(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 945358 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 945358

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F291/00
C08G 77/44
A61K 7/06
C09J183/00
C09J151/08
C08F299/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **11.05.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **14.11.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.11.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **11.05.1993 PCT/US1993/004429**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

15.05.1992 US 883974

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **The Procter & Gamble Company,** One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Torgerson, Peter Marte,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Balchunas, Anthony Thomas,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Polysiloksaanioksastettua polymeeriä sisältävä liima-aine ja sitä sisä ltävä kosmeettinen koostumus

Limämne innehållande polysiloxanympat polymer och kosmetisk kompositio n därav

14

Polysiloksaanioksastettua polymeeria sisältävä liima-aine ja sitä sisältävä kosmeettinen koostumus

Tekniikan ala

Keksintö koskee polysiloksaanioksastettuja polymeerejä sisältäviä liima-aineita ja niitä sisältäviä koostumuksia, esimerkiksi kosmeettisia koostumuksia. Keksintö koskee erikoisesti liima-aineita, jotka ovat käyttökelpoisia kampaustarkoituksissa, ja muotoilukoostumuksia, jotka sisältävät näitä liima-aineita.

Keksinnön tausta

Halu saada hiukset kestämään tietyssä muodossa on laajalle levinnyt. Kestävä kampaus tehdään tavallisesti jommallakummalla kahdesta tavasta: hiusmallin/muodon pysyvä kemiallinen muutos tai väliaikainen muutos. Väliaikainen muutos on sellainen, joka voidaan pestä pois vedellä tai sampoolla. Väliaikainen mallivaihdos on yleensä tehty levittämällä jotain koostumusta kosteisiin hiuksiin sampoopesun ja/tai hoitoaineen käytön jälkeen ja ennen kuivausta ja/tai muotoilua. Aineet, joita käytetään antamaan etua asettelussa, ovat yleensä olleet hartseja tai kumeja ja ne on levitetty vaahtoina, geeleinä, liuoksina tai suihkeina. Tämä tapa tuo käyttäjälle useita merkittäviä haittoja. Muotoilukoostumuksen levitys vaatii erillisen vaiheen sampoopesun/hoitoaineen jälkeen. Lisäksi, koska kampaus saadaan kestäväksi hartsimateriaaleilla, jotka kovettuvat hiuksen pinnalla, hiukset tahtovat tuntua tahmeilta tai jäykiltä levityksen jälkeen ja hiuksia on vaikea muotoilla uudestaan levittämättä lisää muotoilukoostumusta.

Viime aikoina on keksitty, että polysiloksaanioksastettuja polymeerejä sisältävät hiustenhoitokoostumukset voivat antaa erinomaisen keston kampaukselle samalla hoitaen hiusta. Koostumukset voivat olla missä tahansa tavanomaisessa muodossa mukaan luettuina, joskin rajoittamatta,

sampoot, hoitoaineet, hiuskiinne, -vesi, -liuos, geelit ja vaahdot. Koostumukset voivat suoda nämä edut hiuksille jättämättä hiuksia jäykiksi tai tahmean/tahmaisen tuntuisiksi niin kuin tavalliset hiusten muotoiluaineineet tekevät.

Tämäntyyppisiä tarttuvia kalvon muodostavia polysiloksaanioksastettuja polymeereja voidaan käyttää myös muihin tarkoituksiin, esimerkiksi iholle kosmeettisiin tarkoituksiin tai välineenä lääkkeiden annostusta varten. Kalvon muodostavia aineita voidaan käyttää myös monenlaisilla muilla liima-aloilla, esim. liimapaperi- tai sidontamateriaaleissa jne.

Polysiloksaanioksastettuja polymeerejä on esitetty käytettäviki EPO-hakemuksessa 90307528.1, julkaistu 16. tammikuuta 1991 EP-julkaisuna 0 408 311 A2, Hayama et al., US-patentissa 5 061 481, julkaistu 29. lokakuuta 1991, Suzuki et al., US-patentissa 5 106 609, Bolich et al., julkaistu 21. huhtikuuta 1992, US-patentissa 5 100 658, Bolich et al., julkaistu 31. maaliskuuta 1992, US-patentissa 5 100 657, Ansher-Jackson et al., julkaistu 31. maaliskuuta 1992, US-patentissa 5 104 646, Bolich et al., julkaistu 14. huhtikuuta 1992, US-hakemuksessa 07/758 319, Bolich et al., jätetty 27. elokuuta 1991 ja US-hakemuksessa 07/758 320, Torgerson et al., jätetty 27. elokuuta 1991. Kalvon muodostavia polysiloksaanioksastettuja polymeerejä sisältäviä liimakoostumuksia on esitetty myös US-patentissa 4 728 571, julkaistu 1. maaliskuuta 1988, Clemens et al., US-patentissa 5 021 477, julkaistu 4. kesäkuuta 1991, Garbe et al., US-patentissa 4 981 902, julkaistu 1. tammikuuta 1991, Garbe et al., US-patentissa 4 988 506, julkaistu 29. tammikuuta, 1991, Mitra et al. ja US-patentissa 4 981 903, Mitra et al., julkaistu 1. tammikuuta 1991, Mitra et al.

Vaikka näillä polysiloksaanioksastetuilla polymeereillä voidaankin saada erinomaiset ominaisuudet erityi-

sesti kampauskoostumuksissa, on edelleen suotavaa päästä parempiin liimaominaisuuksiin. Edelleen on toivottavaa saavuttaa näitä liima-aineita sisältäville koostumuksille parempitasoinen kosketuspehmeys tietyllä liimamäärällä. Erityisesti on suotavaa esimerkiksi löytää kampauskoostumuksia, joilla on parempi kesto ja/tai parempi kosketuspehmeys tietyllä kestävyystasolla. Keksinnön kohteena ovat liima-aineet, joilla voidaan päästä näihin parempiin ominaisuuksiin.

