

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5377811号
(P5377811)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int. Cl. F I
A 6 1 K 8/91 (2006.01) A 6 1 K 8/91
A 6 1 Q 5/12 (2006.01) A 6 1 Q 5/12

請求項の数 16 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2001-295995 (P2001-295995)	(73) 特許権者	597109656
(22) 出願日	平成13年9月27日 (2001.9.27)		クラリアント・プロダクテ・(ドイツユ ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ レンクテル・ハフツング
(65) 公開番号	特開2002-265336 (P2002-265336A)		ドイツ連邦共和国、65929フランクフ ルト・アム・マイン、ブリューニングスト ラーセ、50
(43) 公開日	平成14年9月18日 (2002.9.18)		
審査請求日	平成20年9月26日 (2008.9.26)	(74) 代理人	100069556
(31) 優先権主張番号	10059827.7		弁理士 江崎 光史
(32) 優先日	平成12年12月1日 (2000.12.1)	(74) 代理人	100092244
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧用および頭皮用ヘアトリートメント

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A) アクリロイルジメチルタウリン酸および/またはアクリロイルジメチルタウレート;
又は

B) 1種類以上の他のオレフィン性不飽和の非カチオン性の、架橋するか又は架橋しない
モノマー: このモノマーは酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそ
して500 g/molより小さい分子量を有する; 又は

C) 1種類以上のオレフィン性不飽和のカチオン性モノマー: このモノマーは酸素、
窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそして500 g/molより小さい分子
量を有する; 又は

D) 1種類以上の少なくとも単官能性で、ラジカル重合性の珪素含有成分; 又は

E) 1種類以上の少なくとも単官能性で、ラジカル重合性の弗素含有成分; 又は

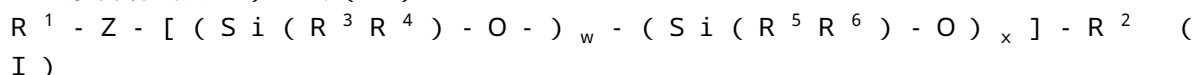
F) 1種類以上の1つまたは複数のオレフィン性二重結合を持つ架橋するか又は架橋しない
巨大分子モノマー: このモノマーはそれぞれ酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なく
とも1つを有しそして数平均分子量が200 g/mol以上であり、ただしこの巨大分子
モノマーは珪素含有成分D) または弗素含有成分E) でない;

をラジカル共重合することによって得られ、

この場合、巨大分子モノマーF) は次式 (I V)

【化1】

珪素含有成分D)が式(I)



[式中、 R^1 はビニル、アリル、メタアリル、メチルビニル、アクリル、メタクリル、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基であり； Z は $-O-$ 、 $-(C_1 \sim C_{50})$ アルキレン)、 $-(C_6 \sim C_{30})$ アリーレン)、 $-(C_5 \sim C_8)$ シクロアルキレン)、 $-(C_1 \sim C_{50})$ アルケニレン)、 $-(ポリプロピレンオキシド)_n$ 、 $-(ポリエチレンオキシド)$ 、 $-(ポリプロピレンオキシド)_n$ ($-(ポリエチレンオキシド)_o$ 、 $-(C_1 \sim C_{10})$ アルキル)、 $-(Si(OCH_3)_2)$ および $-(Si(OCH_3)_2)$ から選択されるものであり、

10

その際に n および o は互いに無関係に $0 \sim 200$ の数を意味しそして EO/PO -単位の分布はランダムであってもまたはブロック状であってもよく；

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は互いに無関係に $-CH_3$ 、 $-O-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ または $-O-C_6H_5$ を意味し；

w および x は $0 \sim 500$ の数を意味し、その際に w または x は 0 より大きくなければならず；

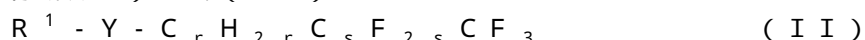
R^2 はそれぞれ炭素原子数 $1 \sim 50$ の飽和または不飽和の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族または芳香族残基または式 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-R^7$ または $-Z-R^1$ で表される基であり、その際に Z および R^1 は上述の意味を有しそして R^7 は式 $-O-Si(CH_3)_3$ 、 $-O-Si(フェニル)_3$ 、 $-O-Si(O-Si(CH_3)_3)_2$ 、 $-O-Si(O-Si(フェニル)_3)_2$ フェニルを意味する

20

で表される化合物である請求項1~4のいずれか一つに記載のヘアトリートメント。

【請求項6】

弗素含有成分E)が式(II)



[式中、 R^1 はビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アクリル、メタクリル、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基であり； Y は $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CH_2-CH(O-)-CH_2OH$ 、 $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $-O-SO_2-O-$ 、 $-O-S(O)-O-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)-$ 、 $-PO_3-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)$ 、 $-O-(C_1 \sim C_{50})$ アルキル $-O-$ 、 $-O-フェニル-O-$ 、 $-O-ベンジル-O-$ 、 $-O-(C_5 \sim C_8)$ シクロアルキル $-O-$ 、 $-O-(C_1 \sim C_{50})$ アルケニル $-O-$ 、 $-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_n$ 、 $-O-(CH_2-CH_2-O)_n$ および $-O-([CH-CH_2-O]_n-[CH_2-CH_2-O]_m)_o$ であり、その際に n 、 m および o は互いに無関係に $0 \sim 200$ の数を意味し、そして

30

r 、 s は互いに無関係に $0 \sim 200$ の数である化学量論係数である。]

で表される化合物である請求項1~5のいずれか一つに記載のヘアトリートメント。

【請求項7】

ポリマー性添加物G)がN-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロイルジメチルタウリン酸、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルメチルアセトアミド、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルモルホリド、ヒドロキシメチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)および/または[2-(メタアクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC)のホモ-またはコポリマー；ポリアルキレングリコールおよび/またはアルキルポリグリコールである請求項1~6のいずれか一つに記載のヘアトリートメント。

40

【請求項8】

共重合を少なくとも1種類のポリマー性添加物G)の存在下で行なう請求項1~7のいずれか一つに記載のヘアトリートメント。

【請求項9】

50

コポリマーが架橋されている請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のヘアトリートメント。

【請求項 10】

コポリマーを第三ブタノール中での沈殿重合によって製造される請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載のヘアトリートメント。

【請求項 11】

コポリマーが水溶性または水膨潤性である請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載のヘアトリートメント。

【請求項 12】

完成剤を基準として 0.01 ~ 10 重量%のコポリマーを含有する請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載のヘアトリートメント。

10

【請求項 13】

油物質、乳化剤、共乳化剤、カチオン性ポリマー、造膜剤、過脂剤、湿分供給物質、安定剤、発育有効物質、グリセリン、保存剤、真珠光沢剤、着色剤および香料、溶剤、ヒドロトロープ、発泡剤、増粘剤、分散剤、卵白誘導体、天然または合成のポリペプチド、卵黄、レシチン、ラノリン、ラノリン誘導体、脂肪アルコール、シリコン、角質溶解および角質柔軟化効果を示す物質、酵素、担体、酸化防止剤、光防止剤、紫外線防止剤、薬剤活性有効物質および/または抗燐片剤を含有する請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載のヘアトリートメント。

【請求項 14】

20

洗浄剤、ケア、スプレーケア、ローション、クリーム、ジェル、フォームおよびスプレーである請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載のヘアトリートメント。

【請求項 15】

架橋剤がメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、不飽和のモノカルボン酸及びポリカルボン酸とポリオール類とのエステル類、アрил化合物、及びビニルホスホン酸誘導体より成る群から選ばれる、請求項 9 に記載のヘアトリートメント。

【請求項 16】

前記架橋化剤がトリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートより成る群から選ばれる、請求項 15 に記載のヘアトリートメント。

【発明の詳細な説明】

30

【産業上の利用分野】

【0001】

本発明は、アクリロイルジメチルタウリン酸をベースとするくし形コポリマーを含有する化粧用および頭皮用ヘアトリートメント(dermatologische Haarbehandlungsmittel)に関する。

【背景技術】

【0002】

しばしば漂白し、パーマントウェーブを掛けそして着色することによって、また脱脂性界面活性剤での頭皮の洗浄によって、ヘア組織に損傷が与えられる。ヘアが脆くなりかつその光沢を失う。ザラザラになったヘア表面は梳くことを困難にするヘアの纏れや結節を引き起こす。それ故に、ヘアの光沢、湿った状態および乾燥した状態での櫛通し性、状態調整および色濃度を改善するヘアトリートメントは非常に重要である。更に養毛剤は短い乾燥時間で、ヘアをドライヤーに掛ける際のヘアへの熱負荷量を減少させそして既に存在するヘアの損傷、例えば裂け毛を補修する。このような剤は例えばしばしば透明な羊毛スプレー、エーロゾルフォームまたはエマルジョン状態でいわゆるクリームリンスとしてヘアの洗浄後に未だ湿った状態のヘアに散布しそしてヘアトリートメントの種類次第で数分の作用時間の後に水で洗い流すかまたはヘアに付けたままにされる。

40

【0003】

特許文献にはかゝる目的を実現するために沢山の提案がなされており、その中には水溶性ポリマー、主としてカチオン性の、特に第四アンモニウム化合物、例えばセチルトリメ

50

チルアンモニウムクロライドを単独でまたは種々のワックス様添加物、例えば炭化水素、脂肪アルコールおよび脂肪酸と組合せて用いるものもある。油および油様物質、例えば液状炭化水素、脂肪アルコール、モノカルボン酸エステル、ポリアルコールエステル、水溶性シリコン、およびシリコンおよび他の油のエマルジョンも開示されている。

【0004】

上記の各剤の欠点は、濯いだ後でこれらがしばしば湿ったヘアに粘り気を与えそして乾燥したヘアを重くすることである。

【0005】

ヘアを滑らかにかつ柔らかくするしばしば用いられる物質にはシリコン誘導体がある。しかしながらシリコンは、細いヘアを全く調髪できない程に柔らかくしてしまうという欠点を有している。

