(19) Országkód

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

219 125 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 03860
(22) A bejelentés napja: 1994. 06. 30.
(23) Módosítási elsőbbség: 1994. 07. 01.
(30) Elsőbbségi adatok:
08/086,605 1993. 07. 01. US
08/257,962 1994. 06. 16. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 94/07387
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 95/01384

(40) A közzététel napja: 1996. 10. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 2001. 02. 28.

(51) Int. Cl.[7]

C 08 F 290/06
A 61 K 7/08

(72) Feltalálók:
Midha, Sanjeev, Blue Ash, Ohio (US)
Torgerson, Peter Marte, Washington Court House, Ohio (US)

(73) Szabadalmas:
The Procter and Gamble Company, Cincinnati, Ohio (US)

(74) Képviselő:
Beliczay László, S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) **Termoplasztikus elasztomer kopolimereket tartalmazó haj- és bőrápoló készítmények, valamint termoplasztikus elasztomer kopolimerek**

KIVONAT

A találmány bőrápoló vagy frizura formázására szolgáló hajápoló készítményre vonatkozik, amely olyan, vízben vagy alkoholban oldható vagy diszpergálható, termoplasztikus elasztomer kopolimert tartalmaz, amelynek ismérve, hogy

(i) 40–90 tömeg% polimerizálható A monomer egységet; és

(ii) 10–60 tömeg% B egységet tartalmaz, emellett a B egységek A-val kopolimerizálható hidrofil makromonomer egységek, melyek a függő polimer oldalláncokat képezik;

az A monomer egység (I) általános képletű – a képletben

X –OH, –OM, $-OR^4$, $-NH_2$ csoport, $-NHR^4$ vagy $-N(R^4)_2$,

M $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{\oplus\oplus}$, $Ca^{\oplus\oplus}$, $Zn^{\oplus\oplus}$, $NH^{\oplus}_4$, alkil-ammónium-, dialkil-ammónium-, trialkil-ammónium- vagy tetraalkil-ammónium-kation; R^4 hidrogénatom, 1–8 szénatomos alkil-, N,N-dimetil-amino-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport; és

R^5 és R^6 hidrogénatom, 1–8 szénatomos alkil-, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etilcsoport –, és a

B makromonomer egység $[I]_n-[X]_m-E$ általános képletű

– a képletben

X oxazolin, N-alkil-oxazolin, alkilén-glikol, N-vinil-pirrolidon, N-allil-pirrolidon, vinil-piridin, allil-piridin, vinil-kaprolaktám, allil-kaprolaktám, vinil-imidazol, allil-imidazol, vinil-furán, allil-furán, vinil-tetrahidrofurán, allil-tetrahidrofurán vagy ezek keveréke közül kiválasztott hidrofil monomer egységnek megfelelő csoport;

m 10-től 2000-ig terjedő egész szám:

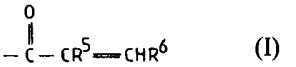
E vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-, 3-vinil-benzoil- és 4-vinil-benzoil-csoport,

I iniciátorból származó kémiai molekularész, és

n 0 vagy 1 –;

a kopolimer tömegátlag molekulatömege nagyobb mint 10 000, és két különböző másodrendű átalakulási hőmérséklete (Tg-je) van, melyek közül az első Tg a gerinclánccnak felel meg, és kisebb mint 0 °C, a második Tg pedig az oldalláncoknak felel meg, és nagyobb mint 25 °C.

A találmány vonatkozik bizonyos termoplasztikus elasztomer kopolimerekre is.



(I)

HU 219 125 B

A találmány tárgyát vízben vagy alkoholban diszpergálható termoplasztikus elasztomer kopolimereket tartalmazó bőr- és hajápoló készítmények és új, termoplasztikus elasztomer kopolimerek képezik. E kopolimerek hajberakásra és frizurakészítésre használhatók. Ezek a kopolimerek különösen hasznosan alkalmazhatók hajlakk- és hajhabkészítményekben. A kopolimereket tartalmazó bőrápoló készítmények alkalmasak arra, hogy számos hatóanyag-komponenst juttassanak és/vagy szállítsanak a bőrbe és/vagy azon át.

A hajápolás területén széleskörűen az az igény, hogy a frizura megőrizzen egy bizonyos stílust és formát. Az ilyen stílusmegőrzés kétféle út valamelyikével lehetséges: a hajszál tartós kémiai megváltoztatása vagy a frizura stílusának vagy alakjának időszakos változtatása útján. Az időszakos változtatás mosással vagy samponozással megszüntethető. Az időszakos frizuraváltoztatást általában úgy végezték, hogy a gőzzel kezelt hajra samponozás és/vagy kondicionálás után és szárítás és/vagy frizurakialakítás előtt egy készítményt vittek fel. E célra legáltalánosabban hab, gél, lotion vagy lakk alakú készítményeket használnak. A frizura kialakítása után, annak megtartása céljából általában lakktermékeket használnak. Ezek a különféle hajápoló szerek gumik és gyanták egy bizonyos választékát alkalmazzák a frizura kialakítása és tartósítása céljára. A jelenleg használt gumik és gyanták azonban hajlamosak arra, hogy túl tapadós vagy túl merev érzetet okoznak a hajon. E gumik és gyanták nem is moshatók ki olyan könnyen a hajból, mint azt megkívánnánk. Ezért igény van olyan, javított frizurakialakító és frizuramegtartó anyagokra, amelyek erős, időtálló tartást biztosítanak a hajnak anélkül, hogy túl merevek vagy ragadósak lennének, és samponozással mégis könnyen eltávolíthatók. Továbbá, minthogy a legtöbb frizuraápoló készítmény víz- és/vagy alkoholbázisú, szükség van arra, hogy ezek az anyagok jól legyenek oldhatók vagy diszpergálhatók vízben, illetve alkoholban.

A termoplasztikus elasztomer kopolimerek jól ismertek. Ezek az anyagok kombinálják a nekik oldhatóságot és szilárdságot biztosító hőre lágyuló tulajdonságokat a nekik hajlékonyságot és alaktartást biztosító gumiszerű rugalmas tulajdonságokkal. Azonban ezeknek az igen kívánatos tulajdonságoknak ellenére a legtöbb termoplasztikus elasztomer kopolimer általában oldhatatlan vagy rosszul oldódik vizes és/vagy alkoholos rendszerekben, és ezért nem alkalmas hajápoló készítmények céljára. Ezért jó víz- és/vagy alkohololdékonyságú termoplasztikus elasztomer kopolimerek javított minőségű hajápoló készítmények kifejlesztésére lennének használhatók.

Az US 4 910 268 számú leírás 2-oxazolin-vegyületek polimerizálásával előállítható akril típusú makromonomereket ismertet, amelyek különböző vegyületek ojtott polimerizálására használhatók. Ezek a polifunkciós polimerek különböző célokra, így nemionos felületaktív anyagokként, felületi módosítóanyagokként, diszpergálószerekként, ragasztókként, kötőanyagokként stb. használhatók.

Az US 5 153 273 számú leírás hasonló makromonomereket és ezek ojtott polimerjeit írja le.

A találmány keretében olyan új, hőre lágyuló elasztomer kopolimer csoportot fejlesztettünk ki, mely tagjainak a megkívánt hajlékonysági, szilárdsági és rugalmas tulajdonságai vannak, és mégis könnyen oldhatók és/vagy diszpergálhatók vizes és/vagy alkoholos rendszerekben. Ezen túlmenően ezek az anyagok olyan hajápoló készítményeket szolgáltatnak, amelyek biztosítják a haj természetes, vagyis nem merev érzetét.

Azon túlmenően, hogy ezek a kopolimerek javítják a hajápoló készítményeket, azt találtuk, hogy használhatók bőr helyi kezelésére szolgáló kozmetikai és gyógyszerészeti készítmények széles választékánál is. Ezek a kopolimerek olyan, topikusan alkalmazható készítményeket szolgáltatnak, amelyek könnyebben és egyenletesebben teríthetők el a bőrön, jó érzést kölcsönöznek a bőrön, és mégis nagyon tartósak. Ezen túlmenően ezek a kopolimerek serkentik sokfajta kozmetikai és gyógyszerészeti hatóanyag behatolását a bőrbe vagy alternatív módon azok bőrön át történő, szisztémás adagolását.

A jelen találmány egyik célját új, vízben és/vagy alkoholban oldható és/vagy diszpergálható termoplasztikus elasztomer kopolimerek képezik.

A találmány egy másik célja új, a hajápoló készítményekben használható termoplasztikus elasztomer kopolimerek szolgáltatása.

A találmány egy másik célját javított frizuraalakítási és tartósítási tulajdonságokkal rendelkező, valamint javított esztétikai megjelenést biztosító hajápoló készítmények szolgáltatása képezi.

A találmány egy másik célja helyileg alkalmazott, kozmetikai és gyógyszerészeti készítményekben használható új, termoplasztikus elasztomer kopolimerek szolgáltatása.

A jelen találmány egy további célját olyan új, topikus kozmetikai és gyógyszerészeti készítmények képezik, amelyek számos kozmetikai anyag és gyógyszerészeti hatóanyag bőrre történő átadására és/vagy bőrön keresztül történő átvitelére alkalmasak.

A találmánynak ezek és egyéb céljai a következő részletes leírásból tűnnek ki világosan.

A találmány tárgya vízben vagy alkoholban oldható vagy diszpergálható, termoplasztikus elasztomer kopolimert tartalmazó bőr- vagy hajápoló készítmény, amelyben a termoplasztikus elasztomer kopolimernek egy gerinclánca és két vagy több, erről függő polimer oldallánca van, a kopolimer véletlenszerűen ismétlődő A és B egységek kopolimerizálásával előállított, ahol a kopolimer:

(i) 40–90 tömeg% polimerizálható A monomer egységet; és

(ii) 10–60 tömeg% B egységet tartalmaz, emellett a B egységek A-val kopolimerizálható hidrofil makromonomer egységek, melyek a függő polimer oldalláncokat képezik;

az A monomer egység (I) általános képletű – a képletben

X jelentése –OH csoport, –OM, $-OR^4$ általános képletű csoport, $-NH_2$ csoport, $-NHR^4$ vagy $-N(R^4)_2$ általános képletű csoport;

M jelentése $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{\oplus\oplus}$, $Ca^{\oplus\oplus}$, $Zn^{\oplus\oplus}$, $NH^{\oplus}_4$, alkil-ammónium-, dialkil-ammónium-, trialkil-ammónium- vagy tetraalkil-ammónium-kation; mindegyik R^4 szubsztituens jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, N,N-dimetil-amino-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport; és

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport,

és a

B makromonomer egység $[I]_n-[X]_m-E$ általános képletű

– a képletben

X oxazolin, N-alkil-oxazolin, alkilén-glikol, N-vinil-pirrolidon, N-allil-pirrolidon, vinil-piridin, allil-piridin, vinil-kaprolaktám, allil-kaprolaktám, vinil-imidazol, allil-imidazol, vinil-furán, allil-furán, vinil-tetrahidrofurán, allil-tetrahidrofurán vagy ezek keveréke közül kiválasztott hidrofil monomer egységnek megfelelő csoport;

m értéke 10-től 2000-ig terjedő egész szám:

E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-, 3-vinil-benzoil- és 4-vinil-benzoil-csoport közül kiválasztott, A-val kopolimerizálható, etilénesen telítetlen végcsoport,

I jelentése kationos iniciátorból, anionos iniciátorból vagy szabad gyökös iniciátorból származó kémiai molekularész, és

n értéke 0 vagy 1 –;

a kopolimer tömegátlag molekulatömege nagyobb mint 10 000, és két különböző másodrendű átalakulási hőmérséklete (Tg-je) van, melyek közül az első Tg a gerinclánchoz felel meg, és kisebb mint 0 °C, a második Tg pedig az oldalláncoknak felel meg, és nagyobb mint 25 °C.

A jelen találmány tárgyát képezi egy olyan, vízben vagy alkoholban oldódó vagy diszpergálható termoplasztikus elasztomer kopolimer is, melynek egy gerinclánca és két vagy több polimer oldallánca van, a kopolimer véletlenszerűen ismétlődő. A és B egységek kopolimerizációjával előállított és általános képlete:

$$[A]_a\,[B]_b,$$

ahol

A jelentése legalább egy (I) általános képletű polimerizálható monomer egység, ahol

X jelentése –OH csoport, –OM, $-OR^4$ általános képletű csoport, $-NH_2$ csoport, $-NHR^4$ vagy $-N(R^4)_2$ általános képletű csoport;

M jelentése kation, mint $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{\oplus\oplus}$, $Ca^{\oplus\oplus}$, $Zn^{\oplus\oplus}$, $NH^{\oplus}_4$, alkil-ammónium-, dialkil-ammónium-, trialkil-ammónium- vagy tetraalkil-ammónium-kation; mindegyik R^4 szubsztituens jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, N,N-dimetil-amino-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport; és

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport;

B jelentése legalább egy, A-val kopolimerizálható hidrofil, (II) általános képletű makromonomer egység, mely képletben E jelentése etilénesen telítetlen, A-val kopolimerizálható csoport, mint vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzoil- vagy 4-vinil-benzoil-csoport;

R és R' szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport;

m jelentése 10-től 2000-ig terjedő egész szám;

a jelentése 100 vagy ennél nagyobb egész szám; és

b jelentése 2 vagy ennél nagyobb egész szám.

További, a jelen találmány szerinti kopolimerek esetében B jelentése legalább egy, A-val kopolimerizálható (III) általános képletű hidrofil makromonomer, mely képletben

R és R' szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport;

m jelentése 10-től 2000-ig terjedő egész szám;

a jelentése 100 vagy ennél nagyobb szám; és

b jelentése 2 vagy ennél nagyobb egész szám.

További, a találmány szerinti kopolimerek esetében B jelentése legalább egy, A-val kopolimerizálható (IV) általános képletű hidrofil makromonomer egység, mely képletben

E jelentése A-val kopolimerizálható, etilénesen telítetlen csoport, mint vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzoil- vagy 4-vinil-benzoil-csoport és ezek keveréke;

R'' jelentése 1–40 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport;

R^3 jelentése hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport;

m jelentése 20-tól 2000-ig terjedő egész szám;

a jelentése 100 vagy ennél nagyobb egész szám; és

b jelentése 2 vagy ennél nagyobb egész szám.

A továbbiakban a találmány tárgyát az ezeket a kopolimereket tartalmazó hajápoló készítmények, különösen hajberakó és frizurakészítő készítmények is képezik.

A találmány még további tárgyát ezeket a kopolimereket tartalmazó olyan kozmetikai és gyógyszerészeti készítmények képezik, amelyek arra szolgálnak, hogy helyileg (topikusan) alkalmazva kozmetikai szereket vagy gyógyszerészeti hatóanyagokat juttassanak a bőrre, a bőrbe vagy azon át.

Valamennyi itt megadott százalék- és arányadat tömegre vonatkozik, minden mérést 25 °C-on végeztünk, hacsak ezt másként nem jelezzük. A találmány szerinti anyagok a megadott lényeges és adott esetben használt alkotórészeket és komponenseket tartalmazhatják vagy azokból állhatnak.

Leírásunkban a „termoplasztikus elasztomer kopolimer" kifejezés azt jelenti, hogy a kopolimer mind hőre lágyuló, mind elasztomer tulajdonságokkal rendel-

kezik. A „termoplasztikus elasztomer kopolimer" elnevezés a polimerkémiában járatos szakember által jól ismert. „Termoplasztikus" alatt azt értjük, hogy a kopolimer melegítésre meglágyul és hűtésre megkeményedik; ha feszültség alá kerül, akkor folyni kezd, ha a feszültség megszűnik, a folyás megáll. „Elasztomer" alatt azt értjük, hogy a kopolimernek rugalmassági modulusa van, úgyhogy deformálással szemben ellenállást fejt ki, korlátozott mértékben nyújtható és húzódik össze. Más szóval a kopolimer igyekszik visszanyerni a deformálás utáni méretét és alakját.

A „makromonomer" kifejezés a polimerkémiában gyakorlott szakember számára megszokott, olyan polimer anyag leírására használt kifejezés, amely polimerizálható molekularészeket tartalmaz. A makromonomer egy makromolekuláris monomer. A makromonomer lényegében egy igen nagy típusú monomer építőblokkegység, amely polimerizálási reakcióban önmagával, más monomerekkel vagy más makromonomerekkel képes polimereket képezni.

Az itt használt „vízben vagy alkoholban oldható vagy diszpergálható" kifejezés azt jelenti, hogy ezek a kopolimerek vagy szabadon oldódnak vagy (stabil szuszpenzió alakjában) diszpergálhatók a következő oldószerek legalább egyikében vagy alternatív esetben az alábbi komponensek bármely kombinációjában: víz, metanol, etanol és izopropanol. „Oldható" alatt azt értjük, hogy a kopolimer oldható az oldószerben vagy oldószerekben 25 °C-on legalább 20 mg/ml, előnyösebben 50 mg/ml, legelőnyösebben legalább 100 mg/ml koncentrációban. „Diszpergálható" kifejezés alatt azt értjük, hogy a kopolimer további anyagok mint emulgeálószerek hozzáadása nélkül stabil, egyenletes szuszpenziót képez, ha azt az oldószerrel vagy oldószerekkel 25 °C hőmérsékleten legalább 20 mg/ml, előnyösebben 50 mg/ml, legelőnyösebben 100 mg/ml koncentrációban kombináljuk.

