



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

06-127979

54. TÍTULO

*Agente de limpieza para el cabello con
siliconas aminofuncionales.*

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

A61K 9

71. SOLICITANTE

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien

DOMICILIO

Düsseldorf, Alemania

74. APODERADO

Luis Patiño Leyva

22. BOGOTÁ, D. C.,

21 de Diciembre de 2006

S.S.

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE :



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II.

②

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT**
AUF AKTIEN

Dirección: Henkelstrasse 67,
40589 Düsseldorf, Alemania

Nacionalidad o Domicilio: Düsseldorf, Alemania
Lugar de Constitución: Alemania

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **LUIS PATIÑO LEYVA**

Dirección Cra. 11a No. 94-78 – Of. 308

Teléfono: 6161948

Fax: 6163976

E-mail:

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número 2.930.616 TP 2698

④

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: **GODDINGER Dieter**

Dirección: Dorfstrasse 170 C,

Nacionalidad o Domicilio: 25336 Klein Nerdende, Alemania

⑤ **PCT (86)**

Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/001752

Fecha Febrero 19 de 2005

Publicación Internacional No. WO 2006/000257 A1

Fecha Enero 5 de 2006

⑥

Título (54) AGENTE DE LIMPIEZA PARA EL CABELLO CON SILICONAS AMINOFUNCIONALES.

⑦

Clasificación Internacional (51) A61K 7/06

⑧

PRIORIDAD:

SI



NO



(33) País de Origen

Alemania

(32) Fecha

Junio 25 de 2004

(31) Número de Solicitud

10 2004 030 885.3

⑨

Comprobante de pago 06 – 96,244

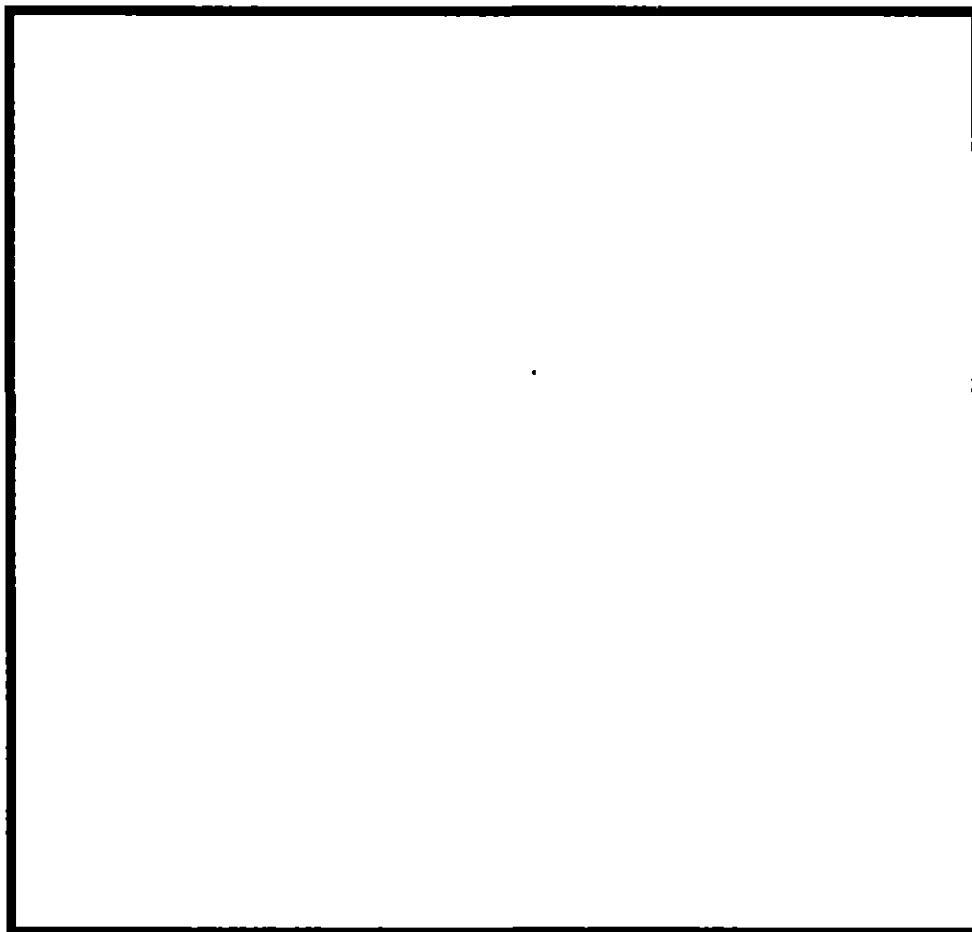
Fecha Diciembre 15 de 2006

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario , ver reverso de esta página.

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredite existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros Reporte de Búsqueda Internacional.

(11) FIGURA CARACTERISTICA



(12) Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUIS PATIÑO LEYVA

FIRMA: 

C.C. 2.930.616 Bogotá T.P. 2008

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario , ver reverso de esta página.

Continuación nombre, dirección y domicilio de inventores:

<u>Nombre</u>	<u>Dirección</u>	<u>Domicilio</u>
SCHULEZUR WIESCHE Erik	Kremper Str. 7,	20251 Hamburgo, Alemania
KRUEGER Marcus	Meerweinstrasse 14,	22303 Hamburgo, Alemania
LIEBELT Wibke	Tieloh 57,	22307 Hamburgo, Alemania
SCHRÖDER Thomas	Ruhwinkel 14	22393 Hamburgo, Alemania

Otros anexos que se acompañan a la solicitud.

Copia Formularios PCT/RO/101/ correspondiente a la solicitud internacional, con su traducción al castellano.

Copia formulario PCT/RO/105 correspondiente a la notificación de la referencia internacional y de la fecha de presentación internacional.

Copia formulario PCT/IB/304 correspondiente a la notificación relativa al envío o transmisión del documento de prioridad, con su traducción al castellano.

Copia formulario PCT/IB/210 correspondiente al informe de búsqueda internacional con su traducción al castellano.

Copia formulario PCT/IB/306 relativo a la notificación de registro de una modificación, con su traducción al castellano.

Copia formulario PCT/IB/301, correspondiente a la notificación de copia registrada.

Comunicación dirigida por Henkel a la WIPO informando las nuevas direcciones de Wibke Liebelt y Thomas Schröder.

Aclaro que en los folios 57 a 161 aparece la memoria descriptiva tal como fue publicada internacionalmente y en los folios 172 a 251 aparece la memoria descriptiva destinada a entrar en la fase nacional en la cual, por ejemplo se aclara la Reivindicación 14.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-127979-00000-0000
Fed: 2006-12-21 11:16:47 Dep. 2000 NUECREACIONES
Tm. 11 PATENTEYII
Bvs: 378 PASIONACIONAL
Act 411 PRESENTACION For: 253

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 96,244
FECHA : DICIEMBRE 15 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
JAIRO SANCHEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	50109344	14/12/2006	1,510,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

The undersigned Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
acting on behalf of and representing of

, domiciled in

, hereby appoint(s) GUSTAVO HOLLMANN
RESTREPO and/or LUIS PATIÑO LEYVA,
domiciled in Bogotá D.C., Republic of Colombia,
as our true and legal attorney with the necessary
powers:

1) To apply to the administrative, judicial and
police authorities of the Republic of Colombia, in
any instance or appeal, for obtaining registration
of patents, utility models, industrial models, as
well as their assignments, extensions and changes
of name; 2) To prepare, apply for, obtain, execute
and register contracts, licenses, authorizations and
registrations of any kind; 3) To intervene as
plaintiff or defendant, in any instance or appeal,
before any judge, court, tribunal, corporation,
public officer or authority in any judicial,
administrative or police action, caducity and
nullity actions; recovery actions, actions arising
from obtaining and working of license agreements;
actions dealing with unfair competition; criminal
actions; actions claiming indemnity for damages,
complaints or remarks on patent matters; the
performance of precautionary measures, and in
any other similar action, measure or appeal related
to patents.

To this effect, I (we) hereby authorize him to file
applications, make descriptions, protests,
amendments, declarations, oppositions,
cancellations, appeals and claims; to pay taxes,
quotas and liens as provided by Law; to waive or
abandon granted rights or rights in process of
being granted, to receive all kind of documents
and securities; to issue the respective releases and,
in general, to take, before said authorities,
pertinent steps to the above mentioned purposes
and take all measures they may deem advisable to
protect my (our) interests, with all other necessary
legal faculties, and I (we) hereby declare as good
and valid whatever the attorneys should do to my
(our) benefit.

This power comprises the authority to ratify or
confirm on my (our) behalf any action, as well as
the faculty of receiving, conciliating, desisting,
transacting, compromising, substituting and
revoking substitutions, taking notifications, and
appointing judicial or extra-judicial attorneys.

Signed in on this day of of

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien

ppa.

ppa.

Dr. Endres

García

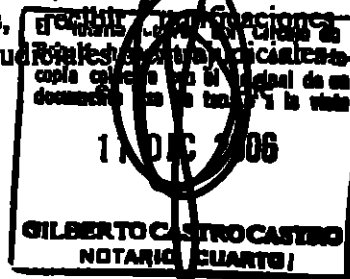
Yo (nosotros)

obrando en nombre propio y representación de
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, con domicilio en Henkelstrasse 47, D-
40191 Düsseldorf, Alemania, nombro(amos) a
GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO y/o LUIS
PATIÑO LEYVA, con domicilio en Bogotá D.C.,
República de Colombia, Cra 11 No. 94-76, Oficina
308, apoderado verdadero y legal con poder especial,
amplio y suficiente:

1) Para recabar de las oficinas y autoridades
colombianas administrativas, judiciales y de policía
en cualquier instancia o recurso, la obtención de
patentes de invención, modelos de utilidad, dibujos y
modelos industriales, así como sus traspasos,
prórrogas y cambios de nombre; 2) Elaborar, tramitar,
solicitar, obtener, realizar, ejecutar y registrar
contratos, licencias, autorizaciones y registros de
cualesquiera clases; 3) Intervenir como demandante o
como demandado en cualquier instancia y recurso y
ante cualquier juez, entidad, corporación, funcionario
público o autoridad en acciones judiciales,
administrativas y de policía; acciones reivindicatorias;
acciones derivadas de la obtención o explotación de
licencias; acciones de competencia desleal, demandas
penales y civiles; acciones de indemnización de
perjuicios, reclamos u observaciones a cualquier
asunto sobre patentes; al ejercicio de medidas
cautelares y cualesquiera otras acciones, medidas o
recursos similares relacionados con patentes.

A este efecto, lo facultamos para elevar solicitudes,
formular descripciones, enmiendas, protestas,
declaraciones, oposiciones, cancelaciones,
apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y
gravámenes prescritos por la Ley; renunciar o
desistir a derechos concedidos o en curso de
concesión; recibir toda clase de documentos y valores
dando al descargo respectivo, y en general, para dar
ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al
efecto indicado y tomar todas las medidas que
creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros)
intereses, con todas las facultades necesarias, y por
este documento desde ahora declaro(amos) válido y
bueno todo cuanto los apoderados hicieren en mi
(nuestro) beneficio.

Este poder comprende la facultad de ratificar, o
confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado, así
como la facultad de recibir, conciliar, desistir,
transigir, comprometer, sustituir y revocar
sustituciones, y nombrar
apoderados judiciales y extrajudiciales.
Firmado en



CERTIFICATION
COMPANIES

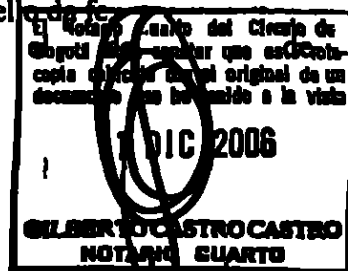
The undersigned Dr. Linnea Grink
certifies: that the preceding signature(s) reading
Max Grink and Dr. Linnea Grink is(are) authentic; that
the signer(s) at present fill(s) the position of
Directors of Henkel KGaA; that he
(they) is (are) empowered to grant this power; and
that said company exists, accomplishes its social
object and is organized in Germany
in accordance with the Laws of Germany.
All the foregoing facts are known to me due to my
having examined the respective documents to
which I attest.

Signed in London on this 7th day of April of 2006



CERTIFICACIÓN
SOCIEDADES

El (la) infrascrito(a) _____
certifica: que la(s) firma(s) que antecede(n) y
dice(n) _____
es(son) auténtica(s); que el(los) signatario(s)
desempeña(n) actualmente el (los) cargo(s) de
_____; que tiene(n) facultad
para otorgar dicho poder, y que dicha compañía
existe, cumple su objeto social y está organizada en
_____ conforme a las Leyes de
_____. Todas los hechos anteriores le
constan, por haber examinado los documentos
respectivos y de todo ello da fe.
Firmado en _____



UR.Nr. 490 / 2004 Dr. L.

ham/AZ: 23670/04

Hiermit beglaubige ich die vor mir anerkannten Unterschriften von

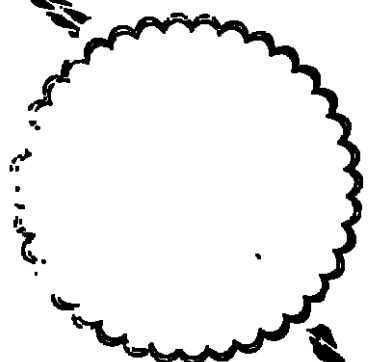
1. Frau Ingeborg Graefe,
 2. Herrn Dr. Helmut Endres,
- beide geschäftsansässig Henkelstraße 67, 40589 Düsseldorf.

Weiterhin bescheinige ich aufgrund Einsichtnahme in das Handelsregister des Amtsgerichtes Düsseldorf HRB 4724 vom 07. April 2004, dass Frau Graefe und Herr Dr. Endres gemeinsam als Prokuristen zur Vertretung der Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien mit dem Sitz in Düsseldorf berechtigt sind.

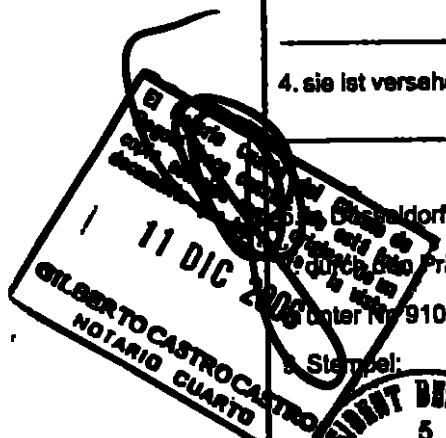
Düsseldorf-Benrath, den 07. April 2004



(Dr. Linnenbrink)
Notar



APOSTILLE (Convention de La Haye du 5 octobre 1961)	
1. Land: Bundesrepublik Deutschland	
Diese öffentliche Urkunde	
2. ist unterschrieben von Notar	<u>Dr. Linnenbrink</u>
3. in seiner Eigenschaft als Notar in Düsseldorf	
4. sie ist versehen mit dem Stempel/Siegel des Notars	
Bestätigt	
6. am:	<u>13. April 2004</u>
10. Unterschrift: In Vertretung <u>Haubrich</u> (Haubrich) Vizepräsidentin des Landgerichts	



8

[Traducción Oficial del Alemán]

Registro Notarial No. 490/2004 Dr.L

Autentico oficialmente las firmas que aparecen anteriormente, las cuales fueron reconocidas en mi presencia como las suyas propias por

1. Señora Ingeborg Graefe,
2. Señor Dr. Helmut Endres

ambos con domicilio comercial en Henkelstraße 67, 40589 Düsseldorf.

Al mismo tiempo, después de la revisión llevada a cabo en el Registro Comercial HRB 4724 del Juzgado Municipal de Düsseldorf el día 07 de Abril del 2004, certifico que la Señora Graefe y el Señor Dr. Endres está autorizados en su calidad de Apoderados para representar conjuntamente a la compañía Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien domiciliada en Düsseldorf.

Düsseldorf-Benrath, 07 de Abril del 2004

Dr. Linnenbrink, Notario en Frankfurt Düsseldorf
(Firma y Sello Oficial)

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por: El Notario Dr. Linnenbrink
3. En su calidad de: Notario en Düsseldorf
4. Y lleva el sello: Del mencionado Notario

Confirmado

5. En: Düsseldorf
6. El día: 13 de Abril del 2004
7. Por: El Presidente del Tribunal Regional
8. Bajo el No.: 9101 Ea - 1249/2004
9. Sello: EL PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL DÜSSELDORF
10. Firma: en representación: Haubrich,
Vicepresidente del Tribunal Regional

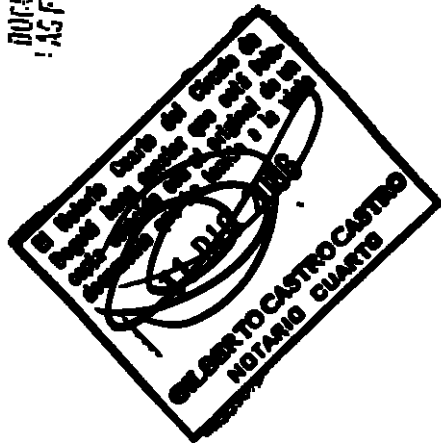


ADOLF WATZKE
Traductor Oficial
Res. 2433 Minist. Justicia

JUN 17 1963
 JEFFERSON
 SANTIAGO DE LOS CABALLEROS

10015 10015

10015 10015
 10015 10015
 10015 10015



(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
5. Januar 2006 (05.01.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/000257 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001752

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Februar 2005 (19.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 030 885.3 25. Juni 2004 (25.06.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG [DE/DE]; Hohenzollernring 127-129, 22763 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GODDINGER, Dieter [DE/DE]; Dorfstrasse 170 C, 25336 Klein Nordende (DE). SCHULE ZUR WIESCHE, Erik [DE/DE]; Kremper Str. 7, 20251 Hamburg (DE). KRUEGER, Marcus [DE/DE]; Meerweinstrasse 14, 22303 Hamburg (DE). LIEBELT, Wibke [DE/DE]; Ortsteinweg 1c, 22159 Hamburg (DE). SCHRÖDER, Thomas [DE/DE]; Heimstädtenstrasse 23g, 22523 Hamburg (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: HAIR CLEANING AGENTS CONTAINING AMINO-FUNCTIONAL SILICONES

(54) Bezeichnung: HAARREINIGUNGSMITTEL MIT AMINOFUNKTIONELLEN SILICONEN

(57) Abstract: The invention relates to cosmetic preparations, in particular hair conditioning agents, containing at least one anionic surfactant, at least one amino-functional silicon and at least one polyhydroxy compound comprising at least 2 OH-groups. The weight ratio of amino-functional silicones in relation to polyhydroxy compounds is 1: 1 to 100: 1.

(57) Zusammenfassung: Es werden kosmetische Zubereitungen, insbesondere haarkonditionierende Mittel beschreiben, die mindestens ein Aniontensid, mindestens ein aminofunktionelles Silikon und mindestens eine Polyhydroxyverbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen, enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von aminofunktionellen Silikon zu Polyhydroxyverbindungen 1 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

WO 2006/000257 A1

"Haarreinigungsmittel mit aminofunktionellen Siliconen"

Die Erfindung betrifft Haarreinigungsmittel enthaltend aminofunktionelle Silicone sowie die Verwendung dieser Mittel zur Reinigung und/oder Pflege von Haut und Haar.

Die kosmetische Behandlung von Haut und Haaren ist ein wichtiger Bestandteil der menschlichen Körperpflege. So wird menschliches Haar heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Sieht man von den Blondiemitteln, die eine oxidative Aufhellung der Haare durch Abbau der natürlichen Haarfarbstoffe bewirken, ab, so sind im Bereich der Haarfärbung im wesentlichen drei Typen von Haarfärbemitteln von Bedeutung:

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muß aber üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von

Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet. Weisen die im Verlauf der Farbausbildung gebildeten bzw. direkt eingesetzten Farbstoffe deutlich unterschiedliche Echtheiten (z. B. UV-Stabilität, Schweißechtheit, Waschechtheit etc.) auf, so kann es mit der Zeit zu einer erkennbaren und daher unerwünschten Farbverschiebung kommen. Dieses Phänomen tritt verstärkt auf, wenn die Frisur Haare oder Haarzonen unterschiedlichen Schädigungsgrades aufweist. Ein Beispiel dafür sind lange Haare, bei denen die lange Zeit allen möglichen Umwelteinflüssen ausgesetzten Haarspitzen in der Regel deutlich stärker geschädigt sind als die relativ frisch nachgewachsenen Haarzonen.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooen in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so daß dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare "Entfärbung" eintritt.

Schließlich hat in jüngster Zeit ein neuartiges Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufgebracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. In solchen Verfahren wird beispielsweise 5,6-Dihydroxyindolin als Farbstoffvorprodukt eingesetzt. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so daß auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muß. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die

Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten, insbesondere spezieller Oxidationsfarbstoffvorprodukte, erzielt werden.

Nicht zuletzt durch die starke Beanspruchung der Haare, beispielsweise durch das Färben oder Dauerwellen als auch durch die Reinigung der Haare mit Shampoos und durch Umweltbelastungen, nimmt die Bedeutung von Pflegeprodukten mit möglichst langanhaltender Wirkung zu. Derartige Pflegemittel beeinflussen die natürliche Struktur und die Eigenschaften der Haare. So können anschließend an solche Behandlungen beispielsweise die Naß- und Trockenkämmbarkeit des Haares, der Halt und die Fülle des Haares optimiert sein oder die Haare vor erhöhtem Spliß geschützt sein.

Es ist daher seit langem üblich, die Haare einer speziellen Nachbehandlung zu unterziehen. Dabei werden, üblicherweise in Form einer Spülung, die Haare mit speziellen Wirkstoffen, beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen oder speziellen Polymeren, behandelt. Durch diese Behandlung werden je nach Formulierung die Kämmbarkeit, der Halt und die Fülle der Haare verbessert und die Splißrate verringert.

Weiterhin wurden in jüngster Zeit sogenannte Kombinationspräparate entwickelt, um den Aufwand der üblichen mehrstufigen Verfahren, insbesondere bei der direkten Anwendung durch Verbraucher, zu verringern.

Diese Präparate enthalten neben den üblichen Komponenten, beispielsweise zur Reinigung der Haare, zusätzlich Wirkstoffe, die früher den Haarnachbehandlungsmitteln vorbehalten waren. Der Konsument spart somit einen Anwendungsschritt; gleichzeitig wird der Verpackungsaufwand verringert, da ein Produkt weniger gebraucht wird.

Die zur Verfügung stehenden Wirkstoffe sowohl für separate Nachbehandlungsmittel als auch für Kombinationspräparate wirken im allgemeinen bevorzugt an der Haaroberfläche. So sind Wirkstoffe bekannt, welche dem Haar Glanz, Halt, Fülle, bessere Naß- oder Trockenkämmbarkeiten verleihen oder dem Spliß vorbeugen. Genauso bedeutend wie das äußere Erscheinungsbild der Haare ist jedoch der innere strukturelle Zusammenhalt der Haarfasern, der insbesondere bei oxidativen und reduktiven Prozessen wie Färbung und Dauerwellen stark beeinflußt werden kann.

Die bekannten Wirkstoffe können jedoch nicht alle Bedürfnisse in ausreichendem Maße abdecken. Es besteht daher weiterhin ein Bedarf nach Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen für kosmetische Mittel mit guten pflegenden Eigenschaften und guter biologischer Abbaubarkeit. Insbesondere in farbstoff- und/oder elektrolythaltigen Formulierungen besteht Bedarf an zusätzlichen pflegenden Wirkstoffen, die sich problemlos in bekannte Formulierungen einarbeiten lassen.

In haarkonditionierenden Mitteln werden neben quartären Ammoniumverbindungen als haarpflegender Komponente in jüngerer Zeit auch Silicone eingesetzt. Unter den Siliconen haben sich die aminofunktionellen Silicone als geeignete Vertreter mit guten Eigenschaften etabliert.

Es wurde nun gefunden, daß besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden, wenn man Aniontenside mit aminofunktionellen Silikonem und Polyhydroxyverbindungen kombiniert. Beim Einsatz dieser Kombination kommt es zu überraschend guten Eigenschaften der behandelten Haut und des Haares, insbesondere zu verbesserten Kämmbarkeiten, zu verbessertem Glanz und zu einer verbesserten Elastizität.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein haarkonditionierendes Mittel, enthaltend

- a) mindestens ein Aniontensid,

- b) mindestens ein aminofunktionelles Silikon,
- c) mindestens eine Polyhydroxyverbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen,

wobei das Gewichtsverhältnis von aminofunktionellen Silikon zu Polyhydroxyverbindungen [b) zu c)] 1 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten eine Wirkstoffkombination aus drei Bestandteilen, wobei die Bestandteile b) und c) innerhalb eines bestimmten Gewichtsverhältnisses zueinander eingesetzt werden. In bevorzugten erfindungsgemäßen Mitteln beträgt das Gewichtsverhältnis von aminofunktionellen Silikon zu Polyhydroxyverbindungen [b) zu c)] 1 : 1 bis 80 : 1, weiter bevorzugt 1,05 : 1 bis 70 : 1, besonders bevorzugt 1,1 : 1 bis 50 : 1 und insbesondere 1,12 : 1 bis 25 : 1.

Die Inhaltsstoffe a) bis c) werden nachfolgend detailliert beschrieben. Soweit nachstehend vom Wirkstoffkomplex (A) gesprochen wird, bezieht sich diese Aussage auf die drei in den erfindungsgemäßen Mitteln zwingend enthaltenen Inhaltsstoffe a), b) und c).

Als Inhaltstoff a) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein anionisches Tensid. Als anionische Tenside (E1) eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen),

- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobornsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobornsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefin-sulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen-glykoether
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen,
- Alkyl- und/oder Alkenyletherphosphate der Formel (E1-I),



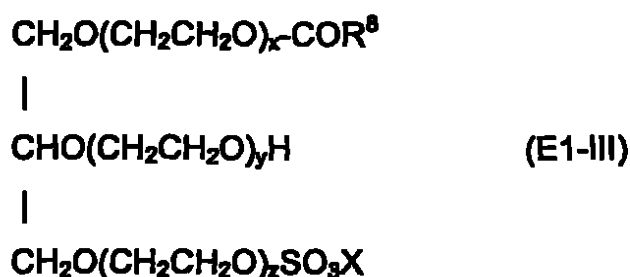
In der R^1 bevorzugt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, einen Rest $(CH_2CH_2O)_nR^2$ oder X, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder $NR^3R^4R^5R^6$, mit R^3 bis R^6 unabhängig voneinander stehend für Wasserstoff oder einen C_1 bis C_4 - Kohlenwasserstoffrest, steht,

- sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester der Formel (E1-II)



in der R^7CO- für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, Alk für CH_2CH_2 , $CHCH_3CH_2$ und/oder CH_2CHCH_3 , n für Zahlen von 0,5 bis 5 und M für ein Kation steht,

- Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate der Formel (E1-III)



in der R^8CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (E1-III) eingesetzt, in der R^8CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, ,

- Amidethercarbonsäuren,
- Kondensationsprodukte aus $C_8 - C_{30}$ - Fettalkoholen mit Proteinhydrolysaten und/oder Aminosäuren und deren Derivaten, welche dem Fachmann als Eiweissfettsäurekondensate bekannt sind, wie beispielsweise die Lamepon® - Typen, Gluadin® - Typen, Hostapon® KCG oder die Amisoft® - Typen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül, Sulfobornsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8

bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobornsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, Monoglycerdisulfate, Alkyl- und Alkenyletherphosphate sowie Eiweissfettsäurekondensate.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.% und insbesondere 6 bis 17 Gew.% Aniontensid(e) enthalten.

Als Inhaltstoff b) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein aminofunktionelles Silikon, d.h. ein Silicon, das mindestens eine (gegebenenfalls substituierte) Aminogruppe aufweist.

Solche Silicone können z.B. durch die Formel



beschrieben werden, wobei in der obigen Formel R ein Kohlenwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen ist, Q ein polarer Rest der allgemeinen Formel $-R^1HZ$ ist, worin R^1 eine zweiwertige, verbindende Gruppe ist, die an Wasserstoff und den Rest Z gebunden ist, zusammengesetzt aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen oder Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffatomen, und Z ein organischer, aminofunktioneller Rest ist, der mindestens eine aminofunktionelle Gruppe enthält; "a" Werte im Bereich von etwa 0 bis etwa 2 annimmt, "b" Werte im Bereich von etwa 1 bis etwa 3 annimmt, "a" + "b" kleiner als oder gleich 3 ist, und "c" eine Zahl im Bereich von etwa 1 bis etwa 3 ist, und x eine Zahl im Bereich von 1 bis etwa 2.000, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 50 und am bevorzugtesten von etwa 3 bis etwa 25 ist, und y eine Zahl im Bereich von etwa 20 bis etwa 10.000, vorzugsweise von etwa 125 bis etwa 10.000 und

am bevorzugtesten von etwa 150 bis etwa 1.000 ist, und M eine geeignete Silicon-Endgruppe ist, wie sie im Stande der Technik bekannt ist, vorzugsweise Trimethylsiloxy. Nicht einschränkende Beispiele der durch R repräsentierten Reste schließen Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Amyl, Isoamyl, Hexyl, Isohexyl und ähnliche; Alkenylreste, wie Vinyl, Halogenvinyl, Alkylvinyl, Allyl, Halogenallyl, Alkylallyl; Cycloalkylreste, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und ähnliche; Phenylreste, Benzylreste, Halogenkohlenwasserstoffreste, wie 3-Chlorpropyl, 4-Brombutyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, Chlorcyclohexyl, Bromphenyl, Chlorphenyl und ähnliche sowie schwefelhaltige Reste, wie Mercaptoethyl, Mercaptopropyl, Mercaptohexyl, Mercaptophenyl und ähnliche ein; vorzugsweise ist R ein Alkylrest, der 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen enthält, und am bevorzugtesten ist R Methyl. Beispiele von R^1 schließen Methylen, Ethylen, Propylen, Hexamethylen, Decamethylen, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, Phenylen, Naphthylen, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2OCH_2-$, $-OCH_2CH_2-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)C(O)OCH_2-$, $-(CH_2)_3CC(O)OCH_2CH_2-$, $-C_6H_4C_6H_4-$, $-C_6H_4CH_2C_6H_4-$; und $-(CH_2)_3C(O)SCH_2CH_2-$ ein.

Z ist ein organischer, aminofunktioneller Rest, enthaltend mindestens eine funktionelle Aminogruppe. Eine mögliche Formel für Z ist $NH(CH_2)_zNH_2$, worin z 1 oder mehr ist. Eine andere mögliche Formel für Z ist $-NH(CH_2)_z(CH_2)_{zz}NH$, worin sowohl z als auch zz unabhängig 1 oder mehr sind, wobei diese Struktur Diamino-Ringstrukturen umfaßt, wie Piperazinyl. Z ist am bevorzugtesten ein $-NHCH_2CH_2NH_2$ -Rest. Eine andere mögliche Formel für Z ist $-N(CH_2)_z(CH_2)_{zz}NX_2$ oder $-NX_2$, worin jedes X von X_2 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und zz 0 ist.

Q ist am bevorzugtesten ein polarer, aminfunktioneller Rest der Formel $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$. In den Formeln nimmt "a" Werte im Bereich von etwa 0 bis etwa 2 an, "b" nimmt Werte im Bereich von etwa 2 bis etwa 3 an, "a" + "b" ist kleiner als oder gleich 3, und "c" ist eine Zahl im Bereich von etwa 1 bis etwa 3. Das molare Verhältnis der $R_aQ_bSiO_{(4-a-b)/2}$ -Einheiten zu den $R_cSiO_{(4-c)/2}$ -

Einheiten liegt im Bereich von etwa 1 : 2 bis 1 : 65, vorzugsweise von etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 65 und am bevorzugtesten von etwa 1 : 15 bis etwa 1 : 20. Werden ein oder mehrere Silicone der obigen Formel eingesetzt, dann können die verschiedenen variablen Substituenten in der obigen Formel bei den verschiedenen Siliconkomponenten, die in der Siliconmischung vorhanden sind, verschieden sein.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ein aminofunktionelles Silikon der Formel (I)



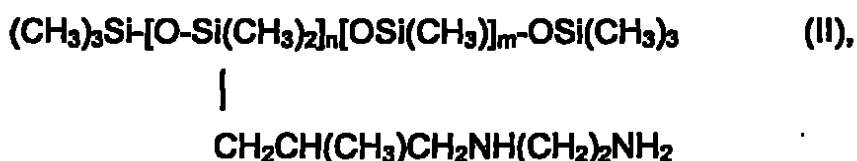
enthalten, worin bedeutet:

- G ist -H, eine Phenylgruppe, -OH, -O-CH₃, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃ ;
- a steht für eine Zahl zwischen 0 und 3, insbesondere 0;
- b steht für eine Zahl zwischen 0 und 1, insbesondere 1,
- m und n sind Zahlen, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt,
- R' ist ein monovalenter Rest ausgewählt aus
 - o -N(R'')-CH₂-CH₂-N(R'')₂
 - o -N(R'')₂
 - o -N⁺(R'')₃A⁻
 - o -N⁺H(R'')₂A⁻
 - o -N⁺H₂(R'')A⁻
 - o -N(R'')-CH₂-CH₂-N⁺R''H₂A⁻,

wobei jedes R'' für gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe -H, -Phenyl, -Benzyl, der C₁₋₂₀-Alkylreste, vorzugsweise

-CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃, steht und A ein Anion repräsentiert, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus Chlorid, Bromid, Iodid oder Methosulfat.

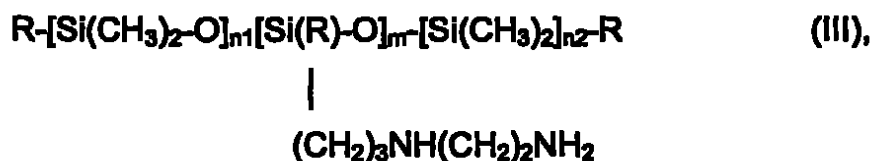
Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ein aminofunktionelles Silikon der Formel (II)



enthalten, worin m und n Zahlen sind, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

Diese Silicone werden nach der INCI-Deklaration als Trimethylsilylamodimethicone bezeichnet.

Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein aminofunktionelles Silikon der Formel (III)



enthalten, worin R für -OH, -O-CH₃ oder eine -CH₃-Gruppe steht und m, n1 und n2 Zahlen sind, deren Summe (m + n1 + n2) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei die Summe (n1 + n2) vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

Diese Silicone werden nach der INCI-Deklaration als Amodimethicone bezeichnet.

Unabhängig davon, welche aminofunktionellen Silicone eingesetzt werden, sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, bei denen das aminofunktionelle Silikon eine Aminzahl oberhalb von 0,25 meq/g, vorzugsweise oberhalb von 0,3 meq/g und insbesondere oberhalb von 0,4 meq/g aufweist. Die Aminzahl steht dabei für die Milli-Äquivalente Amin pro Gramm des aminofunktionellen Silicons. Sie kann durch Titration ermittelt und auch in der Einheit mg KOH/g angegeben werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel enthalten, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.%, besonders bevorzugt 0,25 bis 7,5 Gew.% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.% aminofunktionelle(s) Silikon(e).

Als Inhaltsstoff c) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens eine Polyhydroxyverbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen. Unter diesen Verbindungen sind diejenigen mit 2 bis 12 OH-Gruppen und insbesondere diejenigen mit 2, 3, 4, 5, 6 oder 10 OH-Gruppen bevorzugt.

Polyhydroxyverbindungen mit 2 OH-Gruppen sind beispielsweise Glycol ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) und andere 1,2-Diole wie $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ mit $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20$. Auch 1,3-Diole wie $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ mit $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20$ sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die (n,n+1)- bzw. (n,n+2)-Diole mit nicht endständigen OH-Gruppen können ebenfalls eingesetzt werden.

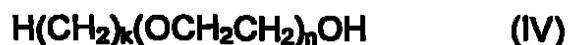
Wichtige Vertreter von Polyhydroxyverbindungen mit 2 OH-Gruppen sind auch die Polyethylen- und Polypropylenglycole.

Unter den Polymhydroxyverbindungen mit 3 OH-Gruppen hat das Glycerin eine herausragende Bedeutung.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, bei denen die Polyhydroxyverbindung ausgewählt ist aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, Xylit und ihren Mischungen.

Unabhängig vom Typ der eingesetzten Polyhydroxyverbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.%, besonders bevorzugt 0,15 bis 3,5 Gew.% und insbesondere 0,3 bis 2,5 Gew.% Polyhydroxyverbindung(en) enthalten.

Mit besonderem Vorzug können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich Polyethylenglycolether der Formel (IV)



enthalten, worin k eine Zahl zwischen 1 und 18 unter besonderer Bevorzugung der Werte 0, 10, 12, 16 und 18 und n eine Zahl zwischen 2 und 20 unter besonderer Bevorzugung der Werte 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 und 14 bedeutet. Bevorzugt sind unter diesen die Alkylderivate des Diethylenglycols, des Triethylenglycols, des Tetraethylenglycols, des Pentaethylenglycols, des Hexaethylenglycols, des Heptaethylenglycols, des Octaethylenglycols, des Nonaethylenglycols, des Decaethylenglycols, des Dodecaethylenglycols und des Tetradecaethylenglycols sowie die Alkylderivate des Dipropylenglycols, des Tripropylenglycols, des Tetrapropylenglycols, des Pentapropylenglycols, des Hexapropylenglycols, des Heptapropylenglycols, des Octapropylenglycols, des Nonapropylenglycols, des Decapropylenglycols, des Dodecapropylenglycols und

des Tetradecapropylenglycols, wobei unter diesen die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Undecyl-, n-Dodecyl- und n-Tetradecyl-Derivate bevorzugt sind.

Es hat sich gezeigt, daß Mischungen „kurzkettiger“ Polyalkylenglycolether mit solchen „langkettiger“ Polyalkylenglycolether Vorteile besitzen. „Kurz- bzw. langkettig“ bezieht sich in diesem Zusammenhang auf den Polymerisationsgrad des Polyalkylenglycols. Besonders bevorzugt sind Mischungen von Polyalkylenglycolethern mit einem Oligomerisierungsgrad von 5 oder weniger mit Polyalkylenglycolethern mit einem Oligomerisierungsgrad von 7 oder mehr. Bevorzugt sind Mischungen von Alkylderivaten des Diethylenglycols, des Triethylenglycols, des Tetraethylenglycols, des Pentathylenglycols, des Dipropylenglycols, des Tripropylenglycols, des Tetrapropylenglycols oder des Pentapropylenglycols mit Alkylderivaten des Hexaethylenglycols, des Heptaethylenglycols, des Octaethylenglycols, des Nonaethylenglycols, des Decaethylenglycols, des Dodecaethylenglycols, des Hexapropylenglycols, des Heptapropylenglycols, des Octapropylenglycols, des Nonapropylenglycols, des Decapropylenglycols, des Dodecapropylenglycols oder des Tetradecapropylenglycols, wobei in beiden Fällen die n-Octyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl- und n-Tetradecyl-Derivate bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Polyalkylenglycolether (IV a) der Formel (IV), in der n für die Zahlen 2, 3, 4 oder 5 steht und mindestens einen Polyalkylenglycolether (IV b) der Formel (IV) enthält, in der n für die Zahlen 10, 12, 14 oder 16 steht, wobei das Gewichtsverhältnis (IV b) zu (IV a) 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 7,5 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

Zusätzlich zu den genannten Stoffen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe enthalten. Mit besonderem Vorzug sind dies beispielsweise Vitamine, Provitamine oder Vitaminvorstufen, so daß erfindungsgemäß bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich mindestens

18
17

einen Stoff aus der Gruppe der Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen sowie deren Derivate enthalten, wobei Vitamine, Pro-Vitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt sind, die den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.

Zur Gruppe der als Vitamin A bezeichneten Substanzen gehören das Retinol (Vitamin A₁) sowie das 3,4-Didehydroretinol (Vitamin A₂). Das β -Carotin ist das Provitamin des Retinols. Als Vitamin A-Komponente kommen erfindungsgemäß beispielsweise Vitamin A-Säure und deren Ester, Vitamin A-Aldehyd und Vitamin A-Alkohol sowie dessen Ester wie das Palmitat und das Acetat in Betracht. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Vitamin A-Komponente bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Zur Vitamin B-Gruppe oder zu dem Vitamin B-Komplex gehören u. a.

- Vitamin B₁ (Thiamin)
- Vitamin B₂ (Riboflavin)
- Vitamin B₃. Unter dieser Bezeichnung werden häufig die Verbindungen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Niacinamid) geführt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Nicotinsäureamid, das in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
- Vitamin B₅ (Pantothersäure, Panthenol und Pantolacton). Im Rahmen dieser Gruppe wird bevorzugt das Panthenol und/oder Pantolacton eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Derivate des Panthenols sind insbesondere die Ester und Ether des Panthenols sowie kationisch derivatisierte Panthenole. Einzelne Vertreter sind beispielsweise das Panthenoltriacetat, der Panthenolmonoethylether und dessen Monoacetat sowie die in der WO 92/13829 offenbarten kationischen Panthenolderivate. Die genannten Verbindungen des Vitamin B₅-Typs sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 – 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 – 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.
- Vitamin B₆ (Pyridoxin sowie Pyridoxamin und Pyridoxal).

Vitamin C (Ascorbinsäure). Vitamin C wird in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt. Die Verwendung in Form des Palmitinsäureesters, der Glucoside oder Phosphate kann bevorzugt sein. Die Verwendung in Kombination mit Tocopherolen kann ebenfalls bevorzugt sein.

Vitamin E (Tocopherole, insbesondere α -Tocopherol). Tocopherol und seine Derivate, worunter insbesondere die Ester wie das Acetat, das Nicotinat, das Phosphat und das Succinat fallen, sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Vitamin F. Unter dem Begriff "Vitamin F" werden üblicherweise essentielle Fettsäuren, insbesondere Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden.

Vitamin H. Als Vitamin H wird die Verbindung (3aS,4S, 6aR)-2-Oxohexahydrothienol[3,4-d]-imidazol-4-valeriansäure bezeichnet, für die sich aber inzwischen der Trivialname Biotin durchgesetzt hat. Biotin ist in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 0,01 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, B, E und H. Panthenol, Pantolacton, Pyridoxin und seine Derivate sowie Nicotinsäureamid und Biotin sind besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel durch Fettstoffe (D) weiter gesteigert werden. Unter Fettstoffen sind zu verstehen Fettsäuren, Fettalkohole, natürliche und synthetische Wachse, welche sowohl in fester Form als auch flüssig in wässriger

Dispersion vorliegen können, und natürliche und synthetische kosmetische Ölkomponenten zu verstehen.

Als Fettsäuren (D1) können eingesetzt werden lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren mit 6 – 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind Fettsäuren mit 10 – 22 Kohlenstoffatomen. Hierunter wären beispielsweise zu nennen die Isostearinsäuren, wie die Handelsprodukte Emersol® 871 und Emersol® 875, und Isopalmitinsäuren wie das Handelsprodukt Edenor® IP 95, sowie alle weiteren unter den Handelsbezeichnungen Edenor® (Cognis) vertriebenen Fettsäuren. Weitere typische Beispiele für solche Fettsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Besonders bevorzugt sind üblicherweise die Fettsäureschnitte, welche aus Cocosöl oder Palmöl erhältlich sind; insbesondere bevorzugt ist in der Regel der Einsatz von Stearinsäure.

Die Einsatzmenge beträgt dabei 0,1 – 15 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel. Bevorzugt beträgt die Menge 0,5 – 10 Gew.%, wobei ganz besonders vorteilhaft Mengen von 1 – 5 Gew.% sein können.

Als Fettalkohole (D2) können eingesetzt werden gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole mit $C_8 - C_{30}$, bevorzugt $C_{10} - C_{22}$ und ganz besonders bevorzugt $C_{12} - C_{22}$ Kohlenstoffatomen. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol,

Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen. Solche Substanzen sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Stenol[®], z.B. Stenol[®] 1618 oder Lanette[®], z.B. Lanette[®] O oder Loro[®], z.B. Loro[®] C8, Loro[®] C14, Loro[®] C18, Loro[®] C8-18, HD-Ocenol[®], Crodacol[®], z.B. Crodacol[®] CS, Novol[®], Eutanol[®] G, Guerbitol[®] 16, Guerbitol[®] 18, Guerbitol[®] 20, Isofol[®] 12, Isofol[®] 16, Isofol[®] 24, Isofol[®] 36, Isocarb[®] 12, Isocarb[®] 16 oder Isocarb[®] 24 käuflich zu erwerben. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Wollwachsalkohole, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Corona[®], White Swan[®], Coronet[®] oder Fluilan[®] käuflich zu erwerben sind, eingesetzt werden. Die Fettalkohole werden in Mengen von 0,1 - 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-% eingesetzt.

Als natürliche oder synthetische Wachse (D3) können erfindungsgemäß eingesetzt werden feste Paraffine oder Isoparaffine, Carnaubawachse, Bienenwachse, Candelillawachse, Ozokerite, Ceresin, Walrat, Sonnenblumenwachs, Fruchtwachse wie beispielsweise Apfelwachs oder Citruswachs, Microwachse aus PE- oder PP. Derartige Wachse sind beispielsweise erhältlich über die Fa. Kahl & Co., Tittau.

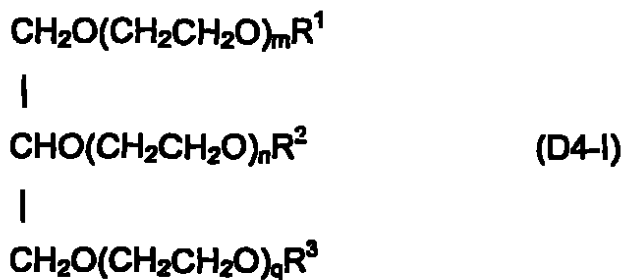
Die Einsatzmenge beträgt 0,1 - 50 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 - 15 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel.

Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern (D4), welche die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) steigern können, sind beispielsweise zu zählen:

- pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.
- flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.
- Esteröle. Unter Esterölen sind zu verstehen die Ester von $C_8 - C_{30}$ - Fettsäuren mit $C_2 - C_{30}$ - Fettalkoholen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 2 bis 24 C-Atomen. Beispiele für eingesetzte Fettsäurenanteile in den Estern sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Beispiele für die Fettalkoholanteile in den Esterölen sind Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol,

Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat (Rilanit® IPM), Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), 2-Ethylhexylpalmitat (Cegesoft® 24), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat (Cetiol® LC), n-Butylstearat, Oleylerucat (Cetiol® J 600), Isopropylpalmitat (Rilanit® IPP), Oleyl Oleate (Cetiol®), Laurinsäurehexylester (Cetiol® A), Di-n-butyladipat (Cetiol® B), Myristylmyristat (Cetiol® MM), Cetearyl Isononanoate (Cetiol® SN), Ölsäuredecylester (Cetiol® V).

- Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykoldicaprylat,
- symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol® CC),
- Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin,
- Fettsäurepartialglyceride, das sind Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische. Bei der Verwendung technischer Produkte können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten sein. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (D4-I),



in der R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18, Kohlenstoffatomen stehen mit der Maßgabe, daß mindestens eine dieser Gruppen für einen Acylrest und mindestens eine dieser Gruppen für Wasserstoff steht. Die Summe $(m+n+q)$ steht für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise für 0 oder 5 bis 25. Bevorzugt steht R^1 für einen Acylrest und R^2 und R^3 für Wasserstoff und die Summe $(m+n+q)$ ist 0. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Ölsäuremonoglyceride eingesetzt.

Die Einsatzmenge der natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörper in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,1 – 30 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.-%, und insbesondere 0,1 - 15 Gew.-%.

Die Gesamtmenge an Öl- und Fettkomponenten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 – 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 0,5 - 35 Gew.-% sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz von Tensiden (E) in den erfindungsgemäßen Mitteln erwiesen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel daher Tenside. Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden oder in Volumenphasen zu Mizellkolloiden oder lyotropen Mesophasen aggregieren können, verstanden. Man unterscheidet Aniontenside bestehend aus einem hydrophoben Rest und einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe, amphotere Tenside, welche sowohl eine negative als auch eine kompensierende positive Ladung tragen, kationische Tenside, welche neben einem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe aufweisen, und nichtionische Tenside, welche keine Ladungen sondern starke Dipolmomente aufweisen und in wäßriger Lösung stark hydratisiert sind.

Die anionischen Tenside wurden bereits weiter oben als möglicher Inhaltsstoff a) beschrieben.

Kationische Tenside sind vorzugsweise quartäre Ammoniumverbindungen, d.h. Verbindungen, die ein positiv geladenes Stickstoffatom aufweisen. Besonders bevorzugt, sind QAV, welche vier (gegebenenfalls substituierte) Kohlenwasserstoffresten, aufweisen. Unter der Vielzahl von möglichen Verbindungen sind insbesondere die Verbindungsklassen der kationischen Tenside und der kationischen Polymere bevorzugt.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind insbesondere kationische Tenside vom Typ der quaternären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die

unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bevorzugt einsetzbar sind erfindungsgemäß QAV mit Behenylresten, insbesondere die unter der Bezeichnung Behentrimoniumchlorid bzw. -bromid (Docosanyltrimethylammonium Chlorid bzw. -Bromid) bekannten Substanzen. Andere bevorzugte QAV weisen mindestens zwei Behenylreste auf, wobei QAV, welche zwei Behenylreste an einem Imidazoliniumrückgrat besonders bevorzugt sind. Kommerziell erhältlich sind diese Substanzen beispielsweise unter den Bezeichnungen Genamin® KDMP (Clariant) und Crodazosoft® DBQ (Crodauza).

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75, Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L80 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Die kationischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich zum Aniontensid (siehe oben) mindestens ein Tensid vom Betaintyp.

Als zwitterionische Tenside (E2) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-\text{COO}^{(-)}$ - oder $-\text{SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden (E3) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 - C_{24} - Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-\text{COOH}$ - oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12} - C_{18} - Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside (E4) enthalten als hydrophile Gruppe z.B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen,

an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,

- mit einem Methyl- oder C₂ – C₆ – Alkylrest endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie beispielsweise die unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol® LS, Dehydol® LT (Cognis) erhältlichen Typen,
- C₁₂-C₃₀-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Polyolfettsäureester, wie beispielsweise das Handelsprodukt Hydagen® HSP (Cognis) oder Sovermol – Typen (Cognis),
- alkoxillierte Triglyceride,
- alkoxillierte Fettsäurealkylester der Formel (E4-I)



in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder Methyl, R³ für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und w für Zahlen von 1 bis 20 steht,

- Aminoxide,
- Hydroxymischether,
- Sorbitanfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester wie beispielsweise die Polysorbate,
- Zuckerfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Zuckerfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanamide und Fettamine,

- Zuckertenside vom Typ der Alkyl- und Alkenyloligoglykoside gemäß Formel (E4-II),



in der R^4 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden.

Die Alkyl- und Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Glucose, ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (E4-II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p im einzelnen Molekül stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^4 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein

können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{8/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{15} kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

- Zuckertenside vom Typ der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, ein nichtionisches Tensid der Formel (E4-III),



in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^6 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden. Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (E4-IV) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (E4-IV) eingesetzt, in der R^6 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R^7CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (E4-IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C12/14-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Als bevorzugte nichtionische Tenside haben sich die Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an gesättigte lineare Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit hervorragenden Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten.

Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet. Der Alkylrest R enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Weiterhin sind ganz besonders bevorzugte nichtionische Tenside die Zuckertenside. Diese können in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel,

enthalten sein. Mengen von 0,5 - 15 Gew.-% sind bevorzugt, und ganz besonders bevorzugt sind Mengen von 0,5 - 7,5 Gew.-%.

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Die Tenside (E) werden in Mengen von 0,1 - 45 Gew.%, bevorzugt 0,5 - 30 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 - 25 Gew.%, bezogen auf das gesamte erfindungsgemäß verwendete Mittel, eingesetzt. Diese Mengenangaben beziehen sich auf die Summe der insgesamt in den Mitteln enthaltenen Tenside aus allen Tensidklassen.

Anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside sowie deren Mischungen können erfindungsgemäß bevorzugt sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Mittel Emulgatoren (F) enthalten. Emulgatoren bewirken an der Phasengrenzfläche die Ausbildung von wasser- bzw. ölstabilen Adsorptionsschichten, welche die dispergierten Tröpfchen gegen Koaleszenz schützen und damit die Emulsion stabilisieren. Emulgatoren sind daher wie Tenside aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil aufgebaut. Hydrophile Emulgatoren bilden bevorzugt O/W – Emulsionen und hydrophobe Emulgatoren bilden bevorzugt W/O – Emulsionen. Unter einer Emulsion ist eine tröpfchenförmige Verteilung (Dispersion) einer Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit unter Aufwand von Energie zur Schaffung von stabilisierenden Phasengrenzflächen mittels Tensiden zu verstehen. Die Auswahl dieser emulgierenden Tenside oder Emulgatoren richtet sich dabei nach den zu dispergierenden Stoffen und der jeweiligen äußeren Phase sowie der Feinteiligkeit der Emulsion. Erfindungsgemäß verwendbare Emulgatoren sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 4 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin,
- Ethylenoxid- und Polyglycerin-Anlagerungsprodukte an Methylglucosid-Fettsäureester, Fettsäurealkanolamide und Fettsäureglucamide,
- C₆-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 2,0, und Glucose als Zuckerkomponente bevorzugt sind,
- Gemische aus Alkyl-(oligo)-glucosiden und Fettalkoholen zum Beispiel das im Handel erhältliche Produkt Montanov®68,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,

- **Partialester** von Polyolen mit 3-6 Kohlenstoffatomen mit gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen,
- **Sterine**. Als Sterine wird eine Gruppe von Steroiden verstanden, die am C-Atom 3 des Steroid-Gerüsts eine Hydroxylgruppe tragen und sowohl aus tierischem Gewebe (Zoosterine) wie auch aus pflanzlichen Fetten (Phytosterine) isoliert werden. Beispiele für Zoosterine sind das Cholesterin und das Lanosterin. Beispiele geeigneter Phytosterine sind Ergosterin, Stigmasterin und Sitosterin. Auch aus Pilzen und Hefen werden Sterine, die sogenannten Mykosterine, isoliert.
- **Phospholipide**. Hierunter werden vor allem die Glucose-Phospholipide, die z.B. als Lecithine bzw. Phosphatidylcholine aus z.B. Eidotter oder Pflanzensamen (z.B. Sojabohnen) gewonnen werden, verstanden.
- **Fettsäureester** von Zuckern und Zuckeralkoholen, wie Sorbit,
- **Polyglycerine** und **Polyglycerinderivate** wie beispielsweise Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat (Handelsprodukt Dehymuls® PGPH),
- **Lineare und verzweigte Fettsäuren** mit 8 bis 30 C – Atomen und deren Na-, K-, Ammonium-, Ca-, Mg- und Zn - Salze.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Emulgatoren bevorzugt in Mengen von 0,1 - 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

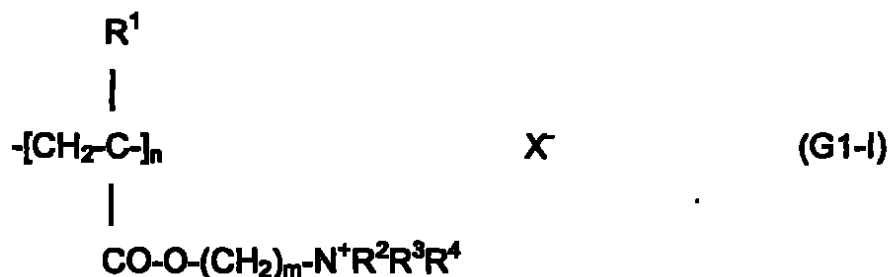
Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens einen nichtionogenen Emulgator mit einem HLB-Wert von 8 bis 18 enthalten. Nichtionogene Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 10 – 15 können erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein.

Als weiterhin vorteilhaft hat es sich gezeigt, wenn Polymere (G) in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind. In einer bevorzugten Ausführungsform werden den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln daher Polymere zuge-

setzt, wobei sich sowohl kationische, anionische, amphotere als auch nichtionische Polymere als wirksam erwiesen haben.

Unter kationischen Polymeren sind Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette eine Gruppe aufweisen, welche "temporär" oder "permanent" kationisch sein kann. Als "permanent kationisch" werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C1-4-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Homopolymere der allgemeinen Formel (G1-I),



in der $R^1 = -H$ oder $-CH_3$ ist, R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C1-4-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen, $m = 1, 2, 3$ oder 4 , n eine natürliche Zahl und X^- ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (G1-I) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische Polymere. Im Rahmen dieser Polymere sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

- R^1 steht für eine Methylgruppe
- R^2 , R^3 und R^4 stehen für Methylgruppen
- m hat den Wert 2.

Als physiologisch verträgliches Gegenionen X^- kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Solche Produkte sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Rheocare[®] CTH (Cosmetic Rheologies) und Synthalen[®] CR (Ethnichem) im Handel erhältlich. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsmittel.

Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwässrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare[®] SC 95 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare[®] SC 96 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) im Handel erhältlich.

Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (G1-I) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C₁₋₄-alkylester und Methacrylsäure-C₁₋₄-alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymere oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomere in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwässrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 erhältlich.

Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate,
- kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686,
- kationisierter Honig, beispielsweise das Handelsprodukt Honeyquat® 50,
- kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternisierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,

- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

Weitere in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbare kationische Polymere sind die sogenannten "temporär kationischen" Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt. Bevorzugt sind beispielsweise Chitosan und dessen Derivate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hydagen® CMF, Hydagen® HCMF, Kytamer® PC und Chitolam® NB/101 im Handel frei verfügbar sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind kationische Cellulose-Derivate und Chitosan und dessen Derivate, insbesondere die Handelsprodukte Polymer®JR 400, Hydagen® HCMF und Kytamer® PC, kationische Guar-Derivate, kationische Honig-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Honeyquat® 50, kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686 und Polymere vom Typ Polyquaternium-37.

Weiterhin sind kationisierte Proteinhydrolysate zu den kationischen Polymeren zu zählen, wobei das zugrunde liegende Proteinhydrolysat vom Tier, beispielsweise

aus Collagen, Milch oder Keratin, von der Pflanze, beispielsweise aus Weizen, Mais, Reis, Kartoffeln, Soja oder Mandeln, von marinen Lebensformen, beispielsweise aus Fischcollagen oder Algen, oder biotechnologisch gewonnenen Proteinhydrolysaten, stammen kann. Die den erfindungsgemäßen kationischen Derivaten zugrunde liegenden Proteinhydrolysate können aus den entsprechenden Proteinen durch eine chemische, insbesondere alkalische oder saure Hydrolyse, durch eine enzymatische Hydrolyse und/oder einer Kombination aus beiden Hydrolysearten gewonnen werden. Die Hydrolyse von Proteinen ergibt in der Regel ein Proteinhydrolysat mit einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 100 Dalton bis hin zu mehreren tausend Dalton. Bevorzugt sind solche kationischen Proteinhydrolysate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 5000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels quartären Ammoniumsalzen wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)-ammoniumhalogeniden durchgeführt. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typisch Beispiele für die erfindungsgemäßen kationischen Proteinhydrolysate und -derivate seien die unter den INCI – Bezeichnungen im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimopnium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Hair Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl, Hydroxypropyltrimonium Gelatin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Conchiolin Protein,

Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Steartrimonium Hydroxyethyl Hydrolyzed Collagen, Quaternium-76 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Keratin, Quaternium-79 Hydrolyzed Milk Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Soy Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Wheat Protein.

Ganz besonders bevorzugt sind die kationischen Proteinhydrolysate und -derivate auf pflanzlicher Basis.

Die kationischen Polymere sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Bei den anionischen Polymeren (G2) handelt es sich um anionische Polymere, welche Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen aufweisen. Beispiele für anionische Monomere, aus denen derartige Polymere bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz

oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure.

Als ganz besonders wirkungsvoll haben sich anionische Polymere erwiesen, die als alleiniges oder Co-Monomer 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure enthalten, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen kann.

Besonders bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, das beispielsweise unter der Bezeichnung Rheothik®11-80 im Handel erhältlich ist.

Innerhalb dieser Ausführungsform kann es bevorzugt sein, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionogenen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylpyrrolidon, Vinylether und Vinylester.

Bevorzugte anionische Copolymere sind Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und 30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegt. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen, wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxyethan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylen-bisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in dem Handelsprodukt Sepigel®305 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieses Compounds, das neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C₁₃-C₁₄-Isoparaffin) und

einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7) enthält, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

Auch die unter der Bezeichnung Simulgel®600 als Compound mit Isohexadecan und Polysorbat-80 vertriebenen Natriumacryloyldimethyltaurat-Copolymere haben sich als erfindungsgemäß besonders wirksam erwiesen.

Ebenfalls bevorzugte anionische Homopolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allylether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Verbindungen sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Carbopol® im Handel erhältlich.

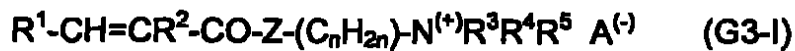
Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind ebenfalls farberhaltende Polymere. Ein mit 1,9-Decadiene vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnung Stabileze® QM im Handel erhältlich.

Weiterhin können als Polymere zur Steigerung der Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) amphotere Polymere (G3) verwendet werden. Unter dem Begriff amphotere Polymere werden sowohl solche Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, als auch zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻- oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt.

Bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

(a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (G3-I),



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und

(b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (G3-II),



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (a) eingesetzt werden, bei denen R^3 , R^4 und R^5 Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und $A^{(-)}$ ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in einer weiteren Ausführungsform nichtionogene Polymere (G4) enthalten.

Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind ebenfalls bevorzugte nichtionische Polymere.
- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) und Natrosol®-Typen (Hercules) vertrieben werden.
- Stärke und deren Derivate, insbesondere Stärkeether, beispielsweise Structure® XL (National Starch), eine multifunktionelle, salztolerante Stärke;
- Schellack
- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden.
- Siloxane. Diese Siloxane können sowohl wasserlöslich als auch wasserunlöslich sein. Geeignet sind sowohl flüchtige als auch nichtflüchtige Siloxane, wobei als nichtflüchtige Siloxane solche Verbindungen verstanden werden, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 200 °C liegt. Bevorzugte Siloxane sind Polydialkylsiloxane, wie beispielsweise Polydimethylsiloxan, Polyalkylarylsiloxane, wie beispielsweise Polyphenylmethylsiloxan, ethoxylierte Polydialkylsiloxane sowie Polydialkylsiloxane, die Amin- und/oder Hydroxy-Gruppen enthalten.
- Glycosidisch substituierte Silicone.

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, daß die verwendeten Zubereitungen mehrere, insbesondere zwei verschiedene Polymere gleicher Ladung und/oder jeweils ein ionisches und ein amphoterisches und/oder nicht ionisches Polymer enthalten.

Die Polymere (G) sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.-%, sind besonders bevorzugt.

Weiterhin kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein erfindungsgemäßes Mittel auch UV – Filter (I) enthalten. Die erfindungsgemäß zu verwendenden UV-Filter unterliegen hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer physikalischen Eigenschaften keinen generellen Einschränkungen. Vielmehr eignen sich alle im Kosmetikbereich einsetzbaren UV-Filter, deren Absorptionsmaximum im UVA(315-400 nm)-, im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegt. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendeten UV-Filter können beispielsweise ausgewählt werden aus substituierten Benzophenonen, p-Aminobenzoessäureestern, Diphenylacrylsäureestern, Zimtsäureestern, Salicylsäureestern, Benzimidazolen und o-Aminobenzoessäureestern.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbar UV-Filter sind 4-Amino-benzoessäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat (Homosalate), 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Benzophenone-3; Uvinul[®]M 40, Uvasorb[®]MET, Neo Heliopan[®]BB, Eusolex[®]4360), 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (Phenylbenzimidazole sulfonic acid; Parsol[®]HS; Neo Heliopan[®]Hydro), 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion (Butyl methoxydi-benzoylmethane; Parsol[®]1789, Eusolex[®]9020), α -(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoessäure-ethylester (PEG-25 PABA; Uvinul[®]P 25), 4-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester (Octyl Dimethyl PABA; Uvasorb[®]DMO, Escalol[®]507, Eusolex[®]6007), Salicylsäure-2-

ethylhexylester (Octyl Salicylat; Escalol[®]587, Neo Heliopan[®]OS, Uvinul[®]O18), 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester (Isoamyl p-Methoxycinnamate; Neo Heliopan[®]E 1000), 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester (Octyl Methoxycinnamate; Parsol[®]MCX, Escalol[®]557, Neo Heliopan[®]AV), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz (Benzophenone-4; Uvinul[®]MS 40; Uvasorb[®]S 5), 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher (4-Methylbenzylidene camphor; Parsol[®]5000, Eusolex[®]5300), 3-Benzyliden-campher (3-Benzylidene camphor), 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-((2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl)-acrylamids, 2,4-Dihydroxybenzophenon (Benzophenone-1; Uvasorb[®]20 H, Uvinul[®]400), 1,1'-Diphenylacrylonitrilsäure-2-ethylhexyl-ester (Octocrylene; Eusolex[®]OCR, Neo Heliopan[®]Type 303, Uvinul[®]N 539 SG), o-Aminobenzoessäure-menthylester (Menthyl Anthranilate; Neo Heliopan[®]MA), 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (Benzophenone-2; Uvinul[®]D-50), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (Benzophenone-6), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5-natriumsulfonat und 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester. Bevorzugt sind 4-Amino-benzoessäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, α -(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoessäure-ethylester, 4-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher, 3-Benzyliden-campher, 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-((2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl)-acrylamid. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind 2-Hydroxy-4-methoxy-ben-

zophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester und 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher.

Bevorzugt sind solche UV-Filter, deren molarer Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

Weiterhin wurde gefunden, daß bei strukturell ähnlichen UV-Filtern in vielen Fällen die wasserunlösliche Verbindung im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die höhere Wirkung gegenüber solchen wasserlöslichen Verbindungen aufweist, die sich von ihr durch eine oder mehrere zusätzlich ionische Gruppen unterscheiden. Als wasserunlöslich sind im Rahmen der Erfindung solche UV-Filter zu verstehen, die sich bei 20 °C zu nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere zu nicht mehr als 0,1 Gew.-%, in Wasser lösen. Weiterhin sollten diese Verbindungen in üblichen kosmetischen Ölkomponenten bei Raumtemperatur zu mindestens 0,1, insbesondere zu mindestens 1 Gew.-% löslich sein). Die Verwendung wasserunlöslicher UV-Filter kann daher erfindungsgemäß bevorzugt sein.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind solche UV-Filter bevorzugt, die eine kationische Gruppe, insbesondere eine quartäre Ammoniumgruppe, aufweisen.

Diese UV-Filter weisen die allgemeine Struktur U – Q auf.

Der Strukturteil U steht dabei für eine UV-Strahlen absorbierende Gruppe. Diese Gruppe kann sich im Prinzip von den bekannten, im Kosmetikbereich einsetzbaren, oben genannten UV-Filtern ableiten, in dem eine Gruppe, in der Regel ein Wasserstoffatom, des UV-Filters durch eine kationische Gruppe Q, insbesondere mit einer quartären Aminofunktion, ersetzt wird.

Verbindungen, von denen sich der Strukturteil U ableiten kann, sind beispielsweise

- substituierte Benzophenone,
- p-Aminobenzoessäureester,
- Diphenylacrylsäureester,
- Zimtsäureester,
- Salicylsäureester,
- Benzimidazole und
- o-Aminobenzoessäureester.

Strukturteile U, die sich vom Zimtsäureamid oder vom N,N-Dimethylamino-benzoessäureamid ableiten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Strukturteile U können prinzipiell so gewählt werden, daß das Absorptionsmaximum der UV-Filter sowohl im UVA(315-400 nm)-, als auch im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegen kann. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

Weiterhin wird der Strukturteil U, auch in Abhängigkeit von Strukturteil Q, bevorzugt so gewählt, daß der molare Extinktionskoeffizient des UV-Filters am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

Der Strukturteil Q enthält als kationische Gruppe bevorzugt eine quartäre Ammoniumgruppe. Diese quartäre Ammoniumgruppe kann prinzipiell direkt mit dem Strukturteil U verbunden sein, so daß der Strukturteil U einen der vier Substituenten des positiv geladenen Stickstoffatoms darstellt. Bevorzugt ist jedoch einer der vier Substituenten am positiv geladenen Stickstoffatom eine Gruppe, insbesondere eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die als Verbindung zwischen dem Strukturteil U und dem positiv geladenen Stickstoffatom fungiert.

Vorteilhafterweise hat die Gruppe Q die allgemeine Struktur $-(CH_2)_x-N^+R^1R^2R^3 X^-$, in der x steht für eine ganze Zahl von 1 bis 4, R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für C_{1-4} -Alkylgruppen, R^3 steht für eine C_{1-22} -Alkylgruppe oder eine Benzylgruppe und X^- für ein physiologisch verträgliches Anion. Im Rahmen dieser allgemeinen Struktur steht x bevorzugt für die die Zahl 3, R^1 und R^2 jeweils für eine Methylgruppe und R^3 entweder für eine Methylgruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 22, insbesondere 10 bis 18, Kohlenstoffatomen.

Physiologisch verträgliche Anionen sind beispielsweise anorganische Anionen wie Halogenide, insbesondere Chlorid, Bromid und Fluorid, Sulfationen und Phosphationen sowie organische Anionen wie Lactat, Citrat, Acetat, Tartrat, Methosulfat und Tosylat.

Zwei bevorzugte UV-Filter mit kationischen Gruppen sind die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen Zimtsäureamidopropyl-trimethylammoniumchlorid (Incroquat®UV-283) und Dodecyl-dimethylaminobenzamidopropyl-dimethylammoniumtosylat (Escalol® HP 610).

Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre auch die Verwendung einer Kombination von mehreren UV-Filtern. Im Rahmen dieser Ausführungsform ist die Kombination mindestens eines wasserunlöslichen UV-Filters mit mindestens einem UV-Filter mit einer kationischen Gruppe bevorzugt.

Die UV-Filter (I) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln üblicherweise in Mengen 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,4-2,5 Gew.-% sind bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin eine 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure und deren Derivate (J) enthalten. Bevorzugt sind die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze, bei denen das

Ammoniumion neben Wasserstoff eine bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen trägt. Das Natriumsalz ist ganz besonders bevorzugt. Die eingesetzten Mengen in den erfindungsgemäßen Mitteln betragen vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, besonders bevorzugt 0,1 bis 5, und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.%.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch Pflanzenextrakte (L) enthalten.

Üblicherweise werden diese Extrakte durch Extraktion der gesamten Pflanze hergestellt. Es kann aber in einzelnen Fällen auch bevorzugt sein, die Extrakte ausschließlich aus Blüten und/oder Blättern der Pflanze herzustellen.

Hinsichtlich der erfindungsgemäß verwendbaren Pflanzenextrakte wird insbesondere auf die Extrakte hingewiesen, die in der auf Seite 44 der 3. Auflage des Leitfadens zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt, beginnenden Tabelle aufgeführt sind.

Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Henna, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen,

Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel.

Ganz besonders für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind die Extrakte aus Grünem Tee, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi und Melone.

Als Extraktionsmittel zur Herstellung der genannten Pflanzenextrakte können Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter den Alkoholen sind dabei niedrigere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol und Propylenglykol, sowohl als alleiniges Extraktionsmittel als auch in Mischung mit Wasser, bevorzugt. Pflanzenextrakte auf Basis von Wasser/Propylenglykol im Verhältnis 1:10 bis 10:1 haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Die Pflanzenextrakte können erfindungsgemäß sowohl in reiner als auch in verdünnter Form eingesetzt werden. Sofern sie in verdünnter Form eingesetzt werden, enthalten sie üblicherweise ca. 2 - 80 Gew.-% Aktivsubstanz und als Lösungsmittel das bei ihrer Gewinnung eingesetzte Extraktionsmittel oder Extraktionsmittelgemisch.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, in den erfindungsgemäßen Mitteln Mischungen aus mehreren, insbesondere aus zwei, verschiedenen Pflanzenextrakten einzusetzen.

Zusätzlich kann es sich als vorteilhaft erweisen, wenn in den erfindungsgemäßen Mitteln Penetrationshilfsstoffe und/ oder Quellmittel (M) enthalten sind. Hierzu sind beispielsweise zu zählen Harnstoff und Harnstoffderivate, Guanidin und dessen Derivate, Arginin und dessen Derivate, Wasserglas, Imidazol und dessen Derivate, Histidin und dessen Derivate, Benzylalkohol, Glycerin, Glykol und Glykolether, Propylenglykol und Propylenglykolether, beispielsweise Propylenglykolmonoäthylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Diöle und Triöle,

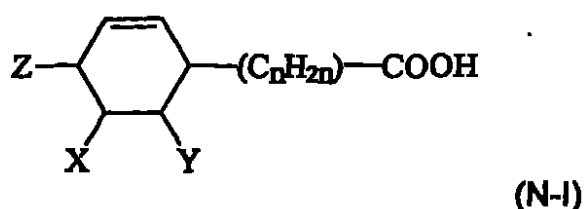
und insbesondere 1,2-Diole und 1,3-Diole wie beispielsweise 1,2-Propandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Butandiol.

Vorteilhaft im Sinne der Erfindung können zusätzlich kurzkettige Carbonsäuren (N) den Wirkstoffkomplex (A) unterstützen. Unter kurzkettigen Carbonsäuren und deren Derivaten im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, welche gesättigt oder ungesättigt und/oder geradkettig oder verzweigt oder cyclisch und/oder aromatisch und/oder heterocyclisch sein können und ein Molekulargewicht kleiner 750 aufweisen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung können gesättigte oder ungesättigte geradkettige oder verzweigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 1 bis zu 16 C-Atomen in der Kette sein, ganz besonders bevorzugt sind solche mit einer Kettenlänge von 1 bis zu 12 C-Atomen in der Kette.

Die kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung können ein, zwei, drei oder mehr Carboxygruppen aufweisen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Carbonsäuren mit mehreren Carboxygruppen, insbesondere Di- und Tricarbonsäuren. Die Carboxygruppen können ganz oder teilweise als Ester, Säureanhydrid, Lacton, Amid, Imidsäure, Lactam, Lactim, Dicarboximid, Carbohydrazid, Hydrazon, Hydroxam, Hydroxim, Amidin, Amidoxim, Nitril, Phosphon- oder Phosphatester vorliegen. Die erfindungsgemäßen Carbonsäuren können selbstverständlich entlang der Kohlenstoffkette oder des Ringgerüsts substituiert sein. Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C1-C8-Alkyl-, C2-C8-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C2-C8-Hydroxyalkyl-, C2-C8-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C2-C8-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Carboxy- oder Iminogruppen. Bevorzugte Substituenten sind C1-C8-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen. Besonders bevorzugt sind Substituenten in $\square$ -Stellung. Ganz besonders bevorzugte Substituenten sind Hydroxy-, Alkoxy- und Aminogruppen, wobei die Aminofunktion gegebenenfalls durch Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und/oder Alkenylreste

weiter substituiert sein kann. Weiterhin sind ebenfalls bevorzugte Carbonsäurederivate die Phosphon- und Phosphatester.

Als Beispiele für erfindungsgemäße Carbonsäuren seien genannt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, Benzoessäure, o,m,p-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Napthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxyphthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, eine Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Verbindungen der allgemeinen Formel (N-I),



in der Z steht für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, n für eine Zahl von 4 bis 12 sowie eine der beiden Gruppen X und Y für eine COOH-Gruppe und die andere für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest, Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel (N-I), die zusätzlich noch 1 bis 3 Methyl- oder Ethylsubstituenten am Cyclohexenring tragen sowie Dicarbonsäuren, die aus den Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I)

formal durch Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Doppelbindung im Cyclohexenring entstehen.

Dicarbonsäuren der Formel (N-I) sind in der Literatur bekannt.

Die Dicarbonsäuren der Formel (N-I) können beispielsweise durch Umsetzung von mehrfach ungesättigten Dicarbonsäuren mit ungesättigten Monocarbonsäuren in Form einer Diels-Alder-Cyclisierung hergestellt werden. Üblicherweise wird man von einer mehrfach ungesättigten Fettsäure als Dicarbonsäurekomponente ausgehen. Bevorzugt ist die aus natürlichen Fetten und Ölen zugängliche Linolsäure. Als Monocarbonsäurekomponente sind insbesondere Acrylsäure, aber auch z.B. Methacrylsäure und Crotonsäure bevorzugt. Üblicherweise entstehen bei Reaktionen nach Diels-Alder Isomerengemische, bei denen eine Komponente im Überschuß vorliegt. Diese Isomerengemische können erfindungsgemäß ebenso wie die reinen Verbindungen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß einsetzbar neben den bevorzugten Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I) sind auch solche Dicarbonsäuren, die sich von den Verbindungen gemäß Formel (N-I) durch 1 bis 3 Methyl- oder Ethyl-Substituenten am Cyclohexylring unterscheiden oder aus diesen Verbindungen formal durch Anlagerung von einem Molekül Wasser an die Doppelbindung des Cyclohexenrings gebildet werden.

Als erfindungsgemäß besonders wirksam hat sich die Dicarbonsäure(-mischung) erwiesen, die durch Umsetzung von Linolsäure mit Acrylsäure entsteht. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus 5- und 6-Carboxy-4-hexyl-2-cyclohexen-1-octansäure. Solche Verbindungen sind kommerziell unter den Bezeichnungen Westvaco Diacid® 1550 und Westvaco Diacid® 1595 (Hersteller: Westvaco) erhältlich.

Neben den zuvor beispielhaft aufgeführten erfindungsgemäßen kurzkettigen Carbonsäuren selbst können auch deren physiologisch verträgliche Salze erfindungsgemäß eingesetzt werden. Beispiele für solche Salze sind die Alkali-, Erdalkali-, Zinksalze sowie Ammoniumsalze, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch die Mono-, Di- und Trimethyl-, -ethyl- und -hydroxyethyl-Ammoniumsalze zu verstehen sind. Ganz besonders bevorzugt können im Rahmen der Erfindung jedoch mit alkalisch reagierenden Aminosäuren, wie beispielsweise Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, neutralisierte Säuren eingesetzt werden. Weiterhin kann es aus Formulierungsgründen bevorzugt sein, die Carbonsäure aus den wasserlöslichen Vertretern, insbesondere den wasserlöslichen Salzen, auszuwählen.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, Hydroxycarbonsäuren und hierbei wiederum insbesondere die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxycarbonsäuren sowie die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxy-di-, tri- und polycarbonsäuren gemeinsam mit dem Wirkstoff (A) einzusetzen. Hierbei hat sich gezeigt, daß neben den Hydroxycarbonsäuren auch die Hydroxycarbonsäureester sowie die Mischungen aus Hydroxycarbonsäuren und deren Estern als auch polymere Hydroxycarbonsäuren und deren Ester ganz besonders bevorzugt sein können. Bevorzugte Hydroxycarbonsäureester sind beispielsweise Vollester der Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure. Weitere grundsätzlich geeigneten Hydroxycarbonsäureester sind Ester der β -Hydroxypropionsäure, der Tartronsäure, der D-Gluconsäure, der Zuckersäure, der Schleimsäure oder der Glucuronsäure. Als Alkoholkomponente dieser Ester eignen sich primäre, lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 8 – 22 C-Atomen, also z.B. Fettalkohole oder synthetische Fettalkohole. Dabei sind die Ester von C12-C15-Fettalkoholen besonders bevorzugt. Ester dieses Typs sind im Handel erhältlich, z.B. unter dem Warenzeichen Cosmacol® der EniChem, Augusta Industriale. Besonders bevorzugte Polyhydroxypolycarbonsäuren sind Polymilchsäure und Polyweinsäure sowie deren Ester.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich Proteinhydrolysate und deren Derivate (P) enthalten. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden. Unter dem Begriff Proteinhydrolysate werden erfindungsgemäß auch Totalhydrolysate sowie einzelne Aminosäuren und deren Derivate sowie Gemische aus verschiedenen Aminosäuren verstanden. Weiterhin werden erfindungsgemäß aus Aminosäuren und Aminosäurederivaten aufgebaute Polymere unter dem Begriff Proteinhydrolysate verstanden. Zu letzteren sind beispielsweise Polyalanin, Polyasparagin, Polyserin etc. zu zählen. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind L-Alanyl-L-prolin, Polyglycin, Glycyl-L-glutamin oder D/L-Methionin-S-Methylsulfoniumchlorid. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch β -Aminosäuren und deren Derivate wie β -Alanin, Anthranilsäure oder Hippursäure eingesetzt werden. Das Molgewicht der erfindungsgemäß einsetzbaren Proteinhydrolysate liegt zwischen 75, dem Molgewicht für Glycin, und 200000, bevorzugt beträgt das Molgewicht 75 bis 50000 und ganz besonders bevorzugt 75 bis 20000 Dalton.

Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen oder marinen oder synthetischen Ursprungs eingesetzt werden.

Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Dehylan® (Cognis), Promois® (Interorgana), Collapurin® (Cognis), Nutrilan® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) und Kerasol® (Croda) vertrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Solche Produkte sind beispielsweise unter den Warenzeichen Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex), Hydrosol®

(Croda), Hydrolupin® (Croda), Hydrosesame® (Croda), Hydrotritium® (Croda) und Crotein® (Croda) erhältlich.

Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Bezeichnungen Lamepon® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda) oder Crotein® (Croda) vertrieben.

Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre alle isomeren Formen, wie cis – trans – Isomere, Diastereomere und chirale Isomere.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, eine Mischung aus mehreren Proteinhydrolysaten (P) einzusetzen.

Die Proteinhydrolysate (P) sind in den Mitteln in Konzentrationen von 0,01 Gew.% bis zu 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,05 Gew.% bis zu 15 Gew.% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,05 Gew.% bis zu 5 Gew.% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Shampoos, Konditioniermittel, Haarsprays usw. formuliert werden, wobei die Mittel fest, flüssig oder sprühbar konfektioniert sein können. Für Anwendungen, bei denen das Haar gleichzeitig oder später gefärbt oder getönt werden soll, können die Mittel auch als Haarfärbemittel oder Haartönung formuliert werden.

Hinsichtlich der Art, gemäß welcher der erfindungsgemäße Wirkstoffkomplex auf die keratinische Faser, insbesondere das menschliche Haar, aufgebracht wird, bestehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Als Konfektionierung dieser Zubereitungen sind beispielsweise Cremes, Lotionen, Lösungen, Wässer, Emul-

sionen wie W/O-, O/W-, PIT-Emulsionen (Emulsionen nach der Lehre der Phaseninversion, PIT genannt), Mikroemulsionen und multiple Emulsionen, Gele, Sprays, Aerosole und Schaumaerosole geeignet. Der pH-Wert dieser Zubereitungen kann prinzipiell bei Werten von 2 – 11 liegen. Er liegt bevorzugt zwischen 5 und 11, wobei Werte von 6 bis 10 besonders bevorzugt sind. Zur Einstellung dieses pH-Wertes kann praktisch jede für kosmetische Zwecke verwendbare Säure oder Base verwendet werden. Bevorzugte Basen sind Ammoniak, Alkalihydroxide, Monoethanolamin, Triethanolamin sowie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin.

Auf dem Haar verbleibende Zubereitungen haben sich als wirksam erwiesen und können daher bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre darstellen. Unter auf dem Haar verbleibend werden erfindungsgemäß solche Zubereitungen verstanden, die nicht im Rahmen der Behandlung nach einem Zeitraum von wenigen Sekunden bis zu einer Stunde mit Hilfe von Wasser oder einer wäßrigen Lösung wieder aus dem Haar ausgespült werden. Vielmehr verbleiben die Zubereitungen bis zur nächsten Haarwäsche, d.h. in der Regel mehr als 12 Stunden, auf dem Haar.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform werden diese Zubereitungen als Haarkur oder Haar-Conditioner formuliert. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß dieser Ausführungsform können nach Ablauf dieser Einwirkzeit mit Wasser oder einem zumindest überwiegend wasserhaltigen Mittel ausgespült werden; sie können jedoch, wie oben ausgeführt, auf dem Haar belassen werden. Dabei kann es bevorzugt sein, die erfindungsgemäße Zubereitung vor der Anwendung eines reinigenden Mittels, eines Wellmittels oder anderen Haarbehandlungsmitteln auf das Haar aufzubringen. In diesem Falle dient die erfindungsgemäße Zubereitung als Strukturschutz für die nachfolgenden Anwendungen.

Gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen kann es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln aber beispielsweise auch um reinigende Mittel wie

Shampoos, pflegende Mittel wie Spülungen, festigende Mittel wie Haarfestiger, Schaumfestiger, Styling Gels und Fönwellen, dauerhafte Verformungsmittel wie Dauerwell- und Fixiermittel sowie insbesondere im Rahmen eines Dauerwellverfahrens oder Färbeverfahrens eingesetzte Vorbehandlungsmittel oder Nachspülungen handeln.

Neben dem erfindungsgemäß zwingend erforderlichen Wirkstoffkomplex (A) und den weiteren, oben genannten bevorzugten Komponenten können diese Zubereitungen prinzipiell alle weiteren, dem Fachmann für solche kosmetischen Mittel bekannten Komponenten enthalten.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- symmetrische und unsymmetrische, lineare und verzweigte Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether und Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether,

tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether,

- Fettalkohole, insbesondere lineare und/oder gesättigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Monoester von C8 bis C30 - Fettsäuren mit Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide, wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- konditionierende Wirkstoffe wie Paraffinöle, pflanzliche Öle, z. B. Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl sowie
- Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaline,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolinium-methosulfat,
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Wirkstoffe wie Allantoin und Bisabolol,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Reduktionsmittel wie z. B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thio-milchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und α -Mercaptoethansulfonsäure,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft,
- Antioxidantien.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre kann es bevorzugt sein, den Wirkstoffkomplex (A) direkt in Färbe- oder Tönungsmittel einzuarbeiten, das bedeutet, den erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplex (A) in Kombination mit Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten einzusetzen.

Als solche können Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- (B1) und Kuppler-Typ (B2), natürliche und synthetische direktziehende Farbstoffe (C) und Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate, sowie Mischungen von Vertretern einer oder mehrerer dieser Gruppen eingesetzt werden.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ (B1) werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Geeignete Entwicklerkomponenten sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol. Besonders vorteilhafte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetra-

aminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kuppler-Typ (E12) werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Beispiele für solche Kupplerkomponenten sind

m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol, o-Aminophenol und dessen Derivate, m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol, o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol, Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcin-monomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,

Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,

Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-

Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin, Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin, Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol, Methylenedioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylenedioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylenedioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylenedioxybenzol.

Besonders geeignete Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Besonders geeignete direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

In der Natur vorkommende direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden beispielsweise Indole und Indoline sowie deren physiologisch verträgliche Salze verwendet. Bevorzugt werden solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. Besonders vorteilhafte Eigenschaften haben 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin sowie 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin sowie N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen

Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ kann es bevorzugt sein, diese zusammen mit mindestens einer Aminosäure und/oder mindestens einem Oligopeptid einzusetzen. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α -Aminocarbonsäuren und ω -Aminocarbonsäuren. Unter den α -Aminocarbonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt. Eine ganz besonders bevorzugte Aminosäure ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

Sowohl die Oxidationsfarbstoffvorprodukte als auch die direktziehenden Farbstoffe und die Vorstufen naturanaloger Farbstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von ω -Aminosäuren wie ω -Aminocaprinsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel, wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel, oder auch Enzyme verwendet werden, die Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase, Ascorbatoxidase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels dann unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis

20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Weiterhin kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} . Besonders geeignet sind dabei Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden.

Unabhängig von der Art des Mittels, als das das erfindungsgemäße Mittel dem Verbraucher zugeführt wird, sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das aminierte Silikon in Form einer Mikroemulsion mit einer Tröpfchengröße zwischen 1 und 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 70 nm und insbesondere zwischen 5 und 20 nm, enthalten. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie transparent bzw. transluzent sind.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zubereitung zur Reinigung von Haut und Haar sowie die

Verwendung einer erfindungsgemäßen Zubereitung zur Restrukturierung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Haut oder Haar, bei dem eine erfindungsgemäße Zubereitung auf die Haut und/oder das Haar aufgetragen wird, wobei die Zubereitung nach einer Einwirkzeit von 0 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

Beispiele:

Alle Mengenangaben sind, soweit nicht anders vermerkt, Gewichtsteile.

	A	A0	B	B0	C	D
Natriumlaurylethersulfat, 70%ig	14,0	14,0	14,0	14,0	13,0	14,0
Cocobetaine	3,0	3,0	3,0	3,0		
Dinatrium Cocoamphodiacetat					4,0	3,5
Dodecylglucosid	0,8	0,8	0,8	0,8		0,7
Laureth-2	0,5	0,5	0,5	0,5		
Trideceth-10	1,1		0,7		0,7	0,8
Trideceth-5	0,4		0,3		0,3	0,3
Amodimethicone	2,4		1,7		1,7	1,9
Glycerin	0,68		0,47		0,47	0,5
Adasil [®] HS					2,0	
PEG-12 Dimethicone			0,4		0,2	
Besil [®] DM 30000*						2,5
Polyquaternium-10					0,2	
Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1
Panthenol	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Carbomer						0,7
Euperlan [®] PK 3000 AM**	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0
Farbstoffe	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Parfüm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Citronensäure	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	

Natriumbenzoat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Hydantoin						0,25
Na-Methylparaben						0,3
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Viskosität (Brookfield 20 U/min, 25°C, DV 2) [mPas]	6000	6000	6000	6000	6000	4500
PH-Wert	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	6,5

* INCI-Bezeichnung Dimethicone

** Flüssige Dispersion von perglanzgebenden Substanzen und Amphotensid (ca. 62 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Glycol Distearate (and) Glycerin (and) Laureth-4 (and) Cocoamidopropyl Betaine) (COGNIS)

Die erfindungsgemäßen Produkte A, B, C, D werden bei Vergleichstests gegenüber Produkten, die keine Polyole enthalten sowie gegenüber Produkten, die Polyole außerhalb der erfindungsgemäßen Grenzen enthalten, durchweg besser beurteilt. Gegenüber Produkten, die frei von Aniontensid und/oder aminofunktionellen Silikonen sind, werden deutliche Leistungsvorteile beobachtet.

Patentansprüche:

1. Haarkonditionierendes Mittel, enthaltend

- a) mindestens ein Aniontensid,
- b) mindestens ein aminofunktionelles Silikon,
- c) mindestens eine Polyhydroxyverbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen,

wobei das Gewichtsverhältnis von aminofunktionellen Silikon(en) zu Polyhydroxyverbindungen [b) zu c)] 1 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.% und insbesondere 6,0 bis 17 Gew.% Aniontensid(e) enthält.
- 3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.%, besonders bevorzugt 0,25 bis 7,5 Gew.% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.% aminofunktionelle(s) Silikon(e) enthält.
- 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein aminofunktionelles Silikon der Formel (I)



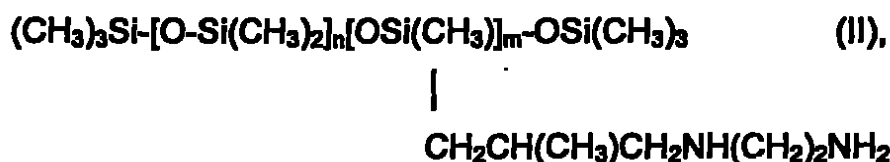
enthält, worin bedeutet:

- G ist -H, eine Phenylgruppe, -OH, -O-CH₃, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃;
- a steht für eine Zahl zwischen 0 und 3, insbesondere 0;
- b steht für eine Zahl zwischen 0 und 1, insbesondere 1,

- m und n sind Zahlen, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt,
- R' ist ein monovalenter Rest ausgewählt aus
 - o -N(R'')-CH₂-CH₂-N(R'')₂
 - o -N(R'')₂
 - o -N⁺(R'')₃A⁻
 - o -N⁺H(R'')₂A⁻
 - o -N⁺H₂(R'')A⁻
 - o -N(R'')-CH₂-CH₂-N⁺R''H₂A⁻,

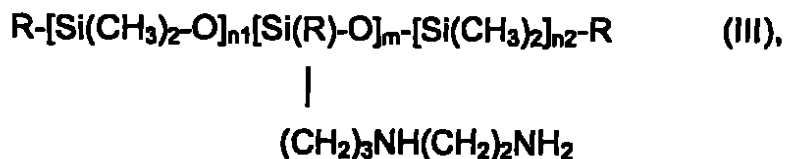
wobei jedes R'' für gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe -H, -Phenyl, -Benzyl, der C₁₋₂₀-Alkylreste, vorzugsweise -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃, steht und A ein Anion repräsentiert, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus Chlorid, Bromid, Iodid oder Methosulfat.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es ein aminofunktionelles Silikon der Formel (II)



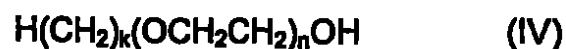
enthält, worin m und n Zahlen sind, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein aminofunktionelles Silikon der Formel (III)



enthält, worin R für $-\text{OH}$, $-\text{O}-\text{CH}_3$ oder eine $-\text{CH}_3$ -Gruppe steht und m, n1 und n2 Zahlen sind, deren Summe ($m + n1 + n2$) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei die Summe ($n1 + n2$) vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Silikon eine Aminzahl oberhalb von 0,25 meq/g, vorzugsweise oberhalb von 0,3 meq/g und insbesondere oberhalb von 0,4 meq/g aufweist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyhydroxyverbindung ausgewählt ist aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, Xylit und ihren Mischungen.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf das Gewicht des Mittels, 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.%, besonders bevorzugt 0,15 bis 3,5 Gew.% und insbesondere 0,3 bis 2,5 Gew.% Polyhydroxyverbindung(en) enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Polyethylenglycolether der Formel (IV)



enthält, worin k eine Zahl zwischen 1 und 18 unter besonderer Bevorzugung der Werte 0, 10, 12, 16 und 18 und n eine Zahl zwischen 2 und 20 unter besonderer Bevorzugung der Werte 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 und 14 bedeutet.

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Polyalkylenglycolether (IV a) der Formel (IV), in der n für die Zahlen 2, 3, 4 oder 5 steht und mindestens einen Polyalkylenglycolether (IV b) der Formel (IV) enthält, in der n für die Zahlen 10, 12, 14 oder 16 steht, wobei das Gewichtsverhältnis (IV b) zu (IV a) 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 7,5 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen sowie deren Derivate enthält, wobei Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt sind, die den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es das aminierte Silikon in Form einer Mikroemulsion mit einer Tröpfchengröße zwischen 1 und 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 70 nm und insbesondere zwischen 5 und 20 nm, enthält.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es transparent bzw. transluzent ist.
15. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Reinigung von Haut und Haar.

16. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Restrukturierung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.
17. Verfahren zur Behandlung von Haut oder Haar, bei dem eine Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 auf die Haut und/oder das Haar aufgetragen wird, wobei die Zubereitung nach einer Einwirkzeit von 0 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06

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)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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	US 5 415 857 A (ROBBINS ET AL) 16 May 1995 (1995-05-16) claims; examples	1-17
X	WO 2004/014327 A (KAO CORPORATION) 19 February 2004 (2004-02-19) claims; example 4	1-17
X	WO 99/59530 A (UNILEVER PLC; UNILEVER N.V.; HINDUSTAN LEVER LIMITED;) 25 November 1999 (1999-11-25) example 2	1-17
X	US 5 756 080 A (JANCHITRAPONVEJ ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) examples 1-5	1-17
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may show double or priority claims 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.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2005

Date of mailing of the international search report

08/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentstr. 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 346-2340, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 346-3018

Authorized officer

Miller, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001752

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/082129 A1 (BUCKINGHAM ANNE MARIE ET AL) 1 May 2003 (2003-05-01) example IV	1-17
X	US 6 605 577 B1 (HARRISON JAMES JEFFRIES ET AL) 12 August 2003 (2003-08-12) claims; example 3	1-17
X	EP 1 366 746 A (OREAL 'FR!) 3 December 2003 (2003-12-03) example 1	1-17
X	WO 03/094874 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV; HINDUSTAN LEVER LIMITED) 20 November 2003 (2003-11-20) example 9	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5415857	A	16-05-1995	AT 118165 T 15-02-1995
			AT 125689 T 15-08-1995
			AU 635749 B2 01-04-1993
			AU 5755990 A 16-05-1991
			BR 9002930 A 20-08-1991
			CA 2019346 A1 21-12-1990
			CA 2019352 A1 21-12-1990
			CN 1051599 A 22-05-1991
			DD 295307 A5 31-10-1991
			DE 69016715 D1 23-03-1995
			DE 69016715 T2 28-09-1995
			DE 69021288 D1 07-09-1995
			DK 413417 T3 17-07-1995
			EP 0413416 A2 20-02-1991
			EP 0413417 A2 20-02-1991
			EP 0407042 A2 09-01-1991
			GR 90100467 A , B 17-04-1992
			HU 57574 A2 30-12-1991
			IE 902191 A1 02-01-1991
			IE 902192 A1 02-01-1991
			IE 902193 A1 02-01-1991
			JP 3153620 A 01-07-1991
			NO 902745 A 08-05-1991
			NZ 234190 A 26-08-1994
			PL 285681 A1 15-07-1991
			PT 94420 A 05-07-1991
			TR 26421 A 15-03-1995
			US 5580494 A 03-12-1996
			US 5348736 A 20-09-1994
			US 5726137 A 10-03-1998
			US 5346642 A 13-09-1994
			ZA 9004840 A 26-02-1992
			AT 131034 T 15-12-1995
			AU 5755890 A 03-01-1991
			BR 9002924 A 20-08-1991
			CA 2019341 A1 21-12-1990
			CA 2019358 A1 21-12-1990
			CN 1048422 A 09-01-1991
			DD 295404 A5 31-10-1991
			DE 69023969 D1 18-01-1996
			EP 0407040 A2 09-01-1991
			EP 0407041 A2 09-01-1991
			GR 90100471 A 15-11-1991
			HU 54297 A2 28-02-1991
			IE 902138 A1 02-01-1991
			IE 902190 A1 02-01-1991
			JP 3051367 A 05-03-1991
WO 2004014327	A	19-02-2004	JP 2004067639 A 04-03-2004
			AU 2003256072 A1 25-02-2004
			EP 1534223 A1 01-06-2005
			WO 2004014327 A1 19-02-2004
WO 9959530	A	25-11-1999	AU 4040299 A 06-12-1999
			BR 9910536 A 30-01-2001
			WO 9959530 A1 25-11-1999
US 5756080	A	26-05-1998	US 5556616 A 17-09-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001752

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5756080	A		US 5417965 A	23-05-1995
			US 5221530 A	22-06-1993
			AU 685439 B2	22-01-1998
			AU 6310694 A	24-11-1994
			CA 2123634 A1	18-11-1994
			DE 69432999 D1	11-09-2003
			DE 69432999 T2	05-02-2004
			EP 0627217 A2	07-12-1994
			ES 2204906 T3	01-05-2004
			JP 7069845 A	14-03-1995
			NO 941842 A	18-11-1994
			NZ 260543 A	27-06-1995
			AU 652257 B2	18-08-1994
			AU 1847292 A	07-01-1993
			CA 2070299 A1	25-12-1992
			EP 0524434 A2	27-01-1993
			FI 922919 A	25-12-1992
			JP 5186317 A	27-07-1993
			JP 7074137 B	09-08-1995
			MX 9202969 A1	01-12-1992
			NO 922476 A	28-12-1992
			ZA 9204048 A	24-02-1993
US 2003082129	A1	01-05-2003	WO 03013447 A2	20-02-2003
US 6605577	B1	12-08-2003	US 2003134760 A1	17-07-2003
EP 1366746	A	03-12-2003	FR 2840206 A1	05-12-2003
			BR 0301525 A	08-09-2004
			EP 1366746 A1	03-12-2003
			JP 2004002425 A	08-01-2004
			US 2004219121 A1	04-11-2004
WO 03094874	A	20-11-2003	AU 2003222835 A1	11-11-2003
			AU 2003224118 A1	11-11-2003
			AU 2003240462 A1	11-11-2003
			BR 0309943 A	22-02-2005
			BR 0309944 A	09-02-2005
			BR 0309945 A	22-02-2005
			WO 03094875 A1	20-11-2003
			WO 03094873 A1	20-11-2003
			WO 03094874 A1	20-11-2003
			EP 1503724 A1	09-02-2005
			EP 1505949 A1	16-02-2005
			EP 1503723 A1	09-02-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP2005/001752

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationsystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 A61K

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten 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	Seit. Anspruch Nr.
X	US 5 415 857 A (ROBBINS ET AL) 16. Mai 1995 (1995-05-16) Ansprüche; Beispiele	1-17
X	WO 2004/014327 A (KAO CORPORATION) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Ansprüche; Beispiel 4	1-17
X	WO 99/59530 A (UNILEVER PLC; UNILEVER N.V.; HINDUSTAN LEVER LIMITED;) 25. November 1999 (1999-11-25) Beispiel 2	1-17
X	US 5 756 080 A (JANCHITRAPONVEJ ET AL) 26. Mai 1998 (1998-05-26) Beispiele 1-5	1-17
-/-		

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik einführt, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben)

"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 eingegeben 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 aus erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

9. Juni 2005

Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts

08/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 6816 Patentkan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Rechensteller

Miller, B

G.(Fortsetzung) ALS WESSENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	US 2003/082129 A1 (BUCKINGHAM ANNE MARIE ET AL) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Beispiel IV	1-17
X	US 6 605 577 B1 (HARRISON JAMES JEFFRIES ET AL) 12. August 2003 (2003-08-12) Ansprüche; Beispiel 3	1-17
X	EP 1 366 746 A (OREAL 'FR!) 3. Dezember 2003 (2003-12-03) Beispiel 1	1-17
X	WO 03/094874 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV; HINDUSTAN LEVER LIMITED) 20. November 2003 (2003-11-20) Beispiel 9	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP2005/001752

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5415857 A	16-05-1995	AT 118165 T	15-02-1995
		AT 125689 T	15-08-1995
		AU 635749 B2	01-04-1993
		AU 5755990 A	16-05-1991
		BR 9002930 A	20-08-1991
		CA 2019346 A1	21-12-1990
		CA 2019352 A1	21-12-1990
		CN 1051599 A	22-05-1991
		DD 295307 A5	31-10-1991
		DE 69016715 D1	23-03-1995
		DE 69016715 T2	28-09-1995
		DE 69021288 D1	07-09-1995
		DK 413417 T3	17-07-1995
		EP 0413416 A2	20-02-1991
		EP 0413417 A2	20-02-1991
		EP 0407042 A2	09-01-1991
		GR 90100467 A ,B	17-04-1992
		HU 57574 A2	30-12-1991
		IE 902191 A1	02-01-1991
		IE 902192 A1	02-01-1991
		IE 902193 A1	02-01-1991
		JP 3153620 A	01-07-1991
		NO 902745 A	08-05-1991
		NZ 234190 A	26-08-1994
		PL 285681 A1	15-07-1991
		PT 94420 A	05-07-1991
		TR 26421 A	15-03-1995
		US 5580494 A	03-12-1996
		US 5348736 A	20-09-1994
		US 5726137 A	10-03-1998
		US 5346642 A	13-09-1994
		ZA 9004840 A	26-02-1992
		AT 131034 T	15-12-1995
		AU 5755890 A	03-01-1991
		BR 9002924 A	20-08-1991
		CA 2019341 A1	21-12-1990
		CA 2019358 A1	21-12-1990
		CN 1048422 A	09-01-1991
		DD 295404 A5	31-10-1991
		DE 69023969 D1	18-01-1996
		EP 0407040 A2	09-01-1991
		EP 0407041 A2	09-01-1991
		GR 90100471 A	15-11-1991
		HU 54297 A2	28-02-1991
		IE 902188 A1	02-01-1991
		IE 902190 A1	02-01-1991
		JP 3051367 A	05-03-1991
WO 2004014327 A	19-02-2004	JP 2004067639 A	04-03-2004
		AU 2003256072 A1	25-02-2004
		EP 1534223 A1	01-06-2005
		WO 2004014327 A1	19-02-2004
WO 9959530 A	25-11-1999	AU 4040299 A	06-12-1999
		BR 9910556 A	30-01-2001
		WO 9959530 A1	25-11-1999
US 5756080 A	26-05-1998	US 5556616 A	17-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001752