Nämä ja muut edut käyvät helposti ilmi seuraavasta yksityiskohtaisesta selostuksesta.

Ellei toisin mainita, kaikki prosentit ja suhteet hakemuksessa ovat painon mukaisia. Tämä keksintö voi oleellisesti käsittää, koostua tai koostua olellisesti hakemuksessa esitetyistä aineosista ja komponenteista olellisina tai valinnaisina aineosinaan tai komponentteinaan.

Keksinnön yhteenveto

Keksintö koskee polymeerista liima-ainetta, erityisesti kalvon muodostavaa ainetta, joka käsittää polysiloksaanioksastettua polymeeria, joka on valmistettu polymeroimalla polymeroituvia polysiloksaanipitoisia monomeereja ja polymeroituvia polysiloksaania sisältämättömiä monomeereja, ja jonka liima-aineen painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään noin 20 000 ja se sisältää noin 1 - 50 paino-% polysiloksaanipitoista monomeeria, ja silikonin, jota on mukana reagoimattomina polysiloksaanipitoisina monomeereina ja siloksaanioksastettuina polymeereinä, joiden viskositeetti 25 °C:ssa on noin alle 10 000 000 senttistokea, paino-osuus laskettuna reagoimattomana polysiloksaanipitoisena monomeerina ja polysiloksaanioksastettuna polymeerina mukana olevasta koko silikonista on noin 15 % tai vähemmän. Lisäksi liima-aineen tulisi sisältää korkeintaan noin 4 paino-% reagoimatonta polysiloksaanipitoista monomeeria ja polysiloksaanioksastettua polymeeria,

jonka viskositeetti 25 °C:ssa on noin alle 10 000 000 senttistokea.

Toisena toteutuksena keksintö koskee kosmeettisia koostumuksia, erityisesti hiustenhoitokoostumuksia, jotka sisältävät keksinnön mukaisen liima-aineen ja kantajan, joka on sopiva hiuksiin levitettäväksi.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Keksinnön oleelliset samoin kuin erilaiset valinnaiset komponentit esitetään seuraavassa.

Polymeerinen liima-aine

Keksinnön mukainen polymeerinen liima-aine käsittää kalvon muodostavan polysiloksaanioksastetun polymeerin, joka on valmistettu polymeroimalla polysiloksaanipitoisia monomeereja polysiloksaania sisältämättömien monomeerien kanssa siten, että liima-aineen painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään noin 20 000, se käsittää noin 1 - 50 paino-% polysiloksaanipitoisia monomeereja ja reagoimattomien polysiloksaanipitoisten monomeerien ja polysiloksaanioksastettujen polymeerien, joiden viskositeetti 25 °C:ssa on alle noin 10 000 000 senttistokea, painoosuus reagoimattomana polysiloksaanipitoisena monomeerina ja polysiloksaanioksastettuna polymeerina mukana olevaan kokonaissilikoniin nähden on noin 15 % tai vähemmän, edullisemmin noin 5 % tai vähemmän. Polysiloksaanipitoisen monomeerin pitoisuuteen liima-aineessa luetaan keksinnössä joko reagoimattomassa (ts. polymeroitumattomassa) muodossa olevat monomeerit samoin kuin liima-aineeseen polymeerimuodossa sisältyvät monomeerit. Liima-aineen tulisi sisältää myös korkeintaan noin 4 paino-% reagoimatonta polysiloksaanipitoista monomeeria ja polysiloksaanioksastettua polymeeria, jonka viskositeetti 25 °C:n lämpötilassa on alle 10 000 000, edullisemmin vähemmän kuin 3 %, edullisemmin vähemmän kuin noin 2 %, edullisimmin vähemmän kuin noin 1 %. Liima-aineelle ominainen rajoitus, joka lähtee viskositeettitasosta, kuten edellä esitettiin, voidaan ra-

joittaa myös olemaan edullisesti noin 1 000 000, noin 100 000 tai noin 10 000 jne.

Keksinnön mukaiset kosmeettiset koostumukset sisältävät tyypillisesti noin 0,1 - 10,0 %, edullisesti noin 0,5 - 8,0 %, liima-ainetta, joskin tietyissä sovellutuksissa voidaankin käyttää suurempia tai pienempiä määriä. Keksinnön mukaista liima-ainetta voidaan käyttää hyödyksi myös muissa kosmeettisissa tuotteissa, esimerkiksi ehosteissa, ripsivärissä ja rajauskynissä, kynsilakassa jne. samoin kuin pinnallisissa ihotuotteissa, kuten voiteissa ja kasvovesissä, mukaan luettuina lääkkeiden tai muiden aineosien annostelu iholle. Keksinnön mukaista liima-ainetta voidaan käyttää edelleen muissa liimasovellutuksissa, esimerkiksi liimapaperissa ja taustapaperissa jne.

Liima-aineen painokeskimääräisen molekyylipainon tulisi olla vähintään noin 20 000. Molekyylipainolle ei ole muuta ylärajaa kuin mikä rajoittaa keksinnön soveltuvuutta käytännön syistä, esimerkiksi työstö, esteettiset ominaisuudet, koostettavuus jne. Yleensä painokeskimääräinen molekyylipaino on vähemmän kuin noin 10 000 000, yleisemmin vähemmän kuin noin 5 000 000 ja tyypillisesti vähemmän kuin noin 3 000 000. Edullisesti painokeskimääräinen molekyylipaino on noin 50 000 - 2 000 000, edullisemmin noin 75 000 - 1 000 000, edullisimmin noin 100 000 - 750 000.

