

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87118483.4

51 Int. Cl.4: **A61K 7/11**

22 Anmeldetag: 14.12.87

30 Priorität: 22.12.86 DE 3643897

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.07.88 Patentblatt 88/28

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

72 Erfinder: **Giede, Karl**
Schlehenweg 12
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: **Höffkes, Horst, Dr.**
Carlo-Schmid-Strasse 113
D-4000 Düsseldorf-Hellerhof(DE)

54 **Haarfestlegemittel.**

57 Haarfestlegemittel in Form wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Zubereitungen enthalten als Filmbildner carboxylgruppenhaltige Polymere, deren Carboxylgruppen zu 50 bis 90 Mol% mit Alkanolaminen und zu 10 bis 50 Mol% mit Ammoniak neutralisiert sind. Trotz eines niedrigen Alkoholgehaltes von 0 bis 15 Gew.-% sind die Filmbildner gut gelöst, bleiben aber nach der Anwendung auf dem Haar infolge der Flüchtigkeit des Ammoniaks in teilneutralisiertem Zustand zurück und bewirken so eine dauerhafte Festigung.

EP 0 274 086 A2

"Haarfestlegemittel"

Gegenstand der Erfindung sind Haarfestlegemittel in Form von wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Zubereitungen mit einem Gehalt an durch Neutralisation gelösten, carboxylgruppenhaltigen Polymeren.

Ursprünglich wurden Haarsprays in Form von alkoholischen Lösungen wasserunlöslicher Harze formuliert. Diese Produkte hatten den Nachteil, daß sie das Haar klebrig machten und schwer wieder aus dem Haar entfernt werden konnten. Einen merklichen Fortschritt stellte daher die Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Harzen dar, die durch Neutralisation in Wasser oder wäßrig-alkoholischer Lösung löslich gemacht werden konnten und die sich später wesentlich leichter wieder aus dem Haar entfernen lassen. Über solche Harze und deren Anwendung wird in *Cosmetics & Toiletries* Vol. 94 (April 1979), Seiten 75 bis 76 berichtet.

Die günstigsten Anwendungseigenschaften weisen solche carboxylgruppenhaltigen Harze auf, wenn die Carboxylgruppen nur zu etwa 50 bis 90 Mol% neutralisiert sind. Sie sind dann zwar schon gut aus dem Haar auswaschbar, bewirken aber noch eine hohe Flexibilität und Curl-Retention des Haars. Leider benötigt man zur Herstellung klarer Formulierungen wäßrigen Alkohol mit einem relativ hohen Alkoholgehalt, was mit erheblichen Kosten verbunden ist. Vollständig neutralisierte Harze sind zwar bereits in Wasser oder wäßrig-alkoholischen Lösungen mit niedrigem Alkoholgehalt gut löslich, zeigen jedoch deutlich schlechtere Anwendungseigenschaften: Es bilden sich brüchige Filme am Haar, die beim Durchkämmen stauben und die nur eine verringerte Curl-Retention aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Probleme weitgehend ausschalten und Haarfestlegemittel auf wäßriger Basis oder in Form wäßrig-alkoholischer Lösungen mit niedrigem Alkoholgehalt formulieren kann, die bei der Anwendung sehr gute Filmelastizität und Curl-Retentionswerte zeigen, wenn man die carboxylgruppenhaltigen Filmbildner bis zu dem Neutralisationsgrad, der die optimalen Anwendungseigenschaften am Haar bewirkt, mit Alkanolaminen und darüber hinaus bis zum Erreichen einer vollständigen, d. h. klaren Lösung in Wasser oder verdünntem Alkohol mit Ammoniak neutralisiert.

Gegenstand der Erfindung sind daher Haarfestlegemittel in Form von wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Zubereitungen mit einem Gehalt an durch Neutralisation gelösten, carboxylgruppenhaltigen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 90 Mol% der Carboxylgruppen des Polymeren mit Alkanolaminen mit 2 bis 10 C-Atomen und zu

10 bis 50 Mol% mit Ammoniak neutralisiert sind.

Haarfestlegemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Zubereitungen, die nach der Anwendung auf dem Haar verbleiben und dort eine festigende, die Frisur haltbarmachende Wirkung entfalten; hierzu gehören vor allem flüssige Haarfestiger, auch aerosolverpackte Schaumfestiger, Gel-festiger und Haarsprays.

Unter wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Zubereitungen sollen bevorzugt Zubereitungen verstanden werden, die frei von niederen Alkoholen sind oder niedere Alkohole in untergeordneten Mengen von 0 bis 15 Gew.-% enthalten. Niedere Alkohole, die für diese Zwecke gebräuchlich sind, sind vor allem Ethanol und Isopropanol.

Geeignete carboxylgruppenhaltige Polymere für die Verwendung in erfindungsgemäßen Haarfestlegemitteln sind vor allem Mischpolymerisate aus mindestens einer ungesättigten Monocarbonsäure und mindestens einem Vinyl- oder Vinylidenmonomeren. Als Monocarbonsäure-Monomere kommen z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Allylessigsäure, 2-Allyloxypropionsäure, Beta-benzoylacrylsäure, 2-Vinylpropionsäure oder Vinyllessigsäure in Frage. Als Comonomere können z. B. Styrol, Acryl- und Methacrylsäureester, Acrylamid, Methacrylamid, Diester der Malein- und Fumarsäure, Vinylether sowie gegebenenfalls auch kationische Monomere wie z. B. Tert.-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethyl- und diethylaminoethylmethacrylat.

Bevorzugt werden Mischpolymerisate aus Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Crotonsäure und Comonomeren vom Typ der Vinylester, der Acryl- und Methacrylsäureester und/oder der Acryl- und/oder Methacrylamide mit einer Acidität von 0,7 bis 2,1 mval/g eingesetzt.

Die genannten carboxylgruppenhaltigen Polymeren sind in den erfindungsgemäßen Haarfestlegemitteln bevorzugt in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% enthalten.

Besonders gut geeignete carboxylgruppenhaltige Polymere sind z. B. Copolymere aus Crotonsäure und Vinylacetat (Molverhältnis 10 : 90). Produkte dieser Art sind unter der Handelsbezeichnung Resyn^(R)28-1310 (National Starch and Chem. Corp.) oder Luviset^(R)CA66 (BASF) erhältlich. Weitere sehr gut geeignete carboxylgruppenhaltige Polymere sind z. B. Terpolymerisate aus Vinylacetat, Crotonsäure und einen Vinylester einer verzweigten Carbonsäure, z. B. von 2,2-Dimethylsuccinsäure. Solche Terpolymerisate sind z. B. aus DE-AS 17 45 208 bekannt und unter der Bezeichnung Resyn^(R)28-2930 (National Starch and Chem. Corp.) im Handel erhältlich.

Auch amphotere Polymerisate, die sowohl Carboxylgruppen als auch Aminogruppen aufweisen, sind geeignet, z. B. das Mischpolymerisat aus N-Octyl-acrylamid, Methylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure und tert.-Butylaminoethylmethacrylat, welches unter der Bezeichnung Amphomer^(R) (National Starch and Chem. Corp.) im Handel erhältlich ist.

Als Alkanolamine mit 2 bis 10 C-Atomen werden für die Neutralisation z. B. 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Tris-(hydroxymethyl)aminomethan, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopentan-2-ol, 2-Amino-1-phenylbutan-1-ol, 2-Dimethylamino-2-methylpropan-1-ol, N-(2-Hydroxyethyl)-2-methylpropylen-1,2-diamin oder Tris-(hydroxymethyl)-dimethylaminomethan verwendet. Abhängig von der Art und Acidität des verwendeten Carboxylgruppenhaltigen Polymeren und der Art des verwendeten Alkanolamins wird durch Neutralisation von 50 bis 90 Mol% der vorhandenen Carboxylgruppen mit dem Alkanolamin eine hohe Elastizität der mit dem Polymerisat behandelten Haare aber noch keine klare Löslichkeit in Wasser oder in wäßrig-alkoholischen Zubereitungen mit bis zu 15 Gew.-% des niederen Alkohols erreicht. Zur weiteren Neutralisation bis zur völligen Lösung des Harzes wird daher Ammoniak in einer Menge von 10 bis 50 Mol% der vorhandenen Carboxylgruppen verwendet. Beim Trocknen des Films auf dem Haar verdunstet offenbar ein Teil des Ammoniaks und hinterläßt das Harz in der teilneutralisierten Form, in der es die optimalen Anwendungseigenschaften aufweist.

Außer den Carboxylgruppenhaltigen Polymeren, die in der erfindungsgemäßen Weise neutralisiert und in der wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Zubereitungen gelöst sind, können die erfindungsgemäßen Haarfestlegemittel noch weitere, für solche Formulierungen an sich bekannte Zusätze und Hilfsmittel enthalten:

- Kationische wasserlösliche Polymere mit haarverankernder Wirkung, bevorzugt im Molekulargewichtsbereich von 1 000 bis 3 000 000, die entweder in der Polymerkette freie oder alkylsubstituierte Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen enthalten oder an die Polymerkette direkt oder über Zwischenglieder gebundene, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen tragen und die zu wenigstens 0,5 Gew.-% in Wasser bei 20 °C löslich sind. Die Aminogruppen oder die quartären Ammoniumgruppen können auch Glieder von 5- oder 6-gliedrigen Ringsystemen sein, z. B. von Morpholin, Piperidin-, Piperazin- oder Imidazol-Ringen. Zahlreiche wasserlösliche kationische Polymere sind in der Literatur beschrieben und im Handel erhältlich. Bevorzugt werden als kationische Polymere solche mit quartären Ammo-

niumgruppen eingesetzt. Besonders geeignete kationische Polymere sind z. B. die aus der US-PS 3,910,862 bekannten und unter der Handelsbezeichnung GAFQUAT^(R) 734, 750 und 755 erhältlichen quaternierten Vinylpyrrolidon-Dialkylaminoalkyl-methacrylat Copolymerisate, die aus US-PS 3,632,559 bekannten und z. B. unter der Handelsbezeichnung CARTARETINE^(R) F4 erhältlichen Copolymeren aus Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyl-diethylentriamin, die aus US-PS 4,157,388 bekannten und z. B. unter der Handelsbezeichnung MIRAPOL^(R) A15 erhältlichen quartären polymeren Hamstoffderivate und die aus US-PS 3,912,808 bekannten und unter der Handelsbezeichnung MERQUAT^(R)-100 oder 550 (Quaternium 41) erhältlichen Dialkyldiallylammonium-Polymerisate. Von diesen kationischen Polymeren sind bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-% enthalten.

- Kationische oberflächenaktive Stoffe mit antistatischer Wirkung, bevorzugt solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen. Dies sind bevorzugt Verbindungen, die eine quartäre Ammoniumgruppe in Form des Chlorids, Bromids, Sulfats, Phosphats, Methosulfats oder Ethosulfats tragen, die mit ein oder zwei langkettigen, bevorzugt linearen Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkyl-(poly)oxyethylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen in der Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe und einer oder zwei Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Polyhydroxyalkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe und ggf. einer Benzylgruppe substituiert sind. Geeignet sind auch Alkylpyridinium-Salze und Alkylimidazoliumsalze mit 10 bis 22 C-Atomen in der Alkylgruppe. Beispiele für geeignete quartäre Ammoniumverbindungen sind Cetyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid, Stearyl-tris-(polyoxyethyl)-ammoniumphosphat, Cetylpyridiniumchlorid, Distearyl-dimethylammoniumchlorid oder 2-Hydroxyhexadecyl-2-hydroxyethyl-dimethylammoniumchlorid. Von diesen oberflächenaktiven, quartären Ammoniumverbindungen sind bevorzugt 0,05 bis 1,0 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Haarfestlegemitteln enthalten.

- Verdickungsmittel vom Typ der nichtionogenen, wasserlöslichen Polymeren, z. B. Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylcellulose, Guar-Gum, Xanthan-Gum, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglykole, Polyacrylamid und andere bekannte natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere. Diese dienen bevorzugt zur Stabilisierung des Schaumes in Schaumaerosolzubereitungen. Bevorzugt sind 0,1 bis 1,0 Gew.-% an nichtionischen, wasserlöslichen polymeren Verdickungsmitteln enthalten.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß man die Haarfestlegemittel als -

schäumende Flüssigkeit formuliert und mit der erforderlichen Menge an verflüssigten Gasen, z. B. von Propan-Butan-Gemischen, Fluorkohlenwasserstofftreibmitteln, Dimethylether oder Mischungen dieser Treibmittel mit CO₂ und/oder N₂O (Distickstoffmonoxid) als Schaumaerosole zubereitet.

