

(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  
23. Dezember 2004 (23.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/110395 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005861

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Mai 2004 (29.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 27 871.0 18. Juni 2003 (18.06.2003) DE

(71) Anmelder: **GOLDSCHMIDT AG** [DE/DE]; Goldschmidtstrasse 100, 45127 Essen (DE).

(72) Erfinder: **PASCALY, Matthias**; Norbertstrasse 43, 45131 Essen (DE). **FLINTROP, Nicole**; Kaiserwerther Strasse 346, 47259 Duisburg (DE). **GRÜNING, Burghard**; Waldsaum 11, 45134 Essen (DE). **LEIDREITER, Holger**; Lange Strasse 41a, 45529 Hattingen (DE). **LERSCH, Peter**; Gudrunstrasse 19, 46537 Dinslaken (DE). **MUSS, Peter**; An der Seilbahn 18, 45359 Essen (DE). **WEITEMEYER, Christian**; Dilldorfer Allee 20, 45257 Essen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **GOLDSCHMIDT AG**; Patentabteilung, Goldschmidtstrasse 100, 45127 Essen (DE).

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

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

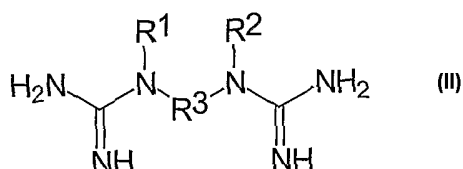
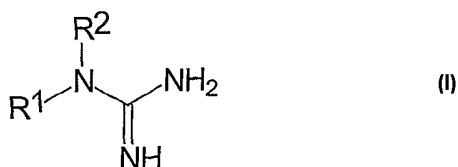
**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

(54) Title: USE OF ALKYL GUANIDINE COMPOUNDS FOR THE TREATMENT AND AFTERTREATMENT OF HAIR

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ALKYLGUANIDIN-VERBINDUNGEN ZUR BEHANDLUNG UND NACHBEHANDLUNG VON HAAREN



(57) Abstract: The invention relates to hair treatment agents and hair aftertreatment agents for improving brushability, hold, untangling, volume, and shine, which are characterized in that at least one of the compounds of general formulas (I) and/or (II) is used as an active substance, among others.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel zur Verbesserung der Kämmbarkeit, Griff, Entwirrbarkeit, Volumen und Glanz, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass als Wirksubstanzen mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) mitverwendet werden.



WO 2004/110395 A1

Verwendung von Alkylguanidin-Verbindungen zur Behandlung und Nachbehandlung von Haaren

Menschliches Haar ist täglich den verschiedensten Einflüssen ausgesetzt. Neben mechanischen Beanspruchungen durch Bürsten, Kämmen, Hochstecken oder Zurückbinden, werden die Haare auch durch Umwelteinflüsse wie z.B. starke UV-Strahlung, Kälte, 5 Wind und Wasser angegriffen. Auch der physiologische Status (z.B. Alter, Gesundheit) der jeweiligen Person beeinflusst die Schädigung der keratinischen Fasern.

Insbesondere aber auch die Behandlung mit chemischen Mitteln 10 verändert Struktur und Oberflächeneigenschaften der Haare. Methoden wie z.B. dass Dauerwellen, Bleichen, Färben, Tönen, Glätten usw., aber auch häufiges Waschen mit aggressiven Tensiden tragen dazu bei, dass mehr oder weniger starke Schäden an der Haarstruktur verursacht werden. Dabei raut sich 15 die Haaroberfläche auf, wodurch es schwer kämmbar sowie brüchig werden kann. So wird z.B. bei einer Dauerwelle sowohl die Cortex als auch die Cuticula des Haares angegriffen. Die Disulfid-Brücken des Cystins werden durch den Reduktionsschritt aufgebrochen und im anschließenden Oxidationsschritt 20 zum Teil zu Cysteinsäure oxidiert. Diese anionischen Strukturen auf der Oberfläche der Haare rufen einen Verlust an Weichheit und Geschmeidigkeit im nassen und trockenen Zustand hervor.

25 Beim Bleichen wird nicht nur das Melanin zerstört, sondern es werden außerdem ca. 15 bis 25 Gew.-% der Disulfid-Bindungen des Cystins bei einer milden Bleiche oxidiert. Bei einer exzessiven Bleichung können es sogar bis zu 45 Gew.-% sein (K. F. de Polo, A Short Textbook of Cosmetology, 2000, Verlag 30 für chemische Industrie, H. Ziolkowsky GmbH).

So ergeben sich aus den chemischen Behandlungen, dem häufigen Waschen oder der UV-Bestrahlung nachteilige mechanische Eigenschaften für das Haar, hervorgerufen durch Entfernung natürlich ausgeschiedener Haarfette bzw. -feuchthaltemittel (Sebum). Es wird dadurch spröde, trocken, glanzlos, porös und fühlt sich rau an. Außerdem ist gründlich gereinigtes Haar für gewöhnlich sehr schwer zu kämmen, sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand, da die einzelnen Haare dazu neigen kraus zu werden und sich zu verknoten. Beim Trocknen legen sich die Haare dann nicht in der gewünschten Art und Weise. Dabei bleiben die Haare schlecht zu kämmen und besitzen zusätzlich noch unvorteilhafte elektrostatische Eigenschaften.

In diesem Zustand ist das Haar für weitere Schädigungen durch Chemikalien, Tenside und Umwelteinflüsse leicht zugänglich, wodurch Haarbruch und Spliss auftreten können. Der also insgesamt unzufriedenstellende Zustand von gereinigtem oder geschädigtem Haar erfordert somit eine anschließende Behandlung durch eine konditionierende Formulierung, um die unerwünschten Eigenschaften der Haare zu verbessern.

Konditioniermittel werden also separat von Shampoos verwendet und sind normalerweise Spülungen, Creme-Emulsionen oder Lotionen wie z.B. Haarspülungen, Haarkuren, Shampoos, Leave-in Konditionierer usw. mit mindestens einer kationischen Komponente.

Für die Definition der Begriffe Konditioniermittel oder conditioner/conditioning agents findet sich in der Literatur eine breite Basis und wird von Breuer et al. "Physical chemistry of hair condition", Cosmetics & Toiletries 94 (1979), 29 und von Edelstein "Hair Conditioners and Conditioning", Cosmetics & Toiletries 100 (1985), 31 definiert als Effekt, der nach einer Haarbehandlung (mit diesen Konditioniermitteln enthaltenden Formulierungen) auftritt und die Haareigenschaften

verbessert in Bezug auf Kämmbarkeit, Formbarkeit, Volumen, Handhabbarkeit und optische Eigenschaften (Breuer) bzw. Kämmbarkeit, Entwirrbarkeit, Glanz, Volumen, Stärke und Formbarkeit (Edelstein).

5

In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2003), 6th ed., "Hair Preparations, 3.2 Conditioning Agents and Treatments" werden Haarkonditioniermittel wie folgt definiert: Haarkonditioniermittel verhindern, verzögern oder verschleiern Veränderungen des Haares, hervorgerufen durch Umwelteinflüsse und chemische Behandlungsmittel. Die Wirkung basiert hauptsächlich auf einer oberflächlichen Veränderung der Haare, wodurch auch dessen Glanz positiv beeinflusst wird. Fast alle modernen Shampoos, Styling-Lotionen und Färbungen enthalten konditionierende Additive, die eine übermäßige mechanische Schädigung des Haares verhindern. Einfache Konditioniermittel sind jedoch für langes oder chemisch behandeltes Haar nicht geeignet. In diesem Fall müssen spezielle konditionierende Additive (zusätzlich) verwendet werden.

20

In der Patentliteratur sind analoge Definitionen zu finden. So wird in WO-A-97/09028 festgestellt, dass eine Konditionierung, d.h. also eine allgemeine Zustandsverbesserung des Haares bewirkt werden kann, indem sich Additive insbesondere an geschädigten Haarbereichen ins Haar eindringen oder sich an solchen Bereichen anlagern und auf diese Weise dessen Allgemeinzustand, beispielsweise dessen Kämmbarkeit, verbessern.

30

In der WO-A-91/04007 wird der "konditionierende Effekt" verstanden als eine Verbesserung der Kämmbarkeit von nassem und trockenem Haar, des Glanzes, des seidigen, glatten und weichen Gefühls sowie der Handhabbarkeit beim Stylen und Legen.

