

(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
8. Juli 2010 (08.07.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/075913 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/008283
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
20. November 2009 (20.11.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2008 060 658.8
8. Dezember 2008 (08.12.2008) DE
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BEIERSDORF AG** [DE/DE]; Unnastrasse 48, 20245 Hamburg (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **SALADIN, Sandra** [DE/DE]; Werderstrasse 36, 20144 Hamburg (DE). **MAHADESHWAR, Anand, Ramchandra** [GB/DE]; Max-Tau-Strasse 50, 22529 Hamburg (DE). **KOHUT, Michaela** [DE/DE]; Schopstrasse 8, 20255 Hamburg (DE).
- (74) **Anwalt:** **BEIERSDORF AG**; IP Patente, Unnastrasse 48, 20253 Hamburg (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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, PE, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)



WO 2010/075913 A2

(54) **Title:** COSMETIC HAIR SHAMPOO COMPRISING AN ORGANOPOLYSILOXANE-MODIFIED SACCHARIDE AND AN AMINO SILICONE

(54) **Bezeichnung :** KOSMETISCHES HAARSHAMPOO MIT EINEM ORGANOPOLYSILOXANMODIFIZIERTEM SACCHARID UND EINEM AMINOSILIKON

(57) **Abstract:** Disclosed is a cosmetic hair shampoo comprising an organopolysiloxane-modified saccharide (A) and an amino silicone (B), wherein (A) has a relative molar mass of 22,000 to 27,000 g/mol and has a Z-S-Z structure in which Z is a monosaccharide or the derivative thereof containing 6 to 7 carbon atoms, and S is an oligodimethyl siloxane that is terminally linked to the saccharide groups via the group (CH₂)₃NH(CH₂)₂NH using an amide linkage.

(57) **Zusammenfassung:** Kosmetisches Haarshampoo mit einem organopolysiloxanmodifiziertem Saccharid (A) und einem Aminosilikon (B) wobei (A) eine Molmasse von 22000 bis 27000 g/mol hat und die Struktur Z-S-Z aufweist wobei Z ein Monosaccharid oder dessen Derivat mit 6 oder 7 Kohlenstoffatomen ist, S ein Oligodimethylsiloxan, das terminal mit den Saccharidresten über die Gruppierung (CH₂)₃NH(CH₂)₂NH über eine Amidbindung verknüpft ist.

Kosmetisches Haarshampoo mit einem organopolysiloxanmodifiziertem Saccharid und einem Aminosilikon

Haarspülungen werden zur Pflege nach der Reinigung der Haare angewendet. Sie sind normalerweise auf Basis von kationischen Tensiden wie beispielsweise Cetyl Trimethyl Ammonium Chlorid und Fettalkoholen wie Cetyl und/oder Stearylalkohol. Allein reicht diese Kombination jedoch nicht für eine geeignete konditionierende Pflege an Haaren wie unter anderem Geschmeidigkeit, Kämmbarkeit und Glanz aus. Aus diesem Grund werden häufiger Silikone wie beispielsweise langkettige Polydimethylsiloxane sowie auch je nach Schädigungszustand der Haare substantivere Silikone wie beispielsweise Aminosilikone eingesetzt. Es besteht weiterhin Bedarf nach Haarfaserbehandlungsmitteln, die eine avivierende Wirkung am Haar haben und auch eine gute biologische Abbaubarkeit aufweisen. Weiterhin sollen die in solchen Mitteln eingesetzten Substanzen in möglichst geringen Mengen eine ausreichende Wirksamkeit entfalten um die Umwelt zu schonen. Hierfür bieten zuckerbasierte Siloxane mehrere Vorteile an wie z. B. Wasserstoffbrückenbildungen durch die hohe Anzahl an Hydroxyl-Gruppen, Feuchtigkeitsspeichern und Geschmeidigkeit auf Oberflächen.

