



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 005 263 T2** 2007.12.20

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 488 774 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 220/56** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 005 263.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 253 308.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **03.06.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.03.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.12.2007**

(30) Unionspriorität:

479079 P 17.06.2003 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US

(72) Erfinder:

**Creamer, Marianne Patricia, Warrington
Pennsylvania 18976, US; Greene, Lester William
Jr., Willow Grove Pennsylvania 19090, US; Kar, Ari
Kenneth, Warrington Pennsylvania 18976, US;
Wang, Miao, Schwenksville PA 19473, US**

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(54) Bezeichnung: **Polymerzusammensetzung und Verfahren zur Polymerherstellung**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Zusammensetzungen zum Behandeln und Modifizieren von Haar. Insbesondere ist diese Erfindung auf Styling- und Konditionierzusammensetzungen zum Modifizieren und Fixieren von Haar, umfassend ein oder mehrere Lösungspolymere, ein Verfahren zur Herstellung der Polymere und ein Verfahren für die Verwendung der Zusammensetzungen zum Modifizieren, Konditionieren und Fixieren von Haar gerichtet. Die Erfindung setzt Polymere ein, die Nutzen besitzen, wenn sie in Zusammensetzungen und Formulierungen enthalten sind, die auf eine Verwendungsumgebung, einschließlich Haut und Haar eines Säugers, angewandt werden.

[0002] Haar kehrt gewöhnlich zu seiner anfänglichen Gestalt oder Lage zurück und stellt diese wieder her, nachdem es chemisch und/oder physikalisch modifiziert wurde, so daß es eine Form beispielsweise nicht gut beibehält. Haarstyling- und -fixierprodukte helfen bei der Erzeugung und Herstellung chemisch interaktiver Kräfte zwischen Haarfasern, einschließlich denen, die beispielsweise die angrenzenden Haare mit Haftung versehen, so daß sie eine besondere Gestalt oder Konfiguration erreichen und beibehalten können, wenn das Polymer aufgebracht wird, trocknet und mit dem Haar eine Weile in Kontakt bleibt. In der Vergangenheit haben Haarsprays den Markt für Stylinghilfsmittel aufgrund der leichten Verwendung, des guten Stylings und der einfachen Anwendung dominiert. Pumphaarsprays, Kohlenwasserstoffaerosole und Kohlendioxidaerosole sind drei Hauptarten von Sprays. Bei Haarsprays wurden jedoch größtenteils Treibmittel und Alkohol als Hauptkomponenten verwendet, die als flüchtige organische Verbindungen (VOC) gelten.

[0003] Regierungsvorschriften erfordern regelmäßig niedrigere zulässige VOC-Niveaus, und die chemische Industrie hat reagiert, indem sie die VOC ihrer Produkte verringert hat. In den meisten Fällen führt dies zu einer Zunahme des Wassergehalts der Formel. Die Zunahme des Wassergehalts erzeugt jedoch viele Probleme, wie Harzlöslichkeit, erhöhte Viskosität, Verlust der Haltekraft, erhöhtes anfängliches Lockenherabhängen und Klebrigkeit. Außerdem kann die Zunahme des Wassergehalts von Haarspray ebenso Korrosion und Lösungsmittel/Treibmittelinkompatibilität in Aerosolformulierungen verursachen. Daher haben nicht-aerosol- und wasser-basierende Stylinghilfsmittelprodukte, wie Stylinggel, Glasur, Sprühschaum, Stylingcreme und Wachse, und Stylinglotionen Haarsprays nach und nach ersetzt.

[0004] In Haarfixiermittel eingemischte Polymere stellen kein adäquates Gleichgewicht zwischen widersprüchlichen Erfordernissen eines wasserresistenten/wasserunempfindlichen Charakters für gute Lockenbeständigkeit bei hohem Nässe- und Feuchtigkeitsgehalt gegenüber einem hygroskopischen/wasserempfindlichen Charakter für schnelle und vollständige Entfernung des Polymers aus dem Haar, wenn es mit Wasser gespült wird, bereit. Die meisten Haarfixierpolymere wurden so gestaltet, daß sie in Alkohol oder Treibmitteln löslich sind, und typischerweise weisen solche Polymere in Wasser eine schwache Löslichkeit auf. Die Leistung des Polymers als Fixiermittel wird jedoch ebenso beeinflusst (typischerweise eine ungünstige oder schädliche Wechselwirkung), wenn Wasser in die Haarfixierformulierung eingemischt wird. Beispiele, die ein solches Ungleichgewicht veranschaulichen, sind kationische Polymere, wie Polyquaternium-11 und Polyquaternium-4. Die kationischen Polymere sind ausgezeichnete Film-bildende Polymere, aber ihre hohen Substantivitäten für Haar machen sie schwer aus Haar auswaschbar, das mit solchen Polymeren behandelt wurde. Folglich werden anionische und nicht-ionische Polymere am häufigsten als Haarfixiermittel verwendet. Solche Polymere haben jedoch auch Nachteile, die mit ihrer Verwendung als Haarfixiermittel verbunden sind. Anionische Haarfixierpolymere beispielsweise werden aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in Wasser auch als zu hygroskopisch betrachtet und weisen oft schwache Haarformungseigenschaften in Umgebungen mit hoher Feuchtigkeit auf.

[0005] US-Pat. Nr. 6,569,413 B1 offenbart eine kosmetisch akzeptable Fixiermittelzusammensetzung, umfassend 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, basierend auf dem Polymerfeststoffgehalt, eines anionischen Polymers, wobei das anionische Polymer aus 10 bis 80 mol-% 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure oder einem Basenadditionssalz davon und 90 bis 20 mol-% von einem oder mehreren anionischen oder nichtionischen Monomer(en) besteht, und ein Verfahren zum Formen von Haar unter Verwendung der anionischen Polymerzusammensetzung. Sowohl die Polymerzusammensetzung als auch das Verwendungsverfahren des Polymers zur Behandlung von Haar, sollen die widersprüchlichen Erfordernisse von Wasserresistenz für eine gute Lockenbeständigkeit bei hoher Feuchtigkeit gegenüber Wasserempfindlichkeit für schnelle und vollständige Entfernung des Polymers aus dem Haar, wenn es mit Wasser gespült wird, ausgleichen. Die Polymere verlieren jedoch an Klarheit, wenn sie in Haarbehandlungen (einschließlich z. B. Haarfixiermittel, Haarkonditionierer) formuliert werden, und sind mit bestimmten Verdickungsmitteln, einschließlich Polycarbonsäuren und Carbomeren, schlecht kompatibel, was zu verringerten und/oder instabilen Viskositäten der Formulierung führt. Die Polymere haben ebenso unerwünschte Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, unerwünschte Haarmodifikationseigenschaften, einschließlich einer Veränderung der Haartextur, wobei der Anwender in bezug auf die Punkte

Haartextur und Polymerflockung nach der Abscheidung auf dem Haar eher ein kratziges als ein seidiges Gefühl erhält.

[0006] Die Erfinder verwendeten zum Modifizieren von Haar multifunktionelle Polymere. Die erfundenen Polymere haben ein ausgezeichnetes Gleichgewicht in bezug auf Wasserresistenz gegenüber Wasserempfindlichkeit, gute Farbstabilität und gute Wasserstabilität, die Polymere flocken nach dem Aufbringen auf das Haar nicht aus, die Polymere sind kompatibel, wenn sie mit Additiven, umfassend Neutralisationsmittel, oberflächenaktive Mittel und Verdickungsmittel, kombiniert werden. Die Polymere weisen unerwartete Klarheit auf, haben in Formulierungen stabile Viskositäten, wenn sie mit einem oder mehreren Additiven kombiniert werden, und sind weder von einem besonderen Neutralisierungsmittel noch einer Kombinationsfolge mit Additiven abhängig, wenn die Polymere formuliert werden. Die Polymere werden zur Herstellung von Haarformulierungen, die klar und nicht trüb sind, und Haarformulierungen, die über die Zeit hinweg stabile Viskositäten aufweisen und mit Formulierungsadditiven, einschließlich Neutralisationsmitteln, oberflächenaktiven Mitteln und Verdickungsmitteln, einschließlich Polycarbonsäuren (z. B. Poly(acrylsäure) pAA) und Carbomere (z. B. CarbopolTM, erhältlich von B. F. Goodrich), kompatibel sind, verwendet. Die Erfinder entdeckten, daß das Kompatibilitätsproblem mit bestimmten Rheologiemineralisatoren, das Klarheitsproblem der Polymere in Formulierungen und das Formulierungviskositätsstabilitätsproblem, die alle mit anionischen Lösungspolymeren, die im Stand der Technik bekannt und oben beschrieben sind, verbunden sind, gelöst werden, indem erfolgreich kleine Mengen eines oder mehrerer säureenthaltender Monomere in Lösungspolymeren, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, eingeschlossen werden. Die Zugabe kleiner Mengen eines oder mehrerer säureenthaltender Monomere zu den Lösungspolymeren verbessert unerwartet die Klarheit solcher Polymere in Formulierungen. Überdies verbessert auch die Zugabe kleiner Mengen säureenthaltender Monomere zu bestimmten Copolymeren, die in der Technik bekannt sind, unerwartet die Klarheit solcher Polymere in Formulierungen. Die in der Erfindung verwendeten Polymere, einschließlich ausgewählte Copolymere, Terpolymere, Tetrapolymere, und andere Lösungspolymeren, in die eine Vielzahl von Monomeren eingemischt sind, haben einzigartige Eigenschaften, die in anionischen Lösungscopolymeren, die im Stand der Technik gelehrt werden, nicht erlangt werden können, einschließlich Acrylamid/2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure- (AM/AMPSTM-, AMPSTM ist von Lubrizol Corp. erhältlich) und Methacrylsäure/2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure- (MAA/AMPSTM-) Copolymere. Die Erfinder stellen ein Verfahren zur Herstellung der Polymere und ein Verfahren zum Einmischen der Lösungspolymeren in Zusammensetzungen und Formulierungen zum Behandeln und Modifizieren von Haar bereit. Die Erfindung stellt ein Verfahren zum Modifizieren von Haar unter Verwendung der hierin beschriebenen Lösungspolymeren bereit.

[0007] Folglich setzt die Erfindung eine multifunktionelle Polymerzusammensetzung ein, umfassend ein Copolymer, umfassend als monomere Einheiten: (a) 50 bis 89,9 Gew.-% Acrylamid und (b) 10 bis 40 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und Salze davon; wobei von zwischen 0,1 bis 5 Gew.-% von einem oder mehreren säureenthaltenden, ethylenisch ungesättigten Monomer(en) in das Copolymer eingemischt wird. Gemäß einer Ausführungsform stellt die Zugabe von einem oder mehreren säureenthaltenden, ethylenisch ungesättigten Monomer(en) eine klare, nicht trübe Zusammensetzung bereit, die eine stabile Viskosität aufweist und mit verschiedenen Additiven, einschließlich Neutralisationsmitteln, oberflächenaktiven Mitteln und wässrigen Verdickungsmitteln, kompatibel ist.

[0008] Die Erfindung kann ein Verfahren zur Herstellung einer multifunktionellen Polymerzusammensetzung verwenden, umfassend die Schritte: (a) Herstellen eines Copolymers, umfassend als polymerisierte monomere Einheiten (i) 50 bis 89,9 Gew.-% von einem oder mehreren, ethylenisch ungesättigten Monomer(en) und (ii) 10 bis 40 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und Salze davon; wobei 0,1 bis 5 Gew.-% von einem oder mehreren säureenthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomer(en) in das Copolymer eingemischt werden; und (b) Neutralisieren des Polymers mit einer Base, wobei gegebenenfalls kein ethoxyliertes Aminneutralisationsmittel verwendet wird.

[0009] „Anionisches Monomer“ bezieht sich auf ein Monomer, wie hierin definiert, das eine negative Nettoladung über einem bestimmten pH-Wert besitzt. Repräsentative anionische Monomere umfassen Basenadditionssalze von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, Sulfopropylacrylat oder -methacrylat oder andere wasserlösliche Formen dieser oder andere polymerisierbare Carbon- oder Sulfonsäuren, sulfomethyliertes Acrylamid, Phosphoethyl(meth)acrylamid, Allylsulfonat, Styrolsulfonsäure, Natriumvinyulsulfonat und dergleichen.

[0010] „Monomer“ bezieht sich auf irgendeine ethylenisch ungesättigte Gruppe, einschließlich polyethylenisch ungesättigte Gruppen einer Verbindung, einschließlich Allyl-, Vinyl- und Acrylgruppen. Das Monomer kann anionisch, kationisch oder nicht-ionisch sein. Der Ausdruck „andere“ Monomere umfaßt weitere anioni-

sche, kationische, nicht-ionische und hydrophobe Monomere, die zur Herstellung von in der Erfindung verwendeten Polymeren verwendet werden. Der Ausdruck „hydrophob“ bezieht sich auf monoethylenisch ungesättigte Monomere, die unter Emulsionspolymerisationsbedingungen eine niedrige Wasserlöslichkeit aufweisen, wie in US-Patent Nr. 5,521,266 beschrieben.

[0011] „Nicht-ionisches Monomer“ bezieht sich auf ein Monomer, wie hierin definiert, das elektrisch neutral ist. Repräsentative nicht-ionische, wasserlösliche Monomere umfassen Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, t-Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, Alkyl(meth)acrylate, wie Methyl(meth)acrylat, Butylacrylat und Ethylacrylat, Vinylmonomere, wie Ethylen, Styrol, Divinylbenzol, Diisobutylethylen, Vinylacetat und N-Vinylpyrrolidon, und Allylmonomere, wie Allyl(meth)acrylat. „Kationisches Monomer“ bezieht sich auf ein Monomer, wie hierin definiert, das eine positive Nettoladung unter einem bestimmten pH-Wert besitzt. Repräsentative kationische, wasserlösliche Monomere umfassen quartäre Ammoniumsalze von Amin-funktionalisierten Monomeren, wie Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, Tributylammoniummethyl(meth)acrylat TBAEMA, DMAEMA, DMAPMAM, Diallyldimethylammoniumchlorid DADMAC, Methylacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid MAPTAC, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid AP-TAC, N-Vinylpyrrolidon, Polyquaternium-11 und Polyquaternium-4.

[0012] Der Ausdruck „säureenthaltendes Monomer“ bezieht sich auf ethylenisch ungesättigte Monomere, enthaltend Carbonsäure-, Phosphonsäure-, Phosphinsäure-, Sulfinsäure- und Sulfonsäuregruppen. Geeignete Beispiele umfassen (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Vinylphosphonsäure und Vinylsulfonsäure.

[0013] Wie hierin verwendet, bezieht sich der Ausdruck „Salze“ auf das ionische Salz, das aus der Reaktion einer Carbonsäure-, Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppe ($-C(O)OH$, $-P(O)OH$, $-S(O)OH$) mit einer Base resultiert. Geeignete Basen umfassen Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Metall- und Quartärammoniumhydroxide, -carbonate und -bicarbonate; Ammoniak; primäre, sekundäre und tertiäre organische Amine. Repräsentative Alkali-, Erdalkali- und Metallsalze umfassen Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Zink. Geeignete Amine umfassen Methylamin, Ethylamin, ethoxylierte Amine, Diethylamin, Triethylamin, Pyridin, Piperidin, Ethanolamin, Piperazin, Aminoethylpropanol, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin. Der Ausdruck „Salze“ bezieht sich ebenso auf das ionische Salz, das aus der Reaktion eines Amins ($-NH_2$), einschließlich Amide ($-CONH_2$), mit einer Säure resultiert. Geeignete Säuren umfassen Salzsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäuren, Essigsäure, (Meth)acrylsäure, Zitronensäure, Sulfonsäuren und Schwefelsäure.

