


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : A61K 7/06, 7/11	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/12147 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juni 1994 (09.06.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02661 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. September 1993 (30.09.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 39 499.6 25. November 1992 (25.11.92) DE	(81) Bestimmungsstaaten: BR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STARKE, Thomas [DE/DE]; Im Wiesengrund 35, D-64367 Mühlthal-Trautheim (DE). RAMGE, Christoph [DE/DE]; Ernst-Abbé-Strasse 11, D-65428 Rüsselsheim (DE). WOLFRAMM, Claus-Peter [DE/DE]; Wilhelm-Leuschner-Strasse 13, D-64293 Darmstadt (DE). SCHAAFF, Günter [DE/DE]; Ginsterweg 17, D-64295 Darmstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).		
(54) Title: HAIR FIXER (54) Bezeichnung: MITTEL ZUR FESTIGUNG DER HAARE (57) Abstract <p>The invention concerns a hair fixer which contains 1 to 12 wt. % in alcoholic or aqueous-alcoholic solution of a polymer combination consisting of a) at least one vinyl pyrrolidone-vinyl acetate copolymer and b) at least one 60 to 100 %-neutralised vinyl acetate-vinyl propionate-crotonic acid terpolymer, in which copolymer a) and terpolymer b) are in the weight ratio of 1:9 to 9:1. With halogen-free hydrocarbons as propellants, this agent is highly environmentally compatible, has excellent fixing properties and can easily be washed out of the hair.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Festigung der Haare, welches in einer alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung 1 bis 12 Gewichtsprozent einer Polymerkombination enthält, welche aus a) mindestens einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer und b) mindestens einem zu 60 bis 100 Prozent neutralisierten Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymer besteht, wobei das Copolymer a) und das Terpolymer b) in einem Gewichtsverhältnis von 1:9 bis 9:1 enthalten sind. Dieses Mittel ist mit halogenfreien Kohlenwasserstoffen als Treibmittel hervorragend verträglich, besitzt ausgezeichnete Festigungseigenschaften und ist gleichzeitig leicht aus dem Haar auswaschbar.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Mittel zur Festigung der Haare

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Festigung der Haare, welches eine Kombination aus mindestens einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymeren und mindestens einem Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymeren enthält.

Mittel zur Festigung der Haare bestehen üblicherweise aus Lösungen von filmbildenden natürlichen oder synthetischen Polymeren.

Aus ökologischen Gründen wurden die bis etwa 1986 für Mittel zur Festigung der Haare üblichen Treibmittel Fluorkohlenwasserstoffe und Methylenchlorid durch die umweltverträglicheren halogenfreien Kohlenwasserstoffe ersetzt.

Durch die Einführung der halogenfreien Kohlenwasserstoffe als Treibmittel ergab sich die Problematik, daß mit Fluorkohlenwasserstoffen oder Methylenchlorid als Treibmittel in Mitteln zur Festigung der Haare erprobte Polymere und Polymerkombinationen in den halogenfreie Kohlenwasserstoffe als Treibmittel enthaltenden Mitteln nicht anwendbar waren, da diese Polymere in den halogenfreie Kohlenwasserstoff-Treibmittel enthaltenden Mitteln nicht löslich waren und als Niederschlag ausfielen.

Auch mit der Einführung von Gemischen aus Dimethylether und halogenfreien Kohlenwasserstoffen als Treibmittel für Mittel zur Festigung der Haare ist es bisher nicht gelungen, ein Mittel zur Verfügung zu stellen, das in allen Eigenschaften -insbesondere aber bezüglich der

Homogenität, der Auswaschbarkeit und der Festigungswirkung des Mittels - völlig zufriedenstellend ist.

