

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Dezember 2005 (29.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/123014 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/06, 7/48

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/006401

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juni 2005 (15.06.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004029773.8 21. Juni 2004 (21.06.2004) DE
102005009668.9 28. Februar 2005 (28.02.2005) DE
102005010108.9 2. März 2005 (02.03.2005) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PIEROBON, Marianna [IT/DE]; Sauerbruchstr. 26, 67063 Ludwigshafen (DE). NGUYEN KIM, Son [DE/DE]; Zedernweg 9, 69502 Hemsbach (DE). HÖSSEL, Peter [DE/DE]; Birkenweg 10, 67105 Schifferstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

(54) Title: AQUEOUS PREPARATIONS COMPRISING A WATER-SOLUBLE OR WATER-DISPERSIBLE COPOLYMER WHICH CONTAINS AT LEAST ONE MONOMER HAVING A NITROGEN ATOM

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ZUBEREITUNGEN ENTHALTEND EN WASSERLÖSLICHES ODER WASSERDISPERGIERBARES COPOLYMER, DAS WENIGSTENS EIN MONOMER MIT EINEM STICKSTOFFATOM ENTHALT

(57) Abstract: The invention relates to aqueous preparations which comprise at least one water-soluble or water-dispersible copolymer having cationogen groups, which contains, polymerized into it, at least one monomer having at least one protonizable nitrogen atom and at least one additional monomer that can be copolymerized therewith. The preparations also comprise at least one cosmetically acceptable carrier and have a pH in the range of from pH 4 to pH 6.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Zubereitungen enthaltend wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer mit kationogenen Gruppen, das wenigstens ein Monomer mit wenigstens einem protonierbaren Stickstoffatom und wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält, und wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger, wobei der pH-Wert der wässrigen Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

WO 2005/123014 A1

WÄSSRIGE ZUBEREITUNGEN ENTHALTEND EIN WASSERLÖSLICHES ODER WASSERDISPERGIERBARES COPOLYMER, DAS WENIGSTENS EIN MONOMER MIT EINEM STICKSTOFFATOM ENTHÄLT

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Zubereitungen enthaltend wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer mit kationogenen Gruppen, das wenigstens ein Monomer mit wenigstens einem protonierbaren Stickstoffatom und wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält,
10 und wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger, wobei der pH-Wert der wässrigen Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser wässrigen Zubereitungen und Verfahren zu ihrer Herstellung.

15

Kosmetisch und pharmazeutisch akzeptable wasserlösliche Polymere finden in Kosmetik und Medizin vielfache Anwendung. In Seifen, Cremes und Lotionen beispielsweise dienen sie in der Regel als Formulierungsmittel, z.B. als Verdicker, Schaumstabilisator oder Wasserabsorbens oder auch dazu, die reizende Wirkung anderer Inhaltsstoffe
20 abzumildern oder die dermale Applikation von Wirkstoffen zu verbessern.

Ihre Aufgabe in der Haarkosmetik besteht darin, die Eigenschaften des Haares zu beeinflussen. In der Pharmazie dienen sie beispielsweise als Beschichtungsmittel oder Bindemittel für feste Arzneiformen.

25

Für die Haarkosmetik werden filmbildende Polymere beispielsweise als Conditioner dazu eingesetzt, um die Trocken- und Nasskämmbarkeit, Anfassgefühl, Glanz und Erscheinungsform zu verbessern sowie dem Haar antistatische Eigenschaften zu verleihen. Es ist bekannt, wasserlösliche Polymere mit kationischen Funktionalitäten in
30 Haarkonditioniermitteln einzusetzen, die eine größere Affinität zur strukturell bedingt negativ geladenen Oberfläche des Haares aufweisen und eine elektrostatische Aufladung des Haares verhindern. Struktur und Wirkungsweise verschiedener Haarbehandlungspolymere sind in Cosmetic & Toiletries 103 (1988) 23 beschrieben. Handelsübliche kationische Conditionerpolymere sind z.B. kationische Hydroxyethylcellulose, kationische Polymere auf der Basis von N-Vinylpyrrolidon, z.B. Copolymere aus
35 N-Vinylpyrrolidon und quarterniertem N-Vinylimidazol oder Copolymere aus Acrylamid und Diallyldimethylammoniumchlorid.

Zur Festigung von Haarfrisuren werden beispielsweise Vinylactam-Homo- und Copolymere und Carboxylatgruppen-haltige Polymere eingesetzt. Anforderungen an Haarfestigerharze sind zum Beispiel eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar, Verträglichkeit in der Formulierung, möglichst gerin-

40

ge Klebrigkeit des gebildeten Films und ein angenehmer Griff des damit behandelten Haares.

5 Schwierigkeiten bereitet oft die Bereitstellung von Produkten mit einem komplexen Eigenschaftsprofil. So besteht ein Bedarf an kosmetischen Zubereitungen, die zur Bildung im Wesentlichen glatter, klebfreier Filme befähigt sind, die dem Haar und der Haut gute sensorisch erfassbare Eigenschaften, wie einen angenehmen Griff, verleihen und gleichzeitig eine gute Konditionierwirkung bzw. Festigungswirkung aufweisen.

10 Die EP-A-670 333 beschreibt vernetzte wasserlösliche Polymerdispersionen, die durch Polymerisation eines Monomergemischs, enthaltend wenigstens ein wasserlösliches Monomer, wenigstens einen Vernetzer sowie gegebenenfalls hydrophobe und/oder amphiphile Monomere in Gegenwart eines polymeren Dispergiermittels erhältlich sind. Als wasserlösliche Monomere können neben einer Vielzahl weiterer auch

15 N-Vinylpyrrolidon sowie Monomere mit kationischen/kationisierbaren Gruppen, wie N-Vinylimidazol, eingesetzt werden.

Die EP-A-929 285 lehrt die Verwendung von wasserlöslichen Copolymeren, die Vinylcarbonsäureamid-Einheiten und Vinylimidazol-Einheiten einpolymerisiert enthalten als
20 Bestandteil kosmetischer Mittel.

Die WO 00/27893 beschreibt wässrige Polymerdispersionen auf der Basis von N-Vinylcarbonsäureamiden und gegebenenfalls Comonomeren, wobei neben einer grossen Anzahl weiterer auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol und N-
25 Vinylimidazolderivate genannt werden. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart wenigstens eines polymeren Dispergiermittels.

Die WO 03/92640 betrifft kosmetische Mittel, welche wenigstens ein wasserlösliches Copolymer enthalten, das durch radikalische Copolymerisation von Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid und weiteren damit copolymerisierbaren wasserlöslichen α, β -ethylenisch ungesättigten Verbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart einer wasserlöslichen polymeren Pfropfgrundlage, erhältlich sind.
30

Es besteht nach wie vor Verbesserungsbedarf bei den aus dem Stand der Technik
35 bekannten Zubereitungen für kosmetische und pharmazeutische Anwendungen. Dies gilt insbesondere für Zubereitungen enthaltend Polymere, die neben guten filmbildenden Eigenschaften auch eine Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Produkte zulassen, so dass die z.B. in Form von Mousses, Schäumen oder Gelen formuliert werden können.

40

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine insbesondere für Mousse- und Schaumanwendungen geeignete kosmetische Zubereitung mit verbesserten Festi-

gungseigenschaften zu finden, die sich zudem zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit eignet und sich weiterhin durch gute Auswaschbarkeit, möglichst geringe Klebrigkeit und guten Griff des damit behandelten Haares auszeichnet.

5

Diese Aufgabe wird gelöst durch wässrige Zubereitungen, enthaltend wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer mit kationogenen Gruppen, das wenigstens ein Monomer mit wenigstens einem protonierbaren Stickstoffatom und wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält, sowie wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger, wobei der pH-Wert der wässrigen Zubereitungen einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

10

Gegenstand der Erfindung sind daher wässrige Zubereitungen enthaltend

15

A) wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer A) mit kationogenen Gruppen, das

a) wenigstens ein Monomer mit wenigstens einem protonierbaren Stickstoffatom und

20

b) wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält, und

25

B) wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger, wobei der pH-Wert der wässrigen Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

30

Im Rahmen dieser Erfindung sind protonierbare Stickstoffatome solche Stickstoffatome, die durch Protonierung, bevorzugt mit Hilfe von Säuren, in den kationischen Ladungszustand überführt werden können.

Einstellung des pH Wertes

35

Der pH-Wert ist ein von Sørensen eingeführter Begriff für den negativen dekadischen Logarithmus der Konzentration der Wasserstoff-Ionen $c(\text{H}^+)$ in mol/L in wässriger Lösung.

40

Der pH-Wert von Wasser (neutraler pH-Bereich) beträgt 7,0 bei 22°C. Der pH-Wert ist temperaturabhängig und nimmt zu höheren Temperaturen hin ab. Die Bestimmung des pH-Werts erfolgt über dem Fachmann bekannte potentiometrische Messungen mit pH-Elektroden (Glaselektroden) oder kolorimetrisch mit Indikatorfarbstoffen (pH-Papier, Lackmus-Papier, pH-Stäbchen). Beispiele für Indikatoren sind in Ullmann's Encyclope-

dia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Vol. 17, Seiten 645 bis 655 genannt. Zur Bestimmung des pH-Wertes mit Elektroden können alle kommerziell erhältlichen pH-Messgeräte eingesetzt werden.

- 5 Die Bestimmung des pH-Wertes der erfindungsgemäßen Zubereitungen erfolgt nach einer dem Fachmann vorgenannten bekannten Methode bei Temperaturen von 20 bis 25°C.

10 Erfindungsgemäß weist der pH-Wert der wässrigen Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 auf. Bevorzugt wird dieser pH-Wert durch Zugabe einer Brönsted-Säure eingestellt. Bevorzugte Brönsted-Säuren sind wasserlösliche organische und anorganische Säuren.

15 Als mögliche organische Säuren seien ein- und mehrwertige, gegebenenfalls substituierte aliphatische und aromatische Carbonsäuren, ein- und mehrwertige, gegebenenfalls substituierte aliphatische und aromatische Sulfonsäuren oder ein- und mehrwertige, gegebenenfalls substituierte aliphatische und aromatische Phosphonsäuren.

20 Bevorzugte organische Säuren sind Hydroxycarbonsäuren, d.h. Derivate der Carbonsäuren, bei denen ein oder mehrere H-Atome durch Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Als Beispiele für Hydroxycarbonsäuren seien Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure genannt.

25 Bevorzugt wird demnach der pH Wert der Zubereitungen durch Zugabe einer Hydroxysäure eingestellt, wobei Milchsäure besonders bevorzugt ist.

Als bevorzugte anorganische Säuren seien Phosphorsäure, phosphorige Säure, Schwefelsäure, schweflige Säure und Salzsäure genannt.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der pH Wert der wässrigen Zubereitungen einen Wert von mindestens 4.5, bevorzugt 5, besonders bevorzugt 5.2, insbesondere 5.4 und einen Wert von höchstens 6, bevorzugt 5.8, insbesondere 5.6 auf. Erfindungsgemäß kann der pH-Wert bevorzugt aber auch Werte von 5.1, 5.3, 5.5, 5.7 oder 5.9 aufweisen.

35

Die Einstellung des pH-Wertes der Zubereitungen erfolgt gemäß der Erfindung bevorzugt zu einem Zeitpunkt, zu dem die Herstellung der Komponente A, also die Polymerisation, abgeschlossen ist.

40

Die Herstellung der Komponente A gilt als abgeschlossen, wenn der Gehalt der Zubereitung an nicht umgesetzten Monomeren weniger als 5, bevorzugt weniger als 2, be-

sonders bevorzugt weniger als 0.1, ganz besonders bevorzugt weniger als 0.05, bezogen auf die Gesamtmasse von Komponente A, beträgt.

5 Erfindungsgemäß kann die Einstellung des pH Wertes der Zubereitungen zu jedem Zeitpunkt nach abgeschlossener Herstellung der Komponente A erfolgen.

Zusätzlich zur erfindungsgemäßen Einstellung des pH-Wertes der wässrigen Zubereitung nach abgeschlossener Herstellung der Komponente A auch die pH-Werte der Monomerlösungen vor oder während der Herstellung der Komponente A auf Werte im Bereich von pH 6 bis pH 7 eingestellt werden.

15 Es kann demnach auch von Vorteil sein, die pH-Werte der Monomer-Zuläufe vor oder während der Polymerisation auf einen Wert im Bereich von pH 6 bis pH 7 einzustellen und den pH-Wert der wässrigen Zubereitung nach abgeschlossener Polymerisation erfindungsgemäß auf einen Wert von pH 4 bis pH 6 einzustellen.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung des pH Wertes auf einen Wert im Bereich von 4 bis 6 nach abgeschlossener Herstellung von Komponente A) vorgenommen wird.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der pH-Wert der Zubereitung dann eingestellt, wenn die Zubereitung bereits in ihrer Anwendungsform, beispielsweise als Gel-, Schaum-, Spray-, Salben-, Creme-, Emulsions-, Suspensions-, Lotions-, Milch- oder Pastenzubereitungen vorliegt.

30 Erfindungsgemäß erfolgt also die Einstellung des pH Wertes bevorzugt an kosmetisch akzeptablen Gel-, Schaum-, Spray-, Salben-, Creme-, Emulsions-, Suspensions-, Lotions-, Milch- oder Pastenzubereitungen.

35 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Erfindungsgemäß geeignete kurzkettige Alkylgruppen sind z.B. geradkettige oder verzweigte C₁-C₇-Alkyl-, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Dazu zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 40 1-Ethyl- 2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl etc..

- Geeignete längerkettige C₈-C₃₀-Alkyl- bzw. C₈-C₃₀-Alkenylgruppen sind geradkettige und verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylgruppen. Bevorzugt handelt es sich dabei um überwiegend lineare Alkylreste, wie sie auch in natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Fettalkoholen sowie Oxoalkoholen vorkommen, die gegebenenfalls zusätzlich ein-
5 einfach, zweifach oder mehrfach ungesättigt sein können. Dazu zählen z.B. n-Hexyl(en), n-Heptyl(en), n-Octyl(en), n-Nonyl(en), n-Decyl(en), n-Undecyl(en), n-Dodecyl(en), n-Tridecyl(en), n-Tetradecyl(en), n-Pentadecyl(en), n-Hexadecyl(en), n-Heptadecyl(en), n-Octadecyl(en), n-Nonadecyl(en) etc.
- 10 Cycloalkyl steht vorzugsweise für C₅-C₈-Cycloalkyl, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.
- Aryl umfasst unsubstituierte und substituierte Arylgruppen und steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naph-
15 thacenyl und insbesondere für Phenyl, Toly, Xylyl oder Mesityl.
- Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können teilweise verkürzt durch Einfügen der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.
- 20 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen lassen sich unter Normalbedingungen vorteilhaft als Schaum formulieren.
- Unter wasserlöslichen Monomeren und Polymeren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Monomere und Polymere verstanden, die sich zu mindestens 1 g/l bei
25 20°C in Wasser lösen.
- Unter wasserdispergierbaren Monomeren und Polymeren werden Monomere und Polymere verstanden, die unter Anwendung von Scherkräften, beispielsweise durch Rüh-
30 ren, in dispergierbare Partikel zerfallen.
- Hydrophile Monomere sind vorzugsweise wasserlöslich oder zumindest wasserdispergierbar.
- 35 Zur Herstellung der Copolymere A) werden Monomere mit wenigstens einem protonierbaren Stickstoffatom, insbesondere N-Vinylimidazol und/oder dessen Derivate und Amide von α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Copolymer A) dem-
40 nach wenigstens ein Monomer mit wenigstens einem protonierbaren Stickstoffatom ausgewählt aus N-Vinylimidazol und/oder eines Derivates davon und Amidene von α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindes-

tens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, in nicht quaternisierter Form.

5 Unter „quaternisierter Form“ wird in diesem Zusammenhang der kationische Ladungszustand des Stickstoffatoms verstanden, der beispielsweise durch Alkylierung aber nicht durch Protonierung erzeugt wird.

Es ist auch möglich, zur Herstellung der Copolymere A) weitere, von ungeladenen N-Vinylimidazol(derivaten) verschiedene geladene N-Vinylimidazol(derivate) einzusetzen.
10 Desweiteren ist es möglich, von N-Vinylimidazol(derivaten) verschiedene, weitere kationogene und/oder kationische Monomere (d.h. weitere Monomere in nicht, teilweise oder vollständig protonierter und/oder quaternisierter Form) einzusetzen.