10

【0006】

更に例えば米国特許第2,826,551号明細書で提案されている様な不溶性シリコンはしばしば調製物中に十分に混入することができない。問題は、長時間にわたって安定しているべき細かく分散された不溶性ポリマーの懸濁物が生じることにある。多くの化合物が、増粘性および安定化を実現するためにシリコン含有調製物に添加される。従来に成功している方法はヨーロッパ特許第0,181,773号明細に記載されている。この場合には長鎖のアクリル誘導体が安定な調製物を生じさせるために使用されている。このアクリル誘導体は脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸ジアルカノールアミド、アルカノールアミドおよびそれらの誘導体を含有している。これらのアミドはニトロソアミン類の生成を伴うのではないかと思われる。それ故に化粧用調製物をかゝる誘導体ないしで調製することが望まれている。

20

【0007】

更に養毛剤は、それぞれの用途目的に適合しそしてできるだけ色々に調整できる粘度も有していなければならない。例えばヘアジェルまたはヘアクリームによって比較的高い粘度が要求され、他方ではヘアスプレーは一般に比較的低い粘度の流動性液体である。

【0008】

増粘剤およびジェル形成剤として特にポリ(メタ)アクリル酸をベースとして製造されるポリアクリル酸およびその水溶性コポリマーが公知である。可能な多岐にわたる構造およびそれに関連した多様な用途分野は特に70年代の中頃から全世界で出願された多数の特許文献に開示されている。ポリ(メタ)アクリル酸をベースとする増粘剤の本質的欠点は増粘性能がpHに著しく依存していることである。例えば一般に粘度は、調製物のpH値がpH6以上に調整されている場合、即ちポリ(メタ)アクリル酸が中和された状態で存在している場合にしか生じない。更に相応するジェル/調製物は紫外線および剪断に対して過敏であり、更に皮膚およびヘアに粘りつく感触を与える。この種の増粘性ポリマーの取扱も改善する必要がある。ポリアクリルジメチルタウレートベースとする増粘剤は一般に酸性状態で存在するので、例えば調製の際に追加的な中和段階が必要とされる。

30

【0009】

90年代には架橋されそして架橋され中和されたアクリロイルジメチルタウリン酸をベースとする新しい種類の増粘剤が市場に提供された(ヨーロッパ特許(B)第815,828号明細書、ヨーロッパ特許(B)第815,844号明細書、ヨーロッパ特許(B)第815,845号明細書、ヨーロッパ特許(B)第829,258号明細書)。予備中和されたホモポリマーの状態でも相応するコポリマー(^(R) Aristoflex AVC、製造元: Clariant GmbH)の状態でもスルホナート基をベースとするこの種のもはポリ(メタ)アクリレートよりも多くの点で優れている。例えばアクリロイルジメチルタウレートをベースとする増粘剤系はpH6以下のpH域、要するに慣用のポリ(メタ)アクリレート増粘剤ではもはや加工できないpH域で優れた性質を示す。高い紫外線安定性および剪断安定性、優れた粘弾性特性、易加工性および主モノマーの有利な無毒性がアクリロイルジメチルタウレートをベースとする増粘剤系を将来のための高度な潜在性を有する現代的な新規の代表物としている。

40

50

【0010】

近年には年々、別の増粘剤コンセプトが市場で確立されている。この場合、慣用のポリ(メタ)アクリレートに疎水性変性することによって、増粘性も乳化性/分散性も有し得るポリマーへの入口が発見された。市販の疎水性変性ポリ(メタ)アクリレートの例には Pemulen^(R) TR-1 および TR-2 (製造元: BF-Goodrich) および Aculyn^(R) タイプ (製造元: Rohm & Hass) がある。この疎水性変性ポリマーは例外なく(メタ)アクリル酸をベースとして構成されているので、ポリ(メタ)アクリレートの上述の欠点も有している。

【発明の構成】

【0011】

驚くべきことに本発明者は、コンディショナー、光沢剤、帯電防止剤、コンシステンシー付与剤、乳化剤、分散剤、滑剤および安定剤として適する、アクリロイルジメチルタウリン酸(AMP S)をベースとする新しい種類のくし形コポリマーが化粧用および皮膚用ヘアトリートメントの調製に卓越的に適することを見。

【0012】

本発明の対象は、

A) アクリロイルジメチルタウリン酸および/またはアクリロイルジメチルタウレート;
B) 場合によっては1種類以上の他のオレフィン性不飽和の非カチオン性の、場合によっては架橋し得るモノマー: このモノマーは酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそして500 g/molより小さい分子量を有する;

C) 場合によっては1種類以上のオレフィン性不飽和のカチオン性モノマー: このモノマーは酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそして500 g/molより小さい分子量を有する;

D) 場合によっては1種類以上の少なくとも単官能性で、ラジカル重合性の珪素含有成分;

E) 場合によっては1種類以上の少なくとも単官能性で、ラジカル重合性の弗素含有成分;

F) 場合によっては、1種類以上の1つまたは複数のオレフィン性二重結合を持つ場合によっては架橋し得る巨大分子モノマー: このモノマーはそれぞれ酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそして数平均分子量が200 g/mol以上であり、ただしこの巨大分子モノマーは珪素含有成分D) または弗素含有成分E) でない;

をラジカル共重合することによって得られ、

G) その際にこの共重合が場合によっては、200 g/mol ~ 10⁹ g/mol の数平均分子量を有する少なくとも1種類のポリマー性添加物の存在下に行なわれ、

H) しかも成分A) がD) ~ G) の群から選択される少なくとも1種類の成分と共重合するという前提条件のもとで上記共重合を行なうことで得られる

少なくとも1種類のコポリマーを含有する化粧料用および頭皮ヘアトリートメントである。

【0013】

本発明のコポリマーは有利にも10³ g/mol ~ 10⁹ g/mol、好ましくは10⁴ ~ 10⁷ g/mol、特に好ましくは5 × 10⁴ ~ 5 × 10⁶ g/mol の分子量を有する

【0014】

アクリロイルジメチルタウレートはアクリロイルジメチルタウリン酸(アクリルアミドプロピル-2-メチル-2-スルホン酸)の無機系または有機系塩である。特にLi⁺、Na⁺、K⁺、Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Al⁺⁺⁺ および/またはNH₄⁺ 塩が有利である。同様にモノ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/またはテトラアルキルアンモニウム塩が同様に特に有利である。この場合、アミンのアルキル置換基は互いに無関係に(C₁ ~ C₂₂) - アルキル残基ま

10

20

30

40

50

たは(C₂ ~ C₁₀) - ヒドロキシアルキル残基であるのが有利である。更に、色々なエトキシ化度を有する1 ~ 3カ所でエトキシ化されたアンモニウム化合物も特に有利である。上記の化合物の2種以上を混合した混合物も本発明の範囲に包含される。

【0015】

アクリロイルジメチルタウリン酸の中和度は0 ~ 100%であることができ、80%以上の中和度が特に有利である。

【0016】

コポリマーの総重量を基準としてアクリロイルジメチルタウリン酸あるいはアクリロイルジメチルタウレート含有量は少なくとも0.1重量%、好ましくは20 ~ 99.5重量%、特に好ましくは50 ~ 98重量%である。

10

【0017】

モノマーB)としては、その反応パラメータがアクリロイルジメチルタウリン酸および/またはアクリロイルジメチルタウレートとのその都度の反応媒体中で共重合することを許容するあらゆるオレフィン性不飽和の非カチオン性モノマーを使用することができる。

【0018】

モノマーB)としては、不飽和カルボン酸およびその酸無水物および塩、並びにそれらと炭素原子数1 ~ 30の脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族アルコールとのエステルが有利である。

【0019】

不飽和カルボン酸としては、特にアクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸およびセネシオ酸が特に有利である。

20

【0020】

反対イオンとしては、Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Al⁺⁺⁺、NH₄⁺、モノ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/またはテトラアルキルアンモニウム残基が有利であり、その際にアミンのアルキル置換基は互いに無関係に(C₁ ~ C₂₂) - アルキル残基または(C₂ ~ C₁₀) - ヒドロキシアルキル残基である。更に色々なエトキシ化度を有する1 ~ 3カ所でエトキシ化されたアンモニウム化合物も追加的に使用することができる。カルボン酸の中和度は0 ~ 100%である。

30

【0021】

更にモノマーB)としては、開鎖N - ビニルアミド、特にN - ビニルホルムアミド(VIFA)、N - ビニルメチルホルムアミド、N - ビニルメチルアセトアミド(VIMA)およびN - ビニルアセトアミド; 3 ~ 9の環員数を有する環を持つ環状のN - ビニルアミド(N - ビニルラクタム)、特にN - ビニルピロリドン(NVP)およびN - ビニルカプロラクタム; アクリル酸およびメタクリル酸のアミド、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジエチルアクリルアミドおよびN, N - ジイソプロピルアクリルアミド; アルコキシ化されたアクリル - およびメタクリルアミド、好ましくはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリルアミド、ヒドロキシプロピルメタクリルアミドおよびコハク酸モノ - [2 - (メタクリロイルオキシ)エチルエステル]; N, N - ジメチルアミノメタクリレート; ジエチルアミノメチルメタクリレート; アクリル - およびメタクリルアミドグリコール酸; 2 - および4 - ビニルピリジン; 醋酸ビニル; メタクリル酸グリシジルエステル; スチレン; アクリルニトリル; 塩化ビニル; ステアリルアクリレート; ラウリルメタクリレート; 塩化ビニリデン; および/またはテトラフルオールエチレンがある。

40

【0022】

モノマーB)として同様に無機酸およびその塩およびエステルも適している。有利な酸はビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸およびメタアリルスルホン酸がある。