Edullisesti erityisesti kosmeettisissa koostumuksissa keksinnön mukaisten liima-aineiden Tg kalvoksi kuivattuina on vähintään noin -20 °C, edullisesti vähintään noin 20 °C niin, että ne eivät ole tahmeita tai "tahmaisia" koskettaa. Tässä käytetty lyhenne "Tg" tarkoittaa ei-silikonirungon lasiutumislämpötilaa ja lyhenne "Tm" tarkoittaa ei-silikonirungon kiteistä sulamispistettä, jos tietyllä polymeerilla on tällainen siirtymä. Edullisesti Tm, jos sellaista on, on myös yli -20 °C, edullisemmin noin yli 20 °C.

Keksinnön mukaisissa koostumuksissa käyttökelpoisia polymeereja ovat polysiloksaanioksastetut polymeerit polymeroituvista "silikonipitoisista" tai "polysiloksaanipitoisista" monomeereista ja silikonia sisältämättömistä monomeereista. Polysiloksaanioksastettujen polymeerien tulisi täyttää seuraavat neljä kriteeriä:

(1) kuivattuna polymeerifaasi erottuu epäjatkuvaksi faasiksi, joka sisältää silikoniosuuden, ja jatkuvaksi faasiksi, johon sisältyy ei-silikoniosuus;

(2) silikoniosuus on oksastettu kovalenttisesti ei-silikoniosuuteen; ja

(3) silikoniosuuden molekyylipaino on vähintään noin 500; ja

Koostumuksessa, kuten kosmeettisessa koostumuksessa, hiuksiin tai iholle levitettäväksi ei-silikoniosuuden tulisi tehdä koko polymeeri liukoiseksi tai dispergoituvaksi koostumuksen liuottimeen ja sallia polymeerin laskeuttamisen tarkoitetulle pinnalle, esim. hiuksiin tai iholle.

Edullisimmat polymeerit käsittävät orgaanisen rungon, erityisesti hiilirungon, kuten vinyylipolymeerirungon, ja myös edullisesti runkoon on oksastettu polydimetyylisiloksaanimakromeeri, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään noin 500, edullisesti noin 1 00 - 100 000, edullisemmin noin 2 000 - 50 000, edullisimmin noin 5 000 - 20 000. Mahdollisia orgaanisia runkoja ovat sellaiset, jotka on johdettu polymeroituvista, eteenisesti tyydyttymättömistä monomeereista. Näitä ovat vinyylimonomeerit ja muut kondensaatiomonomeerit (esim. sellaiset, jotka polymeroituvat polyamideja ja polyestereitä muodostaen) ja rengasavautuvat monomeerit (esim. etyylioksatsolini ja kaprolaktoni). Polymeeri on sellainen, että lopulliseen koostumukseen formuloituna kuivattuna polymeerifaasi erottuu epäjatkuvaksi faasiksi, joka sisältää polydimetyylisiloksaanimakromeerin, ja jatkuvaksi faasiksi, joka

sisältää rungon. Arvellaan, että tämä faasierottumisominaisuus tarjoaa polymeerille tietyn orientaation, joka johtaa haluttuun yhdistelmään kosketustunnusta ja kestosta, kalvonmuodostuksesta tai tartuntaeduista. Keksinnön mukaisen koostumuksen faasierottumisluonne voidaan määrittää seuraavasti:

Polymeeri valetaan kiinteänä kalvona hyvästä liuottimesta (ts. liuottimesta, joka liuottaa sekä rungon että silikonin). Tämä kalvo jaotellaan sitten ja tutkitaan siirtymäelektronimikrografialla. Mikrofaasierottumista osoittavat havainnot jatkuvan faasin sisältymisestä. Näillä sisältymillä tulee olla oikea koko, jotta se sopisi silikoniketjuun (tyypillisesti muutama sata nm tai vähemmän) ja oikea tiheys, jotta ne sopisivat mukana olevan silikonin määrään. Tämä käyttäytyminen on hyvin dokumentoitua kirjallisuudessa tämän rakenteen omaaville polymeereille (katso esimerkiksi S. D. Smith, tohtorinväitös, Virginian yliopisto, 1987, ja siinä esitetyt viittaukset).

Toiseen menetelmään faasierottumisominaisuuksien määrittämiseksi sisältyy tutkimukset silikonikonsentraation rikastumisesta polymeerikalvon pinnalla polymeeripaksuudessa olevaan konsentraatioon nähden. Koska alhaisen energian omaava ilmarajapinta on silikonille mieluinen, se suosii suuntautumista polymeeripinnalle. Tästä syntyy pinta, jossa silikoni orientoituu kalvon pinnassa. Tämä voidaan osoittaa kokeellisesti kuivatun kalvopinnan ESCA-analyysillä (elektronispektroskopia kemiallista analyysiä varten). Tällainen analyysi osoittaa suurta silikonipitoisuutta ja suuresti vähentynyttä runkopolymeeripitoisuutta kalvopintaa analysoitaessa. (Pinta merkitsee tässä kalvopaksuuden ensimmäisiä kymmeniä Ångströmejä.) Muuttamalla tutkittavan säteen kulmaa pintaa voidaan tutkia eri syvyyksiltä.

Esimerkkejä käyttökelpoisista polymeereista ja niiden valmistuksesta on esitetty yksityiskohtaisesti US-pa-

