

(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2004-537510
(P2004-537510A)

(43) 公表日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int.Cl.⁷

A61K 7/11

F 1

A 61 K 7/11

テーマコード(参考)

4 C 0 8 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2002-580893 (P2002-580893) | (71) 出願人 | 503270032 オンデオ ナルコ カンパニー ON DEO NALCO COMPANY アメリカ合衆国, 60563 イリノイ州 , ネイパーウィル, オンデオ ナルコ セ ンター O n d e o N a l c o C e n t e r , N a p e r v i l l e , I L 6 0 5 6 3 , U n i t e d S t a t e s o f A m e r i c a |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年3月21日 (2002.3.21) | (74) 代理人 | 100101203 弁理士 山下 昭彦 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成15年10月10日 (2003.10.10) | (74) 代理人 | 100104499 弁理士 岸本 達人 |
| (86) 國際出願番号 | PCT/US2002/008620 | | |
| (87) 國際公開番号 | W02002/083089 | | |
| (87) 國際公開日 | 平成14年10月24日 (2002.10.24) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 09/833,364 | | |
| (32) 優先日 | 平成13年4月12日 (2001.4.12) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国(US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】陰イオン性高分子を含有する髪の固定剤組成物

(57) 【要約】

固体高分子の状態で陰イオン性高分子を約0.1～10重量%含有しており、その陰イオン性高分子が、約10～約80モル%の2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸またはそれらの塩基付加塩および約90～約20モル%の一以上の陰イオン性または非イオン性モノマーを含有する化粧品に適した髪の固定剤組成物および髪を固定する方法を開示する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

高分子固体で、約 0.1 ~ 約 10 重量 % 陰イオン性の高分子を含有し、前記陰イオン性の高分子が、約 10 ~ 約 80 モル % の 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸またはその塩基付加塩および約 90 ~ 20 モル % の一以上の陰イオン性または非イオン性のモノマーを含有することを特徴とする化粧品に適した髪の固定剤組成物。

【請求項 2】

前記陰イオン性または非イオン性のモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびスチレンスルホン酸からなるグループから選択することを特徴とする請求項 1 に記載の髪の固定剤組成物。

10

【請求項 3】

前記陰イオン性の高分子は、約 20,000 ~ 約 5,000,000 g / mol の分子量を有することを特徴とする請求項 1 に記載の髪の固定剤組成物。

【請求項 4】

前記陰イオン性の高分子は、メタクリル酸 / 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体またはアクリルアミド / 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の髪の固定剤組成物。

【請求項 5】

前記髪の固定剤組成物は、ヘアースプレー、スタイリングジェル、スタイリンググレーズ、スプレーフォーム、スタイリングクリーム、スタイリングワックス、スタイリングローション、液体フォームおよびムースからなるグループから選択することを特徴とする請求項 1 に記載の髪の固定剤組成物。

20

【請求項 6】

高分子固体で、約 0.5 ~ 約 5 重量 % の陰イオン性の高分子を含有することを特徴とする請求項 5 に記載の髪の固定剤組成物。

【請求項 7】

前記陰イオン性の高分子が、メタクリル酸 / 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体またはアクリルアミド / 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体であることを特徴とする請求項 6 に記載の髪の固定剤組成物。

30

【請求項 8】

ジェル類、グレーズ類およびクリーム類からなるグループから選択することを特徴とする請求項 7 に記載の髪の固定剤組成物。

【請求項 9】

さらに、一以上の付加的な髪の固定剤高分子を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の髪の固定剤組成物。

【請求項 10】

a) 請求項 1 に記載の髪の固定剤組成物を整髪に効果的な量髪に塗布すること
および

b) 所望の形状に髪を配置すること

を有することを特徴とする髪を整える方法。

40

【請求項 11】

髪が濡れた状態または湿った状態であることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】****発明の属する技術分野**

本発明は、髪を処理するための組成物および方法に関するものである。より詳しくは、本発明は、陰イオン性高分子を含有する化粧品用髪の固定剤組成物および髪を整えるための

50

前記組成物の使用方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

発明の背景技術

自然の髪は、その元々の形状または位置に戻ろうとする傾向があり、そのため、整えた状態を良好に保持しないのである。髪の整髪剤および固定剤は、髪纖維の間に相互的な力を構築するのに役立ち、隣合う髪同士を粘着させ、高分子が乾くと、特定の形状または輪郭を保つことができる。かつて、ヘアースプレーは、簡単に使用でき、良いスタイリングおよび簡単な応用が効くために整髪関連市場では優位を占めていた。ポンプ式のヘアースプレー、炭化水素エアロゾルおよび二酸化炭素エアロゾルが3つの主なるスプレーの型であった。しかしながら、ヘアースプレーは、主要な化合物として揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds (VOC)) と認められる高圧ガスおよびアルコールが大体用いられている。

【0003】

行政の規制により、VOCの許容量が下げられたので、産業は、製品におけるVOCの使用量を減らした。ほとんどの場合で、このことは、組成における水分量の増加をもたらした。しかし、水分量の増加は、樹脂溶解性、粘性の増加、保持力の低下、元々のカールの弱りおよびみすぼらしさが増すといった多くの問題が生じることとなった。さらに、ヘアースプレーにおける水分量の増加は、エアロゾル製剤において腐食を引き起こし、また、溶媒／高圧ガスの不和合性も引き起こす。その結果、スタイリングジュル、光沢剤、スプレー／フォーム、スタイリングクリームおよびワックス、およびスタイリングローションのような非エアロゾルおよび水を基礎とする整髪関連製品がヘアースプレーに取って代わりつつある。

【0004】

高分子量ポリマーは、1940年から髪の固定剤として用いられるようになり、髪を整えている最中および配置させる際に、適当な位置に髪を固定させるのに重要な役割を担うようになった。何年間かかけて、ほとんどの髪の固定剤高分子は、アルコールまたは高圧ガスに溶けるように改良され、通常、これらの高分子は、水に対してほとんど溶解性を示さない。その結果として、髪の固定剤としてのそれらの作用は、水が成分中に含まれている場合には、影響が及ぶ。ポリクアテルニウム-11およびポリクアテルニウム-4のような陽イオン性高分子は、優れた皮膜形成ポリマーであるが、高度な直接性のため、洗い落とすことが困難である。結果的に、陰イオン性高分子が最も頻繁に用いられるのである。

【0005】

しかしながら、水に対する高い溶解性のために、陰イオン性髪の固定剤高分子も、湿った環境では、劣った整髪能力を示す吸湿性の物質と考えられる。水-インディッフェレンス (water-indifference) (湿度が高くて良好な状態にカールを保つ) および水-センシティビティ (water-sensitivity) (水で洗い流す際、髪から急速かつ完全に取り除かれる) といった相反する要求の間でよりよい均衡を保つ高分子を開発することを本発明の主目的とする。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

発明の概要

第一の観点において、本発明は、陰イオン性の高分子を、高分子固体で約0.1～約10重量%含有し、前記陰イオン性の高分子が、約10～約80モル%の2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸またはその塩基付加塩および約90～約20モル%の一以上の陰イオン性または非イオン性のモノマーを含有することを特徴とする化粧品に適した髪の固定剤組成物に関するものである。

【0007】

他の観点において、本発明は、

10

20

30

40

50

a) 陰イオン性の高分子を、高分子固体で約 0 . 1 ~ 約 1 0 重量 % 含有し、前記陰イオン性の高分子が、約 1 0 ~ 約 8 0 モル % の 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸またはその塩基付加塩および約 9 0 ~ 約 2 0 モル % の一以上の陰イオン性または非イオン性のモノマーを含有する化粧品に適した髪の固定剤組成物を整髪に効果的な量髪に塗布すること

b) 所望の形状に髪を配置すること

を有する髪を整髪する方法に関するものである。

【 0 0 0 8 】

本発明の利点は、陰イオン性高分子が、湿度が高い状況下であっても作用し、水により容易に洗い流すことが可能であるといったことである。

10

【 0 0 0 9 】

本発明の他の利点は、陰イオン性高分子が陰イオン性の増粘剤と優れた和合性を有することである。

【 0 0 1 0 】

さらに他の利点は、陰イオン性の高分子が髪を乾かした後にシルクのような感触を与えることができるということである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

用語の定義

“陰イオン性モノマー”は、所定の pH 値以上で負電荷を有する本明細書で定義したモノマーを意味する。代表的な陰イオン性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸、スルホプロピルアクリレートまたはメタクリレートの塩基付加塩、またはこれらの水溶物または他の重合化されたカルボン酸またはスルホン酸、スルホメチル化されたアクリルアミド、アリルスルホネート、スチレンスルホン酸、ナトリウムビニルスルホネート等を挙げることができる。好ましい陰イオン性モノマーは、アクリル酸および 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸である。

20

【 0 0 1 2 】

“塩基付加塩”は、水酸化物、炭酸塩、または金属陽イオンもしくはテトラアルキルアンモニウム陽イオンの重炭酸塩のような好適な塩基とカルボン酸 (- C O 2 H) の反応、または、アンモニア、もしくは、カルボン酸グループを有する塩を形成するために充分な塩基度を有する有機第 1 、第 2 もしくは第 3 アミンとカルボン酸の反応により生じる塩を意味する。代表的なアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩は、ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等を挙げることができる。塩基付加塩の形成に使用可能な代表的な有機アミンは、エチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ピペラジン等を挙げることができる。好ましい塩基付加塩は、ナトリウムおよびアンモニウムの塩を挙げることができる。

30

【 0 0 1 3 】

“ I V ” は、固有の粘性 (intrinsic viscosity) の略であり、無限希釈の限界により推定された R S V である。無限希釈とは、高分子の濃度がほぼ 0 に等しくなった場合を意味する。

40

【 0 0 1 4 】

“モノマー”は、重合可能なアリル化合物、ビニル化合物またはアクリル化合物を意味する。モノマーは、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性でもよい。中でも、ビニルモノマーが好ましく、アクリルモノマーはさらに好ましい。

【 0 0 1 5 】

“非イオン性モノマー”は、電気的に中性である本明細書で定義したモノマーを意味する。代表的な非イオン性、水溶性のモノマーは、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、N - イソプロピルアクリルアミド、N - ビニルフォルムアミド (N-vinylformamide) 、N - ビニルメチルアセトア