Ein wichtiger Faktor ist die Sensorik der Spülung während des Auftrags auf das Haar. Der Konsument verbindet mit einer reichhaltigen Haarspülung eine sehr gute Pflegewirkung. Viele Haarspülungen zeigen zwar eine gute Leistung hinsichtlich der Pflegeeigenschaften, haben jedoch eine schlechte Sensorik, vor allem im nassen Haar. Ein Nachteil der zuckerbasierten Siloxane liegt in einer leicht klebrigen Sensorik auf der nassen Haarsträhne bei der Spülungsapplikation und beim Ausspülen. Silikone, die Aminogruppen enthalten, stellen eine substantive Klasse der Silikone dar. In einer Spülungsformulierung bei pH-Werten von 4-5 sind diese Gruppen protoniert, so dass die kationische Natur des Silikons zu einer erhöhten Konditionierleistung führt. Jedoch ist die Kernseite, die Eigenschaft zur Neigung zur statischen Aufladung der Haare wenn die Silikone alleine eingesetzt werden und somit zum „Fly-Away“ Effekt beim Verbraucher.

Der Stand der Technik kennt nach EP-1446440B1 über Saccharidreste funktionalisierte Organopolysiloxane und nach EP-1885331A2 den Einsatz von Saccharid-Siloxanocopolymere in Personal-Care-Anwendungen. EP-1550688A1 beschreibt die Herstellung von organopolysiloxanmodifizierten Polysacchariden. EP-1097703B1 offenbart die Verwendung von Zuckersuspensionen und EP-1213316B1 kennt die kosmetische Verwendung von mit

BESTÄTIGUNGSKOPIE

mehrwertigem Alkohol modifizierten Siloxanen. US-6066727 beschreibt die Herstellung von funktionalisierten Polysacchariden. WO-2008046763 A beschreibt die Verwendung von Siloxan-Saccharid-Copolymeren in der Kosmetik.

Es hat sich gezeigt, dass ein kosmetisches Haarbehandlungsmittel mit einem organopolysiloxanmodifiziertem Saccharid (A) und einem Aminosilikon (B) wobei (A) eine Molmasse von 22000 bis 27000 g/mol hat und die Struktur Z-S-Z aufweist wobei Z ein Monosaccharid oder dessen Derivat mit 6 oder 7 Kohlenstoffatomen ist, S ein Oligodimethylsiloxan, das terminal mit den Saccharidresten über die Gruppierung $(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH$ über eine Amidbindung verknüpft ist, den Stand der Technik verbessert. Die Kombination von einem zuckerbasierten Silikon und von einem Aminosilikon führt zu einer erhöhten Pflegeleistung und zur besseren Kontrolle und Frisierbarkeit ohne den Nachteil der klebrigen Sensorik von den zuckerbasierten Silikonen und ohne eine statische Aufladung der Haare. Ein zuckerbasiertes Silikon mit einer für diese Erfindung geeignete Struktur ist in CTFA als Gluconamidoethylaminopropylsilicone mit dem von Dow Corning angebotenen Handelsnamen Dow Corning CE-8810 Sugar Silicone Emulsion verfügbar. Ein weiteres geeignetes Silikon ist Gluconamidopropyl Aminopropyl Dimethicone mit dem von CHTR. Beitlich GmbH angebotenen Handelsnamen Hansa ASM 9020. Weitere Zuckersilikone sind von der Firma Wacker bekannt wie z.B. unter anderem Wacker-Belsil VSR 100VP, Wacker-Belsil SPG 128 VP und Wacker-Belsil SPG 130 VP. Die Zubereitung kann mindestens ein anionisches Tensid enthalten, also ein Shampoo sein. Es ist von Vorteil, wenn das Aminosilikon (B) gewählt wird unter kationischen Emulsionen (insbesondere Dow Corning 939, 949, 959, Momentive Silikone SM2125 und SM 2658), kationischen Makroemulsionen (insbesondere Wacker Belsil ADM 6057 E), nichtionischen Makroemulsionen (insbesondere Wacker Belsil ADM 6060), nichtionischen Microemulsionen (insbesondere Wacker Belsil ADM 8020VP). Das Aminosilikon kann als Emulsion oder auch als Fluid vorliegen. Es ist von Vorteil, wenn das organopolysiloxanmodifizierte Saccharid (A) in Gehalten von 0.10 bis 2.5 Gew.-%, bevorzugt 1.0 bis 2.0 Gew.-%, jeweils Aktivgehalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthalten ist. Besonders geeignet sind Gehalte von 1,5 Gew.-% für (A) und (B). Bevorzugt ist es wenn der Gehalt an (B) wenigstens so groß ist wie der Gehalt an (A). besonders bevorzugt ist es wenn das Verhältnis der Gehalte an (B) zu (A) 1:1 bis 1:3 ist, bevorzugt 1:1 bis 1:2. Durch derart überschüssiges Aminosilikon wird die Klebrigkeit der Zubereitung weiter verringert.