35

Konventionelle Leave-in und rinse-off Konditioniermittel enthalten Fettalkohole zur Einstellung der Viskosität sowie

quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Silicone zur eigentlichen Konditionierung. Dabei neigen die Fettalkohole zur Ablagerung auf den einzelnen Haaren und rufen letztendlich eine Verringerung des Volumens hervor.

5

Die Oberfläche des Haares ist in unbehandeltem Zustand anionisch geladen, hervorgerufen durch Carboxylat und Sulfonsäuregruppen. Daraus ergeben sich die nachteiligen elektrostatischen Eigenschaften. Zur Absättigung der anionischen Ladungen werden in handelsüblichen Haarpflegemitteln hauptsächlich kationische Tenside auf Alkylammonium-Basis oder Silicon-Quats zugemischt. Diese Verbindungen lagern sich aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen an die entgegengesetzt geladene Haaroberfläche, auf der sie eine monomolekulare Schicht bilden und dadurch das Haar hydrophobisieren. Aufgrund der sterischen Hinderung zeigen Alkylammoniumverbindungen jedoch nur einen schwachen durch Coulomb-Wechselwirkungen hervorgerufenen Halt auf Haaren.

Es besteht daher also weiterhin ein Bedarf an vielseitig einsetzbaren Inhaltsstoffen für Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel, die die Kämmbarkeit, den Griff und den Glanz des Haares nachhaltig und in erhöhtem Maße verbessern sowie die unerwünschten Nebenerscheinungen von Haarbehandlungen unterdrücken oder beseitigen.

Vorzugsweise soll ein solcher Wirkstoff bereits in geringen Einsatzkonzentrationen eine deutliche Wirkung hervorrufen, nicht toxisch sein, vorzugsweise natürlichen Ursprungs oder naturidentisch sein, sehr gut vom Haar und der Kopfhaut toleriert werden, eine hohe Verträglichkeit mit anderen Inhaltsstoffen aufweisen und sich problemlos in Haarbehandlungsmitteln und Haarnachbehandlungsmitteln einarbeiten lassen. Besonders wünschenswert ist es, wenn dieser Inhaltsstoff zusätzlich auch die Funktion bestimmter Komponenten ausüben kann,

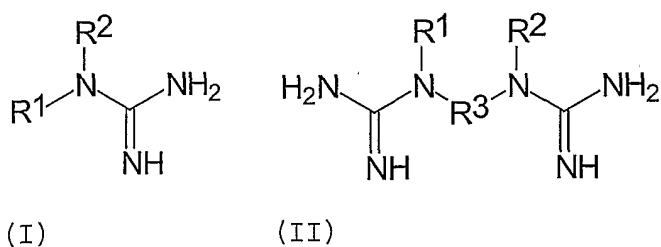
35

die bisher zur Haarbehandlung eingesetzt werden, wie etwa die eines Konditioniermittels.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, einen solchen Wirkstoff zur Verfügung zu stellen, der in der Lage ist, sowohl die sensorischen Eigenschaften von Haaren in trockenem und nassem Zustand zu verbessern, als auch die Schädigung der Haare, verursacht durch Waschen, chemische Behandlungen oder exogene Faktoren, zu beheben und somit also ein breiteres Wirkungsspektrum als Konditioniermittel aufweist.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass sowohl einfache Alkylguanidin-Verbindungen und deren Derivate als auch deren Säure-Konjugate in Zubereitungen zur Behandlung und Nachbehandlung der Haare alle diese gewünschten Kriterien erfüllen und in der Performance handelsübliche Verbindungen deutlich übertreffen.

Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel, enthaltend als Konditioniermittel 0,05 bis 10,0 Gew.-% mindestens einer Alkylguanidin-Verbindung der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II)



und/oder deren Salze oder Hydrate, in denen

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  a) unabhängig voneinander H, ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest, Hydroxyalkyl-, Alkyloxy-, Carboxyalkylreste, mit 2 bis 30 C-

Atomen, vorzugsweise 4 bis 22, insbesondere 6, 8  
oder 16 bis 22 C-Atomen,  
oder

5 b) gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltende  
alicyclische, heterocyclische Verbindungen, die  
eine Ringgröße von 3 bis 10 Atomen, vorzugsweise  
4 bis 6 Atomen, besitzen können, welche weitere,  
gesättigte oder ungesättigte Kohlen-  
wasserstoffsubstituenten mit 1 bis 30 C-Atomen,  
10 vorzugsweise 4 bis 22 C-Atomen, tragen können,  
oder

c) Alkylamidoalkylen- oder Alkylesteralkylenreste,  
die weitere unter a) und b) genannte Struktur-  
elemente enthalten können, mit der Maßgabe, dass  
15 in Verbindungen gemäß Formel (I) mit  $R^1$  = Alkyl-  
amidoalkylen,  $R^2$  nicht Wasserstoff ist,  
und die Strukturelemente a), b), c) untereinander  
und miteinander kombiniert werden können,

$R^3$  Alkylen, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls  
20 Doppelbindungen oder ali- oder heterocyclische  
Komponenten, gesättigt, ungesättigt oder aromatisch,  
mit einer Ringgröße von 3 bis 10 Atomen,  
vorzugsweise mit einer Ringgröße von 4 bis 6 Atomen,  
enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30  
25 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 22 C-Atomen oder in der  
 $R^1$  und  $R^2$  in dem Element  $-N(R^1)-R^3-(R^2)N-$  einen 5 bis  
8-gliedrigen Ring bilden kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von  
30 Alkylguanidin-Verbindungen der allgemeinen Formeln (I)  
und/oder (II) welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass min-  
destens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  ein  $C_8$ - oder ein  $C_{16-22}$ -Alkylrest  
ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Alkylguanidin-Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reste  $R^1$ ,  $R^2$   $C_{12}$ -Alkylreste sind.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Alkylguanidin-Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden Alkylamidoalkylen- oder Alkylesteralkylenreste sind.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Alkylguanidin-Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass  $R^3$  Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise Alkylreste mit 4 bis 18, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen sind und  $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebene Bedeutung haben und vorzugsweise mindestens einmal Wasserstoff sind.

15

Weitere Gegenstände der Erfindung werden durch die Ansprüche gekennzeichnet.

20

Die erfindungsgemäß verwendeten oder mitverwendeten Alkylguanidine, insbesondere die geradkettigen, besitzen sowohl eine gute Stabilität als auch eine gute Formulierbarkeit, rufen bereits in geringen Einsatzkonzentrationen eine deutliche Wirkung hervor, sind nicht toxisch, natürlichen Ursprungs oder naturidentisch, werden sehr gut vom Haar und der Kopfhaut toleriert, weisen eine hohe Verträglichkeit mit anderen Inhaltsstoffen auf und lassen sich problemlos in Haarbehandlungsmitteln einarbeiten. Zusätzlich können sie noch eine leicht antimikrobielle Wirkung aufweisen.

25  
30

Die Herstellung von Alkylguanidinen ist in der DE-C-506 282 (Schering) beschrieben. In dem Verfahren werden Alkylamine in einer alkoholischen Lösung mit Cyanamid in Anwesenheit einer Protonensäure guanidyliert. So werden die Produkte als kristalline Salze erhalten.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß mitverwendeten Alkylguanidine eingesetzten Fettamine werden nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von Fettsäuren mit  $\text{NH}_3$  in Gegenwart von Katalysatoren zum Nitril und anschließender Hydrierung zum primären Amin hergestellt.

Mitverwendete Amine werden aus einzelnen oder Mischungen der Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure, 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure (Ricinolsäure), Dihydroxystearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Petroselininsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Eruca-säure, Gadoleinsäure sowie die bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallenden technischen Mischungen wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und insbesondere Rapsölfettsäure, Sojaölfettsäure, Sonnenblumenölfettsäure, Tallölfettsäure, Kokosöl erhalten. Geeignet sind prinzipiell alle Fettsäuren mit ähnlicher Kettenverteilung. Der Gehalt dieser Fettsäuren bzw. Fettsäureester an ungesättigten Anteilen, wird - soweit dies erforderlich ist - durch die bekannten katalytischen Hydrierverfahren auf eine gewünschte Jodzahl eingestellt oder durch Abmischung von vollhydrierten mit nichthydrierten Fettkomponenten erzielt.