tentissa 4 693 935, Mazurek, julkaistu 15. syyskuuta 1987, US-patentissa 4 728 571, Clemens et al., julkaistu 1. maaliskuuta 1988, jotka molemmat mainitaan viitteiksi. Nämä polymeerit koostuvat: ainakin yhdestä vapaaradikaalipolymeroituvasta vinyylimonomeerista tai -monomeereista (A); ja valinnaisesti ainakin yhdestä lujittavasta monomeerista, joka on kopolymeroituva A:n kanssa, joka on hydrofiilisempi kuin A ja joka on valittu hydrofiilisistä monomeereista tai makromeereista, joiden Tg tai Tm on yli -20 °C (B). Polymeerit käsittävät myös polysiloksaanipitoisia monomeereja. (C) Polymeroituvia makromeereja, joita voidaan käyttää keksinnössä, voidaan kutsua hakemuksessa yhteisesti polymeroituvien monomeerien kanssa "monomeereiksi" mukavuussyistä. Hydrofobiset monomeerit tarkoittavat monomeereja, jotka muodostavat oleellisesti veteen liukenemattomia homopolymeereja. Hydrofiiliset monomeerit merkitsevät monomeereja, jotka eivät muodosta oleellisesti veteen liukenemattomia homopolymeereja. Sopivia polymeereja on esitetty myös EPO-hakemuksessa 90307528.1. julkaistu EPO-hakemuksena 0 408 311 A2 11. tammikuuta 1991, Hayama et al., US-patentissa 5 061 481, julkaistu 29. lokakuuta, 1991, Suzuki et al., US-patentissa 5 106 609, Bolich et al., julkaistu 21. huhtikuuta 1992, US-patentissa 5 100 658, Bolich et al., julkaistu 31. maaliskuuta 1992, US-patentissa 5 100 657, Ansher-Jackson et al., julkaistu 31. maaliskuuta 1992, US-patentissa 5 104 646, Bolich et al., julkaistu 14. huhtikuuta 1992, US-hakemuksessa 07/758 319, Bolich et al., jätetty 27. elokuuta, 1991 ja US-hakemuksessa 07/758 320, Torgerson et al., jätetty 27. elokuuta 1991, jotka kaikki mainitaan viitteiksi.

Keksinnön mukaiset polysiloksaanioksastetut polymeerit käsittävät noin 1 - 50 paino-% C-monomeereja, ts. polysiloksaanipitoisia monomeereja ja noin 50 - 99 paino-% polysiloksaania sisältämättömiä monomeereja, jotka voivat

olla ryhmistä A ja B valittuja monomeereja tai niiden seoksia.

Edustavia esimerkkejä hydrofobisista A-monomeereista ovat C_{1-18}-alkoholien akryyli- ja metakryylihappoesterit, esimerkiksi metanoli, etanoli, metoksietanoli, 1-propanoli, 2-propanoli, 1-butanoli, 2-metyyli-1-propanoli, 1-pentanoli, 2-pentanoli, 3-pentanoli, 2-metyyli-1-butanoli, 1-metyyli-1-butanoli, 3-metyyli-1-butanoli, 1-metyyli-1-pentanoli, 2-metyyli-1-pentanoli, 3-metyyli-1-pentanoli, t-butanoli(2-metyyli-2-propanoli), sykloheksanoli, neodekanoli, 2-etyyli-1-butanoli, 3-heptanoli, bentsyylialkoholi, 2-oktanoli, 6-metyyli-1-heptanoli, 2-etyyli-1-heksanoli, 3,5-dimetyyli-1-heksanoli, 3,5,5-trimetyyli-1-heksanoli, 1-dekanoli, 1-dodekanoli, 1-heksadekanoli, 1-oktadekanoli ja vastaavat, alkoholit, joissa on noin 1 - 18 hiiliatomia hiiliatomien lukumäärän ollessa edullisesti noin 1 - 12; styreeni; polystyreenimakromeeri; vinyyliasetaatti; vinyylikloridi; vinylideenikloridi; vinyylipropionaatti; alfa-metyylistyreeni; t-butyylistyreeni; butadieeni; sykloheksadieeni; eteeni; propeeni; vinyylitolueeni ja niiden seokset. Edullisia A-monomeereja ovat n-butyylimetakrylaatti, isobutyylimetakrylaatti, t-butyyliakrylaatti, t-butyylimetakrylaatti, 2-etyyliheksyylimetakrylaatti, metyylimetakrylaatti ja niiden seokset. Edullisimmin A on t-butyyliakrylaatti, t-butyylimetakrylaatti tai niiden seos.

Edustavia esimerkkejä hydrofiilisistä B-monomeereista ovat akryylihappo, metakryylihappo, N,N-dimetyyliakryyliamidi, dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, kvaternoitu dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, metakryyliamidi, N-t-butyyliakryyliamidi, maleiinihappo, maleiinianhydridi ja sen puoliesterit, krotonihappo, itakonihappo, akryyliamidi, akrylaattialkoholit, hydroksietyylimetakrylaatti, diallyylidimetyyliammoniumkloridi, vinyylipyrrolidoni, vinyylieetterit (esimerkiksi metyylivinyylieetteri), male-

imidit, vinyylipyridiini, vinyyli-imidatsoli, muut polaariset vinyyliheterosyklit, styreenisulfonaatti, allyylialkoholi, vinyylialkoholi (valmistettu vinyyliasetaatin hydrolyysillä polymeroinnin jälkeen), vinyylikaprolaktaami ja niiden seokset. Edullisia B-monomeereja ovat akryylihappo, N,N-dimetyyliakryyliamidi, dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, kvaternoitu dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, vinyylipyrrolidoni, edellä lueteltujen happojen ja amiinien suolat sekä niiden seokset.

