POLISZILOXÁN BLOKK-KOPOLIMEREK ÉS ELŐÁLLÍTÁSUK, VALAMINT ILYEN KOPOLIMEREKET TARTALMAZÓ KOZMETIKAI ÉS TESTÁPOLÓ KÉSZÍTMÉNYEK

KIVONAT

A találmány szerinti eljárás polisziloxán blokk-kopolimer előállítására szolgál, amely [A][B] általános képletű egységekből épül fel, ahol A jelentése gyökösen polimerizálható monomerből felépített polimer blokk, és B jelentése polisziloxán blokk. Az eljárás során egy gyökösen polimerizálható monomert atomátvivő gyökös iniciátor jelenlétében polimerizálva láncvégi csoportként polisziloxán nukleofil láncvégi csoportjával nukleofil helyettesítésre képes kilépő csoportokat tartalmazó polimert képeznek, és a polimert nukleofil láncvégi csoportokat tartalmazó polisziloxánnal reagáltatva a polisziloxán láncvégi csoportjai és a polimer kilépő csoportjai között lejátszódó nukleofil helyettesítési reakció útján polisziloxán blokk-kopolimert képeznek.

A találmány tárgyköréhez tartoznak továbbá a fenti eljárással előállított polisziloxán blokk-kopolimerek, valamint ilyen kopolimereket tartalmazó kozmetikai és testápoló készítmények.

1422/02

POLISZILOXÁN BLOKK-KOPOLIMEREK ÉS ELŐÁLLÍTÁSUK, VALAMINT ILYEN KOPOLIMEREKET TARTALMAZÓ KOZMETIKAI ÉS TESTÁPOLÓ KÉSZÍTMÉNYEK

H2 KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

A találmány tárgya polisziloxán blokk-kopolimerek, amelyek alkalmasak kozmetikai és testápoló készítményekben, előállításuk, valamint kozmetikai és testápoló készítmények, így polisziloxán blokk-kopolimereket tartalmazó hajápoló készítmények.

Kozmetikai és testápoló készítmények, így hajlakk, hab, zselé és sampon gyakran tartalmaznak gyantákat, mézgákat és ragadós polimereket számos előny biztosítására, amelyek többek között lehetnek filmképző képesség, sűrítés, érzékszervi tulajdonságok, valamint haj alakítása és berakása.

Ilyen készítményekben alkalmazandó polimerek többek között magukba foglalnak szerves vagy szilikontartalmú egyenes láncú vagy ojtott kopolimereket, amelyek különféle monomereket tartalmaznak váltakozva, véletlen eloszlású blokk-konfigurációban vagy homopolimer konfigurációban.

Ojtott kopolimerek ismertek hajápoló és egyéb testápoló készítményekben filmképző polimerekként való használatra. Ezek az ojtott kopolimerek jellemzően polimer vázat és a vázhoz ojtott egy vagy több makromonomert tartalmaznak, ahol - a kívánt bruttó polimertulajdonságok biztosítása céljából - a fizikai és kémiai tulajdonságok, így az átmeneti hőmérséklet és a vízoldhatóság egymástól függetlenül választható meg a polimer vázhoz és az ojtott makromonomer molekularészekhez.

Ismertették vízben vagy alkoholban oldható vagy diszpergálható ojtott kopolimerek alkalmazását haj- és bőrápoló ké-

szítményekben, amelyekben a kopolimernek váza és két vagy több polimer oldallánca van, és véletlen módon ismétlődő A és B monomeregységek kopolimerizálásával van előállítva (WO 95/01383 és WO 95/01384). Az A monomer hidrofób jellegűnek van választva, és a B makromonomer hosszú hidrofil részt tartalmaz. Hajápoló készítményekben szilikonnal ojtott akrilátkopolimerek alkalmazását is javasolták (EP 412 704, EP 408 313 és EP 412 707). Az US 4 988 506 dokumentum hajápoló készítményekben nem öntapadó polisziloxán ojtott kopolimerek alkalmazását ismerteti.

Ojtott kopolimerekhez viszonyítva blokk-kopolimerek előnye az, hogy a polimer felépítése jobban szabályozható. Ez különösen fontos meghatározott alkalmazásoknál, így javított tartású és kellemesebb érzetet nyújtó hajlakk-polimerben váltakozó „kemény" és „lágy" szegmensek eltérő fizikai és kémiai tulajdonságú szegmensek tervezésekor.

Az US 5 468 477 dokumentumból kozmetikai és testápoló készítmények ismerhetők meg, amelyekben szilikonpolimer szegmenst és vinilpolimer szegmenst tartalmazó vinil-szilikon ojtott vagy blokk-kopolimer van. Ezt a blokk- vagy ojtott kopolimert funkcionális merkaptocsoport útján szilikon láncátvivőszer és vinilmonomerek szabad gyökös polimerizációjával állítják elő. Az e módszerrel előállított kopolimerek a túl korai láncletörés következtében általában kis molekulatömegűek és kis szilikontartalmúak. Molekulák között lejátszódó térhálósítási reakciók is szabályozatlan polimerfelépítéshez és ezáltal vegyes lánchosszúságú és molekulafelépítésű polidiszperz rendszerekhez vezetnek. Ezenkívül a merkaptocsoportok je-

lenléte testápoló készítményekben kedvezőtlen, minthogy hajlamosak bomlás útján kellemetlen szagot leadni.

Egy további megoldás blokk-kopolimerek szintéziséhez szerves polisziloxán makroiniciátorok alkalmazása, amelyek gyököket képező csoportokat tartalmazó szerves polisziloxánok. Ilyen vegyületek ismerhetők meg az US 5 523 365 dokumentumból és használatosak a WO 98/48771 dokumentum szerinti megoldásban, ahol blokk-kopolimer szintéziséhez azocsoportokat tartalmazó poli(dimetilsziloxán) makroiniciátort alkalmaznak. Nehézségeket vet fel a gyökös makroiniciátor költségessége és az azzal kapcsolatos biztonságtechnikai veszélyek, azonban a gyökös makroiniciátornak szignifikáns mennyiségben kell jelen lennie, egyébként a végtermékben a sziloxántartalom nem kielégítő. Ezenkívül a poli(dimetilsziloxán) makroiniciátor mérete azt jelenti, hogy a reakció nem eléggé hatásos, és nagy mennyiségű reagálatlan szilikont kell eltávolítani időigényes extrakciós műveletben, ami rendkívül megnehezítené az eljárás lefolytatását ipari méretekben.

A fentiek alapján igény mutatkozik kozmetikai és testápoló készítményekben használandó, kényelmesen előállított és olcsó polisziloxán blokk-kopolimerek iránt.

A találmány javított eljárást biztosít polisziloxán blokk-kopolimerek előállítására, amelynek során szabályozott felépítésű polisziloxán blokk-kopolimerek előállítására láncvégi funkciós csoportokat tartalmazó polimereket állítunk elő atomátvivő gyökös polimerizálással, majd egyszerű nukleofil helyettesítési reakciót használva folytatunk le reakciót szerves polisziloxánokkal. Atomátvivő gyökös polimerizációt a szakirodalom álta-

lánosságban leír [Nakagawa és munkatársai: Polymer, **39**, 21, 5163-5170], ilyen eljárást ojtott kopolimerek előállítására már alkalmaztak (WO 98/51261).

Fentiek alapján a találmány eljárás polisziloxán blokk-kopolimer előállítására, amely [A][B] általános képletű egységekből épül fel, ahol A jelentése gyökösen polimerizálható monomerből felépített polimer blokk, és B jelentése polisziloxán blokk. Az eljárás során egy gyökösen polimerizálható monomert atomátvivő gyökös iniciátor jelenlétében polimerizálva láncvégi csoportként polisziloxán nukleofil láncvégi csoportjával nukleofil helyettesítésre képes kilépő csoportokat tartalmazó polimert képezünk, és a polimert nukleofil láncvégi csoportokat tartalmazó polisziloxánnal reagáltatva a polisziloxán láncvégi csoportjai és a polimer kilépő csoportjai között lejátszódó nukleofil helyettesítési reakció útján polisziloxán blokk--kopolimert képezünk.

A találmány ezenkívül a fenti eljárással előállított polisziloxán blokk-kopolimer.

A találmány továbbá kozmetikai és testápoló készítményeket, így hajápoló készítményeket biztosít, amelyek a fenti polisziloxán blokk-kopolimert tartalmazzák.

A találmány szerinti eljárás részletes ismertetése

A találmány szerinti eljárás két kulcsfontosságú reakciólépésből áll.

1. reakciólépés

Az 1. reakciólépés magában foglalja gyökösen polimerizálható monomer polimerizálását atomátvivő gyökös iniciátor jelenlétében olyan polimer képzésére, amely polisziloxánon lévő

nukleofil láncvégi csoportokkal nukleofil helyettesítésre képes kilépő csoportokat tartalmaz láncvégi funkcionális csoportokként. A leírásban a láncvégi funkcionális csoport és láncvégi csoport kifejezésen azt értjük, hogy a csoport a polimer, illetve polisziloxán láncvégi helyzetében vagy annak közelében van.

Az atomátvivő gyökös iniciátor jellemzően legalább egy -C(O)X általános képletű csoportot - amely képletben X jelentése a második reakciólépésben a polisziloxánon lévő nukleofil O-, N- vagy S-atommal helyettesítésre képes kilépő csoport - és átmenetifém-katalizátor jelenlétében gyök képzésére alkalmas legalább egy szerves halogenidcsoportot tartalmaz.

Előnyös atomátvivő gyökös iniciátorokra példák az R^1-C(O)X általános képletű vegyületek, ahol R^1 jelentése szerves halogenidcsoport, és X jelentése kilépő csoport. X előnyös jelentése halogénatom (fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom). Szerves halogenidcsoporton halogénatomot (fluor-, klór-, bróm- vagy jódatomot) is tartalmazó bármilyen egyenes vagy elágazó láncú vagy ciklusos (aromás vagy egyéb), szénatomokból álló szerkezetet értünk, függetlenül attól, hogy az helyettesítetlen vagy helyettesített.

Előnyösek a

$$C(R^2)(R^3)Hal'\text{-}(R^4)_r\text{-}C(O)Hal$$

általános képletű gyökös iniciátorok, ahol Hal' és Hal jelentése egymástól függetlenül halogénatom, R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy egy vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport, r értéke 0 vagy 1, és R^4 jelentése

két vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport.

Egy vegyértékű, helyettesítetlen csoportokra példák: alkilcsoport, így metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, izobutil-, terc-butil-, n-pentil-, izopentil-, neopentil- és terc-pentilcsoport; alkoxicsoport, így metoxi-, etoxi-, n-propoxi-, izopropoxi-, n-butoxi-, izobutoxi-, terc-butoxi-, n-pentoxi-, izopentoxi-, neopentoxi- és terc-pentoxicsoport; hexilcsoport, így n-hexilcsoport; alkenilcsoport, így vinil-, allil-, 5-hexenil-, 4--vinilciklohexil- és 3-norbornenilcsoport; cikloalkilcsoport, így ciklopentil-, ciklohexil-, 4-etilciklohexil- és cikloheptilcsoport; norbornilcsoport és metilciklohexilcsoport; arilcsoport, így fenil-, bifenilil-, naftil-, antril- és fenantrilcsoport; alkarilcsoport, így o-, m- és p-tolilcsoport, xililcsoport és etilfenilcsoport; továbbá aralkilcsoport, így benzil-, sztiril- és feniletilcsoport.

Egy vegyértékű, helyettesített csoportokra példák: halogénezett szénhidrogéncsoport, így klórmetil-, 3-klórpropil-, 3--brómpropil-, 3,3,3-trifluorpropil- és 5,5,5,4,4,3,3-heptafluorpentilcsoport és klórfenil-, diklórfenil- és trifluortolilcsoport; merkaptoalkilcsoport, így 2-merkaptoetil- és 3-merkaptopropilcsoport; cianoalkilcsoport, így 2-cianoetil- és 3-cianopropilcsoport; aminoalkilcsoport, így 3-aminopropil-, N-(2-aminoetil)--3-aminopropil- és N-(2-aminoetil)-3-amino-(2-metil)propilcsoport; aminoarilcsoport, így aminofenilcsoport; aciloxialkilcsoport, így 3-akriloxipropil- és 3-metakriloxipropilcsoport; valamint hidroxialkilcsoport, így hidroxipropilcsoport.

Előnyös egy vegyértékű csoportok: 1-6 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport, különösen metil-, etil-, propil- vagy fenilcsoport közül választott csoportok.

Két vegyértékű szénhidrogéncsoportokra példák: egyenes vagy elágazó láncú telített alkiléncsoportok, így a metilén- és etiléncsoport, valamint propilén-, butilén-, pentilén-, hexilén-, ciklohexilén- és oktadeciléncsoport; alkoxialkiléncsoport, így metoxietilén- és etoxietiléncsoport; telítetlen alkilén- vagy ariléncsoport, így hexeniléncsoport és feniléncsoport; alkarilén-csoport, így metilfenilén- és etilfeniléncsoport, és alkoxi-ariléncsoport, így metoxifenilén- és etoxifeniléncsoport. A két vegyértékű szénhidrogéncsoportokat megszakíthatják két vegyértékű, mindkét oldalukon szénatomhoz kapcsolódó csoportok, így -O-, -C(O)O-, -O(O)C- és -C(O)- képletű csoport és -$CONR^5$- és -$NR^5C(O)$- általános képletű csoport, ahol R^5 jelentése hidrogénatom vagy a fentiek szerinti egy vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport.

Különösen előnyös gyökös iniciátorok azok a fenti általános képletű vegyületek, ahol Hal és Hal' jelentése brómatom, R^2 és R^3 jelentése metilcsoport, és r értéke 0.

Az 1. reakciólépés gyökösen polimerizálható monomer atomátvivő gyökös iniciátor jelenlétében lefolytatott polimerizálását foglalja magában. A reakciót Cu(I)-só vagy egyéb átmenetifém-vegyület katalizálja. E reakciólépésben a szerves halogenidcsoport iniciátorként hat a gyökösen polimerizálható monomerek és a katalizátor jelenlétében - atomátvivő gyökös polimerizálás útján a gyökösen polimerizálható monomerek

blokkjának az atomátvivő gyökös iniciátorhoz kapcsolását eredményezve. Gyökösen polimerizálható monomerek ezen blokkja alkotja a fentiekben ismertetett polisziloxán blokk-kopolimer (A jelzésű) polimer blokkját. Az 1. reakciólépés terméke így olyan polimer, amely láncvégi funkcionális csoportként olyan kilépő csoportot tartalmaz, amely polisziloxán láncvégi nukleofil csoportjával nukleofil helyettesítésre alkalmas.

Az 1. reakciólépés katalizátora átmenetifémsó, előnyösen Cu(I)-só, így halogénatommal (klór-, fluor-, bróm- vagy jódatommal) képzett Cu(I)-halogenid, és amely előnyösen a reakcióelegyben a Cu(I)-só szolubilizálására alkalmas komplex ligandum alakjában van. A reakcióelegyben a Cu(I)-só szolubilizálására alkalmas előnyös ligandumokként vannak ismertetve aprotikus bidentátok, így difoszfátok, 2,2'-bipiridil, 1-20 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített bipiridil és ezek elegyei, legelőnyösebb Cu(I)-halogeniddel, különösképpen CuCl-dal komplexszé alakított 2,2'-dipiridil (WO 98/51261). A WO 98/51262 dokumentum is számos folyóiratcikket idéz, amelyek a találmány szerinti eljárás első reakciólépésében használt polimerizációs eljárásra (atomátvitellel járó gyökös polimerizálásra) példákat mutatnak be. A szakirodalom további ilyen eljárások példáit is bemutatja [Nakagawa és munkatársai: Polymer **39**, 21, 5163-5170; Haddleton és munkatársai: Macromolecules, **30**, 2190-2193 (1997)]. Szakember számára egyértelmű, hogy egyéb ligandumok is alkalmazhatók.

Az első reakciólépés polimerizálási eljárása - szakember számára egyértelmű módon - lefolytatható az eljárás bruttó közegében, oldatban, emulzióban és szuszpenzióban.

A találmány szerinti eljárás 1. reakciólépésében gyökösen polimerizálható monomerekként használatra alkalmas monomerek előnyösen olefinkötést tartalmazó telítetlen monomerek.

A leírásban a „polimerizálható" kifejezésen olyan monomereket értünk, amelyek a találmány szerinti eljárás 1. reakciólépésének megfelelően polimerizálhatók atomátvivő gyökös polimerizálás, előnyösebben „élő" atomátvivő gyökös polimerizálás alkalmazásával, ahol a polimer lánchosszúsága és felépítése a gyök stabilitása útján szabályozható, ami így javított monodiszperzitáshoz vezet.

A leírásban az „olefinkötést tartalmazó telítetlen" kifejezés olyan monomereket jelöl, amelyek legalább egy polimerizálható szén-szén kettős kötést tartalmaznak (és amelyek egy-négyszeresen helyettesítettek lehetnek). Használhatunk egyetlen monomert vagy két vagy több monomert együttesen. A monomereket mindegyik esetben úgy választjuk meg, hogy a végső polisziloxán blokk-kopolimerrel szemben támasztott fizikai és kémiai követelményeket kielégítse.

Olefinkötést tartalmazó alkalmas telítetlen monomerek leírhatók a $H(R^6)C=C(R^7)[C(O)G]$ általános képlettel, ahol R^6 és R^7 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxietoxi-, 2-metoxietil- vagy 2-etoxietilcsoport; G jelentése hidroxilcsoport, $-NH_2$ képletű csoport vagy $-O(M)_{2/v}$, $-OR^8$, $-NHR^8$ vagy $-N(R^8)(R^9)$ általános képletű csoport; ahol M jelentése fémionok, így alkálifémionok és alkáliföldfém-ionok, ammóniumionok és helyettesített ammóniumionok, így mono-, di-, tri- és tetraalkil-ammóniumionok közül választott v vegyér-

tékű ellenion; és R^8 és R^9 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-8 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport, N,N-dimetilaminoetil-, 2-hidroxietil-, 2-metoxietil- vagy 2-etoxietilcsoport. A találmány szerinti eljárásban hasznos monomerek nem korlátozó jellegű jellemző példái: védett vagy nem védett akrilsav és metakrilsav, valamint sóik, észtereik és amidjaik.

A sók származhatnak bármilyen szokásos, nem toxikus ellenionokból, amelyek lehetnek fémionok, ammóniumionok vagy helyettesített ammóniumionok. Az észterek származtathatók 1--40 szénatomos egyenes láncú, 3-40 szénatomos elágazó láncú vagy 3-40 szénatomos karbociklusos alkoholokból, valamint több értékű alkoholokból, amelyek 2-8 szénatomot és 2-8 hidroxilcsoportot tartalmaznak (az utóbbi vegyületek nem korlátozó példái: etilénglikol, propilénglikol, butilénglikol, hexilénglikol, glicerin és 1,2,6-hexántriol); amino-alkoholokból (amelyekre nem korlátozó példák az aminoetanol, dimetilaminoetanol és dietilaminoetanol, valamint kvaternerezett származékaik); vagy alkohol-éterekből (amelyekre nem korlátozó jellegű példák a metoxietanol és etoxietanol).

Az amidok lehetnek helyettesítetlenek, N-alkil- vagy N--alkilaminocsoporttal egyszeresen helyettesítettek vagy N,N--dialkil- vagy N,N-dialkilaminocsoporttal kétszeresen helyettesítettek, ahol az alkil- vagy alkilaminocsoportok származtathatók 1-40 szénatomos egyenes láncú, 3-40 szénatomos elágazó láncú vagy 3-40 szénatomos karbociklusos csoportokból. Ezenkívül az alkilaminocsoportok lehetnek kvaternerezettek. Monomerekként hasznosak védett és nem védett akrilsavak

és/vagy metakrilsavak, sóik, észtereik és amidjaik is, ahol az akrilsav és/vagy metakrilsav 2-es és 3-as helyzetű szénatomján helyettesítők lehetnek, amelyek egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkilcsoport, hidroxilcsoport, halogénatom (klór-, bróm-, fluor- vagy jódatom), -CN vagy $-CO_2H$ képletű csoport. Ilyen típusú monomerek jellemző példái a metakrilsav, etakrilsav, α-klórakrilsav és 3-cianoakrilsav. Ezen helyettesített akrilsavak és metakrilsavak sói, észterei és amidjai a fentiekben az akrilsav/metakrilsav sóira, észtereire és amidjaira leírtak szerint határozhatók meg. Egyéb hasznos monomerek többek között 1-40 szénatomos egyenes láncú, 3-40 szénatomos elágazó láncú vagy 3-40 szénatomos karbociklusos karbonsavak vinil- és allil-észterei, vinil- és allil-halogenidek (így vinil-klorid és allil-klorid); vinil-piridin, allil-piridin; vinilidén-klorid; valamint legalább egy telítetlen, szén-szén kettős kötést tartalmazó szénhidrogének (így sztirol, α-metilsztirol, terc-butilsztirol, butadién, izoprén, ciklohexadién, etilén, propilén, 1-butén, 2-butén, izobutilén és p-metilsztirol), valamint a felsorolt vegyületek elegyei.

A találmány szempontjából hasznos előnyös monomerek többek között védett és nem védett akrilsav, metakrilsav, etakrilsav, metil-akrilát, etil-akrilát, n-butil-akrilát, izobutil-akrilát, terc-butil-akrilát, 2-etilhexil-akrilát, decil-akrilát, oktil-akrilát, metil-metakrilát, etil-metakrilát, n-butil-metakrilát, izobutil-metakrilát, terc-butil-metakrilát, 2-etilhexil-metakrilát, decil-metakrilát, metil-etakrilát, etil-etakrilát, n-butil-etakrilát, izobutil-etakrilát, terc-butil-etakrilát, 2-etilhexil-etakrilát, decil-etakrilát, 2-,3-dihidroxipropil-akrilát, 2-,3-dihidroxipropil-

-metakrilát, 2-hidroxietil-akrilát, 2-hidroxipropil-akrilát, hidroxipropil-metakrilát, gliceril-monoakrilát, glicerilmonoet-akrilát, glicidil-metakrilát, glicidil-akrilát, akrilamid, metakrilamid, etakrilamid, N-metilakrilamid, N,N-dimetilakrilamid, N,N-dimetil-metakrilamid, N-etilakrilamid, N-izopropilakrilamid, N-butilakrilamid, N-terc-butilakrilamid, N,N-di-n-butilakrilamid, N,N-dietilakrilamid, N-oktilakrilamid, N-oktadecilakrilamid, N,N-dietil-akrilamid, N-fenilakrilamid, N-metilmetakrilamid, N-etilmetakrilamid, N-dodecilmetakrilamid, N,N-dimetilaminoetilakrilamid, kvaternerezett N,N-dimetilaminoetilakrilamid, N,N-dimetilaminoetilmetakrilamid, kvaternerezett N,N-dimetilaminoetilmetakrilamid, N,N-dimetilaminoetil-akrilát, N,N-dimetilaminoetil--metakrilát, kvaternerezett N,N-dimetilaminoetil-akrilát, kvaternerezett N,N-dimetilaminoetil-metakrilát, 2-hidroxietil-akrilát, 2-hidroxietil-metakrilát, 2-hidroxietil-etakrilát, gliceril-akrilát, 2-metoxietil-akrilát, 2-metoxietil-metakrilát, 2-metoxietil--etakrilát, 2-etoxietil-akrilát, 2-etoxietil-metakrilát, 2-etoxietil--etakrilát, maleinsav, maleinsav-anhidrid és félészterei, fumársav, itakonsav, itakonsav-anhidrid és félészterei, krotonsav, angelikasav, diallildimetilammónium-klorid, vinilpirrolidon, vinilimidazol, metil-vinil-éter, metil-vinil-keton, maleinimid, vinil-piridin, vinilfurán, sztirolszulfonát, allil-alkohol, allil-citrát, allil-tartarát, vinil-acetát, vinil-alkohol, vinilkaprolaktám, valamint a felsorolt vegyületek elegyei.

Előnyösebb monomerek a metil-akrilát, metil-metakrilát, metil-etakrilát, etil-akrilát, etil-metakrilát, etil-etakrilát, n-butil--akrilát, n-butil-metakrilát, n-butil-etakrilát, 2-etilhexil-akrilát, 2-etilhexil-metakrilát, 2-etilhexil-etakrilát, N-oktil-akrilamid, 2-

-metoxietil-akrilát, 2-hidroxietil-akrilát, N,N-dimetilaminoetil--akrilát, N,N-dimetilaminoetil-metakrilát, akrilsav, metakrilsav, 2-hidroxietil-akrilát, 2-hidroxietil-metakrilát és e vegyületek elegyei.

A legelőnyösebb monomerek az N,N-dimetilaminoetil-akrilát, N,N-dimetilaminoetil-metakrilát, 2-etilhexil-akrilát, hidroxietil-metakrilát, N-oktilakrilamid, 2-hidroxietil-akrilát, 2-hidroxietilmetakrilát- és e vegyületek elegyei.

2. reakciólépés

A 2. reakciólépés az 1. reakciólépésben kapott polimer láncvégi nukleofil csoportokat tartalmazó polisziloxánnal lefolytatott reakcióját foglalja magában.

A láncvégi nukleofil csoportokat tartalmazó polisziloxán lehet egyenes vagy elágazó láncú vagy számos helyen elágazó, feltéve, hogy legalább egy fentiek szerinti láncvégi nukleofil csoportot tartalmaz. Ilyen láncvégi csoport O-, N- vagy S--atomján keresztül jellemzően nukleofil kölcsönhatásra alkalmas.

Előnyös polisziloxánok lehetnek

$\{Y(R^{12})_p\text{-}Si(R^{10})(R^{11})\text{-}O\text{-}[Si(R^{10})(R^{11})\text{-}O]_n Si(R^{10})(R^{11})\text{-}(R^{13})_q Z\}$

általános képletű vegyületek, ahol

n értéke 5-től 1 000 000-ig terjedő egész szám;

R^{10} és R^{11} jelentése egymástól függetlenül egy vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos (fentiek szerinti) szénhidrogéncsoport;

R^{12} és R^{13} jelentése egymástól függetlenül két vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos (fentiek szerinti) szénhidrogéncsoport;

p és q értéke 0 vagy 1, és

Y és Z jelentése egymástól függetlenül hidroxilcsoport, $-NH_2$ képletű csoport vagy $-NHR^{14}$ általános képletű csoport, ahol R^{14} jelentése egy vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos (fentiek szerinti) szénhidrogéncsoport.

Y és Z jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy egy vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos (fentiek szerinti) szénhidrogéncsoport is lehet, ezáltal egyik végén lezárt polisziloxánt kapunk.

A fenti általános képletnek megfelelő, különösen előnyös polisziloxánok azok, ahol

n értéke 5-től 1 000 000-ig, előnyösebben 5-től 500-ig terjedő egész szám;

R^{10} és R^{11} jelentése metilcsoport;

p és q értéke 0; és

Y és Z jelentése hidroxilcsoport; vagy

p és q értéke 1, R^{12} és R^{13} jelentése $(-CH_2-)_3$ képletű csoport; és Y és Z jelentése $-NH_2$ képletű csoport.

A 2. reakciólépésben a polisziloxán láncvégi csoportjai és a polimer kilépő csoportjai között lejátszódó nukleofil helyettesítési reakció útján polisziloxán blokk-kopolimert képezünk.

A 2. reakciólépés nukleofil helyettesítési reakcióját lefolytathatjuk szokásos reakciókörülmények között.

Polisziloxán blokk-kopolimerek

A jellemző polisziloxán blokk-kopolimer, amely [A]L[B] általános képletű egységekből épül fel, amely képletben A je-

lentése gyökösen polimerizálható monomerből felépített polimer blokk, B jelentése polisziloxán blokk, és L jelentése két vegyértékű kapcsolócsoport, amely az A és B blokkokat O-Si, N-Si vagy S-Si kötéseken keresztül kapcsolja össze, és amely előnyösen $-R^{15}-C(O)-O-$, $-R^{15}-O-C(O)-O-$, $-R^{15}-C(O)-N(R^{16})-$, $-R^{15}-O-C(O)-N(R^{16})-$, vagy $-R^{15}-N(R^{16})-C(O)-N(R^{17})-$ közül választott általános képletű csoport, amely képletben

R^{15} jelentése két vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport, és

R^{16} és R^{17} jelentése egymástól függetlenül egy vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport.

A találmány szerinti szilikon blokk-kopolimerek bruttó molekulafelépítése leírható az A-L-B, A-L-B-L-A és $-(A-L-B)_n-$ általános képletekkel, ahol n értéke 2 vagy azt meghaladó egész szám - vagy [A-L-][A-L-]B[L-A-][L-A-] általános képlettel, ahol A-L-B jelentése kettős blokkszerkezet, A-L-B-L-A jelentése hármas blokkszerkezet, $-(A-L-B)_n-$ jelentése többszörös blokkszerkezet, és [A-L-][A-L-]B[L-A-][L-A-] jelentése dendrites szerkezet.

Kozmetikai és testápoló készítmények

A találmány szerinti polisziloxán blokk-kopolimereket előnyösen hajápoló készítményekbe, különösen hajlakkokba viszszük be, alkotórészei lehetnek azonban számos terméktípusnak, amelyekre példák: hab, gél, lemosó folyadék, frissítő hatású készítmények, permet, sampon, kondicionálószerek, öblítőszerek, kézre és testre alkalmazott lemosó folyadékok, arc-

hidratálószerek, napozókrémek, mitesszer elleni készítmények, helyi érzéstelenítőszerek és szem-árnyékolószerek. Az ilyen termékek formálásához szükséges hordozók és további alkotórészek a termék típusával változnak, ezek kiválasztása szakember rutinszerű tevékenységéhez tartozik. A továbbiakban ismertetünk bizonyos ilyen hordozókat és kiegészítő alkotórészeket.

Hordozók

A találmány szerinti hajápoló készítmények tartalmazhatnak hordozót vagy hordozók alkotta elegyet, amely alkalmas hajra való felvitelre. A hordozók a készítményre vonatkoztatva 0,5-99,5 tömeg%, előnyösen 5,0-99,5 tömeg%, előnyösebben 10,0-98,0 tömeg% mennyiségben vannak jelen. A leírásban a „hajra való felvitelre alkalmas" kifejezés azt jelenti, hogy a hordozó a hajnak esztétikai szempontból nem hátrányos, és a fejbőrön sem vált ki irritáló hatást. A találmány szerinti hajápoló készítményekben használatra alkalmas hordozók többek között a hajlakk, hab, frissítő hatású szerek, gél, sampon, kondicionálószerek és öblítőszerek formálása során használatos hordozók. Megfelelő hordozó kiválasztása a használandó adott kopolimertől és attól is függ, hogy a formált termék felvitelt követően a felületen marad-e (így hajlakk, hab, frissítő hatású készítmény vagy zselé) vagy a használatot követően leöblítik (így sampon, kondicionálószer és öblítőszer).

A találmány szerinti készítményekben használt hordozók a hajápoló készítményekben hagyományosan használt alkotórészek széles választékát magukban foglalhatják. A hordozók a vízzel használt adott kopolimer oldására vagy diszpergálására

tartalmazhatnak oldószert, amely előnyösen lehet 1-6 szénatomos alkohol, rövid szénláncú alkil-acetát és ezek elegye. A hordozók kiegészítő anyagok széles választékát is tartalmazhatják, amelyek lehetnek aceton, szénhidrogének (így izobután, hexán és dekén), halogénezett szénhidrogének (így freonok) és illékony szilíciumszármazékok, így ciklometikon. Ha a hajápoló készítmény hajlakk, frissítő hatású készítmény, zselé vagy hab, az előnyös oldószerek víz, etanol, illékony szilikonszáramzékok és ezek elegyei. Az ilyen elegyekben használt oldószerek lehetnek egymással elegyedők vagy egymással nem elegyedők. Hab és aeroszol hajlakk bármilyen hagyományos vivőgázt is tartalmazhat abból a célból, hogy az anyagot (hab esetén) habosított állapotban vagy (aeroszol hajlakk esetén) finom, egyenletes permet alakjában továbbítsa. Alkalmas hajtógázok többek között a triklórfluormetán, diklórdifluormetán, difluoretán, dimetil-éter, propán, n-bután és izobután. Kis viszkozitású frissítő hatású szerek vagy hajlakk-készítmények emulgeálószert is tartalmazhatnak. Alkalmas emulgeálószerek többek között lehetnek nemionos, kationos és anionos felületaktív anyagok és ezek elegyei. Amennyiben ilyen emulgeálószert alkalmazunk, az a készítményre vonatkoztatva előnyösen 0,01-7,5 tömeg% mennyiségben van jelen. A hajtógáz mennyisége kívánt módon szabályozható, azonban hab alakú készítményekben általában 3-30 tömeg%, aeroszolos hajlakkokban 15-50 tömeg% mennyiségben van jelen.

Alkalmas porlasztótartályok a technika állásából ismertek, ezek lehetnek hagyományos, nem aeroszolos pumpás porlasztóberendezések, vagyis „atomizálóberendezések", aeroszol-

tartályok vagy a fentiekben ismertetett hajtógázt tartalmazó flakonok, továbbá hajtógázként komprimált levegőt alkalmazó pumpás aeroszoltartályok.

Ha a hajápoló készítmények kondicionálószerek és öblítőszerek, a hordozó kondicionáló anyagok széles választékát foglalhatja magába. Ha a hajápoló készítmények samponok, a hordozó többek között lehet felületaktív anyag, szuszpendálószer és viszkozitásnövelő anyag. A hordozó - alakját tekintve - széles választékban lehet. Hasznosak többek között emulziós hordozók, amelyek lehetnek olaj-a-vízben, víz-az-olajban, víz-az-olajban/olaj-a-vízben és olaj-a-vízben/víz-a-szilikonban típusú emulziók. Ezeknek az emulzióknak a viszkozitása széles tartományban, így 100 és 200 000 mPa·s között lehet. Ezeket az emulziókat permet alakjában is ki lehet adagolni - vagy mechanikus pumpával ellátott tartályokat vagy hagyományos hajtógázokat használó, nyomás alatti aeroszoltartályokat használva. Ezek a hordozók továbbíthatók hab alakban is. Helyileg alkalmazott egyéb alkalmas hordozók lehetnek vízmentes folyékony oldószerek, így olajok, alkoholok és szilikonok (többek között ásványolaj, etanol, izopropanol, dimetikon és ciklometikon); vizes alapú, egyetlen fázisú folyékony oldószerek (többek között víz/alkohol oldószerrendszerek); valamint ezen vizes és víz alapú, egyetlen fázisú oldószerek megnövelt viszkozitású változatai (így ahol az oldószer viszkozitása megfelelő mézgák, gyanták, viaszok, polimerek, sók és hasonló adalékok hozzáadása útján szilárd vagy félszilárd anyag képzéséhez szükséges módon megnő).

Kiegészítő alkotórészek

A találmány szerinti kozmetikai és testápoló készítményekben számos kiegészítő alkotórész alkalmazható. Ezekre példák a következő vegyületek.

- Napfényt szűrő anyagok, így 2-etilhexil-p-metoxicinnamát, 2-etilhexil-N,N-dimetil-p-aminobenzoát, p-aminobenzoesav, 2--fenilbenzimidazol-5-szulfonsav, oktokrilén, oxibenzon, homomentil-szalicilát, oktil-szalicilát, 4,4'-metoxi-terc-butildibenzoilmetán, 4-izopropildibenzoilmetán, 3-benzilidénkámfor, 3-(4-metilbenzilidén)kámfor, titán-dioxid, cink-oxid, szilícium-dioxid, vas-oxid és a felsorolt vegyületek elegyei.
- Korpásodást gátló hatóanyagok, így cink-pirition, piroktonolamin, szelén-diszulfid, kén és kőszénkátrány.
- Kondicionálószerek hajápoló készítményekhez, így szénhidrogének, folyékony szilikonok és kationos anyagok. A szénhidrogének lehetnek egyenes vagy elágazó láncú, 10-16 szénatomos, előnyösen 12-16 szénatomos vegyületek. Alkalmas szénhidrogénekre példák a dekán, dodekán, tetradekán, tridekán és a felsorolt vegyületek elegyei. A találmány szerinti készítményekhez használható alkalmas szilikon kondicionálószerek többek között ciklusos vagy egyenes láncú poli(dimetilsziloxán)-ok, fenil- és alkilfenilszilikonok, valamint szilikon--kopoliolok. A találmány megvalósítása szempontjából hasznos kationos kondicionálószerek lehetnek kvaterner ammóniumsók vagy zsíraminok sói.
- Samponokhoz és kondicionálószerekhez használt felületaktív anyagok. Sampon esetén ezen alkotórész mennyisége a készítményre vonatkoztatva előnyösen 10-30 tömeg%, előnyö-

sebben 12-25 tömeg%. Kondicionálószerek esetén a felületaktív anyag előnyös mennyisége 0,2-3 tömeg%. A találmány szerinti készítményekben hasznos felületaktív anyagok anionos, nemionos, kationos, belső só típusú és amfoter felületaktív anyagokat foglalnak magukba.

- Karbonsav alapú polimer viszkozitásnövelő adalékok térhálósított polimerek, amelyek akrilsavból, helyettesített akrilsavakból, valamint akrilsav és ezen helyettesített akrilsavak sóiból és észtereiből származó egy vagy több monomert tartalmaznak, ahol a térhálósítószer két vagy több szén-szén kettős kötést tartalmaz, és több értékű alkoholból van származtatva. A találmány értelmében használt, karbonsav alapú polimer viszkozitásnövelő anyagok példái karbomerek, akrilát/(10-30 szénatomos)alkil-akrilát térhálós polimerek és ezek elegyei közül választott anyagok. A találmány szerinti készítmények 0,025-1 tömeg%, előnyösen 0,05-0,75 tömeg%, legelőnyösebben 0,10-0,50 tömeg% karbonsav alapú polimer viszkozitásnövelő anyagot tartalmazhatnak.

- Emulgeálószerek szolgálnak a találmány szerinti kompozíciók különböző hordozókomponenseinek emulgeálására. Alkalmas emulgeálószerek típusai többek között lehetnek polietilénglikol 20 szorbitán-monolaurát (Polysorbate 20), polietilénglikol 5 szójaszterol, PPG-2 metilglükóz-éter-disztearát, Steareth--20, Ceteareth-20, Ceteth-10, Polysorbate 80 és Polysorbate 60 kereskedelmi nevű termékek, cetil-foszfát, kálium-cetil--foszfát, dietanol-amin-cetil-foszfát, gliceril-sztearát, PEG-100 sztearát és a felsorolt anyagok elegyei. Az emulgeálószerek alkalmazhatók egyedül vagy két vagy több adalék elegyeként,

a találmány szerinti készítményben 0,1-10 tömeg%, előnyösen 1-7 tömeg%, legelőnyösebben 1-5 tömeg% mennyiségben lehetnek jelen.

- Használható alkotórészek vitaminok és származékaik (így aszkorbinsav, E-vitamin, tokoferil-acetát, retinsav, retinol és retinoidok).
- Kationos polimerek többek között lehetnek kationos guárgyanta-származékok, így guár-hidroxipropiltrimónium-klorid és hidroxipropil-guár-hidroxipropiltrimónium-klorid, amelyek kereskedelmi forgalomban Jaguar C kereskedelmi nevű termékként szerezhetők be (gyártó cég: Rhone-Poulenc).
- További alkotórészek konzerválószerek, antioxidánsok, kelátképzők és fémionokkal komplexet képező anyagok; valamint esztétikai szempontból hozzáadott alkotórészek, így illatosító anyagok, színezékek, hajat tápláló anyagok és esszenciális olajok.

A következőkben a találmányt nem korlátozó példákkal szemléltetjük.

Szilikon blokk-kopolimert állítunk elő a következő eljárással.

1. lépés

Egy száraz Schlenk-lombikba mágneses keverőrúddal együtt 0,0852 g (0,594 mmol) Cu(I)-bromidot viszünk be, majd a lombikot légtelenítjük és nitrogénnel 3 alkalommal öblítjük. Gáztalanított pipettával 5,0 ml (0,030 mol) 2-dimetilaminoetil--metakrilát (DMAEMA) és 0,15 ml (1,19 mmol) 2-brómizobutiril-bromid reagenseket és 7,2 ml toluolt adunk a Schlenk--lombikba. Az oldatot ezután 3 alkalommal elvégzett fagyasz-

tás/leszívatás/kiolvasztás ciklussal oxigénmentesítjük. Végül amint a lombik tartalma eléri a kívánt 90 °C reakcióhőmérsékletet, keverés közben 0,20 ml (1,19 mmol) n-propil-2--piridinálmetánimin ligandumot adagolunk be. A reakcióelegy a ligandum hozzáadását követően pillanatszerűen sötétbarna színűvé válik. A polimerizálási reakciót 8 órán keresztül folytatjuk le.

A monomert felhasználás előtt tisztítás céljából bázikus alumínium-oxiddal töltött oszlopon áramoltatjuk keresztül, és nitrogénnel legalább 1 órán át öblítjük. Az összes polimerizálási kísérletben oldószerként használt toluolt is ezzel a módszerrel gáztalanítjuk. A Cu(I)-bromidot felhasználás előtt a szakirodalomból ismert eljárással tisztítjuk [Keller R. N.; Wycoff H. D.: Inorganic Synthesis, **1947**, 2, 1].

A terméket (3 alkalommal lefolytatott) hagyományos oldásos és kicsapásos módszerrel tisztítjuk. A termék GPC eljárással meghatározott molekulatömege Mn=4300, Mw=5200 (D=1,18).

2. lépés

100 ml toluolban 5,6 g 15 000 molekulatömegű, mindkét végén hidroxilcsoportot tartalmazó poli(dimetilsziloxán)-t oldunk. A kapott oldathoz 0,031 g (0,26 mmol) 4-dimetilamino-propilpiridint adunk. Ehhez az elegyhez ezután 1 óra alatt 3,2 g (Mw=5200) 1. lépésben előállított termék 100 ml toluolban készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az észterezési reakció befejezésére a reakcióelegyet további 2 órára 50 °C hőmérséklet-

re melegítjük. Az oldószert vákuumban eltávolítva a blokk--kopolimert kapjuk.

A kapott (ABA hármas blokkszerkezetű) blokk-kopolimer szabályozott molekulatömegű és szűk polidiszperzitású.

Vizsgálatok szerint a kopolimer hajlakkba bedolgozva kitűnő filmképző és érzékszervi tulajdonságokat, valamint kötéserősséget mutat.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás polisziloxán blokk-kopolimer előállítására, amely [A][B] általános képletű egységekből épül fel, ahol A jelentése gyökösen polimerizálható monomerből felépített polimer blokk, és B jelentése polisziloxán blokk, **azzal jellemezve**, hogy egy gyökösen polimerizálható monomert atomátvivő gyökös iniciátor jelenlétében polimerizálva láncvégi csoportként polisziloxán nukleofil láncvégi csoportjával nukleofil helyettesítésre képes kilépő csoportokat tartalmazó polimert képezünk, és a polimert nukleofil láncvégi csoportokat tartalmazó polisziloxánnal reagáltatva a polisziloxán láncvégi csoportjai és a polimer kilépő csoportjai között lejátszódó nukleofil helyettesítési reakció útján polisziloxán blokk-kopolimert képezünk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy

(i) egy atomátvivő gyökös iniciátort, amely legalább egy -C(O)X általános képletű csoportot - amely képletben X jelentése polisziloxánon lévő nukleofil O-, N- vagy S-atom útján helyettesítésre képes kilépő csoport - és átmenetifém-katalizátor jelenlétében gyök képzésére alkalmas legalább egy szerves

halogenidcsoportot tartalmaz, gyökösen polimerizálható monomerekkel reagáltatva polisziloxán nukleofil láncvégi csoportjával nukleofil helyettesítésre képes kilépő csoportokat tartalmazó polimert képezünk, és

(ii) az (i) lépésben kapott polimert nukleofil láncvégi csoportokat tartalmazó polisziloxánnal reagáltatva a polisziloxán láncvégi csoportjai és a polimer kilépő csoportjai között lejátszódó nukleofil helyettesítési reakció útján polisziloxán blokk--kopolimert képezünk.

3. Polisziloxán blokk-kopolimer, amely az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárással van előállítva.

4. A 3. igénypont szerinti polisziloxán blokk-kopolimer, amely [A]L[B] általános képletű egységekből épül fel, amely képletben A jelentése gyökösen polimerizálható monomerből felépített polimer blokk, B jelentése polisziloxán blokk, és L jelentése két vegyértékű kapcsolócsoport, amely az A és B blokkokat O-Si, N-Si vagy S-Si kötéseken keresztül kapcsolja össze, és amely előnyösen $-R^{15}-C(O)-O-$, $-R^{15}-O-C(O)-O-$, $-R^{15}--C(O)-N(R^{16})-$, $-R^{15}-O-C(O)-N(R^{16})-$ és $-R^{15}-N(R^{16})-C(O)-N(R^{17})-$ közül választott általános képletű csoport, amely képletben

R^{15} jelentése két vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport, és

R^{16} és R^{17} jelentése egymástól függetlenül egy vegyértékű, adott esetben helyettesített, egyenes vagy elágazó láncú 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport.

5. Kozmetikai és testápoló készítmény, amely a 3. vagy 4. igénypont szerinti polisziloxán blokk-kopolimert tartalmaz.

6. Az 5. igénypont szerinti kozmetikai és testápoló készítmény, amely hajlakk, zselé vagy hab alakban van formálva.

UNILEVER N.V.
helyett a meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

dr. Vitális László
szabadalmi ügyvivő