50

ミド、N-ビニルピロリドン、ヒドロキシエチルメタクリルレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-t-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等を挙げることができる。

【0016】

“RSV”は、還元比粘度 (Reduced Specific Viscosity) の略である。実質的に直線であり、高い溶媒和を有する一連の高分子同族体において、希薄高分子溶液における“reduced specific viscosity (RSV)”の測定値は、Paul J. Flory著“Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Ithaca, NY., copyright 1953, Chapter VII, “Determination of Molecular Weights”, PP.266-316.によれば高分子鎖長および平均分子量の指標である。前記 RSV は、所定の高分子の濃度および温度で計測し、下記の式により計算される。

【0017】

【数1】

$$RSV = \frac{[(\eta / \eta_0) - 1]}{C}$$

η = 高分子溶液の粘度

η_0 = 同じ温度での溶媒の粘度

C = 溶液中における高分子の濃度

20

【0018】

濃度 “C” の単位は、(grams/100ml または g/deciliter) である。そのため、RSV の単位は、(dL/g) である。本発明においては、記載していない限り、1.0 モル濃度のナトリウム硝酸溶液を RSV の測定に使用する。この溶媒における高分子濃度は、0.045 g/dL である。RSV は、30 で測定される。粘度 および η_0 は Cannon Ubbelohde semimicro dilution viscometer, size 75 を用いて測定される。粘度測定装置は、完全に垂直状態に設置し、 30 ± 0.02 に調整された恒温浴に設置される。RSV の測定における特有の誤差は、約 2 dL/g である。一連の 2 つのポリマー同族体が近い RSV の数値を示すのであれば、両者は、近い分子量を有する。

30

【0019】

“溶液高分子”は、溶液重合により生成される、本明細書で定義したポリマーの水溶性陰イオン性のものを意味する。水溶性モノマーの溶液重合を行うために、好適なモノマーは、緩衝液、酸性または腐食性のケラントおよび連鎖移動剤と共に用い、一般的には、5 および 40 % の間の濃度で水に溶解するものである。溶液は、窒素でバージし、重合温度まで加熱する。重合温度に到達した後、一以上の水溶性開始剤を加える。これらの開始剤は、アゾタイプまたは酸化還元タイプのいずれであってもよい。そして、所望の高分子の特性に応じて、無制御で上昇させるか(断熱)、または制御して冷却し生じた熱を取り除くこと(等温)のいずれかにする。重合が完了した後、高分子の溶液を反応容器から取り出し、貯蔵庫に移動させ、特色付ける。

40

好ましい様

本発明においては、陰イオン性または非イオン性のモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびスチレンスルホン酸からなるグループから選択されるものであることが好ましい。

【0020】

さらに、本発明においては、陰イオン性高分子の分子量が約 20,000 ~ 約 5,000,000 であることが好ましい。

【0021】

さらに本発明においては、陰イオン性高分子が、メタクリル酸 / 2-アクリルアミド - 2

50

-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体またはアクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体であることが好ましい。

【0022】

本発明の陰イオン性高分子は、高分子固体で、重量約0.1~約10%、中でも、約0.5~約5%の量で化粧品用物質の中に混合されることにより、髪を処理する組成物として使用することができる。

【0023】

これらの組成物は、ヘアースプレー、スタイリングジェル、スタイリンググレーズ、スプレーフォーム、スタイリングクリーム、スタンリングワックス、スタイリングローション、液状フォームおよびムース等の種々の形状で提供できる。それは、水およびいかなる化粧品用溶媒も含有することができ、特に、モノアルコール類、例えば、1~8の炭素原子を有するアルカノール類、具体的には、エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコールおよびフェニルエチルアルコールである。さらに、ポリアルコール類、例えば、アルキレングリコール類、具体的には、グリセリン類、エチレングリコールおよびプロピレングリコールである。また、グリコールエーテル類、例えば、モノ-、ジ-およびトリ-エチレングリコールモノアルキルエーテル類、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、およびジエチレングリコールモノメチルエーテルを挙げることができ、単独でまたは混合して用いてもよい。それらの溶媒は、組成物の重量に対して、重量で、99.5%までの割合で提供することができる。

10

20

30

40

【0024】

本発明の組成物は、化粧品において、通常使用される他のいかなる成分も含有させることができ、例えば、香料、材料自身または髪の纖維に色付けする染料、防腐剤、金属イオン封鎖剤、増粘剤、シリコン、柔軟剤、泡拮抗剤、泡安定剤、紫外線防止、解膠促進剤および陰イオン性、非イオン性、陽イオン性または両性(ampoteric)表面活性剤またはそれらの混合物を挙げることができる。

【0025】

本発明の髪の固定剤組成物は、噴霧することにより濡れた髪または乾いた髪に塗布されたり、手で擦りつけることにより塗布される。処理された髪は、例えば、種々のローラまたはカーラーを用いることにより、機械的に所望の形状に固定される。濡れた髪に使用した場合は、自然乾燥、例えば、ブロードライヤーを用いることによる電気的または熱い空気で乾燥させる。髪を梳かすと、所望の髪型が得られる。

【0026】

また、本発明においては、髪の固定剤組成物が、ジェル類、グレーズ類およびクリーム類からなるグループから選択されることが好ましい。

【0027】

髪のスタイリングジェルは、剪断応力を用いて薄くする固まるジェルであり、そのため、髪に塗布した際には、とても薄く濡れ広がる。髪のスタイリングジェルは、一般的には、濡れた髪または湿った髪にジェルを手で擦りつけることにより塗られる。そして、髪の毛を所望の形状に配置し、例えば、髪をカーラーまたは指の周りにきつく巻きつけることにより、そして、上述したように乾かすことにより整える。髪のスタイリングおよびセッティングの一般的な専門書として、C.Zviak, The Science of Hair Care, 150-178(1986)を見ることとする。

【0028】

髪のスタイリンググレーズ(hair styling glazes)類は、容易に広がり、特に濡れているような見た目にするために、またはブロードライのスタイリング手法に有用な透明な流動性のジェルである。

【0029】

髪のスタイリングクリーム類は、容易に広がり、流動性のローションである。

【0030】

50

陰イオン性高分子および水および／またはアルコールに加えて、髪のスタイリングジェルまたはグレーズは、増粘剤の重量で、約0.05～約15%含有している。増粘剤は、陰イオン性高分子と和合性を有し、髪のスタイリングジェルの安定性または効果に悪影響を及ぼさないものであるべきである。代表的な増粘剤は、ポリアクリル酸、ペンタエリスロールのアリルエーテルまたはスクロース（BF Goodrich, Brecksville, OH からCarbopol（商標登録）で入手可能）のアリルエーテルで架橋されたポリアクリル酸、ナトリウムアクリレート共重合体（Ciba Specialty Chemicals Corporation, High Point, NC からSalcare（商標登録）で入手可能）、キサンタンガム類、ナトリウムアルギネート類、アラビアゴムおよびセルロース派生物を挙げることができる。ポリエチレングリコールステアレート類またはジステアレート類を混合させることによりまたは硫酸エステルおよびアミドを混合することにより増粘性を達成することも可能である。

10

【0031】

他の任意的な成分を髪のスタイリングジェルまたはグレーズに含有させることもできる。任意的な成分のアイデンティティーは、その任意的成分が、髪のスタイリングジェルの美しさおよび効果に悪影響を及ぼさない限り、特に限定はされない。そのような任意的成分は、この技術に精通する者には良く知られており、陰イオン性または非イオン性の界面活性剤のような乳化剤、ベンジルアルコール、メチルパラベン、プロピルパラベン、またはイミダゾリジニルウレアのような防腐剤、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、メチルジプロモグルタロニトリル（ONDEO Nalco, Naperville, IL からMerguard（商標登録）で入手可能）、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、およびジ（半硬化動物脂（partially hydrogenated tallow））ジメチルアンモニウムクロライドのような陽イオン性コンディショナー、いかなるFD&CまたはD&C顔料のような着色剤、香料油、およびエチレンジアミンテトラ酢酸のようなキレート剤を挙げることができる。

20

【0032】

本発明の髪の固定剤組成物は、グリコール類、フタラートエステル類およびグリセリンのような可塑剤、シリコン類、柔軟化粧水類、潤滑油類、および種々のラノリン化合物、たんぱく質加水分解物類および他のたんぱく質派生物類、エチレンアダクト類およびポリオキシエチレンコレステロールのような浸透剤等の従来髪のケア補助剤として使用されているものを含有していてもよい。

30

【0033】

本発明の髪の固定剤組成物は、アルミニウムクロリドレート、アルカリ金属塩類、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩またはリチウム塩、それらの塩の中でも好ましくは、ハロゲン化物類、例えば、塩化物または臭化物、さらにスルフェート、または有機酸類の塩、例えばアセテート類またはラクテート類、およびアルカリ土類金属塩類、好ましくは、カルシウム、マグネシウムおよびストロンチウムのカルボネート類、シリケート類、ニトレート類、アセテート類、グルコネート類、パントネート類およびラクテート類のような電解質類を含有させることも可能である。

40

【0034】

本発明の髪の固定剤組成物は、一以上の付加的な髪の固定剤高分子を含有していてもよい。含有させた場合には、付加的な髪の固定剤高分子は、重量で、総量が約0.25～5%で含有させる。陰イオン性および非イオン性の髪の固定剤高分子と和合性がある代表的な付加的な髪の固定剤高分子としては、アクリル／アクリレート共重合体、アリルステアレート／ビニルアセテート（VA）共重合体、AMPアクリレート／ジアセトンアクリルアミド共重合体、エチレンのブチルエステル／マレイン酸アンヒドライド（MA）共重合体、PVMのブチルエステル／MA共重合体、PVMのイソプロピルエステル／MA共重合体、オクチルアクリルアミド／アクリレート／ブチルアミノエチルメタクリレート共重合体、フタル酸アンヒドライド／グリセリン／グリシジルデカノエート共重合体、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチルアクリレート、ポリエチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリジノン（polyvinyl pyrrolidinone）（PVP）、PVP／VA、PVP／ジメチルアミノエチルメタクリレート