[0014] Wie hierin verwendet, bezieht sich der Ausdruck „Copolymer“ auf Polymerzusammensetzungen, enthaltend Einheiten von zwei oder mehr unterschiedlichen Monomeren, bezieht sich der Ausdruck „Terpolymer“ auf Polymerzusammensetzungen, enthaltend Einheiten von drei oder mehr unterschiedlichen Monomeren, und bezieht sich der Ausdruck „Tetrapolymer“ auf Polymerzusammensetzungen, enthaltend Einheiten von vier oder mehr unterschiedlichen Monomeren. Eine Vielzahl geeigneter monomerer Einheiten wird gemäß der Erfindung nutzbringend eingesetzt.

[0015] Wie hierin verwendet, haben die folgenden Ausdrücke die angegebenen Definitionen, sofern der Kontext nicht deutlich etwas anderes angibt. Der Ausdruck „Alkyl(meth)acrylat“ bezieht sich entweder auf den entsprechenden Acrylat- oder Methacrylatester; ebenso bezieht sich der Ausdruck „(Meth)acryl“ entweder auf Acryl- oder Methacrylsäure und die entsprechenden Derivate, wie Ester oder Amide. Alle Prozentangaben, auf die Bezug genommen wird, werden in Gewichtsprozent (Gew.-%), basierend auf dem Gesamtgewicht des Polymers oder der damit verbundenen Zusammensetzung, ausgedrückt, sofern nicht anders angegeben. Die folgenden Abkürzungen werden hierin verwendet: g = Gramm; ppm = Teile pro Million, bezogen auf das Gewicht/Volumen. Sofern nicht anders angegeben, sind die angegebenen Bereiche als einschließlich und kombinierbar zu verstehen, und die Temperaturen sind in Grad Celsius ($^{\circ}C$) angegeben.

[0016] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere haben typischerweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) für das Hauptkettenpolymer von 200 bis 800.000, einschließlich 2.000 bis 300.000 und 200.000 bis 300.000. Die gewichtsmittleren Molekulargewichte für das Hauptkettenpolymer basieren auf der Gelpermeationschromatographie-Analyse (GPC-Analyse) der wässrigen Phase unter Verwendung bekannter Polymerstandards, die für die involvierten Polymerzusammensetzungen geeignet sind; die Polymere werden vor der Bestimmung des Molekulargewichts des Hauptkettenpolymers Hydrolyse (zur Säureform) unterzogen. Lösungspolymere mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von weniger als 100.000 werden nutzbringend

gend als Haarfixiermittel eingesetzt und in Form von Aerosolen aufgebracht.

[0017] Polymere, die gemäß der Erfindung nutzbringend eingesetzt werden, können durch konventionelle Lösungspolymerisation hergestellt werden. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die Polymere als Lösungspolymere durch ein Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt, einschließlich den in US-Patent Nr. 4,401,650; 4,578,267; 4,859,458 und 4,973,409 offenbarten und beschriebenen Verfahren. Gemäß einer einzelnen Ausführungsform werden die Polymere hergestellt, indem die Lösungspolymerisationsbedingungen optimiert werden, einschließlich Situationen, in denen die Polymerisationskinetiken nicht vorteilhaft sind und wenn säureenthaltende Monomere in Kombination mit 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und Salzen davon verwendet werden.

[0018] Gemäß einer einzelnen Ausführungsform wird in Erwägung gezogen, daß Emulsionspolymere gemäß Polymerisationsverfahren, umfassend die in den US-Patenten Nr. 4,427,836; 4,469,825; 4,594,363; 4,677,003; 4,920,160 und 4,970,241 offenbarten, hergestellt werden können und ebenso beispielsweise durch in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 267 726; EP 0 331 421; EP 0 915 108 und US-Patenten Nr. 4,910,229; 5,157,084; 5,663,213 und 6,384,104 offenbarten Polymerisationstechniken hergestellt werden.

[0019] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere umfassen als polymerisierte Einheiten 0,1 bis 5 % von einem oder mehreren anderen ethylenisch ungesättigten, säureenthaltenden Monomer(en), einschließlich monoethylenisch ungesättigte (C_3 - C_6)Carbonsäuremonomere. Geeignete monoethylenisch ungesättigte (C_3 - C_6)Carbonsäuremonomere umfassen monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuremonomere. Beispielsweise umfassen monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren Acrylsäure (AA), Methacrylsäure (MAA), α -Ethacrylsäure, β , β -Dimethylacrylsäure, Vinyl-essigsäure, Allylessigsäure, Ethylidinessigsäure, Propylidinessigsäure, Crotonsäure und Alkali- und Metallsalze davon. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuremonomere umfassen beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure und Alkali- und Metallsalze davon. Gemäß einer Ausführungsform sind die monoethylenisch ungesättigten (C_3 - C_6)Carbonsäuremonomere aus einem oder mehreren von Acrylsäure und Methacrylsäure ausgewählt. Andere geeignete ethylenisch ungesättigte, säureenthaltende Monomere umfassen 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Styrolphosphonsäure.

[0020] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere umfassen als polymerisierte Einheiten 50 bis 89,9 %, einschließlich 60 bis 75 %, von einem oder mehreren copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomer(en). Geeignete copolymerisierbare Monomere umfassen beispielsweise Butadien, Acrylnitril, Ethylen, Di-isobutylethylen, 2-Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxybutylmethacrylat; Styrol, Vinyltoluol, t-Butylstyrol, Isopropylstyrol und p-Chlorstyrol; Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylcaprolat; Acrylnitril, Methacrylnitril, Butadien, Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylpyrrolidon, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (C_1 - C_{20})Alkyl(meth)acrylate, Poly(alkylenoxid)di(meth)acrylate, Amide ethylenisch ungesättigter (C_3 - C_6)Carbonsäuren, Amide ethylenisch ungesättigter (C_3 - C_6)Carbonsäuren, die am Stickstoff durch ein oder zwei (C_1 - C_4)Alkylgruppen substituiert sind, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, Quartärammoniumsalze von Acrylamid, (3-Acrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid, (3-Methacrylamidopropyl)-trimethylammoniumchlorid, Quartärammoniumsalze von (Meth)acrylatesteren (wie 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat, 2-(Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethyl-N-methylacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammoniumbetain, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat (DMAEMA), MAPTAC, APTAC, TBAM, TBAEMA, DMADMAM, N,N-Dimethylamino-N-dimethyl(meth)acrylamid (DMADMAM) und N,N-Dimethyl-N-acrylamidopropyl-N-(3-sulfopropyl)-ammoniumbetain.

[0021] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere umfassen als polymerisierte Einheiten 10 bis 40 % 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und Salze davon. Weitere geeignete copolymerisierbare Monomere umfassen beispielsweise 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und Salze davon, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und Salze davon, 3-Methacrylamido-2-hydroxypropan-sulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propan-sulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethylacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid und deren entsprechende Metallsalze.

[0022] Andere Monomere, die nutzbringend in den in der Erfindung verwendeten Lösungspolymeren eingesetzt werden, umfassen nicht-ionische oberflächenaktive Monomere, die langkettige hydrophobe Alkylgruppen in das Polymer einbringen, beispielsweise wie (C_8 - C_{20})Alkyl(meth)acrylatmonomere (beispielsweise Laurylmethacrylat) und (C_8 - C_{20})Alkoxy(meth)acrylatpoly(alkylenglycol)monomere, ein oder mehrere nicht-ionische oberflächenaktive Vinylmonomere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Akryl- oder Methacrylsäu-

reester eines C_{12} - C_{24} -Alkylmonoethers eines Polyalkylenglycols mit mindestens 2 Oxyalkyleneinheiten darin, einschließlich die mit mindestens 6 bis 70 Oxyalkyleneinheiten. Ebenso umfaßt sind die oberflächenaktiven Acrylat- und Methacrylatester, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Alkylphenoxypoly(ethylenoxy)ethylacrylaten und -methacrylaten; Alkoxy-poly(ethylenoxy)ethylacrylaten und -methacrylaten; wobei die Ethylenoxyeinheit aus etwa 6-70 besteht. Solche Monomere können durch die allgemeine Formel $H_2C=C(R)-C(O)-O(CH_2CH_2O)_nR'$ definiert werden, worin R H oder CH_3 ist, wobei letzteres bevorzugt ist, n mindestens 2 ist und vorzugsweise einen durchschnittlichen Wert von mindestens 6, bis zu 40 bis 60 und sogar 70 bis 100 aufweist, und R' eine hydrophobe Gruppe, beispielsweise eine Alkylgruppe oder eine Alkylphenylgruppe mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen oder mit durchschnittlich 12 bis 24 oder mehr Kohlenstoffatomen, ist. Andere geeignete Monomere umfassen oberflächenaktive Vinyl monomere, die Säureester bestimmter nicht-ionischer oberflächenaktiver Alkohole sind. Solche oberflächenaktiven Ester sind in der Technik bekannt. Beispielsweise beschreiben Junas et al., US-Pat. Nr. 3,652,497, die Verwendung von Alkylphenoxypoly(ethylenoxy)ethylacrylaten bei der Herstellung verschiedener anderer polymerer oberflächenaktiver Verdickungsmittel. Dickstein, US-Pat. Nr. 4,075,411, beschreibt verschiedene Verfahren zur Herstellung solcher oberflächenaktiver Vinylester, einschließlich der säurekatalysierten Kondensation kommerziell erhältlicher nichtionischer oberflächenaktiver Polyoxyalkylenalkohole, wie Alkylphenoxypoly(ethylenoxy)ethylalkohol und Blockpolymerglycole mit Acryl-, Methacryl-, Croton-, Malein-, Fumar-, Itacon- oder Aconitsäure. Alternative Veresterungsverfahren, umfassend Alkoholyse und Umesterung, sind ebenso beschrieben. Andere geeignete oberflächenaktive Vinylester können aus Monoethern gemischter oder heteropolymerer Ethylenoxypropylenoxy-butylenoxypolyglycole hergestellt werden, wie in Patton, US-Pat. Nr. 2,786,080 beschrieben. Weitere oberflächenaktive Alkohole, die zur Verwendung hierin verestert werden können, sind in „McCutcheon's Detergents and Emulsifiers" 1973, nordamerikanische Auflage, Allured Publishing Corp., Ridgewood, N.J. 07450 angegeben.

[0023] Gegebenenfalls umfassen die Lösungspolymere eine kleine Menge (0,01 bis 5 Gew.-%) mindestens eines polyethylenisch ungesättigten Monomers, für die Funktion als Vernetzungsmittel und zur Bereitstellung eines Polymers mit einer Netzwerkstruktur. Ein oder mehrere polyethylenisch ungesättigte Monomere können mit den Monomeren während des Polymerisationsverfahrens kombiniert oder können nach der Polymerisation der Monomere zugegeben werden. Geeignete Beispiele umfassen Allylmethacrylat (ALMA), Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA), Butylenglycoldimethacrylat (BGDMA), Diallylphthalat (DAP), Methylenbisacrylamid, Pentaerythritoldi-, -tri- und -tetraacrylate, Divinylbenzol, Polyethylenglycoldiacrylate, Bisphenol Adiacrylate und Kombinationen davon. Andere geeignete Vernetzungsmonomere umfassen Glycidylmethacrylat GMA, N-Methylolacrylamid MOA und 2-(Acetoacetoxy)ethylmethacrylat AAEM. Niedrige Gehalte der polyethylenisch ungesättigten Monomere sind bevorzugt, da Gehalte von mehr als etwa 5 Gew.-% zur Übervernetzung des Polymers neigen oder eine solche Polymernetzwerkstruktur bereitstellen, die ihre Wirksamkeit in der Erfindung merklich verringert.

[0024] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das Polymer eine Copolymerzusammensetzung, umfassend als polymerisierte monomere Einheiten: (a) 50 bis 89,9 Gew.-% von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomer(en), ausgewählt aus Acrylnitril, Ethylen, Vinylacetat, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, (C_1-C_{20}) Alkyl(meth)acrylaten, Poly(alkylenoxid)di(meth)acrylaten, Amiden von ethylenisch ungesättigten (C_3-C_6) Carbonsäuren, Amiden von ethylenisch ungesättigten (C_3-C_6) Carbonsäuren, die am Stickstoff durch eine oder zwei (C_1-C_4) Alkylgruppen substituiert sind, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, Quartärammoniumsalzen von Acrylamid, (3-Acrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid, (3-Methacrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid, Quartärammoniumsalzen von (Meth)acrylatestern (wie 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat), 2-(Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethyl-N-methylacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammoniumbetain, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat (DMAEMA), N,N-Dimethylamino-N-dimethyl(meth)acrylamid (DMADMAM) und N,N-Dimethyl-N-acrylamidopropyl-N-(3-sulfopropyl)-ammoniumbetain und N,N-Dimethyl-N-acrylamidopropyl-N-(3-sulfopropyl)-ammoniumbetain; und (b) 10 bis 40 Gew.-% eines Monomers, ausgewählt aus 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und Salzen davon, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und Salzen davon, 3-Methacrylamido-2-hydroxypropan-sulfonsäure und Salzen davon, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propan-sulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinyl-sulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethylacrylamid und Sulfomethylmethacrylamid und 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und deren entsprechenden Salzen; und eingemischt in das Copolymer von zwischen 0,1 bis 5 Gew.-% von einem oder mehreren säureenthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomer(en), ausgewählt aus einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten (C_3-C_6) Carbonsäuremonomer(en).

[0025] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere haben gegenüber den in US-Pat. Nr.

