

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506668

(P2004-506668A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.⁷

A 6 1 K 7/06

A 6 1 K 7/075

C 0 8 F 283/06

C 0 8 F 287/00

F I

A 6 1 K 7/06

A 6 1 K 7/075

C 0 8 F 283/06

C 0 8 F 287/00

テーマコード (参考)

4 C 0 8 3

4 J 0 2 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 88 頁)

(21) 出願番号 特願2002-520765 (P2002-520765)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月16日 (2001.8.16)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年2月18日 (2003.2.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/009437
 (87) 国際公開番号 W02002/015853
 (87) 国際公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)
 (31) 優先権主張番号 100 41 163.0
 (32) 優先日 平成12年8月21日 (2000.8.21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069
 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン (番地なし)
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節
 (74) 代理人 100122389
 弁理士 新井 栄一
 (72) 発明者 ゴツチェ, ミヒャエル
 ドイツ連邦共和国 マンハイム 6816
 7, ケイフェルタラー シュトラーセ 2
 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛髪化粧品製剤

(57) 【要約】

本発明は、毛髪製剤での、(b) ポリエーテル含有化合物および(c) 1種類または数種類の別の共重合可能モノマーの存在下に(a) 少なくとも1種類のC₁~C₂₄カルボン酸のビニルエステルをラジカル重合することで得ることができるポリマーの使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 少なくとも 1 種類の $C_1 \sim C_{24}$ - カルボン酸のビニルエステルの、
 b) ポリエーテル含有化合物および
 c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下での
 フリーラジカル重合によって得ることができるポリマーの毛髪化粧品製剤での使用。

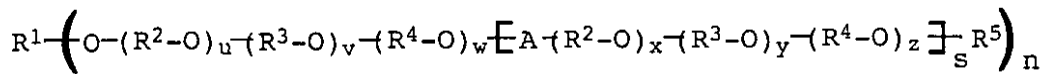
【請求項 2】

前記ポリマーが、

- a) 少なくとも 1 種類の $C_1 \sim C_{24}$ - カルボン酸のビニルエステルの、
 b) 下記式 I のポリエーテル含有化合物：

10

【化 1】



I

[式中、変数は互いに独立に以下の意味を有する：

R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ - アルキル、 $R^6 - C(=O) -$ 、 $R^6 - NH - C(=O) -$ 、ポリアルコール基であり；

R^5 は、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ - アルキル、 $R^6 - C(=O) -$ 、 $R^6 - NH - C(=O) -$ であり； 20

$R^2 \sim R^4$ は、 $-(CH_2)_2 -$ 、 $-(CH_2)_3 -$ 、 $-(CH_2)_4 -$ 、 $-CH_2 - C(H(R^6) -$ 、 $-CH_2 - CHOR^7 - CH_2 -$ であり；

R^6 は $C_1 \sim C_{24}$ - アルキルであり；

R^7 は、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ - アルキル、 $R^6 - C(=O) -$ 、 $R^6 - NH - C(=O) -$ であり；

A は、 $-C(=O) - O$ 、 $-C(=O) - B - C(=O) - O$ 、 $-C(=O) - NH - B - NH - C(=O) - O$ であり；

B は、 $-(CH_2)_t -$ 、置換されていてもよいアリーレンであり；

n は 1 ～ 1000 であり；

30

s は 0 ～ 1000 であり；

t は 1 ～ 12 であり；

u は 1 ～ 5000 であり；

v は 0 ～ 5000 であり；

w は 0 ～ 5000 であり；

x は 0 ～ 5000 であり；

y は 0 ～ 5000 であり；

z は 0 ～ 5000 である。]

および

- c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下での
 フリーラジカル重合によって得ることができる請求項 1 に記載のポリマーの使用。

40

【請求項 3】

前記ポリマーが、

- a) 少なくとも 1 種類の $C_1 \sim C_{24}$ - カルボン酸のビニルエステルの、
 b) 平均分子量 300 ～ 100000 (数平均による) を有する式 I のポリエーテル含有化合物

[式中、変数は互いに独立に以下の意味を有する：

R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $R^6 - C(=O) -$ 、 $R^6 - NH - C(=O) -$ 、ポリアルコール基であり；

R^5 は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $R^6 - C(=O) -$ 、 $R^6 - NH - C(=O) -$ 50

ーであり；

$R^2 \sim R^4$ は、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2-CH(R^6)-$ 、 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$ であり；

R^6 は $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルであり；

R^7 は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$ であり；

n は 1 ～ 8 であり；

s は 0 であり；

u は 2 ～ 2000 であり；

v は 0 ～ 2000 であり；

w は 0 ～ 2000 である。]

および

c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下での

フリーラジカル重合によって得ることができる請求項 2 に記載のポリマーの使用。

【請求項 4】

前記ポリマーが、

a) 少なくとも 1 種類の $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、

b) 平均分子量 500 ～ 50000 (数平均による) を有する式 I のポリエーテル含有化合物

[式中、変数は互いに独立に以下の意味を有する：

R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$ であり；

R^5 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$ であり；

$R^2 \sim R^4$ は、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2-CH(R^6)-$ 、 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$ であり；

R^6 は $C_1 \sim C_6$ -アルキルであり；

R^7 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$ であり；

n は 1 であり；

s は 0 であり；

u は 5 ～ 500 であり；

v は 0 ～ 500 であり；

w は 0 ～ 500 である。]

および

c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下での

フリーラジカル重合によって得ることができる請求項 2 に記載のポリマーの使用。

【請求項 5】

前記ポリマーが、

a) 少なくとも 1 種類の $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、

b) ポリエーテル含有シリコン誘導体

および

c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下での

フリーラジカル重合によって得ることができる請求項 1 に記載のポリマーの使用。

【請求項 6】

前記ポリマーが、

a) 少なくとも 1 種類の $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、

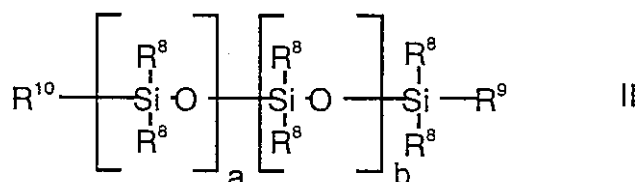
b) 下記式 I I のポリエーテル含有シリコン誘導体：

10

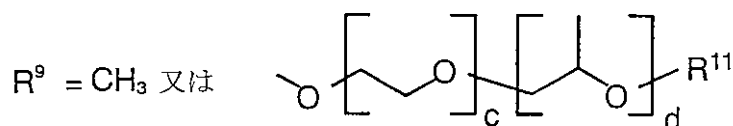
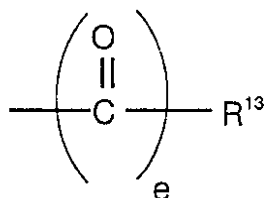
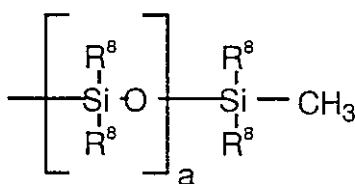
20

30

40

【化 2】
II

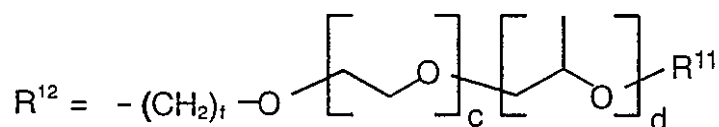
[式中、

 $R^{10} = \text{CH}_3 \text{ 又は } R^9$ $R^{11} = \text{H, CH}_3,$ 

R^{13} は $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{40}$ 有機基であり、その基はアミノ基、カルボン酸基またはスルホネート基を有していてもよく、あるいは $e = 0$ の場合には無機酸のアニオンでもあり；

基 R^8 は同一でも異なってもよく、炭素原子数 1～20 を有する脂肪族炭化水素基由来のものであるか、炭素原子数 3～20 の環式脂肪族炭化水素であるか、芳香族であるか、あるいは下記の R^{12} と同一であり；

【化 3】



ただし、 R^8 、 R^9 または R^{10} 基のうちの少なくとも一つは上記で定義したポリアルキレンオキシド含有基であり；

f は 1～6 の整数であり；

a および b は、ポリシロキサンプロックの分子量が 300～30000 となるような整数であり；

c および d は 0～50 の整数であってもよく；ただし、 $c + d$ の合計は 0 より大きく； e は 0 または 1 である。]

および

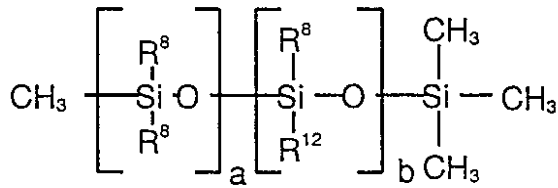
c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下での

フリーラジカル重合によって得ることができる請求項 5 に記載のポリマーの使用。

【請求項 7】

式 I I が下記の意味を有する請求項 6 に記載のポリマーの使用。

【化 4】



10

【請求項 8】

前記ポリマーが、

- a) 少なくとも 1 種類の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、
- b) ポリエチレンイミンとアルキレンオキシドの反応によって得ることができるポリエーテル含有化合物および
- c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下でのフリーラジカル重合によって得ることができる請求項 1 に記載の使用。

【請求項 9】

前記アルキレンオキシドが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびそれらの混合物である請求項 8 に記載のポリマーの使用。

20

【請求項 10】

前記アルキレンオキシドがエチレンオキシドである請求項 8 または 9 に記載のポリマーの使用。

【請求項 11】

前記ポリエチレンイミンが、分子量 300 ~ 20000 を有する請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のポリマーの使用。

【請求項 12】

前記ポリエーテル含有化合物 b) が、エチレン性不飽和アルキレンオキシド含有モノマーと適宜の別の共重合可能モノマーの重合によって製造されたものである請求項 1 に記載のポリマーの使用。

30

【請求項 13】

前記ポリエーテル含有化合物 b) が、ポリアルキレンオキシドビニルエーテルと適宜の別の共重合可能モノマーの重合によって製造されたものである請求項 12 に記載のポリマーの使用。

【請求項 14】

前記ポリエーテル含有化合物 b) が、ポリアルキレンオキシド (メタ) アクリレートと適宜の別の共重合可能モノマーの重合によって製造されたものである請求項 12 に記載のポリマーの使用。

【請求項 15】

c) が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、無水マレイン酸およびその半エステル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸 t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、N-t-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸アルキレングリコール、スチレン、アクリルアミドプロパンスルホン酸などの不飽和スルホン酸、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、ビニルエーテル (例えば、メチルー、エチルー、ブチルーまたはドデシルビニルエーテル)、ビニルホルムアミド、ビニルメチルアセトアミド、ビニルアミン、1-ビニ

40

50

ルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、メタクリル酸N、N-ジメチルアミノメチルおよびN-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド；塩化3-メチル-1-ビニルイミダゾリウム、メチル硫酸3-メチル-1-ビニルイミダゾリウム、メタクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、塩化メチル、硫酸メチルまたは硫酸ジエチルで4級化されたN-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミドの群から選択される請求項1～14のいずれか1項に記載のポリマーの使用。

【請求項16】

量的比率が、

- a) 10～90重量%、
- b) 2～90重量%、
- c) 0～50重量%

10

である請求項1～15のいずれか1項に記載のポリマーの使用。

【請求項17】

量的比率が、

- a) 50～97重量%、
- b) 3～50重量%、
- c) 0～30重量%

である請求項1～15のいずれか1項に記載のポリマーの使用。

【請求項18】

量的比率が、

- a) 60～97重量%、
- b) 3～40重量%、
- c) 0～20重量%

20

である請求項1～15のいずれか1項に記載のポリマーの使用。

【請求項19】

- a) 請求項1に記載のポリマー0.05～20重量%、
- b) 水および／またはアルコール20～99.95重量%、
- c) 別の構成成分0～79.05重量%

という組成を有する毛髪化粧品製剤。

【請求項20】

- a) 請求項1に記載のポリマー0.1～10重量%、
- b) 水および／またはアルコール20～99.9重量%、
- c) 噴射剤0～70重量%
- d) 別の構成成分0～20重量%

という組成を有する毛髪化粧品製剤。

30

【請求項21】

- a) 請求項1に記載のポリマー0.1～10重量%、
- b) 水および／またはアルコール55～94.8重量%、
- c) 噴射剤5～20重量%
- d) 乳化剤0.1～5重量%

e) 別の構成成分0～10重量%

という組成を有する毛髪化粧品製剤。

40

【請求項22】

- a) 請求項1に記載のポリマー0.1～10重量%、
- b) 水および／またはアルコール60～99.85重量%、
- c) ゲル形成剤0.05～10重量%、
- d) 別の構成成分0～20重量%

という組成を有する毛髪化粧品製剤。

【請求項23】

- a) 請求項1に記載のポリマー0.05～10重量%、

50

- b) 水 25～94.95 重量%、
 - c) 界面活性剤 5～50 重量%、
 - d) 別のコンディショニング剤 0～5 重量%、
 - e) 別の化粧品構成成分 0～10 重量%
- という組成を有する毛髪化粧品製剤。

【請求項 24】

- a) 少なくとも 1 種類の $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、
 - b) ポリエーテル含有シリコン誘導体および
 - c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下での
- フリーラジカル重合によって得ることができるポリマー。

10

【請求項 25】

- a) $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、
 - b) ポリエチレンイミンとアルキレンオキシドの反応によって得ることができるポリエーテル含有化合物および
 - c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下での
- フリーラジカル重合によって得ることができるポリマー。

【請求項 26】

- a) $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、
 - b) エチレン性不飽和ポリエーテル含有化合物のホモポリマーおよびコポリマーおよび
 - c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下での
- フリーラジカル重合によって得ることができるポリマー。

20

【請求項 27】

- a) 少なくとも 1 種類の $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、
 - b) ポリエーテル含有化合物および
 - c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー存在下での
- フリーラジカル重合によって得ることができる架橋ポリマーであって、架橋剤が重合時にすでに存在しているか、あるいは重合後に添加される前記架橋ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

本発明は、薄膜形成剤として、ポリエーテル含有化合物存在下にビニルエステルおよび適宜にフリーラジカル共重合可能なモノマーを重合させることによって製造されるポリマーを含む水系または水系／アルコール系毛髪化粧品製剤に関する。

【0002】

ほぼ 50 年にわたり、ヘアスタイルのセットには合成ポリマーが用いられている。当初はビニラクトム系のホモポリマーおよびコポリマーが好ましく用いられたが、カルボキシレート基を有するポリマーの重要性が後に高くなってきた。毛髪セッティング樹脂に必要な要件には、例えば高大気湿度での強い保持性、弾力性、毛髪からの洗い流し性および他の製剤成分との適合性がある。異なる特性を組み合わせると問題が生じる。例えば、良好なセッティング特性を有するポリマーは弾力性が低いことから、ヘアスタイルに物理的応力が加わると、ポリマー薄膜に損傷が生じ、その結果としてセッティング作用にかなりの劣化を生じる場合が多い。

40

【0003】

従って、特に高大気湿度であっても強い保持性を有し、良好な毛髪の感触を有しつつ良好な洗い流し性を有する弾力のあるヘアスタイルを得るには改善が必要である。

【0004】

そこで本発明の目的は、強い保持性を与え、しかもヘアスタイルに高い弾力性を与える薄膜形成性ポリマーを含む毛髪化粧品製剤を見いだすことにある。

【0005】

本発明者らは、

50

- a) 少なくとも1種類のビニルエステルの、
b) ポリエーテル含有化合物

および適宜の少なくとも1種類の他の共重合可能モノマー c) 存在下でのフリーラジカル重合によって得ることができるポリマーを毛髪化粧品製剤に用いる本発明によって、上記目的が達成されることを見いだした。

【0006】

ポリアルキレングリコールへのポリビニルアルコールのグラフトポリマーがすでに知られている。

【0007】

DE1077430には、ポリアルキレングリコールへのビニルエステルのグラフトポリマーの製造方法が記載されている。 10

【0008】

DE1094457およびDE1081229には、ビニルエステルの加水分解によるポリアルキレングリコールへのポリビニルアルコールのグラフトポリマーの製造、ならびに保護コロイドとしての、水溶性パッケージング薄膜としての、織物用のサイズ剤および仕上げ剤としての、さらには化粧品での使用について記載されている。

【0009】

本発明によって使用されるポリマーの製造においては、ポリエーテル含有化合物 (b) へのグラフトを重合時に行うようにすることで、ポリマーの有利な特性が得られるようにすることが可能である。しかしながら、グラフト以外の機構も考えられる。 20

【0010】

グラフトの程度に応じて、本発明によって使用されるポリマーは、純粋なグラフトポリマーを意味したり、そのグラフトポリマーと未グラフトのポリエーテル含有化合物ならびにモノマー a) および c) のホモポリマーもしくはコポリマーとの混合物をも意味する。