Vorzugsweise werden teilgehärtete  $\text{C}_8$ - $_{18}$ -Kokos- bzw. Palmfettsäuren, Rapsölfettsäuren, Sonnenblumenölfettsäuren Sojaölfettsäuren und Tallölfettsäuren, mit Jodzahlen im Bereich von ca. 80 bis 150 und insbesondere technische  $\text{C}_8$ - $_{18}$ -Kokosfettsäuren eingesetzt, wobei gegebenenfalls eine Auswahl von

cis/trans-Isomeren wie elaidinsäurereiche C<sub>16/18</sub>-Fettsäureschnitte von Vorteil sein können. Sie sind handelsübliche Produkte und werden von verschiedenen Firmen unter deren jeweiligen Handelsnamen angeboten.

5

In den letzten zehn Jahren wurden bereits einige Patentanmeldungen veröffentlicht, in denen die Verwendung von Alkylguanidinen in Haarpflegemitteln beschrieben wird. So wird die wenig spezielle Anwendung als kationisches Tensid in  
10 JP-A-06-263621 (Lion) und in JP-A-11-035424 (Kao) beschrieben. Ebenso unspezifisch ist die beschriebene Verwendung der Verbindungen nach JP-A-06-183931 (Lion) in Haar-Styling-Formulierungen und nach JP-A-10-17442 (Kao) in chemischen Haarbehandlungsmitteln.

15

Die Verwendung von Alkylguanidin-Derivaten ist nach bekanntem Stand der Technik also beschränkt auf die Ausnutzung der tensidischen Eigenschaften zum Einsatz als waschaktive Substanzen. Über die überraschenden guten Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zur Konditionierung von Haaren ist bislang  
20 nichts zu finden.

Als besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung haben sich Alkylguanidine der allgemeinen Formel (I) und/oder  
25 (II) und/oder deren Salze und/oder deren Hydrate erwiesen in denen die Reste R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> mindestens einmal ein C<sub>6</sub>-, C<sub>8</sub>- oder ein C<sub>16-22</sub>-Alkylrest sind.

Zur Salzbildung geeignet sind grundsätzlich alle kosmetisch  
30 unbedenklichen anorganischen oder organischen ein- oder mehrbasischen Säuren wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Heptansäure, Caprylsäure, Nonansäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Cyclopentancarbonsäure, Cyclohexancarbonsäure, Acrylsäure, Methacryl-  
35

säure, Vinylessigsäure, Crotonsäure, 2-/3-/4-Pentensäure, 2-/3-/4-/5-Hexensäure, Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Gadoleinsäure, Sorbinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Pivalinsäure, Ethoxyessigsäure, 5 Phenylessigsäure, Milchsäure, 2-Ethylhexansäure, Oxalsäure, Glycolsäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Glutarsäure, Zitronensäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Benzoessäure, o-/m-/p-Tolylsäure, Phenylessigsäure, 10 Salicylsäure, 3-/4-Hydroxybenzoessäure, Phthalsäuren oder deren ganz oder teilweise hydrierten Derivate wie Hexahydro- oder Tetrahydrophthalsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und deren Gemische sind sehr gut geeignet, insbesondere Milchsäure, Weinsäure, Essigsäure und 15 Salzsäure. Dabei ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung auch möglich, sowohl geeignete Guanidin-Derivate untereinander in Mischungen zu verwenden als auch Mischsalze.

Als erfindungsgemäße, kosmetische Zubereitungen zur Nachbar- 20 handlung, Formgebung und Pflege der Haare werden vor allem solche Haarbehandlungsmittel verstanden, die nach einer chemischen Behandlung der Haare verwendet werden (chemische Haarnachbehandlungsmittel und Haarbehandlungsmittel, durch die die Haarstruktur negativ beeinflusst wird), bei denen 25 eine Verbesserung von Kämmbarkeit, Griff, Entwirrbarkeit, Volumen und Glanz von Haaren durch den Zusatz von Alkylguanidin-Verbindungen erhalten wird.

Alkylguanidine können dabei generell in einer Konzentration 30 von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere in einer Konzentration von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, enthalten sein.

Bei den Haarnachbehandlungsmitteln handelt es sich z.B. um Haarspülungen, Haarkuren, Avivagemittel, Leave-in Konditionierer, Haarshampoos, two-in-one-Shampoos, Festigerformulierungen wie Schaumfestiger, Haarsprays oder Fönlotionen, 5 Haarwässer, Haarspitzenfluids. Sie können als Gel, Emulsion, Lösung, Aerosolspray oder -schaum, Nonaerosolspray oder -schaum vorliegen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen zur Behandlung der Haare nach einer chemischen Behandlung weisen einen 10 pH-Wert von 3 bis 7 auf und enthalten daher bevorzugt eine dafür geeignete wasserlösliche Säure oder ein Puffergemisch, das diesen pH-Wert stabilisiert.

Die erfindungsgemäßen, kosmetischen Zubereitungen zur Behandlung der Haare können neben Alkylguanidin-Verbindungen noch weitere Komponenten enthalten, die für den jeweiligen Anwendungszweck vorteilhaft und/oder üblich sind. 15

So können Shampoos z.B. 3 bis 30 Gew.-% schäumende anionische, zwitterionische, ampholytische und nichtionische Tenside enthalten. Haarspülungen und Haarkuren enthalten 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, Emulgatoren, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, Konsistenzgeber und 0 bis 20 Gew.-% kosmetische Öle pflanzlichen und 25 synthetischen Ursprungs, Emollients, Vitaminpräparate und Proteine. Shampoos, Haarspülungen, Haarkuren und Avivagemittel enthalten außerdem bevorzugt 0 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, kationische Tenside und wasserlösliche 30 Polymere mit quaternären Ammoniumgruppen zur Verringerung der statischen Aufladbarkeit und zur Verbesserung von Kämmbarkeit, Griff und Glanz.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich in der Regel

35

- 5 - um quaternäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Trialkylmethylammoniumsalze und Imidazolinium-Verbindungen. Die langen Alkylketten bestehen aus einer Kohlenstoffkette mit 10 bis 22 C-Atomen, die Gegenionen zum quaternären Stickstoff sind z.B. Halogenide, Sulfat, Acetat, Lactat, Glycolat, Nitrat oder Phosphat. Produkte findet man unter der Bezeichnung Varisoft<sup>®</sup> 300, 432 CG, 442-100 P, BT 85 von Goldschmidt-Rewo, Dehyquart<sup>®</sup> A von  
10 Henkel im Handel;
- um Esterquats, wie sie unter der Bezeichnung Dehyquart<sup>®</sup> F75 von Henkel oder Armocare<sup>®</sup> VGH-70 von Akzo vertrieben werden;
- Alkylamidoquats, wie sie z.B. unter der Bezeichnung Varisoft<sup>®</sup> PATC und RTM 50 von Goldschmidt-Rewo im Handel  
15 sind.

Bei den wasserlöslichen Polymeren mit quaternären Ammoniumgruppen handelt es sich z.B.

- 20 - um kationische Cellulosederivate, wie sie unter der Bezeichnung Celquat<sup>®</sup> H 100 und L 200 von National Starch oder Polymer JR<sup>®</sup> 400 von Amerchol im Handel erhältlich sind,
- 25 - polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter der Bezeichnung Merquat<sup>®</sup> 100 oder Merquat<sup>®</sup> 550 von Calgon im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- 30 - Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylates. Solche Verbindungen sind unter der Bezeichnung Gafquat<sup>®</sup> 735 und Gafquat<sup>®</sup> 744 von ISP im Handel erhältlich,

- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat<sup>®</sup> FC 370, FC 550, FC 905 und HM-552 von BASF angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- 5 - quaternierte Proteinhydrolysate tierischen oder pflanzlichen Ursprungs auf Basis Keratin, Collagen, Elastin, Weizen, Reis, Soja, Milch, Seide, Mais. Solche Produkte werden z.B. unter der Bezeichnung Croquat<sup>®</sup> Wheat und Silk von Croda, Promois<sup>®</sup> W-32CAQ, Silk CAQ, WG CAQ von
- 10 Seiwa Kasei oder Quat-Coll<sup>®</sup> CDMA von Brooks vertrieben,
- Guarhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid,
- aminofunktionelle Polydimethylsiloxane oder hydroxylaminomodifizierte Silicone, wie die Handelsprodukte ABIL<sup>®</sup> Quat 3272 und ABIL<sup>®</sup> Quat 3474 von Goldschmidt, Dow
- 15 Corning<sup>®</sup> 929 Emulsion, Dow Corning<sup>®</sup> 939 von Dow Corning.