6,569,413; 4,859,458; 4,578,267 und 4,401,650 beschriebenen Polymeren zahlreiche Vorteile. Alle Veröffentlichungen des Standes der Technik beschreiben AM/AMPSTM-Copolymere (AMPSTM ist von Lubrizol Corp. erhältlich), die mit basischen Verbindungen, einschließlich Basenadditionssalzen und ethoxylierten Fettaminen, neutralisiert wurden. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere unterscheiden sich im Vergleich zu Copolymeren des Standes der Technik signifikant hinsichtlich ihrer Molekulargewichtsverteilungen, Polymermorphologie, Polymereigenschaften und des Verfahrens, durch das sie hergestellt werden. Polymere, hergestellt gemäß den und beschrieben in den letzten drei Veröffentlichungen, sind gute Haarkonditionierer, aber schwache Haarfixiermittel. Die für die Erfindung hergestellten Polymere sind andere, als die Polymere, gemäß und beschrieben in US-Patent Nr. 6,569,413. Die Kompatibilität der in der Erfindung verwendeten Polymere in Verdickungsmitteln, einschließlich Polycarbonsäuren und Carbomeren, wie CarbopolTM, ist besser als bei vergleichbaren anionischen Copolymeren, wie AM/AMPSTM- und MAA/AMPSTM-Copolymeren. In der vorliegenden Erfindung werden multi-funktionelle Lösungspolymere verwendet, die beim Modifizieren von Haar nützlich sind, wobei die Polymere, die ein ausgezeichnetes Gleichgewicht von Nässe- (Wasser-) Beständigkeit gegenüber Wasserempfindlichkeit aufweisen, die Polymere, die gute Farbstabilität, gute Wasserstabilitäten aufweisen, die Polymere, die nach dem Aufbringen nicht ausflocken, und die Polymere, die mit Verdickungsmitteln, einschließlich Polyacrylsäure, Polycarbonsäuren und Carbomeren, wie CarbopolTM, kompatibel sind, klare, nicht trübe Haarformulierungen mit über die Zeit stabilen Formulierungsviskositäten bereitstellen. Überdies stellen die Formulierungen eine glatte Beschichtung auf dem Haar bereit, stellen sie besser Haftung an Haarfollikel und Hautoberflächen bereit, und verbessern die Glätte und den Glanz des mit den in der Erfindung verwendeten Polymeren behandelte Haare. Die Erfinder entdeckten, daß die Formulierungskompatibilitäts-, -klarheits- und -viskositätsstabilitätsprobleme, die mit anionischen Emulsionspolymeren des Standes der Technik verbunden sind, gelöst werden, indem kritische Mengen von einem oder mehreren säureenthaltenden Monomer(en) in dem Polymer genutzt werden. Die in der Erfindung verwendeten Polymere werden zur Herstellung von Haarformulierungen verwendet, die klare, nicht trübe Haarformulierungen mit über die Zeit stabilen Viskositäten sind, und die mit Formulierungsadditiven, einschließlich Neutralisationsmitteln, oberflächenaktiven Mitteln und Verdickungsmitteln, wie Polycarbonsäuren und Carbomeren, umfassend beispielsweise CarbopolTM, kompatibel sind. Die Erfinder haben entdeckt, daß das Kompatibilitätsproblem mit bestimmten Rheologiemodifikatoren und das Viskositätsstabilitätsproblem, die beide mit anionischen Lösungspolymeren in Verbindung stehen, die im Stand der Technik bekannt und oben beschrieben sind, unerwartet gelöst wird, indem erfolgreich kleine Mengen von einem oder mehreren Säuremonomer(en) in Lösungspolymere, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, eingeschlossen werden.

[0026] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Lösungspolymere unterscheiden sich im Vergleich zu den anionischen Lösungs-AMPSTM-Homopolymeren und den Copolymeren AM/AMPSTM und MAA/AMPSTM. Das AMPSTM-Monomer und Salze davon sind für die Haarkonditionierung kritisch, erreichen allein jedoch nicht das erforderliche Gleichgewicht von Konditionierungswirkung gegenüber Haarmodifikationswirkung. Überdies verlieren AM/AMPSTM- und MAA/AMPSTM-Lösungscopolymere an Klarheit, wenn sie in Haarbehandlungen (z. B. umfassend Haarfixiermittel, Haarkonditionierer) formuliert werden, und sind mit bestimmten Verdickungsmitteln, einschließlich Polycarbonsäuren und Carbomeren, schlecht kompatibel, was zu verringerten und/oder instabilen Formulierungsviskositäten führt. Die Polymere weisen ebenso unerwünschte Feuchtigkeitsbeständigkeit, unerwünschte Haarmodifikationseigenschaften auf, umfassend das Modifizieren der Haarstruktur, wobei der Anwender in Bezug auf die Punkte Haarstruktur und Polymerflockung nach der Abscheidung auf dem Haar eher ein kratziges als ein seidiges Gefühl erhält. Die Zugabe kleiner Mengen von einem oder mehreren säureenthaltenden Monomer(en) zu den in der Erfindung verwendeten Lösungspolymeren verbessert unerwartet die Klarheit solcher Polymere in Formulierungen. Überdies verbessert die Zugabe kleiner Mengen säureenthaltender Monomere zu bestimmten in der Technik bekannten Copolymeren ebenso unerwartet die Klarheit solcher Polymere in Formulierungen. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Lösungspolymere weisen keine solchen Einschränkungen auf und erreichen die notwendigen Gleichgewichte von Eigenschaften und Wirkungen, wenn sie auf die Haut und das Haar eines Säugers aufgebracht werden. Säureenthaltende ethylenisch ungesättigte Monomere (acem) reagieren nicht gut mit AMPSTM und führen typischerweise zu Lösungspolymeren mit hohen Gehalten an Restmonomer nach der Polymerisation. Es wurde jedoch entdeckt, daß, wenn kleine Mengen solcher Monomere zu AM/AMPS-Copolymeren zugegeben werden, eine unerwartet verbesserte Klarheit und stabile Viskosität zu beobachten sind. Die in der Erfindung verwendeten Lösungspolymere, AMPSTM/acem/AM und AMPSTM/acem, stellen im Vergleich zu den anionischen Lösungscopolymeren AM/AMPSTM und MAA/AMPSTM und dem AMPSTM-Homopolymer ferner verbesserte Polymerklarheit und stabile Polymerviskositäten bereit. Überdies haben die resultierenden, in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere im Vergleich zu den anionischen Lösungscopolymeren AM/AMPSTM und MAA/AMPSTM unterschiedliche und einzigartige Polymereigenschaften. Die Erfinder haben ebenso entdeckt, daß AM-Copolymere und Copolymere unter Einmischung von AM im Vergleich zu entsprechenden Copolymeren unter Einmischung von AA und MAA mit AMPSTM-Monomeren ausgesprochen einzigartig sind. AM weist ein besseres Initiationsprofil,

bessere Polymerisationskinetiken auf, und das Polymerisationsverfahren stellt Polymere mit vergleichsweise niedrigeren Restmonomergehalten bereit. Das Verfahren zur Herstellung von Lösungspolymeren, die in der Erfindung verwendet werden, stellt im Hinblick auf Zeit, Sicherheit, Betriebskontinuität, Qualitätskontrolle und Polymerleistung im Vergleich zu im Stand der Technik bekannten Lösungspolymeren eine signifikante Verbesserung bereit.

[0027] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Lösungspolymere durch konventionelle Lösungspolymerisationsverfahren, die in der Technik bekannt sind, hergestellt. Beispielsweise können diese Polymere durch Polymerisation von Monomeren, die in einem wässrigen Lösungsmittel gelöst sind, hergestellt werden. Sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Verfahren können verwendet werden.

[0028] Gemäß einer einzelnen Ausführungsform wurde, unter diskontinuierlichen Verfahren zur Herstellung der Polymere, ein unerwartet wirksames Verfahren entdeckt, das sowohl Einzel-/Mehrfachschuß- als auch Stufenzugabeverfahren, die auch als ein Hybridstufenzugabe-/Schußzugabeverfahren bezeichnet werden, kombiniert. Das für die Erfindung verwendete Verfahren stellt eine signifikante Verbesserung im Hinblick auf Zeit, Sicherheit, Betriebskontinuität, Qualitätskontrolle und Polymerleistungsvermögen bereit.

[0029] Gegebenenfalls können die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere auch unter Verwendung bekannter Techniken, beispielsweise Lösungs- (wässrig oder Lösungsmittel), Emulsions-, Lösungsmittelaustausch- (Lösungspolymerisation, gefolgt von Phasenumkehr) oder Suspensionspolymerisation, hergestellt werden; die Polymerisationen können als Coeintrags-, Rückstands-, halb-kontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren durchgeführt werden. Die Polymere können, in Abhängigkeit des speziellen Verfahrens, das zur Durchführung der Polymerisation verwendet wird, statistische oder Blockpolymere sein. Die Polymere können in Lösungsform, beispielsweise als wässrige Lösungen, verwendet werden, oder sie können als feste Materialien, beispielsweise durch Trocknen, einschließlich beispielsweise Sprühtrocknen, isoliert und in Form von Granulaten oder Dispersionsteilchen verwendet werden.

[0030] Konventionelle Mittel für die Initiierung der Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, die sowohl thermische als auch Redoxinitiationssysteme umfassen, werden verwendet. Initiatoren, die für diese Polymerisationen nützlich sind, sind irgendwelche der allgemein bekannten freie Radikale erzeugenden Verbindungen, wie Peroxy-, Hydroperoxy- und Azoinitiatoren. Die Polymerisation von Monomeren wird in einem geeigneten Lösungsmittel und in Gegenwart eines Initiators durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel umfassen beispielsweise Wasser, Dioxan, Ketone, wie 4-Methylbutan-2-on, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol und Xylolisomere, Alkohole, wie Methanol, Isopropanol und Ethanol, und Ether, wie Dioxan. Geeignete Reaktionsinitiatoren umfassen beispielsweise Azo(bis)isobutyronitril (AIBN), organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, Di-t-butylperoxid, Hydroperoxide, wie t-Butylhydroperoxid und t-Amylhydroperoxid, Wasserstoffperoxid, Natriumperborat, Alkalimetallpersulfate und Ammoniumpersulfat. Die Initiatorkonzentration liegt gewöhnlich zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomere, einschließlich 0,1 bis 4 %. Kettenüberträger können ebenso zu der Polymerisationsreaktion zugegeben werden, um das Molekulargewicht des Polymers zu kontrollieren. Geeignete Kettenüberträger umfassen Alkylmercaptane, wie Lauryl(dodecyl)mercaptan, Kohlenstofftetrachlorid, Bromoform, Bromtrichlormethan, langkettige Alkylmercaptane und Thioester, wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Octylmercaptan, Tetradecylmercaptan, Hexadecylmercaptan, Butylthioglycolat, Isooctylthioglycolat und Dodecylthioglycolat; Bisulfite, Phosphonsäure und Salze davon; Hypophosphitsalze, wie Natriumhypophosphit; und Metallsalze von Fe und Cu. Die Kettenüberträger werden in Mengen von bis zu 10 Teilen pro 100 Teile polymerisierbare Monomere verwendet. Die Konzentration des verwendeten Kettenüberträgers beträgt 0 bis etwa 1,0 Gew.-%.

[0031] Wasserlösliche Redoxinitiatoren werden ebenso verwendet. Redoxinitiatoren umfassen beispielsweise Natriumbisulfit, Natriumsulfit, Hypophosphite, Phosphite, Isoascorbinsäure, Natriumformaldehyd-sulfoxylat und Hydroxylamine, die in Kombination mit geeigneten Oxidationsmitteln verwendet werden, wie die oben angegebenen thermischen Radikalketteninitiatoren. Die Redoxinitiatoren werden typischerweise in Mengen von 0,05 bis 10 %, vorzugsweise 0,5 bis 5 %, basierend auf dem Gewicht des gesamten Monomers, vorliegen. Kombinationen von Initiatoren können ebenso verwendet werden.

[0032] Geeignete Oxidationsmittel des Redoxinitiatorsystems umfassen wasserlösliche oxidierende Verbindungen, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, Peroxysäuresalze, Peroxodischwefelsäure und deren Salze, Peroxyestersalze, Ammonium- und Alkalimetallperoxidsalze, Perboratsalze und Persulfatsalze. Geeignete Oxidationsmittel eines Redoxinitiatorsystems umfassen ebenso wasserunlösliche oxidierende Verbindungen, wie beispielsweise Dibenzoylperoxid, t-Butylperoxid, Laurylperoxid, 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN), Alkylhydroperoxide, wie tert-Butylhydroperoxid, tert-Amylhydroperoxid, Pinenhydroperoxid und Cumylhydropero-

xid, t-Butylperoxyneodecanoat und t-Butylperoxypivalat. Verbindungen, die Sauerstoff mit Radikalkettenbildung liefern und keine Peroxide sind, wie Alkalimetallchlorate und -perchlorate, Übergangsmetalloxydverbindungen, wie Kaliumpermanganat, Mangandioxid und Bleioxid, und organische Verbindungen, wie Iodbenzol, können gemäß der Erfindung nutzbringend als Oxidationsmittel eingesetzt werden. Der Ausdruck „wasserunlösliche“ Oxidationsmittel bezeichnet oxidierende Verbindungen mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 20 Gew.-% in Wasser bei 25 °C. Typische Oxidationsmittelgehalte liegen im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 3,0 Gew.-%, einschließlich von 0,02 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% und von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des verwendeten Monomers.

[0033] Geeignete Reduktionsmittel des Redoxinitiatorsystems umfassen reduzierende Verbindungen, wie beispielsweise Schwefelverbindungen, mit einer niedrigen Oxidationszahl, wie Sulfite, Hydrogensulfite, Alkalimetallbisulfite, Ketonaddukte von Bisulfiten, wie Acetonbisulfit, Alkalimetalldisulfite, Metabisulfite und dessen Salze, Thiosulfate, Formaldehydsulfoxylate und dessen Salze, reduzierende Stickstoffverbindungen, wie Hydroxylamin, Hydroxylaminhydrosulfat und Hydroxylammoniumsalze, Polyamine und reduzierende Zucker, wie Sorbose, Fructose, Glucose, Lactose und Derivate davon, Endiole, wie Ascorbinsäure und Isoascorbinsäure, Sulfinsäuren, Hydroxyalkylsulfinsäuren, wie Hydroxymethylsulfinsäure und 2-Hydroxy-2-sulfinessigsäure und deren Salze, Formadinsulfinsäure und deren Salze, Alkylsulfinsäuren, wie Propylsulfinsäure und Isopropylsulfinsäure, Arylsulfinsäuren, wie Phenylsulfinsäure. Der Ausdruck „Salze“ umfaßt beispielsweise Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Zinkionen. Typische Reduktionsmittelgehalte liegen im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 3,0 Gew.-%, einschließlich von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und von 0,025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des verwendeten Monomers.

[0034] Der Metallpromotorkomplex des Redoxinitiatorsystems umfaßt eine wasserlösliche katalytische Metallverbindung in Form eines Salzes und einen Chelatliganden. Geeignete Metallverbindungen umfassen Metallsalze, wie beispielsweise Eisen(II, III)-Salze, wie Eisensulfat, Eisennitrat, Eisenacetat und Eisenchlorid, Kobalt(II)-Salze, Kupfer(I, II)-Salze, Chrom(II)-Salze, Mangansalze, Nickel(II)-Salze, Vanadiumsalze, wie Vanadium(III)-chlorid, Vanadium(IV)-sulfat und Vanadium(V)-chlorid, Molybdänsalze, Rhodiumsalze und Cer(IV)-Salze. Metallverbindungen liegen bevorzugt in Form hydratisierter Metallsalze vor. Typische Gehalte katalytischer Metallsalze, die gemäß der Erfindung verwendet werden, liegen im Bereich von 0,01 ppm bis 25 ppm. Gemische aus zwei oder mehr katalytischen Metallsalzen können gemäß der Erfindung ebenso nutzbringend eingesetzt werden.