Edullinen polymeroituva polysiloksaanipitoinen monomeeri (C-monomeeri) voidaan esittää yleiskaavalla:

$$X(Y)_nSi(R)_{3-m}Z_m$$

jossa X on A- ja B-monomeerin kanssa kopolymeroituva vinyyliryhmä; Y on kaksiarvoinen kytkentäryhmä; R on vety, hydroksyyli, alempi alkyyli (esim. C_{1-4}), aryyli, alkaryyli, alkoksi tai alkyyliamino; Z on yksiarvoinen siloksaanipolymeeriosuus, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on vähintään noin 500, joka on oleellisesti reagoimaton kopolymerointiolosuhteissa ja joka haarautuu edellä esitetystä vinyylipolymeerirungosta; n on 0 tai 1; ja m on kokonaisluku 1 - 3. C:n painokeskimääräinen molekyylipaino on esitetty edellä. Edullisesti C-monomeerin kaava on valittu seuraavasta ryhmästä:

$$X\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}(CH_2)_q\text{-}(O)_p\text{-}Si(R^1)_{3-m}Z_m$$

Tässä rakenteessa M on 1, 2 tai 3 (edullisesti m=1); p on 0 tai 1; q on kokonaisluku 2 - 6; R^1 on vety, hydroksyyli, alempi alkyyli, alkoksi, alkyyliamino, aryyli tai alkaryyli (edullisesti R^4 on alkyyli); X on

$$\begin{array}{cc} CH{=}C- & \\ | & | \\ R^2 & R^3 \end{array}$$

R^2 on vety tai -COOH (edullisesti R^2 on vety); R^3 on vety, metyyli tai $-CH_2COOH$ (edullisesti R^3 on metyyli); Z on

$$\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ R^4\text{-}(\text{-}Si\text{-}O\text{-})_r \\ | \\ R^6 \end{array}$$

R^4, R^5 ja R^6 ovat riippumattomasti alempi alkyyli, alkoksi, alkyyliamino, aryyli, alkaryyli, vety tai hydroksyyli (edullisesi R^4, R^5 ja R^6 ovat alkyylejä); ja r on kokonaisluku noin 5 tai suurempi, edullisesti noin 10 - 1 500 (edullisimmin r on noin 100 - 250). Edullisimmin R^4, R^5 ja R^6 ovat metyylejä, p=0 ja q=3.

Yleensä A- ja B-monomeereja on liima-ainepolymeerissa yhteensä edullisesti noin 50 - 99 %, edullisemmin noin 60 - 98 %, edullisimmin noin 75 - 95 % liima-aineen polymeerin painosta. A-monomeerien pitoisuus voi olla 0 - noin 99 %, B-monomeerien pitoisuus 0 - noin 99 % ja C-monomeerien pitoisuus 1 - noin 50 %, edullisesti noin 1 - 40 %, edullisemmin noin 2 - 25 % C-monomeeria. Kaikkien varsinaisten liima-ainepolymeerien koostumus auttaa määrittämään sen koostumusominaisuudet. Tosiasiassa valitsemalla varsinaiset A, B ja C-komponentit oikein liima-ainepolymeeri voidaan optimoida lisättäväksi tiettyihin liuottimiin. Esimerkiksi vesikoostumuksiin tai muihin polaarisiin tai hydrofiilisiin liuottimiin liukenevissa polymeereissa on edullisesti noin 0 - 85 % (edullisesti noin 5 - 70 %) A-monomeeria, noin 14 - 95 % (edullisesti noin 29 - 80 %) B-monomeeria ja noin 1 - 40 % (edullisesti noin 2 -

25 %) C-monomeeria. Vesikoostumuksiin dispergoituvien polymeerien edullinen koostumus on: 0 - noin 70 % (edullisesti noin 5 - 70 %) A-monomeeria, noin 20 - 80 % (edullisesti noin 20 - 60 %) B-monomeeria ja noin 1 - 40 % (edullisesti noin 2 - 25 %) C-monomeeria. Vähemmän polaarisiin tai ei-polaarisiin liuottimiin, kuten syklometikoniin, liukoiset tai dispergoituvat polymeerit käsittävät edullisesti noin 5 - 98 % (edullisesti noin 50 - 90 %) A-monomeeria, 0 - noin 80 % (edullisesti 0 - noin 45 %, edullisimmin 0 - noin 20 %) B-monomeeria ja noin 1 - 40 % (edullisesti noin 2 - 25 %) C-monomeeria.

Polysiloksaanioksastetut polymeerit voidaan valmistaa seuraavasti. Yleisesti polymeerit voidaan valmistaa vapaaradikaalipolymeroimalla silikoni- tai polysiloksaanipitoisia monomeereja ei-silikoni- tai ei-polysiloksaanipitoisten monomeerien kanssa. Tätä tuotetta sisältävä kalvon muodostava kosmeettinen aine valmistetaan oleellisesti poistamalla reagoimattomat polysiloksaanipitoiset monomeerit ja polysiloksaanioksastetut polymeerit, joiden nesteviskositeetti 25 °C:ssa on vähemmän kuin noin 10 000 000, läsnä olevalle silikonille määritettyyn pitoisuuteen, kuten edellä on esitetty. Poistetut monomeeri- ja polymeerimateriaalit ovat molemmat molekyylipainoltaan suhteellisen alhaisia verrattuna keksinnön mukaiseen kosmettiseen aineeseen.

Keksinnöstä ei ole tarkoitus nimenomaisesti sulkea pois mitään vapaaradikaalipolymeroimalla tai muulla kuin vapaaradikaalipolymeroimalla valmistettua polysiloksaanioksastettua polymeeria niin kauan kuin tuote on oleellisesti vapaa edellä mainituista ei-toivotuista aineista joko reaktiota seuraavan puhdistuksen avulla tai parannetun reaktion tai erityyppisen synteesin tuloksena. Tulee kuitenkin ymmärtää, että lohkopolymeereja, joissa orgaaniset lohkot ja silikonilohkot vuorottelevat, ei lueta polysiloksaanioksastettuihin polymeereihin.