【0011】

使用可能なポリエーテル含有化合物 (b) は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよび他のアルキレンオキシドに基づくポリアルキレンオキシド、あるいはポリグリセリンである。モノマービルディングブロックの種類に応じて、ポリマーは以下の構造単位を有する。

【0012】

$-(CH_2)_2-O-$ 、 $-(CH_2)_3-O-$ 、 $-(CH_2)_4-O-$ 、 $-CH_2-CH(R^6)-O-$ 、 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-O-$ 。 30

【0013】

上記において、

R^6 は $C_1 \sim C_{24}$ -アルキルであり；

R^7 は水素、 $C_1 \sim C_{24}$ -アルキル、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$ である。

【0014】

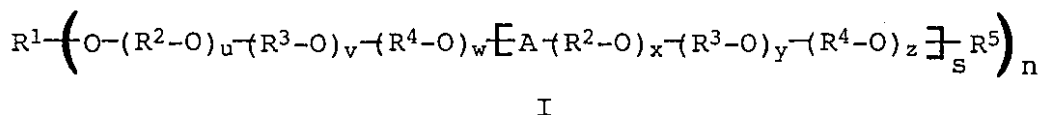
この構造単位は、ホモポリマーまたはランダムコポリマーおよびブロックコポリマーでもよい。 40

【0015】

ポリエーテル (b) としては、下記式 I のポリマーを用いることが好ましい。

【0016】

【化5】



式中、変数は互いに独立に以下の意味を有する。

R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ -アルキル、 $R^6 - C(=O) -$ 、 $R^6 - NH - C(=O) -$ 、ポリアルコール基であり；

R^5 は、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ -アルキル、 $R^6 - C(=O) -$ 、 $R^6 - NH - C(=O) -$ であり；

$R^2 \sim R^4$ は、 $-(CH_2)_2 -$ 、 $-(CH_2)_3 -$ 、 $-(CH_2)_4 -$ 、 $-CH_2 - C(H(R^6)) -$ 、 $-CH_2 - CHOR^7 - CH_2 -$ であり；

R^6 は $C_1 \sim C_{24}$ -アルキルであり；

R^7 は、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ -アルキル、 $R^6 - C(=O) -$ 、 $R^6 - NH - C(=O) -$ であり；

Aは、 $-C(=O) - O$ 、 $-C(=O) - B - C(=O) - O$ 、 $-C(=O) - NH - B - NH - C(=O) - O$ であり； 10

Bは、 $-(CH_2)_t -$ 、置換されていてもよいアリーレンであり；

nは1～1000であり；

sは0～1000であり；

tは1～12であり；

uは1～5000であり；

vは0～5000であり；

wは0～5000であり；

xは0～5000であり；

yは0～5000であり；

zは0～5000である。

20

【0017】

これに関して、ポリアルキレンオキシドに基づいて製造されたポリエーテルの末端1級水酸基およびポリグリセリンの2級OH基は、遊離の未保護の形で存在してもよく、あるいは鎖長 $C_1 \sim C_{24}$ のアルコールでエーテル化されていてもよく、鎖長 $C_1 \sim C_{24}$ のカルボン酸でエステル化されていてもよく、あるいはイソシアネートと反応してウレタンを形成していてもよい。

【0018】

R^1 および $R^5 \sim R^7$ について言及することができるアルキル基は、分岐または未分岐の $C_1 \sim C_{24}$ -アルキル鎖であり、好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、1-メチルエチル、n-ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘブチル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、n-ノナデシルまたはn-エイコシルである。

30

40

【0019】

上記アルキル基の好ましい代表例として、分岐または未分岐の $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル鎖、特に好ましくは $C_1 \sim C_6$ -アルキル鎖が挙げられる。

【0020】

ポリエーテルの分子量は、1000000未満（数平均による）の範囲、好ましくは300～100000の範囲、特に好ましくは500～50000の範囲、非常に好ましくは800～40000の範囲である。

【0021】

50

エチレンオキシドのホモポリマーまたは40～99重量%のエチレンオキシド含有量を有するコポリマーが有利に用いられる。従って、好ましく使用されるエチレンオキシドポリマーでは、共重合したエチレンオキシドの含有率は40～100モル%である。これらのコポリマーにおいて好適なモノマーは、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよび／またはイソブチレンオキシドである。好適な例は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー、エチレンオキシドとブチレンオキシドのコポリマー、ならびにエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび少なくとも1つのブチレンオキシドのコポリマーである。コポリマーのエチレンオキシド含有量は、好ましくは40～99モル%であり、プロピレンオキシド含有量は1～60モル%であり、コポリマー中のブチレンオキシドの含有量は1～30モル%である。直鎖のホモポリマーまたはコポリマーだけでなく、ポリ
10 エーテル含有化合物b)として分岐のホモポリマーまたはコポリマーを用いることも可能である。

【0022】

分岐のポリマーは、例えばペンタエリスリトール、グリセリンなどのポリアルコール、またはD-ソルビトールおよびD-マンニトールなどの糖アルコールに、さらにはセルロースおよびデンプンなどの多糖類にエチレンオキシドおよび適宜にプロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドを加えることで製造することができる。そのポリマー内には、アルキレンオキシド単位をランダムに分布させてもよく、あるいはブロックの形としてもよい。

【0023】

しかしながらポリエーテル含有化合物として、例えばEP-A-0743962に記載のような、モル質量1500～25000を有するポリアルキレンオキシドとシュウ酸、コハク酸、アジピン酸およびテレフタル酸などの脂肪族または芳香族ジカルボン酸とのポリエステルを用いることも可能である。さらに、ホスゲンまたは例えば炭酸ジフェニルなどのカーボネートとポリアルキレンオキシドの反応によるポリカーボネート、ならびに脂肪族および芳香族ジイソシアネートとポリアルキレンオキシドの反応によるポリウレタンを用いることもできる。

【0024】

特に好ましいポリエーテル(b)は、平均分子量300～100000(数平均による)を有する式Iのポリマーである。式中、変数は互いに独立に以下の意味を有する。

【0025】

R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$ 、ポリアルコール基であり；

R^5 は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$ であり；

$R^2 \sim R^4$ は、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2-C(H(R^6))-$ 、 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$ であり；

R^6 は $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルであり；

R^7 は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$ であり；

nは1～8であり；

sは0であり；

uは2～2000であり；

vは0～2000であり；

wは0～2000である。

【0026】

特に好ましいポリエーテルb)は、平均分子量500～50000(数平均による)を有する式Iのポリマーである。式中、変数は互いに独立に以下の意味を有する。

【0027】

R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $R^6-C(=O)-$ 、 $R^6-NH-C(=O)-$

10

20

30

40

50

であり；

R^5 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $R^6 - C(=O) -$ 、 $R^6 - NH - C(=O) -$ であり；

$R^2 \sim R^4$ は、 $-(CH_2)_2 -$ 、 $-(CH_2)_3 -$ 、 $-(CH_2)_4 -$ 、 $-CH_2 - C(H(R^6)) -$ 、 $-CH_2 - CHOR^7 - CH_2 -$ であり；

R^6 は $C_1 \sim C_6$ -アルキルであり；

R^7 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $R^6 - C(=O) -$ 、 $R^6 - NH - C(=O) -$ であり；

n は 1 であり；

s は 0 であり；

u は 5 ～ 500 であり；

v は 0 ～ 500 であり；

w は 0 ～ 500 である。

10

【0028】

しかしながら、上記ポリエーテルはシリコン誘導体でもよい。好適なシリコン誘導体は、INCI名がジメチコンコポリオール類またはシリコン系界面活性剤で知られる化合物であり、これらは、例えば、Abil（登録商標；T. Goldschmidt）、Alkasil（登録商標；Rhône-Poulenc）、Silicone Polyol Copolymer（登録商標；Genesee）、Belsil（登録商標；Wacker）、Silwet（登録商標；Witco, Greenwich, CT, USA）またはDow Corningとして入手可能である。これらには、CAS番号64365-23-7；68937-54-2；68938-54-5；68937-55-3を有する化合物などがある。

20

【0029】

シリコン類は、感触を改善するために毛髪化粧品に用いられる。従って、本発明によるポリマーでポリエーテル（b）としてポリエーテル含有シリコン誘導体を使用することで、毛髪の感触をさらに改善することができる。

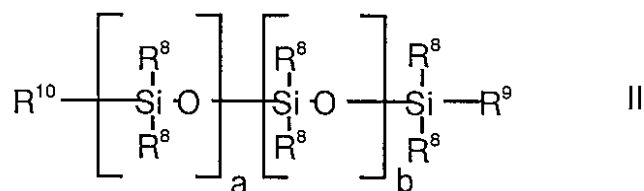
【0030】

そのようなポリエーテル含有シリコン誘導体の好ましい代表例は、下記の構造要素を有するものである。

30

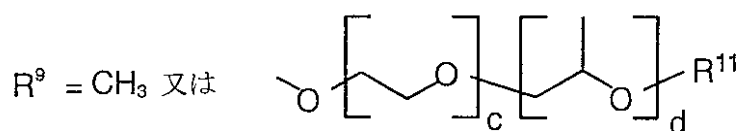
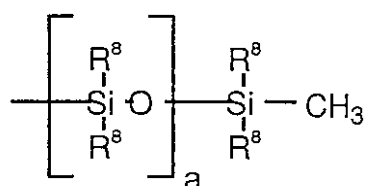
【0031】

【化6】

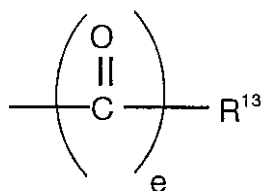


式中、

40


 $R^{10} = CH_3 \text{ 又は } R^9$
 $R^{11} = H, CH_3,$


10

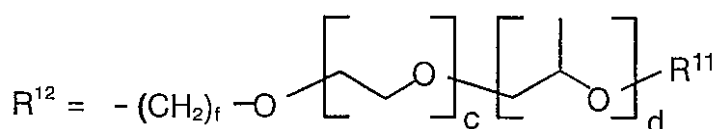


20

R^{13} は $C_1 \sim C_{40}$ 有機基であり、その基はアミノ基、カルボン酸基またはスルホネート基を有していてもよく、あるいは $e = 0$ の場合には無機酸のアニオンでもあり；

基 R^8 は同一でも異なってもよく、炭素原子数 1～20 を有する脂肪族炭化水素基由来のものであるか、炭素原子数 3～20 の環式脂肪族炭化水素であるか、芳香族であるか、あるいは下記の R^{12} と同一であり；

【化 7】



30

ただし、 R^8 、 R^9 または R^{10} 基のうちの少なくとも一つは上記で定義したポリアルキレンオキシド含有基であり；

f は 1～6 の整数であり；

a および b は、ポリシロキサンプロックの分子量が 300～30000 となるような整数であり；

c および d は 0～50 の整数であってもよく；ただし、 $c + d$ の合計は 0 より大きく； e は 0 または 1 である。

40

【0032】

好ましい R^9 および R^{12} 基は、 $c + d$ の合計が 5～30 となるようなものである。

【0033】

R^8 基は好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルおよびオクタデシル、脂環式基（具体的にはシクロヘキシル）、芳香族基（具体的にはフェニルまたはナフチル）、ベンジルもしくはフェニルエチルならびにトリルおよびキシリルなどの芳香族－脂肪族混合基ならびに R^{12} の群から選択される。

【0034】

特に好適な R^{11} 基は、 $R^{11} = \text{---}(CO)_e\text{---}R^{13}$ である場合に、 R^{13} が炭素原子

50

数 1 ～ 40 であって、 NH_2 、 COOH 、 SO_3H などの他のイオン発生性基を有することができる所望のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基であるものである。

【0035】

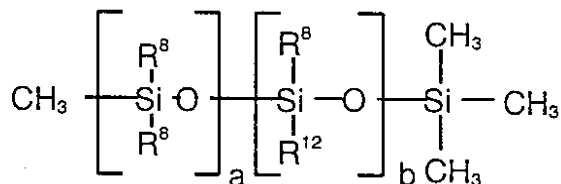
好ましい無機基 R^{1-3} は、 $e = 0$ の場合、リン酸基および硫酸基である。

【0036】

特に好ましいポリエーテル含有シリコン誘導体は、下記の構造のものである。

【0037】

【化 8】



10

さらに、例えばポリアルキレンオキシド（メタ）アクリレート類、ポリアルキレンオキシドビニルエーテル類、ポリアルキレンオキシド（メタ）アクリルアミド類、ポリアルキレンオキシドアリルアミド類またはポリアルキレンオキシドビニルアミド類などのポリアルキレンオキシド含有エチレン性不飽和モノマーのホモポリマーまたはコポリマーも、ポリエーテル（b）として用いることができる。当然のことながら、他のエチレン性不飽和モノマーと上記モノマーのコポリマーを用いることも可能である。

20

【0038】

しかしながら、ポリエーテル含有化合物 b) として、ポリエチレンイミンとアルキレンオキシドとの反応生成物を用いることも可能である。その場合、使用されるアルキレンオキシドは、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびそれらの混合物、特に好ましくはエチレンオキシドである。使用可能なポリエチレンイミン類は、数平均分子量 300 ～ 20000、好ましくは 500 ～ 10000、非常に好ましくは 500 ～ 5000 のポリマーである。使用されるアルキレンオキシドとポリエチレンイミンの間の重量比は、100 : 1 ～ 0.1 : 1 の範囲、好ましくは 50 : 1 ～ 0.5 : 1 の範囲、非常に好ましくは 20 : 1 ～ 0.5 : 1 の範囲である。

30

【0039】

ポリエーテル b) 存在下での重合に関しては、以下のフリーラジカル重合可能ポリマーを成分 a) として挙げることができる。

【0040】

すなわち、脂肪族の飽和または不飽和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ カルボン酸類、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロトニン酸およびメリシン酸のビニルエステルである。

【0041】

好ましくは、上記 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ カルボン酸、特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ カルボン酸のビニルエステルを用いる。酢酸ビニルが特に好ましい。

40

【0042】

当然のことながら、群 a) からの個々のモノマーの混合物を共重合させることも可能である。

【0043】

ビニルエステル（a）はさらに、1 以上のエチレン性不飽和共重合可能コモノマー（c）と混合して使用することもでき、その場合にそれら追加のモノマーの含有量は、最大で 50 重量％に制限すべきである。好ましくはその含有量は、0 ～ 20 重量％とする。エチレン性不飽和という用語は、モノマーがモノ置換、ジ置換、トリ置換またはテトラ置換され

50

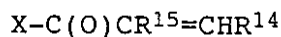
ていてもよい少なくとも 1 個のフリーラジカル重合可能な炭素－炭素二重結合を有することを意味する。

【0044】

好ましい追加で使用するエチレン性不飽和モノマー (c) は、下記式によって表すことができる。

【0045】

【化9】



10

式中、

X は $-OH$ 、 $-OM$ 、 $-OR^{16}$ 、 NH_2 、 $-NHR^{16}$ 、 $N(R^{16})_2$ の基の群から選択され；

M は、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Zn^{++} 、 NH_4^+ 、アルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウムおよびテトラアルキルアンモニウムからなる群から選択されるカチオンである。

【0046】

R^{16} 基は同一であっても異なってもよく、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_{40}$ 直鎖または分岐アルキル基、 N 、 N -ジメチルアミノエチル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、ヒドロキシプロピル、メトキシプロピルまたはエトキシプロピルからなる群から選択される。

20

【0047】

R^{15} および R^{14} は互いに独立に、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖または分岐アルキル鎖、メトキシ、エトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-メトキシエトキシおよび 2-エトキシエチルからなる群から選択される。

【0048】

好適なモノマー (c) の代表的であるが限定的ではない例としては、例えばアクリル酸もしくはメタクリル酸およびそれらの塩、エステルおよびアミドがある。塩は、いずれか所望の無毒性金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム対イオンから誘導することができる。

30

【0049】

エステルは、 $C_1 \sim C_{40}$ 直鎖、 $C_3 \sim C_{40}$ 分岐もしくは $C_3 \sim C_{40}$ 炭素環アルコールから；エチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリンおよび 1, 2, 6-ヘキサントリオールなどの 2～約 8 個の水酸基を有する多官能アルコールから；アミノアルコールまたはメトキシエタノールおよびエトキシエタノールなどのアルコールエーテル、(アルキル) ポリエチレングリコール、(アルキル) ポリプロピレングリコールまたは例えば 1～200 エチレンオキシド単位と反応させた $C_{12} \sim C_{24}$ -脂肪族アルコールなどのエトキシ化脂肪族アルコールから誘導することができる。

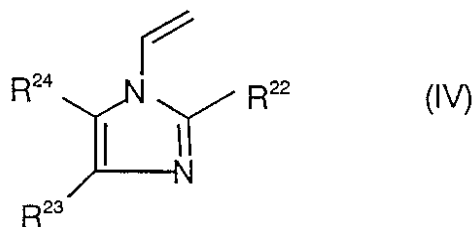
【0050】

下記式 (I I I) のアクリル酸およびメタクリル酸 N 、 N -ジアルキルアミノアルキルならびに N -ジアルキルアミノアルキルアクリル-および-メタクリルアミドも好適である。

40

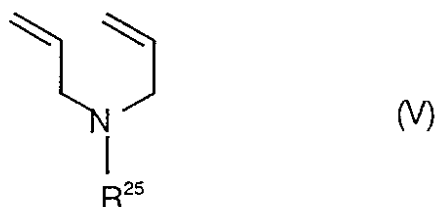
【0051】

【化10】



他の好適なモノマー（c）は、下記式（V）のジアリルアミン類である。

【化 1 2】



式中、 $R^{25} = C_1 \sim C_{24}$ -アルキルである。

【0057】

他の好適なモノマー（c）は、塩化ビニリデン；ならびに少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、ビニルトルエンならびにそれらモノマーの混合物である。

【0058】

特に好適なモノマー（c）は、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソ-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソ-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、エタクリル酸メチル、エタクリル酸エチル、エタクリル酸n-ブチル、エタクリル酸イソ-ブチル、エタクリル酸tert-ブチル、エタクリル酸2-エチルヘキシル、エタクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、アクリル酸2, 3-ジヒドロキシプロピル、メタクリル酸2, 3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、エタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-メトキシエチル、エタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、エタクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、モノアクリル酸グリセリル、モノメタクリル酸グリセリル、（メタ）アクリル酸ポリアルキレングリコール、アクリルアミドプロパンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類；

アクリルアミド、メタクリルアミド、エタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ドデシルメタクリルアミド、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルビニルイミダゾール、（メタ）アクリル酸N, N-ジメチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸N, N-ジエチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N, N-ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N, N-ジメチルアミノブチル、（メタ）アクリル酸N, N-ジエチルアミノブチル、（メタ）アクリル酸N, N-ジメチルアミノヘキシル、（メタ）アクリル酸N, N-ジメチルアミノオクチル

ル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノドデシル、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)ブチル]メタクリルアミド、N-[8-(ジメチルアミノ)オクチル]メタクリルアミド、N-[12-(ジメチルアミノ)ドデシル]メタクリルアミド、N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]アクリルアミド；

マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸およびその半エステル、クロトン酸、イタコン酸、塩化ジアリルジメチルアンモニウム、ビニルエーテル（例えば、メチルー、エチルー、ブチルーまたはドデシルビニルエーテル）、ビニルホルムアミド、ビニルメチルアセトアミド、ビニルアミン；メチルビニルケトン、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルフラン、スチレン、スチレンスルホン酸、アリルアルコールおよびこれらの混合物である。

10

【0059】

これらのうち特に好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、無水マレイン酸およびその半エステル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、メタクリル酸ステアрил、N-t-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸アルキレングリコール、スチレン、アクリルアミドプロパンスルホン酸などの不飽和スルホン酸、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、ビニルエーテル（例えば、メチルー、エチルー、ブチルーまたはドデシルビニルエーテル）、ビニルホルムアミド、ビニルメチルアセトアミド、ビニルアミン、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、メタクリル酸N, N-ジメチルアミノメチルおよびN-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド；塩化3-メチルー1-ビニルイミダゾリウム、メチル硫酸3-メチルー1-ビニルイミダゾリウム、メタクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、塩化メチル、硫酸メチルまたは硫酸ジエチルで4級化されたN-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミドである。

20

30

【0060】

1個の塩基性窒素原子を有するモノマーは以下のように4級化することができる。

【0061】

アミンの4級化には、例えば塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、塩化プロピル、塩化ヘキシル、塩化ドデシル、塩化ラウリルおよびハロゲン化ベンジル、特に塩化ベンジルおよび臭化ベンジルなどのアルキル基に1~24個の炭素原子を有するハロゲン化アルキルが好適である。他の好適な4級化試薬には、硫酸ジアルキル、特に硫酸ジメチルまたは硫酸ジエチルがある。塩基性アミンの4級化はまた、酸存在下でエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを用いて行うこともできる。好ましい4級化試薬は、塩化メチル、硫酸ジメチルまたは硫酸ジエチルである。

40

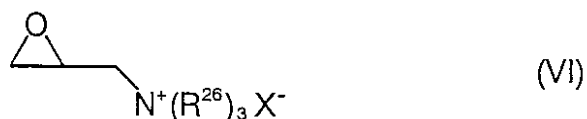
【0062】

4級化は、重合前または重合後に行うことができる。

【0063】

さらに、アクリル酸もしくはメタクリル酸などの不飽和酸の下記式(VI)の4級化エポクロルヒドリン($R^{2,6} = C_1 \sim C_{40}$ -アルキル)との反応生成物を用いることが可能である。

【化13】



その例としては例えば、

塩化（メタ）アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムおよび
塩化（メタ）アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウムがある。

【0064】

塩基性モノマーはまた、例えば硫酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸または硝酸などの鉱酸、あるいは例えばギ酸、酢酸、乳酸またはクエン酸などの有機酸でそれを中和することでカチオン化することもできる。

【0065】

上記のコモノマー以外に、コモノマー（c）として、例えばEP408311に記載のような1以上のフリーラジカル重合可能基を有するシリコーン含有マクロモノマーまたはアルキルオキサゾリンマクロモノマーなどの「マクロモノマー」を用いることもできる。

【0066】

さらに、架橋作用を有する化合物または分子量を調節する化合物である、例えばEP558423に記載のような含フッ素モノマーを組み合わせまたは単独で用いることが可能である。

【0067】

使用可能な調節剤は、当業者には公知の一般的化合物であり、例えば硫黄化合物（例えば、メルカプトエタノール、チオグリコール酸2-メチルヘキシル、チオグリコール酸またはドデシルメルカプタン）およびトリブロモクロロメタンならびに得られるポリマーの分子量に対して調節効果を有する他の化合物である。

【0068】

場合によっては、チオール基を有するシリコーン化合物を用いることも可能である。好ましくはシリコーンを含まない調節剤を用いる。

【0069】

使用可能な架橋性モノマーは、少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であり、アクリル酸もしくはメタクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸と多価アルコールのエステル、例えばビニルエーテル類もしくはアリルエーテル類などの少なくとも2個のアルコールのエーテルなどがある。

【0070】

親アルコールの例としては、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ブター2-エン-1, 4-ジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、1, 2-ドデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタン-1, 5-ジオール、2, 5-ジメチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ヒドロキシピバル酸-ネオペンチルグリコールモノエステル、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス〔4-（2-ヒドロキシプロピル）フェニル〕プロパン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、3-チオ-ペンタン-1, 5-ジオールなどの2価アルコール類、ならびに各場合で分子量が200～10000であるポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類およびポリテトラヒドロフラン類がある。エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのホモポリマーは別として、エチレンオキシ

10

20

30

40

50

ドもしくはプロピレンオキシドのブロックコポリマーまたは組み込みの形でエチレンオキシド基およびプロピレンオキシド基を有するコポリマーを用いることも可能である。2個より多いOH基を有する親アルコールの例としては、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、1, 2, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエトキシシアヌル酸、ソルビタン、ショ糖、グルコース、マンノースなどの糖類がある。当然のことながら、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドとの反応後の多価アルコールを、それぞれ対応するエトキシレートまたはプロポキシレートとして用いることも可能である。その多価アルコールは好ましくは、エピクロルヒドリンとの反応によって相当するグリシジルエーテルに変換することもできる。

【0071】

別の好適な架橋剤は、ビニルエステル類あるいは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸またはフマル酸などのエチレン性不飽和C₃～C₆-カルボン酸と1価不飽和アルコールとのエステル類である。そのようなアルコールの例としては、アリルアルコール、1-ブテン-3-オール、5-ヘキセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、9-デセン-1-オール、ジシクロペンチルアルコール、10-ウンデセン-1-オール、シンナミルアルコール、シトロネロール、クロチルアルコールまたはシス-9-オクタデセン-1-オールがある。しかしながら、例えばマロン酸、酒石酸、トリメリト酸、フタル酸、テレフタル酸、クエン酸またはコハク酸などの多塩基カルボン酸で1価不飽和アルコールをエステル化することも可能である。

【0072】

別の好適な架橋剤は、上記多価アルコールと不飽和カルボン酸（例えばオレイン酸、クロトン酸、ケイ皮酸または10-ウンデセン酸）のエステルである。

【0073】

脂肪族炭化水素の場合には共役してはいならない少なくとも2個の二重結合を有する直鎖もしくは分岐、直鎖もしくは環式の脂肪族または芳香族炭化水素も好適であり、例えばジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、トリビニルシクロヘキセンまたは200～20000の分子量を有するポリブタジエン類も好適である。

【0074】

アクリル酸およびメタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸と例えば1, 2-ジアミノメタン、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 12-ドデカンジアミン、ピペラジン、ジエチレントリアミンまたはイソホロンジアミンなどの少なくとも2つ官能性アミンを有するN-アリルアミンとのアミドも好適である。アリルアミンとアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸または上記のような少なくとも2塩基性のカルボン酸とのアミドも好適である。

【0075】

別の好適な架橋剤は、トリアリルアミンまたは塩化トリアリルメチルアンモニウムもしくはメチル硫酸トリアリルメチルアンモニウムなどの対応するアンモニウム塩である。

【0076】

尿素誘導体、少なくとも2官能性のアミド、シアヌル酸化合物またはウレタン類のN-ビニル化合物、例えば尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素または酒石酸アミドのN-ビニル化合物、例を挙げるとN, N'-ジビニルエチレン尿素またはN, N'-ジビニルプロピレン尿素を用いることも可能である。別の好適な架橋剤には、ジビニルジオキサン、テトラアリルシランまたはテトラビニルシランがある。

【0077】

特に好ましい架橋剤は、例えばメチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼン、トリアリルアミンおよびトリアリルアンモニウム塩、ジビニルイミダゾール、N, N'-ジビニルエチレン尿素、多価アルコールとアクリル酸もしくはメタクリル酸との反応生成物、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドおよび／またはエピクロルヒドリンと

10

20

30

40

50

反応させたポリアルキレンオキシドもしくは多価アルコールのメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル、ならびに1, 2-エタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタンおよびショ糖、グルコース、マンノースなどの糖類などの多価アルコールのアリルもしくはビニルエーテルである。

【0078】

非常に好ましい架橋剤は、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル類、ショ糖、グルコース、マンノースなどの糖類のアリルエーテル、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、N, N'-ジビニルエチレン尿素およびグリコール、ブタンジオール、トリメチロールプロパンもしくはグリセリンの(メタ)アクリル酸エステル、あるいはエチレンオキシドおよび／またはエピクロルヒドリンと反応させたグリコール、ブタンジオール、トリメチロールプロパンもしくはグリセリンの(メタ)アクリル酸エステルである。

【0079】

架橋作用を有するモノマーの割合は、0～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、非常に好ましくは0.2～2重量%である。

【0080】

本発明によるポリマーの製造における重合では場合によって、例えばポリアミド類、ポリウレタン類、ポリエステル類、エチレン性不飽和モノマーのホモポリマーおよびコポリマーなどの他のポリマーを存在させてもよい。一部は化粧品にも使用可能なそのようなポリマーの例としては、Amerhold(登録商標)、Ultrahold(登録商標)、Ultrahold Strong(登録商標)、Luviflex(登録商標) VBM、Luvimer(登録商標)、Acronal(登録商標)、Acudyne(登録商標)、Stepanhold(登録商標)、Lovocryl(登録商標)、Versatyl(登録商標)、Amphomer(登録商標)またはEastma(登録商標) A Qがある。

【0081】

本発明によるコモノマー(c)は、イオン化可能な基を有する場合、重合の前または後に酸または塩基で部分的または完全に中和して、例えば水中での溶解度または分散性を所望の程度に調節することができる。

【0082】

使用可能な酸基を有するモノマーの中和試薬は、例えば炭酸ナトリウム、アルカリ金属水酸化物およびアンモニアなどの無機塩基、アミノアルコール類、具体的には2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリ[(2-ヒドロキシ)1-プロピル]アミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールおよび例えばリジンなどのジアミン類のような有機塩基である。

【0083】

ポリマーを製造するには、成分a)のモノマーを、フリーラジカルを形成する開始剤を用いて、あるいは高エネルギー電子の作用をも意味する高エネルギー照射の作用によって、ポリエーテル存在下に重合させることができる。

【0084】

フリーラジカル重合に用いることができる開始剤は、それに関して一般的な過酸化化合物および／またはアゾ化合物であり、例えばペルオキシ二硫酸アルカリ金属もしくはアンモニウム、過酸化ジアセチル、過酸化ジベンゾイル、過酸化スクシニル、過酸化ジ-tert-ブチル、過安息香酸tert-ブチル、過ピバル酸tert-ブチル、ペルオキシ-2-エチルヘキサノ酸tert-ブチル、過マレイン酸tert-ブチル、クメンヒドロペルオキシド、過酸化カルバミン酸ジイソプロピル、過酸化ビス-(オートルオイル)、過酸化ジデカノイル、過酸化ジオクタノイル、過酸化ジラウロイル、過イソ酪酸tert-ブチル、過酢酸tert-ブチル、過酸化ジ-tert-アミル、tert-ブチルヒ

ドロペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスー（２－アミジノプロパン）・ジクロリドまたは２，２’－アゾビス（２－メチル－ブチロニトリル）などがある。例えばアスコルビン酸／硫酸鉄（ⅠⅠ）／過酸化二硫酸ナトリウム、tert－ブチルヒドロペルオキシド／二亜硫酸ナトリウム、tert－ブチルヒドロペルオキシド／ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムなどの開始剤混合物または酸化還元開始剤系も好適である。好ましくは有機過酸化物を用いる。

【００８５】

使用されるモノマーに基づいた、使用される開始剤または開始剤混合物の量は、０．０１～１０重量％、好ましくは０．１～５重量％である。

【００８６】

重合は、４０～２００℃の温度範囲、好ましくは５０～１４０℃の範囲、特に好ましくは６０～１１０℃の範囲で行う。重合は大気圧下で行うのが普通であるが、減圧下または加圧下で行うこともでき、好ましくは１～５バールである。

【００８７】

重合は例えば、溶液重合、塊重合、乳化重合、逆乳化重合、懸濁重合、逆懸濁重合または沈殿重合として行うことができるが、可能な方法はそれらに限定されるものではない。

【００８８】

塊重合の場合の手順では、群a)の少なくとも１種類のモノマーおよび場合により群c)の他のコモノマーにポリエーテル含有化合物b)を溶解させ、重合開始剤を加えた後、混合物を完全に重合させる。重合は、最初にポリエーテル含有化合物b)、群a)からの少なくとも１種類のモノマー、場合による群c)の他のコモノマーおよび開始剤を含む重合対象混合物の一部（例えば１０％）を導入し、混合物を重合温度まで加熱し、重合が開始した後に重合の進行に応じて重合対象混合物の残りを加える。群b)のポリエーテル含有化合物をリアクターに入れ、それを重合温度まで加熱し、群a)の少なくとも１種類のモノマー、場合による群c)の他のコモノマーおよび重合開始剤を、１回で、少量ずつまたは好ましくは連続的に加え、重合を行うことによってポリマーを得ることができる。

【００８９】

所望に応じて、上記重合は溶媒中で行うこともできる。好適な溶媒は例えば、メタノール、エタノール、n－プロパノール、イソプロパノール、n－ブタノール、sec－ブタノール、tert－ブタノール、n－ヘキサノールおよびシクロヘキサノールなどのアルコール類ならびにエチレングリコール、プロピレングリコールおよびブチレングリコールなどのグリコール類；２価アルコール類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンのメチルもしくはエチルエーテルならびにジオキサンがある。重合は、溶媒としての水中で行うこともできる。その場合に最初に加えるのは、加える成分a)のモノマーの量に応じて、ある程度水に可溶性溶液である。重合時に形成され得る水不溶性生成物を溶液に変えるために、例えば炭素原子数１～３の１価アルコール、アセトンまたはジメチルホルムアミドなどの有機溶媒を加えることができる。しかしながら、水中での重合の場合、通常の乳化剤または保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）を加えることで、水不溶性ポリマーを微細分散液に変えることもできる。

【００９０】

使用される乳化剤は例えば、HLB値が３～１３の範囲であるイオン性または非イオン性界面活性剤である。HLB値の定義は、グリフィンらの刊行物に記載されている（W. C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Volume 5, 249 (1954)）。