Termoplasztikus elasztomer kopolimerek

A jelen találmány szerinti kopolimereket az jellemzi, hogy elasztomer vagy hajlékony gerincük és merev, termoplasztikus, hidrofil oldalláncaik vannak. Az elasztomer és termoplasztikus molekularészek egy egyetlen kopolimerben történő e kombinációja szolgáltatja ezeknek az anyagoknak speciális és hasznos tulajdonságait. A találmány szerinti kopolimerek „ojtásos polimereknek" is nevezhetők, mert monomer egységek és makromonomer egységek kopolimerizációjával állíthatók elő. Más szóval a makromonomer „rá van ojtva" a kopolimerbe vagy abba bele van építve.

Ezek a kopolimerek két különböző, egymással nem elegyedő fázist képviselnek. Anélkül, hogy elmélettel korlátoznánk magunkat, úgy véljük, hogy ezeknek a kopolimereknek a hidrofil oldalláncai szorosan társítva vannak egymással, ezáltal egy fázist képeznek, míg a kopolimer gerince egy külön fázist alkot. Ennek a fázis nem elegyedésnek a következménye, hogy e kopolimerek gerincének és oldalláncainak két különböző másodrendű átalakulási hőmérséklete („Tg"-je) van. A Tg jól ismert fogalom a polimertudományban, azt a hőfokot jelenti, amelyen egy polimer vagy annak egy része egy szilárd, rideg anyagból folyadékká vagy gumiszerű anyaggá alakul át. A másodrendű átalakulási hőmérsékletek a szakterületen gyakorlott szakemberek előtt jól ismert, standard módszerekkel mérhetők. A másodrendű átalakulási hőmérséklet egy különösen használható mérési módszere a DSC (differential scanning calorimetry). A polimerek másodrendű átalakulási jelenségét a H. S. Kaufman és J. J. Falcetta szerkesztésében megjelent: „Introduction to polymer science and technology: an SPE textbook" c. kézikönyv [John Wiley & Sons kiadása, (1977)] írja le, melyet itt teljes egészében hivatkozásként említünk.

Az itt leírt kopolimerek gerincének, vagyis oldalláncok nélküli részének másodrendű átalakulási hőmérséklete 0 °C-nál alacsonyabb kell legyen. A gerinc másodrendű átalakulási hőmérsékletének −10 °C és −130 °C közöttinek, előnyösebben −20 °C és −125 °C közöttinek, legelőnyösebben −55 °C és −120 °C közöttinek kell lennie. A kopolimerek oldalláncainak (vagyis a kopolimer gerincet nem tartalmazó részének) Tg-je nagyobb mint 20 °C. Az oldallánc Tg-jének 25 °C és 200 °C, előnyösebben 30 °C és 175 °C, legelőnyösebben 35 °C és 150 °C közöttinek kell lennie.

Mivel ezeknek a kopolimereknek két különböző Tg-je van, ezek a kopolimerek alkalmasak frizuraalakító és hajberakó készítmények előállítására. Anélkül, hogy elmélethez kötnénk magunkat, úgy véljük, hogy ezek a kopolimerek a mindkét Tg-jüknél magasabb hőmérsékleten lényegében folyékonyak, és frizuraalakítási műveletek alatt (vagyis amikor a hajat sütővasakkal, hajszárítóval és egyéb hőforrásokkal kezelik) nagy flexibilitást mutatnak. A kopolimer szobahőmérsékletre hűtése után (vagyis amikor a haj hőkezelését befejezték) a kopolimer tipikusan a két Tg-je közötti hőmérsékleten van, és a kopolimernek a makromonomer oldalláncok nyújtotta szerkezeti merevsége van, de a gerinc nyújtotta flexibilitással is rendelkezik, és erős, mégis hajlékony frizuratartást tud biztosítani.

Továbbá a bőr hőmérsékletén ezek a kopolimerek lényegében a két Tg-jük közötti hőfokon vannak. E polimerek javítják a hajápoló készítmények filmképző tulajdonságait, és előnyöket biztosítanak, mint például azt, hogy jobb és egyenletesebb a készítmény eloszlása a hajon.

A találmány szerinti kopolimereket véletlenszerűen ismétlődő A és B egységek kopolimerizálásával alakítjuk ki, ahol az A egységek előnyösen legalább egy polimerizálható, etilénesen telítetlen monomer egységből állnak, és a B egységek legalább egy, olyan hidrofil makromonomerből, amely A-val kopolimerizálható, etilénesen telítetlen molekularész. Ezeknek a kopolimereknek egyik tipikus fajtájánál a gerinc az A monomer etilénesen telítetlen részének és a B makromonomer egység etilénesen telítetlen részének származéka. Az oldalláncok a makromonomer nem kopolimerizált részének származékai. Az A és B egységek a szerkezetek széles választékából választhatók ki, amennyiben a kopolimerre vonatkozó korlátozásokat (például az oldékonyság, Tg-értékek és a molekulatömeg tekintetében) betartjuk.

A találmány szerinti kopolimerek A monomer egységei a kopolimerek 40–90%-át, előnyösebben 50–85%-át, és legelőnyösebben 60–80%-át képezhetik.

A hidrofil B makromonomer egységek a kopolimerek 10–60%-át, előnyösebben 15–50%-át, legelőnyösebben 20–40%-át tehetik ki.

A találmány szerinti kopolimerek tömegátlag-molekulatömege legalább 10 000. A molekulatömegnek nincs felső határa, kivéve azt, ami a találmány alkalmazhatóságát gyakorlati szempontokból, mint a viszkozitás, a feldolgozhatóság, az esztétikai tulajdonságok, a recepturálási szempontok miatti összeférhetőség tekintetében korlátozza. A tömegátlag-molekulatömeg általában kisebb, mint 5 000 000, általánosabban kisebb mint 2 500 000, és tipikusan kisebb mint 1 500 000. A tömegátlag molekulatömeg előnyösen 10 000–5 000 000 közötti, előnyösebben 75 000–1 000 000 közötti, még előnyösebben 100 000 –850 000 közötti, és legelőnyösebben 125 000–750 000 közötti.

Alternatív esetben a jelen találmány szerinti kopolimerek olyan

$$[A]_a[B]_b$$

általános képletűek is lehetnek, mely képletben

A és B jelentése a fentiekben megadott, és

a jelentése 100 vagy ennél nagyobb egész szám, előnyösen 100-tól 3000-ig, előnyösebben 250-től 2000-ig, és legelőnyösebben 350-től 1500-ig terjedő egész szám, és

b jelentése 2 vagy ennél nagyobb egész szám, előnyösen 2-től 50-ig, előnyösebben 2-től 20-ig, és legelőnyösebben 2-től 10-ig terjedő egész szám; kifejezett szándékunk, hogy – bár az a és b jelek jelentésére vonatkozóan határokat adunk meg – e jelentések nem korlátozzák szigorúan ezeket a polimereket mindaddig, míg a polimerek fizikai tulajdonságai a jelen leírásnak megfelelnek.

Amikor e kopolimereket az e fejezetben szerepeltetett képlettel írjuk le, hasznosnak látjuk, ha a kopolimereket számátlag-molekulatömegükkel is jellemezzük. A számátlag általában kisebb mint 2 500 000, általánosabban kisebb mint 1 500 000 és tipikusan kisebb mint 1 000 000. A számátlag molekulatömeg előnyösen 15 000 –1 000 000, előnyösebben 20 000–500 000, és legelőnyösebben 25 000–250 000.

Az egyes A és B egységek megfelelő megválasztásával és kombinációjával, valamint az egységek meghatározott relatív aránya megválasztásával – amire a szakember minden további nélkül képes – a kopolimerek a különböző fizikai tulajdonságok, mint oldékonyság, Tg-k és hasonlók, valamint a haj- és bőrápoló szerekben szokásosan használt egyéb komponensekkel való összeférhetőség tekintetében optimálhatók.

Amikor a jelen találmány szerinti kopolimereket haj- és/vagy bőrápoló készítményekbe építjük be, akkor a kopolimerek a készítmények tipikusan 0,1–25%-át, előnyösen 0,5–20%-át, előnyösebben 1–10%-át, és legelőnyösebben 2–5%-át teszik ki, bár az adott alkalmazástól függően ennél nagyobb és kisebb mennyiségek is alkalmazhatók.

„A" monomer egységek

Az „A" monomer egység valamilyen polimerizálható monomer, előnyösen etilénesen telítetlen monomer. Egyetlen monomer vagy két vagy több monomer kombinációja használható. Ha például két különböző A monomert polimerizálunk egy B monomerrel, akkor a kapott kopolimer terpolimerként írható le. A monomereket mindkét esetben a kopolimer igényei szerint választjuk meg. „Polimerizálható" kifejezés alatt itt olyan monomereket értünk, amelyek a szokásos szintetikus technikákkal polimerizálhatók. Előnyösek az olyan monomerek, amelyek a szokásos, szabad gyökökkel iniciált módszerrel polimerizálhatók. „Etilénesen telítetlen" kifejezés alatt itt olyan monomereket értünk, amelyek legalább egy polimerizálható, szén-szén kettős kötést tartalmaznak (és amelyek mono-, di-, tri- vagy tetraszubsztituáltak lehetnek).

A jelen találmány szerinti kopolimerek A monomer egységei a kopolimerek 40–90%-át, előnyösebben 50–85%-át, legelőnyösebben 60–80 tömeg%-át tehetik ki.

Az etilénesen telítetlen A monomer egységek az (I) általános képlettel írhatók le, mely képletben

X jelentése hidroxicsoport, –OM, $-OR^4$ általános képletű csoport, NH_2 csoport, $-NHR^4$ vagy $-N(R^4)_2$ általános képletű csoport;

M jelentése $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{\oplus\oplus}$, $Ca^{\oplus\oplus}$, $Zn^{\oplus\oplus}$, $NH^{\oplus}_4$, alkil-ammónium-, dialkil-ammónium-, trialkil-ammónium- vagy tetraalkil-ammónium-kation;

mindegyik R^4 szubsztituens jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, N,N-dimetil-amino-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport; és

R^5, valamint R^6 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxi-etoxi-csoport, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport.

Az e célra használható reprezentatív monomerek közé tartoznak például – nem korlátozó jelleggel – az akrilsav, valamint ennek sói, észterei és amidjai. A sók lehetnek bármely nem mérgező fém sói, ammónium- vagy szubsztituált ammóniumsók. Az észterek lehetnek 1–40 szénatomos, egyenes szénláncú, 3–40 szénatomos, elágazó szénláncú vagy 3–40 szénatomos, karbociklusos alkoholok származékai; 2–8 szénatomos és 2–8 hidroxicsoportot tartalmazó alkoholok származékai (melyek nem korlátozó jellegű példái közé tartoznak az etilénglikol, propilénglikol, butilénglikol, hexilénglikol, glicerin és az 1,2,6-hexántriol); amino-alkoholok (mint nem korlátozó jellegű példák, az amino-etanol, dimetil-amino-etanol és dietil-amino-etanol, valamint ezek kvaternizált alakjainak) származékai; vagy az alkohol-éterek (ezek nem korlátozó jellegű példái közé tartozik a metoxi-etanol és az etoxi-etanol) származékai. Az amidok lehetnek nem szubsztituáltak, N-alkil- vagy N-alkil-amino-monoszubsztituáltak vagy N,N-dialkil vagy N,N-dialkil-amino-diszubsztiáltak, ahol az alkil- vagy alkil-amino-csoport 1–40 szénatomos, egyenes láncú, 3–40 szénatomos, elágazó szénlán-

cú vagy 3–40 szénatomos karbociklusos szénhidrogénszármazék lehet. Ezen túlmenően az alkil-amino-csoportok kvaternizált csoportok lehetnek. Monomerként alkalmasak a szubsztituált akrilsavak és ezek sói, észterei és amidjai is, ahol a szubsztituensek az akrilsav kettes és hármas helyzetű szénatomján vannak és 1–4 szénatomos alkil-, ciano-, karboxicsoportok (például a metakrilsav, etakrilsav és 3-ciano-akrilsav). Ezeknek a szubsztituált akrilsavaknak sói, észterei és amidjai ugyanúgy definiálhatók, amint ezt az előzőkben az akrilsav-sók, -észterek és -amidok esetében leírtuk. Egyéb használható monomerek közé tartoznak az 1–40 szénatomos, egyenes szénláncú, a 3–40 szénatomos, elágazó szénláncú vagy a 3–40 szénatomos, karbociklusos karboxilsavak vinil- és allil-észterei; a vinil- és allil-halogenidek (például a vinil-klorid és allil-klorid); a vinil- és allilcsoporttal szubsztituált heterociklusos vegyületek (például a vinil-piridin és allil-piridin); a vinilidén-klorid; valamint a legalább egy szénszén kettős kötést tartalmazó szénhidrogének (például a sztirol, α-metil-sztirol, terc-butil-sztirol, butadién, izopropén, ciklohexadién, etilén, propilén, 1-butén, 2-butén, izobutilén, vinil-toluol) és ezek keverékei.

Céljainkra előnyös A monomerek közé tartoznak az akrilsav, metakrilsav, etakrilsav, metil-akrilát, etil-akrilát, butil-akrilát, izobutil-akrilát, terc-butil-akrilát, (2-etil-hexil)-akrilát, decil-akrilát, metil-metakrilát, etil-metakrilát, butil-metakrilát, izobutil-metakrilát, terc-butil-metakrilát, (2-etil-hexil)-metakrilát, decil-metakrilát, metil-etakrilát, etil-etakrilát, butil-etakrilát, izobutil-etakrilát, terc-butil-etakrilát, (2-etil-hexil)-etakrilát, decil-etakrilát, (2,3-dihidroxi-propil)-akrilát, (2,3-dihidroxi-propil)-metakrilát, (2-hidroxi-etil)-akrilát, (2-hidroxi-propil)-akrilát, (hidroxi-propil)-metakrilát, gliceril-monoakrilát, gliceril-monometakrilát, akril-amid, metakril-amid, etakril-amid, N-metil-akril-amid, N,N-dimetil-akril-amid, N,N-dimetil-metakril-amid, N-etil-akril-amid, N-izopropil-akril-amid, N-butil-akril-amid, N,N-dietil-akril-amid, N-oktil-akril-amid, N-oktadecil-akril-amid, N-fenil-akril-amid, N-metil-metakril-amid, N-etil-metakril-amid, N-dodecil-metakril-amid, N,N-dimetil-amino-etil-akril-amid, kvaternizált N,N-dimetil-amino-etil-akril-amid, N,N-dimetil-amino-etil-metakril-amid, kvaternizált N,N-dimetil-amino-etil-metakril-amid, N,N-dimetil-amino-etil-akrilát, N,N-dimetil-amino-etil-metakrilát, kvaternizált N,N-dimetil-amino-etil-akrilát, kvaternizált N,N-dimetil-amino-etil-metakrilát, (2-hidroxi-etil)-akrilát, (2-hidroxi-etil)-metakrilát, (2-hidroxi-etil)-etakrilát, gliceril-akrilát, (2-metoxi-etil)-akrilát, (2-metoxi-etil)-metakrilát, (2-metoxi-etil)-etakrilát, (2-etoxi-etil)-akrilát, (2-etoxi-etil)-metakrilát, (2-etoxi-etil)-etakrilát, maleinsav, maleinsavanhidrid és ennek fél észterei, krotonsav, itakonsav, angelikasav, (diallil-dimetil-ammónium)-klorid, vinil-pirrolidon, metil-vinil-éter, metil-vinil-keton, maleimid, vinil-piridin, vinil-imidazol, vinil-furán, sztirol-szulfonát, allil-alkohol, vinil-alkohol, vinil-kaprolaktám és ezek keverékei.

Előnyösebb A monomerek a metil-akrilát, metil-metakrilát, metil-etakrilát, etil-akrilát, etil-metakrilát, etil-etakrilát, butil-akrilát, butil-metakrilát, butil-etakrilát, (2-etil-hexil)-akrilát, N-oktil-akril-amid, (2-metoxi-etil)-akrilát, (2-hidroxi-etil)-akrilát, [(N,N-dimetil-amino)-etil]-akrilát és ezek keverékei.

Hidrofil „B" makromonomer egységek

A makromonomer egy nagy monomer egység, vagyis egy makromolekuláris monomer, amely tovább polimerizálható önmagával, más szokásos monomerekkel vagy más makromonomerekkel. A „makromonomer" kifejezés a gyakorlott polimerkémikus szakember számára ismert. A jelen találmány szerinti hidrofil „B" makromonomer egységek igen nagy építőkövek, amelyek kisebb molekulaegységekből képezhetők ki. A B makromonomerek a szerkezetek széles választékát foglalják magukban, és kopolimerizálhatók az A monomerrel. Használható egyetlen B makromonomer vagy két vagy több B makromonomer kombinációja is. A makromonomereket mindkét esetben úgy választjuk meg, hogy azok megfeleljenek a kopolimerrel szemben támasztott követelményeknek.

A B hidrofil makromonomerek a kopolimerek 10–60%-át, előnyösebben 15–50%-át és legelőnyösebben 20–40 tömeg%-át teszik ki.

A „kopolimerizálható" kifejezés alatt itt azt értjük, hogy a B makromonomereket a szokásos szintetikus technika felhasználásával reagáltatjuk polimerizációs reakcióban az A monomerrel. A „kopolimerizáció" az a kifejezés, amelyet két vagy több különböző monomer szimultán reakciójára használunk a szakterületen. A jelen találmány szerint az olyan B makromonomerek előnyösek, amelyek A monomerekkel a szokásos, szabad gyökös iniciálási technikával kopolimerizálhatók. „Hidrofil" kifejezés alatt itt olyan makromonomereket értünk, amelyek vízben oldhatók, vagy affinitásuk van vízzel és/vagy egyéb poláros, vízoldható oldószerekhez (például metanolhoz, etanolhoz, propanolhoz, izopropanolhoz és hasonlókhoz). A „hidrofil" kifejezést olyan anyag jellemzésére is használjuk, amelynek nagy a hajlama víz abszorbeálására, és aminek az anyag vízben történő duzzadása, oldódása vagy diszpergálása a következménye. Anélkül, hogy elmélethez kötnénk magunkat, úgy véljük, hogy a hidrofil B makromonomer egységek hozzájárulnak a kopolimerek víz- vagy alkohololdható, vagy abban diszpergálható tulajdonságainak kialakításához.

