



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 16 959 T2** 2008.07.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 534 222 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 16 959.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/09224**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 793 740.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/022011**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.08.2003**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **18.03.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.06.2005**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **17.10.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.07.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A61K 8/18** (2006.01)

**A61K 8/19** (2006.01)

**A61K 8/25** (2006.01)

**A61K 8/41** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**0220580 04.09.2002 GB**

(73) Patentinhaber:

**Unilever N.V., Rotterdam, NL**

(74) Vertreter:

**Lederer & Keller, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR**

(72) Erfinder:

**GILES, Colin Christopher, Bebington, Wirral,  
Merseyside CH63 3JW, GB; SOUBIRAN, Laurence  
Marie, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW,  
GB**

(54) Bezeichnung: **HAARBEHANDLUNGSZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Haarbehandlungszusammensetzungen, umfassend wässrige Dispersionen aus wasserunlöslichen Verbundteilchen und Haarbehandlungsinhaltsstoffen, und Verfahren zu deren Herstellung. Die Teilchen gemäß der Erfindung stellen spezielle Vorteile für das Haar bereit, wenn sie in Haarbehandlungszusammensetzungen auf Wasserbasis, wie Spülungs- und Shampoozusammensetzungen, verwendet werden.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Ein allgemein bekanntes Problem in dem Bereich der Haarpflege ist das, wie man Wirkstoffe von Spülprodukten, wie Shampoos und Spülungen, auf dem Haar abscheidet, wobei das Problem einfach das ist, daß ein wesentlicher Anteil der Wirkstoffe mit dem Spülwasser abgewaschen wird.

**[0003]** Wirkstoffe umfassen solche Dinge wie Konditioniermittel, Farbmittel, Griffigkeitsmodifikatoren, Glanzmittel, Sonnenschutzmittel, Nährstoffe, Feuchthaltemittel, Stylingmittel und medizinische Mittel (wie Germizide, Antischuppenmittel und Antipruritika).

**[0004]** Es werden üblicherweise zwei Verfahren verwendet, um die Abscheidung von Wirkstoffen auf dem Haar zu verbessern.

**[0005]** Ein Verfahren ist die Verwendung großer Öltröpfchen, die einen Wirkstoff tragen, in einer Shampoo- oder Spülungsgrundlage. Dieses Verfahren ist auf den physikalischen Kontakt zwischen dem Haar und den Tröpfchen, gefolgt von der Verteilung der Öltröpfchen über der Haaroberfläche, angewiesen. Dies kann jedoch zu einem fetten oder schweren Haargefühl und stumpfen und schwunglosen Aussehen aufgrund der übermäßigen Verteilung des Öls und seiner Absorption durch das Haar führen.

**[0006]** Ein anderes Verfahren ist der Einsatz eines Abscheidungspolymers, das normalerweise ein kationisches Abscheidungspolymer ist. Die Verwendung von solchen Polymeren ist in der Technik allgemein bekannt. Bei solchen Systemen werden das Polymer, der Wirkstoff und jegliche anderen unlöslichen Materialien auf dem Haar abgeschieden. Dies kann bei einigen Verbrauchern zum Stumpfwerden des Haars, Glanzverlust und ebenso zu einem Gefühl der Schwere führen.

**[0007]** Bei den Versuchen, diese Probleme im Stand der Technik zu überwinden, hat sich herausgestellt, daß es notwendig ist, die Vorteile adäquater Abscheidung von Wirkstoffen gegenüber der Vermeidung von negativen Sinnesempfindungen in Einklang zu bringen. Ein Abscheidungssystem, das beide Kriterien erfüllt, wird in diesem Bereich noch immer gesucht, und zu diesem Zweck ist viel Forschung betrieben worden.

## STAND DER TECHNIK

**[0008]** JP05/246,824 (Shiseido Co Ltd.) offenbart ein Haarkosmetikum, das eine Wasser-in-Öl-Emulsion ist, die ein organisch modifiziertes Tonmineral (hergestellt durch Behandeln eines wasserquellenden Tons mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel und einem kationischen oberflächenaktiven Mittel), eine wasserlösliche Substanz mit hohem Molekulargewicht und ein Silikon mit hohem Molekulargewicht enthält. Die beanspruchten Vorteile sind glattes Gefühl, Glanz, Festigkeit und Flexibilität für das Haar.

**[0009]** US 5786381 (Franklin et al.) beschreibt kosmetische Zusammensetzungen, die Hydroxymaterialien enthalten, einschließlich Doppelschichthydroxide zum Behandeln von Haut, die von einem Shampoo abgegeben werden können. Das Hydroxid wird mit einer anionischen Form eines Hautwirkstoffes kombiniert, der Milchsäure, Glycolsäure oder alpha-Hydroxyoctansäure sein kann.

**[0010]** WO 02 19976 A (Procter and Gamble Co) beschreibt Haarspülungszusammensetzungen, die eine Fettverbindung mit hohem Schmelzpunkt, ein Teilchen und a) ein Amidoamin und eine Säure oder b) ein kationisches Konditioniermittel und ein Öl mit niedrigem Schmelzpunkt enthalten. Silikon ist ein optionaler Inhaltsstoff. Das Teilchen kann Glimmer, Siliciumdioxid, Schlamm oder Ton sein. Der beanspruchte Vorteil ist die verbesserte Textur, wenn es auf Händen und/oder Haar verteilt wird.

**[0011]** EP 0726246 A (Rheox International) beschreibt eine Quartärammoniumzusammensetzung, umfas-

send eine Mischung aus einem flüssigen Verdünnungsmittel und einer Quartärammoniumverbindung. Eine vorgeschlagene Anwendung ist die Verwendung als Reaktionsmaterialien bei der Herstellung von Organotonen. Es offenbart ebenso Teilchen, die durch Mischen von Ton, Quartär/Verdünnungsmittel-Gemisch und Wasser unter solchen Bedingungen gebildet werden, daß die Reaktion der Quartärverbindung mit dem Ton ermöglicht wird, gefolgt von Filtrieren, Waschen, Trocknen und Zerkleinern.

**[0012]** Es ist nun überraschend herausgefunden worden, daß die Einführung einer wässrigen Dispersion aus Verbundteilchen, die einen Ton mit einer Netto-Oberflächenladung, ein geladenes organisches Molekül und einen wasserunlöslichen Haarwirkstoff, der nicht mit dem geladenen organischen Molekül mischbar ist, umfassen, in eine Haarbehandlungszusammensetzung auf Wasserbasis, wie Shampoo oder Spülung, zur verbesserten Abscheidung des Haarwirkstoffs auf dem Haar führt, wodurch ein hoher Wirkungsgrad verliehen wird, während sich das Haar rein, leicht und luftig anfühlt. Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist, daß die Wirksamkeit der Abscheidung des Haarwirkstoffes erhöht wird, wenn wenig Haarwirkstoff mit dem Spülwasser ausgewaschen wird.

#### DEFINITION DER ERFINDUNG

**[0013]** Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung wird eine Haarbehandlungszusammensetzung bereitgestellt, umfassend eine wässrige Dispersion aus wasserunlöslichen Verbundteilchen, wobei die Teilchen:

- i) einen Ton mit einer Netto-Oberflächenladung,
- ii) ein geladenes organisches Molekül, umfassend mindestens 6, bevorzugt mindestens 11, stärker bevorzugt mindestens 17 Kohlenstoffatome, und
- iii) einen wasserunlöslichen Haarwirkstoff, der nicht mit dem geladenen organischen Molekül mischbar ist, umfassen

wobei die Ladung an dem geladenen organischen Molekül entgegengesetzt zu der Netto-Oberflächenladung des Tons ist; wobei die Haarbehandlungszusammensetzung ferner einen oder mehrere geeignete Haarbehandlungsinhaltsstoffe in einem kompatiblen wässrigen Träger umfaßt.

**[0014]** Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion aus Verbundteilchen bereitgestellt, umfassend die Schritte:

- (i) Dispergieren des wasserunlöslichen Haarwirkstoffes und des Tons in Wasser unter Bildung einer dispergierten Vormischung aus Ton und Haarwirkstoff,
- (ii) Vereinigen der Vormischung mit dem geladenen organischen Molekül.

**[0015]** Gemäß einem dritten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion aus Verbundteilchen bereitgestellt, umfassend die Schritte:

- (i) Dispergieren des wasserunlöslichen Haarwirkstoffes und des geladenen organischen Moleküls in Wasser unter Bildung einer dispergierten Vormischung aus dem geladenen organischen Molekül und Haarwirkstoff,
- (ii) Vereinigen der Vormischung mit dem Ton.

**[0016]** Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Haarbehandlungszusammensetzung bereitgestellt, umfassend die Schritte:

- (i) Herstellen einer wässrigen Dispersion aus Verbundteilchen durch eines der oben aufgeführten Verfahren und
- (ii) Vereinigen der wässrigen Dispersion aus Verbundteilchen mit den restlichen Haarbehandlungsinhaltsstoffen in einem kompatiblen wässrigen Träger ohne die wässrige Dispersion aus Verbundteilchen zunächst zu trocknen.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

##### Haarbehandlungszusammensetzungen auf Wasserbasis

**[0017]** Haarbehandlungszusammensetzungen umfassen die Zusammensetzungen, wie Shampoo, Spülung, Gel, Mousse, Duschgel, Lotion und Serum. Diese Zusammensetzungen müssen wasserbasierend sein; unter wasserbasierend ist zu verstehen, daß die Zusammensetzung mindestens 20, bevorzugt 35, am stärksten bevorzugt 50% Wasser enthält, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung. Haarbehandlungszusammensetzungen sind geeigneterweise Auswaschzusammensetzungen. Besonders bevorzugte Zusammensetzungsformen sind Shampoos und Spülungen nach der Haarwäsche.

## Die wasserunlöslichen Verbundteilchen

**[0018]** Die wasserunlöslichen Verbundteilchen umfassen im wesentlichen einen Ton, der eine Nettoladung auf seiner Schichtoberfläche aufweist, ein geladenes organisches Molekül und einen Haarwirkstoff. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, kann postuliert werden, daß der Ton und das geladene organische Molekül einen Komplex bilden, innerhalb dessen der Haarwirkstoff eingefangen oder eingekapselt sein kann.

**[0019]** Es ist bevorzugt, wenn Teilchen der Erfindung einen volumenbasierenden mittleren Teilchendurchmesser ( $D_{0,5}$ ) von 5 bis 450  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 10 bis 300  $\mu\text{m}$  und stärker bevorzugt 15 bis 200  $\mu\text{m}$  haben. Teilchendurchmesser können geeigneterweise unter Verwendung eines Malvern Mastersizers (Malvern Instruments, UK) bestimmt werden.