Festigerformulierungen sowie andere Haarstyling-Zubereitungen enthalten üblicherweise 0,1 bis 5 Gew.-% filmbildende, in wässrigen oder wässrig-alkoholischen Medien lösliche Polymerisate, gegebenenfalls gemeinsam mit kationischen Tensiden oder kationischen Polymeren. Beispiele für Filmbildner sind

20 Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon Vinylacetat und

25 Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, hochmolekulares Polyethylenglykol oder hochmolekulare Copolymere von Ethylenglykol mit Propylenglykol, Chitosan. Diese Produkte findet man unter der Bezeichnung Luviskol<sup>®</sup> K30, K60, K80, VA37E von BASF oder PVP/VA E335 und PVP K30 von ISP im

30 Handel.

Typische Rahmenrezepturen für die jeweiligen Anwendungen sind bekannter Stand der Technik und sind beispielsweise in den Broschüren der Hersteller der jeweiligen Grund- und Wirk-

stoffe enthalten. Diese bestehenden Formulierungen können in der Regel unverändert übernommen werden. Im Bedarfsfall können zur Anpassung und Optimierung die gewünschten Modifizierungen aber durch einfache Versuche komplikationslos vorgenommen werden.

Eine typische Formulierung für eine Haarspülung/Haarkur enthält beispielsweise:

- 10 a) 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II),
- b) 0,1 bis 5 Gew.-% an Emulgator,
- c) 0,1 bis 5 Gew.-% an Konsistenzgeber,
- d) 0,1 bis 5 Gew.-% an kationischen Tensiden und/oder was-  
15 serlöslichen Polymeren mit quaternären Ammoniumgruppen,
- e) 0 bis 10 Gew.-% an sonstigen kosmetischen Wirkstoffen, Konservierungsmitteln sowie übliche Zusatz- und Hilfsstoffe,
- f) ad 100 Gew.-% Wasser.

20

Ein typische Formulierung für ein Haarshampoo enthält beispielsweise:

- 25 a) 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II),
- b) 3 bis 30 Gew.-% schäumende anionische, amphotere, ampholytische oder nichtionische Tenside,
- c) 0,1 bis 5,0 Gew.-% kationische Tenside und/oder wasserlösliche Polymere mit quaternären Ammoniumgruppen,
- 30 d) 0,1 bis 6,0 Gew.-% Verdicker,
- e) 0 bis 10 Gew.-% an sonstigen kosmetischen Wirkstoffen, Trübungsmitteln, Lösungsmitteln sowie übliche Zusatz- und Hilfsstoffe,
- f) ad 100 Gew.-% Wasser.

35

Bei den Zubereitungen zur chemischen Haarbehandlung, in denen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) mit Erfolg gemäß Anspruch 1 mitverwendet werden können, handelt es sich um Mittel zur dauerhaften Verformung der Haare wie  
5 Dauerwell- und Fixiermittel oder Haarglättungsmittel, farbverändernde Mittel wie Blondiermittel, Oxidationsfärbemittel und Tönungsmittel und -shampoos auf Basis direktziehender Farbstoffe.

10 Solche Zubereitungen können bei einer Dauerwelllösung z.B. 1 bis 10 Gew.-% Thioglykolsäure, Thioglykolsäuresalze oder -ester Dauerwell-Fixiermittel oder Blondiermittel enthalten, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% Oxidationsmittel, wie z.B. Kaliumbromat, Natriumbromat oder Wasserstoffperoxid. Haarglättungs-  
15 mittel basieren auf dem Einsatz starker Basen oder auf Reduktionsmitteln wie z.B. Thioglykolsäuresalzen. Haarfärbemittel enthalten direktziehende Haarfärbemittel oder Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte.

20 Schließlich können die erfindungsgemäßen Zubereitungen weitere kosmetische Hilfs- und Zusatzstoffe, die in solchen Zubereitungen üblich sind, enthalten. Solche Hilfstoffe sind z.B. Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol; Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol, Komplex-  
25 bildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäure, Konservierungsmittel, Antioxidantien, Duftstoffe, Farbstoffe zum Anfärben der kosmetischen Zubereitung, Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP und Styrol-Acrylamid-Copolymere, Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat  
30 und PEG-3-distearat, Pigmente, Lichtschutzmittel, Verdickungsmittel oder Treibmittel.

Die Alkylguanidin-Verbindungen können in den erfindungsgemäßen, kosmetischen Zubereitungen auch mit anderen haarkosmetischen Wirkstoffen (active ingredients) kombiniert werden,  
35

wie z.B. Ceramiden, Pseudoceramiden, Proteinhydrolysaten pflanzlichen oder tierischen Ursprungs auf Basis Keratin, Collagen, Elastin, Weizen, Reis, Soja, Milch, Seide, Mais, aber auch Aminosäuren und Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol, Sebostatika, Vitaminen, Panthenol, Pyrrolidoncarbonsäure, Bisabolol oder Pflanzenextrakten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel erfolgt in der üblichen Weise, wobei die Alkylguanidin-Verbindungen sowohl in der wässrigen als auch in der Ölphase gelöst werden. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt bevorzugt zuletzt durch Zugabe der dafür vorgesehenen Säure und/oder des Puffergemisches.

Im folgenden Text werden einige Herstellungs- und Anwendungsbeispiele sowie Rezepturen angeführt. Diese veranschaulichen den Gegenstand der Erfindung und beschränken diesen nicht.

#### Herstellungsbeispiele:

Darstellung von Octylguanidiniumacetat und C<sub>16-22</sub>-Alkylguanidiniumacetat

30,7 g Octylamin bzw. 70,8 g C<sub>16-22</sub>-Alkylamin (0,2375 mol) werden unter Rühren bei erhöhter Temperatur in 30 ml n-Butanol gelöst. Während der Aufwärmphase werden 14,2 g Essigsäure (0,2365 mol) zugegeben. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 90 °C wird über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 10,0 g Cyanamid (0,2379 mol) in Butanol (ca. 60 ml) zugetropft und der Ansatz bei 90 °C für 3 h weitergerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abgezogen. Das Produkt wird mit Aceton aufgeschlämmt, abfiltriert und mit Diethyl-

ether gewaschen. Das Endprodukt liegt als kristallines farblo-  
ses Pulver vor.

5 Octylguanidiniumacetat:  $^{13}\text{C}$ -NMR, 100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C:  $\delta$  =  
181,0 (1C,  $\text{COOH}_{\text{AcOH}}$ ), 159,3 (1C,  $\text{C}_{\text{Guanidiniumgr.}}$ ), 42,9 (1C,  $\text{CH}_2$ ),  
33,4 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 30,8 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 30,4 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 28,2  
(1C,  $\text{CH}_2$ ), 24,8 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 24,1 (1C,  $\text{CH}_3_{\text{AcOH}}$ ), 14,9 (1C,  $\text{CH}_3$ );  
MALDI-TOF [m/z]: 172,2 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

10  $\text{C}_{16-22}$ -Alkylguanidiniumacetat:  $^{13}\text{C}$ -NMR, 100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 °C:  $\delta$   
= 178,5 (1C,  $\text{COOH}_{\text{AcOH}}$ ), 157,1 (1C,  $\text{C}_{\text{Guanidingr.}}$ ), 40,6 (1C,  $\text{CH}_2$ ),  
31,2 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 28,9 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 28,5 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 28,5 (1C,  
 $\text{CH}_2$ ), 28,1 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 25,9 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 22,5 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 21,8  
15 (1C,  $\text{CH}_3_{\text{AcOH}}$ ), 12,6 (1C,  $\text{CH}_3$ ); MALDI-TOF [m/z]: 284,2 ( $\text{C}_{16}$ -  
Guanidin+ $\text{H}^+$ ), 312,2 ( $\text{C}_{18}$ -Guanidin+ $\text{H}^+$ ), 340,2 ( $\text{C}_{20}$ -Guanidin+ $\text{H}^+$ ),  
368,3 ( $\text{C}_{22}$ -Guanidin+ $\text{H}^+$ ).