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5756080 A		US 5417965 A	23-05-1995
		US 5221530 A	22-06-1993
		AU 685439 B2	22-01-1998
		AU 6310694 A	24-11-1994
		CA 2123634 A1	18-11-1994
		DE 69432999 D1	11-09-2003
		DE 69432999 T2	05-02-2004
		EP 0627217 A2	07-12-1994
		ES 2204906 T3	01-05-2004
		JP 7069845 A	14-03-1995
		NO 941842 A	18-11-1994
		NZ 260543 A	27-06-1995
		AU 652257 B2	18-08-1994
		AU 1847292 A	07-01-1993
		CA 2070299 A1	25-12-1992
		EP 0524434 A2	27-01-1993
		FI 922919 A	25-12-1992
		JP 5186317 A	27-07-1993
		JP 7074137 B	09-08-1995
		MX 9202969 A1	01-12-1992
		NO 922476 A	28-12-1992
		ZA 9204048 A	24-02-1993
US 2003082129 A1	01-05-2003	WO 03013447 A2	20-02-2003
US 6605577 B1	12-08-2003	US 2003134760 A1	17-07-2003
EP 1366746 A	03-12-2003	FR 2840206 A1	05-12-2003
		BR 0301525 A	08-09-2004
		EP 1366746 A1	03-12-2003
		JP 2004002425 A	08-01-2004
		US 2004219121 A1	04-11-2004
WO 03094874 A	20-11-2003	AU 2003222835 A1	11-11-2003
		AU 2003224118 A1	11-11-2003
		AU 2003240462 A1	11-11-2003
		BR 0309943 A	22-02-2005
		BR 0309944 A	09-02-2005
		BR 0309945 A	22-02-2005
		WO 03094875 A1	20-11-2003
		WO 03094873 A1	20-11-2003
		WO 03094874 A1	20-11-2003
		EP 1503724 A1	09-02-2005
		EP 1505949 A1	16-02-2005
		EP 1503723 A1	09-02-2005

54
50

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL		Referencia Internacional PCT/EP 2005/001752
A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD		
IPC 7 A61K7/06		
Según la clasificación Internacional de patentes (IPK) o la clasificación Internacional la IPK		
B. ÁMBITOS INVESTIGADOS		
Material mínimo investigado (Sistema de clasificación y símbolos de clasificación)		
IPC 7 A61K		
Publicaciones investigadas pero no pertenecientes al material mínimo investigado, en tanto pertenezcan al ámbito investigado		
Banco electrónico de datos consultado durante la búsqueda Internacional (nombre del banco de datos y expresiones de búsqueda eventualmente empleadas)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ANTECEDENTES CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría	Denominación de la publicación, así como, de ser requerido, Indicación de las piezas consideradas	Con referencia a reivindicación N°
X	US 5 415 857 A (ROBBINS ET AL.) 16 de mayo de 1995 (1995.05.16) reivindicaciones; ejemplos	1 - 17
X	WO 2004/014327 A (KAO CORPORATION) 19 de febrero de 2004 (2004.02.19) reivindicaciones; ejemplo 4	1 - 17
X	WO 99/69630 A (UNILEVER PLS; UNILEVER N.V.; HINDUSTAN LEVER LIMITED) 25 de noviembre de 1999 (1999.11.25) ejemplos 2	1 - 17
X	US 5 756 080 a (JANCHITRAPONVEJ ET AL.) 26 de mayo de 1998 (1998.05.26) ejemplos 1-5	1 - 17
///		
☒ Otras publicaciones están listadas en la continuación del campo C		☒ Ver familia de patentes en el anexo
"A"	Categorías particulares indicadas en publicaciones publicación que define el estado general de la técnica pero no considerada como particularmente importante	"T" publicaciones posteriores a las difundidas en la fecha de presentación Internacional o de la fecha de prioridad y que no colisionan con la solicitud, sino que solo están indicadas para mayor entendimiento del principio fundamental de la invención o de la teoría sobre la cual se basa
"B"	documento anterior pero publicado recién o después de la de la fecha de presentación Internacional	"X" publicación de particular importancia: la invención reivindicada no puede ser considerada, solo como consecuencia de esta publicación, como novedosa o apoyarse en una actividad inventiva
"I"	publicación adecuada para hacer aparecer como dudosas una reivindicación de prioridad, o mediante la cual debe ser considerada la fecha de divulgación de otra publicación mencionada en el Informe de búsqueda o que es indicada por otra razón particular (como realizada)	"Y" publicación de particular importancia: la invención reivindicada no puede ser considerada como apoyada en una actividad inventiva cuando puede ser relacionada con una o varias otras publicaciones de esta categoría y tal relación es notoria para un especialista
"O"	publicación que se refiere a una revelación oral, a una utilización, a una exposición o a otras disposiciones	"&" publicación que es miembro de la misma familia
"P"	publicación realizada antes de la fecha de presentación Internacional pero luego de la fecha de prioridad reivindicada	
Fecha de finalización de la búsqueda Internacional		Fecha de envío del Informe de Búsqueda Internacional
09 de junio de 2005		08.07.2005
Nombre y Código Postal de ISA		Funcionario Apoderado
European Patent Office - P.B. 5818 Patentsan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel.: (+31-70) 340-2040; Tlx 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3018		Mäler, B

52
51

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Referencia Internacional
PCT/EP 2005/001752

C. (continuación) ANTECEDENTES CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría	Denominación de la publicación, así como, de ser requerido, indicación de las piezas consideradas	Con referencia a reivindicación NP
X	US 2003/082129 A1 (BUCKINGHAM ANNE MARIE ET AL.) 1 de mayo de 2003 2003.05.01(Ejemplo IV	1 - 17
X	US 6 805 577 B1 (HARRISON JAMES JEFFRIES ET AL.) 12 de agosto de 2003 (2003.08.12) reivindicaciones, ejemplo 3	1 - 17
X	EP 1 386 746 A (OREAL 'FR)	1 - 17
	3 de diciembre de 2003 (2003.12.03) ejemplo 1	
X	WO 03/094874 A (UNILEVER PLS; UNILEVER N.V.; HINDUSTAN LEVER LIMITED) 20 de noviembre de 2003 (2003.11.20) ejemplo 8	1 - 17

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Detalle de publicaciones que pertenezcan a la misma familia de patentes

Referencia Internacional

PCT/EP 2005/001752

Documentos de Patente citados en el Informe de Búsqueda				Fecha de la publicación		Miembros de la familia de patentes		Fecha de la publicación	
US	5756080	A	26.05.1998	US	5556616	A	17.09.1996		
				US	5417905	A	23.05.1995		
				US	5221530	A	22.08.1993		
				AU	685439	B2	22.01.1998		
				AU	6310694	A	24.11.1994		
				CA	2123634	A1	18.11.1994		
				DE	69432999	D1	11.09.2003		
				DE	69432999	T2	05.02.2004		
				EP	0627217	A2	07.12.1994		
				ES	2204906	T3	01.05.2004		
				JP	7069845	A	14.03.1995		
				NO	941842	A	18.11.1994		
				NZ	260543	A	27.06.1995		
				AU	652257	B2	18.08.1994		
				AU	1847292	A	07.01.1993		
				CA	2070299	A1	25.12.1992		
				EP	0524434	A2	27.01.1993		
				FI	922919	A	25.12.1992		
				JP	5186317	A	27.07.1993		
				JP	7074137	B	09.08.1995		
				MX	9202939	A1	01.12.1992		
				NO	922476	A	28.12.1992		
				ZA	9204048	A	24.02.1993		
US	2003082129	A1	01.05.2003	WO	03013447		20.02.2003		
US	6605577	B1	12.08.2003	US	2003134760		17.07.2003		
EP	1366746	A	03.12.2003	FR	2840206		05.12.2003		
				BR	0301525		08.09.2004		
				EP	1366746		03.12.2003		
				JP	2004002425		08.01.2004		
				US	2004219121		04.11.2004		
WO	03094874	A	20.11.2003	AU	2003222635	A1	11.11.2003		
				AU	2003224118	A1	11.11.2003		
				AU	2003240462	A1	11.11.2003		
				BR	0309543	A	22.02.2005		
				BR	0309544	A	09.02.2005		
				BR	0309545	A	22.02.2005		
				WO	03094875	A1	20.11.2003		
				WO	03094873	A1	20.11.2003		
				WO	03094874	A1	20.11.2003		
				EP	1503724	A1	09.02.2005		
				EP	1505949	A1	16.02.2005		
				EP	1503723	A1	09.02.2005		

52

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Detalle de publicaciones que pertenezcan a la misma familia de patentes

Referencia Internacional

PCT/EP 2005/001752

Documentos de Patentes citados en el Informe de Búsqueda				Miembros de la familia de patentes		Fecha de la publicación
US 5415857 A 16.05.1995				AT 118185 T		15.02.1995
				AT 125639 T		15.08.1995
				AU 635749 B2		01.04.1993
				AU 5755999 A		16.05.1991
				BR 9002930 A		20.08.1991
				CA 2019346 A1		21.12.1990
				CA 2019352 A1		21.12.1990
				CN 1051599 A		22.05.1991
				DD 295307 A5		31.10.1991
				DE 69016715 D1		23.03.1995
				DE 69016715 T2		28.09.1995
				DE 69021238 D1		07.09.1995
				DK 413417 T3		17.07.1995
				EP 0413416 A2		20.02.1991
				EP 0413417 A2		20.02.1991
				EP 0407042 A2		09.01.1991
				GR 90100437 A,B		17.04.1992
				HU 57574 A2		30.12.1991
				IE 902131 A1		02.01.1991
				IE 902132 A1		02.01.1991
				IE 902193 A1		02.01.1991
				JP 3153620 A		01.07.1991
				NO 902745 A		08.05.1991
				NZ 234190 A		26.08.1994
				PL 285691 A1		15.07.1991
				PT 94420 A		05.07.1991
				TR 26421 A		15.03.1995
				US 5580494 A		03.12.1996
				US 5348736 A		20.09.1994
				US 5726137 A		10.03.1998
				US 5348642 A		13.09.1994
				ZA 9004840 A		26.02.1992
				AT 131034 T		15.12.1995
				AU 5755890 A		03.01.1991
				BR 9002924 A		20.08.1991
				CA 2019341 A1		21.12.1990
				CA 2019358 A1		21.12.1990
				CN 1048422 A		09.01.1991
				DD 295404 A5		31.10.1991
				DE 69023969 D1		18.01.1996
				EP 0407040 A2		09.01.1991
				EP 0407041 A2		09.01.1991
				GR 90100471 A		15.11.1991
				HU 54297 A2		28.02.1991
				IE 902188 A1		02.01.1991
				IE 902190 A1		02.01.1991
				JP 3051367 A		05.03.1991
WO 2004014327 A 19.02.1994				JP 2004067639 A		04.03.2004
				AU 2003258072 A1		25.02.2004
				EP 1534223 A1		01.08.2005
				WO 2004014327 A1		19.02.12004
WO 9959530 A 25.11.1999				AU 4040299 A		06.12.1999
				BR 9910558 A		30.01.2001
				WO 9959530 A1		25.11.1999

54 45
1

- (12) **Publicación de la solicitud internacional bajo PCT**
(19) **Organización Mundial de Propiedad Intelectual**
Oficina Internacional
(43) **Fecha de publicación internacional : 5 de enero de 2006 (05.01.2006)**
(10) **Número de publicación internacional: WO 2006/000257 A1**
-
- (51) **Clasificación internacional de patentes: A61K 7/06**
(21) **Número de solicitud internacional: PCT/EP2005/001752**
(22) **Fecha de presentación internacional: 19 de febrero de 2005 (19.02.2005)**
(25) **Idioma de la presentación: alemán**
(26) **Idioma de la publicación: alemán**
(30) **Antecedentes de prioridad:**
10 2004 030 885.3 del 25 de junio de 2004 (25.06.2004) DE
(71) **Solicitante (para todos los estados designados con excepción de US):**
HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG [DE/DE];
Hohenzollemring 127-129, 22763 Hamburg (DE).
(72) **Inventores; y**
(75) **Inventor/Solicitante (solamente para US):** **GODDINGER, Dieter [DE/DE];**
Dorfstrasse 170C, 25336 Klein Nordende (DE). **SCHULE ZUR WIESCHE,**
Erik [DE/DE]; Kremper Strasse 7, 20251 Hamburg (DE). **KRUEGER, Marcus**
[DE/DE]; Meerweinstrasse 14, 22303 Hamburg (DE). **LIEBELT; Wibke**
[DE/DE]; Ortsteinweg 1c, 22159 Hamburg (DE). **SCHRÖDER, Thomas**
[DE/DE]; Heimstädtenstrasse 23g, 22523 Hamburg (DE).
(81) **Estados designados** (en la medida en que no se indique lo contrario, para
cada tipo de protección nacional disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.
(84) **Estados designados** (en la medida en que no se indique lo contrario, para
cada tipo de protección regional disponible): Patente ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Patente euroasiática
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

- con el informe de búsqueda internacional

Véanse las explicaciones („Guidance Notes on Codes and Abbreviations”) al
comienzo de cada edición regular de la Gaceta-PCT para la explicación del código
de dos dígitos y de las otras abreviaturas

(54) Título: AGENTE DE LIMPIEZA PARA EL CABELLO CON SILICONAS
AMINOFUNCIONALES

(57) Resumen

Se describen preparaciones cosméticas, en especial agentes acondicionadores del
cabello, que al menos contienen un tensioactivo aniónico, al menos una silicona
aminofuncional y al menos un compuesto polihidroxi con al menos 2 grupos OH, en

56

55

2

donde la relación en peso de las siliconas aminofuncionales a los compuestos polihidroxi es 1:1 a 100:1.

AGENTE DE LIMPIEZA PARA EL CABELLO CON SILICONAS

AMINOFUNCIONALES

La invención se refiere a agentes para la limpieza del cabello así como al uso de estos agentes para la limpieza y/o el cuidado de piel y cabello.

El tratamiento cosmético de piel y cabellos es un componente importante del cuidado del cuerpo humano. De esta manera, el cabello humano se trata en la actualidad de múltiples formas con preparaciones cosméticas para cabellos. Aquí pertenecen, por ejemplo, la limpieza de cabellos con champúes, el cuidado y la regeneración con enjuagues y curas, así como la decoloración, el teñido y la modificación de los cabellos con tinturas, tonalizadores, productos para permanente y preparaciones para *styling*. En este caso, los agentes para modificar o matizar el color del cabello desempeñan un papel preponderante. Prescindiendo de los agentes oxigenantes, que producen una decoloración oxidativa de los cabellos por desintegración de los colorantes naturales del cabello, en el ámbito del teñido de los cabellos son importantes esencialmente tres tipos de colorantes para el cabello:

Para tinturas intensas y duraderas con las correspondientes propiedades de solidez, se utilizan las

llamadas tinturas por oxidación. Las tinturas de este tipo contienen usualmente precursores de colorantes por oxidación, los llamados componentes para el revelado y componentes para la copulación. Los componentes para el revelado forman bajo la influencia de agentes oxidantes o de oxígeno del aire entre sí o por copulación con uno o varios componentes de copulación los colorantes propiamente dichos. Los colorantes por oxidación se caracterizan por excelentes resultados en coloración, de larga duración. Pero para tinturas de acción natural, usualmente se debe emplear una mezcla de un mayor número de precursores de colorantes por oxidación; en muchos casos también se usan colorantes directos para la matización. Si los colorantes formados en el curso de la conformación del color o bien los colorantes empleados directamente presentan resistencias claramente distintas (por ejemplo, estabilidad a los rayos UV, resistencia a la transpiración, resistencia al lavado, etc.), se puede producir con el tiempo un desplazamiento del color reconocible y, por ello, no deseada. Este fenómeno se incrementa cuando el peinado presenta cabellos o zonas de cabello de distinto grado de daño. Un ejemplo de ello son cabellos largos en los que las puntas expuestas durante mucho tiempo a todas las influencias medioambientales posibles están claramente más dañadas, por lo general, que

las zonas de cabello que crecieron luego, relativamente nuevas.

Para teñidos temporales se emplean usualmente tinturas o tonalizadores, que contienen como componente de color los llamados agentes de absorción directa. En este caso, se trata de moléculas de colorante que se absorben directamente sobre el cabello y que no requieren de ningún proceso oxidativo para formar el color. A estos colorantes pertenece, por ejemplo, el henna conocido ya de la Antigüedad para colorear cuerpos y cabellos. Estos teñidos son, por lo general, claramente más sensibles al champú que las tinturas oxidativas, de modo que se produce más rápidamente un cambio no deseado de los matices o una visible "decoloración".

Finalmente, en el último tiempo, tuvo gran admiración un novedoso procedimiento de coloración. En este procedimiento, se aplican sobre el cabello precursores del colorante natural melanina para el cabello; éstos forman luego en el cabello, en el marco de procesos oxidativos, colorantes análogos a los naturales. En procedimientos de este tipo, se emplea, por ejemplo, 5,6-dihidroxiindolina como precursor de colorante. En caso de una aplicación en especial múltiple de agentes con 5,6-dihidroxiindolina, es posible devolverles a las personas canosas el color natural del cabello. La decoloración se puede producir, en este

caso, con oxígeno del aire como único agente oxidante, de modo que no se debe recurrir a otros agentes oxidantes. En personas con cabello originalmente semirrubio a castaño, la indolina se puede usar como precursor de colorante único. Para la aplicación en personas con color de cabello rojizo y en especial oscuro a negro, se pueden lograr resultados satisfactorios, por el contrario, a menudo sólo con el uso conjunto de otros componentes colorantes, en especial precursores de colorantes por oxidación especiales.

No en último lugar, la gran sollicitación del cabello, por ejemplo, con la tintura o las permanentes, como también con la limpieza del cabello con champúes y por otros impactos ambientales, aumenta la importancia de productos para el cuidado con una acción suficientemente fuerte y lo más duradera posible. Los productos para el cuidado de este tipo influyen sobre la estructura natural y las propiedades del cabello. De esta manera, se pueden mejorar, después de estos tratamientos, por ejemplo, la posibilidad de peinado del cabello seco y mojado, el peso y el cuerpo del cabello o se lo puede proteger de un elevado índice de florecimiento.

Por ello, desde hace tiempo es usual someter al cabello a un postratamiento especial. En este caso, se trata el cabello, la mayoría de las veces en forma de un enjuague, con principios activos especiales, por ejemplo, sales de amonio cuaternario o polímeros especiales. Por medio de este

tratamiento, se mejora, según la formulación, la posibilidad del peinado, el armado y el cuerpo del cabello y se reduce el índice de florecimiento.

Además, hace poco, se desarrollaron los llamados preparados combinados para reducir el gasto a los procedimientos usuales en varias etapas, en especial para la aplicación directa por el usuario.

Estos preparados contienen, además de los componentes usuales, por ejemplo para limpiar el cabello, adicionalmente principios activos que antes estaban reservados para los agentes de postratamiento capilar. El consumidor ahorra así un paso de aplicación; al mismo tiempo, se reduce el gasto de empaquetamiento, ya que se usa un producto menos.

Los principios activos que se hallan a disposición actúan en general preferentemente sobre la superficie del cabello, tanto para agentes separados de postratamiento, como también para preparados combinados. De esta manera, se conocen principios activos que otorgan al cabello brillo, cuerpo, peso, mejor posibilidad de peinado en húmedo o en seco o previenen el resquebrajamiento. Sin embargo, la configuración interna de las fibras del cabello es tan significativa como el aspecto exterior de los cabellos, que se puede ver influido sobremanera en especial en procesos oxidativos y reductivos como tintura y permanente.

62
C1
8

Sin embargo, no todos los requerimientos se pueden satisfacer en suficiente medida. Por ello, hay una necesidad de principios activos o combinaciones de principios activos para agentes cosméticos con buenas propiedades de cuidado y buena degradabilidad biológica. En especial, en formulaciones de colorantes y/o formulaciones con contenido de electrolitos hay necesidad de principios activos de cuidado adicionales que se pueden incorporar sin problemas en las formulaciones conocidas.

En agentes acondicionadores de cabellos, también se emplean hace poco tiempo siliconas, además de compuestos de amonio cuaternario como componente para el cuidado del cabello. Entre las siliconas se establecieron las siliconas aminofuncionales como representantes apropiados con buenas propiedades.

Se halló que se logran resultados especialmente ventajosos cuando se combinan tensioactivos aniónicos con siliconas aminofuncionales y compuestos polihidroxí. Al usar esta combinación, se producen sorprendentemente buenas propiedades de la piel tratada y del cabello, en especial a mejores posibilidades de peinado, a un mejor brillo y una mejor elasticidad.

Un primer objeto de la presente invención es, por ello, un agente acondicionador de cabello que contiene

a) al menos un tensioactivo aniónico

b) al menos una silicona aminofuncional,

c) al menos un compuesto polihidroxi con al menos 2 grupos OH,

en donde la relación en peso de siliconas aminofuncionales a compuestos polihidroxi [b) a c)] es 1 : 1 a 100 : 1.

Los agentes según la invención contienen una combinación de principios activos de tres componentes, en donde los componentes b) y c) se emplean dentro de una relación en peso determinada entre sí. En agentes preferidos según la invención, la relación en peso de siliconas aminofuncionales a compuestos polihidroxi [b) a c)] es 1 : 1 a 80 : 1, con mayor preferencia 1,05 : 1 a 70 : 1, con preferencia especial 1,1 : 1 a 50 : 1 y en especial 1,12 : 1 a 25 : 1.

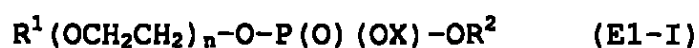
Los componentes a) a c) se describen a continuación con detalle. Siempre que más adelante se hable de complejo de principios activos (A), esta afirmación se refiere a los tres componentes a), b) y c) contenidos forzosamente en los agentes según la invención.

Como componente a), los agentes según la invención contienen al menos un tensioactivo aniónico. Como tensioactivos aniónicos (E1) son apropiados en las preparaciones según la invención todas las sustancias surfactantes aniónicas apropiadas para usar en el cuerpo humano. Ellas se caracterizan por un grupo aniónico

hidrosolubilizante como, por ejemplo, un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipofílico con aproximadamente 8 a 30 átomos de C. Adicionalmente, en la molécula pueden estar contenidos grupos glicol o poliglicoléter, grupos éster, éter y amida, así como grupos hidroxilo. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos apropiados son, en cada caso en forma de sales de sodio, potasio y amonio, así como de las sales de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 ó 4 átomos de C en el grupo alcanol,

- ácidos grasos lineales con 8 a 30 átomos de C (jabones),
- ácidos carboxílicos de éter de la fórmula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, en donde R es un grupo alquilo lineal con 8 a 30 átomos de C y $x = 0$ ó 1 a 16,
- acilsarcósidos con 8 a 24 átomos de C en el grupo acilo,
- aciltáuridos con 8 a 24 átomos de C en el grupo acilo,
- acilisetionatos con 8 a 24 átomos de C en el grupo acilo,
- mono- y -dialquilésteres de ácido sulfosuccínico con 8 a 24 átomos de C en el grupo alquilo y monoalquilpolioxietiléster de ácido sulfosuccínico con 8 a 24 átomos de C en el grupo alquilo y 1 a 6 grupos oxietilo,
- alcansulfonatos lineales con 8 a 24 átomos de C,
- alfa-olefinsulfonatos lineales con 8 a 24 átomos de C,
- metilésteres de ácido alfa-sulfograso de ácidos grasos con 8 a 30 átomos de C,

- alquilsulfatos y sulfatos de alquilpoliglicoléter de la fórmula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, en donde R es preferentemente un grupo alquilo lineal con 8 a 30 átomos de C y $x = 0$ ó 1 a 12,
- hidroxialquilpolietilen- y/o hidroxialquilenpropilenglicoléteres sulfatados,
- sulfonatos de ácidos grasos insaturados con 8 a 24 átomos de C y 1 a 6 enlaces dobles,
- ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes, que representan productos de acumulación de aproximadamente 2-15 moléculas de óxido de etileno y/o de óxido de propileno a alcoholes grasos con 8 a 22 átomos de C,
- éterfosfatos de alquilo y/o alquenilo de la fórmula (E1-I),



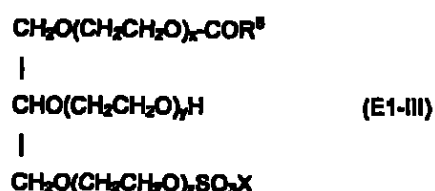
en donde R^1 es con preferencia un radical hidrocarbonado alifático con 8 a 30 átomos de carbono, R^2 es hidrógeno, un radical $(CH_2CH_2O)_nR^2$ o X, n son números de 1 a 10 y X es hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo o $NR^3R^4R^5R^6$, con R^3 a R^6 , de modo independiente entre sí, como hidrógeno o un radical hidrocarbonado C_1 a C_4 ,

- éster de alquilenglicol de ácido graso sulfato de la fórmula (E1-II)



en donde R^7CO- es un radical acilo lineal o ramificado, alifático, saturado y/o insaturado con 6 a 22 átomos de C, Alk es CH_2CH_2 , $CHCH_3CH_2$ y/o CH_2CHCH_3 , n son números de 0,5 a 5 y M es un catión,

- sulfatos de monoglicéridos y étersulfatos de monoglicéridos de la fórmula (E1-III)



en donde R^8CO es un radical acilo lineal o ramificado con 6 a 22 átomos de carbono, x, y y z son en total 0 o son números de 1 a 30, con preferencia 2 a 10, y X es un metal alcalino o alcalinotérreo. Ejemplos típicos de (éter)sulfatos de monoglicéridos apropiados en el sentido de la invención son los productos de reacción de monoglicérido de ácido láurico, monoglicérido de ácido graso de coco, monoglicérido de ácido palmítico, monoglicérido de ácido esteárico, monoglicérido de ácido oleico y monoglicérido de ácido graso de sebo, así como sus aductos de óxido de etileno con trióxido de azufre o ácido clorosulfónico en

forma de sus sales de sodio. Se emplean preferentemente sulfatos de monoglicéridos de la fórmula (El-III), en la que R^1CO es un radical acilo lineal con 8 a 18 átomos de carbono,

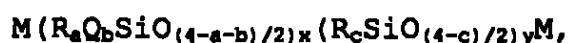
- ácidos carboxílicos de éter de amida,
- productos de condensación de alcoholes grasos $C_8 - C_{30}$ con hidrolizados de proteínas y/o aminoácidos y sus derivados, que son conocidos por el especialista como condensados de ácido graso de albúmina, tales como, por ejemplo, los tipos Lamepon®, Gluadin®, Hostapon® KCG o Amisoft®.

Los tensioactivos aniónicos preferidos son sulfatos de alquilo, sulfatos de alquilpoliglicoléter y ácidos carboxílicos de éter con 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicoléter en la molécula, mono- y dialquilésteres de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y ésteres de monoalquilpolioxietilo de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y 1 a 6 grupos oxietilo, bisulfatos monoglicéridos, fosfatos de éter de alquilo y alquenilo, así como condensados de ácido graso de albúmina.

En resumen, se prefieren agentes según la invención que, referido al peso del agente, contienen 1 a 30% en peso, con preferencia 2,5 al 25% en peso, con preferencia especial 5 al 20% en peso y en especial 6 al 17% en peso de tensioactivo aniónico.

Como componente b), los agentes según la invención contienen al menos una silicona aminofuncional, es decir, una silicona que presenta al menos un grupo amino (eventualmente sustituido).

Las siliconas de este tipo se pueden describir, por ejemplo, por medio de la fórmula



en donde en la fórmula anterior, R es un hidrocarburo o un radical hidrocarbonado con 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, Q es un radical polar de la fórmula general $-R^1HZ$, en donde R^1 es un grupo divalente de unión que está unido con el hidrógeno y el radical Z, compuesto por átomos de carbono e hidrógeno, átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno o átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y Z es un radical orgánico, aminofuncional que contiene al menos un grupo aminofuncional; "a" adopta valores en el rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 2, "b" adopta valores en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, "a" + "b" es menor que o igual a 3, y "c" es un número en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, y x es un número en el rango de 1 a aproximadamente 2.000, con preferencia de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 y con máxima preferencia de aproximadamente 3 a aproximadamente 25, e y

es un número en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 10.000, con preferencia de aproximadamente 125 a aproximadamente 10.000 y con máxima preferencia de aproximadamente 150 a aproximadamente 1.000, y M es un grupo terminal de silicona apropiado, tal como se sabe en el estado de la técnica, con preferencia trimetilsiloxi. Ejemplos no limitativos de los radicales representados por R incluyen radicales alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, isohexilo y similares; radicales alquenilo tales como vinilo, halogenvinilo, alquilvinilo, alilo, halogenalilo, alquilalilo; radicales cicloalquilo tales como ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y similares; radicales fenilo, radicales bencilo, radicales hidrocarbonados halogenados tales como 3-cloropropilo, 4-bromobutilo, 3,3,3-trifluoropropilo, clorociclohexilo, bromofenilo, clorofenilo y similares, así como radicales con contenido de azufre tales como mercaptoetilo, mercaptopropilo, mercaptohexilo, mercaptofenilo y similares; con preferencia, R es un radical alquilo que contiene 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y con máxima preferencia, R es metilo. Ejemplos de R¹ incluyen metileno, etileno, propileno, hexametileno, decametileno, CH₂CH(CH₃)CH₂-, fenileno, naftileno, -CH₂CH₂SCH₂CH₂-, -CH₂CH₂OCH₂-, OCH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)C(O)OCH₂-,

20
69
~~16~~

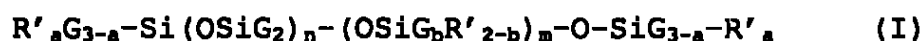
$-(\text{CH}_2)_3\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$; y
 $(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_2-$.

Z es un radical orgánico aminofuncional que contiene al menos un grupo amino funcional. Una fórmula posible para Z es $\text{NH}(\text{CH}_2)_z\text{NH}_2$, en donde z es 1 o más. Otra posible fórmula para Z es $-\text{NH}(\text{CH}_2)_z(\text{CH}_2)_{zz}\text{NH}_2$, en donde tanto z como zz son independientemente 1 o más, en donde esta estructura comprende estructuras del anillo diamino, como piperazinilo. Z es, con máxima preferencia, un radical $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Otra posible fórmula para Z es $-\text{N}(\text{CH}_2)_z(\text{CH}_2)_{zz}\text{NX}_2$ o $-\text{NX}_2$, en donde cada X de X_2 está seleccionado de forma independiente del grupo compuesto por hidrógeno y grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, y zz es 0.

Q es, con máxima preferencia, un radical polar aminofuncional de la fórmula $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. En las fórmulas, "a" adopta valores en el rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 2, "b" adopta valores en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, "a" + "b" es menor que o igual a 3, y "c" es un número en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 3. La relación molar de las unidades $\text{R}_a\text{Q}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ a las unidades $\text{R}_c\text{SiO}_{(4-c)/2}$ está en el rango de aproximadamente 1 : 2 a 1 : 65, con preferencia de aproximadamente 1 : 5 a aproximadamente 1 : 65 y con máxima preferencia de aproximadamente 1 : 15 a aproximadamente 1 : 20. Si se emplean una o varias siliconas

de la fórmula anterior, entonces los distintos sustituyentes variables en la fórmula anterior en los diferentes componentes siliconados que existen en la mezcla de siliconas pueden ser distintos.

Los agentes según la invención se caracterizan porque contienen una silicona aminofuncional de la fórmula (I)



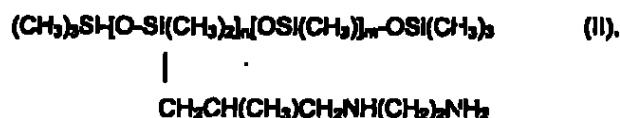
en donde

- G es -H, un grupo fenilo, -OH, -O-CH₃, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃;
- a es un número entre 0 y 3, en especial 0;
- b es un número entre 0 y 1, en especial 1;
- m y n son números cuya suma (m + n) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde n adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10,
- R' es un radical monovalente seleccionado de
 - -N(R'')-CH₂-CH₂-N(R'')₂,
 - -N(R'')₂,
 - -N⁺(R'')₃A⁻,
 - -N⁺H(R'')₂A⁻,

- $-N^+H_2(R'')A^-$,
- $-N(R'')-CH_2-CH_2-N^+R''H_2A^-$,

en donde cada R'' son radicales iguales o diferentes del grupo $-H$, $-fenilo$, $-bencilo$, radicales alquilo C_{1-20} , con preferencia $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2H_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-C(CH_3)_3$ y A representa un anión que está seleccionado preferentemente de cloruro, bromuro, yoduro o metosulfato.

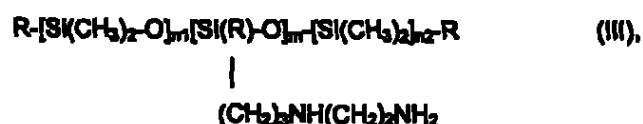
Los agentes según la invención de preferencia especial se caracterizan porque contienen una silicona aminofuncional de la fórmula (II)



en donde m y n son números cuya suma ($m + n$) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde n adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10.

Estas siliconas se denominan de acuerdo con la declaración INCI como trimetilsililamodimeticonas.

Se prefieren muy especialmente los agentes según la invención que se caracterizan porque contienen una silicona aminofuncional de la fórmula (III)



en donde R es -OH, -O-CH₃ o un grupo -CH₃ y m, n1 y n2 son números cuya suma (m + n1 + n2) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde la suma (n1 + n2) adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10.

Estas siliconas se denominan de acuerdo con la declaración INCI como amodimeticonas.

Independientemente de qué siliconas aminofuncionales se usen, se prefieren agentes según la invención en los que la silicona aminofuncional presenta un índice de aminas superior a 0,25 meq/g, con preferencia superior a 0,3 meq/g y en especial superior a 0,4 meq/g. En este caso, el índice de aminas corresponde al miliequivalente de amina por gramo de la silicona aminofuncional. Se calcula por titulación y también se indica en la unidad mg de KOH/g.

Los agentes preferidos según la invención contienen, referido al peso del agente, 0,01 al 10% en peso, con preferencia 0,1 al 8% en peso, con preferencia especial 0,25 al 7,5% en peso y en especial 0,5 al 5% en peso de siliconas aminofuncionales.

Como componente c), los agentes según la invención contienen al menos un compuesto polihidroxi con al menos 2 grupos OH. Entre estos compuestos se prefieren aquellos con 2 a 12 grupos OH y en especial aquellos con 2, 3, 4, 5, 6 ó 10 grupos OH.

Los compuestos polihidroxi con 2 grupos OH son, por ejemplo, glicol ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) y otros 1,2-dioles tales como $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20$. También se pueden emplear 1,3-dioles tales como $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20$ según la invención. Los $(n,n+1)$ -dioles o bien $(n,n+2)$ -dioles con grupos OH no terminales también se pueden emplear.

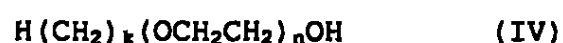
Importantes representantes de compuestos polihidroxi con 2 grupos OH son también los polietilen- y polipropilenglicoles.

Entre los compuestos polihidroxi con 3 grupos OH, la glicerina tiene una destacada importancia.

A modo de resumen, se prefieren agentes según la invención en los que el compuesto polihidroxi está seleccionado de etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, pentaeritrito, sorbita, manita, xilita y sus mezclas.

Independientemente del tipo del compuesto polihidroxi utilizado con al menos 2 grupos OH, se prefieren agentes según la invención que, referidos al peso del agente, contengan 0,01 al 5% en peso, con preferencia 0,1 al 4% en peso, con preferencia especial 0,15 al 3,5% en peso y en especial 0,3 al 2,5% en peso de compuesto polihidroxi.

Con gran preferencia, los agentes según la invención pueden contener además éteres de polietilenglicol de la fórmula (IV)



en donde k es un número entre 1 y 18, prefiriendo en especial los valores 0, 10, 12, 16 y 18 y n es un número entre 2 y 20, prefiriendo en especial los valores, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 y 14. Se prefieren entre ellos los derivados de alquilo del dietilenglicol, del trietilenglicol, del tetraetilenglicol, del pentatilenglicol, del hexaetilenglicol, del heptaetilenglicol, del octaetilenglicol, del nonaetilenglicol, del decaetilenglicol, del dodecaetilenglicol y del tetradecaetilenglicol, así como los derivados de alquilo del dipropilenglicol, del tripropilenglicol, del tetrapropilenglicol, del pentapropilenglicol, del hexapropilenglicol, del

heptapropilenglicol, del octapropilenglicol, del nonapropilenglicol, del decapropilenglicol, del dodecapropilenglicol y del tetradecapropilenglicol, en donde entre ellos se prefieren los derivados de metilo, etilo, propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo y n-tetradecilo.

Se ha mostrado que las mezclas de éteres de polialquilenglicol "de cadena corta" con aquellos éteres de polialquilenglicol "de cadena larga" poseen ventajas. "De cadena corta o de cadena larga" se refiere en este contexto al grado de polimerización del polialquilenglicol. Se prefieren especialmente las mezclas de éteres de polialquilenglicol con un grado de cligomerización de 5 o menos con éteres de polialquilenglicol con un grado de oligomerización de 7 o más. Se prefieren mezclas de derivados de alquilo del dietilenglicol, del trietilenglicol, del tetraetilenglicol, del pentatilenglicol, del dipropilenglicol, del tripropilenglicol, del tetrapropilenglicol o del pentapropilenglicol con derivados de alquilo del hexaetilenglicol, del heptaetilenglicol, del octaetilenglicol, del nonaetilenglicol, del decaetilenglicol, del dodecaetilenglicol, del hexapropilenglicol, del heptapropilenglicol, del octapropilenglicol, del nonapropilenglicol, del

decapropilenglicol, del dodecapropilenglicol o del tetradecapropilenglicol, en donde en ambos casos se prefieren los derivados de n-octilo, n-decilo, n-dodecilo y n-tetradecilo.

Los agentes según la invención de especial preferencia se caracterizan porque contienen al menos un éter de polialquilenglicol (IV a) de la fórmula (IV), en la que n son los números 2, 3, 4 ó 5 y contiene al menos un éter de polialquilenglicol (IV b) de la fórmula (IV), en la que n son los números 10, 12, 14 ó 16, en donde la relación en peso (IV b) a (IV a) es 10 : 1 a 1 : 10, con preferencia 7,5 : 1 a 1 : 5 y en especial 5 : 1 a 1 : 1.

Además de las sustancias mencionadas, los agentes según la invención pueden contener otros ingredientes. Se prefieren en especial, por ejemplo, vitaminas, provitaminas o precursores vitamínicos, de modo que los agentes preferidos según la invención se caracterizan porque contienen adicionalmente al menos una sustancia del grupo de las vitaminas, provitaminas y precursores vitamínicos, así como sus derivados, en donde se prefieren las vitaminas, provitaminas y precursores vitamínicos que se asignan a los grupos A, B, C, E, F y H.

Al grupo de las sustancias denominadas vitamina A pertenecen retinol (vitamina A₁) así como el 3,4-dideshidroretinol (vitamina A₂). El β-caroteno es la

provitamina del retinol. Como componente de vitamina A se tienen en cuenta según la invención, por ejemplo, el ácido de vitamina A y sus ésteres, el aldehído de vitamina A y el alcohol de vitamina A, así como sus ésteres como palmitato y acetato. Los agentes según la invención contienen el componente de vitamina A preferentemente en cantidades del 0,05-1% en peso, referido a toda la preparación.

Al grupo de la vitamina B o al complejo de vitaminas B pertenecen, entre otras,

- vitamina B₁ (tiamina)
- vitamina B₂ (riboflavina)
- vitamina B₃. Con este nombre se hace referencia a menudo a los compuestos ácido nicotínico y amida de ácido nicotínico (niacinamida). Se prefiere según la invención la amida del ácido nicotínico que está contenida en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,05 al 1% en peso, referido a todo el agente.
- vitamina B₅ (ácido pantoténico, pantenol y pantolactona). En el marco de este grupo, se emplean preferentemente el pantenol y/o la pantolactona. Los derivados del pantenol que se usan según la invención son, en especial, los ésteres y éteres del pantenol, así como los pantenoles catiónicamente derivados. Los distintos representantes son, por ejemplo, el triacetato de pantenol, el éter monoetilico de pantenol y su monoacetato, así como los derivados catiónicos de pantenol

divulgados en el documento WO 92/13829. Los compuestos mencionados del tipo de vitamina B₅ están contenidos en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,05 - 10% en peso, referido a todo el agente. Se prefieren especialmente cantidades del 0,1 - 5% en peso.

- vitamina B₆ (piridoxina, así como piridoxamina y piridoxal),

Vitamina C (ácido ascórbico). La vitamina C se emplea en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,1 al 3% en peso, referido a todo el agente. El uso en forma del éster del ácido palmítico, los glucósidos o fosfatos puede resultar preferido. El uso en combinación con tocoferoles también puede ser preferido.

La vitamina E (tocoferoles, en especial α -tocoferol), tocoferol y sus derivados, entre los que se cuentan en especial los ésteres como el acetato, el nicotinato, el fosfato y el succinato, están contenidos en los agentes usados según la invención en cantidades del 0,05-1% en peso, referido a todo el agente.

Vitamina F. Por "vitamina F" se entienden usualmente ácidos grasos esenciales, en especial ácido linólico, ácido linolénico y ácido araquidónico.

Vitamina H. Como vitamina H se designa el compuesto ácido (3aS,4S,6aR)-2-oxohexahidrotienol[3,4-d]-imidazol-4-

valerianico para el que se impuso entretanto el nombre trivial biotina. La biotina está contenida en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,0001 al 1,0% en peso, en especial en cantidades del 0,001 al 0,01% en peso.

Con preferencia, los agentes usados según la invención contienen vitaminas, provitaminas y precursores de vitaminas de los grupos A, B, E y H. Se prefieren en especial pantenol, pantolactona, piridoxina y sus derivados, así como amida de ácido nicotínico y biotina.

En una forma de realización preferida de la invención, la acción de los agentes según la invención se puede seguir incrementando con sustancias grasas (D). Por sustancias grasas se entienden ácidos grasos, alcoholes grasos, ceras naturales y sintéticas, que pueden estar presentes en forma sólida como también líquida en dispersión acuosa, y componentes oleosos cosméticos naturales y sintéticos.

Como ácidos grasos (D1) se pueden emplear ácidos grasos lineales y/o ramificados, saturados y/o insaturados con 6 - 30 átomos de carbono. Se prefieren ácidos grasos con 10 - 22 átomos de carbono. Aquí se podían mencionar, por ejemplo, los ácidos isoesteáricos como los productos comerciales Emersol® 871 y Emersol® 875, y los ácidos isopalmíticos como el producto comercial Edenor® IP 95, así como todos los demás ácidos grasos comercializados bajo las marcas

comerciales de Edenor® (Cognis). Otros ejemplos típicos para tales ácidos grasos son ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido elaeoesteárico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúcico, así como sus mezclas técnicas que se producen, por ejemplo, en la separación por presión de grasas y aceites naturales, en la oxidación de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen o en la dimerización de ácidos grasos insaturados. Usualmente tienen especial preferencia los cortes de ácidos grasos que se pueden obtener de aceite de coco o aceite de palma; con especial preferencia se prefiere, por lo general, el empleo de ácido esteárico.

La cantidad de aplicación en este caso es del 0,1 - 15% en peso, referido a todo el agente. Con preferencia, la cantidad es del 0,5 - 10% en peso, en donde se pueden preferir muy ventajosamente cantidades del 1 - 5% en peso.

Como alcoholes grasos (D2) se pueden emplear alcoholes grasos saturados, mono- o poliinsaturados, ramificados o no ramificados con C₆ - C₃₀ átomos de carbono, con preferencia C₁₀ - C₂₂ y con preferencia muy especial C₁₂ - C₂₂ átomos de carbono. Son aplicables en el sentido de la invención, por

ejemplo, decanol, octanol, octenol, dodecenol, decenol, octadienol, dodecadienol, decadienol, alcohol oleílico, alcohol erúcico, alcohol ricinólico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol cetílico, alcohol láurico, alcohol miristílico, alcohol araquídico, alcohol caprílico, alcohol cáprico, alcohol linoleico, alcohol linolénico y alcohol behenílico, así como sus alcoholes Guerbet, en donde esta enumeración debería tener un carácter ilustrativo y no limitativo. Sin embargo, los alcoholes grasos derivan con preferencia de ácidos grasos naturales, en donde usualmente se puede partir de una obtención de los ésteres de ácidos grasos por reducción. Son empleables según la invención asimismo los cortes de alcoholes grasos, que se producen por reducción de triglicéridos naturales como sebo de vaca, aceite de palma, aceite de maní, aceite de colza, aceite de semillas de algodón, aceite de soja, aceite de girasol y aceite de lino o de sus productos de esterificación con ésteres de ácidos grasos generados con los correspondientes alcoholes y, así, se obtiene una mezcla de diferentes alcoholes grasos. Estas sustancias se pueden adquirir comercialmente bajo el nombre de, por ejemplo, Stenol®, por ejemplo, Stenol® 1618 o Lanette®, por ejemplo, Lanette® O o Lorol®, por ejemplo, Lorol® C8, Lorol® C14, Lorol® C18, Lorol® C8-18, HD-Ocenol®, Crodacol®, por ejemplo, Crodacol® CS, Novol®, Eutanol® G, Guerbitol® 16, Guerbitol® 18,

Guerbitol® 20, Isofol® 12, Isofol® 16, Isofol® 24, Isofol® 36, Isocarb® 12, Isocarb® 16 o Isocarb® 24. Naturalmente, también se pueden emplear según la invención alcoholes de lanolina tal como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo las denominaciones Corona®, White Swan®, Coronet® o Fluilan®. Los alcoholes grasos se emplean en cantidades del 0,1-30% en peso, referido a toda la preparación, con preferencia en cantidades del 0,1 - 20% en peso.

Como ceras naturales o sintéticas (D3) se pueden emplear según la invención parafinas sólidas o isoparafinas, ceras de carnaúba, ceras de abeja, ceras de candelilla, ozoquerita, ceresina, esperma de ballena, cera de girasol, ceras de frutos tales como, por ejemplo, cera de manzana o cera de cítricos, microceras de PE o PP. Estas ceras pueden obtenerse, por ejemplo, a través de la empresa Kahl & Co., Tritttau.

La cantidad de aplicación es del 0,1 - 50% en peso referido a todo el agente, con preferencia del 0,1 - 20% en peso y con preferencia especial del 0,1 - 15% en peso referido a todo el agente.

Entre los cuerpos oleosos cosméticos naturales y sintéticos (D4), que pueden aumentar la acción del complejo de principios activos (A) según la invención, se cuentan, a modo de ejemplo:

- aceites vegetales. Ejemplos de estos aceites son aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de colza, aceite de almendra, aceite de jojoba, aceite de naranja, aceite de germen de trigo, aceite de carozo de durazno y las partes líquidas del aceite de coco. Pero son apropiados también otros aceites de triglicéridos como las partes líquidas del sebo de vaca, así como aceites de triglicéridos sintéticos.

- aceites parafínicos líquidos, aceites isoparafínicos e hidrocarburos sintéticos, así como di-n-alkiléter con un total de entre 12 y 36 átomos de C, en especial 12 a 24 átomos de C tales como, por ejemplo, di-n-octiléter, di-n-deciléter, di-n-noniléter, di-n-undeciléter, di-n-dodeciléter, n-hexil-n-octiléter, n-octil-n-deciléter, n-decil-n-undeciléter, n-undecil-n-dodeciléter y n-hexil-n-undeciléter, así como di-ter-butiléter, di-iso-pentiléter, di-3-etildeciléter, ter.-butil-n-octiléter, iso-pentil-n-octiléter y 2-metil-pentil-n-octiléter. Se pueden preferir los compuestos que se obtienen como productos comerciales 1,3-di-(2-etil-hexil)ciclohexano (Cetiol® S) y di-n-octiléter (Cetiol® OE).

- Aceites estéricos. Por aceites estéricos se entienden los ésteres de ácidos grasos $C_6 - C_{30}$ con alcoholes grasos $C_2 - C_{30}$. Se prefieren los monoésteres de los ácidos grasos con alcoholes con 2 a 24 átomos de C. Ejemplos de partes de

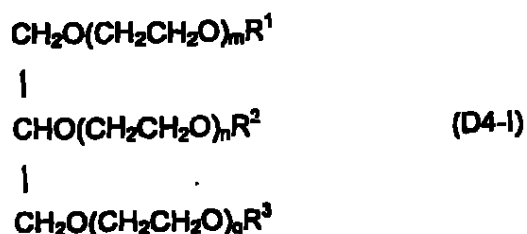
ácidos grasos empleados en los ésteres son ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeoesteárico, ácido araquínico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúcico, así como sus mezclas técnicas, que se producen, por ejemplo, en la separación por presión de grasas y aceites naturales, en la oxidación de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen o la dimerización de ácidos grasos insaturados. Ejemplos de partes del alcoholes grasos en los aceites de ésteres son alcohol isopropílico, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol láurico, alcohol isotridecílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaídico, alcohol petroselinico, alcohol linolílico, alcohol linolénico, alcohol elaeoestearílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erúcico y alcohol brasidílico, así como sus mezclas técnicas que, por ejemplo, se producen en la hidrogenación a alta presión de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites o aldehídos de la oxosíntesis de Roelen, y como fracción monomérica en la dimerización de alcoholes grasos

insaturados. Según la invención se prefieren especialmente el isopropilmiristato (Rilanit® IPM), éster de alquilo de ácido isononanoico C₁₆₋₁₈ (Cetiol® SN), 2-etilhexilpalmitato (Cegesoft® 24), 2-etilhexiléster de ácido esteárico (Cetiol® 868), cetiloleato, tricaprilato de glicerina, caprinato-caprilato de alcohol graso de coco (Cetiol® LC), n-butilestearato, oleilerucato (Cetiol® J 600), isopropilpalmitato (Rilanit® IPP), oleiloleato (Cetiol®), hexiléster de ácido láurico (Cetiol® A), di-n-butiladipato (Cetiol® B), miristilmiristato (Cetiol® MM), cetearilisononanoato (Cetiol® SN), deciléster de ácido oleico (Cetiol® V).

- ésteres de ácido dicarboxílico tales como di-n-butiladipato, di-(2-etilhexil)-adipato, di-(2-etilhexil)-succinato y di-isotridecilacetato, así como ésteres de diol tales como dioleato de etilenglicol, diisotridecanoato de etilenglicol, di-(2-etilhexanoato) de propilenglicol, diisoestearato de propilenglicol, di-pelargonato de propilenglicol, diisoestearato de butanodiol, dicaprilato de neopentilglicol, ésteres simétricos, asimétricos o cíclicos del ácido carbónico con alcoholes grasos, por ejemplo, descritos en el documento DE-OS 197 56 454, carbonato de glicerina o carbonato de dicaprililo (Cetiol® CC),

- ésteres de ácido trigrasos de ácidos grasos saturados y/o insaturados lineales y/o ramificados con glicerina,

- glicéridos parciales de ácidos grasos, es decir, monoglicéridos, diglicéridos y sus mezclas técnicas. Al usar productos técnicos, también pueden estar contenidas pequeñas cantidades de triglicéridos, producidas por la preparación. Los glicéridos parciales responden preferentemente a la fórmula (D4-I)



en la que R^1 , R^2 y R^3 son, de modo independiente entre sí, hidrógeno o un radical acilo lineal o ramificado, saturado y/o insaturado con 6 a 22, con preferencia de 12 a 18 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de estos grupos sea un radical acilo y al menos uno de estos grupos sea hidrógeno. La suma ($m + n + q$) es 0 o números de 1 a 100, con preferencia 0 ó 5 a 25. Con preferencia, R^1 es un radical acilo y R^2 y R^3 son hidrógeno y la suma ($m + n + q$) es 0. Ejemplos típicos son mono- y/o triglicéridos a base de ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeoesteárico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido

behénico y ácido erúcico, así como sus mezclas técnicas. Se emplean preferentemente monoglicéridos de ácido oleico.