## Der Ton

**[0020]** Der Ton, der in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann irgendein geeignetes Tonmaterial, das in der Technik bekannt ist, sein. Im allgemeinen bezieht sich der Ausdruck Ton auf eine Zusammensetzung, die die feinen Teilchen umfaßt, die eine elektrische Nettoladung (d. h. positiv oder negativ) auf mindestens einer Oberfläche aufweisen. Bevorzugt weist der Ton eine Schichtstruktur auf, die Schichten von koordinierten Kationen umfaßt, wobei die Kationen Tetraeder oder Octaeder mit dichtgepackten Sauerstoffen und Hydroxylgruppen bilden. Die Oberflächenladung wird normalerweise durch die Gegenwart von Ladungsausgleichsionen (manchmal austauschbare Ionen genannt), die normalerweise zwischen den Schichten des Tons und an den Rändern der Schichten vorliegen, ausgeglichen.

**[0021]** Ein geeigneter Ton für die Erfindung ist ein anionischer Ton. Der Ausdruck anionische Tonarten und verwandte Ausdrücke, wie hierin verwendet, beziehen sich auf Tonarten, die an ihrer Schichtoberfläche negativ geladen sind. In dieser Ausführungsform werden die wasserunlöslichen Verbundteilchen mit einem kationischen, geladenen organischen Molekül gebildet, das zusätzlich zu und separat von jeglichen Ladungsausgleichskationen, die vorliegen können, vorliegt.

**[0022]** Der Ton kann natürlicher, synthetischer oder chemisch modifizierter Ton sein. Bevorzugt umfassen die Schichten des Tons wasserhaltige Schichten von octaedrisch koordiniertem Aluminium, Magnesium oder Eisen oder von tetraedrisch koordiniertem Silicium. Die Anordnung von octaedrisch koordinierten Kationen zu koordinierenden Anionen in den Tonschichten kann dioctaedrisch oder trioctaedrisch sein. Die Ladungsausgleichsionen sind Kationen an den Schichtoberflächen und Anionen an den Rändern, und können die sein, die natürlich in dem Ton oder durch Austausch unter Verwendung von Ionenaustauschtechniken auftreten. Die Ladungsausgleichskationen der anionischen Tonarten, die in den Verbundteilchen der Erfindung eingesetzt werden, werden kationische Gegenionen wie Protonen, Natriumionen, Kaliumionen, Calciumionen, Magnesiumionen und dergleichen enthalten.

**[0023]** Bevorzugte anionische Tonarten sind 2:1 Phyllosilicate, bei denen die Tonschichten zwei tetraedrische Schichten zu einer octaedrischen Schicht umfassen. Bevorzugte 2:1-Phyllosilicate sind Smectit-Tonarten.

**[0024]** Andere geeignete Tonarten haben eine 1:1-Phyllosilicatstruktur mit einer Ansammlung von einer tetraedrischen zu einer octaedrischen koordinierten Schicht in den Tonschichten. Smectit-Tonarten, die in Wäschezusammensetzungen verwendet werden, sind beispielsweise in den US-Patenten Nr. 3,862,058, 3,948,790, 3,954,632 und 4,062,647 und in EP-A-299,575 und EP-A-313,146 offenbart, alle von Procter & Gamble Company.

**[0025]** Der Ausdruck Smectit-Tonarten umfaßt hierin sowohl die Tonarten, bei denen Aluminiumoxid in einem Silicatgitter vorliegt, als auch die Tonarten, bei denen Magnesiumoxid in einem Silicatgitter vorliegt. Typische Smectit-Tonverbindungen umfassen die Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und die Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und Derivate davon, bei denen beispielsweise ein Teil der Aluminiumionen durch Magnesiumionen ersetzt wird, oder ein Teil der Magnesiumionen durch Lithiumionen ersetzt wird, und/oder einige der Hydroxylionen durch Fluoridionen ersetzt werden; die Derivate können ein weiteres Metallion umfassen, um die Gesamtladung auszugleichen.

**[0026]** Spezielle Beispiele von geeigneten Smectit-Tonarten umfassen die, ausgewählt aus den Klassen der Montmorillonite, Hektorite, Volchonskoite, Nontronite, Saponite, Beidelite und Sauconite, insbesondere die mit einem Alkali- oder Erdalkalimetallion innerhalb der Kristallgitterstruktur. Besonders bevorzugt sind Hektorite, Montmorillonite, Nontronite, Saponite, Beidelite, Sauconite und Gemische davon. Stärker bevorzugt ist der Ton

ein synthetischer Hektorit.

**[0027]** Die Kationenaustauschkapazität (CEC) eines Tons ist ein allgemein bekannter Parameter und kann durch gut etablierte analytische Techniken bestimmt werden, einschließlich durch Elektrodialyse, durch Austausch mit Ammoniumionen, gefolgt von Titration oder durch ein Methylenblauverfahren, wobei alle vollständig in Grimshaw, „The Chemistry and Physics of Clays“, S. 264–265, Interscience (1971), beschrieben sind. Es ist üblich, die Kationenaustauschkapazität eines Tons in bezug auf Milliäquivalente pro 100 g trockenem Ton (mÄqu./100 g) zu messen.

**[0028]** Bevorzugte anionische Tonarten zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung haben eine Kationenaustauschkapazität von 0,7 mÄqu./100 g bis 150 mÄqu./100 g. Besonders bevorzugt sind Tonarten mit einer Kationenaustauschkapazität von 30 mÄqu./100 g bis 100 mÄqu./100 g.

**[0029]** Die Tonarten haben bevorzugt einen volumenbasierenden mittleren Teilchendurchmesser ( $D_{0,5}$ ) von 0,001  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$ , stärker bevorzugt 0,01  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ , wie von 0,02  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ , noch stärker bevorzugt 0,02  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$ . Teilchendurchmesser können geeigneterweise unter Verwendung eines Malvern Mastersizers (Malvern Instruments, UK) bestimmt werden.

**[0030]** Beispiele von synthetischen Hektoriten, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen die Produkte, verkauft unter den Marken Laponite RD, Laponite RDS, Laponite XLG, Laponite XLS, Laponite D, Laponite DF, Laponite DS, Laponite S und Laponite JS (alle von Southern Clay Products, Texas, USA, eine Tochterfirma von Rockwood).

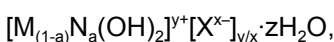
**[0031]** Beispiele von Montmorilloniten (ebenso bekannt als Bentonite), die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen: Gelwhite GP, Gelwhite H, Gelwhite L, Mineral Colloid BP, Mineral Colloid MO, Gelwhite MAS 100 (sc), Gelwhite MAS 101, Gelwhite MAS 102, Gelwhite MAS 103, Bentolite WH, Bentolite L10, Bentolite H, Bentolite L, Permont SX10A, Permont SC20 und Permont HN24 (Southern Clay Products, Texas, USA); Bentone EW und Bentone MA (Dow Corning); Bentonite USP BL 670 und Bentolite H4430 (Whitaker, Clarke & Daniels); Clarit 100 G1 und Clarit 1100 G1 (Calciumbentonite von Süd Chemie AG); und Volclay 2 (Natriumbentonit von Süd Chemie AG).

**[0032]** Tonarten können in der vorliegenden Erfindung entweder einzeln oder in Kombination mit einer oder mehreren anderen Tonarten verwendet werden. Wenn ein Gemisch aus Tonarten verwendet wird, ist es jedoch bevorzugt, daß entweder alle der Tonarten anionisch sind oder alle der Tonarten kationisch sind. Jedoch können Gemische aus kationischen und anionischen Tonarten verwendet werden.

**[0033]** Tonarten können verwendet werden, wie vom Lieferanten erhalten, und können konventionelle Additive enthalten, wie beispielsweise Lösungsvermittler (ebenso bekannt als Peptisiermittel) und Hydratwasser. Die Tonarten können in ihrem natürlichen Zustand oder in einer gereinigten oder halbgereinigten Form, beispielsweise unter Entfernung von Verunreinigungen, verwendet werden.

**[0034]** Ein anderer geeigneter Ton für die Erfindung ist ein kationischer Ton. Der Ausdruck kationische Tonarten und verwandte Ausdrücke, wie hierin verwendet, beziehen sich auf Tonarten, die selbst kationisch sind, d. h., die Tonarten sind selbst an ihren Schichtoberflächen positiv geladen. In dieser Ausführungsform werden die Verbundteilchen mit einem anionischen geladenen organischen Molekül gebildet, das zusätzlich zu und separat von jeglichen Ladungsausgleichsanionen, die in dem Ton vorliegen können, vorliegt.

**[0035]** Bevorzugte Beispiele von kationischen Tonarten sind die natürlichen oder künstlichen Doppelschicht-hydroxid-Tonarten (LDH-Tonarten). Beispielsweise umfassen Doppelschichthydroxide Verbindungen der Formel

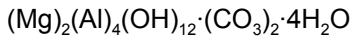


wo M aus zweiwertigen Metallionen und Lithium ausgewählt ist; N ein dreiwertiges Metallion ist; X ein Anion mit der Ladung  $x^-$  ist;  $y+$  die Nettoladung an dem Mischmetallhydroxidkation ist; und wenn M ein zweiwertiges Metallion ist, ist „a“ eine Zahl von 0,17 bis 0,5 und  $y = a$ ; und wenn M Lithium ist, ist „a“ eine Zahl von 0,67 bis 0,75 und  $y = (2a - 1)$ ; und z eine Zahl von 0 bis 10 ist.

**[0036]** Bei diesen Strukturen treten die Metallionen in Schichten auf, in denen die Metallionen durch die OH-Gruppen miteinander verbunden sind und sich die Anionen X in den Zwischenschichten zwischen den

Schichten der Metallionen befinden. Es ist bekannt, daß X dem Ionenaustausch unterliegen kann, so daß es durch andere Anionen, beispielsweise organische Anionen, ersetzt werden kann. Verschiedene Anwendungen für diese Typen von Hydroxymaterialien sind in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben worden, insbesondere einschließlich ihrer Verwendung als chemische Katalysatoren.

**[0037]** Ein bevorzugtes LDH ist Hydrotalcit, das die Formel



aufweist.

**[0038]** Beispiele von kationischen Tonarten in der Hydrotalcitkategorie umfassen Pural MG30, Pural MG50, Pural MG70 (von Condea Chemie GmbH, Hamburg, Deutschland). Kommerziell erhältliche Hydrotalcite umfassen Sorbacid EXM 911 und Hycite EM 713 (von Süd Chemie AG). Andere Beispiele von Doppelschichthydroxiden sind  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_{0,8} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  Magaldrate (Guilini) und  $\text{Mg}_4\text{Al}_4(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  Mischmetallhydroxid (Dow Chemicals). Bayerit ist ebenso ein geeigneter kationischer Ton.