Az itt használható makromonomerek olyan etilénesen telítetlen molekularészt tartalmaznak, amely kopolimerizálható az A monomerrel. Az „etilénesen telítetlen" kifejezés alatt itt olyan makromonomereket értünk, amelyek legalább egy szén-szén kettős kötést tartalmaznak (és amelyek mono-, di-, tri- vagy tetraszubsztituáltak lehetnek). Az előnyös B makromonomerek azok, amelyekben az etilénesen telítetlen molekularész végállású. „Végállású" alatt itt azt értjük, hogy az etilénesen telítetlen molekularész a makromonomer molekula végén vagy annak közelében van, de ezt a „végállású" kifejezést nem úgy értjük, hogy csupán azokról a makromonomerekről van szó, amelyek szén-szén kettős kötéssel végződnek (legyenek akár mono-, di-, tri- vagy tetraszubsztituáltak).

A jelen találmány szerinti B makromonomerek a szokásos gyakorlattal rendelkező polimerkémikus szá-

mára ismert, standard szintézismódszerekkel állíthatók elő. Továbbá e makromonomerek a kereskedelemben kapható polimerekből kiindulva szintetizálhatók. A makromonomer tömegátlag-molekulatömege tipikusan 1000–200 000, előnyösebben 1500–30 000, és legelőnyösebben 2000–25 000.

A hidrofil B makromonomerek előnyös módon valamely hidrofil monomer (savas, bázikus, szabad gyökös vagy óniniciált) polimerizációjával szintetizálhatók polimerré, amelyet azután egy etilénesen telítetlen molekularésszel rendelkező E szerkezeti egységgel reagáltatunk vagy „végcsoportzárunk". Alternatív módon a B makromonomerek olyan, kereskedelemben beszerezhető hidrofil polimerekből kiindulva is szintetizálhatók, amelyek az E szerkezeti egységgel vannak „végcsoportzárva". Egy ismét más alternatíva esetében a B makromonomer az E szerkezeti egységből kiindulva szintetizálható oly módon, hogy rápolimerizáljuk a kívánt hidrofil monomeregységeket. Figyelembe kell venni, hogy ennek a harmadik alternatívának az esetében az E egység etilénesen telítetlen molekularészét nem fogyasztjuk el a szintézis során, hanem azt megőrizzük a B makromonomer A monomer egységekkel történő, ezt követő polimerizációja céljára. Mindegyik szintézisalternatíva csupán illusztrív jellegű olyan értelemben, hogy bármilyen más, erre alkalmas szintéziseljárás is használható a jelen találmány szerinti B makromonomerek és kopolimerek előállítására.

A B makromonomerek az

$$[I]_n-[X]_m-E$$

általános képlettel írhatók le, mely képletben

X jelentése hidrofil monomer egység, és

m jelentése 10-től 2000-ig, előnyösen 15-től 300-ig, és még előnyösebben 20-tól 250-ig terjedő egész szám, oly módon, hogy a makromonomer tömegátlag molekulasúlya megfelel a fenti követelményeknek; előnyös, ha az X jelentése hidrofil monomer, mint valamely oxazolin, N-alkil-oxazolin, alkilénglikol, N-vinil-pirrolidon, N-allil-pirrolidon, vinil-piridin, allil-piridin, vinil-kaprolaktám, allil-kaprolaktám, vinil-imidazol, allil-imidazol, vinil-furán, allil-furán, vinil-tetrahidrofurán, allil-tetrahidrofurán vagy ezek keveréke; előnyösebb, ha X jelentése N-alkil-oxazolin, alkilénglikol monomer vagy ezek keveréke. A legelőnyösebb, ha X jelentése valamely N-alkil-oxazolin monomer;

E jelentése etilénesen telítetlen molekularész vagy „véglezáró" csoport, előnyös, ha E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, sztiril-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-, 3-vinil-benzoil-, 4-vinil-benzoil-, 1-butenil-, 1-propenil-, izobutenil-, izoprenil-, ciklohexil-, ciklopentilcsoport vagy ezek keveréke; a legelőnyösebb, ha E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzilcsoport vagy ezek keveréke;

I jelentése valamely adott esetben jelen lévő molekularész, más szavakkal,

n jelentése vagy 0 vagy 1;

és anélkül, hogy elmélettel kívánnánk magunkat korlátozni, I valamely, a B makromonomer szintézishez használt kémiai iniciátor- vagy oldószerszármazék lehet; az ilyen iniciátorok nem korlátozó jelleggel a hidrogénion, a hidrogéngyök, a hidridion, a hidroxidion, a hidroxilgyök, a peroxidgyök, a peroxidanion, az 1–20 szénatomos karbokationok, az 1–20 szénatomos karbaminok, az 1–20 szénatomos széngyökök, 1–20 szénatomos alifás és aromás alkoxi-aminok, ammóniumion és a szubsztituált, például 1–20 szénatomos alkil- vagy 1–20 szénatomos alkoxicsoporttal szubsztituált ammóniumionok; az I szubsztituens bármilyen használható oldószer, mint víz, metanol, etanol, propanol, izopropanol, aceton, hexán, diklór-metán, kloroform, benzol vagy toluol származéka lehet, és az I szubsztituens nem korlátozó jellegű példái a hidrogénatom, az 1–6 szénatomos alkil-, fenil-, 4-metil-fenil- és benzilcsoport; előnyösen a hidrogénatom, metil-, etil- és fenilcsoport; még előnyösebben a hidrogénatom, metil- és etilcsoport.

A céljainkra használható, végcsoporttal lezárt B makromonomer-fajták közé tartoznak például a végcsoporttal zárt poli(alkil-oxazolin)-ok, végcsoporttal zárt poli(alkilénglikol-monoalkil-éter)-ek, végcsoporttal zárt poli(N-vinil-pirrolidon)-ok, végcsoporttal zárt poli(allil-kaprolaktám)-ok, végcsoporttal zárt poli(vinil-imidazol)-ok, végcsoporttal zárt poli(allil-imidazol)-ok, végcsoporttal zárt poli(vinil-furán)-ok, végcsoporttal zárt poli(vinil-tetrahidrofurán)-ok, végcsoporttal zárt poli(allil-furán)-ok, végcsoporttal zárt poliakrilsavak, végcsoporttal zárt polimetakrilsavak, végcsoporttal zárt poli(allil-tetrahidrofurán)-ok és ezek keverékei.

Előnyös makromonomerek a végcsoporttal zárt poli(N-alkil-oxazolin)-ok a végcsoporttal zárt polialkilénglikol-monoalkil-éterek és ezek keverékei.

Még előnyösebbek a végcsoporttal zárt poli(N-alkil-oxazolin) makromonomerek.

Végcsoporttal zárt poli(N-alkil-oxazolin) makromonomerek például a (II) általános képletű vegyületek, ahol

R és R' szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, előnyösebben R és R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, metil- vagy etilcsoport; és legelőnyösebben R jelentése metil- és R' jelentése etilcsoport;

E jelentése kopolimerizálható, etilénesen telítetlen molekularész (például láncvégzáró molekularész), és előnyös, ha E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, sztiril-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-, 3-vinil-benzoil-, 4-vinil-benzoil-, 1-butenil-, 1-propenil-, izobutenil-, izorenil-, ciklohexil-, ciklopentilcsoport vagy ezek keveréke; előnyösebb, ha E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-, 3-vinil-benzoil-, 4-vinil-benzoil-, 1-butenil-, 1-propenil-, izobutenilcsoport vagy ezek keveréke; a legelőnyösebb, ha E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, sztiril-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-csoport vagy ezek keveréke; a fenti szerkezetben

m jelentése előnyösen 10-től 2000-ig terjedő, előnyösebben 15-től 300-ig terjedő, és legelőnyösebben 200-tól 250-ig terjedő egész szám.

Alternatív módon a zárt végű poli(N-alkil-oxazolin) makromonomerek más példái a (III) általános képletű vegyületek, melyek képletében

R és R' szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, előnyösebben R és R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, metil- vagy etilcsoport; és legelőnyösebben R jelentése hidrogénatom és R' jelentése etilcsoport; a fenti szerkezetben

m jelentése 10-től 2000-ig terjedő, előnyösebben 15-től 300-ig terjedő, és legelőnyösebben 20-tól 250-ig terjedő egész szám.

A céljainkra használható igen előnyös zárt láncvégű makromonomerek közé tartoznak például az akriloil végcsoportú poli(2-etil-oxazolin), a metakriloil végcsoportú poli(2-etil-oxazolin), a sztiril végcsoportú poli(2-etil-oxazolin), az akriloil végcsoportú poli(2-metil-oxazolin), a metakriloil végcsoportú poli(2-metil-oxazolin), a 3-vinil-benzoil végcsoportú poli(2-metil-oxazolin), a vinil-benzoil végcsoportú poli(2-metil-oxazolin) és ezek keverékei.

A végcsoporttal zárt poli(N-alkil-oxazolin) makromonomerek standard szintéziseljárásokkal állíthatók elő, mely abban áll, hogy szokásos módon savval katalizált körülmények között N-alkil-oxazolint polimerizálunk poli(N-alkil-oxazolin) alkohollá. Ez az alkohol azután ezt követően standard körülmények között lánczárható a kívánt etilénesen telítetlen molekularésszel, valamely reaktív lánczáró csoporttal vagy annak aktivált formájával. Alkalmas aktivált láncvégzáró csoportok közé tartoznak a vinil-, allil-, 1-propenil-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-, 3-vinil-benzoil-haloidok (például kloridok, bromidok és jodidok) és az akrilsavból, metakrilsavból és etakrilsavból származó savkloridok és savbromidok [lásd például S. I. Shoda és mások, „Synthesis and surfactant property of copolymers having a poli(2-oxazolin) graft chain", Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry, 30. kötet, 1498–1494. oldal (1992); T. Saegusa és mások, „Macromolecular engineering on the basis of the polymerization of 2-oxazolines", Macromol. Chem., Macromol. Symp., 51. kötet, 1–10. oldal (1991); S. Kobayashi és mások; Macromolecules, 22. kötet, 2878–2884. oldal (1989); valamint a 4 011 376 és a 3 786 116 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokat. E közlemények mindegyikét itt hivatkozásként említjük].

A polioxazolin makromonomerek alternatív módon úgy szintetizálhatók, hogy a monomereket egy megfelelő végzáró csoporttá polimerizáljuk. A vinil-benzil-csoporttal végzárt polioxazolinok például úgy állíthatók elő, hogy 2-etil-2-oxazolint 3-vinil-benzil- és 4-benzil-klorid keverékbe polimerizálunk. Lásd a III. példát.

Céljainkra ugyancsak nagyon használhatók a (IV) általános képletű lánczárt poli(alkilénglikol-monoalkil-éter) makromonomerek, melyek képletében

R'' jelentése 1–40 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, előnyösebben 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, legelőnyösebben 1–4 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, különösen előnyösen metilcsoport;

R^3 jelentése hidrogénatom, metil-, etil- vagy n-propil-csoport, előnyösebben hidrogénatom vagy metil-csoport, legelőnyösebben hidrogénatom;

E jelentése kopolimerizálható etilénesen telítetlen molekularész (például lánczáró molekularész), előnyösen vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, sztiril-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-, 1-butenil-, 1-propenil-, izobutenil-, izoprenil-, ciklohexil-, ciklopentilcsoport vagy ezek keveréke; előnyösebb, ha E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-, 3-vinil-benzoil-, 4-vinil-benzoil-, 1-butenil-, 1-propenil-, izobutenilcsoport vagy ezek keveréke; legelőnyösebb, ha E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, sztiril-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-csoport vagy ezek keveréke;

a fenti szerkezetben

m jelentése az előbbiekben leírt, vagyis előnyösen 20-tól 2000-ig terjedő, előnyösebben 30-tól 750-ig terjedő, és legelőnyösebben 40-től 500-ig terjedő egész szám; és figyelembe kell venni, hogy abban az esetben, ha a fenti képletben R^3 jelentése nem hidrogénatom, akkor a makromonomernek különböző izomerjei lehetségesek az egyes glikol molekularészek orientációjától függően; ezért ezeknek végcsoportzárt poli(alkilénglikol-monoalkil-éter)-eknek fenti (IV) képlet szerinti szerkezete általános szerkezetnek tekinthető, és azzal nem kívánjuk ezeket az anyagokat egy bizonyos izomer szerkezetre korlátozni.

A végcsoportzárt poli(alkilénglikol-monoalkil-éterek) céljainkra használható igen előnyös példái közé tartoznak az akriloilcsoporttal végcsoportzárt poli(etilénglikol-monometil-éter), a 3-vinil-benzil-csoporttal végcsoportzárt poli(etilénglikol-monometil-éter), a 4-vinil-benzoil-csoporttal végcsoportzárt poli(etilénglikol-monometil-éter), a metakriloilcsoporttal végcsoportzárt poli(etilénglikol-monometil-éter), és ezek keverékei.

A végcsoportzárt poli(alkilénglikol-monoalkil-éterek) a poli(alkilénglikol-monoalkil-éter)-ből és egy záró végcsoport reakcióképes vagy aktivált alakjából standard reakciómódszerekkel állíthatók elő. Alkalmas aktivált záró végcsoportok közé tartoznak a vinil-, allil-, 3-vinil-benzoil- és 4-vinil-benzoil-haloidok (például kloridok, bromidok és jodidok), és az akrilsav, metakrilsav és etakrilsav savkloridjai és savbromidjai. A poli(alkilénglikol-monoalkil-éter)-ek a megfelelő polialkilénglikolokból állíthatók elő a szakterületen jól ismert alkilezőszerek (például metil-jodid, metil-bromid, diazometán, metil-szulfát, etil-jodid) felhasználásával. Különböző molekulatömeg-tartományú polietilénglikolok, valamint ezek metil-éterei a kereskedelemben az Aldrich Chemical Company-tól és az Union Carbide

Corporation-től szerezhetők be. Alternatív módon a polialkilénglikolok a megfelelő alkilén-oxidokból és alkilénglikolokból standard szintézismódszerekkel (például alkilén-oxidok savas vagy bázikus, katalitikus polimerizációja útján) szintetizálhatók.

A kopolimerek szintézise

A kopolimerek általában az A monomerekkel B makromonomerekkel végzett szabad gyökös polimerizációjával állíthatók elő. Nincs szándékunkban a találmányból szükségszerűen kizárni olyan kopolimereket, amelyek nem szabadgyökös polimerizációval készültek, ha a termék a megkívánt fizikai tulajdonságokkal rendelkezik. Ezek a kopolimerek véletlenszerűen ismétlődő monomer egységeket és makromonomer egységeket tartalmaznak.

A szabad gyökös polimerizációs módszerek általános elvei jól ismertek. Lásd például: Odian „Principles of polymerisation" című művét, 2. kiadás, John Wiley & Sons, 1981, 179–318. oldal. A kívánt monomereket és makromonomereket mind a reaktorba töltjük elegendő mennyiségű közös oldószerrel ahhoz, hogy a reakció befejeződése után a reakcióelegy viszkozitása megfelelő legyen. A tipikus monomer és makromonomer betáplálás 10–50 tömeg%. A nem kívánt lánczáró anyagok, különösen az oxigén, szükség esetén eltávolíthatók. Ez vákuumozással vagy inert gázzal, mint argonnal vagy nitrogénnel végzett öblítéssel történik. Az iniciátort betápláljuk, és a reakcióelegyet felmelegítjük arra a hőmérsékletre, ami az iniciálás beindulásához szükséges, feltéve, hogy termikus iniciálóanyagokat használunk. Alkalmas iniciátorok közé tartoznak nem korlátozó értelemben az azoiniciátorok, peroxidiniciátorok, redoxiniciátorok és fotokémiai iniciátorok. A polimerizációt addig folytatjuk, míg a megfelelő nagy konverziót elérjük, tipikus módon néhány órától néhány napig terjedő ideig. Ezután az oldószert eltávolítjuk általában elpárologtatással vagy úgy, hogy a kopolimert antiszolvens hozzáadásával kicsapjuk. A kopolimer kívánt esetben különböző technikák, mint szűrés, extrakció, triturálás, membránszeparálás, gélpermeációs kromatográfia stb. alkalmazásával további tisztítható.

Ezeknek a műveleteknek számos variációja van, melyek a szintetizáló kémikus belátására vannak bízva (így például a gáztalanítás módjának, magának a gáznak a megválasztása, az iniciátor típusának megválasztása, a konverzió mértéke, a betáplált anyagok mennyisége stb.). Az iniciátort és az oldószert gyakran az egyes felhasznált monomerek és makromonomerek igényei határozzák meg, mert a különböző monomereknek és makromonomereknek különböző az oldhatóságuk és különböző a reakcióképességük egy adott iniciátorral.

A jelen találmány szerinti kopolimerek úgy is szintetizálhatók, hogy először a megfelelő monomerekből előállítjuk a molekula gerincét, majd ezt a gerincet alkalmas hidrofil monomerekkel tovább polimerizáljuk a polimer oldalláncok kialakítása céljából. A polimer szintetizálásának ezt az alternatív eljárását az alábbi VIII. példa szemlélteti.

A reakciótermék és az extrahált anyagok, valamint a tisztított kopolimer analízise a szakterületen ismert analízistechnikákkal végezhető. Ezek közé tartozik a mágneses magrezonancia (NMR), az infravörös molekuláris spektroszkópia, a gélpermeációs/méretkizárási kromatográfia, membránozmometria és atomabszorpciós, valamint emissziós spektroszkópia.

Hajápoló és helyi bőrápoló készítmények

A jelen találmány szerinti kopolimerek változatos terméktípusokká recepturálhatók, ilyenek a habok, gélek, lotionok, tonikok, lakkok, samponok, kondicionálószerek, öblítőszerek, kéz- és testlotionok, arcnedvesítő szerek, napfényvédő szerek, pattanás elleni készítmények, helyi analgetikumok, szempillafestékek és hasonlók. Az ilyen termékek recepturálásához szükséges hordozó- és adalékanyagok a szakember által rutinszerűen választhatók meg. A következőkben e hordozó- és adalékanyagok közül írunk le néhányat.

Hordozóanyagok

Hajápoló készítmények

A jelen találmány szerinti hajápoló készítmények egy hordozóanyagot vagy ilyen hordozóanyag-keveréket tartalmaznak, amely alkalmas hajkezelésre. A hordozóanyagok 0,5–99,5%, előnyösen 5,0–99,5%, előnyösebben 10,0–98,0% mennyiségben vannak jelen a készítményben. Itt „hajkezelésre alkalmas" kifejezés alatt azt értjük, hogy a hordozóanyag nem károsítja vagy befolyásolja negatívan a haj esztétikai megjelenését vagy nem izgatja az alatta lévő bőrt.

A találmány szerinti hajápoló készítmények céljára alkalmas hordozóanyagok közé tartoznak például a hajlakkokhoz, habokhoz, tonikokhoz, gélekhez, samponokhoz, kondicionáló- és öblítőszerekhez alkalmas hordozóanyagok. A megfelelő hordozóanyag megválasztása az adott, felhasznált kopolimertől és attól is függ, hogy a recepturált készítményt rajta hagyjuk-e azon a felületen, amelyre alkalmazzuk (például hajlakk, hab, tonik vagy gél alakjában), vagy használat után azt leöblítjük (például sampon, kondicionálószer, öblítőszer esetében).

Az itt használt hordozóanyagok közé a hajápoló készítményekben konvencionálisan használt komponensek széles választéka tartozik. A hordozóanyagok tartalmazhatnak egy oldószert az adott, használt kopolimer oldására vagy diszpergálására, ezek közül előnyös a víz, az 1–6 szénatomos alkoholok és ezek keverékei; és még előnyösebben a víz, a metanol, az etanol, az izopropanol, valamint ezek keverékei. A hordozóanyagok további anyagok széles választékát tartalmazhatják, mint például – nem korlátozó jelleggel – acetont, szénhidrogéneket (mint izobutánt, hexánt, decént), halogénezett szénhidrogéneket (mint freonokat), linalolt, észtereket (mint etil-acetátot, dibutil-ftalátot), és illékony szilikonszármazékokat (különösen sziloxánokat, mint fenil-pentametil-disziloxánt, metoxi-propil-heptametil-ciklotetrasziloxánt, klór-propil-pentametil-disziloxánt, hidroxi-propil-pentametil-disziloxánt, oktametil-ciklotetrasziloxánt, dekametil-ciklopentasziloxánt, ciklometikont vagy például 0,5 °C hőmérsékleten $1,5 \times 10^{-2}$ Pa·s (15 cP) vagy ennél kisebb viszkozitású dimetikont vagy ezek keverékét. Ha a hajápoló szer hajlakk, tonik, gél vagy hab, akkor az előnyös oldószerek a víz, etanol, az illékony szilikonszármazékok és ezek

keverékei. Az ilyen keverékekben használt oldószerek lehetnek egymással elegyedők vagy nem elegyedők. A habok és aeroszolos hajlakkok bármely szokásos hajtóanyagot tartalmazhatnak a habképzésre (habok esetében) vagy finom, egységes permetezőanyagot (aeroszolos hajlakkok esetében). Alkalmas hajtóanyagok közé tartoznak az olyan anyagok, mint a triklór-fluor-metán, diklór-fluor-metán, difluor-etán, dimetil-éter, propán, n-bután vagy izobután. A kis viszkozitású tonik vagy hajlakk termék emulgeálószert is tartalmazhat. Alkalmas emulgeálószerek közé tartoznak például a nemionos, kationos, anionos felületaktív anyagok vagy ezek keverékei. Különösen előnyösek a fluorozott felületaktív anyagok, elsősorban akkor, ha a termék egy hajlakk-készítmény, és különösen abban az esetben, ha a lakk-készítménynek viszonylag alacsony illékony szerves oldószertartalma, mint alkohol és viszonylag nagy (például 10 tömeg%-nál nagyobb) víztartalma van. Ha ilyen emulgeálószert használunk, akkor az előnyösen a készítménynek 0,01–7,5%-át képezi. A hajtóanyag-tartalom kívánság szerint állítható be, az előnyösen a készítményre számított 0,01–7,5% menynyiségben van jelen. A hajtóanyag-mennyiség kívánság szerint állítható be, és a habkészítmény 3–30%-át és az aeroszol hajlakk-készítmény 15–50%-át teszi ki.

Az alkalmas lakkflakonok a szakterületen jól ismertek, ezek közé tartoznak a szokásos, nem aeroszolos pumpás flakonok, úgynevezett „automatizáló"-flakonok, a fentiekben leírt hajtóanyagot tartalmazó flakonok és a sűrített levegőt mint hajtóanyagot tartalmazó pumpás aeroszolflakonok is. Pumpás aeroszolflakonokat ismertetnek például a 4 077 441 és a 4 850 577 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások. Pumpás, sűrített levegős aeroszolos hajlakkokat forgalmaz jelenleg a Procter & Gamble Company VIDAL SASSON AIRSPRAY® hajlakk elnevezésen.

Ha a hajápoló készítmények kondicionáló- és öblítőszerek, akkor a hordozóanyag a kondicionáló anyagok széles választékát tartalmazhatja. Abban az esetben, ha a hajápoló készítmények samponok, a hordozóanyag felületaktív szereket, szuszpendálószereket sűrűsítőanyagokat stb. tartalmazhat. Különböző, a hajápoló szerekben használható további komponenseket írnak le az 5 106 609 és a 4 387 090 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások, amelyeket itt hivatkozásként említünk. E további komponensek közül néhányat az alábbiakban írunk le.

Helyileg alkalmazható bőrápoló készítmények

A jelen találmány szerinti helyileg alkalmazható kozmetikai és gyógyszerészeti készítmények hordozóanyagot tartalmazhatnak. A hordozóanyagnak „kozmetikailag és/vagy gyógyszerészetileg elfogadhatónak" kell lennie, ami azt jelenti, hogy a hordozóanyag alkalmas helyi alkalmazásra bőrön, jók az esztétikai tulajdonságai, összeférhető a jelen találmány szerinti kopolimerekkel és egyéb komponensekkel, és nem okoz egészségbiztonsági és toxicitási problémákat.

A hordozóanyag sokféle formájú lehet. Használhatók céljainkra például az emulziós hordozóanyagok, melyek közé tartoznak – nem korlátozó értelemben – az „olaj a vízben", a „víz az olajban", a „víz az olajban, vízben", és az „olaj a vízben", a „szilikon az olajban" típusú emulziók. Ezeknek az emulzióknak, a viszkozitása tág határok között, például 0,1 Pa·s-tól (100 cP) 200 Pa·s-ig (200 000 cP) változhat. Az emulziók permet alakjában is alkalmazhatók vagy mechanikus pumpával ellátott, vagy nyomás alatt lévő, szokásos hajtóanyagokat tartalmazó flakonokból. A hordozóanyagok hab formájában is alkalmazhatók. Egyéb alkalmas, tipikusan használt hordozóanyagok közé tartoznak a vízmentes, folyékony oldószerek, mint olajok, alkoholok és szilikonok (például ásványolaj, etanol, izopropanol, dimetikon, ciklometikon és hasonlók); vízbázisú, egyfázisú folyékony oldószerek (például hidroalkoholos oldószerrendszerek); valamint ezeknek a vízmentes és vizes bázisú, egyfázisú oldószereknek sűrűsített változatai (például azok, ahol az oldószer viszkozitását szilárd vagy félszilárd anyag kialakítása céljából megfelelő gumik, gyanták, viaszok, polimerek, sók és hasonlók hozzáadásával megnöveltük).

A jelen találmány szerinti topikusan alkalmazható hordozórendszereket a következő négy közlemény írja le, melyek mindegyikét teljes egészében hivatkozásként említjük: „Sun products formulary", Cosmetics and Toiletries", 105. kötet, 122–139. oldal, 1990; a 4 960 764 és 4 254 105 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások.

A bőrápoló készítmények hordozóanyagai a készítmény 50–99 tömeg%-át, előnyösen 75–99%-át, és legelőnyösebben 85–95%-át képezhetik.

Előnyös, kozmetikailag és gyógyszerészetileg elfogadható topikus hordozóanyagok közé tartoznak a vizes-alkoholos rendszerek és az „olaj a vízben" típusú emulziók. Ha a hordozóanyag vizes-alkoholos rendszer, akkor a hordozóanyag 1–99% etanolt, izopropanolt vagy ilyen elegyet és 1–99% vizet tartalmazhat. Előnyösebb az olyan hordozóanyag, amely 5–60% etanolt, izopropanolt vagy ilyen keveréket és 40–95% vizet tartalmaz. Különösen előnyös az a hordozóanyag, amely 20–50% etanolt, izopropanolt vagy ilyen elegyet és 50–80% vizet tartalmaz. Ha a hordozóanyag egy „olaj a vízben" emulzió, akkor a hordozóanyag bármilyen olyan szokásos kötőanyag lehet, amelyet ezeknek az emulzióknak az előállítására használunk. További, e topikus készítmények recepturálására használható komponenseket az alábbiakban írunk le.

További komponensek

Az itt tárgyalt haj- és bőrápoló készítményekben a további komponenseknek egy széles választéka használható. Ezek közé tartoznak – nem korlátozó értelemben – a következő anyagok.

Gyógyszerészeti hatóanyagok

A jelen találmány szerinti készítmények, különösen a helyileg alkalmazott bőrápoló készítmények, biztonságos és hatásos mennyiségű gyógyszerészeti hatóanyagot tartalmazhatnak. „Biztonságos és hatásos mennyiség" alatt itt olyan hatóanyag-mennyiségeket értünk, amelyek elegendők ahhoz, hogy jelentősen és pozitív értelemben módosítsák a kezelendő állapotot, de elég kicsik ahhoz, hogy nem okozzanak komoly mellékhatá-

sokat (vagyis ésszerű előny/kockázat arányú legyen) alapos orvosi megítélés szerint. Egy gyógyszerészeti hatóanyag biztonságos és hatásos mennyisége függ az adott hatóanyag minőségétől, az adagolandó készítmény mennyiségétől, a kezelendő betegségi állapottól, a kezelendő beteg életkorától és fizikai állapotától, az állapot súlyosságától, a kezelés időtartamától, a konkurens terápia természetétől és hasonló tényezőktől.

A jelen találmány szerinti készítményekben használható gyógyszerészeti hatóanyagok előnyös módon a készítmény 0,1–20 tömeg%-át, előnyösebben 0,1–10%-át, és legelőnyösebben 0,1–5%-át képezik. Gyógyszerészeti hatóanyagok keveréke is használható.

Gyógyszerészeti hatóanyagok például – nem korlátozó értelemben – a következő anyagok.

A találmány szerinti készítményekben használható gyógyszerészeti hatóanyagok magukban foglalják a pattanás elleni gyógyszereket. A találmány szerint előnyösen használható pattanás elleni gyógyszerek többek között a keratolytikumok, mint a szalicilsav, a kén, a tejsav, a glikolsav, a piroszőlősav, a karbamid, a rezorcinol és az N-acetil-cisztein; a retinoidanyagok, mint a retinoinsav és származékai (például cisz- és transzizomerje); antibiotikumok és mikroba elleni szerek, mint a benzoil-peroxid, oktopirox, eritromycin, cink, tetraciklin, triklozán, azelainsav és származékai, fenoxi-etanol és fenoxi-propanol, az etil-acetát, klindamycin és meklocyklin; szebasztatikumok, mint a flavinoidok; α és β hidroxisavak; és epesók, mint a scimolszulfát és származékai, a dezoxikolát és a kolát. Előnyösen használható ezek közül a szalicilsav.

A jelen találmány szerinti készítményekben használható hatóanyagok közé tartoznak a nem szteroid gyulladásgátló gyógyszerek (NSAID-ek). Az NSAID hatóanyagok a következő vegyületcsoportokból választhatók ki: propionsav-származékok; ecetsavszármazékok; fenámsavszármazékok; bifenil-karboxilsav-származékok; és oxikámvegyületek. Valamennyi ilyen NSAID hatóanyagot részletesen a 4 985 459 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás írja le, melyet itt hivatkozásként említünk. A legelőnyösebbek a propion-NSAID anyagok, ezek közé tartoznak – nem korlátozó értelemben – az aszpirin, acetaminofén, ibuprofén, naproxén, benoxaprofén, flurbiprofén, fenoprofén, fenbufén, ketoprofén, indoprofén, pirprofén, karprofén, oxaprozin, pranoprofén, miroprofén, tioxaprofén, szuprofén, alminoprofén, tiaprofénsav, flurprofén és bukoxisav. Szintén használhatók a szteroid gyulladásgátló gyógyszerek, mint a hidrokortizon és hasonlók.

A jelen találmány szerinti készítményekben használható gyógyszerészeti hatóanyagok közé tartoznak az antipruritikus gyógyszerek. A találmány szerinti készítményekben előnyösen használható antipruritikus gyógyszerek többek között a metdilizin és trimeprazin gyógyszerészetileg elfogadható sói.

A jelen találmány szerinti készítményekben használható gyógyszerészeti hatóanyagok közé tartoznak a fájdalomcsillapító gyógyszerek. A találmány szerinti készítményekbe beépíthető előnyös fájdalomcsillapító gyógyszerek közé tartoznak a lidokain, bupivakain, klór-prokain, dibukain, etidokain, mepivakain, tetrakain, diklomin, hexilkain, prokain, kokain, ketamin, pramoxin és fenol gyógyszerészetileg elfogadható sói.

A jelen találmány szerinti készítményekben használható gyógyszerészeti hatóanyagok közé tartoznak az antimikrobiális (antibakteriális, gomba ellenes, antiprotozális és vírus elleni) gyógyszerek. A találmány szerinti készítményekbe történő beépítésre előnyös antimikrobiális gyógyszerek többek között a β-laktám gyógyszerek, quinolon gyógyszerek, ciprofloxacin, norfloxacin, tetraciklin, eritromicin, amikacin, triklozán, doxiciklin, kapreomicin, klórhexidin, klórttetraciklin, oxitetraciklin, klindamicin, etambutol, metromidazol, pentamidin, gentamicin, kanamicin, lineomicin, metaciklin, metenamin, minociklin, neomicin, netilmicin, paromomicin, sztreptomicin, tobramicin, mikonazol és amanfadin gyógyszerészetileg elfogadható sói. A jelen találmány szerinti készítményekbe előnyösen beépíthető antimikrobiális szerek közé tartoznak a tetraciklin-hidroklorid, eritromicin-esztolát, eritromicin-sztearát (só), amikacin-szulfát, doxiciklin-hidroklorid, kapreomicin-szulfát, klórhexidin-glukonát, klórhexidin-hidroklorid, klórtetraciklin-hidroklorid, oxitetraciklin-hidroklorid, klindamicin-hidroklorid, etambutol-hidroklorid, metromidazol-hidroklorid, pentamidin-hidroklorid, gentamicin-szulfát, kanamicin-szulfát, lineomicin-hidroklorid, metaciklin-hidroklorid, meténamin-kippurát, meténamin-mandelát, minociklin-hidroklorid, neomicin-szulfát, metilmicin-szulfát, paromomicin-szulfát, sztreptomicin-szulfát, tobramicin-szulfát, mikonazol-hidroklorid, amanfadin-hidroklorid, amanfadin-szulfát, triklozán, oktopirox, para-klór-meta-xilenol, misztatin, tolnaftát és klotrimazol.

Használhatók céljainkra a napfényvédő szerek is. A napfényvédő szerek széles választékát írják le az 5 087 445; 5 073 372; 5 073 371 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások; valamint Segarin és mások: „Cosmetic science and technology" c. munkája, VIII. fejezet, 189-től kezdődő oldalak, melyeket itt teljes egészükben hivatkozásként említünk.

A jelen találmány szerinti készítményekben használható napfényvédő anyagok közül előnyösek a (2-etil-hexil)-p-metoxi-cinnamát, (2-etil-hexil)-(N,N-dimetil-p-amino)-benzoát, a p-amino-benzoesav, 2-fenil-benzimidazol-5-szulfonsav, az oktokrilén, oxibenzon, homomentil-szalicilát, oktil-szalicilát, 4,4'-metoxi-terc-butil-dibenzoil-metán, 4-izopropil-dibenzoil-metán, 3-benzilidén-kámfor, 3-(4-metil-benzilidén)-kámfor, titán-dioxid, cink-oxid, szilícium-dioxid, vas-oxid és ezek keverékei.

Ismét más napfényvédő anyagokat ismertetnek a 4 937 370 és a 4 999 186 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások, melyeket teljes egészükben hivatkozásként említünk. Az ismertetett napfényvédő szereknek egy molekulában két különböző kromoforcsoportjuk van, amelyeknek különböző az ultraibolya sugárzás abszorpciós spektrumuk. Az egyik kromoforcsoport főként az UVB sugárzás tartományban nyel el, a másiknak UVA sugárzás tartományban nagy az el-

nyelése. Ezeknek a napfényvédő szereknek nagyobb a hatásfokuk, szélesebb az UV abszorpciósávjuk, kisebb a bőrbe hatolásuk, és a konvencionális napfényvédő anyagokhoz képest hosszabb ideig hatásosak. Ezeknek a napfényvédő anyagoknak különösen előnyös példái közé tartoznak a 2,4-dihidroxi-benzofenon 4-N,N-(2-etil-hexil)-metil-amino-benzoesav-észtere, a 4-hidroxi-dibenzoil-metán 4-N,N-(2-etil-hexil)-metil-amino-benzoesav-észtere, a 2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)-benzofenon 4-N,N-(2-etil-hexil)-metil-amino-benzoesavas észtere, a 4-(2-hidroxi-etoxi)-dibenzoil-metán 4-N,N-(2-etil-hexil)-metil-amino-benzoesavas észtere, valamint ezek keverékei.

A napfényvédő szerek általában 0,5–20%-át képezik az e célra használható készítményeknek. A pontos mennyiség változik a választott napfényvédő szertől és a kívánt napfényvédő faktortól (SPF) függően. Az SPF a napfényvédő szer erythema ellen nyújtott fényvédelmének általánosan használt mértéke. Lásd Federal Register, 43. kötet, 166. számú, 38206–38269. oldalak (1978), melyet itt teljes egészében hivatkozásként említünk.

A jelen találmány szerint használhatók a napfény nélkül barnító szerek is, mint a dihidroxi-aceton, glicerinaldehid, indolok, ezek származékai és hasonlók. A napfény nélkül barnító szerek a napfényvédő szerekkel együtt is használhatók.

Egyéb használható hatóanyagok közé tartoznak a bőrfehérítő szerek, mint – nem korlátozó értelemben – a hidrokinon, aszkorbinsav, kojisav és a nátrium-biszulfit.

Egyéb, hajápolószer-készítmények céljára különösen használható hatóanyagok közé tartoznak a korpásodás elleni hatóanyagok, mint a cink-pirition, oktopirox, szelén-diszulfid, kén, szénkátrány és hasonlók.

Kondicionálószerek

A céljainkra, különösen hajápoló szerek céljára használható kondicionálószerek többek között a szénhidrogének, szilikonfolyadékok és kationos anyagok.

A szénhidrogének egyenes vagy elágazó szénláncúak lehetnek, és 10–16, előnyösen 12–16 szénatomot tartalmazhatnak. Alkalmas szénhidrogének például a dekán, dodekán, tetradekán, tridekán és ezek keverékei.

Használható szilikon kondicionálószerek közé tartozhatnak a ciklusos vagy lineáris poli(dimetil-szil-oxán)-ok, fenil- és alkil-fenil-szilikonok és szilikon-kopoliolok. A lineáris, illékony szilikonok viszkozitása általában kisebb mint 5×10^{-6} m²/s (5 cSt) 25 °C-on, míg a ciklusos anyagok viszkozitása kisebb mint 10×10^{-6} m²/s (10 cSt).

Céljainkra használható kationos kondicionálószerek közé tartozhatnak a kvaterner ammóniumsók vagy zsíraminok sói. Előnyös kvaterner ammóniumsók a dialkil-dimetil-ammónium-kloridok, amelyekben az alkilcsoportok 10–22 szénatomosak, és amelyek hosszú láncú zsírsavak származékai. A kvaterner ammóniumsók reprezentatív példái közé tartoznak a di-faggyú-dimetil-ammónium-klorid, di-faggyú-dimetil-ammónium-metil-szulfát, dihexadecil-dimetil-ammónium-klorid, és a di(hidrogénezett faggyú) ammónium-klorid. Egyéb használható kvaterner ammóniumsók a dikationsók, mint a faggyú-propán-diammónium-diklorid. Kvaterner imidazolinium-sók úgyszintén használhatók. Ilyenek például azok az imidazolinium-sók, amelyek 12–22 szénatomos alkilcsoportokat tartalmaznak, mint például az

1-metil-1-[(sztearoil-amid)-etil]-2-heptadecil-4,5-dihidro-imidazolinium-klorid, az

1-metil-1-[(palmitoil-amid)-etil]-2-oktadecil-4,5-dihidro-imidazolinium-klorid és az

1-metil-1-[(faggyú-amid)-etil]-2-faggyú-imidazolinium-metil-szulfát.

Használhatók zsíraminsók is. Ilyen vegyületek például a sztearil-amin-hidroklorid, a szójaamin-hidroklorid és a sztearil-amin-formiát. Használható kondicionálószereket ismertet a 4 387 090 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, amelyet itt hivatkozásként említünk.

Áztató- és nedvesítőszerek

A jelen találmány szerinti készítmények egy vagy több áztató- vagy nedvesítőszert tartalmazhatnak. Ezeknek az anyagoknak egész választéka használható, amelyek mindegyike 0,1–20%, előnyösen 1–10%, és legelőnyösebben 2–5% mennyiségben lehet jelen. Ezek közé az anyagok közé tartoznak a karbamid, guanidin, glikolsav és glikolátsók (például az ammónium és kvaterner alkil-ammónium-sók); a tejsav és a laktátsók (például az ammónium- és kvaterner alkil-ammóniumsók); az aloe vera valamennyi változatában (például aloe vera gél alakjában); a poli(hidroxi-alkohol)-ok, mint a szorbit, glicerin, hexántriol, propilénglikol, butilénglikol, hexilénglikol és hasonlók; a polietilénglikolok; cukrok és keményítők; cukor- és keményítőszármazékok (például az alkoxilezett glükóz); a hialuronsav; a laktamid-monoetanol-amin; az acetamid-monoetanol-amid és ezek keverékei. Előnyös áztató- és nedvesítőszerek a glicerin, butilénglikol, hexilénglikol és ezek keverékei.

Felületaktív anyagok

A jelen találmány szerinti készítmények, különösen a sampon- és kondicionálószer-készítmények egy vagy több felületaktív anyagot tartalmazhatnak. Ezek a felületaktív anyagok a jelen találmány szerinti hordozóanyagok hasznos segédanyagai, és nem a találmány szerinti kopolimerek oldására vagy diszpergálására van rájuk szükség. Egy sampon esetében mennyiségük 10–30%-át, előnyösen 12–25%-át teszi ki a készítménynek. Kondicionálószerek esetében előnyös mennyiségük 0,2–3%. A találmány szerinti készítményekben használható felületaktív anyagok közé tartoznak az anionos, nemionos, kationos, ikerionos és amfoter jellegű felületaktív anyagok. E felületaktív anyagok széles választékát ismertetik az 5 151 209; 5 151 210 és 5 120 532 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások, melyek mindegyikét itt hivatkozásként említjük.

E felületaktív anyagok – nem korlátozó jellegű – példái közé tartoznak az anionos felületaktív anyagok, mint az alkil- és alkil-éter-szulfátok. Ezeknek az anyagoknak jellemző általános képletük $ROSO_3$ és $RO(C_2H_4O)_xSO_3M$, mely képletben

R jelentése 10–20 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport;
x jelentése 1-től 10-ig terjedő szám, és
M jelentése vízoldható kation, mint ammónium-, nátrium-, kálium- vagy trietanol-amin-kation.

Az anionos felületaktív anyagok egy másik alkalmas csoportját az

$$R_1-SO_3-M \qquad (V)$$

általános képletű szerves szulfonsav reakciótermék vízoldható sói képezik, mely képletben
R_1 jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú, 8–24, előnyösen 12–18 szénatomos, telített alifás szénhidrogéngyök; és
M jelentése kation.

További, a jelen találmány értelmében használható anionos, szintetikus felületaktív anyagok például az izetionsavval észterezett és nátrium-hidroxiddal semlegesített zsírsavak reakciótermékei, például a kókuszdióolajból származó zsírsavak reakciótermékei; a metiltaurid zsírsavamidjainak nátrium- vagy káliumsói, ahol a zsírsavak például kókuszdióolajból származnak. Ismét más anionos, szintetikus felületaktív anyagok közé tartoznak a szukcinamátoknak nevezett vegyületek, a 12–24 szénatomos olefin-szulfonátok és a β-alkiloxi-alkán-szulfonátok. Sok további, nem szappan, szintetikus, anionos felületaktív anyagot ír le McCutcheon's: „Detergensts and Emulsifiers", 1984. Annual című műve, Allured Publishing Corporation kiadó, melyet itt hivatkozásként említünk. A 3 929 678 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás is sok egyéb anionos, valamint más típusú felületaktív anyagot ismertet. A leírást hivatkozásként említjük.

Az itt alkalmazott nemionos felületaktív anyagokat előnyösen anionos, amfoter vagy ikerionos felületaktív anyagokkal kombinált formában használjuk. Ezek a nemionos felületaktív anyagok nagy vonalakban úgy definiálhatók, hogy ezek (hidrofil jellegű) alkilén-oxid-csoportok szerves, alifás vagy alkil-aromás vegyületekkel végzett kondenzációja útján előállított vegyületek.

A jelen találmány szerinti készítményekhez felhasznált kationos felületaktív anyagokat a következő – itt hivatkozásként említett – közlemények ismertetik: McCutcheon's „Detergents and Emulsifiers", North American kiadó, 1979; Schwartz és mások: „Surface active agents, their chemistry and technology", New York, Interscience Publishers kiadó, 1949; a 3 155 591, 3 929 678, 3 959 461, 4 387 090 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások. Ha beépítjük őket a jelen találmány szerinti készítményekbe, akkor ezek a kationos felületaktív anyagok 0,05–5% mennyiségben vannak jelen.

Az ikerionos felületaktív anyagok például azok, melyek úgy írhatók le, mint olyan alifás, kvaterner ammónium-, foszfónium- és szulfóniumvegyületek, melyekben az alifás gyökök egyenes vagy elágazó szénláncúak lehetnek, és amelyekben az alifás szubsztituensek egyike 8–18 szénatomot és egyike egy anionos, vízoldékonyságot előidéző csoportot, például karboxi-, szulfonát-, szulfát-, foszfát- vagy foszfonátcsoportot tartalmaz. Egyéb ikerionos vegyületek, mint betainok is használhatók a jelen találmány szerint. Ilyen betainok például a nagyobb molekulatömegű alkilcsoportot tartalmazó betainok, mint a kókusz-dimetil-karboxi-metil-betain, lauril-dimetil-karboxi-metil-betain, lauril-dimetil-α-karboxi-etil-betain, cetil-dimetil-karboxi-metil-betain, lauril-bisz(2-hidroxi-etil)-(karboxi-metil)-betain, oleil-dimetil-(τ-karboxi-propil)-betain, lauril-bisz(2-hidroxi-propil)-(α-karboxi-etil)-betain, kókusz-dimetil-szulfopropil-betain, sztearil-dimetil-szulfopropil-betain, lauril-dimetil-szulfoetil-betain, lauril-bisz(2-hidroxi-etil)-szulfopropil-betain és amido-betainok, valamint amido-szulfobetainok (ahol az $-RCONH(CH_2)_3$ gyök a betain nitrogénatomjához kapcsolódik).

A jelen találmány szerinti készítményekben felhasználható amfoter felületaktív anyagok azok, amelyek tág értelemben úgy írhatók le, hogy olyan alifás szekunder és tercier aminok származékai, melyekben az alifás gyök egyenes vagy elágazó szénláncú lehet, és ahol az egyik alifás szubsztituens 8–18 szénatomos és az egyik egy anionos, vízoldékonyságot előidéző csoportot, például karboxi-, szulfonát-, szulfát-, foszfát- vagy foszfonátcsoportot tartalmaz. E definíciók körébe tartozó vegyületek például a nátrium-3-dodecil-amino-propionát, nátrium-3-(dodecil-amino)-propán-szulfonát, az N-alkil-taurinok, mint azok a vegyületek, amelyek dodecil-aminok nátrium-izotionáttal állíthatók elő a 2 658 072 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás kitanítása szerint, az N-(nagyobb molekulatömegű)alkil-aszpartinsavak, mint a 2 438 091 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás kitanítása szerinti vegyületek, valamint a MIRANOL® védjegyzett elnevezésen forgalmazott, a 2 528 378 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban leírt termékek.

Karbociklusos sav kopolimer sűrűsítőszerek

Az itt tárgyalt készítményekben használható másik komponens egy karbociklusos kopolimer sűrűsítőszer. Ezek a térhálós polimerek egy vagy több – akrilsavból, szubsztituált akrilsavból és ezeknek, valamint a szubsztituált akrilsavaknak sóiból és észtereiből származtatható – monomert tartalmaznak, mimellett a térhálósító szer két vagy több szén-szén kettős kötést tartalmaz, és több hidroxilcsoportot tartalmazó alkohol származéka. Az e célra használható előnyös polimerek két általános típust képviselnek. Az első típusú polimer akrilsav-monomernek vagy e származékának térhálósított homopolimere, vagy annak származéka (például olyan származéka, ahol az akrilsavnak a 2-es és 3-as helyzetű szénatomján van szubsztituense, amelyeknek jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkil-, nitril-, karboxilcsoport vagy ezek keveréke). A második típusú polimer olyan térhálós kopolimer, amelynek van egy első monomere, ami akrilsav vagy akrilsavszármazék monomer (amint ezt az előző mondatban leírtuk), egy rövid szénláncú (vagyis 1–4 szénatomos) alkohol-akrilátészter monomer vagy ennek származéka (például olyan származéka, ahol az észter akrilsavrészének a 2-es és 3-as helyzetű szénatomján szubsztituensei vannak, melyeknek jelentése 1–4 szénatomos alkil-, nitril-, karboxilcsoport vagy ezek keveréke), valamint ezek keverékei;

és egy második monomere, amely egy hosszú (például 8–40 szénatomos) szénláncú akrilát-észter monomer vagy annak származéka (például olyan származéka, ahol az észter akrilsavrészének a 2-es és 3-as helyzetű szénatomján szubsztituensei vannak, melyek jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkil-, nitril-, karboxilcsoport vagy ezek keveréke). E két típusú polimer kombinációja céljainkra úgyszintén használható.

A térhálós homopolimerek első típusánál a monomer előnyösen akrilsav, metakrilsav, etakrilsav vagy ezek keveréke, ahol legelőnyösebb az akrilsav. A térhálós kopolimerek második típusánál az akrilsav monomer vagy annak származéka előnyösen akrilsav, metakrilsav, etakrilsav vagy ezek keveréke, legelőnyösebben akrilsav, metakrilsav és ezek keveréke. A rövid szénláncú alkohol-akrilát-észter monomer vagy annak származéka előnyösen 1–4 szénatomos akrilát-észter, 1–4 szénatomos alkohol-metakrilát-észter, 1–4 szénatomos alkohol-etakrilát-észter vagy ezek keveréke, ahol legelőnyösebbek az 1–4 szénatomos akrilát-észterek, 1–4 szénatomos metakrilát-észterek vagy ezek keverékei. A hosszú szénláncú alkohol-akrilát-észter monomer 8–40 szénatomos alkil-akrilát-észter, előnyösen 10–30 szénatomos alkil-akrilát-észter.

A térhálósító szer mindkét ilyen típusú polimernél molekulánként egynél több alkenil-éter-csoportot tartalmazó többértékű alkohol poli(alkenil-éter)-e, ahol a többértékű alkohol legalább 3 szénatomot és legalább 3 hidroxilcsoportot tartalmaz. Előnyös térhálósító szerek a szacharóz allil-éterei és a pentaeritrit allil-éterei és ezek keverékei. Ezeket a jelen találmányban használható polimereket részletesebben az 5 087 445, a 4 509 949; a 2 789 053 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások írják le, melyeket itt hivatkozásként említünk. [Lásd még a CTFA International Ingredient Dictionary-t, 4. kiadás, 12. és 80. oldal, (1991), melyet szintén hivatkozásként említünk.]

Az első típusú, kereskedelemben beszerezhető homopolimerek példái közé tartoznak az olyan karbomerek, amelyek szacharóz allil-éterekkel vagy pentaeritrittel térhálósított akrilsav homopolimerjei. A karbomerek a B. F. Goodrich cég CARBOPOL® 900 jelzésű terméksorozataként szerezhetők be. A második típusú, kereskedelemben beszerezhető, céljainkra használható kopolimerek közé tartoznak a 10–30 szénatomos alkil-akrilátok egy vagy több akrilsavval, metakrilsavval vagy ezek egyik rövid szénláncú (például 1–4 szénatomos alkohollal képezett) észterével képezett kopolimerjei, ahol a térhálósító szer szacharóz-allil-éter vagy pentaeritrit. Ezek a kopolimerek akrilát/10–30 szénatomos alkil-akrilát térhálós polimerekként ismeretesek, és a kereskedelemben a B. F. Goodrich cégtől CARBOPOL® 1342, PEMULEN®TR–1 és PEMULEN®TR–2 elnevezésen szerezhetők be. Más szóval a céljainkra használható karboxilsav polimer sűrűsítőanyagok karbomerek, akrilát/10–30 szénatomos alkil-akrilát térhálós polimerek vagy ezek származékai.

A jelen találmány szerinti készítmények 0,025 –1%, előnyösebben 0,75%, és legelőnyösebben 0,10–0,50% karboxilsav polimer sűrűsítőanyagot tartalmazhatnak.

Emulgeálószerek

A szóban forgó készítmények különböző emulgeálószereket tartalmazhatnak. Ezek az emulgeátorok a készítmény különféle komponenseinek emulgeálására használhatók, és nem kívánjuk meg tőlük, hogy szolubilizálják vagy diszpergálják a találmány szerinti kopolimereket. Alkalmas emulgeálószerek közé tartozhat a korábbi szabadalmi leírásokban és egyéb közleményekben ismertetett nemionos, kationos, anionos és ikerionos emulgeálószereknek széles választéka. Lásd McCutcheon's: „Detergents and Emulsifiers" könyvét, North American Publishing Corporation kiadó, valamint az 5 011 681, 4 421 769 és 3 755 560 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokat, melyek mindegyikét itt teljes egészében referenciaként említjük.

Alkalmas emulgeálószer-típusok közé tartoznak a glicerin-észterek, a propilénglikol észterei, a polietilénglikol zsírsavészterei, a szorbit-észterek, a szorbitán-anhidridek észterei, a karboxilsav-kopolimerek, a glükóz észterei és éterei, az etoxilezett éterek, etoxilezett alkoholok, az alkil-foszfátok, polioxi-etilén-zsíréter-foszfátok, zsírsavamidok, acil-laktiolátok, szappanok és ezek keverékei.

Az alkalmas emulgeátorok közé tartozhatnak – nem korlátozó értelemben – a polietilénglikol 20-szorbitán-monolaurát (Polysorbate 20), polietilénglikol 5-szójaszterol, Steareth–20, Ceteareth–20, PPG–2 metil-glükózéter-disztearát, Ceteth–10, Polysorbate 80, cetil-foszfát, kálium-cetil-foszfát, dietanol-amin-cetil-foszfát, Polysorbate 60, gliceril-sztearát, PEG–100 sztearát és ezek keverékei.

Az emulgeátorok egyenként vagy két-háromnak keveréke alakjában használhatók, és azok a jelen találmány szerinti készítmények 0,1–10%-át, előnyösebben 1–7%-át, és legelőnyösebben 1–5%-át képezhetik.

Lágyítószerek

A jelen találmány szerinti módszerekhez használható készítmények adott esetben legalább egy lágyítószert is tartalmazhatnak. Alkalmas lágyítószerek közé tartoznak – nem korlátozó értelemben – az illékony és nem illékony szilikonolajok, a nagyon elágazott szénhidrogének, és a nem poláros karboxilsavak és alkohol-észterek, valamint ezek keverékei. A találmány céljára használható lágyítószereket ír le továbbá a 4 919 934 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, melyet itt teljes egészében hivatkozásként említünk.

A lágyítószerek összesen a jelen találmány céljára használható készítmények 1–50%-át, előnyösen 1–25%-át, és legelőnyösebben 1–10 tömeg%-át képezhetik.

További komponensek

Az itt tárgyalt készítményekbe további komponensek széles variációja dolgozható be. E további komponensek – nem korlátozó jellegű – példái közé tartoznak a vitaminok és ezek származékai (például az aszkorbinsav, E-vitamin, tokoferil-acetát, retinonsav, retinol, retinoidok és hasonlók); alacsony pH-jú sűrűsítőszerek (például poliakrilamid és 13–14 szénatomos izoparaffin és laureth–7, ami a Seppic Corporation cégtől sze-

rezhető be Sepigel néven; az Allied Colloids cégtől Salcare SC92 elnevezésen beszerezhető polikvaternium és ásványolaj; az Allied Colloids cégtől Salcare SC95 elnevezésen beszerezhető, térhálósított, metilcsoporttal kvaternizált, térhálósított dimetil-amino-metakrilát és ásványolaj; gumik és sűrűsítőanyagok, mint a xantángumi, karboxi-metil-cellulóz, hidroxi-etil-cellulóz, alkilcsoporttal módosított hidroxi-alkil-cellulóz (például hosszú láncú alkilcsoporttal módosított hidroxi-etil-cellulózok, mint a cetil-hidroxi-etil-cellulóz) és a magnézium-alumínium-szilikát; kationos polimerek és sűrűsítőanyagok (például kationos guargumiszármazékok, mint a guar-hidroxi-propil-trimónium-klorid és a hidroxi-propil-guar-hidroxi-propil-trimónium-klorid, amely a Rhone Poulenc cégtől Jaguar C sorozatként szerezhető be; a készítmény filmképző tulajdonságait és anyagszerűségét segítő polimerek (mint az eikozén és vinilpirrolidon kopolimerje, amely például a GAF Chemical Corporation cégtől GANEX® V–220 elnevezésen szerezhető be; szuszpendálószerek, mint az etilénglikol-disztearát és hasonló; tartósítószerek a készítmények mikrobák ellenes integritásának megtartására; bőráthatolást elősegítő segédanyagok, mint a DMSO, 1-dodecil-azaciklo-heptán-2-on (ami az Upjohn Co. cégtől Azone néven szerezhető be) és hasonlók; antioxidánsok; kelátképző és elkülönítőszerek; valamint esztétikai komponensek, mint illatanyagok, színezőanyagok, illóolajok, bőr-fényérzékenyítő, bőrösszehúzó, bőrnyugtató, bőrgyógyászati szerek és hasonlók, ezek közé tartoznak – nem korlátozó jelleggel – a pantenol és származékai, olaj, mentol, kámfor, eukaliptuszolaj, eugenol, metil-laktát, desztillátum, allantoin, bizabolol, dikálium-glicirrizinát és hasonlók.

A haj- és bőrápolószer-készítmények használati módszere

A jelen találmány szerinti haj- és bőrápoló szereket szokásos módszerekkel használjuk a terméknek megfelelő funkció, így frizurakialakítás, frizuramegtartás, tisztítás, kondicionálás és hasonlók céljára, vagy bőrápoló szerek esetében bőrnedvesítésre, napfényvédelemre, korpásodás elleni szerként, ráncosodás elleni, mesterséges barnítási, fájdalomcsillapítási és egyéb kozmetikai és gyógyszerészeti célokra. Ezek a módszerek függenek az alkalmazott készítmény típusától, de általában abból állnak, hogy a hajra vagy bőrre a termék hatásos mennyiségét visszük fel, amit azután le lehet öblíteni a hajról vagy bőrről (mint samponok vagy egyes kondicionálószerek esetében), vagy a hajon hagyjuk állni (mint lakkok, habok vagy géltermékek esetében), vagy a bőrön hagyjuk állni (mint a bőrápoló szerek esetében). „Hatásos mennyiség" alatt olyan mennyiséget értünk, amely elegendő a kívánt hatás eléréséhez. A hajöblítő szereket, habokat és géltermékeket a haj megszárítása és a frizura kialakítása előtt nedves vagy gőzölt hajra visszük fel. A hajlakkokat tipikus módon a már megszárított hajra a frizura kialakítása után visszük fel. A topikus kozmetikai és gyógyszerészeti bőrápoló készítményeket a bőrre visszük fel vagy abba dörzsöljük bele.

A következő példák a találmány szerinti készítményeket szemléltetik. E példákat kizárólag szemléltetés céljából közöljük, és azok nem tekinthetők a találmány korlátozásának, minthogy a találmánynak sokféle változata lehetséges anélkül, hogy annak szellemétől és céljától eltérnénk.

Az egyes komponenseket kémiai vagy CTFA szerinti nevükkel jellemezzük.

I. példa

Poli(2-etil-2-oxazolin)-alkohol szintézise

50 g (0,5044 mol) 2-etil-2-oxazolin 50 ml acetonitrillel készült oldatához 0,92 g (0,0048 mol) metil-ptoluol-szulfonátot adunk 0 °C-on nitrogénatmoszféra alatt. A reakcióelegyet 20 órán át 80 °C hőmérsékleten melegítjük, és a kapott polimer oldatot azután 2,3 ml desztillált vízzel 5,6 g (0,0528 mol) nátriumkarbonát jelenlétében visszafolyató hűtő alkalmazása mellett forraljuk. Az oldószereket vákuumban eltávolítjuk. A maradékot 300 ml diklór-metánnal 24 órán át extraháljuk, és a nem oldódó anyagokat vákuumszűréssel eltávolítjuk. Ezután a diklór-metánt elpárologtatjuk, és 48 g (kitermelés: 96%) poli(2-etil-2-oxazolin)-alkoholt kapunk.

II. példa

Akrilát végcsoportú poli(2-etil-2-oxazolin)-alkohol makromonomer szintézise

48 g poli(2-etil-2-oxazolin)-alkohol (az I. példa szerint) és 1,0 g (0,010 56 mol) trietil-amin 80 ml diklór-metánnal készült oldatához 0 °C hőmérsékleten nitrogénatmoszféra alatt cseppenként hozzáadjuk 0,95 g (0,010 56 mol) akriloil-klorid oldatát. A reakcióelegyet ezután 36 órán át szobahőmérsékleten keverjük, és a kapott oldatot vákuum alatt leszűrjük az oldhatatlan anyag eltávolítása céljából. Az oldószert és a nem reagált trietil-amint vákuumban végzett elpárologtatással eltávolítjuk. A kapott szilárd anyagot azután újra feloldjuk 200 ml diklór-metánban, szűrjük, és vákuumban bepároljuk. 45,6 g makromonomert kapunk (kitermelés: 95%).

Analóg eljárással a metakrilát és etakrilát végcsoportú makromonomereket állítjuk elő oly módon, hogy az akriloil-kloridot ekvivalens mólmennyiségű metakriloil-kloriddal, illetve etakriloil-kloriddal helyettesítjük.

III. példa

Vinil-benzil végcsoportú poli(2-etil-2-oxazolin)-alkohol makromonomer szintézise

50 g (0,5044 mol) 2-etil-2-oxazolin 50 ml acetonitrillel készült oldatához hozzáadjuk 0,3816 g (0,0025 mol) meta- és para-vinil-benzil-kloridok (beszerezhetők az Aldrich Chemical Co. cégtől), 0,562 g (0,0037 mol) nátrium-jodid és 0,06 g (0,000 23 mol) N,N'-difenil-o-fenilén-diamin keverékét. Az oldatot azután 16 órán át 90 °C-on melegítjük. A kapott reakciótermékhez 100 ml diklór-metánt adunk, és az oldatot szűrjük, majd 800 ml éterrel kicsapjuk. A csapadékterméket vákuumszűréssel összegyűjtjük, és szobahőmérsékleten vákuumban megszárítjuk. 45 g makromonomert kapunk (kitermelés: 90%).

IV. példa

Akrilát végcsoportú polietilénglikol-metil-éter makromonomer szintézise

50 g (0,01 mol) 5000 átlagmolekula-tömegű polietilénglikol-metil-éter (a kereskedelemben beszerezhető az Aldrich Chemical Co. cégtől) és 4,05 g (0,04 mol) trietil-amin 400 ml diklór-metánnal készült oldatához 0 °C-on, nitrogénatmoszféra alatt hozzácsepegtetjük 2,26 g (0,025 mol) akriloil-klorid 25 ml diklór-metánnal készített oldatát. A reakcióelegyet azután szobahőmérsékleten 36 órán át keverjük, és a kapott oldatot a nem oldódó anyag eltávolítása céljából szívatással leszűrjük. Az oldószert és a nem reagált trietil-amint vákuumelpárologtatással eltávolítjuk. A kapott szilárd anyagot újra feloldjuk 300 ml diklór-metánban, szűrjük, és vákuumban bepároljuk. 50 g makromonomert kapunk (a kitermelés: 100%).

V. példa

Poli(butil-akrilát)-tal ojtott poli(2-etil-2-oxazolin) termoplasztikus elasztomer kopolimer szintézise

16,0 g (0,1248 mol) n-butil-akrilát, és 4 g akrilát végcsoportú poli(2-etil-2-oxazolin) makromonomer (a II. példa szerint) 100 ml acetonnal készült oldatához 0,03 g (0,000 18 mol) azo-izobutiro-nitril (AIBN) iniciátort adunk. A kapott oldatot visszafolyató hűtő alkalmazása mellett 20 órán át forraljuk. A reakcióelegyet ezután 5 ml metanol hozzáadásával lehűtjük. Az oldatot azután egy teflonserpenyőbe öntjük, és az acetont szobahőmérsékleten egy szellőzőfülkében elpárologtatjuk. A kapott polimer fóliát etanolban újra feloldjuk, szűrjük, és azután az etanolt elpárologtatjuk. 18,4 g hőre lágyuló elasztomer kopolimert kapunk.

Alternatív módon a monomerek és a használt makromonomerek változtatásával ezt az eljárást használjuk egyéb, a jelen találmány szerinti kopolimerek előállítására.

VI. példa

Poli(butil-ko-2-metoxi-etil-akrilát)-tal ojtott poli(2-etil-2-oxazolin) termoplasztikus elasztomer kopolimer szintézise

I. módszer

4,5 g (0,035 mol) butil-akrilát, 2,5 g (0,0192 mol) 2-metoxi-etil)-akrilát és 3 g poli(2-etil-2-oxazolin) makromonomer (a II. példa szerint) 40 ml acetonnal készült oldatához 0,05 g AIBN iniciátort adunk. A kapott oldatot visszafolyató hűtő alkalmazása mellett 20 órán át lassan forraljuk. A reakcióelegyet 5 ml metanol hozzáadásával lehűtjük. Ezután az oldatot egy teflonserpenyőbe öntjük, és az acetont szobahőmérsékleten szellőzőfülkében elpárologtatjuk. A kapott polimer fóliát újra feloldjuk etanolban, szűrjük, és az etanolt elpárologtatjuk. 9,5 g hőre lágyuló elasztomer kopolimert kapunk.

Alternatív módon a használt monomerek és makromonomerek változtatásával ezt a módszert használjuk egyéb, a jelen találmány szerinti kopolimerek előállítására.

VII. példa

Poli(butil-ko-2-metoxi-etil-akrilát)-tal ojtott poli(2-etil-2-oxazolin) termoplasztikus elasztomer kopolimer szintézise

II. módszer

Egy 500 ml-es gömblombikba 20,8 g (0,1623 mol) n-butil-akrilátot, 11,2 g (0,0861 mol) 2-metoxi-etil-akrilátot, 0,30 g (0, 002 mol) p-vinil-benzil-kloridot és 0, 02 g (0, 0012 mol) azo-izobutiro-nitril (AIBN) iniciátort töltünk 200 ml acetonban. A kapott oldatot 4 órán át visszafolyató hűtő felhasználása mellett lassan forraljuk. A reakcióelegyet 5 ml metanol hozzáadásával lehűtjük, majd szobahőmérsékletre hűtjük. Az oldószereket rotációs bepárlóberendezésben elpárologtatjuk, és a kapott polimert 250 ml száraz acetonitrilben oldjuk fel. Ezt követően 20,0 g (0,2018 mol) 2-etil-2-oxazolint és 0,44 g (0,0029 mol) nátrium-jodidot adunk hozzá, és az oldatot 20 órán át 90 °C hőmérsékleten melegítjük. A kapott oldatot leszűrjük, és az oldószert elpárologtatjuk. 45,0 g termoplasztikus elasztomer kopolimert kapunk (kitermelés: 86%).

Alternatív módon a használt monomerek variálásával ezt az eljárást használjuk egyéb, a jelen találmány szerinti kopolimerek előállítására.

VIII. példa

Poli[(butil-ko-2-(dimetil-amino)-etil-metakrilát]-tal ojtott poli(2-etil-oxazolin) termoplasztikus kopolimer szintézise

7,2 g (0,0561 mol) butil-akrilát, 4,8 g (0,0305 mol) 2-(dimetil-amino)-etil-metakrilát és 8,0 g poli(2-etil-oxazolin) makromonomer (lásd a II. példát) 80 ml acetonnal készült oldatához 0,01 g AIBN iniciátort adunk. A kapott oldatot 24 órán át visszafolyató hűtő alkalmazása mellett lassan forraljuk. A reakcióelegyet azután 5 ml metanol hozzáadásával lehűtjük. Az oldatot azután teflonserpenyőbe öntjük, és az acetont szobahőmérsékleten szellőzőfülkében eltávolítjuk. A kapott polimer fóliát újra feloldjuk etanolban, szűrjük, és az etanolt elpárologtatjuk. 18,4 g termoplasztikus elasztomer kopolimert kapunk.

Alternatív módon a használt monomerek és makromonomerek változtatásával ezt az eljárást használjuk egyéb, a jelen találmány szerinti kopolimerek előállítására.

IX. példa

Metil-kvaternizált poli[butil-ko-2-(dimetil-amino)-etil-metakrilát]-tal ojtott poli(2-etil-oxazolin) termoplasztikus elasztomer kopolimer szintézise

10 g VIII. példa szerinti 80 g etanolban oldott kopolimerhez cseppenként 4,32 g (0,0281 mol) dimetil-szulfátot adunk. A kapott oldatot 2 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Az oldószert rotációs bepárlóberendezésben eltávolítjuk, és 10 g metil-kvaternizált kopolimert kapunk.

X. példa

Hajlakk

Hajlakk-készítményeket állítunk elő a következő komponensekből szokásos összekeverési technikával.

Komponensek	*Tömeg%*			
	A	B	C	D
Víz	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Etanol (SDA 40)	79,0	79,0	79,0	90,0
VI.(1) példa szerinti	4,0	4,0	3,0	3,0
Kopolimer illatanyag	0,1	0,2	–	–

Ezeket a termékeket úgy állítjuk elő, hogy először a polimert keveréssel etanolban feloldjuk. A vizet és az illatanyagot keverés mellett adjuk az oldathoz. A kapott hajlakk-készítményeket ezután nem aeroszolos, mechanikus szivattyúval ellátott spray-flakonba csomagoljuk. Alternatív módon a készítmények konvencionális hajtóanyagokkal kombinálhatók, és aeroszolos flakonokba csomagolhatók.

Ezek a hajlakkok hajra frizura kialakítása és annak megtartása céljából használhatók.

(1)Alternatív módon a spray-készítményeket az V. és VIII. példa szerinti kopolimerek felhasználásával állítjuk elő.

XI. példa

Csökkentett szerves anyag tartalmú hajlakk

Szokásos keverési technikával hajlakk-készítményeket állítunk elő a következő komponensekből.

Komponensek	*Tömeg%*			
	A	B	C	D
Víz	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Etanol (SDA 40)	54,0	54,0	54,0	54,0
VI.(1) példa szerinti	4,0	3,0	4,0	3,0
Kopolimer illatanyag	0,05	0,2	–	–

Ezeket a termékeket úgy állítjuk elő, hogy először feloldjuk a polimert az etanolban keverés közben. Ezután az oldathoz keverés közben hozzáadjuk a vizet és az illatanyagot. A kapott hajlakk-készítmények ezután nem aeroszolos, mechanikus szivattyúval ellátott flakonokba csomagolhatók. Alternatív módon a készítmények szokásos hajtóanyagokkal kombinálhatók és aeroszolos flakonokba csomagolhatók.

Ezek a hajlakkok hajra frizura kialakítása és annak megtartása céljából használhatók.

(1)Alternatív módon a hajlakkokat az V. és VIII. példa szerinti kopolimerek felhasználásával állítjuk elő.

XII. példa

Hab

Habkészítményeket állítunk elő szokásos keverési technikával a következő komponensek felhasználásával.

Komponensek	*Tömeg%*		
	A	B	C
Víz	ad 100	ad 100	ad 100
VIII. példa szerinti kopolimer(1)	3,00	2,50	3,50
Laurilamid DEA*	0,33	0,33	0,33
Nátrium-metil-oleil-taurát	1,67	1,67	1,67
DMDM hidantoin**	0,78	0,78	0,78
Dinátrium-EDTA	0,20	0,20	0,20
Polioxi-alkilezett izosztearil-alkohol(2)	0,10	0,10	0,10
Illatanyag	0,10	0,10	0,10
Hajtóanyag(3)	7,0	7,0	7,0

* N,N-bisz(2-hidroxi-etil)-dodekánamid.

** 1,3-bisz(hidroxi-metil)-5,5-dimetil-imidazolidin-2,4-dion.

Ezeket a termékeket úgy állítjuk elő, hogy először a polimert keverés közben vízben feloldjuk. A többi komponenst a hajtóanyag kivételével ezután adjuk hozzá keverés közben.

A kapott habanyag-koncentrátum ezután szokásos hajtóanyagokkal (például A46 hajtóanyaggal) kombinálható- és aeroszolos flakonokba csomagolható.

Ezek a habok a hajra frizura kialakítása és megtartása céljából használhatók.

(1)Alternatív módon habkészítményeket az V. és VI. példa szerinti kopolimerek felhasználásával állítunk elő.

(2)Aerosurf 66–E10 néven beszerezhető.

(3)Beszerezhető 82,46% izobután, 16,57% propán és 0,001% bután keveréke formájában.

XIII. példa

Hajtonik

Szokásos keverési technikák alkalmazásával hajtonikkészítményeket állítunk elő a következő komponensekből.

Komponensek	*Tömeg%*		
	A	B	C
Etanol (SDA 40)	ad 100	ad 100	ad 100
VI.(1) példa szerinti kopolimer	0,75	1,00	1,25
Illatanyag	0,10	0,20	0,30

Ezeket a termékeket úgy állítjuk elő, hogy a polimert keverés közben az etanolban oldjuk, majd hozzáadjuk az illatanyagot és a színezéket.

Ezeket a hajtonikokat frizura kialakítása és megtartása céljából alkalmazzuk a hajon.

(1)Alternatív módon a tonikkészítményeket az V. és VIII. példa szerinti kopolimerek felhasználásával állítjuk elő.

XIV. példa

Hajkondicionáló szer

Egy hajkondicionáló szert állítunk elő szokásos keverési technikával a következő komponensek felhasználása útján.

Komponensek	*Tömeg%*
Frizurázószer-előkeverék	
IX. példa szerinti kopolimer	1,00
Szilikon-előkeverék	
Szilikongumi, GE SE76(1)	0,30
Oktametil-ciklotetra-sziloxán	1,70
Főkeverék	
Víz	ad 100
Etil-alkohol	1,00
Quatermium 18(2)	0,85
Sztearil-alkohol	0,70
Hidroxi-cellulóz	0,50
Ceteareth–20*	0,35
Illatanyag	0,20
Dimetikon-kopoliol	0,20
Citromsav	0,13
Metil-klór-izotiazolin (és) metil-izotiazolinon	0,04
Nátrium-klorid	0,01

* C16–C18 etoxilezett zsíralkohol (Heterene Inc., US).

A terméket úgy állítjuk elő, hogy összekeverjük a főkeverék összes komponensét, a keveréket 60 °C-ra melegítjük, és kolloidmalomban őröljük, miközben 4 °C-ra hűtjük. Ezen a hőmérsékleten külön-külön hozzáadjuk a két előkeveréket enyhe kevergetés közben, és a kapott kondicionálószert szobahőmérsékletre hűtjük.

A termék leöblítő hajkondicionáló szerként használható.

(1) Beszerezhető a General Electric cégtől.

(2) Dimetil-di(hidrogénezett faggyú)-ammónium-klorid.

XV. példa

Samponkészítmény

Szokásos keverési technikával samponkészítményt állítunk elő a következő komponensekből.

Komponensek	*Tömeg%*
Frizurázószer	
IX. példa szerinti kopolimer	1,00
Előkeverék	
Szilikongumi	0,50
Dimetikon, 350 cs folyadék	0,50
Főkeverék	
Víz	ad 100
Ammónium-lauril-szulfát	11,00
Kokamid MEA*	2,00
Etilénglikol-disztearát	1,00
Xantángumi	1,20
Metil-klór-izotiazolinon (és) metil-izotiazolinon	0,04
citromsav pH=4,5 elérésére, szükség szerint	

* N-(hidroxi-etil)-kokamid (Heterene Inc., US).

A főkeveréket úgy állítjuk elő, hogy a xantángumit szokásos keveréssel feloldjuk vízben. A többi főkeverék-komponenst hozzáadjuk, és a főkeveréket 65,5 °C hőmérsékleten melegítjük 1/2 órán át. A frizurázószert és az előkeveréket ezután egymás után hozzáadjuk, az egyes beadagolások között a keveréket 10 percig keverjük, majd a sarzsot szobahőmérsékletre történő hűtés közben keverjük. A szemcseméret változtatása céljából a frizurázószert és az előkeveréket különböző időpontokban adhatjuk hozzá, miközben vagy nagy nyírósebességű keverést (nagy nyírósebességű diszpergátor), vagy mindezt mint normális keverést alkalmazzuk.

Ez a sampon a haj mosására és a frizurakialakítás elősegítésére szolgál.

XVI. példa

Korpásodás elleni készítmény

Korpásodás elleni készítményt készítünk a következő komponensek szokásos keverési technológiával történő összekeverése útján.

Komponensek	*Tömeg%*
	A
Víz	ad 100
Szalicilsav	2,0
VI.(1) példa szerinti kopolimer	2,0
Etanol (SDA 40)	40,0

A készítmény a szalicilsav bőrbe hatolását idézi elő, valamint javított bőrráncosodás- és bőrhulladék-jellemzőket biztosít, és korpa kezelésére használható.

(1)Alternatív módon a korpásodás elleni készítményeket a VIII. és IX. példa szerinti kopolimerek felhasználásával állítjuk elő.

XVII. példa

Topikus fájdalomcsillapító készítmény

Szokásos keverési technikák alkalmazásával topikus fájdalomcsillapító készítményt állítunk elő a következő komponensek kombinálása útján.

Komponensek	*Tömeg%*
Víz, tisztított	ad 100
Ibuprofén	2,0
VI.(1) példa szerinti kopolimer	2,0
Etanol (SDA 40)	20,0

A készítmények az ibuprofén hatóanyag bőrbe hatolását idézik elő, valamint javított bőrérzetet és bőrhulladék-jellemzőket biztosítanak kitűnő nedvesítő-, puhító-, bedörzsölési és abszorpciós jellemzőkkel.
(1)Alternatív módon a topikus fájdalomcsillapító készítményeket a VIII. és IX. példa szerinti kopolimerek felhasználásával állítjuk elő.

XVIII. példa
Napfény nélkül barnító készítmény
Napfény nélkül barnító készítményt állítunk elő a következő komponensek szokásos keverési technikával végzett összekeverése útján.

Komponensek	*Tömeg%*
A-fázis	
Víz	ad 100
VI.(1) példa szerinti kopolimer	2,00
Carbomer 934(2)	0,20
Carbomer 980(3)	0,15
Akrilsav kopolimer(4)	0,15
B-fázis	
PPG–20 metil-glükózéter-disztearát	2,00
Tokoferil-acetát	1,20
Ásványolaj	2,00
Sztearil-alkohol	1,00
Illipe olaj-vaj	1,00
Cetil-akohol	1,00
Ceteareth–20	2,50
Ceteh–2*	1,00
Ceteh–10**	1,00
C-fázis	
DEA-cetil-foszfát	0,75
D-fázis	
Dihidroxi-aceton	3,00
E-fázis	
Butilénglikol	2,00
DMDM hidantoin (és) jód-propil-butil-karbamát	0,25
F-fázis	
Illatanyag	1,00
Ciklometikon	2,00

* és ** 2, illetve 10 mol etilén-oxiddal polietoxilezett C16 alkohol (Heterene Inc., US).

Alkalmas edényben az A-fázis komponenseit diszpergáljuk a vízben, és a diszperziót 75–85 °C-ra melegítjük fel. Egy külön edényben összekeverjük a B-fázis komponenseit, és 85–90 °C hőmérsékleten megolvasztjuk őket. Ezután a folyékony B-fázishoz hozzáadjuk a DEA-cetil-foszfátot, és az elegyet addig keverjük, amíg az feloldódik. Ezt a keveréket azután az A-fázishoz adjuk, és emulziót képezünk. Az emulziót 40–45 °C-ra hűtjük további keverés közben. Ezután egy külön edényben a dihidroxi-acetont vízben oldjuk, és a kapott oldatot az emulzióba keverjük. Egy másik edényben az E-fázis komponenseit keverés közben 40–45 °C-ra melegítjük, míg egy átlátszó oldat képződik, és ezt az oldatot azután az emulzióhoz adjuk. Végül hozzáadjuk az F-fázis komponenseit az emulzióhoz keverés közben, az emulziót 30–35 °C-ra, majd szobahőmérsékletre hűtjük.
Ez az emulzió topikusan alkalmazható a bőrön, és mesterséges barnulást idéz elő.
(1)Alternatív módon mesterséges barnítókészítményeket állítunk elő a VIII. és IX. példa szerinti kopolimerek felhasználásával.
(2)A B. F. Goodrich cégtől szerezhető be CARBOPOL® 934 elnevezésen [akrilsav polimer szacharóz poli(allil-éter)-rel]
(3)A B. F. Goodrich cégtől szerezhető be CARBOPOL® 980 elnevezésen [akrilsav polimer szacharóz poli(allil-éter)-rel]
(4)A B. F. Goodrich cégtől szerezhető be Pemulen TR1 elnevezésen (akrilát/alkil-akrilát térhálósított polimer).

XIX. példa
Napfényvédő készítmény
Szokásos keverési technikák alkalmazásával a következő komponensek kombinálása útján egy „olaj a vízben" emulziót állítunk elő.

Táblázat

Komponensek	*Tömeg%*
A-fázis	
Víz	ad 100
Carbomer 954(1)	0,24
Carbomer 1342(2)	0,16
VII. példa szerinti kopolimer	1,75
Dinátrium-EDTA	0,05
B-fázis	
Izoarahidil-neopentanoát(4)	2,00
PVP eikozén kopolimer(5)	2,00
Oktil-metoxi-cinnamát	7,50
Oktokrilén	4,00
Oxibenzon	1,00
Titán-dioxid	2,00
Cetil-palmitát	0,75
Sztearoxi-trimetil-szilán (és) sztearil-alkohol(6)	0,50
Gliceril-tribehenát(7)	0,75
Dimetikon	1,00
Tokoferil-acetát	0,10
DEA-cetil-foszfát	0,20
C-fázis	
Víz	2,00

Táblázat (folytatás)

Komponensek	*Tömeg%*
Trietanol-amin, 99%-os	0,60
D-fázis	
Víz	2,00
Butilénglikol	2,00
DMDM hidantoin (és) jód-propinil-butil-karbamát[8]	0,25
dl pantenol	1,00
E-fázis	
Ciklometikon	1,00

[1] Beszerezhető a B. F. Goodrich cégtől CARBOPOL® 954 elnevezésen.

[2] Beszerezhető a B. F. Goodrich cégtől CARBOPOL® 1342 elnevezésen.

[3] Alternatív módon napfényvédő készítményeket állítunk elő a VIII. és IX. példa szerinti kopolimerekkel.

[4] Beszerezhető a Bernel Chemical cégtől Elefac I–205 elnevezésen.

[5] Beszerezhető a GAF Corporation cégtől Ganex V–220 elnevezésen.

[6] Beszerezhető a Dow Corning cégtől DC 580 Wax elnevezésen.

[7] Beszerezhető a Croda cégtől Synchrowax HRC elnevezésen.

[8] Beszerezhető a Lonza cégtől Glydant Plus elnevezésen.

Erre alkalmas berendezésben az A-fázis komponenseit vízben diszpergáljuk, és a diszperziót 75–85 °C-ra melegítjük. Egy külön edényben összekeverjük a B-fázis komponenseit (a DEA-cetil-foszfát kivételével), és a keveréket 85–90 °C hőmérsékleten addig melegítjük, míg azok megolvadnak. Ezután hozzáadjuk a DEA-cetil-foszfátot a B-fázishoz, és azt addig keverjük, míg az anyag feloldódik. Ezt a keveréket azután hozzáadjuk az A-fázishoz, és emulziót képezünk. A C-fázis komponenseit összekeverjük, míg azok oldatot képeznek, és ezt az oldatot hozzáadjuk az emulzióhoz. Az emulziót azután állandó keverés közben 40–45 °C-ra hűtjük le. Egy másik edényben a D-fázis komponenseit keverés közben 40–45 °C-on addig melegítjük, míg egy átlátszó oldat képződik, és ezt az oldatot azután az emulzióhoz adjuk. Végül az emulziót 35 °C-ra lehűtjük, hozzáadjuk az E-fázis komponensét és összekeverjük.

Ez az emulzió helyileg (topikusan) alkalmazható a bőrön, és védelmet nyújt az ultraibolya sugárzás káros hatásaival szemben.

XX. példa

Arcnedvesítő szer

Arcon rajta hagyható emulziókészítményt állítunk elő oly módon, hogy a következő komponenseket szokásos keverési technikák alkalmazásával egymással kombináljuk.

Komponensek	*Tömeg%*
Víz	ad 100
VI.[1] példa szerinti kopolimer	1,00
Glicerin	3,00
Cetil-palmitát	3,00
Cetil-alkohol	1,26
Quaternium–22	1,00
Gliceril-monohidroxi-sztearát	0,74
Dimetikon	0,60
Sztearinsav	0,55
Oktil-dodecil-mirisztát	0,30
Kálium-hidroxid	0,20
Carbomer 1342	0,125
Tetranátrium-EDTA	0,10
DMDM hidantoin és jód-propil-butil-karbamát	0,10
Carbomer 951	0,075

Ez az emulzió bőrnedvesítésre alkalmas.

[1] Alternatív módon a nedvesítőszereket a VIII. és IX. példa szerinti kopolimerek felhasználásával állítjuk elő.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Bőrápoló vagy frizura formázására szolgáló hajápoló készítmény, amely olyan, vízben vagy alkoholban oldható vagy diszpergálható, termoplasztikus elasztomer kopolimert tartalmaz, amelynek egy gerinclánca és két vagy több, erről függő polimer oldallánca van, és a kopolimer véletlenszerűen ismétlődő A és B egységek kopolimerizálásával előállított, továbbá a készítmény a bőr- vagy hajápoló készítmények szokásos hordozó- és segédanyagait tartalmazza, *azzal jellemezve,* hogy a kopolimer

(i) 40–90 tömeg% polimerizálható A monomer egységet; és

(ii) 10–60 tömeg% B egységet tartalmaz, emellett a B egységek A-val kopolimerizálható hidrofil makromonomer egységek, melyek a függő polimer oldalláncokat képezik;

az A monomer egység (I) általános képletű – a képletben

X jelentése –OH csoport, –OM, $-OR^4$ általános képletű csoport, $-NH_2$ csoport, $-NHR^4$ vagy $-N(R^4)_2$ általános képletű csoport;

M jelentése $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{\oplus\oplus}$, $Ca^{\oplus\oplus}$, $Zn^{\oplus\oplus}$, $NH^{\oplus}_4$, alkil-ammónium-, dialkil-ammónium-, trialkil-ammónium- vagy tetraalkil-ammónium-kation; mindegyik R^4 szubsztituens jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, N,N-dimetil-amino-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport; és

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport,

és a

B makromonomer egység $[I]_n-[X]_m-E$ általános képletű

– a képletben

X oxazolin, N-alkil-oxazolin, alkilén-glikol, N-vinil-pirrolidon, N-allil-pirrolidon, vinil-piridin, allil-piridin, vinil-kaprolaktám, allil-kaprolaktám, vinil-imidazol, allil-imidazol, vinil-furán, allil-furán, vinil-tetrahidrofurán, allil-tetrahidrofurán vagy ezek keveréke közül kiválasztott hidrofil monomer egységnek megfelelő csoport;

m értéke 10-től 2000-ig terjedő egész szám:

E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzil-, 4-vinil-benzil-, 3-vinil-benzoil- és 4-vinil-benzoil-csoport közül kiválasztott, A-val kopolimerizálható, etilénesen telítetlen végcsoport,

I jelentése kationos iniciátorból, anionos iniciátorból vagy szabad gyökös iniciátorból származó kémiai molekularész, és

n értéke 0 vagy 1 –;

a kopolimer tömegátlag-molekulatömege nagyobb, mint 10 000, és két különböző másodrendű átalakulási hőmérséklete (Tg-je) van, melyek közül az első Tg a gerinclánc-nak felel meg, és kisebb mint 0 °C, a második Tg pedig az oldalláncoknak felel meg, és nagyobb mint 25 °C.

2. Az 1. igénypont szerinti bőr- vagy hajápoló készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a kopolimer gerinclán-cának megfelelő másodrendű átalakulási hőmérséklet (Tg) –55 °C és –120 °C között van, és a polimer oldalláncoknak megfelelő másodrendű átalakulási hőmérséklet (Tg) nagyobb mint 25 °C.

3. A 2. igénypont szerinti bőr- vagy hajápoló készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a kopolimerben az A monomer egységek az összkopolimer 50–85 tömeg%-át, és a B makromonomer egységek az összkopolimer 15–50 tömeg%-át képezik, előnyösen az A monomer egységek az összkopolimer 60–80 tömeg%-át és a B makromonomer egységek az összkopolimer 20–40 tömeg%-át képezik, és az A monomer egységek etilénesen telítetlen monomer egységek, és a kopolimer tömegátlag molekulatömege 10 000 és 5 000 000 között van.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti bőr- vagy hajápoló készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a kopolimerben a B makromonomer egységek végcsoporttal zárt poli(N-alkil-oxazolin)-ok, végcsoporttal zárt poli(alkilénglikol-monoalkil)-éterek vagy ezek keverékei.

5. A 4. igénypont szerinti bőr- vagy hajápoló készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a végcsoporttal zárt poli(N-alkil-oxazolin) makromonomerek (II) általános képletűek, mely képletben

R és R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport;

m jelentése 10-től 2000-ig terjedő egész szám; és

E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzoil- és 4-vinil-benzoil-csoport közül kiválasztott, A-val kopolimerizálható, etilénesen telítetlen molekularész,

előnyösen

R jelentése metilcsoport,

R' jelentése etilcsoport és

m jelentése 20-tól 250-ig terjedő egész szám.

6. Vízben vagy alkoholban oldható vagy diszpergálható termoplasztikus elasztomer kopolimer, amelynek egy gerinclánca és két vagy több, erről függő polimer oldallánca van, és a kopolimer véletlenszerűen ismétlődő A és B egységek kopolimerizálásával előállított, *azzal jellemezve,* hogy a kopolimer tartalmaz

(i) 40–90 tömeg% (I) általános képletű A monomer egységet – a képletben

X jelentése –OH csoport, –OM, $-OR^4$ általános képletű csoport, $-NH_2$ csoport, $-NHR^4$ vagy $-N(R^4)_2$ általános képletű csoport;

M jelentése kation, mint $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{\oplus\oplus}$, $Ca^{\oplus\oplus}$, $Zn^{\oplus\oplus}$, $NH^{\oplus}_4$, alkil-ammónium-, dialkil-ammónium-, trialkil-ammónium- vagy tetraalkil-ammónium-kation; mindegyik R^4 szubsztituens jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, N,N-dimetil-amino-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport;

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etilcsoport, előnyösen az A monomer egység butil-akrilát, (2-etil-hexil)-akrilát, N-oktil-akril-amid, (2-metoxi-etil)-akrilát, (2-hidroxi-etil)-akrilát, N,N-dimetil-amino-etil-akrilát vagy ezek keveréke; és

(ii) 10–60 tömeg%, A-val kopolimerizálható, a függő polimer oldalláncokat képező B makromonomer egységet, amely végcsoport zárt (III) általános képletű poli(N-alkil-oxazolin) makromonomer, ahol az

R és R' szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport; és

m jelentése 10-től 2000-ig terjedő egész szám;

előnyösen

R jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

R' jelentése etilcsoport, és

m jelentése 20-tól 250-ig terjedő egész szám; és

a kopolimer tömegátlag-molekulatömege nagyobb mint 10 000, és két különböző másodrendű átalakulási hőmérséklete (Tg-je) van, melyek közül az első Tg a gerinclánc-nak felel meg, és kisebb mint 0 °C, a második Tg pedig az oldalláncoknak felel meg, és nagyobb mint 25 °C.

7. Vízben vagy alkoholban oldható vagy diszpergálható termoplasztikus elasztomer kopolimer, amelynek egy gerinclánca és két vagy több, erről függő polimer oldallánca van, és a kopolimer véletlenszerűen ismétlődő A és B egységek kopolimerizálásával előállított, *azzal jellemezve,* hogy a kopolimer tartalmaz

(i) 40–90 tömeg% (I) általános képletű A monomer egységet – a képletben

X jelentése –OH csoport, –OM, $-OR^4$ általános képletű csoport, $-NH_2$ csoport, $-NHR^4$ vagy $-N(R^4)_2$ általános képletű csoport;

M jelentése kation, mint $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{\oplus\oplus}$, $Ca^{\oplus\oplus}$, $Zn^{\oplus\oplus}$, $NH^{\oplus}_4$, alkil-ammónium-, dialkil-ammónium-, trialkil-ammónium vagy tetraalkil-ammónium-kation;

mindegyik R^4 szubsztituens jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, N,N-dimetil-amino-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport;

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport,

előnyösen az A monomer egység butil-akrilát, (2-etilhexil)-akrilát, N-oktil-akril-amid, (2-metoxi-etil)-akrilát, (2-hidroxi-etil)-akrilát, N,N-dimetil-amino-etil-akrilát vagy ezek keveréke; és

(ii) 10–60 tömeg%, A-val kopolimerizálható, a függő polimer oldalláncokat képező B makromonomer egységet, amely végcsoporttal zárt (IV) általános képletű poli(alkilénglikol)-mono-alkil-éter makromonomer, mely képletben

R'' jelentése 1–40 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport;

R^3 jelentése hidrogénatom vagy 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport;

m jelentése 20-tól 2000-ig terjedő egész szám; és

E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzoil- és 4-vinil-benzoil-csoport közül kiválasztott etilénesen telítetlen, A-val kopolimerizálható molekularész;

előnyösen

R'' jelentése metilcsoport,

R^3 jelentése hidrogénatom és

m jelentése 40-től 500-ig terjedő egész szám, és

a kopolimer tömegátlag-molekulatömege nagyobb mint 10 000, és két különböző másodrendű átalakulási hőmérséklete (Tg-je) van, melyek közül az első Tg a gerinclláncnak felel meg, és kisebb mint 0 °C, a második Tg pedig az oldalláncoknak felel meg, és nagyobb mint 25 °C.

8. Vízben vagy alkoholban oldható vagy diszpergálható termoplasztikus elasztomer kopolimer, amelynek egy gerinclánca és egy vagy több polimer oldallánca van, és a kopolimer véletlenszerűen ismétlődő A és B egységek kopolimerizációja útján előállított, és amelynek képlete

$$[A]_a\,[B]_b,$$

azzal jellemezve, hogy

(i) A jelentése legalább egy, polimerizálható, (I) általános képletű monomer egység, ahol

X jelentése –OH csoport, –OM, $-OR^4$ általános képletű csoport, $-NH_2$ csoport, $-NHR^4$ vagy $-N(R^4)_2$ általános képletű csoport;

M jelentése $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{\oplus\oplus}$, $Ca^{\oplus\oplus}$, $Zn^{\oplus\oplus}$, $NH^{\oplus}_4$, alkil-ammónium-, dialkil-ammónium-, trialkil-ammónium- vagy tetraalkil-ammónium-kation;

mindegyik R^4 szubsztituens jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, N,N-dimetil-amino-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport; és

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil- vagy 2-etoxi-etil-csoport,

előnyösen az A monomer egység n-butil-akrilát- 2-etilhexil-akrilát-, N-oktil-amid-, 2-metoxi-etil-akrilát-, N,N-dimetil-amino-etil-akrilát-csoport vagy ezek keveréke;

(ii) B jelentése legalább egy (II) általános képletű hidrofil makromonomer, mely képletben E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzoil- és 4-vinil-benzoil-csoport közül kiválasztott, A-val kopolimerizálható, etilénesen telítetlen molekularész,

R és R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport; valamint

m jelentése 10-től 2000-ig terjedő egész szám; előnyösen

R jelentése metilcsoport:

R' jelentése etilcsoport;

(iii) a jelentése 100 vagy ennél nagyobb egész szám, és b jelentése 2 vagy ennél nagyobb szám; előnyösen a jelentése 100-tól 3000-ig terjedő szám, és b jelentése 2-től 50-ig terjedő egész szám;

és a kopolimernek két különböző Tg-értéke van, melyek közül az első Tg-érték a gerinclláncnak felel meg és értéke 0 °C-nál alacsonyabb, és a második Tg-érték a polimer oldalláncoknak felel meg, és értéke nagyobb mint 25 °C.

9. Vízben vagy alkoholban oldható vagy diszpergálható termoplasztikus elasztomer kopolimer, amelynek egy gerinclánca és egy vagy több polimer oldallánca van, és véletlenszerűen ismétlődő A és B egységek kopolimerizálásával előállított, és

$$[A]_a\,[B]_b$$

általános képletű, *azzal jellemezve,* hogy

(i) A jelentése legalább egy (I) általános képletű monomer egység, mely képletben

X jelentése hidroxilcsoport, –OM, $-OR^4$ általános képletű, $-NH_2$ csoport, $-NHR^4$ vagy $-N(R^4)_2$ általános képletű csoport;

M jelentése $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{\oplus\oplus}$, $Ca^{\oplus\oplus}$, $Zn^{\oplus\oplus}$, $NH^{\oplus}_4$, alkil-ammónium-, dialkil-ammónium-, trialkil-ammónium- vagy tetraalkil-ammónium-kation; az

R^4 szubsztituensek mindegyikének jelentése hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, N,N-dimetil-amino-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil-, 2-etoxi-etil-csoport; és

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxi-etoxi-, 2-metoxi-etil-, 2-etoxi-etil-csoport,

előnyösen az A monomer egység n-butil-akrilát, 2-etilhexil-akrilát, N-oktil-akril-amid, 2-metoxi-etil-akrilát, 2-hidroxi-etil-akrilát, N,N-dimetil-amino-etil-akrilát vagy ezek keveréke:

(ii) B jelentése legalább egy, A-val kopolimerizálható (III) általános képletű hidrofil makromonomer egység, mely képletben

R és R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport; és

m jelentése 10-től 2000-ig terjedő egész szám, előnyösen

R jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport;

R' jelentése etilcsoport;

(iii) a jelentése 100 vagy ennél nagyobb szám és b jelentése 2 vagy ennél nagyobb szám, előnyösen a jelentése 100-tól 3000-ig terjedő egész szám és b jelentése 2-től 50-ig terjedő egész szám;

és a kopolimer tömegátlag-molekulatömege nagyobb mint 10 000, és ahol a kopolimernek két különböző Tg-értéke van, az első Tg-érték a gerinclánccnak felel meg, és kisebb mint 0 °C, és a második Tg-érték az oldalláncoknak felel meg, és nagyobb mint 25 °C.

10. Vízben vagy alkoholban oldható vagy diszpergálható, termoplasztikus elasztomer kopolimer, amelynek egy gerinclánca és egy vagy több polimer oldallánca van, véletlenszerűen ismétlődő A és B egységek kopolimerizálásával előállított, és a kopolimer

$$[A]_a [B]_b$$

általános képletű, *azzal jellemezve,* hogy

(i) A jelentése legalább egy (I) általános képletű polimerizálható monomer egység, ahol

X jelentése hidroxilcsoport, $-OM$, $-OR^4$ általános képletű csoport, $-NH_2$ csoport, $-NHR^4$ vagy $-N(R^4)_2$ általános képletű csoport;

M jelentése $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{\oplus\oplus}$, $Ca^{\oplus\oplus}$, $Zn^{\oplus\oplus}$, $NH^{\oplus}_4$, alkil-ammónium-, dialkil-ammónium-, trialkil-ammónium- vagy tetraalkil-ammónium-kation;

az R^4 szubsztituensek mindegyikének jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, N,N-dimetil-amino-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-metoxi-etil-, 2-etoxi-etil-csoport; és

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, metoxi-, etoxi-, 2-hidroxi-etoxi-, 2-metoxi-etil-, 2-etoxi-etil-csoport,

előnyösen az A monomer egység n-butil-akrilát, 2-etil-hexil-akrilát, N-oktil-akril-amid, 2-metoxi-etil-akrilát, N,N-dimetil-amino-etil-akrilát vagy ezek keveréke;

(ii) B jelentése legalább egy, a (IV) általános képletű, A-val kopolimerizálható hidrofil makromonomer egység, mely képletben

E jelentése vinil-, allil-, akriloil-, metakriloil-, etakriloil-, 3-vinil-benzoil- és 4-vinil-benzoil-csoport közül kiválasztott, A-val kopolimerizálható, etilénesen telítetlen molekularész;

R'' jelentése 1–40 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport;

R^3 jelentése hidrogénatom, 1–8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport; és

m jelentése 20-tól 2000-ig terjedő egész szám, és

(iii) a jelentése 100 vagy ennél nagyobb szám, és b jelentése 2 vagy ennél nagyobb szám, előnyösen a jelentése 100-tól 3000-ig terjedő egész szám és b jelentése 2-től 50-ig terjedő egész szám; és

a kopolimer tömegátlag-molekulatömege nagyobb mint 10 000, és a kopolimernek két különböző Tg-értéke van, az első Tg-érték a gerinclánccnak felel meg, és kisebb mint 0 °C, és a második Tg-érték a polimer oldalláncoknak felel meg, és nagyobb mint 25 °C.

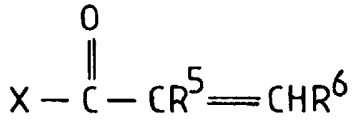
11. Hajformálásra használható hajápoló készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a 6–10. igénypontok bármelyike szerinti kopolimert és hajra történő alkalmazásra alkalmas hordozóanyagot tartalmaz.

12. Az 1–5. igénypontok bármelyike vagy a 11. igénypont szerinti, hajra történő alkalmazásra alkalmas, folyadék formájú hajápoló készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a hordozóanyag vizet, 1–6 szénatomos egyértékű alkoholt vagy ilyen keveréket, továbbá előnyösen egy hajtóanyagot tartalmaz.

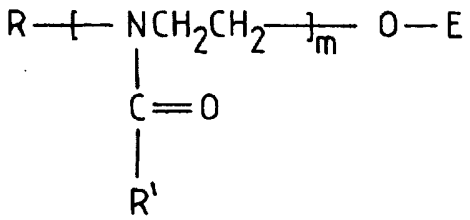
13. Az 1–5. igénypontok bármelyike vagy a 11. igénypont szerinti, hajra történő alkalmazásra alkalmas hab alakú hajápoló készítmény, *azzal jellemezve,* hogy vizet, egy vagy több felületaktív anyagot és egy hajtóanyagot tartalmaz.

14. Bőrön helyileg alkalmazható készítmény, *azzal jellemezve,* hogy a 6–10. igénypontok bármelyike szerinti kopolimert és egy bőrön történő alkalmazásra alkalmas hordozóanyagot tartalmaz.

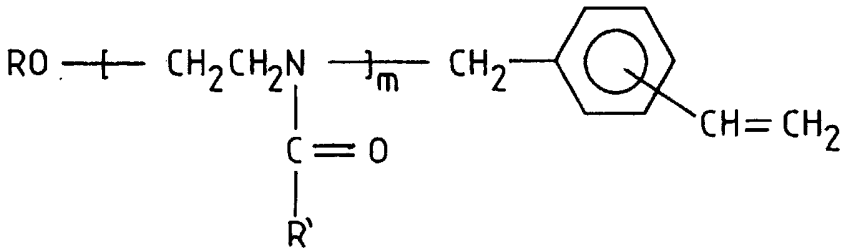
15. Bőrápoló készítmény gyógyszerészeti hatóanyagok bőrbe juttatására, *azzal jellemezve,* hogy a 6–10. igénypontok bármelyike szerinti kopolimert, egy gyógyszerészeti hatóanyagot és egy gyógyszerészetileg elfogadható hordozóanyagot tartalmaz, ahol a nevezett gyógyszerészeti hatóanyag előnyösen korpásodás elleni gyógyszer, nem szteroid, gyulladás elleni gyógyszer, viszketés elleni gyógyszer, fájdalomcsillapító gyógyszer, mikroba elleni gyógyszer, napfényvédő szer, napozás nélkül barnító szer, bőrfehérítő szer vagy ezek keveréke.



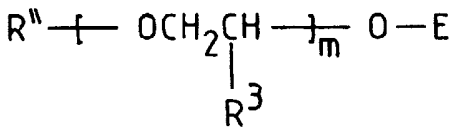
(I)



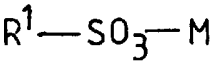
(II)



(III)



(IV)



(V)

Kiadja a Magyar Szabadalmi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Törőcsik Zsuzsanna főosztályvezető-helyettes
Windor Bt., Budapest