Darstellung von Octylguanidiniumchlorid:

20 15,4 g Octylamin (0,1194 mol) und 20 ml n-Butanol werden vor-  
gelegt und unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Während der Auf-  
wärmphase werden 11,0 g Salzsäure (37 %; 0,1137 mol) zugege-  
ben. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 90 °C wird  
über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 5,0 g Cyanamid  
25 (0,1308 mol) in Butanol (ca. 60 ml) zugetropft und der Ansatz  
bei 90 °C für 4 h weitergerührt. Nach dem Abkühlen wird das  
Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck  
abgezogen. Das Produkt wird in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit NaCl-Lösung  
abgetrennt. Trocknung des Produktes erfolgt durch Zugabe von  
30 Ethanol und anschließender Destillation. Das Endprodukt ist  
eine hochviskose farblose Flüssigkeit.

$^{13}\text{C}$ -NMR, 100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C:  $\delta$  = 158,6 (1C,  $\text{C}_{\text{Guanidiniumgr.}}$ ), 42,9 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 42,8 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 33,0 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 30,4 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 29,9 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 27,8 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 23,8 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 14,8 (1C,  $\text{CH}_3$ ); MALDI-TOF [m/z]: 172,2 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ), 192,9 ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ).

5

Darstellung von Octylguanidiniumlactat:

In einem Mehrhalsrundkolben werden 15,4 g Octylamin (0,1194 mol) und 20 ml n-Butanol vorgelegt und unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Während der Aufwärmphase wird 10,2 g Milchsäure (0,1137 mol) zugegeben. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 90 °C wird über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 5,0 g Cyanamid (0,1194 mol) in Butanol (ca. 60 ml) zuge-  
10 tropft und der Ansatz bei 90 °C für 3 h weitergerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abgezogen. Das Produkt wird mit Aceton aufgeschlämmt, abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Endprodukt liegt als kristallines farbloses Pulver vor.

20

$^{13}\text{C}$ -NMR, 100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 20 °C:  $\delta$  = 182,4 (1C,  $\text{COOH}_{\text{Milchs.}}$ ), 158,7 (1C,  $\text{C}_{\text{Guanidiniumgr.}}$ ), 69,6 (1C,  $\text{COH}_{\text{Milchs.}}$ ), 42,5 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 33,0 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 30,34 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 30,0 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 27,8 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 23,7 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 21,7 (1C,  $\text{CH}_3_{\text{Milchs.}}$ ), 14,5 ( $\text{CH}_3$ ),  
25 MALDI-TOF [m/z]: 172,1 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

Darstellung von Hexan-1,6-diguanidiniumacetat:

36,27 g (0,312 mol) 1,6-Diaminohexan, 37,49 g (0,624 mol) Essigsäure und 180 ml n-Butanol werden vorgelegt und auf 90 °C erwärmt. Das Cyanamid wird in 80 ml 1-Butanol gelöst und bei 90 °C über 3 Stunden kontinuierlich zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe lässt man 4 Stunden bei 90 °C nachreagieren. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel abge-  
30 zogen. Danach kristallisiert man aus Wasser um, wäscht den

35

Rückstand 2 mal mit je 50 ml Aceton und trocknet das Produkt bei 60 °C im Vakuum. Das Endprodukt wird als kristallines hellbeiges Pulver erhalten.

5  $^{13}\text{C}$ -NMR, 100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 20 °C:  $\delta = 181,1$  (2C,  $\text{COOH}_{\text{AcOH}}$ ), 156,6 (2C,  $\text{C}_{\text{Guanidiniumgr.}}$ ), 40,9 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 27,6 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 25,3 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 23,2 (2C,  $\text{CH}_3_{\text{AcOH}}$ ); MALDI-TOF [m/z]: 201,2 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

Darstellung von N,N-Dibutylguanidiniumacetat:

10 55,86 g (0,432 mol) Dibutylamin, 25,96 g (0,432 mol) Essigsäure und 100 ml 1-Butanol werden vorgelegt und auf 90 °C erwärmt. Das Cyanamid wird in 60 ml n-Butanol gelöst und bei 90 °C über 3 Stunden kontinuierlich zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe lässt man 4 Stunden bei 90 °C nachreagieren. Bei 76 °C wird das ausgefallene Salz abfiltriert und 2 mal mit je 50 ml Aceton gewaschen. Am Rotationsverdampfer wird das Produkt bei 60 °C im Vakuum getrocknet, und das Endprodukt wird als farblose kristalline Substanz erhalten.

20  $^{13}\text{C}$ -NMR, 100 MHz, Ethanol- $\text{d}_6$ , 20 °C:  $\delta = 178,8$  (1C,  $\text{COOH}_{\text{AcOH}}$ ), 155,9 (1C,  $\text{C}_{\text{Guanidiniumgr.}}$ ), 48,1 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 29,0 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 23,3 (1C,  $\text{CH}_3_{\text{AcOH}}$ ), 19,2 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 12,9 (2C,  $\text{CH}_2$ ); MALDI-TOF [m/z]: 172,2 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

25

#### Anwendungsbeispiele:

Für die anwendungstechnische Beurteilung werden Haartressen, die für sensorische Tests verwendet werden, durch eine Dauerwellbehandlung und eine Bleichbehandlung standardisiert vorgeschädigt. Dazu werden friseurübliche Produkte verwendet.

30

Materialien:

- Dauerwell-Flüssigkeit (z.B. "ondi" , Wella)
- Fixierung (z.B. "neutrafix", Wella)
- 5 - Blondierpulver (z.B. "blondor special", Wella)
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (z.B. "Welloxyd 9 %", Wella)
- Shampoo ohne Pflegeanteil (z.B. Natriumlaurylethersulfat (12 % WAS), NaCl verdickt)
- Bechergläser
- 10 - Haar-Färbe-Pinsel

Die Behandlung wird in der folgenden Reihenfolge durchgeführt:

15 1. Dauerwell-Behandlung:

Die Haartressen werden mit der Dauerwellflüssigkeit angefeuchtet (Gewichtsverhältnis Haar : Flüssigkeit = 1 : 2). Nach einer Einwirkzeit von 15 min bei Raumtemperatur in einem abgedeckten Becherglas wird die Dauerwellflüssigkeit 2 min sorgfältig ausgespült. Anschließend werden die Haarsträhnen mit einem Handtuch sanft ausgedrückt.

Die Fixierung (Verhältnis Haar : Flüssigkeit = 1 : 2) hat eine Einwirkzeit von 10 min bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Fixierung sorgfältig 2 min ausgespült.

Die Haare werden anschließend über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet.

30

2. Bleich-Behandlung:

Das Blondierpulver und das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> werden zu einer Paste (Gewichtsverhältnis Pulver: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2 : 3) verarbeitet. Dann wird die Paste sofort auf die dauergewellten Haare

35

mit einem Pinsel aufgetragen. Die Einwirkzeit beträgt 30 min bei Zimmertemperatur. Anschließend wird die Blondierpaste unter fließendem Wasser 2 min ausgespült. Dann wird das Haar mit einem Shampoo ohne Conditioner 1 min gewaschen (Shampooenge: 0,5 ml/Hairstress) und dann für 1 min ausgespült.

Bevor die vorgeschädigten Haarsträhnen für Sensorik-Tests verwendet werden, werden sie über Nacht (12 h) bei Raumtemperatur getrocknet.

#### Testrezeptur:

Die Testrezeptur enthält die erfindungsgemäßen konditionierenden Produkte bzw. die erfindungsgemäße Kombination von Produkten in einer kosmetisch akzeptablen Form. Als Testrezepturen können Haarshampoos, Haarspülungen, Haarkuren (Hair Balm), Leave-in Konditionierer und andere Formulierungen verwendet werden. Zum Vergleich werden Vergleichsmuster des Standes der Technik getestet. Diese Vergleichstestrezepturen enthalten Produkte oder Kombinationen von Produkten die dem Stand der Technik entsprechen.

Standardisierte Behandlung von vorgeschädigten Haarsträhnen mit konditionierenden Proben:

Die, wie oben beschrieben, vorgeschädigten Haarsträhnen werden wie folgt mit der oben beschriebenen konditionierenden Spülung behandelt: Die Haarsträhnen werden unter fließendem, warmem Wasser benetzt. Das überschüssige Wasser wird leicht von Hand ausgedrückt, dann wird die Spülung aufgebracht und sanft im Haar eingearbeitet (1 ml/Haarsträhne (2 g)). Nach einer Verweilzeit von 1 min wird die Haarsträhne für 1 min gespült. Vor der sensorischen Beurteilung wird das Haar an

der Luft bei 50 % Luftfeuchtigkeit und 25 °C für mindestens 12 h getrocknet.