Vapaaradikaalipolymeroinnin yleiset periaatteet ymmärretään hyvin. Katso esimerkiksi teosta Odian "Principles of Polymerisation", 2. painos, John Wiley & Sons, 1981, s. 179 - 318. Kaikki halutut monomeerit pannaan reaktoriin yhdessä riittävän määrän kanssa keskinäistä liuotinta niin, että kun reaktio on mennyt loppuun, reaktion viskositeetti on järkevä. Tyypilliset monomeeripanokset ovat noin 20 - 50 %. Ei-toivotut terminaattorit, erityisesti happi, poistetaan tarvittaessa. Se tapahtuu tyhjiöimällä tai inerttikaasuhuuhdonnalla, esimerkiksi argonilla tai typellä. Initiaattori lisätään ja reaktio tuodaan initioinnin vaatimaan lämpötilaan, kun otaksutaan käytettävän termisiä initiaattoreita. Vaihtoehtoisesti voidaan haluttaessa käyttää redox- tai sätelyinitiaattoreita. Polymeroinnin annetaan edetä niin kauan kuin on tarpeen korkean konversiotason saavuttamiseksi, tyypillisesti muutamasta tunnista muutamaan päivään. Liuotin poistetaan sitten, tavallisesti haihduttamalla tai saostamalla polymeeri ei-liuotinta lisäämällä. Polymeeri puhdistetaan edelleen tarvittaessa.

Esimerkkinä polymeerit I, II ja III syntetisoidaan seuraavaan tapaan. Näistä menetelmistä on lukuisia muunnoksia, jotka kuuluvat täysin synteesikemistin tietämykseen (esim. kaasunpoistomenetelmän ja kaasun valinta, initiaattorityypin valinta, konversioaste, reaktiopanos jne.) Initiaattori- ja liuotinvalinta määräytyy usein käytettyjen monomeerien vaatimuksista, koska eri monomeereilla on erilainen liukoisuus ja erilainen reaktiivisuus tiettyyn initiaattoriin.

Polymeeri I: Pannaan 20 osaa akryylihappoa, 60 osaa t-butyyliakrylaattia ja 20 osaa polysiloksaania (Mw 10 000) sisältää monomeeria pulloon. Lisätään riittävästi etyyliasetaattia tai asetonia (edullisesti asetonia) reaktioliuottimeen, jotta monomeerin loppukonsentraatioksi saadaan 40 %. Lisätään initiaattori, bentsoyyliperoksidia

0,5 paino-% pitoisuudella monomeerin määrään verrattuna. Astia tyhjiöidään ja täytetään typellä. Kuumennetaan 60 °C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa 48 tuntia samalla sekoittaen. Reaktio päätetään jäähdyttämällä huoneenlämpötilaan ja kuivaamalla reaktioliuotin kaatamalla reaktioseos teflonpinnoitetulle pannulle ja panemalla vakuumiuuniin. Samanlaista menetelmää voidaan käyttää valmistettaessa 80 %/120 % t-butyyliakrylaatti/polysiloksaani (Mw 10 000) pitoinen monomeeri. Etyyliasetaatti on edullinen liuotin tätä synteesiä varten.

Polymeeri II: Pannaan 20 osaa N,N-dimetyyliakryyliamidia, 60 osaa isobutyylimetakrylaattia ja 20 osaa silikonimakromeeria reaktioastiaan, johon on sovitettu lämpötila-anturi, palautusjäähdyttäjä, sisääntuloaukko ja argonvirtaus. Tolueenia lisätään riittävästi monomeerin loppukonsentraation tuomiseksi 20 paino-%:iseksi. Huuhdotaan argonilla 1 - 2 tuntia. Huuhdottaessa kuumennetaan 62 °C:seen vesihauteessa. Lisätään initiaattoria, atsobisisobutyronitriiliä 0,25 paino-%:n pitoisuudella suhteessa mukana olevan monomeerin painoon. Lämpötila pidetään 62 °C:ssa ja argonvirtausnopeus riittävänä, jotta liuos pysyisi sekoitettuna. Reaktiota tarkkaillaan visuaalisesti varmistaen, ettei reaktanttien faasierottumista tapahdu polymeroinnin aikana. Jos yhtään sameutta havaitaan, lisätään sameuden poistamiseksi riittävästi lämmintä tolueenia, josta kaasu on poistettu. Seurantaa jatketaan koko reaktion ajan. Reaktio päätetään 4 - 6 tunnin kuluttua ja puhdistetaan kuten polymeeri I.

Polymeeri III: Pannaan 10,5 osaa N,N-dimetyylimetakrylaattia, 56 osaa isobutyylimetakrylaattia, 3,5 osaa 2-etyyliheksyylimetakrylaattia ja 30 osaa 10K PDMS-makromeeria reaktioastiaan, johon on sovitettu typpivirtaus, lämpötila-anturi, palautusjäähdyttäjä ja sisääntuloaukko. Lisätään riittävästi tolueenia tai isopropanolia monomeerin loppukonsentraation tuomiseksi 20 paino-%:iseksi. Se-

koitus aloitetaan ja huuhdotaan argonilla 1 tunnin ajan. Huuhdottaessa kuumennetaan 60 °C:seen vesihauteessa. Lisätään initiaattoria, atsobisisobutyronitriiliä 0,25 paino-%:n pitoisuudella (jos liuotin on tolueeni) tai 0,125 paino-%:n pitoisuudella (jos liuotin on isopropanoli) läsnä olevan monomeerin painoon nähden. Sekoitusta jatketaan ja typpivirtaus hidastetaan ja reaktiolämpätila pidetään 60 °C:ssa. Reaktion annetaan jatkua 6 tuntia. Reaktio päätetään ja liuotin poistetaan kuten polymeerin II kohdalla.

Ei-toivotun polysiloksaanipitoisen monomeerin ja/tai polysiloksaanioksastetun polymeerimateriaalin, jonka viskositeetti on alle 10 000 000 25 °C:ssa, poisto vapaaradikaalipolymeroidusta tuotteesta voidaan tehdä millä tahansa alalla tunnetulla tavalla. Poistettavat materiaalit ovat yleensä molekyylipainoltaan alhaisempia kuin polymeerimateriaalin keskimääräinen molekyylipaino ennen uuttoa. Poistettavat materiaalit sisältävät myös suhteellisen suuren osuuden polysiloksaania suhteessa orgaaniseen komponenttiin - yleensä, joskaan ei välttämättä yli 50 % polysiloksaania.