【００９１】

ポリマーに基づいた界面活性剤の量は、０．１～１０重量％である。溶媒として水を用いると、ポリマーの溶液または分散液が得られる。ポリマー溶液を有機溶媒中または有機溶媒と水との混合液中で調製する場合、ポリマー１００重量部当たり、有機溶媒または溶媒混合物５～２０００重量部、好ましくは１０～５００重量部を用いる。

【００９２】

10

20

30

40

50

好ましくは、

- a) 少なくとも1種類の $C_1 \sim C_{24}$ カルボン酸のビニルエステル10～98重量%の、
 - b) 少なくとも1種類のポリエーテル含有化合物2～90重量%および
 - c) 1以上の別の共重合可能モノマー0～50重量%の存在下での
- フリーラジカル重合によって得られるポリマーである。

【0093】

特に好ましくは、

- a) 少なくとも1種類の $C_1 \sim C_{24}$ カルボン酸のビニルエステル50～97重量%の、
 - b) 少なくとも1種類のポリエーテル含有化合物3～50重量%および
 - c) 1以上の別の共重合可能モノマー0～30重量%の存在下での
- フリーラジカル重合によって得られるポリマーである。

10

【0094】

非常に好ましくは、

- a) 少なくとも1種類の $C_1 \sim C_{24}$ カルボン酸のビニルエステル60～97重量%の、
 - b) 少なくとも1種類のポリエーテル含有化合物3～40重量%および
 - c) 1以上の別の共重合可能モノマー0～20重量%の存在下での
- フリーラジカル重合によって得られるポリマーである。

【0095】

得られるポリマーについて後段階で、そのポリマーにおける水酸基またはアミノ基を少なくとも2官能性の試薬と反応させることで架橋させることもできる。架橋度が低い場合、水溶性生成物が得られ、架橋性が高い場合、水膨潤性または水不溶性生成物が得られる。

20

【0096】

例えば本発明によるポリマーは、アルデヒド類、ジアルデヒド類、ケトン類およびジケトン類、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、スクンジアルデヒドまたはテレフタルアルデヒドと反応させることができる。例えばマレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸またはクエン酸などの脂肪族もしくは芳香族カルボン酸、あるいはカルボン酸エステル類、無水物またはハロゲン化物などのカルボン酸誘導体も好適である。エピクロロヒドリンなどの多官能性エポキシド、メタクリル酸グリシジル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルまたは1,4-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼンも好適である。例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、トリレンジイソシアネートまたはジビニルスルホンなどのジイソシアネート類も好適である。

30

【0097】

ホウ酸またはホウ酸塩(以下においてホウ酸化合物と総称)、例えばメタホウ酸ナトリウム、ボラックス(テトラホウ酸二ナトリウム)、ならびに酢酸銅(II)などの銅(II)塩または亜鉛塩、アルミニウム塩、チタン塩など多価カチオンの塩のような無機化合物も好適である。

【0098】

メタホウ酸ナトリウムまたはテトラホウ酸二ナトリウムなどのホウ酸およびホウ酸塩は好ましくは、その後の架橋において好適である。それに関して、好ましくは塩溶液としてのホウ酸またはホウ酸塩を、本発明によるポリマーの溶液に加えることができる。好ましくは、ポリマー水溶液にホウ酸またはホウ酸塩を加える。

40

【0099】

ホウ酸およびホウ酸塩は、調製直後にポリマー溶液に加えることができる。しかしながら、本発明によるポリマーを含有する化粧品の製剤後にホウ酸またはホウ酸塩を加えたり、あるいは化粧品製剤の製造工程中にそれに加えることも可能である。

【0100】

本発明によるポリマーに基づく、ホウ酸およびホウ酸塩の割合は、0～15重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.5～5重量%である。

50

【0101】

ポリマー溶液および分散液は、例えば噴霧乾燥、流動化噴霧乾燥、ドラム乾燥または凍結乾燥などの各種の乾燥方法によって粉末に変えることができる。好ましく用いられる乾燥方法は噴霧乾燥である。そのようにして得られる乾燥ポリマー粉末を用い、水に溶解または再分散させることで再度水溶液または水分散液を調製することができる。粉末への変換には、貯蔵性の改善、輸送しやすさの向上および微生物による攻撃を受けにくくなるという利点がある。

【0102】

水蒸気蒸留ポリマー溶液に代えて、アルコール性ポリマー溶液を直接粉末に変えることもできる。

10

【0103】

本発明による水溶液または水分散性ポリアルキレンオキシド含有またはポリグリセリン含有ポリマーは、毛髪化粧品製剤での使用に非常に適している。

【0104】

ポリエーテル含有化合物存在下でのビニルエステルと適宜の別の重合可能モノマーのフリーラジカル重合によって製造される本発明によるポリマーは、ヘアトリートメント、ヘアローション、ヘアリンス、ヘア乳液、毛先トリートメント液、パーマネントウェーブ用中和剤、「ホットオイルトリートメント」製剤、コンディショナー、セットローションまたはヘアスプレーなどの毛髪化粧品製品中のスタイリング剤および／またはコンディショニング剤として好適である。利用分野に応じて、毛髪化粧品製剤は、スプレー、泡剤、

20

【0105】

好ましい実施形態において、本発明による毛髪化粧品製剤は、

- a) ポリエーテル含有化合物存在下でのビニルエステルと適宜の別の重合可能モノマーのフリーラジカル重合によって製造される本発明によるポリマー 0.05～20 重量%、
- b) 水および／またはアルコール 20～99.95 重量%、
- c) 別の構成成分 0～79.50 重量%

を含む。

【0106】

アルコールは、例えばエタノール、イソプロパノール、n-プロパノールなど化粧品において一般的な全てのアルコールを意味するものと理解される。

30

【0107】

別の構成成分は、例えば噴射剤、消泡剤、界面活性化合物、すなわち界面活性剤、乳化剤、泡形成剤および可溶化剤などの化粧品において一般的な添加剤を意味するものと理解される。使用される界面活性化合物は、アニオン性、カチオン性、両性または中性であってもよい。さらに、別の一般的構成成分は、例えば保存剤、香料オイル、乳白剤、有効成分、UVフィルター、ケア物質（例えば、パンテノール、コラーゲン、ビタミン類、タンパク質加水分解物、 α -および β -ヒドロキシカルボン酸類など）、安定剤、pH調節剤、色素、粘度調節剤、ゲル形成剤、塩類、湿潤剤、再脂肪化剤（*refatting agent*）および他の化粧品用添加剤であってもよい。

40

【0108】

これらには、本発明によるポリマーと併用可能な化粧品において公知の全てのスタイリングポリマーおよびコンディショニングポリマーも含まれ、その場合非常に具体的な特性を設定すべきである。

【0109】

好適な従来の毛髪化粧品ポリマーは例えば、アニオン性ポリマーである。そのようなアニオン性ポリマーは、アクリル酸およびメタクリル酸またはそれらの塩のホモポリマーおよびコポリマー、アクリル酸およびアクリルアミドおよびそれらの塩のコポリマー；ポリヒドロキシカルボン酸のナトリウム塩、水溶性もしくは水分散性ポリエステル類、ポリウレタン類（*Luviset*（登録商標）P. U. R.）およびポリ尿素類である。特に好適

50

なそのようなポリマーは、アクリル酸 α -ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸のコポリマー（例えば、Luvimer（登録商標）100P）、N-tert-ブチルアクリルアミド、アクリル酸エチル、アクリル酸のコポリマー（Ultrahold（登録商標）8、strong）、酢酸ビニル、クロトン酸および適宜の他のビニルエステルのコポリマー（例えば、Luviset（登録商標）の各種等級）、適宜にアルコール類、アニオン性ポリシロキサン類（例えば、カルボキシ官能性のもの）と反応させた無水マレイン酸コポリマー、ビニルピロリドン、アクリル酸 α -ブチル、メタクリル酸のコポリマー（例えば、Luviskol（登録商標）VBM）である。

【0110】

非常に好ましいアニオン性ポリマーは、酸価が120以上のアクリル酸化合物ならびにアクリル酸 α -ブチル、アクリル酸エチルおよびメタクリル酸のコポリマーである。 10

【0111】

他の好適な毛髪化粧品ポリマーは、INCIによってポリクオターニウム（polyquaternium）の名称を有するカチオン性ポリマーであり、例えばビニルピロリドン／N-ビニルイミダゾリウム塩のコポリマー（Luviquat（登録商標）FC、Luviquat（登録商標）HM、Luviquat（登録商標）MS、Luviquat（登録商標）Care）、硫酸ジエチルで4級化したN-ビニルピロリドン／メタクリル酸ジメチルアミノエチルのコポリマー（Luviquat（登録商標）PQ11）、N-ビニルカプロラクタム-N-ビニルピロリドン／N-ビニルイミダゾリウム塩のコポリマー（Luviquat（登録商標）Hold）；カチオン性セルロース誘導体（ポリクオターニウム-4および-10）、アクリルアミドコポリマー（ポリクオターニウム-7）である。 20

【0112】

他の好適な毛髪化粧品ポリマーには、ポリビニルピロリドン類、N-ビニルピロリドンおよび酢酸ビニルおよび／またはプロピオン酸ビニルのコポリマー、ポリシロキサン類、ポリビニルカプロラクタムならびにN-ビニルピロリドンとのコポリマー、ポリエチレンイミン類およびその塩、ポリビニルアミン類およびその塩、セルロース誘導体、ポリアスパラギン酸塩および誘導体などの中性ポリマーもある。

【0113】

ある一定の特性を確立するために、製剤にはシリコーン化合物に基づくコンディショニング物質をさらに含有させることもできる。好適なシリコーン化合物は例えば、ポリアルキルシロキサン類、ポリアリールシロキサン類、ポリアリールアルキルシロキサン類、ポリエーテルシロキサン類、シリコーン樹脂またはジメチコンコポリオール類（CTFA）およびアミノメチコン類（CTFA）などのアミノ官能性シリコーン化合物である。 30

【0114】

本発明によるポリマーは、毛髪スタイリング製剤、特にヘアスプレー（噴射剤ガスを含まないエアロゾルおよびポンプスプレー）およびヘアフォーム（噴射剤ガスを含まないエアロゾルおよびポンプフォーム）におけるセッティング剤として特に好適である。好ましい実施形態においてこれらの製剤は、

- a) ポリエーテル含有化合物存在下でのビニルエステルと適宜の別の重合可能モノマーのフリーラジカル重合によって製造される本発明によるポリマー0.1～10重量%、 40
 - b) 水および／またはアルコール20～99.9重量%、
 - c) 噴射剤0～70重量%
 - d) 別の構成成分0～20重量%
- を含む。

【0115】

噴射剤は、ヘアスプレーまたはエアロゾルフォームに通常使用されるものである。好ましくは、プロパン／ブタンの混合物、ペンタン、ジメチルエーテル、1,1-ジフルオロエタン（HFC-152a）、二酸化炭素、窒素または圧縮空気である。

【0116】

エアロゾルヘアフォーム用の本発明による好ましい製剤は、

- a) ポリエーテル含有化合物存在下でのビニルエステルと適宜の別の重合可能モノマーのフリーラジカル重合によって製造される本発明によるポリマー 0.1～10 重量%、
- b) 水および／またはアルコール 55～94.8 重量%、
- c) 噴射剤 5～20 重量%
- d) 乳化剤 0.1～5 重量%
- e) 別の構成成分 0～10 重量%

を含む。

【0117】

乳化剤は、ヘアフォームで一般に使用されるいかなる乳化剤であってもよい。好適な乳化剤は、非イオン性、カチオン性またはアニオン性であってもよい。非イオン性乳化剤（INCI 命名法）の例には、ラウレス類（laureth）（例えばラウレスー4）；セテス類（ceteeth）（例えば、セテスー1）、ポリエチレングリコールセチルエーテル、セテアレス類（ceteareth）（例えば、セテアレスー25）、ポリグリコール脂肪酸グリセリド類、ヒドロキシ化レシチン、脂肪酸のラクチルエステル類、アルキルポリグリコシド類がある。

【0118】

カチオン性乳化剤の例には、リン酸二水素セチルジメチルー2-ヒドロキシエチルアンモニウム、塩化セチルトリモニウム、臭化セチルトリモニウム、メチル硫酸ココトリモニウム、クオターニウム-1～x（INCI）がある。

【0119】

アニオン性乳化剤は例えば、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルコハク酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、N-アルコイルサルコシン酸塩、アシル酒石酸塩、アシルイセチオン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、特にはアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩およびアンモニウム塩およびトリエタノールアミン塩の群から選択することができる。アルキルエーテル硫酸塩、アルキルエーテルリン酸塩およびアルキルエーテルカルボン酸塩は、分子中に1～10個のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド単位、好ましくは1～3個のエチレンオキシド単位を有することができる。

【0120】

スタイリングゲル用の本発明による好適な製剤は例えば、

- a) ポリエーテル含有化合物存在下でのビニルエステルと適宜の別の重合可能モノマーのフリーラジカル重合によって製造される本発明によるポリマー 0.1～10 重量%、
- b) 水および／またはアルコール 60～99.85 重量%、
- c) ゲル形成剤 0.05～10 重量%、
- d) 別の構成成分 0～20 重量%

という組成を有することができる。

【0121】

使用可能なゲル形成剤は、化粧品で一般的な全てのゲル形成剤である。それには、わずかに架橋したポリアクリル酸、例えばカルボマー（INCI）、例えばヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カチオン変性セルロースなどのセルロース誘導体、キサントガムなどの多糖類、カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド類、アクリル酸ナトリウムコポリマー、ポリクオターニウム-32（および）パラフィナム・リキダム（paraffinum liquidum）（INCI）、アクリル酸ナトリウムコポリマー（および）パラフィナム・リキダム（および）PPG-1トリデセス（trideceth）-6、アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド／アクリルアミドコポリマー、ステアレスー10アリルエーテルアクリレートコポリマー、ポリクオターニウム-37（および）パラフィナム・リキダム（および）PPG-1トリデセス-6、ポリク

10

20

30

40

50

オターニウム 37 (および) プロピレングリコールジカプリレートジカプレート (および) PPG-1 トリデセス-6、ポリクオターニウム-7、ポリクオターニウム-44 などがある。

【0122】

本発明によるポリマーは、セッティング剤および/またはコンディショニング剤としてシャンプー製剤で用いることもできる。好適なコンディショニング剤は特には、カチオン電荷を有するポリマーである。

【0123】

好ましいシャンプー製剤は、

- a) ポリエーテル含有化合物存在下でのビニルエステルと適宜の別の重合可能モノマーのフリーラジカル重合によって製造される本発明によるポリマー 0.05~10 重量%、
- b) 水 25~94.95 重量%、
- c) 界面活性剤 5~50 重量%、
- c) 別のコンディショニング剤 0~5 重量%、
- d) 別の化粧品構成成分 0~10 重量%を含む。

【0124】

シャンプー製剤では、シャンプーで一般に使用される全てのアニオン性、中性、両性イオン性またはカチオン性界面活性剤を用いることができる。

【0125】

好適なアニオン性界面活性剤には、例えばアルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリースルホン酸塩、アルキルコハク酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、N-アルコイルサルコシン酸塩、アシル酒石酸塩、アシルイセチオン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、特にはアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩およびアンモニウム塩およびトリエタノールアミン塩がある。アルキルエーテル硫酸塩、アルキルエーテルリン酸塩およびアルキルエーテルカルボン酸塩は、分子中に 1~10 個のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド単位、好ましくは 1~3 個のエチレンオキシド単位を有することができる。

【0126】

好適な例は、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸アンモニウム、ラウロイルサルコシン酸ナトリウム、オレイルコハク酸ナトリウム、ラウリルスルホコハク酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリエタノールアミンドデシルベンゼンスルホネートである。

【0127】

好適な両性イオン性界面活性剤は例えば、アルキルベタイン類、アルキルアミドプロピルベタイン類、アルキルスルホベタイン類、アルキルグリシネート類、アルキルカルボキシグリシネート類、アルキルアンフォアセテート類またはプロピオネート類、アルキルアンフォジアセテート類またはジプロピオネート類である。

【0128】

例えば、ココジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリルベタイン、ココアミドプロピルベタインまたはココアンフォプロピオン酸ナトリウムを用いることが可能である。

【0129】

非イオン性界面活性剤の例は、直鎖または分岐であってもよいアルキル鎖における炭素原子数が 6~20 である脂肪族アルコールまたはアルキルフェノールとエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドとの反応生成物である。アルキレンオキシドの量は、アルコール 1 モル当たり約 6~60 モルである。アルキルアミンオキシド類、モノまたはジアルキルアルカノールアミド類、ポリエチレングリコール類の脂肪酸エステル、アルキルポリグリコシド類またはソルビタンエーテルエステル類も好適である。

【0130】

シャンプー製剤は、例えばセチルトリメチルアンモニウムクロリドのような4級アンモニウム化合物などの一般的なカチオン性界面活性剤を含むこともできる。

【0131】

ある一定の効果を得るために、シャンプー製剤において本発明によるポリマーと組み合わせて一般的なコンディショニング剤を用いることができる。そのようなコンディショニング剤には例えば、INCIによる名称ポリクオターニウムのカチオン性ポリマー、特にビニルピロリドン／N-ビニルイミダゾリウム塩のコポリマー（Luviquat（登録商標）FC、Luviquat（登録商標）HM、Luviquat（登録商標）MS、Luviquat（登録商標）Care）、硫酸ジエチルで4級化されたN-ビニルピロリジン／メタクリル酸ジメチルアミノエチルのコポリマー（Luviquat（登録商標）PQ11）、N-ビニルカプロラクタム／N-ビニルピロリドン／N-ビニルイミダゾリウム塩のコポリマー（Luviquat（登録商標）Hold）；カチオン性セルローズ誘導体（ポリクオターニウム-4および-10）、アクリルアミドコポリマー（ポリクオターニウム-7）などがある。さらに、タンパク質加水分解物、ならびにシリコン化合物に基づくコンディショニング物質、例えばポリアルキルシロキサン類、ポリアリールシロキサン類、ポリアリールアルキルシロキサン類、ポリエーテルシロキサン類またはシリコン樹脂などを用いることもできる。他の好適なシリコン化合物は、ジメチコンコポリオール類（CTFA）およびアモジメチコン類（CTFA）などのアミノ官能性シリコン化合物である。

10

20

【0132】

本発明はさらに、

a) 少なくとも1種類の $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、

b) ポリエーテル含有シリコン誘導体および

c) 適宜の1種類以上の別の共重合可能モノマー

存在下でのフリーラジカル重合によって得ることができるポリマーを提供する。

【0133】

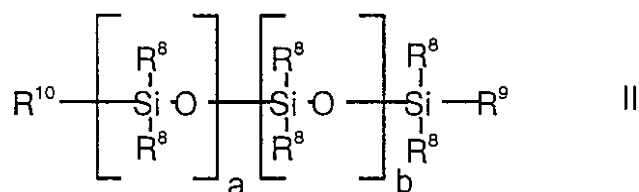
好ましくは、

a) 少なくとも1種類の $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、

b) 下記の構造要素を含むポリエーテル含有シリコン誘導体：

30

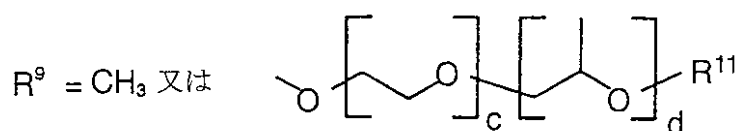
【化14】



[式中、

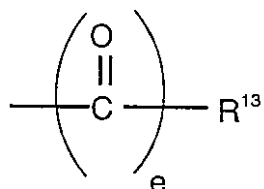
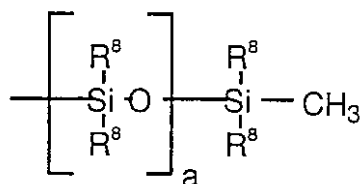
【化15】

40



$R^{10} = CH_3$ 又は R^9

$R^{11} = H, CH_3,$



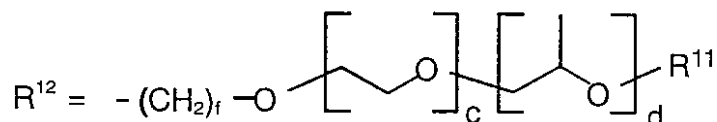
10

であり；

R^{13} は $C_1 \sim C_{40}$ 有機基であり、その基はアミノ基、カルボン酸基またはスルホネート基を有していてもよく、あるいは $e = 0$ の場合には無機酸のアニオンでもあり； 20

基 R^8 は同一でも異なってもよく、炭素原子数 $1 \sim 20$ を有する基もしくは脂肪族炭化水素由来のものであるか、炭素原子数 $3 \sim 20$ の環式脂肪族炭化水素であるか、芳香族であるか、あるいは下記の R^{12} と同一であり；

【化 16】



30

ただし、 R^8 、 R^9 または R^{10} 基のうちの少なくとも一つは上記で定義したポリアルキレンオキシド含有基であり；

f は $1 \sim 6$ の整数であり；

a および b は、ポリシロキサンプロックの分子量が $300 \sim 30000$ となるような整数であり；

c および d は $0 \sim 50$ の整数であってもよく；ただし、 $c + d$ の合計は 0 より大きく； e は 0 または 1 である。]

および

c) 適宜の 1 種類以上の別の共重合可能モノマー

存在下でのフリーラジカル重合によって得ることができるポリマーである。 40

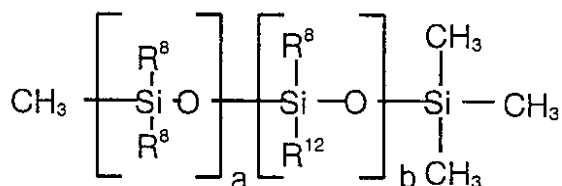
【0134】

特に好ましくは、

a) 少なくとも 1 種類の $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、

b) 下記構造のポリエーテル含有シリコン誘導体：

【化 17】



および

c) 適宜の1種類以上の別の共重合可能モノマー

存在下でのフリーラジカル重合によって得ることができるポリマーである。

10

【0135】

本発明はさらに、

a) C₁ ~ C₂₄ -カルボン酸のビニルエステルの、

b) ポリエチレンイミンとアルキレンオキシドの反応によって得ることができるポリエーテル含有化合物および

c) 適宜の1種類以上の別の共重合可能モノマー

存在下でのフリーラジカル重合によって得ることができるポリマーを提供する。

【0136】

本発明はさらに、

a) C₁ ~ C₂₄ -カルボン酸のビニルエステルの、

b) エチレン性不飽和ポリエーテル含有化合物のホモポリマーおよびコポリマーおよび

c) 適宜の1種類以上の別の共重合可能モノマー

存在下でのフリーラジカル重合によって得ることができるポリマーを提供する。

20

【0137】

本発明はさらに、

a) 少なくとも1種類のC₁ ~ C₂₄ -カルボン酸のビニルエステルの、

b) ポリエーテル含有化合物および

c) 適宜の1種類以上の別の共重合可能モノマー

存在下でのフリーラジカル重合によって得ることができる架橋ポリマーであって、

使用される架橋剤が重合時にすでに存在しているか、あるいは重合後に添加される架橋ポリマーを提供する。

30

【0138】

製造例：

実施例1~32の製造手順

攪拌および緩やかな窒素気流下、重合容器中でポリエーテル含有化合物を加熱して80℃とする。攪拌しながら、酢酸ビニルおよび適宜の他のモノマーを3時間かけて計量しながら導入する。同時に、過ピバル酸tert-ブチル(1.4g)のメタノール(30g)溶液を同様に3時間かけて加える。次に、混合物を80℃でさらに2時間攪拌する。冷却後、ポリマーをメタノール450mLに溶かす。その後水蒸気蒸留による溶媒交換によって、水溶液または分散液を得る。

40

【0139】

K値を、エタノール中濃度1%で測定した。

【0140】

表

【表1】

実施例	グラフトヘース	ビニルエステル	モノマー	K 値
1	PEG1500 ¹ 72g	酢酸ビニル 410g	-	55
2	PEG4000 72g	酢酸ビニル 410g	-	59
3	PEG6000 273g	酢酸ビニル 410g	-	47
4	PEG6000 137g	酢酸ビニル 410g	-	53
5	PEG6000 615g	酢酸ビニル 410g	-	44
6	PEG6000 410g	酢酸ビニル 410g	-	47
7	PEG9000 137g	酢酸ビニル 410g	-	60
8	ポリグリセロール 2200 72g	酢酸ビニル 410g	-	56
9	PEG-PPG ² ブロックポリマー 8000 ² 72g	酢酸ビニル 410g	-	49
10	メチルポリエチレングリコール 2000 ³ 72g	酢酸ビニル 410g	-	47
11	アルキルポリエチレングリコール 3500 ⁴ 72g	酢酸ビニル 410g	-	50
12	PPG4000 ⁵ 72g	酢酸ビニル 410g	-	51
13	PEG20000 72g	酢酸ビニル 410g	-	72
14	PEG20000 410g	酢酸ビニル 410g	-	57
15	PEG20000 137g	酢酸ビニル 410g	-	62
16	PEG20000 615g	酢酸ビニル 410g	-	59
17	PEG35000 615g	酢酸ビニル 410g	-	69
18	PEG35000 137g	酢酸ビニル 410g	-	85
19	PEG35000 205g	酢酸ビニル 410g	-	72
20	ジメチルコンコボリオール ⁶ 202g	酢酸ビニル 410g	-	62
21	ポリ(メタクリル酸ナトリウム-コ-メチルポリエチレングリコールメタクリレート) ⁷ 103g	酢酸ビニル 410g	-	48
22	エトキシ化ポリエチレンイミン ⁸ 279g	酢酸ビニル 410g	-	56
23	PEG6000 72g	酢酸ビニル 386g	メタクリル酸メチル 24g	52
24	PEG20000 72g	酢酸ビニル 205g	N-ビニルピロリドン 205g	64
25	PEG20000 72g	酢酸ビニル 362g	メチル硫酸 3-メチル-1-ヒドロキシイミダゾリウム 48g	54
26	PEG6000 72g	酢酸ビニル 164g	N-ビニルホルムアミド 246g	62

10

20

30

40

27	PEG6000 72g	酢酸ビニル 326g	N-ビニルホルムアミド 82g	70
28	PEG35000 270g	酢酸ビニル 410g		63
29	PEG35000 270g	酢酸ビニル 410g	ヘンタエリトリールトリアルエーテル 1.6g	76
30	PEG35000 270g	酢酸ビニル 410g	ヘンタエリトリールトリアルエーテル 0.8g	70
31	PEG35000 270	酢酸ビニル 410g	N,N'-ジビニルエチレン尿素 0.7g	78
32	PEG12000 270g	酢酸ビニル 410g	ヘンタエリトリールトリアルエーテル 1.6g	55

10

1. PEG x : 平均分子量 x のポリエチレングリコール
2. ルトロール (Lutrol) F68 (BASF Aktiengesellschaft) (PPG: ポリプロピレングリコール)
3. プルリオール (Pluriol) A2000E (BASF Aktiengesellschaft)
4. ルテンゾル (Lutensol) AT80 (BASF Aktiengesellschaft) (C₁₆ ~ C₁₈ 脂肪族アルコール + 80EO)
5. 平均分子量 4000 のポリプロピレングリコール
6. ベルジル (Belsil) DMC6031TM (Wacker Chemie GmbH)
7. メタクリル酸ナトリウム / メチルポリエチレングリコールメタクリレートのモル比 4 : 1 ; モル質量約 1000 のメチルポリエチレングリコール
8. ポリエチレンイミン (平均分子量 1400) 12.5% およびエチレンオキシド 87.5% から製造

製剤例

実施例 33

エアロゾルヘアフォーム製剤

- 2.00% 実施例 3 からのコポリマー
 - 2.00% Luviquat Mono LS (メチル硫酸コトリモニウム)
 - 67.7% 水
 - 10.0% プロパン / ブタン 3.5 バール (20℃)
- 十分量の香料オイル。

【0141】

実施例 34 (比較例)

- 2.00% ポリマー含有 Luviquat Hold (ポリクオターニウム-46)
 - 2.00% Luviquat Mono LS (メチル硫酸コトリモニウム)
 - 67.7% 水
 - 10.0% プロパン / ブタン 3.5 バール (20℃)
- 十分量の香料オイル。

40

【0142】

実施例 33 および実施例 34 (比較例) を用いて、人形頭部で半頭試験を行った。評価は、熟練美容師および研究室助手が主観的に行った。

【0143】

1 (非常に良好) から 3 (低効果) の等級スケール

【表 2】

	実施例 33	実施例 34 (比較例)
泡立ち	1	1
泡の密度	1	1
分散性	1	1
濡れ髪感触	1-	2
濡れ櫛梳き性	1-	2+
保持性	1	2+
乾燥櫛梳き性	2+	2
粘着性	1	1-
乾燥髪感触	1-	2+
毛髪の弾力性	1	2-

10

実施例 34 (比較例) からの製剤と比較して、実施例 33 からの製剤は保持性が良好で、濡れ櫛梳き性が良好で、粘着性が低く、毛髪弾力性が高いものであった。

【0144】

実施例 35：エアロゾルヘアフォーム

4. 00% 実施例 17 からのコポリマー

0. 20% Cremophor A25 (INCI：セテアレスー 25)

1. 00% Luviquat Mono CP (INCI：ヒドロキシエチルセチルジモ
ニウムホスフェート)

20

5. 00% エタノール

1. 00% パンテノール

10. 0% プロパン/ブタン 3. 5 バール (20℃)

十分量の香料オイル

100% までの水。

【0145】

実施例 36：ポンプフォーム

2. 00% 実施例 26 からのコポリマー

2. 00% ルビフレックスソフト (ポリマー含有)

30

1. 20% 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール

0. 20% クレモホル A25

0. 10% Uvinul P25 (INCI：PEG-25 PABA)

十分量の保存剤

十分量の香料オイル

100% までの水。

【0146】

実施例 37：ポンプスプレー

4. 00% 実施例 24 からのコポリマー

1. 00% パンテノール

40

0. 10% Uvinul MS40 (INCI：ベンゾフェノン-4)

十分量の保存剤

十分量の香料オイル

100% までの水。

【0147】

実施例 38：ポンプスプレー

4. 00% 実施例 14 からのコポリマー

1. 00% パンテノール

0. 10% Uvinul M40 (INCI：ベンゾフェノン-3)

十分量の保存剤

50

十分量の香料オイル

100% までのエタノール。

【0148】

実施例39：ヘアスプレー

5.00% 実施例23からのコポリマー

0.10% Dow Corning DC190シリコンオイル (INCI：ジメチコンコポリオール)

35.00% ジメチルエーテル

5.00% n-ペンタン

100% までのエタノール

十分量の香料オイル。

【0149】

実施例40：ヘアスプレーVOC55%

3.00% 実施例4からのコポリマー

7.00% Luviset P. U. R. (INCI：ポリウレタン-1)

40.00% ジメチルエーテル

15.00% エタノール

十分量の香料オイル

100% までの水。

【0150】

実施例41：ヘアジェル

0.50% Carbopol 980 (INCI：カルボマー)

3.00% 実施例27からのコポリマー

0.10% フィタントリオール

0.50% パンテノール

十分量の香料オイル

十分量の保存剤

100% までの水。

【0151】

実施例42：ヘアシャンプーおよびシャワージェル

0.50% 実施例25からのコポリマー

40.00% テキサポンNSO (INCI：ラウレス硫酸ナトリウム)

5.00% Tego Betaine L7 (INCI：ココアミドプロピルベタイン)

5.00% Plantacare 2000 (INCI：デシルグルコシド)

1.00% プロピレングリコール

十分量のクエン酸

十分量の保存剤

1.00% 塩化ナトリウム

100% までの水。

10

20

30

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/15853 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: A61K 7/06, 7/48,
C08F 283/06, 290/14, 283/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09437

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. August 2001 (16.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 41 163.0 21. August 2000 (21.08.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOTSCHKE, Michael
[DE/DE]; Käfertaler Strasse 25, 68167 Mannheim (DE).
WOOD, Claudia [DE/DE]; Nibelungenstrasse 5, 69469
Weinheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

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



WO 02/15853 A1

(54) Title: HAIR COSMETIC FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: HAARKOSMETISCHE FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of polymers, which may be obtained by the radical polymerisation of (a) at least one vinyl ester of C₁-C₂₄ carboxylic acids in the presence of (b) polyether containing compounds and (c) one or several further co-polymerisable monomers, in hair cosmetic formulations.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von (a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von (b) polyetherhaltigen Verbindungen und (c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren in haarkosmetischen Formulierungen.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

Haarkosmetische Formulierungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige oder wäßrig/alkoholische haarkosmetische Formulierungen enthaltend als Filmbildner Polymerisate, hergestellt durch Polymerisation von Vinylestern und optional weiteren radikalisch copolymerisierbaren

10 Monomeren in Gegenwart einer polyetherhaltigen Verbindung.

Für die Festigung von Haarfrisuren werden seit fast 50 Jahren synthetische Polymere eingesetzt. Während in der Anfangszeit bevorzugt Vinylactam-Homo- und Copolymere zum Einsatz kamen, 15 haben später carboxylatgruppenhaltige Polymere zunehmend an Bedeutung gewonnen. Anforderungen an Haarfestigerharze sind z.B. eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Schwierigkeiten bereitet die Kombination 20 verschiedener Eigenschaften. So zeigen Polymere mit guten Festigungseigenschaften oftmals geringe Elastizitäten, so daß bei mechanischer Beanspruchung der Frisur die Festigungswirkung durch Schädigung des Polymerfilm oft erheblich beeinträchtigt wird.

25 Verbesserungsbedarf besteht daher vor allem bei der Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, guter Auswaschbarkeit und gutem Griff des Haares.

30 Ziel der Erfindung war es daher, haarkosmetische Formulierungen mit filmbildenden Polymeren zu finden, die der Frisur eine starke Festigung bei gleichzeitig hoher Elastizität verleihen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung 35 von Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Verbindungen

und gegebenenfalls mindestens eines weiteren copolymerisierbaren 40 Monomeren c) in haarkosmetischen Formulierungen.

Pfropfpolymerisate von Polyvinylalkohol auf Polyalkylenglykole sind bereits bekannt.

45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

2

DE 1 077 430 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pfropf-polymerisaten von Vinylestern auf Polyalkylenglykole.

DE 1 094 457 und DE 1 081 229 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten von Polyvinylalkohol auf Polyalkylenglykolen durch Verseifung der Vinylester und deren Verwendung als Schutzkolloide, wasserlösliche Verpackungsfolien, als Schlichte- und Appreturmittel für Textilien und in der Kosmetik.

10 Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate kann es während der Polymerisation zu einer Pfropfung auf die polyetherhaltigen Verbindungen (b) kommen, was zu den vorteilhaften Eigenschaften der Polymerisate führen kann. Es sind jedoch auch andere Mechanismen als Pfropfung vorstellbar.

15 Je nach Pfropfungsgrad sind unter den erfindungsgemäß verwendeten Polymerisaten sowohl reine Pfropfpolymerisate als auch Mischungen der o.g. Pfropfpolymerisate mit ungepfropften polyetherhaltigen Verbindungen und Homo- oder Copolymerisaten der Monomeren a) und 20 c) zu verstehen.

Als polyetherhaltige Verbindungen (b) können sowohl Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden.

25 Je nach Art der Monomerbausteine enthalten die Polymere folgende Struktureinheiten.

$-(CH_2)_2-O-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-(CH_2)_4-O-$, $-CH_2-CH(R^5)-O-$,
 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-O-$

30 mit

R^5 C_1-C_{24} -Alkyl;

35 R^7 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^5-C(=O)-$, $R^5-NH-C(=O)-$.

Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homopolymere als auch um statistische Copolymere und Blockcopolymere handeln.

40

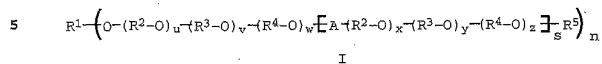
45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

3

Bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der allgemeinen Formel I verwendet,



10 in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;

15 R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

R^2 bis R^4
 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^6)-$, $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;

20 R^6 C_1 - C_{24} -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

A $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-B-C(=O)-O-$,

25 $-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O-$;

B $-(CH_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

n 1 bis 1000;

30 s 0 bis 1000;

t 1 bis 12;

35 u 1 bis 5000;

v 0 bis 5000;

w 0 bis 5000;

40 x 0 bis 5000;

y 0 bis 5000;

45 z 0 bis 5000.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

4

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Polyalkylenoxiden hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen einer Kettenlänge 5 C₁-C₂₄ bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C₁-C₂₄ verethert bzw. verestert werden oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt werden.

Als Alkylreste für R¹ und R⁵ bis R⁷ seien verzweigte oder unver-
 10 zweigte C₁-C₂₄-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl,
 15 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl,
 20 n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien
 25 verzweigte oder unverzweigte C₁-C₁₂-, besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkylketten genannt.

Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich kleiner 1000000 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis
 30 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 40000.

Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 40
 35 bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid 40 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus
 40 Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 mol-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 mol-% und der Anteil an Butylenoxid
 45 in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%. Neben geradkettigen können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als polyetherhaltige Verbindungen b) verwendet werden.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

5

Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit, Glycerin oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und 5 gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert. Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und 10 aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als polyetherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen 15 oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der 20 allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-, Poly- 25 alkoholrest;

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

R² bis R⁴ 30 -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;

R⁶ C₁-C₁₂-Alkyl;

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

35 n 1 bis 8;

s 0;

40 u 2 bis 2000;

v 0 bis 2000;

w 0 bis 2000.

45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

6

Ganz besonders bevorzugt werden als Polyether b) Polymerisate der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

5

R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

10 R² bis R⁴

-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;

R⁶ C₁-C₆-Alkyl;

15 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

n 1;

s 0;

20

u 5 bis 500;

v 0 bis 500;

25 w 0 bis 500.

Als Polyether können jedoch auch Silikonderivate eingesetzt werden. Geeignete Silikonderivate sind die unter dem INCI Namen Dimethicone Copolyole oder Silikontenside bekannten Verbindungen

30 wie zum Beispiel die unter den Markennamen Abil® (der Fa. T. Goldschmidt), Alkasil® (der Fa. Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer® (der Fa. Genesee), Belsil® (der Fa. Wacker), Silwet® (der Fa. Witco, Greenwich, CT, USA) oder Dow Corning (der Fa. Dow Corning) erhältlich. Diese beinhalten Verbindungen mit
35 den CAS-Nummern 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

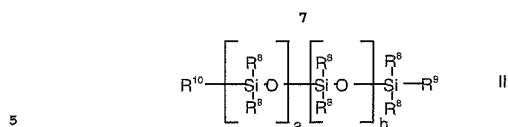
Silikone werden in der Haarkosmetik im allgemeinen zur Verbesserung des Griffs eingesetzt. Die Verwendung von polyetherhaltigen Silikonderivaten als Polyether (b) in den erfindungs-
40 gemäßen Polymeren kann deshalb zusätzlich zu einer Verbesserung des Griffs der Haare führen.

Bevorzugte Vertreter solcher polyetherhaltigen Silikonderivaten sind solche, die die folgenden Strukturelemente enthalten:

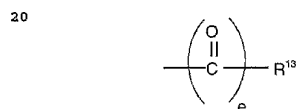
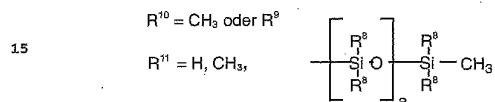
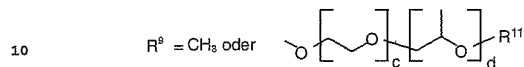
45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

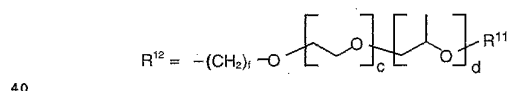


wobei:



R^{13} ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall $e=0$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

30 und wobei die Reste R^8 identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur
35 oder gleich R^{12} sind, wobei:



mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^8 , R^9 oder R^{10} ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

45 und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

8

c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0 oder 1 ist.

- 5 Bevorzugte Reste R^9 und R^{12} sind solche, bei denen die Summe aus c+d zwischen 5 und 30 beträgt.

Bevorzugt werden die Gruppen R^8 aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl,

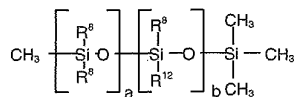
- 10 Isopentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen, speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie TolyI und Xylyl und R^{12} .

- 15 Besonders geeignete Reste R^{11} sind solche, bei denen im Falle von $R^{11} = -(CO)_e-R^{13}$ R^{13} ein beliebiger Alkyl-, Cycloalkyl oder Arylrest bedeutet, der zwischen 1 und 40 C-Atomen besitzt und der weitere ionogene Gruppen wie NH_2 , $COOH$, SO_3H tragen kann.

- 20 Bevorzugte anorganische Reste R^{13} sind, für den Fall $e=0$, Phosphat und Sulfat.

Besonders bevorzugte polyetherhaltige Silikonderivate sind solche der allgemeinen Struktur:

25



30

Des weiteren können als Polyether (b) auch Homo- und Copolymerisate aus polyalkylenoxidhaltigen ethylenisch ungesättigten

- 35 Monomeren wie beispielsweise Polyalkylenoxid(meth)acrylate, Polyalkylenoxidvinylether, Polyalkylenoxid(meth)acrylamide, Polyalkylenoxidallylamide oder Polyalkylenoxidvinylamide verwendet werden. Selbstverständlich können auch Copolymerisate solcher Monomere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren
40 eingesetzt werden.

45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

9

- Als polyetherhaltige Verbindungen b) können aber auch Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit Alkylenoxiden eingesetzt werden. Als Alkylenoxide werden in diesem Fall bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen,
- 5 besonders bevorzugt Ethylenoxid verwendet. Als Polyethylenimine können Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 300 bis 20000, bevorzugt 500 bis 10000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 5000, eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem Alkylenoxid und Polyethylenimin liegt im Bereich von
- 10 100 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt im Bereich 50 : 1 bis 0,5 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich 20 : 1 bis 0,5 : 1.

Für die Polymerisation in Gegenwart der Polyether b) seien als Komponenten a) folgende radikalisch polymerisierbare Monomere

15 genannt:

Vinylester von aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₄-Carbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure,

20 Caprylsäure, Caprinsäure, Undecylensäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure sowie Melissensäure.

- 25 Bevorzugt werden Vinylester der oben genannten C₁-C₁₂-Carbonsäuren, insbesondere der C₁-C₆-Carbonsäuren, verwendet. Ganz besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Selbstverständlich können auch Mischungen der jeweiligen Monomeren aus der Gruppe a) copolymerisiert werden.

30

- Die Vinylester (a) können daneben auch in Mischung mit einem oder mehreren, ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Comonomeren (c) eingesetzt werden, wobei der Anteil dieser zusätzlichen
- 35 Monomeren auf maximal 50 Gew.-% beschränkt sein sollte. Bevorzugt sind Anteile von 0 bis 20 Gew.-%. Der Begriff ethylenisch ungesättigt bedeutet, daß die Monomere zumindest eine radikalisch polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri- oder tetrasubstituiert sein kann.

- 40 Die bevorzugten zusätzlich eingesetzten ethylenisch ungesättigten Comonomere (c) können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:

45
$$X-C(O)CR^{15}=CHR^{14}$$

PCT/KP01/09437

10

wobei

5

M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Zn^{++} , NH_4^+ , Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium und Tetraalkylammonium;

15

R¹⁵ und R¹⁴ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H, C₁-C₈ linear- oder verzweigt-kettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.

20

Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten Monomeren (c) sind zum Beispiel Acrylsäure oder Methacrylsäure und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten

25 Ammonium-Gegenionen abgeleitet sein.

Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigten oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylenglykolen, (Alkyl)Polypropylen-glykolen oder ethoxylierten Fettalkoholen, beispielsweise C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen umgesetzt mit 1 bis 200 Äthylenoxid-

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und -methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (III)

40



WO 02/15853

PCT/EP01/09437

11

mit
 R^{17} = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,
 R^{18} = H, Methyl,
 R^{19} = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional
 5 R^{20} , R^{21} = substituiert durch Alkyl,
 R^{20} , R^{21} = C_1 - C_{40} Alkylrest,
 Z = Stickstoff für $g = 1$ oder Sauerstoff für $g = 0$

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino mono-substituiert oder N,N-Dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino-disubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C_1 - C_{40} linearen, C_3 - C_{40} verzweigt-kettigen, oder C_3 - C_{40} carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

15 Bevorzugte Comonomere der Formel III sind N,N-Dimethylamino-methyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid und
 20 N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid.

Ebenfalls verwendbare Comonomere (c) sind substituierte Acrylsäuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der
 25 Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_4 Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure
 30 beschrieben ausgewählt werden.

Andere geeignete Comonomere (c) sind Allylester von C_1 - C_{40} linearen, C_3 - C_{40} verzweigt-kettigen oder C_3 - C_{40} carbocyclische Carbonsäuren, Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid
 35 und Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether, Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, Vinyl lactame, bevorzugt Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam, Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin und Allyl-
 40 pyridin.

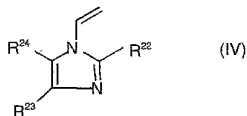
WO 02/15853

PCT/EP01/09437

12

Weiterhin sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel IV geeignet, worin R^{22} bis R^{24} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht:

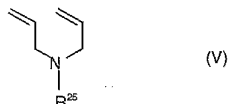
5



10

Weitere geeignete Comonomere (c) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (V)

15



20

mit $R^{25} = C_1$ - bis C_{24} -Alkyl

Weitere geeignete Comonomere (c) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff

25 Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.

30 Besonders geeignete Comonomere (c) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Stearyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, unge-

45 sättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;

25 Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-2-Hydroxyacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)-propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

14

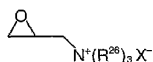
Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf folgende Weise quarternisiert werden:

- Zur Quarternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkyl-
 5 halogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quarternierungsmittel sind
 10 Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quarternierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Bevorzugte Quarternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

- 15 Die Quarternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der Polymerisation durchgeführt werden.

- Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren,
 20 wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quarternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (VI) eingesetzt werden ($R^{26} = C_1-$ bis C_{40} -Alkyl).

25



(VI)

Beispiele hierfür sind zum Beispiel:

- 30 (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

- Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure,
 35 Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

- 40 Zusätzlich zu den oben genannten Comonomeren können als Comonomere (c) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden, wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind.

45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

15

Des weiteren können fluorhaltige Monomere, wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden.

5

Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan), sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen,

10 die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden.

Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikonverbindungen eingesetzt werden.

15 Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

Als vernetzende Monomere können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, 20 wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinyl ether oder Allyl ether.

Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige

25 Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexan-
30 diol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglycolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, 35 Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder
40 Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, 45 Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

16

mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

- 5 Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C3- bis C6-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 10 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthal- 15 säure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

- 20 Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, 25 z.B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexen oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

- Ferner geeignet sind Amide von ungesättigten Carbonsäuren, wie 30 z.B. Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und N-Allylaminen von mindestens zweiwertigen Aminen, wie z.B. 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind 35 die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

- Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, z.B. 40 Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

- Weiterhin können N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidin, Cyanuraten oder Urethanen, bei- 45 spielsweise von Harnstoff, Ethylharnstoff, Propylharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylharnstoff oder N,N'-Divinylpropylharnstoff eingesetzt werden.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

17

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

- Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylen-
 5 bisacrylamid, Divinylbenzol, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder
 10 Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind, sowie Allyl- oder Vinylether von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbitan und Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose.
- 15 Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Pentaerythrittri-allylether, Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose, Mannose, Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, und (Meth-)Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder (Meth)Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

Der Anteil der vernetzend wirkenden Monomeren beträgt 0 bis 10
 25 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%.

- Bei der Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können gegebenenfalls auch andere Polymere, wie zum
 30 Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ oder Eastma AQ™.

- Die erfindungsgemäßen Comonomere (c) können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum
 40 Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden, um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

- Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere
 45 können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkalihydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanol-

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

18

amin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl]amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxy-methyl-1,3-Propandiol sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin, verwendet werden.

5

Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren der Komponente a) in Gegenwart der Polyether sowohl mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, polymerisiert werden.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, 15 Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoxy)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, 20 tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/- 25 Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfid, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat. Bevorzugt werden organische Peroxide eingesetzt.

Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen 30 bezogen auf eingesetztes Monomer liegen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-%.

Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 140°C, besonders bevor- 35 zugt im Bereich von 60 bis 110°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, ablaufen.

40 Die Polymerisation kann beispielsweise als Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf 45 beschränkt sind.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

19

- Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, daß man die polyetherhaltige Verbindung b) in mindestens einem Monomer der Gruppe a) und eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe c) löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 % des zu polymerisierenden Gemisches aus der polyetherhaltigen Verbindung b), mindestens einem Monomeren der Gruppe a), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe c) und Initiator vorlegt, das Gemisch auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Polymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man die polyetherhaltigen Verbindungen der Gruppe b) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe a), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe c) und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.
- 20 Falls gewünscht, kann die oben beschriebene Polymerisation auch in einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan. Die Polymerisation kann auch in Wasser als Lösemittel durchgeführt werden. In diesem Fall liegt zunächst eine Lösung vor, die in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Monomeren der Komponente a) in Wasser mehr oder weniger gut löslich ist. Um wasserunlösliche Produkte, die während der Polymerisation entstehen können, in Lösung zu überführen, kann man beispielsweise organische Lösemittel zusetzen, wie einwertige Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Aceton oder Dimethylformamid. Man kann jedoch auch bei der Polymerisation in Wasser so verfahren, daß man die wasserunlöslichen Polymerisate durch Zugabe üblicher Emulgatoren oder Schutzkolloide, z.B. Polyvinylalkohol, in eine feinteilige Dispersion überführt.
- 40 Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nicht-ionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 13 liegt. Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Band 5, 249 (1954), hingewiesen.
- 45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

20

Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Polymerisat, beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%. Bei Verwendung von Wasser als Lösemittel erhält man Lösungen bzw. Dispersionen der Polymerisate. Sofern man Lösungen des Polymerisates in einem organischen Lösemittel her-

5 stellt bzw. in Mischungen aus einem organischen Lösemittel und Wasser, so verwendet man pro 100 Gew.-Teile des Polymerisates 5 bis 2000, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches.

