4}-alkylester und Methacrylsäure-C_{1-4}-alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymere oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomere in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwäßrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 erhältlich.

Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate,
- kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686,
- kationiserter Honig, beispielsweise das Handelsprodukt Honeyquat® 50,
- kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,

- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

Weitere in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbare kationische Polymere sind die sogenannten "temporär kationischen" Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt. Bevorzugt sind beispielsweise Chitosan und dessen Derivate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hydagen® CMF, Hydagen® HCMF, Kytamer® PC und Chitolam® NB/101 im Handel frei verfügbar sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind kationische Cellulose-Derivate und Chitosan und dessen Derivate, insbesondere die Handelsprodukte Polymer®JR 400, Hydagen® HCMF und Kytamer® PC, kationische Guar-Derivate, kationische Honig-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Honeyquat® 50, kationische Alkylpolyglycodside gemäß der DE-PS 44 13 686 und Polymere vom Typ Polyquaternium-37.

Weiterhin sind kationiserte Proteinhydrolysate zu den kationischen Polymeren zu zählen, wobei das zugrunde liegende Proteinhydrolysat vom Tier, beispielsweise

aus Collagen, Milch oder Keratin, von der Pflanze, beispielsweise aus Weizen, Mais, Reis, Kartoffeln, Soja oder Mandeln, von marinen Lebensformen, beispielsweise aus Fischcollagen oder Algen, oder biotechnologisch gewonnenen Proteinhydrolysaten, stammen kann. Die den erfindungsgemäßen kationischen Derivaten zugrunde liegenden Proteinhydrolysate können aus den entsprechenden Proteinen durch eine chemische, insbesondere alkalische oder saure Hydrolyse, durch eine enzymatische Hydrolyse und/oder einer Kombination aus beiden Hydrolysearten gewonnen werden. Die Hydrolyse von Proteinen ergibt in der Regel ein Proteinhydrolysat mit einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 100 Dalton bis hin zu mehreren tausend Dalton. Bevorzugt sind solche kationischen Proteinhydrolysate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 5000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels quarternären Ammoniumsalzen wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)-ammoniumhalogeniden durchgeführt. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen kationischen Proteinhydrolysate und –derivate seien die unter den INCI – Bezeichnungen im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimopnium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Hair Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl, Hydroxypropyltrimonium Gelatin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Conchiolin Protein,

Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Steartrimonium Hydroxyethyl Hydrolyzed Collagen, Quaternium-76 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Keratin, Quaternium-79 Hydrolyzed Milk Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Soy Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Wheat Protein.

Ganz besonders bevorzugt sind die kationischen Proteinhydrolysate und –derivate auf pflanzlicher Basis.

Die kationischen Polymere sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Bei den anionischen Polymeren (G2) handelt es sich um anionische Polymere, welche Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen aufweisen. Beispiele für anionische Monomere, aus denen derartige Polymere bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz

oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure.

Als ganz besonders wirkungsvoll haben sich anionische Polymere erwiesen, die als alleiniges oder Co-Monomer 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure enthalten, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen kann.

Besonders bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, das beispielsweise unter der Bezeichnung Rheothik®11-80 im Handel erhältlich ist.

Innerhalb dieser Ausführungsform kann es bevorzugt sein, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionogenen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylpyrrolidon, Vinylether und Vinylester.
Bevorzugte anionische Copolymere sind Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und 30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegt. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen, wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxyethan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylen-bisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in dem Handelsprodukt Sepigel®305 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieses Compounds, das neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C_{13}-C_{14}-Isoparaffin) und

einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7) enthält, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

Auch die unter der Bezeichnung Simulgel®600 als Compound mit Isohexadecan und Polysorbat-80 vertriebenen Natriumacryloyldimethyltaurat-Copolymere haben sich als erfindungsgemäß besonders wirksam erwiesen.

Ebenfalls bevorzugte anionische Homopolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allylether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Verbindungen sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Carbopol® im Handel erhältlich.

Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind ebenfalls farberhaltende Polymere. Ein mit 1,9-Decadiene vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnungg Stabileze® QM im Handel erhältlich.

Weiterhin können als Polymere zur Steigerung der Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) amphotere Polymere (G3) verwendet werden. Unter dem Begriff amphotere Polymere werden sowohl solche Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO_3H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, als auch zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammonium-gruppen und $-COO^-$- oder $-SO_3^-$-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO_3H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt.

Bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

(a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (G3-I),

R^1-CH=CR^2-CO-Z-(C_nH_{2n})-$N^{(+)}R^3R^4R^5$ $A^{(-)}$ (G3-I)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und

(b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (G3-II),

R^6-CH=CR^7-COOH (G3-II)

in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (a) eingesetzt werden, bei denen R^3, R^4 und R^5 Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und $A^{(-)}$ ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in einer weiteren Ausführungsform nichtionogene Polymere (G4) enthalten.

Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind ebenfalls bevorzugte nichtionische Polymere.
- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) und Natrosol®-Typen (Hercules) vertrieben werden.
- Stärke und deren Derivate, insbesondere Stärkeether, beispielsweise Structure® XL (National Starch), eine multifunktionelle, salztolerante Stärke;
- Schellack
- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden.
- Siloxane. Diese Siloxane können sowohl wasserlöslich als auch wasserunlöslich sein. Geeignet sind sowohl flüchtige als auch nichtflüchtige Siloxane, wobei als nichtflüchtige Siloxane solche Verbindungen verstanden werden, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 200 °C liegt. Bevorzugte Siloxane sind Polydialkylsiloxane, wie beispielsweise Polydimethylsiloxan, Polyalkylarylsiloxane, wie beispielsweise Polyphenylmethylsiloxan, ethoxylierte Polydialkylsiloxane sowie Polydialkylsiloxane, die Amin- und/oder Hydroxy-Gruppen enthalten.
- Glycosidisch substituierte Silicone.

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, daß die verwendeten Zubereitungen mehrere, insbesondere zwei verschiedene Polymere gleicher Ladung und/oder jeweils ein ionisches und ein amphoteres und/oder nicht ionisches Polymer enthalten.

Die Polymere (G) sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.-%, sind besonders bevorzugt.