[0035] Metallkomplexe, die den Redoxkreislauf in einem Redoxinitiatorsystem fördern, müssen nicht nur löslich sein, sondern müssen geeignetes Oxidations- und Reduktionspotential aufweisen. Allgemein gesprochen, muß das Oxidationsmittel in der Lage sein, die niedrige Oxidationszahl eines Metallpromotorkomplexes zu oxidieren (z. B. $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$), und umgekehrt muß das Reduktionsmittel in der Lage sein, die hohe Oxidationszahl des Metallpromotorkatalysators zu reduzieren (z. B. $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$). Die Wahl eines bestimmten Oxidationsmittels und Reduktionsmittels, die in einem Redoxinitiatorsystem für die Herstellung wässriger Emulsionspolymere aus zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Monomeren nutzbringend eingesetzt werden können, hängt von den Redoxpotentialen der Metallsalze ab. Des weiteren liegt das Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel im Bereich von 0,1 : 1,0 bis 1,0 : 0,1, in Abhängigkeit des Redoxpotentials des eingesetzten Metallsalzes. Um Monomergehalte in einer wässrigen Polymerdispersion, hergestellt aus einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomer(en), effizient zu reduzieren, ist der Chelatligand, der in Kombination mit dem löslichen Metallsalz verwendet wird, vorzugsweise ein mehrzähliger Aminocarboxylatligand mit weniger als sechs Gruppen, der für die koordinative Anlagerung an das Metallsalz zugänglich ist.

[0036] Oxidationsmittel und Reduktionsmittel werden zu dem Reaktionsgemisch typischerweise in separaten Strömen oder als ein einzelner Schuß, vorzugsweise gleichzeitig mit dem Monomergemisch, zugegeben. Die Reaktionstemperatur wird während des Reaktionsverlaufes bei einer Temperatur von weniger als 100 °C gehalten. Bevorzugt ist eine Reaktionstemperatur zwischen 30 °C und 85 °C, vorzugsweise unter 60 °C. Das Monomergemisch kann rein oder als eine Emulsion in Wasser zugegeben werden. Das Monomergemisch kann in einer oder mehreren Zugaben oder kontinuierlich, linear oder nicht, über den Reaktionszeitraum, zugegeben werden, oder Kombinationen davon. Die Art und Menge der Redoxinitiatorsysteme kann in den verschiedenen Stufen der Emulsionspolymerisation gleich oder unterschiedlich sein.

[0037] Gegebenenfalls ist ein anionischer Emulgator in der Polymerisationscharge enthalten, und ein oder mehrere der bekannten nicht ionischen Emulgatoren können ebenso vorliegen. Beispiele anionischer Emulgatoren sind die Alkalimetallalkylarylsulfonate, die Alkalimetallalkylsulfate und die sulfonierten Alkylester. Spezielle Beispiele dieser allgemein bekannten Emulgatoren sind Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumdisec-butylphthalinsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Dinatriumdodecylphenyletherdisulfonat, Dinatrium-n-octadecylsul-

fosuccinamat und Natriumdioctylsulfosuccinat.

[0038] Polymerisationsverfahren zur Herstellung der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere führen im allgemeinen zu einer guten Umwandlung der Monomere zu dem Polymerprodukt. Sind die Restmonomergehalte in dem Polymergemisch für eine bestimmte Anwendung jedoch unerwünscht hoch, können ihre Gehalte durch irgendeines der verschiedenen Verfahren verringert werden. Ein übliches Verfahren zur Verringerung des Restmonomergehaltes in einem Polymergemisch ist die Zugabe eines oder mehrerer Initiatoren oder Reduktionsmittel, die das Einfangen des nicht umgesetzten Monomers unterstützen, nach der Polymerisation.

[0039] Vorzugsweise werden jegliche Zugaben von Initiatoren oder Reduktionsmitteln nach der Polymerisation bei oder unter der Polymerisationstemperatur durchgeführt. Die Initiatoren und Reduktionsmittel, die zur Verringerung des Restmonomergehaltes geeignet sind, sind einem Fachmann allgemein bekannt. Im allgemeinen ist jeder der Initiatoren, der für die Polymerisation geeignet ist, ebenso für die Verringerung des Restmonomergehaltes des Polymergemisches geeignet. Der Gehalt der als Mittel für die Verringerung des Restmonomergehaltes zugegebenen Initiatoren oder Reduktionsmittel sollte so gering wie möglich sein, um die Verunreinigung des Produktes zu minimieren. Im allgemeinen liegt der Gehalt an Initiator oder Reduktionsmittel, die zum Verringern des Restmonomergehaltes zugegeben werden, im Bereich von 0,01 bis 2,0 mol-%, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 mol-%, basierend auf der Gesamtmenge (Mol) an polymerisierbarem Monomer.

[0040] Weitere allgemeine und spezielle Details in bezug auf die Herstellung der Polymere, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, durch Lösungspolymerisation, gefolgt von Phasenumkehr, sind in Progress in Organic Coatings, 29, S. 211 (1996) und Progress in Organic Coatings, 26, S. 207 (1995) zu finden.

[0041] Die Glasübergangstemperatur (T_g) von Polymeren, die gemäß der Erfindung nutzbringend eingesetzt werden, fällt in einen weiten Bereich und wird gemäß der Polymermorphologie einer bestimmten Lösungspolymerzusammensetzung variieren. Die Glasübergangstemperatur („ T_g “) der hierin verwendeten Polymere ist die unter Verwendung der Foxgleichung berechnete ($T.G.$ Fox, Bull. Am. Physics Soc., Band 1, Ausgabe Nr. 3, Seite 123 (1956)). Daß heißt, zur Berechnung der T_g eines Copolymers aus den Monomeren M1 und M2,

$$1/T_g(\text{ber.}) = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2),$$

worin

$T_g(\text{ber.})$ die für das Copolymer berechnete Glasübergangstemperatur ist,

$w(M1)$ die Gewichtsfraktion von Monomer M1 in dem Copolymer ist,

$w(M2)$ die Gewichtsfraktion von Monomer M2 in dem Copolymer ist,

$T_g(M1)$ die Glasübergangstemperatur des Homopolymers von M1 ist,

$T_g(M2)$ die Glasübergangstemperatur des Homopolymers von M2 ist,

wobei alle Temperaturen in °K angegeben sind.

[0042] Die Glasübergangstemperaturen von Homopolymeren sind beispielsweise in „Polymer Handbook“, herausgegeben von J. Brandrup und E. H. Immergut, Interscience Publishers, zu finden.

[0043] Wie hierin verwendet, gibt der Ausdruck „wasserlöslich“, wenn auf Monomere und Polymere angewandt, an, daß sowohl das Monomer als auch das resultierende Polymer eine Löslichkeit von mindestens 1 Gramm pro 100 Gramm Wasser, vorzugsweise mindestens 10 Gramm pro 100 Gramm Wasser und stärker bevorzugt mindestens etwa 50 Gramm pro 100 Gramm Wasser aufweisen. Der Ausdruck „wasserunlöslich“, wenn auf Monomere und Polymere angewandt, bezieht sich auf monoethylenisch ungesättigte Monomere und die resultierenden Polymere, die unter den in US-Patent Nr. 5,521,266 beschriebenen Polymerisationsbedingungen geringe oder sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweisen. Ein wässriges System bezieht sich auf jede Lösung, die Wasser enthält.

[0044] Die in der Erfindung verwendeten Lösungspolymere werden als Zusammensetzungen zur Behandlung von Haar verwendet, indem sie in ein kosmetisch akzeptables Medium in Mengen von 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, einschließlich von 0,5 bis etwa 5 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtpolymerfeststoffgehalt, eingemischt werden.

[0045] Die in der Erfindung verwendeten Polymere können als Zusammensetzungen und Formulierungen in verschiedenen Formen, umfassend Haarspray, Stylinggel, Stylingglasur, Sprühschaum, Stylingcreme, Stylingwachs, Stylinglotion, flüssigen Schaum und Mousse, eingemischt werden. Sie können Wasser und außerdem

jedes kosmetisch akzeptable Lösungsmittel, insbesondere einwertige Alkohole, wie Alkanole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, Isopropanol, Benzylalkohol und Phenylethylalkohol, mehrwertige Alkohole, wie Alkylenglycole, wie Glycerine, Ethylenglycol und Propylenglycol, und Glycoether, wie Mono-, Di- und Tri-ethylenglycolmonoalkylether, beispielsweise Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonomethylether und Diethylenglycolmonomethylether, die einzeln oder in einem Gemisch verwendet werden, enthalten. Diese Lösungsmittel können in Anteilen von bis zu 99,5 Gewichtsprozent, in bezug auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, vorliegen.

[0046] Die in der Erfindung verwendeten Polymere sind in dem einen oder mehreren Additiven, umfassend Verdickungsmittel, Rheologiemodifikatoren, andere Haarfixierpolymere, andere Polymere, Neutralisationsmittel, Feuchthaltemittel, oberflächenaktive Mittel, Konditioniermittel, Silikone, Farbmittel, Farbstoffe, Duftstoffe, natürlich vorkommende Materialien und Konservierungsmittel, enthalten; und können zu jedem Herstellungsstadium der Formulierung neutralisiert werden. Geeignete natürlich vorkommende Materialien umfassen Sojabohnenöl, Cellulose, modifizierte Cellulose, Rizinusöl und Leinsamenöl. Ferner können die Zusammensetzungen und Formulierungen, die Polymere, die in der Erfindung verwendet werden, aufnehmen, ebenso irgendeinen anderen Inhaltsstoff, der normalerweise in Kosmetika verwendet wird, wie Duftstoffe, Farbstoffe (ebenso als Färbemittel und Farbmittel bezeichnet), die die Zusammensetzung selbst oder die Fasern (auch als Follikel bezeichnet) des Haars färben können, Konservierungsmittel, Maskierungsmittel, Verdickungsmittel, Silikone, Weichmacher, Schaumsynergistika, Schaumstabilisatoren, Sonnenfilter, Peptisierungsmittel und ebenso anionische, nicht-ionische, kationische oder amphotere oberflächenaktive Mittel oder Gemische davon, enthalten.

[0047] Haartixiermittelzusammensetzungen und -formulierungen, umfassend die in der Erfindung verwendeten Polymere, werden auf nasses oder trockenes Haar durch Sprühen oder durch Reiben auf das Haar manuell aufgebracht. Das behandelte Haar wird dann mechanisch in der gewünschten Gestalt unter Verwendung von beispielsweise irgendeinem von einer Vielzahl an Wicklern oder Lockenwicklern fixiert. Im Falle der Auftragung auf nasses Haar wird das Haar dann unter Verwendung von Umgebungsluft, elektrischem oder Heißlufttrocknen unter Verwendung von beispielsweise einem Haartrockner getrocknet. Das Haar wird dann gekämmt, um das gewünschte Haarstyling zu erhalten. Nach der Verwendung wird das Haar mit Wasser gespült, um das Haarfixiermittel zu entfernen.

[0048] Gemäß einer einzelnen Ausführungsform der Erfindung werden die Haarfixiermittelzusammensetzungen und -formulierungen, die die in der Erfindung verwendeten Polymere einschließen, aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Gelen, Glasuren und Cremes.

[0049] Ein Haarstylinggel ist ein festes Gel, das sich bei der Anwendung von Scherung verdünnt, so daß es sich sehr dünn verteilt, wenn es auf das Haar aufgebracht wird. Haarstylinggele werden typischerweise durch manuelles Reiben des Gels auf nasses oder feuchtes Haar aufgebracht. Das Haar wird dann in die gewünschte Gestalt gebracht, beispielsweise indem das Haar eng um Lockenwickler oder einen Finger gewickelt wird und durch Trocknen gelegt wird, wie oben beschrieben. Für eine allgemeine Abhandlung von Haarstyling und -legen, siehe C. Zviak, *The Science of Hair Care*, 150-178 (1986).

[0050] Haarstylingglasuren sind leicht zu verteilende, klare fließfähige Gele, die für Wetlook- oder Haartrocknungsstylingverfahren besonders nützlich sind. Haarstylingcremes sind leicht zu verteilende, fließfähige Lotionen.

[0051] Zusätzlich zu dem in der Erfindung verwendeten Polymer und Wasser und/oder Alkohol, enthält das Haarstylinggel oder die Haarstylingglasur etwa 0,05 bis etwa 15 Gew.% eines Verdickungsmittels. Das Verdickungsmittel sollte mit dem anionischen Polymer kompatibel sein und sollte die Stabilität oder Wirksamkeit des Haarstylinggels nicht nachteilig beeinflussen. Repräsentative Verdickungsmittel umfassen Poly(meth)acrylsäuren (erhältlich von Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA unter dem Markennamen AcumerTM), Carbomere, die sich auf Polyacrylsäure, vernetzt mit Allylethern von Pentaerythrol, beziehen oder Allylether von Saccharose (erhältlich von BF Goodrich, Brecksville, Ohio unter dem Markennamen CarbopolTM), Natriumacrylatcopolymer (erhältlich von Ciba Specialty Chemicals Corporation, High Point, N.C. unter dem Markennamen SalcareTM), Xanthangummis, Natriumalginate, Gummi arabicum und Cellulosederivate. Das Verdicken kann ebenso mittels eines Gemisches aus Polyethylenglycolstearaten oder -distearaten oder mittels eines Gemisches aus einem Phosphorsäureester und einem Amid erreicht werden.

[0052] Andere optionale Inhaltsstoffe sind ebenso in das Haarstylinggel oder die Haarstylingglasur eingeschlossen. Die Identität der optionalen Inhaltsstoffe ist nicht eingeschränkt, solange die optionalen Inhaltsstoffe

die Ästhetik oder Wirksamkeit des Haarstylinggels nicht nachteilig beeinflussen. Solche optionalen Inhaltsstoffe sind einem Fachmann allgemein bekannt und umfassen Emulgatoren, wie anionische oder nicht-ionische oberflächenaktive Mittel; Konservierungsmittel, wie Benzylalkohol, Methylparaben, Propylparaben oder Imidazolidinylharnstoff; kationische Konditioniermittel, wie Cetyltrimethylammoniumchlorid, Methylidibromglutaronitril (erhältlich von ONDEO Nalco, Naperville, Ill. unter dem Markennamen MerguardTM), Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid, Isothiazolone, wie KathonTM und NeoloneTM (erhältlich von Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA), und Di(teilweise hydriertes Talg)dimethylammoniumchlorid; Färbemittel, wie irgendeiner der FD&C- oder D&C-Farbstoffe; Duftöle und Chelatbildner, wie Ethylendiamintetraessigsäure.

[0053] Haarfixiermittel, die die in der Erfindung verwendeten Polymere einschließen, können ebenso konventionelle Haarpflegehilfsmittel, umfassend Weichmacher, wie Glycole, Phthalatester und Glycerin, Silikone, Erweichungsmittel, Gleitmittel und Penetrationsmittel, wie verschiedene Lanolinverbindungen, Proteinhydrolysate und andere Proteinderivate, Ethylenaddukte und Polyoxyethylencholesterol, enthalten.

[0054] Die Haarfixiermittel, die die in der Erfindung verwendeten Polymere einschließen, können ebenso Elektrolyte, wie Aluminiumchlorhydrat, Alkalimetallsalze, z. B. Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze, wobei diese Salze vorzugsweise Halogenide, wie Chlorid oder Bromid, sind und Sulfat oder Salze mit organischen Säuren, wie Acetate oder Lactate, und ebenso Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise die Carbonate, Silikate, Nitrate, Acetate, Gluconate, Pantothenate und Lactate von Calcium, Magnesium und Strontium enthalten. Andere geeignete Elektrolyte sind Metallvernetzungsmittel, umfassend Salze von Magnesium, Calcium und Zink. Die Metallsalze sind ebenso geeignete Vernetzungsmittel, die bei der Herstellung vernetzter Lösungspolymere, die in der Erfindung verwendet werden, verwendet werden.