**[0039]** Bevorzugte kationische Tonarten zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung haben eine Ionenaustauschkapazität von 0,7 mÄqu./100 g bis 250 mÄqu./100 g. Besonders bevorzugt sind Tonarten mit einer Ionenaustauschkapazität von 30 mÄqu./100 g bis 200 mÄqu./100 g.

**[0040]** In den Zusammensetzungen der Erfindung liegt der Ton vorteilhafterweise in Form einer Dispersion (beispielsweise ein Sol oder Gel) oder einer Suspension der Tonteilchen vor.

#### Das geladene organische Molekül

**[0041]** Das geladene organische Molekül trägt eine Ladung, die entgegengesetzt zu der der Oberflächenladung der Tonschicht ist, und ist von einer organischen ionischen Verbindung, beispielsweise einem Salz, abgeleitet. Jede geeignete geladene organische Spezies kann verwendet werden. Das geladene organische Molekül kann in Abhängigkeit des Ladungstyps des Tons kationisch oder anionisch sein. Daher wird ein kationisches geladenes organisches Molekül mit einem anionischen Ton verwendet und ein anionisches geladenes organisches Molekül wird mit einem kationischen Ton verwendet.

**[0042]** Das geladene organische Molekül umfaßt ein organisches Molekül mit einer oder mehreren geladenen Substituenten. Unter organisch ist jedes Molekül zu verstehen, das Kohlenstoff enthält. Das geladene organische Molekül umfaßt mindestens 6, bevorzugt mindestens 11 und stärker bevorzugt mindestens 17 Kohlenstoffatome. Zur Vermeidung von Zweifeln ist das geladene organische Molekül nicht dasselbe und ist von den Ladungsausgleichsionen getrennt, die natürlich in dem Ton selbst vorliegen.

**[0043]** Um die Verbundteilchen zu bilden, muß das geladene organische Molekül mit dem Ton gemischt werden. Geeigneterweise wird das geladene organische Molekül in Form eines neutralen Salzes zugegeben.

**[0044]** Das geladene organische Molekül enthält bevorzugt mindestens eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe oder kohlenstoffbasierende Kette, wobei die Alkylgruppe bevorzugt 3 bis 22, stärker bevorzugt 6 bis 22 und am stärksten bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatome umfaßt.

**[0045]** Positiv geladene organische Moleküle werden bevorzugt aus den Kationen von kationischen oberflächenaktiven Mitteln, kationischen Polymeren und Fettaminen, die in Kombination mit einer Säure verwendet werden, ausgewählt; negativ geladene organische Moleküle werden bevorzugt aus Anionen von anionischen oberflächenaktiven Mitteln, anionischen Polymeren und Polyelektrolyten ausgewählt.

**[0046]** Das Gewichtsverhältnis des geladenen organischen Moleküls zu dem Ton beträgt 0,05:1 bis 20:1, bevorzugt 0,1:1 bis 10:1 und stärker bevorzugt 0,2:1 bis 5:1. Zur Vermeidung von Zweifeln bezieht sich das Gewicht des genannten geladenen organischen Moleküls in dem obigen Verhältnis auf das Gewicht des geladenen organischen Moleküls und schließt jedes Gegenion in dem neutralen Salz aus, aus dem das geladene Molekül stammen kann.

#### Kationisch geladene organische Moleküle

**[0047]** Das bevorzugte kationische geladene organische Molekül ist das Kation eines kationischen oberflä-

chenaktiven Mittels.

**[0048]** Kationische oberflächenaktive Mittel, die in den Zusammensetzungen der Erfindung nützlich sind, enthalten Amino- oder hydrophile Quartärammoniumkomponenten, die in wässrigen Lösungen positiv geladen sind.

**[0049]** Beispiele von geeigneten kationischen oberflächenaktiven Mitteln sind die, die der allgemeinen Formel (I) entsprechen:



worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig ausgewählt sind aus (a) einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 22, bevorzugt 8 bis 22, stärker bevorzugt 16 bis 22 Kohlenstoffatomen oder (b) einer aromatischen Alkoxy-, Polyoxyalkylen-, Alkylamido-, Hydroxyalkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit bis zu 22 Kohlenstoffatomen;

$R_3$  und  $R_4$  unabhängig ausgewählt sind aus (a) einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6, stärker bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder (b) einer aromatischen Alkoxy-, Polyoxyalkylen-, Alkylamido-, Hydroxyalkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit bis zu 12, bevorzugt bis zu 6, stärker bevorzugt bis zu 3 Kohlenstoffatomen; und

X ein salzbildendes Anion ist, wie die, ausgewählt aus Halogen (z. B. Chlorid, Bromid), Acetat-, Citrat-, Lactat-, Glycolat-, Phosphat-, Nitrat-, Sulfat- und Alkylsulfatresten.

**[0050]** Die aliphatischen Gruppen können zusätzlich zu Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen Etherverknüpfungen und andere Gruppen wie Aminogruppen enthalten. Die längerkettigen aliphatischen Gruppen, z. B. die mit etwa 12 Kohlenstoffatomen oder mehr, können gesättigt oder ungesättigt sein.

**[0051]** Bevorzugt ist  $R_1$  der Formel (I) unabhängig ausgewählt aus (a) einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 22, bevorzugt 8 bis 22, stärker bevorzugt 16 bis 22 Kohlenstoffatomen oder (b) einer aromatischen Alkoxy-, Polyoxyalkylen-, Alkylamido-, Hydroxyalkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit bis zu 22 Kohlenstoffatomen; und sind  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig ausgewählt aus (a) einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6, stärker bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder (b) einer aromatischen, Alkoxy-, Polyoxyalkylen-, Alkylamido-, Hydroxyalkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit bis zu 12, bevorzugt bis zu 6, stärker bevorzugt bis zu 3 Kohlenstoffatomen; und ist X ein salzbildendes Anion.

**[0052]** Stärker bevorzugt ist  $R_1$  der Formel (I) C16 bis C22 und sind  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  Methylgruppen.

**[0053]** Beispiele von geeigneten kationischen oberflächenaktiven Mitteln umfassen Quartärammoniumverbindungen, insbesondere Quartärammoniumverbindungen, die eine einzelne gerade oder verzweigte Alkylkette und drei Methylgruppen umfassen, in denen die Alkylkette 16 bis 22 Kohlenstoffatome umfaßt.

**[0054]** Geeignete Quartärammoniumverbindungen umfassen Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC), Behenyltrimethylammoniumchlorid (BTAC), Cetylpyridiniumchlorid, Tetramethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumchlorid, Octyltrimethylammoniumchlorid, Dodecyltrimethylammoniumchlorid, Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, Octyldimethylbenzylammoniumchlorid, Decyldimethylbenzylammoniumchlorid, Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid, Talgtrimethylammoniumchlorid, Cocotrimethylammoniumchlorid, PEG-2-Oleylammoniumchlorid und Salze von diesen, wo das Chlorid durch Halogen (z. B. Bromid), Acetat, Citrat, Lactat, Glycolat, Phosphat, Nitrat, Sulfat oder Alkylsulfat ersetzt ist. Weitere geeignete kationische oberflächenaktive Mittel umfassen die Materialien mit den CTFA-Bezeichnungen Quaternium-5, Quaternium-31 und Quaternium-18.

**[0055]** Weitere geeignete kationische oberflächenaktive Mittel umfassen Didodecyldimethylammoniumchlorid und Dioctadecyldimethylammoniumchlorid.

**[0056]** Gemische aus den vorhergehenden Materialien können ebenso geeignet sein.

**[0057]** Bevorzugte Quartärammoniumsalze sind Behenyltrimethylammoniumchlorid (BTAC), wie Genamin KDMP, geliefert von Clariant, und Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC), wie Arquad 16/29, geliefert von Akzo Nobel.

**[0058]** Weitere geeignete kationische Systeme sind primäre, sekundäre und tertiäre Fettamine, die in Kombination mit einer Säure verwendet werden, um die kationische Spezies bereitzustellen.