Beurteilungskriterien:

5

Die sensorische Bewertung erfolgt nach Noten, die auf einer Skala von 1 bis 5 vergeben werden, wobei 1 die schlechteste und 5 die beste Bewertung ist.

10 Tabelle 1:

Nasskämmbarkeit:

5	Grobe Zahnung [des Kamms]	Keine Knoten, das Haar ist leicht entwirrbar
	feine Zahnung	Sehr leichtes Durchkämmen, kein Widerstand spürbar
4	grobe Zahnung	Einzelne Knoten. Das Haar ist leicht entwirrbar
	feine Zahnung	Leichtes Durchkämmen, geringer Widerstand spürbar
3	grobe Zahnung	Wenige Knoten, geringer Widerstand
	feine Zahnung	Etwas Widerstand spürbar, der nach mehrmaligem Kämmen nachlässt
2	grobe Zahnung	Einige Knoten, merklicher Widerstand
	feine Zahnung	Merklicher Widerstand, der nach mehrmaligem Kämmen nicht nachlässt
1	grobe Zahnung	Viele Knoten, starker Widerstand
	feine Zahnung	Sehr starker Widerstand, manchmal ist das Haar nicht durchkämmbar

Tabelle 2:

Nassgriff:

5	sehr glatt, weich aber trotzdem schön fest, griffig, nicht schmierig/klebrig (keine Rückstände fühlbar)
4	glatt und weich und/oder nur geringe Rückstände spürbar
3	glatt, etwas hart und/oder etwas Rückstände spürbar
2	hart und/oder merkliche schmierige, wachsige Rückstände
1	sehr hart, rauh, stumpf und/oder extrem schmierig, klebrig (deutlich spürbare schmierige, wachsige Rückstände spürbar)

5 Tabelle 3:

Trockenkämmbarkeit:

5	grobe Zahnung	keine Knoten, das Haar ist leicht entwirrbar
	feine Zahnung	sehr leichtes Durchkämmen, kein Widerstand spürbar, das Haar lädt sich nicht auf
4	grobe Zahnung	einzelne Knoten, das Haar ist leicht entwirrbar
	feine Zahnung	leichtes Durchkämmen, geringer Widerstand spürbar, Haar lädt sich minimal auf
3	grobe Zahnung	wenige Knoten, geringer Widerstand
	feine Zahnung	etwas Widerstand spürbar, der nach mehrmaligem Kämmen nachlässt, Haar lädt sich wenig auf
2	grobe Zahnung	einige Knoten, merklicher Widerstand
	feine Zahnung	merklicher Widerstand, der nach mehrmaligem Kämmen nicht nachlässt, Haar lädt sich auf
1	grobe Zahnung	viele Knoten, starker Widerstand
	feine Zahnung	sehr starker Widerstand, manchmal ist das Haar nicht durchkämmbare, Haar lädt sich deutlich auf

Tabelle 4:

Trockengriff:

5	sehr glatt, weich aber trotzdem fest, voll, griffig
4	glatt und weich
3	glatt, leicht hart und/oder leicht stumpf (Rückstände)
2	hart, etwas stumpf
1	rau, hart, trocken, stumpf (Rückstände)

5 Tabelle 5:

Trocken-Aussehen:

5	extrem glänzend
4	glänzend
3	etwas glänzend
2	wenig glänzend, leicht stumpf
1	stumpf, kein Glanz

10 Um das Volumen zu beurteilen, wird die Haarsträhne leicht geschüttelt, indem sie an der Klebestelle gehalten wird.

Tabelle 6:

Beurteilungskriterien des Haarvolumens:

5	lockerer, bauschiger Fall, $\emptyset$ im Spitzenbereich rel. groß
4 bis 2	Zwischenstufen
1	Haar hängt schwer herab, $\emptyset$ unterhalb der Bündelung ähnlich dem Spitzenbereich

- 5 Zur Ermittlung des elektrostatischen Verhaltens der Haarsträhne wird ein sog. "Fly-Away-Test" durchgeführt. Dabei wird die Übertragung von elektrostatischer Ladung auf eine Haarsträhne durch Kämmen bestimmt. Gemessen wird die Aufspreizung der Haarsträhne durch elektrostatische Abstoßung
- 10 der Haare untereinander. Zum Vergleich wird dieser Messwert für jedes Konditioniermittel relativ zum Messwert der Kontrollprobe angegeben (Reduktion der Aufspreizung gegenüber der Kontrollprobe).
- 15 Zur Angabe einer Gesamtbewertung der Konditioniereigenschaften wird aus den einzelnen Bewertungen der Entwirrbarkeit, Nasskämmbarkeit, Nassgriff, Trockenkämmbarkeit, Trockengriff, Aussehen und Volumen ein Mittelwert gebildet.

Testergebnisse:

Tabelle 7:

5 Verwendete Formulierungen einfacher Haarspülungen mit und ohne erfindungsgemäßer Alkylguanidinium-Verbindungen:

	Haarspülung Typ A	Haarspülung Typ B	Haarspülung Typ C
		nicht erfindungsgemäß	
Alkylguanidinium- Verbindung [Gew.-%]	2,0	-	-
Konditioniermittel des Standes der Technik [Gew.-%]	-	2,0	-
Ceteareth-25 [Gew.-%]	0,5	0,5	0,5
Cetylalcohol [Gew.-%]	2,0	2,0	2,0
HCl	ad pH = 5	ad pH = 5	ad pH = 5
Wasser [Gew.-%]	ad 100	ad 100	ad 100

10 In den folgenden Tabellen (Tab. 8a und 8b) sind die Ergebnisse der sensorischen Beurteilung der wie oben beschrieben durchgeführten Behandlung der Haarstränchen mit erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Vergleichsbeispielen (Formulierungen nach Tab. 7) zusammengefasst.

Tabelle 8a:  
 Ergebnisse der sensorischen Beurteilung nach Behandlung von Haarsträhnchen mit Formulierungen nach  
 Tab. 7

Testformulierung	Sensorische Bewertungen									
	Ent- wirrung nass	Kämmbar- keit nass	Griff nass	Kämmbar- keit trocken	Griff trocken	Glanz	Volumen	Gesamt- bewertung (Mittelwert)		
Verbindungen nach Formel (I) mit $R^1 = H$ vorliegend als Essigsäuresalz										
HSP A mit $R^2 = C_4$	4,0	3,8	4,7	4,7	5,0	4,3	3,6	4,3		
HSP A mit $R^2 = C_{16}$	4,7	4,0	4,7	4,7	4,7	4,0	4,4	4,5		
HSP A mit $R^2 = C_{18}$	3,8	3,8	4,2	4,2	4,5	3,4	4,5	4,1		
HSP A mit $R^2 = C_{22}$	4,5	4,2	4,8	4,2	4,5	4,4	5,0	4,5		
HSP B	3,7	3,7	4,0	4,5	4,2	3,3	4,6	4,0		
Vergleichsrezeptur mit Cetrimonium Chloride (Industriestandard)										
HSP C	1,3	1,7	1,7	3,0	3,0	3,7	4,0	2,6		
Vergleichsrezeptur (Kontroll-Basis)										

HSP: Haarspülung

Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen gute konditionierende Eigenschaften ergeben, die zum Teil deutlich besser sind als die des Industriestandards Cetrimonium Chlorid.