[0055] Die Haarfixiermittel, die unter Verwendung der in der Erfindung verwendeten Polymere hergestellt werden, können ebenso ein oder mehrere weitere Haarfixierpolymere enthalten. Sind weitere Haarfixierpolymere vorhanden, liegen sie in einer Gesamtmenge von etwa 0,25 bis etwa 5 Gew.-% vor. Repräsentative Haarfixierpolymere, die mit anionischen und nicht-ionischen Haarfixierpolymeren kompatibel sind, umfassen Acryl/Acrylat-Copolymere, Allylstearat/Vinylacetat- (VA-) Copolymere, AMP-Acrylat/Diacetonacrylamid-Copolymere, Butylester von Ethylen/Maleinsäureanhydrid- (MA-) Copolymeren, Butylester von PVM/MA-Copolymeren, Acrylat/C1-20-Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymere, einschließlich AllianzTM LT-120 (erhältlich von Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA und ISP, Wayne, New Jersey), Acrylat/Hydroxyesteracrylate, einschließlich AcudyneTM 180 (erhältlich von Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA), Isopropylester von PVM/MA-Copolymeren, Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymere, Phthalsäureanhydrid/Glycerin/Glycidyldecanoat-Copolymere, Polybutylenterephthalat PBT, Polyethylacrylat, Polyethylen, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral, Polyvinylmethylether, Polyvinylpyrrolidinon (PVP), Poly-N-vinylformamid, PVP/VA-Copolymere, PVP/Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere, PVP/Eicosen-Copolymere, PVP/Ethylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymere, PVP/Hexadecen-Copolymere, PVP/VA/Itaconsäure-Copolymere, Natriumacrylat/Vinylalkohol-Copolymere, Stärkediethylaminoethylether, Stearylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, VA/Crotonat-Copolymere, VA/Crotonsäure-Copolymere, VA/Crotonsäure/Methacryloxybenzophenon-1-Copolymere, VA/Crotonsäure/Vinylneodecanoat-Copolymere und Kombinationen davon.

[0056] Haarstylinggele unter Verwendung der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere werden durch Lösen der in der Erfindung verwendeten Polymere in Wasser oder einem Wasser/Alkoholgemisch, unter Erhitzen, wenn notwendig, hergestellt. Eine wässrige Lösung des Viskositätsverstärkers und irgendwelche optionalen Inhaltsstoffe werden dann zugegeben, und das Gemisch wird gerührt, um das Gel oder die Glasur bereitzustellen.

[0057] Liegt das Haarfixiermittel, das die in der Erfindung verwendeten Polymere einschließt, in Form eines Haarsprays oder einer Mousse vor, enthält es zusätzlich bis zu 50 Gew.-% eines oder mehrere Treibmittel. Typische Treibmittel umfassen Ether, komprimierte Gase, halogenierte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffe, umfassend Dimethylether, Kohlendioxid, Stickstoff, Stickstoff(I)-oxid und flüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Isobutan, Propan und dergleichen.

[0058] Die in der Erfindung verwendeten Polymere werden einfach in andere nützliche Zusammensetzungen und Formulierungen, umfassend, aber nicht beschränkt auf Gele, Aufbaumittel, Aufbaucremes, Pomade, Wachsmittel, Ölbehandlungen, Schäume, Mousses, Gele, die gesprüht werden können, Glanzmittel, Konditionierer, die auf der Haut und dem Haar gelassen werden, Konditioniermittel, Weichmacher, Abspülkonditionierer, Shampoos, Shampoos, umfassend Konditionierer, Haarfärbebehandlungen, Haarbleichbehandlungen, Mittel zur Steigerung des Haarvolumens, Feuchthaltemittel, Seifen, Kosmetika, Körperwaschprodukte, Rasier-

präparate (z. B. Lotionen, Cremes, Gele und Glasuren), Sonnenschutzmittel, topische Haut- und Augenbehandlungen, aufgenommen.

[0059] Die in der Erfindung verwendeten Polymere werden nutzbringend für kosmetische Zwecke als Filmbildner eingesetzt, ohne daß die Zugabe anderer Materialien erforderlich ist, beispielsweise wie ein Haarfixiermittel. Die Polymere können auch mit anderen Inhaltsstoffen, die in der Kosmetikindustrie bekannt und unter CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook registriert sind, formuliert werden. Solche Inhaltsstoffe umfassen Feuchthaltemittel, Benetzungsmittel, andere Filmbildungspolymere, Treibmittel, Lösungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Puffer, organische und anorganische Suspendier- und Verdickungsmittel, Wachse, oberflächenaktive Mittel und oberflächenaktive Hilfsmittel, Weichmacher, organische und anorganische Neutralisationsmittel, Konservierungsmittel, Aromastoffe, Duftstoffe und Wirkstoffe, umfassend Sonnenschutzmittel, Insektenabwehrmittel, Vitamine, Kräuterextrakte, schweißhemmende Mittel und Deodorants, Haut- oder Haarbleich- oder Färbemittel, Enthaarungsmittel, antifungale und antimikrobielle Mittel, Antischuppen- und Antiaknemittel, Adstringenzen, und Kombinationen davon.

[0060] Kationische oberflächenaktive Mittel werden ebenso nutzbringend als Additive in Zusammensetzungen und Formulierungen, die in der Erfindung verwendet werden, eingesetzt. Kationische oberflächenaktive Mittel enthalten hydrophile funktionelle Gruppen und umfassen Octylbenzyltrimethylammoniumchlorid, Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, Hexadecyltrimethylammoniumbromid und Dodecyltrimethylammoniumchlorid, Sauerstoff-enhaltende Amine, quartäre Aminsalze, Estergruppenenthaltende Quartärammoniumsalze, wie in den europäischen Patentveröffentlichungen Nr. EP 0 345 842 A2, EP 0 239 910 und US-Pat. Nr. 4,137,180 beschrieben. Andere geeignete kationische oberflächenaktive Mittel umfassen Methylbis(talgamidoethyl)(2-hydroxyethyl)ammoniummethysulfat, Methylbis(hydriertes Talgamidoethyl)(2-hydroxyethyl)ammoniummethysulfat, Imidazoliniumsalze, umfassend 1-Methyl-1-(talgoylamido)ethyl-2-talgoyl-4,5-dihydroimidazoliniummethosulfat und 1-Methyl-1-(palmitoylamido)ethyl-2-octadecyl-4,5-dihydroimidazoliniumchlorid.

[0061] Nicht-ionische oberflächenaktive Mittel werden ebenfalls nutzbringend als Additive in der Erfindung eingesetzt. In einer Ausführungsform sind sie Additive. Nicht-ionische oberflächenaktive Mittel sind oberflächenaktive Mittel ohne Ladung, wenn sie in wässrigen Lösungen gelöst oder dispergiert werden. Typische nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen beispielsweise (C₆-C₁₈)Alkylphenolalkoxylate (wie t-Octylphenol- und Nonylphenolethoxylate mit 1-70 und vorzugsweise 5-16 Ethylenoxideinheiten), (C₁₂-C₂₀)Alkanolalkoxylate und Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid; gegebenenfalls können die Endgruppen der Polyalkylenoxide blockiert werden, wodurch die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide verethert, verestert, acetalisiert und/oder aminiert werden können. Eine weitere Modifikation besteht in der Umsetzung der freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide mit Isocyanaten. Nützliche nicht-ionische oberflächenaktive Mittel umfassen beispielsweise ebenso (C₄-C₁₈)Alkylglucoside sowie die alkoxylierten Produkte, die davon durch Alkoxylierung erhältlich sind, besonders die, die durch Umsetzen der Alkylglucoside mit Ethylenoxid erhältlich sind.

[0062] Amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Mittel (wie Cocamidopropylbetain) umfassen sowohl saure als auch basische hydrophile Gruppen, und können ebenso als Additive in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0063] Gegebenenfalls werden anionische oberflächenaktive Mittel als Additive verwendet. Anionische oberflächenaktive Mittel sind oberflächenaktive Mittel mit einer hydrophilen funktionellen Gruppe in einem negativ geladenen Zustand in einer wässrigen Lösung. Typische anionische oberflächenaktive Mittel umfassen beispielsweise (C₈-C₁₈)Alkylcarbonsäuren, (C₁₂-C₂₀)Sulfonsäuren (sulfonierte Alkylarylverbindungen, wie Natriumdodecylbenzolsulfonat), (C₁₀-C₂₀)Schwefelsäureester (sulfatierte Alkohole, wie Lauryl- und Cetylsulfate, Natriumsalze), Phosphatester und Salze davon.

[0064] In einer Ausführungsform werden nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, wie Alkoholethoxylate, nutzbringend als Additive in der vorliegenden Erfindung eingesetzt. Gemische aus nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln mit anionischen oberflächenaktiven Mitteln, nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln mit kationischen oberflächenaktiven Mitteln, nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln mit amphoteren oberflächenaktiven Mitteln, anionischen oberflächenaktiven Mitteln mit amphoteren oberflächenaktiven Mitteln und kationischen oberflächenaktiven Mitteln mit amphoteren oberflächenaktiven Mitteln können verwendet werden, solange sie kompatibel sind und die nachstehend beschriebenen Eigenschaften des Hydrophilenlipophilen-Gleichgewichts (HLB) erfüllen.

[0065] Wie hierin verwendet, ist HLB ein Wert, der die relativen Anteile hydrophiler und lipophiler (auch als

hydrophob bezeichneter) Molekülteile charakterisiert, wie die mit Polyetherurethan in Verbindung stehenden Verdickungsmittel und die ausgewählten oberflächenaktiven Mittel der vorliegenden Erfindung; höhere HLB-Werte (die 50 nahe kommen) stellen die hydrophileren Moleküle dar, und die niedrigeren HLB-Werte (die um 6 bis 10) stellen die hydrophoberen Moleküle dar. HLB-Werte können durch eine Vielzahl bekannter Verfahrensweisen berechnet oder bestimmt werden, wie die in „Surfactants and Interfacial Phenomena“ von Milton J. Rosen, John Wiley and Son, New York, NY, Seite 244 (1978) und „Interfacial Phenomena“ von J. T. Davies und E. K. Rideal, Academic Press, 2. Auflage, S. 373-383 (1963) beschrieben.

[0066] Der HLB-Bereich des einen oder der mehreren oberflächenaktiven Mittel, das/die gemäß der Erfindung nutzbringend eingesetzt wird/werden, wird in Abhängigkeit von der Natur des Polymers variieren. Der HLB-Bereich, der für die meisten wässrigen Emulsionspolymere nutzbringend eingesetzt wird, liegt zwischen 10 und 25, in Abhängigkeit des hydrophilen/hydrophoben Charakters der zur Herstellung eines speziellen Lösungspolymers verwendeten Monomere und der Wasserlöslichkeit/-unlöslichkeit des resultierenden Polymers.

[0067] Die in der Erfindung verwendeten Lösungspolymere werden durch konventionelle Techniken, umfassend, aber nicht beschränkt auf Gefriertrocknen, Eindampfen, Eindampfen unter reduziertem Druck, Sprühtrocknen, Fluidisierungssprühtrocknen und Koagulation unter Verwendung von kationischen oberflächenaktiven Mitteln, Polyelektrolyten, Metallsalzen oder Kombinationen davon zu Feststoffen verarbeitet. Das Trocknungs/Isolationsverfahren, das gemäß der Erfindung nutzbringend eingesetzt wird, wird in Abhängigkeit der Beschaffenheit des wässrigen Emulsionspolymers, des/der genutzten oberflächenaktiven Mittel(s) und Kombinationen davon variieren.

[0068] Die Erfindung kann ein Herstellungsverfahren zur Erzeugung von Lösungspolymeren, die die gewünschten Rheologie- und Polymereigenschaften aufweisen, für das Einmischen in Zusammensetzungen und Formulierungen, die bei der Behandlung und zum Modifizieren von Haar verwendet werden, verwendet werden. Zusammensetzungen und Formulierungen, die die durch diese Verfahren hergestellten Polymere einschließen, können auf die Haut und das Haar bei Beschichtungsvolumen von beispielsweise etwa 0,5 Mikrolitern pro Quadratzentimeter ($\mu\text{l}/\text{cm}^2$) bis etwa 4 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ aufgebracht werden.

[0069] Einige Ausführungsformen der Erfindung werden ausführlich in den folgenden Beispielen beschrieben. Alle Verhältnisse, Teile und Prozentangaben werden bezogen auf das Gewicht ausgedrückt, sofern nicht anders angegeben, und alle verwendeten Reagenzien sind von guter kommerzieller Qualität, sofern nicht anders angegeben. Die folgenden Abkürzungen werden in den Beispielen verwendet:

AM	= Acrylamid
AMPS	= 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, Natriumsalz
MAA	= Methacrylsäure
AA	= Acrylsäure

[0070] Die Brookfieldviskositäten der in der Erfindung verwendeten Polymere und die Haarzusammensetzungen und Haarformulierungen, die die in der Erfindung verwendeten Polymere einschließen, wurden unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen Brookfieldviskosimeters gemessen. Details der Brookfieldviskositätsmessungen und eine Interpretation der Brookfieldwerte werden von Christopher W. Macosko in „Rheology: Principles, Measurements and Applications“, VCH Publishers: New York, 1994 beschrieben.

Beispiel 1 (75 AM/25 AMPSTM). Vergleichsbeispiel 1

[0071] Das 75 AM/25 AMPSTM-Copolymer wurde gemäß dem in US-Patent Nr. 4,578,267 beschriebenen Verfahren als Vergleichsbeispiel hergestellt.

[0072] Ein Einliterharkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. 24,5 g AMPSTM (0,118 m) wurden in 118 ml 1N NaOH gelöst und der pH auf 8 eingestellt, das Gesamtgewicht betrug 159,3 g. Diese Lösung wurde dann zu dem Kessel zusammen mit 152,8 g 49,4%igem wässrigem Acrylamid von Dow (1,06 m) und 100 ml H₂O zugegeben. Dann wurden 0,038 g CuCl₂·2H₂O, gelöst in 62 ml H₂O, zugegeben. Erhitzen, Rühren und N₂-Spülung erfolgten. Nach etwa 40 Minuten, wenn, nachdem eine Temperatur von 50 °C erreicht war, der Heizmantel entfernt wurde und 0,50 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 25 ml H₂O, zugegeben wurden, fiel die Temperatur auf 46 °C-47 °C. Innerhalb von 5 Minuten begann die exotherme Reaktion, die Lösung wurde dicker, und der N₂-Fluß wurde verringert und durch das Kopfteil entfernt. Die berechnete Polymerisationswärme bei Raumtemperatur betrug 22,5 °C, basierend auf einer 25%igen wässrigen Acrylamidlösung. Externes Kühlen wurde angewandt, um

die Temperatur bei oder unter 60 °C zu halten. Nach der Beendigung der exothermen Reaktion wurde eine Temperatur von 50 °C gehalten. Eine Probe wurde nach 2 Stunden für die Acrylamidanalyse entfernt, der Stickstoff abgestellt, und 0,63 g NaHSO₃ (0,5 mol-%, basierend auf Acrylamid), gelöst in 25 ml H₂O, wurden zugegeben. Nach dem Rühren für eine Stunde wurde Vakuum für 1-3 Minuten mehrmals über einen Zeitraum von etwa 15 Minuten aufgezogen, um das Entfernen des überschüssigen SO₂ zu unterstützen. Unter kräftigem Rühren wurden 118 g (0,059 m) Sojabis(polyoxyethylen)₁₅-amin mit 75 ml Wasch-H₂O über einen Zeitraum von 15 Minuten zugegeben. Nach den Zugaben betrug der pH 8. Eine Zitronensäurelösung (25 g) wurde zugegeben, um den pH auf 6 ± 0,5 zu senken. Die Grenzviskosität des Polymer-natriumsalzes betrug 1,04 dl/g, gemessen in 5,05 N NaCl bei 29 °C.