10 Bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) 10 bis 98 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- 15 b) 2 bis 90 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung und
- c) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

20 Besonders bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) 50 bis 97 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- 25 b) 3 bis 50 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung und
- c) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

30 Ganz besonders bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) 60 bis 97 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- 35 b) 3 bis 40 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung und
- c) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

40 Die erhaltenen Polymerisate können auch nachträglich vernetzt werden, indem man die Hydroxylgruppen bzw. Aminogruppen im Polymer mit mindestens bifunktionellen Reagentien umsetzt. Bei niedrigen Vernetzungsgraden erhält man wasserlösliche Produkte, bei hohen Vernetzungsgrade wasserquellbare bzw. unlösliche

45 Produkte.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

21

- Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Polymerisate mit Aldehyden, Dialdehyden, Ketonen und Diketonen, z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd, Succindialdehyd oder Terephthalaldehyd, umgesetzt werden. Desweiteren eignen
- 5 sich aliphatische oder aromatische Carbonsäuren, beispielsweise Maleinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Succinsäure oder Citronensäure, bzw. Carbonsäurederivaten wie Carbonsäureester, -anhydride oder -halogenide. Ferner sind multifunktionelle Epoxide geeignet, z.B. Epichlorhydrin, Glycidylmethacrylat, Ethylenglykoldi-
- 10 glycidylether, 1,4-Butandiol diglycidylether oder 1,4-Bis-(glycidyloxy)benzol. Ferner eignen sich Diisocyanate, beispielsweise Hexamethylen diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Methylen-diphenyldiisocyanat, Toluylendiisocyanat oder Divinylsulfon.
- 15 Weiterhin eignen sich anorganische Verbindungen wie Borsäure oder Borsäuresalze, die im folgenden zusammenfassend als Borate bezeichnet werden, beispielsweise Natriummetaborat, Borax (Dinatriumtetraborat), sowie Salze mehrwertiger Kationen, z.B. Kupfer(II)salze wie Kupfer(II)acetat oder Zink-, Aluminium-,
- 20 Titansalze.
- Borsäure bzw. Borsäuresalze wie Natriummetaborat oder Dinatriumtetraborat eignen sich bevorzugt zur nachträglichen Vernetzung. Dabei können die Borsäure bzw. Borsäuresalze, bevorzugt als Salz-
- 25 lösungen, den Lösungen der erfindungsgemäßen Polymerisate zugegeben werden. Bevorzugt werden die Borsäure bzw. Borsäuresalze den wässrigen Polymerisatlösungen hinzugefügt.
- Die Borsäure bzw. Borsäuresalze können den Polymerlösungen direkt
- 30 nach der Herstellung zugefügt werden. Es ist aber auch möglich, die Borsäure bzw. Borsäuresalze nachträglich den kosmetischen Formulierungen mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten zuzusetzen, bzw. während des Herstellungsprozesses der kosmetischen Formulierungen.
- 35 Der Anteil Borsäure bzw. Borsäuresalze bezogen auf die erfindungsgemäßen Polymere beträgt 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.
- 40 Die Polymerisatlösungen und -dispersionen können durch verschiedene Trocknungsverfahren wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Als Trocknungsverfahren wird bevorzugt die Sprühtrocknung eingesetzt. Aus dem so erhaltenen Polymer-Trocken-
- 45 pulver läßt sich durch Lösen bzw. Redispergieren in Wasser erneut eine wäßrige Lösung bzw. Dispersion herstellen. Die Überführung in Pulverform hat den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit,

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

22

einer einfacheren Transportmöglichkeit sowie eine geringere Neigung für Keimbefall.

Anstelle der wasserdampfdestillierten Polymerlösungen können
5 auch die alkoholischen Polymerlösungen direkt in Pulverform überführt werden.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyalkylenoxid- bzw. Polyglycerin-haltigen Polymerisate
10 eignen sich hervorragend zur Verwendung in haarkosmetischen Formulierungen.

Die erfindungsgemäßen Polymere, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen
15 eignen sich als Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner, Fest-
20 igerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gelspray oder Mousse appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten
25 in einer bevorzugten Ausführungsform

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen,
30
- b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0 bis 79,50 Gew.-% weitere Bestandteile

35 Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer,
40 grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe,
45 UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer,

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

23

Gelbildner, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® F.U.R.) und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviner® 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).

25 Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

24

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyaryl-
 5 alkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich insbesondere als
 10 Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas). In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zubereitungen

- 15 a) 0,1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen
 20 b) 20 bis 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 c) 0 bis 70 Gew.-% eines Treibmittels
 d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile

25 Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

30 Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation
 35 von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen
 b) 55 bis 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 c) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittels
 40 d) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators
 e) 0 bis 10 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren
 45 können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch sein.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

25

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z.B. Laureth-4; Cetethe, z.B. Cetheth-1, Polyethylen-glycolcetyl ether; Cetearethe, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfett-säureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fett-

5 säuren, Alkylpolyglycoside.

Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyldimethyl-2-hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).

- 10 Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkyl-sulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfo-succinate, N-Alkylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, 15 Alpha-Olefin sulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkali-metallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyl-etherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 20 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- 25 a) 0,1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, her-gestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen
30 b) 60 bis 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
c) 0,05 bis 10 Gew.-% eines Gelbildners
d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner

- 35 eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z.B. Hydroxy-propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and) 40 Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene Glycol 45 Dicaprylate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

26

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditionierungsmittel eingesetzt werden. Als Konditionierungsmittel eignen sich insbesondere Polymere mit kationischer Ladung.

5 Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomeren in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen
- 10 b) 25 bis 94,95 Gew.-% Wasser
- c) 5 bis 50 Gew.-% Tenside
- c) 0 bis 5 Gew.-% eines weiteren Konditionierungsmittels
- 15 d) 0 bis 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

20

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefin-sulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 30 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

35

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

40

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat 45 eingesetzt werden.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

27

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminooxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

10 Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditionierungsmittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymeren eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole

30 (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 35
- a) mindestens einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure, in Gegenwart von
 - b) polyetherhaltigen Silikonderivaten und
 - c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren.
- 40

45

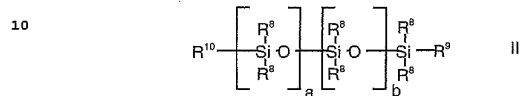
WO 02/15853

PCT/EP01/09437

28

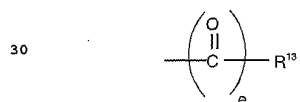
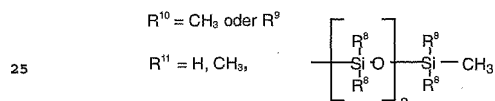
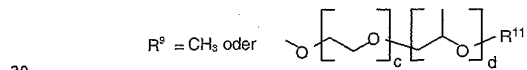
Bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure,
 5 in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Silikonderivaten, die folgende Strukturelemente enthalten:



15

wobei:



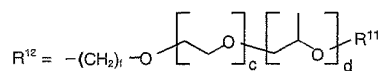
35 R¹³ ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall e=0, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

40 und wobei die Reste R⁸ identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R¹² sind,
 45 wobei:

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

29



5

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^8 , R^9 oder R^{10} ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

- 10 und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
 a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,
 c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der
 Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e
 15 0 oder 1 ist,

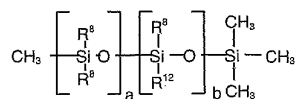
und

- c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren.

Ganz besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 25 a) mindestens einem Vinylester einer C_1 - C_{24} -Carbonsäure, in Gegenwart von
 b) polyetherhaltigen Silikonderivaten der allgemeinen Struktur:

30



35

und

- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren.

40

45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄ Carbonsäure in Gegenwart von
- 5 b) polyetherhaltigen Verbindungen erhältlich durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Alkylenoxiden und
- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄ Carbonsäure in Gegenwart von
- b) Homo- und Copolymeren ethylenisch ungesättigten polyetherhaltigen Verbindungen und
- 15 c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vernetzte Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Verbindungen und
- 25 c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren,

wobei der verwendete Vernetzer entweder bereits bei der Polymerisation zugegen ist oder im Anschluß an die Polymerisation

30 zugegeben wird.

Herstellungsbeispiele:

Herstellvorschrift für Beispiele 1 bis 32

- 35 In einem Polymerisationsgefäß wird die polyetherhaltige Verbindung vorgelegt und unter Rühren und leichtem Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. Unter Rühren werden Vinylacetat und gegebenenfalls die weiteren Monomeren in 3 h zudosiert. Gleichzeitig wird
- 40 eine Lösung von 1,4 g tert.-Butylperpivalat in 30 g Methanol ebenfalls in 3 h zugegeben. Danach wird noch 2 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Polymerisat in 450 ml Methanol gelöst. Nach dem anschließenden Lösungsmittelaustausch durch Wasserdampfdestillation erhält man eine wäßrige Lösung bzw.
- 45 Dispersion.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

31

Die K-Werte wurden 1%ig in Ethanol bestimmt.

Tabelle

5	Bei- spiel	Pfropfgrundlage	Vinylester	Comonomer	K- Wert
	1	PEG 1500 ¹ 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	55
	2	PEG 4000 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	59
10	3	PEG 6000, 273 g	Vinylacetat, 410 g	—	47
	4	PEG 6000, 137 g	Vinylacetat, 410 g	—	53
	5	PEG 6000, 615 g	Vinylacetat, 410 g	—	44
15	6	PEG 6000, 410 g	Vinylacetat, 410 g	—	47
	7	PEG 9000, 137 g	Vinylacetat, 410 g	—	60
	8	Polyglycerin 2200, 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	56
20	9	PEG-PPG-Blockcopolymer 8000 ² , 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	49
	10	Methylpolyethylenglykol 2000 ³ 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	47
	11	Alkylpolyethylenglykol 3500 ⁴ 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	50
25	12	PPG 4000 ⁵ 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	51
	13	PEG 20000 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	72
	14	PEG 20000 410 g	Vinylacetat, 410 g	—	57
30	15	PEG 20000 137 g	Vinylacetat, 410 g	—	62
	16	PEG 20000 615 g	Vinylacetat, 410 g	—	59
	17	PEG 35000 615 g	Vinylacetat, 410 g	—	69
35	18	PEG 35000 137 g	Vinylacetat, 410 g	—	85
	19	PEG 35000 205 g	Vinylacetat, 410 g	—	72
	20	Dimethicone copolyol ⁶ , 202 g	Vinylacetat, 410 g	—	62
40	21	Poly(Natriummethacrylat-co-methyl- polyethylenglykolmethacrylat) ⁷ 103 g	Vinylacetat, 410 g	—	48
	22	ethoxyliertes Polyethylenimin ⁸ 279 g	Vinylacetat, 410 g	—	56
	23	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 386 g	Methylmethacrylat, 24 g	52
45	24	PEG 20000, 72 g	Vinylacetat, 205 g	N-Vinylpyrrolidon, 205 g	64

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

32

Bei- spiel	Pfropfgrundlage	Vinylester	Comonomer	K- Wert
25	PEG 20000, 72 g	Vinylacetat, 362 g	3-Methyl-1-vinylimidazoli- ummethylsulfat, 48 g	54
5 26	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 164 g	N-Vinylformamid, 246 g	62
27	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 326 g	N-Vinylformamid, 82 g	70
28	PEG 35000, 270 g	Vinylacetat, 410 g		63
10 29	PEG 35000, 270 g	Vinylacetat, 410 g	Pentaerythrittriallyl-ether, 1,6 g	76
30	PEG 35000, 270 g	Vinylacetat, 410 g	Pentaerythrittriallyl-ether, 0,8 g	70
31	PEG 35000, 270 g	Vinylacetat, 410 g	N,N'-Divinyl-ethylenharn- stoff 0,7 g	78
15 32	PEG 12000, 270 g	Vinylacetat, 410 g	Pentaerythrittriallyl-ether, 1,6 g	55

- ¹ PEG x: Polyethylenglykol mit mittlerem Molekulargewicht x (Gewichtsmittel)
²⁰ ² Lutrol F 68 der Fa. BASF Aktiengesellschaft (PPG: Polypropylenglykol)
³ Pluriol A 2000 E der Fa. BASF Aktiengesellschaft
⁴ Lutensol AT 80 der Fa. BASF Aktiengesellschaft (C₁₆-C₁₈-Fettalkohol + 80 EO)
⁵ Polypropylenglykol mit mittlerem Molekulargewicht 4000
⁶ Belsil DMC 6031TM der Fa. Wacker Chemie GmbH
²⁵ ⁷ Molverhältnis Natriummethacrylat/Methylpolyethylenglykolmethacrylat 4:1; Methylpolyethylenglykol
mit Molmasse ca. 1000
⁸ hergestellt aus 12,5 % Polyethylenimin (mittleres Molekulargewicht 1400) und 87,5 % Ethylenoxid

Formulierungsbeispiele:

30 Beispiel 33: Formulierung Aerosolhaarschaum:

2,00 % Copolymer aus Beispiel 3
2,00 % Luviquat Mono LS (Coco trimonium methyl sulfat)
35 67,7 % Wasser
10,0 % Propan/Butan 3,5 bar (20°C)
q.s. Parfümöl

40 Beispiel 34 (Vergleichsbeispiel):

2,00 % Polymergehalt Luviquat Hold (Polquaternium-46)
2,00 % Luviquat Mono LS (Coco trimonium methyl sulfat)
67,7 % Wasser
10,0 % Propan/Butan 3,5 bar (20°C)
45 q.s. Parfümöl

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

33

Mit Beispiel 33 und Beispiel 34 (Vergleichsbeispiel) wurden Halbsseitentests an Modellköpfen durchgeführt. Die Beurteilung erfolgte subjektiv durch geschulte Friseure und Labormitarbeiter.

5 Notenskala von 1 (sehr gut) bis 3 (schwach)

	Beispiel 33	Beispiel 34 (Vergleichsbeispiel)
Aufschäumen:	1	1
Konsistenz des Schaumes:	1	1
10 Verteilbarkeit:	1	1
Griff nasses Haar:	1-	2
Naßkämmbarkeit:	1-	2+
Festigung:	1	2+
15 Trockenkämmbarkeit:	2+	2
Klebrigkeit:	1	1-
Griff des trockenen Haars:	1-	2+
Elastizität des Haars	1	2-

20

Die Formulierung aus Beispiel 33 bewirkte im Vergleich zur Formulierung aus Beispiel 34 (Vergleichsbeispiel) eine bessere Festigung, eine bessere Naßkämmbarkeit, eine geringere Klebrigkeit sowie eine erhöhte Elastizität der Haare.