Die Verwendung weniger polarer Polymere führte zwar zu einer Verbesserung der Verträglichkeit der Mittel zur Festigung der Haare mit halogenfreien Kohlenwasserstoff-Treibmitteln, insbesondere mit Propan/Butan-Gemischen. Jedoch konnten diese Mittel hinsichtlich der anwendungstechnischen Anforderungen, die an ein Mittel zur Festigung der Haare zu stellen sind, insbesondere bezüglich der Auswaschbarkeit, nicht befriedigen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Mittel zur Festigung der Haare zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile der bisher bekannten, Fluorkohlenwasserstoff- und Methylenchlorid-freien Mittel zur Festigung der Haare nicht aufweist, das heißt mit halogenfreien Kohlenwasserstoffen als Treibmitteln verträglich ist, eine gute Festigung der Haare bewirkt ohne einen klebrigen Griff zu erzeugen, und insbesondere leicht aus dem Haar ausgewaschen werden kann.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß durch die Kombination von mindestens einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer mit mindestens einem Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymer, ein Mittel zur Festigung der Haare zur Verfügung gestellt wird, das alle an ein derartiges Mittel gestellten Anforderungen in hervorragender Weise erfüllt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Festigung der Haare auf der Basis einer 1 bis 12 Gewichtsprozent einer Polymerkombination enthaltenden alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polymerkombination

aus a) mindestens einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer und b) mindestens einem zu 60 bis 100 Prozent neutralisierten Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymer besteht, wobei das Copolymer a) und das Terpolymer b) in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 9 bis 9 : 1 enthalten sind.

Vorzugsweise sind das Copolymer a) und das Terpolymer b) in dem erfindungsgemäßen Mittel in einem Gewichtsverhältnis von 2 : 8 bis 8 : 2 enthalten.

Von den Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymeren a), die in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein können, sind jene bevorzugt, die ein Gewichtsverhältnis der Vinylpyrrolidon- zu den Vinylacetat-Monomeren von 20 : 80 bis 50 : 50 aufweisen und beispielsweise von der Firma BASF, Ludwigshafen/BRD unter den Handelsbezeichnungen Luviskol® VA 28, Luviskol® VA 37 und Luviskol® VA 55 vertrieben werden.

Von den Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymeren a), die bevorzugt in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein können, ist das Polymer mit einem Gewichtsverhältnis der Vinylpyrrolidon- zu den Vinylacetat-Monomeren von 30 : 70, das beispielsweise von der Firma BASF, Ludwigshafen/BRD, unter der Handelsbezeichnung Luviskol® VA 37 und in Form einer 50%igen Lösung in Isopropanol unter der Handelsbezeichnung Luviskol® VA 37 I vertrieben wird, besonders bevorzugt.

Von den Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymeren b), die in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein können, ist jenes bevorzugt, das ein Gewichtsverhältnis der Vinylacetat-, Vinylpropionat- und Crotonsäure-Monomeren von 50 : 40 : 10 aufweist und beispielsweise von der Firma BASF, Ludwigshafen/BRD, unter der Handelsbezeichnung Luviset® CAP vertrieben wird.

Das Terpolymer b) wird in einer zu 60 bis 100 Prozent durch organische Amine oder Alkanolamine neutralisierten Form eingesetzt werden.

Zur Neutralisierung des Terpolymers b) geeignete Amine oder Alkanolamine sind zum Beispiel

2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol,
2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol,
2-Amino-2-methyl-1-propanol,
2-Amino-2-methyl-2-pentanol,
1-Amino-2-methyl-2-propanol,
2-Amino-1-butanol,
3-Amino-2-pentanol,
2-Amino-1-phenyl-1-butanol,
2-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol,
2-Dimethylamino-2-methyl-1,3-propandiol,
tris-(Hydroxymethyl)-aminomethan,
tris-(Hydroxymethyl)-dimethylaminomethan,
und
N¹-(2-Hydroxyethyl)-2-methyl-1,2-propandiamin,

wobei eine Neutralisierung mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-1-butanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol besonders bevorzugt ist.

Das Copolymer a) und das Terpolymer b) sind in dem erfindungsgemäßen Mittel jeweils in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,5 bis 6 Gewichtsprozent, enthalten, wobei die Gesamtmenge der Polymerkombination aus Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer a) und Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymer b) in dem erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt 2 bis 10 Gewichtsprozent beträgt.