Sopivia menetelmiä ei-toivotun materiaalin poistamiseksi ovat monenlaiset alalla tunnetut vakiomenetelmät.

Eräs menetelmä, jota voidaan käyttää, on ylikriittinen nesteuutto esimerkiksi ylikriittisellä hiilidioksidilla.

Ylikriittinen nesteuutto suoritetaan polymeerille, joka on kuivattu alkuperäisestä reaktioseoksesta ylimääräisen reaktioliuottimen poistamiseksi. Kuivattu polymeeri jauhetaan edullisesti hienoksi jauheeksi, jolla saadaan lisääntynyt pinta-ala ja maksimaalinen uuttoteho. Uutto voi tapahtua käyttäen ylikriittistä hiilidioksidia tavallisessa uuttolaitteessa, joka sopii ylikriittiseen nesteuuttoon. Uutto tulisi suorittaa vähintään noin 40 °C:n lämpötilassa ja noin 400 - 600 ilmakehän paineessa. Varsinainen lämpötila ja paine riippuu alalla hyvin tunnetuista

kriteereistä, kuten liuottimesta, polymeerinäytteen koosta, jauhemateriaalin hienojakoisuudesta ja halutusta uuttotehosta. Uutto tapahtuu jatkuvasti huuhtomalla paineessa ylikriittisellä hiilidioksidilla, tyypillisesti noin 1 - 4 tunnin kuluessa. Reagoimaton polysiloksaanipitoinen monomeeri ja alhaisen molekyylipainon omaava polysiloksaanipitoinen polymeeri liukenevat hiilidioksidiin ja ne siirretään sitten pois jäljellä olevasta polymeerista vakiomenetelmillä, esim. siirtolinjalla.

Eräs toinen yleisesti hyväksytty menetelmä on membraanierotus, joka suoritetaan alalla tunnetuilla vakiomenetelmillä.

Menetelmä, joka voi olla käyttökelpoinen erityisesti liima-aineille, joissa käytetyt polysiloksaanioksastetut polymeerit ovat liukoisia veteen, alkoholiin tai muihin polaarisiin liuottimiin, on liuotinuutto ei-polaarisella liuottimella. Sopivia liuottimia ovat C_{3-8}-hiilivedyt, edullisesti C_{5-6}-hiilivedyt, kuten heksaani. Ennen uuttamista polymeerireaktiotuote saostetaan reaktioliuottimesta (esim. vedellä) ja kuivataan. Uuttoliuos kuumennetaan edullisesti lähelle liima-aineen polysiloksaanioksastetun polymeerin ei-silikonirunko-osuuden keskimääräistä Tg-arvoa tai hieman sen yläpuolelle. Lämpötilan tulisi olla riittävän korkea niin, että polymeeri pehmenee muttei niin korkea, että se jähmettyy. Polymeerin Tg vaihtelee polymeerilaadun mukaan. Uuttoliuotin ja reaktiotuote voidaan sekoittaa ennen liuottimen kuumentamista tai sen jälkeen. Uuttoliuotin ja polymeerireaktiotuote voidaan pitää sekoitettuna ja edullisesti liuotinylimäärässä järkevän aikaa liukoisen materiaalin poiston toteuttamiseksi. Tämä jakso riippuu liuottimen refluksointilämpötilasta, liima-aineen polysiloksaanioksastetun polymeerin Tg:stä, lämpötilasta, johon liuotin todellisuudessa kuumennetaan, reagoimattoman monomeerin ja polysiloksaanipitoisen polymeerin, jonka viskositeetti 25 °C:ssa on alle noin 10 000 000, poistoas-

teesta sekä suoritetuista liuotinuuttokerroista. Tyypillisesti liuotinuuttojaksot kestävät noin puolesta tunnista noin kahteen tuntiin, tyypillisemmin noin puolesta tunnista noin yhteen tuntiin. Liuotin voidaan poistaa kunkin kerran jälkeen tavalliseen tapaan, esim. dekantoimalla, suodattamalla jne. ja kuivaamalla tai tislaamalla tuotteeseen jäänyt uuttoliuotinjäännös viimeisen uuttokerran jälkeen.

Polymeerireaktiotuotteen ja uutettujen materiaalien ja puhdistetun kalvonmuodostavan aineen analyysi voidaan tehdä tavallisilla alalla tunnetuilla analyysimenetelmillä. Näitä ovat esimerkiksi ydinmagneettinen resonanssi (NMR), infrapunamolekyylispektroskopia, geelipermeaatio/kokolajittelukromatografia sekä atomiabsorptio- ja -emissiospektroskopiat.

Kantaja

Keksinnön mukaiset koostumukset käsittävät kantajan tai kantajaseoksen, joka sopii levitettäväksi iholle tai hiuksiin. Kantajia on mukana noin 0,5 - 99,5 %, edullisesti noin 5,0 - 99,5 %, edullisimmin noin 10,0 - 98,0 %, koostumuksesta. Tässä käytetty sanonta "sopiva hiuksiin levitettäväksi" tarkoittaa, että kantaja ei vaurioita tai vaikuta haitallisesti hiuksen ulkonäköön tai aiheuta ihoärsytystä. Myös sopivan liuottimen valinta riippuu varsinaisesta käytettävästä polymeerista ja siitä, onko valmistettu tuote tarkoitettu jätettäväksi pinnalle, jolle se levitettiin (esim. hiuskiinne, -vaahto, -vesi) vai pois huuhdottavaksi (esim. sampoo, hoitoaine) käytön jälkeen.

