

(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
06. September 2019 (06.09.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/166364 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61Q 5/00 (2006.01) *C08L 75/00* (2006.01)
A61K 8/87 (2006.01) *C08L 79/00* (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/054572

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Februar 2019 (25.02.2019)

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

18158863.3 27. Februar 2018 (27.02.2018) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: **DÖRR, Sebastian**; Angerstr. 99, 40593 Düsseldorf (DE). **VIALA, Sophie**; Heinz-Mohnen-Platz 3, 50937 Köln (DE). **POTTIE, Laurence**; Nussbaumerstraße 17a, 508223 Köln (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

(54) **Title:** COSMETIC COMPOSITION TO IMPROVE THE RESISTANCE OF A HAIRSTYLE

(54) **Bezeichnung:** KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNG ZUR VERBESSERUNG DER BESTÄNDIGKEIT EINER FRISUR

(57) **Abstract:** The invention relates to a hairstyle-stabilizing composition, comprising an especially preferred amorphous, polyurethane urea with carboxyl or carboxylate groups. The invention further relates to the use of the especially preferred amorphous polyurethane urea for the production of a hairstyle-stabilizing composition, to a method for generating a water-stable hairstyle, and to a method for producing the hairstyle-stabilizing composition.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Frisur-stabilisierende Zusammensetzung, aufweisend einen speziellen bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoff mit Carboxy- oder Carboxylatgruppen. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung des speziellen bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoff für die Herstellung einer Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung sowie ein Verfahren zur Generierung einer wasserstabilen Frisur und ein Verfahren zur Herstellung der Frisurstabilisierende Zusammensetzung.



WO 2019/166364 A1

Kosmetische Zusammensetzung zur Verbesserung der Beständigkeit einer Frisur

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Frisur-stabilisierende Zusammensetzung, aufweisend einen speziellen bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoff mit Carboxy- oder Carboxylatgruppen. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung des speziellen bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoff für die Herstellung einer Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung sowie ein Verfahren zur Generierung einer wasserstabilen Frisur und ein Verfahren zur Herstellung der Frisur-stabilisierende 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, 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, Haarcremes, Haargele oder Haarwachse auf trockene fertig gestylte Haare zur Fixierung der Frisur für den Alltag an Luft 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- oder Schäumvorrichtungen versprühbare Präparate vor, die aus einer alkoholischen, wässrigen 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 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 Haarfestiger Zusammensetzungen sind gut zur Stabilisierung von Frisuren bis zur nächsten Haarwäsche geeignet. Allerdings können hiermit keine Frisuren nachhaltig gestaltet werden, die eine Haarwäsche überdauern würden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher mindestens einen Nachteil des Standes der Technik zumindest zu einem Teil zu überwinden.

Weiterhin war es eine Aufgabe eine spezielle Zusammensetzung bereit zu stellen, die Frisur-stabilisierend ist, insbesondere dazu geeignet ist bei Verwendung auf Haaren eine erhöhte

- 2 -

Wasserbeständigkeit der hiermit geformten Frisur zu erzielen. Insbesondere war es eine Aufgabe eine Wasserbeständigkeit der mit der speziellen Zusammensetzung geformten Frisur über mehrere Waschgänge zu erzielen, insbesondere eine Wasser- und Waschbeständigkeit herbeizuführen, die ein erneutes Frisieren des Haares nach dem Wasserkontakt oder dem Waschen über mindestens einen, bevorzugt mehrere Wasserkontakt- oder Waschschr

5

itte unnötig macht. Eine weitere Aufgabe war es ein Verfahren bereitzustellen, die es ermöglicht eine wasser- und/oder waschbeständige Frisur herzustellen, insbesondere eine Wasser- und Waschbeständigkeit herbeizuführen, die ein erneutes Frisieren des Haares nach dem Wasserkontakt oder dem Waschen über mindestens einen, bevorzugt mehrere Wasserkontakt- oder Waschschr

itte unnötig macht. Es ist weiterhin eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung der speziellen Zusammensetzung mit den oben beschriebenen Eigenschaften bereitzustellen.

10

Eine Aufgabe der Erfindung ist es, eine Verwendung der speziellen Zusammensetzung zur Generierung von wasserfesten Frisuren bereitzustellen.

Mindestens eine der Aufgaben wird gelöst durch eine Zusammensetzung gemäß des Gegenstands des Anspruch 1 sowie dessen Verwendung zur Generierung von wasserfesten Frisuren. Besondere Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben. Wiederum ein Teil der Aufgaben wird durch die Ausführung des Verfahrens zur Herstellung des speziellen Polyurethanharnstoff gelöst.

15

[A1] Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft eine Frisur-stabilisierende Zusammensetzung, beinhaltend mindestens die folgenden Komponenten:

20

(V1) einen bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoff (V1), welcher erhältlich ist, durch Umsetzung von wenigstens

A) einer bevorzugt aliphatischen Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $\geq 1,8$ und $\leq 2,6$,

25

B) einer polymeren Polyol-Komponente,

C) einer aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente mit mindestens 2 isocyanatreaktiven Aminogruppen, enthaltend wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C1), die keine ionischen oder ionogenen Gruppen aufweist und/oder eine aminofunktionelle Verbindung C2), die ionische oder ionogene Gruppen aufweist,

30

- 3 -

- D) gegebenenfalls weiteren hydrophilisierenden Komponenten, die unterschiedlich sind von C2),
- E) gegebenenfalls hydroxyfunktionellen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 399 mol/g,
- 5 F) gegebenenfalls einer Verbindung, die genau eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, oder einer Verbindung, die mehr als eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, wobei nur eine der isocyanatreaktiven Gruppen unter den gewählten Umsetzungsbedingungen mit den in der Reaktionsmischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagiert und
- 10 G) gegebenenfalls einer aliphatischen Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $> 2,6$ und ≤ 4 ,
- wobei der Polyurethanharnstoff mindestens eine der Komponenten C2) oder D) aufweist, und wobei der Polyurethanharnstoff Carboxygruppen oder Carboxylatgruppen aufweist;
- (V2) eine Polycarbodiimid-Komponente, hergestellt aus aliphatischen oder
- 15 cycloaliphatischen Polyisocyanaten.

Unter einer Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung wird eine Zusammensetzung verstanden, die es ermöglicht nach Aufbringen auf dem Haar eines Benutzers und eines anschließenden Formens des

Haares zu einer Frisur, eine höhere Wasserbeständigkeit oder Waschbeständigkeit zu erzielen als

beim Formen der Frisur ohne das Aufbringen der Zusammensetzung auf das Haar. Dabei kann die

20 Frisur-stabilisierende Zusammensetzung als eine Komponente auf das Haar aufgebracht werden oder als zwei. Erfolgt das Behandeln des Haares durch Aufbringen der Frisur-stabilisierende Zusammensetzung in zwei Schritten, so wird zunächst das Polyurethanharnstoff (V1) als einzelne Komponente auf das Haar aufgebracht und in einem anschließenden Schritt die Polycarbodiimid-

Komponente (V2) oder umgekehrt. Wird das Behandeln des Haares durch Aufbringen der Frisur-

25 stabilisierende Zusammensetzung in einem Schritt durchgeführt, so liegen die beiden Komponenten (V1) und (V2) bereits vor dem Behandeln des Haares gemischt vor.

Unter Wasserbeständigkeit wird erfindungsgemäß verstanden, dass die Beständigkeit der mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung geformten Frisur gegenüber Wasser geprüft bzw. bestimmt

wird. Hierbei wird das Haar in einer Spülbehandlung mindestens zu einem Teil mit flüssigem

30 Wasser umgeben, also hierin getränkt oder gespült. Bei dem Wasser kann es sich um jede Form von flüssigem Wasser handeln, dass im Alltag mit dem Haar in Kontakt kommt. Beispiele hierfür sind

Trinkwasser, Regenwasser, Schwimmbadwasser (gechlort, ozonisiert oder anderweitig keimfrei gehalten), Meerwasser oder destilliertes Wasser.

Unter Waschbeständigkeit wird erfindungsgemäß verstanden, dass die Beständigkeit der mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung geformten Frisur gegenüber tensidhaltigem Wasser geprüft bzw. bestimmt wird, wobei das Haar bei dieser Waschbehandlung komplett mit dem tensidhaltigen Wasser umgeben wird, also hierin gespült wird.

Bevorzugt ist das Formen des Haares zu einer Frisur ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- a. Einem Glätten von lockigem Haar;
- b. Einem Lockeneinbringen in glattes Haar;
- 10 c. Einem Verstärken von Locken in bereits gelocktem Haar;
- d. Einer Kombination aus mindestens zwei von a. bis c..

Das Glätten von lockigem Haar unter a. kann dabei auf jede dem Fachmann bekannt Art und Weise, insbesondere mittels einer Glättvorrichtung erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Glätten von lockigem Haar mittels eines Glätteisens, eines Glättstabes oder einer ähnlichen Glättvorrichtung, die hierfür geeignet ist. Bevorzugt ist die Glättvorrichtung so ausgestaltet, dass sie mit Hilfe von auf mindestens 150°C erheizbaren Elementen ausgestattet ist. Bevorzugt ist die Glättvorrichtung dazu geeignet, Locken zu einem Glättungsgrad von mindestens 50%, oder bevorzugt zu mindestens 80%, oder bevorzugt zu mindestens 90% zu glätten. Die Ermittlung des Glättungsgrades erfolgt dabei durch Bestimmung der Breite einer Haarsträhne vor und nach dem Glätten mittels eines Lineals. Ein Glättungsgrad von 50%, bzw. 80%, bzw. 90% bedeutet, dass die Breite der Haarsträhne nach dem Schritt a. um 50%, bzw. 80%, bzw. 90% schmaler gegenüber der Breite vor dem Schritt a. geworden ist.

Das Lockeneinbringen in glattes Haar unter b. kann dabei auf jede dem Fachmann bekannt Art und Weise, insbesondere mittels einer Lockenerzeugungsvorrichtung erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Lockigmachen von glattem Haar mittels eines Lockenstabes oder einer ähnlichen Lockenerzeugungsvorrichtung, die hierfür geeignet ist. Bevorzugt ist die Lockenerzeugungsvorrichtung so ausgestaltet, dass sie mit Hilfe von Locken erzeugenden Elementen, die bevorzugt leicht erwärmt werden können, beispielsweise auf Temperaturen von 40 bis 80 °C beinhaltet. Bevorzugt ist die Lockenerzeugungsvorrichtung dazu geeignet, Locken zu einem Lockungsgrad von mindestens 50%, oder bevorzugt zu mindestens 80%, oder bevorzugt zu mindestens 90% zu erzeugen. Die Ermittlung des Lockungsgrades erfolgt dabei durch Bestimmung der Länge einer Haarsträhne vor und nach dem Lockeneinbringen mittels eines Lineals. Ein Lockungsgrad von 50%, bzw. 80%, bzw. 90% bedeutet,

dass die Länge der Haarsträhne nach dem Schritt b. um 50%, bzw. 80%, bzw. 90% kürzer ist als vor dem Schritt b..

Das Verstärken der Locken unter c. erfolgt bevorzugt auf die gleiche Weise, wie das Einbringen der Locken unter b. Alternativ oder zusätzlich kann das Verstärken der Locken unter c. durch die
5 erfindungsgemäße Zusammensetzung in bevorzugt feuchtes Haar erfolgen, wobei das Haar anschließend mit oder ohne Hilfsmittel getrocknet wird. Bevorzugt ist die Lockenerzeugungsvorrichtung dazu geeignet, Locken zu einem Lockungsgrad von mindestens 30%,
10 oder bevorzugt zu mindestens 40%, oder bevorzugt zu 50% zu erzeugen. Die Ermittlung des Lockungsgrades erfolgt dabei durch Bestimmung der Länge einer Haarsträhne vor und nach dem Lockeneinbringen mittels eines Lineals. Ein Lockungsgrad von 30%, bzw. 40%, bzw. 50% bedeutet, dass die Länge der Haarsträhne nach dem Schritt b. um 30%, bzw. 40%, bzw. 50% kürzer ist als vor dem Schritt c..

Bevorzugt bleibt die Form des frisierten Haares mindestens zu 5 %, bevorzugt zu mindestens 7%,
15 oder bevorzugt zu mindestens 10 % nach Wasserkontakt erhalten. Dabei kann der Grad der Erhaltung der Form des frisierten Haares bevorzugt stark in Abhängigkeit von der Art der Behandlung variieren. So macht es einen Unterschied, ob die Haare vor der erfindungsgemäßen Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung geglättet wurden oder ob die Haare gelockt wurden. Der Grad der Erhaltung der Form des frisierten Haares wird im Folgenden auch als „styling retention“ bezeichnet.

20 Bevorzugt bleibt bei der Stabilisierung der Frisur durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung mittels einer Glättung des Haares unter a. mindestens zu 50%, oder bevorzugt mindestens zu 60 %, oder bevorzugt mindestens zu mindestens 70 % oder zu mindestens 80 %, oder zu mindestens 90 % nach Wasserkontakt erhalten oder die Lockung des Haares unter b. zu mindestens 5%, oder
25 bevorzugt zu mindestens 7 %, oder bevorzugt zu mindestens 10 % oder die Lockung unter c. zu mindestens 5%, oder bevorzugt zu mindestens 7 %, oder bevorzugt zu mindestens 10 % erhalten.

Bevorzugt weist die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung ein Gewichts-Verhältnis des Polyurethanharnstoff (V1) zu der Polycarbodiimid-Komponente (V2) in einem Bereich von 10:1 bis 1:2 oder bevorzugt in einem Bereich von 5:1 bis 1:1,5, oder bevorzugt in einem Bereich von 4:1 bis 1:1 auf.

30 Bevorzugt weist die Reaktionsmischung aus (V1) und (V2) bei der Herstellung der Frisur-stabilisierende Zusammensetzung ein molares Verhältnis der Carboxy- oder Carboxylatgruppen aus

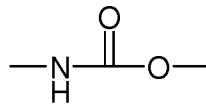
- 6 -

(V1) zu Carbodiimidgruppen aus (V2) in einem Bereich von 5:1 bis 1:5, oder bevorzugt in einem Bereich von 2:1 bis 1:2 oder bevorzugt in einem Bereich von 1,3:1 bis 1: 1,3 auf.

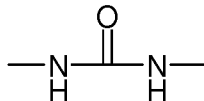
5 Bevorzugt ist der Polyurethanharnstoff (V1) der Zusammensetzung amorph. Amorph bedeutet im Sinne dieser Erfindung, dass der Polyurethanharnstoff im in der im folgenden ausgeführten Messmethode genannten Temperaturbereich keine oder nur so geringe kristalline Anteile ausbildet, dass mittels der beschriebenen DSC Messungen nur ein oder mehrere Glasübergangspunkte T_g , aber keine Schmelzbereiche mit einer Schmelzenthalpie ≥ 20 J/g in dem genannten Temperaturbereich gefunden werden können.

10 Bevorzugt weist die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung ein Gewichts-Verhältnis des Polyurethanharnstoff (V1) zu der Polycarbodiimid-Komponente (V2) in einem Bereich von 80:1 bis 1,2:1 oder bevorzugt in einem Bereich von 60:1 bis 2:1, oder bevorzugt in einem Bereich von 40:1 bis 4:1 auf.

15 Bevorzugt amorphe Polyurethanharnstoffe im Sinne der Erfindung sind polymere Verbindungen, die mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei Urethan-Gruppen-haltige Wiederholungseinheiten aufweisen:



Erfindungsgemäß weisen die bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffe herstellungsbedingt auch Harnstoff-Gruppen-haltige Wiederholungseinheiten auf,



20 wie sie insbesondere bei der Umsetzung von isocyanatterminierten Präpolymeren mit aminofunktionellen Verbindungen gebildet werden.

Unter ionogenen Gruppen werden im Sinne dieser Erfindung solche funktionellen Gruppen verstanden, die in der Lage sind, beispielsweise durch Neutralisation mit einer Base, ionische Gruppen zu bilden.

25 Der Polyurethanharnstoff (V1) weist erfindungsgemäß Carboxygruppen oder Carboxylatgruppen auf. Diese können durch jede der verwendeten Komponenten A) bis G) oder weiteren verwendeten Komponenten in den Polyurethanharnstoff eingebracht werden. Bevorzugt werden die Carboxygruppen oder Carboxylatgruppen durch die Komponente B) eingebracht.

- 7 -

Bevorzugt weist der Polyurethanharnstoff (V1) der Zusammensetzung einen Gehalt an Carboxygruppen und/oder Carboxylatgruppen in einem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, oder bevorzugt in einem Bereich von 0,02 bis 8 Gew.-%, oder bevorzugt in einem Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polyurethanharnstoffs auf.

- 5 Beispiele für Komponenten, die Carboxygruppen bzw. Carboxylatgruppen enthalten und als Bausteine für die Herstellung von (V1) benutzt werden können sind Dimethylolpropionsäure, Hydroxypivalinsäure, natürliche sowie nicht-natürliche Aminosäuren, wie 6-Aminohexansäure, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glutamin, Glycin, Lysin, Leucin, Isoleucin oder Mischungen aus mindestens zwei hiervon.
- 10 Die Komponente A) kann jedes Polyisocyanat sein, das der Fachmann hierfür verwenden würde. Als Komponente A) bevorzugt geeignete Polyisocyanate sind insbesondere die dem Fachmann an sich bekannten, bevorzugt aliphatischen Polyisocyanate mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $\geq 1,8$ und $\leq 2,6$. Der Begriff aliphatisch umfasst dabei auch cycloaliphatische und/oder araliphatische Polyisocyanate.
- 15 Unter der mittleren Isocyanatfunktionalität wird dabei die durchschnittliche Anzahl an Isocyanatgruppen pro Molekül verstanden.

[A2]Bevorzugte Polyisocyanate sind solche des Molekulargewichtsbereichs von 140 bis 336 g/mol. In einer bevorzugten Ausführungsform der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung ist das Polyisocyanat der Polyisocyanatkomponent A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Toluol-2,4-

20 diisocyanat (TDI), 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (2,2'-MDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), 4-Di-isocyanato-butan (BDI), 1,5-Pentandiisocyanat, (PDI) 1,6-Di-isocyanato-hexan (HDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (1,3-Xylylendiisocyanat, XDI), 1,4-Bis(isocyanatomethyl)benzol (1,4-Xylylendiisocyanat, XDI), 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)benzol (TMXDI), 1,4-Bis(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)benzol (TMXDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Trisisocyanatnonan (TIN)), 2-Methyl-1,5-

25 diisocyanatopentan, 1,5-Di-isocyanato-2,2-dimethyl-pentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanato-hexan, 1,10-Di-isocyanato-decan sowie die cycloaliphatischen Diisocyanate 1,3- bzw. 1,4-Di-isocyanatocyclohexan, 1,4-Di-isocyanato-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2(4)-methylcyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclo-

30 hexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanatomethylcyclohexan, 1,8-Diisocyanato-p-menthan, 4,4'-Diisocyanato-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-2,2',5,5'-tetramethyl-1,1'-

bi(cyclohexyl), 4,4' und/oder 2,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 4,4' Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4' Diisocyanato-3,3',5,5'-tetra-methyl-dicyclohexylmethan, 1,3-Diisocyanatoadamantan, und 1,3-Dimethyl-5,7-diiisocyanatoadamantan oder beliebige Gemische solcher Isocyanate. Ganz besonders bevorzugt sind die Polyisocyanate ausgewählt aus 1,4-Butylendiisocyanat, 1,5-Pentamethylendiisocyanat (PDI), 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomerengehalts (H12-MDI), 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat) sowie Alkyl-2,6-diiisocyanatohexanoate (Lysin-diisocyanate) mit C1-C8-Alkylgruppen oder Mischungen aus mindestens zwei hiervon.

Bevorzugt betrifft die vorliegende Erfindung die erfindungsgemäße Zusammensetzung, wobei das Polyisocyanat A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 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-diiisocyanatohexanoat (Lysindiisocyanate) mit C1-C8-Alkylgruppen, sowie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat) und Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat oder einer Mischung aus mindestens zwei hiervon.

Neben den vorstehend genannten Polyisocyanaten können auch modifizierte Diisocyanate, die eine mittlere Isocyanatfunktionalität ≥ 2 und $\leq 2,6$ aufweisen, mit Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- oder Oxadiazintrionstruktur sowie Mischungen aus diesen und/oder den oben stehenden anteilig eingesetzt werden.