La cantidad de aplicación de los cuerpos oleosos cosméticos naturales y sintéticos en los agentes usados según la invención es usualmente del 0,1 - 30% en peso, referido a todo el agente, con preferencia del 0,1 - 20% en peso y en especial del 0,1 - 15% en peso.

La cantidad total de componentes oleosos y grasos en los agentes según la invención es usualmente del 0,5 - 75% en peso, referido a todo el agente. Según la invención, se prefieren cantidades del 0,5 - 35% en peso.

Se mostró particularmente ventajoso el empleo de tensioactivos (E) en los agentes según la invención. En otra forma de realización preferida, los agentes según la invención contienen, por ello, tensioactivos. Por tensioactivos se entienden sustancias surfactantes que forman en las superficies y superficies de separación capas de adsorción o que pueden adicionar en fases por volumen formando coloides micelares o mesofases liotrópicas. Se distingue entre tensioactivos aniónicos compuestos por un radical hidrófobo y un grupo principal hidrófilo con carga negativa, tensioactivos anfotéricos que llevan una carga tanto negativa como también una carga positiva compensadora, tensioactivos catiónicos que, además de un radical hidrófobo, también presentan un grupo hidrófilo con carga

positiva, y tensioactivos no iónicos que no presentan cargas, sino fuertes momentos bipolares y que están muy hidratados en solución acuosa.

Los tensioactivos aniónicos ya se describieron más arriba como posible componente a).

Los tensioactivos catiónicos son, con preferencia, compuestos de amonio cuaternario, es decir, compuestos que presentan un átomo de nitrógeno con carga positiva. Se prefieren especialmente los QAV, que presentan cuatro radicales hidrocarbonados (eventualmente sustituidos). Entre un sinnúmero de posibles compuestos se prefieren en especial las clases de compuestos de los tensioactivos catiónicos y los polímeros catiónicos.

Se pueden emplear según la invención en especial tensioactivos catiónicos del tipo de los compuestos de amonio cuaternario, los esterquatos y las amidoaminas. Los compuestos de amonio cuaternario preferidos son halogenuros de amonio, en especial cloruros y bromuros, tales como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruro de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo, cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio, así como los compuestos de imidazolio conocidos con las

denominaciones INCI Quaternio-27 y Quaternio-83. Las largas cadenas de alquilo de los tensioactivos antes mencionados presentan preferentemente 10 a 18 átomos de carbono.

Se emplean con preferencia según la invención QAV con radicales behenílicos, en especial las sustancias conocidas con el nombre de cloruro o bromuro de behentrimonio (cloruro o bromuro de docosaniltrimetilamonio). Otros QAV preferidos presentan al menos dos radicales behenílicos, en donde se prefieren los QAV, que tienen dos radicales behenílicos en una estructura de imidazolinio. Estas sustancias se pueden obtener comercialmente, por ejemplo, con los nombres de Genamin® KDMP (Clariant) y Crodazosoft® DBQ (Crodauza).

En el caso de los esterquatos, se trata de sustancias conocidas que contienen al menos tanto una función éster, como también un grupo de amonio cuaternario como elemento estructural. Los esterquatos preferidos son las sales de ésteres cuaternarias de ácidos grasos con trietanolamina, sales de ésteres cuaternarias de ácidos grasos con dietanolalquilaminas y sales de ésteres cuaternarias de ácidos grasos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas. Estos productos se comercializan, por ejemplo, con las marcas comerciales Stepantex®, Dehyquart® y Armocare®. Los productos Armocare® VGH-70, un cloruro de N,N-bis(2-palmitoiloxietil)dimetilamonio, así como Dehyquart® F-75,

Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L80 y Dehyquart® AU35 son ejemplos de estos esterquatos.

Las alquilamidoaminas se preparan usualmente por amidación de ácidos grasos naturales o sintéticos y cortes de ácidos grasos con dialquilaminoaminas. Un compuesto especialmente apropiado según la invención de este grupo de sustancias está representado por la estearamidopropil-dimetilamina que se puede obtener bajo la denominación Tegoamid® S 18 en el mercado.

Los tensioactivos catiónicos están contenidos en los agentes según la invención preferentemente en cantidades del 0,05 al 10% en peso, referido a todo el agente. Se prefieren en especial cantidades del 0,1 al 5% en peso.

Con preferencia, los agentes según la invención contienen adicionalmente al tensioactivo aniónico (ver arriba) al menos un tensioactivo del tipo betaínico.

Como tensioactivos zwitteriónicos (E2) se designan aquellos compuestos surfactantes que en la molécula llevan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo $\text{-COO}^{(-)}$ o $\text{SO}_3^{(-)}$. Los tensioactivos zwitteriónicos particularmente preferidos son las llamadas betaínas como los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo, el glicinato de alquil-dimetilamonio de coco, glicinatos de N-acil-aminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo, el glicinato de acilaminopropil-dimetilamonio de coco, y 2-

alquil-3-carboximetil-3-hidroxietil-imidazolinas con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo o acilo, así como el glicinato de acilaminoetilhidroxietilcarboximetilo de coco. Un tensioactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácido graso conocida con la denominación INCI de amidopropilbetaína de coco.

Por tensioactivos anfotéricos (E3) se entienden aquellos compuestos surfactantes que, además de un grupo alquilo o acilo $C_8 - C_{24}$ en la molécula, al menos contienen un grupo amino libre y al menos un grupo $-COOH-$ o $-SO_3H$ y son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensioactivos anfotéricos apropiados son N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos con aproximadamente 8 a 24 átomos de C en el grupo alquilo. Los tensioactivos anfotéricos de especial preferencia son el N-alquilaminopropionato de coco, el acilaminoetilaminopropionato de coco y la acilsarcosina $C_{12} - C_{18}$.

Los tensioactivos no iónicos (E4) contienen como grupo hidrófilo por ejemplo un grupo poliol, un grupo éter de polialquilenglicol o una combinación de grupo poliol y éter poliglicólico. Estos compuestos son, por ejemplo,

- productos de adición de 2 a 50 moles de óxido de etileno y/o 0 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales y ramificados con 8 a 30 átomos de C, a ácidos grasos con 8 a 30 átomos de C y a alquilfenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo,
- productos de adición cerrados con grupos terminales con un radical metilo o alquilo $C_2 - C_6$ de 2 a 50 moles óxido de etileno y/o 0 a 5 moles óxido de propileno a alcoholes grasos lineales y ramificados con 8 a 30 átomos de C, a ácidos grasos con 8 a 30 átomos de C y a alquilfenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo tales como, por ejemplo, los tipos que se obtienen bajo los nombres comerciales Dehydol® LS, Dehydol® LT (Cognis),
- mono- y diésteres de ácidos grasos $C_{12}-C_{30}$ de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno a glicerina,
- productos de adición de 5 a 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y aceite de ricino endurecido,
- ésteres de ácido graso de poliol tales como, por ejemplo, el producto comercial hidagen® HSP (Cognis) o los tipos de Sovermol (Cognis),
- triglicéridos alcoxilados,
- alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados de la fórmula (E4-I)



en donde R^1CO es un radical acilo lineal o ramificado, saturado y/o insaturado con 6 a 22 átomos de carbono, R^2 es hidrógeno o metilo, R^3 son radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono y w son números de 1 a 20,

- óxidos de amina,
- éteres mixtos de hidroxí,
- ésteres de ácidos grasos de sorbitano y productos de adición de óxido de etileno a ésteres de ácidos grasos de sorbitano tales como, por ejemplo, polisorbatos,
- ésteres de ácidos grasos de azúcar y productos de adición de ésteres de óxido de etileno a ácidos grasos de azúcar,
- productos de adición de óxido de etileno a alcanolamidas de ácidos grasos y aminas grasas,
- tensioactivos de azúcar del tipo de los oligoglicósidos de alquilo y alqueno de acuerdo con la fórmula (E4-II),



en donde R^4 es un radical alquilo o alqueno con 4 a 22 átomos de carbono, G es un radical de azúcar con 5 ó 6 átomos de carbono y p son números de 1 a 10. Se pueden obtener de acuerdo con los procedimientos pertinentes de la química orgánica preparativa.

Los oligoglicósidos de alquilo y alqueno se pueden derivar de aldosas o cetosas con 5 ó 6 átomos de carbono, con preferencia de glucosa. Los oligoglicósidos preferidos de alquilo y/o alqueno son así oligoglucósidos de alquilo y/o alqueno. El índice p en la fórmula general (E4-II) indica el grado de oligomerización (DP), es decir, la distribución de mono- y oligoglicósidos y es un número entre 1 y 10. Mientras p en cada molécula siempre debe ser un número entero y aquí se pueden adoptar sobre todo los valores $p = 1$ a 6, el valor p para un determinado oligoglicósido de alquilo es una magnitud matemática calculada analíticamente que representa en su mayoría una fracción. Con preferencia se emplean oligoglicósidos de alquilo y/o alqueno con un grado medio de oligomerización p de 1,1 a 3,0. Desde un punto de vista de la técnica de aplicación, se prefieren aquellos oligoglicósidos de alquilo y/o alqueno cuyo grado de oligomerización es menor que 1,7 y en especial está comprendido entre 1,2 y 1,4. El radical alquilo o bien alqueno R^4 se puede derivar de alcoholes primarios con 4 a 11, con preferencia 8 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos típicos son butanol, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol cáprico y alcohol undecílico, así como sus mezclas técnicas, tal como se obtienen, por ejemplo, en la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos técnicos o en el curso de la hidrogenación de

aldehídos de la oxosíntesis de Roelen. Se prefieren oligoglucósidos de alquilo de una longitud de cadena C_8-C_{10} (DP = 1 a 3), que se producen como cabeza en la separación por destilación de alcohol graso de coco técnico C_8-C_{10} y que pueden estar contaminados con una proporción inferior al 6% en peso de alcohol C_{12} , así como oligoglucósidos de alquilo a base de oxoalcoholes técnicos $C_9/11$ (DP = 1 a 3). El radical alquilo o alquenilo R^{15} también se puede derivar de alcoholes primarios con 12 a 22, con preferencia 12 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos típicos son alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaídico, alcohol petrosenílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico, alcohol brasidílico, así como sus mezclas técnicas que se pueden obtener como se describió con anterioridad. Se prefieren oligoglucósidos de alquilo a base de alcohol de coco endurecido $C_{12/14}$ con un DP de 1 a 3.

- Tensioactivos de azúcar del tipo de las N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos, un tensioactivo no iónico de la fórmula (E4-III),



(E4-III)

en donde R^5CO es un radical acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^6 es hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] es un radical polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 12 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácido grasos se trata de sustancias conocidas que usualmente se pueden obtener por aminación reductiva de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un alquiléster de ácido graso o un cloruro de ácido graso. Con preferencia, las N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos se derivan de azúcares reductores con 5 ó 6 átomos de carbono, en especial de glucosa. Las N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos preferidas representan, por ello, N-alquilglucamidas de ácidos grasos, tal como se reproducen por medio de la fórmula (E4-IV):



Con preferencia, se emplean como N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos glucamidas de la fórmula (E4-IV), en donde R^8 es hidrógeno o un grupo alquilo y R^7CO es el radical acilo del ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico,

ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido behénico o ácido erúcico o bien sus mezclas técnicas. Se prefieren en especial las N-alquilglucamidas de ácidos grasos de la fórmula (E4-IV), que se obtienen por aminación reductiva de glucosa con metilamina y posterior acilación con ácido láurico o ácido graso de coco C_{12/14} o bien un correspondiente derivado. Por otra parte, las polihidroxialquilamidas también se pueden derivar de maltosa y palatinosa.

Como tensioactivos no iónicos preferidos dieron buenos resultados los productos de adición de óxido de alquileo a alcoholes grasos lineales saturados y ácidos grasos con 2 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso o ácido graso. Asimismo se obtienen preparaciones con excelentes propiedades cuando como tensioactivos no iónicos contienen éster de ácidos grasos de glicerina etoxilada.

Estos compuestos se caracterizan por los siguientes parámetros. El radical alquilo R contiene 6 a 22 átomos de carbono y puede ser tanto lineal como también ramificado. Se prefieren radicales alifáticos lineales primarios y ramificados en metilo en la posición 2. Tales radicales alquilo son, por ejemplo, 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo, 1-cetilo y 1-estearilo. Se prefieren en especial

1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo. Al usar los llamados "oxo-alcoholes" como sustancias de partida, preponderan los compuestos con una cantidad impar de átomos de carbono en la cadena de alquilo.

Además, los tensioactivos no iónicos de preferencia muy especial son los tensioactivos de azúcar. Pueden estar contenidos en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,1 - 20% en peso referido a todo el agente. Se prefieren cantidades del 0,5 - 15% en peso, y se prefieren muy especialmente cantidades del 0,5 - 7,5% en peso.

En el caso de los compuestos utilizados como tensioactivos con grupos alquilo se puede tratar de sustancias individuales. Sin embargo, en general, se prefiere partir en la preparación de estas sustancias de materias primas nativas de origen vegetal o animal, de modo que se obtienen mezclas de sustancias con diferentes longitudes de cadena de alquilo dependiente de la pertinente materia prima.

En el caso de los tensioactivos que representan productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcoholes grasos o derivados de estos productos de adición, se pueden utilizar tanto productos con una distribución de homólogos "normal" como también aquellos con una distribución de homólogos concentrada. Por distribución

de homólogos "normal" se entienden en este caso mezclas de homólogos que se obtienen en la reacción de alcohol graso y óxido de alquileo al usar metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Las distribuciones de homólogos concentradas se obtienen, por el contrario, cuando se usan, por ejemplo, hidrotalcitas, sales de metales alcalinotérreos de éteres de ácidos carboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Puede ser preferido el uso de productos con una distribución de homólogos concentrada.

Los tensioactivos (E) se emplean en cantidades del 0,1 - 45% en peso, con preferencia 0,5 - 30% en peso y con preferencia muy especial del 0,5 - 25% en peso, referido a todo el agente según la invención. Las indicaciones de cantidad se refieren a la suma de los tensioactivos contenidos en total en los agentes de todas las clases de tensioactivos.

Los tensioactivos antiiónicos, no iónicos, zwitteriónicos y/o anfotéricos, así como sus mezclas pueden ser preferidos según la invención.

En otra forma de realización preferida, los agentes según la invención pueden contener emulsionantes (F). Los emulsionantes producen en la superficie de separación de las fases la formación de capas de adsorción estables en agua o

aceite, que protegen a las gotitas dispersas de la coalescencia, estabilizando así la emulsión. Por ello, los emulsionantes están formados como los tensioactivos de una parte de la molécula hidrófoba y una hidrófila. Los emulsionantes hidrófilos forman preferentemente emulsiones de ac/ag y los emulsionantes hidrófobos forman preferentemente emulsiones de ag/ac. Por emulsión se entiende una distribución (dispersión) en forma de gotas de un líquido en otro líquido, al utilizar energía para lograr superficies de separación de fases estabilizantes por medio de tensioactivos. La selección de estos tensioactivos emulsionantes o emulsionantes se rige en este caso según las sustancias por dispersar y la correspondiente fase externa, así como la fina distribución de las partículas de la emulsión. Los emulsionantes útiles de acuerdo con la invención son, por ejemplo,

- productos de adición de 4 a 30 moles de óxido de etileno y/o 0 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales con 8 a 22 átomos de C, a ácidos grasos con 12 a 22 átomos de C y a alquilfenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo,

- mono- y diésteres de ácidos grasos C_{12} - C_{22} de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno a polioles con 3 a 6 átomos de carbono, en especial a glicerina,

- productos de adición de óxido de etileno y poliglicerina a éster de ácido graso de metilglucósido, alcanolamidas de ácidos grasos y glucamidas de ácidos grasos,
- mono- y oligoglicósidos de alquilo C_8-C_{22} y sus análogos etoxilados, prefiriendo los grados de oligomerización de 1,1 a 5, en especial de 1,2 a 2,0, y glucosa como componente de azúcar,
- mezclas de alquil-(oligo)-glucósidos y alcoholes grasos, por ejemplo, el producto asequible en el mercado Montanov®68,
- productos de adición de 5 a 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y aceite de ricino endurecido,
- ésteres parciales de polioles con 3-6 átomos de carbono con ácidos grasos saturados con 8 a 22 átomos de C,
- esterinas. Como esterinas se entiende un grupo de esteroides que llevan un grupo hidroxilo en el átomo de C 3 de la estructura del esteroide y se aíslan tanto de tejido animal (zoosterinas) como también de grasas vegetales (fitosterinas). Ejemplos de zoosterinas son la colestерina y la lanosterina. Ejemplos de fitosterinas apropiadas son ergosterina, estigmasterina y sitosterina. También se aíslan esterinas de plantas y levaduras, las llamadas micosterinas.
- fosfolípidos. Aquí se entienden sobre todo los fosfolípidos de glucosa que se obtienen, por ejemplo, como

lecitinas o bien fosfatidilcolinas de por ejemplo yema de huevo o semillas de plantas (por ejemplo, porotos de soja).

- ésteres de ácidos grasos de azúcares y alcoholes de azúcar como sorbita,

- poliglicerinas y derivados de poliglicerina como, por ejemplo, poli-12-hidroxiestearato de poliglicerina (producto comercial Dehymuls® PGPH),

- ácidos grasos lineales y ramificados con 8 a 30 átomos de C y sus sales de Na, K, amonio, Ca, Mg y Zn.

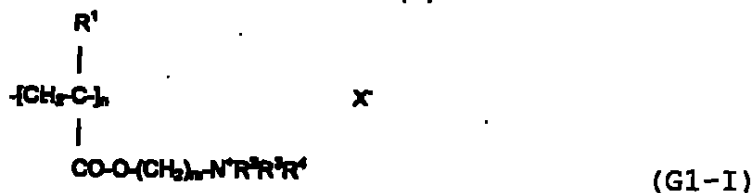
Los agentes según la invención contienen los emulsionantes preferentemente en cantidades del 0,1 - 25% en peso, en especial del 0,5 - 15% en peso, referido a todo el agente.

Con preferencia, las composiciones según la invención pueden contener al menos un emulsionante no ionógeno con un valor HLB de 8 a 18. Según la invención, pueden tener preferencia especial los emulsionantes no ionógenos con un valor HLB de 10 - 15.

Además, se mostró ventajoso cuando están contenidos polímeros (G) en los agentes según la invención. Por ello, en una forma de realización preferida, se añaden polímeros a los agentes usados según la invención, mostrándose eficaces tanto los polímeros catiónicos, aniónicos, anfotéricos, como también no iónicos.

Por polímeros catiónicos se entienden polímeros que presentan en la cadena principal y/o lateral un grupo que puede ser catiónico de forma "temporaria" o "permanente". Como "catiónico de forma permanente" se designan según la invención aquellos polímeros que presentan un grupo catiónico independientemente del valor del pH del agente. Por lo general, son polímeros que contienen un átomo de nitrógeno cuaternario, por ejemplo, en forma de un grupo amonio. Los grupos catiónicos preferidos son grupos amonio cuaternario. En especial, se han mostrado especialmente apropiados aquellos polímeros en los que el grupo amonio cuaternario está unido a través de un grupo hidrocarbonado C₁₋₄ a una cadena principal polimérica estructurada a partir de ácido acrílico, ácido metacrílico o sus derivados.

Los homopolímeros de la fórmula general (G1-I),



en donde $R^1 = -H$ o $-CH_3$, R^2 , R^3 y R^4 están seleccionados, de modo independiente entre sí, de grupos alquilo C₁₋₄, alquenoilo C₁₋₄ o hidroxialquilo C₁₋₄, $m = 1, 2, 3$ ó 4 , n es un número natural y X^- es un anión orgánico o inorgánico fisiológicamente tolerable, así como copolímeros compuestos esencialmente de las unidades monoméricas enumeradas en la fórmula (G1-I), así como unidades monoméricas no ionógenas,

son polímeros catiónicos de especial preferencia. En el marco de estos polímeros, se prefieren según la invención aquellos para los que rige al menos una de las siguientes condiciones:

- R^1 es un grupo metilo
- R^2 , R^3 y R^4 son grupos metilo
- m tiene el valor de 2.

Como contraiones X^- fisiológicamente tolerables se tienen en cuenta, por ejemplo, iones halogenuro, iones sulfato, iones fosfato, iones metosulfato, así como iones orgánicos tales como, iones lactato, citrato, tartrato y acetato. Se prefieren los iones halogenuro, en especial el cloruro.

Un homopolímero particularmente apropiado es el poli(cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio), si se desea reticulado, con la denominación INCI poliquaternio-37. Estos productos se pueden obtener en el mercado por ejemplo con la denominación Rheocare® CHT (Cosmetic Rheologies) y Synthalen® CR (Ethnichem). La reticulación se puede realizar, si se desea, con ayuda de compuestos poliolefinicamente insaturados, por ejemplo, divinilbenceno, tetraaliloxietano, metilenbisacrilamida, éter dialílico, éter de polialilpoliglicerilo o éteres alílicos de azúcares o derivados de azúcares tales como eritritol, pentaeritritol, arabitol, manitol, sorbitol, sacarosa o

glucosa. La metilenbisacrilamida es un agente de reticulación preferido.

El homopolímero se emplea preferentemente en forma de una dispersión polimérica no acuosa que no debería presentar una proporción de polímero inferior al 30% en peso. Estas dispersiones poliméricas se pueden obtener en el mercado bajo las denominaciones Salcare® SC 95 (aproximadamente el 50% de proporción de polímero, otros componentes: aceite mineral (denominación INCI: Mineral Oil) y éter de tridecil-polioxipropilen-polioxietileno (denominación INCI: PPG-1-Trideceth-6)) y Salcare® SC 96 (aproximadamente el 50% de proporción de polímero, otros componentes: mezcla de diésteres de propilenglicol con una mezcla de ácido caprílico y ácido cáprico (denominación INCI: dicaprilato/dicaprato de propilenglicol) y éter de tridecil-polioxipropilen-polioxietileno (denominación INCI: PPG-1-Trideceth-6)).

Los copolímeros con unidades monoméricas de acuerdo con la fórmula (G1-I) contienen como unidades monoméricas no ionógenas preferentemente acrilamida, metacrilamida, éster de alquilo C₁₋₄ del ácido acrílico y éster de alquilo C₁₋₄ del ácido metacrílico. Entre estos monómeros no ionógenos se prefiere en especial la acrilamida. Incluso estos copolímeros pueden estar reticulados, como se describió más arriba en el caso de los homopolímeros. Un copolímero

preferido según la invención es el copolímero reticulado de acrilamida-cloruro de metacriloiloxietiltrimetilamonio. Estos copolímeros, en los que los monómeros están en una relación en peso de aproximadamente 20:80, se pueden obtener en el comercio como dispersión polimérica no acuosa aproximadamente al 50% con el nombre de Salcare® SC 92.

Otros polímeros catiónicos preferidos son, por ejemplo,

- derivados celulósicos cuaternarios, tal como se pueden obtener en el comercio con los nombres de Celquat® y Polymer JR®. Los compuestos Celquat® H 100, Celquat® L 200 y Polymer JR®400 son derivados celulósicos cuaternarios preferidos,
- alquilpoliglicósidos catiónicos de acuerdo con el documento DE-PS 44 13 686,
- miel cationizada, por ejemplo, el producto comercial Honeyquat® 50,
- derivados catiónicos de guar, como en especial los productos comercializados con los nombre comerciales de Cosmedia®Guar y Jaguar®,
- sales poliméricas de dimetildialilamonio y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico. Los productos asequibles en el comercio con los nombres de Merquat®100 (poli(cloruro de dimetildialilamonio)) y Merquat®550 (copolímero de cloruro de dimetildialilamonio-acrilamida) son ejemplos de estos polímeros catiónicos,

- copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternarios del dialquilaminoalquilacrilato y -metacrilato como, por ejemplo, copolímeros de vinilpirrolidona-dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizados con dietilsulfato. Estos compuestos se pueden adquirir en el mercado con los nombres de Gafquat®734 y Gafquat®755,
- copolímeros de vinilpirrolidona-metocloruro de vinilimidazolio, tal como se ofrecen con los nombres de Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 y HM 552,
- alcohol polivinílico cuaternario,
- así como los polímeros con átomos de nitrógeno cuaternario en la cadena polimérica principal conocidos con las denominaciones de poliquaternio 2, poliquaternio 17, poliquaternio 18 y poliquaternio 27.

Asimismo, como polímeros catiónicos se pueden emplear los polímeros conocidos con los nombres poliquaternio-24 (producto comercial, por ejemplo, Quatrisoft® LM 200). También son de utilidad los copolímeros de vinilpirrolidona, tal como se pueden obtener como productos comerciales Copolymer 845 (fabricante: ISP), Gaffix® VC 713 (fabricante: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 y Luviquat® MS 370.

Otros polímeros catiónicos útiles según la invención son los llamados polímeros "catiónicos de forma temporaria". Estos polímeros contienen usualmente un grupo amino que está

presente con determinados valores de pH como grupo amonio cuaternario y así, de forma catiónica. Se prefieren, por ejemplo, quitosano y sus derivados tal como son disponibles, por ejemplo, con las denominaciones comerciales hidagen® CMF, hidagen® HCMF, Kytamer® PC y Chitolam® NB/101.

Los polímeros catiónicos preferidos según la invención son derivados celulósicos catiónicos y quitosano y sus derivados, en especial los productos comerciales Polymer®JR 400, hidagen® HCMF y Kytamer® PC, derivados catiónicos de guar, derivados catiónicos de la miel, en especial el producto comercial Honeyquat® 50, poliglicósidos de alquilo catiónicos de acuerdo con el documento DE-PS 44 13 686 y polímeros del tipo poliquaternio-37.

Además, se deben contar los hidrolizados de proteínas dentro de los polímeros catiónicos, en donde el hidrolizado de proteína de base puede provenir de animales, por ejemplo, de colágeno, leche o queratina, de plantas, por ejemplo, de trigo, maíz, arroz, papas, soja o almendras, de formas de vida marinas, por ejemplo, de colágenos de pescado o algas, o hidrolizados de proteínas obtenidos por biotecnología. Los hidrolizados según la invención que sirven de base para los derivados catiónicos de acuerdo con la invención se pueden obtener de las correspondientes proteínas por una hidrólisis química, en especial alcalina o ácida, por hidrólisis enzimática y/o una combinación de ambos tipos de hidrólisis.

La hidrólisis de proteínas da, por lo general, un hidrolizado de proteína con una distribución del peso molecular de aproximadamente 100 Dalton hasta varios miles de Dalton. Se prefieren aquellos hidrolizados de proteínas catiónicos, cuya proporción de proteínas de base presenta un peso molecular de 100 a 25000 Dalton, con preferencia de 250 a 5000 Dalton. Además, por hidrolizados de proteínas catiónicos se entienden aminoácidos cuaternarios y sus mezclas. La cuaternización de los hidrolizados de proteínas o los aminoácidos se realiza a menudo por medio de sales de amonio cuaternario tales como, por ejemplo, halogenuros de N,N-dimetil-N-(n-alquil)-N-(2-hidroxi-3-cloro-n-propil)-amonio. Además, los hidrolizados de proteínas catiónicos también pueden ser derivados. Como ejemplos típicos de los hidrolizados de proteínas catiónicos según la invención y derivados se han de mencionar los productos mencionados según los nombres de INCI en el "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (séptima edición 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N. W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) y asequibles en el mercado: colágeno hidrolizado con hidroxipropilcocodimonio, caseína hidrolizada con hidroxipropilcocodimonio, colágeno hidrolizado con hidroxipropilcocodimonio, queratina de cabello hidrolizada con hidroxipropilcocodimonio, queratina hidrolizada con

hidroxipropilcocodimonio, proteína de arroz hidrolizada con
hidroxipropilcocodimonio, proteína de soja hidrolizada con
hidroxipropilcocodimonio, proteína de trigo hidrolizada con
hidroxipropilcocodimonio, hidroxipropilarginina éter
láurico/mirístico HCl, gelatina de hidroxipropiltrimonio,
caseína hidrolizada con hidroxipropiltrimonio, colágeno
hidrolizado con hidroxipropiltrimonio, proteína de
conchiolina hidrolizada con hidroxipropiltrimonio, queratina
hidrolizada con hidroxipropiltrimonio, proteína de salvado
de arroz hidrolizado con hidroxipropiltrimonio, proteína de
soja hidrolizada con hidroxipropiltrimonio, proteína vegetal
hidrolizada con hidroxipropilo, proteína de trigo
hidrolizada con hidroxipropiltrimonio, proteína de trigo
hidrolizada con hidroxipropil-trimonio/siloxisilicatos,
proteína de soja hidrolizada con hidroxipropil-laurdimonio,
proteína de trigo hidrolizada con hidroxipropil-laurdimonio,
proteína de trigo hidrolizada con hidroxipropil-
laurdimonio/siloxisilicatos, caseína hidrolizada con
hidroxipropil-laurdimonio, colágeno hidrolizado con
hidroxipropil-laurdimonio, queratina hidrolizada con
hidroxipropil-laurdimonio, proteína de soja hidrolizada con
hidroxipropil-laurdimonio, caseína hidrolizada con
hidroxipropilesteardimonio, colágeno hidrolizado con
hidroxipropilesteardimonio, queratina hidrolizada con
hidroxipropilesteardimonio, proteína de arroz hidrolizada

con hidroxipropilesteardimonio, proteína de soja hidrolizada con hidroxipropilesteardimonio, proteína vegetal hidrolizada con hidroxipropilesteardimonio, proteína de trigo hidrolizada con hidroxipropilesteardimonio, colágeno hidrolizado con hidroxipropilesteardimonio, colágeno hidrolizado con Quaternio-76, colágeno hidrolizado con Quaternio-79, queratina hidrolizada con Quaternio-79, proteína de leche hidrolizada con Quaternio-79, proteína de soja hidrolizada con Quaternio-79, proteína de trigo hidrolizada con Quaternio-79.

Se prefieren muy especialmente los hidrolizados de proteínas catiónicos y los derivados de base vegetal.

Los polímeros catiónicos están contenidos en los agentes según la invención con preferencia en cantidades del 0,05 al 10% en peso, referido a todo el agente. Se prefieren en especial cantidades del 0,1 al 5% en peso.

En el caso de los polímeros aniónicos (G2) se trata de polímeros aniónicos que presentan grupos carboxilato y/o sulfonato. Ejemplos de monómeros aniónicos, de los que pueden estar compuestos esos polímeros, son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, anhídrido de ácido maleico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico. En este caso, los grupos ácidos pueden estar presentes parcial o totalmente como sal de sodio, de potasio, de amonio, de

mono- o trietanolamonio. Los monómeros preferidos son ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y ácido acrílico.

Como muy efectivos se mostraron los polímeros aniónicos que contienen como único o como comonómero al ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, en donde el grupo de ácido sulfónico puede estar presente total o parcialmente como sal de sodio, de potasio, de amonio, de mono- o trietanolamonio.

Se prefiere en especial el homopolímero del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico que se puede obtener en los comercios, por ejemplo, con el nombre de Rheothik®11-80.

Dentro de esta forma de realización, se puede preferir emplear copolímeros de al menos un monómero aniónico y al menos un monómero no ionógeno. Respecto de los monómeros aniónicos, se hace remisión a las sustancias antes enumeradas. Los monómeros no ionógenos preferidos son acrilamida, metacrilamida, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, vinilpirrolidona, éter vinílico y éster vinílico.

Los copolímeros aniónicos preferidos son copolímeros de ácido acrílico-acrilamida, así como en especial los copolímeros de poliacrilamida con monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico. Un copolímero aniónico de especial preferencia está compuesto del 70 al 55% en moles de acrilamida y del 30 al 45% en moles de ácido 2-

acrilamido-2-metilpropansulfónico, en donde el grupo de ácido sulfónico está presente total o parcialmente como sal de sodio, de potasio, de amonio, de mono- o trietanolamonio. Este copolímero también puede estar reticulado, en donde como agentes de reticulación se usan preferentemente compuestos poliolefinicamente insaturados tales como tetraaliloxietano, alilsacarosa, alilpentaeritrito y metilen-bisacrilamida. Un polímero de este tipo está contenido en el producto comercial Sepigel®305 de la empresa SEPPIC. El uso de este compuesto que, además del componente polimérico, contiene una mezcla hidrocarbonada (isoparafina C₁₃-C₁₄) y un emulsionante no ionógeno (Laureth-7), se ha mostrado particularmente ventajoso en el marco de la enseñanza según la invención.

También se mostraron especialmente eficaces según la invención los copolímeros de acriloldimetiltaurato de sodio comercializado con el nombre Simulgel®600 como compuesto con isohexadecano y polisorbato-80.

Los homopolímeros aniónicos también preferidos son ácidos poliacrílicos no reticulados y reticulados. En este caso, los éteres de alilo de pentaeritrito, de sacarosa y de propileno son agentes de reticulación preferidos. Estos compuestos pueden obtenerse, por ejemplo, bajo las marcas comerciales de Carbopol®.

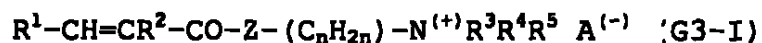
Los copolímeros de anhídrido de ácido maleico y éter metilvinílico, en especial aquellos con reticulaciones, también son polímeros muy apropiados. Un copolímero de ácido maleico-éter metilvinílico reticulado con 1,9-decadieno puede adquirirse en los comercios con el nombre de Stabileze® QM.

Además, como polímeros para incrementar la acción del complejo de principios activos (A) según la invención se pueden usar polímeros anfotéricos (G3). Por polímeros anfotéricos se entienden tanto aquellos polímeros que en la molécula contienen grupos amino libres y también grupos -COOH- o SO₃H libres y que son capaces de formar sales internas, como también polímeros zwitteriónicos, que en la molécula contienen grupos amonio cuaternario y grupos -COO⁻ o -SO₃⁻, y resumen aquellos polímeros que contienen grupos -COOH- o SO₃H y grupos amonio cuaternario.

Un ejemplo de un anfopolímero utilizable según la invención es la resina acrílica que se obtiene bajo el nombre de Amfomer®, que representa un copolímero de ter.-butilaminoetilmetacrilato, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)acrilamida, así como dos o más monómeros del grupo ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples.

Los polímeros anfotéricos usados con preferencia son aquellos polimerizados que se componen esencialmente de

(a) monómeros con grupos amonio cuaternario de la fórmula general (G3-I),



en donde R^1 y R^2 son, de modo independiente entre sí, hidrógeno o un grupo metilo y R^3 , R^4 y R^5 son, de modo independiente entre sí, grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, Z es un grupo NH o un átomo de oxígeno, n es un número entero de 2 a 5 y $A^{(-)}$ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico, y

(b) ácidos carboxílicos monoméricos de la fórmula general (G3-II),



en donde R^6 y R^7 son, de modo independiente entre sí, hidrógeno o grupos metilo.

Estos compuestos se pueden usar según la invención tanto directamente como también en forma de sal que se obtienen por neutralización de los polimerizados, por ejemplo, con un hidróxido alcalino. Se prefieren muy especialmente aquellos polimerizados en los que se usan monómeros del tipo (a), en los que R^3 , R^4 y R^5 son grupos metilo, Z es un grupo NH y $A^{(-)}$ es un ion halogenuro,

metoxisulfato o etoxisulfato; cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio es un monómero (a) de particular preferencia. Como monómeros (b) para los mencionados polimerizados se usa preferentemente ácido acrílico.

Los agentes según la invención pueden contener en otra forma de realización polímeros no ionógenos (G4).

Los polímeros no ionógenos apropiados son, por ejemplo:

- copolímeros de vinilpirrolidona/éster vinílico, tal como se comercializan, por ejemplo, bajo la marca comercial Luviskol® (BASF). Luviskol® VA 64 y Luviskol® VA 73, cada uno copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, también son polímeros no iónicos preferidos.
- éteres de celulosa como hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, tal como se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Culminal® y Benecel® (AQUALON) y tipos Natrosol® (Hercules).
- almidón y sus derivados, en especial éter de almidón, por ejemplo, Structure® XL (National Starch), un almidón multifuncional, tolerante a sales;
- goma laca
- polivinilpirrolidonas, tal como se comercializan, por ejemplo, bajo la denominación Luviskol® (BASF).
- siloxanos. Estos siloxanos pueden ser tanto solubles en agua como insolubles en agua. Son apropiados los siloxanos tanto volátiles como también no volátiles, en donde como

siloxanos no volátiles se entienden aquellos compuestos cuyo punto de ebullición está a presión normal por encima de los 200 °C. Los siloxanos preferidos son polidialquilsiloxanos tales como, por ejemplo, polidimetilsiloxano, polialquilarilsiloxanos, tales como, por ejemplo, polifenilmetilsiloxano, polidialquilsiloxanos etoxilados, así como polidialquilsiloxanos, que contienen grupos amina y/o hidroxilo.

- siliconas glicosídicamente sustituidas.

Según la invención también es posible que las preparaciones utilizadas contengan varios, en especial dos polímeros distintos con igual carga y/o un polímero iónico y un polímero anfotérico y/o un polímero no iónico.

Los polímeros (G) están contenidos en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,05 al 10% en peso, referido a todo el agente. Se prefieren en especial cantidades del 0,1 al 5, en especial del 0,1 al 3% en peso.

Además, en una forma de realización preferida de la invención, un agente según la invención también puede contener filtros UV (I). Los filtros UV por usar según la invención no están sujetos, en cuanto a su estructura y sus propiedades físicas, a ninguna restricción general. Más bien son apropiados todos los filtros UV de utilidad en el área cosmética, cuyo máximo de absorción está dentro del rango de

UVA(315-400 nm), en el rango UVB(280-315 nm) o en el rango UVC(280 nm). Se prefieren en especial filtros UV con un máximo de absorción dentro del rango UVB, en especial en el rango de aproximadamente 280 a aproximadamente 300 nm.

Los filtros UV usados de acuerdo con la invención se pueden seleccionar, por ejemplo, de benzofenonas sustituidas, ésteres de ácido p-aminobenzoico, ésteres de ácido difenilacrílico, ésteres de ácido cinámico, ésteres de ácido salicílico, bencimidazoles y ésteres de ácido o-aminobenzoico.

Los ejemplos de filtros UV de utilidad según la invención son filtros ácido 4-amino-benzoico, metilsulfato de N,N,N-trimetil-4-(2-oxoborn-3-ilidenmetil)anilina, 3,3,5-trimetilciclohexilsalicilato (homosalatos), 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona (benzofenona-3; Uvinul[®]M 40, Uvasorb[®]MET, Neo Heliopan[®]BB, Eusolex[®]4360), ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de potasio, de sodio y de trietanolamina (ácido fenilbencimidazolsulfónico; Parsol[®]HS; Neo Heliopan[®]hidro), ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetilen)-bis(7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]hept-1-il-metan-sulfónico) y sus sales, 1-(4-ter.-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-propan-1,3-diona (butilmetoxidibenzoilmetano; Parsol[®]1789, Eusolex[®]9020), ácido α -(2-oxoborn-3-iliden)-toluen-4-sulfónico y sus sales, éster etílico del ácido 4-aminobenzoico etoxilado (PEG-25 PABA; Uvinul[®]P 25), 2-

etilhexiléster del ácido 4-dimetilaminobenzoico (octildimetil-PABA; Uvasorb[®]DMO, Escalol[®]507, Eusolex[®]6007), 2-etilhexiléster de ácido salicílico (salicilato de octilo; Escalol[®]587, Neo Heliopan[®]OS, Uvinul[®]O18), isopentiléster del ácido 4-metoxicinámico (p-metoxicinamato de isoamilo; Neo Heliopan[®]E 1000), 2-etilhexil-éster del ácido 4-metoxicinámico (metoxicinamato de octilo; Parsol[®]MCX, Escalol[®]557, Neo Heliopan[®]AV), ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico y su sal sódica (benzofenona-4; Uvinul[®]MS 40; Uvasorb[®]S 5), 3-(4'-metilbenciliden)-D,L-alcanfor (4-metilbencilidenalcanfor; Parsol[®]5000, Eusolex[®]6300), 3-benciliden-alcanfor (3-bencilidenanncanfor), 4-isopropilbencilsalicilato, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina, ácido 3-imidazol-4-il-acrílico y sus ésteres etílicos, polímeros de la N-[(2 y 4)-[2-oxoborn-3-ilidenmetil]bencil]acrilamida, 2,4-dihidroxibenzofenona (benzofenona-1; Uvasorb[®]20 H, Uvinul[®]400), 2-etilhexil-éster del ácido 1,1'-difenilacrilonitrílico (octocrilero; Eusolex[®]OCR, Neo Heliopan[®]Type 303, Uvinul[®]N 539 SG), mentiléster del ácido o-aminobenzoico (antranilato de mentilo; Neo Heliopan[®]MA), 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona (benzofenona-2; Uvinul[®]D-50), 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona (benzofenona-6), sulfonato de 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona-5 sódico (benzofenona-6) y 2'-etilhexiléster del ácido 2-

ciano-3,3-difenilacrílico. Se prefieren ácido 4-amino-benzoico, sulfato de N,N,N-trimetil-4-(2-oxoborn-3-ilidenmetil)anilin-metilo, salicilato de 3,3,5-trimetil-ciclohexilo, 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de potasio, de sodio y de trietanolamina, ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetilen)bis(7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]hept-1-il-metan-sulfónico) y sus sales, 1-(4-ter.-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-propan-1,3-diona, ácido α -(2-oxoborn-3-iliden)-toluen-4-sulfónico y sus sales, etiléster de ácido 4-aminobenzoico etoxilado, 2-etilhexiléster del ácido 4-dimetilaminobenzoico, 2-etilhexiléster del ácido salicílico, isopentiléster del ácido 4-metoxicinámico, 2-etilhexil-éster del ácido 4-metoxicinámico, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico y su sal sódica, 3-(4'-metilbenciliden)-D,L-alcanfor, 3-benciliden-alcanfor, salicilato de 4-isopropilbencilo, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina, ácido 3-imidazol-4-il-acrílico y sus ésteres etílicos, polímeros de la N-((2 y 4)-[2-oxoborn-3-ilidenmetil]bencil)-acrilamida. Se prefieren muy especialmente según la invención 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de potasio, de sodio y de trietanolamina, 1-(4-ter.-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-propan-1,3-diona, 2-etilhexil-

éster del ácido 4-metoxycinámico y 3-(4'-metilbenciliden)-D,L-alcanfor.

Se prefieren aquellos filtros UV, cuyo coeficiente de extinción está en el máximo de absorción por encima de 15000, en especial por encima de 20000.

Además se halló que, en el caso de los filtros UV similares en su estructura, en muchos casos el compuesto insoluble en agua presenta en el marco de la enseñanza según la invención un mayor efecto frente a aquellos compuestos solubles en agua que se distinguen de aquel por uno o varios grupos iónicos adicionales. Como insolubles en agua se entienden en el marco de la invención aquellos filtros UV que se disuelven en agua a 20 °C en no más del 1% en peso, en especial en no más del 0,1% en peso. Además, estos compuestos deben ser solubles en componentes oleosos cosméticos usuales en al menos el 0,1%, en especial en al menos el 1% en peso. Por ello, según la invención se puede preferir el uso de filtros UV insolubles en agua.

De acuerdo con otra forma de realización de la invención, se prefieren aquellos filtros UV que presentan un grupo catiónico, en especial un grupo amonio cuaternario.

Estos filtros UV presentan la estructura general U - Q.

En este caso, la parte estructural U es un grupo que absorbe los rayos UV. Este grupo puede derivarse, en principio, de los conocidos filtros UV antes mencionados, de

utilidad en el área cosmética, en donde se reemplaza un grupo, por lo general un átomo de hidrógeno, del filtro UV por un grupo catiónico Q, en especial con una función de amino cuaternario.

Los compuestos, de los que se puede derivar la parte estructural U, son por ejemplo

- benzofenonas sustituidas,
- éster de ácido p-aminobenzoico,
- éster de ácido difenilacrílico,
- éster de ácido cinámico,
- éster de ácido salicílico,
- bencimidazoles y
- éster de ácido o-aminobenzoico.

Las partes estructurales U, que se derivan de la amida del ácido cinámico o de la amida del ácido N,N-dimetilaminobenzoico, se prefieren según la invención.

Las partes estructurales U se pueden seleccionar en principio de modo tal que el máximo de absorción de los filtros UV pueda estar tanto en el rango UVA(315-400 nm), como también en el rango UVB(280-315 nm) o en el rango UVC(280 nm). Los filtros UV con un máximo de absorción en el rango UVB, en especial en el rango de aproximadamente 280 a aproximadamente 300 nm, se prefieren en especial.

Además, la parte estructural U, también en función de la parte estructural Q, se selecciona con preferencia de

modo tal que el coeficiente de extinción molar del filtro UV esté en el máximo de absorción por encima de 15 000, en especial por encima de 20000.

La parte estructural Q contiene como grupo catiónico con preferencia un grupo amonio cuaternario. Este grupo amonio cuaternario puede estar unido en principio directamente con la parte estructural U, de modo que la parte estructural U represente uno de los cuatro sustituyentes del átomo de nitrógeno con carga positiva. Sin embargo, con preferencia uno de los cuatro sustituyentes en el átomo de nitrógeno con carga positiva es un grupo, en especial un grupo alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, que actúa como compuesto entre la parte estructural U y el átomo de nitrógeno con carga positiva.

Ventajosamente, el grupo Q tiene la estructura general $-(CH_2)_x-N^+R^1R^2R^3X^-$, en la que x es un número entero de 1 a 4, R^1 y R^2 son, de modo independiente entre sí, grupos alquilo C_{1-4} , R^3 es un grupo alquilo C_{1-22} o un grupo bencilo y X^- es un anión de tolerancia fisiológica. En el marco de esta estructura general, x es preferentemente el número 3, R^1 y R^2 son cada uno un grupo metilo y R^3 es un grupo metilo o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada con 8 a 22, en especial 10 a 18 átomos de carbono.

Los aniones de tolerancia fisiológica son, por ejemplo, aniones inorgánico como halogenuros, en especial cloruro, bromuro y fluoruro, iones sulfato e iones fosfato, así como aniones orgánicos tales como lactato, citrato, acetato, tartrato, metosulfato y tosilato.

Dos filtros UV preferidos con grupos catiónicos son los compuestos asequibles como productos comerciales cloruro de amidopropiltrimetilamonio de ácido cinámico (Incroquat®UV-283) y tosilato de dodecildimetilaminobenzamidopropildimetilamonio (Escalol® HP 610).

De hecho, la doctrina según la invención también abarca el uso de una combinación de varios filtros UV. En el marco de esta forma de realización, se prefiere la combinación de al menos un filtro UV insoluble en agua con al menos un filtro UV con un grupo catiónico.

Los filtros UV (I) están contenidos en los agentes utilizados según la invención usualmente en cantidades del 0,1-5% en peso, referido a todo el agente. Se prefieren cantidades del 0,4-2,5% en peso.

Los agentes según la invención también pueden contener ácido 2-pirrolidinon-5-carboxílico y sus derivados (J). Se prefieren en especial las sales de sodio, potasio, calcio, magnesio o amonio, en las que el ion amonio lleva, además de hidrógeno, uno a tres grupos alquilo C₁ a C₄. La sal de sodio goza de preferencia muy especial. Las cantidades

aplicadas en los agentes según la invención son del 0,05 al 10% en peso, referido a todo el agente, con preferencia especial del 0,1 al 5, y en especial del 0,1 al 3% en peso.

Por último, en los agentes del procedimiento según la invención se pueden usar extractos vegetales (L).

Usualmente, estos extractos se producen por extracción de toda la planta. Pero en casos aislados también se puede preferir preparar los extractos exclusivamente a partir de flores y/u hojas de la planta.

En cuanto a los extractos vegetales que se pueden utilizar según la invención, se hace remisión en especial a los extractos que se citan en la tabla que comienza en la página 44 de la tercera edición de Leitfaden zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, editado por el Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt.

De acuerdo con la invención, se prefieren sobre todo los extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, henna, camomila, raíz de bardana, cola de caballo, espinillo, flores de tilo, almendra, aloe vera, pinocha, castaña de Indias, madera de sándalo, enebro, coco, mango, damasco, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, pomelo, salvia, rosmarina, abedul, malva, cardamina, serpol, milenrama, tomillo, melisa, gatuña, tusilago, altea, meristema, ginseng y jengibre.

Se prefieren en especial los extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, camomila, raíz de bardana, cola de caballo, flores de tilo, almendra, aloe vera, coco, mango, damasco, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, pomelo, salvia, rosmarina, abedul, cardamina, serpol, milenrama, gatuña, meristema, ginseng y jengibre.

Para usar muy especialmente se consideran apropiados los extractos de té verde, almendra, aloe vera, coco, mango, damasco, limón, trigo, kiwi y melón.

Como agentes de extracción para preparar los extractos vegetales antes mencionados se pueden usar agua, alcoholes y sus mezclas. Por alcoholes se prefieren en este caso alcoholes inferiores como etanol e isopropanol, pero en especial también alcoholes polivalentes como etilenglicol y propilenglicol, tanto como único medio de extracción, como también en mezcla con agua. Los extractos vegetales a base de agua/propilenglicol en la relación de 1:10 a 10:1 se mostraron como particularmente apropiados.

Los extractos vegetales se pueden usar tanto en forma pura como también diluida. Siempre que se empleen en forma diluida, contienen de modo usual aproximadamente el 2 - 80% en peso de sustancia activa y como solvente, el medio de extracción o mezcla de medios de extracción utilizados en su obtención.

También se puede preferir emplear mezclas de varios, en especial dos extractos vegetales ciferentes en los agentes según la invención.

Adicionalmente, puede resultar ventajoso cuando en los agentes según la invención están contenidos agentes auxiliares de la penetración y/o agentes de hinchamiento (M). Aquí se deben contar, por ejemplo, urea y derivados de urea, guanidina y sus derivados, arginina y sus derivados, silicato soluble de potasa, imidazol y sus derivados, histidina y sus derivados, alcohol bencílico, glicerina, glicol y éter de glicol, propilenglicol y éter de propilenglicol, por ejemplo, monoetiléter de propilenglicol, carbonatos, hidrógeno-carbonatos, dioles y trioles, y en especial 1,2-dioles y 1,3-dioles tales como, por ejemplo, 1,2-propanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol.

Adicionalmente, en el sentido de la invención, los ácidos carboxílicos de cadena corta (N) pueden sustentar el complejo de principios activos (A). Por ácidos carboxílicos de cadena corta y sus derivados en el sentido de la invención se entienden ácidos carboxílicos que pueden ser saturados o insaturados y/o cadena lineal o ramificada o cíclicos y/o aromáticos y/o heterocíclicos y que presentan un peso molecular inferior a 750. En el sentido de la

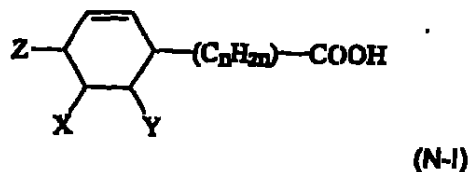
invención, se pueden preferir los ácidos carboxílicos saturados o insaturados o de cadena lineal o ramificada con una longitud de cadena de 1 a 16 átomos de C en la cadena, se prefieren muy especialmente aquellos con una longitud de cadena de 1 a 12 átomos de C en la cadena.

Los ácidos carboxílicos de cadena corta en el sentido de la invención pueden presentar uno, dos, tres o más grupos carboxi. Se prefieren en el sentido de la invención ácidos carboxílicos con varios grupos carboxi, en especial ácidos di- y tricarboxílicos. Los grupos carboxi pueden estar presentes parcial o totalmente como éster, anhídrido de ácido, lactona, amida, ácido imídico, lactama, lactima, dicarboximida, carbohidrazida, hidrazona, hidroxama, hidroxima, amidina, amidoxima, nitrilo, éster fosfónico o éster de fosfato. Los ácidos carboxílicos según la invención pueden estar sustituidos, por supuesto, a lo largo de la cadena de carbonos o de la estructura del anillo. Entre los sustituyentes de los ácidos carboxílicos según la invención se han de contar, por ejemplo, grupos alquilo C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , arilo, aralquilo y aralquenilo, hidroximetilo, hidroxialquilo C_2-C_8 , hidroxialquenilo C_2-C_8 , aminometilo, aminoalquilo C_2-C_8 , ciano, formilo, oxo, tioxo, hidroxilo, mercapto, amino, carboxi o imino. Los sustituyentes preferidos son grupos alquilo C_1-C_8 , hidroximetilo, hidroxilo, amino y carboxi. Se prefieren en especial sustituyentes en

posición □. Los sustituyentes de especial preferencia son grupos hidroxilo, alcoxi y amino, en donde la función amino también puede estar eventualmente sustituida con radicales alquilo, arilo, aralquilo y/o alquenilo. Por otra parte, derivados de ácido carboxílico asimismo preferidos son el éster fosfónico y el éster de fosfato.