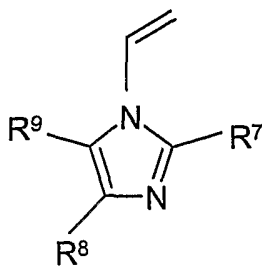
Bevorzugt enthalten die Copolymere A) keine Monomeren mit anionogenen und/oder
15 anionischen Gruppen einpolymerisiert.

Monomer a)

Das in den erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzte Copolymer A) enthält vorzugsweise 0.5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, und insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines Monomers a) einpolymerisiert. In einer speziellen Ausführungsform beträgt der Anteil an
25 Monomeren a) höchstens 25 Gew.-%.

Das in den erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzte Copolymer A) enthält wenigstens ein Monomer mit wenigstens einem protonierbaren Stickstoffatom einpolymerisiert.

30 Bevorzugte Monomere mit wenigstens einem protonierbaren Stickstoffatom sind N-Vinylimidazol-Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Besonders bevorzugt enthält das Copolymer A) demnach als Monomer a) wenigstens eine N-Vinylimidazol-Verbindung der allgemeinen Formel (I)



(I)

einpolymerisiert, worin R^7 bis R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen.

- 5 Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind folgender Tabelle 1 zu entnehmen:

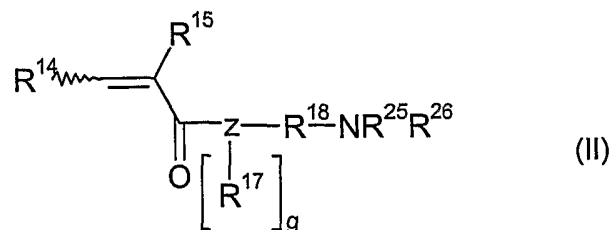
Tabelle 1

R^7	R^8	R^9
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph

- 10 Me = Methyl
Ph = Phenyl

Ganz besonders bevorzugtes Monomer a) ist 1-Vinylimidazol (N-Vinylimidazol).

- 15 Weiterhin können als protonierbare Monomere a) Aminoalkylacrylate- und -methacrylate und Aminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden.



Wobei

5 R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C_1 - C_8 linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

10 R^{17} ist Wasserstoff oder Methyl,

R^{18} ist Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl, bevorzugt C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , $CH_2-CH(OH)-CH_2$,
g ist 0 oder 1,

15 Z ist Stickstoff für $g = 1$ oder Sauerstoff für $g = 0$,

R^{25} bzw. R^{26} sind jeweils und unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C_1 - C_{40} linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Formyl, C_1 - C_{10} linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl und Benzyl.

20

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylaminodisubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C_1 - C_{40} linearen, C_3 - C_{40} verzweigt-kettigen, oder C_3 - C_{40} carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind.

25

Bevorzugte protonierbare Comonomere a) der Formel (II) sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat.

30

Weiterhin sind bevorzugt N-[2-(dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]methacrylamid, N-[8-(Dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Diethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Diethylamino)propyl]acrylamid.

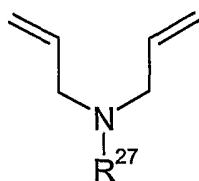
35

40

Ganz besonders bevorzugt sind N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-Methylaminoethylmethacrylat, N-[3-(Methylamino)propyl]methacrylamid, Aminoethylmethacrylat und N-[3-aminopropyl]methacrylamid.

Insbesondere ist N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid bevorzugt.

Weiterhin kann das protonierbare Monomer a) auch ausgewählt sein aus Diallylaminen der allgemeinen Formel (III)



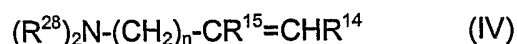
(III)

wobei R²⁷ Wasserstoff oder C₁ bis C₂₄ Alkyl bedeutet. Besonders bevorzugt sind N,N-Diallylamin und N,N-Diallyl-N-Methylamin, insbesondere N,N-Diallyl-N-Methylamin.

15

Weiterhin kann das Monomer a) ausgewählt sein aus Verbindungen wie 1,3-Divinylimidazolid-2-on oder N-disubstituierten Vinylaminen der allgemeinen Formel (IV):

20



wobei

R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₈ linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

30

n ist 0, 1 oder 2, und

R²⁸ ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl, C₁-C₁₀ linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl und Benzyl. Dabei gilt, wenn n=0, dass nicht beide Reste R²⁸ gleichzeitig Wasserstoff sind.

35

Monomer b)

Das in den erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzte Copolymer A) enthält vorzugsweise 20 bis 99.5 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere
5 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines weiteren, damit copolymerisierbaren Monomers b) einpolymerisiert. In einer speziellen Ausführungsform beträgt der Anteil an Monomeren b) mindestens 50 Gew.-%.

10 Monomer b1)

Bevorzugt enthält das Copolymer A) zusätzlich wenigstens ein N-Vinyllactam b1) einpolymerisiert. Als Monomere b1) eignen sich unsubstituierte N-Vinyllactame und N-Vinyllactamderivate, die z.B. einen oder mehrere C₁-C₆-Alkylsubstituenten, wie Methyl,
15 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc., aufweisen können. Dazu zählen z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc. sowie Mischungen daraus.

20

Bevorzugt werden N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam oder Mischungen daraus eingesetzt.

In einer speziellen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen
25 als Komponente A) ein Copolymer, das nur aus Monomereinheiten der zuvor genannten Monomere a) und b1) besteht.

Bevorzugt enthalten diese Copolymere A) dann 0.5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 3 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers a)
30 einpolymerisiert. Entsprechend enthalten diese Copolymere A) bevorzugt 60 bis 99.5 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 99 Gew.-%, insbesondere 80 bis 97 Gew.-% wenigstens eines Monomers b) einpolymerisiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen
35 als Komponente A) ein Copolymer, das zusätzlich zu den zuvor genannten Monomeren a) und b1) wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes Monomer b2) einpolymerisiert enthält.

Monomer b2)

Die Copolymere A) können zusätzlich wenigstens ein von den Komponenten a) und b1) verschiedenes, damit copolymerisierbares nichtionisches wasserlösliches Monomer b2) einpolymerisiert enthalten.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomeren b2) 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

10

Vorzugsweise ist die Komponente b2) ausgewählt unter

- b2.1) N-Vinylamiden gesättigter C₁-C₈-Monocarbonsäuren,
- 15 b2.2) primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen,
- 20 b2.3) Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diolen,
- b2.4) Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen,
- 25 b2.5) Polyetheracrylaten

und Mischungen davon.

Als Monomere b2.1) geeignete offenkettige N-Vinylamidverbindungen sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid.

Geeignete Monomere b2.2) sind beispielsweise Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, Piperidiny(meth)acrylamid und Morpholinyl(meth)acrylamid, wobei (Meth)acrylsäureamid bevorzugt und Methacrylsäureamid besonders bevorzugt ist.

40

Geeignete Monomere b2.3) sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat,

2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat und 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat.

5

Geeignete Monomere b2.4) sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, 2-Hydroxyethylethacrylamid, 2-Hydroxypropylacrylamid, 2-Hydroxypropylmethacrylamid, 3-Hydroxypropylacrylamid, 3-Hydroxypropylmethacrylamid, 3-Hydroxybutylacrylamid,

10

3-Hydroxybutylmethacrylamid, 4-Hydroxybutylacrylamid, 4-Hydroxybutylmethacrylamid, 6-Hydroxyhexylacrylamid, 6-Hydroxyhexylmethacrylamid, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylamid und 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylamid.

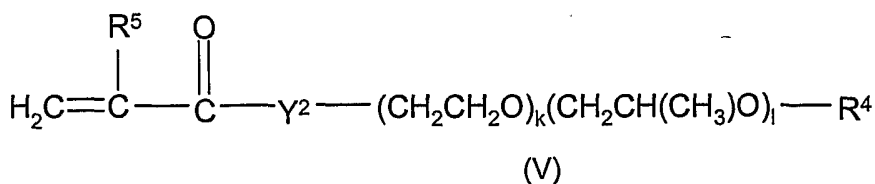
15

Geeignete Monomere b2.5) sind Polyetheracrylate, worunter im Rahmen dieser Erfindung allgemein Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Polyetherolen verstanden werden. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Im Allgemeinen weisen sie ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 150 bis 20 000 auf. Geeignete Polyetherole sind Polyalkylenglycole, wie Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Polytetrahydrofurane und Alkylenoxidcopolymeren. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung von Alkylenoxidcopolymeren sind z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxidcopolymeren können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert

25

enthalten. Bevorzugt sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren.

Bevorzugt als Komponente b2.5) sind Polyetheracrylate der allgemeinen Formel V



30

worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

35

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

R⁴ für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl steht,

40

R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht,

Y² für O oder NR⁶ steht, wobei R⁶ für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl steht,

5

Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

10 Bevorzugt steht R⁵ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

15 Vorzugsweise steht R⁴ in der Formel IV für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

Vorzugsweise steht Y² in der Formel IV für O oder NH.

20 Geeignete Polyetheracrylate b2.5) sind z.B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R⁴-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate c) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden.

30 Geeignete Polyetheracrylate b2.5) sind auch Urethan(meth)acrylate mit Alkylenoxidgruppen. Derartige Verbindungen sind in der DE 198 38 851 (Komponente e2)) beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

35 Die zuvor genannten Monomere b2) können jeweils einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Zubereitungen als Komponente A ein Terpolymer, das 5 bis 15 Gew.-% Monomer a), 30 bis 70 Gew.-% Monomer b1) und 20 bis 35 Gew.-% Monomer b2) einpolymerisiert enthält, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen der Monomere a) bis b2) 100 Gew.-% ergibt.

40

Monomer b3)

Die Copolymere A) können zusätzlich wenigstens ein von a), b1) und b2) verschiedenes wasserlösliches Monomer b3) einpolymerisiert enthalten, das ausgewählt ist unter
5 α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen hydrophilen Gruppen.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomer b3) 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere.
10

Bevorzugt handelt es sich bei den kationischen Gruppen der Komponente b3) um stickstoffhaltige Gruppen wie quaternäre Ammoniumgruppen.

15 Diese geladenen kationischen Gruppen lassen sich aus den Aminstickstoffen durch Quaternisierung, z.B. mit den zuvor bei der Komponente a) genannten Alkylierungsmitteln erzeugen. Beispiele für Alkylierungsmittel sind C₁-C₄-Alkylhalogenide oder -sulfate, wie Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Eine Quaternisierung kann im Allgemeinen sowohl vor als auch nach der Polymerisation erfolgen.
20

Geeignete Monomere b3) sind die durch Quaternisierung der Komponente a) erhältlichen Verbindungen. Beispiele für solche geladenen Monomere b3) sind quaternisierte N-Vinylimidazole, insbesondere 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat.
25

Geeignete Verbindungen b3) sind weiterhin die Quaternisierungsprodukte der Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen. Bevorzugte Aminoalkohole sind C₂-C₁₂-Aminoalkohole, welche am Aminstickstoff C₁-C₈-dialkyliert sind. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden als Säurekomponente Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt.
30

Bevorzugte Monomere b3) sind die Quaternisierungsprodukte von N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat.
35

Geeignete Monomere b3) sind weiterhin die Quaternisierungsprodukte der Amide der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Bevor-
40

zugt sind Diamine, die eine tertiäre und eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen.

5 Geeignet als Monomere b3) sind z.B. die Quaternisierungsprodukte von N-[2-(dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid und N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]methacrylamid.

10

Geeignete Monomere b3) sind weiterhin die Quaternisierungsprodukte der N,N-Diallylamine und N,N-Diallyl-N-alkylamine. Alkyl steht dabei vorzugsweise für C₁-C₂₄-Alkyl. Bevorzugt sind N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium-Verbindungen, wie z.B. die Chloride und Bromide. Dazu zählt insbesondere N,N-Diallyl-N,N-

15 dimethylammoniumchlorid (DADMAC).

Geeignete Monomere b3) sind weiterhin die Quaternisierungsprodukte verschiedener vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, 2- und 4-Allylpyridin.

20

Die zuvor genannten Monomere b3) können jeweils einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Zubereitungen als

25 Komponente A ein Polymer, das 5 bis 15 Gew.-% Monomer a), 30 bis 70 Gew.-% Monomer b1), 20 bis 35 Gew.-% Monomer b2) und 0 bis 10 Gew.-% Monomer b3) einpolymerisiert enthält, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen der Monomere a) bis b3) 100 Gew.-% ergibt.

30 Monomer c)

Die Copolymere A) können zusätzlich wenigstens ein von den Monomeren a) bis b3) verschiedenes Monomer c) einpolymerisiert enthalten. Die zusätzlichen Monomere c) sind vorzugsweise ausgewählt unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und

35 Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, N-Alkyl- und N,N-Dialkylamiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe mindestens 9 weitere Kohlenstoffatome aufweisen, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, C₁-C₈-Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlen-

40 wasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen und Mischungen davon.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomeren c) 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

- 5 Geeignete zusätzliche Monomere c) sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat,
- 10 Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acrylat, Cerotiny(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon.
- 15 Bevorzugte Monomere c) sind die Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₄-Alkanolen.

- Geeignete zusätzliche Monomere c) sind weiterhin N-(n-Octyl)(meth)acrylamid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)(meth)acrylamid, N-Ethylhexyl(meth)acrylamid,
- 20 N-(n-Nonyl)(meth)acrylamid, N-(n-Decyl)(meth)acrylamid, N-(n-Undecyl)(meth)acrylamid, N-Tridecyl(meth)acrylamid, N-Myristyl(meth)acrylamid, N-Pentadecyl(meth)acrylamid, N-Palmityl(meth)acrylamid, N-Heptadecyl(meth)acrylamid, N-Nonadecyl(meth)acrylamid, N-Arrachinyl(meth)acrylamid, N-Behenyl(meth)acrylamid,
- 25 N-Lignocerenyl(meth)acrylamid, N-Cerotiny(meth)acrylamid, N-Melissinyl(meth)acrylamid, N-Palmitoleinyl(meth)acrylamid, N-Oleyl(meth)acrylamid, N-Linolyl(meth)acrylamid, N-Linolenyl(meth)acrylamid, N-Stearyl(meth)acrylamid, N-Lauryl(meth)acrylamid.

- 30 Geeignete zusätzliche Monomere c) sind weiterhin Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Mischungen davon.

- Geeignete zusätzliche Monomere c) sind weiterhin Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid,
- 35 Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

Die zuvor genannten zusätzlichen Monomere c) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Vernetzer d)

Die Copolymere A) können gewünschtenfalls wenigstens einen Vernetzer, d.h. eine Verbindung mit zwei oder mehr als zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen einpolymerisiert enthalten.

Vorzugsweise werden Vernetzer in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, verwendet.

Geeignete Vernetzer d) sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol,

Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol,

Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden.

Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer d) sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Carbonsäuren, beispielsweise

Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol,

Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Zitronensäure oder Bernsteinsäure.

5

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

- 10 Geeignet als Vernetzer d) sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten
- 15 von 200 bis 20000.

- Als Vernetzer d) sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan,
- 20 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

- 25 Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z.B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer d) geeignet.

- Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidien, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylharnstoff, Propylharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff
- 30 oder N,N'-Divinylpropylharnstoff.

Weitere geeignete Vernetzer d) sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

- 35 Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen d) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden wasserlösliche Vernetzer d) eingesetzt.

- Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer d) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, Pentaerythrittriallyl-
- 40 ether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyal-

kylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

5 Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer d) sind Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetztem Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

10 Bevorzugt sind Zubereitungen, wobei das Copolymer A)

- a) N-Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und
- b1) wenigstens ein N-Vinyllactam

15 b2) gegebenfalls wenigstens ein nichtionisches wasserlösliches Monomer ausgewählt aus

b2.1) N-Vinylamiden gesättigter C₁-C₈-Monocarbonsäuren,

20 b2.2) primären Amidem α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen,

25 b3) gegebenenfalls wenigstens ein Monomer ausgewählt aus den Quaternisierungsprodukten des N-Vinylimidazols und Dimethylaminopropylmethacrylsäureamids.

einpolymerisiert enthält, wobei der pH-Wert der wässrigen Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

30

Bevorzugt sind weiterhin Zubereitungen, wobei das Copolymer A)

- a) 0.5 bis 40 Gew.-% N-Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,

35 b1) 20 bis 99.5 Gew.-% wenigstens eines N-Vinyllactams,

b2) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b1) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und

40

b3) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen

hydrophilen Gruppen, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen der Komponenten a) bis b3) 100 Gew.-% ergibt,

5 einpolymerisiert enthält, wobei der pH-Wert der wässrigen Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

Desweiteren bevorzugt sind Zubereitungen, wobei das Copolymer A)

- 10 a) 1 bis 30 Gew.-% N-Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
- b1) 20 bis 70 Gew.-% wenigstens eines N-Vinyllactams,
- 15 b2) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b1) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
- 20 b3) 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen hydrophilen Gruppen, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen der Komponenten a) bis b3) 100 Gew.-% ergibt,

einpolymerisiert enthält, wobei der pH-Wert der wässrigen Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

25 Desweiteren bevorzugt sind Zubereitungen, wobei das Copolymer A)

- a) 3 bis 20 Gew.-% N-Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
- 30 b1) 30 bis 70 Gew.-% wenigstens eines N-Vinyllactams,
- b2) 10 bis 40 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b1) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
- 35 b3) 0 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen hydrophilen Gruppen, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen der Komponenten a) bis b3) 100 Gew.-% ergibt,

40 einpolymerisiert enthält, wobei der pH-Wert der wässrigen Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

22

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Copolymer A) nur aus Wiederholungseinheiten, die sich von den zuvor genannten Monomeren a), b1) und gegebenenfalls b2) und/oder b3) ableiten.

- 5 In einer besonders bevorzugten Zubereitung enthält Copolymer A)
- a) 3 bis 15 Gew.-% N-Vinylimidazol
 - b) 30 bis 70 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon
 - c) 20 bis 35 Gew.-% Methacrylsäureamid
 - 10 d) 0 bis 10 Gew.-% quaternisiertes N-Vinylimidazol

mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen der Komponenten a) bis b3) 100 Gew.-% ergibt, einpolymerisiert.

- 15 Die Herstellung der Copolymere A) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, z.B. durch Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation. Bevorzugt ist die Herstellung durch Lösungs- oder Fällungspolymerisation.

- Bevorzugte Lösemittel zur Lösungspolymerisation sind wässrige Lösungsmittel, wie
- 20 Wasser und Gemische aus Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen
- 25 Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten bis etwa 3000, Glycerin und Dioxan. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in Wasser oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch, beispielsweise in einem Wasser/Ethanol-Gemisch.

- Bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel-Bestandteil wird bevorzugt entsalz-
- 30 tes Wasser eingesetzt.

- Die Fällungspolymerisation erfolgt beispielsweise in einem Ester, wie Essigsäureethyl-
- ester oder Essigsäurebutylester als Lösungsmittel. Die resultierenden Polymerteilchen
- 35 fallen aus der Reaktionslösung aus und können durch übliche Verfahren, wie Filtration mittels Unterdruck, isoliert werden. Bei der Fällungspolymerisation werden in der Regel Polymere mit höheren Molekulargewichten als bei der Lösungspolymerisation erhalten.

- Die Polymerisationstemperaturen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 30
- bis 120°C, besonders bevorzugt 40 bis 100°C. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise
- 40 unter atmosphärischem Druck, sie kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Ein geeigneter Druckbereich liegt zwischen 1 und 5 bar.

Zur Herstellung der Polymerisate A) können die Monomeren mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert werden.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azobisisobutyronitril, 2,2' - Azobis(2-amidinopropan)hydrochloride (V50 von Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.), oder 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/ Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat, H_2O_2/Cu^I .

Zur Einstellung des Molekulargewichts kann die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Reglers erfolgen. Als Regler können die üblichen, dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie z.B. Schwefelverbindungen, z.B. Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure oder Dodecylmercaptan sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden. Ein bevorzugter Regler ist Cystein.

Zur Erzielung möglichst reiner Polymere mit geringem Restmonomergehalt kann sich an die Polymerisation (Hauptpolymerisation) ein Nachpolymerisationsschritt anschließen. Die Nachpolymerisation kann in Gegenwart desselben oder eines anderen Initiatorsystems wie die Hauptpolymerisation erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Nachpolymerisation mindestens bei der gleichen, gegebenenfalls bei einer höheren Temperatur als die Hauptpolymerisation. Gewünschtenfalls kann der Reaktionsansatz im Anschluss an die Polymerisation oder zwischen dem ersten und dem zweiten Polymerisationsschritt einem Strippen mit Wasserdampf oder einer Wasserdampf-Destillation unterzogen werden.

Erfindungsgemäß kann die Einstellung des pH-Wertes der wässrigen Zubereitung auf einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 vor oder nach des Wasserdampfstrippens oder der Wasserdampfdestillation durchgeführt werden.

Wird bei der Herstellung der Polymere ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z.B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden.

24

Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise bei einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 9, besonders bevorzugt von 6 bis 7,5. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt durch Zugabe einer geeigneten Säure oder durch Zugabe einer geeigneten Base.

- 5 Die erhaltenen flüssigen Polymerzusammensetzungen können durch verschiedene Trocknungsverfahren, wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Bevorzugt wird die Sprühtrocknung eingesetzt. Die so erhaltenen Polymer-Trockenpulver lassen sich vorteilhaft-
erweise durch Lösen bzw. Redispersieren in Wasser erneut in eine wässrige Lösung
10 bzw. Dispersion überführen. Pulverförmige Copolymere haben den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit und zeigen in der Regel eine geringere Neigung für Keimbefall.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist es, die flüssigen Polymerzusammensetzungen nach abgeschlossener Polymerisation und vor der Trocknung und/oder Überführung in die Pulverform auf einen pH-Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 einzustellen.
15

Kosmetisch akzeptabler Träger B)

- 20 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen weisen einen kosmetisch und/oder pharmazeutisch akzeptablen Träger B) auf, der ausgewählt ist unter
- i) Wasser,
 - 25 ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C₂-C₄-Alkanolen, insbesondere Ethanol,
 - iii) Ölen, Fetten, Wachsen,
 - 30 iv) von iii) verschiedenen Estern von C₆-C₃₀-Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,
 - v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,
 - 35 vi) Fettsäuren,
 - vii) Fettalkoholen,
 - viii) Treibgasen,
40 und Mischungen davon.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen weisen z.B. eine Öl- bzw. Fettkomponente B) auf, die ausgewählt ist unter: Kohlenwasserstoffen geringer Polarität wie Mineralölen; linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise mit mehr als 8 C-Atomen, wie Tetradecan, Hexadecan, Octadecan etc.; cyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Decahydronaphthalin; verzweigten Kohlenwasserstoffen; tierischen und pflanzlichen Ölen; Wachsen; Wachsestern; Vaseline; Estern, bevorzugt Estern von Fettsäuren, wie z.B. die Ester von C₁-C₂₄-Monoalkoholen mit C₁-C₂₂-Monocarbonsäuren, wie Isopropylisostearat, n-Propylmyristat, iso-Propylmyristat, n-Propylpalmitat, iso-Propylpalmitat, Hexacosanylpalmitat, Octacosanylpalmitat, Triacotanylpalmitat, Dotriacontanylpalmitat, Tetratriacontanylpalmitat, Hexacosanylstearat, Octacosanylstearat, Triacotanylstearat, Dotriacontanylstearat, Tetratriacontanylstearat; Salicylaten, wie C₁-C₁₀-Salicylaten, z.B. Octylsalicylat; Benzoatestern, wie C₁₀-C₁₅-Alkylbenzoaten, Benzylbenzoat; anderen kosmetischen Estern, wie Fettsäuretriglyceriden, Propylenglykolmonolaurat, Polyethylenglykolmonolaurat, C₁₀-C₁₅-Alkylactaten, etc. und Mischungen davon.

Geeignete Siliconöle B) sind z.B. lineare Polydimethylsiloxane, Poly(methylphenylsiloxane), cyclische Siloxane und Mischungen davon. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polydimethylsiloxane und Poly(methylphenylsiloxane) liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 1000 bis 150000 g/mol. Bevorzugte cyclische Siloxane weisen 4- bis 8-gliedrige Ringe auf. Geeignete cyclische Siloxane sind z.B. unter der Bezeichnung Cyclomethicon kommerziell erhältlich.

Bevorzugte Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind ausgewählt unter Paraffin und Paraffinölen; Vaseline; natürlichen Fetten und Ölen, wie Castoröl, Sojaöl, Erdnussöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sesamöl, Avocadoöl, Kakaobutter, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Ricinusöl, Lebertran, Schweineschmalz, Walrat, Spermacetöl, Spermöl, Weizenkeimöl, Macadamianussöl, Nachtkerzenöl, Jojobaöl; Fettalkoholen, wie Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Cetylalkohol; Fettsäuren, wie Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und davon verschiedenen gesättigten, ungesättigten und substituierten Fettsäuren; Wachsen, wie Bienenwachs, Carnaubawachs, Candillillawachs, Walrat sowie Mischungen der zuvor genannten Öl- bzw. Fettkomponenten.

Geeignete kosmetisch und pharmazeutisch verträgliche Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind in Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Verlag Hüthig, Heidelberg, S. 319 - 355 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Geeignete hydrophile Träger B) sind ausgewählt unter Wasser, 1-, 2- oder mehrwertigen Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbit, etc.

Bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen kann es sich um hautkosmetische, haar-
kosmetische, dermatologische, hygienische oder pharmazeutische Zubereitungen
handeln. Aufgrund ihrer filmbildenden Eigenschaften eignen sich die zuvor beschriebenen
Zubereitungen insbesondere für Haar- und Hautkosmetika.

5

Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Zubereitungen in Form eines Gels,
Schaums, Sprays, einer Mousse, einer Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion,
Milch oder Paste vor. Gewünschtenfalls können auch Liposomen oder Mikrosphären
eingesetzt werden.

10

Die erfindungsgemäßen kosmetisch oder pharmazeutisch aktiven Zubereitungen kön-
nen zusätzlich kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sowie Hilfsstoffe
enthalten.

15

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen wenig-
stens ein wie vorstehend definiertes Copolymer A), wenigstens einen wie vorstehend
definierten Träger B) und wenigstens einen davon verschiedenen Bestandteil, der aus-
gewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservie-
rungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern,
20 Pffropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren,
Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmit-
teln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln,
Rückfettern, Collagen, Eiweisshydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumern,
Antistatika, Emollienzien und Weichmachern.

25

Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren
und deren Derivate, Polysaccharide und deren Derivate, wie Xanthan-gum, Agar-Agar,
Alginat oder Tylosen, Cellulosederivate, z.B. Carboxymethylcellulose oder Hydroxy-
carboxymethylcellulose, Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylalkohol
30 und Polyvinylpyrrolidon. Bevorzugt werden nichtionische Verdicker eingesetzt.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen zusätzlich wenigstens ein
nichtionisches Verdickungsmittel.

35

Geeignete kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sind z.B. färbende
Wirkstoffe, Haut- und Haarpigmentierungsmittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel,
Bleichmittel, Keratin-härtende Stoffe, antimikrobielle Wirkstoffe, Lichtfilterwirkstoffe,
Repellentwirkstoffe, hyperemisierend wirkende Stoffe, keratolytisch und keratoplastisch
wirkende Stoffe, Antischuppenwirkstoffe, Antiphlogistika, keratinisierend wirkende Stoffe,
40 fe, antioxidativ bzw. als Radikalfänger aktive Wirkstoffe, hautbefeuchtende oder
-feuchthaltende Stoffe, rückfettende Wirkstoffe, antierythematös oder antiallergisch akti-
ve Wirkstoffe und Mischungen davon.

Künstlich hautbräunende Wirkstoffe, die geeignet sind, die Haut ohne natürliche oder künstliche Bestrahlung mit UV-Strahlen zu bräunen, sind z.B. Dihydroxyaceton, Alloxan und Walnussschalenextrakt. Geeignete Keratin-härtende Stoffe sind in der Regel Wirkstoffe, wie sie auch in Antitranspirantien eingesetzt werden, wie z.B. Kaliumaluminiumsulfat, Aluminiumhydroxychlorid, Aluminiumlactat, etc. Antimikrobielle Wirkstoffe werden eingesetzt, um Mikroorganismen zu zerstören bzw. ihr Wachstum zu hemmen und dienen somit sowohl als Konservierungsmittel als auch als desodorierend wirkender Stoff, welcher die Entstehung oder die Intensität von Körpergeruch vermindert. Dazu zählen z.B. übliche, dem Fachmann bekannte Konservierungsmittel, wie p-Hydroxybenzoesäureester, Imidazolidinyl-Harnstoff, Formaldehyd, Sorbinsäure, Benzoessäure, Salicylsäure, etc. Derartige desodorierend wirkende Stoffe sind z.B. Zinkricinoleat, Triclosan, Undecylensäurealkylolamide, Citronensäuretriethylester, Chlorhexidin etc. Geeignete Lichtfilterwirkstoffe sind Stoffe, die UV-Strahlen im UV-B- und/oder UV-A-Bereich absorbieren. Geeignete UV-Filter sind z.B. 2,4,6-Triaryl-1,3,5-triazine, bei denen die Arylgruppen jeweils wenigstens einen Substituenten tragen können, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Hydroxy, Alkoxy, speziell Methoxy, Alkoxycarbonyl, speziell Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl und Mischungen davon. Geeignet sind weiterhin p-Aminobenzoessäureester, Zimtsäureester, Benzophenone, Campherderivate sowie UV-Strahlen abhaltende Pigmente, wie Titandioxid, Talkum und Zinkoxid. Geeignete Repellentwirkstoffe sind Verbindungen, die in der Lage sind, bestimmte Tiere, insbesondere Insekten, vom Menschen abzuhalten oder zu vertreiben. Dazu gehört z.B. 2-Ethyl-1,3-hexandiol, N,N-Diethyl-m-toluamid etc. Geeignete hyperemisierend wirkende Stoffe, welche die Durchblutung der Haut anregen, sind z.B. ätherische Öle, wie Latschenkiefer, Lavendel, Rosmarin, Wacholderbeer, Roskastanienextrakt, Birkenblätterextrakt, Heublumenextrakt, Ethylacetat, Campher, Menthol, Pfefferminzöl, Rosmarinextrakt, Eukalyptusöl, etc. Geeignete keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe sind z.B. Salicylsäure, Kalziumthioglykolat, Thioglykolsäure und ihre Salze, Schwefel, etc. Geeignete Antischuppen-Wirkstoffe sind z.B. Schwefel, Schwefelpolyethylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelricinolpolyethoxylat, Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion, etc. Geeignete Antiphlogistika, die Hautreizungen entgegenwirken, sind z.B. Allantoin, Bisabolol, Dragosantol, Kamillenextrakt, Panthenol, etc.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen können als kosmetischen und/oder pharmazeutischen Wirkstoff (wie auch gegebenenfalls als Hilfsstoff) wenigstens ein weiteres kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptables Polymer enthalten. Dazu zählen ganz allgemein kationische, amphotere und neutrale Polymere.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Zubereitungen können weiterhin von Copolymer A) unterschiedliche wasserlösliche Polymere enthalten.

- Geeignete Polymere sind z.B. kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat[®] FC, Luviquat[®] HM, Luviquat[®] MS, Luviquat[®] Care, Luviquat[®] UltraCare), Copolymere aus
- 5 N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat[®] PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat[®] Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidocopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan. Geeignete kationische (quaternisierte) Polymere sind auch Merquat[®] (Polymer auf Basis von Dimethyldiallyl-
- 10 ammoniumchlorid), Gafquat[®] (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose mit kationischen Gruppen) und kationische Polymere auf pflanzlicher Basis, z.B. Guarpolymere, wie die Jaguar[®]-Marken der Fa. Rhodia.
- 15 Weitere geeignete Polymere sind auch neutrale Polymere, wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und/oder Stearyl(meth)acrylat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und andere Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate. Dazu zählt beispielsweise
- 20 Luviflex[®] Swing (teilverseiftes Copolymerisat von Polyvinylacetat und Polyethylenglykol, Fa. BASF) oder Kollicoat[®] IR.