Bevorzugt handelt es sich um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der vorstehend genannten Art mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen oder Mischungen aus diesen und einer mittleren NCO-Funktionalität der Mischung von $\geq 1,8$ und $\leq 2,6$ und besonders bevorzugt $\geq 2,0$ und $\leq 2,4$.

[A3] In einer bevorzugten Ausführungsform der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung enthält die Komponente A) ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyisocyanat. Bevorzugt ist das Polyisocyanat der Polyisocyanat-Komponente A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus HDI, IPDI und/oder H12-MDI oder deren Modifikationsprodukten, ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus HDI und/oder IPDI.

In einer insbesondere bevorzugten Variante liegen als Komponente A) IPDI und HDI im Gemisch vor.

5 Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von IPDI:HDI für die Polyisocyanat-Komponente A) in einem Bereich von 1,05 bis 10, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1,1 bis 5, und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 1,1 bis 1,5.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs ≥ 5 und ≤ 40 Gew.-% der Komponente A) und besonders bevorzugt ≥ 10 und ≤ 35 Gew.-% der Komponente A), jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs, eingesetzt.

10 Weiterhin bevorzugt wird zur Herstellung des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs auch die Komponente G), eine aliphatische Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität (mittlere Anzahl Isocyanatgruppen pro Molekül) von $> 2,6$ und ≤ 4 , vorzugsweise $\geq 2,8$ und $\leq 3,8$ eingesetzt. Die Komponente G) wird dabei bevorzugt im Gemisch mit Komponente A) eingesetzt.

15 Als Komponente G) besonders geeignet sind oligomere Diisocyanate, die eine Funktionalität $> 2,6$ und ≤ 4 , vorzugsweise $\geq 2,8$ und $\leq 3,8$ aufweisen, mit Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- oder Oxadiazintronstruktur. Ganz besonders bevorzugt enthält G) Isocyanuratstrukturen.

20 Bevorzugt besteht die aliphatische Polyisocyanat-Komponente G) aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanat-Oligomer basierend auf HDI, IPDI und/oder H12-MDI, ganz besonders bevorzugt basierend auf HDI.

Das Molverhältnis der NCO-Gruppen aus Komponente A) zu Komponente G) beträgt dabei bevorzugt 100:0,5 bis 100: 50; besonders bevorzugt 100: 2 bis 100: 15 und ganz besonders bevorzugt 100:3 bis 100: 8.

25 Bevorzugt wird zur Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs ≥ 0 und ≤ 10 Gew.-% der Komponente G) und besonders bevorzugt $\geq 0,1$ und ≤ 3 Gew.-% der Komponente G, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs, eingesetzt.

30 Geeignete di- oder höherfunktionelle polymere Polyole B) sind Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem mittleren Molekulargewicht bevorzugt einem Bereich von 400 bis 10000 g/mol, oder bevorzugt von 500 bis 8000 g/mol, oder

bevorzugt von 1000 bis 5000 g/mol, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie gegenüber Polystyrol-Standard in Tetrahydrofuran bei 23°C. Beispiele für geeignete Aufbaukomponenten sind Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polylactone und Polyamide. Bevorzugte Polyole B) weisen 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 Hydroxylgruppen auf. Auch Gemische verschiedener derartiger Verbindungen kommen in Frage.

Als Polyesterpolyole kommen insbesondere lineare Polyesterdiole oder auch schwach verzweigte Polyesterpolyole in Betracht, wie sie in bekannter Weise aus aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Di- oder Polycarbonsäuren, wie z.B. Bernstein-, Methylbernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebacin-, Nonandicarbon-, Decandicarbon-, Terephthal-, Isophthal-, o-Phthal-, Tetrahydrophthal-, Hexahydrophthal-, Cyclohexandicarbon-, Malein-, Fumar-, Malon- oder Trimellitsäure sowie Säureanhydride, wie o-Phthal-, Trimellit- oder Bernsteinsäureanhydrid oder deren Gemische mit mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethandiol, Di-, Tri-, Tetraethylenglykol, 1,2-Propandiol, Di-, Tri-, Tetrapropylenglykol, 1,3-Propandiol, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Butandiol-2,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Octandiol-1,8, Decandiol-1,10, Dodecandiol-1,12 oder deren Gemische, gegebenenfalls unter Mitverwendung höherfunktioneller Polyole, wie Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit, hergestellt werden können. Als mehrwertige Alkohole zur Herstellung der Polyesterpolyole kommen natürlich auch cycloaliphatische und/oder aromatische Di- und Polyhydroxylverbindungen in Frage. Anstelle der freien Polycarbonsäure können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden.

Selbstverständlich kann es sich bei den Polyesterpolyolen auch um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen handeln, die bevorzugt durch Anlagerung von Lactonen oder Lactongemischen, wie Butyrolacton, ϵ -Caprolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton an die geeignete di- und/oder höherfunktionelle Startermoleküle, wie z.B. die vorstehend als Aufbaukomponenten für Polyesterpolyole genannten niedermolekularen, mehrwertigen Alkohole erhalten werden. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind weitgehend lineare Polyesterpolyole, die als Aufbaukomponenten Adipinsäure und Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6 und/oder 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol enthalten.

Auch Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen als Polyhydroxylkomponenten in Betracht, z.B. solche, die durch Umsetzung von Diolen wie 1,4-Butandiol und/oder 1,6-Hexandiol

mit Diarylcarbonaten, wie z.B. Diphenylcarbonat, Dialkylcarbonaten, wie z. B. Dimethylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können. Durch die zumindest teilweise Verwendung von Hydroxylgruppen aufweisenden Polycarbonaten kann die Hydrolysebeständigkeit der Polyurethan- bzw. Polyurethan-Harnstoff-Dispersionen verbessert werden.

5 Bevorzugt sind Polycarbonate, die durch Umsetzung von 1,6-Hexandiol mit Dimethylcarbonat hergestellt wurden.

Als Polyetherpolyole geeignet sind z.B. die Polyadditionsprodukte der Styroloxide, des Ethylenoxids, Propylenoxids, Tetrahydrofurans, Butylenoxids, Epichlorhydrins, sowie ihre Mischadditions- und Pfpfprodukte, sowie die durch Kondensation von mehrwertigen Alkoholen oder Mischungen derselben und die durch Alkoxylierung von mehrwertigen Alkoholen, Aminen und Aminoalkoholen gewonnenen Polyetherpolyole. Als Polyol-Komponenten B) geeignete
10 Polyetherpolyole sind die Homo-, Misch- und Pfpfpolymerisate des Propylenoxids und des Ethylenoxids, welche durch Anlagerung der genannten Epoxide an niedermolekulare Di- oder Triole, wie sie oben als Aufbaukomponenten für Polyesterpolyole genannte werden oder an
15 höherfunktionelle niedermolekulare Polyole wie z.B. Pentaerythrid oder Zucker oder an Wasser zugänglich sind.

Besonders bevorzugte di- oder höherfunktionelle Polyole B) sind Polyesterpolyole, Polylactone und Polycarbonate.

Die bevorzugt als Komponente B) eingesetzten polymeren Polyether-Polyole weisen bevorzugt
20 zahlenmittlere Molekulargewichte in einem Bereich von 400 bis 8000 g/mol, bevorzugt in einem Bereich von 600 bis 6000 g/mol, oder bevorzugt in einem Bereich von 1000 bis 3000 g/mol, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie gegenüber Polystyrol-Standard in Tetrahydrofuran bei 23°C, und/oder einer OH-Funktionalität von bevorzugt in einem Bereich von 1,5 bis 6, oder bevorzugt in einem Bereich von 1,8 bis 3, oder bevorzugt in einem Bereich von 1,9 bis 2,1 auf. Der
25 Ausdruck „polymere“ Polyether-Polyole bedeutet hier insbesondere, dass die genannten Polyole mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei miteinander verbundene Wiederholungseinheiten aufweisen.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht wird im Rahmen dieser Anmeldung stets bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in Tetrahydrofuran bei 23°C. Es wird dabei vorgegangen
30 nach DIN 55672-1: "Gelpermeationschromatographie, Teil 1 - Tetrahydrofuran als Elutionsmittel" (SECurity GPC-System von PSS Polymer Service, Flussrate 1,0 ml/min; Säulen: 2×PSS SDV linear M, 8×300 mm, 5 µm; RID-Detektor). Dabei werden Polystyrolproben bekannter Molmasse zur

Kalibrierung verwendet. Die Berechnung des zahlenmittleren Molekulargewichts erfolgt softwaregestützt. Basislinienpunkte und Auswertegrenzen werden entsprechend der DIN 55672 Teil 1 festgelegt.

5 Geeignete Polyetherpolyole sind beispielsweise die an sich bekannten Additionsprodukte von Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Epichlorhydrin an di- oder polyfunktionelle Startermoleküle. So sind insbesondere Polyalkylenglykole, wie Polyethylen-, Polypropylen- und/oder Polybutylenglykole anwendbar, insbesondere mit den oben genannten bevorzugten Molekulargewichten. Als geeignete Startermoleküle können alle dem Stand der Technik nach bekannten Verbindungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Wasser, Butyldiglykol, 10 Glycerin, Diethylenglykol, Trimethylpropan, Propylenglykol, Sorbit, Ethylendiamin, Triethanolamin, 1,4-Butandiol.

[A4] In einer bevorzugten Ausführungsform der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung enthält die Komponente B) Poly(propylenglykol)polyetherpolyole. Bevorzugt beinhaltet die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung Poly(propylenglykol)polyetherpolyole in einem Bereich von 50 15 bis 100 Gew.-%, oder bevorzugt in einem Bereich von 70 bis 100 Gew.-% oder bevorzugt in einem Bereich von 90 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B).

Weist die Komponente B) mehr als 50 Gew.-% Poly(propylenglykol)polyetherpolyole, bezogen auf die Summe aller Bestandteile der Komponente B) auf, so wird gegebenenfalls eine geringe Menge an 20 Komponente F) eingesetzt oder bevorzugt Komponente F) gar nicht eingesetzt. Sollte die Komponente B) zur Herstellung der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung mehr als 10 Gew.-%, bevorzugt mehr als 20 Gew.-%, oder bevorzugt mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Bestandteile der Komponente B) Poly(tetramethylen)polyetherpolyole aufweisen, so ist es bevorzugt, dass Komponente F) anwesend ist.

25 [A5] In einer bevorzugten Ausführungsform der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung weist die Komponente B) eine mittlere Molekularmasse in einem Bereich von 400 bis 4000 g/mol, oder bevorzugt in einem Bereich von 500 bis 3500 g/mol, oder bevorzugt in einem Bereich von 800 bis 3000 g/mol auf.

[A6] In einer bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung enthält die Komponente B) ein 30 Gemisch aus Poly(propylenglykol)polyetherpolyole mit unterschiedlichem mittleren Molekulargewicht oder besteht daraus, wobei sich die Poly(propylenglykol)polyetherpolyole in ihren zahlenmittleren Molekulargewichten um wenigstens 100 g/mol, bevorzugt um wenigstens

200 g/mol, oder bevorzugt um wenigstens 400 g/mol, oder bevorzugt um wenigstens 800 g/mol, oder bevorzugt um wenigstens 1000 g/mol unterscheiden. Bevorzugt unterscheiden sich die zahlenmittleren Molekulargewichte der Poly(propylenglykol)polyetherpolyole um nicht mehr als 5000 g/mol, oder um nicht mehr als 4000 g/mol, oder um nicht mehr als 3000 g/mol.

- 5 Bevorzugt enthält die Komponente B) ein Gemisch aus Poly(propylenglykol)polyetherpolyolen I mit einem zahlenmittleren Molekulargewichte M_n von ≥ 400 und ≤ 1500 g/mol, besonders bevorzugt von ≥ 600 und ≤ 1200 g/mol, ganz besonders bevorzugt von 1000 g/mol und Poly(propylenglykol)polyetherpolyolen II mit einem zahlenmittleren Molekulargewichte M_n von ≥ 1500 und ≤ 8000 g/mol, besonders bevorzugt von ≥ 1800 und ≤ 3000 g/mol, ganz besonders
10 bevorzugt von 2000 g/mol.

Das Gewichtsverhältnis der Poly(propylenglykol)polyetherpolyolen I zu den Poly(propylenglykol)polyetherpolyolen II liegt bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 5, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1.

- [A7] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung
15 ist das Polyol B) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bernstein-, Methylbernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebacin-, Nonandicarbon-, Decandicarbon-, Terephthal-, Iso-phthal-, o-Phthal-, Tetrahydrophthal-, Hexahydrophthal-, Cyclohexandicarbon-, Malein-, Fumar-, Malon- oder Trimellitsäure sowie Säureanhydride, wie o-Phthal-, Trimellit- oder Bernsteinsäureanhydrid oder deren Gemische mit mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethandiol, Di-,
20 Tri-, Tetraethylenglykol, 1,2-Propandiol, Di-, Tri-, Tetrapropylenglykol, 1,3-Propandiol, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Butandiol-2,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Octandiol-1,8, Decandiol-1,10, Dodecandiol-1,12 oder einer Mischung aus mindestens zwei hiervon.

- Bei der Herstellung des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs wird eine aminofunktionelle
25 Kettenverlängerer-Komponente C) mit mindestens 2 isocyanatreaktiven Aminogruppen, enthaltend wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C1), die keine ionischen oder ionogenen Gruppen aufweist und/oder eine aminofunktionelle Verbindung C2), die ionische oder ionogene Gruppen aufweist, eingesetzt.

- Die aminofunktionellen Verbindungen der Komponente C) Komponente werden bevorzugt aus
30 primären und/oder sekundären Diaminen ausgewählt. Insbesondere umfassen die aminofunktionellen Verbindungen C) mindestens ein Diamin.

[A8] In einer bevorzugten Ausführungsform der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung umfasst die aminofunktionelle Komponente C) wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C2), die ionische und/oder ionogene Gruppen aufweist. Die aminofunktionelle Verbindung C2) ist obligatorisch, wenn die Komponente D) nicht in der wässrigen Polyurethanharnstoff-Dispersion zur Herstellung des erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung vorhanden ist.

Bevorzugt umfasst die aminofunktionelle Komponente C) sowohl aminofunktionelle Verbindungen C2), die ionische und/oder ionogene Gruppe aufweisen, als auch aminofunktionelle Verbindungen C1), die keine ionische oder ionogene Gruppe aufweisen.

Beispielsweise können als Komponente C1) organische Di- oder Polyamine wie beispielsweise 1,2-Ethyldiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin (IPDA), Isomergemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2-Methylpentamethyldiamin, Diethylentriamin, 4,4-Diaminodicyclohexylmethan und/oder Dimethylethyldiamin oder Mischungen aus mindestens zwei hiervon eingesetzt werden.

Bevorzugt ist die Komponente C1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethyldiamin, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, 1,4-Diaminobutan, IPDA, Ethanolamin, Diethanolamin und Diethylentriamin oder einer Mischung aus mindestens zwei hiervon.

Bevorzugt enthält die Komponente C1) > 75 mol%, besonders bevorzugt ≥ 80 mol%, ganz besonders bevorzugt ≥ 85 mol%, weiterhin bevorzugt ≥ 95 mol% und des Weiteren bevorzugt 100 mol% 1,2-Ethyldiamin oder IPDA oder ein Gemisch aus 1,2-Ethyldiamin und IPDA, wobei die Summe der beiden Amine in Bezug auf die Gesamtmenge an C1) bevorzugt in den für Komponente C1) genannten Anteilen vorliegt.

Bevorzugt umfasst die hydrophilisierende Komponente C2) mindestens eine anionisch hydrophilisierende Verbindung. Weiterhin bevorzugt beinhaltet die hydrophilisierende Komponente C2) eine anionisch hydrophilisierende Verbindung zu mindestens 80 Gew.-%, oder bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente C2). Besonders bevorzugt besteht die Komponente C2) aus ausschließlich anionisch hydrophilisierenden Verbindungen.

Geeignete anionisch hydrophilisierende Verbindungen enthalten wenigstens eine anionische oder ionogene Gruppe, die in eine anionische Gruppe überführt werden kann. Des Weiteren bevorzugt weisen geeignete anionisch hydrophilisierende Verbindungen wenigstens zwei Aminogruppen und besonders bevorzugt zwei Aminogruppen auf. Besonders bevorzugt umfasst die hydrophilisierende

Komponente C2) eine anionisch hydrophilierende Verbindung, die wenigstens eine anionische oder ionogene Gruppe und wenigstens zwei Aminogruppen aufweist oder besteht daraus.

Geeignete anionisch hydrophilierende Verbindungen als Komponente C2), im Weiteren auch Hydrophilierungsmittel C2) genannt, enthalten bevorzugt eine Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppe, besonders bevorzugt eine Natriumsulfonatgruppe. Geeignete anionisch hydrophilierende Verbindungen als Komponente C2) sind insbesondere die Alkalimetallsalze der Mono- und Diaminosulfonsäuren. Beispiele solcher anionischen Hydrophilierungsmittel sind Salze der 2-(2-Aminoethylamino)ethansulfonsäure, Ethylendiamin-propyl- oder -butylsulfonsäure oder 1,2- oder 1,3-Propylendiamin- β -ethylsulfonsäure oder Mischungen aus mindestens zwei hiervon.

10 Besonders bevorzugte anionische Hydrophilierungsmittel C2) sind solche, die Sulfonatgruppen als ionische Gruppen und zwei Aminogruppen enthalten, wie die Salze der 2-(2-Aminoethylamino)ethylsulfonsäure und 1,3-Propylendiamin- β -ethylsulfonsäure. Ganz besonders bevorzugt wird 2-(2-Aminoethylamino)ethylsulfonsäure oder deren Salze als anionisches Hydrophilierungsmittel C2) eingesetzt.

15 Gegebenenfalls kann die anionische Gruppe in der Komponente C2) auch eine Carboxylat- bzw. Carbonsäuregruppe sein. Beispiele für Carbonsäuren sind 6-Aminohexansäure, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glutamin, Glycin, Lysin, Leucin und Isoleucin oder Mischung aus mindestens zwei hiervon. Weitere Beispiele für geeignete Substanzen für die Komponente C2) sind bevorzugt aus Diaminocarbonsäuren ausgewählt. Als Beispiel für Diaminocarbonsäuren sei Lysin
20 genannt.

Bei dieser alternativen Ausführungsform müssen jedoch die Carbonsäure-basierenden Komponenten C2) in höheren Konzentrationen eingesetzt werden, verglichen mit solchen Komponenten C2), die Sulfonat- oder Sulfonsäuregruppen tragen. Besonders bevorzugt werden daher zur Herstellung des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs keine hydrophilierenden Verbindungen, die
25 ausschließlich Carboxylatgruppen als anionische Gruppen der Komponente C2) tragen eingesetzt.

Bevorzugt wird zur Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs $\geq 0,1$ und ≤ 10 Gew.-% der Komponente C2) und besonders bevorzugt $\geq 0,5$ und ≤ 4 Gew.-% der Komponente C2), jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs, eingesetzt.

30 Zur Hydrophilierung können auch Mischungen aus anionischen Hydrophilierungsmitteln C2) und weiteren Hydrophilierungsmitteln D), welche von C2) verschieden sind, verwendet werden.

Geeignete weitere Hydrophilierungsmittel D) sind beispielsweise nichtionische hydrophilierende Verbindungen D1) und/oder hydroxyfunktionelle ionische oder ionogene Hydrophilierungsmittel D2).

5 [A9] In einer bevorzugten Ausführungsform der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung handelt es sich bei der Komponente D) ausschließlich um nichtionisch hydrophilierende Komponenten D1).

Geeignete hydroxyfunktionelle ionische oder ionogene Hydrophilierungsmittel als Komponente D2) sind beispielsweise Hydroxycarbonsäuren wie Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, wie 2-Hydroxyessigsäure, 3-Hydroxypropansäure, 12-Hydroxy-9-octadecansäure (Rizinolsäure), Hydroxypivalinsäure, Milchsäure, Dimethylolbuttersäure und/oder Dimethylolpropionsäure oder 10 Gemische von mindestens zwei hieraus. Bevorzugt sind Hydroxypivalinsäure, Milchsäure und/oder Dimethylolpropionsäure, besonders bevorzugt ist Dimethylolpropionsäure. Bevorzugt werden keine hydroxyfunktionellen ionischen oder ionogenen Hydrophilierungsmittel D2), insbesondere bevorzugt keine Hydrophilierungsmittel, die Carboxylat und Hydroxygruppen aufweisen, wie beispielsweise Dimethylolpropionsäure eingesetzt. Bevorzugt ist die Menge an hydroxyfunktionellen 15 ionischen oder ionogenen Hydrophilierungsmittel D2) in einem Bereich von 0 bis 1 Gew.-%, oder bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs in dem bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoff enthalten.