Das erfindungsgemäße Mittel zur Festigung der Haare weist vorzugsweise einen pH-Wert von 5 bis 9,5 auf.

Als Alkohol enthält das erfindungsgemäße Mittel insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Ethanol und Isopropanol. Diese Alkohole können in dem erfindungsgemäßen Mittel in einer Menge von 15 bis 85 Gewichtsprozent, vorzugsweise in einer Menge von 25 bis 75 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Das erfindungsgemäße Mittel kann einen Wassergehalt von bis zu 10 Gewichtsprozent aufweisen, wobei ein Wassergehalt von 2 bis 8 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Selbstverständlich können in dem erfindungsgemäßen Mittel auch weitere haarkosmetische Zusätze, wie beispielsweise Parfümöle, Kräutereextrakte, bakterizide oder fungizide Stoffe, Lösungsvermittler für Parfümöle, plastifizierende Zusätze wie Phthalsäureester oder Alkylzitate, oder hydrophobierende Substanzen wie Siliconöle, in einer Gesamtmenge von bis zu 1 Gewichtsprozent enthalten sein, soweit derartige Zusätze zweckmäßig erscheinen.

Das erfindungsgemäße Mittel zur Festigung der Haare wird vorzugsweise unter Zusatz eines Treibmittels in einem Druckbehälter abgefüllt und liegt als Aerosol-Haarspray oder Aerosol-Haarlack vor.

Wenn das erfindungsgemäße Mittel in Form eines Aerosol-Haarsprays oder Aerosol-Haarlackes vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gewichtsprozent, bevorzugt 25

bis 75 Gewichtsprozent, eines Treibmittels und wird in einen Druckbehälter abgefüllt.

Als Treibmittel sind beispielsweise niedere Alkane, wie zum Beispiel n-Butan, i-Butan und Propan, oder auch deren Gemische mit Dimethylether sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie beispielsweise N₂, N₂O und CO₂, sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

Das erfindungsgemäße Mittel zur Festigung der Haare kann auch in Form eines mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprühbaren Non-Aerosol-Haarsprays oder eines Non-Aerosol-Haarlacks vorliegen.

Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Flüssigkeit ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in den das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Das Mittel zur Festigung der Haare gemäß der vorliegenden Erfindung ist mit halogenfreien Kohlenwasserstoffen als Treibmittel hervorragend verträglich, bewirkt eine ausgezeichnete Festigung ohne einen klebrigen Griff des Haares zu erzeugen, ist gut aus dem Haar ausbürstbar und leicht aus dem Haar auswaschbar.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern:

Beispiele

Beispiel 1: Aerosol-Haarspray

6,00 g	Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, 50%ige Lösung in Isopropanol, (Luviskol® VA 37I der Firma BASF/BRD)
2,20 g	Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure- Terpolymer (Luviset® CAP der Firma BASF/BRD, zu 95 % mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol neutralisiert)
0,20 g	Parfümöl
0,10 g	Phenylmethyloxan
0,40 g	Diethylphthalat
35,10 g	Ethanol
22,00 g	Propan/Butan
<u>34,00 g</u>	Dimethylether
100,00 g	

Beispiel 2: Aerosol-Haarspray

6,00 g	Vinylpyrrolidon Vinylacetat-Copolymer, 50%ige Lösung in Isopropanol, (Luviskol® VA 37I der Firma BASF/BRD)
2,20 g	Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Ter- polymer (Luviset® CAP der Firma BASF/BRD, zu 95 % mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol neutrali- siert
0,20 g	Parfümöl
0,30 g	Diethylphthalat
28,30 g	Ethanol
7,00 g	Wasser
22,00 g	Propan/Butan
<u>34,00 g</u>	Dimethylether
100,00 g	

Beispiel 3: Aerosol-Haarspray

3,60 g	Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, 50%ige Lösung in Isopropanol, (Luviskol® VA 37I der Firma BASF/BRD)
3,10 g	Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Ter- polymer (Luviset® CAP der Firma BASF/BRD, zu 100 % mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol neutra- lisiert)
0,20 g	Parfümöl
0,40 g	Diethylphthalat
36,70 g	Ethanol
22,00 g	Propan/Butan
<u>34,00 g</u>	Dimethylether
100,00 g	

Beispiel 4: Aerosol-Haarspray

5,00 g	Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, 50%ige Lösung in Isopropanol, (Luviskol® VA 37I der Firma BASF/BRD)
2,80 g	Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Ter- polymer (Luviset® CAP der Firma BASF/BRD, zu 100 % mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol neutra- lisiert)
0,20 g	Parfümöl
0,60 g	Diethylphthalat
59,40 g	Ethanol
4,00 g	Wasser
<u>28,00 g</u>	Propan/Butan
100,00 g	

Beispiel 5: Non-Aerosol-Haarspray

6,20 g	Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, 50%ige Lösung in Isopropanol, (Luviskol® VA 37I der Firma BASF/BRD)
3,40 g	Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Ter- polymer (Luviset® CAP der Firma BASF/BRD, zu 95 % mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol neutra- lisiert)
0,30 g	Parfümöl
1,20 g	Diethylphthalat
81,90 g	Ethanol
<u>7,00 g</u>	Wasser
100,00 g	

Vergleichsversuche

Das erfindungsgemäße Aerosolhaarspray gemäß Beispiel 1 wurde bezüglich seiner Festigungseigenschaften, seiner Klebrigkeit, seiner Ausbürstbarkeit und seiner Auswaschbarkeit mit drei nicht-erfindungsgemäßen Haarsprays A, B und C verglichen, die jeweils nur ein Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymer enthalten.

Vergleichsversuche mit einem nicht-erfindungsgemäßen Mittel, das anstelle des im Haarspray A enthaltenen Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymers die gleiche Menge an Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer enthält, werden im folgenden nicht beschrieben, da Vorversuche ergaben, daß ein derartiges nicht-erfindungsgemäßes Mittel schon hinsichtlich der für Haarsprays bedeutenden Festigungsstärke ein völlig ungenügendes Ergebnis zeigt.

Haarspray A

4,20 g	Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymer (Luviset [®] CAP der Firma BASF/BRD, zu 95 % mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol neutralisiert)
0,20 g	Parfümöl
0,10 g	Phenylmethyloxan
0,30 g	Diethylphthalat
31,20 g	Ethanol
24,00 g	Propan/Butan
<u>40,00 g</u>	Dimethylether
100,00 g	

Haarspray B

4,20 g	Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymer (Luviset [®] CAP der Firma BASF/BRD, zu 95 % mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol neutralisiert)
0,20 g	Parfümöl
0,10 g	Phenylmethyloxan
0,40 g	Diethylphthalat
39,10 g	Ethanol
22,00 g	Propan/Butan
<u>34,00 g</u>	Dimethylether
100,00 g	

Haarspray C

5,20 g	Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymer (Luviset [®] CAP der Firma BASF/BRD, zu 95 % mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol neutralisiert)
0,20 g	Parfümöl
0,10 g	Phenylmethyloxan
0,40 g	Diethylphthalat
38,10 g	Ethanol
22,00 g	Propan/Butan
<u>34,00 g</u>	Dimethylether
100,00 g	

In einem Anwendungstest auf frisiertem Haar wurden die 3 nicht-erfindungsgemäßen Haarspray-Präparate und das erfindungsgemäße Haarspray gemäß Beispiel 1 zunächst hinsichtlich ihrer Festigungsstärke und der Klebrigkeit des Griffes der mit diesen Haarsprays besprühten Haare und sodann hinsichtlich ihrer Ausbürstbarkeit und ihrer Auswaschbarkeit miteinander verglichen.

Hierzu wurden die Haare von 100 Versuchspersonen aus einer Entfernung von 30 cm mit dem Haarspray unter Verwendung eines üblichen Aerosolventil-Sprühkopfsystems (mittlere Ausbringungsrate: 0,8 g/s) 10 Sekunden lang besprüht und zunächst hinsichtlich der Festigungsstärke, der Haltbarkeit der Frisur und der Klebrigkeit des Griffes der Haare beurteilt.

Die in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 4 angegebenen Bewertungen stellen den aus den Einzelbewertungen erhaltenen Mittelwert dar.

Tabelle 1: Festigung

	Festigungsstärke	Haltbarkeit der Frisur
Haarspray gemäß Beispiel 1	sehr gut bis gut	sehr gut bis gut
Haarspray A	gut	gut
Haarspray B	gut	gut
Haarspray C	sehr gut	sehr gut

Tabelle 2: Klebrigkeit

	Klebrigkeit
Haarspray gemäß Beispiel 1	nicht klebrig
Haarspray A	klebrig
Haarspray B	leicht klebrig
Haarspray C	klebrig

Ausbürstbarkeit

Die Ausbürstbarkeit der 4 Haarsprays wurde getestet, in dem das frisierte, zuvor mit jeweils einem der 4 Haarsprays aus einer Entfernung von 30 cm unter Verwendung eines üblichen Aerosolventil-Sprühkopf-Systems (Ausbringungsrate: 0,8 g/s) 10 Sekunden lang eingesprühte Haar der Versuchspersonen mit einer üblichen Haarbürste 5 Minuten lang durchgebürstet und anschließend anhand von Griff und Weichheit der Haare sowie auf das Vorhandensein von sichtbaren Rückständen beurteilt wurde.

Tabelle 3: Ausbürstbarkeit

	Ausbürstbarkeit
Haarspray gemäß Beispiel 1	gut
Haarspray A	befriedigend
Haarspray B	befriedigend
Haarspray C	ausreichend

Auswaschbarkeit

Die Auswaschbarkeit der 3 nicht-erfindungsgemäßen Haarsprays und des erfindungsgemäßen Haarsprays gemäß Beispiel 1 wurde getestet, in dem das frisierte Haar der Versuchspersonen mehrmals mit einem der 4 Haarsprays aus einer Entfernung von 30 cm unter Verwendung eines üblichen Aerosolventil-Sprühkopf-Systems (Ausbringungsrate: 0,8 g/s) eingesprüht und zwischendurch getrocknet wurde.

Das Haar der Versuchspersonen wurde sodann in üblicher Weise mit 35 °Celsius warmem Wasser jeweils unter Verwendung von 6 g eines üblichen Haarshampoos gewaschen.

Im Anschluß an diese Haarwäsche wurden die Haare der Versuchspersonen getrocknet und die Auswaschbarkeit der 3 nicht-erfindungsgemäßen Haarsprays A, B und C und des erfindungsgemäßen Haarsprays gemäß Beispiel 1 anhand von Griff und Weichheit der Haare sowie des Vorhandenseins von sichtbaren Rückständen beurteilt.

Die in der nachfolgenden Tabelle 4 angegebenen Bewertungen stellen den aus Einzelbewertungen erhaltenen Mittelwert dar.

Tabelle 4: Auswaschbarkeit

	Auswaschbarkeit
Haarspray gemäß Beispiel 1	sehr gut
Haarspray A	befriedigend bis gut
Haarspray B	gut
Haarspray C	ausreichend

Durch die vorstehenden Vergleichsversuche wird eindeutig belegt, daß das erfindungsgemäße Haarspray gegenüber den nicht-erfindungsgemäßen Haarsprays A, B und C bezüglich

der Klebrigkeit des Griffs und der Ausbürstbarkeit, insbesondere jedoch bezüglich der Auswaschbarkeit, bei vergleichbaren Festigungseigenschaften, deutliche Vorteile aufweist.

Die hervorragende Auswaschbarkeit der in dem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenen Polymerkombination zeigt sich insbesondere durch den Vergleich des erfindungsgemäßen Haarsprays 1 mit einem Gehalt an der Polymerkombination aus den Polymeren a) und b) und dem nicht-erfindungsgemäßen Beispiel C, das die der Menge der Polymerkombination aus a) und b) entsprechende Menge an Terpolymer b) (bezogen auf die Festsubstanz) enthält.

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen Gewichtsprocente dar.

Patentansprüche

1. Mittel zur Festigung der Haare auf der Basis einer 1 bis 12 Gewichtsprozent einer Polymerkombination enthaltenden alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkombination aus a) mindestens einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer und b) mindestens einem zu 60 bis 100 Prozent neutralisierten Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Terpolymer besteht, wobei das Copolymer a) und das Terpolymer b) in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 9 bis 9 : 1 enthalten sind.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das Copolymer a) in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es das Terpolymer b) in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Copolymer a) zu Terpolymer b) 2 : 8 bis 8 : 2 beträgt.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Terpolymer b) mit 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-2-pentanol, 1-Amino-2-methyl-2-propanol, 2-Amino-1-butanol, 3-Amino-2-pentanol, 2-Amino-1-phenyl-1-butanol, 2-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, 2-Dimethylamino-2-methyl-1,3-propandiol, tris-(Hydroxymethyl)-dimethylaminomethan, tris-(Hydroxymethyl)-aminomethan oder N¹-(2-Hydroxyethyl)-2-methyl-1,2-propandiamin neutralisiert ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 85 Gewichtsprozent eines Treibmittels enthält und in Form eines Aerosol-Haarsprays oder Aerosol-Haarlackes vorliegt.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Non-Aerosol-Haarsprays oder Non-Aerosol-Haarlackes vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/02661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 A61K7/06 A61K7/11

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 A61K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,91 15187 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 17 October 1991 see page 11, line 10 - line 16; claims 1,4 ---	1-4,6,7
P,A	WO,A,93 09757 (STALLA-BOURDILLON) 27 May 1993 see the whole document ---	1-7
A	DE,A,35 18 847 (CIBA-GEIGY AG) 5 December 1985 see the whole document ---	1-7
A	EP,A,0 116 207 (BEECHAM GROUP PLC) 22 August 1984 see the whole document ---	1-7
A	DE,A,22 63 495 (UNILEVER NV) 4 July 1974 see the whole document -----	1-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 1994

Date of mailing of the international search report

03.02.94

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

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 93/02661

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9115187	17-10-91	US-A- 5104642	14-04-92
		AU-A- 7675091	30-10-91
		CN-A- 1056052	13-11-91
WO-A-9309757	27-05-93	FR-A- 2684000	28-05-93
		AU-A- 3960393	15-06-93
		EP-A- 0572636	08-12-93
DE-A-3518847	05-12-85	NONE	
EP-A-0116207	22-08-84	CA-A- 1214106	18-11-86
		JP-A- 59130208	26-07-84
DE-A-2263495	04-07-74	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02661

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 A61K7/06 A61K7/11

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 5 A61K

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,91 15187 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 17. Oktober 1991 siehe Seite 11, Zeile 10 - Zeile 16; Ansprüche 1,4 ---	1-4,6,7
P,A	WO,A,93 09757 (STALLA-BOURDILLON) 27. Mai 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-7
A	DE,A,35 18 847 (CIBA-GEIGY AG) 5. Dezember 1985 siehe das ganze Dokument ---	1-7
A	EP,A,0 116 207 (BEECHAM GROUP PLC) 22. August 1984 siehe das ganze Dokument ---	1-7
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03.02.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Couckuyt, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,22 63 495 (UNILEVER NV) 4. Juli 1974 siehe das ganze Dokument -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02661

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9115187	17-10-91	US-A- 5104642 AU-A- 7675091 CN-A- 1056052	14-04-92 30-10-91 13-11-91
WO-A-9309757	27-05-93	FR-A- 2684000 AU-A- 3960393 EP-A- 0572636	28-05-93 15-06-93 08-12-93
DE-A-3518847	05-12-85	KEINE	
EP-A-0116207	22-08-84	CA-A- 1214106 JP-A- 59130208	18-11-86 26-07-84
DE-A-2263495	04-07-74	KEINE	