Weiterhin kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein erfindungsgemäßes Mittel auch UV – Filter (I) enthalten. Die erfindungsgemäß zu verwendenden UV-Filter unterliegen hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer physikalischen Eigenschaften keinen generellen Einschränkungen. Vielmehr eignen sich alle im Kosmetikbereich einsetzbaren UV-Filter, deren Absorptionsmaximum im UVA(315-400 nm)-, im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegt. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.
Die erfindungsgemäß verwendeten UV-Filter können beispielsweise ausgewählt werden aus substituierten Benzophenonen, p-Aminobenzoesäureestern, Diphenylacrylsäureestern, Zimtsäureestern, Salicylsäureestern, Benzimidazolen und o-Aminobenzoesäureestern.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbar UV-Filter sind 4-Amino-benzoesäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat (Homosalate), 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Benzophenone-3; Uvinul®M 40, Uvasorb®MET, Neo Heliopan®BB, Eusolex®4360), 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (Phenylbenzimidazole sulfonic acid; Parsol®HS; Neo Heliopan®Hydro), 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion (Butyl methoxydi-benzoylmethane; Parsol®1789, Eusolex®9020), α-(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoesäure-ethylester (PEG-25 PABA; Uvinul®P 25), 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester (Octyl Dimethyl PABA; Uvasorb®DMO, Escalol®507, Eusolex®6007), Salicylsäure-2-

ethylhexylester (Octyl Salicylat; Escalol®587, Neo Heliopan®OS, Uvinul®O18), 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester (Isoamyl p-Methoxycinnamate; Neo Heliopan®E 1000), 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester (Octyl Methoxycinnamate; Parsol®MCX, Escalol®557, Neo Heliopan®AV), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz (Benzophenone-4; Uvinul®MS 40; Uvasorb®S 5), 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher (4-Methylbenzylidene camphor; Parsol®5000, Eusolex®6300), 3-Benzyliden-campher (3-Benzylidene camphor), 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-{(2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl}-acrylamids, 2,4-Dihydroxybenzophenon (Benzophenone-1; Uvasorb®20 H, Uvinul®400), 1,1'-Diphenylacrylonitrilsäure-2-ethylhexyl-ester (Octocrylene; Eusolex®OCR, Neo Heliopan®Type 303, Uvinul®N 539 SG), o-Aminobenzoesäure-menthylester (Menthyl Anthranilate; Neo Heliopan®MA), 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (Benzophenone-2; Uvinul®D-50), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (Benzophenone-6), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5-natriumsulfonat und 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester. Bevorzugt sind 4-Amino-benzoesäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, α-(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoesäure-ethylester, 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher, 3-Benzyliden-campher, 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-{(2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl}-acrylamid. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind 2-Hydroxy-4-methoxy-ben-

zophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester und 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher.

Bevorzugt sind solche UV-Filter, deren molarer Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

Weiterhin wurde gefunden, daß bei strukturell ähnlichen UV-Filtern in vielen Fällen die wasserunlösliche Verbindung im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die höhere Wirkung gegenüber solchen wasserlöslichen Verbindungen aufweist, die sich von ihr durch eine oder mehrere zusätzlich ionische Gruppen unterscheiden. Als wasserunlöslich sind im Rahmen der Erfindung solche UV-Filter zu verstehen, die sich bei 20 °C zu nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere zu nicht mehr als 0,1 Gew.-%, in Wasser lösen. Weiterhin sollten diese Verbindungen in üblichen kosmetischen Ölkomponenten bei Raumtemperatur zu mindestens 0,1, insbesondere zu mindestens 1 Gew.-% löslich sein). Die Verwendung wasserunlöslicher UV-Filter kann daher erfindungsgemäß bevorzugt sein.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind solche UV-Filter bevorzugt, die eine kationische Gruppe, insbesondere eine quartäre Ammoniumgruppe, aufweisen.

Diese UV-Filter weisen die allgemeine Struktur U – Q auf.

Der Strukturteil U steht dabei für eine UV-Strahlen absorbierende Gruppe. Diese Gruppe kann sich im Prinzip von den bekannten, im Kosmetikbereich einsetzbaren, oben genannten UV-Filtern ableiten, in dem eine Gruppe, in der Regel ein Wasserstoffatom, des UV-Filters durch eine kationische Gruppe Q, insbesondere mit einer quartären Aminofunktion, ersetzt wird.

Verbindungen, von denen sich der Strukturteil U ableiten kann, sind beispielsweise

- substituierte Benzophenone,
- p-Aminobenzoesäureester,
- Diphenylacrylsäureester,
- Zimtsäureester,
- Salicylsäureester,
- Benzimidazole und
- o-Aminobenzoesäureester.

Strukturteile U, die sich vom Zimtsäureamid oder vom N,N-Dimethylamino-benzoesäureamid ableiten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Strukturteile U können prinzipiell so gewählt werden, daß das Absorptionsmaximum der UV-Filter sowohl im UVA(315-400 nm)-, als auch im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegen kann. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

Weiterhin wird der Strukturteil U, auch in Abhängigkeit von Strukturteil Q, bevorzugt so gewählt, daß der molare Extinktionskoeffizient des UV-Filters am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

Der Strukturteil Q enthält als kationische Gruppe bevorzugt eine quartäre Ammoniumgruppe. Diese quartäre Ammoniumgruppe kann prinzipiell direkt mit dem Strukturteil U verbunden sein, so daß der Strukturteil U einen der vier Substituenten des positiv geladenen Stickstoffatomes darstellt. Bevorzugt ist jedoch einer der vier Substituenten am positiv geladenen Stickstoffatom eine Gruppe, insbesondere eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die als Verbindung zwischen dem Strukturteil U und dem positiv geladenen Stickstoffatom fungiert.

Vorteilhafterweise hat die Gruppe Q die allgemeine Struktur $-(CH_2)_X-N^+R^1R^2R^3\ X^-$, in der x steht für eine ganze Zahl von 1 bis 4, R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für C_{1-4}-Alkylgruppen, R^3 steht für eine C_{1-22}-Alkylgruppe oder eine Benzylgruppe und X^- für ein physiologisch verträgliches Anion. Im Rahmen dieser allgemeinen Struktur steht x bevorzugt für die die Zahl 3, R^1 und R^2 jeweils für eine Methylgruppe und R^3 entweder für eine Methylgruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 22, insbesondere 10 bis 18, Kohlenstoffatomen.

Physiologisch verträgliche Anionen sind beispielsweise anorganische Anionen wie Halogenide, insbesondere Chlorid, Bromid und Fluorid, Sulfationen und Phosphationen sowie organische Anionen wie Lactat, Citrat, Acetat, Tartrat, Methosulfat und Tosylat.