Geeignete nichtionisch hydrophilierende Verbindungen als Komponente D1) sind z.B. Polyoxyalkylenether, welche über isocyanatreaktive Gruppen, wie Hydroxy-, Amino- oder 20 Thiolgruppen verfügen. Bevorzugt sind monohydroxyfunktionelle, 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). Diese sind entweder reine Polyethylenoxidether oder gemischte Polyalkylenoxidether, wobei sie mindestens 30 mol-%, bevorzugt 25 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 30 aufweisen.

Geeignete Startermoleküle für solche nichtionischen Hydrophilierungsmittel sind insbesondere gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol,

sec-Butanol, die isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykol-monoalkylether, wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether, ungesättigte
5 Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie
10 Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole der vorstehend genannten Art. Besonders bevorzugt werden Diethylenglykolmonobutylether, Methanol oder n-Butanol als Startermoleküle verwendet.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion
15 eingesetzt werden können.

Bevorzugt enthält der bevorzugt amorphe Polyurethanharnstoff ≥ 0 und ≤ 20 Gew.-% der Komponente D), bevorzugt $\geq 0,1$ und ≤ 10 Gew.-% der Komponente D) und ganz besonders bevorzugt ≥ 1 und ≤ 5 Gew.-% der Komponente D), jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird
20 Komponente D) zur Herstellung des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs nicht verwendet. In diesem Fall ist Komponente C2) zwingend in dem Polyurethanharnstoff enthalten.

Als Komponente E) können wahlweise Polyole, insbesondere nicht-polymere Polyole, des genannten Molekulargewichtsbereichs von 62 bis 399 mol/g mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 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, Trimethylolethan, Glycerin, Pentaerythrit sowie deren beliebige Mischungen untereinander eingesetzt werden.
25

Bevorzugt weist der bevorzugt amorphe Polyurethanharnstoff ≤ 10 Gew.-% der Komponente E), oder bevorzugt ≤ 5 Gew.-% der Komponente E), jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs auf. Bevorzugt beinhaltet der bevorzugt amorphe Polyurethanharnstoff die Komponente E) in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, oder bevorzugt
30

in einem Bereich von 0,2 bis 8 Gew.-%, oder bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen jeweils auf die Gesamtmasse des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird Komponente E) zur Herstellung des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs nicht verwendet.

- 5 Bevorzugt wird zur Herstellung des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs $\geq 0,5$ und ≤ 20 Gew.-% gebildet aus der Summe der Komponenten C1) und gegebenenfalls E) und besonders bevorzugt ≥ 1 und ≤ 15 Gew.-% gebildet aus der Summe der Komponenten C1) und gegebenenfalls E), jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs, eingesetzt.

10 Als Komponente E) geeignete di- oder höherfunktionelle Polyolkomponenten mit einem Molekulargewicht von 62 bis 399 sind beispielsweise die unter B) aufgeführten Produkte, soweit sie ein Molekulargewicht von 62 bis 399 g/mol aufweisen. Weitere geeignete Komponenten sind die zur Herstellung der Polyesterpolyole genannten mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Alkohole sowie weiterhin niedermolekulare Polyesterdiole wie z.B. Adipinsäure-bis-(hydroxyethyl)-ester oder kurzkettige auf aromatischen Diolen gestartete Homo- und Mischadditionsprodukte des Ethylenoxid oder des Propylenoxid in Frage. Beispiele für aromatische Diole, die als Starter für kurzkettige Homo- und Mischpolymerisate des Ethylenoxid oder des Propylenoxid Verwendung finden können, sind z. B. 1,4-, 1,3-, 1,2-Dihydroxybenzol oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A).

15 Ferner können als Komponente F) auch monofunktionelle isocyanatreaktive Hydroxylgruppenhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele solcher monofunktionellen Verbindungen sind Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmono-propylether, Propylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonobutylether, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol, die auch als Mischungen von
20 mindestens zwei der genannten eingesetzt werden können. Bevorzugt enthält die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung weniger als 10 Gew.-% der Komponente F), oder bevorzugt weniger als 5 Gew.-% der Komponente F), oder bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung, noch bevorzugter wird Komponente F) zur Herstellung der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung
25 nicht verwendet.
30

Die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung enthält bevorzugt ein oder mehrere kosmetische Hilfssubstanzen V3), die in der Kosmetik üblich sind, wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel

und/oder andere Hilfs- und Zusatzmittel wie beispielsweise Emulgatoren, Benetzungsmittel wie grenzflächenaktive Stoffe, Weichmacher wie Glycerin, Glykol und Phthalester- und ether, Entschäumer, Verdicker und Rheologiemodifizierer, Geliertmittel Antiklebstmittel, Tenside, Wirkstoffe, Feuchthaltemittel, Füllstoff, UV-Filter, Filmbildner, Lösemittel, Koaleszenzmittel, 5 Aromastoffe, Geruchsabsorber, Riechstoffe und Parfüms, Gelbildner und/oder andere Polymerdispersionen wie beispielsweise Dispersionen auf Basis von Polyacrylaten, Pigmente, Farbstoffe, antikorrosive Mittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel und/oder Thixotropiemittel, Geschmeidigkeitsmittel, Konservierungsmittel, Proteine und Derivate davon, Aminosäuren, Vitamine, Trübungsmittel, Stabilisatoren, Sequestrierungsmittel, Komplexbildner, Perlglanzmittel, 10 ästhetische Verstärker, Fettsäuren, Fettalkohole, Triglyceride, botanische Extrakte und Klärhilfsmittel. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen bevorzugt einen oder mehrere Emulgatoren bzw. oberflächenaktive Mittel auf.

Die Mengen der verschiedenen Zusatzstoffe sind dem Fachmann für den einzusetzenden Bereich der Haarkosmetischen, insbesondere der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzungen, bekannt und 15 liegen beispielweise im Bereich von 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 15 Gew.-%, oder bevorzugt von 0,001 bis 15 Gew.-%, oder bevorzugt für jeden einzelnen Zusatzstoff jeweils in einem Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, oder jeweils bevorzugt von 0,01 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Bevorzugt beinhaltet die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung weiterhin mindestens eine der 20 folgenden Komponenten:

- V3) mindestens eine kosmetisch aktive Substanzen und/oder ein oder mehrere kosmetische Hilfssubstanzen,
- V4) mindestens ein Lösungsmittel oder Verdünner,
- V5) mindestens einen zusätzlichen Filmbildner.

25 So enthalten bevorzugte Frisur-stabilisierende Zusammensetzung in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W) bevorzugt mindestens einen Emulgator mit einem HLB-Wert > 7 und gegebenenfalls einen Coemulgator.

Vorteilhaft werden die folgenden nichtionischen Emulgatoren eingesetzt :

- 20 -

- a) Partialfettsäureester und Fettsäureester mehrwertiger Alkohole und deren ethoxylierte Derivate (z. B. Glycerylmonostearat, Sorbitanstearat, Glyceryl-Stearyl-Citrat, Sucrose-Stearat)
- b) ethoxylierte Fettalkohole und Fettsäuren.

5 Besonders vorteilhafte nichtionische O/W-Emulgatoren sind ethoxylierte Fettalkohole oder Fettsäuren, bevorzugt PEG-100-Stearat, PEG-40-Stearat, Cetareth-20, Ceteth-20, Steareth-20, Cetareth-12, Ceteth-12, Steareth-12, sowie Ester aus Mono-, Oligo- oder Polysacchariden mit Fettsäuren, bevorzugt Cetearylglucosid, Methylglucosedistearat.

10 Vorteilhafte anionische Emulgatoren sind Seifen (z. B. Natrium- oder Triethanolamin-Salze der Stearin- oder Palmitinsäure) sowie Ester der Zitronensäure wie Glycerylstearatcitrat.

15 Als geeignete Coemulgatoren für die erfindungsgemässen O/W-Emulsionen können Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkancarbonsäuren mit einer Kettenlänge von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, Propylenglycolester gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkancarbonsäuren mit einer Kettenlänge von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie Sorbitanester gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkancarbonsäuren mit einer Kettenlänge von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

20 Besonders vorteilhafte Coemulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonooleat, Diglycerylmonostearat, Sorbitanmonoistearat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol und Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2).

25 Es kann im Sinn der vorliegenden Erfindung vorteilhaft sein, weitere Emulgatoren zu verwenden. So kann beispielsweise die Wasserfestigkeit der erfindungsgemässen Zubereitungen weiter erhöht werden. Geeignete Emulgatoren sind z. B. Alkylmethiconcopolyole und Alkyl-Dimethiconcopolyole, insbesondere Cetyldimethiconcopolyol, Laurylmethiconcopolyol, W/O-Emulgatoren wie Sorbitanstearat, Glycerylstearat, Glycerolstearat, Sorbitanoleat, Lecithin, Glycerylisostearat, Polyglyceryl-3-oleat, Polyglyceryl-3-diisostearat, PEG-7-hydriertes Ricinusöl, Polyglyceryl-4-isostearat, Acrylat/C₁₀₋₃₀-Alkylacrylat-Crosspolymer, Sorbitanisostearat, Poloxamer 30 101, Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat, Polyglyceryl-3-diisostearat, Polyglyceryl-4-dipolyhydroxystearat, PEG-30-dipolyhydroxystearat, Diisostearoylpolyglyceryl-3-diisostearat, Glycoldistearat und Polyglyceryl-3-dipolyhydroxystearat.

Die Frisur-stabilisierenden Zusammensetzungen enthalten bevorzugt Verdicker, insbesondere in der Wasserphase beispielsweise in einer O/W-Zusammensetzung. Vorteilhafte Verdicker sind:

- 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, Carrageenan.
- 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.

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

Ganz besondere vorteilhafte Verdicker sind Xanthangummi, wie die unter den Bezeichnungen Keltrol[®] und Kelza[®] 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[®] HP105 von der Firma RHODIA erhältlichen Produkte.

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

- 22 -

Ganz besondere vorteilhafte Verdicker sind vernetzte Copolymer von Acrylsäure oder Methacrylsäure und einem C₁₀₋₃₀-Alkylacrylat oder C₁₀₋₃₀-Alkylmethacrylat und Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure und Vinylpyrrolidon. Solche Copolymere sind beispielsweise von der Firma Lubrizol unter den Bezeichnungen Carbopol[®] 1342, Carbopol[®] 1382, Pemulen[®] TR1 oder Pemulen[®] TR2 und von der Firma ISP unter den Bezeichnungen Ultrathix[®] P-100 (INCI : Acrylic Acid/VP Crosspolymer) im Handel erhältlich.

Ganz besondere vorteilhafte Verdicker sind vernetzte Copolymere von 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure. Solche Copolymere sind beispielsweise von der Firma Clariant unter den Bezeichnungen Aristoflex[®] AVC (INCI: Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP Copolymer) erhältlich.

Falls die Verdicker eingesetzt werden, sind die Verdicker im Allgemeinen in einer Konzentration von etwa 0 % bis 2 Gew.-% vorzugsweise 0 % bis 1 Gew.-% oder bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden.

Die bevorzugten Lösungsmittel als Komponente V4) sind beispielsweise die aliphatischen Alkohole mit C1-4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol und Isopropanol; Polyol und deren Derivate wie Propylenglykol, Dipropylenglykol, Butylen-1,3-glykol, Polypropylenglykol, Glykolether wie Alkyl (C1-4)ether von Mono-, Di- oder Tripropylenglykol oder Mono-, Di- oder Triethylenglykol, und deren Gemische.

Der Mengenanteil des Lösungsmittels oder der Lösungsmittel V4) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann beispielsweise im Bereich von 0 bis 25 Gew.-%, oder bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, liegen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können des weiteren ein Treibgas enthalten.

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).

Bevorzugt sind in der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung des weiteren haarpflegende Wirkstoffe enthalten. 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 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.

Tenside

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Tenside enthalten, die aus der Gruppe von anionischen, kationischen, nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden ausgewählt werden.

Vorteilhafte anionische Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind:

- 15 • Acylaminosäuren und deren Salze, wie Acylglutamate, insbesondere Natriumacylglutamat und Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-Lauroyl Sarcosinat, Natriumlauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarkosinat,
- Sulfonsäuren und deren Salze, wie Acylisethionat, beispielsweise Natrium- oder Ammoniumcocoylthionat, Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, 20 Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido MEA- Sulfosuccinat, Dinatrium PEG-5 Laurylcitratsulfosuccinat und Derivate;
- Schwefelsäureester, wie Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPALaurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C₁₂ bis C₁₃ - 25 Parethsulfat, und Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA-Laurylsulfat,
- Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat;
- Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13 Carboxylat und Natrium PEG-6 Cocamide Carboxylat, Natrium PEG-7-Olivenöl-Carboxylat;
- Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10 Phosphat und Dilaureth-4 Phosphat;
- 30 • Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C₁₂ bis C₁₄ - Olefinsulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,

- Acylglutamate wie Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/Capric Glutamat;
- Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl hydrolysiertes Sojaprotein und Natrium/Kalium Cocoyl hydrolysiertes Kollagen;
- Carbonsäuren und Derivate, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkanolat und Zinkundecylenat, Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoylactylat, Laureth-6 Citrat und Natrium PEG-4 Lauramidcarboxylat;
- Alkylarylsulfonate.

Vorteilhafte kationische Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind quaternäre Tenside. Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl-, oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Vorteilhaft sind beispielsweise Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkylamidopropylhydroxysultain.

Weitere vorteilhafte kationische Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner Alkylamine, Alkylimidazole und ethoxylierte Amine und insbesondere deren Salze.

Vorteilhafte amphotere Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Acyl-/dialkylethylendiamine, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiaceat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiaceat, Natriumacylamphopropionat, und N-Kokosfettsäureamidoethyl-N-hydroxyethylglycinat Natriumsalze.

Weitere vorteilhafte amphotere Tenside sind N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

Vorteilhafte aktive nicht-ionische Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Alkanolamide, wie Cocamide MEA/DEA/MIPA, Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen, Ether, beispielsweise ethoxylierte Alkohole, ethoxyliertes Lanolin, ethoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE Ether, Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid, Glycoside mit einem HLB-Wert von wenigstens 20 (z.B. Belsil®SPG 128V der Firma Wacker).

Weitere vorteilhafte nicht-ionische Tenside sind Alkohole und Aminoxide, wie Cocoamidopropylamin-Oxid.

Unter den Alkylethersulfaten sind insbesondere Natriumalkylethersulfate auf Basis von zwei oder dreifach ethoxyliertem Lauryl und Myristylalkohol bevorzugt. Sie übertreffen die Alkylsulfate deutlich bezüglich der Unempfindlichkeit gegen Wasserhärte, der Verdickbarkeit, der Kältelöslichkeit und insbesondere der Haut und Schleimhautverträglichkeit. Laurylethersulfat weist
5 bessere Schaumeigenschaften als Myristylethersulfat auf, ist diesem aber in der Milde unterlegen.

Alkylethercarboxylate mit mittlerem und besonders mit höherem gehören zu den mildesten Tensiden überhaupt, zeigen aber ein schlechtes Schaum und Viskositätsverhalten. Sie werden oft in Kombination mit Alkylethersulfaten und amphoteren Tensiden eingesetzt.

10 Sulfobemsteinsäureester (Sulfosuccinate) sind mild und gut schäumende Tenside werden aber wegen ihrer schlechten Verdickbarkeit bevorzugt nur zusammen mit anderen anionischen und amphoteren Tensiden und wegen ihrer geringen Hydrolysestabilität bevorzugt nur in neutralen bzw. gut gepufferten Produkten eingesetzt.

Amidopropylbetaine weisen eine ausgezeichnete Haut und Augenschleimhautverträglichkeit auf. In
15 Kombination mit anionischen Tensiden lässt sich deren Milde synergistisch verbessern. Bevorzugt ist die Verwendung von Cocamidopropylbetain.

Amphodiacetate/Amphodiacetate besitzen als amphotere Tenside eine sehr gute Haut und Schleimhautverträglichkeit und können konditionierend wirken bzw. die Pflegewirkung von Zusatzstoffen erhöhen. Sie werden ähnlich wie die Betaine zur Optimierung von Alkylethersulfat-
20 Formulierungen eingesetzt. Am meisten bevorzugt sind Natriumcocoamphodiacetat und Dinatriumcocoamphodiacetat.

Alkylpolyglykoside sind mild, haben gute Universaleigenschaften, schäumen jedoch schwach. Aus diesem Grund werden sie bevorzugt in Kombinationen mit anionischen Tensiden verwendet.

25 *Konditionierungsmittel*

Gegebenenfalls enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein Konditionierungsmittel. Bevorzugte Konditionierungsmittel sind beispielsweise alle Verbindungen, welche im International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook (Volume 4, Herausgeber: R. C. Pepe, J.A. Wenninger, G. N. McEwen, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, 9. Auflage, 2002)
30 unter Section 4 unter den Stichworten Hair Conditioning Agents, Humectants, Skin-Conditioning Agents, SkinConditioning Agents-Emollient, Skin-Conditioning Agents-Humectant,

SkinConditioning Agents-Miscellaneous, Skin-Conditioning Agents-Occlusive und Skin Protectants aufgeführt sind sowie alle in der EP-A 934 956 (S.11-13) unter "water soluble conditioning agent" und "oil soluble conditioning agent" aufgeführten Verbindungen.

5 Besondere vorteilhafte Konditionierungsstoffe stellen beispielsweise die nach INCI als Polyquaternium bezeichneten Verbindungen dar (insbesondere Polyquaternium-1 bis Polyquaternium-114).

10 Zu den geeigneten Konditionierungsmitteln zählen beispielsweise auch polymere quaternäre Ammoniumverbindungen, kationische Cellulosederivate, Chitosanderivate Guar Gum Derivate und Polysaccharide, insbesondere Guar Hydroxypropylammoniumchlorid (z.B. Jaguar[®] Excel, Jaguar[®]162 der Firma Rhodia).

15 Weitere erfindungsgemäß vorteilhafte Konditionierungsmittel stellen nichtionische Poly-N-vinylpyrrolidon/Polyvinylacetat-Copolymere (z.B. Luviskol[®]VA 64 der Firma BASF AG), anionische Acrylat-Copolymere (z.B. Luviflex[®]Soft der Firma BASF AG), und/oder amphotere Amid/Acrylat/Methacrylat Copolymere (z.B. Amphomer[®] der Firma National Starch dar. Weitere mögliche Konditioniermittel sind quaternisierte Silikone.

20 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, Feuchthaltemittel, Weichmacher wie Glycerin, Glykol und Phthalester und -ether, Riechstoffe und Parfüms, UV-Absorber, Farbstoffe, Pigmente, und andere Farbmittel, antikorrosive Mittel, Neutralisationsmittel, Antioxidantien, Antiklebemittel, Kombbinierungsmittel und Konditioniermittel, antistatische Mittel, Glanzmittel, Konservierungsmittel, Proteine und Derivate davon, Aminosäuren, Vitamine, Emulgatoren, oberflächenaktive Mittel, Viskositätsmodifizierer, Verdicker und Rheologiemodifizierer, Geliermittel, Trübungsmittel, Stabilisatoren, Tenside, Sequestierungsmittel, Komplexbildner, 25 Perlglanzmittel, ästhetische Verstärker, Fettsäuren, Fettalkohole, Triglyceride, botanische Extrakte, Klärhilfsmittel und 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.

Bevorzugt liegt in der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung mindestens ein zusätzlicher Filmbildner der Komponente V5) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem nicht-ionischen, einem anionischen, einem amphoteren und/oder einem kationischen Polymer, vor.

5 Bevorzugt ist der Filmbildner V5) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Polyacrylat, einem Polyacrylamid, einem Polyurethan, einem Polyharnstoff, einem Polysiloxan oder einer Mischung aus mindestens zwei hiervon. Zu den Polyacrylaten werden auch Silikon-Acrylat-Copolymere gezählt.

10 Unter Anderem zur Verbesserung der Beständigkeit von dekorativen Produkten gegenüber Wasser, Tränen oder Schweiß (oft Wasserfestigkeit genannt) werden filmbildende Polymere als Filmbildner eingesetzt.

