

(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  
4. Oktober 2012 (04.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/130683 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/75 (2006.01)  
C08G 18/10 (2006.01) A61K 8/87 (2006.01)  
C08G 18/42 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/054976

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. März 2012 (21.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
11159697.9 25. März 2011 (25.03.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VIALA, Sophie  
[DE/DE]; Am Beethovenpark 6, 50935 Köln (DE).  
DÖRR, Sebastian [DE/DE]; Angerstr. 99, 40593  
Düsseldorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER  
MATERIALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents  
and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: POLYURETHANE UREA MIXTURE FOR HAIR COSMETICS

(54) Bezeichnung : POLYURETHANHARNSTOFF-MISCHUNG FÜR DIE HAARKOSMETIK

(57) Abstract: The invention relates to a specific polyurethane urea, which can be obtained by reacting a single polyisocyanate component, at least one polymeric polyol component, at least one hydrophilizing component and a single amino-functional chain extender component, wherein the polyisocyanate component comprises more than 75 mol% isophorone diisocyanate and the amino-functional chain extender component comprises more than 75 mol% isophorone diamine. Said polyurethane urea can be used in the field of hair cosmetics, in particular in the form of a mixture with conventional solvents. The invention further relates to the use of the polyurethane urea in cosmetics, to a cosmetic composition containing the polyurethane urea, to the use of the cosmetic composition in cosmetics, and to a method for forming hair styles using the cosmetic composition.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen speziellen Polyurethanharnstoff, erhältlich durch Umsetzung einer einzigen Polyisocyanat-Komponente, wenigstens einer polymeren Polyolkomponente, wenigstens einer hydrophilisierenden Komponente und einer einzigen aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente, wobei die Polyisocyanat-Komponente mehr als 75 mol% Isophorondiisocyanat und die aminofunktionelle Kettenverlängerer-Komponente mehr als 75 mol% Isophorondiamin umfasst, der insbesondere in der Form einer Mischung mit üblichen Lösungsmitteln im Bereich der Haarkosmetik eingesetzt werden kann. Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung des Polyurethan-Harnstoffs in der Kosmetik, eine Kosmetische Zusammensetzung enthaltend den Polyurethan-Harnstoff, die Verwendung der kosmetischen Zusammensetzung in der Kosmetik und ein Verfahren zum Formen von Frisuren unter Verwendung der kosmetischen Zusammensetzung.



WO 2012/130683 A1

**Polyurethanharnstoff-Mischung für die Haarkosmetik**

Die vorliegende Erfindung betrifft einen speziellen Polyurethanharnstoff, der insbesondere in der Form einer Mischung mit üblichen Lösungsmitteln im Bereich der Haarkosmetik eingesetzt werden kann. Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung des Polyurethan-Harnstoffs in der  
5 Kosmetik, eine kosmetische Zusammensetzung enthaltend den Polyurethan-Harnstoff, die Verwendung der kosmetischen Zusammensetzung in der Kosmetik und ein Verfahren zum Formen von Frisuren unter Verwendung der kosmetischen Zusammensetzung.

Zur Gestaltung und Stabilisierung vielseitiger Frisuren werden Produkte eingesetzt, die als Haarfestiger bekannt sind. Haarfestiger gibt es meistens in Form von Schaumfestigern oder Haarsprays,  
10 wobei sie sich in ihrer Zusammensetzung kaum unterscheiden. Schaumfestiger werden auf das feuchte Haar als Hilfsmittel zur Modellierung der Frisur aufgetragen. Im Gegensatz hierzu, werden Haarsprays auf trockene fertig gestylte Haare zur Fixierung der Frisur aufgebracht.

In dem Falle von Haarsprays und Schaumfestigern liegen die Mittel zur Fixierung oder Gestaltung der Frisur üblicherweise als aus Aerosolbehältern, Quetschflaschen oder durch eine Pump-, Sprüh-  
15 oder Schäumvorrichtungen versprühbare Präparate vor, die aus einer alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung von filmbildenden natürlichen oder synthetischen Polymeren bestehen. Diese Polymere können aus der Gruppe der nichtionischen, kationischen, amphoteren oder anionischen Polymeren ausgewählt werden.

Als filmbildende Polymere werden im Stand der Technik häufig anionische oder amphotere Polymere auf Basis von Acrylaten eingesetzt. Bekannt ist aber auch die Verwendung von Polyurethanen  
20 und Polyurethanharnstoffen als Filmbildner. So sind beispielsweise in der WO 2009/118105 A1 Haarfestiger Zusammensetzungen beschrieben, die einen Polyurethanharnstoff erhalten, der durch Umsetzung eines wasserunlöslichen nicht wasserdispergierbaren isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymers mit einer aminofunktionellen Verbindung erhältlich ist. Die hier offenbarten  
25 Haarfestiger Zusammensetzungen sind gut zur Stabilisierung von Frisuren geeignet. Allerdings können aus den bekannten wasserbasierten Polyurethanharnstoffen keine transparenten Mischungen hergestellt werden. So sind Systeme, die neben den Polyurethanharnstoffen die im Bereich der Haarkosmetik gebräuchlichen Lösungsmittel wie Wasser und Ethanol enthalten, trüb. Dies wird für viele Anwendungen als nachteilig empfunden.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher einen Polyurethanharnstoff bereit zu stellen, der die vorteilhaften Fixierungseigenschaften der aus der WO 2009/118105 A1 bekannten Systeme aufweist und von dem darüber hinaus in im Bereich der Kosmetik üblichen Lösungsmitteln klare Mischungen hergestellt werden können.

- 2 -

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß durch einen Polyurethanharnstoff gelöst, der durch Umsetzung

- a) einer einzigen Polyisocyanat-Komponente,
  - b) wenigstens einer polymeren Polyolkomponente,
  - c) wenigstens einer hydrophilierenden Komponente und
- 5 d) einer einzigen aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente,

wobei die Polyisocyanat-Komponente a)  $> 75$  mol% Isophorondiisocyanat (IPDI) und die aminofunktionelle Kettenverlängerer-Komponente c)  $> 75$  mol % Isophorondiamin (IPDA) umfasst, erhältlich ist.

- 10 Erfindungsgemäß wird unter einer aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente eine Komponente verstanden, die wenigstens eine Verbindung mit zwei isocyanatreaktiven Aminogruppen und keinen hydrophilierenden Gruppen umfasst.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoffs kann die Polyisocyanat-Komponente a)  $\geq 80$  mol%, bevorzugt  $\geq 85$  mol%, weiter bevorzugt 95 mol% und besonders bevorzugt 100 mol% IPDI umfassen.

- 15 Weitere – zusätzlich zu IPDI in einem molaren Anteil von weniger als 25 mol% einsetzbare - Polyisocyanate der Komponente a) sind die dem Fachmann an sich bekannten aromatischen, araliphatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanate einer NCO-Funktionalität von  $\geq 2$ .

- Beispiele solcher Polyisocyanate sind 1,4-Butylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomerengehalts, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'-und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3-und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI), Alkyl-2,6-diisocyanatohexanoat (Lysindiisocyanate) mit C1-C8-Alkylgruppen, sowie 4-
- 20 Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat) und Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat.

Neben den vorstehend genannten Polyisocyanaten können anteilig auch modifizierte Diisocyanate oder Triisocyanate mit Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Imino-oxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur mit eingesetzt werden.

Bevorzugt handelt es sich um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der vorstehend genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und / oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen und einer mittleren NCO-Funktionalität der Mischung von 2 bis 4, bevorzugt von 2 bis 2,6 und besonders bevorzugt von 2 bis 2,4.

- 5 Besonders bevorzugt werden – falls neben IPDI weitere Polyisocyanate in der Komponente a) eingesetzt werden 1,6-Hexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane, sowie deren Mischungen verwendet.

- Bevorzugt ist ebenfalls, wenn die polymere Polyolkomponente b) ein zahlenmittlere Molekulargewichte von  $\geq 400$  und  $\leq 8000$  g/mol, besonders bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol eingesetzt und /  
10 oder eine mittlere OH-Funktionalitäten von 1,5 bis 6, bevorzugt von 1,8 bis 3 und besonders bevorzugt von 1,9 bis 2,1 aufweist.

Ebenfalls vorteilhaft ist, wenn die polymere Polyolkomponente b) einen Polyester, bevorzugt einen Polyester basierend auf Adipinsäure umfasst oder daraus besteht.