Zwei bevorzugte UV-Filter mit kationischen Gruppen sind die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen Zimtsäureamidopropyl-trimethylammoniumchlorid (Incroquat®UV-283) und Dodecyl-dimethylaminobenzamidopropyl-dimethylammoniumtosylat (Escalol® HP 610).

Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre auch die Verwendung einer Kombination von mehreren UV-Filtern. Im Rahmen dieser Ausführungsform ist die Kombination mindestens eines wasserunlöslichen UV-Filters mit mindestens einem UV-Filter mit einer kationischen Gruppe bevorzugt.

Die UV-Filter (I) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln üblicherweise in Mengen 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,4-2,5 Gew.-% sind bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin eine 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure und deren Derivate (J) enthalten. Bevorzugt sind die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze, bei denen das

Ammoniumion neben Wasserstoff eine bis drei C_1- bis C_4-Alkylgruppen trägt. Das Natriumsalz ist ganz besonders bevorzugt. Die eingesetzten Mengen in den erfindungsgemäßen Mitteln betragen vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, besonders bevorzugt 0,1 bis 5, und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.%.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch Pflanzenextrakte (L) enthalten.

Üblicherweise werden diese Extrakte durch Extraktion der gesamten Pflanze hergestellt. Es kann aber in einzelnen Fällen auch bevorzugt sein, die Extrakte ausschließlich aus Blüten und/oder Blättern der Pflanze herzustellen.

Hinsichtlich der erfindungsgemäß verwendbaren Pflanzenextrakte wird insbesondere auf die Extrakte hingewiesen, die in der auf Seite 44 der 3. Auflage des Leitfadens zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt, beginnenden Tabelle aufgeführt sind.

Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Henna, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen,

Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel.

Ganz besonders für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind die Extrakte aus Grünem Tee, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi und Melone.

Als Extraktionsmittel zur Herstellung der genannten Pflanzenextrakte können Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter den Alkoholen sind dabei niedere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol und Propylenglykol, sowohl als alleiniges Extraktionsmittel als auch in Mischung mit Wasser, bevorzugt. Pflanzenextrakte auf Basis von Wasser/Propylenglykol im Verhältnis 1:10 bis 10:1 haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Die Pflanzenextrakte können erfindungsgemäß sowohl in reiner als auch in verdünnter Form eingesetzt werden. Sofern sie in verdünnter Form eingesetzt werden, enthalten sie üblicherweise ca. 2 - 80 Gew.-% Aktivsubstanz und als Lösungsmittel das bei ihrer Gewinnung eingesetzte Extraktionsmittel oder Extraktionsmittelgemisch.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, in den erfindungsgemäßen Mitteln Mischungen aus mehreren, insbesondere aus zwei, verschiedenen Pflanzenextrakten einzusetzen.

Zusätzlich kann es sich als vorteilhaft erweisen, wenn in den erfindungsgemäßen Mitteln Penetrationshilfsstoffe und/ oder Quellmittel (M) enthalten sind. Hierzu sind beispielsweise zu zählen Harnstoff und Harnstoffderivate, Guanidin und dessen Derivate, Arginin und dessen Derivate, Wasserglas, Imidazol und Dessen Derivate, Histidin und dessen Derivate, Benzylalkohol, Glycerin, Glykol und Glykolether, Propylenglykol und Propylenglykolether, beispielsweise Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Diole und Triole,

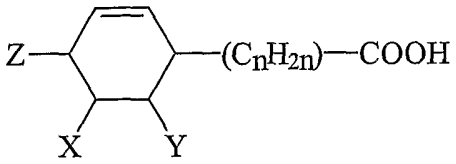
und insbesondere 1,2-Diole und 1,3-Diole wie beispielsweise 1,2-Propandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Butandiol.

Vorteilhaft im Sinne der Erfindung können zusätzlich kurzkettige Carbonsäuren (N) den Wirkstoffkomplex (A) unterstützen. Unter kurzkettigen Carbonsäuren und deren Derivaten im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, welche gesättigt oder ungesättigt und/oder geradkettig oder verzweigt oder cyclisch und/oder aromatisch und/oder heterocyclisch sein können und ein Molekulargewicht kleiner 750 aufweisen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung können gesättigte oder ungesättigte geradkettige oder verzweigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 1 bis zu 16 C-Atomen in der Kette sein, ganz besonders bevorzugt sind solche mit einer Kettenlänge von 1 bis zu 12 C – Atomen in der Kette.

Die kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung können ein, zwei, drei oder mehr Carboxygruppen aufweisen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Carbonsäuren mit mehreren Carboxygruppen, insbesondere Di- und Tricarbonsäuren. Die Carboxygruppen können ganz oder teilweise als Ester, Säureanhydrid, Lacton, Amid, Imidsäure, Lactam, Lactim, Dicarboximid, Carbohydrazid, Hydrazon, Hydroxam, Hydroxim, Amidin, Amidoxim, Nitril, Phosphon- oder Phosphatester vorliegen. Die erfindungsgemäßen Carbonsäuren können selbstverständlich entlang der Kohlenstoffkette oder des Ringgerüstes substituiert sein. Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C1-C8-Alkyl-, C2-C8-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C2-C8-Hydroxyalkyl-,C2-C8-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C2-C8-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Carboxy- oder Iminogruppen. Bevorzugte Substituenten sind C1-C8-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen. Besonders bevorzugt sind Substituenten in □ - Stellung. Ganz besonders bevorzugte Substituenten sind Hydroxy-, Alkoxy- und Aminogruppen, wobei die Aminofunktion gegebenenfalls durch Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und/oder Alkenylreste

weiter substituiert sein kann. Weiterhin sind ebenfalls bevorzugte Carbonsäurederivate die Phosphon- und Phosphatester.

Als Beispiele für erfindungsgemäße Carbonsäuren seien genannt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, Benzoesäure, o,m,p-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4′-Dicyano-6,6′-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Napthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxyphthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, eine Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Verbindungen der allgemeinen Formel (N-I),



(N-I)

in der Z steht für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, n für eine Zahl von 4 bis 12 sowie eine der beiden Gruppen X und Y für eine COOH-Gruppe und die andere für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest, Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel (N-I), die zusätzlich noch 1 bis 3 Methyl- oder Ethylsubstituenten am Cyclohexenring tragen sowie Dicarbonsäuren, die aus den Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I)

formal durch Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Doppelbindung im Cyclohexenring entstehen.