Geeignete Polymere sind auch die in der WO 03/092640 beschriebenen, insbesondere die als Beispiele 1 bis 50 (Tabelle 1, Seite 40 ff.) und Beispiele 51 bis 65 (Tabelle 2, Seite 43) beschriebenen (Meth)Acrylsäureamidcopolymere, auf die an dieser Stelle vollumfänglich Bezug genommen wird.

25

Geeignete Polymere sind auch nichtionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z.B. Luviskol[®] Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z.B. Luviskol[®] VA 37 (BASF); Polyamide, z.B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen, wie sie z.B. in der DE-A-43 33 238 beschrieben sind.

30

Geeignete Polymere sind auch amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer[®] (National Starch) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw.

35 -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette[®]

40

(AMERCHOL) im Handel erhältlich sind, und Copolymere aus Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure (Jordapon®).

- 5 Geeignete Polymere sind auch nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z.B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).

10 Außerdem geeignet sind auch Biopolymere, d.h. Polymere, die aus natürlich nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden und aus natürlichen Monomerbausteinen aufgebaut sind, z.B. Cellulosederivate, Chitin-, Chitosan-, DNA-, Hyaluronsäure- und RNA-Derivate.

15 Weitere erfindungsgemäße Zubereitungen enthalten wenigstens ein weiteres wasserlösliches Polymer, insbesondere Chitosane (Poly(D-glucosamine)) verschiedenen Molekulargewichtes und/oder Chitosanderivate.

Anionische Polymere

20 Weitere für die erfindungsgemäßen Zubereitungen geeignete Polymere sind Carbonsäuregruppen-haltige Copolymere. Dabei handelt es sich um Polyelektrolyte mit einer größeren Anzahl anionisch dissoziierbarer Gruppen in der Hauptkette und/oder einer Seitenkette. Sie sind befähigt, mit den Copolymeren A) Polyelektrolyt-Komplexe (Symplexe) zu bilden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyelektrolytkomplexe einen Überschuß an anionogenen/anionischen Gruppen auf.

30 Die Polyelektrolytkomplexe umfassen neben wenigstens einem der zuvor genannten Copolymere A) auch wenigstens ein Säuregruppen-haltiges Polymer.

35 Die Polyelektrolyt-Komplexe enthalten vorzugsweise Copolymer(e) A) und Säuregruppen-haltige Polymere in einem Gewichtsmengenverhältnis von etwa 50:1 bis 1:20, besonders bevorzugt von 20:1 bis 1:5.

40 Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere sind z.B. durch radikalische Polymerisation α,β -ethylenisch ungesättigter Monomere erhältlich. Dabei werden Monomere m1) eingesetzt, die wenigstens eine radikalisch polymerisierbare, α,β -ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und wenigstens eine anionogene und/oder anionische Gruppe pro Molekül enthalten.

Geeignete Carbonsäuregruppenhaltige Polymere sind weiterhin Carbonsäuregruppenhaltige Polyurethane.

Vorzugsweise sind die Monomere ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und Mischungen davon.

Zu den Monomeren m1) zählen monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 25 vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, die auch in Form ihrer Salze oder Anhydride eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Zu den Monomeren zählen weiterhin die Halbesten von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, z.B. von Maleinsäure wie Maleinsäuremonomethylester. Zu den Monomeren zählen auch monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure. Zu den Monomeren zählen auch die Salze der zuvor genannten Säuren, insbesondere die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie die Salze mit den zuvor genannten Aminen. Die Monomere können als solche oder als Mischungen untereinander eingesetzt werden. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich sämtlich auf die Säureform.

Vorzugsweise wird das Monomer m1) ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Mischungen davon, besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und Mischungen davon.

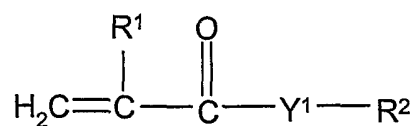
Die zuvor genannten Monomere m1) können jeweils einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Prinzipiell eignen sich als Comonomere zur Herstellung der Carbonsäuregruppenhaltigen Polymere die zuvor als Komponenten des Copolymers A) genannten Verbindungen a) bis d) mit der Maßgabe, dass der Molanteil an anionogenen und anionischen Gruppen, die das Carbonsäuregruppenhaltige Polymer einpolymerisiert enthält, größer ist als der Molanteil an kationogenen und kationischen Gruppen.

40

In einer bevorzugten Ausführung enthalten die Carbonsäuregruppen-haltigen Polymere wenigstens ein Monomer einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter den zuvor genannten Vernetzern d). Auf geeignete und bevorzugte Vernetzer d) wird Bezug genommen.

- 5 Des Weiteren bevorzugt enthalten die Carbonsäuregruppen-haltigen Polymere wenigstens ein Monomer m2) einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



10

(VI)

worin

15 R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht,

Y¹ für O, NH oder NR³ steht, und

20 R² und R³ unabhängig voneinander für C₁-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können.

25 Bevorzugt steht R¹ in der Formel VI für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Bevorzugt steht R² in der Formel VI für C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl oder eine Gruppe der Formel -CH₂-CH₂-NH-C(CH₃)₃.

30 Wenn R³ für Alkyl steht, dann vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl.

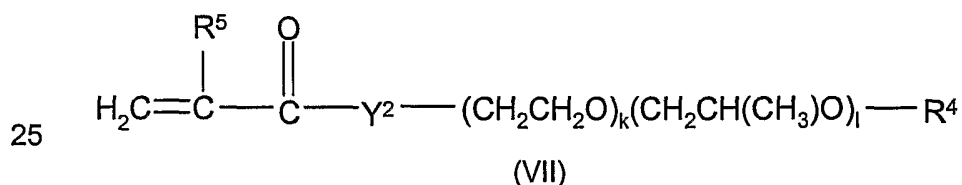
35 Geeignete Monomere m2) sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat,

Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon.

- Geeignete Monomere m₂) sind weiterhin Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid,
- 5 N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, Piperidinyl(meth)acrylamid und Morpholinyl(meth)acrylamid, N-(n-Octyl)(meth)acrylamid,
- 10 N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)(meth)acrylamid, N-Ethylhexyl(meth)acrylamid, N-(n-Nonyl)(meth)acrylamid, N-(n-Decyl)(meth)acrylamid, N-(n-Undecyl)(meth)acrylamid, N-Tridecyl(meth)acrylamid, N-Myristyl(meth)acrylamid, N-Pentadecyl(meth)acrylamid, N-Palmityl(meth)acrylamid, N-Heptadecyl(meth)acrylamid, N-Nonadecyl(meth)acrylamid,
- 15 N-Arrachinyl(meth)acrylamid, N-Behenyl(meth)acrylamid, N-Lignocerenyl(meth)acrylamid, N-Cerotinyl(meth)acrylamid, N-Melissinyl(meth)acrylamid, N-Palmitoleinyl(meth)acrylamid, N-Oleyl(meth)acrylamid, N-Linolyl(meth)acrylamid, N-Linolenyl(meth)acrylamid, N-Stearyl(meth)acrylamid und N-Lauryl(meth)acrylamid.

20

Desweiteren bevorzugt enthalten die Carbonsäuregruppen-haltigen Polymere wenigstens ein Monomer m₃) einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel VII



worin

- 30 die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

- 35 R⁴ für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl steht,

R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht,

- 40 Y² für O oder NR⁶ steht, wobei R⁶ für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl steht.

Bevorzugt steht in der Formel VII k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

- 5 Bevorzugt steht R^5 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

- 10 Vorzugsweise steht R^4 in der Formel VII für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

Vorzugsweise steht Y^2 in der Formel VII für O oder NH.

- 15 Geeignete Polyetheracrylate VII) sind z.B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R^4 -OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander
20 oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate VII) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden. Geeignete Polyetheracrylate II) sind auch Urethan(meth)acrylate mit Alkylenoxidgruppen. Derartige Verbindungen sind in der DE 198 38 851 (Komponente e2)) beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.
25

- Als Carbonsäuregruppen-haltige Polymere bevorzugte anionische Polymere sind beispielsweise Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Salze. Dazu zählen auch vernetzte Polymere der Acrylsäure, wie sie unter dem INCI-Namen Carbomer erhältlich sind. Derartige vernetzte Homopolymere der Acrylsäure
30 sind beispielsweise kommerziell unter dem Namen Carbopol[®] von der Firma Noveon erhältlich. Bevorzugt sind auch hydrophob modifizierte vernetzte PolyacrylatPolymere, wie Carbopol[®] Ultrez 21 von der Firma Noveon.

- 35 Polyelektrolyt-Komplexe auf Basis von Homo- und Copolymerisaten von Acrylsäure und Methacrylsäure eignen sich in vorteilhafter Weise zur Formulierung als Gele, beispielsweise für Festigergele, sowie zur Formulierung von Schäumen.

- 40 Weitere Beispiele für geeignete anionische Polymere sind Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Polyetherac-

rylaten, wobei die Polyetherkette mit einem C₈-C₃₀-Alkylrest terminiert ist. Dazu zählen z.B. Acrylat/Beheneth-25-methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Aculyne[®] von der Firma Rohm und Haas erhältlich sind. Besonders geeignete Polymere sind weiterhin Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer[®] 100P, Luvimer[®] Pro55), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z.B. Luviu-
 5 mer[®] MAE), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultra-
 hold[®] 8, Ultrahold[®] Strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenen-
 falls weitere Vinylester (z.B. Luviset[®] Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, gege-
 benenfalls mit Alkohol umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, t-
 10 Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol[®] VBM), Copolymere von Acrylsäure und
 Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, wie z.B. C₄-C₃₀-Alkylester der
 Meth(acrylsäure), C₄-C₃₀-Alkylvinylester, C₄-C₃₀-Alkylvinylether und Hyaluronsäure.
 Beispiele für anionische Polymere sind weiterhin Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere,
 wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn[®] (National Starch) und Gafset[®]
 15 (GAF) im Handel sind und Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich bei-
 spielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex[®] (BASF). Weitere geeignete Polymere
 sind das unter der Bezeichnung Luviflex[®] VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrroli-
 don/Acrylat-Terpolymer und Natriumsulfonat-haltige Polyamide oder Natriumsulfonat-
 haltige Polyester.

20

Weiterhin umfasst die Gruppe der geeigneten anionischen Polymere beispielhaft Ba-
 lance[®] CR (National Starch; Acrylate Copolymer), Balance[®] 0/55 (National Starch; Ac-
 rylate Copolymer), Balance[®] 47 (National Starch; Octylacrylamid/-
 Acrylate/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex[®] FX 64 (ISP; Isobuty-
 25 len/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex[®] SF-40 (ISP / National
 Starch; VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylate Copolymer), Allianz[®] LT-120 (ISP /
 Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat Copolymer), Aquarez[®] HS (East-
 man; Polyester-1), Diaformer[®] Z-400 (Clariant; Methacryloylethylbetain/Methacrylat-
 Copolymer), Diaformer[®] Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-
 30 Copolymer), Diaformer[®] Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-
 Copolymer), Omnirez[®] 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/ Malein-
 säure in Ethanol), Amphomer[®] HC (National Starch; Acrylat/ Octylacrylamid-
 Copolymer), Amphomer[®] 28-4910 (National Starch; Octyl-acrylamid/Acrylat/ Butylami-
 noethylmethacrylat-Copolymer), Advantage[®] HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinylcapro-
 35 lactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Advantage[®] LC55 und LC80
 oder LC A und LC E, Advantage[®] Plus (ISP; VA/Butyl Maleate/Isobornyl Acrylate Co-
 polymer), Aculyne[®] 258 (Rohm & Haas; Acrylat/ Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Lu-
 viset[®] P.U.R. (BASF, Polyurethane-1), Luviflex[®] Silk (BASF), Eastman[®] AQ 48 (East-
 man), Styleze[®] CC-10 (ISP; VP/DMAPA Acrylates Copolymer), Styleze[®] 2000 (ISP;
 40 VP/Acrylates/Lauryl Methacrylate Copolymer), DynamX[®] (National Starch; Polyuretha-

ne-14 AMP-Acrylates Copolymer), Resyn XP[®] (National Starch; Acrylates/Octylacrylamide Copolymer), Fixomer[®] A-30 (Ondeo Nalco; Polymethacrylsäure (und) Acrylamidomethylpropansulfonsäure), Fixate[®] G-100 (Noveon; AMP-Acrylates/Allyl Methacrylate Copolymer).

5

Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere sind auch die in der US 3,405,084 beschriebenen Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, C₁-C₁₀-Alkyl- Cycloalkyl- und Aryl(meth)acrylaten und Acrylsäure. Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere sind weiterhin die in der EP-A-0 257 444 und EP-A-0 480 280 beschriebenen Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, tert.-Butyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure. Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere sind weiterhin die in der DE-A-42 23 066 beschriebenen Copolymere, die wenigstens einen (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylsäure sowie N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam einpolymerisiert enthalten. Auf die Offenbarung dieser Dokumente wird hier Bezug genommen.

15

Die Herstellung der zuvor genannten Carbonsäuregruppen-haltigen Polymere erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, wie zuvor für die Copolymere A) beschrieben.

20 Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere sind weiterhin Carbonsäuregruppen-haltige Polyurethane.

Die EP-A-636361 offenbart geeignete Blockcopolymere mit Polysiloxanblöcken und Polyurethan-/Polyharnstoffblöcken, die Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen aufweisen. Geeignete siliconhaltige Polyurethane sind auch in der WO 97/25021 und der EP-A-751 162 beschrieben.

25

Geeignete Polyurethane sind auch in der DE-A-42 25 045 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

30

Die Säuregruppen der Carbonsäuregruppen-haltigen Polymere können teilweise oder vollständig neutralisiert sein. Dann liegt wenigstens ein Teil der Säuregruppen in deprotonierter Form vor, wobei die Gegenionen vorzugsweise ausgewählt sind unter Alkalimetallionen, wie Na⁺, K⁺, Ammoniumionen und deren organischen Derivaten etc.

35

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch im Bereich der Pharmazie eingesetzt werden.

40

Die Formulierungsgrundlage erfindungsgemäßer pharmazeutischer Zubereitungen enthält bevorzugt pharmazeutisch akzeptable Hilfsstoffe. Pharmazeutisch akzeptabel sind die im Bereich der Pharmazie, der Lebensmitteltechnologie und angrenzenden Gebieten bekanntermaßen verwendbaren Hilfsstoffe, insbesondere die in einschlägi-

gen Arzneibüchern (z.B. DAB Ph. Eur. BP NF) gelisteten sowie andere Hilfsstoffe, deren Eigenschaften einer physiologischen Anwendung nicht entgegenstehen.

5 Geeignete Hilfsstoffe können sein: Gleitmittel, Netzmittel, emulgierende und suspen-
dierende Mittel, konservierende Mittel, Antioxidantien, Antireizstoffe, Chelatbildner,
Emulsionsstabilisatoren, Filmbildner, Gelbildner, Geruchsmaskierungsmittel, Harze,
Hydrokolloide, Lösemittel, Lösungsvermittler, Neutralisierungsmittel, Permeations-
beschleuniger, Pigmente, quaternäre Ammoniumverbindungen, Rückfettungs- und
10 Überfettungsmittel, Salben-, Creme- oder Öl-Grundstoffe, Siliconderivate, Stabilisato-
ren, Sterilantien, Treibmittel, Trocknungsmittel, Trübungsmittel, Verdickungsmittel,
Wachse, Weichmacher, Weißöle. Eine diesbezügliche Ausgestaltung beruht auf fach-
männischem Wissen, wie sie beispielsweise in Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für
Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, 4. Aufl., Aulendorf: ECV-Editio-
Kantor-Verlag, 1996, dargestellt sind.

15

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen dermatologischen Mittel können die Wirkstoffe
mit einem geeigneten Hilfsstoff (Exzipient) vermischt oder verdünnt werden. Exzipien-
ten können feste, halb feste oder flüssige Materialien sein, die als Vehikel, Träger oder
Medium für den Wirkstoff dienen können. Die Zumischung weiterer Hilfsstoffe erfolgt
20 gewünschtenfalls in der dem Fachmann bekannten Weise. Weiterhin sind die Zuberei-
tungen geeignet als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt in Beschichtungsmittel(n)
oder Bindemittel(n) für feste Arzneiformen. Sie können auch in Cremes und als Tablet-
tenüberzugsmittel und Tablettenbindemittel verwendet werden.

25 Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen
Zubereitungen um ein Hautreinigungsmittel.

Bevorzugte Hautreinigungsmittel sind Seifen von flüssiger bis gelförmiger Konsistenz,
wie Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutz-
30 seifen, Abrasive Seifen und Syndets, pasteuse Seifen, Schmierseifen und Waschpas-
ten, flüssige Wasch-, Dusch- und Badepräparate, wie Waschlotionen, Duschbäder und
-gele, Schaumbäder, Ölbäder und Scrub-Präparate, Rasierschäume, -lotionen und -
cremes.

35 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungs-
gemäßen Zubereitungen um kosmetische Mittel zur Pflege und zum Schutz der Haut,
Nagelpflegemittel oder Zubereitungen für die dekorative Kosmetik.

40 Geeignete hautkosmetische Mittel sind z.B. Gesichtswässer, Gesichtsmasken, Deodo-
rantien und andere kosmetische Lotionen. Mittel für die Verwendung in der dekorativen
Kosmetik umfassen beispielsweise Abdeckstifte, Theaterfarben, Mascara und Lid-
schatten, Lippenstifte, Kajalstifte, Eyelinern, Rouges, Puder und Augenbrauenstifte.

Bei den erfindungsgemäßen Hautpflegemitteln handelt es sich insbesondere um W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscremes, Anti-faltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflege-
5 lotionen und Feuchthaltelotionen.

Hautkosmetische und dermatologische Mittel auf Basis der zuvor beschriebenen Zubereitungen zeigen vorteilhafte Wirkungen. Die Zubereitungen können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls
10 beitragen. Die Zubereitungen können auch als Verdicker in den Formulierungen wirken. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

Erfindungsgemäße hautkosmetische und dermatologische Zubereitungen enthalten
15 vorzugsweise wenigstens Copolymer A) in einem Anteil von etwa 0,001 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Besonders Lichtschutzmittel auf Basis der Copolymere A) besitzen die Eigenschaft, die
20 Verweilzeit der UV-absorbierenden Inhaltsstoffe im Vergleich zu gängigen Hilfsmitteln wie Polyvinylpyrrolidon zu erhöhen.

Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Zubereitungen in einer zur
Hautpflege geeigneten Form, wie z.B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Mousse, Milch,
25 Spray (Pumpspray oder treibmittelhaltiger Spray) oder Lotion appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen hautkosmetischen Zubereitungen können neben den Copoly-
meren A) und geeigneten Trägern noch weitere in der Hautkosmetik übliche Wirkstoffe
30 und Hilfsstoffe, wie zuvor beschrieben, enthalten. Dazu zählen vorzugsweise Emulga-
toren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vita-
min A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemit-
tel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-
Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silicone,
Feuchthaltmittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.

35 Bevorzugte Öl- und Fettkomponenten der hautkosmetischen und dermatologischen
Mittel sind die zuvor genannten mineralischen und synthetischen Öle, wie z.B. Paraffi-
ne, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen,
tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl,
40 Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, wie z.B. Triglyceride von C₆-C₃₀-
Fettsäuren, Wachsester, wie z.B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin
und acetyliertes Lanolin sowie Mischungen davon.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch herkömmliche Polymeren enthalten, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

- 5 Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften wie z.B. Verbesserung des Anfassgefühls, des Spreitverhaltens, der Wasserresistenz und/oder der Bindung von Wirk- und Hilfsstoffen, wie Pigmenten, können die hautkosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Siliconverbindungen enthalten. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane,
10 Polyarylsiloxane, Polyarylkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Siliconharze.

Die Herstellung der kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren.

- 15 Bevorzugt liegen die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in Form von Emulsionen insbesondere als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch möglich, andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salben-
20 grundlagen, usw.

- Die Herstellung von Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden. Die Emulsionen enthalten neben wenigstens einem Copolymer A) in der Regel übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren,
25 Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser. Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg,
30 2. Auflage, 1989, dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- Eine geeignete Emulsion, z.B. für eine Hautcreme etc., enthält im Allgemeinen eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fettphase emulgiert ist. Zur Bereitstellung der wässrigen Phase kann eine erfindungsgemäße Zubereitung eingesetzt werden.
35

- Bevorzugte Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsionen enthalten sein können, sind: Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Lanolin und Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-Öl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphärendruck bei ca. 250 °C und deren Destillationsendpunkt bei 410 °C liegt, wie z.B. Vaselineöl; Ester gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren, wie
40

Alkylmyristate, z.B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Siliconglykol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Neben den Copolymeren A) können auch Wachse verwendet werden, wie z.B. Carnaubawachs, Candillawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Emulsion als O/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise verdickt vorliegt. Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in Betracht.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen um ein Duschgel, eine Shampoo-Formulierung oder ein Badepräparat.

Solche erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten wenigstens ein Copolymer A) sowie üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und/oder nichtionische Tenside als Cotenside. Weitere geeignete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe sind im Allgemeinen ausgewählt unter Lipiden, Parfümölen, Farbstoffen, organischen Säuren, Konservierungsstoffen und Antioxidantien sowie Verdickern/Gelbildnern, Hautkonditioniermitteln und Feuchthaltmitteln.

Diese Formulierungen enthalten vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% Tenside, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

In den Wasch-, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisothionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarbo-

xylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

5 Dazu zählen z.B. Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

10 Geeignete amphotere Tenside sind z.B. Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

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

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

25 Außerdem können die Wasch-, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

30 Weiterhin können die Duschgel-/Shampoo-Formulierungen Verdicker, wie z.B. Kochsalz, PEG-55, Propyleneglykol-Oleat, PEG-120-Methylglucosediöleat und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen um ein Haarbehandlungsmittel.

35 Erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthalten vorzugsweise wenigstens ein Copolymer A) in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

40 Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel in Form eines Schaumfestigers, Haarmousses, Haargels, Shampoos, Haarsprays, Haarschaums, Spitzenfluids, Egalisierungsmittels für Dauerwellen, Haarfarbe- und -bleichmittels oder "Hot-Oil-Treatments" vor. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion

oder Wachs appliziert werden. Haarsprays umfassen dabei sowohl Aerosolsprays als auch Pumpsprays ohne Treibgas. Haarschäume umfassen sowohl Aerosolschäume wie auch Pumpschäume ohne Treibgas. Haarsprays und Haarschäume umfassen vorzugsweise überwiegend oder ausschließlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare Komponenten. Sind die in den erfindungsgemäßen Haarsprays und Haarschäumen eingesetzten Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wässrigen Mikrodistributionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 1 bis 350 nm, bevorzugt 1 bis 250 nm, zur Anwendung gebracht werden. Die Feststoffgehalte dieser Präparate liegen dabei üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%. Diese Mikrodistributionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform

15

- A) 0,05 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Copolymeren A)
- B) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- C) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Treibgases,
- D) 0 bis 5 Gew.-% wenigstens eines Emulgators,
- 20 E) 0 bis 3 Gew.-% wenigstens eines Verdickers, sowie
- F) bis zu 25 Gew.-% weitere Bestandteile

wobei der pH-Wert der Formulierung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

25

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

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

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

40

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise die zuvor genannten kationischen, anionischen, neutralen, nichtionischen und amphoteren Polymere, auf die hier Bezug genommen wird.

- 5 Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).
- 10 Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Hairstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten Spray-Zubereitungen
- A) 0,1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines Copolymeren A),
 - B) 0,1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines weiteren Polymers,
 - 20 C) 20 bis 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
 - D) 0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Treibmittels,
 - E) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile.
- wobei der pH-Wert der Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.
- 25 Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.
- 30 Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält
- A) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymeren A),
 - B) 55 bis 99,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
 - C) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittels,
 - 35 D) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators,
 - E) 0 bis 10 Gew.-% weitere Bestandteile,
- wobei der pH-Wert der Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.
- 40 Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter sein.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z.B. Laureth-4; Cetethe, z.B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetylether; Cetearethe, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.

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

Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoilsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

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

- A) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymeren A),
- B) 80 bis 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- C) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, eines Gelbildners,
- D) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile,

wobei der pH-Wert der Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

Der Einsatz von Gelbildnern kann von Vorteil sein, um spezielle rheologische oder andere anwendungstechnische Eigenschaften der Gele einzustellen. Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden.

Hierzu zählen beispielsweise Cellulosederivate, z.B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthangummi, Capryl/Caprin-Triglycerid, Natriumacrylat-Copolymere, Polyquaternium-32 (und) Paraffinum Liquidum (INCI), Natriumacrylat-Copolymere (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyltrimoniumchlorid/Acrylamid-Copolymere, Steareth-10 Allylether Acrylat-Copolymere, Polyquaternium-37 (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (und) Propylenglycoldicapratdicaprylat (und) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in kosmetischen Zubereitungen als Konditioniermittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können bevorzugt in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- A) 0,05 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymeren A),
- B) 25 bis 94,95 Gew.-% Wasser,
- 10 C) 5 bis 50 Gew.-% Tenside,
- D) 0 bis 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels,
- E) 0 bis 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile,

wobei der pH-Wert der Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzten anionischen, neutralen, amphoteren oder kationischen Tenside verwendet werden.

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

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

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

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

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge

Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

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

10 In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den Copolymeren A) eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise die zuvor genannten kationischen Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/
N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care, Luviquat® UltraCare), Copolymere aus N-

15 Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/
N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende
20 Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet
25 werden.

Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

30 Die Monomeren sind als Gewicht-% angegeben.

1. Herstellung von Copolymerisaten (radikalische Polymerisation in Lösung)

35 Beispiel S1: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (VP) / N-Vinylimidazol (VI) /
Methacrylamid (MAM) (55/10/35)

Vorlage:	Monomeregemisch aus
121.5 g	voll entsalztes (=VE) Wasser
17.5 g	Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
40 0.75 g	N-Vinylimidazol
4.12 g	N-Vinylpyrrolidon
0.03 g	Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]

- 5 Zulauf 1: Monomeregemisch aus:
 78.5 g N-Vinylpyrrolidon
 14.2 g N-Vinylimidazol
 332 g Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
- 10 Zulauf 2: Initiatorlösung aus:
 0.6 g Wako® V 50
 20.97 g VE-Wasser
- Zulauf 3: Initiatorlösung aus:
 0.45 g Wako® V 50
 10.5 g VE-Wasser
- 15 In einem 1l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 70°C erwärmt. Bei Erreichen der Temperatur von 70°C wurden Zulauf 1 in drei und Zulauf 2 in vier Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden nachpolymerisiert.
- 20 Bei 70°C wurde Zulauf 3 in 10 Minuten zudosiert und nochmals vier Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert und auf 40°C abgekühlt.
- 25 Beispiel S2: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (VP) / N-Vinylimidazol (VI) / Methacrylamid (MAM) / N-Vinylimidazol-Methosulphat (QVI) (60/5/30/5)
- 30 Vorlage: Monomeregemisch aus
 164 g VE-Wasser
 14.4 g Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
 0.36 g N-Vinylimidazol
 4.32 g N-Vinylpyrrolidon
 0.8 g N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
 0.04 g Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]
- 35 Zulauf 1: Monomeregemisch aus:
 86.0 g N-Vinylpyrrolidon
 7.1 g N-Vinylimidazol
 285.0 g Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
 16.0 g N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
- 40 Zulauf 2: Initiatorlösung aus:
 0.85 g Wako® V 50

20.97 g VE-Wasser

Zulauf 3: Initiatorlösung aus:

0.45 g Wako® V 50

5 10.49 g VE-Wasser

10 In einem 1l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 65°C erwärmt. Bei Erreichen der Temperatur von 65°C wurden Zulauf 1 in drei und Zulauf 2 in vier Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden nachpolymerisiert.

15 Bei 65°C wurde Zulauf 3 in 10 Minuten zudosiert und nochmals vier Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert und auf 40°C abgekühlt.

Beispiel S3: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (VP) / N-Vinylimidazol (VI) / Methacrylamid (MAM) / N-Vinylimidazol-Methosulphat (QVI) (55/5/35/5)

20 Vorlage: Monomeregemisch aus

121.5 g VE-Wasser

17.5 g Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)

0.37 g N-Vinylimidazol

4.1 g N-Vinylpyrrolidon

25 0.82 g N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)

0.04 g Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]

Zulauf 1: Monomeregemisch aus:

78 g N-Vinylpyrrolidon

30 7.1 g N-Vinylimidazol

332.5 g Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)

15.9 g N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)

Zulauf 2: Initiatorlösung aus:

35 0.70 g Wako® V 50

20.97 g VE-Wasser

Zulauf 3: Initiatorlösung aus:

0.45 g Wako® V 50

40 10.49 g VE-Wasser

In einem 1 l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 70°C erwärmt. Zulauf 1 wurde durch Zugabe von Milchsäure auf einen pH Wert von 5.5 eingestellt. Bei Erreichen der Temperatur von 70°C wurden Zulauf 1 in drei und
5 Zulauf 2 in vier Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden nachpolymerisiert.

Bei 70°C wurde Zulauf 3 in 10 Minuten zudosiert und nochmals vier Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert und auf 40°C abgekühlt.
10

Beispiel S4: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (VP) / N-Vinylimidazol (VI) / Methacrylamid (MAM) / N-Vinylimidazol-Methosulphat (QVI) (55/5/35/5)

15	Vorlage:	Monomergemisch aus
	121.5 g	VE-Wasser
	17.5 g	Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
	0.37 g	N-Vinylimidazol
	4.04 g	N-Vinylpyrrolidon
20	0.82 g	N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
	0.04 g	Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]

	Zulauf 1:	Monomergemisch aus:
	78 g	N-Vinylpyrrolidon
25	7.1 g	N-Vinylimidazol
	332.5 g	Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
	15.9 g	N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)

	Zulauf 2:	Initiatorlösung aus:
30	0.70 g	Wako® V 50
	20.97 g	VE-Wasser

	Zulauf 3:	Initiatorlösung aus:
	0.45 g	Wako® V 50
35	10.49 g	VE-Wasser

In einem 1 l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 70°C erwärmt. Bei Erreichen der Temperatur von 70°C wurden Zulauf 1 in drei und Zulauf 2 in vier Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden nachpolymerisiert.
40

Bei 70°C wurde Zulauf 3 in 10 Minuten zudosiert und nochmals vier Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert und auf 40°C abgekühlt.

5

Beispiel S5: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (VP) / N-Vinylimidazol (VI) / Methacrylamid (MAM) (55/10/35)

10 Vorlage: Monomergemisch aus
121.5 g VE-Wasser
17.5 g Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
0.75 g N-Vinylimidazol
4.10 g N-Vinylpyrrolidon
0.03 g Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]

15

Zulauf 1: Monomergemisch aus:
78.0 g N-Vinylpyrrolidon
14.0 g N-Vinylimidazol
332.5 g Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)

20

Zulauf 2: Initiatorlösung aus:
0.55 g Wako® V 50
20.97 g VE-Wasser

25

Zulauf 3: Initiatorlösung aus:
0.45 g Wako® V 50
10.49 g VE-Wasser

30

In einem 1 l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 70°C erwärmt. Zulauf 1 wurde durch Zugabe von Milchsäure auf einen pH Wert von 5.5 eingestellt. Bei Erreichen der Temperatur von 70°C wurden Zulauf 1 in drei und Zulauf 2 in vier Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden nachpolymerisiert.

35

Bei 70°C wurde Zulauf 3 in 10 Minuten zudosiert und nochmals vier Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert und auf 40°C abgekühlt..

Beispiel S6: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (VP) / N-Vinylimidazol (VI) /
Methacrylamid (MAM) (55/10/35)

Vorlage: Monomeregemisch aus
 5 121 g VE-Wasser
 17.65 g Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
 0.7 g N-Vinylimidazol
 3.77 g N-Vinylpyrrolidon
 0.03 g Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]
 10 0.3 g Milchsäure

Zulauf 1: Monomeregemisch aus:
 79.0 g N-Vinylpyrrolidon
 14.0 g N-Vinylimidazol

15

Zulauf 2: Monomeregemisch aus:
 332.0 g Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
 4.8 g Milchsäure

20 Zulauf 3: Initiatorlösung aus:
 0.6 g Wako® V 50
 20.97 g VE-Wasser

Zulauf 4: Initiatorlösung aus
 25 0.45 g Wako® V 50
 10.5 g VE-Wasser

In einem 1 l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 4
 30 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rüh-
 ren auf 70°C erwärmt. Bei Erreichen der Temperatur von 70°C wurden Zulauf 1 in drei
 und die Zulaufe 2 und 3 in vier Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden
 nachpolymerisiert. Bei 70°C wurde Zulauf 3 in 10 Minuten zudosiert und nochmals vier
 Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert
 und auf 40°C abgekühlt.

35 Beispiel S7: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (VP) / N-Vinylimidazol (VI) /
Methacrylamid (MAM) / N-Vinylimidazol-Methosulphat (QVI) (55/5/35/5)

Vorlage: Monomeregemisch aus
 121.5 g VE-Wasser
 40 17.5 g Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
 0.37 g N-Vinylimidazol
 4.10 g N-Vinylpyrrolidon

51

- 0.83 g N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
 0.04 g Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]
- Zulauf 2: Monomerengemisch aus:
 5 79.0 g N-Vinylpyrrolidon
 16.0 N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
 7.1 g N-Vinylimidazol
- Zulauf 1: Monomerengemisch aus:
 10 332.0 g Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
- Zulauf 3: Initiatorlösung aus:
 0.70 g Wako® V 50
 20.97 g VE-Wasser
 15
- Zulauf 4: Initiatorlösung aus
 0.45 g Wako® V 50
 10.49 g VE-Wasser
- 20 In einem 1 l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 4 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 65°C erwärmt. Zulauf 2 wurde durch Zugabe von Milchsäure auf einen pH Wert von 6.0 eingestellt. Bei Erreichen der Temperatur von 65°C wurden die Zuläufe 1 und 3 in vier Stunden und Zulauf 2 drei Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden nachpolymerisiert. Bei 65°C wurde Zulauf 4 in 10 Minuten zudosiert und nochmals vier Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert und auf 40°C abgekühlt, der pH-Wert durch Zugabe von Milchsäure auf einen Wert von pH 5.5 eingestellt.
- 25
- 30 Beispiel S8: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (VP) / N-Vinylimidazol (VI) / Methacrylamid (MAM) / N-Vinylimidazol-Methosulphat (QVI) (55/8/29/8)
- Vorlage: Monomerengemisch aus
 166.0 g VE-Wasser
 35 15.7 g Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
 0.65 g N-Vinylimidazol
 4.45 g N-Vinylpyrrolidon
 1.45 g N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
 0.04 g Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]
- 40
- Zulauf 1: Monomerengemisch aus:
 274.0 g Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)

	78 g	N-Vinylpyrrolidon
	25.2 g	N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
	11.3 g	N-Vinylimidazol
5	Zulauf 2:	Initiatorlösung aus:
	0.70 g	Wako® V 50
	20.97 g	VE-Wasser
	Zulauf 3:	Initiatorlösung aus
10	0.45 g	Wako® V 50
	10.49 g	VE-Wasser

In einem 1 l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 70°C erwärmt. Zulauf 1 wurde durch Zugabe von Milchsäure auf einen pH Wert von 6.0 eingestellt. Bei Erreichen der Temperatur von 70°C wurde Zulauf 1 in drei Stunden und Zulauf 2 vier Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden nachpolymerisiert. Bei 70°C wurde Zulauf 3 in 10 Minuten zudosiert und nochmals vier Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert und auf 40°C abgekühlt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Milchsäure auf einen Wert von pH 5.5 eingestellt.

Beispiel S9: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (VP) / N-Vinylimidazol (VI) / Methacrylamid (MAM) / N-Vinylimidazol-Methochlorid (QVI) (55/10/29/6)

25	Vorlage:	Monomeregemisch aus
	166.0 g	VE-Wasser
	15.7 g	Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
	0.80 g	N-Vinylimidazol
30	4.45 g	N-Vinylpyrrolidon
	1.10 g	N-Vinylimidazol-Methochlorid-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
	0.04 g	Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]
	Zulauf 1:	Monomeregemisch aus:
35	274.0 g	Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
	78.0 g	N-Vinylpyrrolidon
	19.0 g	N-Vinylimidazol-Methochlorid-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
	14.2 g	N-Vinylimidazol
40	Zulauf 2:	Initiatorlösung aus:
	0.70g	Wako® V 50
	20.97 g	VE-Wasser

Zulauf 3: Initiatorlösung aus
 0.45 g Wako® V 50
 10.49 g VE-Wasser

5

In einem 1 l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 70°C erwärmt. Zulauf 1 wurde durch Zugabe von Milchsäure auf einen pH Wert von 6.0 eingestellt. Bei Erreichen der Temperatur von 70°C wurde Zulauf 1 in drei
 10 Stunden und Zulauf 2 vier Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden nachpolymerisiert. Bei 70°C wurde Zulauf 3 in 10 Minuten zudosiert und nochmals vier Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert und auf 40°C abgekühlt.

15 Beispiel S10: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (VP) / N-Vinylimidazol (VI) / Methacrylamid (MAM) / N-Vinylimidazol-Methosulphat (QVI) (55/10/29/6)

Vorlage: Monomeregemisch aus
 324.0 g VE-Wasser
 20 31.8 g Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
 1.6 g N-Vinylimidazol
 9.0 g N-Vinylpyrrolidon
 2.2 g N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
 0.08 g Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]

25

Zulauf 1: Monomeregemisch aus:
 548.0 g Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
 156 g N-Vinylpyrrolidon
 37.8 g N-Vinylimidazol-Methosulphat-Lösung (45 Gew.-%ig in Wasser)
 30 28.5 g N-Vinylimidazol

Zulauf 2: Initiatorlösung aus:
 1.4 g Wako® V 50
 41.9 g VE-Wasser

35

Zulauf 3: Lösung aus
 1.28 g tert.-Butylhydroperoxid 70%ig
 20 g VE-Wasser

40 Zulauf 4: Lösung aus
 0.76 g Natriumdisulfit
 11 g VE-Wasser

In einem 2 l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 70°C erwärmt. Zulauf 1 wurde durch Zugabe von Phosphorsäure auf einen pH Wert von 6.5 eingestellt. Bei Erreichen der Temperatur von 70°C wurde Zulauf 1 in drei Stunden und Zulauf 2 vier Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden nachpolymerisiert. Die Temperatur wurde auf 75°C erhöht. Bei 75°C wurde Zulauf 3 batch zudosiert. Nach 10 Min wurde Zulauf 4 in 2 Portionen innerhalb von 5 Minuten zugegeben und 3 Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert und auf 40°C abgekühlt.

Beispiel S11: Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon(VP)/ Dimethylaminopropylmetacrylamid (DMAPMAM) / Methacrylamid (MAM)

15 Vorlage: Monomergemisch aus
 121.5 g VE-Wasser
 17.5 g Methacrylamid-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)
 0.75 g Dimethylaminopropylmethacrylamid
 4.12 g N-Vinylpyrrolidon
 20 0.03 g Wako® V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid]

Zulauf 1: Monomergemisch aus:
 82.5 g N-Vinylpyrrolidon
 15 g Dimethylaminopropylmethacrylamid
 25 350 g Methacrylamid -Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser)

Zulauf 2: Initiatorlösung aus:
 0.6 g Wako® V 50
 20.97 g Wasser

30
 Zulauf 3: Initiatorlösung aus:
 0.45 g Wako® V 50
 10.5 g Wasser

35 In einem 1 l-Pilotrührwerk mit Dosierung, Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurde die Vorlage unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 70°C erwärmt. Bei Erreichen der Temperatur von 70°C wurde Zulauf 1 in drei und Zulauf 2 in vier Stunden zudosiert. Anschließend wurde zwei Stunden nachpolymerisiert.

40

Bei 70°C wurde Zulauf 3 in 10 Minuten zudosiert und nochmals vier Stunden nachpolymerisiert. Anschließend wurde für 30 Minuten wasserdampfdestilliert und auf 40°C abgekühlt..

5 Anwendungsbeispiele

Die laut den Synthesebeispielen S1 bis S11 synthetisierten Copolymere wurden entsprechend folgender Zusammensetzung als Schaumformulierungen (Beispiele SF1 bis SF16) präpariert.

10

SF1- SF16 : Schaumformulierungen:

	2,00 g	Luviquat® Mono LS
	0,20 g	Parfümöl
15	2,00 g	WS* Polymer
	0,10 g	Euxyl® K 100
	q.s.	Phenonip®
	ad 100 g	Wasser dem.
	10,00 g	Propan/Butan 3,5 bar

20

Herstellung: Die Komponenten wurden eingewogen und bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert. Danach wurde die Zubereitung in einen geeigneten Behälter abgefüllt und das Treibgas zugesetzt.

25 * WS: Wirkstoff Polymer steht für die Masse Polymer in g in 100g der Gesamtformulierung

SF2, SF4, SF7, SF9, SF14: Der pH-Wert der Schaumformulierungen auf Basis der Polymere gemäß der Angaben in Tabelle 2 wurde mit Milchsäure auf den in Tabelle 2 angegebenen pH-Wert eingestellt.

30

SF11 und SF12 sind Schaumformulierungen, bei denen der pH-Wert der wässrigen Zubereitung nach abgeschlossener Polymerisation aber vor der Formulierung als Schaum eingestellt wurde.

35

SF16, SF18: der pH-Wert der Schaumformulierung auf Basis des Polymers gemäß der Angabe in Tabelle 2 wurde mit Phosphorsäure auf den in Tabelle 2 angegebenen pH-Wert eingestellt.

40 SF1, SF3, SF5, SF6, SF8, SF10, SF13 und SF15 sind Schaumformulierungen, bei denen der pH-Wert der wässrigen Zubereitung nach abgeschlossener Polymerisation nicht eingestellt wurde (Vergleichsbeispiele).

Bestimmung des K-Wertes

- Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 (1932) bei 25°C in wässrig/ethanolischer oder ethanolischer Lösung gemessen und stellen ein Maß für das Molgewicht dar. Die wässrig/ethanolische oder ethanolische Lösung der Polymerisate enthält 1g Polymerisat in 100 ml Lösung. Für den Fall, dass die Polymerisate in Form von wässrigen Dispersionen vorliegen, werden in Abhängigkeit vom Polymergehalt der Dispersion entsprechende Mengen der Dispersion mit Ethanol auf 100 ml aufgefüllt, so dass die Konzentration von 1g Polymerisat in 100 ml Lösung entstehen. Die Messung des K-Wertes erfolgt in einer Micro-Ubbelohde-Kapillare Typ M 1c der Fa. Schott.

- Berechnung des K-Wertes mit Mischungskorrektur für Wasser in Ethanol
Die unten aufgeführten Faktoren in der Gleichung der Mischungskorrektur beziehen sich ausschließlich auf diesen Kapillartyp bei einer Messtemperatur von 25°C.

Berechnung K-Wert:

$$K = k * 1000; z = \eta_{rel}$$

$$k = \frac{(1.5 \log z - 1)c \pm \sqrt{[(1.5 \log z - 1)^2 c^2 + 4(75c + 1.5c^2)(\log z)]}}{2(75c + 1.5c^2)}$$

- 20 Relative Viskosität:

$$\eta_{rel} = (t_{Lsg} - HC_{Lsg}) / (t_{LM} - HC_{LM})$$

Berechnung der Mischungskorrektur:

- 25 Mischungen von Wasser in Ethanol zeigen nichtproportionale Veränderungen der Viskosität des Lösemittelgemischs in Bezug auf den Anteil von Wasser.

- Auf Grund der Beschaffenheit der Probe (wässrige Dispersion eines Polymers) wird in die ethanolische Probelösung durch die Probeneinwaage Wasser eingebracht. Diese Wassermenge wird durch die Mischungskorrektur in die Laufzeit des Lösemittels eingerechnet, so dass die relative Viskosität entsprechend der Zumischung von Wasser korrigiert wird.

- 35 Laufzeit Lösemittelmischung:

$$t_{LM} = t_o + t_M$$

Laufzeitkorrektur:

$$t_M = -7,486100e-5 * c_W^4 + 3,785884 E-3 * c_W^3$$

$$- 8,063441E-2 * c_W^2 + 1,999207 * c_W + 2,959258E-2$$

Lösemittelanteil Wasser:

$$5 \quad c_W = c / FG / 100 * (1 - FG / 100)$$

c	Konzentration der Meßlösung [g/100ml]
c_W	Konzentration an Wasser in der Meßlösung [g/100ml]
FG	Feststoffgehalt der Probe [g/100g]
10 HC _{LM}	Hagenbach-Korrektur des Lösemittels [-s]
HC _{Lsg}	Hagenbach-Korrektur der Meßlösung [-s]
t _{LM}	Durchlaufzeit des Lösemittels Mischungskorrigiert [s]
t _{Lsg}	Durchlaufzeit der Messlösung, gemessen [s]
t ₀	Durchlaufzeit des Lösemittels, gemessen [s]
15 t _M	Laufzeitkorrektur für die Lösemittelmischung, berechnet [s]
z	η_{rel} in der Fikentscher-Gleichung (K-Wert-Berechnung)

Curl Retention:

- 20 Die feuchte Haarsträhne wird zwischen Filterpapier ausgedrückt, dreimal in die Polymerlösung (Formulierung ohne Treibgas) eingetaucht, zwischendurch mit den Fingern abgestreift und wieder zwischen Filterpapier abgedrückt. Danach wird das Haar um einen Teflonstab gewickelt und mit Filterpapier und Gummiring befestigt. Anschließend werden die Haarsträhnen ca. 90 min bei 70 bis 80°C im Wärmeschrank getrocknet.
- 25 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Locken unter Erhalt der Form abgestreift und an einem eigens hierfür angefertigtem Gestell aufgehängt und die Lockenlänge (L_0) an der angebrachten Skala in cm gemessen.

- Für die Bestimmung eines Curl Retention Wertes sind 5 Haarlocken zu verwenden. Die
- 30 Locken werden hängend in eine Klimakammer mit 20°C und 75 % bzw. 90% rel. Luftfeuchte gestellt. Nach 5 Stunden wird die Länge (L_t) abgelesen.

Die Curl Retention errechnet sich wie folgt:

$$35 \quad \text{Curl Retention in \%} = \frac{L - L_t}{L - L_0} * 100$$

- L = Länge der Haare (15,5 cm)
- 40 L_0 = Länge der Haarlocke nach dem Trocknen
- L_t = Länge der Haarlocke nach Klimabehandlung

Als Curl Retention wird der Mittelwert aus den 5 Einzelmessungen nach 5 h bei 20°C und 75 % bzw. 90 % rel. Feuchte angegeben.

Biegefestigkeit:

5

Die trockenen, gewogenen Strähnen werden dreimal in VE-Wasser getaucht, abgestreift, zwischen Filterpapier abgedrückt und gewogen. Anschließend werden die Strähnen dreimal in die zu prüfende Polymerlösung (Formulierung ohne Treibgas) getaucht, beim Herausziehen mit den Fingern abgestreift und ebenfalls zwischen Filterpapier abgedrückt und gewogen. Danach wird die Strähne von Hand so geformt, daß der Querschnitt möglichst rund wird. Die Strähne wird zum Trocknen freihängend mit einer Klammer in einem Klimaraum (21°C und 65 % rel. Feuchte) über Nacht aufgehängt.

10

15

Die Prüfungen werden in einem Klimaraum bei 21°C und 65 % rel. Luftfeuchte mittels eines Zug/Druck-Prüfgerätes (Typ Easytest 86 802, Fa.Frank) durchgeführt. Die Haarsträhne wird symmetrisch auf zwei zylindrische Rollen (Durchmesser 4 mm, Abstand 90 mm) der Probenaufnahme gelegt. In der Mitte wird nun von oben mit einem abgerundeten Stempel die Strähne 40 mm durchgebogen (Brechen des Polymerfilms). Die dafür erforderliche Kraft wird mit einer Wägezelle (50 N bzw. 10 N) gemessen und in Newton angegeben. Jede Polymerlösung wird an 5 verschiedenen Haarsträhnen geprüft.

20

Als Ergebnis wird der Mittelwert aus den 5 Einzelmessungen verwendet.

25

Die Bestimmungen des K-Wertes, des pH-Wertes, der Curl-Retention sowie der Biegefestigkeit wurden für die in Tabelle 2 aufgeführten Formulierungen durchgeführt.