15 Als filmbildende Polymere werden bevorzugt Polymere auf Basis von Acrylaten oder Vinylpyrrolidonen gewählt. Vorteilhafte Filmbildner sind Trimethylsiloxysilicate, Silikon Acrylate Copolymere (z. B. TIB4-200 der Fa. Dow Corning oder KP-561 der Fa. Shin Etsu), Trimethyl Pentaphenyl Trisiloxane (Dow Corning 555 Cosmetic Fluid der Fa. Dow Corning Ltd.) oder Vinylpyrrolidon-Copolymer (z.B. PVP/Eicosen-copolymer oder PVP/hexadecan-copolymer).

20 Bevorzugt kommen generell nicht-ionische, anionische, amphotere und/oder kationische Polymere als Filmbildner zum Einsatz. Bevorzugt nicht-ionische Polymere, die in der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung entweder alleine oder in Kombination bevorzugt mit anionischen und/oder amphoteren und/oder zwitterionischen Polymeren verwendet werden sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Polyalkyloxazoline;
- Vinylacetat Homo- oder Copolymerisate, wobei. hierzu beispielweise Copolymerisate aus Vinylacetat und Acrylsäureester, Copolymerisate aus Vinylacetat und Ethylen, Copolymerisate aus Vinylacetat und Maleinsäureester gehören;
- 25 - 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;

- 28 -

- 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;
- 5 - Polyamide;
- 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
- 10 Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethyl-methacrylat, Terpolymere aus Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat gehören;
- Polysiloxane;
- Homopolymere des N-Vinylformamids wie PVF von AkzoNobel;
- Polyimide, wie Polyimide-1 in Styleze™ XT3 von Ashland, und
- 15 - Polyurethane, wie Baycusan® C2000 von Covestro Deutschland AG; oder
- Mischungen von mindestens zwei der Vorgenannten.

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

- 20 Besonders bevorzugte nichtionische Polymere sind Homopolymere des Vinylpyrrolidons z. 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.

- 25 Vorteilhafte anionische Polymere sind Homo-oder Copolymere mit Säuregruppen enthaltenden 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:

- 5 - 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 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;
- 10 - 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;
- 15 - 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-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
20 Methylvinylether/Maleinsäure-Copolymere, die durch Hydrolyse von Vinylether / Maleinsäureanhydrid-Copolymeren entstehen. Diese Polymere können auch teilverestert (Ethyl, Isopropyl- bzw. Butylester) oder teilamidiert sein;
- 25 - in Wasser lösliche oder dispergierbare anionische Polyurethane, z. B. Luviset[®] P.U.R. der BASF, und Dynamx[®] von AkzoNobel, Baycusan[®] C1000, Baycusan[®] C1001, Baycusan[®] C1003, Baycusan[®] C1004, Baycusan[®] C1008 von Covestro Deutschland AG,

Diese vorangehende Liste ist nicht abschließend und damit nicht einschränkend zu sehen.

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

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

10 Ganz besonders vorteilhafte anionische Polymere sind Acrylat-Copolymere, z.B. Luvimer[®] der BASF, Ethylacrylat / N-tert.-Butylacrylamid / Acrylsäure-Copolymere ULTRAHOLD[®] STRONG der BASF, VA / Crotonat / Vinylneodecanoat-Copolymer z. B. Resyn[®] 28-2930 der AkzoNobel, Copolymerisate wie. Z. Copolymerisate aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid teilverestert z.B. GANTREZ[®] von Ashland und Natrium-polystyrolsulfonate, wie Flexan[®] 130 von AkzoNobel.

15 Vorteilhafte amphotere Polymere können unter den Polymeren ausgewählt werden, die statistisch 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
20 kationische 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- α,β -dicarbonsäureeinheit, bei der die Carbonsäuregruppen mit einem Polyamin umgesetzt wurden, das eine oder mehrere primäre oder sekundäre Aminogruppen enthält.

25 Bevorzugte amphotere Polymere sind:

- Polymere, die bei der Copolymerisation eines von einer Vinylverbindung mit Carboxygruppe abgeleiteten Monomers, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, α -Chloracrylsäure, und einem basischen Monomer gebildet werden. Das basische Monomer ist von einer Vinylverbindung abgeleitet, die substituiert ist und mindestens ein basisches Atom
30 enthält, wie insbesondere Dialkylaminoalkylmethacrylat und -acrylat, Dialkylaminoalkylmethacrylamid und -acrylamid. Solche Verbindungen sind in dem amerikanischen Patent US 3,836,537 beschrieben worden.

- 5 - 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 Dimethylsulfat oder Diethylsulfat abgeleitet sind.

10 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.

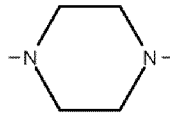
15 Geeignete saure Comonomere sind insbesondere aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure sowie den Alkylmonoestern mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen von Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure oder Fumarsäureanhydrid ausgewählt.

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:



25 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, und bevorzugt: a) als quantitative Fraktion von 60 bis 100 mol% die Gruppen $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-\text{p}-$ wobei $x = 2$ und $p = 2$ oder 3 oder $x = 3$ und $p = 2$, wobei die Gruppe gebildet wird von Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Dipropylentriamin; b) als quantitative Fraktion von 0 bis 40 mol% die Gruppe $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-$
 30 $\text{NH}-\text{p}-$, wobei $x = 2$ und $p = 1$, das erhältlich ist aus Ethylenediamin, oder der Gruppe, die von Piperazin stammt:

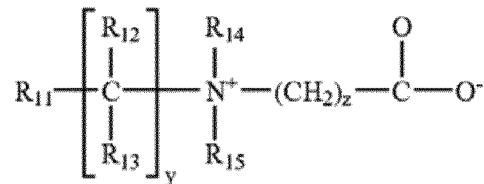


5 c) in quantitativer Fraktion von 0 bis 20 mol.-%, die Gruppe $-H-(CH_2)_6-NH-$, das erhältlich ist aus Hexamethylenediamin, wobei diese Polyaminoamide vernetzt sind durch Addition eines bifunktionalen Vernetzers, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Epihalohydrinen, Diepoxiden, Dianhydriden und bis-ungesättigten Derivaten, in einer Menge in einem Bereich von 0.025 bis 0.35 mol von Vernetzer pro Aminogruppe des Polyaminoamids, und acyliert mit Acrylsäure, Chloressigsäure oder einem Alkansulfon oder Salzen davon.

10 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,

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

- Polymere mit zwitterionischen Einheiten der folgenden Formel:



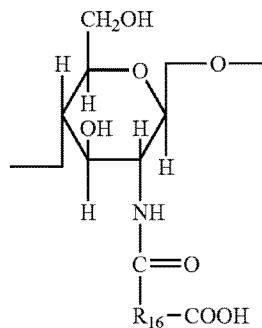
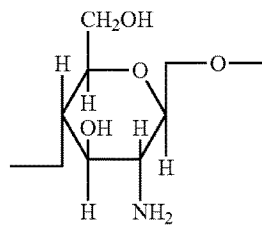
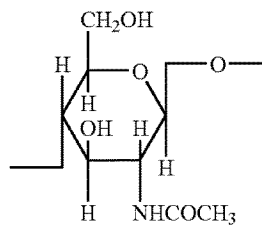
15 worin R_{11} eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe, wie Acrylat, Methacrylat, Acrylamid oder Methacrylamid, y und z ganze Zahlen von 1 bis 3, R_{12} und R_{13} ein Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl oder Propyl, R_{14} und R_{15} ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeuten, die so gewählt ist,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

20 Polymere, die solche Einheiten enthalten, können auch Einheiten aufweisen, die von nicht zwitterionischen Monomeren stammen, wie Dimethyl- und Diethylaminoethylacrylat oder

- 33 -

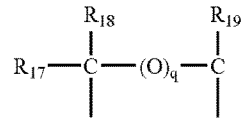
Dimethyl- und Diethylaminoethylmethacrylat oder Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate, Acrylamide oder Methacrylamide oder Vinylacetat.

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



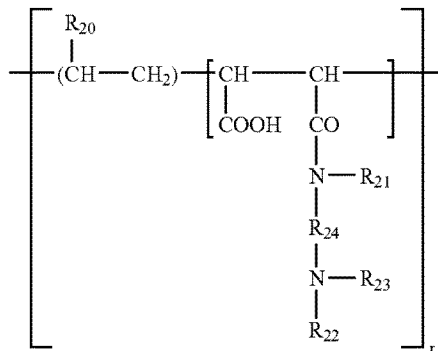
5

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_{16} eine Gruppe der folgenden Formel bedeutet:



worin falls $q = 0$, die Gruppen R_{17} , R_{18} und R_{19} , 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 /
 5 oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppen Amino, Hydroxy, Carboxy, Alkylthio, Sulfonsäure, Alkylthio, dessen Alkylgruppe einen Aminorest trägt, wobei mindestens eine der Gruppen R_{17} , R_{18} und R_{19} in diesem Fall ein Wasserstoffatom bedeutet; 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.

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



worin R_{20} ein Wasserstoffatom, CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ oder Phenyl ist, R_{21} ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl ist, R_{22} ein Wasserstoffatom oder eine niedere
 15 C_{1-6} -Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl ist, R_{23} eine niedere C_{1-6} -Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl oder eine Gruppe der Formel: $-\text{R}_{24}-\text{N}(\text{R}_{22})_2$ ist, wobei R_{24} eine Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ darstellt und wobei R_{22} die oben angegebenen Bedeutungen aufweist.

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

- 35 -

Alkyl(C₁₋₅)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.

- 5 Ganz besonders vorteilhafte amphotere Polymere sind z.B. die Copolymere Octylacrylamid / Acrylate / Butylamino-Ethylmethacrylat-Copolymer, die unter den Bezeichnungen AMPHOMER[®], AMPHOMER[®] LV 71 oder BALANCE[®] 47 der Firma AkzoNobel im Handel sind, und Methylmethacrylat / Methyl-dimethylcarboxymethylammoniummethylmethacrylat-Copolymere.

- Es ist gegebenenfalls vorteilhaft, die anionischen und amphoteren Polymere zur Verbesserung ihrer
10 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
15 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 Stearilamin (DMS) verwendet.

- 20 Die Neutralisation kann je nach Anwendungszweck teilweise oder vollständig erfolgen.

Gegebenenfalls 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.

- Bevorzugt ist der zusätzliche Filmbildner V5 ein Polyurethan, das erhältlich ist durch Umsetzung
25 eines oder mehrerer wasserunlöslicher, nicht wasserdispergierbarer, isocyanatfunktioneller Polyurethanprepolymere mit einer oder mehreren aminofunktionellen Verbindungen B), wobei B) aus den gleichen Verbindungen ausgewählt werden kann wie für B) oben beschrieben.

- Im Rahmen der Erfindung bedeutet der Begriff „wasserunlösliches, nicht wasserdispergierbares Polyurethanprepolymer“ insbesondere, dass die Wasserlöslichkeit des erfindungsgemäß verwendeten
30 Prepolymers bei 23°C weniger als 10 g / Liter, bevorzugter weniger als 5 g / Liter beträgt und das

Prepolymer bei 23° keine sedimentationsstabile Dispersion in Wasser, insbesondere entionisiertem Wasser, ergibt. Mit anderen Worten setzt sich das Prepolymer, beim Versuch es in Wasser zu dispergieren, ab.

5 Bevorzugt ist das NCO-terminierte Polyurethanprepolymer erhältlich aus der Reaktion einer Reaktionsmischung umfassend ein Polyisocyanat und Polyol. Das Polyisocyanat weist bevorzugt eine Funktionalität in einem Bereich von >1,5 bis 6, oder bevorzugt von 1,8 bis 5, oder bevorzugt von 2 bis 4, insbesondere von 2 auf. Geeignete Polyisocyanate sind aliphatische, aromatische araliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate. Beispiele solcher geeigneten Polyisocyanate sind 1,4-Butylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI),
10 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomerengehalts, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat), 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'-und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Di-phenylmethandiisocyanat, 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI) sowie Alkyl-2,6-diisocyanatohexanoate (Lysin-diisocyanate) mit C1 bis C8-Alkylgruppen.

Bevorzugt ist das Polyisocyanat ein aliphatisches Polyisocyanat. Bevorzugte aliphatische Diisocyanate sind Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat sowie deren Gemische.

20 Das Polyol weist bevorzugt eine Funktionalität von >1,5 bis 6 oder bevorzugt von 1,8 bis 5, oder bevorzugt von 2 bis 4, insbesondere von 2 auf. Bevorzugt ist das Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Polyetherpolyol, einem Polycarbonatpolyol, einem Polyetherpolycarbonatpolyol, einem Polyesterpolyol oder einem Gemisch aus mindestens zwei hiervon. Bevorzugt weist das Polyol ein Polyoxyethylengruppen enthaltendes Polyol auf. Hinsichtlich der Polyole sind Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt, bezogen auf die
25 Gesamtmenge der enthaltenen Oxyalkylengruppen, von 60 bis 85 mol-% bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Polyesterpolyole bevorzugt gebildet aus einer Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder einer Mischung aus mindestens zwei hiervon mit einem Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentandiol), 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butanediol, 1,5-Pentandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butanediol, 1,6-Hexandiol oder einer Mischung aus mindestens zwei hiervon.

30 Bevorzugt liegt in der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung die Gesamtmenge an Carbodiimiden und die Gesamtmenge an Filmbildnern in einem Verhältnis von 2:1 bis 1:4, oder

bevorzugt in einem Verhältnis von 1,5:1 bis 1:3, oder bevorzugt in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:3 vor. Bevorzugt weist die Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung mehr Gewichtsprozent an Filmbildner als an Verbindungen enthaltend mindestens drei Carbodiimidgruppen, auch Polycarbodiimid genannt.

5 Bevorzugt liegt die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung in Form ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Spray, insbesondere einem Pumpsprays, einem Aerosols, einem Gel, einem Schaum, einem Schaumfestiger, einer Lotion, einem Wachs, insbesondere einem Haarwachs, einer Pomade, einem Öl, einer Milch, eine Öl in Wasser Emulsion, einer wässrigen Lösung oder einer
10 Creme vor. Die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung liegt bevorzugt in Form eines Pumpsprays, eines Aerosols, eines Gels, eines Schaumes, eines Schaumfestiger, einer Lotion, eines Wachs, einer Pomade, vor.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann ferner ein Wachs enthalten.

Im Sinne der vorliegenden Schrift ist ein Wachs als lipophile Fettsubstanz definiert, die bei
15 Raumtemperatur (25°C) fest ist und bei einer Schmelztemperatur zwischen 30°C und 200°C eine reversible Zustandsänderung fest/flüssig zeigt. Oberhalb des Schmelzpunktes wird das Wachs niedrigviskos und mischbar mit Ölen.

Der Wachs wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppen von natürlichen Wachsen wie beispielweise
20 Baumwollwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Espartoawachs, Japanwachs, Montanwachs, Zuckerrohrwachs, Bienenwachs, Wollwachs, Schellack, Mikrowachse, Ceresin, Ozokerit, Ouricuriwachs, Korkfaserwachs, Lignitwachse, Berrenwachs, Sheabutter oder synthetische Wachse wie Paraffinwachse, Polyethylenwachse, durch Fischer-Tropsch-Synthese hergestellte Wachse, hydrierte Öle, Fettsäureester und Glyceride, die bei 25 °C fest sind, Silikonwachse und Derivaten (kyllderivate, Alkoxyderivate und/oder Ester von Polymethylsiloxan) und deren Gemischen. Die
25 Wachse können in Form von stabilen Dispersionen von kolloidalen Wachspartikeln vorliegen, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können, beispielsweise gemäß "Microemulsions Theory and Practice", L.M. Prince Ed., Academic Press (1977), Seiten 21-32.

Die Wachse können in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung und vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% enthalten sein.

Das kosmetische akzeptable Medium der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthält bevorzugt
30 Wasser und gegebenenfalls ein kosmetisch verträgliches in Wasser mischbares geeignetes organisches Lösungsmittel.

Das verwendete Wasser in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann ein Blütenwasser, reines demineralisiertes Wasser, Mineralwasser, Thermalwasser und/oder Meerwasser sein.

5 Im Fall einer O/W Zusammensetzung als erfindungsgemäße Zusammensetzung kann der Wasseranteil im Bereich von 40 bis 95 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 50 bis 90 Gew.-%, ganz bevorzugt im Bereich von 60 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, liegen. Im Fall einer W/O Zusammensetzung liegt der Wasseranteil im Bereich von 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, ganz bevorzugt im Bereich von 30 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

10 Die Zusammensetzung kann ferner mit einem Treibgase aufgeschäumt werden. Die oben geschriebenen Emulsionen können durch O/W-, W/O oder W/Si-Emulgator, Verdicker (wie beispielweise Hydrodispersion) oder Feststoffe (wie beispielweise Pickeringemulsion) stabilisiert sein.

Die Zusammensetzung kann einen oder mehrere Emulgatoren bzw. oberflächenaktive Mittel enthalten.

15 So enthalten insbesondere Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W) bevorzugt mindestens einen Emulgator mit einem HLB-Wert > 7 und gegebenenfalls einen Coemulgator.

Vorteilhaft werden die folgenden nichtionischen Emulgatoren eingesetzt :

- a) Partialfettsäureester und Fettsäureester mehrwertiger Alkohole und deren ethoxylierte Derivate (z. B. Glycerylmonostearat, Sorbitanstearat, Glyceryl-Stearyl-Citrat, Sucrose-Stearat)
- 20 •b) ethoxylierte Fettalkohole und Fettsäuren.

25 Besonders vorteilhafte nichtionische O/W-Emulgatoren sind ethoxylierte Fettalkohole oder Fettsäuren, bevorzugt PEG-100-Stearat, PEG-40-Stearat, Cetareth-20, Ceteth-20, Steareth-20, Cetareth-12, Ceteth-12, Steareth-12, sowie Ester aus Mono-, Oligo- oder Polysacchariden mit Fettsäuren, bevorzugt Cetarylglucosid, Methylglucosedistearat.

Vorteilhafte anionische Emulgatoren sind Seifen (z. B. Natrium- oder Triethanolamin-Salze der Stearin- oder Palmitinsäure) sowie Ester der Zitronensäure wie Glycerylstearatcitrat.

30 Als geeignete Coemulgatoren für die erfindungsgemässen O/W-Emulsionen können Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder

unverzweigter Alkancarbonsäuren mit einer Kettenlänge von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, Propylenglycolester gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkancarbonsäuren mit einer Kettenlänge von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie Sorbitanester gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkancarbonsäuren mit einer Kettenlänge von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

Besonders vorteilhafte Coemulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonooleat, Diglycerylmonostearat, Sorbitanmonoistearat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol und Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2).

Es kann im Sinn der vorliegenden Erfindung vorteilhaft sein, weitere Emulgatoren zu verwenden. So kann beispielsweise die Wasserfestigkeit der erfindungsgemässen Zubereitungen weiter erhöht werden. Geeignete Emulgatoren sind z. B. Alkylmethiconcopolyole und Alkyl-Dimethiconcopolyole, insbesondere Cetyldimethiconcopolyol, Laurylmethiconcopolyol, W/O-Emulgatoren wie Sorbitanstearat, Glycerylstearat, Glycerolstearat, Sorbitanoleat, Lecithin, Glycerylisostearat, Polyglyceryl-3-oleat, Polyglyceryl-3-diisostearat, PEG-7-hydriertes Ricinusöl, Polyglyceryl-4-isostearat, Acrylat/C₁₀₋₃₀-Alkylacrylat-Crosspolymer, Sorbitanisostearat, Poloxamer 101, Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat, Polyglyceryl-3-diisostearat, Polyglyceryl-4-dipolyhydroxystearat, PEG-30-dipolyhydroxystearat, Diisostearoylpolyglyceryl-3-diisostearat, Glycoldistearat und Polyglyceryl-3-dipolyhydroxystearat.

Bei der Komponente F) handelt es sich bevorzugt um Verbindungen, die genau eine isocyanatreaktive Gruppe aufweisen, oder um Verbindungen, die mehr als eine isocyanatreaktive Gruppe aufweisen, wobei nur eine der isocyanatreaktiven Gruppen unter den gewählten Umsetzungsbedingungen mit den in der Reaktionsmischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagiert.

Bei den isocyanatreaktiven Gruppen der Komponente F) kann es sich dabei um jede funktionelle Gruppe handeln, die mit einer Isocyanatgruppe reagieren kann, wie beispielsweise Hydroxygruppen, Thiolgruppen oder primäre und sekundäre Aminogruppen.