Como ejemplos de ácidos carboxílicos según la invención se han de mencionar ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valeriánico, ácido isovaleriánico, ácido pivalico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido glicerínico, ácido glioxílico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sabácico, ácido propiólico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido eláidico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mucónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido canfórico, ácido benzoico, ácido o,m,p-ftálico, ácido naftoico, ácido toluico, ácido hidratrópico, ácido atrópico, ácido cinámico, ácido isonicotínico, ácido nicotínico, ácido bicarbámico, ácido 4,4'-diciano-6,6'-binicotínico, ácido 8-carbamioilactanoico, ácido 1,2,4-pentantricarboxílico, ácido 2-pirrolcarboxílico, ácido 1,2,4,6,7-naftalenpentaacético, ácido malonaldehído, ácido 4-hidroxiftalamídico, ácido 1-pirazolcarboxílico, ácido gálico o ácido

propantricarboxílico, un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo formado por compuestos de la fórmula general (N-I)



en donde Z es un grupo alquilo o alquénilo lineal o ramificado con 4 a 12 átomos de carbono, n es un número de 4 a 12, así como uno de los dos grupos X e Y es un grupo $COOH$ y el otro es hidrógeno o un radical metilo o etilo, ácidos dicarboxílicos de la fórmula general (N-I), que además llevan 1 a 3 sustituyentes metilo o etilo en el anillo ciclohexeno, así como ácidos dicarboxílicos que se forman a partir de los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (N-I) por adición de una molécula de agua al doble enlace en el anillo ciclohexeno.

Los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (N-I) se conocen en la literatura.

Los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (N-I) se pueden preparar, por ejemplo, por reacción de ácidos dicarboxílicos poliinsaturados con ácidos monocarboxílicos insaturados en forma de una ciclación de Diels-Alder. Usualmente, se parte de un ácido graso poliinsaturado como componente de ácido dicarboxílico. Se prefiere el ácido linólico accesible a partir de grasas y aceites naturales. Como componente de

ácido monocarboxílico se prefieren, en especial, ácido acrílico, pero también por ejemplo ácido metacrílico y ácido crotónico. Usualmente, en las reacciones de acuerdo con Diels-Alder se producen mezclas isoméricas, en las que hay un componente en exceso. Estas mezclas isoméricas se pueden emplear según la invención al igual que los compuestos puros.

Además de los ácidos dicarboxílicos según la fórmula (N-I), se pueden aplicar, de acuerdo con la invención, ácidos dicarboxílicos que se distinguen de los compuestos según la fórmula (N-I) por 1 a 3 sustituyentes de metilo o etilo en el anillo ciclohexilo o que se forman a partir de estos compuestos formalmente por adición de una molécula de agua al doble enlace del anillo ciclohexeno.

Se mostró particularmente eficaz según la invención el ácido (o la mezcla) de ácidos dicarboxílicos, que se produce por reacción de ácido linólico con ácido acrílico. En este caso se trata de una mezcla de ácido 5- y 6-carboxi-4-hexil-2-ciclohexen-1-octanoico. Estos compuestos son asequibles comercialmente bajo las marcas Westvaco Diacid® 1550 y Westvaco Diacid® 1595 (fabricante: Westvaco).

Además de los ácidos carboxílicos de cadena corta según la invención previamente descritos a modo de ejemplo, también se pueden emplear sus sales fisiológicamente tolerables según la invención. Ejemplos de estas sales son

sales alcalinas, alcalinotérreas, sales de cinc, así como sales de amonio, entendiéndose en el marco de la presente invención también las sales de mono-, di- y trimetil-, etil- e hidroxietil-amonio. Sin embargo, con preferencia muy especial, en el marco de la invención se pueden emplear ácidos neutralizados con aminoácidos que reaccionan de forma alcalina tales como, por ejemplo, arginina, lisina, ornitina e histidina. Además, puede ser preferible, por motivos de formulación, seleccionar el ácido carboxílico de representantes hidrosolubles, en especial las sales hidrosolubles.

Además, se prefiere según la invención emplear ácidos hidroxicarboxílicos y, en este caso, a su vez, en especial los ácidos dihidroxi-, trihidroxi- y polihidroxicarboxílicos, así como los ácidos dihidroxi-, trihidroxi- y polihidroxidi-, tri- y policarboxílicos junto con el principio activo (A). Aquí se mostró que, además de ácidos hidroxicarboxílicos, también se pueden preferir muy especialmente los ésteres del ácido hidroxicarboxílico, así como las mezclas de ácidos hidroxicarboxílicos y sus ésteres, como también ácidos hidroxicarboxílicos poliméricos y sus ésteres. Los ésteres de ácido hidroxicarboxílico preferidos son, por ejemplo, ésteres totales de ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico. Otros ésteres de ácido hidroxicarboxílicos

básicamente apropiados son ésteres del ácido β -hidroxipropiónico, ácido tartrónico, ácido D-glucónico, ácido sacárico, ácido mícico o ácido glucurónico. Como componente alcohólico de estos ésteres son apropiados alcoholes alifáticos primarios, lineales o ramificados con 8 - 22 átomos de C, es decir, por ejemplo, alcoholes grasos o alcoholes grasos sintéticos. En este caso, se prefieren en especial los ésteres de alcoholes grasos C_{12} - C_{15} . Los ésteres de este tipo se pueden obtener en el mercado, por ejemplo, bajo la marca Cosmacol® de EniChem, Augusta Industriale. Los ácidos polihidroxipolicarboxílicos de especial preferencia son el ácido poliláctico y el ácido politartárico, así como sus ésteres.

Los agentes según la invención pueden contener, además, hidrolizados de proteínas y sus derivados (P). Los hidrolizados de proteínas son mezclas de producto que se obtienen por degradación ácida, básica o enzimática de proteínas (albúminas). Por hidrolizados de proteínas se entienden también según la invención hidrolizados totales, así como distintos aminoácidos y sus derivados, y mezclas de distintos aminoácidos. También se entienden según la invención bajo el término hidrolizado de proteínas los polímeros formados a partir de aminoácidos y derivados de aminoácidos. Entre los últimos se deben contar, por ejemplo, polialanina, poliasparagina, poliserina, etc. Otros ejemplos

de compuestos utilizables según la invención son L-alanil-L-prolina, poliglicina, glicil-L-glutamina o cloruro de D/L-metionin-S-metilsulfonio. De hecho, también se pueden emplear según la invención β -aminoácidos y sus derivados como β -alanina, ácido antranílico c ácido hipúrico. El peso molecular de los hidrolizados de proteínas utilizables según la invención está entre 75, el peso molecular de la glicina, y 200000, con preferencia el peso molecular está comprendido entre 75 y 50000 y, con preferencia muy especial, entre 75 y 20000 Dalton.

De acuerdo con la invención, también se pueden usar hidrolizados de proteínas de origen tanto vegetal, como también animal o marino, o bien sintético.

Los hidrolizados de proteínas de origen animal son, por ejemplo, hidrolizados de proteínas de elastina, colágeno, queratina, seda y lactoalbúmina, que también pueden estar presentes en forma de sales. Estos productos se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Dehylan® (Cognis), Promois® (Interorgana), Collapurón® (Cognis), Nutrilan® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) y Kerasol® (Croda).

Se prefiere según la invención el uso de hidrolizados de proteínas de origen vegetal, por ejemplo, hidrolizados de proteína de soja, almendra, arvejas, papa y trigo. Estos productos se obtienen, por ejemplo, bajo las marcas

comerciales Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex), hidrosoy® (Croda), hidrolupin® (Croda), hidrosesame® (Croda), hidrotritium® (Croda) y Crotein® (Croda).

Aunque se prefiere el uso de los hidrolizados de proteínas como tales, en otro lado eventualmente también se pueden usar mezclas de aminoácidos obtenidas por otras vías. Asimismo es posible el empleo de derivados de los hidrolizados de proteínas, por ejemplo, en forma de sus productos de condensación de ácidos grasos. Estos productos se comercializan, por ejemplo, bajo las denominaciones de Lamepon® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda) o Crotein® (Croda).

Naturalmente, la doctrina según la invención comprende todas las formas isoméricas como isómeros cis-trans, diastereómeros e isómeros quirales.

De acuerdo con la invención, también es posible emplear una mezcla de varios hidrolizados de proteínas (P).

Los hidrolizados de proteínas (P) o sus derivados están contenidos en los agentes en concentraciones 0,01% en peso al 20% en peso, con preferencia del 0,05% en peso al 15% en peso y, con preferencia muy especial, en cantidades del 0,05% en peso al 5% en peso.

Los agentes según la invención se pueden formular como champúes, acondicionadores, sprays para el cabello, etc., en

donde los agentes pueden estar confeccionados de forma sólida, líquida o rociable. Para aplicaciones en las que el cabello se debe teñir o tonalizar al mismo tiempo o después, los agentes también se pueden formular como tinturas o tonalizantes para el cabello.

En cuanto al tipo, según el cual se aplica el complejo de principios activos según la invención sobre las fibras queratínicas, en especial el cabello humano, no hay restricciones en principio. Como confeccionamiento de estas preparaciones son apropiadas, por ejemplo, cremas, lociones, soluciones, agua, emulsiones, como emulsiones de agua en aceite, de aceite en agua, emulsiones PIT (emulsiones según la doctrina de la inversión de fases, denominada PIT), microemulsiones y emulsiones múltiples, geles, sprays, aerosoles y aerosoles en espuma. El valor del Ph de estas preparaciones está en principio en valores de 2 - 11. Es de preferencia de 5 y 11, prefiriéndose en especial valores de 6 a 10. Para regular este valor pH, se pueden usar prácticamente cualquier ácido o base de utilidad para fines cosméticos. Las bases preferidas son amoníaco, hidróxido alcalino, monoetanolamina, trietanolamina, así como N,N,N',N'-tetra-kis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina.

Las preparaciones que permanecen en el cabello mostraron ser eficaces y, por ello, pueden representar formas de realización preferidas de la doctrina según la

invención. Permanecer en el cabello significa según la invención aquellas preparaciones que, no en el marco del tratamiento, después de un período de algunos segundos hasta una hora, se vuelven a enjuagar del cabello con ayuda de agua u otra solución. Más bien permanecen las preparaciones hasta el siguiente lavado, es decir, por lo general, más de 12 horas en el cabello.

De acuerdo con una segunda forma de realización preferida, estas preparaciones se formulan como cura para el cabello o como acondicionador para el cabello. Las preparaciones según la invención de acuerdo con esta forma de realización se pueden enjuagar con agua o un agente con al menos una cantidad preponderante de agua después de transcurrido este tiempo de acción; sin embargo, tal como se explicó con anterioridad, se pueden dejar sobre el cabello. En este caso, se puede preferir aplicar la preparación según la invención sobre el cabello antes de la aplicación de un producto de limpieza, un producto para permanente u otros productos para el tratamiento de cabellos. En este caso, la preparación según la invención sirve como protección estructural para las siguientes aplicaciones.

De acuerdo con otras formas de realización preferidas, en el caso de los agentes según la invención se puede tratar también, por ejemplo, de productos de limpieza como champúes, productos para el cuidado tales como enjuagues,

productos fijadores tales como fijadores para cabellos, fijadores en espuma, geles para styling y ondas permanentes, productos para armado permanente como productos para permanentes y fijadores, así como en especial productos de pretratamiento o enjuagues empleados en el marco de un procedimiento de permanente o procedimiento de coloración.

Además del complejo de principios activos (A) necesario según la invención y los demás componentes preferidos mencionados, estas preparaciones pueden contener en principio todos los demás componentes conocidos para estos productos cosméticos.

Otros principios activos, excipientes y aditivos son, por ejemplo

- polímeros no iónicos tales como, por ejemplo, copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, polivinilpirrolidona y copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacetato y polisiloxanos,
- espesantes como agar-agar, goma guar, alginatos, goma xantan, goma arábica, goma caraya, harina de semillas de algarroba, gomas de semillas de lino, dextranos, derivados celulósicos, por ejemplo, metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones de almidón y derivados tales como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas tal como, por ejemplo, bentonita o

hidrocoloides totalmente sintéticos tal como, por ejemplo, alcohol polivinílico,

- compuestos acondicionadores del cabello tales como fosfolípidos, por ejemplo, lecitina de soja, lecitina de huevo y cefalina, así como aceites siliconados,
- aceites perfumados, dimetilisorbidas y ciclodextrinas,
- solventes y solubilizantes tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerina y dietilenglicol,
- dialquiléteres simétricos y asimétricos, lineales y ramificados con un total de entre 12 y 36 átomos de C, en especial 12 y 24 átomos de C tales como, por ejemplo, di-n-octiléter, di-n-deciléter, di-n-noniléter, di-n-undeciléter y di-n-dodeciléter, n-hexil-n-octiléter, n-octil-ndeciléter, n-decil-n-undeciléter, n-undecil-n-dodeciléter y n-hexil-n-undeciléter, así como di-ter-butiléter, di-iso-pentiléter, di-3-etildeciléter, ter.-butil-n-octiléter, iso-pentil-n-octiléter y 2-metil-pentil-noctiléter,
- alcoholes grasos, en especial alcoholes grasos lineales y/o saturados con 8 a 30 átomos de C,
- monoésteres de ácidos grasos C8 a C30 con alcoholes con 6 a 24 átomos de C,
- principios activos mejoradores de la estructura de las fibras, en especial mono-, di- y oligosacáridos tales como, por ejemplo, glucosa, galactosa, fructosa, levulosa y lactosa,

- principios activos acondicionadores tales como aceites parafínicos, aceites vegetales, por ejemplo aceite de girasol, aceite de naranja, aceite de almendra, agente de germen de trigo y aceite de carozo de durazno, así como
- fosfolípidos, por ejemplo, lecitina de soja, lecitina de huevo cefalina,
- aminas cuaternarias tal como metosulfato de metil-1-alquilamidoetil-2-alquilimidazolinio,
- antiespumantes como siliconas,
- colorantes para teñir el producto,
- principios activos anticaspa como piroctona olaminas, omadinas de cinc y climbazol,
- principios activos como alantoína y bisabolol,
- colessterina,
- dadores de consistencia como éster de azúcar, éster de poliol o alquiléster de poliol,
- grasas y ceras como esperma de ballena, cera de abejas, cera montan y parafinas,
- alcanolamidas de ácidos grasos,
- formadores de complejos como EDTA, NTA, ácido β -alanindiacético y ácidos fosfónicos,
- sustancias de hinchamiento y penetración tales como fosfatos primarios, secundarios y terciarios,
- enturbiantes tales como látex, copolímeros de estireno/PVP y estireno/acrilamida,

- agentes nacarantes como etilenglicolmono- y -diestearato, así como diestearato de PEG-3,
- pigmentos,
- agentes de reducción tales como, por ejemplo, ácido tioglicólico y sus derivados, ácido tioláctico, cisteamina, ácido tiomálico y ácido α -mercaptoetansulfónico,
- propelentes como mezclas de propano-butano, N_2O , éter dimetilico, CO_2 y aire,
- antioxidantes.

En otra forma de realización de la doctrina según la invención puede preferirse incorporar el complejo de principios activos (A) directamente en los productos de tinturas o tonalizadores, es decir, emplear el complejo de principios activos según la invención (A) en combinación con colorantes y/o precursores de colorantes.

Como tales se pueden emplear precursores de colorantes por oxidación del tipo revelador (B1) y copulador (B2), colorantes directos naturales y sintéticos (C) y precursores de colorantes de naturaleza análoga como derivados de indol e indolina, así como mezclas de representantes de uno o varios de estos grupos.

Como precursores de colorantes por oxidación del tipo revelador (B1) se emplean usualmente aminas aromáticas primarias con otro grupo hidroxilo o amino libre o sustituido que se halla en posición para α orto, derivados de

diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, así como 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y sus derivados. Los componentes del revelador apropiados son, por ejemplo, p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-aminofenol, o-aminofenol, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-p-fenilendiamina, 2-(2,5-diaminofenoxy)-etanol, 4-amino-3-metilfenol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, 2-dimetilamino-4,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroximetilamino-4-amino-fenol, bis-(4-aminofenil)amina, 4-amino-3-fluorofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 2-hidroximetil-4-aminofenol, 4-amino-2-((dietilamino)-metil)-fenol, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)-metano, 1,4-bis-(4-aminofenil)-diazacicloheptano, 1,3-bis(N-(2-hidroxietil)-N-(4-aminofenilamino))-2-propanol, 4-amino-2-(2-hidroxietoxi)-fenol, 1,10-bis(2,5-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano, así como derivados de 4,5-diaminopirazol de acuerdo con el documento EP 0740741 o bien el documento WO 94/08970 como, por ejemplo, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)pirazol. Los componentes del revelador especialmente ventajosos son p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-aminofenol-1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, 4-amino-3-metilfenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-

hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina.

Como precursores de colorantes por oxidación del tipo copulador (B2) se usan por lo general derivados de m-fenilendiamina, naftenos, resorcina y derivados de resorcina, pirazolonas y derivados de m-aminofenol. Ejemplos de tales componentes de copuladores son m-aminofenol y sus derivados tales como, por ejemplo, 5-amino-2 metilfenol, 5-(3-hidroxipropilamino)-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxi-4-aminofenoxietanol, 2,6-dimetil-3-aminofenol, 3-trifluoroacetilamino-2-cloro-6-metilfenol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-(2'-hidroxietil)-amino-2-metilfenol, 3-(dietilamino)-fenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 1,3-dihidroxi-5-(metilamino)-benceno, 3-(etilamino)-4-metilfenol y 2,4-dicloro-3-aminofenol, o-aminofenol y sus derivados, m-diaminobenceno y sus derivados tales como, por ejemplo, 2,4-diaminofenoxietanol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2'-hidroxietilamino)benceno, 1',3-bis-(2,4-diaminofenil)-propano, 2,6-bis-(2-hidroxietilamino)-1-metilbenceno y 1-amino-3-bis-(2'-hidroxietil)-aminobenceno, o-diaminobenceno y sus derivados tales como, por ejemplo, ácido 3,4-diaminobenzoico y 2,3-diamino-1-metilbenceno, derivados de di- o trihidroxibenceno tales como, por ejemplo, resorcina, monometiléter de resorcina, 2-

metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, 2-clororresorcina, 4-clorresorcina, pirogallol y 1,2,4-trihidroxibenceno, derivados de piridina tales como, por ejemplo, 2,6-dihidroxipiridina, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-5-cloro-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 2,6-diaminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina y 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, derivados de Naftalina tales como, por ejemplo, 1-nafteno, 2-metil-1-nafteno, 2-hidroximetil-1-nafteno, 2-hidroxietil-1-nafteno, 1,5-dihidroxinaftalina, 1,6-dihidroxinaftalina, 1,7-dihidroxinaftalina, 1,8-dihidroxinaftalina, 2,7-dihidroxinaftalina y 2,3-dihidroxinaftalina, derivados de morfolina tales como, por ejemplo, 6-hidroxibenzomorfolina y 6-amino-benzomorfolina, derivados de quinoxalina tales como, por ejemplo, 6-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, derivados de pirazol tales como, por ejemplo, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, derivados de indol tales como, por ejemplo, 4-hidroxiindol, 6-hidroxiindol y 7-hidroxiindol, derivados de metilendioxibenceno tales como, por ejemplo, 1-hidroxi-3,4-metilendioxibenceno, 1-amino-3,4-metilendioxibenceno y 1-(2'-hidroxietil)-amino-3,4-metilendioxibenceno.

Los componentes del copulador especialmente apropiados son 1-naftol, 1,5-, 2,7- y 1,7-dihidroxinaftalina, 3-

aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 2-amino-3-hidroxipiridina, resorcina, 4-clororesorcina, 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina y 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina.

Los colorantes directos son usualmente nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azoicos, antraquinonas o indofenoles. Los colorantes directos especialmente apropiados son los compuestos conocidos entre los nombres internacionales o marcas comerciales HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 y Basic Brown 17, así como 1,4-bis-(β -hidroxietil)-amino-2-nitrobenceno, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamin-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, hidroxietil-2-nitro-toluidina, ácido picrámico, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico y 2-cloro-6-etilamino-1-hidroxi-4-nitrobenceno.

En los colorantes directos naturales están contenidos, por ejemplo, henna roja, henna neutra, flores de camomila, madera de sándalo, té negro, corteza de arraclán, salvia, palo de campeche, raíz de rubia, catechu, cedro y alcana.

No es necesario que los precursores de colorantes por oxidación o los colorantes directos representen en cada caso compuestos unitarios. Más bien pueden estar contenidos en los colorantes para cabellos según la invención, originados por los procedimientos de preparación para los distintos colorantes, en cantidades menores, otros componentes, siempre que no afecten negativamente el resultado de la tintura o que se deban excluir por otros motivos, por ejemplo, toxicológico.

Como precursores de colorantes análogos a los naturales se usan por ejemplo indoles e indolinas, así como sus sales fisiológicamente tolerables. Con preferencia, se usan aquellos indoles e indolinas que presentan al menos un grupo hidroxilo o amino, con preferencia como sustituyente en el anillo hexagonal. Estos grupos pueden llevar otros sustituyentes, por ejemplo, en forma de una eterificación o esterificación del grupo hidroxilo o una alquilación del grupo amino. Tienen propiedades especialmente ventajosas 5,6-dihidroxiindolina, N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina, ácido 5,6-dihidroxiindolin-2-carboxílico, 6-hidroxiindolina, 6-aminoindolina y 4-aminoindolina, así como 5,6-dihidroxiindol, N-metil-5,6-dihidroxiindol, N-etil-5,6-dihidroxiindol, N-propil-5,6-dihidroxiindol, N-butil-5,6-dihidroxiindol, ácido 5,6-

dihidroxiindol-2-carboxílico, 6-hidroxiindol, 6-aminoindol y 4-aminoindol.

Dentro de este grupo se deben destacar, en especial, N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina y en especial la 5,6-dihidroxiindolina, así como N-metil-5,6-dihidroxiindol, N-etil-5,6-dihidroxiindol, N-propil-5,6-dihidroxiindol, N-butil-5,6-dihidroxiindol, así como en especial el 5,6-dihidroxiindol.

Los derivados de indolina e indol en los colorantes empleados en el marco del procedimiento según la invención se pueden usar tanto como bases libres como en forma de sus sales fisiológicamente tolerables con ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo, de los clorhidratos, los sulfatos y bromhidratos.

Al utilizar precursores de colorantes del tipo indolina o indol, puede resultar ventajoso emplearlos junto con al menos un aminoácido y/o al menos un oligopéptido. Los aminoácidos preferidos son ácidos aminocarboxílicos, en especial ácidos α -aminocarboxílicos y ácidos ω -aminocarboxílicos. Entre los ácidos α -aminocarboxílicos se prefieren, a su vez, arginina, lisina, ornitina e histidina. Un aminoácido de preferencia muy especial es la arginina, en especial en forma libre, pero también como clorhidrato.

Tanto los precursores de colorantes por oxidación como también los colorantes directos y los precursores de colorantes análogos a los naturales están contenidos en los agentes según la invención con preferencia en cantidades del 0,01 al 20% en peso, con preferencia del 0,1 al 5% en peso, en cada caso referido a todo el agente.

Las tinturas para cabello, en especial cuando la decoloración se realiza de forma oxidativa, ya sea con oxígeno del aire o con otros agentes oxidantes tal como peróxido de hidrógeno, se regulan por lo común de ligeramente ácido a alcalino, es decir, en valores pH en el rango de aproximadamente 5 a 11. Para ello, las tinturas contienen agentes alcalinizantes, usualmente hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, amoníaco o aminas orgánicas. Los agentes alcalinizantes preferidos son monoetanolamina, monoisopropanolamina, 2-amino-2-metil-propanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metilbutanol y trietanolamina, así como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. En especial la monoetanolamina, la trietanolamina, así como el 2-amino-2-metil-propanol y el 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol se prefieren en el marco de este grupo. También es posible el uso de ω -aminoácidos tal como ácido ω -aminocaproico como agente alcalinizante.

Si la formación de los colores de cabellos reales se realiza en el marco de un proceso oxidativo, de esta manera se pueden usar agentes oxidantes usuales tales como, en especial, peróxido de hidrógeno o sus productos de acumulación en urea, melamina o borato de sodio. La oxidación con el oxígeno del aire como único agente oxidante también puede ser preferible. También es posible realizar la oxidación con ayuda de enzimas, al utilizar las enzimas tanto para generar peruniones oxidantes, como también para incrementar la acción de una escasa cantidad de agentes oxidantes existentes, o también enzimas que transmiten los electrones de componentes de reveladores apropiados (agentes de reducción) al oxígeno del aire. En este caso, se prefieren las oxidasas tales como tirosinasa, ascorbato oxidasa y lacasa, pero también glucosa oxidasa, uricasa o piruvato oxidasa. Además, se menciona el procedimiento de potenciar la acción de pequeñas cantidades (por ejemplo, 1% y menos, referido a todo el agente) de peróxido de hidrógeno por medio de peroxidadas.

Convenientemente, la preparación del agente oxidante se mezcla luego inmediatamente antes de la tintura del cabello con la preparación con los precursores de colorantes. El preparado para teñido de cabellos listo para usar que se produce en este caso deberá presentar con preferencia un valor pH en el rango de 6 a 10. Se prefiere en especial la

aplicación del colorante para cabellos en un medio ligeramente alcalino. Las temperaturas de aplicación pueden estar en un rango de entre 5 y 40 °C, con preferencia a la temperatura del cuero cabelludo. Después de un tiempo de acción de aproximadamente 5 a 45, en especial de 15 a 30 minutos, se elimina el colorante para cabellos por enjuague del cabello por teñir. El lavado posterior con un champú no tiene lugar cuando se utilizó un portador con gran contenido de tensioactivos, por ejemplo, un champú para tintura.

En especial, en el caso de un cabello que sea difícil de teñir, la preparación se puede aplicar sobre el cabello con los precursores de colorantes sin previa mezcla con el componente de oxidación. Después de un período de acción de 20 a 30 minutos, eventualmente tras un enjuague intermedio, se aplica el componente de oxidación. Después de otro período de acción de 10 a 20 minutos, se enjuaga y, si se desea, se lava con champú. En esta forma de realización y de acuerdo con una primera variante, en la que la anterior aplicación de los precursores de colorantes debe producir una mejor penetración en el cabello, se regula el agente correspondiente en un valor pH de aproximadamente 4 a 7. De acuerdo con una segunda variante, primero se prefiere una oxidación con aire, en donde el agente aplicado presenta preferentemente un valor pH de 7 a 10. En el caso de la

ulterior posoxidación acelerada, se puede preferir el uso de soluciones ácidas de peroxidisulfato como agente oxidante.

Además, la conformación de la coloración se puede sustentar y aumentar al añadir al agente determinados iones metálicos. Iones metálicos de este tipo son, por ejemplo, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Al^{3+} . En este caso, son particularmente apropiados Zn^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} . Los iones metálicos se pueden emplear en principio en forma de cualquier sal de tolerancia fisiológica. Las sales preferidas son los acetatos, sulfatos, halogenuros, lactatos y tartratos. Al usar estas sales metálicas, se puede acelerar tanto la conformación de la coloración, como también afectar dirigidamente el tono del color.

Independientemente del tipo de agente que se aplica al consumidor, se prefieren agentes según la invención que se caracterizan porque contienen la silicona aminada en forma de una microemulsión con un tamaño de partícula de entre 1 y 100 nm, con preferencia entre 5 y 70 nm y en especial entre 5 y 20 nm. Los agentes de especial preferencia según la invención se caracterizan porque son transparentes o translúcidos.

Otros objetos de la presente invención son el uso de una preparación según la invención para la limpieza de piel y cabellos, así como el uso de una preparación según la

invención para la reestructuración de las fibras queratínicas, en especial de los cabellos humanos.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el tratamiento de piel y cabellos, en el que se aplica una preparación según la invención sobre la piel y/o sobre el cabello, en donde la preparación se vuelve a enjuagar después de un tiempo de acción de 0 a 45 minutos.

Ejemplos:

Todas las indicaciones de cantidades, siempre que no se indique otra cosa, son partes en peso.

	A	A0	B	B0	C	D
Lauriletersulfato de sodio, al 70%	14,0	14,0	14,0	14,0	13,0	14,0
Cocobetaina	3,0	3,0	3,0	3,0		
Cocoanfodiacetato de sodio					4,0	3,5
Dodecilglucósido	0,8	0,8	0,8	0,8		0,7
Laureth-2	0,5	0,5	0,5	0,5		
Trideceth-10	1,1		0,7		0,7	0,8
Trideceth-5	0,4		0,3		0,3	0,3
Amodimetica	2,4		1,7		1,7	1,9
Glicerina	0,68		0,47		0,47	05

Adisil® HS					2,0	
PEG-12 Dimeticona			0,4		0,2	
Besil® DM 30000*						2,5
Poliquaternio-10					0,2	
Guar cloruro de hidroxipropiltrimonio	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1
Pantenol	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Carbómero						0,7
Euperlan® PK 3000 AM**	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0
Colorantes	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Perfume	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ácido cítrico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Benzoato de sodio	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Hidantoína						0,25
Metilparabeno Na						0,3
Agua	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Viscosidad (Brookfield 20 rev/min, 25 °C, DV 2) [mPas]	6000	6000	6000	6000	6000	4500
Valor pH	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	6,5

* nombre INCI dimeticona

** dispersión líquida de sustancias nacarantes y tensioactivo anfotérico (aproximadamente 62% de sustancia activa; nombre CTFA: diestearato de glicol (y) glicerina (y) Laureth-4 (y) cocoamidopropilbetaina) (COGNIS)

Los productos A, B, C, D según la invención se evalúan mucho mejor en ensayos comparativos frente a productos que no contienen polioles, así como frente a productos que contienen polioles más allá de los límites según la invención. Respecto de productos que están libres de tensioactivos aniónicos y/o siliconas aminofuncionales, se observan claras ventajas de rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Agente acondicionador del cabello, que contiene

- a) al menos un tensioactivo aniónico,
- b) al menos una silicona aminofuncional,
- c) al menos un compuesto polihidroxi con al menos 2 grupos OH,

en donde la relación en peso de las siliconas aminofuncionales a los compuestos polihidroxi [b) a c)] es 1:1 a 100:1.

2. Agente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, referido al peso del agente, contiene 1 al 30% en peso, con preferencia 2,5 al 25% en peso, con preferencia especial 5 al 20% en peso y en especial 6,0 al 17% en peso de tensioactivos aniónicos.

3. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque, referido al peso del agente, contiene 0,01 al 10% en peso, con preferencia del 0,1 al 8% en peso, con preferencia especial 0,25 al 7,5% y en especial 0,5 al 5% en peso de siliconas aminofuncionales.

4. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque contiene una silicona aminofuncional de la fórmula (I)

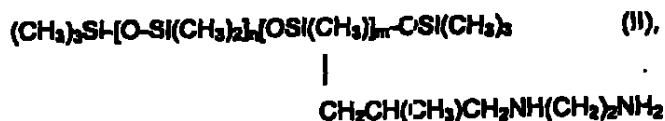


en donde

- G es -H, un grupo fenilo, -OH, -O-CH₃, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃;
- a es un número entre 0 y 3, en especial 0;
- b es un número entre 0 y 1, en especial 1;
- m y n son números cuya suma (m + n) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde n adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10,
- R' es un radical monovalente seleccionado de
 - -N(R'')-CH₂-CH₂-N(R'')₂,
 - -N(R'')₂,
 - -N⁺(R'')₃A⁻,
 - -N⁺H(R'')₂A⁻,
 - -N⁺H₂(R'')A⁻,
 - -N(R'')-CH₂-CH₂-N⁺R''H₂A⁻,

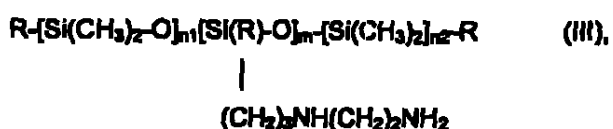
en donde cada R'' son radicales iguales o diferentes del grupo -H, -fenilo, -bencilo, radicales alquilo C₁₋₂₀, con preferencia -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃ y A representa un anión que está seleccionado preferentemente de cloruro, bromuro, yoduro o metosulfato.

5. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque contiene una silicona aminofuncional de la fórmula (II)



en donde m y n son números cuya suma (m + n) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde n adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10.

6. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque contiene una silicona aminofuncional de la fórmula (III)



en donde R es -OH, -O-CH₃ o un grupo -CH₃ y m, n1 y n2 son números cuya suma (m + n1 + n2) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde la suma (n1 + n2) adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10.

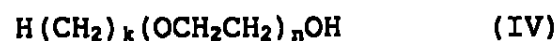
7. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la silicona aminofuncional

presenta un índice de amina superior a 0,25 meq/g, con preferencia superior a 0,3 meq/g y en especial superior a 0,4 meq/g.

8. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el compuesto polihidroxi está seleccionado de etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, pentaeritrito, sorbita, manita, xilita y sus mezclas.

9. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque, referido al peso del agente, contiene 0,01 al 0,5% en peso, con preferencia 0,1 al 4% en peso, con preferencia especial 0,15 al 3,5% en peso y en especial 0,3 al 2,5% en peso de compuestos polihidroxi.

10. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque contiene adicionalmente éteres de polietilenglicol de la fórmula (IV)



en donde k es un número entre 1 y 18, prefiriendo en especial los valores 0, 10, 12, 16 y 18 y n es un número entre 2 y 20, prefiriendo en especial los valores, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 y 14.

11. Agente de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque contiene al menos un éter de

440
159
~~106~~

polialquilenglicol (IV a) de la fórmula (IV), en la que n son los números 2, 3, 4 ó 5 y al menos un éter de polialquilenglicol (IV b) de la fórmula (IV), en la que n son los números 10, 12, 14 ó 16, en donde la relación en peso de (IV b) a (IV a) es de 10:1 a 1:10, con preferencia de 7,5:1 a 1:5 y en especial 5:1 a 1:1.

12. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque contiene al menos una sustancia del grupo de las vitaminas, las provitaminas y los precursores provitamínicos y sus derivados, en donde se prefieren las vitaminas, las provitaminas y los precursores provitamínicos a los que se les asignan los grupos A, B, C, E, F y H.

13. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque contiene la silicona aminada en forma de una microemulsión con un tamaño de partícula de entre 1 y 100 nm, con preferencia de entre 5 y 70 nm y en especial de entre 5 y 20 nm.

14. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque es transparente o bien translúcido.

15. Uso de una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 para la limpieza de piel y cabello.

16. Uso de una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 para la reestructuración de fibras queratínicas, en especial de cabellos humanos.

17. Procedimiento para el tratamiento de piel y cabello, en el cual se aplica una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 sobre la piel y/o el cabello, en donde la preparación se vuelve a enjuagar después de un tiempo de acción de 0 a 45 minutos.

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

PCT/EP 2005 / 001752
Internationales Aktenzeichen

(19.02.2005)
Internationales Anmeldedatum

19 FEB 2005

EUROPEAN PATENT OFFICE
PCT INTERNATIONAL APPLICATION

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen) H 06417 WO

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Haarreinigungsmittel mit aminofunktionellen Siliconen

Feld Nr. II ANMELDER

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Hans Schwarzkopf & Henkel GmbH & Co. KG
Hohenzollernring 127 - 129
22763 Hamburg
DEUTSCHLAND

Telefonnr.:

0211 / 797 - 3582

Telefaxnr.:

0211 / 798 - 7607

Fernschreibnr.:

Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

GODDINGER, Dieter
Dorfstr. 170c
25336 Klein Nordende
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmeldervor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als

☐ Anwalt

☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Dr. Markus Semrau
c/o
Henkel KGaA
VTP Patente
40191 Düsseldorf
DEUTSCHLAND

Telefonnr.:

0211 / 797 - 3582

Telefaxnr.:

0211 / 798 - 7607

Fernschreibnr.:

Registrierungsnr. des Anwalts beim Amt:

☒ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

162

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

SCHULZE ZUR WIESCHE, Erik
Kremper Str. 7
20251 Hamburg
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
☒ Anmelder und Erfinder
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsländer☐ alle Bestimmungsländer mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

KRUEGER, Marcus
Meerweinstr. 14
22303 Hamburg
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
☒ Anmelder und Erfinder
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsländer☐ alle Bestimmungsländer mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

LIEBELT, Wibke
Ortsteinweg 1c
22159 Hamburg
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
☒ Anmelder und Erfinder
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsländer☐ alle Bestimmungsländer mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

SCHRÖDER, Thomas
Heimstädtenstr. 23g
22523 Hamburg
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
☒ Anmelder und Erfinder
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsländer☐ alle Bestimmungsländer mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. V BESTIMMUNGEN

Die Einreichung dieses Antrags umfaßt gemäß Regel 4.9 Absatz a die Bestimmung aller Vertragsstaaten, für die der PCT am internationalen Anmeldedatum verbindlich ist, und insoweit verfügbar, für jede Art von Schutzrecht und sowohl für ein regionales als auch für ein nationales Patent.

Dennoch wird

- ☐ DE Deutschland nicht für ein nationales Schutzrecht bestimmt
☐ KR Republik Korea nicht für ein nationales Schutzrecht bestimmt
☐ RU Russische Föderation nicht für ein nationales Schutzrecht bestimmt

(Obenstehende Kästchen können angekreuzt werden, um die betreffenden Bestimmungen (unwiderruflich) auszuschließen, um zu vermeiden daß eine frühere nationale Anmeldung, deren Priorität beansprucht wird, nach nationalem Recht ihre Wirkung verliert. Siehe die Anmerkungen zu Feld Nr. V für die Folgen solcher nationalen Rechtsvorschriften in diesen und bestimmten anderen Staaten).

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH

Die Priorität der folgenden früheren Anmeldung(en) wird hiermit in Anspruch genommen:

Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat oder Mitglied der WTO	regionale Anmeldung:* regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 25 Jun-2004 (25/06/04)	102004030885.3	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

☐ Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben...

Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist (sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist):

- ☐ sämtliche Zeilen ☐ Zeile (1) ☐ Zeile (2) ☐ Zeile (3) ☐ weitere, siehe Zusatzfeld

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, geben Sie mindestens einen Staat an, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsvereinbarung zum Schutz des gewerblichen Eigentums oder Mitglied der Welthandelsorganisation ist und für den oder das die frühere Anmeldung eingereicht wurde:

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):

ISA / EP

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr) Aktenzeichen Staat (oder regionales Amt)

Feld Nr. VIII ERKLÄRUNGEN

Die Felder Nr. VIII (i) bis (v) enthalten die folgenden Erklärungen (Kreuzen Sie unten die entsprechenden Kästchen an und geben Sie in der rechten Spalte für jede Erklärung deren Anzahl an):

Anzahl der Erklärungen

- ☐ Feld Nr. VIII (i) Erklärung hinsichtlich der Identität des Erfinders :
☐ Feld Nr. VIII (ii) Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, ein Patent zu beantragen und zu erhalten :
☐ Feld Nr. VIII (iii) Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen :
☐ Feld Nr. VIII (iv) Erfindererklärung (nur im Hinblick auf die Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika) :
☐ Feld Nr. VIII (v) Erklärung hinsichtlich unschädlicher Offenbarungen oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit :

Feld Nr. IX KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält:

(a) auf Papier, die folgende Anzahl Blätter:

Antrag (inklusive Erklärungsblätter)	:	4
Beschreibung (ohne Sequenzprotokoll und/oder diesbezügliche Tabellen)	:	67
Ansprüche	:	5
Zusammenfassung	:	1
Zeichnungen	:	0
Teillanzahl	:	77
Sequenzprotokoll	:	
diesbezügliche Tabellen	:	
(für beide, Anzahl der Blätter, soweit auf Papier eingereicht wird, unabhängig davon, ob zusätzlich auch in computerlesbarer Form eingereicht wird; siehe unter (c))		
Gesamtanzahl	:	77

(b) ☐ ausschließlich in computerlesbarer Form (Abschnitt 801(a)(i))

- (i) ☐ Sequenzprotokoll
(ii) ☐ diesbezügliche Tabellen

(c) ☐ auch in computerlesbarer Form (Abschnitt 801(a)(ii))

- (i) ☐ Sequenzprotokoll
(ii) ☐ diesbezügliche Tabellen

Art und Anzahl der Datenträger (Diskette, CD-ROM, CD-R oder sonstige) auf denen sich befinden

- (i) ☐ Sequenzprotokoll:
(ii) ☐ diesbezügliche Tabellen:

(zusätzliche eingereichte Kopien unter Punkt 9(ii) und/oder 10(ii) in der rechten Spalte angeben)

Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):

Dieser internationalen Anmeldung liegen die folgenden Unterlagen bei (kreuzen Sie die entsprechenden Kästchen an und geben Sie in der rechten Spalte jeweils die Anzahl der beiliegenden Exemplare an)

- | | Anzahl |
|--|---------|
| 1. ☒ Blatt für die Gebührenberechnung | 1 |
| 2. ☐ Original einer gesonderten Vollmacht | |
| 3. ☐ Original einer allgemeinen Vollmacht | |
| 4. ☐ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): 37999 | |
| 5. ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift | |
| 6. ☒ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer(n) gekennzeichnet: (1) | [folgt] |
| 7. ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache: | |
| 8. ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material | |
| 9. ☐ Sequenzprotokoll in computerlesbarer Form (Art und Anzahl der Datenträger) | |
| (i) ☐ Kopie ausschließlich für die Zwecke der internationalen Recherche nach Regel 13ter (und nicht als Teil der internationalen Anmeldung) | |
| (ii) ☐ (nur falls Felder (b)(i) oder (c)(i) in der linken Spalte angekreuzt wurden) zusätzliche Kopien einschließlich, soweit zutreffend, einer Kopie für die Zwecke der internationalen Recherche nach Regel 13ter | |
| (iii) ☐ zusammen mit entsprechender Erklärung, daß die Kopie(n) mit dem in der linken Spalte aufgeführten Sequenzprotokoll identisch ist | |
| 10. ☐ Tabellen in computerlesbarer Form im Zusammenhang mit Sequenzprotokoll (Art und Anzahl der Datenträger) | |
| (i) ☐ Kopie ausschließlich für die Zwecke der internationalen Recherche nach Abschnitt 802(b-quater) (und nicht als Teil der internationalen Anmeldung) | |
| (ii) ☐ (nur falls Felder (b)(ii) oder (c)(ii) in der linken Spalte angekreuzt wurden) zusätzliche Kopien einschließlich, soweit zutreffend, einer Kopie für die Zwecke der internationalen Recherche nach Abschnitt 802(b-quater) | |
| (iii) ☐ zusammen mit entsprechender Erklärung, daß die Kopie(n) mit dem in der linken Spalte aufgeführten Tabellen identisch ist (sind) | |
| 11. ☐ Sonstige (einzeln auflisten): | |

Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird:

Deutsch

Feld Nr. X UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS, DES ANWALTS ODER DES GEMEINSAMEN VERTRETERS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

Für Hans Schwarzkopf & Henkel GmbH & Co. KG

Dr. Semrau

Vom Anmeldeamt auszufüllen

1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:

(19.02.05)

19 FEB 2005

2. Zeichnungen:

eingegangen:

3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:

4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:

☐ nicht eingegangen:

5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /

6. ☐ Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:

PCT

SOLICITUD

El abajo firmante solicita que la presente
Solicitud Internacional
sea procesada de acuerdo con el
Tratado de Cooperación Internacional
en Materia de Patentes

Únicamente para la oficina receptora

PCT/EP 2005/001752 (sellado)
Solicitud Internacional Nº

(19.02.2005) (19 FEB 2005) (sellados)
Fecha de presentación Internacional

OFICINA DE PATENTES EUROPEA (sellado)
SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (sellado)
Nombre del organismo receptor y "Solicitud PCT
Internacional"

Referencia del solicitante o del agente: h 06417 WO
(en caso de caso) (máximo: 12 caracteres)

Campo Nº I TÍTULO DE LA INVENCION
Agente de limpieza capilar con siliconas aminofuncionales

Campo Nº II SOLICITANTE ☐ Esta persona es también inventor

Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre; para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).

Hans Schwertkopf & Henkel GmbH & Co: KG
Hahnenkollernring 127 - 129
22763 Hamburg
ALEMANIA

Teléfono Nº
0211 / 797 - 3582

Facsimil Nº
0211 / 798 - 7807

Teleprinter Nº

Nº de registro del solicitante
ante la Oficina

Nacionalidad (país)
DE

Residencia (país)
DE

Esta persona es
solicitante a los
propósitos de:

☐ Todos los
estados
designados

☒ Todos los
estados designados
excepto US

☐ Únicamente US

☐ Los estados
indicados en el
campo suplementario

Campo Nº III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/U OTRO(S) INVENTOR(ES)

Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre; para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).

GODDINGER, Dieter
Dorfstr. 170c
25336 Klein Nordende
ALEMANIA

Esta persona es:

☐ solo solicitante

☒ solicitante e inventor

☐ solo inventor (si este
casillero está marcado, no
completar abajo)

Nº de registro del solicitante
ante la Oficina

Nacionalidad (país)
DE

Residencia (país)
DE

Esta persona es
solicitante a los
propósitos de:

☐ Todos los
estados
designados

☐ Todos los
estados designados
excepto US

☒ Únicamente
US

☐ Los estados
indicados en el
campo suplementario

☒ Otros solicitantes y/u (otros) inventores están indicados en una hoja de continuación.

Campo Nº IV AGENTE O REPRESENTANTE COMÚN; O DIRECCIÓN PARA CORRESPONDENCIA

La persona identificada abajo por este medio ha sido autorizada a actuar en nombre de(los) solicitante(s) ante los organismos internacionales competentes ☒ Agente ☐ Representante común

Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre; para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país).

Dr. Markus Samrau
c/o
Henkel KGaA
VTP Patente
401841 Düsseldorf
ALEMANIA

Teléfono Nº
0211 / 797 - 2582

Facsimil Nº
0211 / 798 - 7807

Teleprinter Nº

Nº de registro del agente
ante la Oficina

☒ Dirección Postal: marcar este casillero cuando no está habiendo autorizado ningún agente o representante común, utilizando en su lugar el espacio de arriba para indicar una dirección particular a la cual debe ser enviada la correspondencia.

Formulario PCT/RO101 (hoja 1) (enero 2004)

Ver notas en el formulario de Solicitud

Continuación de Campo Nº III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/U OTRO(S) INVENTOR(ES)	
Si no es utilizado ninguno de los siguientes subcampos, no incluir esta hoja en el requerimiento	
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre: para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).	Esta persona es: ☐ solo solicitante ☒ solicitante e inventor ☐ solo inventor (si este casillero está marcado, no completar abajo) Nº de registro del solicitante ante la Oficina
Nacionalidad (país) DE	Residencia (país) DE
Esta persona es solicitante a los propósitos de:	☐ Todos los estados designados ☐ Todos los estados designados excepto US ☒ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre: para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).	Esta persona es: ☐ solo solicitante ☒ solicitante e inventor ☐ solo inventor (si este casillero está marcado, no completar abajo) Nº de registro del solicitante ante la Oficina
Nacionalidad (país) DE	Residencia (país) DE
Esta persona es solicitante a los propósitos de:	☐ Todos los estados designados ☐ Todos los estados designados excepto US ☒ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre: para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).	Esta persona es: ☐ solo solicitante ☒ solicitante e inventor ☐ solo inventor (si este casillero está marcado, no completar abajo) Nº de registro del solicitante ante la Oficina
Nacionalidad (país) DE	Residencia (país) DE
Esta persona es solicitante a los propósitos de:	☐ Todos los estados designados ☐ Todos los estados designados excepto US ☒ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre: para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).	Esta persona es: ☐ solo solicitante ☒ solicitante e inventor ☐ solo inventor (si este casillero está marcado, no completar abajo) Nº de registro del solicitante ante la Oficina
Nacionalidad (país) DE	Residencia (país) DE
Esta persona es solicitante a los propósitos de:	☐ Todos los estados designados ☐ Todos los estados designados excepto US ☒ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre: para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).	Esta persona es: ☐ solo solicitante ☒ solicitante e inventor ☐ solo inventor (si este casillero está marcado, no completar abajo) Nº de registro del solicitante ante la Oficina
Nacionalidad (país) DE	Residencia (país) DE
Esta persona es solicitante a los propósitos de:	☐ Todos los estados designados ☐ Todos los estados designados excepto US ☒ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario
☐ Otros solicitantes y/u (ótras) inventores están indicados en una hoja de continuación.	