Beispiel 2 (76 AM/25 AMPS)

[0073] Das 75 AM/25 AMPSTM-Copolymer wurde durch Modifizieren des in US-Patent Nr. 4,578,267 beschriebenen Verfahrens hergestellt, indem kein ethoxyliertes Aminneutralisationsmittel verwendet wurde.

[0074] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (250,25 g) wurde zusammen mit 133,9 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol) in den Kessel gegeben. Als nächstes wurden 378,95 g 50%iges wässriges Acrylamid von Cytec, gefolgt von 0,102 g CuCl₂, gelöst in 155,25 g DI-Wasser, zugegeben und das Gemisch wurde unter N₂ unter Rühren auf 50 °C erhitzt. Der Heizmantel wurde entfernt, und 1,3 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 62,5 ml H₂O, wurden zugegeben. Innerhalb von 2 Minuten begann die exotherme Reaktion, die Lösung wurde dicker, und der N₂-Fluß wurde verringert und durch das Kopfteil entfernt. Die Exotherme erreichte ihren Höchstwert bei 99 °C, fünf Minuten nach der Initiatorzugabe. Nach der Beendigung der exothermen Reaktion wurde eine Temperatur von 60 °C für 3 Stunden unter konstantem Rühren gehalten. Proben wurden jede Stunde für die Acrylamid- und MW Analyse entfernt. Natriumbisulfit (1,53 g, gelöst in 90,25 g DI-Wasser) wurde zugegeben. Nach dem Rühren für eine Stunde wurde Vakuum für 1-3 Minuten mehrmals über einen Zeitraum von etwa 15 Minuten gezogen, um das Entfernen des überschüssigen SO₂ zu unterstützen. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und verpackt. Es hatte einen Polymerfeststoffgehalt von 26,8 % und einen pH von 3,75. Eine Viskosität von 122.000 Centipoise (cP) wurde unter Verwendung eines konventionellen Brookfield-Viskosimeters gemessen.

Beispiel 3 (modifiziertes Schußverfahren, 90 AM/10 AMPS).

[0075] Das 90 AM/10 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein modifiziertes Schußverfahren hergestellt und stellte eine signifikant kürzere Zykluszeit bereit.

[0076] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (125 g) wurde zusammen mit 25,43 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol) in den Kessel gegeben. Als nächstes wurden 231,2 g 50%iges wässriges Acrylamid von Cytec, gefolgt von 0,051 g CuCl₂, gelöst in 77,6 g DI-Wasser, zugegeben und das Gemisch wurde unter N₂ unter Rühren auf 50 °C erhitzt. Der Heizmantel wurde entfernt, und 0,65 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 31 ml H₂O, wurden zugegeben. Innerhalb von 2 Minuten begann die exotherme Reaktion, die Lösung wurde dicker, und der N₂-Fluß wurde verringert und durch das Kopfteil entfernt. Die Exotherme erreichte ihren Höchstwert bei 97 °C vier Minuten nach der Initiatorzugabe. Nach der Beendigung der exothermen Reaktion wurde eine Temperatur von 85 °C für 30 Minuten unter konstantem Rühren gehalten. Eine Probe wurde für die Acrylamid- und MW-Analyse entfernt. Natriumbisulfit (0,77 g, gelöst in 45 g DI-Wasser) wurde zugegeben. Nach dem Rühren für eine Stunde wurde Vakuum für 1-3 Minuten mehrmals über einen Zeitraum von etwa 15 Minuten aufgezogen, um das Entfernen des überschüssigen SO₂ zu unterstützen. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und verpackt. Es hatte einen Polymerfeststoffgehalt von 27,8 %. Eine Viskosität von > 200.000 Centipoise (cP) wurde unter Verwendung eines konventionellen Brookfield-Viskosimeters gemessen.

Beispiel 4 (modifiziertes Schußverfahren, 60 AM/40 AMPS)

[0077] Das 60 AM/40 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein modifiziertes Schußverfahren hergestellt und stellte eine signifikant kürzere Zykluszeit bereit.

[0078] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (125 g) wurde zusammen mit 101,7 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol) in den Kessel gegeben. Als nächstes wurden 154,2 g

50%iges wässriges Acrylamid von Cytec, gefolgt von 0,051 g CuCl_2 , gelöst in 77,6 g DI-Wasser, zugegeben und das Gemisch wurde unter N_2 unter Rühren auf 50 °C erhitzt. Der Heizmantel wurde entfernt, und 0,65 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, gelöst in 31 ml H_2O , wurden zugegeben. Innerhalb von 2 Minuten begann die exotherme Reaktion, die Lösung wurde dicker, und der N_2 -Fluß wurde verringert und durch das Kopfteil entfernt. Die Exotherme erreichte ihren Höchstwert bei 92 °C fünfundzwanzig Minuten nach der Initiatorzugabe. Nach der Beendigung der exothermen Reaktion wurde eine Temperatur von 85 °C für 30 Minuten unter konstantem Rühren gehalten. Eine Probe wurde für die Acrylamid- und MW-Analyse entfernt. Natriumbisulfit (0,77 g, gelöst in 45 g DI-Wasser) wurde zugegeben. Nach dem Rühren für eine Stunde wurde Vakuum für 1-3 Minuten mehrmals über einen Zeitraum von etwa 15 Minuten aufgezogen, um das Entfernen des überschüssigen SO_2 zu unterstützen. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und verpackt. Der Polymerfeststoffgehalt betrug 26,9 %. Eine Viskosität von 45.100 Centipoise (cP) wurde unter Verwendung eines konventionellen Brookfield-Viskosimeters gemessen.

Beispiel 5 (modifiziertes Schußverfahren, Initiierung bei 40 °C, 80 AM/20 AMPS).

[0079] Das 80 AM/20 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein modifiziertes Schußverfahren hergestellt und zeigte, daß die Initiierung bei niedrigeren Temperaturen auftreten kann, was zu einer niedrigeren, besser kontrollierten (sicheren) Exotherme führt.

[0080] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N_2 -Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (170 g) wurde zusammen mit 51,4 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol) in den Kessel gegeben. Als nächstes wurden 195,06 g 50%iges wässriges Acrylamid von Cytec, gefolgt von 0,051 g CuCl_2 , gelöst in 77,6 g DI-Wasser, zugegeben und das Gemisch wurde unter N_2 unter Rühren auf 40 °C erhitzt. Der Heizmantel wurde entfernt, und 0,65 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, gelöst in 31 ml H_2O , wurden zugegeben. Innerhalb von 5 Minuten begann die exotherme Reaktion, die Lösung wurde dicker, und der N_2 -Fluß wurde verringert und durch das Kopfteil entfernt. Die Exotherme erreichte ihren Höchstwert bei 82 °C fünfzehn Minuten nach der Initiatorzugabe. Nach der Beendigung der exothermen Reaktion wurde eine Temperatur von 82 °C für 60 Minuten unter konstantem Rühren gehalten. Proben wurden periodisch für die Acrylamid- und MW-Analyse entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und verpackt. Der Polymerfeststoffgehalt betrug 25,6 %. Eine Viskosität von 167.000 Centipoise (cP) wurde unter Verwendung eines konventionellen Brookfield-Viskosimeters gemessen.

Beispiel 6 (modifiziertes Schußverfahren, Initiierung bei 40 °C, 20 AM/80 AMPS).

[0081] Das 20 AM/80 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein modifiziertes Schußverfahren hergestellt und zeigte, daß die Initiierung bei niedrigeren Temperaturen auftreten kann, was zu einer niedrigeren, besser kontrollierten (sicheren) Exotherme führt.

[0082] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N_2 -Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (125 g) wurde zusammen mit 205,6 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol) in den Kessel gegeben. Als nächstes wurden 48,76 g 50%iges wässriges Acrylamid von Cytec, gefolgt von 0,051 g CuCl_2 , gelöst in 77,6 g DI-Wasser, zugegeben und das Gemisch wurde unter N_2 unter Rühren auf 40 °C erhitzt. Der Heizmantel wurde entfernt, und 0,65 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, gelöst in 31 ml H_2O , wurden zugegeben. Innerhalb von 1 Minute begann die exotherme Reaktion, die Lösung wurde dicker, und der N_2 -Fluß wurde verringert und durch das Kopfteil entfernt. Die Exotherme erreichte ihren Höchstwert bei 65 °C fünf Minuten nach der Initiatorzugabe. Nach der Beendigung der exothermen Reaktion wurde eine Temperatur von 65 °C für 120 Minuten unter konstantem Rühren gehalten. Proben wurden periodisch für die Acrylamid- und MW-Analyse entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und verpackt. Der Polymerfeststoffgehalt betrug 30,0 %. Eine Viskosität von 4.900 Centipoise (cP) wurde unter Verwendung eines konventionellen Brookfield-Viskosimeters gemessen.

Beispiel 7 (modifiziertes Schußverfahren, Initiierung bei 50 °C mit geringerem Feststoffgehalt, 60 AM/40 AMPS).

[0083] Das 60 AM/40 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein modifiziertes Schußverfahren hergestellt und zeigte, daß die Initiierung bei geringerem Feststoffgehalt auftreten kann, was zu einer niedrigeren, besser kontrollierten (sicheren) Exotherme und einer geringeren Viskosität, sowohl signifikanter Steigerung als auch Vorteilen bei der Herstellung führt.

[0084] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N_2 -Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und

einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (165 g) wurde zusammen mit 51,4 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol) in den Kessel gegeben. Als nächstes wurden 72,32 g 50%iges wässriges Acrylamid von Cytec, gefolgt von 0,026 g CuCl_2 , gelöst in 77,6 g DI-Wasser, zugegeben und das Gemisch wurde unter N_2 unter Rühren auf 50 °C erhitzt. Der Heizmantel wurde entfernt, und 0,325 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, gelöst in 31 ml N_2O , wurden zugegeben. Innerhalb von 1 Minute begann die exotherme Reaktion, die Lösung wurde dicker, und der N_2 -Fluß wurde verringert und durch das Kopfteil entfernt. Die Exothermie erreicht ihren Höchstwert bei 63 °C fünfzehn Minuten nach der Initiatorzugabe. Nach der Beendigung der exothermen Reaktion wurde eine Temperatur von 63 °C für 30 Minuten unter konstantem Rühren gehalten. Natriumbisulfat (0,28 g, gelöst in 30 g DI-Wasser) wurde zugegeben. Nach dem Rühren für 40 Minuten bei 63 °C wurde das Reaktionsgemisch dann abgekühlt und verpackt. Der Polymerfeststoffgehalt betrug 14,5 %. Eine Viskosität von 1.670 Centipoise (cP) wurde unter Verwendung eines konventionellen Brookfield-Viskosimeters gemessen.

Beispiel 8 (schrittweises Zugabeverfahren, 80 AM/20 AMPS).

[0085] Das 80 AM/20 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt und führte zu einer merklichen Verfahrensverbesserung im Hinblick auf Temperatur, Viskosität und Kontrolle des Gewichtsmittels des Molekulargewichts.

[0086] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N_2 -Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (170 g) wurde in den Kessel gegeben und unter N_2 auf 88 °C erhitzt. Ein Gemisch aus 51,4 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol) und 193,9 g 50%igem wässrigem Acrylamid von Cytec wurde dosiert in den Reaktor über 90 Minuten zusammen mit einer Lösung aus 0,65 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, gelöst in 60 g H_2O , gegeben. Die Viskosität des Gemisches stieg allmählich, als die Reaktion fortschritt. Das Gemisch wurde mit 40 ml DI-Wasser verdünnt und bei 88 °C für 30 Minuten gehalten. Es wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und verpackt. Der Polymerfeststoffgehalt betrug 25,5 %, und es wurde eine Viskosität von 7.190 cP gemessen.

Beispiel 9 (schrittweises Zugabeverfahren, 75 AM/25 AMPS)

[0087] Das 75 AM/25 AMPS-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0088] Ebenso, wie Beispiel 8, aber unter Verwendung von 66,95 g AMPS und 179,69 g Am und 60 minütiger Einspeisung. Ein Polymerfeststoffgehalt von 27,1 % und eine Viskosität von 13.650 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 10 (schrittweises Zugabeverfahren, 60 AM/40 AMPS)

[0089] Das 60 AM/40 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0090] Ebenso, wie Beispiel 8, aber unter Verwendung von 102,8 g AMPS und 145,5 g Am. Ein Polymerfeststoffgehalt von 25,4 % und eine Viskosität von 1420 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 11 (schrittweises Zugabeverfahren, 40 AM/60 AMPS)

[0091] Das 40 AM/60 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0092] Ebenso, wie Beispiel 8, aber unter Verwendung von 154,2 g AMPS und 96,98 g Am. Ein Polymerfeststoffgehalt von 26,4 % und eine Viskosität von 960 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 12 (schrittweises Zugabeverfahren, 50 AM/50 AMPS)

[0093] Das 50 AM/50 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0094] Ebenso, wie Beispiel 8, aber unter Verwendung von 128,5 g AMPS und 121,22 g Am. Ein Polymerfeststoffgehalt von 25,9 % und eine Viskosität von 630 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 13 (schrittweises Zugabeverfahren, 20 AM/80 AMPS)

[0095] Das 20 AM/80 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0096] Ebenso, wie Beispiel 8, aber unter Verwendung von 205,6 g AMPS und 48,49 g Am. Ein Polymerfeststoffgehalt von 25,7 % und eine Viskosität von 240 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 14 (schrittweises Zugabeverfahren, 60 AM/40 AMPS-Säure).

[0097] Das 60 AM/40 AMPSTM-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt und zeigte Nutzen mit einer festen Sorte (freie Säureform) des AMPSTM-Monomers.

[0098] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (120 g) wurde in den Kessel gegeben und unter N₂ auf 88 °C erhitzt. Ein Gemisch aus 51,4 g AMPSTM-Monomer (Lubrizol), gelöst in 60 ml DI-Wasser, und 145,5 g 53%igem wässrigem Acrylamid von Cytec wurde dosiert in den Reaktor über 90 Minuten zusammen mit einer Lösung aus 0,65 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 100 g DI-H₂O, gegeben. Die Viskosität des Gemisches stieg allmählich, als die Reaktion fortschritt. Nach der Zugabe der Reagenzien wurde das Gemisch bei 88 °C für 30 Minuten gehalten, und dann wurde eine Lösung aus 0,56 g Natriumbisulfit, gelöst in 40 g DI-N₂O, zugegeben. Die Temperatur wurde bei 88 °C für weitere 30 Minuten gehalten, dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und verpackt. Ein Polymerfeststoffgehalt von 25,3 %, ein pH von 2,4 und eine Viskosität von 9.320 cP wurden für das Polymer gemessen.