- Mögliche Bestandteile der polymeren Polyolkomponente b) sind die in der Polyurethanlack-  
15 technologie an sich bekannten Polyesterpolyole, Polyacrylatpolyole, Polyurethanpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyetherpolyole, Polyesterpolyacrylatpolyole, Polyurethanpolyacrylatpolyole, Polyurethanpolyesterpolyole, Polyurethanpolyetherpolyole, Polyurethanpolycarbonatpolyole und Polyesterpolycarbonatpolyole. Diese können in b) einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

- 20 Polyesterpolyole sind beispielsweise die an sich bekannten Polykondensate aus Di- sowie gegebenenfalls Tri-, und Tetraolen und Di- sowie gegebenenfalls Tri- und Tetracarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung der Polyester verwendet werden.

- 25 Beispiele hierfür geeigneter Dirole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, weiterhin 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Butandiol(1,3), Butandiol(1,4), Hexandiol(1,6) und Isomere, Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, wobei Hexandiol(1,6) und Isomere, Neopentylglykol und Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester bevorzugt sind. Daneben können auch Polyole wie Trimethyl-  
30 olpropan, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Trimethylolbenzol oder Trishydroxyethylisocyanurat eingesetzt werden.

Als Dicarbonsäuren können Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,

Glutarsäure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, 2-Methylbernsteinsäure, 3,3-Diethylglutarsäure und/oder 2,2-Dimethylbernsteinsäure eingesetzt werden. Als Säurequelle können auch die entsprechenden Anhydride verwendet werden.

5 Sofern die mittlere Funktionalität des zu veresternden Polyols größer als 2 ist, können zusätzlich auch Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure und Hexancarbonsäure mit verwendet werden.

Bevorzugte Säuren sind aliphatische oder aromatische Säuren der vorstehend genannten Art. Besonders bevorzugt sind Adipinsäure, Isophthalsäure und gegebenenfalls Trimellithsäure, ganz besonders bevorzugt ist Adipinsäure.

10 Hydroxycarbonsäuren, die als Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständigen Hydroxylgruppen mitverwendet werden können, sind beispielsweise Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxystearinsäure und dergleichen. Geeignete Lactone sind Caprolacton, Butyrolacton und Homologe. Bevorzugt ist Caprolacton.

15 In der Komponente b) können auch Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate, bevorzugt Polycarbonatdiole, mit zahlenmittleren Molekulargewichten  $M_n$  von 400 bis 8000 g/mol, bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol eingesetzt werden. Diese sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, wie Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen, mit Polyolen, bevorzugt Diolen, erhältlich.

20 Beispiele derartiger Diole sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A und lactonmodifizierte Diole der vorstehend genannten Art. Die Hydroxylgruppen aufweisenden Polycarbonate sind bevorzugt linear gebaut.

Ebenfalls können in der Komponente b) Polyetherpolyole eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polytetramethylenglykolpolyether wie sie durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mittels kationischer Ringöffnung erhältlich sind.

25 Ebenfalls geeignete Polyetherpolyole sind die an sich bekannten Additionsprodukte von Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxide und/oder Epichlorhydrin an di- oder polyfunktionelle Startermoleküle.

30 Als geeignete Startermoleküle können alle dem Stand der Technik nach bekannten Verbindungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Wasser, Butyldiglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Trimethylpropan, Propylenglykol, Sorbit, Ethylendiamin, Triethanolamin, 1,4-Butandiol. Bevorzugte Startermoleküle sind Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol und Butyldiglykol.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polyurethanharbstoffs ist vorgesehen, dass die hydrophilierende Komponente c) eine anionisch hydrophilierende Komponente und bevorzugt ein Sulfonat ist.

Geeignete anionisch bzw. potentiell anionisch hydrophilierenden Verbindungen der Komponente c) sind Verbindungen, die mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe wie eine Hydroxylgruppe oder Amionogruppe aufweisen sowie mindestens eine Funktionalität wie z.B.  $-\text{COO}-\text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3-\text{M}^+$ ,  $-\text{PO}(\text{O}-\text{M}^+)_2$  mit  $\text{M}^+$  beispielsweise gleich Metallkation,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NHR}_3^+$ , wobei R jeweils ein C1-C12-Alkylrest, C5-C6-Cycloalkylrest und/oder ein C2-C4-Hydroxyalkylrest sein kann, die bei Wechselwirkung mit wässrigen Medien ein pH-Wert-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingeht und auf diese Weise negativ oder neutral geladen sein kann. Geeignete anionisch oder potentiell anionisch hydrophilierende Verbindungen sind Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren, sowie Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren und ihre Salze. Beispiele solcher anionischen bzw. potentiell anionischen Hydrophilierungsmittel sind Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure und das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und  $\text{NaHSO}_3$ , wie es in DE-A 2 446 440, Seite 5 - 9, Formel I-III beschrieben ist. Bevorzugte anionische oder potentiell anionische Hydrophilierungsmittel der Komponente c) sind solche der vorstehend genannten Art, die über Carboxylat- bzw. Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonatgruppen verfügen.

Geeignete nichtionisch hydrophilierende Verbindungen der Komponente c) sind z.B. Polyoxyalkylenether, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt mindestens eine Hydroxygruppe enthalten.

Beispiele sind die monohydroxyfunktionellen, im statistischen Mittel 5 bis 70, bevorzugt 7 bis 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisenden Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind (z.B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31-38 beschrieben). Diese Verbindungen sind entweder reine Polyethylenoxidether oder gemischte Polyalkylenoxidether, wobei sie dann aber mindestens 30 mol-%, bevorzugt mindestens 40 mol-%, bezogen auf alle enthaltenen Alkylenoxideinheiten an Ethylenoxideinheiten, enthalten. Besonders bevorzugte nichtionische Verbindungen sind monofunktionelle, gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die 40 bis 100 mol-% Ethylenoxid- und 0 bis 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

Zur Hydrophilierung können auch Mischungen aus anionischen bzw. potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln und nichtionischen Hydrophilierungsmitteln verwendet werden.

- 6 -

In Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass die aminofunktionelle Kettenverlängerer-Komponente d)  $\geq 85$  mol%, bevorzugt  $\geq 95$  mol% und besonders bevorzugt 100 mol% IPDA umfassen kann.

Als weitere Bestandteile der aminofunktionelle Kettenverlängerer d) können neben IPDI weitere  
5 NH<sub>2</sub>- und / oder NH-funktionelle Verbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugt wird die Kettenverlängerung/-terminierung vor der Dispergierung in Wasser durchgeführt, dabei reagieren die Isocyanatgruppen mit dem Kettenverlängerer zu Harnstoffgruppen.

Geeignete Komponenten – die zusätzlich zu IPDA in einem molaren Anteil von weniger als 25% eingesetzt werden können - sind Di- oder Polyamine wie 1,2-Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-  
10 Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, Diethylentriamin, Triaminononan, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylylendiamin und 4,4-Diaminodicyclohexylmethan und/oder Dimethylethylendiamin. Ebenfalls möglich sind Hydrazin oder sowie Hydraziden wie Adipinsäuredihydrazid.

15 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoffs können außer den Komponenten a) bis d) auch weitere Bausteine eingesetzt werden.

Beispiele sind hydroxyfunktionellen Verbindungen mit Molekulargewichten von 62 bis 399 g/mol wie beispielsweise Polyole des genannten Molekulargewichtsbereichs mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol,  
20 1,4-Butandiol, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Hydrochinondihydroxyethylether, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A, (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit. Weiterhin können monofunktionelle isocyanatreaktive Aminverbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin,  
25 Amin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin.

Bevorzugt werden außer den Komponenten a) bis d) keine weiteren Bausteine zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoffs eingesetzt.

30 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoffs kann nach den dem Fachmann bekannten Verfahren in einer oder mehreren Stufe/-n in homogener oder bei mehrstufiger Umsetzung erfolgen und teilweise in disperser Phase durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt nach vollständig oder teilweise durchgeführter Polyaddition aus a) bis d) ein Dispergier-, Emulgier- oder Lösungs-

schritt. Im Anschluss erfolgt gegebenenfalls eine weitere Polyaddition oder Modifikation in disperser oder gelöster (homogener) Phase. Dabei können alle aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren wie z. B. Prepolymer-Mischverfahren, Acetonverfahren oder Schmelzdispergierv Verfahren verwendet werden. Bevorzugt wird nach dem Aceton-Verfahren gearbeitet.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoffs in der Kosmetik, bevorzugt im Bereich der Haarkosmetik, besonders bevorzugt im Bereich des Haarstylings.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine kosmetische Zusammensetzung, umfassend ein Lösungsmittelgemisch und einen erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoff, wobei  
10 das Lösungsmittelgemisch Ethanol und Wasser umfasst.

Das Lösungsmittelgemisch kann gegebenenfalls weitere kosmetisch geeignete Lösungsmittel enthalten. Bevorzugte Lösungsmittel sind aliphatische Alkohole mit C2-4 Kohlenstoffatomen wie Isopropanol, t-Butanol, n-Butanol; Polyole wie Propylenglycol, Glycerin, Ethylenglycol und Polyolether; Aceton; unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan  
15 und zyklische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan; und deren Gemischen.

Das Lösungsmittelgemisch kann  $\geq 10$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-%, bevorzugt  $\geq 15$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-%, weiter bevorzugt  $\geq 20$  Gew.-% und  $\leq 90$  Gew.-% und besonders bevorzugt  $\geq 20$  Gew.-% und  $\leq 80$  Gew.-% Ethanol umfassen.

Ebenfalls möglich ist, dass das Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Ethanol besteht.

- 20 Gemäß einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist vorgesehen, dass sie  $\geq 0,1$  Gew.-% und  $\leq 30$  Gew.-%, bevorzugt  $\geq 0,1$  Gew.-% und  $\leq 20$  Gew.-%, weiter bevorzugt  $\geq 0,5$  Gew.-% und  $\leq 15$  Gew.-% und besonders bevorzugt  $\geq 0,5$  Gew.-% und  $\leq 10$  Gew.-% des Polyurethanharnstoffs umfasst.

Bevorzugt ist auch eine Zusammensetzung, die  $\geq 10$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-%, bevorzugt  $\geq 20$   
25 Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-%, weiter bevorzugt  $\geq 30$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-% und besonders bevorzugt  $\geq 40$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-% des Lösungsmittelgemisches umfasst.

Die Trübungswerte der Systeme werden mittels eines Trübungsmessgerätes Modell 2100 P der Firma Hach (Trübungsmessung von 0,01 bis 1000 NTU) gemessen. Vor der Messung wurde das Gerät mit Formazinstandards (Standard 1 / 20 NTU, Standard 2 / 100 NTU und Standard 3 / 800  
30 NTU) kalibriert. Gewünscht sind möglichst geringe Werte, da diese eine geringe Trübung stehen.



Ein Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzung in der Kosmetik, bevorzugt im Bereich der Haarkosmetik, besonders bevorzugt im Bereich des Haarstylings.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Formen von Frisuren, bei dem eine erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung auf Haare aufgetragen wird.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann neben dem oben beschriebenen Polyurethan weitere geeignete Filmbildner enthalten, welche insbesondere auch zur Festigung und zum Styling der Haare beitragen können.

Der Anteil eines oder mehrerer weiterer Filmbildner kann von 0 bis 20 Gew-% und insbesondere 0 bis 10 Gew-% bezogen auf die gesamte Formulierung betragen.

Vorteilhaft werden der oder die weiteren Filmbildner aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen, amphoteren und / oder kationischen Polymere und Mischungen hieraus ausgewählt..

Geeignete nichtionische Polymere, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung alleine oder in Mischungen, vorzugsweise auch mit anionischen und / oder amphoteren und / oder zwitterionischen Polymeren enthalten sein können, sind ausgewählt aus der Gruppe:

- Polyalkyloxazoline;
- Vinylacetat Homo- oder Copolymerisate, wobei hierzu beispielweise Copolymerisate aus Vinylacetat und Acrylsäureester, Copolymerisate aus Vinylacetat und Ethylen, Copolymerisate aus Vinylacetat und Maleinsäureester gehören;
- 20 - Acrylsäureester Copolymerisate wie z. B. die Copolymerisate aus Alkyl-Acrylat und Alkyl-Methacrylat, Copolymerisate aus Alkyl-Acrylat und Urethanen;
- Copolymerisate aus Acrylnitril und nichtionischem monomer ausgewählt aus Butadien und (Meth)Acrylat;
- 25 - Styrol Homo- und Copolymerisate, wobei hierzu beispielweise Homopolystyrol, Copolymerisate aus Styrol und Alkyl-(Meth)Acrylat, Copolymerisate aus Styrol, Alkyl-Methacrylat und Alkyl-Acrylat, Copolymerisate aus Styrol und Butadien, Copolymerisate aus Styrol, Butadien und Vinylpyridin gehören;
- Polyamide;
- 30 - Vinylactame Homo- oder Copolymere, wie Vinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymerisate; wobei hierzu beispielweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcaprolactam, Copolymerisate

aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen, Polyvinylcaprolactam, Polyvinylamide und deren Salze sowie Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethyl-methacrylat, Terpolymere aus Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat gehören;

- 5       - Polysiloxane; und
- Homopolymere des N-Vinylformamids.

Besondere bevorzugte nichtionische Polymere sind Acrylsäureester Copolymerisate, Homopolymere des Vinylpyrrolidons und Copolymere sowie Polyvinylcaprolactam.

- Ganz besondere bevorzugte nichtionische Polymere sind Homopolymere des Vinylpyrrolidons z.
- 10       B. Luviskol® K der Firma BASF, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat z. B. Luviskol® VA Typen der Firma BASF oder PVPVA® S630L der Firma ISP, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Propionat wie z. B. Luviskol® VAP von BASF und Polyvinylcaprolactame z.B. Luviskol® PLUS der Firma BASF.

- Vorteilhafte anionische Polymere sind Homo-oder Copolymere mit Säuregruppen enthaltenden
- 15       Monomereinheiten, die gegebenenfalls mit Comonomeren, die keine Säuregruppen enthalten copolymerisiert sind. Geeignete Monomere sind ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die mindestens eine Säuregruppe besitzen, und insbesondere Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäure.

Beispiele für anionische Polymere, die Carbonsäuregruppen enthalten sind:

- 20       - Acrylsäure oder Methacrylsäure Homo- oder Copolymere oder deren Salze. Hierzu gehören beispielweise die Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamide und / oder deren Natriumsalze, Copolymerisate aus Acrylsäure und / oder Methacrylsäure und einem ungesättigten Monomer ausgewählt aus der Gruppe Ethylene, Styrol, Vinylester, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, gegebenenfalls ethoxylierten Verbindungen, Copolymerisate aus
- 25       Vinylpyrrolidone, Acrylsäure und C1-C20 Alkyl Methacrylate z.B. Acrylidone® LM der Firma ISP, Copolymerisate aus Methacrylsäure, Ethylacrylate und Tert-butyl Acrylate z.B. Luvimer® 100 P der Firma BASF;
- 30       - Crotonsäurederivat-Homo- oder Copolymere oder deren Salze. Hierzu gehören beispielweise Vinylacetat / Crotonsäure-, Vinylacetat/Acrylat- und / oder Vinylacetat / Vinylneodecanoat / Crotonsäure-Copolymere z.B. Resyn® 28-1310 oder Resyn® 28-2930 der Firma AkzoNobel oder Luviset® CAN der Firma BASF, Natriumacrylat/Vinylalkohol-Copolymere;

- ungesättigte C4-C8 Carbonsäurederivate oder Carbonsäureanhydrid Copolymere ausgewählt aus Copolymerisaten aus Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure bzw. Fumarsäureanhydrid oder Itaconsäure bzw. Itaconsäureanhydrid und mindestens einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenderivate, Phenylvinyl-  
5  
5 Phenylvinyl-derivate, Acrylsäure, Acrylsäureester oder Copolymerisate aus Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure bzw. Fumarsäureanhydrid oder Itaconsäure bzw. Itaconsäureanhydrid und mindestens einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe Allylester, Methallylester und ggfs. Acrylamide, Methacrylamide, alpha-Olefin, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylpyrrolidone. Weitere bevorzugte Polymere sind Methylvinylether/Maleinsäure-Copolymere, die durch Hydrolyse von Vinylether / Maleinsäureanhydrid-Copolymeren entstehen. Diese Polymere können auch teilverestert (Ethyl, Isopropyl- bzw. Butylester) oder teilamidiert sein;
- in Wasser lösliche oder dispergierbare anionische Polyurethane, z. B. Luviset<sup>®</sup>PUR der  
10  
10 BASF, die von den erfindungsgemäßen Polyurethanen verschieden sind.

15  
15 Vorteilhafte anionische Polymere enthaltend Sulfonsäuregruppe sind Salze von Polyvinylsulfonsäuren, Polystyrolsulfonsäuren wie z. B. Natriumpolystyrolsulfonat oder von Polyacrylamidesulfonsäuren.

Besonders vorteilhafte anionische Polymere sind Acrylsäure Copolymere, Crotonsäurederivat-Copolymer, Copolymerisate aus Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure bzw.  
20  
20 Fumarsäureanhydrid oder Itaconsäure bzw. Itaconsäureanhydrid und mindestens einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenderivate, Phenylvinyl-derivate, Acrylsäure, Acrylsäureester und Salze von Polystyrolsulfonsäuren.

Ganz besondere vorteilhafte anionische Polymere sind Acrylat-Copolymere, z.B. Luvimer<sup>®</sup> der  
25  
25 BASF, Ethylacrylat / N-tert.-Butylacrylamid / Acrylsäure-Copolymere ULTRAHOLD<sup>®</sup> STRONG der BASF, VA / Crotonat / Vinylneodecanoat-Copolymer z. B. Resyn<sup>®</sup> 28-2930 der AkzoNobel, Copolymerisate wie. Z. Copolymerisate aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid teilverestert z.B. GANTREZ<sup>®</sup> der ISP und Natrium-Polystyrol-Sulfonate z. B. Flexan<sup>®</sup> 130 der AkzoNobel.

Vorteilhafte amphotere Polymere können unter den Polymeren ausgewählt werden, die statistisch  
30  
30 in der Polymerkette verteilte Einheiten A und B enthalten, wobei A für eine Einheit steht, die von einem Monomer mit mindestens einem basischen Stickstoffatom abgeleitet ist, und B eine Einheit darstellt, die von einem sauren Monomer stammt, das eine oder mehrere Carboxy- oder Sulfonsäuregruppen aufweist. Alternativ können A und B Gruppen sein, die von zwitterionischen Carboxybetainmonomeren oder Sulfobetainmonomeren abgeleitet sind. A und B können auch eine kationi-

sche Polymerkette sein, die primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Gruppen enthalten, wobei mindestens eine Aminogruppe eine Carboxygruppe oder Sulfonsäuregruppe trägt, die über eine Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, oder A und B sind Teil einer Polymerkette mit Ethylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäureeinheit, bei der die Carbonsäuregruppen mit einem Polyamin umgesetzt wurden, das  
5 eine oder mehrere primäre oder sekundäre Aminogruppen enthält.

Besondere vorteilhafte amphotere Polymere sind:

- 10 - Polymere, die bei der Copolymerisation eines von einer Vinylverbindung mit Carboxygruppe abgeleiteten Monomers, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure, und einem basischen Monomer gebildet werden. Das basische Monomer ist von einer Vinylverbindung abgeleitet, die substituiert ist und mindestens ein basisches Atom enthält, wie insbesondere Dialkylaminoalkylmethacrylat und -acrylat, Dialkylaminoalkylmethacrylamid und -acrylamid. Solche Verbindungen sind in dem amerikanischen Patent US 3,836,537 beschrieben worden.
- 15 - Polymere mit Einheiten, die von: a) mindestens einem Monomer, das unter den Acrylamiden oder Methacrylamiden ausgewählt ist, die am Stickstoffatom mit einer Alkylgruppe substituiert sind, b) mindestens einem sauren Comonomer, das eine oder mehrere reaktive Carboxygruppen enthält, und c) mindestens einem basischen Comonomer, wie Estern von Acrylsäure und Methacrylsäure mit primären, sekundären, tertiären und quartären Aminosubstituenten und dem Quaternisierungsprodukt von Dimethylaminoethylmethacrylat mit  
20 Dimethylsulfat oder Diethylsulfat abgeleitet sind.

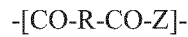
Besonders bevorzugte N-substituierte Acrylamide oder Methacrylamide sind Verbindungen, deren Alkylgruppen 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind N-Ethylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-Decylacrylamid, N-Dodecylacrylamid sowie die entsprechenden Methacrylamide.

25 Geeignete saure Comonomere sind insbesondere aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure sowie den Alkylmonoestern mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen von Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure oder Fumarsäureanhydrid ausgewählt.

30 Bevorzugte basische Comonomere sind Aminoethylmethacrylat, Butylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-t-Butylaminoethylmethacrylat.

- Vernetzte und ganz oder teilweise acylierte Polyaminoamide, die von Polyaminoamiden der folgenden allgemeinen Formel

- 12 -

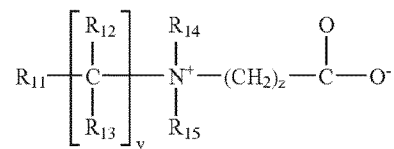


abgeleitet sind, worin R eine zweiwertige Gruppe ist, die von einer gesättigten Dicarbonsäure, einer aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure mit ethylenischer Doppelbindung, einem Ester dieser Säuren mit einem niederen Alkanol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einer Gruppe abgeleitet ist, die bei der Addition einer dieser Säuren an ein bisprimäres oder bis-sekundäres Amin entsteht, und Z eine Gruppe ist, die von einem bis-primären, mono- oder bis-sekundären Polyalkylenpolyamin abgeleitet ist.

Die gesättigten Carbonsäuren sind vorzugsweise unter den Säuren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Terephthalsäure; Säuren mit ethylenischer Doppelbindung, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure ausgewählt.

Die bei der Acylierung verwendeten Alkansultone sind vorzugsweise Propansulton oder Butansulton, die Salze der Acylierungsmittel sind vorzugsweise die Natriumsalze oder Kaliumsalze.

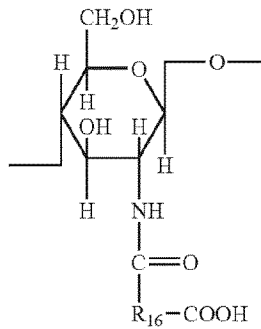
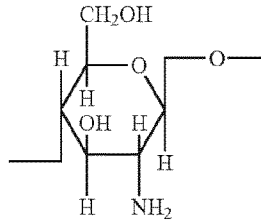
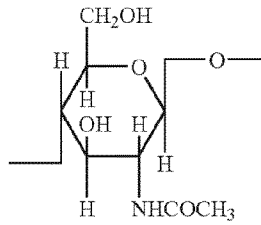
15 - Polymeren mit zwitterionischen Einheiten der folgenden Formel:



worin  $\text{R}_{11}$  eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe, wie Acrylat, Methacrylat, Acrylamid oder Methacrylamid,  $y$  und  $z$  ganze Zahlen von 1 bis 3,  $\text{R}_{12}$  und  $\text{R}_{13}$  ein Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl oder Propyl,  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeuten, die so gewählt ist, dass die Summe der Kohlenstoffatome  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  10 nicht übersteigt, sind.

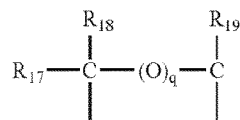
Polymere, die solche Einheiten enthalten, können auch Einheiten aufweisen, die von nicht zwitterionischen Monomeren stammen, wie Dimethyl- und Diethylaminoethylacrylat oder Dimethyl- und Diethylaminoethylmethacrylat oder Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate, Acrylamide oder Methacrylamide oder Vinylacetat.

- Polymere, die von Chitosan abgeleitet sind und Monomereinheiten enthalten, die den folgenden Formeln entsprechen:



wobei die erste Einheit in Mengenanteilen von 0 bis 30 %, die zweite Einheit in Mengenanteilen von 5 bis 50 % und die dritte Einheit in Mengenanteilen von 30 bis 90 % enthalten ist, mit der Maßgabe, dass in der dritten Einheit R<sub>16</sub> eine Gruppe der folgenden Formel bedeutet:

5

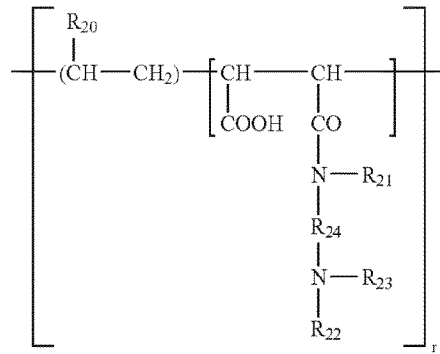


worin falls q = 0, die Gruppen R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> und R<sub>19</sub>, gleich oder verschieden jeweils ein Wasserstoffatom, Methyl, Hydroxy, Acetoxy oder Amino, einen Monoalkylaminrest oder einen Dialkylaminrest, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen und / oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppen Amino, Hydroxy, Carboxy, Alkylthio, Sulfonsäure, Alkylthio, dessen Alkylgruppe einen Aminorest trägt, wobei mindestens eine der Gruppen R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> und R<sub>19</sub> in diesem Fall ein Wasserstoffatom bedeutet;

10

oder falls  $q = 1$ , die Gruppen  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  und  $R_{19}$  jeweils ein Wasserstoffatom, sowie die Salze, die diese Verbindungen mit Basen oder Säuren bilden, sind.

- Polymere, die der folgenden allgemeinen Formel entsprechen und die beispielsweise in dem französischen Patent 1 400 366 beschrieben sind:



5

worin  $R_{20}$  ein Wasserstoffatom,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  oder Phenyl ist,  $R_{21}$  ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl ist,  $R_{22}$  ein Wasserstoffatom oder eine niedere  $\text{C}_{1-6}$ -Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl ist,  $R_{23}$  eine niedere  $\text{C}_{1-6}$ -Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl oder eine Gruppe der Formel:  $\text{---}R_{24}\text{---N}(R_{22})_2$  ist, wobei  $R_{24}$  eine Gruppe  $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$  oder  $\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---}$  darstellt und wobei  $R_{22}$  die oben angegebenen Bedeutungen aufweist.

10

- Polymere, die bei der N-Carboxyalkylierung von Chitosan gebildet werden können, wie N-Carboxymethylchitosan oder N-Carboxybutylchitosan.

15

- Alkyl( $\text{C}_{1-5}$ )vinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die teilweise durch Semiamidierung mit einem N,N-Dialkylaminoalkylamin wie N,N-Dimethylaminopropylamin oder einem N,N-Dialkylaminoalkohol teilweise modifiziert sind. Diese Polymere können auch weitere Comonomere enthalten, wie Vinylcaprolactam.

20

Ganz besondere vorteilhafte amphotere Polymere sind z.B. die Copolymere Octylacrylamid / Acrylate / Butylamino-Ethylmethacrylat-Copolymer, die unter den Bezeichnungen AMPHOMER<sup>®</sup>, AMPHOMER<sup>®</sup> LV 71 oder BALANCE<sup>®</sup> 47 der Firma AkzoNobel im Handel sind, und Methylmethacrylat / Methyl-dimethylcarboxymethylammoniumethylmethacrylat-Copolymere.

Es ist gegebenenfalls vorteilhaft, die anionischen und amphoteren Polymere zur Verbesserung ihrer Wasserlöslichkeit bzw. ihrer Wasserdispergierbarkeit mit geeigneten Basen zu neutralisieren.

Als Neutralisationsmittel für Polymere, die Säuregruppen enthalten, können folgende Basen eingesetzt werden: Hydroxide, deren Kation Ammonium oder ein Alkalimetall ist wie z. B. NaOH oder KOH.

Andere Neutralisationsmittel sind primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, Aminoalkohole oder Ammoniak. Bevorzugt werden hier 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD), 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol (AEPD), 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), 2-Amino-1-butanol (AB), 2-Amino-1,3-propandiol, Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Monoisopropanolamin (MIPA), Diisopropanolamin (DIPA), Triisopropanolamin (TIPA), Dimethyl Laurylamin (DML), Dimethyl Myristylamin (DMM), und Dimethyl Stearamin (DMS) verwendet.

10 Die Neutralisation kann je nach Anwendungszweck teilweise oder vollständig erfolgen.

Gegebenfalls einsetzbar aber jedoch weniger bevorzugt sind kationische Polymere, wie beispielweise Polymere, die primäre, sekundäre tertiäre und / oder quaternäre Aminogruppen enthalten, die Teil der Polymerkette oder direkt an die Polymerkette gebunden sind.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können des weiteren Verdicker enthalten. Vorteilhafte Verdicker sind:

- 20 - Vernetzte oder nichtvernetzte Acrylsäure oder Methacrylsäure Homo- oder Copolymere. Hierzu gehören vernetzte Homopolymere von Methacrylsäure oder Acrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und / oder Methacrylsäure und Monomeren, die von anderen Acryl- oder Vinylmonomeren abgeleitet sind, wie C10-30 Alkylacrylate, C10-30 Alkylmethacrylate und Vinylacetat.
- Verdickende Polymere natürlicher Herkunft beispielweise auf Cellulosebasis, Guargummi, Xanthan, Scleroglucan, Gellangummi, Rhamsan und Karayagummi, Alginate, Maltodextrin, Stärke und ihre Derivate, Johannisbrotkernmehl, Hyaluronsäure.
- 25 - Nichtionische, anionische, kationische oder amphotere assoziative Polymere z.B. auf Basis von Polyethylenglycole und ihre Derivate, oder Polyurethane.
- Vernetzte oder nichtvernetzte Homopolymere oder Copolymere auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid, wie Homopolymere von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Copolymere von Acrylamid oder Methacrylamid und Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid oder Copolymere von Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure angegeben werden.
- 30



Besondere vorteilhafte Verdicker sind verdickende Polymere natürlicher Herkunft, vernetzte Acrylsäure oder Methacrylsäure Homo- oder Copolymere und vernetzte Copolymere von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

5 Ganz besondere vorteilhafte Verdicker sind Xanthangummi, wie die unter den Bezeichnungen Keltrol<sup>®</sup> und Kelza<sup>®</sup> von der Firma CP Kelco angebotenen Produkte oder die Produkte der Firma RHODIA mit der Bezeichnung Rhodopol und Guargummi, wie die unter der Bezeichnung Jaguar<sup>®</sup> HP105 von der Firma RHODIA erhältlichen Produkte.

10 Ganz besondere vorteilhafte Verdicker sind vernetzte Homopolymere von Methacrylsäure oder Acrylsäure, die von der Firma Lubrizol unter den Bezeichnungen Carbopol<sup>®</sup> 940, Carbopol<sup>®</sup> 941, Carbopol<sup>®</sup> 980, Carbopol<sup>®</sup> 981, Carbopol<sup>®</sup> ETD 2001, Carbopol<sup>®</sup> EDT 2050, Carbopol<sup>®</sup> 2984, Carbopol<sup>®</sup> 5984 und Carbopol<sup>®</sup> Ultrez 10, von der Firma 3V unter den Bezeichnungen Synthalen<sup>®</sup> K, Synthalen<sup>®</sup> L und Synthalen<sup>®</sup> MS und von der Firma PROTEX unter den Bezeichnungen Modarez<sup>®</sup> V 1250 PX, Modarez<sup>®</sup> V2000 PX, Viscaron<sup>®</sup> A1600 PE und Viscaron<sup>®</sup> A700 PE im Handel erhältlich sind.

15 Ganz besondere vorteilhafte Verdicker sind vernetzte Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure und einem C<sub>10-30</sub>-Alkylacrylat oder C<sub>10-30</sub>-Alkylmethacrylat und Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure und Vinylpyrrolidon. Solche Copolymere sind beispielsweise von der Firma Lubrizol unter den Bezeichnungen Carbopol<sup>®</sup> 1342, Carbopol<sup>®</sup> 1382, Pemulen<sup>®</sup> TR1 oder Pemulen<sup>®</sup> TR2 und von der Firma ISP unter den Bezeichnungen Ultrathix P-100 (INCI: Acrylic  
20 Acid/VP Crosspolymer) im Handel erhältlich.

Ganz besondere vorteilhafte Verdicker sind vernetzte Copolymere von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Solche Copolymere sind beispielsweise von der Firma Clariant unter den Bezeichnungen Aristoflex<sup>®</sup> AVC (INCI: Ammonium Acryloyldimethyltaurat/VP Copolymer) erhältlich

25 Falls die Verdicker verwendet werden, sind sie im Allgemeinen in einer Konzentration von 0 % bis 2 Gew.-% vorzugsweise von 0 % bis 1 Gew.-% vorhanden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können des weiteren ein Treibgas enthalten.

30 Bevorzugte Treibgase sind Kohlenwasserstoffe wie Propan, Isobutan und n-Butan sowie deren Mischungen. Druckluft, Kohlendioxid, Stickstoff, Stickstoffdioxid und Dimethylether sowie Mischungen all dieser Gase können ebenfalls verwendet werden.

Natürlich weiß der Fachmann, dass es an sich nichttoxische Treibgase gibt, die grundsätzlich für die Verwirklichung der vorliegenden Erfindung in Form von Aerosolpräparaten geeignet wären,

auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Umwelt oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte. Dabei handelt es sich, insbesondere Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) wie z.B. 1,2-difluoroethan (Treibmittel 152 A).

In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können des weiteren haarpflegende Wirkstoffe  
5 enthalten sein. Als Pflegestoffe können bevorzugt cyclische Polydimethylsiloxane (Cyclomethicone) oder Silikontenside (Polyethermodifizierte Siloxane) vom Typ Dimethicone Copolyol oder Simethicon zum Einsatz kommen. Cyclomethicone werden u. a. unter der Handelsbezeichnungen Abil® K4 von der Firma Goldschmidt oder z.B. DC 244, DC 245 oder DC 345 von der Firma Dow  
10 Corning angeboten. Dimethicon-Copolyole werden z. B. unter der Handelsbezeichnung DC 193 von der Firma Dow Corning bzw. Belsil® DM 6031 von der Firma Wacker angeboten.

Optional können herkömmliche Additive ebenfalls in der Zusammensetzung enthalten sein, beispielsweise um ihr bestimmte Modifizierungseigenschaften zu verleihen. Hierbei kann es sich etwa um Silikone oder Silikonderivate, Benetzungsmittel, Feuchthaltmittel, Weichmacher wie Glycerin, Glykol und Phthalester und -ether, Riechstoffe und Parfüms, UV-Absorber, Farbstoffe, Pigmente, und andere Farbmittel, antikorrosive Mittel, Neutralisationsmittel, Antioxidantien, Antikle-  
15 bemittel, Kombinerungsmittel und Konditioniermittel, antistatische Mittel, Glanzmittel, Konservierungsmittel, Proteine und Derivate davon, Aminosäuren, Vitamine, Emulgatoren, oberflächenaktive Mittel, Viskositätsmodifizierer, Verdicker und Rheologiemodifizierer, Geliermittel, Trübungsmittel, Stabilisatoren, Tenside, Sequestrierungsmittel, Komplexbildner, Perlglanzmittel, ästhetische Verstärker, Fettsäuren, Fettalkohole, Triglyceride, botanische Extrakte, Klärhilfsmittel und  
20 Filmbildner handeln.

Diese Additive sind im Allgemeinen in einer Konzentration von etwa 0,001 % bis 15 Gew.-% vorzugsweise 0,01 % bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung vorhanden.

25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können vorteilhafter Weise in einer Pumpspray- oder Aerosolverpackung vorliegen. Sie können auch vorteilhaft mit einem Treibgas aufgeschäumt werden. Dementsprechend sind Pumpsprays Aerosolverpacken und Schaumspender, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthalten, ebenfalls Bestandteil der Erfindung.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt in der  
30 Form eines Sprays vor, welches zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthält: kosmetisch geeignete Lösungsmittel, wie aliphatische Alkohole mit 2-4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Ethanol, Polyole, Aceton, unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe, zyklische Kohlenwasserstoffe und deren Gemische, sowie Treibgase wie Kohlenwasserstoffe, Druckluft, Kohlen-

- 18 -

dioxid, Stickstoff, Stickstoffdioxid, Dimethylether, Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe, bevorzugt Dimethylether und/oder ein Propan/Butan-Gemisch.

Die vorliegende Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele erläutert. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen.

**Beispiele:**

Sofern nicht abweichend gekennzeichnet, beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

Sofern nicht abweichend vermerkt, beziehen sich alle analytischen Messungen auf Messungen bei Temperaturen von 23 °C.

- 5 Die Feststoff- bzw. Festkörpergehalte wurden entsprechend DIN EN ISO 3251 durch Erhitzen einer ausgewogenen Probe auf 105 °C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt. Bei Gewichtskonstanz wurde durch erneutes Auswiegen der Probe der Festkörpergehalt berechnet.

NCO-Werte wurden, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, volumetrisch gemäß DIN-EN ISO 11909 bestimmt.

- 10 Die Kontrolle auf freie NCO-Gruppen wurde mittels IR-Spektroskopie (Bande bei 2260 cm<sup>-1</sup>) durchgeführt.

Die angegebenen Viskositäten wurden mittels Rotationsviskosimetrie nach DIN 53019 bei 23 °C mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, DE bestimmt.

- 15 Die Bestimmung der mittleren Teilchengrößen (angegeben ist das Zahlenmittel) der Polyurethan-Dispersionen erfolgte nach Verdünnen mit entionisiertem Wasser mittels Laserkorrelations-Spektroskopie (Gerät: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited).

**Verwendete Substanzen und Abkürzungen:**

- 20 Diaminosulfonat:  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$  (45 %ig in Wasser)

**Erfindungsgemäßes Beispiel: Polyurethanharnstoff-Dispersion A**

- 1360,0 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 318,5 g 25 Isophorondiisocyanat (IPDI) zugegeben und solange bei 105 °C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 3000 g Aceton bei 50 °C gelöst und anschließend eine Lösung aus 23,4 g Isophorondiamin (IPDA), 129,6 g Diaminosulfonat und 357 g Wasser zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 2900 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es

- 20 -

wurde eine lagerstabile Dispersion erhalten, der Festgehalt wurde durch Zusatz von Wasser eingestellt.

	Feststoffgehalt:	32 %
5	Partikelgröße (LKS):	27 nm
	Viskosität:	1500 mPas
	pH-Wert:	7,3

**Erfindungsgemäßes Beispiel: Polyurethanharnstoff-Dispersion B**

- 10 318,8 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 70,9 g Isophorondiisocyanat zugegeben und solange bei 105 °C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 700 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend eine Lösung aus 3,5 g Isophorondiamin, 30,4 g Diaminosulfonat und 84 g Wasser zudosiert. Die
- 15 Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 513 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile Dispersion erhalten, der Festgehalt wurde durch Zusatz von Wasser eingestellt.

	Feststoffgehalt:	30 %
20	Partikelgröße (LKS):	32 nm
	Viskosität:	1000 mPas
	pH-Wert:	7,2

25 **Erfindungsgemäßes Beispiel: Polyurethanharnstoff-Dispersion C**

- 319 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 79,2 g Isophorondiisocyanat zugegeben und solange bei 105 °C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 1100 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend eine Lösung aus 8,0 g Isophorondiamin, 30,4 g Diaminosulfonat und 84 g Wasser zudosiert.
- 30 Die Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 540 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile Dispersion erhalten, der Festgehalt wurde durch Zusatz von Wasser eingestellt.

- 21 -

	Feststoffgehalt:	28 %
	Partikelgröße (LKS):	35 nm
	Viskosität:	760 mPas
5	pH-Wert:	7,7

**Vergleichsbeispiel: Polyurethanharnstoff-Dispersion D**

319 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 56,0 g Isophorondiisocyanat und 14,1 g Hexamethyldiisocyanat zugegeben und solange bei 105°C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 690 g Aceton bei 50 °C gelöst und anschließend eine Lösung aus 5,5 g Isophorondiamin, 30,4 g Diaminosulfonat und 84 g Wasser zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 520 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile Dispersion erhalten, der Festgehalt wurde durch Zusatz von Wasser eingestellt.

	Feststoffgehalt:	31 %
	Partikelgröße (LKS):	71 nm
20	Viskosität:	210 mPas
	pH-Wert:	7,4

**Vergleichsbeispiel: Polyurethanharnstoff-Dispersion E**

319 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 74,6 g Isophorondiisocyanat zugegeben und solange bei 105 °C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 700 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend eine Lösung aus 4,1 g Isophorondiamin, 30,4 g Diaminosulfonat, 0,5 g Ethylendiamin und 87 g Wasser zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 520 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile Dispersion erhalten, der Festgehalt wurde durch Zusatz von Wasser eingestellt.

	Feststoffgehalt:	30 %
--	------------------	------

- 22 -

Partikelgröße (LKS):	47 nm
Viskosität:	115 mPas
pH-Wert:	7,6

5 **Vergleichsbeispiel: Polyurethanharnstoff-Dispersion F**

319 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 74,6 g Isophorondiisocyanat zugegeben und solange bei 105 °C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 700 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend  
10 eine Lösung aus 3,7 g Isophorondiamin, 30,4 g Diaminosulfonat, 2,2 g Methylen-bis(4-aminocyclohexan) und 100 g Wasser zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 510 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile Dispersion erhalten, der Festgehalt wurde durch Zusatz von Wasser eingestellt.

15

Feststoffgehalt:	30 %
Partikelgröße (LKS):	38 nm
Viskosität:	70 mPas
pH-Wert:	6,7

20

**Vergleichsbeispiel: Polyurethanharnstoff-Dispersion G**

319 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 74,6 g Isophorondiisocyanat zugegeben und solange bei 105 °C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 700 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend  
25 eine Lösung aus 30,4 g Diaminosulfonat, 6,8 g Methylen-bis(4-aminocyclohexan) und 100 g Wasser zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 510 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile Dispersion erhalten, der Festgehalt wurde durch Zusatz von Wasser eingestellt.

30

Feststoffgehalt:	31 %
Partikelgröße (LKS):	42 nm
Viskosität:	70 mPas

- 23 -

pH-Wert: 6,7

**Vergleichsbeispiel: Polyurethanharnstoff-Dispersion H**

319 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 88,1 g Methylen-bis (4-cyclohexylisocyanat) zugegeben und solange bei 105 °C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 730 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend eine Lösung aus 5,5 g Isophorondiamin, 30,4 g Diaminosulfonat und 84 g Wasser zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 540 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile Dispersion erhalten, der Festgehalt wurde durch Zusatz von Wasser eingestellt.

Feststoffgehalt: 40 %

Partikelgröße (LKS): 300 nm

15 Viskosität: &lt; 50 mPas

pH-Wert: 8,8

**Vergleichsbeispiel: Polyurethanharnstoff-Dispersion I**

340 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 60,1 g Hexamethylen-diisocyanat zugegeben und solange bei 105°C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 711 g Aceton bei 50 °C gelöst und anschließend eine Lösung aus 2,1 g Ethylendiamin, 32,4 g Diaminosulfonat und 104,3 g Wasser zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 1880 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile Dispersion erhalten, der Festgehalt wurde durch Zusatz von Wasser eingestellt.

Feststoffgehalt: 40 %

30 Partikelgröße (LKS): 198 nm

Viskosität: 700 mPas

pH-Wert: 6,31



**Anwendungstechnische Vergleichversuche:**

Trübungsmessung:

Die optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoffe wurden in drei unterschiedlichen Mischungen untersucht:

- a) VOC 80 Mischungen: 2 Gew. % des jeweiligen Polyurethanharnstoffs (bezogen auf Feststoff) + 80 % Ethanol (vergällt mit 0,448 % Diethylphthalate) + Wasser zu 100 % ergänzt
- b) VOC 55 Mischungen : 2 Gew. % des jeweiligen Polyurethanharnstoffs (bezogen auf Feststoff) + 55 % Ethanol (vergällt mit 0,448 % Diethylphthalate) + Wasser zu 100 % ergänzt
- c) VOC 0 Mischungen: 2 Gew. % des jeweiligen Polyurethanharnstoffs (bezogen auf Feststoff) + Wasser zu 100 % ergänzt

Die Trübung der jeweiligen Mischungen wurde 1 Tag nach der Herstellung mittels eines Trübungsmessgerätes Modell 2100 P der Firma Hach (Trübungsmessung von 0,01 bis 1000 NTU) gemessen. Vor der Messung wurde das Gerät mit Formazinstandards (Standard 1 / 20 NTU, Standard 2 / 100 NTU und Standard 3 / 800 NTU) kalibriert.

Die Ergebnisse der Trübungsmessungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammen gefasst:

Polyurethanharnstoff	VOC 80	VOC 55	VOC 0
	Trübungswerte in _NTU		
A	13	39	82
B	74	40	109
C	43	46	119

Tabelle 1

Die Ergebnisse der Trübungsmessungen von Mischungen der Polyurethanharnstoffe der Vergleichsbeispiele sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Polyurethanharnstoff	VOC 80	VOC 55	VOC 0
	Trübungswerte in NTU		
D	80	102	282
E	134	60	147
F	105	65	115
G	121	63	173
H	n.m (> 1000)	n.m (> 1000)	n.m (> 1000)

Die Versuche zeigen deutlich, dass aus den erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoffen Mischungen mit besonders niedrigen Trübungswerte erhältlich sind; d.h. sie eignen sich besonders gut zur Herstellung transparenter Mischungen.

5

### **Curl Retention:**

- Für die sogenannten „Curl Retention“-Versuche wurden kommerziell erhältliche europäische Mischhaare (Nutzlänge: 16 cm, Kerling, Gewicht: 0,7 g) verwendet. Die Haare wurden vor der Anwendung einer standardisierten Waschprozedur unterzogen. Dazu wurde die 15 Minuten in
- 10 Wasser eingeweichten Haare mit 0,2 mL Standardshampoo eine Minute shampooiert, gründlich mit warmen Wasser ausgespült, kalt trocken geföhnt und bei  $21 \pm 1$  °C und  $50 \pm 5$  % relativer Feuchtigkeit konditioniert. 0,1 g von einer 2 Gew % Polymermischung wurde auf die Strähne appliziert. Von den so vorbereiteten Haaren wurden Strähnen auf 16 mm Wickler gewickelt und dann bei  $21 \pm 1$  °C und  $50 \pm 5$  % relativer Feuchtigkeit für mindestens 18 Stunden konditioniert
- 15 Die „Curl Retention“-Versuche wurden in einer speziellen klimatisierten Kammer bei einer relativen Feuchtigkeit von  $90 \pm 5$  % durchgeführt. Die Temperatur in der Kammer betrug  $21 \pm 1$  °C. Die vorbereiteten Strähnen wurden gleichzeitig in die Kammer gehängt. Die Länge der Strähnen wurde zu unterschiedlichen Zeiten an einer Skala abgelesen. Jeder Versuch wurde mit acht Strähnen durchgeführt.
- 20 Die „Curl Retention“ wurde nach der folgenden Formel errechnet :

$$CR = (l_f - l_i) / (l_f - l_0) \times 100 ;$$

in der  $l_f$  die Strähnelänge,  $l_i$  ursprüngliche Länge der gelockten Haarsträhne und  $l_t$  Länge der gelockten Haarsträhne zur Zeit  $t$  waren.

Die Ergebnisse der Messung sind in der Figur 1 grafisch dargestellt. Hieraus geht deutlich hervor, dass mit dem erfindungsgemäß verwendeten Polyurethanharnstoff ein guter Lockenhalt erzielt wird.

**Anwendungstechnische Beispiele:**

Im Folgenden sind Beispiele für Kosmetische Formulierungen aufgeführt, in denen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden. Es ist jeweils angegeben, wie viel Gewichtsteile der einzelnen Komponenten in einer Formulierung vorhanden sind.

„Pump-setting-Spray“

	A	B
Erfindungsgemäßer Polyurethanharnstoff (bezogen auf Feststoff)	2	10
Ethanol	90	55
Parfüm	q.s.	q.s.
Wasser	bis 100%	bis 100%

q.s. quantum satis

15 Aerosol-Hair-Sprays

	C	D	E	F	G
Erfindungsgemäßer Polyurethanharnstoff (bezogen auf Feststoff)	5	10	2	5	8

Octylac- rylamid/acrylat/Butylaminoethyl methacrylat <sup>1</sup> (bezogen auf Fest- stoff)				1,8	
Acrylat-Copolymer <sup>2</sup>			2		
Aminomethylpropanol			q.s	q.s	
Glycerin		0,5			
Panthenol			0,5		0,5
PEG/PPG-18/18 Dimethicone				0,5	
PEG-12 dimethicone		0,05			
Propylene Glycol				0,5	
Cyclomethicone			1,0		1,0
Benzophenone-3		0,1	0,1		0,1
Parfüm	q.s	q.s	q.s	q.s	q.s
Ethanol	30	25	70	50	50
Wasser	bis 100%	bis 100%	bis 100%	bis 100%	bis 100%
Propan/butan 3,5 Bar. (20°C)			20	10	
Dimethylether	40	30		30	
Fluorkohlenwasserstoff 152 A					20

Haarschaum

	H	I
--	---	---

<sup>1</sup> Amphomer, AkzoNobel<sup>2</sup> Luvimer P-100, BASF

- 28 -

Erfindungsgemäßer Polyurethanharnstoff (bezogen auf Feststoff)	2	4
Glycerin	0,1	
Panthenol	0,05	0,5
Polyquaternium-164	2	
Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,2	0,5
PEG-12 dimethicone		0,5
Cyclomethicone		0,5
Benzophenone-3	0,1	
Parfüm	q.s.	q.s.
Ethanol	5	10
Wasser	bis 100%	bis 100%
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.
Propan/butanDimethylether	10	7
Dimethylether		7
Fluorkohlenwasserstoff 152 A		3

Haargel/creme

	J	K	L
Erfindungsgemäßes Polyurethanharnstoff (bezogen auf Feststoff)	5	2	8
Carbomer	0,8		

Acrylic Acidsäure/VP Crossopolymer		0,5	
Ammonium Aacryloyldimethyltaurat/VP Copolymer			0,8
Glycerin	0,5		
Panthenol		0,5	0,5
Propylenglycol			0,2
Cyclomethicone		0,2	
Neutralisierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.
Parfüm	q.s.	q.s.	q.s.
Ethanol	6		
Wasser	bis 100%	bis 100%	bis 100%
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.

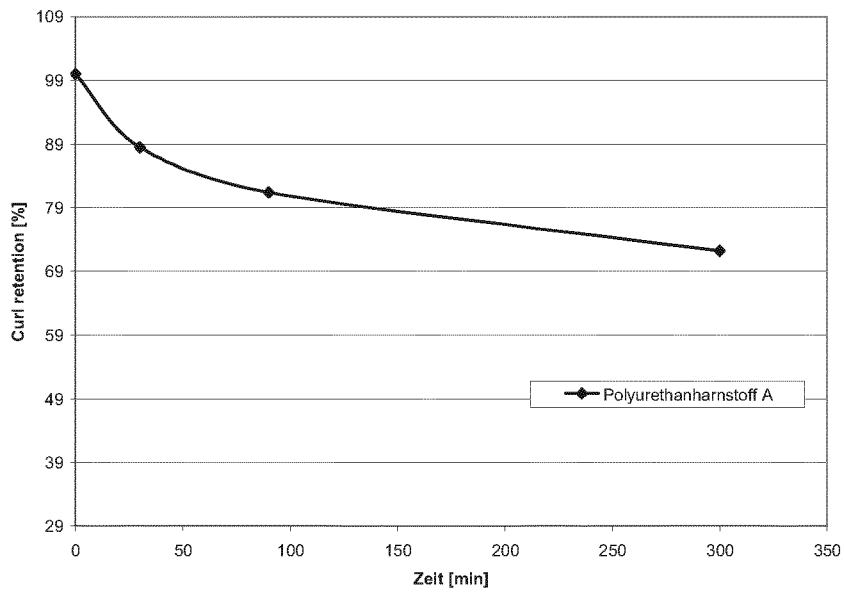
**Patentansprüche:**

1. Polyurethanharnstoff erhältlich durch Umsetzung
  - a) einer einzigen Polyisocyanat-Komponente,
  - b) wenigstens einer polymeren Polyolkomponente,
- 5 c) wenigstens einer hydrophilierenden Komponente und
  - d) einer einzigen aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente,

wobei die Polyisocyanat-Komponente a) mehr als 75 mol% Isophorondiisocyanat und die aminofunktionelle Kettenverlängerer-Komponente c) mehr als 75 mol % Isophorondiamin umfasst.
- 10 2. Polyurethanharnstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanat-Komponente a)  $\geq 80$  mol%, bevorzugt  $\geq 85$  mol%, weiter bevorzugt 95 mol% und besonders bevorzugt 100 mol% Isophorondiisocyanat umfasst.
3. Polyurethanharnstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Polyolkomponente b) ein zahlenmittlere Molekulargewichte von  $\geq 400$  und  $\leq 8000$   
15 g/mol und /oder eine OH-Funktionalitäten von 1,5 bis 6 aufweist.
4. Polyurethanharnstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Polyolkomponente b) einen Polyester, bevorzugt einen Polyester basierend auf Adipinsäure umfasst oder daraus besteht.
5. Polyurethanharnstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die  
20 hydrophilierende Komponente c) eine anionisch hydrophilierende Komponente und bevorzugt ein Sulfonat ist.
6. Polyurethanharnstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die aminofunktionelle Kettenverlängerer-Komponente d)  $\geq 85$  mol%, bevorzugt  $\geq 95$  mol% und besonders bevorzugt 100 mol% Isophorondiamin umfasst.
- 25 7. Verwendung eines Polyurethanharnstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in der Kosmetik, bevorzugt im Bereich der Haarkosmetik, besonders bevorzugt im Bereich des Haarstylings.
8. Kosmetische Zusammensetzung, umfassend ein Lösungsmittelgemisch und einen Polyurethanharnstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Lösungsmittelgemisch Ethanol und Wasser umfasst.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch  $\geq 10$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-%, bevorzugt  $\geq 20$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-%, weiter bevorzugt  $\geq 20$  Gew.-% und  $\leq 90$  Gew.-% und besonders bevorzugt  $\geq 20$  Gew.-% und  $\leq 80$  Gew.-% Ethanol umfasst.
- 5 10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Ethanol besteht.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie  $\geq 0,1$  Gew.-% und  $\leq 30$  Gew.-%, bevorzugt  $\geq 0,1$  Gew.-% und  $\leq 20$  Gew.-%, weiter bevorzugt  $\geq 0,5$  Gew.-% und  $\leq 15$  Gew.-% und besonders bevorzugt  $\geq 0,5$  Gew.-% und  $\leq 10$  Gew.-% des Polyurethanharnstoffs umfasst.
- 10
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie  $\geq 10$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-%, bevorzugt  $\geq 20$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-%, weiter bevorzugt  $\geq 30$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-% und besonders bevorzugt  $\geq 40$  Gew.-% und  $\leq 98$  Gew.-% des Lösungsmittelgemisches umfasst.
- 15 13. Verwendung einer kosmetischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 12 in der Kosmetik, bevorzugt im Bereich der Haarkosmetik, besonders bevorzugt im Bereich des Haarstylings.
14. Verfahren zum Formen von Frisuren, bei dem eine kosmetische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 13 auf Haare aufgetragen wird.





Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/054976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C08G18/08 C08G18/10 C08G18/42 C08G18/75 A61K8/87  
 A61Q5/06  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08G A61K A61Q

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 practicable, search terms used)  
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 923 411 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 21 May 2008 (2008-05-21)	1-3,5,6
A	PUR-Alkydharzdispersion 3; paragraphs [0036], [0037], [0047] - [0049]	4,7-14
A	WO 2009/118105 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; VIALA SOPHIE [DE]; DOERR SEBASTIAN [DE]) 1 October 2009 (2009-10-01) cited in the application page 10, lines 19-21 page 15, lines 27-28	1-14
A	WO 2007/115697 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BAYER INNOVATION GMBH [DE]; MAGER MICHA) 18 October 2007 (2007-10-18) examples 1-6	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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 application or patent 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	"&" 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 <b>16 July 2012</b>	Date of mailing of the international search report <b>24/07/2012</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Krätschmar, Ulrike</b>
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/054976
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1923411	A2	21-05-2008	BR PI0704187 A	01-07-2008
			CN 101186683 A	28-05-2008
			DE 102006054237 A1	21-05-2008
			EP 1923411 A2	21-05-2008
			US 2008146748 A1	19-06-2008
			US 2011236667 A1	29-09-2011
			-----	
WO 2009118105	A1	01-10-2009	CA 2719451 A1	01-10-2009
			CN 101980691 A	23-02-2011
			EP 2105127 A1	30-09-2009
			EP 2271304 A1	12-01-2011
			JP 2011515425 A	19-05-2011
			KR 20100127792 A	06-12-2010
			RU 2010143443 A	10-05-2012
			TW 201004655 A	01-02-2010
			WO 2009118105 A1	01-10-2009
			-----	
WO 2007115697	A1	18-10-2007	AU 2007236253 A1	18-10-2007
			BR PI0709826 A2	26-07-2011
			CA 2648362 A1	18-10-2007
			CN 101466413 A	24-06-2009
			DE 102006016639 A1	11-10-2007
			EP 2010235 A1	07-01-2009
			JP 2009534478 A	24-09-2009
			KR 20090026131 A	11-03-2009
			RU 2008143907 A	20-05-2010
			TW 200808884 A	16-02-2008
			US 2007254974 A1	01-11-2007
			WO 2007115697 A1	18-10-2007
-----				

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/054976

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C08G18/08 C08G18/10 C08G18/42 C08G18/75 A61K8/87  
 A61Q5/06  
 ADD.  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C08G A61K A61Q

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 923 411 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 21. Mai 2008 (2008-05-21)	1-3,5,6
A	PUR-Alkydharzdispersion 3; Absätze [0036], [0037], [0047] - [0049]	4,7-14
A	WO 2009/118105 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; VIALA SOPHIE [DE]; DOERR SEBASTIAN [DE]) 1. Oktober 2009 (2009-10-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 10, Zeilen 19-21 Seite 15, Zeilen 27-28	1-14
A	WO 2007/115697 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BAYER INNOVATION GMBH [DE]; MAGER MICHA) 18. Oktober 2007 (2007-10-18) Beispiele 1-6	1-14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. Juli 2012	24/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Krätzschar, Ulrike
--	---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/054976

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1923411	A2	21-05-2008	BR PI0704187 A 01-07-2008
			CN 101186683 A 28-05-2008
			DE 102006054237 A1 21-05-2008
			EP 1923411 A2 21-05-2008
			US 2008146748 A1 19-06-2008
			US 2011236667 A1 29-09-2011
			-----
WO 2009118105	A1	01-10-2009	CA 2719451 A1 01-10-2009
			CN 101980691 A 23-02-2011
			EP 2105127 A1 30-09-2009
			EP 2271304 A1 12-01-2011
			JP 2011515425 A 19-05-2011
			KR 20100127792 A 06-12-2010
			RU 2010143443 A 10-05-2012
			TW 201004655 A 01-02-2010
			WO 2009118105 A1 01-10-2009
-----			
WO 2007115697	A1	18-10-2007	AU 2007236253 A1 18-10-2007
			BR PI0709826 A2 26-07-2011
			CA 2648362 A1 18-10-2007
			CN 101466413 A 24-06-2009
			DE 102006016639 A1 11-10-2007
			EP 2010235 A1 07-01-2009
			JP 2009534478 A 24-09-2009
			KR 20090026131 A 11-03-2009
			RU 2008143907 A 20-05-2010
			TW 200808884 A 16-02-2008
			US 2007254974 A1 01-11-2007
			WO 2007115697 A1 18-10-2007
			-----