168
167

Campo Nº V DESIGNACIONES				
La presentación de esta solicitud constituye, bajo la regla 4.9(a), la designación de todos los países signatarios vinculados por el PCT a la fecha de la presentación internacional, para el otorgamiento de todo tipo de protección disponible y, cuando corresponde, para el otorgamiento de patentes tanto regionales como nacionales.				
No obstante:				
☐ DE Alemania no es designada para ningún tipo de protección nacional				
☐ KR La República de Corea no es designada para ningún tipo de protección nacional				
☐ RU La Federación Rusa no es designada para ningún tipo de protección nacional				
(las casillas de arriba pueden ser utilizadas para excluir (irrevocablemente) las designaciones concarminentes a los fines de evitar el caso del efecto, bajo la ley nacional, de una solicitud nacional anterior para la cual se reivindica la prioridad. Ver las notas del campo Nº V para las consecuencias de las prescripciones de tal ley nacional en este y otros países.)				
Campo Nº VI REIVINDICACIÓN DE PRIORIDAD				
Por este medio se reivindica la prioridad de la(s) siguiente(s) solicitud(es)				
Fecha de presentación de la solicitud anterior (día/mes/año)	Número de la Solicitud anterior	Cuando la solicitud anterior es:		
		Solicitud nacional: país o miembro de WTO	Solicitud regional: * Oficina regional	Solicitud Internacional: Oficina receptora
Item (1) 25-jun-2004 (25-06-2004)	10 2004 030885.3	DE		
Item (2)				
Item (3)				
☐ Otras reivindicaciones de prioridad están indicadas en el campo suplementario				
Se solicita a la oficina receptora preparar y transmitir a la Oficina Internacional una copia certificada de la(s) solicitud(es) anterior(es) (solo si la solicitud anterior fue presentada ante el organismo que es la oficina receptora a los fines de la presente solicitud internacional) identificada(s) arriba como:				
☐ Todos los item ☐ Item (1) ☐ Item (2) ☐ Item (3) ☐ otros, ver campo suplementario				
* Cuando la solicitud anterior es una solicitud ARIPO, indicar en el campo suplementario a lo menos un país participante de la Convención de París para la Protección de la Propiedad Industrial o un miembro de la Organización Mundial de Comercio ante el cual se presentó la solicitud anterior (regla 4.10(b)(II)):				
Campo Nº VII Organismo de Búsqueda Internacional				
Elección de Organismo de Búsqueda Internacional (ISA): (indicar el organismo elegido cuando dos o más Organismos de Búsqueda Internacional son competentes para llevar a cabo la búsqueda internacional; se puede utilizar el código de dos letras):				
ISA/EP				
Solicitud para utilizar resultados de búsquedas anteriores; referencia a tal búsqueda: (cuando una búsqueda anterior fue llevada a cabo por o solicitada ante el Organismo de Búsqueda Internacional):				
Fecha(día/mes/año)	Número	País (u oficina regional)		
Campo Nº VIII Declaraciones				
En los campos VIII(i) a (v) están contenidas las siguientes declaraciones (marcar abajo los casilleros correspondientes e indicar en la columna derecha la cantidad de cada tipo de declaración):				Cantidad de declaraciones
☐	Campo Nº VIII(i)	Declaración sobre la identidad del inventor	:	
☐	Campo Nº VIII(ii)	Declaración sobre el carácter del solicitante y la fecha de presentación internacional a aplicar para el otorgamiento de la patente	:	
☐	Campo Nº VIII(iii)	Declaración sobre el carácter del solicitante y la fecha de presentación internacional a aplicar para reivindicar la prioridad de la solicitud anterior	:	
☐	Campo Nº VIII(iv)	Declaración sobre actividad inventiva (solo para los propósitos de designación de US)	:	
☐	Campo Nº VIII(v)	Declaración sobre revelaciones no perjudiciales o excepciones por falta de novedad	:	

168

Campo Nº IX Listado de verificación: Lengua de presentación	
Esta solicitud internacional contiene: a) en forma de papel, la siguiente cantidad de hojas Solicitud (incluyendo hojas de declaración) : 4 Descripción (excluyendo listados de secuencias y/o tablas relacionadas con los mismos) : 67 Reivindicaciones : 5 Resumen : 1 Ilustraciones : 0 Subtotal cantidad de hojas : 77 Protocolo de secuencias : Tablas relacionadas : (para ambos, cantidad real de hojas si está presentado en forma de papel, esté o no presentado también en forma legible por computadora; ver (c) más abajo) Total cantidad de hojas : 77 b) ☐ Solo en forma legible por computadora (Sección 80(a)(i)) (i) ☐ Protocolo de secuencias (ii) ☐ Tablas relacionadas c) ☐ También en forma legible por computadora (Sección 80(a)(ii)) (i) ☐ Protocolo de secuencias (ii) ☐ Tablas relacionadas Tipo y cantidad de soportes (disquete, CD-ROM, CD-R, u otro) En los cuales están contenidos los ☐ Protocolo de secuencias ☐ Tablas relacionadas Las copias adicionales deben ser indicadas en los ítem 9(ii) y/o 10 (ii), en la columna derecha)	Esta solicitud internacional está acompañada por los ítem siguientes (marcar abajo los casilleros aplicables e indicar en la columna derecha la cantidad de cada ítem): 1. ☒ Hoja de cálculo de tasas : 1 2. ☐ Poder separado original del agente : 3. ☐ Poder general original del agente : 4. ☐ Copia del poder general del agente, Nº de referencia si existe: 37969..... : 5. ☐ Declaración explicando la falta de firma : 6. ☒ Documento(s) de prioridad identificado(s) en el campo: VI como ítem....(1)..... : continúa 7. ☐ Traducción de la solicitud internacional al (idioma): : 8. ☐ Indicaciones separadas concernientes a organismos u otro material biológico depositados : 9. ☐ Listados de secuencias en forma legible por computadora (indicar tipo y cantidad de soportes) (i) ☐ Copia suministrada solo a los fines de la búsqueda internacional, según la regla 13ter (y no como parte de la solicitud internacional) (ii) ☐ (solo si el casillero (b)(i) o (c)(i) está marcado en la columna izquierda) copias adicionales, incluyendo, cuando corresponde, la copia destinada a la búsqueda internacional según la regla 13ter : (iii) ☐ Junto con declaraciones relevantes para identificar la(s) copia(s) con los listados de secuencias mencionados en la columna izquierda : 10. ☐ Tablas en forma legible por computadora relacionadas con los listados de secuencias (indicar tipo y cantidad de soportes) (i) ☐ Copia suministrada solo a los fines de la búsqueda internacional, según la regla 802 (b-quater) (y no como parte de la solicitud internacional) : (ii) ☐ (solo si el casillero (b)(ii) o (c)(ii) está marcado en la columna izquierda) copias adicionales, incluyendo, cuando corresponde, la copia destinada a la búsqueda internacional según la regla 802 (b-quater) : (iii) ☐ Junto con declaraciones relevantes para identificar la(s) copia(s) con las tablas mencionadas en la columna izquierda : 11. ☐ Otros (especificar): :
Figura de las ilustraciones que pueden acompañar al resumen	Idioma de presentación de la Solicitud internacional alemán
Campo Nº X Firma del solicitante, agente o representante común	
Próximo a cada una de las firmas indicar el nombre de la persona, firmante y la capacidad por la cual firma (si tal capacidad no es obvia por lectura de la solicitud)	
por Hans Schwarzkopf & Henkel GmbH & Co. KG (Firmado)	
Dr. Samrau	

Para uso exclusivo de la Oficina Receptora

1. Fecha de recepción real de esta solicitud internacional: (19.02.05) (señado) 19 FEB 2005 (señado)	2. Ilustraciones
3. Fecha corregida de la recepción real debido a escritos o ilustraciones que completan la solicitud internacional pretendida y recibidos más tarde pero en término:	
4. Fecha de recepción en término de las correcciones requeridas según artículo PCT 11(2)	
5. Organismo de Búsqueda Internacional (cuando dos o más son competentes) ISA/	6. ☐ Transmisión de copia de búsqueda demorada hasta el pago de la tasa de búsqueda
☐ Recibidas	
☐ No recibidas	

Para uso exclusivo de la Oficina Internacional

Fecha de recepción de la copia registrada por la Oficina Internacional:
Formulario PCT/RO/101 (última hoja) (enero 2004)

Ver Notas en el formulario de Solicitud

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

470
169

Absender: ANMELDEAMT

PCT

An Semrau, Markus HENKEL KGaA Patente (VPT) D-40191 Düsseldorf ALLEMAGNE	Patentabteilung Eing. 08. März 2005 Fristen: 
---	---

MITTEILUNG DES INTERNATIONALEN
AKTENZEICHENS UND DES
INTERNATIONALEN ANMELDEDATUMS

(Regel 20.5.c) PCT)

Absenddatum (Tag/Monat/Jahr) 02. 03. 2005	
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 06417 WO	
WICHTIGE MITTEILUNG	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2005/001752	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 19/02/2005
Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25/06/2004	
Anmelder HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG	
Bezeichnung der Erfindung	

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationalen Anmeldung das oben genannte internationale Aktenzeichen und internationale Anmeldedatum zuerkannt worden ist.
2. Weiterhin wird dem Anmelder mitgeteilt, daß das Aktenexemplar der internationalen Anmeldung dem Internationalen Büro am oben angegebenen Absenddatum übermittelt worden ist.
3. ☐ Sonstiges: _____

* Das Internationale Büro überwacht die Übermittlung des Aktenexemplars durch das Anmeldeamt und unterrichtet den Anmelder über dessen Eingang (mit Formblatt PCT/IB/301). Ist das Aktenexemplar bei Ablauf des vierzehnten Monats nach dem Prioritätsdatum noch nicht eingegangen, teilt das Internationale Büro dies dem Anmelder mit (Regel 22.1.c)).

Name und Postanschrift des Anmeldeamts  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter MICHEL CATANHO 
---	---

TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL
EN MATERIA DE PATENTES

171
170

De: ORGANISMO RECEPTOR

A Semrau, Markus Henkel KGaA Patente (VTP) D-40181 Düsseldorf ALEMANIA		PCT NOTIFICACIÓN DE LA REFERENCIA INTERNACIONAL Y DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN INTERNACIONAL (Regla PCT 20.5.c) Fecha de envío (día/mes/año) 02.03.2005 (sello)	
Referencia del solicitante o del agente H 08417 WO		NOTIFICACIÓN IMPORTANTE	
Referencia internacional PCT/EP 2005/001752	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 18.02.2005	Fecha de prioridad (día/mes/año) 25.08.2004	
Solicitante HANS SCHWARZKOPF & HENKEL G.MBH & CO. KG			
Título de la invención			

1. Mediante la presente se notifica al solicitante que a la solicitud internacional se le otorgaron la referencia internacional y la fecha de presentación internacional mencionadas arriba.

2. Se notifica también al solicitante que el ejemplar del legajo de la solicitud internacional ha sido enviado a la Oficina Internacional en la fecha de envío mencionada arriba.

3. ☐ Otros

* La Oficina Internacional monitorea el envío del ejemplar del legajo por parte del organismo de presentación y notifica al solicitante acerca de su ingreso (con el formulario PCT/IB/301). En caso de que el ejemplar del legajo no hubiera ingresado en el término de 14 meses a partir de la fecha de prioridad, esto será informado al solicitante a través de la oficina internacional (regla 22.1.c)).

Nombre y dirección postal del organismo de presentación Oficina de Patentes Europea, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel.: (+31-70)340-2040 Fax: +31-70)340-3016	Funcionario apoderado MICHEL CATANHO (sello) (firmado)
---	--

Formulario PCT/RO/105 (Julio 1992)

~~172~~
(71)
1

AGENTE DE LIMPIEZA PARA EL CABELLO CON SILICONAS

AMINOFUNCIONALES

La invención se refiere a agentes para la limpieza del cabello así como al uso de estos agentes para la limpieza y/o el cuidado de piel y cabello.

El tratamiento cosmético de piel y cabellos es un componente importante del cuidado del cuerpo humano. De esta manera, el cabello humano se trata en la actualidad de múltiples formas con preparaciones cosméticas para cabellos. Aquí pertenecen, por ejemplo, la limpieza de cabellos con champúes, el cuidado y la regeneración con enjuagues y curas, así como la decoloración, el teñido y la modificación de los cabellos con tinturas, tonalizadores, productos para permanente y preparaciones para styling. En este caso, los agentes para modificar o matizar el color del cabello desempeñan un papel preponderante. Prescindiendo de los agentes oxigenantes, que producen una decoloración oxidativa de los cabellos por desintegración de los colorantes naturales del cabello, en el ámbito del teñido de los cabellos son importantes esencialmente tres tipos de colorantes para el cabello:

Para tinturas intensas y duraderas con las correspondientes propiedades de solidez, se utilizan las llamadas tinturas por oxidación. Las tinturas de este tipo contienen usualmente precursores de colorantes por oxidación, los llamados componentes para el revelado y componentes para la copulación. Los componentes para el revelado forman bajo la influencia de agentes oxidantes o de oxígeno del aire entre sí o por copulación con uno o varios componentes de copulación los colorantes propiamente dichos. Los colorantes por oxidación se caracterizan por excelentes resultados en

coloración, de larga duración. Pero para tinturas de acción natural, usualmente se debe emplear una mezcla de un mayor número de precursores de colorantes por oxidación; en muchos casos también se usan colorantes directos para la matización. Si los colorantes formados en el curso de la conformación del color o bien los colorantes empleados directamente presentan resistencias claramente distintas (por ejemplo, estabilidad a los rayos UV, resistencia a la transpiración, resistencia al lavado, etc.), se puede producir con el tiempo un desplazamiento del color reconocible y, por ello, no deseada. Este fenómeno se incrementa cuando el peinado presenta cabellos o zonas de cabello de distinto grado de daño. Un ejemplo de ello son cabellos largos en los que las puntas expuestas durante mucho tiempo a todas las influencias medioambientales posibles están claramente más dañadas, por lo general, que las zonas de cabello que crecieron luego, relativamente nuevas.

Para teñidos temporales se emplean usualmente tinturas o tonalizadores, que contienen como componente de color los llamados agentes de absorción directa. En este caso, se trata de moléculas de colorante que se absorben directamente sobre el cabello y que no requieren de ningún proceso oxidativo para formar el color. A estos colorantes pertenece, por ejemplo, el henna conocido ya de la Antigüedad para colorear cuerpos y cabellos. Estos teñidos son, por lo general, claramente más sensibles al champú que las tinturas oxidativas, de modo que se produce más rápidamente un cambio no deseado de los matices o una visible "decoloración".

Finalmente, en el último tiempo, tuvo gran admiración un novedoso procedimiento de coloración. En este procedimiento, se aplican sobre el cabello precursores del colorante natural

melanina para el cabello; éstos forman luego en el cabello, en el marco de procesos oxidativos, colorantes análogos a los naturales. En procedimientos de este tipo, se emplea, por ejemplo, 5,6-dihidroxiindolina como precursor de colorante. En caso de una aplicación en especial múltiple de agentes con 5,6-dihidroxiindolina, es posible devolverles a las personas canosas el color natural del cabello. La decoloración se puede producir, en este caso, con oxígeno del aire como único agente oxidante, de modo que no se debe recurrir a otros agentes oxidantes. En personas con cabello originalmente semirrubio a castaño, la indolina se puede usar como precursor de colorante único. Para la aplicación en personas con color de cabello rojizo y en especial oscuro a negro, se pueden lograr resultados satisfactorios, por el contrario, a menudo sólo con el uso conjunto de otros componentes colorantes, en especial precursores de colorantes por oxidación especiales.

No en último lugar, la gran sollicitación del cabello, por ejemplo, con la tintura o las permanentes, como también con la limpieza del cabello con champúes y por otros impactos ambientales, aumenta la importancia de productos para el cuidado con una acción suficientemente fuerte y lo más duradera posible. Los productos para el cuidado de este tipo influyen sobre la estructura natural y las propiedades del cabello. De esta manera, se pueden mejorar, después de estos tratamientos, por ejemplo, la posibilidad de peinado del cabello seco y mojado, el peso y el cuerpo del cabello o se lo puede proteger de un elevado índice de florecimiento.

Por ello, desde hace tiempo es usual someter al cabello a un postratamiento especial. En este caso, se trata el cabello, la mayoría de las veces en forma de un enjuague, con principios activos especiales, por ejemplo, sales de amonio

~~178~~
174
~~4~~

cuaternario o polímeros especiales. Por medio de este tratamiento, se mejora, según la formulación, la posibilidad del peinado, el armado y el cuerpo del cabello y se reduce el índice de florecimiento.

Además, hace poco, se desarrollaron los llamados preparados combinados para reducir el gasto a los procedimientos usuales en varias etapas, en especial para la aplicación directa por el usuario.

Estos preparados contienen, además de los componentes usuales, por ejemplo para limpiar el cabello, adicionalmente principios activos que antes estaban reservados para los agentes de postratamiento capilar. El consumidor ahorra así un paso de aplicación; al mismo tiempo, se reduce el gasto de empaquetamiento, ya que se usa un producto menos.

Los principios activos que se hallan a disposición actúan en general preferentemente sobre la superficie del cabello, tanto para agentes separados de postratamiento, como también para preparados combinados. De esta manera, se conocen principios activos que otorgan al cabello brillo, cuerpo, peso, mejor posibilidad de peinado en húmedo o en seco o previenen el resquebrajamiento. Sin embargo, la configuración interna de las fibras del cabello es tan significativa como el aspecto exterior de los cabellos, que se puede ver influido sobremanera en especial en procesos oxidativos y reductivos como tintura y permanente.

Sin embargo, no todos los requerimientos se pueden satisfacer en suficiente medida. Por ello, hay una necesidad de principios activos o combinaciones de principios activos para agentes cosméticos con buenas propiedades de cuidado y buena degradabilidad biológica. En especial, en formulaciones de colorantes y/o formulaciones con contenido de electrolitos

~~176~~
175
-5

hay necesidad de principios activos de cuidado adicionales que se pueden incorporar sin problemas en las formulaciones conocidas.

En agentes acondicionadores de cabellos, también se emplean hace poco tiempo siliconas, además de compuestos de amonio cuaternario como componente para el cuidado del cabello. Entre las siliconas se establecieron las siliconas aminofuncionales como representantes apropiados con buenas propiedades.

Se halló que se logran resultados especialmente ventajosos cuando se combinan tensioactivos aniónicos con siliconas aminofuncionales y compuestos polihidroxi. Al usar esta combinación, se producen sorprendentemente buenas propiedades de la piel tratada y del cabello, en especial a mejores posibilidades de peinado, a un mejor brillo y una mejor elasticidad.

Un primer objeto de la presente invención es, por ello, un agente acondicionador de cabello que contiene

- a) al menos un tensioactivo aniónico
- b) al menos una silicona aminofuncional,
- c) al menos un compuesto polihidroxi con al menos 2 grupos OH, en donde la relación en peso de siliconas aminofuncionales a compuestos polihidroxi [b) a c)] es 1 : 1 a 100 : 1.

Los agentes según la invención contienen una combinación de principios activos de tres componentes, en donde los componentes b) y c) se emplean dentro de una relación en peso determinada entre sí. En agentes preferidos según la invención, la relación en peso de siliconas aminofuncionales a compuestos polihidroxi [b) a c)] es 1 : 1 a 80 : 1, con mayor preferencia 1,05 : 1 a 70 : 1, con preferencia especial 1,1 : 1 a 50 : 1 y en especial 1,12 : 1 a 25 : 1.

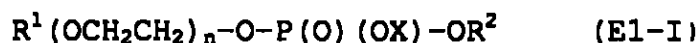
137
176
-6

Los componentes a) a c) se describen a continuación con detalle. Siempre que más adelante se hable de complejo de principios activos (A), esta afirmación se refiere a los tres componentes a), b) y c) contenidos forzosamente en los agentes según la invención.

Como componente a), los agentes según la invención contienen al menos un tensioactivo aniónico. Como tensioactivos aniónicos (E1) son apropiados en las preparaciones según la invención todas las sustancias surfactantes aniónicas apropiadas para usar en el cuerpo humano. Ellas se caracterizan por un grupo aniónico hidrosolubilizante como, por ejemplo, un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipofílico con aproximadamente 8 a 30 átomos de C. Adicionalmente, en la molécula pueden estar contenidos grupos glicol o poliglicoléter, grupos éster, éter y amida, así como grupos hidroxilo. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos apropiados son, en cada caso en forma de sales de sodio, potasio y amonio, así como de las sales de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 ó 4 átomos de C en el grupo alcohol,

- ácidos grasos lineales con 8 a 30 átomos de C (jabones),
- ácidos carboxílicos de éter de la fórmula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, en donde R es un grupo alquilo lineal con 8 a 30 átomos de C y $x = 0 \text{ ó } 1 \text{ a } 16$,
- acilsarcósidos con 8 a 24 átomos de C en el grupo acilo,
- aciltáuridos con 8 a 24 átomos de C en el grupo acilo,
- acilisetonatos con 8 a 24 átomos de C en el grupo acilo,
- mono- y -dialquilésteres de ácido sulfosuccínico con 8 a 24 átomos de C en el grupo alquilo y monoalquilpolioxietiléster de ácido sulfosuccínico con 8 a 24 átomos de C en el grupo alquilo y 1 a 6 grupos oxietilo,

- 178
177
→
- alcansulfonatos lineales con 8 a 24 átomos de C,
 - alfa-olefinsulfonatos lineales con 8 a 24 átomos de C,
 - metilésteres de ácido alfa-sulfograso de ácidos grasos con 8 a 30 átomos de C,
 - alquilsulfatos y sulfatos de alquilpoliglicoléter de la fórmula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, en donde R es preferentemente un grupo alquilo lineal con 8 a 30 átomos de C y $x = 0$ ó 1 a 12,
 - hidroxialquilpolietilen- y/o hidroxialquilenpropilenglicoléteres sulfatados,
 - sulfonatos de ácidos grasos insaturados con 8 a 24 átomos de C y 1 a 6 enlaces dobles,
 - ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes, que representan productos de acumulación de aproximadamente 2-15 moléculas de óxido de etileno y/o de óxido de propileno a alcoholes grasos con 8 a 22 átomos de C,
 - éterfosfatos de alquilo y/o alqueniilo de la fórmula (E1-I),



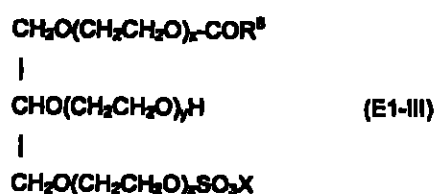
en donde R^1 es con preferencia un radical hidrocarbonado alifático con 8 a 30 átomos de carbono, R^2 es hidrógeno, un radical $(CH_2CH_2O)_nR^2$ o X, n son números de 1 a 10 y X es hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo o $NR^3R^4R^5R^6$, con R^3 a R^6 , de modo independiente entre sí, como hidrógeno o un radical hidrocarbonado C_1 a C_4 ,

- éster de alquilenglicol de ácido graso sulfato de la fórmula (E1-II)



en donde R^7CO- es un radical acilo lineal o ramificado, alifático, saturado y/o insaturado con 6 a 22 átomos de C, Alk es CH_2CH_2 , $CHCH_3CH_2$ y/o CH_2CHCH_3 , n son números de 0,5 a 5 y M es un catión,

- sulfatos de monoglicéridos y étersulfatos de monoglicéridos de la fórmula (E1-III)



en donde R^8CO es un radical acilo lineal o ramificado con 6 a 22 átomos de carbono, x, y y z son en total 0 o son números de 1 a 30, con preferencia 2 a 10, y X es un metal alcalino o alcalinotérreo. Ejemplos típicos de (éter)sulfatos de monoglicéridos apropiados en el sentido de la invención son los productos de reacción de monoglicérido de ácido láurico, monoglicérido de ácido graso de coco, monoglicérido de ácido palmítico, monoglicérido de ácido esteárico, monoglicérido de ácido oleico y monoglicérido de ácido graso de sebo, así como sus aductos de óxido de etileno con trióxido de azufre o ácido clorosulfónico en forma de sus sales de sodio. Se emplean preferentemente sulfatos de monoglicéridos de la fórmula (E1-III), en la que R^8CO es un radical acilo lineal con 8 a 18 átomos de carbono,

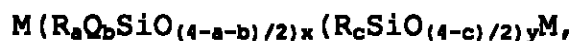
- ácidos carboxílicos de éter de amida,
- productos de condensación de alcoholes grasos $C_8 - C_{30}$ con hidrolizados de proteínas y/o aminocácidos y sus derivados, que son conocidos por el especialista como condensados de ácido graso de albúmina, tales como, por ejemplo, los tipos Lamepon®, Gluadin®, Hostapon® KCG o Amisoft®.

Los tensioactivos aniónicos preferidos son sulfatos de alquilo, sulfatos de alquilpoliglicoléter y ácidos carboxílicos de éter con 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicoléter en la molécula, mono- y dialquilésteres de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y ésteres de monoalquilpolioxiétilo de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y 1 a 6 grupos oxietilo, bisulfatos monoglicéridos, fosfatos de éter de alquilo y alquénilo, así como condensados de ácido graso de albúmina.

En resumen, se prefieren agentes según la invención que, referido al peso del agente, contienen 1 a 30% en peso, con preferencia 2,5 al 25% en peso, con preferencia especial 5 al 20% en peso y en especial 6 al 17% en peso de tensioactivo aniónico.

Como componente b), los agentes según la invención contienen al menos una silicona aminofuncional, es decir, una silicona que presenta al menos un grupo amino (eventualmente sustituido).

Las siliconas de este tipo se pueden describir, por ejemplo, por medio de la fórmula



en donde en la fórmula anterior, R es un hidrocarburo o un radical hidrocarbonado con 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, Q es un radical polar de la fórmula general $-R^1HZ$, en donde R^1 es un grupo divalente de unión que está unido con el hidrógeno y el radical Z, compuesto por átomos de carbono e hidrógeno, átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno o átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y Z es un radical orgánico,

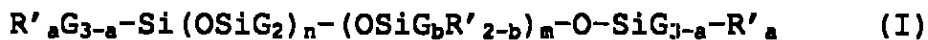
aminofuncional que contiene al menos un grupo aminofuncional; "a" adopta valores en el rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 2, "b" adopta valores en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, "a" + "b" es menor que o igual a 3, y "c" es un número en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, y x es un número en el rango de 1 a aproximadamente 2.000, con preferencia de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 y con máxima preferencia de aproximadamente 3 a aproximadamente 25, e y es un número en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 10.000, con preferencia de aproximadamente 125 a aproximadamente 10.000 y con máxima preferencia de aproximadamente 150 a aproximadamente 1.000, y M es un grupo terminal de silicona apropiado, tal como se sabe en el estado de la técnica, con preferencia trimetilsiloxi. Ejemplos no limitativos de los radicales representados por R incluyen radicales alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, isohexilo y similares; radicales alqueno tales como vinilo, halogenvinilo, alquilvinilo, alilo, halogenalilo, alquilalilo; radicales cicloalquilo tales como ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y similares; radicales fenilo, radicales bencilo, radicales hidrocarbonados halogenados tales como 3-cloropropilo, 4-bromobutilo, 3,3,3-trifluoropropilo, clorociclohexilo, bromofenilo, clorofenilo y similares, así como radicales con contenido de azufre tales como mercaptoetilo, mercaptopropilo, mercaptohexilo, mercaptofenilo y similares; con preferencia, R es un radical alquilo que contiene 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y con máxima preferencia, R es metilo. Ejemplos de R¹ incluyen metileno, etileno, propileno, hexametileno, dexametileno, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, fenileno, naftileno, -CH₂CH₂SCH₂CH₂-,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, OCH_2CH_2- , $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$,
 $(\text{CH}_2)_3\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$; y
 $(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_2-$.

Z es un radical orgánico aminofuncional que contiene al menos un grupo amino funcional. Una fórmula posible para Z es $\text{NH}(\text{CH}_2)_z\text{NH}_2$, en donde z es 1 o más. Otra posible fórmula para Z es $-\text{NH}(\text{CH}_2)_z(\text{CH}_2)_{zz}\text{NH}$, en donde tanto z como zz son independientemente 1 o más, en donde esta estructura comprende estructuras del anillo diamino, como piperazinilo. Z es, con máxima preferencia, un radical $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Otra posible fórmula para Z es $-\text{N}(\text{CH}_2)_z(\text{CH}_2)_{zz}\text{NX}_z$ o $-\text{NX}_2$, en donde cada X de X_2 está seleccionado de forma independiente del grupo compuesto por hidrógeno y grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, y zz es 0.

Q es, con máxima preferencia, un radical polar aminofuncional de la fórmula $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. En las fórmulas, "a" adopta valores en el rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 2, "b" adopta valores en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, "a" + "b" es menor que o igual a 3, y "c" es un número en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 3. La relación molar de las unidades $\text{R}_a\text{Q}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ a las unidades $\text{R}_c\text{SiO}_{(4-c)/2}$ está en el rango de aproximadamente 1 : 2 a 1 : 65, con preferencia de aproximadamente 1 : 5 a aproximadamente 1 : 65 y con máxima preferencia de aproximadamente 1 : 15 a aproximadamente 1 : 20. Si se emplean una o varias siliconas de la fórmula anterior, entonces los distintos sustituyentes variables en la fórmula anterior en los diferentes componentes siliconados que existen en la mezcla de siliconas pueden ser distintos.

Los agentes según la invención se caracterizan porque contienen una silicona aminofuncional de la fórmula (I)

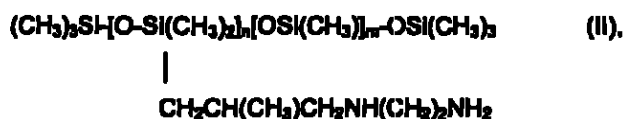


en donde

- G es -H, un grupo fenilo, -OH, -O-CH₃, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃;
- a es un número entre 0 y 3, en especial 0;
- b es un número entre 0 y 1, en especial 1;
- m y n son números cuya suma (m + n) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde n adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10,
- R' es un radical monovalente seleccionado de
 - -N(R'')-CH₂-CH₂-N(R'')₂,
 - -N(R'')₂,
 - -N⁺(R'')₃A⁻,
 - -N⁺H(R'')₂A⁻,
 - -N⁺H₂(R'')A⁻,
 - -N(R'')-CH₂-CH₂-N⁺R''H₂A⁻,

en donde cada R'' son radicales iguales o diferentes del grupo -H, -fenilo, -bencilo, radicales alquilo C₁₋₂₀, con preferencia -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃ y A representa un anión que está seleccionado preferentemente de cloruro, bromuro, yoduro o metosulfato.

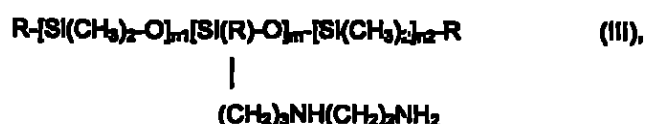
Los agentes según la invención de preferencia especial se caracterizan porque contienen una silicona aminofuncional de la fórmula (II)



en donde m y n son números cuya suma (m + n) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde n adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10.

Estas siliconas se denominan de acuerdo con la declaración INCI como trimetilsililamodimeticonas.

Se prefieren muy especialmente los agentes según la invención que se caracterizan porque contienen una silicona aminofuncional de la fórmula (III)



en donde R es -OH, -O-CH₃ o un grupo -CH₃ y m, n1 y n2 son números cuya suma (m + n1 + n2) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde la suma (n1 + n2) adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10.

Estas siliconas se denominan de acuerdo con la declaración INCI como amodimeticonas.

Independientemente de qué siliconas aminofuncionales se usen, se prefieren agentes según la invención en los que la silicona aminofuncional presenta un índice de aminas superior a 0,25 meq/g, con preferencia superior a 0,3 meq/g y en especial superior a 0,4 meq/g. En este caso, el índice de aminas corresponde al miliequivalente de amina por gramo de la silicona aminofuncional. Se calcula por titulación y también se indica en la unidad mg de KOH/g.

Los agentes preferidos según la invención contienen, referido al peso del agente, 0,01 al 10% en peso, con preferencia 0,1 al 8% en peso, con preferencia especial 0,25

185
184
24

al 7,5% en peso y en especial 0,5 al 5% en peso de siliconas aminofuncionales.

Como componente c), los agentes según la invención contienen al menos un compuesto polihidroxi con al menos 2 grupos OH. Entre estos compuestos se prefieren aquellos con 2 a 12 grupos OH y en especial aquellos con 2, 3, 4, 5, 6 ó 10 grupos OH.

Los compuestos polihidroxi con 2 grupos OH son, por ejemplo, glicol ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) y otros 1,2-dioles tales como $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20$. También se pueden emplear 1,3-dioles tales como $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20$ según la invención. Los $(n,n+1)$ -dioles o bien $(n,n+2)$ -dioles con grupos OH no terminales también se pueden emplear.

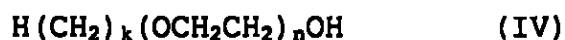
Importantes representantes de compuestos polihidroxi con 2 grupos OH son también los polietilen- y polipropilenglicoles.

Entre los compuestos polihidroxi con 3 grupos OH, la glicerina tiene una destacada importancia.

A modo de resumen, se prefieren agentes según la invención en los que el compuesto polihidroxi está seleccionado de etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, pentaeritró, sorbita, manita, xilita y sus mezclas.

Independientemente del tipo del compuesto polihidroxi utilizado con al menos 2 grupos OH, se prefieren agentes según la invención que, referidos al peso del agente, contengan 0,01 al 5% en peso, con preferencia 0,1 al 4% en peso, con preferencia especial 0,15 al 3,5% en peso y en especial 0,3 al 2,5% en peso de compuesto polihidroxi.

Con gran preferencia, los agentes según la invención pueden contener además éteres de polietilenglicol de la fórmula (IV)



en donde k es un número entre 1 y 18, prefiriendo en especial los valores 0, 10, 12, 16 y 18 y n es un número entre 2 y 20, prefiriendo en especial los valores, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 y 14. Se prefieren entre ellos los derivados de alquilo del dietilenglicol, del trietilenglicol, del tetraetilenglicol, del pentatilenglicol, del hexaetilenglicol, del heptaetilenglicol, del octaetilenglicol, del nonaetilenglicol, del decaetilenglicol, del dodecaetilenglicol y del tetradecaetilenglicol, así como los derivados de alquilo del dipropilenglicol, del tripropilenglicol, del tetrapropilenglicol, del pentapropilenglicol, del hexapropilenglicol, del heptapropilenglicol, del octapropilenglicol, del nonapropilenglicol, del decapropilenglicol, del dodecapropilenglicol y del tetradecapropilenglicol, en donde entre ellos se prefieren los derivados de metilo, etilo, propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo y n-tetradecilo.

Se ha mostrado que las mezclas de éteres de polialquilenglicol "de cadena corta" con aquellos éteres de polialquilenglicol "de cadena larga" poseen ventajas. "De cadena corta o de cadena larga" se refiere en este contexto al grado de polimerización del polialquilenglicol. Se prefieren especialmente las mezclas de éteres de polialquilenglicol con un grado de oligomerización de 5 o menos con éteres de

polialquilenglicol con un grado de oligomerización de 7 o más. Se prefieren mezclas de derivados de alquilo del dietilenglicol, del trietilenglicol, del tetraetilenglicol, del pentatilenglicol, del dipropilenglicol, del tripropilenglicol, del tetrapropilenglicol o del pentapropilenglicol con derivados de alquilo del hexaetilenglicol, del heptaetilenglicol, del octaetilenglicol, del nonaetilenglicol, del decaetilenglicol, del dodecaetilenglicol, del hexapropilenglicol, del heptapropilenglicol, del octapropilenglicol, del nonapropilenglicol, del decapropilenglicol, del dodecapropilenglicol o del tetradecapropilenglicol, en donde en ambos casos se prefieren los derivados de n-octilo, n-decilo, n-dodecilo y n-tetradecilo.

Los agentes según la invención de especial preferencia se caracterizan porque contienen al menos un éter de polialquilenglicol (IV a) de la fórmula (IV), en la que n son los números 2, 3, 4 ó 5 y contiene al menos un éter de polialquilenglicol (IV b) de la fórmula (IV), en la que n son los números 10, 12, 14 ó 16, en donde la relación en peso (IV b) a (IV a) es 10 : 1 a 1 : 10, con preferencia 7,5 : 1 a 1 : 5 y en especial 5 : 1 a 1 : 1.

Además de las sustancias mencionadas, los agentes según la invención pueden contener otros ingredientes. Se prefieren en especial, por ejemplo, vitaminas, provitaminas o precursores vitamínicos, de modo que los agentes preferidos según la invención se caracterizan porque contienen adicionalmente al menos una sustancia del grupo de las vitaminas, provitaminas y precursores vitamínicos, así como sus derivados, en donde se prefieren las vitaminas,

provitaminas y precursores vitamínicos que se asignan a los grupos A, B, C, E, F y H.

Al grupo de las sustancias denominadas vitamina A pertenecen retinol (vitamina A₁) así como el 3,4-dideshidroretinol (vitamina A₂). El β -caroteno es la provitamina del retinol. Como componente de vitamina A se tienen en cuenta según la invención, por ejemplo, el ácido de vitamina A y sus ésteres, el aldehído de vitamina A y el alcohol de vitamina A, así como sus ésteres como palmitato y acetato. Los agentes según la invención contienen el componente de vitamina A preferentemente en cantidades del 0,05-1% en peso, referido a toda la preparación.

Al grupo de la vitamina B o al complejo de vitaminas B pertenecen, entre otras,

- vitamina B₁ (tiamina)
- vitamina B₂ (riboflavina)
- vitamina B₃. Con este nombre se hace referencia a menudo a los compuestos ácido nicotínico y amida de ácido nicotínico (niacinamida). Se prefiere según la invención la amida del ácido nicotínico que está contenida en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,05 al 1% en peso, referido a todo el agente.
- vitamina B₅ (ácido pantoténico, pantenol y pantolactona). En el marco de este grupo, se emplean preferentemente el pantenol y/o la pantolactona. Los derivados del pantenol que se usan según la invención son, en especial, los ésteres y éteres del pantenol, así como los pantenoles catiónicamente derivados. Los distintos representantes son, por ejemplo, el triacetato de pantenol, el éter monoetílico de pantenol y su monoacetato, así como los derivados catiónicos de pantenol divulgados en el documento WO 92/13829. Los compuestos mencionados del tipo de

vitamina B₅ están contenidos en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,05 - 10% en peso, referido a todo el agente. Se prefieren especialmente cantidades del 0,1 - 5% en peso.

- vitamina B₆ (piridoxina, así como piridoxamina y piridoxal),

Vitamina C (ácido ascórbico). La vitamina C se emplea en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,1 al 3% en peso, referido a todo el agente. El uso en forma del éster del ácido palmítico, los glucósidos o fosfatos puede resultar preferido. El uso en combinación con tocoferoles también puede ser preferido.

La vitamina E (tocoferoles, en especial α -tocoferol), tocoferol y sus derivados, entre los que se cuentan en especial los ésteres como el acetato, el nicotinato, el fosfato y el succinato, están contenidos en los agentes usados según la invención en cantidades del 0,05-1% en peso, referido a todo el agente.

Vitamina F. Por "vitamina F" se entienden usualmente ácidos grasos esenciales, en especial ácido linólico, ácido linolénico y ácido araquidónico.

Vitamina H. Como vitamina H se designa el compuesto ácido (3aS,4S,6aR)-2-oxohexahidrotienol[3,4-d]-imidazol-4-valeriánico para el que se impuso entretanto el nombre trivial biotina. La biotina está contenida en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,0001 al 1,0% en peso, en especial en cantidades del 0,001 al 0,01% en peso.

Con preferencia, los agentes usados según la invención contienen vitaminas, provitaminas y precursores de vitaminas de los grupos A, B, E y H. Se prefieren en especial pantenol, pantolactona, piridoxina y sus derivados, así como amida de ácido nicotínico y biotina.

En una forma de realización preferida de la invención, la acción de los agentes según la invención se puede seguir incrementando con sustancias grasas (D). Por sustancias grasas se entienden ácidos grasos, alcoholes grasos, ceras naturales y sintéticas, que pueden estar presentes en forma sólida como también líquida en dispersión acuosa, y componentes oleosos cosméticos naturales y sintéticos.

Como ácidos grasos (D1) se pueden emplear ácidos grasos lineales y/o ramificados, saturados y/o insaturados con 6 - 30 átomos de carbono. Se prefieren ácidos grasos con 10 - 22 átomos de carbono. Aquí se podían mencionar, por ejemplo, los ácidos isoesteáricos como los productos comerciales Emersol® 871 y Emersol® 875, y los ácidos isopalmiticos como el producto comercial Edenor® IP 95, así como todos los demás ácidos grasos comercializados bajo las marcas comerciales de Edenor® (Cognis). Otros ejemplos típicos para tales ácidos grasos son ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido petroselinico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido elaeoesteárico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúcico, así como sus mezclas técnicas que se producen, por ejemplo, en la separación por presión de grasas y aceites naturales, en la oxidación de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen o en la dimerización de ácidos grasos insaturados. Usualmente tienen especial preferencia los cortes de ácidos grasos que se pueden obtener de aceite de coco o aceite de palma; con especial preferencia se prefiere, por lo general, el empleo de ácido esteárico.

La cantidad de aplicación en este caso es del 0,1 - 15% en peso, referido a todo el agente. Con preferencia, la cantidad es del 0,5 - 10% en peso, en donde se pueden preferir muy ventajosamente cantidades del 1 - 5% en peso.

Como alcoholes grasos (D2) se pueden emplear alcoholes grasos saturados, mono- o poliinsaturados, ramificados o no ramificados con $C_6 - C_{30}$ átomos de carbono, con preferencia $C_{10} - C_{22}$ y con preferencia muy especial $C_{12} - C_{22}$ átomos de carbono. Son aplicables en el sentido de la invención, por ejemplo, decanol, octanol, octenol, dodecenol, decenol, octadienol, dodecadienol, decadienol, alcohol oleílico, alcohol erúcico, alcohol ricinólico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol cetílico, alcohol láurico, alcohol miristílico, alcohol araquídico, alcohol caprílico, alcohol cáprico, alcohol linoleico, alcohol linolénico y alcohol behenílico, así como sus alcoholes Guerbet, en donde esta enumeración debería tener un carácter ilustrativo y no limitativo. Sin embargo, los alcoholes grasos derivan con preferencia de ácidos grasos naturales, en donde usualmente se puede partir de una obtención de los ésteres de ácidos grasos por reducción. Son empleables según la invención asimismo los cortes de alcoholes grasos, que se producen por reducción de triglicéridos naturales como sebo de vaca, aceite de palma, aceite de maní, aceite de colza, aceite de semillas de algodón, aceite de soja, aceite de girasol y aceite de lino o de sus productos de esterificación con ésteres de ácidos grasos generados con los correspondientes alcoholes y, así, se obtiene una mezcla de diferentes alcoholes grasos. Estas sustancias se pueden adquirir comercialmente bajo el nombre de, por ejemplo, Stenol®, por ejemplo, Stenol® 1618 o Lanette®, por ejemplo, Lanette® O o Lorol®, por ejemplo, Lorol® C8,

Lorol® C14, Lorol® C18, Lorol® C8-18, HD-Ocenol®, Crodacol®, por ejemplo, Crodacol® CS, Novol®, Eutanol® G, Guerbitol® 16, Guerbitol® 18, Guerbitol® 20, Isofol® 12, Isofol® 16, Isofol® 24, Isofol® 36, Isocarb® 12, Isocarb® 16 o Isocarb® 24. Naturalmente, también se pueden emplear según la invención alcoholes de lanolina tal como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo las denominaciones Ccrona®, White Swan®, Coronet® o Fluilan®. Los alcoholes grasos se emplean en cantidades del 0,1-30% en peso, referido a toda la preparación, con preferencia en cantidades del 0,1 - 20% en peso.

Como ceras naturales o sintéticas (D3) se pueden emplear según la invención parafinas sólidas o isoparafinas, ceras de carnaúba, ceras de abeja, ceras de candelilla, ozoquerita, ceresina, esperma de ballena, cera de girasol, ceras de frutos tales como, por ejemplo, cera de manzana o cera de cítricos, microceras de PE o PP. Estas ceras pueden obtenerse, por ejemplo, a través de la empresa Kahl & Co., Tritttau.

La cantidad de aplicación es del 0,1 - 50% en peso referido a todo el agente, con preferencia del 0,1 - 20% en peso y con preferencia especial del 0,1 - 15% en peso referido a todo el agente.

Entre los cuerpos oleosos cosméticos naturales y sintéticos (D4), que pueden aumentar la acción del complejo de principios activos (A) según la invención, se cuentan, a modo de ejemplo:

- aceites vegetales. Ejemplos de estos aceites son aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de colza, aceite de almendra, aceite de jojoba, aceite de naranja, aceite de germen de trigo, aceite de carozo de durazno y las partes líquidas del aceite de coco. Pero son apropiados también otros aceites de triglicéridos como las partes

líquidas del sebo de vaca, así como aceites de triglicéridos sintéticos.

- aceites parafínicos líquidos, aceites isoparafínicos e hidrocarburos sintéticos, así como di-n-alkiléter con un total de entre 12 y 36 átomos de C, en especial 12 a 24 átomos de C tales como, por ejemplo, di-n-octiléter, di-n-deciléter, di-n-noniléter, di-n-undeciléter, di-n-dodeciléter, n-hexil-n-octiléter, n-octil-n-deciléter, n-decil-n-undeciléter, n-undecil-n-dodeciléter y n-hexil-nundeciléter, así como di-ter-butiléter, di-iso-pentiléter, di-3-etildeciléter, ter.-butil-n-octiléter, iso-pentil-n-octiléter y 2-metil-pentil-n-octiléter. Se pueden preferir los compuestos que se obtienen como productos comerciales 1,3-di-(2-etil-hexil)ciclohexano (Cetiol® S) y di-n-octiléter (Cetiol® OE).

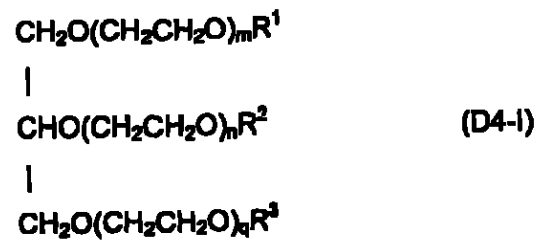
- Aceites estéricos. Por aceites estéricos se entienden los ésteres de ácidos grasos $C_6 - C_{30}$ con alcoholes grasos $C_2 - C_{30}$. Se prefieren los monoésteres de los ácidos grasos con alcoholes con 2 a 24 átomos de C. Ejemplos de partes de ácidos grasos empleados en los ésteres son ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselínico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeoesteárico, ácido araquínico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúcico, así como sus mezclas técnicas, que se producen, por ejemplo, en la separación por presión de grasas y aceites naturales, en la oxidación de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen o la dimerización de ácidos grasos insaturados. Ejemplos de partes del alcoholes grasos en los aceites de ésteres son alcohol isopropílico, alcohol caproico,

alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol láurico, alcohol isotridecílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidico, alcohol petroselinico, alcohol linolílico, alcohol linolénico, alcohol elaeoestearílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erúcico y alcohol brasidílico, así como sus mezclas técnicas que, por ejemplo, se producen en la hidrogenación a alta presión de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites o aldehídos de la oxosíntesis de Roelen, y como fracción monomérica en la dimerización de alcoholes grasos insaturados. Según la invención se prefieren especialmente el isopropilmiristato (Rilanit® IPM), éster de alquilo de ácido isononanoico C₁₆₋₁₈ (Cetiol® SN), 2-etilhexilpalmitato (Cegesoft® 24), 2-etilhexiléster de ácido esteárico (Cetiol® 868), cetiloleato, tricaprilato de glicerina, caprinato-caprilato de alcohol graso de coco (Cetiol® LC), n-butilestearato, oleilerucato (Cetiol® J 600), isopropilpalmitato (Rilanit® IPP), oleiloleato (Cetiol®), hexiléster de ácido láurico (Cetiol® A), di-n-butiladipato (Cetiol® B), miristilmiristato (Cetiol® MM), cetearilisononanoato (Cetiol® SN), deciléster de ácido oleico (Cetiol® V).

- ésteres de ácido dicarboxílico tales como di-n-butiladipato, di-(2-etilhexil)-adipato, di-(2-etilhexil)-succinato y di-isotridecilacetato, así como ésteres de diol tales como dioleato de etilenglicol, diisotridecanoato de de etilenglicol, di-(2-etilhexanoato) de propilenglicol, diisoestearato de propilenglicol, di-pelargonato de propilenglicol, diisoestearato de butanodiol, dicaprilato de neopentilglicol, ésteres simétricos, asimétricos o cíclicos

del ácido carbónico con alcoholes grasos, por ejemplo, descritos en el documento DE-OS 197 56 454, carbonato de glicerina o carbonato de dicapriliol (Cetiol® CC),

- ésteres de ácido trigrasos de ácidos grasos saturados y/o insaturados lineales y/o ramificados con glicerina,
- glicéridos parciales de ácidos grasos, es decir, monoglicéridos, diglicéridos y sus mezclas técnicas. Al usar productos técnicos, también pueden estar contenidas pequeñas cantidades de triglicéridos, producidas por la preparación. Los glicéridos parciales responden preferentemente a la fórmula (D4-I)



en la que R¹, R² y R³ son, de modo independiente entre sí, hidrógeno o un radical acilo lineal o ramificado, saturado y/o insaturado con 6 a 22, con preferencia de 12 a 18 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de estos grupos sea un radical acilo y al menos uno de estos grupos sea hidrógeno. La suma (m + n + q) es 0 o números de 1 a 100, con preferencia 0 ó 5 a 25. Con preferencia, R¹ es un radical acilo y R² y R³ son hidrógeno y la suma (m + n + q) es 0. Ejemplos típicos son mono- y/o triglicéridos a base de ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido petroselínico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeoesteárico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido

behénico y ácido erúcico, así como sus mezclas técnicas. Se emplean preferentemente monoglicéridos de ácido oleico.

La cantidad de aplicación de los cuerpos oleosos cosméticos naturales y sintéticos en los agentes usados según la invención es usualmente del 0,1 - 30% en peso, referido a todo el agente, con preferencia del 0,1 - 20% en peso y en especial del 0,1 - 15% en peso.

La cantidad total de componentes oleosos y grasos en los agentes según la invención es usualmente del 0,5 - 75% en peso, referido a todo el agente. Según la invención, se prefieren cantidades del 0,5 - 35% en peso.

Se mostró particularmente ventajoso el empleo de tensioactivos (E) en los agentes según la invención. En otra forma de realización preferida, los agentes según la invención contienen, por ello, tensioactivos. Por tensioactivos se entienden sustancias surfactantes que forman en las superficies y superficies de separación capas de adsorción o que pueden adicionar en fases por volumen formando coloides micelares o mesofases liotrópicas. Se distingue entre tensioactivos aniónicos compuestos por un radical hidrófobo y un grupo principal hidrófilo con carga negativa, tensioactivos anfotéricos que llevan una carga tanto negativa como también una carga positiva compensadora, tensioactivos catiónicos que, además de un radical hidrófobo, también presentan un grupo hidrófilo con carga positiva, y tensioactivos no iónicos que no presentan cargas, sino fuertes momentos bipolares y que están muy hidratados en solución acuosa.

Los tensioactivos aniónicos ya se describieron más arriba como posible componente a).

Los tensioactivos catiónicos son, con preferencia, compuestos de amonio cuaternario, es decir, compuestos que

presentan un átomo de nitrógeno con carga positiva. Se prefieren especialmente los QAV, que presentan cuatro radicales hidrocarbonados (eventualmente sustituidos). Entre un sinnúmero de posibles compuestos se prefieren en especial las clases de compuestos de los tensioactivos catiónicos y los polímeros catiónicos.

Se pueden emplear según la invención en especial tensioactivos catiónicos del tipo de los compuestos de amonio cuaternario, los esterquatos y las amidoaminas. Los compuestos de amonio cuaternario preferidos son halogenuros de amonio, en especial cloruros y bromuros, tales como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruro de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo, cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio, así como los compuestos de imidazolio conocidos con las denominaciones INCI Quaternio-27 y Quaternio-83. Las largas cadenas de alquilo de los tensioactivos antes mencionados presentan preferentemente 10 a 18 átomos de carbono.

Se emplean con preferencia según la invención QAV con radicales behenílicos, en especial las sustancias conocidas con el nombre de cloruro o bromuro de behentrimonio (cloruro o bromuro de docosaniltrimetilamonio). Otros QAV preferidos presentan al menos dos radicales behenílicos, en donde se prefieren los QAV, que tienen dos radicales behenílicos en una estructura de imidazolinio. Estas sustancias se pueden obtener comercialmente, por ejemplo, con los nombres de Genamin® KDMP (Clariant) y Crodazosoft® DBQ (Crodauza).

En el caso de los esterquatos, se trata de sustancias conocidas que contienen al menos tanto una función éster, como también un grupo de amonio cuaternario como elemento estructural. Los esterquatos preferidos son las sales de ésteres cuaternarias de ácidos grasos con trietanolamina, sales de ésteres cuaternarias de ácidos grasos con dietanolalquilaminas y sales de ésteres cuaternarias de ácidos grasos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas. Estos productos se comercializan, por ejemplo, con las marcas comerciales Stepantex®, Dehyquart® y Armocare®. Los productos Armocare® VGH-70, un cloruro de N,N-bis(2-palmitoiloxietil)dimetilamonio, así como Dehyquart® F-75, Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L80 y Dehyquart® AU35 son ejemplos de estos esterquatos.

Las alquilamidoaminas se preparan usualmente por amidación de ácidos grasos naturales o sintéticos y cortes de ácidos grasos con dialquilaminoaminas. Un compuesto especialmente apropiado según la invención de este grupo de sustancias está representado por la estearamidopropil-dimetilamina que se puede obtener bajo la denominación Tegoamid® S 18 en el mercado.

Los tensioactivos catiónicos están contenidos en los agentes según la invención preferentemente en cantidades del 0,05 al 10% en peso, referido a todo el agente. Se prefieren en especial cantidades del 0,1 al 5% en peso.

Con preferencia, los agentes según la invención contienen adicionalmente al tensioactivo aniónico (ver arriba) al menos un tensioactivo del tipo betáinico.

Como tensioactivos zwitteriónicos (E2) se designan aquellos compuestos surfactantes que en la molécula llevan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo $\text{-COO}^{\text{'}}$

o $\text{SO}_3^{(-)}$. Los tensioactivos zwitteriónicos particularmente preferidos son las llamadas betainas como los glicinatos de N-alkil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo, el glicinato de alkil-dimetilamonio de coco, glicinatos de N-acil-aminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo, el glicinato de acilaminopropil-dimetilamonio de coco, y 2-alkil-3-carboximetil-3-hidroxietil-imidazolininas con 8 a 18 átomos de C en el grupo alkilo o acilo, así como el glicinato de acilaminoetilhidroxietilcarboximetilo de coco. Un tensioactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácido graso conocida con la denominación INC- de amidopropilbetaína de coco.