50

ト共重合体、PVP / エリコシン共重合体、PVP / エチルメタクリレート / メタクリル酸共重合体、PVP / ヘキサデシン共重合体、PVP / VA / イタコン酸共重合体、ナトリウムアクリレート / ビニルアルコール共重合体、スターチジエチルアミノエチルエーテル、ステアリルビニルエーテル / マレイン酸アンヒドライド共重合体、VA / クロトネット共重合体、VA / クロトン酸共重合体、VA / クロトン酸 / メタクリルオキソベンゾフェノン - 1 共重合体、VA / クロトン酸 / ビニルネオデカノエート共重合体等を挙げることができる。

【0035】

本発明の髪のスタイリングジェルは、水中にまたは水 / アルコール混合物に陰イオン性高分子を溶解させることにより、必要ならば加熱することにより生成する。そして、増粘剤の水性溶液およびいかなる任意的成分を加え、それらの混合物を攪拌し、ジェルまたはグレーズを生成する。

【0036】

髪の固定剤組成物をヘアースプレーまたはムースの形状の場合には、50重量%までの1以上の高圧ガスをさらに含有させる。一般的な高圧ガスとしては、エーテル類、圧縮ガス類、ハロゲン化炭化水素類および炭化水素類、例えば、ジメチルエーテル、二酸化炭素、窒素、酸化窒素および揮発性炭化水素類、例えば、ブタン、イソブタン、プロパン等を挙げることができる。

【0037】

上述したことは、以下の実施例を参照することによりより深く理解することができ、実施例は、本発明の説明をするために挙げたものであり、本発明を限定するものではない。

【実施例】

【0038】

実施例1

代表的なアクリル酸 / 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体の生成

攪拌器、温度調節器、および水冷コンデンサを備えた1.5リットルの樹脂反応装置に、脱イオン水1690.19g、2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸(AMPS)のナトリウム塩58%溶液229.01g、アクリル酸80.00gおよびEDTA0.20gを加える。その結果の溶液が窒素の1L/minで噴霧され、72

に加熱し、0.10gのナトリウム亜硫酸水素塩および0.50gの2',2'アゾビス(N,N'-2-アミドイノプロパン)ジヒドロクロライド(V-50、Wako Chemicals, Richmond, VA, USA)を加える。重合を5分で開始し、10分後に、溶液が粘性を有し、反応物の温度が80に上昇する。その反応を78~82で全部で16時間続ける。その結果の10%高分子溶液は、25で1000cpsのBrookfield粘性を有し、1.0モル濃度のNaNO₃中で2.8dL/gの固有粘度である、60/40w/wアクリル酸/AMPS共重合体を含有している。

【0039】

代表的なアクリル酸 / 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム塩(AA/AMPS)共重合体の特性に関して、表1にまとめた。

【0040】

【表1】

表1

代表的なAA/AMPS共重合体の特性

| 陰イオン性 高分子 | AA/AMPS (wt/wt) | AA/AMPS (mol/mol) | RSV @1.0% (dL/g) | IV (dL/g) | VISC (cps) |
|--------------|--------------------|----------------------|---------------------|--------------|---------------|
| 1 | 60/40 | 80/20 | 3.0 | 2.8 | 1000 |
| 2 | 40/60 | 66/34 | | 2.8 | 1000 |
| 3 | 60/40 | 81/19 | | 2.0 | 487.5 |
| 4 | 90/10 | 90/10 | | 3.6 | 7040 |
| 5 | 60/40 | 81/19 | | 8.0 | 63300 |
| 6 | 60/40 | 81/19 | | 1.9 | 19250 |

【0041】

10

20

実施例2

代表的なメタクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体の生成

攪拌器、温度調節器、および水冷コンデンサを備えた1.5リットルの樹脂反応装置に、脱イオン水939.21g、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(AMPS)のナトリウム塩の5.8%溶液191.92g、メタクリル酸99.50g、水酸化ナトリウム(反応混合物をpH7.0に調整する。)の5.0%溶液92.00gおよびEDTA0.20gを加える。その結果の溶液は窒素の1L/minで噴霧され、45に加熱され、V-50を0.50g加える。重合を15分で開始し、60分後に、溶液が粘性を有し、反応物の温度が50に上昇する。その反応を48~52で全部で18時間続ける。さらに反応混合物を、80に加熱し、78~82で24時間維持する。その結果の高分子溶液は、25で43200cpsのBrookfield粘性を有し、1.0モル濃度のNaNO₃中で4.28dL/gmの固有粘度である、15%の49/51w/w(70/30M/M)メタクリル酸/AMPS共重合体を含有している。

30

【0042】

代表的なメタクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩(MAA/AMPS)共重合体の特性に関して、表2にまとめた。

【0043】

【表2】

表2

代表的なMAA/AMPS共重合体の特性

| 陰イオン性 高分子 | MAA/AMPS (wt/w) | MAA/AMPS (mol/mol) | RSV @1.0% (dL/g) | IV (dL/g) | VISC (cps) |
|--------------|--------------------|-----------------------|---------------------|--------------|---------------|
| 7 | 62.5/37.5 | 80/20 | 8.2 | 4.3 | 61300 |
| 8 | 79/21 | 90/10 | 5.4 | 3.1 | 24375 |
| 9 | 49/51 | 70/30 | 9.1 | 4.3 | 43200 |
| 10 | 38.4/61.6 | 60/40 | 6.8 | 3.6 | 32500 |
| 11 | 29.4/70.6 | 50/50 | 7.0 | 3.6 | 31750 |
| 12 | 29.4/70.6 | 50/50 | 5.1 | 3.1 | 15100 |
| 13 | 21.7/78.3 | 40/60 | 4.3 | 2.9 | 9420 |
| 14 | 15.3/84.7 | 30/70 | 3.8 | 2.5 | 6470 |
| 15 | 9.4/90.6 | 20/80 | 3.9 | 2.5 | 8150 |

【0044】

実施例3

代表的なアクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体の生成

攪拌器、温度調節器、および水冷コンデンサを備えた1.5リットルの樹脂反応装置に、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩(Na-AMPS)(5.8%固体)225.07g、アクリルアミド(49.3%固体)191.61g、脱イオン水1080.70g、0.50gの40%溶液EDTAおよび次亜リン酸ナトリウム0.50gを加える。モノマー溶液を加えたらすぐ、ビーカーを600gの脱イオン水で洗い流し、反応装置に加える。反応混合物を攪拌し、45に加熱する。いったん、45にしたら、1.13gの10%wt溶液の2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド(VA-044、Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA)開始剤(500ppmモノマーで)を加え、その結果の混合物を約1L/min、窒素でバージする。数分後反応混合物が粘性を有するようになる。約8時間後、反応混合物を室温まで冷やし、内容物を取り出す。高分子は、約2.5dL/gのIVを有し、約5700cpsのBrookfield粘性(15%高分子溶液)を有する。

実施例4

スタイリングジェルの組成

代表的な髪のスタイリングジェルの組成を表3に示す。

【0045】

【表3】

10

20

30

40

表3

代表的な髪のスタイリングジェルの組成

| <u>化合物</u> | <u>重量%</u> |
|-------------------|------------|
| 水 | 96.11 |
| 陰イオン性高分子 | 1.0% (固体) |
| カルボマー樹脂 | 0.5 |
| プロピレングリコール | 1.0 |
| ベンゾフェノン-4 | 0.1 |
| メチルパラベン | 0.5 |
| プロピルパラベン | 0.04 |
| トリエチアノールアミン (99%) | 0.5 |
| オレス20 (Oleth20) | 0.2 |
| ジナトリウムEDTA | 0.05 |

【0046】

ジェルは、総量の半量の水にカルボマー樹脂 (Carbopol商標登録980,BF Goodrich,Brecks ville,OH) を分散させ、3時間攪拌しつづけることにより生成される。メチルパラベン溶液 (Nipagin商標登録,NIPA Inc.,Wilmington,DE) およびプロピレングリコール中のプロピルパラベン (Nipasol商標登録,NIPA Inc.,Wilmington,DE) をカルボマー分散液に加え、さらに、ベンゾフェノン-4 (ESCALOL商標登録577.ISP Van Dyk,Belleville,NJ)、オレス20 (Oleth 20) (Ameroxol商標登録OE-20,Amerchol Corp.,Edison,NJ) およびジナトリウムEDTA (Versene商標登録,Dow Chemical,Midland,MI) を追加する。トリエタノールアミンをさらに加えジェルを形成する。最後に、残りの水に陰イオン性高分子を溶かした溶液をゆっくりジェルに加え、クエン酸または水酸化ナトリウムでpHを約6.5に調整する。

実施例5

代表的なスタイリングジェル髪スタイリンググレーズの組成

代表的な髪のスタイリンググレーズの組成を表4に示す。

【0047】

【表4】

表4
代表的なグレーズの組成

| 化合物 | 重量% | |
|---------------------|-------|----|
| 陰イオン性高分子 | 1. 0 | |
| 水 | 97. 9 | |
| ヒドロキシエチルセルロース | 0. 7 | 10 |
| アルキルクアット(Alkylquat) | 0. 3 | |
| 派生物 | 0. 1 | |

【0048】

グレーズは、半量の水を入れたヒドロキシエチルセルロース (Natrosol HHR, Hercules Inc., Wilmington, DE) 溶液を、4時間攪拌器で攪拌することにより生成される。アルキルクアット (Incroquot 26, Croda Inc., Parsippany, NJ) を、溶液に加え、残りの水に陰イオン性高分子を加えた溶液を加える。グレーズのpHをクエン酸または水酸化ナトリウムで約6.5に調整する。 20

実施例6

代表的なスタイリングクリームの組成

代表的なスタイリングクリームの組成を表5に示す。

【0049】

【表5】

表5
代表的なスタイリングクリームの組成

30

| 化合物 | 重量% | |
|----------------------------------|------------|----|
| 脱イオン水 | 96. 67 | |
| ナトリウムアクリレート共重合体／グリシン大豆／PPG-1、50% | 1. 21 (固体) | |
| 陰イオン性高分子 | 0. 4 (固体) | |
| シクロメチコーン | 1. 56 | 40 |
| メチルジブロモグルタロールニトリル | 0. 16 | |