Isocyanatreaktive Gruppen im Sinne der Erfindung sind dabei insbesondere bevorzugt primäre oder sekundäre Aminogruppen, die mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Harnstoffgruppen reagieren. Neben der Aminogruppe können Verbindungen der Komponente F) auch andere prinzipiell isocyanatreaktive Gruppen wie beispielsweise auch OH-Gruppen aufweisen, wobei nur eine der isocyanatreaktiven Gruppen unter den gewählten Umsetzungsbedingungen mit den in der Reaktionsmischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagiert. Dies kann beispielsweise durch

Reaktion entsprechender Aminoalkohole bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgen, beispielsweise bei 0 bis 60°C, bevorzugt bei 20 bis 40°C. Bevorzugt wird dabei in Abwesenheit von Katalysatoren gearbeitet, welche die Reaktion von Isocyanatgruppen mit Alkoholgruppen katalysieren würden.

5 Beispiele für geeignete Verbindungen der Komponente F) sind primäre/sekundäre Amine, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin, Diethanolamin, 3-Amino-1-methylaminopropan, 3-Amino-1-ethylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-methylaminobutan, 6-Aminohexansäure, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, 10 Glutamin, Glycin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin oder Mischungen aus mindestens zwei hiervon.

Geeignete monofunktionellen Verbindungen sind auch Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmono-propylether, Propylenglykolmonobutylether, 15 Dipropylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonobutylether, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol.

Bevorzugt wird zur Herstellung des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs $\geq 0,1$ und ≤ 20 Gew.-% der Komponente F) und besonders bevorzugt $\geq 0,3$ und ≤ 10 Gew.-% der Komponente G), 20 jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffs, eingesetzt.

Bevorzugt wird die Komponente G) eingesetzt und das molare Verhältnis von Komponente F) zu Komponente G) beträgt bevorzugt 5:1 bis 1:5, besonders bevorzugt 1,5:1 bis 1:4 und ganz besonders bevorzugt 1:1 bis 1:3.

25 Bevorzugt werden zur Herstellung des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffes die Komponenten A) bis G) in den folgenden Mengen eingesetzt, wobei sich die Einzelmengen stets zu 100 Gew.-% addieren:

5 bis 40 Gew.-% Komponente A),

55 bis 90 Gew.-% Komponente B),

0,5 bis 20 Gew.-% Summe der Komponenten C1) und gegebenenfalls E),

- 41 -

0,1 bis 10 Gew.-% Komponente C2),

0 bis 20 Gew.-% Komponente D),

0,1 bis 20 Gew.-% Komponente F) und

0 bis 10 Gew.-% Komponente G).

- 5 Bevorzugt werden zur Herstellung des bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoffes die Komponenten A) bis G) in den folgenden Mengen eingesetzt, wobei sich die Einzelmengen stets zu 100 Gew.-% aufaddieren:

10 bis 35 Gew.-% Komponente A),

60 bis 85 Gew.-% Komponente B),

- 10 1 bis 15 Gew.-% Summe der Komponenten C1) und gegebenenfalls E),

0,5 bis 4 Gew.-% Komponente C2),

0 bis 10 Gew.-% Komponente D),

0,3 bis 10 Gew.-% Komponente F) und

0,1 bis 3 Gew.-% Komponente G).

- 15 Bevorzugt umfasst die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung einen Polyurethanharnstoff, der erhältlich ist, durch Umsetzung von mindestens

A) einer bevorzugt aliphatischen Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $\geq 1,8$ und $\leq 2,6$, welche ausgewählt ist aus HDI, IPDI und/oder H12-MDI oder deren Modifikationsprodukten,

- 20 B) einer polymeren Polyol-Komponente, welche bevorzugt Carboxy- oder Carboxylatgruppen enthalten,

C) einer aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente mit mindestens 2 isocyanatreaktiven primären und/oder sekundären Aminogruppen, enthaltend wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C1), die keine ionischen oder ionogenen Gruppen

- 25 aufweist und/oder eine aminofunktionelle Verbindung C2), die ionische oder ionogene Gruppen aufweist,

- 42 -

- D) gegebenenfalls weiteren hydrophilisierenden Komponenten, die unterschiedlich sind von C2),
- E) gegebenenfalls hydroxyfunktionellen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 399 mol/g,
- 5 F) gegebenenfalls einer Verbindung, die genau eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, oder einer Verbindung, die mehr als eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, wobei nur eine der isocyanat reaktiven Gruppen unter den gewählten Umsetzungsbedingungen mit den in der Reaktionsmischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagiert und
- 10 G) gegebenenfalls einer aliphatischen Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $> 2,6$ und ≤ 4 , wobei die Komponente G) aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanat-Oligomer mit Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- oder Oxadiazintronstruktur besteht.

Bevorzugt umfasst die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung einen bevorzugt amorphen Polyurethanharnstoff, der erhältlich ist, durch Umsetzung von mindestens

- 15 A) einer bevorzugt aliphatischen Polyisocyanat-Komponente, wobei es sich um ein Gemisch aus IPDI und HDI handelt,
- B) einer polymeren Polyether-Polyol-Komponente, welche ein Gemisch aus wenigstens zwei Poly(propylenglykol)polyetherpolyole ist und wobei sich die Poly(propylenglykol)polyetherpolyole in ihren zahlenmittleren Molekulargewichten unterscheiden,
- 20 C) einer aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente mit 2 isocyanatreaktiven primären und/oder sekundären Aminogruppen, enthaltend wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C1), die keine ionischen oder ionogenen Gruppen aufweist und/oder eine aminofunktionelle Verbindung C2), die ionische oder ionogene Gruppen aufweist,
- 25 D) gegebenenfalls weiteren hydrophilisierenden Komponenten, die unterschiedlich sind von C2), wobei es sich um nichtionisch hydrophilisierende Komponenten D1) handelt,
- E) gegebenenfalls hydroxyfunktionellen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 399 mol/g,
- F) gegebenenfalls einer Verbindung, die genau eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, oder einer Verbindung, die mehr als eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, wobei nur eine der

isocyanat reaktiven Gruppen unter den gewählten Umsetzungsbedingungen mit den in der Reaktionsmischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagiert, wobei es sich bei der isocyanat reaktiven Gruppe um eine primäre und/oder sekundäre Amino- und/oder Hydroxygruppe handelt und

- 5 G) gegebenenfalls einer aliphatischen Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $> 2,6$ und ≤ 4 , wobei die Komponente G) aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanat-Oligomer mit Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- oder Oxadiazintronstruktur, basierend auf HDI, IPDI und/oder H12-MDI besteht.
- 10 Bevorzugt ist die Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung zur Behandlung von Haaren, insbesondere zur Struktur- und/oder Formveränderung der Haare, geeignet. Insbesondere wird bei der Behandlung der Haare mit der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung eine weitere haarkosmetische Anwendung vorgenommen. Die weitere haarkosmetische Anwendung kann jede Anwendung an dem Haar sein, die zu einer Farb- und/oder Formveränderung des Haares
- 15 führt. Durch die Behandlung des Haares mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird bevorzugt erreicht, dass das Haar eine höhere Strukturbeständigkeit gegenüber Wasser z.B. in Form eines Wasserstrahls z.B. beim Duschen, Baden oder Schwimmen, oder Haarpflegemitteln wie Shampoo, Haarfestiger etc. erhält, eine geringere Quellung und eine gute Haptik aufweist. Bevorzugt ist die haarkosmetische Anwendung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 20 (A) einem Färben mindestens eines Teils der Haare,
(B) einer Dauerwellenbehandlung der Haare,
(C) einer Behandlung mit einem Lockenstab,
(D) einem Glätten der Haare,
(E) einer dauerhaften Glättung der Haare,
- 25 (F) einem Frisieren der Haare,
(G) einer Haarverlängerung,
(H) einer Haarverkürzung,
(I) einer Kombination aus mindestens zwei Anwendungen ausgewählt aus (A) bis (G).

Die Behandlung von Haaren mit der erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung

30 findet bevorzugt unter Anwendung von erhöhter Temperatur statt. Die Anwendung von erhöhter Temperatur kann sowohl die zu behandelnden Haare als auch die zu verwendende Frisur-stabilisierende Zusammensetzung oder beides betreffen. Bevorzugt findet die Anwendung von

erhöhter Temperatur ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Erwärmung der Frisur-
stabilisierenden Zusammensetzung vor Anwendung auf dem Haar, Erwärmung der Haare vor
Behandlung mit der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung, Erwärmung der Haare nach
Behandlung mit der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung, Erwärmung der Haare während der
5 Behandlung mit der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung oder einer Kombination aus
mindestens zwei hieraus statt. Bevorzugt findet die Anwendung von erhöhter Temperatur durch
Erwärmen der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung oder Erwärmen des Haares vor Behandlung
der Haare mit der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung statt. Die Anwendung von erhöhter
Temperatur findet wahlweise vor, während und/oder nach der Behandlung von Haaren mit der
10 erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung statt. Bevorzugt wird das zu
behandelnde Haar bei der Anwendung von erhöhter Temperatur mit einem Mittel in Kontakt
gebracht, das eine Temperatur in einem Bereich von 30 bis 250 °C, oder bevorzugt in einem Bereich
von 40 bis 230 °C, oder bevorzugt in einem Bereich von 50 bis 200 °C, oder bevorzugt in einem
Bereich von 60 bis 180 °C aufweist. Bevorzugt findet das Erwärmen der Frisur-stabilisierenden
15 Zusammensetzung vor Behandlung der Haare damit statt, bevorzugt in einem Bereich von 30 bis
100 °C, oder bevorzugt in einem Bereich von 35 bis 90 °C, oder bevorzugt in einem Bereich von 40
bis 80 °C statt. Bevorzugt wird die erhöhte Temperatur dem Haar über erwärmte Luft oder eine
erwärmte Oberfläche zugeführt. Die Erhöhung der Temperatur wird bevorzugt durch ein Mittel
erreicht ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Föhn, einem Glätteisen, einem
20 Lockeneisen, einer Trockenhaube, einem Lockenstab oder einer Kombination aus mindestens zwei
hiervon. Die angegebenen Temperaturbereiche für die erhöhte Temperatur ist dabei bevorzugt die
Temperatur des Mittels unmittelbar bevor es mit dem Haar in Kontakt gebracht wird. Das Erwärmen
der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung kann auch durch das Erwärmen des Haares vor der
Behandlung mit der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung stattfinden, insbesondere dann, wenn
25 das Haar mit einem Mittel behandelt wird, dass eine Temperatur von mehr als 100 °C aufweist.

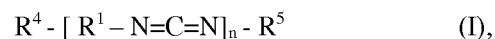
Die Dauer der Anwendung von erhöhter Temperatur liegt bevorzugt in einem Bereich von 1
Sekunde bis 3 Stunden, oder bevorzugt in einem Bereich von 5 Sekunden bis 2 Stunden, oder
bevorzugt in einem Bereich von 10 Sekunden bis 1 Stunde, oder bevorzugt in einem Bereich von 20
Sekunden bis 50 Minuten. Je nach Art der Gestaltung der Frisur, zum Beispiel Glättung des Haares
30 oder Lockung des Haares, kann die Anwendung der erhöhten Temperatur unterschiedlich lange
gestaltet werden und bei unterschiedlich hohen Temperaturen erfolgen. So ist es bevorzugt bei der
Glättung des Haares eine Temperatur über 200 °C mehrmals, bevorzugt 2 bis 10 mal für wenige
Sekunden, bevorzugt 2 bis 30 Sekunden, oder bevorzugt 3 bis 10 Sekunden anzuwenden.
Dahingegen ist es bevorzugt die Temperatur beim Gestalten von Locken in einem Bereich von 50 bis

100 °C zu halten und dafür eine Anwendung der Temperatur in einem Bereich von 10 bis 120 Minuten, oder bevorzugt in einem Bereich von 30 bis 100 Minuten vorzunehmen.

Die Polycarbodiimid-Komponente (V2) ist aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten hergestellt.

5 Die aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyisocyanat sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylen-diisocyanat, Dimethylen-diisocyanat, Trimethylen-diisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat, Pentamethylen-diisocyanat, Dipropyletherdiisocyanat, 2,2-Dimethylpentandiisocyanat, 3-Methoxyhexandiisocyanat, Octamethylen-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylpentandiisocyanat, Nonamethylen-diisocyanat, Decamethylen-diisocyanat, 3-Butoxyhexandiisocyanat, 1,4-Butylenglykoldipropyletherdiisocyanat, Thiodihexyldiisocyanat, Metaxylylendiisocyanat, Paraxylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H12MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), hydriertes Xylylendiisocyanat (H6XDI), 1,12-Diisocyanatdodecan (DDI), Nor-bornandiisocyanat (NBDDI) und 2,4-Bis(8-isocyanatoctyl)-1,3-dioctylcyclobutan (OCDI) oder einer Mischung aus mindestens zwei
10
15
hieraus. Besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), hydriertes Xylylendiisocyanat (H₆XDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H12MDI). Ganz besonders bevorzugt ist das cycloaliphatische Polyisocyanat 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H12MDI).

[A11] In einer bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung beinhaltet die Polycarbodiimid-Komponente (V2) Polycarbodiimid-Verbindungen, enthaltend mindestens drei Carbodiimidgruppen, aufgebaut entsprechend der Formel (I),
20



wobei

n für eine ganze Zahl von 3 bis 100, bevorzugt von 3 bis 50, oder bevorzugt von 3 bis 20, oder
25
bevorzugt von 3 bis 10 steht,

R¹ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische, gegebenenfalls substituierte Gruppen mit 4 bis 100, oder bevorzugt von 4 bis 50, oder bevorzugt von 4 bis 20 C-Atomen steht.

R⁴ für lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische, gegebenenfalls substituierte
30
Gruppen mit 1 bis 100, oder bevorzugt von 1 bis 50, oder bevorzugt von 1 bis 20 C-Atomen steht.

Als Substituenten der Reste R⁴ und/oder R⁵ kommen im Rahmen der Erfindung zahlreiche organische Gruppen in Frage, beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxy, Halogen-, Ether-, Thioether-, Thiourethan-, Disulfid-, Sulfoxid-, Sulfon-, Sulfonat-, Amino-, Aldehyd-, Keto-, Carbonsäureester-, Carbonsäure-, Carbonat-, Carboxylat-, Cyano-, Alkylsilan- und Alkoxysilangruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Biuretgruppen, Harnstoffgruppen sowie Carboxylamidgruppen. Insbesondere ist ein Teil, auch Substituent genannt, der Reste R¹, R⁴ oder R⁵, bevorzugt der Reste R⁴ und/oder R⁵ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Polyethylenglycolgruppe, einer Polypropylengruppe, einer Methoxygruppe, einer Ethoxygruppe, einer Butoxygruppe, einer Methoxypolyethylenglycolgruppe, einer Urethangruppe, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe oder einer Kombination aus mindestens zwei hieraus.

Weiterhin bevorzugt weist mindestens einer der Reste R¹, R⁴ oder R⁵, bevorzugt die Reste R⁴ und/oder R⁵ sowohl eine Alkyl- als auch eine Cycloalkylgruppe auf. Darüber hinaus ist es bevorzugt, dass mindestens einer, besonders bevorzugt beide der Reste R⁴ oder R⁵, mindestens eine der Gruppen, bevorzugt mindestens zwei der Gruppen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Urethangruppe, einer Polyethylenglycolgruppe (PEG), einer Polypropylengruppe (PPG), einer Methoxygruppe, einer Ethoxygruppe, einer Alkylgruppe und einer Cycloalkylgruppe oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon aufweist. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Reste R⁴ und/oder R⁵ eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Urethangruppe, eine PEG-Gruppe und eine Methoxygruppe, bevorzugt genau in dieser Reihenfolge aufweisen. Bevorzugt enthalten beide Reste R⁴ und/oder R⁵ zumindest eine Urethangruppe sowie zumindest eine Gruppe, die für einen von einem C₁ bis C₃₀ Alkohol oder einem C₁ bis C₃₀ Monoalkoxyethylenglykol abgeleiteten Rest stehen.

Bei der Polycarbodiimid-Komponente, enthaltend mindestens drei Carbodiimidgruppen, im Folgenden auch Polycarbodiimid genannt, handelt es sich bevorzugt um wasserlösliche oder wasserdispersible Verbindungen.

Das Polycarbodiimid, das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten ist hat bevorzugt ein Molekulargewicht M_w (bestimmt mittels GPC) in einem Bereich von 300 bis 500 000 g/mol, oder bevorzugt in einem Bereich von 500 bis 300 000 g/mol, oder bevorzugt in einem Bereich von 1000 bis 200 000 g/mol.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von Polycarbodiimiden, umfasst wenigstens einen Schritt, wobei in dem wenigstens einen Schritt wenigstens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyisocyanat bei einer Temperatur im Bereich von 160 bis 230 °C in Gegenwart von Carbodiimidisierungskatalysator zu einem Polycarbodiimid mit einer mittleren Funktionalität von größer 3, bevorzugt von 3 bis 100, oder bevorzugt von 3 bis 50, oder

bevorzugt von 3 bis 20, oder bevorzugt von 3 bis 10 Carbodiimideinheiten umgesetzt wird. Bevorzugt werden die Reaktionsgase zeitweise oder permanent abgeführt. Bevorzugt beträgt die Menge an Carbodiimidisierungskatalysator 50 bis 3000 ppm, bezogen auf die molare Menge an Polyisocyanat.

- 5 Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet die mittlere Funktionalität von Carbodiimideinheiten die durchschnittliche Anzahl der Carbodiimideinheiten. Die mittlere Funktionalität kann auch eine gebrochene Zahl sein. Die mittlere Funktionalität beträgt bevorzugt 3 bis 50, oder bevorzugt 3 bis 20, oder bevorzugt 3 bis 10. Je höher die Funktionalität ist, desto niedriger ist die Dispergierbarkeit des hydrophilierten Polycarbodiimids in Wasser.
- 10 Bevorzugt ist der Carbodiimidisierungskatalysator eine Organophosphorverbindung, besonders bevorzugt Organophosphorverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphanoxid, Phospholanoxid und Phospholenoxid, sowie deren Sulfo- und Iminoanaloga. Die Phosphan-, Phospholen- und Phospholan-Oxide, -Sulfide sowie -Iminoderivate können unter anderem aus
- 15 entsprechenden Vorgängern mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphanen, Phospholanen und Phospholenen in situ generiert werden. Bevorzugt wird das Phospholenoxid aus der Gruppe bestehend aus 3-Methyl-1-phenyl-2-phospholen-1-oxid, 3-Methyl-1-ethyl-2-phospholen-1-oxid, 1,3-Dimethyl-2-phospholen-1-oxid, 1-Phenyl-2-phospholen-1-oxid, 1-Ethyl-2-phospholen-1-oxid, 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid ausgewählt. Weitere geeignete Katalysatoren sowie bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens für die Herstellung des Polycarbodiimids sind in der WO
- 20 2011/120928 A2 beschrieben

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von Polycarbodiimid umfasst die Schritte:

- a) Umsetzen von wenigstens einem aliphatischem oder cycloaliphatischem Polyisocyanat bei einer Temperatur im Bereich von 160 bis 230 °C in Gegenwart von 50 bis 3000 ppm (ppm = part per million, 1 ppm = 0.0001%, molarer Anteile) Carbodiimidisierungskatalysator bezogen auf die
- 25 molare Menge an Polyisocyanat zu einem Polycarbodiimid, bevorzugt mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 20 Carbodiimideinheiten umgesetzt wird, wobei die Reaktionsgase zeitweise oder permanent gezielt aus dem Reaktionsmedium abgeführt werden,
- b) Umsetzen des in Schritt a) erhaltenen Polycarbodiimids mit wenigstens einer hydrophilen Verbindung, die mindestens gegenüber Isocyanat- und/oder Carbodiimidgruppen reaktionsfähige Gruppe trägt, zum Beispiel aber nicht darauf beschränkt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethoxymonoolen, Polyethoxydiolen, Polyethoxypolypropoxy-monoolen,
- 30

- 48 -

Polyethoxypolypropoxydiolen, Polyethoxymonoaminen, Polyethoxydiaminen, Polyethoxypolypropoxymonoaminen, Polyethoxypolypropoxydiaminen, Hydroxyalkylsulfonaten, Aminalkylsulfonaten, Polyethoxymono- und -dithiolen, Polyethoxymono- und -dicarbonsäuren, Mono- und Dihydroxycarbonsäuren bzw. deren Salzen zu einem hydrophilierten Carbodiimid,

5

gegebenenfalls weiteres Umsetzen der nicht abreagierten Isocyanatgruppen mit weiteren gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindungen, wie zum Beispiel mit Wasser, Alkoholen, Thiolen, Aminen, Mineral- und Carbonsäuren und

c) Dispergieren der in Schritt b) erhaltenen Verbindung in Wasser.