50

【 0 0 2 3 】

コモノマー B) の重量割合はコポリマーの総重量を基準として 0 ~ 99.8 重量%であり、好ましくは 0.5 ~ 80 重量%、特に 2 ~ 50 重量%である。

【 0 0 2 4 】

コモノマー C) としては、選択された反応媒体中でアクリロイルジメチルタウリン酸またはその塩とコポリマーを生成する、カチオン電荷を有するあらゆるオレフィン性不飽和モノマーがある。この場合に得られるカチオン電荷の、鎖上の分布はランダムに、交互に、ブロック状にまたは傾斜状に存在することができる。カチオン性コモノマー C) はカチオン電荷をベタイン状、双性イオンまたは両性構造の状態でも有するものも意味することを指摘しておく。

10

【 0 0 2 5 】

本発明でのコモノマー C) は、ポリマー類似の反応によって相応する第四誘導体（例えばジメチルスルファート、メチルクロライドとの反応）、双性イオン誘導体（例えば過酸化水素との反応）、ベタイン誘導体（例えばクロロ酢酸との反応）または両性誘導体に転化することができるアミノ官能化された前駆体でもよい。

【 0 0 2 6 】

コモノマー C) として特に適するのはジアリルジメチルアンモニウムクロライド (DADMAC)、[2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] トリメチルアンモニウムクロライド (MAPTAC)、[2 - (アクリロイルオキシ) エチル] トリメチルアンモニウムクロライド、[2 - メタクリルアミドエチル] トリメチルアンモニウムクロライド、[2 - (アクリルアミド) エチル] トリメチルアンモニウムクロライド、N - メチル - 2 - ビニルピリジニウムクロライド、N - メチル - 4 - ビニルピリジニウムクロライド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリロイルエチル - N - オキシドおよび/またはメタクリロイルエチルベタインがある。

20

【 0 0 2 7 】

コモノマー C) の重量割合はコポリマーの総重量を基準として 0.1 ~ 99.8 重量%、特に 0.5 ~ 30 重量%、中でも 1 ~ 20 重量%が有利である。

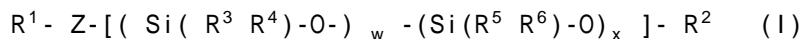
【 0 0 2 8 】

重合性珪素含有成分 D) は、それぞれに選択される反応条件のもとでラジカル共重合し得る、少なくとも 1 つのエチレン性二重結合を持つあらゆる化合物である。この場合、生成されるポリマー鎖上の個々の珪素含有モノマーは必ずしもランダムに分布している必要はない。本発明においては例えばブロック (マルチブロック) 構造または傾斜状構造を成していてもよい。2 種類以上の種々の珪素含有化合物の組合せも可能である。2 つ以上の重合活性基を持つ珪素含有成分を用いることも分岐したまたは架橋した構造をもたらす。

30

【 0 0 2 9 】

有利な珪素含有成分は式 (I)



で表されるものである。この場合、 R^1 はラジカル法でポリマー構造を形成するのに適するビニル性不飽和化合物の群からの重合性官能基である。有利な R^1 はビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アクリル ($CH_2 = CH - CO -$)、メタクリル ($CH_2 = C[CH_3] - CO -$)、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基である。

40

【 0 0 3 0 】

反応性末端基 R^1 に珪素含有ポリマー鎖を結合させるためには、適当な化学的ブリッジ Z が必要とされる。特に有利なブリッジ Z は $-O-$ 、 $-(C_1 \sim C_{50})$ アルキレン)、 $-(C_6 \sim C_{30})$ アリーレン)、 $-(C_5 \sim C_8)$ シクロアルキレン)、 $-(C_1 \sim C_{50})$ アルケニレン)、 $-(ポリプロピレンオキシド)_n$ 、 $-(ポリエチレンオキシド)_n$ 、 $-(ポリプロピレンオキシド)_n$ (ポリエチレンオキシド)、 $-(C_1 \sim C_{10})$ アルキル)、 $(Si(OCH_3)_2)$ および $(Si(OCH_3)_2)$ であり、その際に n および o は互いに無関係に 0 ~ 200 の数を意味しそして EO -

50

および P O - 単位の分布はランダムでもブロック状でもよい。更に適するブリッジ基 Z は - ((C₁ ~ C₁₀) アルキル) - (S i (O C H₃)₂) - および - (S i (O C H₃)₂) - である。

【 0 0 3 1 】

ポリマー中間部分は珪素含有繰り返し単位によって表される。

【 0 0 3 2 】

残基 R³、R⁴、R⁵ および R⁶ は互いに無関係に - C H₃、- O - C H₃、- C₆ H₅ または - O - C₆ H₅ - を意味する。

【 0 0 3 3 】

指数 w および x は、互いに無関係に 0 ~ 5 0 0、好ましくは 1 0 ~ 2 5 0 である化学量論係数を表す。

【 0 0 3 4 】

鎖上の繰り返し単位の分布は純粋にランダムであっても、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜状であってもよい。

【 0 0 3 5 】

R² は一方においては脂肪族、オレフィン、脂環式、芳香脂肪族または芳香族の (C₁ ~ C₅₀) 炭化水素残基 (直鎖状または分岐状) であるかまたは - O H、- N H₂、- N (C H₃)₂、- R⁷ または構造単位 [- Z - R¹] であってもよい。Z および R¹ の両方の記号の意味は既に説明した。R⁷ は別の S i 含有基であってもよい。有利な R⁷ 基は - O - S i (C H₃)₃、- O - S i (フェニル)₃、- O - S i (O - S i (C H₃)₃)₂ C H₃ および - O - S i (O - S i (フェニル)₃)₂ フェニルである。R² が基 [- Z - R¹] の要素である場合には、これは生じるポリマー構造を架橋させるために用いられ得る二官能性モノマーである。

【 0 0 3 6 】

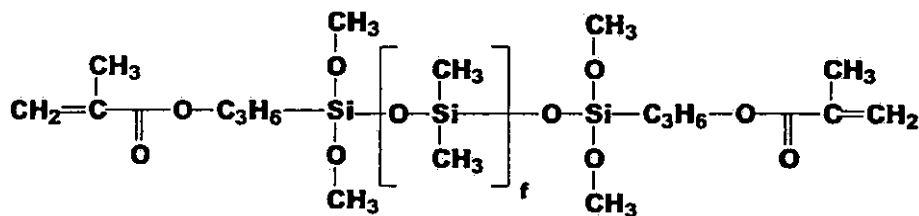
式 (I) はポリマー様の分布を有するビニル官能化された珪素含有ポリマーペーストと記載されるだけでなく、別個の分子量を有する規定された化合物類とも記載される。

【 0 0 3 7 】

特に有利な珪素含有成分は次のアクリルまたはメタクリル変性された珪素含有成分であるのが特に有利である：

【 0 0 3 8 】

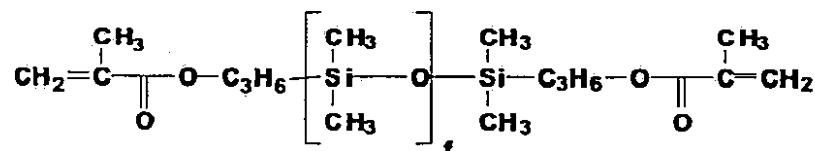
【 化 1 】



メタクリルオキシプロピルジメチルシリルで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン (f = 2 ~ 5 0 0)

【 0 0 3 9 】

【 化 2 】



メタクリルオキシプロピルで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン (f = 2 ~ 5 0 0)

10

20

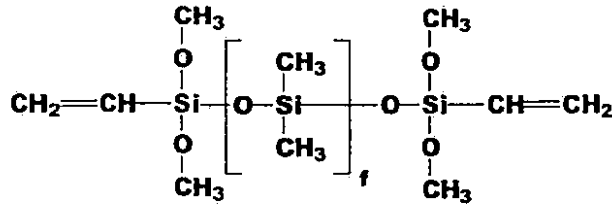
30

40

50

【 0 0 4 0 】

【 化 3 】



10

ビニルジメトキシシリルで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン ($f = 2 \sim 50$)。

【 0 0 4 1 】

モノマーの重量割合はコポリマーの総重量を基準として99.9重量%まで、好ましくは0.5~30重量%、特に好ましくは1~20重量%である。

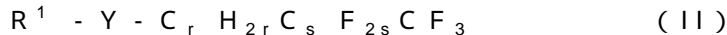
【 0 0 4 2 】

重合性弗素含有成分E)としては、それぞれに選択される反応条件のもとでラジカル共重合することができる少なくとも1つのオレフィン性二重結合を持つあらゆる不飽和化合物が適する。この場合、生じるポリマー鎖上の個々の弗素含有モノマーの分布は必ずしもランダムである必要はない。本発明においては例えばブロック(マルチブロック)構造または傾斜構造を成していてもよい。2種類以上の種々の弗素含有成分E)の組合せも可能である。この場合当業者には、単官能性の化合物がくし形構造を形成することが明らかであり、これに対して二-、三-またはポリ官能性の成分E)が少なくとも部分的に架橋した構造をもたらす。

20

【 0 0 4 3 】

有利な弗素含有成分E)は式(II)



で表されるものである。この場合 R^1 は、ラジカル法で重合体構造を形成するのに適するビニル系不飽和化合物の群からの重合性官能基である。 R^1 は特にビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アクリル($CH_2 = CH - CO -$)、メタクリル($CH_2 = C[CH_3] - CO -$)、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基、特にアクリル-およびメタクリル基である。