5

Tabelle 8b:  
 Ergebnisse der sensorischen Beurteilung nach Behandlung von Haarsträhnen mit Formulierungen nach Tab. 7

Testformulierung gemäß Tab. 7	Sensorische Bewertungen							Gesamt- bewertung (Mittelwert)
	Ent- wirrung nass	Kämmbar- keit nass	Griff nass	Kämmbar- keit trocken	Griff trocken	Glanz	Volumen	
mit Verbindungen nach Formel (I)								
HSP A mit $R^1 = H$ ; $R^2 = C_6$ ; Lactat	4,0	3,8	4,7	4,7	5,0	4,3	3,6	4,3
HSP A mit $R^1 = H$ ; $R^2 = C_{12}$ ; Lactat	4,3	4,0	4,7	4,7	4,5	4,0	3,6	4,3
HSP A mit $R^1 = H$ ; $R^2 = Oleyl$ ; Acetat	4,8	4,3	4,7	4,7	4,3	4,0	4,4	4,5

HSP A mit $R^1 = H$ ; $R^2 = \text{Coco}$ ; Acetat	4,7	4,3	4,5	4,7	4,5	4,3	4,0	4,4
HSP A mit $R^1 = H$ ; $R^2 = \text{Benzyl}$ ; Acetat	2,3	2,0	2,3	2,0	3,0	4,7	4,3	2,9
HSP A mit $R^1 = C_4$ ; $R^2 = C_4$ ; Acetat	2,7	2,3	2,0	2,7	2,3	3,0	3,7	2,7
HSP A mit $R^1 = C_8$ ; $R^2 = C_8$ ; Acetat	4,3	4,3	4,3	4,7	4,3	4,0	4,0	4,3
HSP A mit $R^1 = H$ ; $R^2 = H(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{14}$ ; Acetat	4,3	4,7	4,3	4,0	4,3	3,8	4,7	4,2
HSP A mit $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; $R^2 = \text{Palmoylethylamid}$ ; Acetat	4,7	4,7	4,0	4,3	4,3	4,3	4,0	4,4

HSP A mit $R^1 = H$ ; $R^2 = 6$ -capronsäure- butylamid; Phosphat	2,3	2,3	2,3	2,5	2,3	3,0	4,0	2,7
HSP A mit $R^1 = H$ ; $R^2 =$ Alkyldimethicon; Acetat	5,0	4,7	4,3	4,3	4,3	3,7	3,3	4,2
HSP A mit $R^1 + R^2 + N =$ $(-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-)$ ; Acetat	1,3	1,7	1,7	3,0	3,0	3,7	4,0	2,6
HSP mit Verbindungen gemäß Formel (II):								
HSP A mit $R^1, R^2 = H$ ; $R^3 = C_6$ ; Acetat	4,7	4,3	4,3	4,3	4,0	4,3	4,0	4,3
HSP A mit $R^1, R^2 = H$ ; $R^3 = C_{12}$ ; Acetat	4,3	4,3	4,7	4,3	4,5	4,0	3,6	4,3

Vergleichsrezepturen													
HSP B mit Cetrimonium Chloride (Industriestandard)	3,7	3,7	4,0	4,5	4,2	3,3	4,6	4,0					4,0
HSP B mit Arginin	1,3	1,7	1,7	3,0	3,0	3,7	4,0	2,6					
HSP C (Kontroll-Basis)	1,3	1,7	1,7	3,0	3,0	3,7	4,0	2,6					

HSP: Haarspülung

Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen gute konditionierende Eigenschaften ergeben, die zum Teil deutlich besser sind als die des Industriestandards Cetrimonium-Chlorid.

5

Kombinationen von verschiedenen Konditioniermitteln mit Alkylguanidinium-Verbindungen wurden in einfachen Haarspülungen getestet. Die Formulierungen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

10

Tabelle 9:

Testformulierung einer einfachen Haarspülung zur Kombination verschiedener Konditioniermittel mit den erfindungsgemäßen Alkylguanidinium-Verbindungen:

15

	Haarspülung Typ D (erfindungs- gemäß)
Alkylguanidinium-Verbindung [Gew.-%]	1,0
Konditioniermittel des Standes der Technik [Gew.-%]	1,0
Ceteareth-25 [Gew.-%]	0,5
Cetylalcohol [Gew.-%]	2,0
HCl	ad pH = 5
Wasser [Gew.-%]	ad 100

In der folgenden Tabelle (Tab. 10) sind die Ergebnisse der sensorischen Beurteilung der wie oben beschrieben durchgeführten Behandlung der Haarstränchen mit erfindungsgemäßen Verbindungen in Kombination mit herkömmlichen Konditioniermitteln bzw. Vergleichsbeispielen (Formulierungen nach Tab. 7 und 9) zusammengefasst.

Tabelle 10:

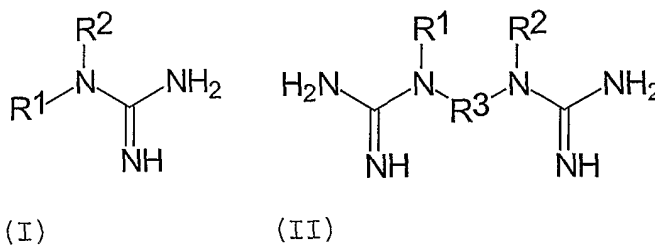
Ergebnisse der sensorischen Beurteilung nach Behandlung von Haarstränchen mit Formulierungen nach Tab. 7 und 9 zum Vergleich der Wirkung bei Kombination der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Konditioniermitteln des Standes der Technik:

Testformulierung Haarspülung Typ	Verwendete Verbindungen		Sensorische Bewertungen		
	Verwendete Alkylguanidinium Verbindung nach Formel (I) mit $R^1 = H$ vorliegend als Essigsäuresalz	Konditioniermittel des Standes der Technik	Kämmbarkeit nass	Griff trocken	Gesamt bewertung (Mittelwert)
HSP A (erfindungsgemäß)	HSP A mit $R^2 = C_{22}$	-	4,2	4,5	4,5
HSP D (erfindungsgemäß)	HSP A mit $R^2 = C_{22}$	Cetrimonium Chloride	4,4	4,6	4,6
HSP D (erfindungsgemäß)	HSP A mit $R^2 = C_{22}$	Behentrimonium Chloride	4,9	4,8	4,8
HSP D (erfindungsgemäß)	HSP A mit $R^2 = C_{22}$	Distearyldimonium Chloride	4,1	4,4	4,3
HSP D (erfindungsgemäß)	HSP A mit $R^2 = C_{22}$	Quaternium-80 (ABIL Quat 3474, Degussa Care Specialties)	5,0	5,0	5,0
HSP B (Vergleichsrezeptur)	-	Cetrimonium Chloride	3,7	4,2	4,0
HSP B (Vergleichsrezeptur)	-	Behentrimonium Chloride	4,8	4,3	4,6
HSP B (Vergleichsrezeptur)	-	Distearyldimonium Chloride	3,6	3,9	4,0
HSP B (Vergleichsrezeptur)	-	Quaternium-80 (ABIL Quat 3474, Degussa Care Specialties)	4,5	4,0	4,2
HSP C (Vergleichsrezeptur; Kontroll-Basis)	-	-	1,7	3,0	2,6

Die Beispiele zeigen, dass bei der erfindungsgemäßen Verwendung des Alkylguanidiniumderivates in Haarspülungen eine weitere Verbesserung erreicht werden kann, wenn zusätzlich zu der Alkylguanidiniumverbindung noch weitere Konditioniermittel des Standes der Technik verwendet werden. Solche Haarspülungen mit Kombinationen aus Konditioniermitteln des Standes der Technik und Alkylguanidiniumderivaten werden in der Konditionierwirkung besser bewertet als die Haarspülungen, die die jeweiligen einzelnen Inhaltsstoffe enthalten.

Patentansprüche:

1. Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel,  
 enthaltend als Konditionierungsmittel 0,05 bis 10,0 Gew.-%  
 5 mindestens einer Alkylguanidin-Verbindung der allgemeinen  
 Formeln (I) und/oder (II)



und/oder deren Salze oder Hydrate, in denen

10

- $\text{R}^1, \text{R}^2$  a) unabhängig voneinander H, ein gegebenenfalls  
 verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen  
 enthaltender Kohlenwasserstoffrest, Hydroxyalkyl-, Alkyloxy-, Carboxyalkylreste, mit  
 15 2 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 22,  
 insbesondere 6, 8 oder 16 bis 22 C-Atomen,  
 b) gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltende  
 alicyclische, heterocyclische Verbindungen,  
 die eine Ringgröße von 3 bis 10 Atomen,  
 20 vorzugsweise 4 bis 6 Atomen, besitzen können,  
 oder aromatische Verbindungen welche  
 weitere, gesättigte oder ungesättigte  
 Kohlenwasserstoffsubstituenten mit 1 bis 30  
 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 22 C-Atomen,  
 25 tragen können,  
 c) Alkylamidoalkylen- oder Alkylesteralkylen-  
 reste, die weitere unter a) und b) genannte  
 Strukturelemente enthalten können, mit der  
 Maßgabe, dass in Verbindungen gemäß Formel

- (I) mit  $R^1$  = Alkylamidoalkylen,  $R^2$  nicht Wasserstoff ist,  
und die Strukturelemente a), b), c) untereinander und miteinander kombiniert werden können,
- 5  $R^3$  Alkylen, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen oder ali- oder heterocyclische Komponenten, gesättigt, ungesättigt oder aromatisch, mit einer Ringgröße von 3 bis 10 Atomen, vorzugsweise mit einer Ringgröße von 4 bis 6 Atomen, enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 22 C-Atomen oder in der  $R^1$  und  $R^2$  in dem Element  $-N(R^1)-R^3-(R^2)N-$  einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden kann.
- 10
- 15
2. Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  ein  $C_8$ - oder ein  $C_{16-22}$ -Alkylrest ist.

20

  3. Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_4$ -,  $C_{10}$ -,  $C_{18}$ -, Cocos- oder Talgfettsäure- oder Isotridecyl-Alkylreste sind.

25

  4. Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  gleiche oder verschiedene Alkylamidoalkylen- oder Alkylesteralkylenreste sind.

30

  5. Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Konsistenzgeber, 0 bis 10 Gew.-% eines

35

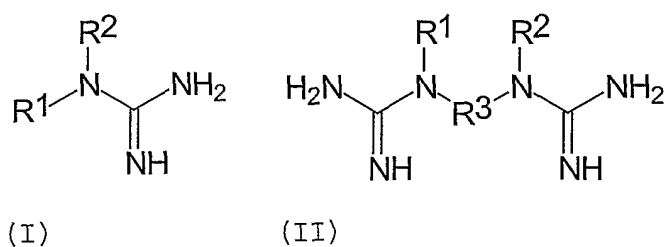
oder mehrerer, vorzugsweise kationischer, Tenside, 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer kosmetischer Öle oder Emollients sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Konzentrationen.

5

6. Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend zusätzlich ein oder mehrere haarkosmetische Wirkstoffe ausgesucht aus der Gruppe der Proteinhydrolysate pflanzlichen oder tierischen Ursprungs auf Basis Keratin, Collagen, Elastin, Weizen, Reis, Soja, Milch, Seide, Mais oder Vitamine, Panthenol, Pyrrolidincarbonsäure, Bisabolol, Pflanzenextrakte, Kreatin, Ceramide.

7. Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel zur kosmetischen Behandlung des Haares und der Kopfhaut gegen Schuppenbefall, enthaltend mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II)

20



und/oder deren Salze oder Hydrate, in denen

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> a) unabhängig voneinander H, ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest, Hydroxyalkyl-, Alkyloxy-, Carboxyalkylreste, mit 2 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 22, insbesondere 6, 8 oder 16 bis 22 C-Atomen,

25

- 5 b) gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltende alicyclische, heterocyclische Verbindungen, die eine Ringgröße von 3 bis 10 Atomen, vorzugsweise 4 bis 6 Atomen, besitzen können, oder aromatische Verbindungen welche weitere, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffsubstituenten mit 1 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 22 C-Atomen, tragen können,
- 10 c) Alkylamidoalkylen- oder Alkylesteralkylenreste, die weitere unter a) und b) genannte Strukturelemente enthalten können, mit der Maßgabe, dass in Verbindungen gemäß Formel (I) mit  $R^1$  = Alkylamidoalkylen,  $R^2$  nicht
- 15 Wasserstoff ist,
- und die Strukturelemente a), b), c) untereinander und miteinander kombiniert werden können,
- $R^3$  Alkylen, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen oder ali- oder heterocyclische Komponenten, gesättigt, ungesättigt
- 20 oder aromatisch, mit einer Ringgröße von 3 bis 10 Atomen, vorzugsweise mit einer Ringgröße von 4 bis 6 Atomen, enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 22 C-Atomen oder in der  $R^1$  und  $R^2$  in dem Element  $-N(R^1)-R^3-(R^2)N-$  einen 5 bis 8-gliedrigen Ring bilden kann.
- 25
- 30 8. Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen nach Anspruch 7 für kosmetische Formulierungen zur Behandlung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei von Fettalkoholen sind.

9. Verwendung der Haarbehandlungsmittel und Haarnachbehandlungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Haarshampoo, Haarkonditioniermittel oder Leave-in Formulierungen.

5

10. Verwendung der Alkylguanidin-Verbindungen gemäß den allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) in Anspruch 1 zur Verbesserung des Weichgriffs und zur antistatischen Ausrüstung von keratinischen Fasern.

10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005861

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 A61K7/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ; WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0176, no. 27 (C-1131), 19 November 1993 (1993-11-19) & JP 5 194150 A (LION CORP), 3 August 1993 (1993-08-03) abstract	1-3,5-7, 9,10
X	US 4 975 275 A (J. MITAMURA ET AL) 4 December 1990 (1990-12-04) claims; tables 2,3	1,5-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 035424 A (KAO CORP), 9 February 1999 (1999-02-09) abstract	1,5-10
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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	*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	
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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	
*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)	*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.	
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*G* document member of the same patent family	
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center;">20 October 2004</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">28/10/2004</p>	
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  <p style="text-align: center;">Boeker, R</p>	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005861

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 035425 A (KAO CORP), 9 February 1999 (1999-02-09) abstract -----	5-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 035546 A (KAO CORP), 9 February 1999 (1999-02-09) abstract -----	1,2,5-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 November 1997 (1997-11-28) & JP 9 194333 A (KAO CORP), 29 July 1997 (1997-07-29) abstract -----	1,5-10
X	US 2002/172655 A1 (T. HIWATASHI ET AL) 21 November 2002 (2002-11-21) paragraph '0007!; claims -----	1,5-10
A	EP 1 285 647 A (AJINOMOTO KK) 26 February 2003 (2003-02-26) claims -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/005861

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 5194150	A	03-08-1993	NONE	
US 4975275	A	04-12-1990	JP 2243614 A JP 2536109 B2 DE 3941534 A1	27-09-1990 18-09-1996 21-06-1990
JP 11035424	A	09-02-1999	NONE	
JP 11035425	A	09-02-1999	NONE	
JP 11035546	A	09-02-1999	NONE	
JP 9194333	A	29-07-1997	JP 3453021 B2	06-10-2003
US 2002172655	A1	21-11-2002	EP 1236744 A2 EP 1462463 A1 JP 2002327015 A	04-09-2002 29-09-2004 15-11-2002
EP 1285647	A	26-02-2003	EP 1285647 A2 JP 2003137748 A US 2003108508 A1	26-02-2003 14-05-2003 12-06-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/005861

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 A61K7/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0176, Nr. 27 (C-1131), 19. November 1993 (1993-11-19) & JP 5 194150 A (LION CORP), 3. August 1993 (1993-08-03) Zusammenfassung	1-3, 5-7, 9, 10
X	US 4 975 275 A (J. MITAMURA ET AL) 4. Dezember 1990 (1990-12-04) Ansprüche; Tabellen 2, 3	1, 5-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 035424 A (KAO CORP), 9. Februar 1999 (1999-02-09) Zusammenfassung	1, 5-10
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/>
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
20. Oktober 2004		28/10/2004
Name und Postanschrift der Internationalen 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  Boeker, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/005861

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 035425 A (KAO CORP), 9. Februar 1999 (1999-02-09) Zusammenfassung -----	5-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 035546 A (KAO CORP), 9. Februar 1999 (1999-02-09) Zusammenfassung -----	1,2,5-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 11, 28. November 1997 (1997-11-28) & JP 9 194333 A (KAO CORP), 29. Juli 1997 (1997-07-29) Zusammenfassung -----	1,5-10
X	US 2002/172655 A1 (T. HIWATASHI ET AL) 21. November 2002 (2002-11-21) Absatz '0007!; Ansprüche -----	1,5-10
A	EP 1 285 647 A (AJINOMOTO KK) 26. Februar 2003 (2003-02-26) Ansprüche -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005861

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 5194150	A	03-08-1993	KEINE	
US 4975275	A	04-12-1990	JP 2243614 A	27-09-1990
			JP 2536109 B2	18-09-1996
			DE 3941534 A1	21-06-1990
JP 11035424	A	09-02-1999	KEINE	
JP 11035425	A	09-02-1999	KEINE	
JP 11035546	A	09-02-1999	KEINE	
JP 9194333	A	29-07-1997	JP 3453021 B2	06-10-2003
US 2002172655	A1	21-11-2002	EP 1236744 A2	04-09-2002
			EP 1462463 A1	29-09-2004
			JP 2002327015 A	15-11-2002
EP 1285647	A	26-02-2003	EP 1285647 A2	26-02-2003
			JP 2003137748 A	14-05-2003
			US 2003108508 A1	12-06-2003