Por tensioactivos anfotéricos (E3) se entienden aquellos compuestos surfactantes que, además de un grupo alkilo o acilo $\text{C}_8 - \text{C}_{24}$ en la molécula, al menos contienen un grupo amino libre y al menos un grupo $-\text{COOH}-$ o $-\text{SO}_3\text{H}$ y son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensioactivos anfotéricos apropiados son N-alkilglicinas, ácidos N-alkilpropiónicos, ácidos N-alkilaminobutíricos, ácidos N-alkiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alkilamidopropilglicinas, N-alkiltaurinas, N-alkilsarcosinas, ácidos 2-alkilaminopropiónicos y ácidos alkilaminoacéticos con aproximadamente 8 a 24 átomos de C en el grupo alkilo. Los tensioactivos anfotéricos de especial preferencia son el N-alkilaminopropionato de coco, el acilaminoetilaminopropionato de coco y la acilsarcosina $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$.

Los tensioactivos no iónicos (E4) contienen como grupo hidrófilo por ejemplo un grupo poliol, un grupo éter de polialquilenglicol o una combinación de grupo poliol y éter poliglicólico. Estos compuestos son, por ejemplo,

- productos de adición de 2 a 50 moles de óxido de etileno y/o 0 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales y ramificados con 8 a 30 átomos de C, a ácidos grasos con 8 a 30 átomos de C y a alquifenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo,
- productos de adición cerrados con grupos terminales con un radical metilo o alquilo $C_2 - C_6$ de 2 a 50 moles óxido de etileno y/o 0 a 5 moles óxido de propileno a alcoholes grasos lineales y ramificados con 8 a 30 átomos de C, a ácidos grasos con 8 a 30 átomos de C y a alquifenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo tales como, por ejemplo, los tipos que se obtienen bajo los nombres comerciales Dehydol® LS, Dehydol® LT (Cognis),
- mono- y diésteres de ácidos grasos $C_{12}-C_{30}$ de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno a glicerina,
- productos de adición de 5 a 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y aceite de ricino endurecido,
- ésteres de ácido graso de poliol tales como, por ejemplo, el producto comercial hidagen® HSP (Cognis) o los tipos de Sovermol (Cognis),
- triglicéridos alcoxilados,
- alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados de la fórmula (E4-I)



en donde R^1CO es un radical acilo lineal o ramificado, saturado y/o insaturado con 6 a 22 átomos de carbono, R^2 es hidrógeno o metilo, R^3 son radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono y w son números de 1 a 20,

- óxidos de amina,
- éteres mixtos de hidroxí,
- ésteres de ácidos grasos de sorbitano y productos de adición de óxido de etileno a ésteres de ácidos grasos de sorbitano tales como, por ejemplo, polisorbatos,
- ésteres de ácidos grasos de azúcar y productos de adición de ésteres de óxido de etileno a ácidos grasos de azúcar,
- productos de adición de óxido de etileno a alcanolamidas de ácidos grasos y aminas grasas,
- tensioactivos de azúcar del tipo de los oligoglicósidos de alquilo y alquénilo de acuerdo con la fórmula (E4-II),



en donde R^4 es un radical alquilo o alquénilo con 4 a 22 átomos de carbono, G es un radical de azúcar con 5 ó 6 átomos de carbono y p son números de 1 a 10. Se pueden obtener de acuerdo con los procedimientos pertinentes de la química orgánica preparativa.

Los oligoglicósidos de alquilo y alquénilo se pueden derivar de aldosas o cetosas con 5 ó 6 átomos de carbono, con preferencia de glucosa. Los oligoglicósidos preferidos de alquilo y/o alquénilo son así oligoglucósidos de alquilo y/o alquénilo. El índice p en la fórmula general (E4-II) indica el grado de oligomerización (DP), es decir, la distribución de mono- y oligoglicósidos y es un número entre 1 y 10. Mientras p en cada molécula siempre debe ser un número entero y aquí se pueden adoptar sobre todo los valores $p = 1$ a 6, el valor p para un determinado oligoglicósido de alquilo es una magnitud matemática calculada analíticamente que representa en su mayoría una fracción. Con preferencia se emplean

oligoglicósidos de alquilo y/o alqueno con un grado medio de oligomerización p de 1,1 a 3,0. Desde un punto de vista de la técnica de aplicación, se prefieren aquellos oligoglicósidos de alquilo y/o alqueno cuyo grado de oligomerización es menor que 1,7 y en especial está comprendido entre 1,2 y 1,4. El radical alquilo o bien alqueno R^4 se puede derivar de alcoholes primarios con 4 a 11, con preferencia 8 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos típicos son butanol, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol cáprico y alcohol undecílico, así como sus mezclas técnicas, tal como se obtienen, por ejemplo, en la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos técnicos o en el curso de la hidrogenación de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen. Se prefieren oligoglucósidos de alquilo de una longitud de cadena C_8-C_{10} ($DP = 1$ a 3), que se producen como cabeza en la separación por destilación de alcohol graso de coco técnico C_8-C_{18} y que pueden estar contaminados con una proporción inferior al 6% en peso de alcohol C_{12} , así como oligoglucósidos de alquilo a base de oxoalcoholes técnicos $C_{9/11}$ ($DP = 1$ a 3). El radical alquilo o alqueno R^{15} también se puede derivar de alcoholes primarios con 12 a 22, con preferencia 12 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos típicos son alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaídico, alcohol petroselinílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico, alcohol brasidílico, así como sus mezclas técnicas que se pueden obtener como se describió con anterioridad. Se prefieren oligoglucósidos de alquilo a base de alcohol de coco endurecido $C_{12/14}$ con un DP de 1 a 3.

- Tensioactivos de azúcar del tipo de las N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos, un tensioactivo no iónico de la fórmula (E4-III),



en donde R^5CO es un radical acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^6 es hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y $[Z]$ es un radical polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 12 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácido grasos se trata de sustancias conocidas que usualmente se pueden obtener por aminación reductiva de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un alquiléster de ácido graso o un cloruro de ácido graso. Con preferencia, las N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos se derivan de azúcares reductores con 5 ó 6 átomos de carbono, en especial de glucosa. Las N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos preferidas representan, por ello, N-alquilglucamidas de ácidos grasos, tal como se reproducen por medio de la fórmula (E4-IV):



Con preferencia, se emplean como N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos glucamidas de la fórmula (E4-IV), en donde R^8 es hidrógeno o un grupo alquilo y R^7CO es el radical acilo del ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico,

ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido behénico o ácido erúcico o bien sus mezclas técnicas. Se prefieren en especial las N-alquilglucamidas de ácidos grasos de la fórmula (E4-IV), que se obtienen por aminación reductiva de glucosa con metilamina y posterior acilación con ácido láurico o ácido graso de coco $C_{12/14}$ o bien un correspondiente derivado. Por otra parte, las polihidroxialquilamidas también se pueden derivar de maltosa y palatinosa.

Como tensioactivos no iónicos preferidos dieron buenos resultados los productos de adición de óxido de alquileo a alcoholes grasos lineales saturados y ácidos grasos con 2 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso o ácido graso. Asimismo se obtienen preparaciones con excelentes propiedades cuando como tensioactivos no iónicos contienen éster de ácidos grasos de glicerina etoxilada.

Estos compuestos se caracterizan por los siguientes parámetros. El radical alquilo R contiene 6 a 22 átomos de carbono y puede ser tanto lineal como también ramificado. Se prefieren radicales alifáticos lineales primarios y ramificados en metilo en la posición 2. Tales radicales alquilo son, por ejemplo, 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo, 1-cetilo y 1-estearilo. Se prefieren en especial 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo. Al usar los llamados "oxo-alcoholes" como sustancias de partida, preponderan los compuestos con una cantidad impar de átomos de carbono en la cadena de alquilo.

Además, los tensioactivos no iónicos de preferencia muy especial son los tensioactivos de azúcar. Pueden estar

contenidos en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,1 - 20% en peso referido a todo el agente. Se prefieren cantidades del 0,5 - 15% en peso, y se prefieren muy especialmente cantidades del 0,5 - 7,5% en peso.

En el caso de los compuestos utilizados como tensioactivos con grupos alquilo se puede tratar de sustancias individuales. Sin embargo, en general, se prefiere partir en la preparación de estas sustancias de materias primas nativas de origen vegetal o animal, de modo que se obtienen mezclas de sustancias con diferentes longitudes de cadena de alquilo dependiente de la pertinente materia prima.

En el caso de los tensioactivos que representan productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcoholes grasos o derivados de estos productos de adición, se pueden utilizar tanto productos con una distribución de homólogos "normal" como también aquellos con una distribución de homólogos concentrada. Por distribución de homólogos "normal" se entienden en este caso mezclas de homólogos que se obtienen en la reacción de alcohol graso y óxido de alquilenos al usar metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Las distribuciones de homólogos concentradas se obtienen, por el contrario, cuando se usan, por ejemplo, hidrotalcitas, sales de metales alcalinotérreos de éteres de ácidos carboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Puede ser preferido el uso de productos con una distribución de homólogos concentrada.

Los tensioactivos (E) se emplean en cantidades del 0,1 - 45% en peso, con preferencia 0,5 - 30% en peso y con preferencia muy especial del 0,5 - 25% en peso, referido a

todo el agente según la invención. Las indicaciones de cantidad se refieren a la suma de los tensioactivos contenidos en total en los agentes de todas las clases de tensioactivos.

Los tensioactivos antiiónicos, no iónicos, zwitteriónicos y/o anfotéricos, así como sus mezclas pueden ser preferidos según la invención.

En otra forma de realización preferida, los agentes según la invención pueden contener emulsionantes (F). Los emulsionantes producen en la superficie de separación de las fases la formación de capas de adsorción estables en agua o aceite, que protegen a las gotitas dispersas de la coalescencia, estabilizando así la emulsión. Por ello, los emulsionantes están formados como los tensioactivos de una parte de la molécula hidrófoba y una hidrófila. Los emulsionantes hidrófilos forman preferentemente emulsiones de ac/ag y los emulsionantes hidrófobos forman preferentemente emulsiones de ag/ac. Por emulsión se entiende una distribución (dispersión) en forma de gotas de un líquido en otro líquido, al utilizar energía para lograr superficies de separación de fases estabilizantes por medio de tensioactivos. La selección de estos tensioactivos emulsionantes o emulsionantes se rige en este caso según las sustancias por dispersar y la correspondiente fase externa, así como la fina distribución de las partículas de la emulsión. Los emulsionantes útiles de acuerdo con la invención son, por ejemplo,

- productos de adición de 4 a 30 moles de óxido de etileno y/o 0 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales con 8 a 22 átomos de C, a ácidos grasos con 12 a 22 átomos de C y a alquilfenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo,

- mono- y diésteres de ácidos grasos $C_{12}-C_{22}$ de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno a polioles con 3 a 6 átomos de carbono, en especial a glicerina,
- productos de adición de óxido de etileno y poliglicerina a éster de ácido graso de metilglucósido, alcanolamidas de ácidos grasos y glucamidas de ácidos grasos,
- mono- y oligoglicósidos de alquilo C_8-C_{22} y sus análogos etoxilados, prefiriendo los grados de oligomerización de 1,1 a 5, en especial de 1,2 a 2,0, y glucosa como componente de azúcar,
- mezclas de alquil-(oligo)-glucósidos y alcoholes grasos, por ejemplo, el producto asequible en el mercado Montanov®68,
- productos de adición de 5 a 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y aceite de ricino endurecido,
- ésteres parciales de polioles con 3-6 átomos de carbono con ácidos grasos saturados con 8 a 22 átomos de C,
- esterinas. Como esterinas se entiende un grupo de esteroides que llevan un grupo hidroxilo en el átomo de C 3 de la estructura del esteroide y se aíslan tanto de tejido animal (zoosterinas) como también de grasas vegetales (fitosterinas). Ejemplos de zoosterinas son la colestерina y la lanosterina. Ejemplos de fitosterinas apropiadas son ergosterina, estigmasterina y sitosterina. También se aíslan esterinas de plantas y levaduras, las llamadas micosterinas.
- fosfolípidos. Aquí se entienden sobre todo los fosfolípidos de glucosa que se obtienen, por ejemplo, como lecitinas o bien fosfatidilcolinas de por ejemplo yema de huevo o semillas de plantas (por ejemplo, porotos de soja).
- ésteres de ácidos grasos de azúcares y alcoholes de azúcar como sorbita,

- poliglicerinas y derivados de poliglicerina como, por ejemplo, poli-12-hidroxiestearato de poliglicerina (producto comercial Dehymuls® PGPH),
- ácidos grasos lineales y ramificados con 8 a 30 átomos de C y sus sales de Na, K, amonio, Ca, Mg y Zn.

Los agentes según la invención contienen los emulsionantes preferentemente en cantidades del 0,1 - 25% en peso, en especial del 0,5 - 15% en peso, referido a todo el agente.

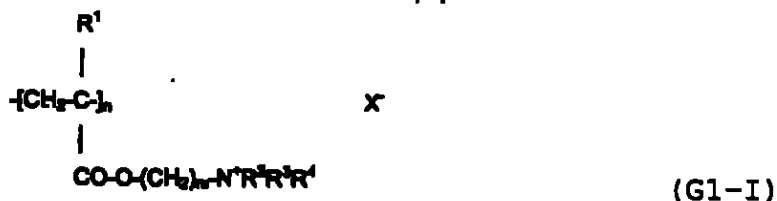
Con preferencia, las composiciones según la invención pueden contener al menos un emulsionante no ionógeno con un valor HLB de 8 a 18. Según la invención, pueden tener preferencia especial los emulsionantes no ionógenos con un valor HLB de 10 - 15.

Además, se mostró ventajoso cuando están contenidos polímeros (G) en los agentes según la invención. Por ello, en una forma de realización preferida, se añaden polímeros a los agentes usados según la invención, mostrándose eficaces tanto los polímeros catiónicos, aniónicos, anfotéricos, como también no iónicos.

Por polímeros catiónicos se entienden polímeros que presentan en la cadena principal y/o lateral un grupo que puede ser catiónico de forma "tempcraria" o "permanente". Como "catiónico de forma permanente" se designan según la invención aquellos polímeros que presentan un grupo catiónico independientemente del valor del pH del agente. Por lo general, son polímeros que contienen un átomo de nitrógeno cuaternario, por ejemplo, en forma de un grupo amonio. Los grupos catiónicos preferidos son grupos amonio cuaternario. En especial, se han mostrado especialmente apropiados aquellos polímeros en los que el grupo amonio cuaternario está unido a

través de un grupo hidrocarbonado C₁₋₄ a una cadena principal polimérica estructurada a partir de ácido acrílico, ácido metacrílico o sus derivados.

Los homopolímeros de la fórmula general (G1-I),



en donde R¹ = -H o -CH₃, R², R³ y R⁴ están seleccionados, de modo independiente entre sí, de grupos alquilo C₁₋₄, alquenoilo C₁₋₄ o hidroxialquilo C₁₋₄, m = 1, 2, 3 ó 4, n es un número natural y X⁻ es un anión orgánico o inorgánico fisiológicamente tolerable, así como copolímeros compuestos esencialmente de las unidades monoméricas enumeradas en la fórmula (G1-I), así como unidades monoméricas no ionógenas, son polímeros catiónicos de especial preferencia. En el marco de estos polímeros, se prefieren según la invención aquellos para los que rige al menos una de las siguientes condiciones:

- R¹ es un grupo metilo
- R², R³ y R⁴ son grupos metilo
- m tiene el valor de 2.

Como contraiones X⁻ fisiológicamente tolerables se tienen en cuenta, por ejemplo, iones halogenuro, iones sulfato, iones fosfato, iones metosulfato, así como iones orgánicos tales como, iones lactato, citrato, tartrato y acetato. Se prefieren los iones halogenuro, en especial el cloruro.

Un homopolímero particularmente apropiado es el poli(cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio), si se desea reticulado, con la denominación INCI poliquaternio-37. Estos productos se pueden obtener en el mercado por ejemplo con la denominación Rheocare® CHT (Cosmetic Rheologies) y Synthalen® CR (Ethnichem). La reticulación se puede realizar, si se

210
209
25

desea, con ayuda de compuestos poliolefinicamente insaturados, por ejemplo, divinilbenceno, tetraaliloxietano, metilenbisacrilamida, éter dialílico, éter de polialilpoliglicerilo o éteres alílicos de azúcares o derivados de azúcares tales como eritritol, pentaeritritol, arabitol, manitol, sorbitol, sacarosa o glucosa. La metilenbisacrilamida es un agente de reticulación preferido.

El homopolímero se emplea preferentemente en forma de una dispersión polimérica no acuosa que no debería presentar una proporción de polímero inferior al 30% en peso. Estas dispersiones poliméricas se pueden obtener en el mercado bajo las denominaciones Salcare® SC 95 (aproximadamente el 50% de proporción de polímero, otros componentes: aceite mineral (denominación INCI: Mineral Oil) y éter de tridecil-polioxipropilen-polioxietileno (denominación INCI: PPG-1-Trideceth-6)) y Salcare® SC 96 (aproximadamente el 50% de proporción de polímero, otros componentes: mezcla de diésteres de propilenglicol con una mezcla de ácido caprílico y ácido cáprico (denominación INCI: dicaprilato/dicaprato de propilenglicol) y éter de tridecil-polioxipropilen-polioxietileno (denominación INCI: PPG-1-Trideceth-6)).

Los copolímeros con unidades monoméricas de acuerdo con la fórmula (GI-I) contienen como unidades monoméricas no ionógenas preferentemente acrilamida, metacrilamida, éster de alquilo C₁₋₄ del ácido acrílico y éster de alquilo C₁₋₄ del ácido metacrílico. Entre estos monómeros no ionógenos se prefiere en especial la acrilamida. Incluso estos copolímeros pueden estar reticulados, como se describió más arriba en el caso de los homopolímeros. Un copolímero preferido según la invención es el copolímero reticulado de acrilamida-cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio. Estos copolímeros, en los

que los monómeros están en una relación en peso de aproximadamente 20:80, se pueden obtener en el comercio como dispersión polimérica no acuosa aproximadamente al 50% con el nombre de Salcare® SC 92.

Otros polímeros catiónicos preferidos son, por ejemplo,

- derivados celulósicos cuaternarios, tal como se pueden obtener en el comercio con los nombres de Celquat® y Polymer JR®. Los compuestos Celquat® H 100, Celquat® L 200 y Polymer JR®400 son derivados celulósicos cuaternarios preferidos,
- alquilpoliglicósidos catiónicos de acuerdo con el documento DE-PS 44 13 686,
- miel cationizada, por ejemplo, el producto comercial Honeyquat® 50,
- derivados catiónicos de guar, como en especial los productos comercializados con los nombre comerciales de Cosmedia®Guar y Jaguar®,
- sales poliméricas de dimetildialilamonio y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico. Los productos asequibles en el comercio con los nombres de Merquat®100 (poli(cloruro de dimetildialilamonio)) y Merquat®550 (copolímero de cloruro de dimetildialilamonio-acrilamida) son ejemplos de estos polímeros catiónicos,
- copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternarios del dialquilaminoalquilacrilato y -metacrilato como, por ejemplo, copolímeros de vinilpirrolidona-dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizados con dietilsulfato. Estos compuestos se pueden adquirir en el mercado con los nombres de Gafquat®734 y Gafquat®755,
- copolímeros de vinilpirrolidona-metocloruro de vinilimidazolio, tal como se ofrecen con los nombres de Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 y HM 552,

- alcohol polivinílico cuaternario,
- así como los polímeros con átomos de nitrógeno cuaternario en la cadena polimérica principal conocidos con las denominaciones de poliquaternio 2, poliquaternio 17, poliquaternio 18 y poliquaternio 27.

Asimismo, como polímeros catiónicos se pueden emplear los polímeros conocidos con los nombres poliquaternio-24 (producto comercial, por ejemplo, Quatrisoft® LM 200). También son de utilidad los copolímeros de vinilpirrolidona, tal como se pueden obtener como productos comerciales Copolymer 845 (fabricante: ISP), Gaffix® VC 713 (fabricante: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 y Luviquat® MS 370.

Otros polímeros catiónicos útiles según la invención son los llamados polímeros "catiónicos de forma temporaria". Estos polímeros contienen usualmente un grupo amino que está presente con determinados valores de pH como grupo amonio cuaternario y así, de forma catiónica. Se prefieren, por ejemplo, quitosano y sus derivados tal como son disponibles, por ejemplo, con las denominaciones comerciales hidagen® CMF, hidagen® HCMF, Kytamer® PC y Chitolam® NB/101.

Los polímeros catiónicos preferidos según la invención son derivados celulósicos catiónicos y quitosano y sus derivados, en especial los productos comerciales Polymer®JR 400, hidagen® HCMF y Kytamer® PC, derivados catiónicos de guar, derivados catiónicos de la miel, en especial el producto comercial Honeyquat® 50, poliglicósidos de alquilo catiónicos de acuerdo con el documento DE-PS 44 13 686 y polímeros del tipo poliquaternio-37.

Además, se deben contar los hidrolizados de proteínas dentro de los polímeros catiónicos, en donde el hidrolizado de

proteína de base puede provenir de animales, por ejemplo, de colágeno, leche o queratina, de plantas, por ejemplo, de trigo, maíz, arroz, papas, soja o almendras, de formas de vida marinas, por ejemplo, de colágenos de pescado o algas, o hidrolizados de proteínas obtenidos por biotecnología. Los hidrolizados según la invención que sirven de base para los derivados catiónicos de acuerdo con la invención se pueden obtener de las correspondientes proteínas por una hidrólisis química, en especial alcalina o ácida, por hidrólisis enzimática y/o una combinación de ambos tipos de hidrólisis. La hidrólisis de proteínas da, por lo general, un hidrolizado de proteína con una distribución del peso molecular de aproximadamente 100 Dalton hasta varios miles de Dalton. Se prefieren aquellos hidrolizados de proteínas catiónicos, cuya proporción de proteínas de base presenta un peso molecular de 100 a 25000 Dalton, con preferencia de 250 a 5000 Dalton. Además, por hidrolizados de proteínas catiónicos se entienden aminoácidos cuaternarios y sus mezclas. La cuaternización de los hidrolizados de proteínas o los aminoácidos se realiza a menudo por medio de sales de amorio cuaternario tales como, por ejemplo, halogenuros de N,N-dimetil-N-(n-alquil)-N-(2-hidroxi-3-cloro-n-propil)-amonio. Además, los hidrolizados de proteínas catiónicos también pueden ser derivados. Como ejemplos típicos de los hidrolizados de proteínas catiónicos según la invención y derivados se han de mencionar los productos mencionados según los nombres de INCI en el "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (séptima edición 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N. W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) y asequibles en el mercado: colágeno hidrolizado con hidroxipropilcocodimonio, caseína hidrolizada con

244
213
~~43~~

hidroxipropilcocodimonio, colágeno hidrolizado con
hidroxipropilcocodimonio, queratina de cabello hidrolizada con
hidroxipropilcocodimonio, queratina hidrolizada con
hidroxipropilcocodimonio, proteína de arroz hidrolizada con
hidroxipropilcocodimonio, proteína de soja hidrolizada con
hidroxipropilcocodimonio, proteína de trigo hidrolizada con
hidroxipropilcocodimonio, hidroxipropilarginina éter
láurico/mirístico HCl, gelatina de hidroxipropiltrimonio,
caseína hidrolizada con hidroxipropiltrimonio, colágeno
hidrolizado con hidroxipropiltrimonio, proteína de conchiolina
hidrolizada con hidroxipropiltrimonio, queratina hidrolizada
con hidroxipropiltrimonio, proteína de salvado de arroz
hidrolizado con hidroxipropiltrimonio, proteína de soja
hidrolizada con hidroxipropiltrimonio, proteína vegetal
hidrolizada con hidroxipropilo, proteína de trigo hidrolizada
con hidroxipropiltrimonio, proteína de trigo hidrolizada con
hidroxipropiltrimonio/siloxisilicatos, proteína de soja
hidrolizada con hidroxipropil-laurdimonio, proteína de trigo
hidrolizada con hidroxipropil-laurdimonio, proteína de trigo
hidrolizada con hidroxipropil-laurdimonio/siloxisilicatos,
caseína hidrolizada con hidroxipropil-laurdimonio, colágeno
hidrolizado con hidroxipropil-laurdimonio, queratina
hidrolizada con hidroxipropil-laurdimonio, proteína de soja
hidrolizada con hidroxipropil-laurdimonio, caseína hidrolizada
con hidroxipropilesteardimonio, colágeno hidrolizado con
hidroxipropilesteardimonio, queratina hidrolizada con
hidroxipropilesteardimonio, proteína de arroz hidrolizada con
hidroxipropilesteardimonio, proteína de soja hidrolizada con
hidroxipropilesteardimonio, proteína vegetal hidrolizada con
hidroxipropilesteardimonio, proteína de trigo hidrolizada con
hidroxipropilesteardimonio, colágeno hidrolizado con

hidroxipropilesteardimonio, colágeno hidrolizado con Quaternio-76, colágeno hidrolizado con Quaternio-79, queratina hidrolizada con Quaternio-79, proteína de leche hidrolizada con Quaternio-79, proteína de soja hidrolizada con Quaternio-79, proteína de trigo hidrolizada con Quaternio-79.

Se prefieren muy especialmente los hidrolizados de proteínas catiónicos y los derivados de base vegetal.

Los polímeros catiónicos están contenidos en los agentes según la invención con preferencia en cantidades del 0,05 al 10% en peso, referido a todo el agente. Se prefieren en especial cantidades del 0,1 al 5% en peso.

En el caso de los polímeros aniónicos (G2) se trata de polímeros aniónicos que presentan grupos carboxilato y/o sulfonato. Ejemplos de monómeros aniónicos, de los que pueden estar compuestos esos polímeros, son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, anhídrido de ácido maleico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico. En este caso, los grupos ácidos pueden estar presentes parcial o totalmente como sal de sodio, de potasio, de amonio, de mono- o trietanolamonio. Los monómeros preferidos son ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y ácido acrílico.

Como muy efectivos se mostraron los polímeros aniónicos que contienen como único o como comonomero al ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, en donde el grupo de ácido sulfónico puede estar presente total o parcialmente como sal de sodio, de potasio, de amonio, de mono- o trietanolamonio.

Se prefiere en especial el homopolímero del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico que se puede obtener en los comercios, por ejemplo, con el nombre de Rheothik®11-80.

Dentro de esta forma de realización, se puede preferir emplear copolímeros de al menos un monómero aniónico y al

menos un monómero no ionógeno. Respecto de los monómeros aniónicos, se hace remisión a las sustancias antes enumeradas. Los monómeros no ionógenos preferidos son acrilamida, metacrilamida, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, vinilpirrolidona, éter vinílico y éster vinílico.

Los copolímeros aniónicos preferidos son copolímeros de ácido acrílico-acrilamida, así como en especial los copolímeros de poliacrilamida con monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico. Un copolímero aniónico de especial preferencia está compuesto del 70 al 55% en moles de acrilamida y del 30 al 45% en moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, en donde el grupo de ácido sulfónico está presente total o parcialmente como sal de sodio, de potasio, de amonio, de mono- o trietanolamonio. Este copolímero también puede estar reticulado, en donde como agentes de reticulación se usan preferentemente compuestos poliolefinicamente insaturados tales como tetraaliloxietano, alilsacarosa, alilpentaeritrito y metilen-bisacrilamida. Un polímero de este tipo está contenido en el producto comercial Sepigel®305 de la empresa SEPPIC. El uso de este compuesto que, además del componente polimérico, contiene una mezcla hidrocarbonada (isoparafina, C₁₃-C₁₄) y un emulsionante no ionógeno (Laureth-7), se ha mostrado particularmente ventajoso en el marco de la enseñanza según la invención.

También se mostraron especialmente eficaces según la invención los copolímeros de acriloldimetiltaurato de sodio comercializado con el nombre Simulgel®600 como compuesto con isohexadecano y polisorbato-80.

Los homopolímeros aniónicos también preferidos son ácidos poliacrílicos no reticulados y reticulados. En este caso, los éteres de alilo de pentaeritrito, de sacarosa y de propileno

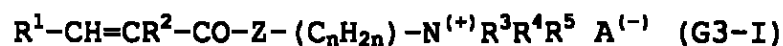
son agentes de reticulación preferidos. Estos compuestos pueden obtenerse, por ejemplo, bajo las marcas comerciales de Carbopol®.

Los copolímeros de anhídrido de ácido maleico y éter metilvinílico, en especial aquellos con reticulaciones, también son polímeros muy apropiados. Un copolímero de ácido maleico-éter metilvinílico reticulado con 1,9-decadieno puede adquirirse en los comercios con el nombre de Stabileze® QM.

Además, como polímeros para incrementar la acción del complejo de principios activos (A) según la invención se pueden usar polímeros anfotéricos (G3). Por polímeros anfotéricos se entienden tanto aquellos polímeros que en la molécula contienen grupos amino libres y también grupos -COOH- o SO₃H libres y que son capaces de formar sales internas, como también polímeros zwitteriónicos, que en la molécula contienen grupos amonio cuaternario y grupos -COO⁻ o -SO₃⁻, y resumen aquellos polímeros que contienen grupos -COOH- o SO₃H y grupos amonio cuaternario.

Un ejemplo de un anfopolímero utilizable según la invención es la resina acrílica que se obtiene bajo el nombre de Amfomer®, que representa un copolímero de ter.-butilaminoetilmetacrilato, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)acrilamida, así como dos o más monómeros del grupo ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples.

Los polímeros anfotéricos usados con preferencia son aquellos polimerizados que se componen esencialmente de (a) monómeros con grupos amonio cuaternario de la fórmula general (G3-I),



en donde R^1 y R^2 son, de modo independiente entre sí, hidrógeno o un grupo metilo y R^3 , R^4 y R^5 son, de modo independiente entre sí, grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, Z es un grupo NH o un átomo de oxígeno, n es un número entero de 2 a 5 y $A^{(-)}$ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico, y

(b) ácidos carboxílicos monoméricos de la fórmula general (G3-II),



en donde R^6 y R^7 son, de modo independiente entre sí, hidrógeno o grupos metilo.

Estos compuestos se pueden usar según la invención tanto directamente como también en forma de sal que se obtienen por neutralización de los polimerizados, por ejemplo, con un hidróxido alcalino. Se prefieren muy especialmente aquellos polimerizados en los que se usan monómeros del tipo (a), en los que R^3 , R^4 y R^5 son grupos metilo, Z es un grupo NH y $A^{(-)}$ es un ion halogenuro, metoxisulfato o etoxisulfato; cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio es un monómero (a) de particular preferencia. Como monómeros (b) para los mencionados polimerizados se usa preferentemente ácido acrílico.

Los agentes según la invención pueden contener en otra forma de realización polímeros no ionógenos (G4).

Los polímeros no ionógenos apropiados son, por ejemplo:

- copolímeros de vinilpirrolidona/éster vinílico, tal como se comercializan, por ejemplo, bajo la marca comercial Luviskol® (BASF). Luviskol® VA 64 y Luviskol® VA 73, cada uno copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, también son polímeros no iónicos preferidos.

- éteres de celulosa como hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, tal como se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Culminal® y Benecel® (AQUALON) y tipos Natrosol® (Hercules).
- almidón y sus derivados, en especial éter de almidón, por ejemplo, Structure® XL (National Starch), un almidón multifuncional, tolerante a sales;
- goma laca
- polivinilpirrolidonas, tal como se comercializan, por ejemplo, bajo la denominación Luviskol® (BASF).
- siloxanos. Estos siloxanos pueden ser tanto solubles en agua como insolubles en agua. Son apropiados los siloxanos tanto volátiles como también no volátiles, en donde como siloxanos no volátiles se entienden aquellos compuestos cuyo punto de ebullición está a presión normal por encima de los 200 °C. Los siloxanos preferidos son polidialquilsiloxanos tales como, por ejemplo, polidimetilsiloxano, polialquilarilsiloxanos, tales como, por ejemplo, polifenilmetilsiloxano, polidialquilsiloxanos etoxilados, así como polidialquilsiloxanos, que contienen grupos amina y/o hidroxilo.
- siliconas glicosídicamente sustituidas.

Según la invención también es posible que las preparaciones utilizadas contengan varios, en especial dos polímeros distintos con igual carga y/o un polímero iónico y un polímero anfotérico y/o un polímero no iónico.

Los polímeros (G) están contenidos en los agentes usados según la invención preferentemente en cantidades del 0,05 al 10% en peso, referido a todo el agente. Se prefieren en especial cantidades del 0,1 al 5, en especial del 0,1 al 3% en peso.

Además, en una forma de realización preferida de la invención, un agente según la invención también puede contener filtros UV (I). Los filtros UV por usar según la invención no están sujetos, en cuanto a su estructura y sus propiedades físicas, a ninguna restricción general. Más bien son apropiados todos los filtros UV de utilidad en el área cosmética, cuyo máximo de absorción está dentro del rango de UVA(315-400 nm), en el rango UVB(280-315 nm) o en el rango UVC(280 nm). Se prefieren en especial filtros UV con un máximo de absorción dentro del rango UVB, en especial en el rango de aproximadamente 280 a aproximadamente 300 nm.

Los filtros UV usados de acuerdo con la invención se pueden seleccionar, por ejemplo, de benzofenonas sustituidas, ésteres de ácido p-aminobenzoico, ésteres de ácido difenilacrílico, ésteres de ácido cinámico, ésteres de ácido salicílico, bencimidazoles y ésteres de ácido o-aminobenzoico.

Los ejemplos de filtros UV de utilidad según la invención son filtros ácido 4-amino-benzoico, metilsulfato de N,N,N-trimetil-4-(2-oxoborn-3-ilidenmetil)anilina, 3,3,5-trimetil-ciclohexilsalicilato (homosalatos), 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona (benzofenona-3; Uvinul[®]M 40, Uvasorb[®]MET, Neo Heliopan[®]BB, Eusolex[®]4360), ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de potasio, de sodio y de trietanolamina (ácido fenilbencimidazolsulfónico; Parsol[®]HS; Neo Heliopan[®]hidro), ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetilen)-bis(7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]hept-1-il-metan-sulfónico) y sus sales, 1-(4-ter.-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-propan-1,3-diona (butilmetoxidibenzoilmetano; Parsol[®]1789, Eusolex[®]9020), ácido α -(2-oxoborn-3-iliden)-toluer-4-sulfónico y sus sales, éster etílico del ácido 4-aminobenzoico etoxilado (PEG-25 PABA; Uvinul[®]P 25), 2-etilhexiléster del ácido 4-

dimetilaminobenzoico (octildimetil-PABA; Uvasorb[®]DMO, Escalol[®]507, Eusolex[®]6007), 2-etilhexiléster de ácido salicílico (salicilato de octilo; Escalol[®]587, Neo Heliopan[®]OS, Uvinul[®]O18), isopentiléster del ácido 4-metoxicinámico (p-metoxicinamato de isoamilo; Neo Heliopan[®]E 1000), 2-etilhexiléster del ácido 4-metoxicinámico (metoxicinamato de octilo; Parsol[®]MCX, Escalol[®]557, Neo Heliopan[®]AV), ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico y su sal sódica (benzofenona-4; Uvinul[®]MS 40; Uvasorb[®]S 5), 3-(4'-metilbenciliden)-D,L-alcanfor (4-metilbencilidenalcanfor; Parsol[®]5000, Eusolex[®]6300), 3-benciliden-alcanfor (3-bencilidenanacanfor), 4-isopropilbencilsalicilato, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina, ácido 3-imidazol-4-il-acrílico y sus ésteres etílicos, polímeros de la N-((2 y 4)-[2-oxoborn-3-ilidenmetil]bencil)acrilamida, 2,4-dihidroxibenzofenona (benzofenona-1; Uvasorb[®]20 H, Uvinul[®]400), 2-etilhexiléster del ácido 1,1'-difenilacrilonitrílico (octocrileno; Eusolex[®]OCR, Neo Heliopan[®]Type 303, Uvinul[®]N 539 SG), mentiléster del ácido o-aminobenzoico (antranilato de mentilo; Neo Heliopan[®]MA), 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona (benzofenona-2; Uvinul[®]D-50), 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona (benzofenona-5), sulfonato de 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona-5 sódico (benzofenona-6) y 2'-etilhexiléster del ácido 2-ciano-3,3-difenilacrílico. Se prefieren ácido 4-amino-benzoico, sulfato de N,N,N-trimetil-4-(2-oxoborn-3-ilidenmetil)anilin-metilo, salicilato de 3,3,5-trimetil-ciclohexilo, 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de potasio, de sodio y de trietanolamina, ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetilen)bis(7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]hept-1-il-metan-sulfónico) y sus sales, 1-(4-ter.-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-propan-1,3-

diona, ácido α -(2-oxoborn-3-iliden)-toluen-4-sulfónico y sus sales, etiléster de ácido 4-aminobenzoico etoxilado, 2-etilhexiléster del ácido 4-dimetilaminobenzoico, 2-etilhexiléster del ácido salicílico, isopentiléster del ácido 4-metoxicinámico, 2-etilhexil-éster del ácido 4-metoxicinámico, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico y su sal sódica, 3-(4'-metilbenciliden)-D,L-alcanfor, 3-benciliden-alcanfor, salicilato de 4-isopropilbencilo, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina, ácido 3-imidazol-4-il-acrílico y sus ésteres etílicos, polímeros de la N-((2 y 4)-[2-oxoborn-3-ilidenmetil]bencil)-acrilamida. Se prefieren muy especialmente según la invención 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de potasio, de sodio y de trietanolamina, 1-(4-ter.-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-propan-1,3-diona, 2-etilhexil-éster del ácido 4-metoxicinámico y 3-(4'-metilbenciliden)-D,L-alcanfor.

Se prefieren aquellos filtros UV, cuyo coeficiente de extinción está en el máximo de absorción por encima de 15000, en especial por encima de 20000.

Además se halló que, en el caso de los filtros UV similares en su estructura, en muchos casos el compuesto insoluble en agua presenta en el marco de la enseñanza según la invención un mayor efecto frente a aquellos compuestos solubles en agua que se distinguen de aquel por uno o varios grupos iónicos adicionales. Como insolubles en agua se entienden en el marco de la invención aquellos filtros UV que se disuelven en agua a 20 °C en no más del 1% en peso, en especial en no más del 0,1% en peso. Además, estos compuestos deben ser solubles en componentes oleosos cosméticos usuales en al menos el 0,1%, en especial en al menos el 1% en peso.

Por ello, según la invención se puede preferir el uso de filtros UV insolubles en agua.

De acuerdo con otra forma de realización de la invención, se prefieren aquellos filtros UV que presentan un grupo catiónico, en especial un grupo amonio cuaternario.

Estos filtros UV presentan la estructura general U - Q.

En este caso, la parte estructural U es un grupo que absorbe los rayos UV. Este grupo puede derivarse, en principio, de los conocidos filtros UV antes mencionados, de utilidad en el área cosmética, en donde se reemplaza un grupo, por lo general un átomo de hidrógeno, del filtro UV por un grupo catiónico Q, en especial con una función de amino cuaternario.

Los compuestos, de los que se puede derivar la parte estructural U, son por ejemplo

- benzofenonas sustituidas,
- éster de ácido p-aminobenzoico,
- éster de ácido difenilacrílico,
- éster de ácido cinámico,
- éster de ácido salicílico,
- bencimidazoles y
- éster de ácido o-aminobenzoico.

Las partes estructurales U, que se derivan de la amida del ácido cinámico o de la amida del ácido N,N-dimetilaminobenzoico, se prefieren según la invención.

Las partes estructurales U se pueden seleccionar en principio de modo tal que el máximo de absorción de los filtros UV pueda estar tanto en el rango UVA(315-400 nm), como también en el rango UVB(280-315 nm) o en el rango UVC(280 nm). Los filtros UV con un máximo de absorción en el rango UVB, en

especial en el rango de aproximadamente 280 a aproximadamente 300 nm, se prefieren en especial.

Además, la parte estructural J, también en función de la parte estructural Q, se selecciona con preferencia de modo tal que el coeficiente de extinción molar del filtro UV esté en el máximo de absorción por encima de 15 000, en especial por encima de 20000.

La parte estructural Q contiene como grupo catiónico con preferencia un grupo amonio cuaternario. Este grupo amonio cuaternario puede estar unido en principio directamente con la parte estructural U, de modo que la parte estructural U represente uno de los cuatro sustituyentes del átomo de nitrógeno con carga positiva. Sin embargo, con preferencia uno de los cuatro sustituyentes en el átomo de nitrógeno con carga positiva es un grupo, en especial un grupo alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, que actúa como compuesto entre la parte estructural U y el átomo de nitrógeno con carga positiva.

Ventajosamente, el grupo Q tiene la estructura general - $(CH_2)_x-N^+R^1R^2R^3X^-$, en la que x es un número entero de 1 a 4, R^1 y R^2 son, de modo independiente entre sí, grupos alquilo C_{1-4} , R^3 es un grupo alquilo C_{1-22} o un grupo bencilo y X^- es un anión de tolerancia fisiológica. En el marco de esta estructura general, x es preferentemente el número 3, R^1 y R^2 son cada uno un grupo metilo y R^3 es un grupo metilo o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada con 8 a 22, en especial 10 a 18 átomos de carbono.

Los aniones de tolerancia fisiológica son, por ejemplo, aniones inorgánico como halogenuros, en especial cloruro, bromuro y fluoruro, iones sulfato e iones fosfato, así como aniones orgánicos tales como lactato, citrato, acetato, tartrato, metosulfato y tosilato.

Dos filtros UV preferidos con grupos catiónicos son los compuestos asequibles como productos comerciales cloruro de amidopropiltrimetilamonio de ácido cinámico (Incroquat®UV-283) y tosilato de dodecildimetilaminobenzamidopropildimetilamonio (Escalol® HP 610).

De hecho, la doctrina según la invención también abarca el uso de una combinación de varios filtros UV. En el marco de esta forma de realización, se prefiere la combinación de al menos un filtro UV insoluble en agua con al menos un filtro UV con un grupo catiónico.

Los filtros UV (I) están contenidos en los agentes utilizados según la invención usualmente en cantidades del 0,1-5% en peso, referido a todo el agente. Se prefieren cantidades del 0,4-2,5% en peso.

Los agentes según la invención también pueden contener ácido 2-pirrolidinon-5-carboxílico y sus derivados (J). Se prefieren en especial las sales de sodio, potasio, calcio, magnesio o amonio, en las que el ion amonio lleva, además de hidrógeno, uno a tres grupos alquilo C₁ a C₄. La sal de sodio goza de preferencia muy especial. Las cantidades aplicadas en los agentes según la invención son del 0,05 al 10% en peso, referido a todo el agente, con preferencia especial del 0,1 al 5, y en especial del 0,1 al 3% en peso.

Por último, en los agentes del procedimiento según la invención se pueden usar extractos vegetales (L).

Usualmente, estos extractos se producen por extracción de toda la planta. Pero en casos aislados también se puede preferir preparar los extractos exclusivamente a partir de flores y/u hojas de la planta.

En cuanto a los extractos vegetales que se pueden utilizar según la invención, se hace remisión en especial a

los extractos que se citan en la tabla que comienza en la página 44 de la tercera edición de Leitfaden zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, editado por el Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt.

De acuerdo con la invención, se prefieren sobre todo los extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, henna, camomila, raíz de bardana, cola de caballo, espinillo, flores de tilo, almendra, aloe vera, pinocha, castaña de Indias, madera de sándalo, enebro, coco, mango, damasco, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, pomelo, salvia, rosmarina, abedul, malva, cardamina, serpol, milenrama, tomillo, melisa, gatuña, tusilago, altea, meristema, ginseng y jengibre.

Se prefieren en especial los extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, camomila, raíz de bardana, cola de caballo, flores de tilo, almendra, aloe vera, coco, mango, damasco, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, pomelo, salvia, rosmarina, abedul, cardamina, serpol, milenrama, gatuña, meristema, ginseng y jengibre.

Para usar muy especialmente se consideran apropiados los extractos de té verde, almendra, aloe vera, coco, mango, damasco, limón, trigo, kiwi y melón.

Como agentes de extracción para preparar los extractos vegetales antes mencionados se pueden usar agua, alcoholes y sus mezclas. Por alcoholes se prefieren en este caso alcoholes inferiores como etanol e isopropanol, pero en especial también alcoholes polivalentes como etilenglicol y propilenglicol, tanto como único medio de extracción, como también en mezcla con agua. Los extractos vegetales a base de

agua/propilenglicol en la relación de 1:10 a 10:1 se mostraron como particularmente apropiados.

Los extractos vegetales se pueden usar tanto en forma pura como también diluida. Siempre que se empleen en forma diluida, contienen de modo usual aproximadamente el 2 - 80% en peso de sustancia activa y como solvente, el medio de extracción o mezcla de medios de extracción utilizados en su obtención.

También se puede preferir emplear mezclas de varios, en especial dos extractos vegetales diferentes en los agentes según la invención.

Adicionalmente, puede resultar ventajoso cuando en los agentes según la invención están contenidos agentes auxiliares de la penetración y/o agentes de hinchamiento (M). Aquí se deben contar, por ejemplo, urea y derivados de urea, guanidina y sus derivados, arginina y sus derivados, silicato soluble de potasa, imidazol y sus derivados, histidina y sus derivados, alcohol bencílico, glicerina, glicol y éter de glicol, propilenglicol y éter de propilenglicol, por ejemplo, monoetiléter de propilenglicol, carbonatos, hidrógeno-carbonatos, dioles y trioles, y en especial 1,2-dioles y 1,3-dioles tales como, por ejemplo, 1,2-propanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,5pentanodiol, 1,4-butanodiol.

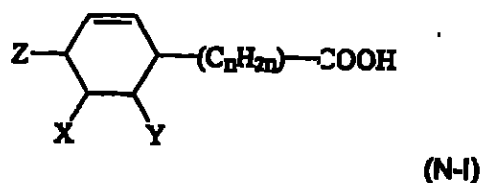
Adicionalmente, en el sentido de la invención, los ácidos carboxílicos de cadena corta (N) pueden sustentar el complejo de principios activos (A). Por ácidos carboxílicos de cadena corta y sus derivados en el sentido de la invención se entienden ácidos carboxílicos que pueden ser saturados o insaturados y/o cadena lineal o ramificada o cíclicos y/o aromáticos y/o heterocíclicos y que presentan un peso

molecular inferior a 750. En el sentido de la invención, se pueden preferir los ácidos carboxílicos saturados o insaturados o de cadena lineal o ramificada con una longitud de cadena de 1 a 16 átomos de C en la cadena, se prefieren muy especialmente aquellos con una longitud de cadena de 1 a 12 átomos de C en la cadena.

Los ácidos carboxílicos de cadena corta en el sentido de la invención pueden presentar uno, dos, tres o más grupos carboxi. Se prefieren en el sentido de la invención ácidos carboxílicos con varios grupos carboxi, en especial ácidos di- y tricarboxílicos. Los grupos carboxi pueden estar presentes parcial o totalmente como éster, anhídrido de ácido, lactona, amida, ácido imídico, lactama, lactima, dicarboximida, carbohidrazida, hidrazona, hidroxama, hidroxima, amidina, amidoxima, nitrilo, éster fosfónico o éster de fosfato. Los ácidos carboxílicos según la invención pueden estar sustituidos, por supuesto, a lo largo de la cadena de carbonos o de la estructura del anillo. Entre los sustituyentes de los ácidos carboxílicos según la invención se han de contar, por ejemplo, grupos alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, arilo, aralquilo y aralquenilo, hidroximetilo, hidroxialquilo C₂-C₈, hidroxialquenilo C₂-C₈, aminometilo, aminoalquilo C₂-C₈, ciano, formilo, oxo, tioxo, hidroxí, mercapto, amino, carboxi o imino. Los sustituyentes preferidos son grupos alquilo C₁-C₈, hidroximetilo, hidroxí, amino y carboxi. Se prefieren en especial sustituyentes en posición α. Los sustituyentes de especial preferencia son grupos hidroxí, alcoxi y amino, en donde la función amino también puede estar eventualmente sustituida con radicales alquilo, arilo, aralquilo y/o alquenilo. Por otra parte, derivados de ácido carboxílico

asimismo preferidos son el éster fosfónico y el éster de fosfato.

Como ejemplos de ácidos carboxílicos según la invención se han de mencionar ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valeriánico, ácido isovaleriánico, ácido pivalico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido glicerínico, ácido glioxílico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sabácico, ácido propiólico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido elaidico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mucónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido canfórico, ácido benzoico, ácido o,m,p-ftálico, ácido naftoico, ácido toluico, ácido hidratrópico, ácido atrópico, ácido cinámico, ácido isonicotínico, ácido nicotínico, ácido bicarbámico, ácido 4,4'-diciano-6,6'-binicotínico, ácido 8-carbamoiloctanoico, ácido 1,2,4-pentantricarboxílico, ácido 2-pirrolcarboxílico, ácido 1,2,4,6,7-naftalenpentaacético, ácido malonaldehído, ácido 4-hidroxiftalamidico, ácido 1-pirazolcarboxílico, ácido gálico o ácido propantricarboxílico, un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo formado por compuestos de la fórmula general (N-I)



en donde Z es un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado con 4 a 12 átomos de carbono, n es un número de 4 a 12, así como uno de los dos grupos X e Y es un grupo COOH y el otro es hidrógeno o un radical metilo o etilo, ácidos dicarboxílicos de la fórmula general (N-I), que además llevan 1 a 3 sustituyentes metilo o etilo en el anillo ciclohexeno, así

como ácidos dicarboxílicos que se forman a partir de los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (N-I) por adición de una molécula de agua al doble enlace en el anillo ciclohexeno.

Los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (N-I) se conocen en la literatura.

Los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (N-I) se pueden preparar, por ejemplo, por reacción de ácidos dicarboxílicos poliinsaturados con ácidos monocarboxílicos insaturados en forma de una ciclación de Diels-Alder. Usualmente, se parte de un ácido graso poliinsaturado como componente de ácido dicarboxílico. Se prefiere el ácido linólico accesible a partir de grasas y aceites naturales. Como componente de ácido monocarboxílico se prefieren, en especial, ácido acrílico, pero también por ejemplo ácido metacrílico y ácido crotónico. Usualmente, en las reacciones de acuerdo con Diels-Alder se producen mezclas isoméricas, en las que hay un componente en exceso. Estas mezclas isoméricas se pueden emplear según la invención al igual que los compuestos puros.

Además de los ácidos dicarboxílicos según la fórmula (N-I), se pueden aplicar, de acuerdo con la invención, ácidos dicarboxílicos que se distinguen de los compuestos según la fórmula (N-I) por 1 a 3 sustituyentes de metilo o etilo en el anillo ciclohexilo o que se forman a partir de estos compuestos formalmente por adición de una molécula de agua al doble enlace del anillo ciclohexeno.

Se mostró particularmente eficaz según la invención el ácido (o la mezcla) de ácidos dicarboxílicos, que se produce por reacción de ácido linólico con ácido acrílico. En este caso se trata de una mezcla de ácido 5- y 6-carboxi-4-hexil-2-ciclohexen-1-octanoico. Estos compuestos son asequibles

comercialmente bajo las marcas Westvaco Diacid® 1550 y Westvaco Diacid® 1595 (fabricante: Westvaco).

Además de los ácidos carboxílicos de cadena corta según la invención previamente descritos a modo de ejemplo, también se pueden emplear sus sales fisiológicamente tolerables según la invención. Ejemplos de estas sales son sales alcalinas, alcalinotérreas, sales de cinc, así como sales de amonio, entendiéndose en el marco de la presente invención también las sales de mono-, di- y trimetil-, etil- e hidroxietil-amonio. Sin embargo, con preferencia muy especial, en el marco de la invención se pueden emplear ácidos neutralizados con aminoácidos que reaccionan de forma alcalina tales como, por ejemplo, arginina, lisina, ornitina e histidina. Además, puede ser preferible, por motivos de formulación, seleccionar el ácido carboxílico de representantes hidrosolubles, en especial las sales hidrosolubles.