25

Beispiel 35: Aerosolhaarschaum:

INCI

4,00 % Copolymer aus Beispiel 17
0,20 % Cremophor A 25

Ceteareth-25

30 1,00 % Luviquat Mono CP

Hydroxyethyl cetyldimonium
phosphate

5,00 % Ethanol

1,00 % Panthenol

10,0 % Propan/Butan 3,5 bar (20°C)

35 q.s. Parfümöl

ad 100 % Wasser

Beispiel 36: Pumpschaum:

INCI

40 2,00 % Copolymer aus Beispiel 26

2,00 % Luviflex Soft (Polymergehalt)

1,20 % 2-Amino-2-methyl-1-propanol

0,20 % Cremophor A 25

0,10 % Uvinul P 25

PEG-25 PABA

45 q.s. Konservierungsmittel

q.s. Parfümöl

ad 100 % Wasser

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

34

Beispiel 37: Pumpspray

4,00 % Copolymer aus Beispiel 24
1,00 % Panthenol

5 0,10 % Uvinul MS 40
q.s. Konservierungsmittel
q.s. Parfümöl
ad 100 % Wasser

INCI

Benzophenone-4

10 Beispiel 38: Pumpspray:

4,00 % Copolymer aus Beispiel 14
1,00 % Panthenol
0,10 % Uvinul M 40

15 q.s. Konservierungsmittel
q.s. Parfümöl
ad 100 % Ethanol

INCI

Benzophenone-3

Beispiel 39: Haarspray:

20

5,00 % Copolymer aus Beispiel 23
0,10 % Siliconöl Dow Corning DC 190
35,00 % Dimethylether
5,00 % n-Pentan

25 ad 100 % Ethanol
q.s. Parfümöl

INCI

Dimethicone Copolyol

Beispiel 40: Haarspray VOC 55 %:

30

3,00 % Copolymer aus Beispiel 4
7,00 % Luviset P.U.R.
40,00 % Dimethylether
15,00 % Ethanol
q.s. Parfümöl

35 ad 100 % Wasser

INCI

Polyurethane-1

Beispiel 41: Haargel:

40

0,50 % Carbopol 980
3,00 % Copolymer aus Beispiel 27
0,10 % Phytantriol
0,50 % Panthenol
q.s. Parfümöl
q.s. Konservierungsmittel

45 ad 100 % Wasser

INCI

Carbomer

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

35

Beispiel 42: Haarshampoo bzw. Duschgel

INCI

0,50 % Copolymer aus Beispiel 25
40,00 % Texapon NSO Sodium Laureth Sulfate
5 5,00 % Tego Betain L 7 Cocamidopropyl Betaine
5,00 % Plantacare 2000 Decyl Glucoside
1,00 % Propylenglycol
q.s. Citronensäure
q.s. Konservierungsmittel
10 1,00 % Natriumchlorid
ad 100 % Wasser

15

20

25

30

35

40

45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

36

Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten, die erhältlich sind durch
 5 radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren
 in Gegenwart von
 b) polyetherhaltigen Verbindungen und
 10 c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copoly-
 merisierbaren Monomeren
- in haarkosmetischen Formulierungen.
- 15 2. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch
 gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch
 radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in
 20 Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel I
- 25
$$R^1 - \left(O - (R^2 - O)_u - (R^3 - O)_v - (R^4 - O)_w - E - A - (R^2 - O)_x - (R^3 - O)_y - (R^4 - O)_z - \right)_n$$
- I
- in der die Variablen unabhängig voneinander folgende
 30 Bedeutung haben:
- R¹ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-,
 Polyalkoholrest;
- 35 R⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;
- R² bis R⁴
 -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-,
 -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;
- 40 R⁶ C₁-C₂₄-Alkyl;
- R⁷ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;
- 45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

37

- A $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,
 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$;
 B $-(\text{CH}_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;
- 5 n 1 bis 1000;
 s 0 bis 1000;
 t 1 bis 12;
- 10 u 1 bis 5000;
 v 0 bis 5000;
- 15 w 0 bis 5000;
 x 0 bis 5000;
 y 0 bis 5000;
- 20 z 0 bis 5000;
 und
- 25 c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copoly-
 merisierbaren Monomeren.
3. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 2, dadurch
 gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch
 30 radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem Vinylester von C_1 - C_{24} -Carbonsäuren in
 Gegenwart von
- 35 b) polyetherhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel I
 mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100000
 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig
 voneinander folgende Bedeutung haben:
- 40 R¹ Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, $\text{R}^6-\text{C}(=\text{O})-$, $\text{R}^6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$,
 Polyalkoholrest;
 R⁵ Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, $\text{R}^6-\text{C}(=\text{O})-$, $\text{R}^6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$;
- 45 R² bis R⁴
 $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^6)-$,
 $-\text{CH}_2-\text{CHOR}^7-\text{CH}_2-$;

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

38

- R^6 C₁-C₁₂-Alkyl;
- R^7 Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
- 5 n 1 bis 8;
- s 0;
- u 2 bis 2000;
- 10 v 0 bis 2000;
- w 0 bis 2000;
- 15 und
- c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren.
- 20 4. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- 25 b) polyetherhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:
- 30 R^1 Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
- R^5 Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
- 35 R^2 bis R^4
 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^6)-$,
 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;
- 40 R^6 C₁-C₆-Alkyl;
- R^7 Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
- n 1;
- 45 s 0;

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

39

u 5 bis 500;

v 0 bis 500;

5 w 0 bis 500;

und

10 c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren.

5. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

15

a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von

b) polyetherhaltigen Silikonderivaten

20

und

c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren.

25

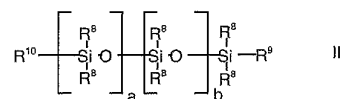
6. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

30

a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von

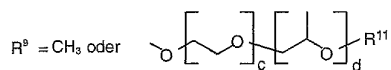
b) polyetherhaltigen Silikonderivaten der allgemeinen Formel II

35



40

wobei:

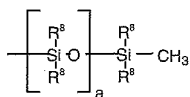


45

WO 02/15853

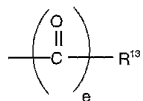
PCT/EP01/09437

40

 $R^{10} = CH_3 \text{ oder } R^9$ $R^{11} = H, CH_3,$ 

5

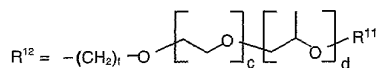
10



15 R^{13} ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann, oder für den Fall $e=0$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

20 und wobei die Reste R^8 identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R^{12} sind, wobei:

25



30

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^8 , R^9 oder R^{10} ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

35

und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
 a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,
 c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der
 40 Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0 oder 1 ist,

und

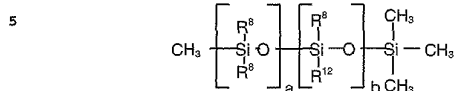
45 gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

41

7. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Formel II folgende Bedeutung besitzt:



- 10
8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von
- 15
- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Verbindungen erhältlich durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Alkylenoxiden
- 20
- und
- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren.
- 25
9. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen verwendet werden.
- 30
10. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxid Ethylenoxid verwendet wird.
- 35
11. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 8, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenimin ein Molekulargewicht zwischen 300 und 20000 besitzt.
- 40
12. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen b) durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten alkylenoxidhaltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.

45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

42

13. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen b) durch Polymerisation von Polyalkylenoxidvinylethern und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.
14. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen b) durch Polymerisation von Polyalkylenoxid(meth)acrylaten und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.
15. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß c) ausgewählt wird aus der Gruppe:
- Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren wie z.B. Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethacrylat, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.
16. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse
- a) 10 bis 90 Gew.-%
 b) 2 bis 90 Gew.-%
 c) 0 bis 50 Gew.-%
 betragen.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

43

17. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse
- 5 a) 50 bis 97 Gew.-%
 b) 3 bis 50 Gew.-%
 c) 0 bis 30 Gew.-%
- betragen.
- 10 18. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse
- a) 60 bis 97 Gew.-%
 b) 3 bis 40 Gew.-%
 15 c) 0 bis 20 Gew.-%
- betragen.
19. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt sind:
- 20 a) 0,05 bis 20 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
 b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 c) 0 bis 79,05 Gew.-% weitere Bestandteile
- 25 20. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt sind:
- a) 0,1 bis 10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
 b) 20 bis 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 30 c) 0 bis 70 Gew.-% eines Treibmittel
 d) 0 bis 20 Gew.-% weiterer Bestandteile
21. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt sind:
- 35 a) 0,1 bis 10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
 b) 55 bis 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 c) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittel
 40 d) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators
 e) 0 bis 10 Gew.-% weiterer Bestandteile

45

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

44

22. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt ist:
- a) 0,1 bis 10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
 - 5 b) 60 bis 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 0,05 bis 10 Gew.-% eines Gelbildners
 - d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile
23. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt ist:
- a) 0,05 - 10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1,
 - b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
 - c) 5 - 50 Gew.-% Tenside
 - 15 d) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditionierungsmittels
 - e) 0 - 10 Gew.-% weiterer kosmetische Bestandteile
24. Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure, in Gegenwart von
 - b) polyetherhaltigen Silikonderivaten und
 - 25 c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren.
25. Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von
- 30 a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure in Gegenwart von
 - b) polyetherhaltigen Verbindungen erhältlich durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Alkylenoxiden und
 - 35 c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren.
26. Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von
- 40 a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure in Gegenwart von
 - b) Homo- und Copolymeren ethylenisch ungesättigten polyetherhaltigen Verbindungen und
 - 45 c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren.

WO 02/15853

PCT/EP01/09437

45

27. Vernetzte Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 5 a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren
in Gegenwart von
b) polyetherhaltigen Verbindungen und
c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copoly-
merisierbaren Monomeren,

10 wobei der verwendete Vernetzer entweder bereits bei der Poly-
merisation zugegen ist oder im Anschluß an die Polymerisation
zugegeben wird.

15

20

25

30

35

40

45

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月5日(2002.4.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) 少なくとも1種類の $C_1 \sim C_{24}$ -カルボン酸のビニルエステルの、
b) ポリエチレンイミンとアルキレンオキシドの反応によって得ることができるポリエーテル含有化合物および
c) 適宜の1種類以上の別の共重合可能モノマー存在下でのフリーラジカル重合によって得ることができるポリマーの毛髪化粧品製剤での使用。

【請求項2】

前記アルキレンオキシドが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびそれらの混合物である請求項1に記載のポリマーの使用。

【請求項3】

前記アルキレンオキシドがエチレンオキシドである請求項1または2に記載のポリマーの使用。

【請求項4】

前記ポリエチレンイミンが、分子量300～20000を有する請求項1～3のいずれか1項に記載のポリマーの使用。

【請求項5】

c) が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、無水マレイン酸およびその半エステル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、メタクリル酸ステアрил、 N - t -ブチルアクリルアミド、 N -オクチルアクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸アルキレングリコール、スチレン、アクリルアミドプロパンスルホン酸などの不飽和スルホン酸、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、ビニルエーテル(例えば、メチルー、エチルー、ブチルーまたはドデシルビニルエーテル)、ビニルホルムアミド、ビニルメチルアセトアミド、ビニルアミン、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、メタクリル酸 N , N -ジメチルアミノメチルおよび N -[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド; 塩化3-メチルー1-ビニルイミダゾリウム、メチル硫酸3-メチルー1-ビニルイミダゾリウム、メタクリル酸 N , N -ジメチルアミノエチル、塩化メチル、硫酸メチルまたは硫酸ジエチルで4級化された N -[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミドの群から選択される請求項1に記載のポリマーの使用。

【請求項6】

量的比率が、

- a) 10～90重量%、
b) 2～90重量%、
c) 0～50重量%

である請求項1に記載のポリマーの使用。

【請求項7】

- a) 請求項1に記載のポリマー0.05～20重量%、
b) 水および/またはアルコール20～99.95重量%、

c) 別の構成成分 0 ~ 79.05 重量%
という組成を有する毛髪化粧品製剤。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PC/EP 01/09437
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/06 A61K7/48 C08F283/06 C08F290/14 C08F283/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 00 49998 A (LEINENBACH ALFRED ; BASF AG (DE); HOESSEL PETER (DE); SANNER AXEL () 31 August 2000 (2000-08-31) the whole document	1-27
X	WO 99 04750 A (SCHEHLMANN VOLKER ; BASF AG (DE); SANNER AXEL (DE); DIEING REINHOLD) 4 February 1999 (1999-02-04) page 5, line 15-19	1,5,6,24
X	EP 0 769 290 A (OREAL) 23 April 1997 (1997-04-23) page 2, line 31-44	1
X	EP 0 635 526 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 25 January 1995 (1995-01-25) page 3, line 10; claims 1,2	24,27
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art ** document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 October 2001		Date of mailing of the international search report 26/10/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Meulemans, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PC17/EP 01/09437
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200040 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 2000-454349 XP002179769 & JP 2000 086468 A (SHISEIDO CO LTD), 28 March 2000 (2000-03-28) abstract	1,12-15, 26
X	US 3 188 275 A (GUSTAV ERLEMAN) 8 June 1965 (1965-06-08) cited in the application claim 1	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199953 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1999-615599 XP002179770 & JP 11 269239 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 5 October 1999 (1999-10-05) abstract	25
A	WO 94 08554 A (LANG GUENTHER ;CLAUSEN THOMAS (DE); WELLA AG (DE)) 28 April 1994 (1994-04-28) claims 1,5	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/09437

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0049998	A	31-08-2000	DE	19907587 A1	24-08-2000
			WO	0049998 A1	31-08-2000
WO 9904750	A	04-02-1999	CN	1265021 T	30-08-2000
			WO	9904750 A2	04-02-1999
			EP	0998254 A2	10-05-2000
			JP	2001510779 T	07-08-2001
EP 0769290	A	23-04-1997	FR	2739283 A1	04-04-1997
			EP	0769290 A1	23-04-1997
			JP	9110632 A	28-04-1997
			JP	2000273028 A	03-10-2000
			US	6090376 A	18-07-2000
EP 0635526	A	25-01-1995	FR	2707991 A1	27-01-1995
			CA	2128048 A1	24-01-1995
			CN	1103071 A , B	31-05-1995
			EP	0635526 A1	25-01-1995
			FI	943483 A	24-01-1995
			US	5618879 A	08-04-1997
JP 2000086468	A	28-03-2000	NONE		
US 3188275	A	08-06-1965	CH	408288 A	28-02-1966
			BE	619352 A	
			DE	1467925 A1	16-01-1969
			FI	42985 B	02-09-1970
			FR	1326867 A	
			GB	944834 A	
			IT	943002 B	02-04-1973
			NL	278987 A	
			OA	928 A	22-03-1968
			SE	303826 B	09-09-1968
JP 11269239	A	05-10-1999	NONE		
WO 9408554	A	28-04-1994	DE	4234743 A1	21-04-1994
			DE	59308700 D1	23-07-1998
			WO	9408554 A2	28-04-1994
			EP	0616518 A1	28-09-1994
			ES	2060558 T1	01-12-1994
			JP	7502540 T	16-03-1995
			US	5690921 A	25-11-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PC/EP 01/09437
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/06 A61K7/48 C08F283/06 C08F290/14 C08F283/12		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F A61K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 00 49998 A (LEINENBACH ALFRED ; BASF AG (DE); HOESSEL PETER (DE); SANNER AXEL () 31. August 2000 (2000-08-31) das ganze Dokument	1-27
X	WO 99 04750 A (SCHEHLMANN VOLKER ; BASF AG (DE); SANNER AXEL (DE); DIEING REINHOLD) 4. Februar 1999 (1999-02-04) Seite 5, Zeile 15-19	1, 5, 6, 24
X	EP 0 769 290 A (OREAL) 23. April 1997 (1997-04-23) Seite 2, Zeile 31-44	1
X	EP 0 635 526 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 25. Januar 1995 (1995-01-25) Seite 3, Zeile 10; Ansprüche 1, 2 -/-	24, 27
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Oktober 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26/10/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Meulemans, R

Formblatt PCT/ISA210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PC17/EP 01/09437
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200040 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 2000-454349 XP002179769 & JP 2000 086468 A (SHISEIDO CO LTD), 28. März 2000 (2000-03-28) Zusammenfassung	1,12-15, 26
X	US 3 188 275 A (GUSTAV ERLEMAN) 8. Juni 1965 (1965-06-08) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199953 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1999-615599 XP002179770 & JP 11 269239 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 5. Oktober 1999 (1999-10-05) Zusammenfassung	25
A	WO 94 08554 A (LANG GUENTHER ;CLAUSEN THOMAS (DE); WELLA AG (DE)) 28. April 1994 (1994-04-28) Ansprüche 1,5	1

Formblatt PCTISA/E10 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungen

PC 17/EP 01/09437

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0049998 A	31-08-2000	DE 19907587 A1 WO 0049998 A1	24-08-2000 31-08-2000
WO 9904750 A	04-02-1999	CN 1265021 T WO 9904750 A2 EP 0998254 A2 JP 2001510779 T	30-08-2000 04-02-1999 10-05-2000 07-08-2001
EP 0769290 A	23-04-1997	FR 2739283 A1 EP 0769290 A1 JP 9110632 A JP 2000273028 A US 6090376 A	04-04-1997 23-04-1997 28-04-1997 03-10-2000 18-07-2000
EP 0635526 A	25-01-1995	FR 2707991 A1 CA 2128048 A1 CN 1103071 A, B EP 0635526 A1 FI 943483 A US 5618879 A	27-01-1995 24-01-1995 31-05-1995 25-01-1995 24-01-1995 08-04-1997
JP 2000086468 A	28-03-2000	KEINE	
US 3188275 A	08-06-1965	CH 408288 A BE 619352 A DE 1467925 A1 FI 42985 B FR 1326867 A GB 944834 A IT 943002 B NL 278987 A OA 928 A SE 303826 B	28-02-1966 16-01-1969 02-09-1970 02-04-1973 22-03-1968 09-09-1968
JP 11269239 A	05-10-1999	KEINE	
WO 9408554 A	28-04-1994	DE 4234743 A1 DE 59308700 D1 WO 9408554 A2 EP 0616518 A1 ES 2060558 T1 JP 7502540 T US 5690921 A	21-04-1994 23-07-1998 28-04-1994 28-09-1994 01-12-1994 16-03-1995 25-11-1997

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ウッド, クラウディア

ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム 69469, ニーベルンゲンシュトラッセ 5

Fターム(参考) 4C083 AB332 AC012 AC102 AC112 AC122 AC172 AC182 AC302 AC472 AC542
AC552 AC642 AC692 AC712 AC782 AC792 AD041 AD071 AD072 AD091
AD092 AD161 AD162 AD392 BB53 CC32 CC33 CC38 DD08 DD22
DD27 DD28 DD41 EE06 EE07 EE28
4J026 AB19 AB38 AB44 AC16 BA15 BA19 BA25 BA27 BA29 BA30
BA32 BA34 BA36 BA39 BA40 BB01 BB03 DB05 DB15 EA03
GA06 GA08