Dicarbonsäuren der Formel (N-I) sind in der Literatur bekannt.

Die Dicarbonsäuren der Formel (N-I) können beispielsweise durch Umsetzung von mehrfach ungesättigten Dicarbonsäuren mit ungesättigten Monocarbonsäuren in Form einer Diels-Alder-Cyclisierung hergestellt werden. Üblicherweise wird man von einer mehrfach ungesättigten Fettsäure als Dicarbonsäurekomponente ausgehen. Bevorzugt ist die aus natürlichen Fetten und Ölen zugängliche Linolsäure. Als Monocarbonsäurekomponente sind insbesondere Acrylsäure, aber auch z.B. Methacrylsäure und Crotonsäure bevorzugt. Üblicherweise entstehen bei Reaktionen nach Diels-Alder Isomerengemische, bei denen eine Komponente im Überschuß vorliegt. Diese Isomerengemische können erfindungsgemäß ebenso wie die reinen Verbindungen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß einsetzbar neben den bevorzugten Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I) sind auch solche Dicarbonsäuren, die sich von den Verbindungen gemäß Formel (N-I) durch 1 bis 3 Methyl- oder Ethyl-Substituenten am Cyclohexylring unterscheiden oder aus diesen Verbindungen formal durch Anlagerung von einem Molekül Wasser an die Doppelbildung des Cyclohexenrings gebildet werden.

Als erfindungsgemäß besonders wirksam hat sich die Dicarbonsäure(-mischung) erwiesen, die durch Umsetzung von Linolsäure mit Acrylsäure entsteht. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus 5- und 6-Carboxy-4-hexyl-2-cyclohexen-1-octansäure. Solche Verbindungen sind kommerziell unter den Bezeichnungen Westvaco Diacid® 1550 und Westvaco Diacid® 1595 (Hersteller: Westvaco) erhältlich.

Neben den zuvor beispielhaft aufgeführten erfindungsgemäßen kurzkettigen Carbonsäuren selbst können auch deren physiologisch verträgliche Salze erfindungsgemäß eingesetzt werden. Beispiele für solche Salze sind die Alkali-, Erdalkali-, Zinksalze sowie Ammoniumsalze, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch die Mono-, Di- und Trimethyl-, -ethyl- und -hydroxyethyl-Ammoniumsalze zu verstehen sind. Ganz besonders bevorzugt können im Rahmen der Erfindung jedoch mit alkalisch reagierenden Aminosäuren, wie beispielsweise Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, neutralisierte Säuren eingesetzt werden. Weiterhin kann es aus Formulierungsgründen bevorzugt sein, die Carbonsäure aus den wasserlöslichen Vertretern, insbesondere den wasserlöslichen Salzen, auszuwählen.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, Hydroxycarbonsäuren und hierbei wiederum insbesondere die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxycarbonsäuren sowie die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxy- di-, tri- und polycarbonsäuren gemeinsam mit dem Wirkstoff (A) einzusetzen. Hierbei hat sich gezeigt, daß neben den Hydroxycarbonsäuren auch die Hydroxycarbonsäureester sowie die Mischungen aus Hydroxycarbonsäuren und deren Estern als auch polymere Hydroxycarbonsäuren und deren Ester ganz besonders bevorzugt sein können. Bevorzugte Hydroxycarbonsäureester sind beispielsweise Vollester der Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure. Weitere grundsätzlich geeigneten Hydroxycarbonsäureester sind Ester der ß-Hydroxypropionsäure, der Tartronsäure, der D-Gluconsäure, der Zuckersäure, der Schleimsäure oder der Glucuronsäure. Als Alkoholkomponente dieser Ester eignen sich primäre, lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 8 – 22 C-Atomen, also z.B. Fettalkohole oder synthetische Fettalkohole. Dabei sind die Ester von C12-C15-Fettalkoholen besonders bevorzugt. Ester dieses Typs sind im Handel erhältlich, z.B. unter dem Warenzeichen Cosmacol® der EniChem, Augusta Industriale. Besonders bevorzugte Polyhydroxypolycarbonsäuren sind Polymilchsäure und Polyweinsäure sowie deren Ester.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich Proteinhydrolysate und deren Derivate (P) enthalten. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden. Unter dem Begriff Proteinhydrolysate werden erfindungsgemäß auch Totalhydrolysate sowie einzelne Aminosäuren und deren Derivate sowie Gemische aus verschiedenen Aminosäuren verstanden. Weiterhin werden erfindungsgemäß aus Aminosäuren und Aminosäurederivaten aufgebaute Polymere unter dem Begriff Proteinhydrolysate verstanden. Zu letzteren sind beispielsweise Polyalanin, Polyasparagin, Polyserin etc. zu zählen. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind L-Alanyl-L-prolin, Polyglycin, Glycyl-L-glutamin oder D/L-Methionin-S-Methylsulfoniumchlorid. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch ß-Aminosäuren und deren Derivate wie ß-Alanin, Anthranilsäure oder Hippursäure eingesetzt werden. Das Molgewicht der erfindungsgemäß einsetzbaren Proteinhydrolysate liegt zwischen 75, dem Molgewicht für Glycin, und 200000, bevorzugt beträgt das Molgewicht 75 bis 50000 und ganz besonders bevorzugt 75 bis 20000 Dalton.

Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen oder marinen oder synthetischen Ursprungs eingesetzt werden.

Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Dehylan® (Cognis), Promois® (Interorgana), Collapuron® (Cognis), Nutrilan® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) und Kerasol® (Croda) vertrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Solche Produkte sind beispielsweise unter den Warenzeichen Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex), Hydrosoy®

(Croda), Hydrolupin® (Croda), Hydrosesame® (Croda), Hydrotritium® (Croda) und Crotein® (Croda) erhältlich.

Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Bezeichnungen Lamepon® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda) oder Crotein® (Croda) vertrieben.

Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre alle isomeren Formen, wie cis – trans – Isomere, Diastereomere und chirale Isomere.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, eine Mischung aus mehreren Proteinhydrolysaten (P) einzusetzen.