- [0059]** Die Alkylgruppen der Amine haben bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatome und können substituiert oder unsubstituiert sein.
- [0060]** Besonders nützlich sind Amido-substituierte tertiäre Fettamine, insbesondere tertiäre Amine mit einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl- oder -Alkenylkette. Diese Amine, die hierin nützlich sind, umfassen Stearamidopropyl dimethylamin, Stearamidopropyl diethylamin, Stearamidoethyl diethylamin, Stearamidoethyl dimethylamin, Palmitamidopropyl dimethylamin, Palmitamidopropyl diethylamin, Palmitamidoethyl diethylamin, Palmitamidoethyl dimethylamin, Behenamidopropyl dimethylamin, Behenamidopropyl diethylamin, Behenamidoethyl diethylamin, Behenamidoethyl dimethylamin, Arachidamidopropyl dimethylamin, Arachidamidopropyl diethylamin, Arachidamidoethyl diethylamin, Arachidamidoethyl dimethylamin, Diethylaminoethyl stearamid.
- [0061]** Ebenso nützlich sind Dimethylstearamin, Dimethylsojaamin, Sojaamin, Myristylamin, Tridecylamin, Ethylstearylamin, N-Talglpropandiamin, ethoxyliertes (mit 5 mol Ethylenoxid) Stearylamin, Dihydroxyethylstearylamin und Arachidyl behenylamin.
- [0062]** Wie zuvor erwähnt, werden diese Amine typischerweise in Kombination mit einer Säure verwendet, um die kationische Spezies bereitzustellen. Die bevorzugte Säure, die hierin nützlich ist, umfaßt L-Glutaminsäure, Milchsäure, Salzsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, L-Glutaminsäurehydrochlorid und Gemische davon; stärker bevorzugt L-Glutaminsäure, Milchsäure, Zitronensäure. Kationische oberflächenaktive Amine, die in denen enthalten sind, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind in US-Patent 4,275,055 von Nachtigal, et al., erteilt am 23. Juni 1981, offenbart.
- [0063]** Das Molverhältnis von protonierbaren Aminen zu H<sup>+</sup> aus der Säure beträgt bevorzugt etwa 1:0,3 bis 1:1,2 und stärker bevorzugt etwa 1:0,5 bis etwa 1:1,1.
- [0064]** Andere geeignete kationische geladene organische Moleküle zur Verwendung in den Verbundteilchen der Erfindung sind kationische Polymere.
- [0065]** Diese können Homopolymere sein oder aus zwei oder mehreren Typen von Monomeren gebildet werden. Das Molekulargewicht des Polymers wird im allgemeinen zwischen 5.000 und 10.000.000, typischerweise mindestens 10.000 und bevorzugt 100.000 und etwa 2.000.000 Da liegen. Die Polymere werden kationische Stickstoff-enthaltende Gruppen, wie Quartärammonium- oder protonierte Aminogruppen oder ein Gemisch daraus aufweisen.
- [0066]** Geeignete kationische Stickstoffpolymere sind in CTFA Cosmetic Ingredient Directory, 3. Auflage, beschrieben.
- [0067]** Die kationischen Polymere können Gemische aus Monomereinheiten umfassen, abgeleitet von Amin- und/oder Quartärammonium-substituiertem Monomer und/oder kompatiblen Spacermonomeren.
- [0068]** Geeignete kationische Polymere umfassen Copolymere von 1-Vinyl-2-pyrrolidin- und 1-Vinyl-3-methylimidazolsalzen (CTFA-Name Polyquaternium-16); Copolymere von 1-Vinyl-2-pyrrolidin und Dimethylaminoethylmethacrylat (CTFA-Name Polyquaternium-11); kationische Diallylquartärammonium-enthaltende Polymere, insbesondere (CTFA Polyquaternium 6 und Polyquaternium 7) Mineralsäuresalze von Amino-alkylestern von Homo- und Co-polymeren von ungesättigten Carbonsäuren, wie in US-Patent 4,009,256 beschrieben; kationische Polyacrylamide (wie in WO 95/22311 beschrieben).
- [0069]** Kationische Polysaccharidpolymere, die zur Verwendung in den Zusammensetzungen der Erfindung geeignet sind, umfassen die mit einer Anhydroglucoserestgruppe, wie eine Stärke oder Cellulose. Kationische Cellulose ist von Amerchol Corp. (Edison, NJ, USA) in ihrer Reihe Polymer JR (Marke) und LR (Marke) von Polymeren, als Salze von Hydroxyethylcellulose, umgesetzt mit Trimethylammonium-substituiertem Epoxid, in der Industrie (CTFA) als Polyquaternium 10 bezeichnet, erhältlich. Ein anderer Typ von kationischer Cellulose umfaßt die polymeren Quartärammoniumsalze von Hydroxyethylcellulose, umgesetzt mit Lauryldimethylammonium-substituiertem Epoxid, in der Industrie (CTFA) als Polyquaternium 24 bezeichnet. Diese Materialien sind von Amerchol Corp. (Edison, NJ, USA) unter der Marke Polymer LM-200 erhältlich.
- [0070]** Andere geeignete kationische Polysaccharidpolymere umfassen Quartärstickstoff-enthaltende Celluloseether (z. B. wie in US-Patent 3,962,418 beschrieben) und Copolymere von veretherter Cellulose und Stärke (z. B. wie in US-Patent 3,958,581 beschrieben).



**[0071]** Ein besonders geeigneter Typ an kationischem Polysaccharidpolymer, der verwendet werden kann, ist ein kationisches Guargummiderivat, wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (kommerziell erhältlich von Rhodia in deren JAGUAR-Markenreihe). Besonders bevorzugte kationische Polymere sind JAGUAR C13S, JAGUAR C14, JAGUAR C15, JAGUAR C17 und JAGUAR C16, Jaguar CHT und JAGUAR C162.

#### Anionische geladene organische Moleküle

**[0072]** Das bevorzugte anionische geladene organische Molekül ist das Anion eines anionischen oberflächenaktiven Mittels.

**[0073]** Beispiele von geeigneten anionischen oberflächenaktiven Mitteln sind die Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkarylsulfonate, Alkanoylisethionate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylcarboxylate, Alkylethercarboxylate, Alkylestercarboxylate, N-Alkylsarcosinate und alpha-Olefin sulfonate, speziell ihre Natrium-, Magnesium-, Ammonium- und Mono-, Di- und Triethanolaminsalze. Die Alkyl- und Acylgruppen enthalten im allgemeinen 8 bis 22, bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatome, und können gesättigt oder ungesättigt sein und können zusätzlich zu Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen Etherverknüpfungen und andere Gruppen wie Amino- und Estergruppen enthalten. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten pro Molekül enthalten.

**[0074]** Typische anionische oberflächenaktive Mittel zur Verwendung in den Zusammensetzungen der Erfindung umfassen Natriumoleylsulfosuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumcoylisethionat, Natriumlaurylisethionat und Natrium-N-laurylsarcosinat, Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylthersulfat(n)EO (wo n 1 bis 3 ist), Ammoniumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylthersulfat(n)EO (wo n 1 bis 3 ist), Natriumheptadecylsulfat, Natrium- und Tetradecylsulfat.

**[0075]** Weitere geeignete anionische geladene organische Moleküle sind anionische Polymere.

**[0076]** Beispiele von geeigneten anionischen Polymeren sind Polyacrylate, vernetzte Polyacrylate (beispielsweise Carbopol ETD 2001, geliefert von Goodrich), hydrophob modifizierte Polyacrylate (beispielsweise Carbopol 2623, geliefert von Goodrich), Polyalkylacrylate (beispielsweise Carbopol ETD 2020, geliefert von Goodrich), Polymethacrylate, Polymethylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere (PVM/MA-Copolymere) (beispielsweise die Gantrez-AN-Reihe, geliefert von ISP), Alkylester von PVM/MA-Copolymeren (beispielsweise die Gantrez-Reihe, geliefert von ISP), Monoesterharze von PVM/MA-Copolymeren (beispielsweise die Gantrez-ES-Reihe, geliefert von ISP), Polymethylcarboxylate, Polysulfonate und Polyphosphate. Weitere geeignete Polymere sind Silikonglycolcopolymeren, wie DC Q2-5220, geliefert von Dow Corning.

#### Weitere geladene organische Moleküle

**[0077]** Weitere geladene organische Moleküle sind amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Mittel.

**[0078]** Beispiele von amphoteren und zwitterionischen oberflächenaktiven Mitteln umfassen Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine (Sultaine), Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphopropionate, Alkylamphoglycinate, Alkylamidopropylhydroxysultaine, Acyltaurate und Acylglutamate, wobei die Alkyl- und Acylgruppen 8 bis 19 Kohlenstoffatome aufweisen. Typische amphotere und zwitterionische oberflächenaktive Mittel zur Verwendung in Verbundteilchen der Erfindung umfassen Laurylaminoxid, Cocodimethylsulfopropylbetain und bevorzugt Laurylbetain, Cocamidopropylbetain und Natriumcocamphopropionat.

#### Der wasserunlösliche Haarwirkstoff

**[0079]** Der Ausdruck „wasserunlöslicher Haarwirkstoff“ kann in der Bedeutung von jedem geeigneten Haarwirkstoff verwendet werden, der in Wasser unlöslich ist, wobei „unlöslich“ bevorzugt bedeutet, daß das Material nicht in Wasser (destilliert oder äquivalent) bei einer Konzentration von 0,1 Gew.-% bei 25°C löslich ist.

**[0080]** Der Ausdruck Haarwirkstoff umfaßt Materialien, die das Gefühl des Haars für den Verbraucher modifizieren, ebenso als Haargefühl-Modifikator bezeichnet. Der Ausdruck umfaßt ebenso feste Materialien, die Pflegespülvorteile oder Kopfhautvorteile wie Antischuppenwirkung bereitstellen können.

**[0081]** Um die verbesserte Abscheidung der Erfindung zu erhalten, sollte der wasserunlösliche Haarwirkstoff nicht mit dem geladenen organischen Molekül mischbar sein, worunter zu verstehen ist, daß der Haarwirkstoff

weniger als 0,1 Gew.-% Löslichkeit in den geladenen organischen Molekülen bei einer Temperatur von 100°C und weniger aufweist. Dieselben Bedingungen treffen auf die Löslichkeit des geladenen organischen Moleküls in dem Haarwirkstoff zu. Diese Unmischbarkeit der zwei Komponenten bedeutet, daß der Haarwirkstoff kein Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel für das geladene organische Molekül ist. Wegen der Klarheit wird hier deutlich gemacht, daß die Kombinationen von Verdünnungsmitteln und Quartärverbindungen, offenbart in EP 0 726 246, nicht im Umfang dieser Erfindung enthalten sind.

**[0082]** Der Haarwirkstoff ist bevorzugt ungeladen.

**[0083]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der wasserunlösliche Haarwirkstoff ein Silikonpolymer oder ein Gemisch aus Silikonen. Beispiele von Silikonen, die als wasserunlösliche Haarwirkstoffe verwendet werden können, umfassen folgende:

Cylcomethicone und Polydiorganosiloxane, insbesondere Polydimethylsiloxane, die die CTFA-Bezeichnung Dimethicon haben. Ein geeignetes kommerzielles Cyclomethiconprodukt ist DC 245 von Dow Corning. Ebenso geeignet zur Verwendung in den Zusammensetzungen der Erfindung sind Polydimethylsiloxane mit Hydroxylendgruppen, die die CTFA-Bezeichnung Dimethiconol haben.

**[0084]** Emulgierte Silikone können in den Zusammensetzungen der Erfindung verwendet werden und werden typischerweise einen durchschnittlichen Tröpfchendurchmesser in der Zusammensetzung von weniger als 30, bevorzugt weniger als 20, stärker bevorzugt weniger als 10 µm, idealerweise 0,01 bis 1 µm aufweisen. Silikonemulsionen mit einem durchschnittlichen Silikontröpfchendurchmesser von  $\leq 0,15$  µm werden im allgemeinen Mikroemulsionen genannt.

**[0085]** Beispiele von geeigneten vorgeformten Emulsionen umfassen die Emulsionen DC2-1766, DC2-1784, DC-1785 DC-1786 und die Mikroemulsionen DC2-1865 und DC2-1870, alle erhältlich von Dow Corning. Diese sind alle Emulsionen/Mikroemulsionen von Dimethiconol.

**[0086]** Eine bevorzugte Klasse von Silikonen für den Einschluß in die Zusammensetzungen der Erfindung sind Amino-funktionelle Silikone. Unter „Amino-funktionelles Silikon“ ist ein Silikon zu verstehen, das mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine Quartärammoniumgruppe enthält. Beispiele von geeigneten Amino-funktionellen Silikonen umfassen: Polysiloxane mit der CTFA-Bezeichnung „Amodimethicon“.

**[0087]** Spezielle Beispiele von Amino-funktionellen Silikonen, die zur Verwendung in der Erfindung geeignet sind, sind die Aminosilikonöle DC2-8220, DC2-8166, DC2-8466 und DC2-8950-114 (alle von Dow Corning) und GE 1149-75 (von General Electric Silicones). Geeignete quartäre Silikonpolymere sind in EP-A-0 530 974 beschrieben. Ein bevorzugtes quartäres Silikonpolymer ist K3474 von Goldschmidt.