30

【 0 0 4 4 】

反応性末端基 R^1 に弗素含有基を結合させるために適当な化学ブリッジYが必要である。有利なブリッジYは、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CH_2-CH(O-)-CH_2OH$ 、 $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $-O-SO_2-O-$ 、 $-O-S(O)-O-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)-$ 、 $-PO_3-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-O-(C_1 \sim C_{50})$ アルキル- $O-$ 、 $-O-$ フェニル- $O-$ 、 $-O-$ ベンジル- $O-$ 、 $-O-(C_5 \sim C_8)$ シクロアルキル- $O-$ 、 $-O-(C_1 \sim C_{50})$ アルケニル- $O-$ 、 $-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-$ 、 $-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$ および $-O-[CH-CH_2-O]_n-[CH_2-CH_2-O]_m$ 。であり、その際に n 、 m および o は互いに無関係に0~200の数を意味し、そしてEO-およびPO-単位の分布はランダムであってもまたはブロック状でもよい。

40

【 0 0 4 5 】

r 、 s は互いに無関係に0~200の数である化学量論係数である。

【 0 0 4 6 】

式(II)の弗素含有成分E)として特に有利なのは、ペルフルオロヘキシルエタノール-メタクリレート、ペルフルオロヘキソイルプロパノール-メタクリレート、ペルフルオロオクチエタノール-メタクリレート、ペルフルオロオクチルプロパノール-メタクリレート、ペルフルオロヘキシルエタノール-リルポリグリコールエーテル-メタクリレート、ペ

50

ルフルオロヘキソイル - プロパノリル - ポリ [エチレングリコール - コ - プロピレングリコールエーテル] - アクリレート、ペルフルオロオクチエタノール - ポリ - [エチルグリコール - ブロック - コ - プロピレングリコールエーテル] - メタクリレート、ペルフルオロオクチルプロパノリル - ポリプロピレン - グリコールエーテル - メタクリレートがある。

【 0 0 4 7 】

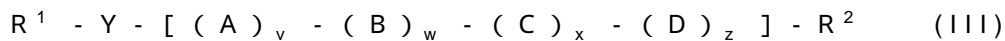
弗素含有成分の割合はコポリマーの総重量を基準として 9 9 . 9 重量%まで、好ましくは 0 . 5 ~ 3 0 重量%、特に好ましくは 1 ~ 2 0 重量%である。

【 0 0 4 8 】

巨大分子モノマー F) は 1 つ以上の別個の繰り返し単位および 2 0 0 g / m o l 以上の数平均分子量を有するを少なくとも 1 つのオレフィン性二重結合を持つ官能化されたポリマーである。共重合の際に異なる巨大分子モノマー F) の混合物も使用することができる。巨大分子モノマーは 1 つ以上の繰り返し単位で構成されておりそしてポリマーを特徴付ける分子量分布を有するポリマー構造であることが重要である。

【 0 0 4 9 】

巨大分子モノマー F) は式 (III)



で表される化合物であることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

式中、 R^1 はラジカル重合でポリマー構造を形成するのに適する、ビニル系不飽和化合物の群からの重合性官能基である。 R^1 はビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アクリル ($CH_2 = CH - CO -$)、メタクリル ($CH_2 = C [CH_3] - CO -$)、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基であるのが有利である。反応性末端基にポリマー鎖を結合させるために適当なブリッジ基 Y が必要である。有利なブリッジ基 Y には、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CH_2-CH(O-)-CH_2OH$ 、 $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2O-$ 、 $-O-SO_2-O-$ 、 $-O-S(O)-O-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)-$ 、 $-PO_3-$ 、 $-NH-$ および $-N(CH_3)-$ 、特に $-O-$ がある。

【 0 0 5 1 】

巨大分子モノマーのポリマー様中間部分は別個の繰り返し単位群 A、B、C および D によって表される。好ましい繰り返し単位 A、B、C および D はアクリルアミド、メタクリルアミド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、AMP S、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、アクリルニトリル、マレイン酸、醋酸ビニル、スチレン、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、イソブテン、ジエチルアクリルアミドおよびジイソプロピルアクリルアミドから誘導される。

【 0 0 5 2 】

式 (III) 中の指数 v、w、x および z を表す化学量論指数は繰り返し単位 A、B、C および D に関する。v、w、x および z は互いに無関係に 0 ~ 5 0 0、好ましくは 1 ~ 3 0 であり、これら 4 つの指数の合計は平均して 1 でなければならない。

【 0 0 5 3 】

巨大分子モノマー鎖にわたる繰り返し単位の分布はランダムでも、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜状でもよい。

【 0 0 5 4 】

R^2 は直鎖状または枝分かれした脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族の ($C_1 \sim C_{50}$) 炭化水素残基、OH、 $-NH_2$ または $-N(CH_3)_2$ であるかまたは構造単位 $[-Y-R^1]$ である。

【 0 0 5 5 】

R^2 が $[-Y-R^1]$ である場合、コポリマーの架橋に適する二官能性巨大分子モノマーが重要である。

【 0 0 5 6 】

10

20

30

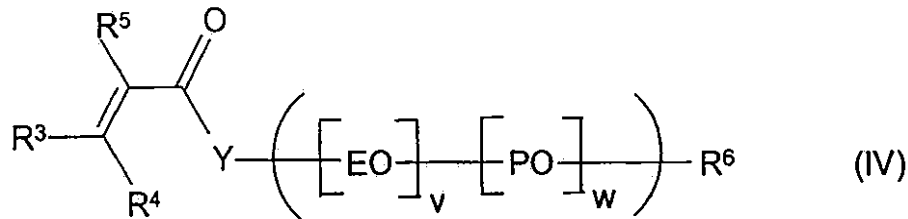
40

50

巨大分子モノマー F) としては特に式 (IV)

【 0 0 5 7 】

【 化 4 】



10

[式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は互いに無関係に水素または n -脂肪族、イソ-脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$) 炭化水素残基である。]

で表されるアクリル性またはメタクリル性単官能化アルキルエトキシレートが有利である。

【 0 0 5 8 】

R^3 および R^4 が H または $-\text{CH}_3$ 、特に H であるのが有利であり、 R^5 は H または $-\text{CH}_3$ でありそして R^6 は n -脂肪族、イソ-脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$) 炭化水素残基である。

20

【 0 0 5 9 】

v および w はエチレンオキシド単位 (EO) およびプロピレンオキシド単位 (PO) に関する化学量論係数である。 v および w は互いに無関係に $0 \sim 500$ 、好ましくは $1 \sim 30$ であり、その際に v および w の合計は平均して 1 でなければならない。巨大分子モノマー鎖上の EO - および PO - 単位の分布はランダムでも、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜状でもよい。Y は上述のブリッジである。

【 0 0 6 0 】

特に有利な巨大分子モノマー F) は式 (IV) に従い以下の構造を有している :

記号	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	v	w
(*) LA-030-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ラウリル	3	0
(*) LA-070-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ラウリル	7	0
(*) LA-200-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ラウリル	20	0
(*) LA-250-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ラウリル	25	0
(*) T-08-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-タリル	8	0
(*) T-08-アクリレート	H	H	H	-タリル	8	0
(*) T-250-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-タリル	25	0
(*) T-250-クロトナート	-CH ₃	H	-CH ₃	-タリル	25	0
(*) OC-030-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-オクチル	3	0
(*) OC-105-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-オクチル	10	5
(*) Behenyl-010-メタクリレート	H	H	H	-ヘンニル	10	0
(*) Behenyl-020-メタクリレート	H	H	H	-ヘンニル	20	0
(*) Behenyl-010-セネシオニル	-CH ₃	-CH ₃	H	-ヘンニル	10	0
(*) PEG-440-ジアクリレート	H	H	H	-アクリル	10	0
(*) B-11-50-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ブチル	17	13
(*) MPEG-750-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-メチル	18	0
(*) P-010-アクリレート	H	H	H	-フェニル	10	0
(*) O-050-アクリレート	H	H	H	-オレイル	5	0

巨大分子モノマー F) としては更に (メタ) アクリル酸と、

8 EO 単位を持つ (C₁₀ ~ C₁₈) - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) C-080) とのエステル

8 EO 単位を持つ C₁₁ - オキソアルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) UD-080) とのエステル

7 EO 単位を持つ (C₁₂ ~ C₁₄) - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) LA-070) とのエステル

11 EO 単位を持つ (C₁₂ ~ C₁₄) - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) LA-110) とのエステル

8 EO 単位を持つ (C₁₆ ~ C₁₈) - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) T-080) とのエステル

15 EO 単位を持つ (C₁₆ ~ C₁₈) - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) T-080) とのエステル

10

20

30

40

50

pol^(R) T - 150) とのエステル

11EO単位を持つ(C₁₆~C₁₈) - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol^(R) T - 110) とのエステル

20EO単位を持つ(C₁₆~C₁₈) - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol^(R) T - 200) とのエステル

25EO単位を持つ(C₁₆~C₁₈) - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol^(R) T - 250) とのエステル

25EO単位を持つ(C₁₈~C₂₂) - 脂肪アルコールポリグリコールエーテルおよび/または25EO単位を持つ(C₁₆~C₁₈) - 脂肪アルコールポリグリコールエーテルとのエステル。

10

【0061】

Genapol^(R) タイプはClariant GmbH 社の製品である。

【0062】

巨大分子モノマーF)の分子量は200~10⁶ g/mol、好ましくは150~10⁴ g/mol、特に好ましくは200~1000 g/molである。

【0063】

適する巨大分子モノマーはコポリマーの総重量を基準として99.9重量%まで、好ましくは0.5~30重量%および70~99.5重量%の範囲内で使用する。特に1~20重量%および65~95重量%の割合が好ましい。

【0064】

コポリマーとしては少なくとも成分A)、C)およびD)を共重合することによって得られるものが有利である。

20

【0065】

更にコポリマーとしては少なくとも成分A)、C)およびE)を共重合することによって得られるものが有利である。

【0066】

更にコポリマーとしては少なくとも成分A)、C)およびF)を共重合することによって得られるものが有利である。

【0067】

更にコポリマーとしては少なくとも成分A)、D)およびF)を共重合することによって得られるものが有利である。

30

【0068】

更にコポリマーとしては少なくとも成分A)およびF)を共重合することによって得られるものが有利である。

【0069】

更にコポリマーとしては少なくとも成分A)およびD)を共重合することによって得られるものが有利である。

【0070】

更にコポリマーとしては少なくとも成分A)およびE)を共重合することによって得られるものが有利である。

40

【0071】

特に有利な実施態様においては共重合を少なくとも1種類のポリマー性添加物G)の存在下で実施し、その際に添加物G)は本来の共重合の前に重合媒体に全部または一部を溶解して添加する。複数種の添加物G)も同様に本発明に従って使用できる。架橋した添加物G)も同様に使用することができる。添加物G)あるいはそれらの混合物も選択された重合媒体に全部または一部だけ溶解しなければならない。本来の重合段階の間に添加物G)は沢山の機能を示す。一方では本来の重合段階の間に、生じるコポリマー中に過剰架橋したポリマー成分が生成されるのを回避し、もう一方ではグラフト重合の一般的に知られるメカニズムに従って添加物G)は活性の遊離基によってランダムに影響を受ける。このことが、添加物G)次第で多かれ少なかれその大部分をコポリマー中に組み入れさせる。

50

更に、適する添加物 G) は、ラジカル重合反応の間に生成するコポリマーの溶液パラメータを、平均分子量を高い値にずらせる程に変えるという性質を有している。添加物 G) を添加せずに製造された類似のコポリマーと比較して、添加物 G) の添加下に製造されたものは有利にも水溶液状態で著しく高い粘度を示す。

【 0 0 7 2 】

添加物 G) としては水および/またはアルコール、特に好ましくは第三ブタノールに溶解するホモ - およびコポリマーが有利である。この場合、コポリマーは 2 種類より多い色々な種類のモノマーよりなるものを意味する。

【 0 0 7 3 】

特に有利な添加物 G) は、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルピロリドン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロイルジメチルタウリン酸、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルメチルアセトアミド、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、N - ビニルモルホリド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (D A D M A C) および/または [2 - (メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド (M A P T A C) のホモ - またはコポリマー; ポリアルキレングリコールおよび/またはアルキルポリグリコールである。

【 0 0 7 4 】

添加物 G) としてはポリビニルピロリドン (例えば L u v i s k o l K 1 5 ^(R)、K 2 0 ^(R) および K 3 0 ^(R) : 製造元 B A S F)、ポリ (N - ビニルホルムアミド)、ポリ (N - ビニルカプロラクタム)、および N - ビニルピロリドン、N - ビニルホルムアミド および/またはアクリル酸よりなり部分的にまたは完全に鹸化されていてもよいコポリマーが特に有利である。

【 0 0 7 5 】

添加物 G) の分子量は $10^2 \sim 10^7$ g / m o l、特に $0.5 \times 10^4 \sim 10^6$ g / m o l であるのが好ましい。

【 0 0 7 6 】

ポリマー添加物 G) の使用量は、共重合の際に重合すべきモノマーの総重量を基準として 0.1 ~ 90 重量%、好ましくは 1 ~ 20 重量%、特に好ましくは 1.5 ~ 10 重量% である。

【 0 0 7 7 】

別の有利な実施態様においては本発明のコポリマーは架橋されている。即ち、このコポリマーは少なくとも 2 つの重合性ビニル基を持つコモノマーを含有している。

【 0 0 7 8 】

有利な架橋剤はメチレンビスアクリルアミド; メチレンビスメタクリルアミド; 不飽和のモノ - およびポリカルボン酸とポリオールとのエステル、特にジアクリレートおよびトリアクリレートあるいは - メタクリレート、中でもブタンジオール - およびエチレングリコールジアクリレートあるいは - メタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート (T M P T A) およびトリメチロールプロパントリメタクリレート (T M P T M A) ; アリル化合物、好ましくはアリル (メタ) アクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン; リン酸のアリルエステル; および/またはビニルホスホン酸誘導体である。

【 0 0 7 9 】

架橋剤としてはトリメチロールプロパントリアクリレート (T M P T A) が特に有利である。

【 0 0 8 0 】

架橋性コモノマーの重量割合はコポリマーの総重量を基準として 20 重量%まで、好ましくは 0.05 ~ 10 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 7 重量%である。

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

50

重合媒体としては、ラジカル重合反応の関係では不活性の挙動を示しそして中位または大きい分子量を生ずるのを有利にも許容する有機系および無機系のあらゆる溶剤が使用できる。水；低級アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソ -、第二 - および第三ブタノール、特に第三ブタノール；炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素および上記の化合物の混合物を使用するのが有利である。

【0082】

重合反応は常圧あるいは高圧または減圧下で 0 ~ 150 °C、特に 10 ~ 100 °C の温度範囲内で行なうのが有利である。場合によっては重合は保護ガス雰囲気、好ましくは窒素雰囲気でも実施することができる。

【0083】

重合を開始するためにエネルギーに富んだ電磁線、機械エネルギーまたは通例の化学的重合開始剤、例えば有機系過酸化物、例えばベンゾイルペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、クモールヒドロペルオキシド、ジラウロイルペルオキシドまたはアゾ系開始剤、例えばアゾイソブチロニトリル (AIBN) を使用することができる。

【0084】

同様に無機系過酸化化合物、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ または H_2O_2 、場合によってはそれらと還元剤（例えばヒドロ亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、硫酸鉄(II)等）、または還元性成分として脂肪族または芳香族スルホン酸（例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等）を含有する レドックス系との組合せが適している。

【0085】

重合媒体としては、ラジカル重合反応の関係では不活性の挙動を示しそして高分子量を生ずるのを有利にも許容するあらゆる溶剤が使用できる。水、低級の第三アルコール、または炭素原子数 3 ~ 30 の炭化水素が使用される。特に有利な実施態様においては第三ブタノールが反応媒体として使用される。上記の溶剤の 2 種類以上の化合物の混合物も同様に本発明において使用される。これには互いに混和しない溶剤同志のエマルジョン（例えば水 / 炭化水素）も含まれる。原則として本発明のポリマー構造をもたらすあらゆる種類の反応方法（溶液重合、乳化重合、沈殿重合、高圧法、懸濁法、塊状重合、ゲル重合等）が適する。

【0086】

特に適するのは沈殿重合であり、中での第三ブタノール中での沈殿重合が適する。

【0087】

本発明の剤に特に適する 67 種のコポリマーを後記表に示す。No. 1 ~ No. 67 の種々のコポリマーを以下の製造法 1、2、3、および 4 に従って得る。

【0088】

方法 1 :

このポリマーは第三ブタノール中での沈殿法に従って製造できる。この場合にはモノマーを第三ブタノール中に最初に導入し、反応混合物を不活性化し、次いで 60 °C に加熱した後に、相応する第三ブタノールに溶解した開始剤（例えばジラウリルペルオキシド）の添加によって反応を開始する。ポリマーを反応（2 時間）終了後に溶剤の吸引濾去によっておよび続いての減圧乾燥によって単離する。

【0089】

方法 2 :

ポリマーは水中でのゲル重合法によって製造できる。この場合にはモノマーを水に溶解し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を 65 °C に加熱した後に適当な開始剤または開始剤系（好ましくは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）の添加によって開始する。ポリマーゲルを次いで粉碎しそして減圧乾燥によって単離する。

【0090】

方法 3 :

10

20

30

40

50

ポリマーは水中で乳化重合法によって製造することができる。この場合にはモノマーは水/有機溶剤（好ましくはシクロヘキサン）-混合物に乳化剤の使用下に乳化し、反応混合物をN₂で不活性化処理し、次いで80℃に加熱した後に適当な開始剤または開始剤系（例えばNa₂S₂O₈）の添加によって反応を開始する。ポリマーエマルジョンを次いで蒸留濃縮し（シクロヘキサンが水の共沸剤として働く）そしてそれによってポリマーを単離する。

【0091】

方法4:

ポリマーを有機溶剤（好ましくはトルエン、第三ブタノール）中で溶液重合法によって製造できる。この場合にはモノマーを溶剤に溶解し、反応混合物を不活性化処理し、次いで70℃に加熱した後に適当な開始剤または開始剤系（好ましくはジラウロイルペルオキシド）の添加によって反応を開始する。ポリマーを溶剤の留去そして次に減圧乾燥によって単離する。

10

【0092】

疎水性側鎖を持つ未架橋のポリマー

	組成	製造方法	
1	95g AMPS 5g Genapol T-080	1	20
2	90g AMPS 10g Genapol T-080	1	
3	85g AMPS 15g Genapol T-080	1	
4	80g AMPS 20g Genapol T-080	1	
5	70g AMPS 30g Genapol T-080	1	
6	50g AMPS 50g Genapol T-080	3	30
7	40g AMPS 60g Genapol T-080	3	
8	30g AMPS 70g Genapol T-080	3	
9	20g AMPS 80g Genapol T-080	3	
10	60g AMPS 60g BB10	4	40
11	80g AMPS 20g BB10	4	
12	90g AMPS 10g BB10	3	
13	80g AMPS 20g BB10	1	
14	80g AMPS 20g Genapol LA 040	1	

疎水性側鎖を有する架橋ポリマー

組成 製造方法

50

15	80g AMPS, 5g Genapol LA040, 0.6g AMA	1	
16	80g AMPS, 5g Genapol LA040, 0.8g AMA	1	
17	80g AMPS 5g Genapol LA040, 1.0g AMA	1	
18	628.73g AMPS, 120.45 Genapol T-250, 6.5g TMPTA	2	
19	60g AMPS, 40g BB10, 1.9g TMPTA	4	10
20	80g AMPS, 20g BB10, 1.4g TMPTA	4	
21	90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA	4	
22	80g AMPS, 20g BB10, 1.9g TMPTA	4	
23	60g AMPS, 40g BB10, 1.4g TMPTA	4	
疎水性側鎖を有する架橋グラフトポリマー			20
	組成	製造方法	
24	95g AMPS, 5g BB10, 1.9g TMPTA, 1g ポリ-NVP	1	
25	90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA, 1g ポリ-NVP	1	
26	85g AMPS, 15g BB10, 1.9g TMPTA, 1g ポリ-NVP	1	
27	90g AMPS, 10g BB10, 1.4g TMPTA, 1g ポリ-NVP	1	30
珪素含有基を持つ未架橋のポリマー :			
	組成	製造方法	
28	80g AMPS, 20g Silvet 867	1	
29	80g AMPS, 50g Silvet 867	4	
珪素含有基を持つ架橋ポリマー :			40
	組成	製造方法	
30	80g AMPS, 20g Silvet 867, 0.5g MBA		
31	80g AMPS, 20g Silvet 867, 1.0g MBA	1	
32	60g AMPS, 40g Y-12867, 0.95g AMA	1	
33	80g AMPS, 20g Y-12867, 0.95g AMA	1	50

34	90g AMPS, 10g Y-12867, 0.95g AMA	1
35	60g AMPS, 40g Silvet 7280, 0.95 AMA	1
36	80g AMPS, 20g Silvet 7280, 0.95gAMA	1
37	90g AMPS, 10g Silvet 7280, 0.95gAMA	1
38	80g AMPS, 40g Silvet 7608, 0.95gAMA	1
39	80g AMPS, 20g Silvet 7680, 0.95gAMA	1
40	90g AMPS, 10g Silvet 7680, 0.95gAMA	1

10

疎水性側鎖およびカチオン性基を持つ未架橋ポリマー :

	組成	製造方法
41	87.5gAMPS, 7.5gGenapol T-110, 5g DADNAC	2
<u>42</u>	40g AMPS, 10gGenapol T-110, 45g メタクリルアミド	2
43	55g AMPS, 40gGenapol LA040, 5g Quat	1
44	75g AMPS, 10g BB10, 6.7g Quat	1

20

疎水性側鎖およびカチオン性基を持つ架橋ポリマー :

	組成	製造方法
45	60g AMPS, 20gGenapol T-80, 10gQuat, 10gHEMA	1
46	75g AMPS, 20gGenapol T-250, 5gQuat, 1.4gTMPTA	1
47	75g AMPS, 20gGenapol T-250, 10gQuat, 1.4gTMPTA	1
48	75g AMPS, 20gGenapol T-250, 20gQuat, 1.4gTMPTA	1

30

弗素含有基を持つポリマー :

40

	組成	製造方法
49	94g AMPS, 2.02gFluowet AC600	1
50	80g AMPS, 20g ペルフルオルオクチル ポリエチレン グリコールメタクリレート 1g Span 80	3

弗素含有基を持つグラフトポリマー :

50

	組成	製造方法	
51	80g AMPS, 10g Fluowet AC600, 5g ポリ-NVP	1	
52	70g AMPS, 8gペルフルオルオクチルエチルオキシグリセリルメタクリレート, 5g ポリ-NVP	4	
多官能性ポリマー :			10
	組成	製造方法	
53	80g AMPS, 10gGenapol LA070, 10gSilvet 7608, 1.8gTMPTA	1	
54	70g AMPS, 5gN- ビニルピロリドン、 10gGenapol-250 メタクリレート、 10g Quat, 10g ポリ-NVP	1	
55	80g AMPS, 5gN- ビニルピロリドン、 10gGenapol-O-150- メタクリレート、 8gポリ-N- ビニルホルムアミド	1	20
56	70g AMPS, 5gN- ビニルピロリドン、 15gGenapol-250- メタクリレート、 10g Quat, 10g ポリ-NVP	1	
57	60g AMPS, 10gGenapol-BE-020-メタクリレート、 10g Genapol-250-アクリレート、 20g Quat, 1g Span 80	1	30
58	60g AMPS, 20g MPEG-750- メタクリレート、 10g メタクリロキシ-ジメチコン、 10g ペルフルオロオクチル-ポリエチレングリコール- メタクリレート、 10g ポリ [N- ビニルカプロラクトン-コ- アクリル酸](10/90)	1	
59	80g AMPS, 5gN- ビニルホルムアミド、 5gGenapol-O-150- メタクリレート、 10g DADMAC, 1.8g TMPTA	1	40
60	70g AMPS, 10gGenapol-T-250- アクリレート、 5gN-メチル-4- ビニル ピリジニウムクロライド、 2.5gSilvet Y-1286,2.5gペルフルオロヘキシル ポリエチレン グリコールメタクリレート、 10gポリエチレングリコールジメタクリレート、 4gポリ[N- ビニルカプロラクタム]	1	
61	10g AMPS, 20g アクリルアミド、	3	50

	80g N-2- ビニルピロリドン , 20g Silvet 7608, 10g メタクリロキシピル - ジメチコン , 10g Fluowet AC812		
62	60g AMPS, 10g DADMAC, 10g Quat , 10g Genapol-LA-250- クロトナート、 10g メタクリルオキシピル ジメチコン、 7g ポリ [アクリル酸- コ-N- ビニルホルムアミド	1	
63	50g AMPS, 45gSilvet 7608, 1.8g TMPTA, 8gポリ [N -ビニルホルムアミド]	1	10
64	20g AMPS, 10g Genapol T110, 35gMAA, 30g HEMA, 5g DADMAC	4	
65	20g AMPS, 80g BB10, 1.4g TMPTA	1	
66	75g AMPS, 20g BB10, 6.7g Quat , 1.4g TMPTA	1	
67	35g AMPS, 60g アクリルアミド ,2g VIFA, 2.5gビニルホスホン酸 2モル% Fluwet EA-600	4	20

使用した製品の化学名称

	AMBS : アクリロイルジメチルタウレート (Na - または NH ₄ 塩の選択)		
	(R) Genapol - T - 080 : 8 個の EO 単位を持つ C ₁₆ / C ₁₈ - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル		
	(R) Genapol - T - 110 : 11 個の EO 単位を持つ C ₁₂ / C ₁₄ - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル		
	(R) Genapol - T - 250 : 25 個の EO 単位を持つ C ₁₆ / C ₁₈ - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル		30
	(R) Genapol - LA - 040 : 4 個の EO 単位を持つ C ₁₂ / C ₁₄ - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル		
	(R) Genapol - LA - 070 : 7 個の EO 単位を持つ C ₁₂ / C ₁₄ - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル		
	(R) Genapol - O - 150 - メタクリレート : 15 の EO 単位を持つ C ₁₆ / C ₁₈ - 脂肪アルコールポリグリコールエーテル - メタクリレート		
	(R) Genapol - LA - 250 - クロトナート : 25 個の EO 単位を持つ C ₁₂ / C ₁₄ - 脂肪アルコールポリグリコールエーテルクロトナート		
	(R) Genapol - T - 250 - メタクリレート : 25 個の EO 単位を持つ C ₁₆ / C ₁₈ - 脂肪アルコールポリグリコールエーテルメタクリレート		40
	(R) Genapol - T - 250 - アクリレート : 25 個の EO 単位を持つ C ₁₆ / C ₁₈ - 脂肪アルコールポリグリコールエーテルアクリレート		
	(R) BB10 : ポリオキシエチレン (10) ベヘニルエーテル		
	TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート		
	ポリ - NV P : ポリ - N - ビニルピロリドン		
	(R) Silvet 867 : シロキサンポリアルキレンオキシド - コポリマー		
	MBA : メチレン - ビス - アクリルアミド		
	MAA : アリルメタクリレート		
	(R) Y - 12867 : シロキサンポリアルキレンオキシド - コポリマー		
	(R) Silvet 7608 : ポリアルキレンオキシド変性したヘプタメチルトリシロ		50

キサソ

(R) Silvet 7280 : ポリアルキレンオキシド変性したヘプタメチルトリシロキサソ

DADMAC : ジアリルジメチル - アンモニウムクロライド

HEMA : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

Quat : 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド

(R) Flowet AC600 : ペルフルオルアルキルエチルアクリレート

(R) Span 80 : ソルビタンエステル

特に有利な実施態様においてコポリマーは水溶性または水膨潤性である。

【0093】

上述の任意に実施できるコポリマーの他のポリマーでのグラフト反応は、水性系で視覚的に透明なゲルをもたらす特別なポリマー形態の生成物をもたらす。グラフトしていないコポリマーの潜在的欠点は水溶液状態で多かれ少なかれ著しく白濁することである。これは、合成の間に生じそして水中に不十分にしか膨潤しないで存在する、従来には避けることができなかつた未架橋ポリマー成分に起因している。これによって、その大きさが可視光線の波長より明らかに大きくそしてそれ故に白濁の原因になる、光を散乱する粒子が発生する。上記の任意に実施可能なグラフト反応によって、過剰架橋したポリマー成分の発生が慣用の技術に比較して明らかに低減されるかまたは完全に回避される。

10

【0094】

上述の任意に実施可能な、カチオン電荷並びに珪素 - 、弗素または燐原子のコポリマー中への組み入れは、化粧品において特別な感覺的性質および流動性を有するポリマーをもたらす。感覺的性質および流動性の改善は特に洗い落とす製品で使用する際に有利であり得る。

20

【0095】

珪素変性コポリマーは部分的にまたは相当に広範囲でシリコン油の機能も果たし得る。シリコン油の使用量はコポリマーによって低減されるかまたは回避でき得る。

【0096】

ヘア処理剤は完成剤を基準として好ましくは0.01~10重量%、殊に好ましくは0.1~5重量%、特に好ましくは0.5~3重量%のコポリマーを含有している。

【0097】

ヘア処理剤は、別の助剤および添加物として油物質、乳化剤、共乳化剤、カチオン性ポリマー、造膜剤、並びに化粧品で慣用される他の添加物、例えば過脂剤、湿分供給物質、安定剤、ピオゲン有効物質、グリセリン、保存剤、真珠光沢剤、着色剤および香料、溶剤、ヒドロトロープ、発泡剤、別の増粘剤および分散剤、更にタンパク誘導体、例えばゼラチン、コラーゲン加水分解物質、天然または合成のポリペプチド、卵黄、レシチン、ラノリン、ラノリン誘導体、脂肪アルコール、シリコン、角質溶解および角質柔軟化効果を示す物質、酵素、担体、酸化防止剤、光防止剤、紫外線防止剤、ピオゲン活性有効物質(局所麻酔薬(Lokalanaesthetika)、抗生物質、消炎薬、抗アレルギー剤、コルチコステロイド、セボスタティカ(Sebostatika))薬剤活性物質および/または抗燐片剤を含有する。油物質とは室温(25)で液状であるあらゆる脂肪物質を意味する。

30

40

【0098】

脂肪相は好ましくは以下の油から選択される1種類以上の油を包含する:シリコン油、揮発性のまたは非揮発性の線状の、分岐したまたは環状の場合によっては有機変性されたシリコン油;フェニルシリコン、室温で固体または液体であるシリコン樹脂および-ゴム、鉱油、例えばパラフィン油またはワセリン油;動物起源の油、例えばパーヒドロスクワレンまたはラノリン;植物起源の油、例えば液状トリグリセリド、例えばひまわり油、トモロコシ油、大豆油、米油、ホホバ油、パブススク(Babusscu)油、ヒョウタン油、ブドウ種子油、ごま油、ウォールナツ油、杏油、マカデミア油、アボガト油、甘扁桃油、はなたねつけばな油、ヒマシ油、カプリル/カプリン酸のトリグリセリド、オリブ油、落花生油、菜種油、やし油;合成油、例えばパーセルリン油(Purcellino

50

1)、イソパラフィン、直鎖状のおよび/または分岐した脂肪アルコールおよび脂肪酸エステル、好ましくは炭素原子6~18個、特に好ましくは8~10個を有するゲルベアルコール(Guerbetalkohole);直鎖状の(C₆-C₁₃)脂肪酸と直鎖状の(C₆-C₂₀)脂肪アルコールとのエステル;分岐した(C₆-C₁₈)脂肪酸と直鎖状の(C₆-C₂₀)脂肪アルコールとのエステル;直鎖状の(C₆-C₁₃)脂肪酸と分岐状アルコール、好ましくは2-エチルヘキサノールとのエステル;直鎖状のおよび/または分岐した脂肪酸と多価アルコール(例えば二量体油または三量体油)および/またはゲルベアルコールとのエステル;(C₆-C₁₀)脂肪酸をベースとするトリグリセリド;エステル、例えばジオクチルアジペート、ジイソプロピル二量体ジリネオート(dilinoat);プロピレングリコール/-ジカプリエートまたはワックス、例えば蜜ローワックス、パラフィンワックスまたは微小ワックス、場合によっては親水性ワックス、例えばセチルステアリルアルコールとの組合せ;弗素化および過弗素化油;弗素化シリコン油;上述の化合物の混合物。

【0099】

非イオン共乳化剤としては中でも0~30モルのエチレンオキシドおよび/または0~5モルのプロピレンオキシドが炭素原子数8~22の直鎖状脂肪アルコール、炭素原子数12~22の脂肪酸、アルキル基中炭素原子数8~15のアルキルフェノールおよびソルビタン-あるいはソルビトールエステルに付加した付加生成物;0~30モルのエチレンオキシドがグリセリンに付加した付加生成物の(C₁₂~C₁₈)-脂肪酸モノ-および-ジエステル;炭素原子数6~22の飽和または不飽和の脂肪酸のグリセリンモノ-および-ジエステルおよびソルビタンモノ-およびシエステルおよび場合によってはそれらのエチレンオキシド付加生成物;15~60モルのエチレンオキシドがひまし油および/または硬化ひまし油に付加した付加生成物;ポリオール-および特にポリグリセリンエステル、例えばポリグリセリンポリリシノレートおよびポリグリセリンポリ-12-ヒドロキシステアレートが適する。同様にこれら各種から選択される化合物の混合物も適する。

【0100】

イオン性共乳化剤としては例えばアニオン性乳化剤、例えばモノ-、ジ-またはトリ-リン酸エステルが適するが、カチオン性乳化剤、例えばモノ-、ジ-およびトリ-アルキルクワット類およびそのポリマー性誘導体が適する。

【0101】

カチオン性ポリマーとしてはINCI-表記で“ポリクォータニウム(Polyquaternium)”として知られるもの、特にポリクォータニウム-31、ポリクォータニウム-16、ポリクォータニウム-24、ポリクォータニウム-7、ポリクォータニウム-22、ポリクォータニウム-39、ポリクォータニウム-28、ポリクォータニウム-2、ポリクォータニウム-10、ポリクォータニウム-11並びにポリクォータニウム-37&鉱油&PPGトリデセス(trideceth)(Salcare SC95)、PVP-ジメチルアミノエチルメタクリレート-コポリマー、グアーヒドロキシプロピルトリアンモニウムクロライド、並びにアルギン酸カルシウムおよびアルギン酸アンモニウムが適している。更にカチオン性セルロース誘導体;カチオン性澱粉;ジアリルアンモニウム塩およびアクリルアミド類のコポリマー;四級化されたビニルピロリドン/ビニルイミダゾール-ポリマー;ポリグリコールとアミン類との縮合生成物;四級化されたコラーゲンポリペプチド;四級化された小麦ペプチド;ポリエチレンイミン;カチオン性シリコンポリマー、例えばアミドメチコン;アジピン酸とジメチルアミノヒドロキシ-プロピルジエチレントリアミンとのコポリマー;ポリアミノポリアミドおよびカチオン性キチン誘導体、たとえばキトサンが適する。適当なシリコン化合物は、たとえばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状シリコン及びアミノ-、脂肪酸-、アルコール-、ポリエーテル-、エポキシ-、フルオロ-及び(又は)アルキル変性されたシリコン化合物、並びにポリアルキルシロキサン、ポリアルキルアリアルシロキサン、ポリエーテルシロキサン-コポリマー、例えば米国特許第5,104,645号明細書及びそこで引用された文献中に記載されているものであり、これらは室温で液状でも樹脂状でも存在することができる。

【0102】

10

20

30

40

50

適する膜形成剤は用途目的次第で水溶性のポリウレタン、例えばC10 - ポリカルバミルポリグリセリルエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、 - コポリマー、例えばビニルピロリドン / 醋酸ビニル - コポリマー、水溶性アクリル酸ポリマー / コポリマーあるいはそれらのエステルまたは塩、例えばアクリル酸 / メタクリル酸の部分エステルコポリマーおよび脂肪アルコールのポリエチレングリコールエーテル、例えばアクリレート / ステアレート - 20 - メタクリレート - コポリマー、水溶性セルロース、例えばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、水溶性クオータニウム、ポリクオータニウム、カルボキシビニル - ポリマー、例えばカルボマー (Carbomere) およびその塩、多糖類、例えばポリデキストロースおよびグルカンがある。

10

【0103】

過脂剤としては例えばラノリンおよびレシチン、非エトキシル化およびポリポリエトキシル化またはアシル化ラノリン - およびレシチン誘導体、ポリオール脂肪酸エステル、モノ - 、ジ - およびトリグリセリドおよび / または脂肪酸アルカノールアミドの様な物質を使用することができる。

【0104】

湿分供給物質としては例えばイソプロピルパルミテート、グリセリンおよび / またはソルビトールが使用される。

【0105】

安定剤としては脂肪酸の金属塩、たとえばステアリン酸マグネシウム、 - アルミニウムおよび / または - 亜鉛が好ましい。

20

【0106】

ビオゲン有効物質は例えば植物性抽出物およびビタミン錯塩を意味する。

【0107】

更に本発明の調製物は有機溶剤を追加的に含有していてもよい。一般に有機溶剤としてはあらゆる一価または多価アルコールが適する。特に炭素原子数1 ~ 4のアルコール、例えばエタノール、プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール、第三ブタノール、グリセリンおよび上記アルコールの混合物を使用することができる。別の有利なアルコールには2000以下の相対分子量を有するポリエチレングリコールがある。200 ~ 600の相対分子量を有するポリエチレングリコールを45重量%の量でまたは400 ~ 600の相対分子量を有するポリエチレングリコールを5 ~ 25重量%の量で使用するのが特に有利である。他の適する溶剤はトリアセチン (グリセリントリアセテート) および1 - メトキシ - 2 - プロパノールである。

30

【0108】

本発明の剤は慣用のセラミド、擬似セラミド、脂肪酸 - N - アルキルポリヒドロキシアルキルアミド、コレステリン、コレステリン脂肪酸エステル、脂肪酸、トリグリセリド、セレプロシド、ホスホリピド及び同様な物質を手入れ用添加物として併用することができる。

【0109】

紫外線フィルター物質としては例えば4 - アミノ安息香酸 ; 3 - (4' - トリメチルアンモニウム) ベンジリデン - ボラン - 2 - オン - メチルスルファート ; 3, 3, 5 - トリメチル - シクロヘキシルサリチレート ; 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン ; 2 - フェニルベンズイミダゾール - 5 - スルホン酸およびそのカリウム、ナトリウムおよびトリエタノールアミン塩 ; 3, 3' - (1, 4 - フェニレンジメチン) - ビス - (7, 7 - ジメチル - 2 - オキソビシクロ [2.2.1] - ヘプタン - 1 - メタンカルボン酸) およびその塩 ; 1 - (4 - 第三ブチルフェニル) - 3 - (4 - メトキシフェニル) プロパン - 1, 3 - ジオン、3 - (4' - スルホ) - ベンジリデン - ボルナン - 2 - オンおよびその塩 ; 2 - シアン - 3, 3 - ジフェニル - アクリル酸 - (2 - エチルヘキシルエステル) ; N - [2 (および4) - (2 - オキソボロン - 3 - イリデンメチル) ベンジル] - アクリルアミド ; 4 - メトキシ - 桂皮酸 - 2 - エチルヘキシルエステル ; エトキシル化

40

50

エチル - 4 - アミノ - ベンゾエート ; 4 - メトキシ - 桂皮酸 - イソアミルエステル ; 2 , 4 , 6 - トリス - [p - (2 - エチルヘキシルオキシカルボニル) アニリノ] - 1 , 3 , 5 - トリアジン ; 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - メチル - 6 - (2 - メチル - 3 - (1 , 3 , 3 , 3 - テトラメチル - 1 - (トリメチルシリルオキシ) - ジシロキサニル) プロピル) フェニル ; 4 , 4 ' - [(6 - [4 - ((1 , 1 - ジメチルエチル) - アミノカルボニル) フェニルアミノ] - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - イル) ジイミノ] ビス - (安息香酸 - 2 - エチルヘキシルエステル) ; 3 - (4 ' - メチルベンジリデン) - D , L - カンフル ; 3 - ベンジリデン - カンフル ; サリチル酸 - 2 - エチルヘキシルエステル ; 4 - ジメチルアミノ安息香酸 - 2 - エチルヘキシルエステル ; ヒドロキシ - 4 - メトキシ - ベンゾフェノン - 5 - スルホン酸 (S u l i s o b e n z o n u m) およびナトリウム塩 ; および / または 4 - イソプロピルベンジルサリチレートが適している。

10

【 0 1 1 0 】

酸化防止剤としてたとえばスーパーオキシドジムスターゼ、トコフェロール (ビタミン E) 及びアスコルビン酸 (ビタミン C) が適当である。

【 0 1 1 1 】

保存剤としては例えばフェノキシエタノール、パラベン、ペンタンジオール又はソルビン酸が適する。

【 0 1 1 2 】

着色剤として化粧の目的に適しかつ容認された物質を使用することができる。

20

【 0 1 1 3 】

ふけ止め剤あるいは抗カビ有効物質としては、ケトコナゾール、C l i m b a z o l ^(R)、O c t o p i r o x ^(R)、オキシコナゾール、テルピナフィン、ピフォナゾール、プトコナゾール、クロコナゾール、クロトリマゾール、エコナゾール、エニルコナゾール、フェンチコナゾール、イソコナゾール、ミコナゾール、スルコナゾール、チオコナゾール、フルコナゾール、イトラコナゾール、テルコナゾール、ナフチフィン及びテルピナフィン、Z n - ピレチオン及びオクゾピロックスが適する。

【 0 1 1 4 】

ビオゲン有効物質としては例えばB i s a b o l o l ^(R)、A l l a n t o i n ^(R)、P h y t a n t r i o l ^(R)、P a n t h e n o l ^(R)、A H A - 酸、植物油出物およびビタミン錯体を使用することができる。

30

【 0 1 1 5 】

p H を調整するための酸あるいは苛性アルカリとしてはクエン酸および / または苛性ソーダを使用する。

【 0 1 1 6 】

本発明の剤は一般に 2 ~ 1 2 の p H 値、好ましくは p H 3 ~ 8 に調整する。

【 0 1 1 7 】

ヘア処理剤中の助剤および添加物の総重量は好ましくは 1 ~ 3 0 重量%、特に好ましくは 2 ~ 2 0 重量%である。

【 0 1 1 8 】

特に有利な実施態様は洗浄、治療剤、スプレー治療剤、ローション、クリーム、ジェル、フォームおよびスプレーである。

40

【 0 1 1 9 】

以下の実施例および使用例で本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されない (全ての % 表示は重量%である) 。各実施例で使用されるコポリマーは本明細書に既に記載した特に有利なコポリマー N o . 1 ~ N o . 6 7 の化合物である。製法は特別な開始剤および溶剤を使用して上述の方法 1、2、3または4に従って行なった。

【 実施例 】

【 0 1 2 0 】

実施例 1 : ヘアスプレー

50

組成：

I) Genaminox CSL	6.0%
Cetiol HE	2.0%
II) コポリマーNo. 48	1.2%
III) 水	全部で100%とする為の不足量

製造：

ヘアスプレー1の製造のために、I)の所の各成分から混合物Iを製造する。これにI)の所の各成分を約室温で透明になるまで攪拌下に溶解する。次いで混合物1を室温に冷却する。混合物2を製造するためにII)の成分をIII)の成分中に分散させそしてこの混合物を透明になるまで攪拌する。次に混合物1および2を攪拌下に互いに混合する。その後

10

にpH値をクエン酸によってpH=約4に調整する。

【0121】

実施例2：ヘアスプレー

組成：

I) セチルアルコール	3.0%
Hostaphat KL340D	1.5%
パラフィン油nv	0.5%
II) コポリマーNo. 35	1.0%
III) 水	全部で100%とする為の不足量

20

製造：

ヘアスプレー2の製造のために、I)の所の各成分を約75で溶融する(混合物1)。II)を攪拌下にIII)中で膨潤させ、次いで約75に加熱する(混合物2)。その後混合物2を攪拌下に混合物1に添加する。攪拌下に室温に冷却する。最後にpH値を約4に調整する。

【0122】

実施例3：ヘアスプレー治療剤(Haarspuehkur)

組成：

I) コポリマーNo. 49	2%
Genaminox CS	4%
Cetiol HE	2%
パンテノール	0.2%
II) 水	全部で100%とする為の不足量

30

製造：

ヘアスプレー治療剤を製造するために、I)およびII)の所の各成分からの混合物を製造する。この為にI)の所の各成分をII)の成分中に透明になるまで攪拌下に溶解する。次いでこの混合物を室温に冷却する。その後pH値をクエン酸によってpH=約4に調整する。

【0123】

実施例4：ヘア治療剤

組成：

Genamin KSL	7%
Hostaphat KL 340D ^(R)	1.5%
Genapol PDC ^(R)	4%
コポリマーNo. 60	1.7%
パラフィン油 nv	1%
ホホバ油	1%
プロピレングリコール	0.8%
パルミチン酸イソプロピル	1%
Dow Corning 190 ^(R)	0.8%
エクストラボン	0.3%

40

50

ビタミン E	0.3%
パンテノール (ビタミン B5)	0.5%

製造は相前後する段階 I ~ VIで行なう：

- I ポリマーを水中で室温で攪拌下に膨潤させる。
 II 油/e、クワット、溶剤および場合によってはビタミンを含有する油相を約 75 で溶解させる。
 III 水性相 (1) を約 75 に加熱する。
 IV 水性相 (1) を油相 (II) に添加しそして冷却攪拌する。
 V 約 30 の真珠光沢濃厚液の場合には場合によっては着色剤、香料および植物性抽出物を添加する。
 VI pH 値を調整する。

10

【0124】

実施例 5：ヘアスプレー

組成：

I Genamin CTAC	5.0%
Genamin KDMP	0.5%
Genamin ox LA	5.0%
Velsan D8P-3	1.0%
II 水	27.3%
III コポリマー No. 41 ^(R)	1.2%
IV 水	合計で 100%とする為の量

20

実施例 1 ~ 3 からのヘアスプレーを製造するためにそれぞれ成分 I) および II) から混合物 1 を製造する。これの為に 1) の各成分を約 60 で攪拌下に成分 II) 中に透明になるまで溶解する。次いで混合物 1 を室温に冷却する。混合物 2 を製造するためにそれぞれ成分 III) を成分 IV) 中に分散させそしてこの混合物を透明になるまで攪拌する。次いで混合物 1 および 2 を攪拌下に互いに混合する。その後 pH 値をクエン酸で約 pH = 4 に調整する。

【0125】

使用した市販品のINCI表示：

Genamin KSL ^(R) : (製造元:Clariant) PEG-5 ステアリルアンモニウム -ラクトエート	30
Genapol PDC ^(R) : (製造元:Clariant) グリコールジステアレート (および)) ラウレス-4 (および) ココアミドプロピルベタイン (および) マイカ (および) ニ 酸化チタン	
Hostaphat KL340D ^(R) : (製造元:Clariant) トリラウレス-4-ホス ファート	
Dow Corning 190 ^(R) : (製造元:Dow Corning) ジメチコンコン-ポリ オール	
Extrapon ^(R) : (製造元:Dragoco) 植物性抽出物	
Genamin ox LA : (製造元:Clariant) ラウリルジメチルアミノキシド	40
Genamin ox CSL : (製造元:Clariant) コカミノキシド	
Genapol UD-80 : (製造元:Clariant) ウンデセス-8	
Velsan D8P-3 : (製造元:Clariant) イソプロピル PPG-2-イソデセス -7-カルボキシレート	
Cetiol HE : (製造元:Henkel) PEG-7 グリセリルココアート	
Genagen CA-050 : (製造元:Clariant) PEG-5 コカミド	
Genamin KDM-P ^(R) : (製造元:Clariant) ベヘニルトリメチルアンモニウ ムクロライド	
Genamin CTAC ^(R) : (製造元:Clariant) セチルトリメチルアンモニウムク ロライド	50

50

フロントページの続き

- (72)発明者 マチアス・レッフラー
ドイツ連邦共和国、ニーデルンハウゼン、カルル - デンゲス - ストラーセ、13
- (72)発明者 ロマン・モルシユホイザー
ドイツ連邦共和国、マインツ、ヤコブ - ニッコラウス - ヴエーク、4
- (72)発明者 ヤン・グラウダー
ドイツ連邦共和国、フランクフルト、エンゲルスルーエ、4

審査官 川島 明子

- (56)参考文献 特表平11-506119(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K	8/00 - 8/99
A61Q	1/00 - 90/00
C08K	3/00 - 13/08
C08L	1/00 - 101/14