Die Proteinhydrolysate (P) sind in den Mitteln in Konzentrationen von 0,01 Gew.% bis zu 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,05 Gew.% bis zu 15 Gew.% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,05 Gew.% bis zu 5 Gew.% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Shampoos, Konditioniermittel, Haarsprays usw. formuliert werden, wobei die Mittel fest, flüssig oder sprühbar konfektioniert sein können. Für Anwendungen, bei denen das Haar gleichzeitig oder später gefärbt oder getönt werden soll, können die Mittel auch als Haarfärbemittel oder Haartönung formuliert werden.

Hinsichtlich der Art, gemäß welcher der erfindungsgemäße Wirkstoffkomplex auf die keratinische Faser, insbesondere das menschliche Haar, aufgebracht wird, bestehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Als Konfektionierung dieser Zubereitungen sind beispielsweise Cremes, Lotionen, Lösungen, Wässer, Emul-

sionen wie W/O-, O/W-, PIT-Emulsionen (Emulsionen nach der Lehre der Phaseninversion, PIT genannt), Mikroemulsionen und multiple Emulsionen, Gele, Sprays, Aerosole und Schaumaerosole geeignet. Der pH-Wert dieser Zubereitungen kann prinzipiell bei Werten von 2 – 11 liegen. Er liegt bevorzugt zwischen 5 und 11, wobei Werte von 6 bis 10 besonders bevorzugt sind. Zur Einstellung dieses pH-Wertes kann praktisch jede für kosmetische Zwecke verwendbare Säure oder Base verwendet werden. Bevorzugte Basen sind Ammoniak, Alkalihydroxide, Monoethanolamin, Triethanolamin sowie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin.

Auf dem Haar verbleibende Zubereitungen haben sich als wirksam erwiesen und können daher bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre darstellen. Unter auf dem Haar verbleibend werden erfindungsgemäß solche Zubereitungen verstanden, die nicht im Rahmen der Behandlung nach einem Zeitraum von wenigen Sekunden bis zu einer Stunde mit Hilfe von Wasser oder einer wäßrigen Lösung wieder aus dem Haar ausgespült werden. Vielmehr verbleiben die Zubereitungen bis zur nächsten Haarwäsche, d.h. in der Regel mehr als 12 Stunden, auf dem Haar.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform werden diese Zubereitungen als Haarkur oder Haar-Conditioner formuliert. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß dieser Ausführungsform können nach Ablauf dieser Einwirkzeit mit Wasser oder einem zumindest überwiegend wasserhaltigen Mittel ausgespült werden; sie können jedoch, wie oben ausgeführt, auf dem Haar belassen werden. Dabei kann es bevorzugt sein, die erfindungsgemäße Zubereitung vor der Anwendung eines reinigenden Mittels, eines Wellmittels oder anderen Haarbehandlungsmitteln auf das Haar aufzubringen. In diesem Falle dient die erfindungsgemäße Zubereitung als Strukturschutz für die nachfolgenden Anwendungen.

Gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen kann es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln aber beispielsweise auch um reinigende Mittel wie

Shampoos, pflegende Mittel wie Spülungen, festigende Mittel wie Haarfestiger, Schaumfestiger, Styling Gels und Fönwellen, dauerhafte Verformungsmittel wie Dauerwell- und Fixiermittel sowie insbesondere im Rahmen eines Dauerwellverfahrens oder Färbeverfahrens eingesetzte Vorbehandlungsmittel oder Nachspülungen handeln.

Neben dem erfindungsgemäß zwingend erforderlichen Wirkstoffkomplex (A) und den weiteren, oben genannten bevorzugten Komponenten können diese Zubereitungen prinzipiell alle weiteren, dem Fachmann für solche kosmetischen Mittel bekannten Komponenten enthalten.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- symmetrische und unsymmetrische, lineare und verzweigte Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether und Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether,

tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether,

- Fettalkohole, insbesondere lineare und/oder gesättigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Monoester von C8 bis C30 - Fettsäuren mit Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide, wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- konditionierende Wirkstoffe wie Paraffinöle, pflanzliche Öle, z. B. Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl sowie
- Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaline,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolinium-methosulfat,
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Wirkstoffe wie Allantoin und Bisabolol,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β-Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Reduktionsmittel wie z. B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und α-Mercaptoethansulfonsäure,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O, Dimethylether, CO_2 und Luft,
- Antioxidantien.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre kann es bevorzugt sein, den Wirkstoffkomplex (A) direkt in Färbe- oder Tönungsmittel einzuarbeiten, das bedeutet, den erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplex (A) in Kombination mit Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten einzusetzen.

Als solche können Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- (B1) und Kuppler-Typ (B2), natürliche und synthetische direktziehende Farbstoffe (C) und Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate, sowie Mischungen von Vertretern einer oder mehrerer dieser Gruppen eingesetzt werden.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ (B1) werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Geeignete Entwicklerkomponenten sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol. Besonders vorteilhafte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetra-

aminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kuppler-Typ (B2) werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Beispiele für solche Kupplerkomponenten sind

m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol, o-Aminophenol und dessen Derivate, m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol, o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoesäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol, Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcin-monomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,

Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,

Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-

Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin, Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin, Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol, Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Besonders geeignete Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Besonders geeignete direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

In der Natur vorkommende direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden beispielsweise Indole und Indoline sowie deren physiologisch verträgliche Salze verwendet. Bevorzugt werden solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. Besonders vorteilhafte Eigenschaften haben 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin sowie 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin sowie N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen

Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ kann es bevorzugt sein, diese zusammen mit mindestens einer Aminosäure und/oder mindestens einem Oligopeptid einzusetzen. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α-Aminocarbonsäuren und ω-Aminocarbonsäuren. Unter den α-Aminocarbonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt. Eine ganz besonders bevorzugte Aminosäure ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

Sowohl die Oxidationsfarbstoffvorprodukte als auch die direktziehenden Farbstoffe und die Vorstufen naturanaloger Farbstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanol-
amin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von ω-Aminosäuren wie ω-Aminocapronsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel, wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel, oder auch Enzyme verwendet werden, die Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase, Ascorbatoxidase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels dann unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis

20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooniert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Weiterhin kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{4+}, Li^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} und Al^{3+}. Besonders geeignet sind dabei Zn^{2+}, Cu^{2+} und Mn^{2+}. Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden.