10

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung des in Schritt a) erhaltenen, Isocyanat-Gruppen enthaltenden Polycarbodiimids gemäß der vorliegenden Erfindung so, dass 10 bis 70 Molprozent (mol.-%) der im Polycarbodiimid vorhandenen Isocyanat-Gruppen mit mindestens einer hydrophilen Verbindung als Teilschritt b1) des Schritts b) umgesetzt werden, wobei die hydrophile Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyethoxymonoolen, Polyethoxydiolen,

15

Polyethoxypolypropoxymonoolen, Polyethoxypolypropoxydiolen, Polyethoxymono-aminen, Polyethoxydiaminen, Polyethoxypolypropoxymonoaminen, Polyethoxypoly-propoxydiaminen, Hydroxyalkylsulfonaten, Aminalkylsulfonaten, Polyethoxymono- und -dithiolen, Polyethoxymono- und -dicarbonsäuren. Im Teilschritt b2) des Schritts b) werden 30 bis 90 mol.-% der verbleibenden Isocyanat-Gruppen dann mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen

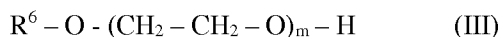
20

Verbindung umgesetzt, zum Beispiel, Polyethoxymonoolen, Polyethoxydiolen, Polyethoxypolypropoxymonoolen, Polyethoxypolypropoxydiolen, Polyethoxymonoaminen, Polyethoxydiaminen, Polyethoxypolypropoxymonoaminen, Polyethoxypolypropoxydiaminen, Hydroxyalkylsulfonaten, Aminalkylsulfonaten, Polyethoxymono- und -dithiolen, Polyethoxy-mono- und -dicarbonsäuren, Wasser, C₁ bis C₃₀ Alkoholen, C₁ bis C₃₀ Thiolen, Aminen, Mi-neral- und

25

Carbonsäuren.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung der Polycarbodiimide in Teilschritt b1) des Schritts b) mit wenigstens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (III):



30

mit R⁶ = C₁ bis C₃₀ Alkyl oder Acylgruppe und m = 4 bis 30

besonders bevorzugt mit wenigstens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe entsprechend der Formel (III), wobei R^6 eine Methylgruppe ist und $m = 10$ bis 30 .

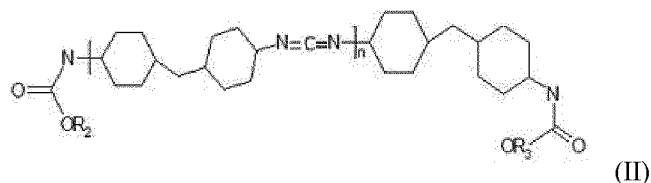
Ganz besonders bevorzugt ist Monomethoxypolyethylenglykol mit $m = 15-20$.

5 Bevorzugte C1 bis C30 Alkohole, die zu einer Weiterreaktion der im Polycarbodiimid vorhandenen und mit den hydrophilen Verbindungen nicht vollständig umgesetzten Isocyanatgruppen in Teilschritt b2) des Schritts b) verwendet werden können, sind zum einen Wasser, niedermolekulare Monoalkohole oder auch Diole mit einem Molekulargewicht bevorzugt von 32 bis 500, besonders bevorzugt von 62 bis 300 g/mol. Ganz besonders bevorzugt werden kurzkettige Monoalkohole also verzweigte oder unverzweigte Monoalkohole mit 1 bis 30 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, 10 Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, Cyclohexanol, Cyclohexylmethanol, 2-Ethylhexanol, Dodecanol, Stearylalkohol oder Oleylalkohol, deren Gemische untereinander und Gemische deren Isomere sowie kurzkettige Dialkohole mit 2 bis 60 C-Atomen wie 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,13-Tridecandiol, Tricyclododecandimethanol, 15 deren Gemisch untereinander sowie Gemische deren Isomere verwendet.

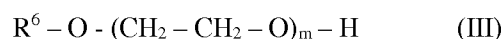
Die Reihenfolge der Teilschritte b1) und b2) des Schritts b) kann so festgelegt sein, dass Teilschritt b1) vor Teilschritt b2), beide gleichzeitig oder in der umgekehrten Reihenfolge erfolgen kann.

Optional wird die wässrige Dispersion von hydrophiliertem Polycarbodiimid in einem Schritt d) auf einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 12 (bei 23°C), besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 11, 20 eingestellt. Dafür können Aminlösungen, Laugen und herkömmliche Pufferlösungen verwendet werden.

Zusammensetzung weist die Verbindung, enthaltend mindestens drei Carbodiimidgruppen, die allgemeine Formel (II) auf:



25 worin R_2 und R_3 , unabhängig voneinander, für einen von einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Monoalkoxy-poly(ethylenglykol) gemäß der allgemeinen Formel (III)



mit $R^6 = C_1$ bis C_{30} Alkyl oder Acylgruppe und $m = 4$ bis 30

und einem von C_1 bis C_{30} Alkohol oder einem C_1 bis C_{30} Monoalkoxyethylenglykol abgeleiteten Rest stehen.

Die wässrigen Polycarbodiimid-Dispersionen und/oder Lösungen, hergestellt nach dem oben
5 beschriebenen Verfahren, haben üblicherweise einen Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.%,
bevorzugt von 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%.

Bevorzugt enthält die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung die Verbindung enthaltend das
Carbodiimid, auch Polycarbodiimid (V2) genannt, der Formel (I) oder (III) in einem Bereich von
0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich von 0,05 bis 30 Gew.-%, oder bevorzugt in einem
10 Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, oder bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen
auf das Gesamtgewicht der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung. Je nach Anwendung der
Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung beispielsweise in Haaranwendungsprodukten, können die
bevorzugten Mengen an Polycarbodiimiden stark variieren. Als Haaranwendungsprodukte werden
Produkte wie Haarstyling-, Haarpflege- oder Haarfärbeprodukte verstanden. Darüber hinaus kann die
15 Frisur-stabilisierende Zusammensetzung auch kolorierende Substanzen beinhalten und eine
Wimperntusche, ein Mascara, ein Shampoo, ein Festiger, ein Färbemittel, wobei dies jeweils als
Spray, Lotion, Creme, Schaums, Lösung, Emulsion oder Wachs vorliegen kann, sein oder
Bestandteil von einem solchen sein. Die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung enthält das
Polycarbodiimid bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, oder bevorzugt in einem
20 Bereich von 0,2 bis 8 Gew.-%, oder bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung, beispielsweise in Shampoos. Die
Frisur-stabilisierende Zusammensetzung enthält das Polycarbodiimid bevorzugt in einem Bereich
von 0,5 bis 30 Gew.-%, oder bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, oder bevorzugt in
einem Bereich von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Frisur-stabilisierenden
25 Zusammensetzung, in Haarfärbeprodukten.

Alle im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung
erwähnte und beschriebene Komponenten, deren bevorzugte Mengen sowie deren Eigenschaften
sind frei kombinier- und auswählbar.

[A12] Ein weitere Gegenstand der Erfindung betrifft eine Verwendung mindestens eines
30 Polyurethanharnstoffes (V1), gegebenenfalls zusammen mit einem Polycarbodiimid (V2), zur
Herstellung einer Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung die geeignet ist Frisuren wasserstabil zu
generieren, wobei der Polyurethanharnstoff (V1) erhältlich ist durch Umsetzung von wenigstens

- 51 -

- 5
- A) einer Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $\geq 1,8$ und $\leq 2,6$,
- B) einer polymeren Polyol-Komponente,
- C) einer aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente mit mindestens 2 isocyanatreaktiven Aminogruppen, enthaltend wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C1), die keine ionischen oder ionogenen Gruppen aufweist und/oder eine aminofunktionellen Verbindung C2), die ionische oder ionogene Gruppen aufweist,
- 10
- D) gegebenenfalls weiteren hydrophilisierenden Komponenten, die unterschiedlich sind von C2),
- E) gegebenenfalls hydroxyfunktionellen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 399 mol/g,
- F) gegebenenfalls einer Verbindung, die genau eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, oder einer Verbindung, die mehr als eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, wobei nur eine der isocyanatreaktiven Gruppen unter den gewählten Umsetzungsbedingungen mit den in der Reaktionsmischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagiert und
- 15
- G) gegebenenfalls einer aliphatischen Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $> 2,6$ und ≤ 4 ,
- 20
- wobei der Polyurethanharnstoff mindestens eine der Komponenten C2) oder D) aufweist, und wobei der Polyurethanharnstoff Carboxygruppen oder Carboxylatgruppen aufweist.

25

Was unter einer wasserstabilen Frisur zu verstehen ist wurde bereits für die erfindungsgemäße Frisur-stabilisierende Zusammensetzung beschrieben. Alle für die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung erwähnten Eigenschaften, Bestandteile von Komponenten, bevorzugte Anteile von Komponenten, insbesondere der Komponenten (V1), A) bis G) sowie (V2) gelten ebenfalls für die Verwendung des Polyurethanharnstoffs (V1), gegebenenfalls mit dem Polycarbodiimid (V2) wie für die erfindungsgemäße Frisur-stabilisierende Zusammensetzung beschrieben.

30

[A13] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit von erzeugten Frisuren. Auch hier wird für die Beschreibung und Definition der Wasserbeständigkeit auf die

Beschreibung von Frisuren, deren Herstellung und Eigenschaften im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung verwiesen.

[A14] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gestaltung einer Frisur, insbesondere zum wasserbeständigen und/oder waschbeständigen Formen von Haaren zu einer Frisur, mit mindestens den Schritten:

F1) Behandeln des Haares eines Anwenders mit einer Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung;

F2) Gegebenenfalls Wärmebehandeln des Haares des Anwenders, wobei Schritt F2) vor und/oder nach Schritt F1) erfolgen kann;

F3) Formen des Haares zu einer Frisur;

F4) Gegebenenfalls Trocknen des Haares;

F5) Gegebenenfalls in Kontaktbringen des Haares mit Wasser vor während oder nach einem der Schritte F1) bis F4), bevorzugt vor Schritt F1);

F6) gegebenenfalls mindestens einmaliges Wiederholen mindestens eines Teils der Schritte F4) und F5).

Unter Kontaktbringen des Haares mit Wasser unter Punkt F5) wird erfindungsgemäß verstanden, dass mindestens ein Teil des in Schritt F3) in Form gebrachten Haares in Wasser eingetaucht wird. Was unter Wasser zu verstehen ist, wurde bereits oben definiert. Hierbei ist bevorzugt ein Waschvorgang mit tensidhaltigem Wasser, auch shampooen genannt, in dem in Kontaktbringen der Haare mit eingeschlossen. Das Behandeln in Schritt F1) mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann dabei in einem oder in zwei Schritten erfolgen. Erfolgt das Behandeln in Schritt F1) in zwei Schritten, so wird zunächst das Polyurethanharnstoff (V1) als einzelne Komponente auf das Haar gebracht und in einem anschließenden Schritt die Polycarbodiimid-Komponente (V2) oder umgekehrt. Wird das Behandeln in Schritt F1) in einem Schritt durchgeführt, so liegen die beiden Komponenten (V1) und (V2) bereits gemischt vor. Bevorzugt wird Schritt F5) vor Schritt F1) vorgenommen, die erfindungsgemäße Zusammensetzung also in das nasse Haar eingebracht.

Bevorzugt wird zur Gestaltung der Frisur zunächst Schritt F5) vorgenommen, anschließend Schritt F1), danach Schritt F3) und anschließend ggf. Schritt F2) oder F4). Bevorzugt wird Schritt F3) gemeinsam mit Schritt F5) ausgeführt, insbesondere dann, wenn das Haar direkt mit dem Mittel zur

Gestaltung des Haares beheizt ist. Vorteilhafterweise kann die Frisur nun über mehrere Schritte F5) insbesondere in Form von Shampooieren wiederholt werden, ohne das die Frisur gänzlich neu gestaltet werden muss. Bevorzugt bleibt die Frisur nach jedem Schritt F5) zu mindestens 50 %, oder bevorzugt zu mindestens 70 %, oder zu mindestens 90 % im Vergleich zum Zustand vor dem vorherigen Schritt F5) bestehen.

[A15] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung mindestens mit den Schritten:

i. Herstellen eines Polyurethanharnstoff (V1) aus einem isocyanatgruppenhaltigen Prepolymer a., welches erhältlich ist aus der Reaktion von mindestens den Komponenten

10 A) mindestens einem Polyisocyanat mit einer Funktionalität von $\geq 1,5$ bis ≤ 6 , bevorzugt von $\geq 1,5$ bis ≤ 3 ; mit

B) mindestens einem Polyol mit einer Funktionalität von $\geq 1,5$ bis ≤ 6 , bevorzugt von $\geq 1,5$ bis ≤ 3 ;

ii. Umsetzen des Prepolymer a. mit mindestens

15 C) einer Mischung C) aus primären und/oder sekundären aminofunktionellen Verbindungen C1) und aus primären und/oder sekundären Diaminoverbindungen C2) zu dem Polyurethanharnstoff (V1);

20 iii. Mischen des Polyurethanharnstoff (V1) mit mindestens einem Polycarbodiimid (V2), hergestellt aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten, unter Erhalt der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Polyurethanharnstoff (V1) um den im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung beschriebenen Polyurethanharnstoff (V1). Bevorzugt handelt es sich bei dem Polycarbodiimid (V2) um das im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung beschriebenen Polycarbodiimid (V2). Bevorzugt sind sämtliche Komponenten, deren Eigenschaften, deren bevorzugte Mengen davon in allen erwähnten Kombinationen ebenfalls für die gleichnamigen Komponenten im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung übertragbar. Auch für die Auswahl und Herstellung der einzelnen Komponenten unter Schritt i. bis iii. wird auf die Beschreibung der erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung verwiesen. Die Bedingungen unter denen Komponente A) mit B) in Schritt i. reagiert sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Bevorzugt wird die Reaktion

der Komponenten A) und B) bei einer Temperatur in einem Bereich von 30 bis 100 °C, bevorzugt in einem Bereich von 40 bis 90 °C durchgeführt. Die Komponenten D) bis F) werden, wenn überhaupt eingesetzt, bevorzugt zusammen mit der Komponente C) in Schritt ii. eingesetzt. Komponente G) wird, wenn überhaupt eingesetzt, bevorzugt mit den Komponenten A) und B) in Schritt i. eingesetzt.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Kit, aufweisend mindestens die Komponenten (V1) und (V2), insbesondere

(V1) einen Polyurethanharnstoff, welcher erhältlich ist durch Umsetzung von wenigstens

A) einer Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $\geq 1,8$ und $\leq 2,6$,

10 B) einer polymeren Polyol-Komponente,

C) einer aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente mit mindestens 2 isocyanatreaktiven Aminogruppen, enthaltend wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C1), die keine ionischen oder ionogenen Gruppen aufweist und/oder eine aminofunktionelle Verbindung C2), die ionische oder ionogene Gruppen aufweist,

15 D) gegebenenfalls weiteren hydrophilisierenden Komponenten, die unterschiedlich sind von C2),

E) gegebenenfalls hydroxyfunktionellen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 399 mol/g,

20 F) gegebenenfalls einer Verbindung, die genau eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, oder einer Verbindung, die mehr als eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, wobei nur eine der isocyanat reaktiven Gruppen unter den gewählten Umsetzungsbedingungen mit den in der Reaktionsmischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagiert und

25 G) gegebenenfalls einer aliphatischen Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $> 2,6$ und ≤ 4 ,

wobei mindestens eine der Komponenten C2) oder D) in der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung enthalten ist,

wobei die Polyurethanharnstoff-Dispersion Carboxygruppen oder Carboxylatgruppen aufweist

sowie

- 55 -

(V2) eine Polycarbodiimid-Komponente, hergestellt aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten.

Die Bestandteile, deren Verhältnisse sowie das Verfahren zu der Herstellung der Komponenten (V1) und (V2) entsprechen denen im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung beschriebenen Komponenten A) bis G). Die Komponenten (V1) und (V2) werden bevorzugt entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung verarbeitet. Insbesondere bilden die beiden Komponenten (V1) und (V2) nach ihrem Mischen die erfindungsgemäße Zusammensetzung. Wie bereits oben beschrieben, können die beiden Komponenten (V1) und (V2) zumindest zum Teil vor, während oder nach dem Gestalten der Frisur gemischt werden. So können die Komponenten (V1) und (V2) gemischt werden und zu einem geeigneten Zeitpunkt auf das Haar aufgebracht werden, es kann aber auch eine der Komponenten (V1) oder (V2) vor der Gestaltung des Haares aufgebracht werden und die jeweils andere Komponente danach. Es ist auch denkbar, dass beide Komponenten (V1) und (V2) gleichzeitig oder nacheinander nach der Gestaltung der Frisur auf das Haar gebracht werden. Um einen besonders langanhaltenden Effekt der Frisur-stabilisierung durch die Frisur-stabilisierende Zusammensetzung zu erreichen, sollte in jedem Fall darauf geachtet werden, dass sich die beiden Komponenten (V1) und (V2) ausreichend berühren oder mischen können. Die beiden Komponenten (V1) und (V2) können als Kit in einem gemeinsamen Behältnis, das die beiden Komponenten jeweils in getrennten Behältnissen vorsieht, abgepackt sein oder völlig separat von einander in jeweils getrennten Behältnissen verpackt sein.

Methoden:

Sofern nicht abweichend gekennzeichnet, beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzungen.

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

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.

Die Kontrolle auf freie NCO-Gruppen wurde mittels IR-Spektroskopie (Bande bei 2260 cm^{-1}) 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 ($1\text{ Pa s} = 1\text{ N/m}^2\cdot\text{s}$).

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).

Der pH-Wert wurde gemäß der in DIN ISO 976 beschriebenen Methode an der unverdünnten Probe gemessen.

Experimente

Für die Experimente aus Beispiel 1 und 2 wurden entweder Euro-Haarsträhnen gewellt (18 cm totale Länge, 8 cm Breite, 1,0 g +/- 0,2 Gewicht) benutzt oder glatte Euro-Haarsträhnen (19 cm totale Länge, 3 cm Breite, 1,0 g +/- 0,2 Gewicht). Die Länge der Strähnen entspricht L0.

Vorbereitung bzw. Locken oder Glättung von Haarsträhnen (Schritt 0):

Vor den Experimenten, wie in Beispielen 1 und 2 beschrieben, wurden die Haarsträhnen 1 Minute mit 0,3 g eines kommerziellen Silikonfreien Shampoo (der Firma Syoss „Volume Lift Shampoo“) bei 38°C gewaschen. Die Haarsträhnen wurden anschließend 1 Minute bei 38°C ausgespült und mit einem herkömmlichen Kamm (breite Seite) durchgekämmt. Anschließend wurden die Haarsträhnen mit Hilfe eines Föhns 1 Minute bei ca. 75°C getrocknet.