**[0088]** Ebenso geeignet sind Emulsionen von Amino-funktionellen Silikonölen ohne ionisches und/oder kationisches oberflächenaktives Mittel. Vorgeformte Emulsionen von Amino-funktionellem Silikon sind ebenso von Lieferanten für Silikonöle wie Dow Corning und General Electric erhältlich. Spezielle Beispiele umfassen DC929 Cationic Emulsion, DC939 Cationic Emulsion und die nicht-ionischen Emulsionen DC2-7224, DC2-8467, DC2-8177 und DC2-8154 (alle von Dow Corning).

**[0089]** Weitere geeignete Silikone sind Silikonelastomere, einschließlich vernetzte und nicht-vernetzte Silikonelastomere. Ein bevorzugtes Silikonelastomer ist DC 9509, geliefert von Dow Corning.

**[0090]** Geeignete Silikonelastomere sind in WO 99/63952, EP 0 958 804, US 5 871 761 und EP 0 855 178 offenbart.

**[0091]** Weitere bevorzugte wasserunlösliche Haarwirkstoffe sind fein zerteilte Feststoffe. Besonders bevorzugt ist Polytetrafluorethylen (PTFE). Weitere geeignete fein zerteilte Feststoffe sind unlösliche partikuläre Metallpyrithione, speziell Zinkpyrithion (hierin nachstehend als ZnPTO bezeichnet). Der fein zerteilte Feststoff wird bevorzugt in suspendierter Form verwendet. Suspendiermittel können anionische, kationische oder nicht-ionische oberflächenaktive Mittel sein.

**[0092]** Das Gewichtsverhältnis des Tons zu dem wasserunlöslichen Haarwirkstoff beträgt 0,05:1 bis 1:1, bevorzugt 0,1:1 bis 0,8:1 und stärker bevorzugt 0,2:1 bis 0,6:1.

## Herstellung der Verbundteilchen

**[0093]** Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion aus Verbundteilchen gemäß der Erfindung umfaßt die Schritte:

- (i) Dispergieren des wasserunlöslichen Haarwirkstoffes und des Tons in Wasser unter Bildung einer dispergierten Vormischung aus Ton und Haarwirkstoff,
- (ii) Vereinigen der Vormischung mit dem geladenen organischen Molekül.

**[0094]** Ein anderes geeignetes Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion aus Verbundteilchen gemäß der Erfindung umfaßt die Schritte:

- (i) Dispergieren des wasserunlöslichen Haarwirkstoffes und des geladenen organischen Moleküls in Wasser unter Bildung einer dispergierten Vormischung aus dem geladenen organischen Molekül und Haarwirkstoff,
- (ii) Vereinigen der Vormischung mit dem Ton.

**[0095]** Bevorzugt wird der Ton als ein Trockenpulver zu der wässrigen Vormischung aus Haarwirkstoff und geladenem organischem Molekül zugegeben.

**[0096]** Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung einer Haarbehandlungszusammensetzung gemäß der Erfindung umfaßt die Schritte:

- (i) Herstellen einer wässrigen Dispersion aus Verbundteilchen durch eines der oben aufgeführten Verfahren und
- (ii) Vereinigen der wässrigen Dispersion aus Verbundteilchen mit den restlichen Haarbehandlungsinhaltsstoffen in einem kompatiblen wässrigen Träger ohne die wässrige Dispersion aus Verbundteilchen zunächst zu trocknen.

**[0097]** Es ist stärker bevorzugt, daß die Verbundteilchen als eine wässrige Dispersion, ohne getrocknet zu werden, vor der Einführung in eine Haarbehandlungszusammensetzung verbleiben. Dies erhält die Struktur der Teilchen.

## Haarbehandlungszusammensetzungen

**[0098]** Die wässrige Dispersion aus Verbundteilchen kann zu einem oder mehreren geeigneten Haarbehandlungsinhaltsstoffen unter Bildung einer Haarbehandlungszusammensetzung zugegeben werden. Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung werden bevorzugt als Produkte für die Behandlung von Haar und/oder Kopfhaut und anschließender Spülung formuliert.

**[0099]** Beispiele von Haarbehandlungszusammensetzungen, die gemäß der vorliegenden Erfindung gebildet werden können, sind Haarpflegespülungen, umfassend ein Haarspülmittel, und ein Shampoo, umfassend ein oberflächenaktives Reinigungsmittel. Unter Haarpflegespülung ist ein Haarpflegespülungsprodukt zu verstehen, das kein Shampoo ist.

**[0100]** Das Gewicht der Verbundteilchen in den Zusammensetzungen der Erfindung beträgt bevorzugt 0,01 bis 20, stärker bevorzugt 0,05 bis 10 und am stärksten bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zusammensetzung.

**[0101]** In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zum Behandeln von Haar und/oder Kopfhaut bereit, das das Auftragen auf das Haar und/oder die Kopfhaut einer Haarbehandlungszusammensetzung umfaßt, die eine wässrige Dispersion aus den wasserunlöslichen Verbundteilchen umfaßt, gefolgt vom Spülen mit Wasser.

**[0102]** In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Abscheidung von Haarwirkstoffen auf Haar und/oder Kopfhaut bereit, das das Auftragen auf das Haar und/oder die Kopfhaut einer Haarbehandlungszusammensetzung umfaßt, die eine wässrige Dispersion aus den wasserunlöslichen Verbundteilchen umfaßt, gefolgt vom Spülen mit Wasser.

**[0103]** In einem anderen Aspekt stellt die Erfindung die Verwendung einer Haarbehandlungszusammensetzung gemäß der Erfindung zur Abscheidung wasserunlöslicher Haarwirkstoffe auf dem Haar und/oder der Kopfhaut bereit.

## Haarbehandlungszusammensetzungen

**[0104]** Zusammensetzungen gemäß der Erfindung werden bevorzugt als Produkte für die Behandlung von Haar und anschließende Spülung formuliert.

## Shampoozusammensetzungen

**[0105]** Shampoozusammensetzungen umfassen bevorzugt ein oder mehrere oberflächenaktive Reinigungsmittel, die kosmetisch akzeptabel und zur topischen Auftragung auf das Haar geeignet sind. Weitere oberflächenaktive Mittel können als Emulgatoren vorliegen.

**[0106]** Geeignete oberflächenaktive Reinigungsmittel werden aus anionischen, amphoteren und zwitterionischen oberflächenaktiven Mitteln und Gemischen davon ausgewählt. Das oberflächenaktive Reinigungsmittel kann dasselbe oberflächenaktive Mittel wie der Emulgator sein oder kann ein anderes sein.

## Anionische oberflächenaktive Reinigungsmittel

**[0107]** Shampoozusammensetzungen gemäß der Erfindung werden typischerweise ein oder mehrere anionische oberflächenaktive Reinigungsmittel umfassen, die kosmetisch akzeptabel und zur topischen Auftragung auf das Haar geeignet sind. Diese anionischen oberflächenaktiven Mittel können dieselben wie die anionischen oberflächenaktiven Mittel sein, die zur Bildung eines Teils der Verbundteilchen verwendet werden können, aber liegen zusätzlich und separat vor.

**[0108]** Beispiele von geeigneten anionischen oberflächenaktiven Reinigungsmitteln sind die Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkarylsulfonate, Alkanoylisethionate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkylsarcosinate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alkylestercarboxylate und alpha-Olefinsulfonate, speziell ihre Natrium-, Magnesium-, Ammonium- und Mono-, Di- und Triethanolaminsalze. Die Alkyl- und Acylgruppen enthalten im allgemeinen 8 bis 18 Kohlenstoffatome und können ungesättigt sein. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten pro Molekül enthalten.

**[0109]** Typische anionische oberflächenaktive Reinigungsmittel zur Verwendung in Shampoozusammensetzungen der Erfindung umfassen Natriumoleylsulfosuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumcocoylisethionat, Natriumlaurylisethionat und Natrium-N-laurylsarcosinat. Die am stärksten bevorzugten anionischen oberflächenaktiven Mittel sind Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat(n)EO (wo n 1 bis 3 ist), Ammoniumlaurylsulfat und Ammoniumlaurylethersulfat(n)EO (wo n 1 bis 3 ist).

**[0110]** Das Gesamtgewicht des anionischen oberflächenaktiven Reinigungsmittels in Shampoozusammensetzungen der Erfindung beträgt im allgemeinen 5 bis 30, bevorzugt 6 bis 20, stärker bevorzugt 8 bis 16 Gew.-% der Zusammensetzung, ausschließlich jeglichen anionischen oberflächenaktiven Mittels, das in den Verbundteilchen vorliegen kann.

## Oberflächenaktives Hilfsmittel

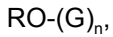
**[0111]** Die Shampoozusammensetzung kann gegebenenfalls oberflächenaktive Hilfsmittel, bevorzugt ein amphoterer oder zwitterionischer oberflächenaktives Mittel umfassen, das in einer Menge zwischen 0 und etwa 8, bevorzugt 1 und 4 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten sein kann. Diese können dieselben wie die amphoteren oder zwitterionischen oberflächenaktiven Mittel sein, die zur Bildung eines Teils der Verbundteilchen verwendet werden können, aber liegen zusätzlich und separat vor.

**[0112]** Beispiele von amphoteren und zwitterionischen oberflächenaktiven Mitteln umfassen Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine (Sultaine), Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphopropionate, Alkylamphoglycinate, Alkylamidopropylhydroxysultaine, Acyltaurate und Acylglutamate, wobei die Alkyl- und Acylgruppen 8 bis 19 Kohlenstoffatome aufweisen. Typische amphoterer und zwitterionischer oberflächenaktive Mittel zur Verwendung in Shampoos der Erfindung umfassen Laurylaminoxid, Cocodimethylsulfopropylbetain und bevorzugt Laurylbetain, Cocamidopropylbetain und Natriumcocamidopropionat.

**[0113]** Ein anderes bevorzugtes oberflächenaktives Hilfsmittel ist ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, das in einer Menge zwischen 0 und 8, bevorzugt 2 und 5 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten sein kann.

**[0114]** Beispielsweise umfassen repräsentative nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, die in Shampoozusammensetzungen der Erfindung enthalten sein können, Kondensationsprodukte von aliphatischen, primären oder sekundären, linearen oder verzweigt-kettigen ( $C_8$ - $C_{18}$ )-Alkoholen oder Phenolen mit Alkylenoxiden, normalerweise Ethylenoxid und im allgemeinen mit 6 bis 30 Ethylenoxidgruppen.

**[0115]** Weitere nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, die in Shampoozusammensetzungen der Erfindung enthalten sein können, sind die Alkylpolyglycoside (APGs). Typischerweise ist das APG eines, das eine Alkylgruppe umfaßt, die (gegebenenfalls über eine brückenbildende Gruppe) mit einem Block einer oder mehrerer Glycosylgruppen verbunden ist. Bevorzugte APGs sind durch die folgende Formel definiert:



worin R eine verzweigte oder geradkettige  $C_5$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl- oder -Alkenylgruppe ist, G eine Saccharidgruppe ist und n 1 bis 10 ist. Andere Zucker-abgeleitete nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, die in den Shampoozusammensetzungen der Erfindung enthalten sein können, umfassen die  $C_{10}$ - $C_{18}$ -N-Alkyl( $C_1$ - $C_6$ )polyhydroxyfettsäureamide, wie die  $C_{12}$ - $C_{18}$ -N-Methylglucamide, wie beispielsweise in WO 92 06154 und US 5,194,639 beschrieben, und die N-Alkoxy-polyhydroxyfettsäureamide, wie  $C_{10}$ - $C_{18}$ -N-(3-Methoxypropyl)glucamid.

**[0116]** Die Shampoozusammensetzung kann ebenso gegebenenfalls ein oder mehrere kationische oberflächenaktive Hilfsmittel umfassen, die in einer Menge zwischen 0,01 und 10, stärker bevorzugt 0,05 und 5, am stärksten bevorzugt 0,05 und 2 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten sind. Nützliche kationische oberflächenaktive Mittel werden hierin nachstehend in bezug auf Spülungszusammensetzungen beschrieben.

**[0117]** Das Gesamtgewicht des oberflächenaktiven Mittels (einschließlich jeglichen oberflächenaktiven Hilfsmittels und/oder jeden Emulgators, aber ausschließlich jeglichen oberflächenaktiven Mittels, das in den Verbundteilchen vorliegen kann) in Shampoozusammensetzungen der Erfindung beträgt im allgemeinen 5 bis 50, bevorzugt 5 bis 30, stärker bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% der Zusammensetzung.

#### Kationisches Polymer

**[0118]** Die Shampoozusammensetzung kann gegebenenfalls kationische(s) Polymer(e) umfassen, die separat von den kationischen Polymeren vorliegen, die zur Bildung eines Teils der Verbundteilchen verwendet werden können und die oben beschrieben sind. Geeignete kationische Polymere zur Verwendung in Shampoozusammensetzungen der Erfindung sind dieselben wie die oben beschriebenen.

**[0119]** Das kationische Polymer wird im allgemeinen in Zusammensetzungen der Erfindung bei Gehalten von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 1, stärker bevorzugt 0,08 bis 0,5 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegen, ausschließlich jeglichen kationischen Polymers, das in den Verbundteilchen vorliegen kann.

#### Spülungszusammensetzung

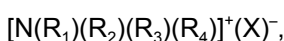
##### Konditionierendes oberflächenaktives Mittel

**[0120]** Spülungszusammensetzungen umfassen normalerweise ein oder mehrere konditionierende oberflächenaktive Mittel, die kosmetisch akzeptabel und zur topischen Auftragung auf das Haar geeignet sind.

**[0121]** Geeignete konditionierende oberflächenaktive Mittel werden aus kationischen oberflächenaktiven Mitteln ausgewählt, die einzeln oder in Beimischung verwendet werden. Diese kationischen oberflächenaktiven Mittel können dieselben wie, die kationischen oberflächenaktiven Mittel sein, die zur Bildung eines Teils der Verbundteilchen verwendet werden und die oben beschrieben sind, aber liegen zusätzlich und separat vor.

**[0122]** Kationische oberflächenaktive Mittel, die in den Zusammensetzungen der Erfindung nützlich sind, enthalten Amino- oder hydrophile Quartärammoniumkomponenten, die positiv geladen sind, wenn sie in der wässrigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung gelöst sind.

**[0123]** Beispiele von geeigneten kationischen oberflächenaktiven Mitteln sind die, die der allgemeinen Formel entsprechen:



worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig ausgewählt sind aus (a) einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder (b) einer aromatischen Alkoxy-, Polyoxyalkylen-, Alkylamido-, Hydroxyalkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit bis zu 22 Kohlenstoffatomen; und X ein salzbildendes Anion ist, wie die, ausgewählt aus Halogen- (z. B. Chlorid, Bromid), Acetat-, Citrat-, Lactat-, Glycolat-, Phosphat-, Nitrat-, Sulfat- und Alkylsulfatresten.

**[0124]** Die aliphatischen Gruppen können zusätzlich zu Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen Etherverknüpfungen und andere Gruppen wie Aminogruppen enthalten. Die längerkettigen aliphatischen Gruppen, z. B. die mit etwa 12 Kohlenstoffatomen oder mehr, können gesättigt oder ungesättigt sein.

**[0125]** Die am stärksten bevorzugten kationischen oberflächenaktiven Mittel für Spülmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind Monoalkylquartärammoniumverbindungen, bei denen die Alkylkettenlänge C16 bis C22 beträgt.

**[0126]** Beispiele von geeigneten kationischen oberflächenaktiven Mitteln umfassen Quartärammoniumverbindungen, insbesondere Trimethylquartärverbindungen.

**[0127]** Bevorzugte Quartärammoniumverbindungen umfassen Cetyltrimethylammoniumchlorid, Behenyltrimethylammoniumchlorid (BTAC), Cetylpyridiniumchlorid, Tetramethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumchlorid, Octyltrimethylammoniumchlorid, Dodecyltrimethylammoniumchlorid, Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, Octyldimethylbenzylammoniumchlorid, Decyldimethylbenzylammoniumchlorid, Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid, Didodecyldimethylammoniumchlorid, Dioctadecyldimethylammoniumchlorid, Talgtrimethylammoniumchlorid, Cocotrimethylammoniumchlorid, PEG-2-Oleylammoniumchlorid und Salze von diesen, wo das Chlorid durch Halogen (z. B. Bromid), Acetat, Citrat, Lactat, Glycolat, Phosphat, Nitrat, Sulfat oder Alkylsulfat ersetzt ist. Weitere geeignete kationische oberflächenaktive Mittel umfassen die Materialien mit den CTFA-Bezeichnungen Quaternium-5, Quaternium-31 und Quaternium-18. Gemische aus irgendwelchen der vorhergehenden Materialien können ebenso geeignet sein. Besonders nützliche kationische oberflächenaktive Quartärammoniumverbindungen zur Verwendung in Haarspülungen der Erfindung sind Cetyltrimethylammoniumchlorid, kommerziell erhältlich als beispielsweise GENAMIN CTAC von Hoechst Celanese und Arquad 16/29, geliefert von Akzo Nobel, und Behenyltrimethylammoniumchlorid (BTAC), wie Genamin KDM-P, geliefert von Clariant. Diese können dieselben wie die Quartärammoniumverbindungen sein, die als geladenes organisches Molekül verwendet werden, aber liegen zusätzlich und separat vor.

**[0128]** Weitere geeignete kationische Systeme sind primäre, sekundäre und tertiäre Fettamine, die in Kombination mit einer Säure verwendet werden, um die kationische Spezies bereitzustellen. Diese sind dieselben wie die Amine und Säuren, die als geladenes organisches Molekül verwendet werden, aber liegen zusätzlich und separat vor. Die Alkylgruppen von diesen Aminen haben bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatome und können substituiert oder unsubstituiert sein.

**[0129]** Besonders nützlich sind Amido-substituierte tertiäre Fettamine, insbesondere tertiäre Amine mit einer  $C_{12}$ - bis  $C_{22}$ -Alkyl- oder -Alkenylkette. Solche Amine, die hierin nützlich sind, umfassen Stearamidopropyldimethylamin, Stearamidopropyldiethylamin, Stearamidoethyldiethylamin, Stearamidoethyldimethylamin, Palmitamidopropyldimethylamin, Palmitamidopropyldiethylamin, Palmitamidoethyldiethylamin, Palmitamidoethyldimethylamin, Behenamidopropyldimethylamin, Behenamidopropyldiethylamin, Behenamidoethyldiethylamin, Behenamidoethyldimethylamin, Arachidamidopropyldimethylamin, Arachidamidopropyldiethylamin, Arachidamidoethyldiethylamin, Arachidamidoethyldimethylamin, Diethylaminoethylstearamid.

**[0130]** Ebenso nützlich sind Dimethylstearamin, Dimethylsojaamin, Sojaamin, Myristylamin, Tridecylamin, Ethylstearylamin, N-Talgpropandiamin, ethoxyliertes (mit 5 mol Ethylenoxid) Stearylamin, Dihydroxyethylstearylamin und Arachidylbehenylamin.

**[0131]** Wie oben angemerkt, werden diese Amine typischerweise in Kombination mit einer Säure verwendet, um die kationische Spezies bereitzustellen. Die bevorzugte Säure, die hierin nützlich ist, umfaßt L-Glutaminsäure, Milchsäure, Salzsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, L-Glutaminsäurehydrochlorid und Gemische davon; stärker bevorzugt L-Glutaminsäure, Milchsäure, Zitronensäure. Kationische oberflächenaktive Amine, die in denen enthalten sind, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind in US-Patent 4,275,055 von Nachtigal, et al., erteilt am 23. Juni 1981, offenbart.

**[0132]** Das Molverhältnis von protonierbaren Aminen zu  $H^+$  aus der Säure beträgt bevorzugt etwa 1:0,3 bis 1:1,2 und stärker bevorzugt etwa 1:0,5 bis etwa 1:1,1.

**[0133]** Bei den Spülungen der Erfindung beträgt der Gehalt an kationischem oberflächenaktivem Mittel bevorzugt 0,01 bis 10, stärker bevorzugt 0,05 bis 5, am stärksten bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung, ausschließlich jeglichen kationischen oberflächenaktiven Mittels, das in den Verbundteilchen vorliegen kann.

#### Fettmaterialien

**[0134]** Spülungszusammensetzungen der Erfindung umfassen bevorzugt außerdem Fettmaterialien. Es wird angenommen, daß die kombinierte Verwendung von Fettmaterialien und kationischen oberflächenaktiven Mitteln in Spülungszusammensetzungen besonders vorteilhaft ist, da dies zur Bildung einer strukturierten lamellaren oder flüssigen Kristallphase führt, in der das kationische oberflächenaktive Mittel dispergiert ist.

**[0135]** Unter „Fettmaterial“ ist ein Fettalkohol, ein alkoxylierter Fettalkohol, eine Fettsäure oder ein Gemisch davon zu verstehen.