Es ist von Vorteil, wenn der pH-Wert der Zubereitung zwischen 3,5 und 4,1 liegt. Höhere pH-Werte führen zu einer verringerten Pflegeleistung, höhere zu einer verringerten Wirksamkeit einer Konservierung.

Es ist von Vorteil, wenn Z eine Heptose, eine Heptose oder an die Gruppierung $(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH$ amidisch gebunden Glucouronsäure ist. Bevorzugt ist es, wenn Z eine Heptose ist, bevorzugt Sedoheptulose, Manno-heptulose, Allo-heptulose, Talo-heptulose, Manno-heptose oder Glucoheptose. Besonders bevorzugt ist es, wenn Z eine Hexose oder deren Derivat ist, bevorzugt Glucose, Mannose, Galactose, Fructose oder Sorbose.

Details & Ergebnisse¹:

Von einem Expertenteam (n= 3) wurden zunächst 3 haarkonditionierende Formeln (Formeln 1,2,3 Tab .1) sensorisch bewertet. Formeln 1 bis 3 unterscheiden sich im Silikontyp. Formel 1 enthält eine gängige Aminosilikonemulsion, Formel 2 ein zuckerbasiertes Siloxan und Formel 3 eine Mischung der Silikone. Es wurde gefunden, dass Formel 3 während des Auftragens deutlich gehaltvoller ist als Formel 1 und besser gleitend als Formel 2. Formel 3 zeigte auch die beste Nasskämmbarkeit der Reihe. Diese Ergebnisse zugunsten der Formel 3 konnten von dem Expertenteam auch im trockenen Haar bestätigt werden.

„Gehaltvoll“ im Sinne dieser Schrift wird wie folgt festgelegt: Es wird gemessen, in welchem Ausmaß das Produkt als Schicht/Film zwischen der Haarsträhne und den Fingern wahrnehmbar ist. Hierbei wird eine 10er Skala verwendet bei der 10 den höchstmöglichen Gehalt darstellt.

„Gleitvermögen“ im Sinne dieser Schrift bedeutet das Gleiten der Finger mit mittlerem/gleich bleibendem Druck an der Haarsträhne von oben nach unten. Hierbei wird eine 10er Skala verwendet bei der 10 das höchstmögliche Gleitvermögen darstellt.

„Kämmbarkeit“ im Sinne dieser Schrift ist die Messung wie leicht sich das Haar mit dem Kamm durchkämmen lässt, nachdem die Haare entwirrt wurden. Hierbei wird eine 10er Skala verwendet bei der 10 die höchstmögliche Kämmbarkeit darstellt.

Shampooformulierungen im Sinne dieser Erfindung sind hiermit abgebildet:

¹ Alle im Text genannten Angaben sind Aktivgehalte.