Verwendete Substanzen

Die getesteten Substanzen werden mit folgenden Abkürzungen genannt:

- 25 Produkt A: Dispercoll U XP 2643, von Covestro Deutschland AG, wässrige Polyurethan Dispersion, Festgehalt 40%, (V1)
- Produkt B: Desmodur XP 2802, von Covestro Deutschland AG, aliphatisches Polycarbodiimid, Festgehalt 40% in Wasser, (V2)
- 30 Produkt C: Baycusan C1008, INCI: Polyurethane-48 von Covestro Deutschland AG, wässrige Dispersion, Festgehalt 30%
- Produkt D: Luviflex Soft (INCI: Acrylate copolymer), von BASF AG, Deutschland

- 57 -

Produkt E: Amphomer (INCI: Ocyllacrylamide/Acrylates/Butyllaminoethyl Methacrylate Copolymer), 100 % mit AMP (Amino Methylpropanol) auf pH 9,6 eingestellt, 2 Gew.-%, von Akzonobel

5 Produkt F: Syntran PC 5100 (INCI: Polyacrylate 21 (and) acrylate/Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer), commercially available from the supplier Interpolymer, wässrige Lösung, Festgehalt 25%

Lockenbildung:

Gestaltung einer Frisur: Formung der Strähnen zu Locken (Schritt 1)

Eine gewaschene Haarsträhne (Europäische glatte Haarsträhnen, vorbereitet wie im Schritt 0 beschrieben, wurde in einer Schale, die auf einer Waage stand gelegt. 1g einer 2 Gewicht-%
 5 (Festgehalt) wässrige Lösung wurde über die ganze Länge der Haarsträhne verteilt sodass die Lösung möglichst homogen verteilt war. Danach wurde die Haarsträhne gekämmt, bis sie komplett benetzt war. Dann wurde die Strähne mit 2 Fingern glatt gestrichen. Diese wurde dann auf einem Kaltwellwickler gedreht mit einem Abstand zwischen 2 und 3 mm. Das Aufdrehen wurde mit Hilfe eines Gewichts, das am Strähnenende befestigt war, im Uhrzeigersinn durchgeführt. Die Haarsträhne
 10 wurde mittels eines Gummis befestigt. Alle fertigen Strähnen wurden dann in die 50% Feuchtigkeitskammer gehängt. Die Strähnen wurden in der Feuchtigkeitskammer mindesten 18 Stunden getrocknet.

Nach dem Trocknen wurden die Strähnen an einer Seite gegen den Uhrzeigersinn abgewickelt. Es wurde die Länge der Strähnen als LS ermittelt.

15 Beispiel 1: Lockenhaltevermögen in Feuchtigkeit (High Humidity Curl retention) von Produkt A und Produkt B (Polycabodiimide) allein und in Abmischungen

Behandlung in Feuchtigkeitskammer (Feuchtigkeits-Test): Die Locken wurden im Anschluss an die Vorbereitung aus Schritt 0, in eine 90% Feuchtigkeitskammer bei 30°C gehängt. Die Luftfeuchte wurde mit destilliertem Wasser eingestellt. Danach wurde das Lockenhaltevermögen mit einer
 20 Zentimeterskala, die festinstalliert in der Feuchtigkeitskammer hing nach festgelegten Zeitintervallen nach: 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 2 h, 3 h, 4h, 5 h, 6 h und 24 h bestimmt. Anhand des 24 h Wertes wurde der LT Wert ermittelt.

L0 = Länge der Haarsträhne vor jeglicher Behandlung

LS = Länge der Haarsträhne nach Schritt 1 aber vor dem Feuchtigkeits-Test

25 LT = Länge der Locke nach Feuchtigkeits-Test (hier nach 24 Stunden bei 30°C und 90% Luftfeuchtigkeit)

$$\text{Lockenhaltenvermögen in \%} = 100 \times \frac{(L0 - LT)}{(L0 - LS)}$$

Beispiel	Produkt A : Produkt B [g:g]	Lockenhaltevermögen [%]
1-a	1 : 0 ^{neg}	31
1-b	0.5 : 0.5 ^{eg}	73

1-c	0.7 : 0.3 ^{eg}	70
1-d	0.9 : 0.1 ^{eg}	47
1-e	0 : 1 ^{neg}	< 30

Tabelle 1: Ergebnisse mit verschiedenen erfindungsgemäßen^{eg} und nicht-erfindungsgemäßen^{neg} Mischungen behandelten Haaren und deren Lockenhaltevermögen bei hoher Luftfeuchtigkeit

In Tabelle 1 sind Beispiele erfindungsgemäßer Mischungen 1-b bis 1-d im Vergleich zu nicht-erfindungsgemäßen Mischungen der Komponenten (V1) in Form von Produkt A 1-a und (V2) in Form von Produkt B 1-e gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass das nicht erfindungsgemäße Produkt A allein eine sehr niedrige Feuchtigkeitsbeständigkeit für zu Locken frisiertem Haar aufweist, wie das Beispiel 1-a zeigt. Das gleiche gilt für das nicht erfindungsgemäße Produkt B alleine in Beispiel 1.e. In beiden Beispielen, 1-a und 1-e wird lediglich ein Lockenhaltevermögen um oder weniger als 30 % erreicht. Durch Anwendung der erfindungsgemäßen Mischung aus den Komponenten (V1) als Produkt A und (V2) als Produkt B konnte die Wasserbeständigkeit deutlich erhöht werden, was sich in den prozentualen Lockenhaltevermögenszahlen von 47 bis 73 % für die Mischungen 1b bis 1-d zeigt. Darüber hinaus ist erkennbar, dass das Lockenhaltevermögen mit einer 1:1 Mischung 1-b aus Komponente (V1) und (V2) ein Maximum für die vermessenen Mischungen aufweist.

15 **Beispiel 2 : Lockenhaltevermögen in Wasser**

Behandlung in Wasser: Nach Vorbereitung wie in Schritt 0 beschrieben, wurden Europäische glatte Haarsträhnen mit 1g Lösung der Mischungen 2-a bis 2-c aufgetragen und wie in Schritt 1 beschrieben, im Haar verteilt. Anschließend wurde deren Lockenhaltevermögen in Wasser bestimmt.

20 2-a^{eg}: Produkt A : Produkt B im Verhältnis 1:1, 2 Gew.-% Feststoffgehalt

2-b^{neg}: Produkt D : Produkt B im Verhältnis 1:1, 2 Gew.-% Feststoffgehalt

2-c^{neg}: Produkt F : Produkt B im Verhältnis 1:1, 2 Gew.-% Feststoffgehalt

Zur Bestimmung des Lockenhaltevermögens in Wasser wurde wie folgt vorgegangen: Eine Haarlocke wurde 30 Sekunden in ein Wasserbad bei 38°C getaucht. Dann wurde die Locke dem Wasserbad entnommen, nass aufgehängt und die Länge der Locke wurde unmittelbar gemessen (LT nass). Danach wurde die Locke bei Raumtemperatur vollständig luftgetrocknet und wieder deren Länge bestimmt (LT trocken).

30 L0 = Länge der Haarsträhne vor jeglicher Behandlung (= 19 cm)

LS = Länge der Haarsträhne nach Behandlung (gelockt) vor dem Test

LT nass = Länge der nassen Locke direkt nach 30 Sekunde im Wasser Bad

LT trocken = Länge der Locke nach 30 Sekunden im Wasser Bad und Trocknung bei Raumtemperatur

5

$$\text{Wasserbeständigkeit (nass) in \%} = 100 \times \frac{(L0 - LT \text{ nass})}{(L0 - LS)}$$

$$\text{Wasserbeständigkeit (trocken) in \%} = 100 \times \frac{(L0 - LT \text{ trocken})}{(L0 - LS)}$$

Beispiel	Lockenhaltenvermögen [%]	Wasserbeständigkeit nass [%]	Wasserbeständigkeit trocken [%]
2-a ^{eg}	76	58	42
2-b ^{neg}	77	40	20
2-c ^{neg}	77	36	27

Tabelle 2: Ergebnisse von mit verschiedenen erfindungsgemäßen ^{eg} und nicht-erfindungsgemäßen ^{neg} Mischungen behandelten Haaren sowie deren Wasserbehandlung

10

Obwohl die drei Mischungen 2-a bis 2-c zum ähnlichen Lockenhaltenvermögen führen, erlaubt die Mischung 2-a (erfindungsgemäss) eine deutlich bessere Wasserbeständigkeit, sowohl mit nasse als auch trockene Haare gemessen.

15

Beispiel 3: Wasserbeständigkeit und Shampoobeständigkeit von geglätteten Haaren

20

Nach der Vorbereitung, wie in Schritt 0) beschrieben, wurden die nassen Haarsträhnen (Europäische gelockte Haarsträhnen (B0 = 4 bis 5 cm Breite) mit einer der Mischungen 3-a (erfindungsgemäss), 3-b, oder 3c (nicht-erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele) behandelt. Danach wurden die Haare mit dem Föhn 3 Minuten bei 75°C getrocknet und 5 mal 3 Sekunde bei 230°C mit einem handelsüblichen Glätteisen geglättet und anschließend 12 Stunden bei 56 % rel.-Luftfeuchtigkeit bei 23 °C vollständig getrocknet worden.

25

3-a: Produkt A : Produkt B im Verhältnis 1:1, 2 Gew.-% Feststoffgehalt

3-b: Produkt C : Produkt B im Verhältnis 1:1, 2 Gew.-% Feststoffgehalt

3-c: Produkt F : Produkt B im Verhältnis 1:1, 2 Gew.-% Feststoffgehalt

Wasserbeständigkeit: Die Breite der jeweiligen geglätteten Strähne wurde zur Ermittlung von BG ermittelt. Danach wurde die Strähne 30 Sekunden in einem Wasserbad bei 38°C getaucht, dann

wurde die Strähne aufgehängt und vollständig bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Die Breite der Strähne wurde dann wieder zur Bestimmung von BW gemessen.

Mischung	Breite unbehandelt B0 [cm]	Breite geglättet BG [cm]	Breite BW nach 30 Sek im Wasser und Trocknung [cm]
3-a ^{eg}	4	2,5	2,0
3-b ^{neg}	4	3	1
3-c ^{neg}	5	2,5	5

Tabelle 3: Ergebnisse von mit verschiedenen erfindungsgemäßen ^{eg} und nicht-erfindungsgemäßen ^{neg}

5 Mischungen behandelten und geglätteten Haaren sowie deren Wasserbehandlung

Waschbeständigkeit: Die Breite der geglätteten Strähne wurde zur Ermittlung von BG gemessen. Danach wurde die Strähne 1 Minute bei 38°C mit einem kommerziellen Shampoo (Syoss Volume Lift) gewaschen. Dann wurden die Haare mit Wasser circa 30 Sekunden ausgespült. Anschließend wurde die Strähne aufgehängt und bei Raumtemperatur vollständig getrocknet. Schließlich wurde die

10 Breite der Strähne zur Ermittlung von BST gemessen.

Wenn die Strähne noch glatt war (< 4 cm) wurde die gleiche Strähne erneut schamponiert und die Waschbeständigkeit wieder durch Ermittlung der Breite B2ST bestimmt.

Mischung	Breite geglättet BG [cm]	Breite nach 1 * Shampoo und Trocknung BST [cm]	Breite nach 2 * Shampoos und Trocknung B2ST[cm]
3-a ^{eg}	3	1,5	3
3-b ^{neg}	2,5	0,5	1,5
3-c ^{neg}	3	5	-

15 Tabelle 3: Ergebnisse von mit verschiedenen erfindungsgemäßen ^{eg} und nicht-erfindungsgemäßen ^{neg}

Mischungen behandelten und geglätteten Haaren sowie deren Shampoobehandlung

Die Mischung 3-c zeigte weder Wasser- noch Shampoo-Beständigkeit. Die Mischung 2-b hat bessere Wasser- und Shampoo-Beständigkeit gezeigt, allerdings tendierten die Haare zum zusammenkleben, was zu einem nicht sehr ästhetischen Aussehen der Haare führte. Die Mischung 3-a (erfindungsgemäß) zeigt auf den geglätteten Haaren dagegen eine sehr gute Wasser- als auch Shampoo-Beständigkeit (selbst nach 2 Shampoo-Behandlungen) der Glättung der Haare, ohne dass die Haare dabei verklebten. Darüber hinaus fühlten sich die mit der Mischung 3-a behandelten Haare sehr sanft an (wie gesundes Haare) und sahen sehr natürlich aus.

20

Patentansprüche:

1. Eine Frisur-stabilisierende Zusammensetzung beinhaltend mindestens die folgenden Komponenten:

(V1) einen Polyurethanharnstoff, welcher erhältlich ist, durch Umsetzung von wenigstens

5 A) einer Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $\geq 1,8$ und $\leq 2,6$,

B) einer polymeren Polyol-Komponente,

10 C) einer aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente mit mindestens 2 isocyanatreaktiven Aminogruppen, enthaltend wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C1), die keine ionischen oder ionogenen Gruppen aufweist und/oder eine aminofunktionelle Verbindung C2), die ionische oder ionogene Gruppen aufweist,

D) gegebenenfalls weiteren hydrophilisierenden Komponenten, die unterschiedlich sind von C2),

15 E) gegebenenfalls hydroxyfunktionellen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 399 mol/g,

20 F) gegebenenfalls einer Verbindung, die genau eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, oder einer Verbindung, die mehr als eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, wobei nur eine der isocyanatreaktiven Gruppen unter den gewählten Umsetzungsbedingungen mit den in der Reaktionsmischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagiert und

G) gegebenenfalls einer aliphatischen Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $> 2,6$ und ≤ 4 ,

wobei der Polyurethanharnstoff mindestens eine der Komponenten C2) oder D) aufweist, und

25 wobei der Polyurethanharnstoff Carboxygruppen oder Carboxylatgruppen aufweist

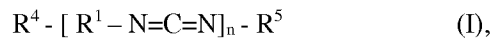
(V2) eine Polycarbodiimid-Komponente, hergestellt aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten.

30 2. Die Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyisocyanat A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Butylendiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), 2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclo-

- hexyl)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-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat) und Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat oder einer Mischung aus mindestens zwei hiervon.
- 5
3. Die Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyisocyanat der Polyisocyanat-Komponente A) ausgewählt ist aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanat.
- 10
4. Die Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) Poly(propylenglykol)polyetherpolyole enthält oder daraus besteht.
5. Die Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) eine mittlere Molekularmasse in einem Bereich von 400 bis 4000 g/mol aufweist.
- 15
6. Die Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) ein Gemisch aus Poly(propylenglykol)polyetherpolyolen enthält oder daraus besteht, wobei sich die Poly(propylenglykol)polyetherpolyole in ihren zahlenmittleren Molekulargewichten um wenigstens 100 g/mol unterscheiden.
- 20
7. Die Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyol B) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bernstein-, Methylbernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebacin-, Nonandicarbon-, Decandicarbon-, Terephthal-, Iso-phthal-, o-Phthal-, Tetrahydrophthal-, Hexahydrophthal-, Cyclohexandicarbon-, Malein-, Fumar-, Malon- oder Trimellitsäure sowie Säureanhydride, wie o-Phthal-, Trimellit- oder Bernsteinsäureanhydrid oder deren Gemische mit mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethandiol, Di-, Tri-, Tetraethylenglykol, 1,2-Propandiol, Di-, Tri-, Tetrapropylenglykol, 1,3-Propandiol, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Butandiol-2,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Octandiol-1,8, Decandiol-1,10, Dodecandiol-1,12 oder einer Mischung aus mindestens zwei hiervon.
- 25
8. Die Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente C) wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C1), die keine ionischen oder ionogenen Gruppen aufweist und eine aminofunktionelle Verbindung C2), die ionische oder ionogene Gruppen aufweist enthält.
- 30

9. Die Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Komponente D) ausschließlich um nichtionisch hydrophilisierende Komponenten D1) handelt.
10. Die Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polycarbodiimid-Komponente (V2) Polycarbodiimid-Verbindungen, enthaltend mindestens drei Carbodiimidgruppen, entsprechend der Formel (I),

5



beinhaltet, wobei

n für eine ganze Zahl von 3 bis 100, bevorzugt von 3 bis 50, oder bevorzugt von 3 bis 20, oder bevorzugt von 3 bis 10 steht,

10

R^1 und R^5 jeweils unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, aliphatische oder cyclo-aliphatische, gegebenenfalls substituierte Gruppen mit 4 bis 100, oder bevorzugt von 4 bis 50, oder bevorzugt von 4 bis 20 C-Atomen steht.

R^4 für lineare oder verzweigte, aliphatische oder cyclo-aliphatische, gegebenenfalls substituierte Gruppen mit 1 bis 100, oder bevorzugt von 1 bis 50, oder bevorzugt von 1 bis 20 C-Atomen steht.

15

11. Verwendung mindestens eines Polyurethanharnstoffes (V1), gegebenenfalls zusammen mit einem Polycarbodiimid (V2), zur Herstellung einer Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung die geeignet ist Frisuren wasserstabil zu generieren, wobei der Polyurethanharnstoff (V1) erhältlich ist durch Umsetzung von wenigstens

20

A) einer Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $\geq 1,8$ und $\leq 2,6$,

B) einer polymeren Polyol-Komponente,

C) einer aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente mit mindestens 2 isocyanatreaktiven Aminogruppen, enthaltend wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C1), die keine ionischen oder ionogenen Gruppen aufweist und/oder eine aminofunktionellen Verbindung C2), die ionische oder ionogene Gruppen aufweist,

25

D) gegebenenfalls weiteren hydrophilisierenden Komponenten, die unterschiedlich sind von C2),

- 65 -

- E) gegebenenfalls hydroxyfunktionellen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 399 mol/g,
- F) gegebenenfalls einer Verbindung, die genau eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, oder einer Verbindung, die mehr als eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, wobei nur eine der isocyanatreaktiven Gruppen unter den gewählten Umsetzungsbedingungen mit den in der Reaktionsmischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagiert und
- G) gegebenenfalls einer aliphatischen Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $> 2,6$ und ≤ 4 ,
- 10 wobei der Polyurethanharnstoff mindestens eine der Komponenten C2) oder D) aufweist, und wobei der Polyurethanharnstoff Carboxygruppen oder Carboxylatgruppen aufweist.
12. Eine Verwendung der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit von Frisuren.
13. Ein Verfahren zur Gestaltung einer Frisur mit mindestens den Schritten:
- 15 F1) Behandeln des Haares eines Anwenders mit einer Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10;
- F2) gegebenenfalls Wärmebehandeln des Haares des Anwenders, wobei Schritt F2) vor und/oder nach Schritt F1) erfolgen kann;
- F3) Formen des Haares zu einer Frisur;
- 20 F4) gegebenenfalls Trocknen des Haares;
- F5) gegebenenfalls in Kontaktbringen des Haares mit Wasser;
- F6) gegebenenfalls mindestens einmaliges Wiederholen mindestens eines Teils der Schritte F4) und F5.
14. Ein Verfahren zur Herstellung einer Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung mindestens mit
- 25 den Schritten:
- i. Herstellen eines Polyurethanharnstoff (V1) aus einem isocyanatgruppenhaltigen Prepolymer a., welches erhältlich ist aus der Reaktion von mindestens den Komponenten
- A) mindestens einem Polyisocyanat mit einer Funktionalität von $\geq 1,5$ bis ≤ 6 ; mit

- 66 -

B) mindestens einem Polyol mit einer Funktionalität von $\geq 1,5$ bis ≤ 6 ;

ii. Umsetzen des Prepolymer a. mit mindestens

C) einer Mischung C) aus primären und/oder sekundären aminofunktionelle Verbindung C1) und aus primären und/oder sekundären Diaminverbindungen C2) zu dem Polyurethanharnstoff (V1);

iii. Mischen des Polyurethanharnstoffs (V1) mit mindestens einem Polycarbodiimid (V2), hergestellt aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten, unter Erhalt der Frisur-stabilisierenden Zusammensetzung.