(schrittweises Zugabeverfahren, 60 AM/40 AA). Vergleichsbeispiel 2.

[0099] Das 60 AM/40 AA-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt. Das Verfahren zeigte schlechte Polymerisationskinetiken, das Polymer wies hohe Mengen Restmonomeren und geringe Formulierungsviskosität auf.

[0100] Ebenso, wie Beispiel 10, aber unter Ersetzen von AM durch AA.

(schrittweises Zugabeverfahren, 60 MAA/40 AMPS). Vergleichsbeispiel 3.

[0101] Das 60 AM/40 MAA-Copolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0102] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (145 g) wurde in den Kessel gegeben und unter N₂ auf 88 °C erhitzt. Ein Gemisch aus 75,4 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol), 60 g MAA (Rohm and Haas) und 20 g DI-H₂O wurde dosiert in den Reaktor über 90 Minuten zusammen mit einer Lösung aus 0,50 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 20 g H₂O, die über 97 Minuten zudosiert wurde, zugegeben. Die Viskosität des Gemisches stieg allmählich, als die Reaktion fortschritt. Nach der Zugabe der Reagenzien wurde das Gemisch bei 88 °C für 5 Minuten gehalten, dann wurde eine Lösung aus 0,25 g Natriumbisulfit, gelöst in 20 g DI-H₂O, über 15 Minuten zudosiert. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und verpackt.

Beispiel 15 (schrittweises Zugabeverfahren, 60 AM/30 AMPS/10 AA).

[0103] Das 60 AM/10 AA/30 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0104] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (170 g) wurde in den Kessel gegeben und unter N₂ auf 88 °C erhitzt. Ein Gemisch aus 77,1 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol), 144,68 g 53,3%igem wässrigem Acrylamid von Cytec, 12,85 g AA (Rohm and Haas) und 30 g DI-H₂O wurde dosiert in den Reaktor über 90 Minuten zusammen mit einer Lösung aus 0,65 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 60 g H₂O, gegeben. Die Viskosität des Gemisches stieg allmählich, als die Reaktion fortschritt. Nach der Zugabe der Reagenzien wurde das Gemisch bei 88 °C für 30 Minuten gehalten, und dann wurde eine Lösung aus 0,56 g Natriumbisulfit, gelöst in 20 g DI-H₂O, zugegeben. Die Temperatur wurde bei 88 °C für weitere 30 Minuten gehalten, dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und verpackt. Ein Polymerfeststoffgehalt von

27,2 %, ein pH von 4,4 und eine Viskosität von 1.240 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 16 (schrittweises Zugabeverfahren, 60 AM/30 AMPS/10 MAA).

[0105] Das 60 AM/10 MAA/30 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0106] Ebenso, wie Beispiel 15, außer daß AA durch MAA ersetzt wurde. Ein Polymerfeststoffgehalt von 24,3 %, ein pH von 4,99 und eine Viskosität von 840 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 17 (schrittweises Zugabeverfahren 75 AM/15 AMPS/10 MAA).

[0107] Das 75 AM/10 MAA/15 AMPS-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0108] Ebenso, wie Beispiel 15, aber unter Verwendung von 38,55 AMPS, 180,81 AM und 12,85 MAA. Ein Polymerfeststoffgehalt von 26,9 %, ein pH von 4,69 und eine Viskosität von 3.430 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 18 (schrittweises Zugabeverfahren 60 AM/20 AMPS/20 MAA).

[0109] Das 60 AM/20 MAA/20 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0110] Ebenso, wie Beispiel 15, aber unter Verwendung von 51,4 AMPS, 145,47 AM und 25,7 MAA und einer 15 g DI-Wasser-Spülung. Ein Polymerfeststoffgehalt von 28,8 %, ein pH von 4,94 und eine Viskosität von 5.200 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 19 (schrittweises Zugabeverfahren, 60 AM/10 AMPS/30 MAA).

[0111] Das 60 AM/30 MAA/10 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0112] Ebenso, wie Beispiel 15, aber unter Verwendung von 25,7 AMPS, 145,47 AM und 38,35 MAA. Ein Polymerfeststoffgehalt von 28,4 %, ein pH von 4,94 und eine Viskosität von 3.700 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 20 (schrittweises Zugabeverfahren, 30 AM/60 AMPS/10 MAA).

[0113] Das 30 AM/10 MAA/60 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0114] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (170 g) wurde in den Kessel gegeben und unter N₂ auf 88 °C erhitzt. Ein Gemisch aus 154,2 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol), 72,73 g 53,3%igem wässrigem Acrylamid von Cytec, 12,85 g MAA (Rohm and Haas) und 15 g DI-H₂O wurde dosiert in den Reaktor über 90 Minuten zusammen mit einer Lösung aus 0,65 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 60 g H₂O, die über 95 Minuten zudosiert wurde, gegeben. Die Viskosität des Gemisches stieg allmählich, als die Reaktion fortschritt. Nach der Zugabe der Reagenzien wurde das Gemisch bei 88 °C für 10 Minuten gehalten, dann auf 60 °C abgekühlt, und dann wurde eine Lösung aus 0,33 g Natriumbisulfit, gelöst in 20 g DI-N₂O, zugegeben. Die Temperatur wurde bei 60 °C für weitere 30 Minuten gehalten, dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und verpackt. Es hatte einen Polymerteststoffgehalt von 27,1 %.

Beispiel 21 (schrittweises Zugabeverfahren 70 AM/25 AMPS/5 MAA).

[0115] Das 70 AM/5 MAA/25 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0116] Ebenso, wie Beispiel 20, aber unter Verwendung von 64,25 AMPS, 169,71 g AM und 6,43 g MAA. Ein Polymerfeststoffgehalt von 26,7 %, ein pH von 4,53 und eine Viskosität von 1.540 cP wurden für das Polymer

gemessen.

Beispiel 22 (schrittweises Zugabeverfahren 75 AM/20 AMPS/5 MAA).

[0117] Das 75 AM/5 MAA/20 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0118] Ebenso, wie Beispiel 20, aber unter Verwendung von 51,4 AMPS, 181,84 g AM und 6,43 g MAA. Ein Polymerfeststoffgehalt von 26,6 %, ein pH von 4,58 und eine Viskosität von 2.150 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 23 (schrittweises Zugabeverfahren, 65 AM/32,5 AMPS/2,5 MAA).

[0119] Das 65 AM/2,5 MAA/32,5 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0120] Ebenso, wie Beispiel 20, aber unter Verwendung von 83,52 AMPS, 157,59 g AM und 3,21 g MAA. Ein Polymerfeststoffgehalt von 26,5 %, ein pH von 4,56 und eine Viskosität von 1.360 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 24 (schrittweises Zugabeverfahren, 60 AM/37,5 AMPS/2,5 MAA).

[0121] Das 60 AM/2,5 MAA/37,5 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0122] Ebenso, wie Beispiel 20, aber unter Verwendung von 96,37 AMPS, 145,47 g AM und 3,21 g MAA. Ein Polymerfeststoffgehalt von 26,9 %, ein pH von 4,63 und eine Viskosität von 1.300 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 25 (schrittweises Zugabeverfahren, 65 AM/30 AMPS/5 MAA).

[0123] Das 65 AM/5 MAA/30 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0124] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (170 g) wurde in den Kessel gegeben und unter N₂ auf 88 °C erhitzt. Ein Gemisch aus 77,1 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol), 157,59 g 53,3%igem wässrigem Acrylamid von Cytec, 6,43 g MAA (Rohm and Haas) und 15 g DI-H₂O wurde dosiert in den Reaktor über 90 Minuten zusammen mit einer Lösung aus 0,65 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 60 g H₂O, die über 95 Minuten zudosiert wurde, gegeben. Die Viskosität des Gemisches stieg allmählich, als die Reaktion fortschritt. Nach der Zugabe der Reagenzien wurde das Gemisch bei 88 °C für 10 Minuten gehalten, dann auf 60 °C abgekühlt, und dann wurde eine Lösung aus 0,33 g Natriumbisulfit, gelöst in 20 g DI-N₂O, und 1,28 g 0,15 % FeSO₄·H₂O über 15 Minuten zugegeben. Die Temperatur wurde bei 60 °C für weitere 30 Minuten gehalten, dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und verpackt. Ein Polymerfeststoffgehalt von 26,8 %, ein pH von 4,86 und eine Viskosität von 1.440 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 26 (schrittweises Zugabeverfahren, 65 AM/30 AMPS/5 MAA).

[0125] Das 65 AM/5 MAA/30 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0126] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (145 g) wurde in den Kessel gegeben und unter N₂ auf 88 °C erhitzt. Ein Gemisch aus 60 g AMPS-Natriumsalz (50,5 %, von Lubrizol), 130 g 53,3%igem wässrigem Acrylamid von Cytec, 5,0 g MAA (Rohm and Haas) und 20 g DI-H₂O wurde dosiert in den Reaktor über 60 Minuten zusammen mit einer Lösung aus 0,5 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 20 g H₂O, die über 67 Minuten zudosiert wurde, gegeben. Die Viskosität des Gemisches stieg allmählich, als die Reaktion fortschritt. Nach der Zugabe der Reagenzien wurde das Gemisch bei 88 °C für 5 Minuten gehalten, und eine Lösung aus 1,0 g 0,15 % FeSO₄·H₂O wurde zugegeben. Als nächstes wurden 0,25 g Natriumbisulfit, gelöst in 10 g DI-N₂O, und 0,25 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 10 g H₂O, über 15 Minuten zugegeben. Das Gemisch wurde auf

Raumtemperatur abgekühlt und verpackt. Ein Polymerfeststoffgehalt von 26,4 %, ein pH von 4,4 und eine Viskosität von 1.440 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 27 (schrittweises Zugabeverfahren, 80 AM/17,5 AMPS/2,5 MAA).

[0127] Das 80 AM/2,5 MAA/17,5 AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt.

[0128] Ebenso, wie Beispiel 20, aber unter Verwendung von 47,54 AMPS, 193,97 g AM und 3,21 g MAA. Ein Polymerfeststoffgehalt von 27,1 %, ein pH von 4,5 und eine Viskosität von 3.760 cP wurden für das Polymer gemessen.

Beispiel 28 (schrittweises Zugabeverfahren, 60 AM/30 Ammonium-AMPS/5 MAA).

[0129] Das 60 AM/5 MAA/30 NH₄AMPSTM-Terpolymer mit verbesserter Leistung wurde durch ein schrittweises Zugabeverfahren hergestellt und zeigt Nutzen mit AMPSTM-Ammoniumsalz.

[0130] Ein Einliterharzkessel mit Überkopfrührer, N₂-Einlaß, Kondensator, Thermoelement, Heizmantel und einer Einrichtung für externe Kühlung wurde in einen Abzug gestellt. DI-Wasser (145 g) wurde in den Kessel gegeben und unter N₂ auf 88 °C erhitzt. Ein Gemisch aus 60 g AMPSTM-Ammoniumsalz (50 %, von Lubrizol), 130 g AM (50%ige wässrige Lösung), 5 MAA (Rohm and Haas) und 20 g DI-H₂O wurde dosiert in den Reaktor über 90 Minuten zusammen mit einer Lösung aus 0,5 g (NH₄)₂S₂O₈, gelöst in 20 g H₂O, die über 97 Minuten zudosiert wurde, gegeben. Die Viskosität des Gemisches stieg allmählich, als die Reaktion fortschritt. Nach der Zugabe der Reagenzien wurde das Gemisch bei 88 °C für 5 Minuten gehalten, dann wurde eine Lösung aus 0,25 g Natriumbisulfit, gelöst in 20 g DI-N₂O, über 15 Minuten zudosiert. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und verpackt.

[0131] Haarstylingformulierungen, in die die Lösungspolymere 2-28 eingemischt sind.

[0132] Inhaltsstoffe in einem typischen Haarstylinggel, umfassend das in der Erfindung verwendete Polymer, werden wie folgt zusammengefaßt:

Inhaltsstoff	Gew.-%
DI-Wasser	q.s. auf 100
Alkohol	0 - 90 % A. I.
Viskositätskontrollmittel	0,1 - 15 % A. I.
in der Erfindung verwendetes Polymer	0,1 - 15 % A. I.
Haarfixierpolymer	0 - 15 % A. I.
Neutralisationsmittel	0 - 15 % A. I.
Feuchthaltemittel	0 - 15 % A. I.
oberflächenaktives Mittel	0 - 15 % A. I.
Konditioniermittel	0 - 15 % A. I.
Silikon	0 - 15 % A. I.
Farbstoff	0 - 15 % A. I.
Duftstoff	0 - 15 % A. I.
Konservierungsmittel	0 - 15 % A. I.

A.I. = Wirkstoff

[0133] Geeignete Rheologiemodifikatoren umfassen jegliche Verdickungsmittel und Viskositätskontrollmittel,

die unter CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook aufgeführt sind, einschließlich Polycarbonsäuren, Poly(meth)acrylsäuren, Vinylpolymere, wie vernetzte Acrylsäurepolymere mit dem CTFA-Namen Carbomer (CarbopolTM 940, 980, ETDTM 2020, UltrezTM 10, UltrezTM 21, erhältlich von Neveon), Carbonsäure/Carboxylat-Copolymere, wie Acrylsäure/Alkylacrylat-Copolymere mit dem CTFA-Namen Acrylate/C10-30-Alkylacrylatkreuzpolymer, Cellulosederivate und modifizierte Cellulosepolymere (NatrosolTM 250), (Meth)acrylalkoxyacrylatcopolymere und (Meth)acrylacrylatcopolymere (z. B. AculynTM 28, 33, 22), Guargummi, andere Kautschuke, Stärke-basierende Polymere, Alginsäure-basierende Polymere und Tone, wie Bentonit und Laponit.

[0134] Geeignete zusätzliche Haarfixiermittel umfassen jegliche Haarfixierpolymere, die unter CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook aufgeführt sind, insbesondere, PVP, PVP/VA-Copolymer, Polyquaternium-4, Polyquaternium-11, PQ-7, PQ-39, PQ-2, PQ-10, PQ-16, PQ-16, PQ-46, PQ-28, PQ-55, Ethylester von PVM/MA-Copolymeren, Butylester von PVM/MA-Copolymeren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, VA/Crotonat/Vinylneodecanoat-Copolymere, Octylacryl-amid/Acrylatbutylaminoethylmethacrylat-Copolymere, PVP/Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere, Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid, Vinylcaprolactam/PVP/Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere, PVP und Dimethicone, PQ-28 und Dimethicone, Acrylat/Hydroxyester-acrylat-Copolymere, PVP/Vinylcaprolactam/DMAA-Acrylat-Copolymere, PVP/DMAA-Acrylat-Copolymere, modifizierte Maisstärke, Polyvinylcaprolactamacrylatcopolymere, Isobutylen/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymere, Alkylacrylate (C1-C20) und Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymere (z. B. AllianzTM LT-180).