【0050】

スタイリングクリームは、水(組成物の60%)にナトリウムアクリレート共重合体増粘剤 (Salcare商標登録AST, Ciba Specialty Chemicals, Highpoint, NC) を加え、混合物が粘性を持つまで300rpmで混合し、さらに30分間500rpmで混合することにより生成する。別のビーカーに、陰イオン性高分子を残りの水で希釈し、より簡単な付加物を混合した。シクロメチコーン (Dow Corning商標登録245 fluid, Dow Corning, Midland MI) 、80%フェノキシエタノール (Merguard商標登録1200, ONDEO Nalco, Naperville, IL) 50

を有するメチルジブロモグルタロニトリル、防腐剤および陰イオン性高分子溶液を加え、クエン酸またはNaOHでpHを約7に調整する。

実施例7

試験のための房状の髪の準備

6インチの長さ、ブリーチされている、および手作りの房状の髪を、DeMeo Brothers Inc., New York, NYで入手する。

【0051】

房状の髪を、前もってつまみをつけられた房状の髪（各々房状の髪に対して0.4g）から1/8インチの幅に切ることにより、テストのために準備する。房状の髪を水で濡らし、0.3gのナトリウムラウレス（laureth）スルフェートを髪の根元から先まで一分間もみこむ。房状の髪を40±2°のタップ水で1分間洗い流す。洗髪された髪を一晩脱イオン水に浸す。10

実施例8

水溶性陰イオン性高分子溶液を用いたカール保持力

きれいな房状の髪、上記実施例7と同様に準備したものを0.5重量%の水性高分子溶液に2分間浸す。余分な溶液を手袋をした指で房状の髪から搾る。各々の房状の髪をSallyスタイリング櫛の広がった先でほつれを解くように梳かし、髪の毛をローラー（直径11/16インチ）に巻きつける。ローラーに巻かれた髪を相対湿度50%の部屋に一晩置く。翌日、髪の毛からローラーを取り外し、カールした髪を相対湿度90%のチャンバー内に置く。カールの長さ（フォールアウトfall-out）を15分間隔で2時間計測し、カール保持力を下記の式に基づいて計算する。20

【0052】

【数2】

$$\% \text{カール保持力} = \frac{(L - L_t)}{(L - L_o)} \times 100$$

数式1:カール保持力

30

L=房状の髪の全体的な長さ

L_o=実験開始における房状の髪の長さ

L_t=計測時間における房状の髪の長さ

【0053】

代表的な陰イオン性高分子のカール保持力の結果（6テストの平均）を表6に示す。

【0054】

【表6】

40

表6

水溶性陰イオン性高分子溶液におけるカール保持力テスト

| 時間 (分) | パーセントカール保持力 | |
|--------|-------------|-------|
| | コントロール | ポリマー9 |
| 15 | 70. 3 | 98. 8 |
| 30 | 54. 1 | 96. 3 |
| 45 | 47. 5 | 93. 0 |
| 60 | 45. 0 | 92. 2 |
| 75 | 43. 8 | 89. 8 |
| 90 | 41. 8 | 88. 5 |
| 105 | 41. 0 | 87. 7 |
| 120 | 40. 6 | 87. 7 |

10

20

30

【0055】

上記表6に示したカール保持力テストの結果から、本発明の陰イオン性高分子は、充分なカール保持力を有し、高い湿度の状況下でさえも充分なカール保持力を有する（90%相対湿度で2時間後87%カール保持力）。

実施例9

代表的な陰イオン性高分子を含有するスタイリングジェルにおけるカール保持力
2gの洗髪された房状の髪に実施例4のスタイリングジェル組成物0.5グラムをむらなく塗布する。房状の髪を、ヘアードライヤーを用い、65°で5分間乾かす。ローラーに髪を巻きつけ、ローラに巻かれた髪を、50%湿度の部屋に2時間放置する。そして、ローラーから髪を外し、カール保持力を実施例8のようにして計測する。結果を表7にまとめた。

【0056】

【表7】

表7

陰イオン性高分子を含有するスタイリングジェルのカール保持力

| パーセントカール保持力 | | |
|-------------|--------|-------|
| 時間 (分) | コントロール | ポリマー9 |
| 15 | 71. 3 | 93. 9 |
| 30 | 41. 7 | 90. 2 |
| 45 | 39. 1 | 86. 2 |
| 60 | 36. 5 | 83. 7 |
| 75 | 33. 9 | 83. 7 |
| 90 | 32. 6 | 82. 9 |
| 105 | 32. 2 | 81. 3 |
| 120 | 29. 6 | 80. 5 |

10

20

30

【0057】

表7に示すように、本発明によるスタイリングジェル組成物は、十分なカール保持力を有している。

実施例10

代表的な陰イオン性高分子を含有するスタイリンググレーズにおけるカール保持力
2 g の洗髪された房状の髪に実施例5に示すスタイリンググレーズ組成物0.5 g をむらなく塗布する。房状の髪を、ヘアードライヤーを用いて65°で5分間乾かす。髪をローラーに巻きつけ、50% 湿度の部屋に2時間放置する。ローラーから髪を外し、カール保持力を実施例6のように計測する。その結果を表7に示す。

【0058】

【表8】

表8

陰イオン性高分子を含有するスタイリンググレーズのカール保持力

パーセントカール保持力

| 時間 (分) | コントロール | ポリマー9 |
|--------|--------|-------|
| 15 | 70. 5 | 96. 2 |
| 30 | 61. 5 | 88. 7 |
| 45 | 58. 9 | 86. 2 |
| 60 | 58. 3 | 82. 8 |
| 75 | 57. 0 | 79. 9 |
| 90 | 53. 8 | 79. 5 |
| 105 | 52. 5 | 77. 8 |
| 120 | 51. 3 | 77. 4 |

10

20

30

【0059】

表8に示すように、本発明の陰イオン性高分子を含有する髪のスタイリンググレーズも、十分なカール保持力を有することが示唆される。

実施例11

代表的な陰イオン性高分子を含有するスタイリングクリームのカール記憶性

洗髪された6インチの房状の髪2gを10回ほつれを解くために梳かし(Sally櫛、大きな歯の部分で)、1gのスタイリングクリームを房状の髪に塗布する。房状の髪を30%相対湿度、室温で1.5時間乾かす。カーリングアイロン(Conair Instant Heat)を20にあわせ、1インチバレルを用いて各々房状の髪にカールをかけた。30まで数えた後、カールを解き50%相対湿度で5分置き冷ました。フォールアウト(fall-out)長を5分後と30分後の両方計る。髪のフォールアウト長が短ければ短いほど、カールの記憶性が優れている。複製の房状の髪を試験した。その結果を表9にまとめた。

30

【0060】

【表9】

表9

陰イオン性高分子を含有するスタイリングクリームのカール記憶性テスト

| 時間 (分) | パーマ後の長さ (インチ) | |
|--------|----------------|----------|
| | コントロール (高分子無し) | 陰イオン性高分子 |
| 5 | 3. 06 | 2. 25 |
| 30 | 3. 88 | 2. 44 |

40

【0061】

表9に示すように、本発明の陰イオン性高分子を含有する髪のスタイリングクリームは、高いカールの記憶性を有することが示唆される。

50

実施例 1 2

洗浄パネル評価

本発明の髪の固定剤組成物の髪からの除去し易さを、プラインドウォッシュオフパネル試験を用いて評価する。テストは、結果がパネリスト達の意見や経験に左右されるため主観的である。しかしながら、結果は、いかに消費者が髪に対して製品の質を認識するかを決定付ける素晴らしい方法を与えてくれる。

【0062】

このテストにおいて、余分な水を、洗った髪から搾り、実施例4のスタイリングジェル0.5gを髪にむらなく塗布する。各々の房状の髪を65で5分間ヘアードライヤーを用いて乾かし、50%相対湿度の部屋に3時間放置する。房状の髪を12%のナトリウムラウレススルフェート溶液に15分間浸し、1分間脱イオン水で洗い流し、脱イオン水に2度10分間つける。余分な水を房状の髪から搾り出す。房状の髪を片方の手で持ち、もう片方の手で、髪の上から下に向って触り、髪の滑らかさの感触を評価する。髪を5回梳かし、全てのほつれを取り除き、梳かし易さを評価するためにSally櫛の細かい方で2度梳かす。滑らかさおよび梳かし易さを以下のスケールで評価する。

髪の滑らかさ 梳かし易さ

| | |
|------------|-----------|
| 5 = とても滑らか | 5 = とても容易 |
| 4 = 滑らか | 4 = 容易 |
| 3 = 適度に滑らか | 3 = 適度に容易 |
| 2 = 僅かに滑らか | 2 = 僅かに容易 |
| 1 = 滑らかでない | 1 = 容易でない |

結果を表10にまとめる。

【0063】

【表10】

表10

代表的な陰イオン性高分子を含有するスタイリングジェルの髪の滑らかさおよび梳かしやすさにおけるパネルテスト

| 高分子 | 滑らかさの感触 | 櫛どおり |
|-------|---------|------|
| 無し | 2 | 1.5 |
| ポリマー9 | 2.7 | 2.4 |

【0064】

パネルテストの結果から、本発明の髪の固定剤組成物は、容易に髪の毛から洗い流すことができ、さらに、濡れたような滑らかさおよびシルクのような感触を与え、乾いた状態での髪における梳かし易さを向上させることが示唆される。

実施例 1 3

付加的な髪の固定剤と代表的な陰イオン性高分子との和合性

本発明の陰イオン性高分子は最もよく使用される髪の固定剤と和合する。下記の表は、ポリ(ビニルピロリドン)およびポリ(ビニルピロリドン/ビニルアセテート)共重合体と陰イオン性高分子との組合せを有するスタイリング補助組成物を示している。表11および12に記載する組成物は、各々実施例4および6に記載の方法により生成した。スタイリングジェルおよびクリームは2週間後分離していない。

【0065】

【表11】

10

20

30

40

表11

PVPおよび陰イオン性高分子を含有する代表的な髪のスタイリングジェル組成

| 化合物 | 重量% |
|----------------------------|----------|
| 脱イオン水 | 96.11 |
| カルボマー980樹脂(BF Goodrich) | 0.5 |
| ポリ(ビニルピロリドン) | 0.25(固体) |
| ポリマー9 | 0.75(固体) |
| プロピレングリコール | 1.0 |
| ベンゾフェノン-4 | 0.1 |
| メチルパラベン | 0.5 |
| プロピルパラベン | 0.04 |
| トリエチアノールアミン(99%) | 0.5 |
| オレス20(Oleth 20) | 0.2 |
| ジナトリウムEDTA | 0.05 |

【0066】

【表12】

表12

PVP/VAcおよび陰イオン性高分子を含有する代表的な髪のスタイリングクリーム

| 化合物 | 重量% |
|----------------------------------|----------|
| 脱イオン水 | 96.47 |
| ナトリウムアクリレート共重合体/グリシン大豆/PPG-1、50% | 1.21(活性) |
| ポリ(ビニルピロリドン/ビニルアセテート) | 0.2(固体) |
| ポリマー9 | 0.4(固体) |
| シクロメチコーン | 1.56 |
| メチルジブロモグルタロールニトリル | 0.16 |

【0067】

なお、この技術に精通した者には、ここに記載された好ましい態様への、様々な変更や改

50

良が明白であろう。それらの変更や改良は、本発明の精神や範囲を逸脱することなく、それに伴う利点を損なうことなくなされ得る。それゆえ、そのような変更や改良は添付の特許請求の範囲に含まれる。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
24 October 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/083089 A1(51) International Patent Classification⁵: A61K 7/11

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

(21) International Application Number: PCT/US02/08620

(22) International Filing Date: 21 March 2002 (21.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/833,364 12 April 2001 (12.04.2001) US

(71) Applicant: ONDEO NALCO COMPANY (US/US); Ondeo Nalco Center, Naperville, IL 60563-1198 (US).

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European 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).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/083089 A1

(54) Title: HAIR FIXATIVE COMPOSITION CONTAINING AN ANIONIC POLYMER

(57) Abstract: A cosmetically acceptable hair fixative composition comprising from about 0.1 to about 10 weight percent, based on polymer solids, of an anionic polymer, wherein the anionic polymer is composed of from about 10 to about 80 mole percent of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid or a base addition salt thereof and from about 90 to about 20 mole percent of one or more anionic or nonionic monomers and a method of fixing hair are disclosed.

WO 02/083089

PCT/US02/08620

HAIR FIXATIVE COMPOSITION CONTAINING AN ANIONIC POLYMER

TECHNICAL FIELD

5 This invention relates to compositions and methods for treating hair. More particularly, this invention concerns a cosmetically acceptable hair fixative composition containing an anionic polymer and a method of using the composition for setting hair.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

Natural hair tends to return to its initial shape or position so it does not hold a set well. Hair styling 15 and fixative products help build the interactive forces between hair fibers, which give adherence to the adjacent hairs so they can keep a particular shape or configuration as the polymer dries. In the past, hairsprays have dominated the styling aid market because 20 of easy use, good styling and simple application. Pump hair sprays, hydrocarbon aerosols and carbon dioxide aerosols are three major types of sprays. However, hairsprays have largely used propellants and alcohol as their major components which are considered volatile 25 Organic Compounds (VOC).

Since government regulations are driving down 30 permissible levels of VOC, the industry has reduced the VOC of their products. In most cases, this results in an increase in water content of the formula. But the increase in water content creates many problems such as resin solubility, increased viscosity, loss of holding power, increased initial curl droop and tackiness. In addition, increasing the water content of hair spray can

WO 02/083089

PCT/US02/08620

2
also cause can corrosion and solvent/propellant incompatibility in aerosol formulations. Therefore, non-aerosol and water-based styling aid products such as styling gel, glaze, spray foam, styling cream and waxes, 5 and styling lotion have been gradually replacing hairsprays.

High molecular weight polymers have been used as hair fixatives since 1940 and they have played the key role of holding the hair in place during the styling 10 process and in the fixing step. Over the years, most of the hair fixative polymers were designed to be soluble in alcohol or propellants, and usually these polymers have poor solubility in water. As a result, their performance as a hair fixative is affected when water is incorporated 15 into the formulation. Cationic polymers such as polyquaternium-11 and polyquaternium-4 are excellent film-forming polymers, but their high substantivities make them difficult to wash out. Consequently, anionic polymers are most frequently used.

20 However, because of their high solubility in water, anionic hair fixative polymers are also considered hygroscopic materials that often show poor hair setting properties in high humidity environments. It is thus an object of this invention to develop polymers that have a 25 better balance between the conflicting requirements of water-indifference (good curl retention at high humidity) and water-sensitivity (rapid and complete removal from the hair when rinsed with water).

WO 02/083089

PCT/US02/08620

3

SUMMARY OF THE INVENTION

In its principal aspect, this invention is directed to a cosmetically acceptable hair fixative composition comprising from about 0.1 to about 10 weight percent, based on polymer solids, of an anionic polymer, wherein the anionic polymer is composed of from about 10 to about 80 mole percent of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid or a base addition salt thereof and from about 90 to about 20 mole percent of one or more anionic or nonionic monomers.

In another aspect, this invention is directed to a method of setting hair comprising
a) applying to the hair an effective setting amount of a cosmetically acceptable hair fixative composition comprising from about 0.1 to about 10 weight percent, based on polymer solids, of an anionic polymer, wherein the anionic polymer is composed of from about 10 to about 80 mole percent of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid or a base addition salt thereof and from about 90 to about 20 mole percent of one or more anionic or nonionic monomers; and
b) placing the hair in the desired configuration.

An advantage of this invention is that the anionic polymer performs well under high humidity and is easily removed by water.

Another advantage is that the anionic polymer has excellent compatibility with an anionic thickening system.

Another advantage is that the anionic polymer gives a silky feeling after the hair is dried.

WO 02/083089

PCT/US02/08620

4

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Definitions of Terms

"Anionic monomer" means a monomer as defined herein which possesses a net negative charge above a certain pH value. Representative anionic monomers include base addition salts of acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, sulfopropyl acrylate or methacrylate or other water-soluble forms of these or other polymerizable carboxylic or sulfonic acids, sulphomethylated acrylamide, allyl sulphonate, styrene sulfonic acid, sodium vinyl sulphonate, and the like. Preferred anionic monomers are acrylic acid and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid.

"Base addition salt" means the salt resulting from reaction of a carboxylic acid (-CO₂H) group with a suitable base such as the hydroxide, carbonate, or bicarbonate of a metal cation or tetraalkylammonium cation, or with ammonia, or an organic primary, secondary, or tertiary amine of sufficient basicity to form a salt with the carboxylic acid group. Representative alkali or alkaline earth metal salts include sodium, lithium, potassium, calcium, magnesium, and the like. Representative organic amines useful for the formation of base addition salts include, ethylamine, diethylamine, ethylenediamine, ethanolamine, diethanolamine, piperazine, and the like. Preferred base addition salts include the sodium and ammonium salts.

"IV" stands for intrinsic viscosity, which is RSV extrapolated to the limit of infinite dilution, infinite

WO 02/083089

PCT/US02/08620

5

dilution being when the concentration of polymer is equal to zero.

"Monomer" means a polymerizable allylic, vinylic or acrylic compound. The monomer may be anionic, cationic 5 or nonionic. Vinyl monomers are preferred, acrylic monomers are more preferred.

"Nonionic monomer" means a monomer as defined herein which is electrically neutral. Representative non-ionic, water-soluble monomers include acrylamide, 10 methacrylamide, *N,N*-dimethylacrylamide, *N,N*-diethylacrylamide, *N*-isopropylacrylamide, *N*-vinylformamide, *N*-vinylmethylacetamide, *N*-vinyl pyrrolidone, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl 15 acrylate, hydroxypropyl methacrylate, *N-t*-butylacrylamide, *N*-methylolacrylamide, and the like.

"RSV" stands for Reduced Specific Viscosity. Within a series of polymer homologs which are substantially linear and well solvated, "reduced specific viscosity 20 (RSV)" measurements for dilute polymer solutions are an indication of polymer chain length and average molecular weight according to Paul J. Flory, in "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY., © 1953, Chapter VII, "Determination of Molecular 25 Weights", pp. 266-316. The RSV is measured at a given polymer concentration and temperature and calculated as follows:

WO 02/083089

PCT/US02/08620

6

$$5 \quad RSV = \frac{[(\eta/\eta_0) - 1]}{c}$$

η = viscosity of polymer solution
 η_0 = viscosity of solvent at the same temperature
10 c = concentration of polymer in solution.

The units of concentration "c" are (grams/100 ml or g/deciliter). Therefore, the units of RSV are dL/g. In
15 this patent application, a 1.0 molar sodium nitrate solution is used for measuring RSV, unless specified. The polymer concentration in this solvent is 0.045 g/dL. The RSV is measured at 30 °C. The viscosities η and η_0 are measured using a Cannon Ubbelohde semimicro dilution
20 viscometer, size 75. The viscometer is mounted in a perfectly vertical position in a constant temperature bath adjusted to 30 ± 0.02 °C. The error inherent in the calculation of RSV is about 2 dL/g. When two polymer homologs within a series have similar RSV's that is an
25 indication that they have similar molecular weights.

"Solution polymer" means a water soluble anionic polymer as described herein that is prepared by solution polymerization. To conduct a solution polymerization of water soluble monomers, the desired monomers are
30 dissolved in water, generally at concentrations between 5 and 40%, along with any buffers, acid or caustic, chelants and chain transfer agents. The solution is purged with nitrogen and heated to the polymerization

WO 02/083089

PCT/US02/08620

7
temperature. After the polymerization temperature is reached, one or more water soluble initiators is added. These initiators may be either of the azo type or of the redox type. Then, depending on the desired polymer 5 characteristics, the temperature is either allowed to rise uncontrolled (adiabatic) or is controlled with cooling to remove the heat generated (isothermal). After the polymerization is complete, the solution of polymer can be removed from the reaction vessel, transferred to 10 storage and characterized.

Preferred Embodiments

In a preferred aspect of this invention, the anionic or nonionic monomers are selected from the group 15 consisting of acrylic acid, methacrylic acid, acrylamide, methacrylamide and styrene sulfonic acid.

In another preferred aspect, the anionic polymer has a molecular weight of from about 20,000 to about 5,000,000.

20 In another preferred aspect, the anionic polymer is methacrylic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt copolymer or acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt copolymer.

The anionic polymers of this invention are used as 25 compositions for treating hair by incorporating them in a cosmetically acceptable medium in amounts of from about 0.1 to about 10 percent, preferably from about 0.5 to about 5 percent by weight, based on polymer solids.

These compositions can be presented in various forms 30 including hair spray, styling gel, styling glaze, spray foam, styling cream, styling wax, styling lotion, liquid foam and mousse. They can contain water and also any

WO 02/083089

PCT/US02/08620

8

cosmetically acceptable solvent, in particular monoalcohols, such as alkanols having 1 to 8 carbon atoms, like ethanol, isopropanol, benzyl alcohol and phenylethyl alcohol, polyalcohols, such as alkylene 5 glycols, like glycerins, ethylene glycol and propylene glycol, and glycol ethers, such as mono-, di- and tri-ethylene glycol monoalkyl ethers, for example ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monomethyl ether and diethylene glycol monomethyl ether, used singly or in 10 a mixture. These solvents can be present in proportions of up to as much as 99.5 percent by weight, relative to the weight of the total composition.

The compositions of this invention can also contain any other ingredient normally used in cosmetics, such as 15 perfumes, dyestuffs which can serve to color the composition itself or the fibres of the hair, preservatives, sequestering agents, thickeners, silicones, softeners, foam synergistic agents, foam 20 stabilizers, sun filters, peptising agents and also anionic, non-ionic, cationic or amphoteric surface-active agents or mixtures thereof.

The hair fixative composition of this invention is applied to wet or dry hair by spraying or by rubbing onto the hair manually. The treated hair is then mechanically 25 fixed in the desired configuration using, for example, any of a variety of rollers or curlers. In the case of application to wet hair, the hair is then dried using ambient air, electric or hot air drying using, for example, a blow dryer. The hair is then combed to 30 provide the desired hairstyle.

WO 02/083089

PCT/US02/08620

9

In another preferred aspect of this invention, the hair fixative composition is selected from the group consisting of gels, glazes and creams.

A hair styling gel is firm gel that thins upon application of shear such that it spreads very thin when applied to hair. Hair styling gels are typically applied by manually rubbing the gel onto wet or damp hair. The hair is then placed in the desired configuration, for example by wrapping the hair tightly around curlers or a finger and set by drying as described above. For a general treatise of hair styling and setting, see C. Zviak, The Science of Hair Care, 150-178 (1986).

Hair styling glazes are easy to spread, clear flowable gels that are particularly useful for the wet look or blow dry styling methods.

Hair styling creams are easy to spread, flowable lotions.

In addition to the anionic polymer and water and/or alcohol, the hair styling gel or glaze contains about 0.05 to about 15 percent by weight of a thickener. The thickener should be compatible with the anionic polymer and should not adversely affect the stability or efficacy of the hair styling gel. Representative thickeners include polyacrylic acid, polyacrylic acid crosslinked with allyl ethers of pentaerythrol or allyl ethers of sucrose (available from BF Goodrich, Brecksville, OH under the tradename Carbopol®), sodium acrylates copolymer (available from Ciba Specialty Chemicals Corporation, High Point, NC under the tradename Salcare®), xanthan gums, sodium alginates, gum arabic and cellulose derivatives. It is also possible to achieve thickening by means of a mixture of polyethylene glycol

WO 02/083089

PCT/US02/08620

10
stearates or distearates or by means of a mixture of a phosphoric acid ester and an amide.

Other optional ingredients also can be incorporated into the hair styling gel or glaze. The identity of the 5 optional ingredients is not limited as long as the optional ingredients do not adversely affect the aesthetics or efficacy of the hair styling gel. Such optional ingredients are well known to those skilled in the art and include emulsifiers such as anionic or 10 nonionic surfactants; preservatives such as benzyl alcohol, methyl paraben, propyl paraben, or imidazolidinylurea; cationic conditioners such as cetyl trimethyl ammonium chloride, methyldibromoglutaronitrile (available from ONDEO Nalco, Naperville, IL under the 15 tradename Merguard®), stearyl dimethyl benzyl ammonium chloride, and di(partially hydrogenated tallow) dimethyl ammonium chloride; coloring agents such as any of the FD&C or D&C dyes; perfume oils; and chelating agents such as ethylenediaminetetraacetic acid.

20 The hair fixative composition of this invention may also contain conventional hair care adjuvants including plasticizers such as glycols, phthalate esters and glycerine, silicones, emollients, lubricants, and penetrants such as various lanolin compounds, protein 25 hydrolysates and other protein derivatives, ethylene adducts and polyoxyethylene cholesterol.

The hair fixative composition of this invention can also contain electrolytes, such as aluminum chlorhydrate, alkali metal salts, e.g., sodium, potassium or lithium 30 salts, these salts preferably being halides, such as the chloride or bromide, and the sulphate, or salts with organic acids, such as the acetates or lactates, and also

WO 02/083089

PCT/US02/08620

11
alkaline earth metal salts, preferably the carbonates,
silicates, nitrates, acetates, gluconates, pantothenates
and lactates of calcium, magnesium and strontium.

The hair fixative composition of this invention may
5 also contain one or more additional hair fixative
polymers. When present, the additional hair fixative
polymers are present in a total amount of from about 0.25
to about 5 percent by weight. Representative hair
fixative polymers compatible with anionic and nonionic
10 hair fixative polymers include acrylic/acrylate
copolymer, allyl stearate/vinyl acetate (VA) copolymer,
AMP acrylate/diacetoneacrylamide copolymer, butyl ester
of ethylene/maleic anhydride (MA) copolymer, butyl ester
of PVM/MA copolymer, isopropyl ester of PVM/MA copolymer,
15 octylacrylamide/acrylate/butylaminoethyl methacrylate
copolymer, phthalic anhydride/glycerin/glycidyl decanoate
copolymer, polybutylene terephthalate, polyethylacrylate,
polyethylene, polyvinyl acetate, polyvinyl butyral,
polyvinyl methyl ether, polyvinylprolidinone (PVP),
20 PVP/VA, PVP/dimethylaminoethylmethacrylate copolymer,
PVP/eicosene copolymer, PVP/ethyl
methacrylate/methacrylic acid copolymer, PVP/hexadecene
copolymer, PVP/VA/itaconic acid copolymer, sodium
acrylate/vinyl alcohol copolymer, starch
25 diethylaminoethyl ether, stearylvinyl ether/maleic
anhydride copolymer, VA/crotonate copolymer, VA/crotonic
acid copolymer, VA/crotonic
acid/methacryloxybenzophenone-1 copolymer, VA/crotonic
acid/vinyl neodecanoate copolymer, and the like.

30 The hair styling gels of the present invention are
prepared by dissolving the anionic polymer in water or a
water/alcohol mixture, with heating if necessary. An

WO 02/083089

PCT/US02/08620

12
aqueous solution of the viscosity enhancer and any
optional ingredients are then added and the mixture is
stirred to provide the gel or glaze.

When the hair fixative composition is in the form of
5 a hair spray or mousse, it additionally contains up to 50
weight percent of one or more propellants. Typical
propellants include ethers, compressed gases, halogenated
hydrocarbons and hydrocarbons including, dimethyl ether,
carbon dioxide, nitrogen, nitrous oxide and volatile
10 hydrocarbons, such as butane, isobutane, propane, and the
like.

The foregoing may be better understood by reference
to the following examples, which are presented for
purposes of illustration and are not intended to limit
15 the scope of this invention.

Example 1

Preparation of a representative acrylic acid/2-
acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt
20 copolymer.

To a 1.5-liter resin reactor equipped with stirrer,
temperature controller, and water cooled condenser is
added 1690.19 g of deionized water, 229.01 g of a 58%
solution of the sodium salt of 2-acrylamido-2-methyl-1-
25 propanesulfonic acid (AMPS), 80.00 g of acrylic acid and
0.20 g of EDTA. The resulting solution is sparged with
1L/min. of nitrogen, heated to 72 °C and 0.10 g of sodium
bisulfite and 0.50 g of 2,2' azobis(N,N' 2-
amidinopropane) dihydrochloride (V-50, Wako Chemicals,
30 Richmond, VA, USA) are added. Polymerization begins
within 5 minutes and after 10 minutes, the solution
becomes viscous and the temperature of the reaction rises

WO 02/083089

PCT/US02/08620

13
 to 80 °C. The reaction is continued for a total of 16 hours at 78-82 °C. The resulting 10% polymer solution has a Brookfield viscosity of 1000 cps at 25 °C and contains a 60/40 w/w copolymer of acrylic acid/AMPS with an 5 intrinsic viscosity of 2.8 dL/g in 1.0 molar NaNO₃.

The properties of representative acrylic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt (AA/AMPS) copolymers are summarized in Table 1.

10 Table 1
 Properties of Representative AA/AMPS Copolymers

| Anionic Polymer | AA/AMPS (wt/wt) | AA/AMPS (mol/mol) | RSV @1.0% (dL/g) | IV (dL/g) | VISC (cps) |
|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|-----------|------------|
| 1 | 60/40 | 80/20 | 3.0 | 2.8 | 1000 |
| 2 | 40/60 | 66/34 | | 2.8 | 1000 |
| 3 | 60/40 | 81/19 | | 2.0 | 487.5 |
| 4 | 90/10 | 90/10 | | 3.6 | 7040 |
| 5 | 60/40 | 81/19 | | 8.0 | 63300 |
| 6 | 60/40 | 81/19 | | 1.9 | 19250 |

Example 2

15 Preparation of a representative methacrylic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid copolymer.

To a 1.5-liter resin reactor equipped with stirrer, temperature controller, and water cooled condenser is added 939.21 g of deionized water, 191.92 g of a 58% 20 solution of the sodium salt of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS), 99.50 g of methacrylic acid, 92.00 g of a 50% solution of sodium hydroxide (to adjust the reaction mixture to pH=7.0) and 0.20 g of EDTA. The resulting solution is sparged with 1L/min. of nitrogen, 25 heated to 45 °C and 0.50 g of V-50 is added.

Polymerization begins within 15 minutes and after 60

WO 02/083089

PCT/US02/08620

14
 minutes, the solution becomes viscous and the temperature of the reaction rises to 50 °C. The reaction is continued for 18 hours at 48-52 °C. The reaction mixture is then heated to 80 °C and maintained at 78-82 °C for 24 5 hours. The resulting polymer solution has a Brookfield viscosity of 43200 cps at 25 °C and contains 15% of a 49/51 w/w (70/30 M/M) copolymer of methacrylic acid/AMPS with an intrinsic viscosity of 4.28 dL/gm in 1.0 molar NaNO₃.

10 The properties of representative methacrylic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt (MAA/AMPS) copolymers are summarized in Table 2.

Table 2
 15 Properties of Representative MAA/AMPS Copolymers

| Anionic Polymer | MAA/AMPS (wt/w) | MAA/AMPS (mol/mol) | RSV @1.0% (dL/g) | IV (dL/g) | VISC (cps) |
|-----------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------|------------|
| 7 | 62.5/37.5 | 80 / 20 | 8.2 | 4.3 | 61300 |
| 8 | 79 / 21 | 90 / 10 | 5.4 | 3.1 | 24375 |
| 9 | 49 / 51 | 70 / 30 | 9.1 | 4.3 | 43200 |
| 10 | 38.4/61.6 | 60 / 40 | 6.8 | 3.6 | 32500 |
| 11 | 29.4/70.6 | 50 / 50 | 7.0 | 3.6 | 31750 |
| 12 | 29.4/70.6 | 50 / 50 | 5.1 | 3.1 | 15100 |
| 13 | 21.7/78.3 | 40 / 60 | 4.3 | 2.9 | 9420 |
| 14 | 15.3/84.7 | 30 / 70 | 3.8 | 2.5 | 6470 |
| 15 | 9.4 /90.6 | 20 / 80 | 3.9 | 2.5 | 8150 |

Example 3

Preparation of a representative acrylamide/2-acrylamido-20 2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt copolymer.

Into a 1.5-liter resin reactor equipped with stirrer, temperature controller, and water cooled condenser is added 225.07 g of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt (Na-AMPS) (58% solids),

WO 02/083089

PCT/US02/08620

191.61 g of acrylamide (49.3% solids), 1080.70 g of deionized water, 0.50 g of a 40% solution of EDTA and 0.50 g of sodium hypophosphite. Once the monomer solution has been added, the beaker is rinsed with 600g 5 of deionized water and the rinse is added to the reactor. The reaction mixture is stirred and heated to 45 °C. Once at 45 °C, 1.13g of a 10% wt solution of 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride (VA-044, Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA) initiator (500 ppm 10 based on monomer) is added and the reaction mixture is purged with nitrogen at approximately 1L/min. After several minutes the reaction mixture becomes viscous. After approximately eight hours, the reaction mixture is cooled to room temperature and the contents are 15 discharged. The polymer has an IV of about 2.5 dL/g and a Brookfield viscosity of about 5700 cps (15% polymer solution).

Example 4

20 Styling gel formulation.

A representative hair styling gel formulation is shown in Table 3.

16
 Table 3
 Representative Hair Styling Gel Formulation

| | <u>Component</u> | <u>Weight Percent</u> |
|----|---|-----------------------|
| 5 | Water | 96.11 |
| | Anionic Polymer | 1.0% (solid) |
| | Carbomer resin | 0.5 |
| | Propylene Glycol | 1.0 |
| | Benzophenon-4 | 0.1 |
| 10 | Methylparaben | 0.5 |
| | Propylparaben | 0.04 |
| | Triethanolamine (99%) | 0.5 |
| | Oleth 20 | 0.2 |
| | Disodium EDTA | 0.05 |
| 15 | <p>The gel is prepared by dispersing carbomer resin (Carbopol® 980, BF Goodrich, Brecksville, OH) in one/half of the total volume of water with stirring for three hours. A solution of methylparaben (Nipagin®, NIPA Inc.,</p> | |
| 20 | <p>Wilmington, DE) and propylparaben (Nipasol®, NIPA Inc., Wilmington, DE) in propylene glycol is added to the carbomer dispersion, followed by Benzophenon-4 (ESCALOL® 577, ISP Van Dyk, Belleville, NJ), Oleth 20 (Ameroxol® OE-20, Amerchol Corp., Edison, NJ) and disodium EDTA</p> | |
| 25 | <p>(Versene®, Dow Chemical, Midland, MI). Triethanolamine is then added to form a gel. Finally, a solution of the anionic polymer in the remaining water is added slowly to the gel and the pH is adjusted to about 6.5 with citric acid or sodium hydroxide.</p> | |
| 30 | <p>Example 5 Representative styling gel hair styling glaze formulation.</p> | |
| 35 | <p>A representative hair styling glaze formulation is shown in Table 4.</p> | |

WO 02/083089

PCT/US02/08620

17
Table 4

Representative Glaze Formulation

| | <u>Component</u> | <u>Weight Percent</u> |
|----|-----------------------|-----------------------|
| 5 | Anionic Polymer | 1.0 |
| | Water | 97.9 |
| | Hydroxyethylcellulose | 0.7 |
| 10 | Alkylquat | 0.3 |
| | preservatives | 0.1 |

10 The glaze is prepared by agitating a solution of hydroxyethylcellulose (Natrosol HHR, Hercules Inc., Wilmington, DE) in one half of the volume of water with agitation for 4 hours. Alkylquat (Incroquat 26, Croda Inc., Parsippany, NJ) is added to the solution followed by a solution of the anionic polymer in the remaining water. The pH of the glaze is adjusted to about 6.5 with citric acid or sodium hydroxide.

20 Example 6

Representative styling cream formulation.

25 A representative hair styling cream formulation is shown in Table 5.

Table 5

Representative styling cream formulation

| | <u>Component</u> | <u>Weight Percent</u> |
|----|--|-----------------------|
| 30 | Deionized Water | 96.67 |
| | Sodium Acrylates copolymer/ glycine soja/PPG-1, 50% | 1.21 (solid) |
| | Anionic polymer | 0.4 (solid) |
| | Cyclomethicone | 1.56 |
| 35 | Methyldibromo Glutarolnitrile | 0.16 |

WO 02/083089

PCT/US02/08620

¹⁸

The styling cream is prepared by adding the sodium acrylates copolymer thickener (Salcare® AST, Ciba Specialty Chemicals, Highpoint, NC) to water (60% of the formulation) and mixing at 300 rpm until the mixture thickens and then for 30 minutes at 500 rpm. In a separate beaker, the anionic polymer is diluted with the remaining water and mixed for easier addition. Cyclomethicone (Dow Corning® 245 fluid, Dow Corning, Midland, MI), methyldibromo glutarolnitrile with 80% phenoxyethanol (Merguard® 1200, ONDEO Naico, Naperville, IL), preservative and the anionic polymer solution are then added and the pH of the mixture is adjusted to about 7 with citric acid or NaOH.

15 Example 7

Preparation of hair tresses for testing.

Six inch long, bleached, and hand made hair tresses are available from DeMeo Brothers Inc., New York, NY).

The tresses are prepared for testing by cutting 1/8" width of hair from the pretabbed hair tress (0.4 g for each tress). The hair tress is wetted with water and then 0.3 g of sodium laureth sulfate is massaged onto the hair tress from top to bottom for 1 minute. The hair tress is then rinsed under 40 ± 2 °C tap water for 1 minute. The washed hair tresses are soaked in deionized water overnight.

Example 8

Curl retention using an aqueous anionic polymer solution.

30 Clean hair tresses, prepared as in Example 7, are immersed in a 0.5 weight percent aqueous polymer solution for 2 minutes. The excess solution is squeezed from the

WO 02/083089

PCT/US02/08620

19
tress with gloved fingers. Each tress is combed to
detangle with the wide end of Sally Styling Combs, then
the hair is rolled onto a roller (11/16" in diameter).
The hair rolls are placed in a 50% relative humidity room
5 overnight. The next day, the hair is unwound from each
roller and the curled hair is placed in a 90% relative
humidity chamber. The length of the curl (fall-out) is
measured every 15 minutes for 2 hours and curl retention
is calculated by the following equation:

10

$$\% \text{ Curl Retention} = \frac{(L - L_t)}{(L - L_0)} \times 100$$

Equation 1: Curl Retention

15 Calculation

Where L = Length of hair tress fully extended

L_0 = Length of hair tress at beginning of

20 experiment

L_t = length of hair tress at time of

measurement

25 The results (average of 6 tests) for curl retention
of a representative anionic polymer are shown in Table 6.

WO 02/083089

PCT/US02/08620

20
Table 6

Curl Retention Test for Aqueous Anionic Polymer Solution

| 5 | Time (min) | Percent Curl Retention | |
|----|------------|------------------------|-----------|
| | | Control | Polymer 9 |
| | 15 | 70.3 | 98.8 |
| | 30 | 54.1 | 96.3 |
| | 45 | 47.5 | 93.0 |
| | 60 | 45.0 | 92.2 |
| 10 | 75 | 43.8 | 89.8 |
| | 90 | 41.8 | 88.5 |
| | 105 | 41.0 | 87.7 |
| | 120 | 40.6 | 87.7 |

15 The curl retention test results shown in Table 6 show that the anionic polymers of this invention have substantial holding power, even in a high humidity environment (87% curl retention after 2 hours at 90 percent relative humidity).

20

Example 9

Curl retention for styling gel containing a representative anionic polymer.

To a 2 g washed hair tress is evenly applied 0.5
25 gram of the styling gel formulation of Example 4. The hair tress is dried using a hair dryer at 65 °C for 5 minutes. The hair is rolled onto a roller and the hair roller is placed in a 50% humidity room for 2 hours. The hair is then unrolled from the roller and the curl
30 retention is measured as in Example 8. The results are summarized in Table 7.

21
Table 7

Curl Retention of Styling Gel containing Anionic Polymer

| 5 | Time (min) | Percent Curl Retention | |
|----|------------|------------------------|-----------|
| | | Control | Polymer 9 |
| | 15 | 71.3 | 93.9 |
| | 30 | 41.7 | 90.2 |
| | 45 | 39.1 | 86.2 |
| | 60 | 36.5 | 83.7 |
| 10 | 75 | 33.9 | 83.7 |
| | 90 | 32.6 | 82.9 |
| | 105 | 32.2 | 81.3 |
| | 120 | 29.6 | 80.5 |

15 As shown in Table 7, a styling gel composition according to this invention has substantial holding power.

Example 10

20 Curl retention for styling glaze containing a representative anionic polymer.

To a 2 g washed hair tress is evenly applied 0.5 g of the styling glaze formulation of Example 5. The hair tress is dried using a hair dryer at 65 °C for 5 minutes.

25 The hair is rolled onto a roller and the hair roller is placed in a 50% humidity room for 2 hours. The hair is then unrolled from the roller and the curl retention is measured as in Example 6. The results are summarized in Table 7.

30

22
Table 8Curl Retention of Styling Glaze containing Anionic
Polymer

| 5 | Percent Curl Retention | Control | Polymer 9 |
|------------|------------------------|---------|-----------|
| Time (min) | | | |
| 15 | 70.5 | 96.2 | |
| 30 | 61.5 | 88.7 | |
| 45 | 58.9 | 86.2 | |
| 10 | 58.3 | 82.8 | |
| 75 | 57.0 | 79.9 | |
| 90 | 53.8 | 79.5 | |
| 105 | 52.5 | 77.8 | |
| 120 | 51.3 | 77.4 | |

15 As shown in Table 8, a hair styling glaze containing the anionic polymer of this invention exhibits also exhibits substantial curl retention.

20 Example 11

Curl memory for styling cream containing a representative anionic polymer.

25 A 2 g, 6 inch washed hair tress is combed 10 times (Sally comb, large tooth part) to detangle, and 1 g of styling cream is applied to the hair tress. The hair tress is dried for 1.5 hours at room temperature at 30 % relative humidity. A curling iron (Conair Instant Heat) at setting 20, 1 inch barrel is then used to curl each tress. After counting to 30, the curl is released and 30 allowed to cool for five minutes at 50% relative humidity. The fall-out length is recorded after 5 and 30 minutes. The shorter the fall-out length of hair curl the better the curl memory. Duplicate hair tresses are tested. The results are summarized in Table 9.

23
Table 9

Curl memory Test of Styling Cream containing anionic polymer

| Time (min) | Fall-Out Length (inches) | |
|------------|--------------------------|-----------------|
| | Control (no polymer) | Anionic Polymer |
| 5 | 3.06 | 2.25 |
| 30 | 3.88 | 2.44 |

5

As shown in Table 9, a hair styling cream containing the anionic polymer of this invention exhibits high curl memory.

10 Example 12

Wash off panel assessment.

The ease of removal of the hair fixative composition of this invention from hair is evaluated using blind wash off panel testing. The test is subjective because the results reflect the opinions and perceptions of the panelists. The results do, however, provide an excellent way of determining how a consumer will perceive the properties of a product on the hair.

In this test, excess water is squeezed from a washed hair tress and 0.5 g of the styling gel of Example 4 is evenly applied to the hair. Each hair tress is dried using a hair dryer at 65 °C for 5 minutes and then placed in a 50 percent relative humidity room for 3 hours. The hair tresses are then soaked in 12% sodium laureth sulfate solution for 15 minutes, rinsed under deionized water for 1 minute and then soaked twice in deionized water for 10 minutes. The excess water is then squeezed from the hair tress. The hair tress is evaluated by holding the tress in one hand and using the other hand to touch the hair up

WO 02/083089

PCT/US02/08620

24

and down to feel the slipperiness of the hair. The hair is then combed five times to remove all the tangles and the tress is combed twice with the fine end of the Sally comb to evaluate the ease of the combing. The 5 slipperiness and ease of combing is rated on the following scale.

| <u>Hair Slipperiness</u> | | <u>Combing</u> |
|--------------------------|-----------------------|---------------------|
| 5 | = Very slippery | 5 = Very easy |
| 4 | = Slippery | 4 = Easy |
| 3 | = Moderately slippery | 3 = Moderately easy |
| 2 | = Slightly slippery | 2 = Slightly easy |
| 1 | = Not slippery | 1 = Not easy |

15 The results are summarized in Table 10.

Table 10
Panel Testing of a Styling Gel containing a
Representative Anionic Polymer for Hair Slipperiness and
20 Ease of Combing

| <u>Polymer</u> | <u>Slippery Feel</u> | <u>Combing</u> |
|----------------|----------------------|----------------|
| None | 2 | 1.5 |
| Polymer 9 | 2.7 | 2.4 |

The results of the panel test indicate that the hair fixative compositions of this invention are easily washed 25 from the hair, and further impart a feeling of wet slip, silkiness and enhanced dry combability to the hair.

Example 13
Compatibility of representative anionic polymers with
30 additional hair fixatives.
The anionic polymer of this invention is compatible with most commonly used hair fixatives. The following

WO 02/083089

PCT/US02/08620

25
 tables show styling aid formulations having a combination
 of anionic polymer with poly(vinylpyrrolidone) and
 poly(vinylpyrrolidone/vinyl acetate) copolymer. The
 formulations described in Tables 11 and 12 are prepared
 5 as described in Examples 4 and 6, respectively. The
 styling gel and cream show no separation after 2 weeks.

Table 11
 Representative Hair Styling Gel Formulation containing PVP
 10 and anionic polymer

| <u>Component</u> | <u>Weight Percent</u> |
|----------------------------------|-----------------------|
| Deionized Water | 96.11 |
| Carbomer 980 Resin (BF Goodrich) | 0.5 |
| 15 Poly(vinylpyrrolidone) | 0.25 (solid) |
| Polymer 9 | 0.75 (solid) |
| Propylene Glycol | 1.0 |
| Benzophenone-4 | 0.1 |
| 20 Methylparaben | 0.5 |
| Propylparaben | 0.04 |
| Triethyanolamine(99%) | 0.5 |
| Oleth 20 | 0.2 |
| Disodium EDTA | 0.05 |

25 Table 12
 Representative Hair Styling Cream containing PVP/VA and
 anionic polymer

| <u>Component</u> | <u>Weight Percent</u> |
|--|-----------------------|
| 30 Deionized Water | 96.47 |
| Sodium Acrylates copolymer/ glycine soja/PPG-1, 50% (active) | 1.21 |
| 35 Poly(vinylpyrrolidone/vinyl acetate) 0.2 (solid) | 0.4 (solid) |
| Polymer 9 | 1.56 |
| Cyclomethicone | |
| Methyldibromo Glutarolnitrile | |
| 0.16 | |

40

WO 02/083089

PCT/US02/08620

26

Various changes and modifications to the presently preferred embodiments described herein will be apparent to those skilled in the art. Such changes and modifications can be made without departing from the spirit and scope of the present invention and without diminishing its attendant advantages. It is therefore intended that such changes and modifications be covered by the appended claims.

WO 02/083089

PCT/US02/08620

27
CLAIMS

1. A cosmetically acceptable hair fixative composition comprising from about 0.1 to about 10 weight percent, based on polymer solids, of an anionic polymer, wherein the anionic polymer is composed of from about 10 to about 80 mole percent of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid or a base addition salt thereof and from about 90 to about 20 mole percent of one or more anionic or nonionic monomers.

2. The hair fixative composition of claim 1 wherein the anionic or nonionic monomers are selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, acrylamide, methacrylamide and styrene sulfonic acid.

3. The hair fixative composition of claim 1 wherein the anionic polymer has a molecular weight of from about 20,000 to about 5,000,000 g/mol.

4. The hair fixative composition of claim 1 wherein the anionic polymer is methacrylic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt copolymer or acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt copolymer.

5. The hair fixative composition of claim 1 wherein the hair fixative composition is selected from the group consisting of hair spray, styling gel, styling glaze, spray foam, styling cream, styling wax, styling lotion, liquid foam and mousse.

6. The hair fixative composition of claim 5 comprising from about 0.5 to about 5 weight percent, based on polymer solids, of the anionic polymer.

WO 02/083089

PCT/US02/08620

28

7. The hair fixative composition of claim 6
wherein the anionic polymer is methacrylic acid/2-
acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt
copolymer or acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-

5 propanesulfonic acid sodium salt copolymer.

8. The hair fixative composition of claim 7
selected from the group consisting of gels, glazes and
creams.

9. The hair fixative composition of claim 1
10 further comprising one or more additional hair fixative
polymers.

10. A method of setting hair comprising
a) applying to the hair an effective setting
amount of the hair fixative composition of claim 1; and
15 b) placing the hair in the desired configuration.

11. The method of claim 9 wherein the hair is wet
or damp.

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US02/08620 |
|--|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| IPC(7): A61K 7/11 US CL.: 429/70.11, 70.16, 46, 47 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) | | |
| U.S. : 429/70.11, 70.16, 46, 47 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE, REGISTRY, HCAPLUS | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | Database CAPLUS, DN 126:122299, EHLERT et al., Hair styling compositions containing anionic homopolymer and anionic/nonionic copolymer, abstract of DE 19523596, 01 January 1997, see entire document. | 1-11 |
| Y | US 5,413,775 A (HATFIELD et al) 09 May 1995, especially, col. 2, lines 36-68; col. 3, lines 1-31 and examples, see entire document. | 1-11 |
| Y | US 4,065,422 A (LUNDMARK et al) 27 December 1977, especially example 1 and col. 5, lines 29-53, see entire document. | 1-11 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or prior to date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search 01 AUGUST 2002 | Date of mailing of the international search report 05 SEP 2002 | |
| Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Faxsimile No. (703) 305-8290 | <p>Authorized officer <i>Valerie Bell-Harrison</i> SABINA QAZI</p> <p>Telephone No. (703) 305-1235</p> | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)*

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US08/08620 |
|---|---|---|
| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | US 5,620,688 A (TONG et al) 15 APRIL 1997, see the entire document especially, col. 3, lines 25-44, and col. 4, lines 4-47 and col. 7, lines 14-39. | 1-11 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)★

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,ZM,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,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100108800

弁理士 星野 哲郎

(72)発明者 ヘッセフォート, イン, ズイー.

アメリカ合衆国, 60565 イリノイ州, ネイパーウィル, デニソン ロード 1815

(72)発明者 ベツ, ダグラス, イー.

アメリカ合衆国, 60555 イリノイ州, ワレンヴィル, サンシェット ドライヴ 251 2エス.

(72)発明者 カールソン, ワイン, ダブリュ.

アメリカ合衆国, 60510 イリノイ州, バタヴィア, スプリング グリーン ウェイ 020 38ダブリュ.

F ターム(参考) 4C083 AB032 AC122 AC172 AC212 AC302 AC482 AC532 AC542 AC791 AC792

AD072 AD092 AD172 AD282 AD572 CC32 DD08 DD22 DD27 DD31

DD41 EE06 EE25 EE28 FF01