Tabelle 2

30

Schaum-Formulierung	Polymer aus Beispiel	pH	VP [Gew.-%]	MAM [Gew.-%]	VI [Gew.-%]	QVI [Gew.-%]	K-Wert	Festigung [cN]	Curl-Retention [%]
SF1*	S1	7.6	55	35	10	-	92	356	95
SF2	S1	5.4	55	35	10	-	92	465	97
SF3*	S6	6.7	55	35	10		86.2	323	99
SF4	S6	5.5	55	35	10	-	86.2	378	99
SF6*	S2	7.4	60	30	5	5	92.8	388	92
SF7	S2	5.6	60	30	5	5	92.8	430	92
SF8*	S4	7.4	55	35	5	5	97.5	349	95
SF9	S4	5.7	55	35	5	5	97.5	427	95

Schaum- Formulierung	Polymer aus Beispiel	pH	VP [Gew.- %]	MAM [Gew.- %]	VI [Gew.- %]	QVI [Gew.- %]	K- Wert	Festigung [cN]	Cur- Retention [%]
SF10*	S3	6.1	55	35	5	5	86.8	256	94
SF11	S7	5.6	55	35	5	5	103.7	376	99
SF12	S8	5.8	55	29	8	8	102.9	411	96
SF13*	S9	6.7	55	29	10	6	95.9	480	94
SF14	S9	5.5	55	29	10	6	95.9	550	97
SF15*	S10	7.1	55	29	10	6	99.9	348	-
SF16	S10	5.5	55	29	10	6	99.9	406	-

Schaum- Formulierung	Polymer aus Beispiel	pH	VP [Gew.- %]	MAM [Gew.- %]	DMAPMAM [Gew.-%]	K- Wert	Festigung [cN]	Klebrigkeit
SF17*	S11	6.9	55	35	10	94.7	285	leicht klebrig
SF18	S11	5.6	55	35	10	94.7	320	nicht klebrig

* Vergleichsversuche

PF1 bis PF11) Pumpspray

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung nach CTFA	Hersteller
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	10.0		
Chitosan (2 Gew.-%ige wässrige Lösung, mit Milchsäure auf pH 6 eingestellt)	50.0		Sigma-Aldrich
Wasser destilliert	44.0	Aqua	

- 5 Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfümöl und weitere kosmetische übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.

Herstellung: Alle Komponenten werden eingewogen, bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert und der pH-Wert mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen Wert von pH 5 bis pH 6 eingestellt.

10

GF1 bis GF11) Gelfestiger 1

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	10.0		
Glycerin	2.0		
Natrosol® 250 HR (2 Gew.-%ige wässrige Lösung)	50.0	Hydroxyethylcellulose	Hercules
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser destilliert	auf 100	Aqua	

- 15 Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfümöl und weitere kosmetisch übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.

Herstellung: Alle Komponenten werden eingewogen, bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert und der pH-Wert mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen Wert von pH 5 bis pH 6 eingestellt.

GF12 bis GF22) Gelfestiger 2

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	5		
Natrosol® 250 HR	2.0	Hydroxyethylcellulose	Hercules
D-Panthenol USP	0.5	Panthenol	BASF
Karion F flüssig	1.0	Sorbitol	
Milchsäure oder Phosphorsäure (bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser dest.	auf 100.0	Aqua	

- 5 Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfümöl und weitere kosmetische übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.
Herstellung: Alle Komponenten werden eingewogen und bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert.

HS1 bis HS11) Wässrige Handpump-Sprays

10

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	7.5		
Luviskol®VA64 (30%ige Wasser/ Ethanol-Lösung)	5.0	VP/VA Copolymer	BASF
Glycerin	3.0		
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser dest.	auf 100.0	Aqua	

- 15 Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfümöl und weitere kosmetische übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.
Herstellung: Alle Komponenten werden eingewogen und bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert.

SF19 bis SF29) Schaumfestiger 1

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	7.5		
Cremophor® A 25	0.2	Ceteareth 25	BASF
Comperlan® KD	0.1	Coamide DEA	Henkel
Dimethylether	10.0		
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser dest.	auf 100.0	Aqua	

- 5 Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfümö und weitere kosmetische übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.

Herstellung: Die Komponenten werden eingewogen und bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert. Danach wird die Zubereitung abgefüllt und das Treibgas wird zugeetzt.

10 SF30 bis SF40) Schaumfestiger 2

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	15.0		
Cremophor® A 25	0.2	Ceteareth 25	BASF
Comperlan® KD	0.1	Coamide DEA	Henkel
Dimethylether	10.0		
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser dest.	auf 100.0	Aqua	

Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfümö und weitere kosmetische übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.

Herstellung: Die Komponenten werden eingewogen und bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert. Danach wird die Zubereitung abgefüllt und das Treibgas wird zuge-
setzt.

5 SF41 bis SF51) Schaumfestiger 3

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
20 Gew.-%ige wäss- rige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	15.0		
Luviquat® Mono LS	2.00	Cocotrimonium Me- thosulfate	BASF
D-Panthenol USP	1.0	Panthenol	BASF
Propan/Butan	10.0 (auf 3,5 bar)	Propane/Butane	
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH.auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser dest.	auf 100.0	Aqua	

Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Sili-
kon, Parfümö und weitere kosmetische übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.

10

Herstellung: Die Komponenten werden eingewogen und bei Raumtemperatur unter Rühren
langsam homogenisiert. Danach wird die Zubereitung abgefüllt und das Treibgas wird zuge-
setzt.

15 CS1 bis CS11) Conditioner Shampoo 1

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase A			
Texapon® NSO 28%ig	50.0	Sodium Laureth Sulphate	Henkel
Comperlan® KD	1.0	Coamide DEA	Henkel
20 Gew.-%ige wäss- rige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	4.5		
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5		

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
	bis 6		
Wasser dest.	15.5	Aqua	
Parfümöl	q.s.		
Phase B			
Wasser dest.	27.5	Aqua	
Natriumchlorid	1.5	Sodium Chloride	
Konservierungsmittel	q.s		

Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfümöl und weitere kosmetische übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.

- 5 Einwiegen und unter Rühren Phasen A und B getrennt lösen. Phase A mit Milchsäure (20 Gew.-% in Wasser) auf einen pH-Wert von 5 bis 6 einstellen und mit Wasser auf 100 Gew.-% auffüllen. Phase B wird langsam in Phase A eingerührt.

CS12 bis CS22) Conditioner Shampoo 2

10

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase A			
Tego Betain® L 7	15.00	Cocamidopropyl Betaine	Degussa
Amphotensid® GB 2009	10,00	Disodium Cocoamphodiacetate	Zschimmer & Schwarz
Cremophor® PS 20	5,00	Polysorbate 20	BASF
Plantacare® 2000	5,00	Decyl Glucoside	Cognis
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	0.5 bis 5.0		
Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	0.15		
Rewopal® LA 3	2,00	Laureth-3	Degussa
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Parfümöl	q.s.		

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Konservierungsmittel	q.s.		
Phase B			
Stepan® PEG 6000 DS	3.00	PEG-150 Distearate	Stepan Co.

Einwiegen und unter Rühren Phasen A und B getrennt lösen. Phase A mit Milchsäure (20 Gew.-% in Wasser) auf einen pH-Wert von 5 bis 6 einstellen und mit Wasser auf 100 Gew.-% auffüllen. Phase B wird langsam in Phase A eingerührt.

5

CS23 bis CS33) Conditioner Shampoo 3

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Texapon® NSO 28%ig	30.0	Sodium Laureth Sulphate	Henkel
Dehyton® G	6,00	Sodium Cocoamphoacetate	Henkel
Dehyton® K	6,00	Cocamidopropyl Betaine	Henkel
Euperlan® PK 771	3,00	Sodium Laureth Sulfate, Glycol Distearate, Cocamide MEA, Laureth-10	Henkel
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	0.5 bis 5.0		
Luviquat® Care	7,70	Polyquaternium-44	BASF
Amodimethicone	2,00	Amodimethicone	
Natriumchlorid	1,00	Sodium Chloride	
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	

10 Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfümöl und weitere kosmetische übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.

Herstellung: Die Komponenten werden eingewogen, bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert, der pH-Wert mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen Wert von pH 5 bis pH 6 eingestellt und mit Wasser auf 100 Gew.-% aufgefüllt.

5

CM1 bis CM11) Conditioner Mousse 1

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Luviquat® PQ 11	10,00	Polyquaternium-11	BASF
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	0,5-5,0		
Luviquat® Mono CP	0,50	Hydroxyethyl Cetyl-dimonium Phosphate	BASF
D-Panthenol® USP	1,00	Panthenol	BASF
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Propan/Butan	6,00	Propane/Butane	

10 Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfümöl und weitere kosmetische übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.

15 Herstellung: Die Komponenten werden eingewogen, bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert, der pH-Wert mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen Wert von pH 5 bis pH 6 eingestellt und mit Wasser auf 100 Gew.-% aufgefüllt. Danach wird die Zubereitung abgefüllt und das Treibgas wird zugesetzt.

CM12 bis CM22) Conditioner Mousse 2

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Polyquaternium-4	1,00		
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	4,0-10,00		
Luviquat® Mono CP	0,50	Hydroxyethyl Cetyl-dimonium	BASF

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
		Phosphate	
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Propan/Butan	6,00	Propane/Butane	

Darüberhinaus können den Zubereitungen Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfümöl und weitere kosmetische übliche Inhaltsstoffe zugegeben werden.

- 5 Herstellung: Die Komponenten werden eingewogen, bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert, der pH-Wert mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen Wert von pH 5 bis pH 6 eingestellt und mit Wasser auf 100 Gew.-% aufgefüllt. Danach wird die Zubereitung abgefüllt und das Treibgas wird zugesetzt.

SM1 bis SM11) Styling Mousse 1

10

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase A			
Luviquat® Mono LS	2,00	Cocotrimonium Methosulfate	BASF
Phase B			
Luviflex® Soft	6,70	Acrylates Copolymer	BASF
AMP	0,60	Aminomethyl Propanol	Angus Chemical Company
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	5,0-10,0		
Dimethicone Copolyol	0,50	Dimethicone Copolyol	
Cremophor® A 25	0,20	Ceteareth-25	BASF
D-Panthenol® USP	0,20	Panthenol	BASF
Uvinul® P 25	0,10	PEG-25 PABA	BASF
Natrosol® 250 HR	0,20	Hydroxyethylcellulose	Aqualon GmbH
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase C			
Dymel HFC 152a	10,00	Hydrofluorocarbon 152a	Dupont

- 5 Herstellung: Die Komponenten für die Phasen A und B werden eingewogen, bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert, der pH-Wert von Phase B mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen Wert von pH 5 bis pH 6 eingestellt und Phase B mit Wasser auf 100 Gew.-% aufgefüllt. Danach werden A und B gemischt, die Zubereitung abgefüllt und das Treibgas (Phase C) zugesetzt.

SM12 bis SM22) Styling Mousse 2

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase A			
Luviquat® Mono LS	2,00	Cocotrimonium Methosulfate	BASF
Phase B			
Luviquat® Care	7,70	Polyquaternium-44	BASF
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	5,0-10,0		
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Phase C			
Propan/Butan	10,00		

10

- Herstellung: Die Komponenten für die Phasen A und B werden eingewogen, bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert, der pH-Wert von Phase B mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen Wert von pH 5 bis pH 6 eingestellt und Phase B mit Wasser auf 100 Gew.-% aufgefüllt. Danach werden A und B gemischt, die Zubereitung abgefüllt und das Treibgas (Phase C) zugesetzt.

15

SM23 bis SM33) Styling Mousse 3

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase A			
Luviquat® Mono LS	2,00	Cocotrimonium Methosulfate	BASF

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase B			
Styleze® 2000	2,00	VP/Acrylates/Lauryl Methacrylate Copolymer	ISP
AMP	0,53		
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	0,5-5		
Cremophor® A 25	0,20	Cetareth-25	BASF
D-Panthenol USP®	0,50	Panthenol	BASF
Uvinul® MS 40	0,05	Benzophenone-4	BASF
Dow Corning 949® Cationic Emulsion	0,20	Amodimethicone/Cetrimonium Chloride/Trideceth-12	Dow Corning
Ethanol 96%	15,00	Alcohol	
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Phase C			
Natrosol® 250 HR	0,20	Hydroxyethylcellulose	Aqualon GmbH
Phase D			
Propan/Butan	6,00	Propane/Butane	

- Herstellung: Die Komponenten für die Phasen A und B werden eingewogen, bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert, der pH-Wert von Phase B mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen Wert von pH 5 bis pH 6 eingestellt und Phase B mit Wasser auf 100 Gew.-% aufgefüllt. Danach werden A und B gemischt, Phase C zugesetzt, die Zubereitung abgefüllt und das Treibgas (Phase D) zugesetzt.

SM34 bis SM44) Styling Mousse 4

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase A			
Cetrimonium Chloride	2,00	Cetrimonium Chloride	
Phase B			
Luviquat® Hold	7,00	Polyquaternium-46	BASF
20 Gew.-%ige	0,5-5		

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11			
Cremophor® A 25	0,20	Ceteareth-25	BASF
D-Panthenol USP®	0,50	Panthenol	BASF
Uvinul® MS 40	0,05	Benzophenone-4	BASF
Dow Corning 949® Cationic	0,20		Dow Corning
Ethanol 96%	15,00	Alcohol	
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Phase C			
Natrosol® 250 HR	0,20	Hydroxyethylcellulose	Aqualon GmbH
Phase D			
Propan/Butan	6,00	Propane/Butane	

- Herstellung: Die Komponenten für die Phasen A und B werden eingewogen, bei Raumtemperatur unter Rühren langsam homogenisiert, der pH-Wert von Phase B mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen Wert von pH 5 bis pH 6 eingestellt und Phase B mit Wasser auf 100 Gew.-% aufgefüllt. Danach werden A und B gemischt, Phase C zugesetzt, die Zubereitung abgefüllt und das Treibgas (Phase D) zugesetzt.
- 5

SM45 bis SM55) Styling Mousse 5

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase A			
Cremophor® RH 40	q.s.	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	BASF
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Phase B			
Flexan® 130	7,00	Sodium Polystyrene Sulfonate	National Starch
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	5,0-10,0		
Cetrimonium Bromide	0,50	Cetrimonium Bromide	
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Phase C			
Propan/Butan	6,00	Propane/Butane	

- Herstellung: Einwiegen und unter Rühren Phasen A und B getrennt lösen und mischen.
- 5 Phase B mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen pH-Wert von pH 5 bis pH 6 einstellen, Phase A oder B gegebenenfalls noch weitere Stoffe wie Konservierungsmittel oder Parfümöl zusetzen. Abfüllen und Treibgas (Phase C) zusetzen.

SM56 bis SM66) Styling Mousse 6

10

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase A			
Cremophor® RH 40	q.s.	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	BASF
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Phase B			
UCare Polymer	0.5	Polyquaternium-10	Amerchol
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus	5,0-10,0		

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
S1 bis S11			
Cetrimonium Bromide	0,50		
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Phase C			
Propan/Butan	6,00	Propane/Butane	

- Herstellung: Einwiegen und unter Rühren Phasen A und B getrennt lösen und mischen. Phase B mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen pH-Wert von pH 5 bis pH 6 einstellen, Phase A oder B gegebenenfalls noch weitere Stoffe wie Konservierungsmittel oder Parfümöl zusetzen. Abfüllen und Treibgas (Phase C) zusetzen.
- 5

SM67 bis SM77) Styling Mousse 7

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase A			
Cremophor® RH 40	q.s.	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	BASF
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Phase B			
Luviquat® HM 552	10,00	Polyquaternium-16	BASF
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	0.5-5.0		
Luviquat® Mono CP	0,50	Hydroxyethyl Cetyltrimonium Phosphate	BASF
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Phase C			
Propan/Butan	6,00	Propane/Butane	

- 10 Herstellung: Einwiegen und unter Rühren Phasen A und B getrennt lösen und mischen. Phase B mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen pH-Wert von pH 5 bis pH 6 einstellen, Phase A oder B gegebenenfalls noch weitere Stoffe wie Konservierungsmittel oder Parfümöl zusetzen. Abfüllen und Treibgas (Phase C) zusetzen.

SM78 bis SM88) Styling Mousse 8

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Phase A			
Luviquat® Mono LS	2,00	Cocotrimonium Methosulfate	BASF
Phase B			
Hydagen HCMF	2,00	Chitosan	Cognis
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	0.5-5.0		
Dimethicone Copolyol	0,50	Dimethicone Copolyol	
Cremophor® A 25	0,20	Cetareth-25	BASF
D-Panthenol USP®	0,20	Panthenol	BASF
Uvinul® P 25	0,10	G-25 PABA	BASF
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Phase C			
HFC 152 A	10,00		

- 5 Herstellung : Einwiegen und unter Rühren Phasen A und B getrennt lösen und mischen. Phase B mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen pH-Wert von pH 5 bis pH 6 einstellen, Phase A oder B gegebenenfalls noch weitere Stoffe wie Konservierungsmittel oder Parfümöl zusetzen. Abfüllen und Treibgas (Phase C) zusetzen.

10 SM89 bis SM99) Styling Mousse 9

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Luviskol® VA 64 W	10,00	PVP/VA Copolymer	BASF
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	2.0-5.0		
Luviquat® Mono CP	0,20	Hydroxyethyl Cetyldi-	BASF

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
		monium Phosphate	
Dimethicone Copolyol	0,50	Dimethicone Copolyol	
Cremophor® A 25	0,20	Cetareth-25	BASF
Ethanol	10,00	Alcohol	
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 100	Aqua dem	
Propan/Butan	10,00	Propane/Butane	

- Herstellung: Komponenten einwiegen und unter Rühren lösen und mischen. Mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen pH-Wert von pH 5 bis pH 6 einstellen, gegebenenfalls noch weitere Stoffe wie Konservierungsmittel oder Parfümöl zusetzen. Abfüllen und Treibgas zusetzen.

Verwendung in der Hautkosmetik:

C1 bis C11) Standard O/W-Creme

10

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Ölphase			
Cremophor® A6	3.5	Cetareth-6 (and) Stearyl Alcohol	BASF
Cremophor® A25	3.5	Cetareth-25	BASF
Glycerinmonostearat s.e.	2.5	Glyceryl Stearate	
Paraffinöl	7.5	Paraffin Oil	
Cetylalkohol	2.5	Cetyl Alcohol	
Luvitol® EHO	3.2	Cetearyl Octanoate	BASF
Vitamin-E-acetat	1.0	Tocopheryl Acetate	
Nip-Nip	0.1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)	
Wasserphase			
Wasser demineralisiert	auf 50	Aqua dem	
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines	2.0-8.0		

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
der Polymere aus S1 bis S11			
1,2-Propylene Glycol Care	1.5	Propylene Glycol	BASF
Germall II	0.1	Imidazolidinyl-Urea	
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		

- Herstellung : Einwiegen und unter Rühren die Öl-Phasen und Wasser-Phase getrennt bei einer Temperatur von ca.80°C homogenisieren, wässrige Phase mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen pH-Wert von pH 5 bis pH 6 einstellen. Wasser-Phase langsam in Öl-Phase einrühren. Unter Rühren langsam auf RT abkühlen .
- 5

T1 bis T11 Tageslotion

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Ölphase			
Cremophor® A6	1.5	Cetareth-6 (and) Stearyl Alkohol	BASF
Cremophor® A25	1.5	Cetareth-25	BASF
Glycerinmonostearat s.e.	5.0	Glyceryl Stearate	
Uvinul® MS 40	0.5	Benzophenone-4	BASF
Paraffinöl	3.5	Paraffin Oil	
Cetylalkohol	0.5	Cetyl Alkohol	
Luvitol® EHO	10.0	Cetearyl Octanoate	BASF
D-Panthenol 50 P®	3.0	Panthenol und Propylenglykol	
Vitamin-E-acetate	1.0	Tocopheryl Acetate	
Tegiloxan® 100	0.3	Dimethicone	
Nip-Nip	0.1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)	
Wasserphase			
20 Gew.-%ige wässrige Lösung eines der Polymere aus S1 bis S11	2.5-5.0		
1,2- Propylenglykol	1.5	Propylene Glycol	

Inhaltsstoff	Gew.-%	Bezeichnung CTFA	Hersteller
Germall II		Imidazolidinyl-Urea	
Milchsäure oder Phosphorsäure	bis pH auf Wert im Bereich von 5 bis 6		
Wasser demineralisiert	auf 50	Aqua dem	

Herstellung : Einwiegen und unter Rühren die Öl-Phasen und Wasser-Phase getrennt bei einer Temperatur von ca. 80°C homogenisieren. Wasser-Phase mit Milchsäure oder Phosphorsäure auf einen pH-Wert von pH 5 bis pH 6 einstellen und langsam in Öl-Phase einrühren. Unter Rühren langsam auf RT abkühlen.

Patentansprüche

1. Wässrige Zubereitung enthaltend
 - 5 A) wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer A) mit kationogenen Gruppen, das
 - 10 a) wenigstens ein Monomer mit wenigstens einem protonierbaren Stickstoffatom und
 - b) wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält, und
 - 15 B) wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger,
wobei der pH-Wert der wässrigen Zubereitung einen Wert im Bereich von pH 4 bis pH 6 aufweist.
2. Wässrige Zubereitung nach Anspruch 1, wobei das Copolymer A)
 - 20 a) wenigstens ein Monomer mit wenigstens einem protonierbaren Stickstoffatom ausgewählt aus N-Vinylimidazol, Derivaten davon und Amiden von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen und
 - 25 b) wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält.
3. Wässrige Zubereitung nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei das Copolymer A)
 - 30 a) N-Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und
 - 35 b) wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält.
4. Zubereitung nach Anspruch 3, wobei das Copolymer A)
 - 40 a) N-Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und
 - b1) wenigstens ein N-Vinyllactam

einpolymerisiert enthält.

5. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Copolymer A) zusätzlich wenigstens ein von a) und b1) verschiedenes, damit copolymerisierbares nichtionisches wasserlösliches Monomer b2) ausgewählt unter
- 5
- b2.1) N-Vinylamiden gesättigter C₁-C₈-Monocarbonsäuren,
- b2.2) primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen,
- 10
- b2.3) Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diolen,
- 15
- b2.4) Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen,
- 20
- b2.5) Polyetheracrylaten und Mischungen daraus einpolymerisiert enthält.
6. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das Copolymer A) zusätzlich wenigstens ein Monomer b3), das ausgewählt ist unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen hydrophilen Gruppen einpolymerisiert enthält.
- 25
7. Zubereitung nach Anspruch 6, wobei das Monomer b3) ausgewählt ist unter den Quaternisierungsprodukten von Monomer a).
- 30
8. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei das Copolymer A)
- a) 0.5 bis 40 Gew.-% N-Vinylimidazol und/oder eines Derivates davon,
- 35
- b1) 20 bis 99.5 Gew.-% wenigstens eines N-Vinyllactams,
- b2) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Monomers b2), welches ausgewählt ist unter
- 40
- b2.1) N-Vinylamiden gesättigter C₁-C₈-Monocarbonsäuren,

- 5
- b2.2) primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen,
- b2.3) Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diolen,
- 10 b2.4) Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen,
- b2.5) Polyetheracrylaten und Mischungen davon und
- 15 b3) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt ist unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen hydrophilen Gruppen, einpolymerisiert enthält, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen der Komponenten a) bis b3) 100 Gew.-% ergibt.
- 20
9. Zubereitung nach Anspruch 8, wobei das Copolymer A)
- a) 1 bis 30 Gew.-% des Monomeren a),
- b1) 20 bis 70 Gew.-% des Monomeren b1),
- 25 b2) 5 bis 50 Gew.-% des Monomeren b2) und
- b3) 0 bis 30 Gew.-% des Monomeren b3)
- einpolymerisiert enthält, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen der Komponenten a) bis b3) 100 Gew.-% ergibt.
- 30
10. Zubereitung nach Anspruch 9, wobei das Copolymer A)
- a) 3 bis 20 Gew.-% des Monomeren a),
- b1) 30 bis 70 Gew.-% des Monomeren b1),
- 35 b2) 10 bis 40 Gew.-% des Monomeren b2), und
- b3) 0 bis 10 Gew.-% des Monomeren b3)
- einpolymerisiert enthält mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen der Komponenten a) bis b3) 100 Gew.-% ergibt.
- 40

11. Zubereitung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei das Copolymer A)
- a) N-Vinylimidazol,
 - b1) N-Vinylpyrrolidon,
 - 5 b2) gegebenenfalls wenigstens ein Monomer b2)
 - b3) gegebenenfalls wenigstens ein Monomer b3), das ausgewählt ist unter Quaternisierungsprodukten des N-Vinylimidazols und des Dimethylaminopropylmethacrylsäureamids,
- 10 einpolymerisiert enthält.
12. Zubereitung nach einem der der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Copolymer A)
- a) 3 bis 15 Gew.-% N-Vinylimidazol
 - 15 b1) 30 bis 70 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon
 - b2) 20 bis 35 Gew.-% Methacrylsäureamid
 - b3) 0 bis 10 Gew.-% quaterniertes N-Vinylimidazol
- 20 einpolymerisiert enthält mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen der Komponenten a) bis b3) 100 Gew.-% ergibt.
13. Zubereitung nach einem der der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Komponente B) ausgewählt ist unter
- 25 i) Wasser,
 - ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C₂-C₄-Alkanolen, insbesondere Ethanol,
 - iii) Ölen, Fetten, Wachsen,
 - iv) von iii) verschiedenen Estern von C₆-C₃₀-Monocarbonsäuren mit ein-,
 - 30 zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,
 - v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,
 - vi) Fettsäuren,
 - vii) Fettalkoholen,
 - viii) Treibgasen
- 35 und Mischungen davon.
14. Zubereitung nach einem der der Ansprüche 1 bis 13, enthaltend wenigstens
- 40 einen von den Komponenten A) und B) verschiedenen Zusatzstoff, der ausgewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservierungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern, Pfropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen

Polymeren, Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweißhydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumern, Antistatika, Emollienzien und Weichmachern.

- 5
15. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, enthaltend wenigstens ein weiteres wasserlösliches Polymer.
- 10
16. Zubereitung nach Anspruch 15, wobei das wasserlösliche Polymer Chitosan und/oder ein Chitosanderivat ist.
- 15
17. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Form eines Gels, Schaums, Sprays, einer Mousse, Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste.
18. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, die zusätzlich wenigstens ein nichtionisches Verdickungsmittel enthält.
- 20
19. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei der pH Wert einen Wert im Bereich von pH 5 bis pH 6 aufweist.
20. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Hydroxycarbonsäure eingestellt wird.
- 25
21. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei der pH-Wert durch Zugabe von anorganischer Säure eingestellt wird.
- 30
22. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung des pH Wertes nach abgeschlossener Herstellung von Komponente A) vorgenommen wird.
- 35
23. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 21 in Hautreinigungsmitteln, Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemitteln, Zubereitungen für die dekorative Kosmetik und Haarbehandlungsmitteln.
- 40
24. Verwendung nach Anspruch 23 in Haarbehandlungsmitteln als Festiger und/oder als Conditioner.
25. Verwendung nach den Ansprüchen 23 oder 24, wobei das Mittel in Form eines Haargels, Shampoos, Schaumfestigers, Haarwassers, Haarsprays oder Haarschaums vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/006401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/06 A61K7/48

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94/06409 A (COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) 31 March 1994 (1994-03-31) page 2, line 35 - page 3, line 16 page 8, lines 11-24; example 1 -----	1-25
X	EP 1 302 191 A (HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG; HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. K) 16 April 2003 (2003-04-16) paragraphs '0010!', '0012!', '0032!'; examples -----	1-25
X	DE 101 51 592 A1 (WELLA AG) 30 April 2003 (2003-04-30) paragraphs '0006!', '0018!', '0021!'; example 1 ----- -/--	1-25

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2005

Date of mailing of the international search report

21/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mitchell, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/006401

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 38 303 A1 (HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. KG, 22763 HAMBURG, DE) 4 March 1999 (1999-03-04) examples 1-4	1-25
X	US 6 403 542 B1 (MAURIN V&EACUTE ET AL) 11 June 2002 (2002-06-11) column 1, line 38 - column 2, line 22; example 1	1-35
X	EP 0 437 114 A (UNILEVER PLC; UNILEVER N.V) 17 July 1991 (1991-07-17) page 3, lines 1-19; example 5 page 1, lines 29-35	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/006401

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9406409	A	31-03-1994	AU 4928393 A	12-04-1994
			CN 1089830 A	27-07-1994
			MX 9305746 A1	31-05-1994
			PH 31581 A	03-11-1998
			ZA 9306928 A	20-03-1995
EP 1302191	A	16-04-2003	DE 10150049 A1	17-04-2003
DE 10151592	A1	30-04-2003	NONE	
DE 19738303	A1	04-03-1999	AT 216214 T	15-05-2002
			AU 9438198 A	22-03-1999
			WO 9911224 A2	11-03-1999
			EP 1009367 A2	21-06-2000
			ES 2175787 T3	16-11-2002
US 6403542	B1	11-06-2002	AT 267001 T	15-06-2004
			DE 60010828 D1	24-06-2004
			DE 60010828 T2	02-06-2005
			EP 1092420 A1	18-04-2001
			ES 2216838 T3	01-11-2004
			FR 2798853 A1	30-03-2001
			JP 2001233745 A	28-08-2001
EP 0437114	A	17-07-1991	AU 630535 B2	29-10-1992
			AU 6867391 A	11-07-1991
			BR 9100020 A	22-10-1991
			CA 2033626 A1	11-07-1991
			DE 69007604 D1	28-04-1994
			DE 69007604 T2	18-08-1994
			ES 2062424 T3	16-12-1994
			IN 171299 A1	05-09-1992
			JP 5320029 A	03-12-1993
			JP 7023292 B	15-03-1995
			ZA 9100079 A	30-09-1992

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006401

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A61K7/06 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94/06409 A (COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) 31. März 1994 (1994-03-31) Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 16 Seite 8, Zeilen 11-24; Beispiel 1	1-25
X	EP 1 302 191 A (HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG; HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. K) 16. April 2003 (2003-04-16) Absätze '0010!', '0012!', '0032!; Beispiele	1-25
X	DE 101 51 592 A1 (WELLA AG) 30. April 2003 (2003-04-30) Absätze '0006!', '0018!', '0021!; Beispiel 1	1-25

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch 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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung 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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/10/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mitchell, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 38 303 A1 (HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. KG, 22763 HAMBURG, DE) 4. März 1999 (1999-03-04) Beispiele 1-4 -----	1-25
X	US 6 403 542 B1 (MAURIN V&EACUTE ET AL) 11. Juni 2002 (2002-06-11) Spalte 1, Zeile 38 - Spalte 2, Zeile 22; Beispiel 1 -----	1-35
X	EP 0 437 114 A (UNILEVER PLC; UNILEVER N.V) 17. Juli 1991 (1991-07-17) Seite 3, Zeilen 1-19; Beispiel 5 Seite 1, Zeilen 29-35 -----	1-25

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006401

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9406409	A	31-03-1994	AU 4928393 A	12-04-1994
			CN 1089830 A	27-07-1994
			MX 9305746 A1	31-05-1994
			PH 31581 A	03-11-1998
			ZA 9306928 A	20-03-1995
EP 1302191	A	16-04-2003	DE 10150049 A1	17-04-2003
DE 10151592	A1	30-04-2003	KEINE	
DE 19738303	A1	04-03-1999	AT 216214 T	15-05-2002
			AU 9438198 A	22-03-1999
			WO 9911224 A2	11-03-1999
			EP 1009367 A2	21-06-2000
			ES 2175787 T3	16-11-2002
US 6403542	B1	11-06-2002	AT 267001 T	15-06-2004
			DE 60010828 D1	24-06-2004
			DE 60010828 T2	02-06-2005
			EP 1092420 A1	18-04-2001
			ES 2216838 T3	01-11-2004
			FR 2798853 A1	30-03-2001
			JP 2001233745 A	28-08-2001
EP 0437114	A	17-07-1991	AU 630535 B2	29-10-1992
			AU 6867391 A	11-07-1991
			BR 9100020 A	22-10-1991
			CA 2033626 A1	11-07-1991
			DE 69007604 D1	28-04-1994
			DE 69007604 T2	18-08-1994
			ES 2062424 T3	16-12-1994
			IN 171299 A1	05-09-1992
			JP 5320029 A	03-12-1993
			JP 7023292 B	15-03-1995
			ZA 9100079 A	30-09-1992