15. Ein Kit, aufweisend mindestens die Komponenten:

(V3) einen Polyurethanharnstoff, welcher erhältlich ist durch Umsetzung von wenigstens

A) einer Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $\geq 1,8$ und $\leq 2,6$,

B) einer polymeren Polyol-Komponente,

C) einer aminofunktionellen Kettenverlängerer-Komponente mit mindestens 2 isocyanatreaktiven Aminogruppen, enthaltend wenigstens eine aminofunktionelle Verbindung C1), die keine ionischen oder ionogenen Gruppen aufweist und/oder eine aminofunktionelle Verbindung C2), die ionische oder ionogene Gruppen aufweist,

D) gegebenenfalls weiteren hydrophilisierenden Komponenten, die unterschiedlich sind von C2),

E) gegebenenfalls hydroxyfunktionellen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 399 mol/g,

F) gegebenenfalls einer Verbindung, die genau eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, oder einer Verbindung, die mehr als eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist, wobei nur eine der isocyanat reaktiven Gruppen unter den gewählten Umsetzungsbedingungen mit den in der Reaktionsmischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagiert und

G) gegebenenfalls einer aliphatischen Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von $> 2,6$ und ≤ 4 ,

wobei mindestens eine der Komponenten C2) oder D) in dem Klebstoff enthalten ist,

- 67 -

wobei die Polyurethanharnstoff-Dispersion Carboxygruppen oder Carboxylatgruppen aufweist

sowie

(V4) eine Polycarbodiimid-Komponente, hergestellt aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/054572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>A61Q 5/00</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/87</i> (2006.01)i; <i>C08L 75/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 79/00</i> (2006.01)i		
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) A61Q; A61K; C08L		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 0208327 A1 (NOVEON IP HOLDINGS CORP [US]) 31 January 2002 (2002-01-31) page 28, lines 1,2; claim 32; examples 1-3,17-19,25,26	1-15
X	EP 2028205 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 25 February 2009 (2009-02-25) examples 1-5	11
X	US 6613314 B1 (ROLLAT ISABELLE [FR] ET AL) 02 September 2003 (2003-09-02) claim 1; examples 62-64	11
X	WO 2010133660 A2 (OREAL [FR]; FEUILLETTE LAETITIA [FR]) 25 November 2010 (2010-11-25) pages 47-49	11
X	WO 2010133658 A2 (OREAL [FR]; FEUILLETTE LAETITIA [FR]) 25 November 2010 (2010-11-25) pages 51-60	11
X	EP 1970391 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 17 September 2008 (2008-09-17) example 7	11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 April 2019		Date of mailing of the international search report 06 May 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Lanz, Sandra Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/054572

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10103510 A1 (SEIKOH CHEMICAL CO [JP]) 23 August 2001 (2001-08-23) examples 1-3,8,9	1-11,14,15
A	EP 0628582 A2 (ROHM & HAAS [US]) 14 December 1994 (1994-12-14) example 6	1-15
X	WO 2012068059 A1 (LUBRIZOL ADVANCED MAT INC [US]; SNOW GEORGE E [US]) 24 May 2012 (2012-05-24) examples 1,2,4,7,8	1-11,14,15
A	JP 2016166105 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 15 September 2016 (2016-09-15) paragraph [0126]	1-15
X	EP 2332998 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 15 June 2011 (2011-06-15) example 33; table V	1-11,14,15
A	JP 3794444 B2 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 05 July 2006 (2006-07-05) paragraph [0193]	1-15
X	DE 102009049630 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BENECKE KALIKO AG [DE]) 21 April 2011 (2011-04-21) paragraphs [0073], [0074], [0076], [0077]	11
X	DE 102010015246 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BENECKE KALIKO AG [DE]) 20 October 2011 (2011-10-20) paragraphs [0079], [0080], [0082]	11
X	EP 3101172 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 07 December 2016 (2016-12-07) paragraph [0147]; example 3	1-11,14,15
A	EP 2186841 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 19 May 2010 (2010-05-19) paragraph [0095]	1-15
X	EP 3211132 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 30 August 2017 (2017-08-30) paragraphs [0215] - [0217]	11
X	EP 3073010 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 28 September 2016 (2016-09-28) paragraph [0184]	11
X	US 6235384 B1 (VOSS PETER A [US] ET AL) 22 May 2001 (2001-05-22) examples 2,3	1-11,14,15
X	EP 2602273 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS [JP]) 12 June 2013 (2013-06-12) paragraphs [0105], [0106], [0123]	11
X	EP 1591502 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 02 November 2005 (2005-11-02) example 5	11
X	WO 2014010524 A1 (TATSUTA DENSEN KK [JP]) 16 January 2014 (2014-01-16) examples 36,40	1-11,14,15
A	JP 2000336125 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 05 December 2000 (2000-12-05) paragraph [0040]	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/054572

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	0208327	A1	31 January 2002	AT	325837	T	15 June 2006
				AU	2454902	A	05 February 2002
				DE	60119526	T2	03 May 2007
				EP	1301564	A1	16 April 2003
				ES	2262693	T3	01 December 2006
				JP	5508655	B2	04 June 2014
				JP	2004504464	A	12 February 2004
				KR	20030068534	A	21 August 2003
				MX	PA03000515	A	14 October 2003
				TW	I258489	B	21 July 2006
				US	2002028875	A1	07 March 2002
				WO	0208327	A1	31 January 2002
				EP	2028205	A1	25 February 2009
CA	2637869	A1	08 February 2009				
CN	101361701	A	11 February 2009				
EP	2028205	A1	25 February 2009				
JP	5410049	B2	05 February 2014				
JP	2009046673	A	05 March 2009				
KR	20090015842	A	12 February 2009				
TW	200914058	A	01 April 2009				
US	7452525	B1	18 November 2008				
US	2009041689	A1	12 February 2009				
US	6613314	B1	02 September 2003	AU	8238701	A	13 February 2002
				EP	1307177	A2	07 May 2003
				JP	2004515466	A	27 May 2004
				US	6613314	B1	02 September 2003
				US	2004141942	A1	22 July 2004
				WO	0209655	A2	07 February 2002
WO	2010133660	A2	25 November 2010	EP	2432448	A2	28 March 2012
				WO	2010133660	A2	25 November 2010
WO	2010133658	A2	25 November 2010	EP	2432449	A2	28 March 2012
				WO	2010133658	A2	25 November 2010
EP	1970391	A2	17 September 2008	AT	509970	T	15 June 2011
				CA	2625135	A1	14 September 2008
				CN	101264048	A	17 September 2008
				EP	1970391	A2	17 September 2008
				ES	2365180	T3	23 September 2011
				JP	5456982	B2	02 April 2014
				JP	2008231424	A	02 October 2008
				US	2008226569	A1	18 September 2008
				US	2009022678	A1	22 January 2009
				DE	10103510	A1	23 August 2001
JP	4050438	B2	20 February 2008				
JP	2001207111	A	31 July 2001				
US	2001011114	A1	02 August 2001				
EP	0628582	A2	14 December 1994	AU	682346	B2	02 October 1997
				CA	2123846	A1	12 December 1994
				CN	1105688	A	26 July 1995
				DE	69426950	D1	03 May 2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/054572

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				DE	69426950	T2	13 September 2001
				EP	0628582	A2	14 December 1994
				IL	109821	A	22 February 1998
				JP	H0753918	A	28 February 1995
				RU	2135525	C1	27 August 1999
				US	5574083	A	12 November 1996
WO	2012068059	A1	24 May 2012	CN	103270066	A	28 August 2013
				MY	161156	A	14 April 2017
				TW	201225866	A	01 July 2012
				US	2013225755	A1	29 August 2013
				WO	2012068059	A1	24 May 2012
JP	2016166105	A	15 September 2016	JP	6409626	B2	24 October 2018
				JP	2016166105	A	15 September 2016
EP	2332998	A1	15 June 2011	CN	102161743	A	24 August 2011
				EP	2332998	A1	15 June 2011
				JP	5813947	B2	17 November 2015
				JP	2011140647	A	21 July 2011
				JP	2015163714	A	10 September 2015
				KR	20110068909	A	22 June 2011
				TW	201125884	A	01 August 2011
				US	2011306724	A1	15 December 2011
JP	3794444	B2	05 July 2006	JP	3794444	B2	05 July 2006
				JP	H10212404	A	11 August 1998
DE	102009049630	A1	21 April 2011	NONE			
DE	102010015246	A1	20 October 2011	NONE			
EP	3101172	A1	07 December 2016	CN	105940154	A	14 September 2016
				EP	3101172	A1	07 December 2016
				JP	WO2015115290	A1	23 March 2017
				KR	20160114069	A	04 October 2016
				TW	201538627	A	16 October 2015
				US	2017183814	A1	29 June 2017
				WO	2015115290	A1	06 August 2015
EP	2186841	A1	19 May 2010	AU	2009316015	A1	20 May 2010
				BR	PI0921821	A2	12 January 2016
				CA	2743412	A1	20 May 2010
				CN	102216359	A	12 October 2011
				EP	2186841	A1	19 May 2010
				EP	2356163	A1	17 August 2011
				ES	2618154	T3	21 June 2017
				JP	5631888	B2	26 November 2014
				JP	2012508798	A	12 April 2012
				KR	20110090928	A	10 August 2011
				PL	2356163	T3	30 June 2017
				RU	2011123671	A	20 December 2012
				TW	201035142	A	01 October 2010
				UA	103910	C2	10 December 2013
				US	2011244228	A1	06 October 2011
				WO	2010054759	A1	20 May 2010
EP	3211132	A1	30 August 2017	CN	107002351	A	01 August 2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/054572

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)			Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)		
					EP	3211132	A1				30 August 2017	
					JP	WO2016063761	A1				03 August 2017	
					KR	20170072893	A				27 June 2017	
					TW	201623732	A				01 July 2016	
					US	2017350069	A1				07 December 2017	
					WO	2016063761	A1				28 April 2016	
EP	3073010	A1	28 September 2016		CN	105745375	A				06 July 2016	
					EP	3073010	A1				28 September 2016	
					JP	WO2015076204	A1				16 March 2017	
					KR	20160088330	A				25 July 2016	
					TW	201527344	A				16 July 2015	
					US	2016289890	A1				06 October 2016	
					WO	2015076204	A1				28 May 2015	
US	6235384	B1	22 May 2001		CA	2239718	A1				04 December 1999	
					US	6235384	B1				22 May 2001	
EP	2602273	A1	12 June 2013		CN	103068873	A				24 April 2013	
					EP	2602273	A1				12 June 2013	
					JP	5013233	B2				29 August 2012	
					JP	WO2012017724	A1				03 October 2013	
					KR	20130098895	A				05 September 2013	
					TW	201211091	A				16 March 2012	
					US	2013136913	A1				30 May 2013	
					WO	2012017724	A1				09 February 2012	
EP	1591502	A1	02 November 2005		CA	2504957	A1				27 October 2005	
					CN	1690146	A				02 November 2005	
					EP	1591502	A1				02 November 2005	
					ES	2436751	T3				07 January 2014	
					JP	2005314703	A				10 November 2005	
					KR	20060046699	A				17 May 2006	
					MX	PA05004424	A				23 November 2005	
					SI	1591502	T1				31 March 2014	
					US	2005238815	A1				27 October 2005	
					US	2008242757	A1				02 October 2008	
WO	2014010524	A1	16 January 2014		CN	104487534	A				01 April 2015	
					JP	5976112	B2				23 August 2016	
					JP	WO2014010524	A1				23 June 2016	
					KR	20150035604	A				06 April 2015	
					TW	201418406	A				16 May 2014	
					WO	2014010524	A1				16 January 2014	
JP	2000336125	A	05 December 2000		NONE							

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61Q5/00 A61K8/87 C08L75/00 C08L79/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61Q A61K C08L		
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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/08327 A1 (NOVEON IP HOLDINGS CORP [US]) 31. Januar 2002 (2002-01-31) Seite 28, Zeilen 1,2; Anspruch 32; Beispiele 1-3,17-19,25,26 -----	1-15
X	EP 2 028 205 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 25. Februar 2009 (2009-02-25) Beispiele 1-5 -----	11
X	US 6 613 314 B1 (ROLLAT ISABELLE [FR] ET AL) 2. September 2003 (2003-09-02) Anspruch 1; Beispiele 62-64 -----	11
X	WO 2010/133660 A2 (OREAL [FR]; FEUILLETTE LAETITIA [FR]) 25. November 2010 (2010-11-25) Seiten 47-49 ----- -/--	11
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. April 2019		06/05/2019
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 Lanz, Sandra

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/133658 A2 (OREAL [FR]; FEUILLETTE LAETITIA [FR]) 25. November 2010 (2010-11-25) Seiten 51-60 -----	11
X	EP 1 970 391 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 17. September 2008 (2008-09-17) Beispiel 7 -----	11
X	DE 101 03 510 A1 (SEIKOH CHEMICAL CO [JP]) 23. August 2001 (2001-08-23) Beispiele 1-3,8,9 -----	1-11,14, 15
A	EP 0 628 582 A2 (ROHM & HAAS [US]) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) Beispiel 6 -----	1-15
X	WO 2012/068059 A1 (LUBRIZOL ADVANCED MAT INC [US]; SNOW GEORGE E [US]) 24. Mai 2012 (2012-05-24) Beispiele 1,2,4,7,8 -----	1-11,14, 15
A	JP 2016 166105 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 15. September 2016 (2016-09-15) Absatz [0126] -----	1-15
X	EP 2 332 998 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 15. Juni 2011 (2011-06-15) Beispiel 33; Tabelle V -----	1-11,14, 15
A	JP 3 794444 B2 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 5. Juli 2006 (2006-07-05) Absatz [0193] -----	1-15
X	DE 10 2009 049630 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BENECKE KALIKO AG [DE]) 21. April 2011 (2011-04-21) Absätze [0073], [0074], [0076], [0077] -----	11
X	DE 10 2010 015246 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BENECKE KALIKO AG [DE]) 20. Oktober 2011 (2011-10-20) Absätze [0079], [0080], [0082] -----	11
X	EP 3 101 172 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 7. Dezember 2016 (2016-12-07) Absatz [0147]; Beispiel 3 -----	1-11,14, 15
A	EP 2 186 841 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 19. Mai 2010 (2010-05-19) Absatz [0095] -----	1-15
X	EP 3 211 132 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 30. August 2017 (2017-08-30) Absätze [0215] - [0217] -----	11
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 3 073 010 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 28. September 2016 (2016-09-28) Absatz [0184] -----	11
X	US 6 235 384 B1 (VOSS PETER A [US] ET AL) 22. Mai 2001 (2001-05-22) Beispiele 2,3 -----	1-11,14, 15
X	EP 2 602 273 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS [JP]) 12. Juni 2013 (2013-06-12) Absätze [0105], [0106], [0123] -----	11
X	EP 1 591 502 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 2. November 2005 (2005-11-02) Beispiel 5 -----	11
X	WO 2014/010524 A1 (TATSUTA DENSEN KK [JP]) 16. Januar 2014 (2014-01-16) Beispiele 36,40 -----	1-11,14, 15
A	JP 2000 336125 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Absatz [0040] -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/054572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0208327	A1	31-01-2002	AT 325837 T 15-06-2006
			AU 2454902 A 05-02-2002
			DE 60119526 T2 03-05-2007
			EP 1301564 A1 16-04-2003
			ES 2262693 T3 01-12-2006
			JP 5508655 B2 04-06-2014
			JP 2004504464 A 12-02-2004
			KR 20030068534 A 21-08-2003
			MX PA03000515 A 14-10-2003
			TW I258489 B 21-07-2006
			US 2002028875 A1 07-03-2002
WO 0208327 A1 31-01-2002			
EP 2028205	A1	25-02-2009	BR PI0803505 A2 12-05-2009
			CA 2637869 A1 08-02-2009
			CN 101361701 A 11-02-2009
			EP 2028205 A1 25-02-2009
			JP 5410049 B2 05-02-2014
			JP 2009046673 A 05-03-2009
			KR 20090015842 A 12-02-2009
			TW 200914058 A 01-04-2009
			US 7452525 B1 18-11-2008
			US 2009041689 A1 12-02-2009
US 6613314	B1	02-09-2003	AU 8238701 A 13-02-2002
			EP 1307177 A2 07-05-2003
			JP 2004515466 A 27-05-2004
			US 6613314 B1 02-09-2003
			US 2004141942 A1 22-07-2004
			WO 0209655 A2 07-02-2002
WO 2010133660	A2	25-11-2010	EP 2432448 A2 28-03-2012
			WO 2010133660 A2 25-11-2010
WO 2010133658	A2	25-11-2010	EP 2432449 A2 28-03-2012
			WO 2010133658 A2 25-11-2010
EP 1970391	A2	17-09-2008	AT 509970 T 15-06-2011
			CA 2625135 A1 14-09-2008
			CN 101264048 A 17-09-2008
			EP 1970391 A2 17-09-2008
			ES 2365180 T3 23-09-2011
			JP 5456982 B2 02-04-2014
			JP 2008231424 A 02-10-2008
			US 2008226569 A1 18-09-2008
			US 2009022678 A1 22-01-2009
DE 10103510	A1	23-08-2001	DE 10103510 A1 23-08-2001
			JP 4050438 B2 20-02-2008
			JP 2001207111 A 31-07-2001
			US 2001011114 A1 02-08-2001
EP 0628582	A2	14-12-1994	AU 682346 B2 02-10-1997
			CA 2123846 A1 12-12-1994
			CN 1105688 A 26-07-1995
			DE 69426950 D1 03-05-2001
			DE 69426950 T2 13-09-2001
			EP 0628582 A2 14-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/054572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		IL 109821 A	22-02-1998
		JP H0753918 A	28-02-1995
		RU 2135525 C1	27-08-1999
		US 5574083 A	12-11-1996

WO 2012068059 A1	24-05-2012	CN 103270066 A	28-08-2013
		MY 161156 A	14-04-2017
		TW 201225866 A	01-07-2012
		US 2013225755 A1	29-08-2013
		WO 2012068059 A1	24-05-2012

JP 2016166105 A	15-09-2016	JP 6409626 B2	24-10-2018
		JP 2016166105 A	15-09-2016

EP 2332998 A1	15-06-2011	CN 102161743 A	24-08-2011
		EP 2332998 A1	15-06-2011
		JP 5813947 B2	17-11-2015
		JP 2011140647 A	21-07-2011
		JP 2015163714 A	10-09-2015
		KR 20110068909 A	22-06-2011
		TW 201125884 A	01-08-2011
		US 2011306724 A1	15-12-2011

JP 3794444 B2	05-07-2006	JP 3794444 B2	05-07-2006
		JP H10212404 A	11-08-1998

DE 102009049630 A1	21-04-2011	KEINE	

DE 102010015246 A1	20-10-2011	KEINE	

EP 3101172 A1	07-12-2016	CN 105940154 A	14-09-2016
		EP 3101172 A1	07-12-2016
		JP W02015115290 A1	23-03-2017
		KR 20160114069 A	04-10-2016
		TW 201538627 A	16-10-2015
		US 2017183814 A1	29-06-2017
		WO 2015115290 A1	06-08-2015

EP 2186841 A1	19-05-2010	AU 2009316015 A1	20-05-2010
		BR PI0921821 A2	12-01-2016
		CA 2743412 A1	20-05-2010
		CN 102216359 A	12-10-2011
		EP 2186841 A1	19-05-2010
		EP 2356163 A1	17-08-2011
		ES 2618154 T3	21-06-2017
		JP 5631888 B2	26-11-2014
		JP 2012508798 A	12-04-2012
		KR 20110090928 A	10-08-2011
		PL 2356163 T3	30-06-2017
		RU 2011123671 A	20-12-2012
		TW 201035142 A	01-10-2010
		UA 103910 C2	10-12-2013
		US 2011244228 A1	06-10-2011
		WO 2010054759 A1	20-05-2010

EP 3211132 A1	30-08-2017	CN 107002351 A	01-08-2017
		EP 3211132 A1	30-08-2017
		JP W02016063761 A1	03-08-2017

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/054572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		KR 20170072893 A	27-06-2017
		TW 201623732 A	01-07-2016
		US 2017350069 A1	07-12-2017
		WO 2016063761 A1	28-04-2016
EP 3073010	A1 28-09-2016	CN 105745375 A	06-07-2016
		EP 3073010 A1	28-09-2016
		JP WO2015076204 A1	16-03-2017
		KR 20160088330 A	25-07-2016
		TW 201527344 A	16-07-2015
		US 2016289890 A1	06-10-2016
		WO 2015076204 A1	28-05-2015
US 6235384	B1 22-05-2001	CA 2239718 A1	04-12-1999
		US 6235384 B1	22-05-2001
EP 2602273	A1 12-06-2013	CN 103068873 A	24-04-2013
		EP 2602273 A1	12-06-2013
		JP 5013233 B2	29-08-2012
		JP WO2012017724 A1	03-10-2013
		KR 20130098895 A	05-09-2013
		TW 201211091 A	16-03-2012
		US 2013136913 A1	30-05-2013
		WO 2012017724 A1	09-02-2012
EP 1591502	A1 02-11-2005	CA 2504957 A1	27-10-2005
		CN 1690146 A	02-11-2005
		EP 1591502 A1	02-11-2005
		ES 2436751 T3	07-01-2014
		JP 2005314703 A	10-11-2005
		KR 20060046699 A	17-05-2006
		MX PA05004424 A	23-11-2005
		SI 1591502 T1	31-03-2014
		US 2005238815 A1	27-10-2005
		US 2008242757 A1	02-10-2008
WO 2014010524	A1 16-01-2014	CN 104487534 A	01-04-2015
		JP 5976112 B2	23-08-2016
		JP WO2014010524 A1	23-06-2016
		KR 20150035604 A	06-04-2015
		TW 201418406 A	16-05-2014
		WO 2014010524 A1	16-01-2014
JP 2000336125	A 05-12-2000	KEINE	