Shampoos

1) Conditioner-Shampoo

	1	2	3	4	5	6	7
Natrium Laurylethersulfat	7	7	8	9	9	10	12
Cocamidopropyl Betain	-	3	3.5	3.5	4	4	3
Di-Natrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat	-	-	2	3	3	-	-
Decyl Glucoside	-	2	3	-	-	-	-
Cocamide DEA	-	-	0.5	3	-	-	2.5
Natrium Cocoamphoacetat	3	-	-	-	-	-	-
Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	-	0.2	0.25	0.3	-	0.4	-
Polyquaternium-10	-	-	0.2	-	0.1	-	0.3
Glucoamidoethylaminopropylsilicone	0,2	1,1	0,3	1,7	1,1	0,6	0,8
Amodimethicone + Trideceth-12 + Cetrimoniumchloride (DC 939)	0,9	1,6	0,5	2,5	2,5	1,3	1,9
PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmate	-	-	0,2	-	-	1,0	-
PEG-40 hydrogeniertes Rizinusöl	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5
PEG-3 Distearat	1.5	-	0.75	1.5	1.0	-	0.5
Glycol Distearat	-	4.0	-	-	-	-	-
PEG-7 Glycerylcocoat	0.5	1	2	-	-	-	-
Natrium Salicylat	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	-	-
Natrium Benzoat	0.5	0.4	0.3	0.2	0.4	-	0.5
Parfüm	0,3	0,5	0,3	0,3	0,4	0,7	0,3
Benzophenon-4	0,2	0,25	-	0,3	-	-	-
Oryzanol	-	-	-	0,5	-	-	0,05
Piroctone Olamine	-	-	-	-	-	0.1	0.2
Niacinamid	-	0.01	-	-	-	-	-
Panthenol	-	-	0.01	-	-	-	0.01
Jojobaöl	-	-	-	-	0,1	-	-
Parfüm	0.5	0.8	-	0.7	0.5	0.6	0.9
Natronlauge	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	-
Citronensäure	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad	ad	ad	ad	ad	ad	ad
	100	100	100	100	100	100	100

2) Conditioner-Shampoo mit Perlglanz (und Trübungsmittel)

	1	2	3	4	5	6
Natrium Laurylethersulfat	9	9	9	9	9	9
Cocamidopropyl Betain	4	3	4	3	4	3
Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat	3	3	3	2	3	4
PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmate	-	-	0.1	-	0,3	0,4
Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	-	0.2	0.25	0.3	-	0.4
Polyquaternium-10	-	-	0.2	-	0.1	-
Glucoamidoethyl-aminopropylsilicone	1,1	1,1	0,8	1,1	0,6	0,6
Amodimethicone + Trideceth-12 + Cetrimoniumchloride (DC 939)	1, 6	3,1	2,5	1,9	2,2	1,4
PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmate	-	-	0,2	-	-	1,0
Glycol Distearat	-	-	-	-	0.5	0,5
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0,3
Natrium Salicylat	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0,2
Natrium Benzoat	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0,4
Natriumchlorid	0,9	1,0	1,2	1,5	-	1,5
Zitronensäure	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Parfüm	0.5	0.8	-	0.7	0.5	0.6
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

3) Mildes Baby Shampoo

	1	2	3	4	5	6
Natrium Myristylethersulfat	4	4	5	5	4	4
Decylglucosid	4	4	4	4	4	2
Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat	4	4	3	5	5	3
PEG-80 Sorbitan Laurat	2	1	1	-	0.5	-
PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmate	-	-	-	0.2	0.3	0,4
Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	-	0.2	0.25	0.3	-	0.4
Polyquaternium-10	-	-	0.2	-	0.1	-
Glucoamidoethyl-aminopropylsilicone	0,4	1,1	0,4	0,6	3,8	1,0
Amodimethicone + Trideceth-12 + Cetrimoniumchloride (DC 939)	0,6	1,6	2,5	2,2	0,9	3,1
PEG-3 Distearat	-	-	0,5	2	-	-
Glycol Distearat	-	-	-	-	0.5	0,5
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0,4
Natrium Salicylat	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0,4
Natrium Benzoat	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0,4
Natriumchlorid	0.9	1.0	1.2	1,5	1,8	-
Zitronensäure	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Parfüm	0.5	0.8	-	0.7	0.5	0.6
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

4) Antischuppen Shampoo/Mildes Kopfhaut Shampoo

	1	2	3	4	5	6
Natrium Laurylethersulfat	9	9	9	9	10	-
Natrium Myristylethersulfat	-	-	-	-	-	6
Cocamidopropyl Betain	4	4	3	3	4	5
Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat	3	3	3	3	-	-
Natrium Cocoamphoacetat	-	-	-	-	-	2.5
Decylglucosid	-	-	-	-	-	2.5
PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmate	-	-	0.1	-	0.4	3
Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	-	0.2	0.25	0.3	-	0.4
Polyquaternium-10	-	-	0.2	-	0.1	-
Glucoamidoethyl-aminopropylsilicone	0,4	1,1	0,4	0,6	3,8	1,0
Amodimethicone + Trideceth-12 + Cetrimoniumchloride (DC 939)	0,6	1,6	2,5	2,2	0,9	3,1
Climbazol	0.5	0.5	-	0.5	1.0	-
Piroctone Olamin	-	0.5	0.3	-	0.5	-
Laureth-9	-	-	-	-	2	2
Panthenol	-	-	-	-	-	0,1
Harnstoff				3	4	5
PEG-3 Distearat	1.5	3	0,75	0,5	-	-
Glycol Distearat	-	-	-	-	0.5	-
PEG-40 hydriertes Rizinusöl	0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	-
Natrium Salicylat	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2
Natrium Benzoat	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Natriumchlorid	0.9	1.0	1.2	-	-	-
Zitronensäure	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	-
Milchsäure	-	-	-	-	-	q.s.
Parfüm	0.5	0.8	-	0.7	0.5	0.6
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Patentansprüche

1. Kosmetisches Haarshampoo mit einem organopolysiloxanmodifiziertem Saccharid (A) und einem Aminosilikon (B) wobei (A) eine Molmasse von 22000 bis 27000 g/mol hat und die Struktur Z-S-Z aufweist wobei
Z ein Monosaccharid oder dessen Derivat mit 6 oder 7 Kohlenstoffatomen ist,
S ein Oligodimethylsiloxan, das terminal mit den Saccharidresten über die Gruppierung $(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ über eine Amidbindung verknüpft ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens ein anionisches Tensid enthält.
2. Zubereitung nach einem der vorangehenden Patentansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das Aminosilikon (B) gewählt wird unter kationischen Emulsionen Dow Corning 939, 949, 959 Momentive Silikone SM2125 und SM 2658 kationischen Makroemulsionen Wacker Belsil ADM 6057 E nichtionischen Makroemulsionen Wacker Belsil ADM 6060 nichtionischen Microemulsionen Wacker Belsil ADM 8020VP.
3. Zubereitung nach einem der vorangehenden Patentansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an organopolysiloxanmodifiziertem Saccharid (A) 0.10 bis 2.5 Gew.-%, bevorzugt 1.0 bis 2.0 Gew.-%, jeweils Aktivgehalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthält.
4. Zubereitung nach einem der vorangehenden Patentansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an (B) wenigstens so groß ist wie der Gehalt an (A).
5. Zubereitung nach einem der vorangehenden Patentansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Gehalte an (B) zu (A) 1:1 bis 1:3 ist, bevorzugt 1:1 bis 1:2.
6. Zubereitung nach einem der vorangehenden Patentansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Zubereitung zwischen 3,5 und 4,1 liegt.
7. Zubereitung nach einem der vorangehenden Patentansprüche dadurch gekennzeichnet, dass Z eine Heptose, eine Heptose oder an die Gruppierung $(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ amidisch gebunden Glucouronsäure ist.
8. Zubereitung nach einem der vorangehenden Patentansprüche dadurch gekennzeichnet, dass Z eine Heptose ist, bevorzugt Sedoheptulose, Manno-heptulose, Allo-heptulose,

Talo-heptulose, Manno-heptose oder Glucoheptose.

9. Zubereitung nach einem der Patentansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass Z eine Hexose oder deren Derivat ist, bevorzugt Glucose, Mannose, Galactose, Fructose oder Sorbose.