Además, se prefiere según la invención emplear ácidos hidroxicarboxílicos y, en este caso, a su vez, en especial los ácidos dihidroxi-, trihidroxi- y polihidroxicarboxílicos, así como los ácidos dihidroxi-, trihidroxi- y polihidroxidi-, tri- y policarboxílicos junto con el principio activo (A). Aquí se mostró que, además de ácidos hidroxicarboxílicos, también se pueden preferir muy especialmente los ésteres del ácido hidroxicarboxílico, así como las mezclas de ácidos hidroxicarboxílicos y sus ésteres, como también ácidos hidroxicarboxílicos poliméricos y sus ésteres. Los ésteres de ácido hidroxicarboxílico preferidos son, por ejemplo, ésteres totales de ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico. Otros ésteres de ácido hidroxicarboxílicos básicamente apropiados son ésteres del ácido β -hidroxipropiónico, ácido tartrónico, ácido D-

glucónico, ácido sacárico, ácido mícico o ácido glucurónico. Como componente alcohólico de estos ésteres son apropiados alcoholes alifáticos primarios, lineales o ramificados con 8 - 22 átomos de C, es decir, por ejemplo, alcoholes grasos o alcoholes grasos sintéticos. En este caso, se prefieren en especial los ésteres de alcoholes grasos $C_{12}-C_{15}$. Los ésteres de este tipo se pueden obtener en el mercado, por ejemplo, bajo la marca Cosmacol® de EniChem, Augusta Industriale. Los ácidos polihidroxipolicarboxílicos de especial preferencia son el ácido poliláctico y el ácido politartárico, así como sus ésteres.

Los agentes según la invención pueden contener, además, hidrolizados de proteínas y sus derivados (P). Los hidrolizados de proteínas son mezclas de producto que se obtienen por degradación ácida, básica o enzimática de proteínas (albúminas). Por hidrolizados de proteínas se entienden también según la invención hidrolizados totales, así como distintos aminoácidos y sus derivados, y mezclas de distintos aminoácidos. También se entienden según la invención bajo el término hidrolizado de proteínas los polímeros formados a partir de aminoácidos y derivados de aminoácidos. Entre los últimos se deben contar, por ejemplo, polialanina, poliasparagina, poliserina, etc. Otros ejemplos de compuestos utilizables según la invención son L-alanil-L-prolina, poliglicina, glicil-L-glutamina o cloruro de D/L-metionin-S-metilsulfonio. De hecho, también se pueden emplear según la invención β -aminoácidos y sus derivados como β -alanina, ácido antranílico o ácido hipúrico. El peso molecular de los hidrolizados de proteínas utilizables según la invención está entre 75, el peso molecular de la glicina, y 200000, con preferencia el peso molecular está comprendido entre 75 y

50000 y, con preferencia muy especial, entre 75 y 20000 Dalton.

De acuerdo con la invención, también se pueden usar hidrolizados de proteínas de origen tanto vegetal, como también animal o marino, o bien sintético.

Los hidrolizados de proteínas de origen animal son, por ejemplo, hidrolizados de proteínas de elastina, colágeno, queratina, seda y lactoalbúmina, que también pueden estar presentes en forma de sales. Estos productos se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Dehylan® (Cognis), Promois® (Interorgana), Collapurón® (Cognis), Nutrilan® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) y Kerasol® (Croda).

Se prefiere según la invención el uso de hidrolizados de proteínas de origen vegetal, por ejemplo, hidrolizados de proteína de soja, almendra, arvejas, papa y trigo. Estos productos se obtienen, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex), hidrosoy® (Croda), hidrolupin® (Croda), hidrosesame® (Croda), hidrotritium® (Croda) y Crotein® (Croda).

Aunque se prefiere el uso de los hidrolizados de proteínas como tales, en otro lado eventualmente también se pueden usar mezclas de aminoácidos obtenidas por otras vías. Asimismo es posible el empleo de derivados de los hidrolizados de proteínas, por ejemplo, en forma de sus productos de condensación de ácidos grasos. Estos productos se comercializan, por ejemplo, bajo las denominaciones de Lamepon® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda) o Crotein® (Croda).

Naturalmente, la doctrina según la invención comprende todas las formas isoméricas como isómeros cis-trans, diastereómeros e isómeros quirales.

De acuerdo con la invención, también es posible emplear una mezcla de varios hidrolizados de proteínas (P).

Los hidrolizados de proteínas (P) o sus derivados están contenidos en los agentes en concentraciones 0,01% en peso al 20% en peso, con preferencia del 0,05% en peso al 15% en peso y, con preferencia muy especial, en cantidades del 0,05% en peso al 5% en peso.

Los agentes según la invención se pueden formular como champúes, acondicionadores, sprays para el cabello, etc., en donde los agentes pueden estar confeccionados de forma sólida, líquida o rociable. Para aplicaciones en las que el cabello se debe teñir o tonalizar al mismo tiempo o después, los agentes también se pueden formular como tinturas o tonalizantes para el cabello.

En cuanto al tipo, según el cual se aplica el complejo de principios activos según la invención sobre las fibras queratínicas, en especial el cabello humano, no hay restricciones en principio. Como confeccionamiento de estas preparaciones son apropiadas, por ejemplo, cremas, lociones, soluciones, agua, emulsiones, como emulsiones de agua en aceite, de aceite en agua, emulsiones PIT (emulsiones según la doctrina de la inversión de fases, denominada PIT), microemulsiones y emulsiones múltiples, geles, sprays, aerosoles y aerosoles en espuma. El valor del Ph de estas preparaciones está en principio en valores de 2 - 11. Es de preferencia de 5 y 11, prefiriéndose en especial valores de 6 a 10. Para regular este valor pH, se pueden usar prácticamente cualquier ácido o base de utilidad para fines cosméticos. Las

235
234
~~64~~

bases preferidas son amoníaco, hidróxido alcalino, monoetanolamina, trietanolamina, así como N,N,N',N'-tetra-kis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina.

Las preparaciones que permanecen en el cabello mostraron ser eficaces y, por ello, pueden representar formas de realización preferidas de la doctrina según la invención. Permanecer en el cabello significa según la invención aquellas preparaciones que, no en el marco del tratamiento, después de un período de algunos segundos hasta una hora, se vuelven a enjuagar del cabello con ayuda de agua u otra solución. Más bien permanecen las preparaciones hasta el siguiente lavado, es decir, por lo general, más de 12 horas en el cabello.

De acuerdo con una segunda forma de realización preferida, estas preparaciones se formulan como cura para el cabello o como acondicionador para el cabello. Las preparaciones según la invención de acuerdo con esta forma de realización se pueden enjuagar con agua o un agente con al menos una cantidad preponderante de agua después de transcurrido este tiempo de acción; sin embargo, tal como se explicó con anterioridad, se pueden dejar sobre el cabello. En este caso, se puede preferir aplicar la preparación según la invención sobre el cabello antes de la aplicación de un producto de limpieza, un producto para permanente u otros productos para el tratamiento de cabellos. En este caso, la preparación según la invención sirve como protección estructural para las siguientes aplicaciones.

De acuerdo con otras formas de realización preferidas, en el caso de los agentes según la invención se puede tratar también, por ejemplo, de productos de limpieza como champúes, productos para el cuidado tales como enjuagues, productos fijadores tales como fijadores para cabellos, fijadores en

espuma, geles para *styling* y ondas permanentes, productos para armado permanente como productos para permanentes y fijadores, así como en especial productos de pretratamiento o enjuagues empleados en el marco de un procedimiento de permanente o procedimiento de coloración.

Además del complejo de principios activos (A) necesario según la invención y los demás componentes preferidos mencionados, estas preparaciones pueden contener en principio todos los demás componentes conocidos para estos productos cosméticos.

Otros principios activos, excipientes y aditivos son, por ejemplo

- polímeros no iónicos tales como, por ejemplo, copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, polivinilpirrolidona y copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacetato y polisiloxanos,
- espesantes como agar-agar, goma guar, alginatos, goma xantan, goma arábiga, goma caraya, harina de semillas de algarroba, gomas de semillas de lino, dextranos, derivados celulósicos, por ejemplo, metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones de almidón y derivados tales como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas tal como, por ejemplo, bentonita o hidrocoloides totalmente sintéticos tal como, por ejemplo, alcohol polivinílico,
- compuestos acondicionadores del cabello tales como fosfolípidos, por ejemplo, lecitina de soja, lecitina de huevo y cefalina, así como aceites siliconados,
- aceites perfumados, dimetilisosorbidas y ciclodextrinas,
- solventes y solubilizantes tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerina y dietilenglicol,
- dialquiléteres simétricos y asimétricos, lineales y ramificados con un total de entre 12 y 36 átomos de C, en

especial 12 y 24 átomos de C tales como, por ejemplo, di-n-octiléter, di-n-deciléter, di-n-noniléter, di-n-undeciléter y di-n-dodeciléter, n-hexil-n-octiléter, n-octil-ndeciléter, n-decil-n-undeciléter, n-undecil-n-dodeciléter y n-hexil-n-undeciléter, así como di-ter-butiléter, di-iso-pentiléter, di-3-etildeciléter, ter.-butil-n-octiléter, iso-pentil-n-octiléter y 2-metil-pentil-noctiléter,

- alcoholes grasos, en especial alcoholes grasos lineales y/o saturados con 8 a 30 átomos de C,

- monoésteres de ácidos grasos C8 a C30 con alcoholes con 6 a 24 átomos de C,

- principios activos mejoradores de la estructura de las fibras, en especial mono-, di- y oligosacáridos tales como, por ejemplo, glucosa, galactosa, fructosa, levulosa y lactosa,

- principios activos acondicionadores tales como aceites parafínicos, aceites vegetales, por ejemplo aceite de girasol, aceite de naranja, aceite de almendra, agente de germen de trigo y aceite de carozo de durazno, así como

- fosfolípidos, por ejemplo, lecitina de soja, lecitina de huevo cefalina,

- aminas cuaternarias tal como metosulfato de metil-1-alquilamidoetil-2-alquilimidazolinio,

- antiespumantes como siliconas,

- colorantes para teñir el producto,

- principios activos anticasca como piroctona olaminas, omadinas de cinc y climbazol,

- principios activos como alantoína y bisabolol,

- colessterina,

- dadores de consistencia como éster de azúcar, éster de poliol o alquiléster de poliol,

- grasas y ceras como esperma de ballena, cera de abejas, cera montan y parafinas,
- alcanolamidas de ácidos grasos,
- formadores de complejos como EDTA, NTA, ácido β -alanindiacético y ácidos fosfónicos,
- sustancias de hinchamiento y penetración tales como fosfatos primarios, secundarios y terciarios,
- enturbiantes tales como látex, copolímeros de estireno/PVP y estireno/acrilamida,
- agentes nacarantes como etilenglicolmono- y -diestearato, así como diestearato de PEG-3,
- pigmentos,
- agentes de reducción tales como, por ejemplo, ácido tioglicólico y sus derivados, ácido tioláctico, cisteamina, ácido tiomálico y ácido α -mercaptoetansulfónico,
- propelentes como mezclas de propano-butano, N_2O , éter dimetilico, CO_2 y aire,
- antioxidantes.

En otra forma de realización de la doctrina según la invención puede preferirse incorporar el complejo de principios activos (A) directamente en los productos de tinturas o tonalizadores, es decir, emplear el complejo de principios activos según la invención (A) en combinación con colorantes y/o precursores de colorantes.

Como tales se pueden emplear precursores de colorantes por oxidación del tipo revelador (B1) y copulador (B2), colorantes directos naturales y sintéticos (C) y precursores de colorantes de naturaleza análoga como derivados de indol e indolina, así como mezclas de representantes de uno o varios de estos grupos.

Como precursores de colorantes por oxidación del tipo revelador (B1) se emplean usualmente aminas aromáticas primarias con otro grupo hidroxilo o amino libre o sustituido que se halla en posición para u orto, derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, así como 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y sus derivados. Los componentes del revelador apropiados son, por ejemplo, p-fenilendiamina, p-toluidendiamina, p-aminofenol, o-aminofenol, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-(2,5-diaminofenoxi)-etanol, 4-amino-3-metilfenol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxietil-4,5,6-triaminopirimidina, 4-hidroxietil-2,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxietil-5,6-diaminopirimidina, 2-dimetilamino-4,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroximetilamino-4-amino-fenol, bis-(4-aminofenil)amina, 4-amino-3-fluorofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 2-hidroximetil-4-aminofenol, 4-amino-2-((diethylamino)-metil)-fenol, bis-(2-hidroxietil-5-aminofenil)-metano, 1,4-bis-(4-aminofenil)-diazacicloheptano, 1,3-bis(N-(2-hidroxietil)-N-(4-aminofenilamino))-2-propanol, 4-amino-2-(2-hidroxietoxi)-fenol, 1,10-bis(2,5-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano, así como derivados de 4,5-diaminopirazol de acuerdo con el documento EP 0740741 o bien el documento WO 94/08970 como, por ejemplo, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)-pirazol. Los componentes del revelador especialmente ventajosos son p-fenilendiamina, p-toluidendiamina, p-aminofenol-1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, 4-amino-3-metilfenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxietil-4,5,6-triaminopirimidina, 4-hidroxietil-2,5,6-triaminopirimidina.

Como precursores de colorantes por oxidación del tipo copulador (B2) se usan por lo general derivados de m-

fenilendiamina, naftenos, resorcina y derivados de resorcina, pirazolonas y derivados de m-aminofenol. Ejemplos de tales componentes de copuladotes son m-aminofenol y sus derivados tales como, por ejemplo, 5-amino-2 metilfenol, 5-(3-hidroxipropilamino)-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxi-4-aminofenoxietanol, 2,6-dimetil-3-aminofenol, 3-trifluoroacetilamino-2-cloro-6-metilfenol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-(2'-hidroxietil)-amino-2-metilfenol, 3-(dietilamino)-fenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 1,3-dihidroxi-5-(metilamino)-benceno, 3-(etilamino)-4-metilfenol y 2,4-dicloro-3-aminofenol, o-aminofenol y sus derivados, m-diaminobenceno y sus derivados tales como, por ejemplo, 2,4-diaminofenoxietanol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2'-hidroxietilamino)benceno, 1',3-bis-(2,4-diaminofenil)-propano, 2,6-bis-(2-hidroxietilamino)-1-metilbenceno y 1-amino-3-bis-(2'-hidroxietil)-aminobenceno, o-diaminobenceno y sus derivados tales como, por ejemplo, ácido 3,4-diaminobenzoico y 2,3-diamino-1-metilbenceno, derivados de di- o trihidroxibenceno tales como, por ejemplo, resorcina, monometiléter de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, 2-clororesorcina, 4-clororesorcina, pirogallol y 1,2,4-trihidroxibenceno, derivados de piridina tales como, por ejemplo, 2,6-dihidroxipiridina, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-5-cloro-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 2,6-diaminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina y 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, derivados de naftalina tales como, por ejemplo, 1-nafteno, 2-metil-1-nafteno, 2-hidroximetil-1-nafteno, 2-hidroxietil-1-nafteno, 1,5-dihidroxinaftalina, 1,6-

dihidroхинафталина, 1,7-dihidroхинафталина, 1,8-dihidroхинафталина, 2,7-dihidroхинафталина y 2,3-dihidroхинафталина, derivados de morfolina tales como, por ejemplo, 6-hidroxiбenzоморфolina y 6-amino-benzоморфolina, derivados de quinoxalina tales como, por ejemplo, 6-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalina, derivados de pirazol tales como, por ejemplo, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, derivados de indol tales como, por ejemplo, 4-hidroxiindol, 6-hidroxiindol y 7-hidroxiindol, derivados de metilendioхибенцено tales como, por ejemplo, 1-hidroxi-3,4-metilendioхибенцено, 1-amino-3,4-metilendioхибенцено y 1-(2'-hidroxiетil)-amino-3,4-metilendioхибенцено.

Los componentes del copulador especialmente apropiados son 1-naftol, 1,5-, 2,7- y 1,7-dihidroхинафталина, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 2-amino-3-hidroхипиридина, resorcina, 4-clororesorcina, 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina y 2,6-dihidroхи-3,4-dimetilpiridina.

Los colorantes directos son usualmente nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azoicos, antraquinonas o indofenoles. Los colorantes directos especialmente apropiados son los compuestos conocidos entre los nombres internacionales o marcas comerciales HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 y Basic Brown 17, así como 1,4-bis-(β -hidroxiетil)-amino-2-nitrobenceno, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamin-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalina, hidroxiетil-2-nitro-toluidina, ácido picrámico, 2-amino-6-

cloro-4-nitrofenol, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico y 2-cloro-6-etilamino-1-hidroxi-4-nitrobenceno.

En los colorantes directos naturales están contenidos, por ejemplo, henna roja, henna neutra, flores de camomila, madera de sándalo, té negro, corteza de arraclán, salvia, palo de campeche, raíz de rubia, catechu, cedro y alcaná.

No es necesario que los precursores de colorantes por oxidación o los colorantes directos representen en cada caso compuestos unitarios. Más bien pueden estar contenidos en los colorantes para cabellos según la invención, originados por los procedimientos de preparación para los distintos colorantes, en cantidades menores, otros componentes, siempre que no afecten negativamente el resultado de la tintura o que se deban excluir por otros motivos, por ejemplo, toxicológico.

Como precursores de colorantes análogos a los naturales se usan por ejemplo indoles e indolinas, así como sus sales fisiológicamente tolerables. Con preferencia, se usan aquellos indoles e indolinas que presentan al menos un grupo hidroxilo o amino, con preferencia como sustituyente en el anillo hexagonal. Estos grupos pueden llevar otros sustituyentes, por ejemplo, en forma de una eterificación o esterificación del grupo hidroxilo o una alquilación del grupo amino. Tienen propiedades especialmente ventajosas 5,6-dihidroxiindolina, N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina, ácido 5,6-dihidroxiindolin-2-carboxílico, 6-hidroxiindolina, 6-aminoindolina y 4-aminoindolina, así como 5,6-dihidroxiindol, N-metil-5,6-dihidroxiindol, N-etil-5,6-dihidroxiindol, N-propil-5,6-dihidroxiindol, N-butil-5,6-dihidroxiindol, ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carboxílico, 6-hidroxiindol, 6-aminoindol y 4-aminoindol.

Dentro de este grupo se deber. destacar, en especial, N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina y en especial la 5,6-dihidroxiindolina, así como N-metil-5,6-dihidroxiindol, N-etil-5,6-dihidroxiindol, N-propil-5,6-dihidroxiindol, N-butil-5,6-dihidroxiindol, así como en especial el 5,6-dihidroxiindol.

Los derivados de indolina e indol en los colorantes empleados en el marco del procedimiento según la invención se pueden usar tanto como bases libres como en forma de sus sales fisiológicamente tolerables con ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo, de los clorhidratos, los sulfatos y bromhidratos.

Al utilizar precursores de colorantes del tipo indolina o indol, puede resultar ventajoso emplearlos junto con al menos un aminoácido y/o al menos un oligopéptido. Los aminoácidos preferidos son ácidos aminocarboxílicos, en especial ácidos α -aminocarboxílicos y ácidos ω -aminocarboxílicos. Entre los ácidos α -aminocarboxílicos se prefieren, a su vez, arginina, lisina, ornitina e histidina. Un aminoácido de preferencia muy especial es la arginina, en especial en forma libre, pero también como clorhidrato.

Tanto los precursores de colorantes por oxidación como también los colorantes directos y los precursores de colorantes análogos a los naturales están contenidos en los agentes según la invención con preferencia en cantidades del 0,01 al 20% en peso, con preferencia del 0,1 al 5% en peso, en cada caso referido a todo el agente.

Las tinturas para cabello, en especial cuando la decoloración se realiza de forma oxidativa, ya sea con oxígeno del aire o con otros agentes oxidantes tal como peróxido de

hidrógeno, se regulan por lo común de ligeramente ácido a alcalino, es decir, en valores pH en el rango de aproximadamente 5 a 11. Para ello, las tinturas contienen agentes alcalinizantes, usualmente hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, amoníaco o aminas orgánicas. Los agentes alcalinizantes preferidos son monoetanolamina, monoisopropanolamina, 2-amino-2-metil-propanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metilbutanol y trietanolamina, así como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. En especial la monoetanolamina, la trietanolamina, así como el 2-amino-2-metil-propanol y el 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol se prefieren en el marco de este grupo. También es posible el uso de ω -aminoácidos tal como ácido ω -aminocaproico como agente alcalinizante.

Si la formación de los colores de cabellos reales se realiza en el marco de un proceso oxidativo, de esta manera se pueden usar agentes oxidantes usuales tales como, en especial, peróxido de hidrógeno o sus productos de acumulación en urea, melamina o borato de sodio. La oxidación con el oxígeno del aire como único agente oxidante también puede ser preferible. También es posible realizar la oxidación con ayuda de enzimas, al utilizar las enzimas tanto para generar perunioniones oxidantes, como también para incrementar la acción de una escasa cantidad de agentes oxidantes existentes, o también enzimas que transmiten los electrones de componentes de reveladores apropiados (agentes de reducción) al oxígeno del aire. En este caso, se prefieren las oxidasas tales como tirosinasa, ascorbato oxidasa y lacasa, pero también glucosa oxidasa, uricasa o piruvato oxidasa. Además, se menciona el procedimiento de potenciar la acción de pequeñas cantidades

(por ejemplo, 1% y menos, referido a todo el agente) de peróxido de hidrógeno por medio de peroxidases.

Convenientemente, la preparación del agente oxidante se mezcla luego inmediatamente antes de la tintura del cabello con la preparación con los precursores de colorantes. El preparado para teñido de cabellos listo para usar que se produce en este caso deberá presentar con preferencia un valor pH en el rango de 6 a 10. Se prefiere en especial la aplicación del colorante para cabellos en un medio ligeramente alcalino. Las temperaturas de aplicación pueden estar en un rango de entre 5 y 40 °C, con preferencia a la temperatura del cuero cabelludo. Después de un tiempo de acción de aproximadamente 5 a 45, en especial de 15 a 30 minutos, se elimina el colorante para cabellos por enjuague del cabello por teñir. El lavado posterior con un champú no tiene lugar cuando se utilizó un portador con gran contenido de tensioactivos, por ejemplo, un champú para tintura.

En especial, en el caso de un cabello que sea difícil de teñir, la preparación se puede aplicar sobre el cabello con los precursores de colorantes sin previa mezcla con el componente de oxidación. Después de un período de acción de 20 a 30 minutos, eventualmente tras un enjuague intermedio, se aplica el componente de oxidación. Después de otro período de acción de 10 a 20 minutos, se enjuaga y, si se desea, se lava con champú. En esta forma de realización y de acuerdo con una primera variante, en la que la anterior aplicación de los precursores de colorantes debe producir una mejor penetración en el cabello, se regula el agente correspondiente en un valor pH de aproximadamente 4 a 7. De acuerdo con una segunda variante, primero se prefiere una oxidación con aire, en donde el agente aplicado presenta preferentemente un valor pH de 7 a

10. En el caso de la ulterior posoxidación acelerada, se puede preferir el uso de soluciones ácidas de peroxidisulfato como agente oxidante.

Además, la conformación de la coloración se puede sustentar y aumentar al añadir al agente determinados iones metálicos. Iones metálicos de este tipo son, por ejemplo, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Al^{3+} . En este caso, son particularmente apropiados Zn^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} . Los iones metálicos se pueden emplear en principio en forma de cualquier sal de tolerancia fisiológica. Las sales preferidas son los acetatos, sulfatos, halogenuros, lactatos y tartratos. Al usar estas sales metálicas, se puede acelerar tanto la conformación de la coloración, como también afectar dirigidamente el tono del color.

Independientemente del tipo de agente que se aplica al consumidor, se prefieren agentes según la invención que se caracterizan porque contienen la silicona aminada en forma de una microemulsión con un tamaño de partícula de entre 1 y 100 nm, con preferencia entre 5 y 70 nm y en especial entre 5 y 20 nm. Los agentes de especial preferencia según la invención se caracterizan porque son transparentes o translúcidos.

Otros objetos de la presente invención son el uso de una preparación según la invención para la limpieza de piel y cabellos, así como el uso de una preparación según la invención para la reestructuración de las fibras queratínicas, en especial de los cabellos humanos.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el tratamiento de piel y cabellos, en el que se aplica una preparación según la invención sobre la piel y/o sobre el cabello, en donde la preparación se vuelve a enjuagar después de un tiempo de acción de 0 a 45 minutos.

Ejemplos:

Todas las indicaciones de cantidades, siempre que no se indique otra cosa, son partes en peso.

	A	A0	B	B0	C	D
Lauriletersulfato de sodio, al 70%	14,0	14,0	14,0	14,0	13,0	14,0
Cocobetaina	3,0	3,0	3,0	3,0		
Cocoanfodiacetato de sodio					4,0	3,5
Dodecilglucósido	0,8	0,8	0,8	0,8		0,7
Laureth-2	0,5	0,5	0,5	0,5		
Trideceth-10	1,1		0,7		0,7	0,8
Trideceth-5	0,4		0,3		0,3	0,3
Amodimeticona	2,4		1,7		1,7	1,9
Glicerina	0,68		0,47		0,47	05
Adisil® HS					2,0	
PEG-12 Dimeticona			0,4		0,2	
Besil® DM 30000*						2,5
Poliquaternio-10					0,2	
Guar cloruro de hidroxipropiltrimonio	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1
Pantenol	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Carbómero						0,7
Euperlan® PK 3000 AM**	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0
Colorantes	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Perfume	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ácido cítrico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Benzoato de sodio	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	

248
247
77

Hidantoína						0,25
Metilparabeno Na						0,3
Agua	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Viscosidad (Brookfield 20 rev/min, 25 °C, DV 2) [mPas]	6000	6000	6000	6000	6000	4500
Valor pH	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	6,5

* nombre INCI dimeticona

** dispersión líquida de sustancias nacarantes y tensioactivo anfotérico (aproximadamente 62% de sustancia activa; nombre CTFA: diestearato de glicol (y) glicerina (y) Laureth-4 (y) cocoamidopropilbetaína) (COGNIS)

Los productos A, B, C, D según la invención se evalúan mucho mejor en ensayos comparativos frente a productos que no contienen polioles, así como frente a productos que contienen polioles más allá de los límites según la invención. Respecto de productos que están libres de tensioactivos aniónicos y/o siliconas aminofuncionales, se observan claras ventajas de rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Agente acondicionador del cabello, que contiene

- a) al menos un tensioactivo aniónico,
- b) al menos una silicona aminofuncional,
- c) al menos un compuesto polihidroxi con al menos 2 grupos OH,

en donde la relación en peso de las siliconas aminofuncionales a los compuestos polihidroxi [b) a c)] es 1:1 a 100:1.

2. Agente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, referido al peso del agente, contiene 1 al 30% en peso, con preferencia 2,5 al 25% en peso, con preferencia especial 5 al 20% en peso y en especial 6,0 al 17% en peso de tensioactivos aniónicos.

3. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque, referido al peso del agente, contiene 0,01 al 10% en peso, con preferencia del 0,1 al 8% en peso, con preferencia especial 0,25 al 7,5% y en especial 0,5 al 5% en peso de siliconas aminofuncionales.

4. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque contiene una silicona aminofuncional de la fórmula (I)



en donde

- G es -H, un grupo fenilo, -OH, -O-CH₃, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃;

- a es un número entre 0 y 3, en especial 0;

- b es un número entre 0 y 1, en especial 1;

- m y n son números cuya suma (m + n) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde n adopta preferentemente

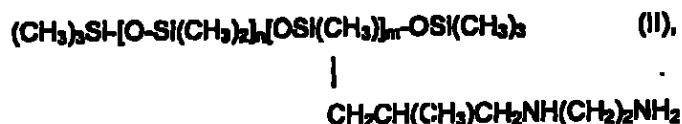
valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10,

- R' es un radical monovalente seleccionado de

- $-N(R'')-CH_2-CH_2-N(R'')_2$,
- $-N(R'')_2$,
- $-N^+(R'')_3A^-$,
- $-N^+H(R'')_2A^-$,
- $-N^+H_2(R'')A^-$,
- $-N(R'')-CH_2-CH_2-N^+R''H_2A^-$,

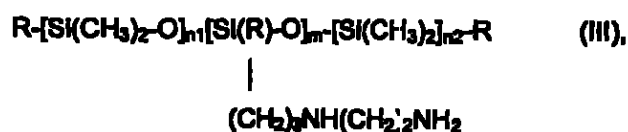
en donde cada R'' son radicales iguales o diferentes del grupo -H, -fenilo, -bencilo, radicales alquilo C₁₋₂₀, con preferencia -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃ y A representa un anión que está seleccionado preferentemente de cloruro, bromuro, yoduro o metosulfato.

5. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque contiene una silicona aminofuncional de la fórmula (II)



en donde m y n son números cuya suma (m + n) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde n adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10.

6. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque contiene una silicona aminofuncional de la fórmula (III)



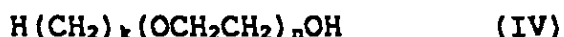
en donde R es -OH, -O-CH₃ o un grupo -CH₃ y m, n₁ y n₂ son números cuya suma (m + n₁ + n₂) está entre 1 y 2000, con preferencia entre 50 y 150, en donde la suma (n₁ + n₂) adopta preferentemente valores de 0 a 1999 y en especial de 49 a 149 y m adopta preferentemente valores de 1 a 2000, en especial de 1 a 10.

7. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la silicona aminofuncional presenta un índice de amina superior a 0,25 meq/g, con preferencia superior a 0,3 meq/g y en especial superior a 0,4 meq/g.

8. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el compuesto polihidroxi está seleccionado de etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, pentaeritrito, sorbita, manita, xilita y sus mezclas.

9. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque, referido al peso del agente, contiene 0,01 al 0,5% en peso, con preferencia 0,1 al 4% en peso, con preferencia especial 0,15 al 3,5% en peso y en especial 0,3 al 2,5% en peso de compuestos polihidroxi.

10. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque contiene adicionalmente éteres de polietilenglicol de la fórmula (IV)



en donde k es un número entre 1 y 18, prefiriendo en especial los valores 0, 10, 12, 16 y 18 y n es un número entre 2 y 20, prefiriendo en especial los valores, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 y 14.

11. Agente de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque contiene al menos un éter de polialquilenglicol (IV a) de la fórmula (IV), en la que n son los números 2, 3, 4 ó 5 y al menos un éter de polialquilenglicol (IV b) de la fórmula (IV), en la que n son los números 10, 12, 14 ó 16, en donde la relación en peso de (IV b) a (IV a) es de 10:1 a 1:10, con preferencia de 7,5:1 a 1:5 y en especial 5:1 a 1:1.

12. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque contiene al menos una sustancia del grupo de las vitaminas, las provitaminas y los precursores provitamínicos y sus derivados, en donde se prefieren las vitaminas, las provitaminas y los precursores provitamínicos a los que se les asignan los grupos A, B, C, E, F y H.

13. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque contiene la silicona aminada en forma de una microemulsión con un tamaño de partícula de entre 1 y 100 nm, con preferencia de entre 5 y 70 nm y en especial de entre 5 y 20 nm.

14. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque es transparente o bien translúcido.

15. Uso de una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 para la limpieza de piel y cabello.

16. Uso de una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 para la reestructuración de fibras queratínicas, en especial de cabellos humanos.

17. Procedimiento para el tratamiento de piel y cabello, en el cual se aplica una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 sobre la piel y/o el cabello, en donde la preparación se vuelve a enjuagar después de un tiempo de acción de 0 a 45 minutos.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

HENKEL KGAA
SEMRAU, Markus
VTP Patente
40191 Düsseldorf
Germany

Patentabteilung

Eing. 27. April 2005

Fristen:

252

Date of mailing (day/month/year) 11 April 2005 (11.04.2005)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference H 06417 WO LS	International application No. PCT/EP2005/001752

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG (for all designated States except US)
GODDINGER, Dieter et al (for US)

International filing date : 19 February 2005 (19.02.2005)

Priority date(s) claimed : 25 June 2004 (25.06.2004)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 02 March 2005 (02.03.2005)

List of designated Offices :

AP : BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZV/

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

EP : AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

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

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.89.70

Authorized officer:

Silvie STENDER

Telephone No. (41-22) 338 8928

NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

253

253

Date of mailing (day/month/year) 11 April 2005 (11.04.2005)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference H 06417 WO	International application No. PCT/EP2005/001752

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the International application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- time limits for entry into the national phase - see updated Important Information (as of April 2002)
- requirements regarding priority documents (if applicable)

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

254

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated on the cover sheet of this Notification by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by Articles 22 and 39 and the applicable national laws. In addition, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

The applicable time limit for entering the national phase will, subject to what is said in the following paragraph, be 30 MONTHS from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of 18 months from the priority date (see Article 39(1)), but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see PCT Gazette No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19928, 19932 and 19934, as well as the PCT Newsletter, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the PCT Gazette ("Section IV" part published on a weekly basis), to the PCT Newsletter (on a monthly basis) and to the relevant National Chapters in Volume II of the PCT Applicant's Guide (the paper version of which is updated usually twice a year and the Internet version of which is updated usually on a weekly basis). Finally, a cumulative table of all applicable time limits for entering the national phase is available from WIPO's Internet site, via links from various pages the site including those of the Gazette, Newsletter and Guide, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in the PCT Applicant's Guide, Volume I/A, Chapter IX. Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 18 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case the document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 18-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 18-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within the time limit which is reasonable under the circumstances (Rule 17.1(c)).

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 18-month time limit (and all other PCT time limits) is the filing date of the earliest application whose priority is claimed (Article 2(xi)(b)).

TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL
EN MATERIA DE PATENTES

PCT/EP 2005/001752

255
255

PCT

Notificación de Recepción de
Copia Registrada

(Regla PCT 24.2(a))

De la OFICINA INTERNACIONAL

A:

HENKEL KGAA
SEMRAU, Markus
VTP Patente
40191 Düsseldorf
Alemania

Fecha de envío (día/mes/año): 11 de abril de 2005 (11.04.2005)	NOTIFICACIÓN IMPORTANTE
Referencia del solicitante o del agente: H 05417 WO	Solicitud Internacional Nº: PCT/EP 2005/001752

Se notifica al solicitante por este medio que la Oficina Internacional ha recibido la copia registrada de la Solicitud Internacional, como se detalla abajo.

Nombre(s) del(los) solicitante(s) y países para los cuales son solicitadas

HANS SCHWARTZKPF & HENKEL GMBH & CO. KG (para todos los países designados excepto US)
GODDINGER, Dieter et al. (solo para US)

Fecha de recepción 19 de febrero de 2005 (19.02.2005)
Fecha de prioridad reivindicada 25 de junio de 2004 (25.06.2004)

Fecha de recepción de la copia registrada por 02 de marzo de 2005 (02.03.2005)
La Oficina Internacional

Lista de Oficinas designadas:

AP: BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW
EA: AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
EP: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR
OA: BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG
Nacional: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

La Oficina Internacional de WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Ginebra 20, Suiza	Funcionario autorizado: Silvie STENDER
Fax/móvil Nº: (41-22) 338.89.70 Formulario PCT/IB/301 (enero 2004)	Teléfono Nº: (41 22) 338 9926 004460223

NOTIFICACIÓN DE RECEPCIÓN DE COPIA REGISTRADA

Fecha de envío (día/mes/año) 11 de abril de 2005 (11.04.2005)	NOTIFICACIÓN IMPORTANTE
Referencia del solicitante o del agente: H 08417 WO	Solicitud Internacional N°: PCT/EP 2005/001752
ATENCIÓN El solicitante debe verificar cuidadosamente los datos que aparecen en esta notificación. En caso de cualquier discrepancia entre estos datos y las indicaciones en la solicitud internacional, el solicitante debe informar inmediatamente a la Oficina Internacional. Adicionalmente, el solicitante debe prestar atención a la información contenida en el anexo, referente a: - plazos para ingresar en la fase nacional: ver información importante (como la de abril 2002) - requerimientos con respecto a documentos de prioridad (si corresponde) Se envía una copia de esta notificación a la Oficina receptora y al Organismo de Búsqueda Internacional.	

257

INFORMACIÓN DE PLAZOS PARA INGRESAR EN LA FASE NACIONAL

Se recuerda al solicitante que la "fase nacional" debe ser ingresada ante cada una de las oficinas designadas indicadas en la carátula de esta notificación mediante el pago de tasas nacionales y suministrando traducciones, tal como está prescrito por los artículos 22 y 39 y las leyes nacionales aplicables. Además, el solicitante debe cumplir con otros requerimientos especiales aplicables de determinadas oficinas. Es responsabilidad del solicitante asegurar que los pasos necesarios para ingresar en la fase nacional estén ejecutados en el tiempo establecido. La mayoría de las oficinas no emiten recordatorios para los solicitantes con respecto al ingreso en la fase nacional.

El plazo aplicable para ingresar en la fase nacional es, con sujeción a lo que dice el siguiente párrafo, de 30 meses a partir de la fecha de prioridad, no solo con respecto a cualquier oficina seleccionada en la que se presentó una demanda de Examen Preliminar Internacional antes de la expiración de 19 meses a partir de la fecha de prioridad (ver artículo 39(1)), sino también, en ausencia de la presentación de tal demanda, con respecto a cualquier oficina designada en la cual se aplica el artículo 22(1), modificado en sus efectos a partir del 1 de abril de 2002, en relación con tal oficina designada. Para mayores detalles, ver la PCT Gazette N° 44/2301, del 1 de noviembre de 2001, pp. 18928, 18932 y 18934, así como los ejemplares de PCT Newsletter, octubre / noviembre de 2001 y febrero 2002.

En la práctica, los plazos distintos a 30 meses se aplican continuamente, para varios períodos de tiempo, con respecto a determinadas oficinas designadas o seleccionadas. Para actualizaciones normales de los plazos aplicables (20, 21, 30 o 31 meses, u otros plazos), oficina por oficina, remítase a la PCT Gazette (parte "Section IV", publicada semanalmente), al PCT Newsletter (mensual) y a los capítulos nacionales relevantes que figuran en el volumen II la Guía PCT del Solicitante (del cual la versión en papel se actualiza usualmente dos veces al año y la versión de Internet de WIPO está disponible en el sitio de Internet de WIPO está disponible una tabla acumulativa de todos los tiempos límites aplicables para ingresar en la fase nacional, mediante vínculos con varias páginas, el sitio incluye aquellos de Gazette, Newsletter y guía, en <http://wipo.int/pct/en/index.html>).

La información acerca de los requerimientos para presentar una demanda de Examen Preliminar Internacional se encuentra en la Guía PCT del Solicitante, volumen I/A, capítulo IX. Hacemos notar que solo un solicitante que tenga la nacionalidad o sea residente de un país signatario del PCT comprometido por el capítulo II posee los derechos para presentar la demanda de Examen Preliminar Internacional (actualmente, todos los estados signatarios del PCT están comprometidos por el capítulo II).

REQUERIMIENTOS CON RESPECTO A LOS DOCUMENTOS DE PRIORIDAD

Para los solicitantes que aún no cumplieron con los requerimientos con respecto a los documentos de prioridad, se les recuerda lo siguiente.

Cuando se reivindica la prioridad de una solicitud nacional, regional o internacional anterior, el solicitante debe enviar una copia de tal solicitud anterior, certificada por el Organismo al cual fue presentado ("el documento de prioridad") a la oficina receptora (que lo transmitirá a la Oficina Internacional) o directamente a la Oficina Internacional antes de la expiración del 16 meses a partir de la fecha de prioridad, estableciendo que todo documento de prioridad ha sido enviado a la Oficina Internacional antes de la fecha de la publicación internacional o de la solicitud internacional, en cuyo caso tal documento será considerado como haber sido recibido por la Oficina Internacional el último día del término de 16 meses (regla 17.1(a)).

Cuando el documento de prioridad es distribuido por la oficina receptora, el solicitante puede, en lugar de enviar el documento de prioridad, requerir de la oficina receptora que prepare y transmita el documento de prioridad a la Oficina Internacional. Tal requerimiento debe ser efectuado antes de la expiración del plazo de 16 meses y puede quedar sujeto por la oficina receptora al pago de una tasa (regla 17.1(b)).

Si el documento de prioridad concerniente no es enviado a la Oficina Internacional o si no se efectuó el requerimiento a la oficina receptora de que prepare y transmita el documento de prioridad (y se pagó la correspondiente tasa, si es pertinente) dentro del plazo aplicable bajo los párrafos precedentes, un estado designado debe pasar por alto la reivindicación de prioridad, pues está establecido que tal estado no designado debe pasar por alto la reivindicación de prioridad concerniente antes de dar al solicitante una oportunidad, al entrar en la fase nacional, de suministrar el documento de prioridad en un tiempo límite razonable con las circunstancias.

Cuando se reivindican varias prioridades, la fecha de prioridad a ser considerada para el propósito de computar el plazo de 16 meses es la fecha de presentación de la solicitud más antigua por la que se reivindica prioridad.

PATENT COOPERATION TREATY

LS 258
(1))) SRV

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HENKEL KGAA
VTP Patente
40191 Düsseldorf
Germany

Patentabteilung

Eing. 28. Feb. 2006

Fristen:

Date of mailing (day/month/year)

21 February 2006 (21.02.2006)

Applicant's or agent's file reference

H 06417 WO

International application No.

PCT/EP2005/001752

International filing date (day/month/year)

19 February 2005 (19.02.2005)

IMPORTANT NOTIFICATION

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

HANS-SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH &
CO. KG
Hohenzollernring 127-129
22763 Hamburg
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

0211 797 3582

Facsimile No.

0211 798 7607

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

Please also take note of the address for correspondence, as indicated in the addressee box on top of this form.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.88.70

Authorized officer

Diana NISSEN (Fax 338 8270)

Telephone No. (41-22) 338 8054

TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL EN MATERIA DE PATENTES

De la OFICINA INTERNACIONAL

PCT

Notificación de registro de una modificación

(regla PCT 92bis.1 e
Instrucciones Administrativas, sección 422)

A:

HENKEL KGAA
VTP Patente
40181 Düsseldorf
ALEMANIA

Fecha de envío (día/mes/año):

21 de febrero de 2006 (21.02.2006)

Referencia del solicitante o del agente:

A 06417WO

Solicitud Internacional N°:

PCT/EP 2005/001752

NOTIFICACIÓN IMPORTANTE

Fecha de presentación (día/mes/año):

19 de febrero de 2005 (19.02.2005)

1. Las siguientes indicaciones aparecen en los registros concernientes a:		
☒ el solicitante	☐ el inventor	☐ el agente
☐ el representante común		
Nombre y dirección:		
HANS SCHWARTZKOPF & HENKEL GMBH & CO KG Hohenzollernring 127 – 129 40589 Düsseldorf Alemania		
País de Nacionalidad DE		País de Residencia DE
Teléfono N°: 0211 797 3582		
Facsimil N°: 0211 798 7807		
Telex N°:		
2. La Oficina Internacional notifica por este medio al solicitante que se registró la siguiente modificación, concerniente a:		
☒ la persona	☐ el nombre	☐ el domicilio
☐ la nacionalidad	☐ la residencia	
Nombre y dirección:		
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN Henkelstrasse 67 40589 Düsseldorf Alemania		
País de Nacionalidad DE		País de Residencia DE
Teléfono N°:		
Facsimil N°:		
Telex N°:		
3. Otras observaciones, si son necesarias: Regístrase tomar nota de la dirección postal indicada en el campo de dirección ubicado en el encabezamiento de este formulario		
4. Se envía una copia de esta notificación a:		
☒ la Oficina receptora	☒ las Oficinas concernientes designadas	
☐ el Organismo de Búsqueda Internacional	☐ las Oficinas concernientes seleccionadas	
☐ el Organismo del Examen Preliminar Internacional	☐ otros:	

La Oficina Internacional de WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Ginebra 20, Suiza

Funcionario autorizado:

Diana NISSEN (Fax 338 8270)

Facsimil N°: (41-22) 338.89.70

Teléfono N°: (41-22) 338 80.54

Formulario PCT/IB/306 (marzo 1994)

006908941

259



260

260

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes

CH-1211 Geneva 20
SWITZERLAND

Datum / Date 13. September 2006
Ihre Nachricht /
Your message

Abteilung / Dept. H 06417 WO RR/ku Patente (VTP)
Telefon / Phone (0211) 797-9435
Telefax / Fax (0211) 798-7607
E-Mail / E-mail

Internationale Patentanmeldung PCT/EP2005/001752(H 06417 WO)
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien

Hiermit erhalten Sie die neuen Adressen von Wibke Liebelt und Thomas Schröder:

Wibke LIEBELT
Tieloh 57
22307 Hamburg
Deutschland

Thomas SCHRÖDER
Ruhwinkel 14
22393 Hamburg
Deutschland

Wir bitten um Zusendung der Form PCT/IB/306.

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien


Dr. Semrau
(AV 2964)


Menhart

Postanschrift:
Henkel KGaA
40181 Düsseldorf, Deutschland

Firmensitz:
Henkelstraße 67
40588 Düsseldorf, Deutschland

Telefon +49 211 797-0
Telefax +49 211 798-4008
www.henkel.com

Bankverbindungen:
Commerzbank AG, Düsseldorf
Konto 1 108 222, BLZ 300 400 00
BIC/SWIFT COBADE33, IBAN
DE08 3004 0000 0110 8222 00

Deutsche Bank AG, Düsseldorf
Konto 2 272 408, BLZ 300 700 10
BIC/SWIFT DEUTDE33, IBAN
DE32 3007 0010 0227 2409 00

Dresdner Bank AG, Düsseldorf
Konto 2 114 562, BLZ 310 800 00
BIC/SWIFT DRESDE33, IBAN
DE34 3008 0000 0211 45 62 00
UBI-IdNr. DE 118 428 301

Kommanditgesellschaft auf Aktien
Sitz Düsseldorf

Handelsregister
AG Düsseldorf HRB 4724

Aufsichtsratsvorsitzender:
Dipl. Ing. Albrecht Woeste

Geschäftsführung:
Prof. Dr. Ulrich Lehner (Vorsitzender),
Dr. Jochen Krautter
(als persönlich haftende Gesellschafter)

Alois Linder, Kasper Rönsted,
Dr. Friedrich Stern,
Dr. Lothar Steinebach, Hans Van Blyen



261

OFICINA INTERNACIONAL DE WIPO
34, Chemin des Colombettes

CH-1211 Ginebra 20
SUIZA

Fecha: 13 de septiembre de 2008

Departamento: H 06417 WO RR/ku
Patente (VTP)

Su mensaje:
:

Teléfono: (0211) 797-9435
Telefax: (0211) 798-9435
e-mail

Solicitud Internacional PCT/EP 2005/001752 (H 06417 WO)
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien

Mediante la presente reciben ustedes las nuevas direcciones de Wibke Liebelt
y Thomas Schröder

Wibke LIEBELT
Tieloh 57
22307 Hamburgo
Alemania

Thomas SCHRÖDER
Ruhwinkel 14
22393 Hamburgo
Alemania

Rogamos el envío del formulario PCT/IB/306.

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien

(firmado)
Dr. Semrau
(AV 2964)

(firmado)
Menhart

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

HENKEL KGAA
SEMRAU, Marku
VTP Patente
40191 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Patentabteilung

Einf. 17. Mai 2005

Fristen:

262

52

Date of mailing (day/month/year) 04 May 2005 (04.05.2005)	
Applicant's or agent's file reference H 08417 WO LS	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP05/001752	International filing date (day/month/year) 19 February 2005 (19.02.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 25 June 2004 (25.06.2004)
Applicant HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denotes a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date

Priority application No.

Country or regional Office
or PCT receiving OfficeDate of receipt
of priority document

25 June 2004 (25.06.2004)

10 2004 030
885.3

DE

28 April 2005 (28.04.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Castillo Kathy

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Facsimile No. +41 22 338 89 70

Telephone No. +41 22 338 9223

TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL EN MATERIA DE PATENTES

De la OFICINA INTERNACIONAL

PCT

Notificación concerniente al envío o transmisión del Documento de prioridad

(Instrucciones Administrativas PCT, sección 411)

A:

HENKEL KGAA
SEMRAU, Markus
VTP Patente
40191 Düsseldorf
ALEMANIA

Fecha de envío (día/mes/año): 04 de mayo de 2005 (04.05.2005)	
Referencia del solicitante o del agente: no disponible H 06417 WO	NOTIFICACIÓN IMPORTANTE
Solicitud Internacional N°: PCT/EP 2005/001752	Fecha de presentación (día/mes/año): 19 de febrero de 2005 (19.02.2005)
Fecha de publicación Internacional (día/mes/año):	Fecha de prioridad (día/mes/año): 25 de junio de 2004 (25.06.2004)
Solicitante: HANS SCHWARTZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG	

- Por medio de este formulario, que reemplaza cualquier notificación concerniente a envío o transmisión de documentos de prioridad realizada previamente, se notifica al solicitante de la fecha de recepción por la Oficina Internacional del(los) documento(s) que se refieren a la(s) solicitud(es) anterior(es) cuya prioridad es reclamada. En tanto no aparezca un asterisco próximo a la fecha de recepción o las letras "NR" en la columna derecha, el documento de prioridad concerniente ha sido enviado o transmitido al Organismo Internacional, en cumplimiento de la PCT 17.1(a) o (b).
- (si corresponde) Las letras "NR" que aparezcan en la columna derecha indican un documento de prioridad que, a la fecha de envío de este formulario, aún no ha sido recibido por la Oficina Internacional según la regla 17.1(a) o (b). Cuando, según la regla 17.1(a), el documento de prioridad debe ser enviado por el solicitante a la Oficina receptora o al Organismo Internacional pero el solicitante no realizó el envío del documento de prioridad en el plazo correspondiente a tal regla, el solicitante debe dirigir su atención a la regla 17.1(c), la que establece que ninguna Oficina designada no debe hacer caso omiso de la reivindicación de prioridad concerniente antes de dar al solicitante una oportunidad, antes de entrar en la fase nacional, de suministrar el documento de prioridad dentro de un plazo razonable con las circunstancias.
- (si corresponde) Un asterisco que aparece próximo a la fecha de recepción, en la columna de la derecha, denota un documento de prioridad enviado o transmitido a la Oficina Internacional que no cumple con la regla 17.1(a) o (b) (el documento de prioridad fue recibido después del plazo prescrito en la regla 17.1(a) o el requerimiento de preparar y transmitir el documento de prioridad fue suministrado a la Oficina receptora luego del plazo aplicable según la regla 17.1(b). Sin embargo, en tanto el documento de prioridad no es suministrado en concordancia con la regla 17.1(a) o (b), el Organismo Internacional no transmitirá un copia del documento a las oficinas designadas, para su consideración. En caso de que la Oficina designada no acepte tal copia como documento de prioridad, la regla 17.1(c), establece que un organismo no designado debe pasar por alto la reivindicación de prioridad antes de dar al solicitante una oportunidad, al entrar en la fase nacional, de suministrar el documento de prioridad en un plazo razonable con las circunstancias.

Fecha de Prioridad	Solicitud de Prioridad	País u Oficina Regional u Oficina receptora del PCT	Fecha de Recepción o del Documento de Prioridad
25 de junio de 2004 (25.06.2004)	10 2004 030 883.3	DE	29 de abril de 2005 (29.04.2005)

La Oficina Internacional de WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Ginebra 20, Suiza Facsimil N°: (41-22) 22.740.14.35 Formulario PCT/IB/304 (enero 2004)	Funcionario autorizado: Castillo Kathy Facsimil N° (41.22) 338.89.70 Teléfono N°: +41-22 338 9223
---	--



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

[4]

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [4]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [4]
- ◆ Descripción de la invención [4]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes [4]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [4]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

21 DIC. 2006

Fecha

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: Info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

265

Bogotá,
2020

Doctor(a)
PATIÑO LEYVA LUIS
Apoderado(a) y/o Representante de
KENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

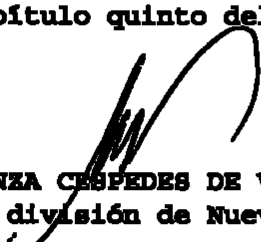
REFERENCIA	Radicación No.	06 127979
	Solicitud internacional	PCT/EP2005/001752
	Fecha inicio fase nacional	25/01/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	1512

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento, y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.
2. Debe aclarar el nombre del solicitante, por cuanto la publicación internacional difiere del petitorio presentado en fase nacional.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPÉDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 02 FEB 2007
adpa10