**[0136]** Bevorzugt ist die Alkylkette des Fettmaterials vollständig gesättigt.

**[0137]** Repräsentative Fettmaterialien umfassen 8 bis 22 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 16 bis 22. Beispiele von geeigneten Fettalkoholen umfassen Cetylalkohol, Stearylalkohol und Gemische davon. Die Verwendung dieser Materialien ist ebenso dahingehend vorteilhaft, daß sie zu den gesamten Konditioniereigenschaften der Zusammensetzungen der Erfindung beiträgt.

**[0138]** Alkoxylierte (z. B. ethoxyliert oder propoxyliert) Fettalkohole mit etwa 12 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette können anstelle von oder zusätzlich zu den Fettalkoholen selbst verwendet werden. Geeignete Beispiele umfassen Ethylenglycolcetylether, Polyoxyethylen(2)stearylether, Polyoxyethylen(4)cetylether und Gemische davon.

**[0139]** Der Gehalt an Fettmaterial in Spülungen der Erfindung beträgt geeigneterweise 0,01 bis 15, bevorzugt 0,1 bis 10 und stärker bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung. Das Gewichtsverhältnis von kationischem oberflächenaktivem Mittel zu Fettalkohol beträgt geeigneterweise 10:1 bis 1:10, bevorzugt 4:1 bis 1:8, optimalerweise 1:1 bis 1:7, beispielsweise 1:3.

#### Optionale Inhaltsstoffe

##### Suspendiermittel

**[0140]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Haarbehandlungszusammensetzung, speziell wenn sie eine Shampooszusammensetzung ist, außerdem 0,1 bis 5% eines Suspendiermittels, bezogen auf das Gewicht der Gesamtzusammensetzung. Geeignete Suspendiermittel werden aus Polyacrylsäuren, vernetzten Polymeren von Acrylsäure, Copolymeren von Acrylsäure mit einem hydrophoben Monomer, Copolymeren von Carbonsäure-enthaltenden Monomeren und Acrylsäureestern, vernetzten Copolymeren von Acrylsäure und Acrylatestern, Heteropolysaccharidgummis und kristallinen langkettigen Acylderivaten ausgewählt. Das langkettige Acylderivat wird wünschenswerterweise aus Ethylenglycolstearat, Alkanolamiden von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und Gemischen davon ausgewählt. Ethylenglycoldistearat und Polyethylenglycol-3-distearat sind bevorzugte langkettige Acylderivate. Polyacrylsäure ist als Carbopol 420, Carbopol 488 oder Carbopol 493 kommerziell erhältlich. Polymere von Acrylsäure, vernetzt mit einem polyfunktionellen Mittel, können ebenso verwendet werden, sie sind als Carbopol 910, Carbopol 934, Carbopol 941 und Carbopol 980 kommerziell erhältlich. Ein Beispiel einer geeigneten Copolymeren einer Carbonsäure, die ein Monomer und einen Acrylsäureester enthält, ist Carbopol 1342. Alle Carbopolmaterialien (Marke) sind von Goodrich erhältlich.

**[0141]** Geeignete vernetzte Polymere von Acrylsäure und Acrylatestern sind Pemulen TR1 oder Pemulen TR2. Ein geeigneter Heteropolysaccharidgummi ist Xanthan, beispielsweise der, der als Kelzan mu erhältlich.

**[0142]** Zusammensetzungen dieser Erfindung können jeden anderen Inhaltsstoff enthalten, der normalerweise in Haarbehandlungsformulierungen verwendet wird, einschließlich weiteren Silikon- oder Nicht-Silikon-Haarspülungsölen. Diese anderen Inhaltsstoffe können Viskositätsmodifikatoren, Konservierungsmittel, Farbmittel, Polyole, wie Glycerin und Polypropylenglycol, Chelatbildner, wie EDTA, Antioxidationsmittel, Duftstoffe, antimikrobielle Mittel und Sonnenschutzmittel umfassen. Jeder dieser Inhaltsstoffe wird in einer Menge vorliegen, die ihren Zweck erreichen kann. Im allgemeinen sind diese optionalen Inhaltsstoffe einzeln bei ei-

nem Gehalt von bis zu 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung enthalten.

### BEISPIELE

**[0143]** Die Erfindung wird mm durch die folgenden, nicht-einschränkenden Beispiele weiter dargestellt, in denen sich Teile und Prozentangaben auf das Gewicht beziehen, wenn nicht anders angegeben.

**[0144]** Die Materialien, die in den Beispielen verwendet werden, waren folgende:

Tabelle A

Chemikalie	Wirkstoffgehalt	Markenname	Lieferant
Silikonemulsion (Dimethicon)	50% 60%	DC1784 DC1766	Dow Corning
Silikonelastomer	60%	DC9509	Dow Corning
Behenyltrimethylammoniumchlorid (BTAC)	85%	*Genamin KDMP	Clariant
Cetearylalkohol	100%	*Laurex CS	Ellis & Everard
Methylparaben	100%	*Nipagen M	Chemlink Specialities
synthetischer Ton (Hektorit)	100%	*Laponite XLS	Laporte
Natriumlaurylethersulfat (SLES)	28%	Empicol ESB 28	Albright & Wilson
Cocoamidopropylbetain (CAPB)	30%	Tegobetaine CK	Goldschmidt

\*Marke

**[0145]** In den folgenden Beispielen können die Verweise auf das Rühren bei hohen, mittleren und niedrigen Scherraten mit folgenden Bedeutungen angenommen werden:

Hohe Scherung: eine Geschwindigkeitseinstellung von 9 bis 10 an einem Silverson-Mischer, wie Silverson L4R, von Silverson;

Mittlere Scherung: eine Geschwindigkeitseinstellung von 3 bis 4 an einem Silverson-Mischer;

Niedrige Scherung: unter Verwendung eines Heidolph-Mischers, wie Heidolph RZR 2020, von Heidolph Instruments.

### Beispiel 1 – Herstellung von Verbundteilchen

**[0146]** Verbundteilchen P1, P2, P3 und P4, enthaltend einen Silikonhaarwirkstoff, wurden aus den Rohmaterialien, die in Tabelle 1 gezeigt sind, hergestellt. P4 enthielt ein Gemisch aus zwei Typen von Silikonhaarwirkstoff. Die Gewichtsprozentage des Rohmaterials beziehen sich auf 100% Wirkstoff und basieren auf dem Gewicht der Gesamtzusammensetzung.

Tabelle 1

Rohmaterial	Gew.-%			
	P1	P2	P3	P4
Silikon von DC1784	5,0	5,0	-	-
Silikon von DC1766	-	-	-	10,0
Silikonelastomer von DC9509	-	-	10,0	10,0
BTAC	2,0	1,0	1,0	2,0
synthetischer Ton (Hektorit)	4,0	2,0	2,0	4,0
Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100



**[0147]** Das Silikon (Emulsion und/oder Elastomer) wurde in das demineralisierte Wasser dispergiert (unter Rühren bei mittlerer Scherung für 3 Minuten). Die Dispersion wurde dann auf 60°C erhitzt. Das Behenyltrimethylammoniumchlorid (BTAC) wurde zugegeben und unter Rühren für 30 Minuten bei mittlerer Scherung gemischt, bis es vollständig gelöst war. Die resultierende Mischung wurde auf 30 bis 35°C abgekühlt. Der Ton wurde dann in die abgekühlte Mischung in Pulverform zugegeben und unter mittlerer Scherung für 15 Minuten gerührt. Das erhaltene Produkt war eine Suspension aus weißen Teilchen in Wasser.

**[0148]** Der volumenbasierende mittlere Teilchendurchmesser ( $D_{0,5}$ ) der weißen Teilchen (P3) betrug 57 µm, wie unter Verwendung eines Malvern Mastersizers (Malvern Instruments, UK) bestimmt.

Beispiele 2 bis 5 – Haarspülmittelzusammensetzungen, enthaltend Verbundteilchen

**[0149]** Die Haarspülmittelgrundlage wurde aus den Rohmaterialien, die in Tabelle 2 gezeigt sind, hergestellt. Die Gewichtsprozent des Rohmaterials beziehen sich auf 100% Wirkstoff und basieren auf dem Gewicht der Gesamtzusammensetzung.

Tabelle 2

Rohmaterial	Gew.-%
BTAC	2,0
Cetearylalkohol	4,0
Methylparaben	0,2
Wasser	auf 100

**[0150]** Die Grundlage wurde durch Erhitzen des Wassers auf über 85°C hergestellt. Das Methylparaben wurde unter Rühren bei einer hohen Scherrate zugegeben, bis es gelöst war. Das BTAC und der Cetearylalkohol wurden zusammen geschmolzen und zu der wässrigen Methylparabenlösung unter Rühren unter hoher Scherung für 3 Minuten zugegeben und konnten sich dann auf Raumtemperatur abkühlen.

**[0151]** Die Suspensionen aus Verbundteilchen, wie in Beispiel 1 erhalten (P1, P2, P3 bzw. P4), wurden gut geschüttelt, bevor sie in die Grundlage, gezeigt in Tabelle 2, unter mittlerer Scherung dosiert wurden. Die Suspension wurde zu der Grundlage in einer Menge von 10 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung (Suspension plus Grundlage) unter Rühren für 10 Minuten zugegeben. Beispiel 2 wurde so aus Verbundteilchen P1, Beispiel 3 aus P2, Beispiel 4 aus P3 und Beispiel 5 aus P4 hergestellt, wodurch die Zusammensetzungen erhalten wurden, die nachstehend in Tabelle 3 gezeigt sind. Vergleichsbeispiele A (Silikon DC1784 in Wasser), B (Silikon DC1784 in Spülmittelgrundlage) und C (DC1766 in Spülmittelgrundlage) werden ebenso gezeigt.

Tabelle 3

**[0152]** Rohmaterialien, die bei der Herstellung der Beispiele 2 bis 5 und Vergleichsbeispiele A bis C verwendet wurden. Die Gewichtsprozent des Rohmaterials sind wie geliefert und basieren auf dem Gewicht der Gesamtzusammensetzung.

Beispiel	2	3	4	5	A	B	C
in Spülungsgrundlage							
BTAC	1,8	1,8	1,8	1,8	-	1,8	1,8
Cetearylalkohol	3,6	3,6	3,6	3,6	-	3,6	3,6
Methylparaben	0,18	0,18	0,18	0,18	-	0,18	0,18
	in Verbundteilchen von Beispiel 1				direkt zur Grundlage zugegeben		
	(P1)	(P2)	(P3)	(P4)			
BTAC	0,2	0,1	0,1	0,2	-	-	-
synthetischer Ton (Hektorit)	0,4	0,2	0,2	0,4	-	-	-
Silikonemulsion DC1784	0,5	0,5	-	-	0,5	0,5	-
Silikonemulsion DC1766	-	-	-	1,0	-	-	1,0
Silikonelastomer DC9509	-	-	1,0	1,0	-	-	-
Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

Beispiel 6 – Haarshampoozusammensetzungen, enthaltend Verbundteilchen

**[0153]** Die Haarshampoogrundlage wurde aus den Rohmaterialien, die in Tabelle 4 gezeigt sind, hergestellt. Die Gewichtprozent des Rohmaterials beziehen sich auf 100% Wirkstoff und basieren auf dem Gewicht der Gesamtzusammensetzung.

Tabelle 4

Rohmaterial	Gew.-%
SLES	14,0
CAPB	2,0
demineralisiertes Wasser	82,5
Natriumchlorid	1,5
Gesamt	100

**[0154]** Die Grundlage wurde durch Zusammenmischen der Inhaltsstoffe unter mittlerer Scherung hergestellt.

**[0155]** Die Suspension aus Verbundteilchen P1, wie in Beispiel 1 erhalten, wurde gut geschüttelt, bevor sie in die Grundlage, die in Tabelle 4 angegeben ist, dosiert wurde. Die Suspension wurde dann zu der Grundlage in einer Menge von 10 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung (Suspension plus Grundlage) unter Rühren unter mittlerer Scherung für 10 Minuten zugegeben. Beispiel 6 wurde so hergestellt, daß es die Zusammensetzung erhält, wie in Tabelle 5 nachstehend gezeigt, und Vergleichsbeispiel D (Silikon in Shampoogrundlage) wurde ebenso hergestellt. Die Gewichtsprozent des Rohmaterials sind wie geliefert und basieren auf dem Gewicht der Gesamtzusammensetzung.

Tabelle 5

Rohmaterial	Beispiel 6	Vergleichsbeispiel D
Shampoogrundlage		
SLES	12,6	12,6
CAPB	1,8	1,8
	in Verbundteilchen (P1)	direkt zur Grundlage zugegeben
Silikonemulsion DC1784	1,0	1,0
BTAC	0,2	-
synthetischer Ton	0,4	-
Wasser	auf 100	auf 100

#### Beispiel 7 – Bewertung der Silikonabscheidung auf dem Haar aus Spülungen

**[0156]** Die Silikonabscheidung wurde unter Verwendung von XRF (Röntgenfluoreszenz) bewertet. Die verwendete XRF-Vorrichtung war ein energiedispersives Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (ED-XRF), SPECTRO X-LAB 2000. Die Abscheidung von Silikon auf dem Haar wurde bei der K-alpha-Energie 1,744 keV gemessen.

**[0157]** Eine Kalibrierung wurde durch Messen der XRF-Zählungen aus einer Reihe von bekannten Gehalten von Silikon, das auf das Haar dosiert wurde, durchgeführt. Die Abscheidung von Silikon auf dem Haar aus den Beispielenzusammensetzungen wurde dann, basierend auf dieser Kalibrierung, bestimmt.

**[0158]** Das verwendete Haar war braunes menschliches Haar, in Haarteilen von 0,25 g im Gewicht und 2 Inch in der Länge. 5 Haarteile wurden für jede Bewertung verwendet. Die Haarteile wurden vor der Behandlung folgendermaßen gereinigt: sie wurden mit laufendem Leitungswasser (ungefähr 12° FH und ungefähr 35°C) für 10 s benetzt. Die Shampoogrundlage, die in Tabelle 4 angegeben ist (0,15 g), wurde auf die Haarteile (zusammen) dosiert und für 30 s vor dem Spülen für 30 s einmassiert.

**[0159]** Die Spülungszusammensetzung (0,30 g) wurde auf die gewaschenen, nassen Haarteile aufgetragen und für 1 Minute einmassiert. Die Spülung wurde für 1 Minute ohne Bewegung auf dem Haar gelassen und unter laufendem Leitungswasser für 30 s abgespült. Die Haarteile wurden dann getrocknet, bevor sie auf XRF-Zellen befestigt und hinsichtlich der Silikonabscheidung analysiert wurden.

**[0160]** In dieser Weise wurden die Silikonabscheidung von den Zusammensetzungen der Beispiele 3 und 4 und Vergleichsbeispiele A und B gemessen und in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

**[0161]** Si-Abscheidung (ppm) auf Haarteilen aus den Vergleichsbeispielen A und B und den Beispielen 3 und 4 (Durchschnitt von 5 Haarteilen), gemessen durch XRF.

Beispiel	Durchschnitt (ppm)
A	105,5
B	227,9
3	1504,0
4	1430,4

**[0162]** Es geht hervor, daß die Abscheidung von Silikon auf dem Haar aus den Spülungszusammensetzungen gemäß der Erfindung deutlich erhöht wurde.

#### Beispiel 8: Bewertung der Silikonabscheidung auf dem Haar aus Shampoozusammensetzung

**[0163]** Die Shampoozusammensetzung, Beispiel 6 oder Vergleichsbeispiel D, (0,15 g) wurde auf 5 Haarteile aufgetragen, für 30 s einmassiert und unter laufendem Leitungswasser für 30 s abgespült. Die Haarteile wur-

den dann getrocknet, bevor sie auf XRF-Zellen befestigt und hinsichtlich der Silikonabscheidung unter Verwendung von XRF analysiert wurden (Methodologie, beschrieben in Beispiel 7).

Tabelle 7:

**[0164]** XRF für Si-Abscheidung (ppm) von Haarteilen aus Vergleichsbeispiel D und Beispiel 6 (Durchschnitt von 5 Haarteilen).

Beispiel	Durchschnitt (ppm)
D	90,875
6	174,64

**[0165]** Es geht hervor, daß die Abscheidung von Silikon auf dem Haar aus dem Shampoo gemäß der Erfindung deutlich erhöht wurde.

#### Beispiel 9 – Bewertung des Haargefühls durch den Verbraucher

**[0166]** Das Haar, das bei der Bewertung des Haargefühls verwendet wurde, war dunkelbraunes menschliches Haar in Haarteilen von ungefähr 11 Inch in der Länge und ungefähr 10 g im Gewicht. Vor der Verwendung wurden die Haarteile in bezug auf die Gefühlsattribute ausgeglichen, die bewertet werden sollen, nämlich Schlüpfrigkeitsgefühl, Glättegefühl, Feuchtigkeitsgefühl und Pulver/Reinheits-Gefühl.

**[0167]** Die Haarteile wurden vor der Behandlung mit den Spülungszusammensetzungen folgendermaßen gereinigt: sie wurden mit laufendem Leitungswasser (ungefähr 12° FH und 35°C) für 10 s benetzt. Die Shampoogrundlage, die in Tabelle 4 angegeben ist (0,12 g Shampoo pro g Haar), wurde auf jedes Haarteil dosiert und für 30 s einmassiert, bevor es für 30 s abgespült wurde.

**[0168]** Die Spülungszusammensetzung (0,24 g Spülung pro g Haar) wurde auf das gewaschene, nasse Haar aufgetragen und für 1 Minute einmassiert. Die Spülung wurde für 1 Minute ohne Bewegung auf dem Haar gelassen und unter laufendem Leitungswasser für 30 s abgespült. Die Haarteile wurden dann getrocknet. Ein Haarteil pro Spülungszusammensetzung wurde verwendet.

**[0169]** In dieser Weise wurden die Haarteile mit den Beispielen 4 und 5 und Vergleichsbeispiel C behandelt, bevor sie hinsichtlich des Schlüpfrigkeitsgefühls, Glättegefühls, Feuchtigkeitsgefühls und Pulver/Reinheits-Gefühls von einem Gremium auf 10 Verbrauchern bewertet wurden. Die Verbraucher nutzten eine gleitende Skala von 0 bis 100, um jedes Gefühlsattribut für jede Zusammensetzung zu bewerten.

**[0170]** Die Bewertungspunkte werden in Tabelle 8 nachstehend gezeigt und sind ein Durchschnitt der Bewertungen durch die 10 Verbraucher.

Tabelle 8

Beispiel	Gefühlsattribut			
	Schlüpfrigkeit	Glätte	Feuchtigkeit	Pulver/Reinheit
C	44,1	44,1	48,2	42,1
4	59,6	59,9	60,0	68,3
5	56,4	64,8	68,4	71,8

**[0171]** Es geht hervor, daß Gefühlsattribute signifikant auf dem Haar verbessert werden, das mit Spülungszusammensetzungen gemäß der Erfindung behandelt wurde.

### Patentansprüche

1. Haarbehandlungszusammensetzung, umfassend eine wässrige Dispersion aus wasserunlöslichen Verbundteilchen, wobei die Teilchen:

- i) einen Ton mit einer Netto-Oberflächenladung,
- ii) ein geladenes organisches Molekül, umfassend mindestens 6 Kohlenstoffatome, und

iii) einen wasserunlöslichen Haarwirkstoff, der nicht mit dem geladenen organischen Molekül mischbar ist, und der ein Silikonpolymer, ein Gemisch aus Silikonen oder ein fein zerteilter Feststoff ist, umfassen, wobei die Ladung an dem geladenen organischen Molekül entgegengesetzt zu der Netto-Oberflächenladung des Tons ist, wobei die Haarbehandlungszusammensetzung ferner einen oder mehrere geeignete Haarbehandlungsinhaltsstoffe in einem kompatiblen wässrigen Träger umfaßt, und wobei das Gewicht der Verbundteilchen in der Zusammensetzung 0,05 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zusammensetzung beträgt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis des geladenen organischen Moleküls zu dem Ton 0,05:1 bis 20:1 beträgt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der volumenbasierende mittlere Teilchendurchmesser der Verbundteilchen 5 bis 450 µm beträgt.

4. Zusammensetzung nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei der Ton eine negative Netto-Oberflächenladung aufweist und das geladene organische Molekül eine positive Ladung aufweist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei der Ton ein synthetischer Hektorit ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4 oder Anspruch 5, wobei das geladene organische Molekül das Kation eines Alkyltrimethylammoniumchlorids ist, wobei die Alkylkette 12 bis 22 Kohlenstoffatome umfaßt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 4 oder Anspruch 5, wobei das geladene organische Molekül ein kationisches Polymer ist.

8. Zusammensetzung nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Gewichtsverhältnis des Tons zu dem wasserunlöslichen Haarwirkstoff 0,05:1 bis 1:1 beträgt.

9. Zusammensetzung nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Silikonpolymer ein Silikonelastomer ist.

10. Zusammensetzung nach einem vorhergehenden Anspruch, die eine Haarpflegespülung zum ausspülen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen