

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : A61K 7/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/01079 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Januar 1994 (20.01.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01719 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1993 (03.07.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 23 066.7 14. Juli 1992 (14.07.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BLANKENBURG, Rainer [DE/DE]; Bruesseler Ring 45, D-6700 Ludwigshafen (DE). SCHADE, Christian [DE/DE]; Georg-Herwegh-Strasse 22, D-6700 Ludwigshafen (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsch Ring 2c, D-6710 Frankenthal (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
(54) Title: HAIR TREATMENT AGENT CONTAINING COPOLYMERS AS FILM FORMER (54) Bezeichnung: HAARBEHANDLUNGSMITTEL, DIE ALS FILMBILDNER COPOLYMERISATE ENTHALTEN (57) Abstract Hair treatment agents which contain copolymers as film formers which are obtainable by copolymerising: a) 30 to 80 wt % of an acrylic or methacrylic acid ester which, as a homopolymer, has a glass transition temperature of over 20 °C, or of mixtures of acrylic and methacrylic esters which, on copolymerisation, give copolymers with a glass transition temperature of over 20 °C; b) 5 to 25 wt % of acrylic acid, methacrylic acid or their mixtures, and c) 10 to 45 wt % of N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam or their mixtures, in the presence of polymerisation initiators forming radicals according to the precipitation polymerisation process, and the use of the copolymers thus obtainable as film formers in hair treatment agents. (57) Zusammenfassung Haarbehandlungsmittel, die als Filmbildner Copolymerisate enthalten, die durch Copolymerisieren von: a) 30 bis 80 Gew.-% eines Acryl- oder Methacrylsäureesters, der jeweils als Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 20 °C aufweist oder von Gemischen aus Acryl- und Methacrylestern, die bei der Copolymerisation Copolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 20 °C ergeben; b) 5 bis 25 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Mischungen und c) 10 bis 45 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam oder deren Mischungen, in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation erhältlich sind und die Verwendung der so erhältlichen Copolymerisate als Filmbildner in Haarbehandlungsmitteln.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Haarbehandlungsmittel, die als Filmbildner Copolymerisate enthalten

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Haarbehandlungsmittel, die als Filmbildner Copolymerisate aus (Meth)acrylsäureestern, (Meth)acrylsäure und Vinylactamen enthalten und die Verwendung dieser Copolymerisate
10 in Haarbehandlungsmitteln.

Aus der US-A-3 405 084 sind neutralisierte Terpolymerisate bekannt, die 25 bis 75 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 20 bis 70 Gew.-% eines C₁-C₁₀-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure und 3
15 bis 25 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten. Die neutralisierten Copolymerisate werden in Haar-sprayformulierungen verwendet. Die Terpolymerisate werden nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation hergestellt. Gemäß den Angaben in den Beispielen wird als Lösungsmittel wasserfreier Al-
20 kohol verwendet.

Aus der EP-B-0 257 444 sind Terpolymerisate bekannt, die durch radikalische Polymerisation von 20 bis 50 Gew.-% Vinylpyrrolidon, 40 bis 70 Gew.-% tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat
25 und 2 bis 15 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure erhältlich sind. Die Terpolymerisate haben K-Werte von 10 bis 60 (bestimmt in 2 gew.-%iger Lösung der Terpolymerisate in der Säureform in Ethanol bei 25°C). Gemäß den Angaben in der Patentschrift werden die Terpolymerisate nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation
30 hergestellt. Sie werden als Filmbildner in Haarbehandlungsmitteln verwendet.

Aus der DE-A-4 031 912 sind Terpolymerisate bekannt, die durch radikalische Polymerisation von 10 bis 24 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 46 bis 74 Gew.-% tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat und 16 bis 30 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure erhältlich sind. Die Terpolymerisate haben in der Säureform K-Werte (bestimmt nach Fikentscher in 1 gew.-%iger Lösung in Ethanol bei 25°C) von 25 bis 65. Gemäß den Angaben in den Beispielen werden
40 die Terpolymerisate nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation in Ethanol hergestellt. Die Carboxylgruppen der Terpolymerisate können gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit organischen Aminen, Ammoniak und/oder Alkalimetallbasen neutralisiert sein. Die Terpolymerisate werden als Filmbildner in Haarfestigungsmitteln
45 verwendet.

2

Aus der US-A-4 595 737 sind wasserlösliche Terpolymerisate bekannt, die

- 5 a) 10 bis 35 Gew.-% eines N-Vinyllactams oder eines N-Vinylcarbonsäureamids,
- b) 5 bis 20 Gew.-% Acrylsäure oder eines Salzes der Acrylsäure und
- 10 c) 80 bis 50 Gew.-% eines C₁-C₄-Alkylvinylethers

einpolymerisiert enthalten. Die Terpolymerisate können sowohl nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation als auch nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation hergestellt werden. Die

15 Terpolymerisate werden als Klebstoff-Rohstoffe oder in Form von wäßrigen Lösungen als Klebstoff verwendet.

Aus der WO-A-91/00302 ist ein Verfahren zur Herstellung von Terpolymerisaten aus

20

- a) 20 bis 90 Gew.-% eines Vinyllactams,
- b) 1 bis 55 Gew.-% einer polymerisierbaren Carbonsäure und
- 25 c) 1 bis 25 Gew.-% eines hydrophoben Monomeren

nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation in aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren bekannt. Die so erhältlichen Terpolymerisate sind gemäß den Anga-

30 ben in der Patentanmeldung für eine Reihe unterschiedlichster Anwendungen einsetzbar. Aufgrund der Zusammensetzung kommen sie nicht für das Gebiet der Haarpflegeanwendungen in Betracht.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten

35 für den Einsatz in Haarbehandlungsmitteln erfolgt die Polymerisation vorzugsweise in Alkoholen, insbesondere in Ethanol. Dabei kommt es durch sauer katalysierte Addition des Alkohols an die Doppelbindung des N-Vinylpyrrolidons (vgl. Encyclopedia for Chem. Technology, Band 23, S. 963, 1981) zu Ausbeuteverlusten bei der

40 Copolymerisation, Veränderung der Zusammensetzung und damit der Produkteigenschaften der Copolymerisate. Außerdem enthalten die so hergestellten Copolymerisate untragbar hohe Anteile an niedermolekularen Verunreinigungen, die nur mit hohem Aufwand entfernt werden können.

45

3

Aufgabe der Erfindung ist es, für den Einsatz in Haarbehandlungsmitteln Copolymerisate zur Verfügung zu stellen, die die oben angegebenen Mängel nicht aufweisen.

- 5 Die Aufgabe wird gelöst mit Haarbehandlungsmitteln, die als Filmbildner Copolymerisate enthalten, die durch Copolymerisieren von
- (a) 30 bis 80 Gew.-% eines Acryl- oder Methacrylsäureesters, der jeweils als Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur von
10 mehr als 20°C aufweist oder von Gemischen aus Acryl- und Methacrylestern, die bei der Copolymerisation Copolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 20°C ergeben,
- (b) 5 bis 25 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren
15 Mischungen und
- (c) 10 bis 45 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam oder deren Mischungen
- 20 in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren erhältlich sind, und die in Form der freien Carbonsäuregruppen K-Werte (bestimmt nach H. Fikentscher in 2 gew.-%iger Lösung in Ethanol bei 25°C) von 10 bis 80 haben, wenn man die Copolymerisate nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation herstellt.
- 25 Als Monomere der Gruppe (a) kommen solche Acrylsäureester oder Methacrylsäureester in Betracht, die jeweils als Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 20°C aufweisen oder Gemische aus Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern, die bei alleiniger Copolymerisation dieser Monomeren Copolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 20°C ergeben. Die Glasübergangstemperatur T_g wird durch Differentialthermoanalyse (DTA) bestimmt, vgl. B. Vollmert, Grundriß der makromol. Chemie, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1979, Band 4, S. 150. Als Monomere
30 der Gruppe (a) eignen sich vorzugsweise tert.-Butylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Ethylmethacrylat und/oder t-Butylmethacrylat, gegebenenfalls im Gemisch mit Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Stearylacrylat, Methylmethacrylat, Stearylmethacrylat und Laurylmethacrylat.
- 40 Die Monomeren der Gruppe (a) sind in der Monomermischung, die der Copolymerisation unterworfen wird, zu 30 bis 80, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% enthalten.
- 45 Als Monomere der Gruppe (b) werden Acrylsäure, Methacrylsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt. Die Monomeren der Gruppe (b) sind zu 5 bis 25, vorzugsweise 10 bis

20 Gew.-% in der zu polymerisierenden Mischung enthalten. Sie können auch in teilweise oder vollständig mit Alkalimetallbasen, Ammoniak oder Ammoniumbasen neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden, sofern das neutralisierte Monomer
5 noch in dem zur Fällungspolymerisation eingesetzten Lösungsmittel löslich ist.

Als Monomere der Gruppe (c) kommen N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam oder Mischungen aus N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcapro-
10 lactam in beliebigen Mischungsverhältnissen in Betracht. Die Monomeren der Gruppe (c) sind zu 10 bis 45, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% in der zu polymerisierenden Mischung enthalten.

Die Monomermischungen werden in Gegenwart von Radikale bildenden
15 Polymerisationsinitiatoren copolymerisiert. Hierfür können alle diejenigen Initiatoren eingesetzt werden, die auch bei der bekannten Lösungspolymerisation verwendet werden, z.B. Azo- oder Peroxoverbindungen. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Diacylperoxide wie Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid und Dioc-
20 tanoylperoxid oder Perester wie tert.-Butylperpivalat, tert.-Amylperpivalat oder tert.-Butylperneodecanoat sowie Azo-
verbindungen wie Dimethyl-2,2'-azobis(isobutyrat), 2,2'-Azo-
bis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methyl-butyronitril) oder 2,2'-Azobis(2,4-di-methylvaleronitril). Die Initiatoren werden in
25 üblichen Mengen eingesetzt, z.B. 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Erfindungsgemäß werden in Haarbehandlungsmitteln nur solche Copolymerisate verwendet, die durch Copolymerisieren der oben ge-
30 nannten Monomeren der Gruppen (a) bis (c) nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation erhältlich sind. Bei dem Verfahren der Fällungspolymerisation sind die Monomeren weitgehend, das Polymere nicht oder nur geringfügig im eingesetzten Lösemittelsystem löslich. Die bei der Polymerisation entstehenden Copolymerisate
35 fallen im Verlauf der Polymerisation in Form feiner Pulver an. Man kann die Fällungspolymerisation in aromatischen Kohlenwasserstoffen, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 5 bis 12 C-Atomen im Molekül, halogenierten gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern, C₂- bis C₆-Alkylestern der Ameisen-
40 säure oder der Essigsäure oder in Mischungen der genannten Lösemittel durchführen. Geeignete aromatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Toluol oder Xylol. Als halogenierte gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe kommen beispielsweise 1,1,1-Trichlorethan oder Methylenchlorid in Betracht. Geeignete Ether sind
45 beispielsweise tert.-Butylmethylether oder Isobutylmethylether. Die Alkylester der Ameisensäure oder der Essigsäure leiten sich

5

von gesättigten Alkoholen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ab, z.B. Ameisensäureethylester, Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester. Bevorzugt werden als Lösemittel bzw. Verdünnungsmittel bei der Fällungspolymerisation aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 8 C-Atomen im Molekül, die geradkettig oder verzweigt, cyclisch oder dicyclisch sein können. Besonders bevorzugt wird Cyclohexan als Lösemittel eingesetzt. Die Menge an Lösemittel wird so gewählt, daß die Reaktionsmischung während der Polymerisation rührbar bleibt. Der Feststoffgehalt der Mischung liegt nach der Polymerisation vorzugsweise im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%.

Der Polymerisationsmischung können in geringer Menge Wasser, Alkohole, Ketone, Schutzkolloide, Emulgatoren oder größere Mengen einer Base, z.B. Kaliumcarbonat, zugesetzt werden. Das Molekulargewicht der Copolymerisate kann gewünschtenfalls durch Zugabe von Reglern zur Polymerisationsmischung erniedrigt werden. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoverbindungen wie Dodecylmercaptan, Thioethanol oder Thioglykolsäure. Falls Regler mitverwendet werden, beträgt die Einsatzmenge 0,1 bis 5 Gew.-%.

Als Schutzkolloide kommen beispielsweise Polyalkylvinylether mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest in Betracht. Die K-Werte der Polyalkylvinylether betragen 10 bis 200, vorzugsweise 20 bis 100 (gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in Cyclohexanon bei 25°C). Geeignete Polyvinylalkylether sind beispielsweise Polymethylvinylether, Polyethylvinylether, Polypropylvinylether, Polyisopropylvinylether, Poly-n-butylvinylether und Polyisobutylvinylether. Weitere geeignete Schutzkolloide sind Homo- und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, z.B. mit Vinylacetat, Styrol oder 1-Alkenen mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen im Molekül, Acrylsäure-Ethylen-Copolymere oder Siliconöle. Die Schutzkolloide werden, falls sie bei der Copolymerisation angewendet werden, in Mengen von 0,05 bis 4, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren eingesetzt.

Die Polymerisation wird üblicherweise unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Copolymerisation kann auf verschiedene Weisen gesteuert werden. So können beispielsweise alle Komponenten zu Beginn der Reaktion vorgelegt werden. Einzelne oder alle Komponenten können aber auch im Verlauf der Umsetzung in unter Umständen unterschiedlichen Zeiträumen partiell oder vollständig zudosiert werden. Die Temperatur der Reaktionsmischung beträgt während der Polymerisation im allgemeinen 40 bis 160, vorzugsweise 50 bis 120°C. Die Temperatur kann während der Reaktion nach einem Programm unterschiedlich gesteuert werden. Der

Druck im Reaktionsgefäß wird üblicherweise auf Werte von 0,8 bis 5 bar eingestellt. Der Polymerisationsprozeß wird bevorzugt so gesteuert, daß das Polymer in Form eines feinteiligen Pulvers anfällt. Das bei der Copolymerisation erhaltene Pulver wird von den übrigen Bestandteilen der Reaktionsmischung abgetrennt, z.B. abfiltriert oder abzentrifugiert. Das so erhaltene Pulver kann gegebenenfalls weiteren geeigneten Trenn-, Wasch-, Trocknungs- oder Mahlverfahren unterworfen werden. Bei Bedarf kann man das Pulver auch zu Granulaten weiterverarbeiten.

10

Die durch Fällungspolymerisation erhaltenen Copolymerisate werden vorzugsweise in durch organische Amine, Ammoniak und/oder durch Alkalimetallbasen teilweise oder vollständig neutralisierter Form als Filmbildner in Haarbehandlungsmitteln eingesetzt. Die

15 Carboxylgruppen sind dabei zu 5 bis 100, vorzugsweise 70 bis 100 % neutralisiert. Bei der Neutralisation mit Hilfe organischer Amine verwendet man vorzugsweise Alkanolamine aus der Reihe der Mono-, Di- oder Trialkanolamine mit 2 bis 5 C-Atomen im Alkanolrest, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, Mono-, Di- oder Tripropanolamin oder 2-Amino-2-methylpropanol oder Alkandiolamine mit 2
20 bis 4 C-Atomen im Alkandiolrest wie 2-Amino-2-methyl-1,3-propan-diol oder 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, das, ebenso wie 2-Amino-2-methylpropanol und Triisopropanolamin bevorzugt zur Neutralisation eingesetzt wird.

25

Die Neutralisation der Carboxylgruppen der oben beschriebenen Copolymerisate kann auch mit Hilfe von Ammoniak oder basischen Alkalimetallverbindungen wie Alkalimetallhydroxiden, beispielsweise Lithiumhydroxid oder insbesondere Natrium- und Kaliumhydro-
30 xid, Alkalimetallcarbonaten, beispielsweise Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Alkalimetallalkoholaten, z.B. Natriummethylat oder Natriummethylat erfolgen. Man kann auch Mischungen aus organischen Aminen, Ammoniak und basischen Alkalimetallverbindungen einsetzen.

35

Die zumindest partiell neutralisierten Copolymerisate werden als Filmbildner in Haarbehandlungsmitteln verwendet. Haarbehandlungsmittel sind beispielsweise Haarfestigerlösungen, Haarschäume, Haargele oder Frisurenfestiger wie Sprayzubereitungen. Die Haar-
40 festigungsmittel können die durch Fällungspolymerisation erhältlichen Copolymerisate in Mengen von 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% enthalten. Weitere Bestandteile von Haarfestigungsmitteln sind Lösemittel aus der Gruppe Wasser, Aceton, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isopropanol und 1-Methoxypropanol oder
45 Mischungen der genannten Lösemittel. Die Verwendung von Wasser, Ethanol und Isopropanol ist besonders günstig. Die Lösemittel sind üblicherweise in Mengen von 10 bis 99 Gew.-% in Haarbehand-

lungsmitteln enthalten. Außerdem können die Haarbehandlungsmittel ein Treibmittel aus der Gruppe Propan, n-Butan, Isobutan, 2,2-Dimethylpropan, Isopentan und Dimethylether und Gemische der genannten Verbindungen enthalten. Die im Haarbehandlungsmittel enthaltenen Treibmittelmengen können bis zu 90 Gew.-% betragen. Die Haarbehandlungsmittel können daneben weitere übliche Zusätze, wie Parfum, Konservierungsstoffe usw. in den hierfür üblichen Mengen enthalten. Die erfindungsgemäß nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation erhältlichen, in Haarbehandlungsmitteln einzusetzen-
10 den Copolymerisate haben gegenüber den nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation erhältlichen Copolymerisaten eine höhere Reinheit.

Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie,
15 Band 13, Seiten 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in 1 gew.-%iger Lösung in Ethanol bei 25°C an der Säureform der Copolymerisate bestimmt. Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, die Teile sind Gewichtsteile.

20 Beispiel 1

In einem Rührkolben mit Rückflußkühler und 2 Tropftrichtern wurden 500 Teile Cyclohexan, 20 % einer Mischung aus 20 Teilen Vinylpyrrolidon, 70 Teilen tert.-Butylacrylat und 10 Teilen Meth-
25 acrylsäure und 20 % einer Starterlösung aus 0,5 Teilen tert.-Butylperpivalat und 35 Teilen Cyclohexan vorgelegt und auf ca. 65°C aufgeheizt.

Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer leichten Temperaturerhöhung, wurde die restliche Monomerlösung innerhalb von ca.
30 3 Stunden und gleichzeitig die restliche Starterlösung innerhalb von ca. 6 Stunden zugegeben, wobei die Innentemperatur auf ca. 65°C gehalten wurde. Nach dem Ende der Zugabe wurde noch ca. 1 Stunde bei dieser Temperatur nachpolymerisiert, das ausgefallene Polymere nach Abkühlen des Reaktionsansatzes abfiltriert und
35 im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

Die Ausbeute betrug ca. 95 %. Das erhaltene Polymere war ein feines, leichtes, geruchloses Pulver mit einem K-Wert 60 und einem
40 Restmonomergehalt kleiner als 100 ppm. Es wird als Filmbildner in Haarsprays verwendet.

Beispiele 2 - 6

45 Die Terpolymerisate wurden nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren mit 1,1 % tert.-Butylperpivalat als Initiator und 0,7 % Mercaptoethanol als Regler hergestellt. Aus der folgenden Tabelle

ist die Zusammensetzung der Monomermischung, der K-Wert der Terpolymeren und die Ausbeute ersichtlich.

Tabelle

5	Beispiel	Monomere	K-Wert	Ausbeute [%]
	1	20 VP, 70 t-BA, 10 MAS	60,0	77
	2	20 VP, 70 t-BA, 10 MAS	25,0	72
10	3	20 VP, 60 n-BMA, 20 MAS	23,6	72
	4	20 VP, 70 n-BMA, 10 MAS	21,4	57
	5	20 VP, 70 EMA, 10 MAS	33,1	85
	6	20 VCap, 60 n-BMA, 20 MAS	21,4	65

15

Die in der Tabelle verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

- VP: N-Vinylpyrrolidon
 20 t-BA: tert.-Butylacrylat
 MAS: Methacrylsäure
 n-BMA: n-Butylmethacrylat
 EMA: Ethylmethacrylat
 VCap: N-Vinylcaprolactam

25

Der Restmonomergehalt (gesamt) betrug in allen Pulverproben < 0,1 %. Cyclohexan und das Addukt aus Vinylpyrrolidon und Ethanol (Ethoxy-ethylpyrrolidon) lagen in allen Proben unter der Nachweisgrenze (< 50 ppm). Die Elementaranalyse (Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff) entsprach der theoretischen Zusammensetzung.

30

Die Proben 1 - 6 wiesen eine Propan/Butanverträglichkeit von mindestens 70 % auf. Der Wert für die Kohlenwasserstoffverträglichkeit mit einer Propan/n-Butan-Mischung im Gewichtsverhältnis von 40:60 gibt an, wieviel Gew.-% dieses Treibgasgemisches eine Sprayzubereitung, die neben Ethanol als Lösungsmittel 3 Gew.-% des neutralisierten Copolymeren aufweist, maximal enthalten darf, ohne daß bei 0°C eine Trübung auftritt.

40

45

Patentansprüche

1. Haarbehandlungsmittel, die als Filmbildner Copolymerisate
5 enthalten, die durch Copolymerisieren von
 - (a) 30 bis 80 Gew.-% eines Acryl- oder Methacrylsäureesters,
der jeweils als Homopolymerisat eine Glasübergangstempe-
ratur von mehr als 20°C aufweist oder von Gemischen aus
10 Acryl- und Methacrylestern, die bei der Copolymerisation
Copolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur von mehr
als 20°C ergeben,
 - (b) 5 bis 25 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren
15 Mischungen und
 - (c) 10 bis 45 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam
oder deren Mischungen
- 20 in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiato-
ren erhältlich sind, und die in Form der freien Carbonsäure-
gruppen K-Werte (bestimmt nach H. Fikentscher in 1 gew.-%iger
Lösung in Ethanol bei 25°C) von 10 bis 80 haben, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man die Copolymerisate nach dem Verfahren
25 der Fällungspolymerisation herstellt.
2. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß man bei der Copolymerisation als Monomere der
Gruppe (a) tert.-Butylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Butyl-
30 methacrylat und/oder Ethylmethacrylat einsetzt.
3. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Fällungspolymerisation in aromatischen
Kohlenwasserstoffen, gesättigten aliphatischen Kohlenwasser-
35 stoffen mit 5 bis 12 C-Atomen im Molekül, halogenierten ge-
sättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern, C₂- bis
C₆-Alkylestern der Ameisensäure oder der Essigsäure oder in
Mischungen der genannten Lösemittel durchführt.
- 40 4. Verwendung von Copolymerisaten, die erhältlich sind durch Co-
polymerisieren von
 - (a) 30 bis 80 Gew.-% eines Acryl- oder Methacrylsäureesters,
45 der jeweils als Homopolymerisat eine Glasübergangstempe-
ratur von mehr als 20°C aufweist oder von Gemischen aus
Acryl- und Methacrylestern, die bei der Copolymerisation

10

Copolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 20°C ergeben,

5 (b) 5 bis 25 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Mischungen und

(c) 10 bis 45 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam oder deren Mischungen

10 in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation, als Filmbildner in Haarbehandlungsmitteln.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 A61K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO,A,9 100 302 (GAF CHEMICALS CORPORATION) 10 January 1991 cited in the application see the whole document ----	1-4
Y	EP,A,0 257 444 (BASF AG) 2 March 1988 cited in the application see the whole document ----	1-4
Y	EP,A,0 379 082 (BASF AG) 25 July 1990 see the whole document ----	1-4
Y	EP,A,0 480 280 (BASF AG) 15 April 1992 see the whole document ----	1-4
	--- -/--	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 September 1993 (02.09.93)

Date of mailing of the international search report

16 September 1993 (16.09.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 315 021 (BASF AG) 10 May 1989 see the whole document ----	1-4
A	GB,A,2 026 004 (L'OREAL) 30 January 1980 see the whole document ----	1-4
A	WO,A,9 207 011 (ISP INVESTMENTS INC) 30 April 1992 see the whole document ----	1-4
A	WO,A,9 012 041 (GAF CHEMICALS CORPORATION) 18 October 1990 see the whole document ----	1-4
A	EP,A,0 168 684 (BASF AG) 22 January 1986 cited in the application see the whole document -----	1-4

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301719
SA 76290

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9100302	10-01-91	US-A- 5015708	14-05-91
		AU-B- 630714	05-11-92
		AU-A- 5849890	17-01-91
		CA-A- 2019556	26-12-90
		EP-A- 0479856	15-04-92
		JP-T- 4506679	19-11-92
EP-A-0257444	02-03-88	DE-A- 3627970	25-02-88
		CA-A- 1306417	18-08-92
		DE-A- 3773084	24-10-91
		JP-A- 63048315	01-03-88
		US-A- 4767613	30-08-88
EP-A-0379082	25-07-90	DE-A- 3901325	19-07-90
		CA-A- 2007252	18-07-90
EP-A-0480280	15-04-92	DE-A- 4031912	09-04-92
		CA-A- 2052139	09-04-92
		US-A- 5196188	23-03-93
EP-A-0315021	10-05-89	DE-A- 3736996	11-05-89
		DE-A- 3878829	08-04-93
		JP-A- 1149810	12-06-89
		US-A- 4952558	28-08-90
GB-A-2026004	30-01-80	FR-A- 2429013	18-01-80
		FR-A- 2448346	05-09-80
		BE-A- 877151	21-12-79
		CA-A- 1142436	08-03-83
		CH-A- 639844	15-12-83
		DE-A- 2925358	03-01-80
		JP-A- 55002691	10-01-80
		NL-A- 7904864	28-12-79
		US-A- 4272511	09-06-81
WO-A-9207011	30-04-92	US-A- 5073614	17-12-91
		US-A- 5139770	18-08-92
		AU-A- 8305391	20-05-92
WO-A-9012041	18-10-90	CA-A- 2014022	07-10-90