[0135] Geeignete Neutralisationsmittel umfassen jegliche pH-Einstellmittel, die unter CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook aufgeführt sind, insbesondere Triethanolamin, Aminomethylpropanil, Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Arginin, Tetrahydroxypropylethyldiamin, PEG-15-Cocamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin und Kombinationen davon.

[0136] Geeignete Feuchthaltemittel umfassen jegliche Feuchthaltemittel, die unter CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook aufgeführt sind, insbesondere Glycerin, Sorbitol, Glycol, hydrolysiertes Weizenprotein, Polyethylenglycole (PEG), einschließlich PEG-4 bis PEG-800 und PEG-Ester, und Polyglycerylsorbitol.

[0137] Geeignete oberflächenaktive Mittel umfassen jegliche oberflächenaktiven Mittel, die unter CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook aufgeführt sind, mit einem HLB von 9-50, einschließlich PPG-5-Ceteth-20 (Proetyl AWSTM, erhältlich von Croda), PEG-40-hydriertes Rizinusöl (TagatTM CH 40, erhältlich von Goldschmidt), Oleth-20 (Brij 98TM, erhältlich von Unigema), Isoceteth-20 (ArlasolveTM 200, erhältlich von Unigema), Nonoxynol-10 (MakonTM 10, erhältlich von Stepan), Polysorbate-20 (TweenTM 20, erhältlich von Unigema).

[0138] Geeignete Konditioniermittel umfassen jegliche Haarkonditioniermittel, die unter CTFA International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook aufgeführt sind, insbesondere kationische quartäre Ammoniumkonditionierverbindungen, quartäre Mono/Di-alkylammoniumverbindung (wie Cetrimoniumchlorid, Stearalkoniumchlorid, Quaternium 82, Behenyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, hydriertes Talgalkyltrimethylammoniumchlorid, Dialkyltrimethylammoniumchlorid, Ditalgalkyltrimethylammoniumchlorid, Dicetyltrimethylammoniumchlorid, Dibehenyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylbenzylammoniumchlorid, Stearylamidopropyltrimethylammoniumbenzylchlorid), polymere quartäre Ammoniumverbindungen (wie PQ-4, PQ-11, Guarhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, PQ 43, 44, 52, 53, 55, 55, 56), hydrolysiertes Weizen/Soja/Seidenprotein, Elastinaminosäuren, Lanolinalkohol, PEG-40-hydriertes Lanolin und Panthenol.

[0139] Geeignete Silikone umfassen flüchtige und nicht-flüchtige Silikonkonditionierungsmittel, wie Polydimethylsiloxan (als DimethiconTM bekannt), Polydimethylsiloxan, Polymethylphenylsiloxan, kommerziell erhältlich von GE Silicone und Dow Corning; Polyorganosiloxanmaterialien, Polyalkylenoxid-modifizierte Siloxane, Amodimethiconamino-substituierte Siloxane und hochvernetzte polymere Siloxansysteme, wie GE SS4230TM und SS4267TM, kommerziell erhältliche DimethiconoleTM und CyclomethiconTM (Dow Corning 1401TM, 1402TM und 1403TM-Fluid), Polymethylphenylsilikone, alkylierte Silikone, wie Methyldecylsilikon und Methyloctylsilikon, Alkyl-modifizierte Siloxane, wie Alkylmethicone und Alkyldimethicone mit Alkylketten von C10-C50.

1. Lockbeständigkeit bei hoher Feuchtigkeit (HHCR)

[0140] Die Lockenbeständigkeitseigenschaften von Haarstylingprodukt/Harz wurden bei $25 \pm 2^\circ\text{C}/90 \pm 2\%$ r. F. über einen Zeitraum (bis zu 4 h) gemessen. Je geringer die prozentuale Veränderung der Lockenbeständigkeit gegenüber der Zeit ist, ist dies ein Anzeichen für eine länger anhaltende Halteleistung des Haarstylingproduktes/Harzes.

[0141] Haarmuster wurden von International Hair Importer erworben, auf 3,5 g und 8" geschnitten (bezeichnet als anfängliche L_0). Die Haarmuster wurden dann mit einer 10%igen Abzugsshampoolösung gewaschen, während des Spülens mit lauwarmem Wasser durchgekämmt. Überschüssiges Wasser wurde herausgedrückt, dann wurden 0,5 g des Probeproduktes auf das Haar unter Verwendung einer 1 cm³-Spritze aufgebracht. Locken des Haars auf einem 5/8"-Lockenwickler, befestigt mit einer Metallhaarnadel. Trocknen des Haars auf dem Lockenwickler in einem 45°C warmen Ofen für 1 h, dann Fortsetzen des Trocknens bei Raumtemperatur für 12 Stunden auf einer horizontalen Oberfläche. Zu Beginn des Tests wurden die Haarclips entfernt und das Haar vom Lockenwickler abgewickelt. Die Haarlocken wurden auf einer Plexiglasplatte aufgehängt. Die anfänglichen Ablesungen der Lockenhöhen (L_i) wurden gemessen. Gelockte Haarproben wurden auf der Platte platziert, die in einer feuchtigkeits- und temperaturgeregelten Kammer angeordnet war. Die Lockenhöhen wurden zu speziellen Zeitintervallen (L_t) gemessen. Die prozentuale (%) Lockenbeständigkeit wird als $L_0 - L_t/L_0 - L_i \cdot 100$ berechnet.

2. Lockensteifheit und Steifheitsbeständigkeit

[0142] Die Lockensteifheits- und Steifheitsbeständigkeitseigenschaften wurden bei $77 \pm 2^\circ\text{F}/50 \pm 2\%$ r. F. gemessen. Gute Lockensteifheit ist ein Anzeichen von knirschenden Locken und steifem Halt, hohe Steifheitsbeständigkeitswerte geben dauerhaften Halt an.

[0143] Haarmuster wurden in gleicher Weise, wie im HHCR-Test, hergestellt. Die Haarmuster wurden dann unter Verwendung eines Miniaturzugtesters in cyclischem Testverfahren auf einem Diastron MTT160 getestet. Die Haarmuster wurden bei 60 mm/min bis zu 66 % Kompression für 5 Kreisläufe komprimiert. Die anfängliche Ablesung des Widerstandes beim 1. Kompressionskreislauf wurde als Lockensteifheit aufgezeichnet. Der prozentuale Unterschied der Widerstandskraft zwischen dem 1. und dem 5. Kompressionskreislauf wurde als Steifheitsbeständigkeit berechnet.

3. Bewertung der Haarcharakteristik

[0144] Haarmuster wurden gemäß denselben Richtlinien wie für das HHCR-Testverfahren hergestellt. Behandelte Haarlocken wurden auf eine Plexiglasplatte für die Gremienbewertung, basierend auf den folgenden Leistungsaspekten, gehangen:

Trockenkämmbarkeit: Durchkämmen der Strähne unter Verwendung eines grobzinkigen Kamms, und bewerten der Kraft, die zum Kämmen der Strähne erforderlich ist.

[0145] Weniger Kraft, die zum Kämmen erforderlich ist, bedeutet bessere Kämmleistung in bezug auf die Kämmbarkeit.

[0146] Haarrückstand: Nachdem das Haar durchgekämmt wurde, wurden die Vorder- und Rückseite der Locke visuell in bezug auf Flocken bewertet. Nicht-flockende Strähnen wurden mit einem Wert von 10 bewertet.

[0147] Haargefühl: Bewertung des Gefühls und der Wahrnehmung der Haarmuster zwischen den Fingern. Seidiges Gefühl, weiches Haargefühl drückt höhere Gesamtwerte aus.

[0148] Der Maßstab reicht von 1 bis 10. Je höher der Bewertungspunkt, desto besser die Leistung für diesen Aspekt.

[0149] Die Leistungsergebnisse für Polymere der Erfindung, wie sie in einer Haarbehandlungsformulierung enthalten sind, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Testdaten für die erfinderischen Polymere, die in den Haarformulierungen eingeschlossen sind

Probe	Zusammensetzung	Formu- lierungs- viskosität	Klarheit oder NTU	HHCR	Steif- heit	Kämm- barkeit	Flocken	Haar- gefühl
1 (Vgl.)	75 AM/25 AMPS		> 50					
2*	75 AM/25 AMPS	17.300	> 20	92	238	7,0	8,2	5,3
3*	90 AM/10 AMPS	36.700	> 20	90	220	5,7	9	4
4*	60 AM/40 AMPS	12.450	> 10	90,9	221,7	6,7	8,8	5,3
5*	80 AM/20 AMPS	20.400	> 20	96	233,3	6,8	8,6	5,6
6*	20 AM/80 AMPS	10.200	> 10	91,4	273,3	6,6	7,8	5,8
7*	60 AM/40 AMPS	7.100	> 10					
8*	80 AM/20 AMPS	17.500	> 30					
9*	75 AM/25 AMPS	11.950	> 20	89	190			
10*	60 AM/40 AMPS	9.900	> 20					
11*	40 AM/60 AMPS	7.800	> 20					
12*	50 AM/50 AMPS	7.750	> 10					
13*	20 AM/80 AMPS	10.600	> 10					
14*	60 AM/40 AMPS (S)	11.750	8					
15*	60 AM/30 AMPS/10 AA	8.000	5,5					
16*	60 AM/30 AMPS/10 MAA	11.550	6,1					
17*	75 AM/15 AMPS/10 MAA	13.700	> 10					
18*	60 AM/20 AMPS/20 MAA	9.700	5,2					
19*	60 AM/10 AMPS/30 MAA	10.950	5,2					
20*	30 AM/60 AMPS/10 MAA	12.700	3,8	85	400	6,6	8,6	6,8
21	70 AM/25 AMPS/5 MAA	16.650	7,3	85	320	7	8,2	6,8
22	75 AM/20 AMPS/5 MAA	18.300	11,7					
23	65 AM/32,5 AMPS/2,5 MAA	18.150	7,3					
24	60 AM/37,5 AMPS/2,5 MAA	15.200	5,3	85	372	6	8,4	7
25	65 AM/30 AMPS/5 MAA	16.750	6,0	85	349	7,4	8,4	6,8
26	65 AM/30 AMPS/5 MAA	14.400	4,9					
27	80 AM/17,5 AMPS/2,5 MAA	19.200	> 20					
28	65 AM/30 NH ₄ -AMPS/5 MAA							
Vgl. 2	60 AM/40 AA	7.350	6,6					
Vgl. 3	60 MAA/40 AMPS	10.750	6,1	70	304	7,7	9	6,3
Vgl. 4	MAA/AMPS							
Vgl. 5	MAA/MMA	14.650	6,1	94	161	7,3	9,3	7,3

* außerlab der Erfindung

[0150] Vergleichsbeispiel 4 ist ein MAA/AMPSTM-Copolymer, bekannt unter dem Markennamen Fixomer A-30TM, und ist von Ondeo Nalco Company, Naperville, IL erhältlich. Vergleichsbeispiel 5 ist ein MAA/Methylmethacrylat- (MMA-) Copolymer, bekannt unter dem Markennamen Fixate G-100TM, und ist von Noveon erhältlich. NTU-Maßstab ist ein Maß der Formulierungsklarheit. NTU-Werte von mehr als 50 sind nicht klar. NTU-Werte von mehr als 30 sind sehr trüb. NTU-Werte von mehr als 20 sind trüb. NTU-Werte von mehr als 10

sind leicht trüb. NTU-Werte unter 10 sind visuell und optisch transparent (klar).

[0151] AM/AMPSTM-Copolymere, die in die Haarformulierung (Beispiele 1-13) eingeschlossen sind, sind nicht klar (Vergleichsbeispiel 1) und liegen im Bereich von sehr trüb (Beispiel 8) bis leicht trüb (Beispiele 4, 6, 7, 12 und 13). Die Zugabe kleiner Mengen säureenthaltender Monomere, umfassend AA und MAA, zu AM/AMPSTM-Copolymeren führt ebenso zu unerwarteter Formulierungsklarheit (Beispiele 21-27). Die multi-funktionellen Lösungspolymere in der Haarfixiermittelformulierung, die in der Erfindung verwendet wird, weist ein ausgezeichnetes Gleichgewicht von Wasserbeständigkeit gegenüber Wasserempfindlichkeit auf. Außerdem weisen die erfundenen Polymere gute Farbstabilität und gute Wasserstabilitäten auf, und die Polymere flocken nach dem Aufbringen auf das Haar nicht. Ein Vorteil dieser Polymere ist, daß die Polymere kompatibel sind, wenn sie mit Additiven, einschließlich Neutralisationsmitteln, oberflächenaktiven Mitteln und Verdickungsmitteln, kombiniert werden. Überdies stellt die Zugabe kleiner Mengen säureenthaltender Monomere Haarformulierungen bereit, die mit Verdickungsmitteln, wie Carbomeren, einschließlich Carbopol, kompatibel sind, und führt zu Haarformulierungen mit stabilen Formulierungsviskositäten, wie in Tabelle 1 gezeigt. Ein weiterer Vorteil dieser Polymere ist, daß die Polymere zu jeder Herstellungsstufe der Formulierung neutralisiert werden können.

[0152] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere haben zahlreiche Vorteile gegenüber Polymeren, die in US-Pat. Nr. 6,569,413; 4,859,458; 4,578,267 und 4,401,650 beschrieben sind. Alle Veröffentlichungen des Standes der Technik beschreiben AM/AMPSTM- (auch Bekannt als LubrizolTM-) Copolymere, die mit basischen Verbindungen, einschließlich Basenadditionssalzen und ethoxylierten Fettaminen, neutralisiert werden. Die in der Erfindung verwendeten Polymere unterscheiden sich im Vergleich zu Copolymeren des Standes der Technik signifikant im Hinblick auf ihre Molekulargewichtsverteilungen, Polymermorphologie, Polymereigenschaften und das Verfahren, durch das sie hergestellt werden. Polymere, die gemäß den letzten drei Veröffentlichungen hergestellt und in diesen beschrieben werden, sind gute Haarkonditionierer, aber schlechte Haarfixiermittel. Die Kompatibilität von in der Erfindung verwendeten Polymeren in Verdickungsmitteln, einschließlich Polycarbonsäuren, Polyacrylsäuren und Carbomeren, einschließlich CarbopolTM, ist besser als bei vergleichbaren anionischen Copolymeren, wie MAA/AMPSTM- und AM/AMPSTM-Copolymeren. Die prozentuale Lockenbeständigkeit (% CR) für die Formulierungen, die die erfundenen Polymere umfassen, (Beispiel 23, 74%ige CR) wird im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen 3 (67%ige CR) und 4 (60%ige CR) ebenso verbessert.

Patentansprüche

1. Verwendung eines multifunktionellen Polymers, umfassend als monomere Einheiten (a) 50 bis 89,9 Gew.-% Acrylamid und (b) 10 bis 40 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und Salze davon, in einer Haarformulierung, wobei das Einmischen von zwischen 0,1 bis 5 Gew.-% von einem oder mehreren anderen säureenthaltenden, ethylenisch ungesättigten Monomer(en) in das Copolymer klare Formulierungen, welche das multifunktionelle Polymer umfassen, bereitstellt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen