

(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
11. Juni 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/071416 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/04 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/065122

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. November 2008 (07.11.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102007058921.4

5. Dezember 2007 (05.12.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE]; Henkelstr.
67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNAPPE, Thorsten
[DE/DE]; Am Teich 14, 22869 Schenefeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

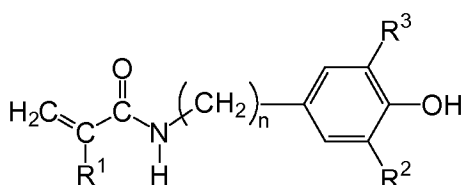
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, 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:

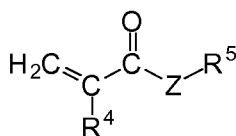
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: STYLING AGENT

(54) Bezeichnung: STYLINGMITTEL



(A1)



(A2)

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic agent for temporarily deforming keratin fibers, comprising a polysilicic acid in a cosmetically acceptable carrier, wherein the polysilicic acid is coated with at least one copolymer A formed from at least one monomer A1 of the formula (A1), wherein R¹ stands for H or CH₃, R² and R³ each independently of each other mean H, OH, C₁₋₁₀-Alkyl or C₁₋₁₀-Alkoxy, under the provision that at least one of the radicals R² or R³ stands for OH, and n stands for a whole number from 0 to 20, and at least one monomer A2 of the formula (A2), where R⁴ stands for H or CH₃, Z stands for O or NH, and R⁵ stands for C₁₋₃₀-alkyl or a C₁₋₃₀-alkylene-C₁₋₃₀-alkylether group, use of the agent for temporarily deforming keratin fibers, and method for deforming hair using said agent.

(57) Zusammenfassung: Kosmetisches Mittel zur

temporären Verformung keratinischer Fasern, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Träger eine Polykieselsäure, wobei die Polykieselsäure mit mindestens einem Copolymer A beschichtet ist, das gebildet ist aus mindestens einem Monomer A1 der Formel (A1), wobei R¹ für H oder CH₃ steht, R² und R³ jeweils unabhängig voneinander H, OH, C₁₋₁₀-Alkyl oder C₁₋₁₀-Alkoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R² oder R³ für OH steht, und n für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht, und mindestens einem Monomer A2 der Formel (A2), wobei R⁴ für H oder CH₃, Z für O oder NH und R⁵ für C₁₋₃₀-Alkyl oder eine C₁₋₃₀-Alkylen-C₁₋₃₀-Alkylethergruppe steht, Verwendung der Mittel zur temporären Verformung keratinischer Fasern und Verfahren zur Verformung von Haaren unter Einsatz dieser Mittel.

WO 2009/071416 A2

"Stylingmittel"

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Mittel zur temporären Verformung keratinischer Fasern, enthaltend eine Polykieselsäure, die mit einem bestimmten Copolymer A beschichtet ist, die Verwendung dieser Mittel zur temporären Verformung keratinischer Fasern und Verfahren zur Haarverformung unter Einsatz dieser Mittel.

Unter keratinischen Fasern werden prinzipiell alle tierischen Haare, z.B. Wolle, Rosshaar, Angorahaar, Pelze, Federn und daraus gefertigte Produkte oder Textilien verstanden. Vorzugsweise handelt es sich bei den keratinischen Fasern jedoch um menschliche Haare.

Eine ansprechend aussehende Frisur wird heute allgemein als unverzichtbarer Teil eines gepflegten Äußeren angesehen. Dabei gelten aufgrund von aktuellen Modeströmungen immer wieder Frisuren als chic, die sich bei vielen Haartypen nur unter Verwendung festigender Wirkstoffe oder gezielte Veränderung der Haarstruktur aufbauen bzw. für einen längeren Zeitraum aufrechterhalten lassen. Daher spielen Haarbehandlungsmittel, die einer permanenten oder temporären Formgebung der Haare dienen, eine wichtige Rolle.

Eine schonende Methode der Verformung keratinhaltiger Fasern sind die temporären Formgebungen, wie sie beispielsweise durch herkömmliche Haarsprays, Haarwachse, Haargele, Fönwellen etc. erzielt werden.

Entsprechende Mittel zur temporären Formgebung enthalten als formgebende Komponente üblicherweise synthetische Polymere. Zubereitungen, die ein gelöstes oder dispergiertes Polymer enthalten, können mittels Treibgasen oder durch einen Pumpmechanismus auf das Haar aufgebracht werden. Insbesondere Haargele und Haarwachse werden allerdings in der Regel nicht direkt auf das Haar appliziert, sondern mittels eines Kamms oder der Hände im Haar verteilt.

Eine wesentliche Eigenschaft eines Mittels zur Verformung keratinischer Fasern, im Folgenden auch Stylingmittel genannt, besteht darin, der behandelten Faser in der erzeugten Form einen möglichst starken Halt zu geben. Handelt es sich bei den keratinischen Fasern um menschliche Haare, spricht man auch von starkem Frisurenhalt. Darüber hinaus erwartet der Anwender von

einem Stylingmittel in zunehmendem Maß, dass die erstellte Frisur verformbar bleibt ohne dass der Halt durch die Umformung verloren geht. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der Remodellierbarkeit einer Frisur. Auch die Feuchtebeständigkeit spielt oft eine Rolle. Die erstellte Frisur soll auch gegenüber hoher Luftfeuchtigkeit und Schweiß beständig sein.

Verfügbare Stylingmittel, die der Frisur guten Halt verleihen, basieren in der Regel auf filmbildenden und/oder festigenden Polymeren. Die Stärke des Halts lässt sich durch geeignete Wahl der Art und/oder Konzentration des filmbildenden und/oder festigenden Polymers einstellen. Die Polymere bilden auf der behandelten Faser einen Film aus und vernetzen einzelne Fasern miteinander, so dass die Fasern in einer vorgegebenen Position fixiert werden. Wird eine einmal fixierte Frisur mechanischer Belastung unterworfen, so kommt es leicht zum Bruch der Polymerfilme, Vernetzungsstellen werden irreversibel gelöst und der Halt der Fasern geht verloren. Da eine Umformung der Frisur zwangsläufig mit einer mechanischen Belastung einhergeht, lassen solche Stylingmittel keine Remodellierbarkeit der Frisur zu.

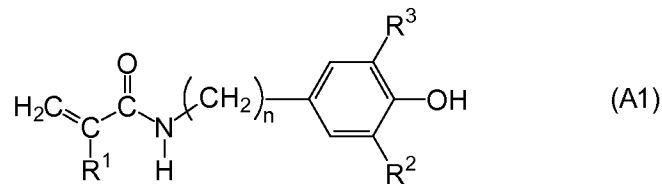
Verfügbare Stylingmittel, die eine gewisse Remodellierbarkeit erlauben, etwa Haarwachse oder entsprechende Pasten, basieren in der Regel auf Wachsen und weisen den Nachteil auf, dass der erzielbare Haltegrad gering ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Mittel zur Verformung keratinischer Fasern zur Verfügung zu stellen, das sich durch eine gute Festigerleistung auszeichnet, d.h. den behandelten Fasern starken Halt verleiht, dabei jedoch die Remodellierbarkeit der Fasern erlaubt, ohne dass der Halt verloren geht. Weiterhin sollen die Mittel Frisurengestaltungen erlauben, die sich durch hohe Feuchtebeständigkeit auszeichnen.

Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, dass dies durch Verwendung von Kieselsäuren, die mit speziellen Copolymeren beschichtet wurden, in Stylingmitteln erreicht werden kann.

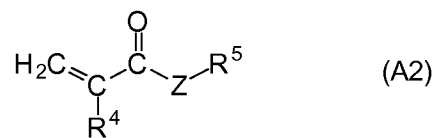
Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher kosmetische Mittel zur temporären Verformung keratinischer Fasern, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Träger eine Polykieselsäure, wobei die Polykieselsäure mit mindestens einem Copolymer A beschichtet ist, das gebildet ist aus

- mindestens einem Monomer A1 der Formel A1



wobei

- R^1 für H oder CH_3 steht,
- R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander H, OH, C_{1-10} -Alkyl oder C_{1-10} -Alkoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^2 oder R^3 für OH steht, und
- n für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht, und
- mindestens einem Monomer A2 der Formel A2



wobei

- R^4 für H oder CH_3 ,
- Z für O oder NH und
- R^5 für C_{1-30} -Alkyl oder eine C_{1-30} -Alkylen- C_{1-30} -Alkylethergruppe steht.

Die Copolymere A sind den Proteinen nachempfunden, die Muscheln nutzen, um sich an nasse Oberflächen zu heften. Diese weisen einen hohen Anteil an 3,4-Dihydroxy-L-phenylalanin auf. Diese Proteine und synthetische Klebstoffe, die 3,4-Dihydroxy-L-phenylalanin enthalten, sind für ihre hohe Haftkraft gegenüber Oberflächen selbst unter Wasser bekannt. Die Proteine und auch die Copolymere A für sich genommen sind jedoch für den Einsatz in Stylingmitteln nicht geeignet. Die behandelten Fasern verkleben stark. Es kann kein zufrieden stellendes Stylingergebnis erzielt werden. Es hat sich aber überraschend gezeigt, dass die hohe Haftkraft der Copolymere A, die unter extrem feuchten Bedingungen erhalten bleibt, zur Herstellung neuer Stylingmittel mit besonderen Eigenschaften genutzt werden kann, wenn Polykieselsäuren mit dem Copolymer A beschichtet werden und die beschichteten Kieselsäuren in entsprechende kosmetische Mittel eingearbeitet werden. Solche Stylingmittel zeichnen sich durch eine gute Feuchtebeständigkeit des erzielten Halts aus. Trotz des hohen Halts bleibt die Frisur zudem verformbar.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel enthalten eine Polykieselsäure, die mit mindestens einem Copolymer A beschichtet ist.

Unter Copolymeren A, die aus den genannten Monomeren A1 und A2 gebildet sind, werden im Sinne der vorliegenden Erfindung nur solche Copolymere verstanden, die neben Polymereinheiten, die aus dem Einbau der genannten Monomere A1 und A2 in das Copolymer resultieren, maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise maximal 1 Gew.-%, Polymereinheiten enthalten, die auf den Einbau anderer Monomere zurückgehen. Vorzugsweise sind die Copolymere A ausschließlich aus Polymereinheiten aufgebaut, die aus dem Einbau der genannten Monomere A1 und A2 in das Copolymer resultieren.

Bevorzugt werden zur Herstellung der Copolymere A Monomere A1 der Formel A1 eingesetzt, in denen R^1 für CH_3 steht. Es kommen also vorzugsweise Methacrylamidderivate zum Einsatz.

Bevorzugt sind weiterhin Monomere A1 der Formel A1, in denen R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander für H, OH, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl oder n-Pentyl stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^2 oder R^3 für OH steht. Besonders bevorzugt stehen R^2 und R^3 in Formel A1 jeweils unabhängig voneinander für H oder OH, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^2 oder R^3 für OH steht, ganz besonders bevorzugt steht genau einer der Reste R^2 oder R^3 für OH, der zweite für H.

Bevorzugt sind schließlich Monomere A1 der Formel A1, in denen n für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 1 bis 5, besonders bevorzugt für 2 steht.

Besonders bevorzugt werden zur Herstellung der Copolymere A Monomere A1 der Formel A1 eingesetzt, in denen R^1 , R^2 und R^3 und n jeweils die eben genannten bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen aufweisen.

Bevorzugt werden zur Herstellung der Copolymere A Monomere A2 der Formel A2 eingesetzt, in denen R^4 für H steht.

Es ist auch bevorzugt, Monomere A2 der Formel A2 einzusetzen, wobei Z für O steht.

Bevorzugt sind schließlich Monomere A2 der Formel A2, wobei R^5 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Methylenoxymethyl, Methylenoxyethyl, Methylenoxy-n-propyl, Methylenoxy-iso-propyl, Methylenoxy-n-butyl, Methylenoxy-iso-butyl, Methylenoxy-tert.-butyl, Methylenoxy-n-pentyl, Ethylenoxymethyl, Ethylenoxyethyl, Ethylenoxy-n-propyl, Ethylenoxy-iso-propyl, Ethylenoxy-n-butyl, Ethylenoxy-iso-butyl, Ethylenoxy-tert.-butyl,

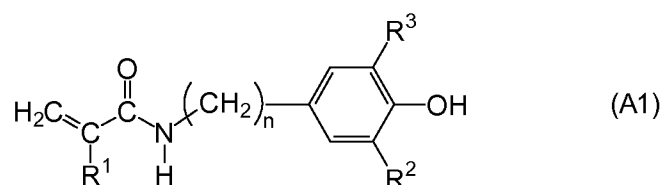
Ethylenoxy-n-pentyl, n-Propylenoxymethyl, n-Propylenoxyethyl, n-Propylenoxy-n-propyl, n-Propylenoxy-iso-propyl, n-Propylenoxy-n-butyl, n-Propylenoxy-iso-butyl, n-Propylenoxy-tert.-butyl oder n-Propylenoxy-n-pentyl steht, wobei Monomere A2 der Formel A2 mit R^5 = Ethylenoxymethyl besonders bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt werden zur Herstellung der Copolymere A Monomere A2 der Formel A2 eingesetzt, in denen R^4 , R^5 und Z jeweils die eben genannten bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen aufweisen.

Ganz besonders bevorzugte Copolymere A werden aus den als besonders bevorzugt genannten Monomeren A1 und A2 aufgebaut.

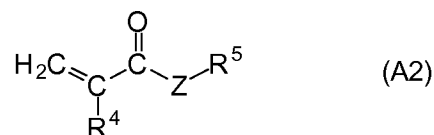
Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln also um Mittel enthaltend eine Polykieselsäure, die mit einem Copolymer A beschichtet ist, wobei das Copolymer A gebildet ist aus

- mindestens einem Monomer A1 der Formel A1



wobei

- R^1 für CH_3 steht,
- R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander H oder OH bedeuten, mit der Maßgabe, dass genau einer der Reste R^2 oder R^3 für OH steht, und
- n für 2 steht, und
- mindestens einem Monomer A2 der Formel A2



wobei

- R^4 für H,
- Z für O und

- R⁵ für -CH₂-CH₂-O-CH₃ steht.

Es ist bevorzugt, wenn das Copolymer A gebildet ist aus 5 bis 25 Gew.-% Monomer A1 und 95 bis 75 Gew.-% Monomer A2, besonders bevorzugt aus 10 bis 20 Gew.-% Monomer A1 und 90 bis 80 Gew.-% Monomer A2, ganz besonders bevorzugt aus 15 bis 18 Gew.-% Monomer A1 und 85 bis 82 Gew.-% Monomer A2.

Die Herstellung der benötigten Monomere und der Copolymere A ist bekannt und beispielsweise von H. Lee, B.P. Lee und P.B. Messersmith in Nature, Vol. 448, 2007, Seiten 338-341 beschrieben.

Bei der Polykieselsäure, die mit dem Copolymer A beschichtet wird, handelt es sich vorzugsweise um pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform kommt pyrogene Kieselsäure zum Einsatz, vorzugsweise pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 25 bis 600 m²/g, wobei die spezifische BET-Oberfläche gemäß DIN 66131 : 1993-07 bestimmt wird.

Bevorzugt weist die pyrogene Kieselsäure eine Primärpartikelgröße von 5 bis 500 nm und eine Agglomeratgröße von 2 bis 15 µm auf, wobei Primärpartikelgröße und Agglomeratgröße mittels Elektronenrastermikroskopie bestimmt werden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform kommt Fällungskieselsäure zum Einsatz, vorzugsweise Fällungskieselsäure mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 30 bis 800 m²/g, wobei die spezifische BET-Oberfläche gemäß DIN 66131 : 1993-07 bestimmt wird.

Bevorzugt weist die Fällungskieselsäure eine Primärpartikelgröße von 5 bis 200 nm und eine Agglomeratgröße von 1 bis 40 µm auf, wobei Primärpartikelgröße und Agglomeratgröße mittels Elektronenrastermikroskopie bestimmt werden. Besonders bevorzugt sind Primärpartikelgrößen von 5 bis 100 nm.

Die Beschichtung der Polykieselsäure mit dem Copolymer A kann in Anlehnung an die von H. Lee, B.P. Lee und P.B. Messersmith in Nature, Vol. 448, 2007, Seiten 338-341 beschriebene Tauchbeschichtung (dip-coating) von Polydimethylsiloxan durchgeführt werden. Dazu wird das Copolymer A beispielsweise in Ethanol gelöst, wobei der Copolymergehalt bei circa 1 mg ml⁻¹ liegt, die Lösung auf 70°C erwärmt und unter Rühren die Polykieselsäure zugegeben. Über das Mengenverhältnis von Copolymer zu Polykieselsäure und die Zeit, die die Polykieselsäure mit der Copolymerlösung in Kontakt ist, lässt sich die Dicke der Beschichtung der Polykieselsäure mit

dem Copolymer A steuern. Die beschichtete Polykieselsäure kann als ethanolische Suspension in Stylingmittel eingearbeitet werden, wobei deren Konzentration durch teilweises Abdampfen des Alkohols oder Zugabe weiteren Lösungsmittels beliebig eingestellt werden kann. Es ist auch möglich, die beschichtete Polykieselsäure zunächst am Rotationsverdampfer oder durch Filtration und Trocknung völlig vom Ethanol zu befreien und anschließend in kosmetische Mittel einzuarbeiten.

Selbstverständlich ist es auch möglich, zur Beschichtung der Polykieselsäure eine Mischung mehrerer Copolymere A einzusetzen, wobei vorzugsweise eine Mischung der oben als bevorzugt genannten Copolymere A zum Einsatz kommt.

Vorzugsweise werden in den erfindungsgemäßen Mitteln mit Copolymer A beschichtete Polykieselsäuren eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis von Copolymer A zu Polykieselsäure 1 : 1 bis 1 : 1000, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 500 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die mit Copolymer A beschichtete Polykieselsäure vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin mindestens ein filmbildendes und/oder festigendes Polymer enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel jedoch die mit Copolymer A beschichteten Polykieselsäuren als einzige festigende Komponente.

Kommen filmbildende und/oder festigende Polymere zum Einsatz, können alle üblicherweise für diesen Zweck in Stylingmitteln eingesetzten Polymere verwendet werden. Die filmbildenden und/oder festigenden Polymere können ausgewählt sein aus amphoteren, nichtionischen, anionischen und kationischen filmbildenden und/oder festigenden Polymeren.

Da Polymere häufig multifunktional sind, können deren Funktionen nicht immer klar und eindeutig voneinander abgegrenzt werden. Insbesondere gilt dies für filmbildende und festigende Polymere. Es wird an dieser Stelle jedoch explizit darauf verwiesen, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl filmbildende als auch festigende Polymere wesentlich sind. Da beide Eigenschaften auch nicht völlig unabhängig voneinander sind, werden unter dem Begriff „festigende Polymere“ auch immer „filmbildende Polymere“ verstanden und umgekehrt.

Zu den bevorzugten Eigenschaften der filmbildenden Polymeren zählt die Filmbildung. Unter filmbildenden Polymeren sind solche Polymere zu verstehen, welche beim Trocknen einen

kontinuierlichen Film auf der Haut, dem Haar oder den Nägeln hinterlassen. Derartige Filmbildner können in den unterschiedlichsten kosmetischen Produkten wie beispielsweise Gesichtsmasken, Make-up, Haarfestigern, Haarsprays, Haargelen, Haarwachsen, Haarkuren, Shampoos oder Nagellacken verwendet werden. Bevorzugt sind insbesondere solche Polymere, die eine ausreichende Löslichkeit in Alkohol oder Wasser/Alkohol-Gemischen besitzen, um in dem erfindungsgemäßen Mittel in vollständig gelöster Form vorzuliegen. Die filmbildenden Polymere können synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein.

Unter filmbildenden Polymeren werden weiterhin erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 20 Gew.-%-iger wässriger, alkoholischer oder wässrigalkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen transparenten Polymerfilm abzuscheiden.

Geeignete amphotere filmbildende und/oder festigende Polymere sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Copolymere aus Monomeren mit Carboxy- und/oder Sulfongruppen, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und Monomeren mit Aminogruppen, insbesondere Monoalkylaminoalkylacrylate, Dialkylaminoalkylacrylate, Monoalkylaminoalkylmethacrylate, Dialkylaminoalkylmethacrylate, Monoalkylaminoalkylacrylamide, Dialkylaminoalkylacrylamide, Monoalkylaminoalkylmethacrylamide, Dialkylaminoalkylmethacrylamide, und der Copolymere aus N-Octylacrylamid, Methylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, N-tert.-Butylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure.

Besonders bevorzugte amphotere filmbildende und/oder festigende Polymere sind N-Octylacrylamid/Acrylsäure/tert.-Butylaminoethylmethacrylat-Copolymere, insbesondere bevorzugt das Copolymer das von der Firma National Starch unter der Bezeichnung Amphomer® (INCI-Bezeichnung: Octylacrylamide / Acrylates / Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer) vertrieben wird.

Geeignete weitere synthetische, filmbildende, haarfestigende Polymere sind beispielsweise Homo- oder Copolymere, die aus mindestens einem der folgenden Monomere aufgebaut sind: Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylester wie z.B. Vinylacetat, Vinylalkohol, Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Propylenglykol oder Ethylenglykol, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C₁- bis C₇-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C₁- bis C₃-Alkylgruppen sind.

Beispielhaft seien genannt Homopolymere des Vinylcaprolactams, des Vinylpyrrolidons oder des N-Vinylformamids. Weitere geeignete synthetische filmbildende, haarfestigende Polymere sind z.B. Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, die beispielsweise unter den

Handelsbezeichnungen Akypomine[®] P 191 von der Firma CHEM-Y, Emmerich, oder Sepigel[®] 305 von der Firma Seppic vertrieben werden; Polyvinylalkohole, die beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Elvanol[®] von Du Pont oder Vinol[®] 523/540 von der Firma Air Products vertrieben werden sowie Polyethylenglykol/Polypropylenglykol-Copolymere, die beispielsweise, unter den Handelsbezeichnungen Ucon[®] der Union Carbide vertrieben werden.

Geeignete natürliche filmbildende Polymere sind z.B. Cellulosederivate, z. B. Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, welche beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Nisso SI[®] von der Firma Lehmann & Voss, Hamburg, vertrieben wird.

Festigende Polymere tragen zum Halt und/oder zum Aufbau des Haarvolumens und der Haarfülle der Gesamtfrisur bei. Diese so genannten festigenden Polymere sind gleichzeitig auch filmbildende Polymere und daher generell typische Substanzen für formgebende Haarbehandlungsmittel wie Haarfestiger, Haarschäume, Haarwachse, Haarsprays. Die Filmbildung kann dabei durchaus punktuell sein und nur einige Fasern miteinander verbinden.

Substanzen, welche dem Haar weiterhin hydrophobe Eigenschaften verleihen, sind hierbei bevorzugt, weil sie die Tendenz des Haares, Feuchtigkeit, also Wasser, zu absorbieren, verringern. Dadurch wird das schlaffe Herunterhängen der Haarsträhnen vermindert und somit ein lang anhaltender Frisuraufbau und –erhalt gewährleistet. Als Testmethode hierfür wird häufig der so genannte curl-retention – Test angewendet. Diese polymeren Substanzen können weiterhin erfolgreich in leave-on und rinse-off Haarkuren oder Shampoos eingearbeitet werden. Da Polymere häufig multifunktional sind, das heißt mehrere anwendungstechnisch erwünschte Wirkungen zeigen, finden sich zahlreiche Polymere in mehreren auf die Wirkungsweise eingeteilten Gruppen, so auch im CTFA Handbuch.

Sofern die erfindungsgemäßen Mittel filmbildende und/oder festigende Polymere enthalten, werden diese vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Haarfestigungsmittel, eingesetzt. Selbstverständlich können auch mehrere filmbildende und/oder festigende Polymere enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an filmbildenden und/oder festigenden Polymeren vorzugsweise jedoch bei maximal 20 Gew.-% liegt.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Polymere in einem kosmetisch akzeptablen Träger.

Bevorzugte kosmetisch akzeptable Träger sind wässrige, alkoholische oder wässrigalkoholische Medien mit vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf das gesamte Mittel. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie zum Beispiel Ethanol und Isopropanol enthalten sein.

Als zusätzliche Co-Solventien können organische Lösungsmittel oder ein Gemisch aus Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt unter 400°C in einer Menge von 0,1 bis 15 Gewichtsprozent, bevorzugt von 1 bis 10 Gewichtsprozent bezogen auf das gesamte Mittel enthalten sein. Besonders geeignet als zusätzliche Co-Solventien sind unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan und cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan. Weitere, besonders bevorzugte wasserlösliche Lösungsmittel sind Glycerin, Ethylenglykol und Propylenglykol in einer Menge bis 30 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel.

Die Mittel weisen bevorzugt einen pH-Wert von 2 bis 11 auf. Besonders bevorzugt ist der pH-Bereich zwischen 2 und 8. Die Angaben zum pH-Wert beziehen sich dabei im Sinne dieser Schrift auf den pH-Wert bei 25°C, sofern nichts anderes vermerkt ist.

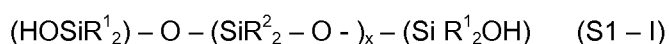
Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin die Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, die üblicherweise Stylingmitteln zugesetzt werden.

Als geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind insbesondere Pflegestoffe zu nennen.

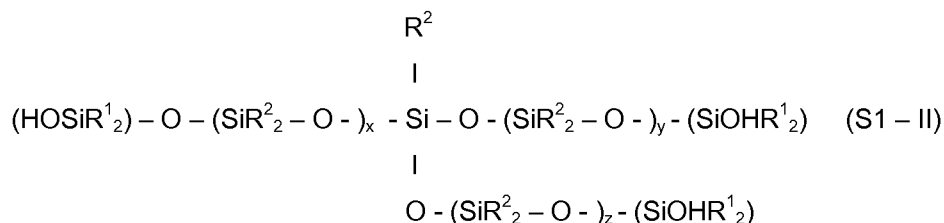
Als Pflegestoff kann beispielsweise ein Silikonöl und/oder ein Silikongum eingesetzt werden. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel mindestens ein Silikonöl und/oder ein Silikongum.

Erfindungsgemäß geeignete Silikonöle oder Silikongums sind insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte, quaternierte oder auch anionische Derivate. Bevorzugt sind cyclische und lineare Polydialkylsiloxane, deren alkoxylierte und/oder aminierte Derivate, Dihydroxypolydimethylsiloxane und Polyphenylalkylsiloxane.

Silikonöle bewirken die unterschiedlichsten Effekte. So beeinflussen sie beispielsweise gleichzeitig die Trocken- und Nasskämmbarkeiten, den Griff des trockenen und nassen Haares sowie den Glanz. Unter dem Begriff Silikonöle versteht der Fachmann mehrere Strukturen Silicium-organischer Verbindungen. Zunächst werden hierunter die Dimethiconole (S1) verstanden. Diese können sowohl linear als auch verzweigt als auch cyclisch oder cyclisch und verzweigt sein. Lineare Dimethiconole können durch die folgende Strukturformel (S1 – I) dargestellt werden:



Verzweigte Dimethiconole können durch die Strukturformel (S1 – II) dargestellt werden:

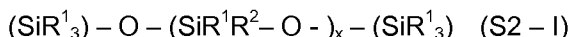


Die Reste R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, einen Methylrest, einen C_2 bis C_{30} linearen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, einen Phenylrest und/oder einen Arylrest. Nicht einschränkende Beispiele der durch R^1 und R^2 repräsentierten Reste schließen Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, 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^1 und R^2 ein Alkylrest, der 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen enthält, insbesondere bevorzugt ist R^1 und R^2 Methyl. Die Zahlen x, y und z sind ganze Zahlen und laufen jeweils unabhängig voneinander von 0 bis 50.000. Die Molgewichte der Dimethiconole liegen zwischen 1000 D und 10000000 D. Die Viskositäten liegen zwischen 100 und 10000000 cPs gemessen bei 25 °C mit Hilfe eines Glaskapillarrisviskosimeters nach der Dow Corning Corporate Testmethode CTM 0004 vom 20. Juli 1970. Bevorzugte Viskositäten liegen zwischen 1000 und 5000000 cPs, ganz besonders bevorzugte Viskositäten liegen zwischen 10000 und 3000000 cPs. Der bevorzugteste Bereich liegt zwischen 50000 und 2000000 cPs.

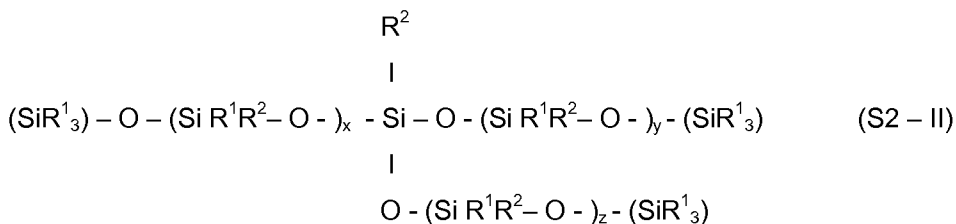
Als Beispiele für derartige Produkte werden die folgenden Handelsprodukte genannt: Botanisol NU-150M (Botanigenics), Dow Corning 1-1254 Fluid, Dow Corning 2-9023 Fluid, Dow Corning 2-9026 Fluid, Ultrapure Dimethiconol (Ultra Chemical), Unisil SF-R (Universal Preserve), X-21-5619 (Shin-Etsu Chemical Co.), Abil OSW 5 (Degussa Care Specialties), ACC DL-9430 Emulsion (Taylor Chemical Company), AEC Dimethiconol & Sodium Dodecylbenzenesulfonate (A & E Connock (Perfumery & Cosmetics) Ltd.), B C Dimethiconol Emulsion 95 (Basildon Chemical Company, Ltd.), Cosmetic Fluid 1401, Cosmetic Fluid 1403, Cosmetic Fluid 1501, Cosmetic Fluid 1401DC (alle zuvor genannten Chemsil Silicones, Inc.), Dow Corning 1401 Fluid, Dow Corning 1403 Fluid, Dow Corning 1501 Fluid, Dow Corning 1784 HVF Emulsion, Dow Corning 9546 Silicone Elastomer Blend (alle zuvor genannten Dow Corning Corporation), Dub Gel SI 1400 (Stearinerie Dubois Fils), HVM 4852 Emulsion (Crompton Corporation), Jeasilc 6056 (Jeen International Corporation), Lubrasil, Lubrasil DS (beide Guardian Laboratories), Nonychosine E, Nonychosine V (beide Exsymol), SanSurf Petrolatum-25, Satin Finish (beide Collaborative

Laboratories, Inc.), Silatex-D30 (Cosmetic Ingredient Resources), Silsoft 148, Silsoft E-50, Silsoft E-623 (alle zuvor genannten Crompton Corporation), SM555, SM2725, SM2765, SM2785 (alle zuvor genannten GE Silicones), Taylor T-Sil CD-1, Taylor TME-4050E (alle Taylor Chemical Company), TH V 148 (Crompton Corporation), Tixogel CYD-1429 (Sud-Chemie Performance Additives), Wacker-Belsil CM 1000, Wacker-Belsil CM 3092, Wacker-Belsil CM 5040, Wacker-Belsil DM 3096, Wacker-Belsil DM 3112 VP, Wacker-Belsil DM 8005 VP, Wacker-Belsil DM 60081 VP (alle zuvor genannten Wacker-Chemie GmbH).

Dimethicone (S2) bilden die zweite Gruppe der Silikone, welche erfindungsgemäß enthalten sein können. Diese können sowohl linear als auch verzweigt als auch cyclisch oder cyclisch und verzweigt sein. Lineare Dimethicone können durch die folgende Strukturformel (S2 – I) dargestellt werden:



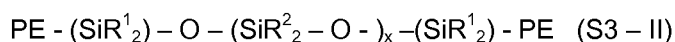
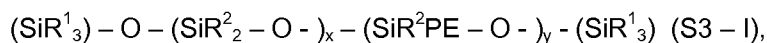
Verzweigte Dimethicone können durch die Strukturformel (S2 – II) dargestellt werden:



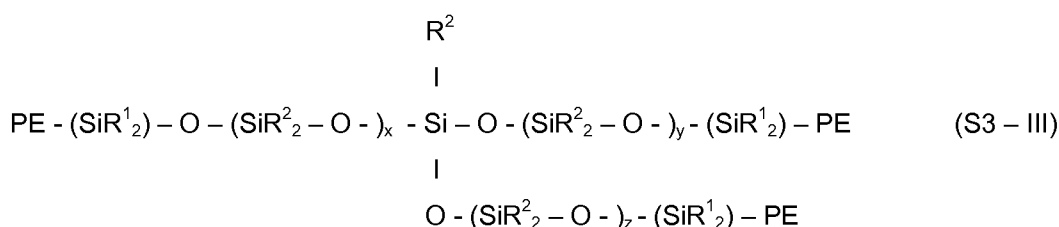
Die Reste R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, einen Methylrest, einen C_2 bis C_{30} linearen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, einen Phenylrest und/oder einen Arylrest. Nicht einschränkende Beispiele der durch R^1 und R^2 repräsentierten Reste schließen Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, 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^1 und R^2 ein Alkylrest, der 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen enthält, und besonders bevorzugt ist R^1 und R^2 Methyl. Die Zahlen x, y und z sind ganze Zahlen und laufen jeweils unabhängig voneinander von 0 bis 50.000. Die Molgewichte der Dimethicone liegen zwischen 1000 D und 10000000 D. Die Viskositäten liegen zwischen 100 und 10000000 cPs gemessen bei 25 °C mit Hilfe eines Glaskapillarrisosimeters nach der Dow Corning Corporate Testmethode CTM 0004 vom 20. Juli 1970. Bevorzugte Viskositäten liegen zwischen 1000 und

5000000 cPs, besonders bevorzugte Viskositäten liegen zwischen 10000 und 3000000 cPs. Ganz besonders bevorzugt liegt die Viskosität im Bereich zwischen 50000 und 2000000 cPs.

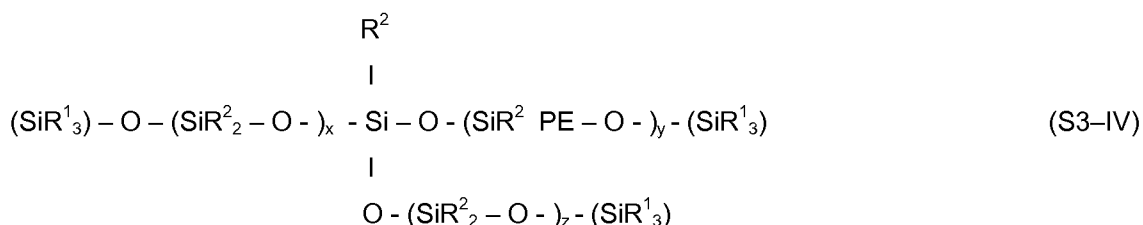
Dimethiconcopolyole (S3) bilden eine weitere Gruppe von Silikonen, die geeignet sind. Dimethiconcopolyole können durch die folgenden Strukturformeln dargestellt werden:



Verzweigte Dimethiconcopolyole können durch die Strukturformel (S3 - III) dargestellt werden:



oder durch die Strukturformel (S3 - IV):



Die Reste R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, einen Methylrest, einen C_2 bis C_{30} linearen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, einen Phenylrest und/oder einen Arylrest. Nicht einschränkende Beispiele der durch R^1 und R^2 repräsentierten Reste schließen Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, 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^1 und R^2 ein Alkylrest, der 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen enthält, insbesondere bevorzugt ist R^1 und R^2 Methyl. PE steht für einen Polyoxyalkylenrest. Bevorzugte Polyoxyalkylenreste leiten sich ab von Ethylenoxid, Propylenoxid und Glycerin. Die Zahlen x, y

und z sind ganze Zahlen und laufen jeweils unabhängig voneinander von 0 bis 50.000. Die Molgewichte der Dimethicone liegen zwischen 1000 D und 10000000 D. Die Viskositäten liegen zwischen 100 und 10000000 cPs gemessen bei 25 °C mit Hilfe eines Glaskapillarrisosimeters nach der Dow Corning Corporate Testmethode CTM 0004 vom 20. Juli 1970. Bevorzugte Viskositäten liegen zwischen 1000 und 5000000 cPs, ganz besonders bevorzugte Viskositäten liegen zwischen 10000 und 3000000 cPs. Der bevorzugteste Bereich liegt zwischen 50000 und 2000000 cPs.

Entsprechende Dimethiconcopolyole sind kommerziell erhältlich und werden beispielsweise von der Firma Dow Corning unter der Bezeichnung Dow Corning[®] 5330 Fluid vertrieben.

Selbstverständlich umfasst die erfindungsgemäße Lehre auch, dass die Dimethiconole, Dimethicone und/oder Dimethiconcopolymere bereits als Emulsion vorliegen können. Dabei kann die entsprechende Emulsion der Dimethiconole, Dimethicone und/oder Dimethiconcopolyole sowohl nach der Herstellung der entsprechenden Dimethiconole, Dimethicone und/oder Dimethiconcopolyole aus diesen und den dem Fachmann bekannten üblichen Verfahren zur Emulgierung hergestellt werden. Hierzu können als Hilfsmittel zur Herstellung der entsprechenden Emulsionen sowohl kationische, anionische, nichtionische oder zwitterionische Tenside und Emulgatoren als Hilfsstoffe verwendet werden. Selbstverständlich können die Emulsionen der Dimethiconole, Dimethicone und/oder Dimethiconcopolyole auch direkt durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt werden. Auch derartige Verfahren sind dem Fachmann wohl bekannt.

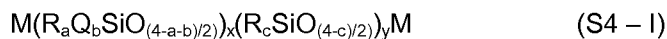
Wenn die Dimethiconole, Dimethicone und/oder Dimethiconcopolyole als Emulsion verwendet werden, dann beträgt die Tröpfchengröße der emulgierten Teilchen erfindungsgemäß 0,01 bis 10000 µm, bevorzugt 0,01 bis 100 µm, besonders bevorzugt 0,01 bis 20 µm und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 10 µm. Die Teilchengröße wird dabei nach der Methode der Lichtstreuung bestimmt.

Werden verzweigte Dimethiconole, Dimethicone und/oder Dimethiconcopolyole verwendet, so ist darunter zu verstehen, dass die Verzweigung größer ist, als eine zufällige Verzweigung, welche durch Verunreinigungen der jeweiligen Monomere zufällig entsteht. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist daher unter verzweigten Dimethiconolen, Dimethiconen und/oder Dimethiconcopolyolen zu verstehen, dass der Verzweigungsgrad größer als 0,01 % ist. Bevorzugt ist ein Verzweigungsgrad größer als 0,1 % und ganz besonders bevorzugt von größer als 0,5 %. Der Grad der Verzweigung wird dabei aus dem Verhältnis der unverzweigten Monomeren zu den verzweigenden Monomeren, das heißt der Menge an tri- und tetrafunktionalen Siloxanen,

bestimmt. Erfindungsgemäß können sowohl niedrigverzweigte als auch hochverzweigte Dimethiconole, Dimethicone und/oder Dimethiconcopolyole ganz besonders bevorzugt sein.

Geeignete Silikone sind weiterhin aminofunktionelle Silikone (S4), insbesondere die Silikone, die unter der INCI-Bezeichnung Amodimethicone zusammengefasst sind. Darunter sind Silikone zu verstehen, welche mindestens eine, gegebenenfalls substituierte, Aminogruppe aufweisen.

Solche Silikone können z.B. durch die Formel (S4 – I)



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 $-R^1 Z$ 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 Silikon-Endgruppe ist, wie sie im Stand der Technik bekannt ist, vorzugsweise Trimethylsiloxy. Nicht einschränkende Beispiele der durch R repräsentierten Reste schließen Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, 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, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2OCH_2-$, $-OCH_2CH_2-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)C(O)OCH_2-$, $-(CH_2)_3C(O)OCH_2CH_2-$, $-C_6H_4C_6H_4-$, $-C_6H_4CH_2C_6H_4-$; und $-(CH_2)_3C(O)SCH_2CH_2-$ ein.

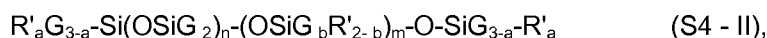
Z ist ein organischer, aminofunktioneller Rest, enthaltend mindestens eine funktionelle Aminogruppe. Eine mögliche Formel für Z ist $NH(CH_2)_zNH_2$, worin z für eine ganze Zahl von 1 bis 50

steht. Eine andere mögliche Formel für Z ist $-\text{NH}(\text{CH}_2)_z\text{NH}(\text{CH}_2)_{zz}$, worin sowohl z als auch zz unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 50 stehen, wobei diese Struktur Diamino-Ringstrukturen umfasst, wie Piperazinyl. Z ist insbesondere bevorzugt ein $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Rest. Eine andere mögliche Formel für Z ist $-\text{N}(\text{CH}_2)_z\text{NX}^1\text{X}^2$ oder $-\text{NX}^1\text{X}^2$, worin X^1 und X^2 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff und einem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen.

Ganz besonders bevorzugt steht Q für einen polaren, aminfunktionellen Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Das molare Verhältnis der $\text{R}_a\text{Q}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ -Einheiten zu den $\text{R}_c\text{SiO}_{(4-c)/2}$ -Einheiten liegt im Bereich von etwa 1 : 2 bis 1 : 65, vorzugsweise von etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 65 und besonders bevorzugt von etwa 1 : 15 bis etwa 1 : 20. Werden ein oder mehrere Silikone der obigen Formel eingesetzt, dann können die verschiedenen variablen Substituenten in der obigen Formel bei den verschiedenen Silikonkomponenten, die in der Silikonmischung vorhanden sind, verschieden sein.

Bevorzugte aminofunktionelle Silikone entsprechen der Formel (S4 - II)

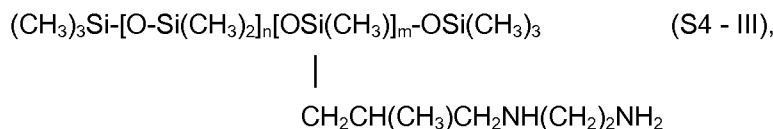


worin bedeutet:

- G ist $-\text{H}$, eine Phenylgruppe, $-\text{OH}$, $-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$;
- 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 $-\text{N}(\text{R}'')-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}'')_2$
 - o $-\text{N}(\text{R}'')_2$
 - o $-\text{N}^+(\text{R}'')_3\text{A}^-$
 - o $-\text{N}^+\text{H}(\text{R}'')_2\text{A}^-$
 - o $-\text{N}^+\text{H}_2(\text{R}'')\text{A}^-$
 - o $-\text{N}(\text{R}'')-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}''\text{H}_2\text{A}^-$,
 wobei jedes R'' für gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe $-\text{H}$, - Phenyl, -Benzyl, der C_{1-20} -Alkylreste, vorzugsweise $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$,

-CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂,
 -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃, steht und A⁻ ein Anion repräsentiert, welches
 vorzugsweise ausgewählt ist aus Chlorid, Bromid, Iodid oder Methosulfat.

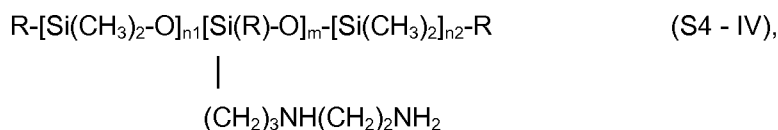
Besonders bevorzugte aminofunktionelle Silikone entsprechen der Formel (S4 - III)



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 Silikone werden nach der INCI-Deklaration als Trimethylsilylamodimethicone bezeichnet.

Besonders bevorzugt sind weiterhin aminofunktionelle Silikone der Formel (S4 - IV)



worin R für -OH, -O-CH₃ oder eine -CH₃-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 Silikone werden nach der INCI-Deklaration als Amodimethicone bezeichnet und sind beispielsweise in Form einer Emulsion als Handelsprodukt Dow Corning® 949 im Gemisch mit einem kationischen und eine nichtionischen Tensid erhältlich.

Vorzugsweise werden solche aminofunktionellen Silikone eingesetzt, die eine Aminzahl oberhalb von 0,25 meq/g, vorzugsweise oberhalb von 0,3 meq/g und insbesondere bevorzugt oberhalb von 0,4 meq/g aufweisen. Die Aminzahl steht dabei für die Milli-Äquivalente Amin pro Gramm des aminofunktionellen Silikons. Sie kann durch Titration ermittelt und auch in der Einheit mg KOH/g angegeben werden.

Weitere geeignete Silikone sind beispielsweise

- oligomere Polydimethylcyclsiloxane (INCI-Bezeichnung: Cyclomethicone), insbesondere die tetramere und die pentamere Verbindung, die als Handelsprodukte DC 245 Fluid, DC 344 bzw. DC 345 von Dow Corning vertrieben werden,
- Hexamethyl-Disiloxan (INCI-Bezeichnung: Hexamethyldisiloxane), z. B. das unter der Bezeichnung Abil® K 520 vertriebenen Produkt,
- Polyphenylmethylsiloxane (INCI-Bezeichnung: Phenyl Trimethicone), z. B. das Handelsprodukt DC 556 Cosmetic Grade Fluid von Dow Corning,
- Ester sowie Partialester der Silikon-Glykol-Copolymere, wie sie beispielsweise von der Firma Fanning unter der Handelsbezeichnung Fancorsil® LIM (INCI-Bezeichnung: Dimethicone Copolyol Meadowfoamate) vertrieben werden,
- anionische Silikonöle, wie beispielsweise das Produkt Dow Corning® 1784.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens zwei unterschiedliche Silikonderivate, insbesondere bevorzugt eine Kombination aus einem flüchtigen und einem nichtflüchtigen Silikon. Flüchtig im Sinne der Erfindung sind solche Silikone, die eine Flüchtigkeit aufweisen, die gleich oder größer als die Flüchtigkeit des cyclischen, pentameren Dimethylsiloxans ist. Solche Kombinationen sind auch als Handelsprodukte (z. B. Dow Corning® 1401, Dow Corning® 1403 und Dow Corning® 1501, jeweils Mischungen aus einem Cyclomethicone und einem Dimethiconol) erhältlich.

Bevorzugte Mischungen verschiedener Silikone sind beispielsweise Dimethicone und Dimethiconole, lineare Dimethicone und cyclische Dimethiconole. Eine ganz besonders bevorzugte Mischung von Silikonen besteht aus mindestens einem cyclischen Dimethiconol und/oder Dimethicon, mindestens einem weiteren nicht cyclischen Dimethicon und/oder Dimethiconol sowie mindestens einem aminofunktionellen Silikon.

Werden unterschiedliche Silikone als Mischung verwendet, so ist das Mischungsverhältnis weitgehend variabel. Bevorzugt werden jedoch alle zur Mischung verwendeten Silikone in einem Verhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5 im Falle einer binären Mischung eingesetzt. Ein Verhältnis von 3 : 1 bis 1 : 3 ist besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugte Mischungen enthalten alle in der Mischung enthaltenen Silikone weitestgehend in einem Verhältnis von etwa 1 : 1, jeweils bezogen auf die eingesetzten Mengen in Gew.-%.

Die Mittel enthalten die Silikone bevorzugt in Mengen von 1 – 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 – 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 7 – 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Obwohl das erfindungsgemäße Mittel als Pflegestoff vorzugsweise ein Silikonderivat enthält, ist es auch möglich, dass das Mittel statt oder neben einer Silikonkomponente mindestens einen Pflegestoff einer anderen Verbindungsklasse enthält.

Als Pflegestoff einer anderen Verbindungsklasse kann das Mittel beispielsweise mindestens ein Proteinhydrolysat und/oder eines seiner Derivate 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 β -Aminosäuren und deren Derivate wie β -Alanin, Anthranilsäure oder Hippursäure eingesetzt werden. Das Molgewicht der erfindungsgemäß einsetzbaren Proteinhydrolysate liegt zwischen 75, dem Molgewicht für Glycin, und 200.000, bevorzugt beträgt das Molgewicht 75 bis 50.000 und ganz besonders bevorzugt 75 bis 20.000 Dalton.

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

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

Besonders interessant ist der Einsatz von Seiden-Proteinhydrolysaten. Unter Seide versteht man die Fasern des Kokons des Maulbeer-Seidenspinners (*Bombyx mori* L.). Die Rohseidenfaser besteht aus einem Doppelfaden Fibroin. Als Kittsubstanz hält Sericin diesen Doppelfaden zusammen. Seide besteht zu 70 - 80 Gew.-% aus Fibroin, 19 – 28 Gew.-% Sericin, 0,5 – 1 Gew.-% aus Fett und 0,5 – 1 Gew.-% aus Farbstoffen und mineralischen Bestandteilen.

Die wesentlichen Bestandteile des Sericin sind mit ca. 46 Gew.-% Hydroxyaminosäuren. Das Sericin besteht aus einer Gruppe von 5 bis 6 Proteinen. Die wesentlichen Aminosäuren des

Sericines sind Serin (Ser, 37 Gew.-%), Aspartat (Asp, 26 Gew.-%), Glycin (Gly, 17 Gew.-%), Alanin (Ala), Leucin (Leu) und Tyrosin (Tyr).

Das wasserunlösliche Fibroin ist zu den Skleroproteinen mit langkettiger Molekülstruktur zu zählen. Die Hauptbestandteile des Fibroin sind Glycin (44 Gew.-%), Alanin (26 Gew.-%), und Tyrosin (13 Gew.-%). Ein weiteres wesentliches Strukturmerkmal des Fibroins ist die Hexapeptidsequenz Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly.

Technisch ist es auf einfache Art und Weise möglich, die beiden Seidenproteine voneinander zu trennen. So verwundert es nicht, dass sowohl Sericin als auch Fibroin als Rohstoffe zur Verwendung in kosmetischen Produkten jeweils für sich allein bekannt sind. Weiterhin sind Proteinhydrolysate und -derivate auf der Basis der jeweils einzelnen Seidenproteine bekannte Rohstoffe in kosmetischen Mitteln. So wird beispielsweise Sericin als solches seitens der Fa. Pentapharm Ltd. als Handelsprodukt mit der Bezeichnung Sericin Code 303-02 vertrieben. Weitaus häufiger noch wird Fibroin als Proteinhydrolysat mit unterschiedlichen Molekulargewichten im Markt angeboten. Diese Hydrolysate werden insbesondere als "Seidenhydrolysate" vertrieben. So wird beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Promois® Silk hydrolysiertes Fibroin mit mittleren Molekulargewichten zwischen 350 und 1000 vertrieben.

Die positiven Eigenschaften der Seidenproteinderivate aus Sericin und Fibroin sind jeweils für sich genommen in der Literatur bekannt. So beschreibt die Verkaufsbroschüre der Fa. Pentapharm die kosmetischen Effekte des Sericines auf der Haut als reizlindernd, hydratisierend und filmbildend. Die Wirkung eines Fibroinderivates wird beispielsweise in der DE 31 39 438 A1 als pflegend und avivierend für das Haar beschrieben. Gemäß DE 102 40 757 A1 lässt sich bei einer gleichzeitigen Verwendung von Sericin und Fibroin bzw. deren Derivaten und/oder Hydrolysaten darüber hinaus eine synergistische Steigerung der positiven Wirkungen der Seidenproteine und deren Derivate erzielen.

Bevorzugt wird daher im erfindungsgemäßen Mittel als Seiden-Proteinhydrolysat ein Wirkstoffkomplex (A) bestehend aus dem Wirkstoff (A1) ausgewählt aus Sericin, Sericinhydrolysaten und/oder deren Derivaten, sowie Mischungen hieraus, und einem Wirkstoff (A2) ausgewählt aus Fibroin, und/oder Fibroinhydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder Mischungen hieraus eingesetzt.

Der Wirkstoffkomplex (A) verbessert signifikant in synergistischer Weise die zuvor dargestellten wesentlichen inneren und äußeren Strukturmerkmale und die Festigkeit sowie die Elastizität von menschlichen Haaren.

Als Wirkstoffe (A1) können im Wirkstoffkomplex (A) verwendet werden:

- natives Sericin,
- hydrolysiertes und/oder weiter derivatisiertes Sericin, wie beispielsweise Handelsprodukte mit den INCI – Bezeichnungen Sericin, Hydrolyzed Sericin, oder Hydrolyzed Silk,
- eine Mischung aus den Aminosäuren Serin, Aspartat und Glycin und/oder deren Methyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butylestern, deren Salze wie beispielsweise Hydrochloride, Sulfate, Acetate, Citrate, Tartrate, wobei in dieser Mischung das Serin und/oder dessen Derivate zu 20 bis 60 Gew.%, das Aspartat und/oder dessen Derivate zu 10 – 40 Gew.% und das Glycin und/oder dessen Derivate zu 5 bis 30 Gew.% enthalten sind, mit der Maßgabe, dass sich die Mengen dieser Aminosäuren und/oder deren Derivate vorzugsweise zu 100 Gew.% ergänzen,
- sowie deren Mischungen.

Als Wirkstoffe (A2) können im Wirkstoffkomplex (A) verwendet werden:

- natives, in eine lösliche Form überführtes Fibroin,
- hydrolysiertes und/oder weiter derivatisiertes Fibroin, besonders teilhydrolysiertes Fibroin, welches als Hauptbestandteil die Aminosäuresequenz Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly enthält,
- die Aminosäuresequenz Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly,
- eine Mischung der Aminosäuren Glycin, Alanin und Tyrosin und/oder deren Methyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butylestern, deren Salze wie beispielsweise Hydrochloride, Sulfate, Acetate, Citrate, Tartrate, wobei in dieser Mischung das Glycin und/oder dessen Derivate in Mengen von 20 – 60 Gew.%, das Alanin und dessen Derivate in Mengen von 10 – 40 Gew.% und das Tyrosin und dessen Derivate in Mengen von 0 bis 25 Gew.% enthalten sind, mit der Maßgabe, dass sich die Mengen dieser Aminosäuren und/oder deren Derivate vorzugsweise zu 100 Gew.-% ergänzen,
- sowie deren Mischungen.

Besonders gute pflegende Eigenschaften können erzielt werden, wenn eine der beiden Wirkstoffkomponenten des Wirkstoffkomplexes (A) in der nativen oder allenfalls löslich gemachten Form verwendet wird. Es ist auch möglich, eine Mischung aus mehreren Wirkstoffen (A1) und/oder (A2) einzusetzen.

Es kann bevorzugt sein, dass die beiden Wirkstoffe (A1) und (A2) im Verhältnis von 10:90 bis 70:30, insbesondere 15:85 bis 50:50 und ganz besonders 20:80 bis 40:60, bezogen auf deren jeweilige Gehalte an aktiver Wirksubstanz in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden.

Die Derivate der Hydrolysate von Sericin und Fibroin umfassen sowohl anionische als auch kationisierte Proteinhydrolysate. Die Proteinhydrolysate von Sericin und Fibroin sowie die daraus

hergestellten Derivate 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 Proteinhydrolysate von Sericin und Fibroin und/oder deren Derivate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 10000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten von Sericin und Fibroin auch quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels quartärer Ammoniumsalze 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 erfindungsgemäß einsetzbaren kationischen Proteinhydrolysate und –derivate seien die unter den folgenden INCI – Bezeichnungen bekannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Cocodimonium Hydroxypropyl Silk Amino Acids, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Quaternium-79 Hydrolyzed Silk. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen anionischen Proteinhydrolysate und –derivate seien die unter den INCI – Bezeichnungen bekannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Potassium Cocoyl Hydrolyzed Silk, Sodium Lauroyl Hydrolyzed Silk oder Sodium Stearoyl Hydrolyzed Silk. Letztlich seien noch als typische Beispiele für die erfindungsgemäß einsetzbaren Derivate aus Sericin und Fibroin die unter den INCI – Bezeichnungen im Handel erhältlichen Produkte genannt: Ethyl Ester of Hydrolyzed Silk und Hydrolyzed Silk PG-Propyl Methylsilanediol. Weiterhin erfindungsgemäß verwendbar, wenngleich nicht unbedingt bevorzugt sind die im Handel erhältlichen Produkte mit den INCI – Bezeichnungen Palmitoyl Oligopeptide, Palmitoyl Pentapeptide-3, Palmitoyl Pentapeptide-2, Acetyl Hexapeptide-1, Acetyl Hexapeptide-3, Copper Tripeptide-1, Hexapeptide-1, Hexapeptide-2, MEA-Hydrolyzed Silk.

Die Wirkung des Wirkstoffkomplexes (A) kann durch die Zugabe von Fettstoffen 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.

Proteinhydrolysate pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate, sind beispielsweise unter den Warenzeichen Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex), Hydrososy® (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), Crosilk® (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 einzusetzen.

Die Proteinhydrolysate sind in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise 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.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung enthalten.

Als Pflegestoff einer anderen Verbindungsklasse sind weiterhin kationische Tenside geeignet.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind kationische Tenside vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte quartäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, 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.

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.

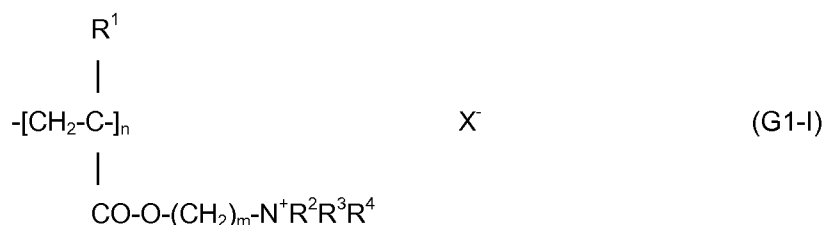
Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche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

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

Als Pflegestoff eignen sich ebenfalls pflegende Polymere. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass einige pflegende Polymere auch filmbildende und/oder festigende Eigenschaften aufweisen, und daher auch bei der Aufzählung geeigneter filmbildender und/oder festigender Polymere genannt sein können.

Eine erste Gruppe der pflegenden Polymere sind die kationischen Polymere. Unter kationischen Polymeren sind 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),



in der R¹ = -H oder -CH₃ ist, R², R³ und R⁴ 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 nicht-ionogenen 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 verträgliche 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. 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 Vernetzungsmittel.

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,
- kationisierter Honig, beispielsweise das Handelsprodukt Honeyquat[®] 50,
- kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia[®] Guar und Jaguar[®] vertriebenen Produkte,
- Polysiloxane mit quartären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning[®] 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silikon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt), diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- 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 erfindungsgemäß einsetzbare kationische Polymere sind die so genannten "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 bevorzugt eingesetzte 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 Alkylpolyglycoside und Polymere vom Typ Polyquaternium-37.

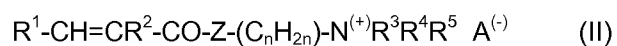
Weiterhin sind kationisierte Proteinhydrolysate zu den kationischen Polymeren zu zählen, wobei das zugrunde liegende Proteinhydrolysat vom Tier, beispielsweise aus Collagen, Milch oder Keratin, von der Pflanze, beispielsweise aus Weizen, Mais, Reis, Kartoffeln, Soja oder Mandeln, von marinen Lebensformen, 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 eine 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 quartären 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 folgenden INCI – Bezeichnungen bekannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium 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, Hydroxypropyltri-

monium 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.

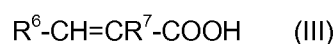
Bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

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



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander für eine Alkylgruppe 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 (III),



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen.

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; Acrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die pflegenden, kationischen und/oder amphoteren Polymere in bevorzugter Weise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

Als Pflegestoff kann das erfindungsgemäße Mittel weiterhin mindestens ein Vitamin, ein Provitamin, eine Vitaminvorstufe und/oder eines derer Derivate enthalten.

Dabei sind erfindungsgemäß solche Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt, die üblicherweise den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.

Zur Gruppe der als Vitamin A bezeichneten Substanzen gehören das Retinol (Vitamin A₁) sowie das 3,4-Didehydroretinol (Vitamin A₂). 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 Mittel enthalten die Vitamin A-Komponente bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

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

- Vitamin B₁ (Thiamin)
- Vitamin B₂ (Riboflavin)
- Vitamin B₃. Unter dieser Bezeichnung werden häufig die Verbindungen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Niacinamid) geführt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Nicotinsäureamid, das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten ist.
- Vitamin B₅ (Pantothersäure, 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 kationische Panthenolderivate. Die genannten Verbindungen des Vitamin B₅-Typs sind in den

erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 – 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten. Mengen von 0,1 – 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

- Vitamin B₆ (Pyridoxin sowie Pyridoxamin und Pyridoxal). Die genannten Verbindungen des Vitamin B₆-Typs sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 – 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten. Mengen von 0,05 – 1 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Vitamin C (Ascorbinsäure). Vitamin C wird in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung 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 die gesamte Anwendungszubereitung, 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.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, B, C, E und H.

Panthenol, Pantolacton, Pyridoxin und seine Derivate sowie Nicotinsäureamid und Biotin sind besonders bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugt wird als Pflegestoff D-Panthenol, gegebenenfalls in Kombination mit mindestens einem der oben genannten Silikonderivate eingesetzt.

Als Pflegestoff können die erfindungsgemäßen Mittel weiterhin mindestens einen Pflanzenextrakt 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.

Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennnessel, 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, Brennnessel, 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 geeignet sind die Extrakte aus Grünem Tee, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuss, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi und Melone.

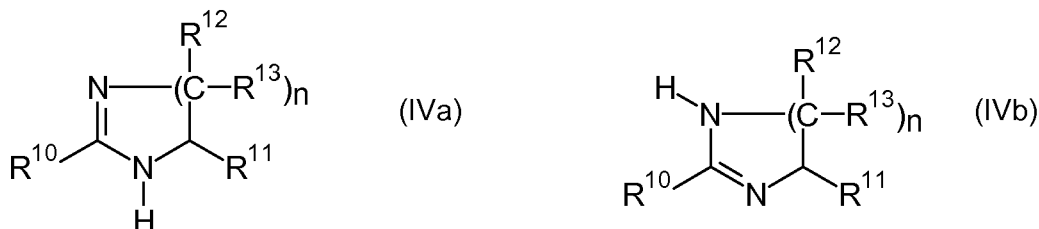
Als Extraktionsmittel zur Herstellung der genannten Pflanzenextrakte können Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter den Alkoholen sind dabei niedere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol und Propylenglykol, sowohl als alleiniges 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.

Als Pflegestoff eignen sich weiterhin Ectoin oder Ectoinderivate, Allantoin, Taurin und/oder Bisabolol.

Erfindungsgemäß werden unter dem Begriff "Ectoin und Ectoinderivate" Verbindungen der Formel (IV)



und/oder deren physiologisch verträglichen Salze und/oder eine isomere oder stereoisomere Form verstanden, wobei

R^{10} steht für ein Wasserstoffatom, einen verzweigten oder unverzweigten $C_1 - C_4$ -Alkylrest oder einen $C_2 - C_4$ -Hydroxyalkylrest,

R^{11} steht für ein Wasserstoffatom, eine Gruppierung $-COOR^{14}$ oder eine Gruppierung $-CO(NH)R^{14}$, wobei R^{14} für ein Wasserstoffatom, einen $C_1 - C_4$ -Alkylrest, einen Aminosäurerest, einen Dipeptid- oder einen Tripeptidrest stehen kann,

R^{12} und R^{13} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen $C_1 - C_4$ -Alkylrest oder eine Hydroxygruppe mit der Maßgabe, dass nicht beide Reste gleichzeitig für eine Hydroxygruppe stehen dürfen, und

n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 3.

Geeignete physiologisch verträgliche Salze der allgemeinen Verbindungen gemäß der Formel (IVa) oder (IVb) sind beispielsweise die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Triethylamin- oder Tris-(2-hydroxyethyl)aminsalze sowie solche, die sich aus der Umsetzung von Verbindungen gemäß der Formel (IVa) oder (IVb) mit anorganischen und organischen Säuren wie Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, verzweigten oder unverzweigten, substituierten oder unsubstituierten (beispielsweise durch eine oder mehrere Hydroxygruppen) $C_1 - C_4$ - Mono- oder Dicarbonsäuren, aromatische Carbonsäuren und Sulfonsäuren wie Essigsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure und p-Toluolsulfonsäure ergeben. Beispiele für besonders bevorzugte physiologisch verträgliche Salze sind die Na-, K-, Mg- und Ca- und Ammoniumsalze der Verbindungen gemäß der Formel (IVa) oder (IVb), sowie die Salze, die sich durch Umsetzung von Verbindungen gemäß der Formel (IVa) oder (IVb) mit Salzsäure, Essigsäure, Citronensäure und Benzoesäure ergeben.

Unter isomeren oder stereoisomeren Formen der Verbindungen gemäß Formel (IVa) oder (IVb) werden erfindungsgemäß alle auftretenden optischen Isomere, Diastereomere, Racemate, Zwitterionen, Kationen oder Gemische davon verstanden.

Unter dem Begriff Aminosäure werden die stereoisomeren Formen, z.B. D- und L-Formen, folgender Verbindungen verstanden:

Asparagin, Arginin, Asparaginsäure, Glutamin, Glutaminsäure, β -Alanin, γ -Aminobutyrat, N_{ϵ} -Acetyllysin, N_{δ} -Acetylorntin, N_{γ} -Acetyldiaminobutyrat, N_{α} -Acetyldiaminobutyrat, Histidin, Isoleucin, Leucin, Methionin, Phenylalanin, Serin, Threonin und Tyrosin.

L-Aminosäuren sind bevorzugt. Aminosäurereste leiten sich von den entsprechenden Aminosäuren ab. Die folgenden Aminosäurereste sind bevorzugt:

Gly, Ala, Ser, Thr, Val, β -Ala, γ -Aminobutyrat, Asp, Glu, Asn, AIn, N_{ϵ} -Acetyllysin, N_{δ} -Acetylorntin, N_{γ} -Acetyldiaminobutyrat, N_{α} -Acetyldiaminobutyrat.

Die Kurzschreibweise der Aminosäuren erfolgte nach der allgemein üblichen Schreibweise. Die Di- oder Tripeptidreste sind in ihrer chemischen Natur nach Säureamide und zerfallen bei der Hydrolyse in 2 oder 3 Aminosäuren. Die Aminosäuren in dem Di- oder Tripeptidrest sind durch Amidbindungen miteinander verbunden.

Beispiele für $C_1 - C_4$ -Alkylgruppen in den Verbindungen der Formel (IV) sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl. Bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl und Ethyl, Methyl ist eine besonders bevorzugte Alkylgruppe. Bevorzugte $C_2 - C_4$ -Hydroxyalkylgruppen sind die Gruppen 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl; 2-Hydroxyethyl ist eine besonders bevorzugte Hydroxyalkylgruppe.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten diese Pflegestoffe bevorzugt in Mengen von 0,001 bis 2, insbesondere von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

Auch Mono- bzw. Oligosaccharide können als Pflegestoff in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden.

Es können sowohl Monosaccharide als auch Oligosaccharide, wie beispielsweise Rohrzucker, Milchzucker und Raffinose, eingesetzt werden. Die Verwendung von Monosacchariden ist erfindungsgemäß bevorzugt. Unter den Monosacchariden sind wiederum solche Verbindungen bevorzugt, die 5 oder 6 Kohlenstoffatome enthalten.

Geeignete Pentosen und Hexosen sind beispielsweise Ribose, Arabinose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Glucose, Mannose, Gulose, Idose, Galactose, Talose, Fucose und Fructose. Arabinose, Glucose, Galactose und Fructose sind bevorzugt eingesetzte Kohlenhydrate; Ganz

besonders bevorzugt eingesetzt wird Glucose, die sowohl in der D-(+)- oder L-(-)- Konfiguration oder als Racemat geeignet ist.

Weiterhin können auch Derivate dieser Pentosen und Hexosen, wie die entsprechenden On- und Uronsäuren (Zuckersäuren), Zuckeralkohole und Glykoside, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bevorzugte Zuckersäuren sind die Gluconsäure, die Glucuronsäure, die Zuckersäure, die Mannozuckersäure und die Schleimsäure. Bevorzugte Zuckeralkohole sind Sorbit, Mannit und Dulcit. Bevorzugte Glykoside sind die Methylglucoside.

Da die eingesetzten Mono- bzw. Oligosaccharide üblicherweise aus natürlichen Rohstoffen wie Stärke gewonnen werden, weisen sie in der Regel die diesen Rohstoffen entsprechenden Konfigurationen auf (z.B. D-Glucose, D-Fructose und D-Galactose).

Die Mono- bzw. Oligosaccharide sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten.

Das Mittel kann weiterhin mindestens ein Lipid als Pflegestoff enthalten.

Erfindungsgemäß geeignete Lipide sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephalline sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Linoleamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate, Cocamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate und Stearamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate bekannten Substanzen. Diese werden beispielsweise von der Firma Mona unter den Handelsbezeichnungen Phospholipid EFA[®], Phospholipid PTC[®] sowie Phospholipid SV[®] vertrieben.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Lipide bevorzugt in Mengen von 0,01 – 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 – 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

Weiterhin sind als Pflegestoff Ölkörper geeignet.

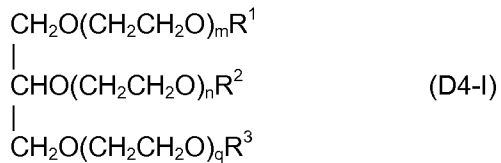
Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern sind beispielsweise zu zählen:

- 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-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, 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, worunter Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische zu verstehen sind. Bei der Verwendung technischer Produkte können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten sein. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (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, Petroselinäure, 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 die gesamte Anwendungszubereitung, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.-%, und insbesondere 0,1 - 15 Gew.-%.

Das Mittel kann überdies ein Enzym als Pflegestoff enthalten. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Enzyme sind ausgewählt aus einer Gruppe, die gebildet wird aus Proteasen, Lipasen, Transglutaminase, Oxidasen und Peroxidasen.

Auch Perlenextrakte sind als Pflegestoff geeignet.

Perlen von Muscheln bestehen im Wesentlichen aus anorganischen und organischen Calciumsalzen, Spurenelementen und Proteinen. Perlen lassen sich auf einfache Weise aus kultivierten Muscheln gewinnen. Die Kultivierung der Muscheln kann sowohl in Süßwasser als auch in Meereswasser erfolgen. Dies kann sich auf die Inhaltsstoffe der Perlen auswirken. Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Perlenextrakt, welcher von in Meeres- bzw. Salzwasser kultivierten

Muscheln stammt. Die Perlen bestehen zu einem großen Teil aus Aragonit (Calciumcarbonat), Conchiolin und einem Albuminoid. Letztere Bestandteile sind Proteine. Weiterhin sind in Perlen noch Magnesium- und Natriumsalze, anorganische Siliciumverbindungen sowie Phosphate enthalten.

Zur Herstellung des Perlenextraktes werden die Perlen pulverisiert. Danach werden die pulverisierten Perlen mit den üblichen Methoden extrahiert. Als Extraktionsmittel zur Herstellung der Perlenextrakte können Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter Wasser sind dabei sowohl demineralisiertes Wasser, als auch Meereswasser zu verstehen. Unter den Alkoholen sind dabei niedere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol, sowohl als alleiniges Extraktionsmittel als auch in Mischung mit demineralisiertem Wasser oder Meereswasser, bevorzugt. Perlenextrakte auf Basis von Wasser/Glyceringemischen haben sich als besonders geeignet erwiesen. Je nach Extraktionsbedingungen können die Perlenproteine (Conchiolin und Albuminoid) weitestgehend in nativem Zustand oder bereits teilweise oder weitestgehend als Proteinhydrolysate vorliegen. Bevorzugt ist ein Perlenextrakt, in welchem Conchiolin und Albuminoid bereits teilweise hydrolysiert vorliegen. Die wesentlichen Aminosäuren dieser Proteine sind Glutaminsäure, Serin, Alanin, Glycin, Asparaginsäure und Phenylalanin. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausgestaltung kann es vorteilhaft sein, wenn der Perlenextrakt zusätzlich mit mindestens einer oder mehreren dieser Aminosäuren angereichert wird. In der bevorzugtesten Ausführungsform ist der Perlenextrakt angereichert mit Glutaminsäure, Serin und Leucin. Weiterhin findet sich je nach Extraktionsbedingungen, insbesondere in Abhängigkeit von der Wahl des Extraktionsmittels ein mehr oder weniger großer Anteil an Mineralien und Spurenelementen im Extrakt wieder. Ein bevorzugter Extrakt enthält organische und/oder anorganische Calciumsalze sowie Magnesium- und Natriumsalze, anorganische Siliciumverbindungen und/oder Phosphate. Ein ganz besonders bevorzugter Perlenextrakt enthält mindestens 75 %, bevorzugt 85 %, besonders bevorzugt 90 % und ganz besonders bevorzugt 95 % aller Inhaltsstoffe der natürlich vorkommenden Perlen. Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Perlenextrakte sind die Handelsprodukte Pearl Protein Extract BG[®] oder Crodarom[®] Pearl.

Die zuvor beschriebenen Perlenextrakte sind vorzugsweise in einer Menge von mindestens 0,01 bis zu 20 Gew.-% enthalten. Bevorzugt werden Mengen des Extraktes von 0,01 bis zu 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung verwendet.

Obwohl jeder der genannten Pflegestoffe für sich alleine bereits ein zufrieden stellendes Resultat ergibt, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch alle Ausführungsformen umfasst, in denen das Mittel mehrere Pflegestoffe auch aus verschiedenen Gruppen enthält.

Durch Zugabe eines UV-Filters können sowohl die Mittel selbst, als auch die behandelten keratinischen Fasern vor schädlichen Einflüssen von UV-Strahlung geschützt werden. Vorzugsweise wird daher dem Mittel mindestens ein UV-Filter zugegeben. Die geeigneten 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 bevorzugten UV-Filter können beispielsweise ausgewählt werden aus substituierten Benzophenonen, p-Aminobenzoessäureestern, Diphenylacrylsäureestern, Zimtsäureestern, Salicylsäureestern, Benzimidazolen und o-Aminobenzoessäureestern.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare UV-Filter sind 4-Amino-benzoessäure, 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 methoxydibenzoylmethane; Parsol[®]1789, Eusolex[®]9020), α -(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoessäure-ethylester (PEG-25 PABA; Uvinul[®]P 25), 4-Dimethylaminobenzoessäure-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-methoxy-benzophenon-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-Trianiolino-(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-

Aminobenzoessäure-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-benzoessäure, 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-Aminobenzoessäure-ethylester, 4-Dimethylaminobenzoessäure-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-Tri-anilino-(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-benzophenon, 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 20 000, 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-Aminobenzoessäureester,
- Diphenylacrylsäureester,
- Zimtsäureester,
- Salicylsäureester,
- Benzimidazole und
- o-Aminobenzoessäureester.

Strukturteile U, die sich vom Zimtsäureamid oder vom N,N-Dimethylaminobenzoessäureamid 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 20 000, 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 Stickstoffatoms 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 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 mehrerer UV-Filter. 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 sind üblicherweise in Mengen von 0,01-5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten. Mengen von 0,1-2,5 Gew.-% sind bevorzugt.

In Abhängigkeit von der Art des erfindungsgemäßen Mittels kann es erforderlich sein, dass dieses weiterhin mindestens ein Tensid enthält. Dies gilt insbesondere für Stylingschäume, denen in der Regel bestimmte Tenside als schaubildende und/oder schaumstabilisierende Inhaltsstoffe zugesetzt werden.

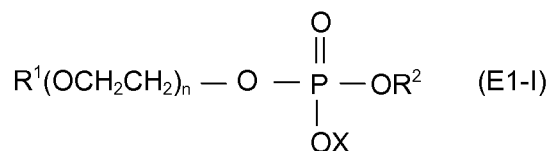
Beispielsweise können kationische Tenside eingesetzt werden, wie sie bereits oben als geeignete Pflegestoffe beschrieben sind. Bezüglich der bevorzugten kationischen Tenside und der eingesetzten Mengen gelten obige Ausführungen entsprechend.

Neben oder statt der kationischen Tenside können die Mittel weitere Tenside oder Emulgatoren enthalten, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch ampholytische und nichtionische Tenside und alle Arten bekannter Emulgatoren geeignet sind. Die Gruppe der ampholytischen oder auch amphoteren Tenside umfasst zwitterionische Tenside und Ampholyte. Die Tenside können bereits emulgierende Wirkung haben.

Als anionische Tenside eignen sich prinzipiell 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

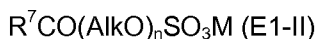
Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und 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 Alkylpolyglykoethersulfate 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,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether,
- 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),



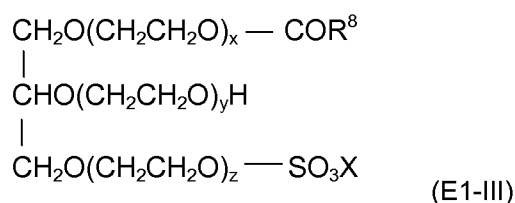
in der R^1 bevorzugt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, einen Rest $(CH_2CH_2O)_nR^1$ oder X, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder $NR^3R^4R^5R^6$, mit R^3 bis R^6 unabhängig voneinander stehend für Wasserstoff oder einen C1 bis C4 - Kohlenwasserstoffrest, steht,

- sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester der Formel (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, wie sie in der DE-OS 197 36 906 beschrieben sind,

- 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.

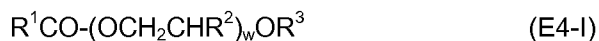
Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül, Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, Monoglycerdisulfate, Alkyl- und Alkenyletherphosphate sowie Eiweissfettsäurekondensate.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $\text{—COO}^{(-)}$ - oder $\text{—SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline 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 Ampholyten 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 $\text{—SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete Ampholyte 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 Ampholyte sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12} - C_{18} - Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z.B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 1 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 1 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)



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 Anlagerungsprodukte 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),

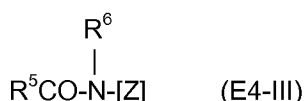


in der R^4 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden.

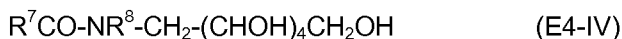
Die Alkyl- und Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Glucose, ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (E4-II) gibt 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} -Kokosfett-

alkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹⁵ 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),



in der R⁵CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁶ 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 können. 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:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (E4-IV) eingesetzt, in der R⁸ für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R⁷CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. technischer Mischungen dieser Säuren 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 können als nichtionische Tenside die Zuckertenside enthalten sein. Diese sind bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige gesamte Zusammensetzung, enthalten. Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-% sind besonders bevorzugt, und ganz besonders bevorzugt sind Mengen von 0,5 bis 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 eingengten 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. Eingengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Die weiteren Tenside werden in der Regel in Mengen von 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige gesamte Zusammensetzung, eingesetzt. Dabei hängt die eingesetzte Menge wesentlich davon ab, welchen Zweck das erfindungsgemäße Mittel erfüllt. Handelt es sich um ein Shampoo oder ein anderes reinigendes Mittel, sind auch Tensidmengen über 45 Gew.-% üblich.

Die Mittel können weiterhin mindestens einen Emulgator 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. 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 100 Mol Ethylenoxid und/oder 1 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,
- C₁₂-C₂₂-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,
- C₈-C₂₂-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-Gerüsts 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-Phospholipide, die z.B. als Lecithine bzw. Phosphatidylcholine 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 Emulgatoren werden bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige gesamte Zusammensetzung, eingesetzt.

Bevorzugt sind nichtionogene Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 8 bis 18. Nichtionogene Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 10 bis 16 sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

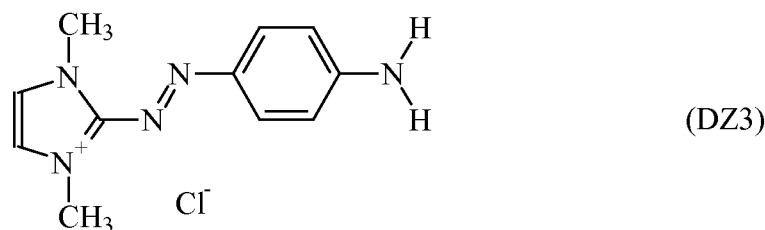
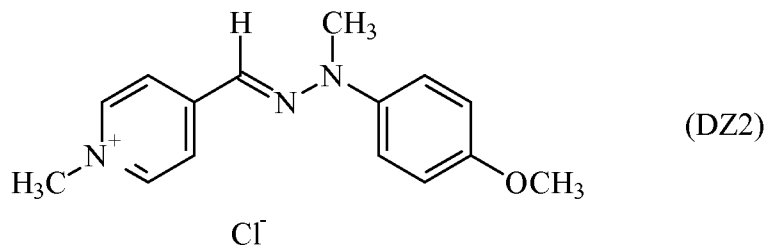
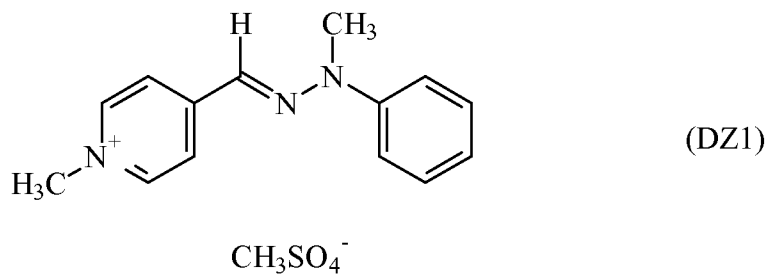
Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthalten. Mit solchen Mitteln können die behandelten Fasern in einem Schritt in Form gebracht und gefärbt werden.

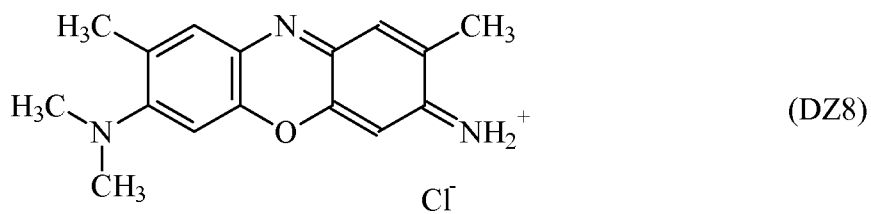
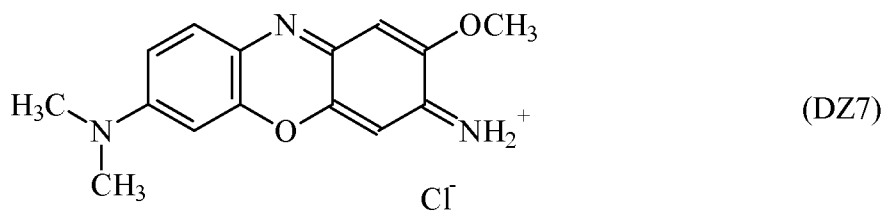
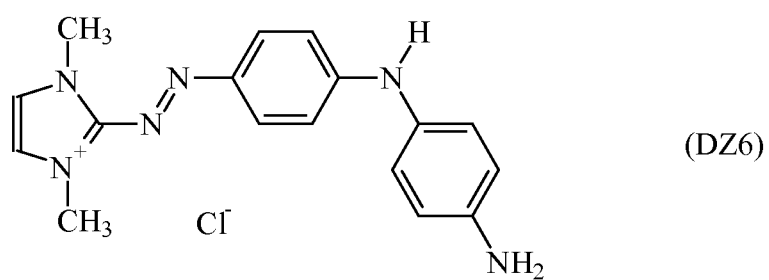
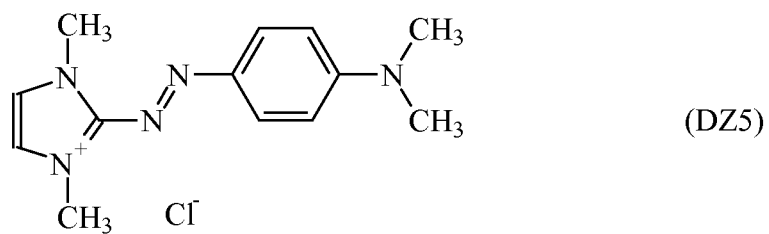
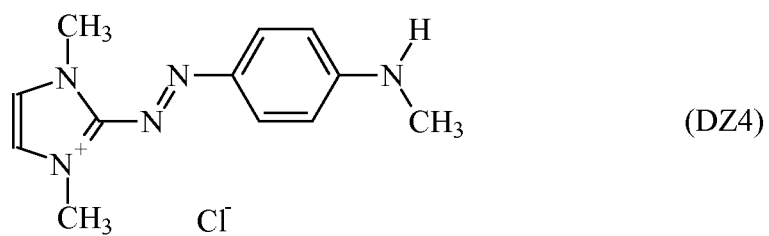
Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 11, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1, und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(β -hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

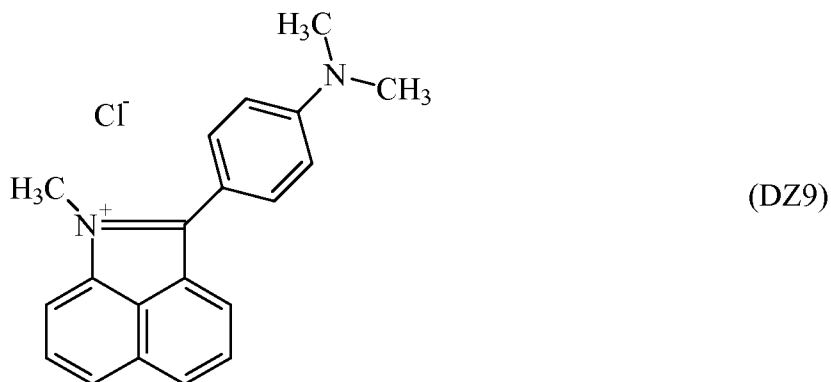
Bevorzugt werden kationische direktziehende Farbstoffe eingesetzt. Besonders bevorzugt sind dabei

- (a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (b) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie
- (c) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 genannt werden.

Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:







Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5), die auch unter den Bezeichnungen Basic Yellow 87, Basic Orange 31 und Basic Red 51 bekannt sind, sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c).

Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor[®] vertrieben werden, sind erfindungsgemäß ebenfalls besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe.

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel auch in der Natur vorkommende Farbstoffe enthalten, wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind.

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

Die Mittel können neben den genannten Komponenten weiterhin alle für entsprechende kosmetische Mittel bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe, sind beispielsweise

- 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-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit, vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol, und gegebenenfalls vernetzte Polyacrylate,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
 - Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
 - Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
 - quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
 - Entschäumer wie Silikone,
 - Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
 - Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
 - Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genusssäuren, und Basen,
 - 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 Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
 - Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
 - Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
 - Konservierungsmittel,
 - Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
 - Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft,
 - Antioxidantien.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie der eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher verwiesen.

Die Formulierung der erfindungsgemäßen Mittel kann in allen für kosmetische Mittel üblichen Formen erfolgen, beispielsweise in Form von Lösungen, die als Haarwasser oder Pump- oder Aerosolspray auf die zu behandelten Fasern aufgebracht werden können, in Form von Cremes, Emulsionen, Wachsen, Gelen oder auch tensidhaltigen schäumenden Lösungen oder anderen Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Vorzugsweise handelt es sich jedoch bei den erfindungsgemäßen Mitteln zur temporären Verformung keratinischer Fasern um Stylinggele, Pumphaarsprays, Aerosolhaarsprays, Pumphaarschäume und Aerosolhaarschäume.

Unter Haarschäumen werden dabei Zusammensetzungen verstanden, die bei der Entnahme aus einem geeigneten Behälter einen Schaum ausbilden. Es kann notwendig sein, den Mitteln Inhaltsstoffe zuzusetzen, die die Schaumbildung fördern oder einmal gebildeten Schaum stabilisieren. Insbesondere eignen sich dafür Tenside und/oder Emulgatoren, wie sie bereits oben beschrieben wurden. Vorzugsweise werden Tenside aus der Gruppe der kationischen Tenside eingesetzt.

Haarcremes und Haargele enthalten in der Regel Strukturanten und/oder verdickende Polymere, die dazu dienen, den Produkten die gewünschte Konsistenz zu verleihen. Diese werden typischerweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% sind bevorzugt.

Sofern es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Aerosolprodukt handelt, enthält dieses zwingend ein Treibmittel.

Erfindungsgemäß geeignete Treibmittel sind beispielsweise N_2O , Dimethylether, CO_2 , Luft und Alkane mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan und iso-Pentan, und deren Mischungen. Bevorzugt sind Dimethylether, Propan, n-Butan, iso-Butan und deren Mischungen.

Bevorzugt werden die genannten Alkane, Mischungen der genannten Alkane oder Mischungen der genannten Alkane mit Dimethylether als einziges Treibmittel eingesetzt. Die Erfindung umfasst aber ausdrücklich auch die Mitverwendung von Treibmitteln vom Typ der Fluorchlorkohlenwasserstoffe, insbesondere aber der Fluorkohlenwasserstoffe.

Über das Mengenverhältnis von Treibmittel zu den übrigen Bestandteilen der Zubereitungen lassen sich bei gegebener Sprühhvorrichtung die Größen der Aerosoltröpfchen bzw. der Schaumblasen und die jeweilige Größenverteilung einstellen.

Die Menge an eingesetztem Treibmittel variiert in Abhängigkeit von der konkreten Zusammensetzung des Mittels, der verwendeten Verpackung und der gewünschten Produktart, etwa Haarspray oder Haarschaum. Bei Verwendung herkömmlicher Sprühhvorrichtungen enthalten Aerosolschaumprodukte das Treibmittel bevorzugt in Mengen von 1 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 15 Gew.-% sind besonders bevorzugt. Aerosolsprays enthalten generell größere Mengen an Treibmittel.

Bevorzugt wird das Treibmittel in diesem Fall in einer Menge von 30 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 95 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Die Aerosolprodukte lassen sich in üblicher Art und Weise herstellen. In der Regel werden alle Bestandteile des jeweiligen Mittels mit Ausnahme des Treibmittels in einen geeigneten druckfesten Behälter eingefüllt. Dieser wird daraufhin mit einem Ventil verschlossen. Über herkömmliche Techniken wird schließlich die gewünschte Menge Treibmittel eingefüllt.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zur temporären Verformung keratinischer Fasern.

Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur temporären Verformung von Haaren unter Einsatz der erfindungsgemäßen Mittel.

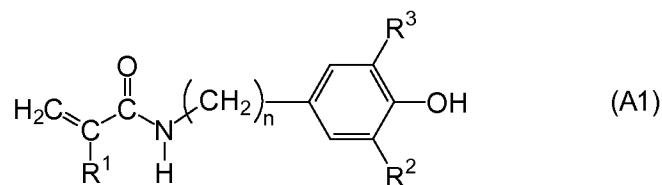
Gemäß einer ersten Ausführungsform werden die Haare in die gewünschte Form gebracht und die entstandene Frisur mit einem erfindungsgemäßen Mittel fixiert. Dieses Vorgehen bietet sich an, wenn das Mittel in Form eines Pump- oder Aerosolhaarsprays vorliegt.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform wird ein erfindungsgemäßes Mittel vor/und oder während des Verformungsvorgangs auf die Haare aufgebracht und die Haare in Gegenwart des Mittels in die gewünschte Form gebracht. Dieses Vorgehen bietet sich insbesondere dann an, wenn das Mittel in Form eines Stylinggels, einer Stylingcreme oder eines Pump- oder Aerosolhaarschaums vorliegt. Gegebenenfalls kann in einem weiteren Schritt die geformte Frisur wiederum mit einem erfindungsgemäßen Mittel, insbesondere in Form eines Pump- oder Aerosolhaarsprays fixiert werden.

Patentansprüche

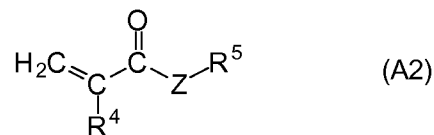
1. Kosmetisches Mittel zur temporären Verformung keratinischer Fasern, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Träger eine Polykieselsäure, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykieselsäure mit mindestens einem Copolymer A beschichtet ist, wobei Copolymer A gebildet ist aus

- mindestens einem Monomer A1 der Formel A1



wobei

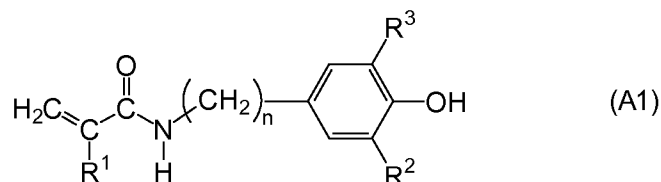
- R^1 für H oder CH_3 steht,
- R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander H, OH, C_{1-10} -Alkyl oder C_{1-10} -Alkoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^2 oder R^3 für OH steht, und
- n für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht, und
- mindestens einem Monomer A2 der Formel A2



wobei

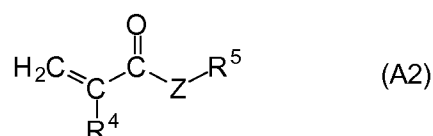
- R^4 für H oder CH_3 ,
 - Z für O oder NH und
 - R^5 für C_{1-30} -Alkyl oder eine C_{1-30} -Alkylen- C_{1-30} -Alkylethergruppe steht.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 in Formel A1 für CH_3 steht.
 3. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 und R^3 in Formel A1 jeweils unabhängig voneinander für H, OH, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl oder n-Pentyl stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^2 oder R^3 für OH steht.

4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass n in Formel A1 für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 1 bis 5, besonders bevorzugt für 2 steht.
5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R⁴ in Formel A2 für H steht.
6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Z in Formel A2 für O steht.
7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R⁵ in Formel A2 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Methylenoxymethyl, Methylenoxyethyl, Methylenoxy-n-propyl, Methylenoxy-iso-propyl, Methylenoxy-n-butyl, Methylenoxy-iso-butyl, Methylenoxy-tert.-butyl, Methylenoxy-n-pentyl, Ethylenoxymethyl, Ethylenoxyethyl, Ethylenoxy-n-propyl, Ethylenoxy-iso-propyl, Ethylenoxy-n-butyl, Ethylenoxy-iso-butyl, Ethylenoxy-tert.-butyl, Ethylenoxy-n-pentyl, n-Propylenoxymethyl, n-Propylenoxyethyl, n-Propylenoxy-n-propyl, n-Propylenoxy-iso-propyl, n-Propylenoxy-n-butyl, n-Propylenoxy-iso-butyl, n-Propylenoxy-tert.-butyl oder n-Propylenoxy-n-pentyl steht.
8. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass, Copolymer A gebildet ist aus
 - mindestens einem Monomer A1 der Formel A1



wobei

- R¹ für CH₃ steht,
- R² und R³ jeweils unabhängig voneinander H oder OH bedeuten, mit der Maßgabe, dass genau einer der Reste R² oder R³ für OH steht, und
- n für 2 steht, und
- mindestens einem Monomer A2 der Formel A2



wobei

- R^4 für H,
- Z für O und
- R^5 für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ steht.

9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer A gebildet ist aus 5 bis 25 Gew.-% Monomer A1 und 95 bis 75 Gew.-% Monomer A2.
10. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polykieselsäure um pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure handelt.
11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polykieselsäure um pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 25 bis 600 m²/g handelt, wobei die spezifische BET-Oberfläche gemäß DIN 66131 : 1993-07 bestimmt wird.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polykieselsäure um pyrogene Kieselsäure mit einer Primärpartikelgröße von 5 bis 500 nm und einer Agglomeratgröße von 2 bis 15 µm handelt, wobei Primärpartikelgröße und Agglomeratgröße mittels Elektronenrastermikroskopie bestimmt werden.
13. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polykieselsäure um eine Fällungskieselsäure mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 30 bis 800 m²/g handelt, wobei die spezifische BET-Oberfläche gemäß DIN 66131 : 1993-07 bestimmt wird.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 10 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polykieselsäure um eine Fällungskieselsäure mit einer Primärpartikelgröße von 5 bis 200 nm und einer Agglomeratgröße von 1 bis 40 µm handelt, wobei Primärpartikelgröße und Agglomeratgröße mittels Elektronenrastermikroskopie bestimmt werden.
15. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es die mit Copolymer A beschichtete Polykieselsäure in einer Menge von 0,001 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
16. Verwendung eines Mittels gemäß wenigstens eines der Ansprüche 1 bis 15 zur temporären Verformung keratinischer Fasern.
17. Verfahren zur temporären Verformung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass die Haare in die gewünschte Form gebracht werden und die entstandene Frisur mit einem Mittel gemäß wenigstens eines der Ansprüche 1 bis 15 fixiert wird.