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301719
SA 76290

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

02/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9012041		EP-A- 0467959	29-01-92
		JP-T- 4504870	27-08-92

EP-A-0168684	22-01-86	DE-A- 3423446	02-01-86
		DE-A- 3561064	07-01-88
		JP-A- 61014209	22-01-86
		US-A- 4595737	17-06-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01719

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 A61K7/06		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	A61K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	WO,A,9 100 302 (GAF CHEMICALS CORPORATION) 10. Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-4
Y	EP,A,0 257 444 (BASF AG) 2. März 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-4
Y	EP,A,0 379 082 (BASF AG) 25. Juli 1990 siehe das ganze Dokument	1-4
Y	EP,A,0 480 280 (BASF AG) 15. April 1992 siehe das ganze Dokument	1-4
-/--		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
02. SEPTEMBER 1993		6. 09. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		GAC G.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 315 021 (BASF AG) 10. Mai 1989 siehe das ganze Dokument ----	1-4
A	GB,A,2 026 004 (L'OREAL) 30. Januar 1980 siehe das ganze Dokument ----	1-4
A	WO,A,9 207 011 (ISP INVESTMENTS INC) 30. April 1992 siehe das ganze Dokument ----	1-4
A	WO,A,9 012 041 (GAF CHEMICALS CORPORATION) 18. Oktober 1990 siehe das ganze Dokument ----	1-4
A	EP,A,0 168 684 (BASF AG) 22. Januar 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-4

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301719
SA 76290

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/09/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9100302	10-01-91	US-A- 5015708	14-05-91
		AU-B- 630714	05-11-92
		AU-A- 5849890	17-01-91
		CA-A- 2019556	26-12-90
		EP-A- 0479856	15-04-92
		JP-T- 4506679	19-11-92
EP-A-0257444	02-03-88	DE-A- 3627970	25-02-88
		CA-A- 1306417	18-08-92
		DE-A- 3773084	24-10-91
		JP-A- 63048315	01-03-88
		US-A- 4767613	30-08-88
EP-A-0379082	25-07-90	DE-A- 3901325	19-07-90
		CA-A- 2007252	18-07-90
EP-A-0480280	15-04-92	DE-A- 4031912	09-04-92
		CA-A- 2052139	09-04-92
		US-A- 5196188	23-03-93
EP-A-0315021	10-05-89	DE-A- 3736996	11-05-89
		DE-A- 3878829	08-04-93
		JP-A- 1149810	12-06-89
		US-A- 4952558	28-08-90
GB-A-2026004	30-01-80	FR-A- 2429013	18-01-80
		FR-A- 2448346	05-09-80
		BE-A- 877151	21-12-79
		CA-A- 1142436	08-03-83
		CH-A- 639844	15-12-83
		DE-A- 2925358	03-01-80
		JP-A- 55002691	10-01-80
		NL-A- 7904864	28-12-79
		US-A- 4272511	09-06-81
WO-A-9207011	30-04-92	US-A- 5073614	17-12-91
		US-A- 5139770	18-08-92
		AU-A- 8305391	20-05-92
WO-A-9012041	18-10-90	CA-A- 2014022	07-10-90

EPO FORM P0473

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9301719
SA 76290

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/09/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9012041		EP-A- 0467959	29-01-92
		JP-T- 4504870	27-08-92

EP-A-0168684	22-01-86	DE-A- 3423446	02-01-86
		DE-A- 3561064	07-01-88
		JP-A- 61014209	22-01-86
		US-A- 4595737	17-06-86

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82