Unabhängig von der Art des Mittels, als das das erfindungsgemäße Mittel dem verbraucher zugeführt wird, sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das aminierte Silikon in Form einer Mikroemulsion mit einer Tröpfchengröße zwischen 1 und 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 70 nm und insbesondere zwischen 5 und 20 nm, enthalten. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie transparent bzw. transluzent sind.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zubereitung zur Reinigung von Haut und Haar sowie die

Verwendung einer erfindungsgemäßen Zubereitung zur Restrukturierung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Haut oder Haar, bei dem eine erfindungsgemäße Zubereitung auf die Haut und/oder das Haar aufgetragen wird, wobei die Zubereitung nach einer Einwirkzeit von 0 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

Beispiele:

Alle Mengenangaben sind, soweit nicht anders vermerkt, Gewichtsteile.

	A	A0	B	B0	C	D
Natriumlaurylethersulfat, 70%ig	14,0	14,0	14,0	14,0	13,0	14,0
Cocobetaine	3,0	3,0	3,0	3,0		
Dinatrium Cocoamphodiacetat					4,0	3,5
Dodecylglucosid	0,8	0,8	0,8	0,8		0,7
Laureth-2	0,5	0,5	0,5	0,5		
Trideceth-10	1,1		0,7		0,7	0,8
Trideceth-5	0,4		0,3		0,3	0,3
Amodimethicone	2,4		1,7		1,7	1,9
Glycerin	0,68		0,47		0,47	0,5
Adasil® HS					2,0	
PEG-12 Dimethicone			0,4		0,2	
Besil® DM 30000*						2,5
Polyquaternium-10					0,2	
Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1
Panthenol	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Carbomer						0,7
Euperlan® PK 3000 AM**	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0
Farbstoffe	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Parfüm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Citronensäure	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	

Natriumbenzoat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Hydantoin						0,25
Na-Methylparaben						0,3
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Viskosität (Brookfield 20 U/min, 25°C, DV 2) [mPas]	6000	6000	6000	6000	6000	4500
PH-Wert	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	6,5

* INCI-Bezeichnung Dimethicone

** Flüssige Dispersion von perlglanzgebenden Substanzen und Amphotensid (ca. 62 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Glycol Distearate (and) Glycerin (and) Laureth-4 (and) Cocoamidopropyl Betaine) (COGNIS)

Die erfindungsgemäßen Produkte A, B, C, D werden bei Vergleichstests gegenüber Produkten, die keine Polyole enthalten sowie gegenüber Produkten, die Polyole außerhalb der erfindungsgemäßen Grenzen enthalten, durchweg besser beurteilt. Gegenüber Produkten, die frei von Aniontensid und/oder aminofunktionellen Silikonen sind, werden deutliche Leistungsvorteile beobachtet.

Patentansprüche:

1. Haarkonditionierendes Mittel, enthaltend
   a) mindestens ein Aniontensid,
   b) mindestens ein aminofunktionelles Silikon,
   c) mindestens eine Polyhydroxyverbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen,

   wobei das Gewichtsverhältnis von aminofunktionellen Silikonen zu Polyhydroxyverbindungen [b) zu c)] 1 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 25Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.% und insbesondere 6,0 bis 17 Gew.% Aniontensid(e) enthält.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.%, besonders bevorzugt 0,25 bis 7,5 Gew.% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.% aminofunktionelle(s) Silikon(e) enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein aminofunktionelles Silikon der Formel (I)

   $R'_aG_{3-a}\text{-}Si(OSiG_2)_n\text{-}(OSiG_bR'_{2-b})_m\text{-}O\text{-}SiG_{3-a}\text{-}R'_a$ (I),

   enthält, worin bedeutet:
   - G ist–H, eine Phenylgruppe, -OH, -O-CH_3, -CH_3, -CH_2CH_3, -$CH_2CH_2CH_3$, -$CH(CH_3)_2$, -$CH_2CH_2CH_2H_3$, -$CH_2CH(CH_3)_2$, -$CH(CH_3)CH_2CH_3$, -$C(CH_3)_3$;
   - a steht für eine Zahl zwischen 0 und 3, insbesondere 0;
   - b steht für eine Zahl zwischen 0 und 1, insbesondere 1,

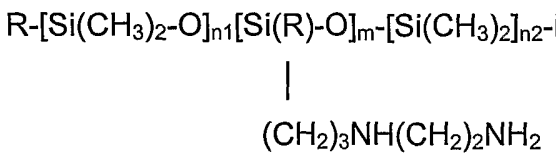
- m und n sind Zahlen, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt,
- R´ ist ein monovalenter Rest ausgewählt aus
  - o -N(R")-CH_2-CH_2- N(R")$_2$
  - o -N(R")$_2$
  - o –N^+(R")$_3A^-$
  - o –N^+H(R")$_2$ A^-
  - o -N^+H_2(R")A^-
  - o -N(R")-CH_2-CH_2-N^+R"H_2A^-,

    wobei jedes R" für gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe –H, -Phenyl, -Benzyl, der C_{1-20}-Alkylreste, vorzugsweise -CH_3, -CH_2CH_3, -$CH_2CH_2CH_3$, -$CH(CH_3)_2$, -$CH_2CH_2CH_2H_3$, -$CH_2CH(CH_3)_2$, -$CH(CH_3)CH_2CH_3$, -$C(CH_3)_3$, steht und A ein Anion repräsentiert, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus Chlorid, Bromid, Iodid oder Methosulfat.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es ein aminofunktionelles Silikon der Formel (II)

$$(CH_3)_3Si\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)_2]_n[OSi(CH_3)]_m\text{-}OSi(CH_3)_3 \qquad (II),$$
$$\qquad\qquad\qquad

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein aminofunktionelles Silikon der Formel (III)



$$R\text{-}[Si(CH_3)_2\text{-}O]_{n1}[Si(R)\text{-}O]_m\text{-}[Si(CH_3)_2]_{n2}\text{-}R \qquad (III),$$

$$(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$$

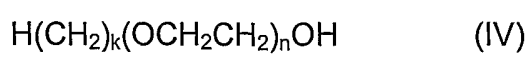
enthält, worin R für –OH, -O-CH_3 oder eine –CH_3-Gruppe steht und m, n1 und n2 Zahlen sind, deren Summe (m + n1 + n2) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei die Summe (n1 + n2) vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Silikon eine Aminzahl oberhalb von 0,25 meq/g, vorzugsweise oberhalb von 0,3 meq/g und insbesondere oberhalb von 0,4 meq/g aufweist.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyhydroxyverbindung ausgewählt ist aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, Xylit und ihren Mischungen.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.%, besonders bevorzugt 0,15 bis 3,5 Gew.% und insbesondere 0,3 bis 2,5 Gew.% Polyhydroxyverbindung(en) enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Polyethylenglycolether der Formel (IV)



$$H(CH_2)_k(OCH_2CH_2)_nOH \qquad (IV)$$

enthält, worin k eine Zahl zwischen 1 und 18 unter besonderer Bevorzugung der Werte 0, 10, 12, 16 und 18 und n eine Zahl zwischen 2 und 20 unter besonderer Bevorzugung der Werte 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 und 14 bedeutet.