Neben den schon genannten obligatorischen und bevorzugt vorhandenen fakultativen Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Haarfestlegemittel noch weitere, für solche Zubereitungen übliche Hilfsmittel in untergeordneten Mengen enthalten. Dies sind in erster Linie

- kosmetische Ölkomponenten
- Duftstoffe
- nichtionogene Emulgatoren oder Lösungsvermittler für Duftstoffe oder Ölkomponenten
- Farbstoffe
- Trübungs- und Perlglanzmittel
- Konservierungsstoffe
- Lichtschutzmittel
- wasserlösliche Proteine, Proteinhydrolysate oder Proteinderivate
- Vitamine, Kräuterextrakte, Panthenol

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn hierauf zu beschränken:

Beispiele

1. Haarfestiger Zusammensetzung Gew.-%

Wasser	84,07
Ethanol	10,00
Hydroxypropylcellulose	0,50
Cetyl-/stearylalkohol-polyglykolether (5 Mol EO)	0,60
Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,30
2-Amino-2-methyl-propanol-1	0,31
Ammoniak (25 %ige wäßrige Lösung)	0,12
Euxyl K 100 (1)	0,10
Parfümöl	0,20
Resyn ^(R) 28-1310 (2)	3,80

Herstellung:

Wasser von 90 °C wurde vorgelegt und die übrigen Komponenten der Reihe nach unter Rühren aufgelöst. Resyn^(R)28-1310 wurde zuletzt langsam portionsweise zugegeben. Dabei stieg die Viskosität der Lösung leicht an und nach kurzer Zeit wurde eine klare Lösung erhalten.

2. Schaumhaarfestiger Zusammensetzung Gew.-%

Wasser	83,27
Ethanol	5,00
Hydroxypropylcellulose	0,50
Cetyl-/stearylalkohol-polyglykolether (5 Mol EO)	0,60
Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,30
2-Amino-2-methyl-propanol-1	0,31
Ammoniak (25 %ige wäßrige Lösung)	0,12
Euxyl K 100 (1)	0,10
Parfümöl	0,20
Luviset ^(R) CA66 (3)	3,80
Propan/Butangemisch	5,80

Herstellung:

Wasser von ca. 90 °C wurde vorgelegt, darin die übrigen Komponenten der Reihe nach unter Rühren aufgelöst. Luviset^(R)CA66 wurde langsam portionsweise zugegeben. Dabei stieg die Viskosität der Lösung an, und nach kurzer Zeit wurde eine klare Lösung erhalten. Zuletzt wurde die Lösung mit der angegebenen Menge Propan/Butan-Gemisch in eine Schaum-Aerosoldose aufgefüllt.

In den Rezepturen wurden folgende Handelsprodukte verwendet:

(1) Euxyl^(R)K100: Gemisch aus 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (Schülke & Mayr)

(2) Resyn^(R)28-1310: Copolymer aus Vinylacetat und Crotonsäure (90 : 10), Acidität: 1,16 mval/g (Delft National Chemie N. V.)

(3) Luviset^(R)CA66: Copolymer aus Vinylacetat und Crotonsäure (90 : 10), Säurezahl ca. 66 (BASF)

Ansprüche

1. Haarfestlegemittel in Form von wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Zubereitungen mit einem Gehalt an durch Neutralisation gelösten, carboxylgruppenhaltigen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 90 Mol% der Carboxylgruppen des Polymeren mit Alkanolaminen mit 2 bis 10 C-Atomen und 10 bis 50 Mol% mit Ammoniak neutralisiert sind.

2. Haarfestlegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0 bis 15 Gew.-% Ethanol oder Isopropanol enthalten ist.

3. Haarfestlegemittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als carboxylgruppenhaltige Polymere Mischpolymerisate aus Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Crotonsäure

und Comonomeren vom Typ der Vinylester, der Acryl- und Methacrylsäureester und/oder der Acryl- und Methacrylamide mit einer Acidität von 0,7 bis 2,1 mval/g enthalten sind.

4. Haarfestlegemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Polymere in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten ist. 5

5. Haarfestlegemittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliches Hilfsmittel 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines wasserlöslichen kationischen Polymeren enthalten ist. 10

6. Haarfestlegemittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliches Hilfsmittel 0,05 bis 1,0 Gew.-% einer oberflächenaktiven quartären Ammoniumverbindung enthalten ist. 15

7. Haarfestlegemittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliches Hilfsmittel 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines nichtionischen, wasserlöslichen, polymeren Verdickungsmittels enthalten ist. 20

25

30

35

40

45

50

55

5