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Polyalkylenglycolether (IV a) der Formel (IV), in der n für die Zahlen 2, 3, 4 oder 5 steht und mindestens einen Polyalkylenglycolether (IV b)der Formel (IV) enthält, in der n für die Zahlen 10, 12, 14 oder 16 steht, wobei das Gewichtsverhältnis (IV b) zu (IV a) 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 7,5 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen sowie deren Derivate enthält, wobei Vitamine, Pro-Vitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt sind, die den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es das aminierte Silikon in Form einer Mikroemulsion mit einer Tröpfchengröße zwischen 1 und 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 70 nm und insbesondere zwischen 5 und 20 nm, enthält.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es transparent bzw. transluzent ist.

15. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Reinigung von Haut und Haar.

16. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Restrukturierung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

17. Verfahren zur Behandlung von Haut oder Haar, bei dem eine Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 auf die Haut und/oder das Haar aufgetragen wird, wobei die Zubereitung nach einer Einwirkzeit von 0 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 415 857 A (ROBBINS ET AL) 16 May 1995 (1995-05-16) claims; examples	1-17
X	WO 2004/014327 A (KAO CORPORATION) 19 February 2004 (2004-02-19) claims; example 4	1-17
X	WO 99/59530 A (UNILEVER PLC; UNILEVER N.V; HINDUSTAN LEVER LIMITED;) 25 November 1999 (1999-11-25) example 2	1-17
X	US 5 756 080 A (JANCHITRAPONVEJ ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) examples 1-5	1-17

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 June 2005	08/07/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Miller, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001752

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/082129 A1 (BUCKINGHAM ANNE MARIE ET AL) 1 May 2003 (2003-05-01) example IV	1-17
X	US 6 605 577 B1 (HARRISON JAMES JEFFRIES ET AL) 12 August 2003 (2003-08-12) claims; example 3	1-17
X	EP 1 366 746 A (OREAL 'FR!) 3 December 2003 (2003-12-03) example 1	1-17
X	WO 03/094874 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV; HINDUSTAN LEVER LIMITED) 20 November 2003 (2003-11-20) example 9	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/001752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5415857 A	16-05-1995	AT 118165 T	15-02-1995
		AT 125689 T	15-08-1995
		AU 635749 B2	01-04-1993
		AU 5755990 A	16-05-1991
		BR 9002930 A	20-08-1991
		CA 2019346 A1	21-12-1990
		CA 2019352 A1	21-12-1990
		CN 1051599 A	22-05-1991
		DD 295307 A5	31-10-1991
		DE 69016715 D1	23-03-1995
		DE 69016715 T2	28-09-1995
		DE 69021288 D1	07-09-1995
		DK 413417 T3	17-07-1995
		EP 0413416 A2	20-02-1991
		EP 0413417 A2	20-02-1991
		EP 0407042 A2	09-01-1991
		GR 90100467 A ,B	17-04-1992
		HU 57574 A2	30-12-1991
		IE 902191 A1	02-01-1991
		IE 902192 A1	02-01-1991
		IE 902193 A1	02-01-1991
		JP 3153620 A	01-07-1991
		NO 902745 A	08-05-1991
		NZ 234190 A	26-08-1994
		PL 285681 A1	15-07-1991
		PT 94420 A	05-07-1991
		TR 26421 A	15-03-1995
		US 5580494 A	03-12-1996
		US 5348736 A	20-09-1994
		US 5726137 A	10-03-1998
		US 5346642 A	13-09-1994
		ZA 9004840 A	26-02-1992
		AT 131034 T	15-12-1995
		AU 5755890 A	03-01-1991
		BR 9002924 A	20-08-1991
		CA 2019341 A1	21-12-1990
		CA 2019358 A1	21-12-1990
		CN 1048422 A	09-01-1991
		DD 295404 A5	31-10-1991
		DE 69023969 D1	18-01-1996
		EP 0407040 A2	09-01-1991
		EP 0407041 A2	09-01-1991
		GR 90100471 A	15-11-1991
		HU 54297 A2	28-02-1991
		IE 902188 A1	02-01-1991
		IE 902190 A1	02-01-1991
		JP 3051367 A	05-03-1991
WO 2004014327 A	19-02-2004	JP 2004067639 A	04-03-2004
		AU 2003256072 A1	25-02-2004
		EP 1534223 A1	01-06-2005
		WO 2004014327 A1	19-02-2004
WO 9959530 A	25-11-1999	AU 4040299 A	06-12-1999
		BR 9910556 A	30-01-2001
		WO 9959530 A1	25-11-1999
US 5756080 A	26-05-1998	US 5556616 A	17-09-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/001752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5756080 A		US 5417965 A	23-05-1995
		US 5221530 A	22-06-1993
		AU 685439 B2	22-01-1998
		AU 6310694 A	24-11-1994
		CA 2123634 A1	18-11-1994
		DE 69432999 D1	11-09-2003
		DE 69432999 T2	05-02-2004
		EP 0627217 A2	07-12-1994
		ES 2204906 T3	01-05-2004
		JP 7069845 A	14-03-1995
		NO 941842 A	18-11-1994
		NZ 260543 A	27-06-1995
		AU 652257 B2	18-08-1994
		AU 1847292 A	07-01-1993
		CA 2070299 A1	25-12-1992
		EP 0524434 A2	27-01-1993
		FI 922919 A	25-12-1992
		JP 5186317 A	27-07-1993
		JP 7074137 B	09-08-1995
		MX 9202969 A1	01-12-1992
		NO 922476 A	28-12-1992
		ZA 9204048 A	24-02-1993
US 2003082129 A1	01-05-2003	WO 03013447 A2	20-02-2003
US 6605577 B1	12-08-2003	US 2003134760 A1	17-07-2003
EP 1366746 A	03-12-2003	FR 2840206 A1	05-12-2003
		BR 0301525 A	08-09-2004
		EP 1366746 A1	03-12-2003
		JP 2004002425 A	08-01-2004
		US 2004219121 A1	04-11-2004
WO 03094874 A	20-11-2003	AU 2003222835 A1	11-11-2003
		AU 2003224118 A1	11-11-2003
		AU 2003240462 A1	11-11-2003
		BR 0309943 A	22-02-2005
		BR 0309944 A	09-02-2005
		BR 0309945 A	22-02-2005
		WO 03094875 A1	20-11-2003
		WO 03094873 A1	20-11-2003
		WO 03094874 A1	20-11-2003
		EP 1503724 A1	09-02-2005
		EP 1505949 A1	16-02-2005
		EP 1503723 A1	09-02-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001752

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 415 857 A (ROBBINS ET AL) 16. Mai 1995 (1995-05-16) Ansprüche; Beispiele	1-17
X	WO 2004/014327 A (KAO CORPORATION) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Ansprüche; Beispiel 4	1-17
X	WO 99/59530 A (UNILEVER PLC; UNILEVER N.V; HINDUSTAN LEVER LIMITED;) 25. November 1999 (1999-11-25) Beispiel 2	1-17
X	US 5 756 080 A (JANCHITRAPONVEJ ET AL) 26. Mai 1998 (1998-05-26) Beispiele 1-5	1-17

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. Juni 2005	08/07/2005

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, Fax: (+31–70) 340–3016	Miller, B

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001752

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/082129 A1 (BUCKINGHAM ANNE MARIE ET AL) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Beispiel IV	1-17
X	US 6 605 577 B1 (HARRISON JAMES JEFFRIES ET AL) 12. August 2003 (2003-08-12) Ansprüche; Beispiel 3	1-17
X	EP 1 366 746 A (OREAL 'FR!) 3. Dezember 2003 (2003-12-03) Beispiel 1	1-17
X	WO 03/094874 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV; HINDUSTAN LEVER LIMITED) 20. November 2003 (2003-11-20) Beispiel 9	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001752

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5415857 A	16-05-1995	AT 118165 T	15-02-1995
		AT 125689 T	15-08-1995
		AU 635749 B2	01-04-1993
		AU 5755990 A	16-05-1991
		BR 9002930 A	20-08-1991
		CA 2019346 A1	21-12-1990
		CA 2019352 A1	21-12-1990
		CN 1051599 A	22-05-1991
		DD 295307 A5	31-10-1991
		DE 69016715 D1	23-03-1995
		DE 69016715 T2	28-09-1995
		DE 69021288 D1	07-09-1995
		DK 413417 T3	17-07-1995
		EP 0413416 A2	20-02-1991
		EP 0413417 A2	20-02-1991
		EP 0407042 A2	09-01-1991
		GR 90100467 A ,B	17-04-1992
		HU 57574 A2	30-12-1991
		IE 902191 A1	02-01-1991
		IE 902192 A1	02-01-1991
		IE 902193 A1	02-01-1991
		JP 3153620 A	01-07-1991
		NO 902745 A	08-05-1991
		NZ 234190 A	26-08-1994
		PL 285681 A1	15-07-1991
		PT 94420 A	05-07-1991
		TR 26421 A	15-03-1995
		US 5580494 A	03-12-1996
		US 5348736 A	20-09-1994
		US 5726137 A	10-03-1998
		US 5346642 A	13-09-1994
		ZA 9004840 A	26-02-1992
		AT 131034 T	15-12-1995
		AU 5755890 A	03-01-1991
		BR 9002924 A	20-08-1991
		CA 2019341 A1	21-12-1990
		CA 2019358 A1	21-12-1990
		CN 1048422 A	09-01-1991
		DD 295404 A5	31-10-1991
		DE 69023969 D1	18-01-1996
		EP 0407040 A2	09-01-1991
		EP 0407041 A2	09-01-1991
		GR 90100471 A	15-11-1991
		HU 54297 A2	28-02-1991
		IE 902188 A1	02-01-1991
		IE 902190 A1	02-01-1991
		JP 3051367 A	05-03-1991
WO 2004014327 A	19-02-2004	JP 2004067639 A	04-03-2004
		AU 2003256072 A1	25-02-2004
		EP 1534223 A1	01-06-2005
		WO 2004014327 A1	19-02-2004
WO 9959530 A	25-11-1999	AU 4040299 A	06-12-1999
		BR 9910556 A	30-01-2001
		WO 9959530 A1	25-11-1999
US 5756080 A	26-05-1998	US 5556616 A	17-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001752

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5756080	A		US	5417965 A	23-05-1995
			US	5221530 A	22-06-1993
			AU	685439 B2	22-01-1998
			AU	6310694 A	24-11-1994
			CA	2123634 A1	18-11-1994
			DE	69432999 D1	11-09-2003
			DE	69432999 T2	05-02-2004
			EP	0627217 A2	07-12-1994
			ES	2204906 T3	01-05-2004
			JP	7069845 A	14-03-1995
			NO	941842 A	18-11-1994
			NZ	260543 A	27-06-1995
			AU	652257 B2	18-08-1994
			AU	1847292 A	07-01-1993
			CA	2070299 A1	25-12-1992
			EP	0524434 A2	27-01-1993
			FI	922919 A	25-12-1992
			JP	5186317 A	27-07-1993
			JP	7074137 B	09-08-1995
			MX	9202969 A1	01-12-1992
			NO	922476 A	28-12-1992
			ZA	9204048 A	24-02-1993
US 2003082129	A1	01-05-2003	WO	03013447 A2	20-02-2003
US 6605577	B1	12-08-2003	US	2003134760 A1	17-07-2003
EP 1366746	A	03-12-2003	FR	2840206 A1	05-12-2003
			BR	0301525 A	08-09-2004
			EP	1366746 A1	03-12-2003
			JP	2004002425 A	08-01-2004
			US	2004219121 A1	04-11-2004
WO 03094874	A	20-11-2003	AU	2003222835 A1	11-11-2003
			AU	2003224118 A1	11-11-2003
			AU	2003240462 A1	11-11-2003
			BR	0309943 A	22-02-2005
			BR	0309944 A	09-02-2005
			BR	0309945 A	22-02-2005
			WO	03094875 A1	20-11-2003
			WO	03094873 A1	20-11-2003
			WO	03094874 A1	20-11-2003
			EP	1503724 A1	09-02-2005
			EP	1505949 A1	16-02-2005
			EP	1503723 A1	09-02-2005