Tässä käytettyihin kantajiin luetaan liuottimia samoin kuin muita kantaja- ja liuotinkomponentteja, joita tavallisesti käytetään hiustenhoitokoostumuksissa. Valitun liuottimen täytyy kyetä liukenemaan tai dispergoitumaan varsinaiseen käytettyyn silikonioksastettuun polymeeriin. Silikonioksastetut polymeerit voidaan suunnitella yhdistelemällä monomeerit sopivasti koostumukseksi monenlaisten

liuotinten kanssa. Sopivia liuottimia keksinnössä käytettäviksi ovat rajoittamatta vesi, alemmat alkoholit (esim. C_{1-6}-monohydriset alkoholit, kuten etanoli ja isopropanoli), hydroalkoholiseokset, hiilivedyt (kuten isobutaani, heksaani, dekeeni, asetoni), halogenoidut hiilivedyt (kuten Freon), linaloli, hiilivetyesterit (kuten etyyliasetaatti, dibutyyliftalaatti), haihtuvat silikonijohdannaiset, erityisesti siloksaanit (kuten fenyylipentametyylidisiloksaani,metoksipropyyliheptametyylisyklotetrasiloksaani, klooripropyylipentametyylidisiloksaani, hydroksipropyylipentametyylidisiloksaani, oktametyylisyklotetrasiloksaani, dekametyylisyklopentasiloksaani, syklometikoni ja dimetikoni (jonka viskositeetti 25 °C:ssa on noin 15 senttipoisia tai vähemmän) ja niiden seokset. Edullisia liuottimia ovat vesi, etanoli, haihtuvat silikonijohdannaiset ja niiden seokset. Näissä seoksissa käytettävät liuottimet voivat olla toisiinsa sekoittuvia tai sekoittumattomia.

Kun kosmeettiset koostumukset ovat hoitoainekoostumuksia, kuten hiushuuhteita tai ihonhoitoaineita, kantaja voi sisältää geeliliuotinaineita. Geeliliuotin käsittää kaksi oleellista komponenttia: rasvaliuotinaineen ja kationisen pinta-aktiivisen liuotinaineen. Kationisia pinta-aktiivisia aineita on esitetty yksityiskohtaisesti jäljempänä. Geelityyppiset liuottimet on esitetty yleisesti seuraavissa julkaisuissa, jotka kaikki mainitaan viitteiksi: Barry, "The Self Bodying Action of the Mixed Emulsifier Sodium Dodecyl Sulfate/Cetyl Alcohol", 28 J. of Colloid and Interface Science 82 - 91 (1968); Barry et al., "The Self-Bodying Action of Alkyltrimethylammonium Bromides/ Cetostearyl Alcohol Mixed Emulsifiers; Influence of Quaternary Chain Length", 35 J. Colloid and Interface Science 689 - 708 (1971); ja Barry et al, "Rheology of Systems Containing Cetomacrogol 1000 - Cetostearyl Alcohol, I. Self Bodying Action", 38 J. of Colloid and Interface Science 616 - 625 (1972).

Kantaja voi sisältää yhden tai useamman rasvaliuotinaineen, joka on oleellisesti veteen liukenematon ja sisältää hydrofobisia ja hydrofiilisiä osuuksia. Rasvaliuotinaineita ovat luonnosta peräisin olevat ja synteettisesti johdetut hapot, happojohdannaiset, alkoholit, esterit, eetterit, ketonit ja amidit, joiden hiiliketjut ovat noin 12 - 22, edullisesti noin 16 - 18 hiiliatomin pituisia. Rasva-alkoholit ja rasvaesterit ovat edullisia; rasva-alkoholit ovat erityisen edullisia.

Keksinnössä käyttökelpoisia rasvaliuotinaineita on esitetty teoksessa Bailey's Industrial Oil and Fat Products, (3. painos, D. Swern, toim. 1979), joka mainitaan viitteeksi. Rasva-alkoholeja, mukaan luettuina keksinnössä käytteökelpoiset rasva-alkoholit, on esitetty seuraavissa julkaisuissa, jotka kaikki mainitaan viitteiksi: US-patentti 3 155 591, Hilfer, julkaistu 3. marraskuuta, 1964; US-patentti 4 165 369, Watanabe et al., julkaistu 21. elokuuta 1979; US-patentti 4 269 824, Villamarin et al., julkaistu 26. toukokuuta 1981; GB-julkaisu 1 532 585, julkaistu 15. marraskuuta 1978 sekä artikkeli Fukushima et al., "The Effect of Cetostearyl Alcohol in Cosmetic Emulsions" 98 Cosmetics & Toiletries 89 - 112 (1983). Rasvaestereitä, mukaan luettuina keksinnössä käyttökelpoiset rasvaesterit, on esitetty US-patentissa 3 341 465, Kaufman et al., julkaistu 12. syyskuuta 1976 (mainitaan viitteeksi). Keksinnön mukaisiin koostumuksiin lisättynä rasvaliuotinainetta on noin 0,1 - 10,0 % koostumuksesta; kationista pinta-aktiivista liuotinainetta on noin 0,05 - 5,0 % koostumuksesta.

Edullisia estereitä keksinnössä käytettäväksi ovat setyylipalmitaatti ja glyseryylimonostearaatti. Setyylialkoholi ja stearyylialkoholi ovat edullisia alkoholeja. Erityisen edullinen rasvaliuotinaine käsittää setyylialkoholin ja stearyylialkoholin seoksen, joka sisältää noin 55 - 65 % (seoksen painosta) setyylialkoholia.

Edullinen kantaja keksinnön mukaisissa koostumuksissa, erityisesti hiushuuhteissa käytettäväksi, sisältää yhdistelmiä hydrofobisesti modifioiduista hydroksietyyliselluloosa-aineista ja paksunnosaineista (esimerkiksi johanneksenleipäpuukumi), tietyistä pinta-aktiivisista aineista, kvaternaarisista ammoniumyhdisteistä (esimerkiksi ditalidimetyyliammoniumkloridi) ja/tai geeliytysaineista (kuten EDTA). Näitä liuottimia on esitetty yksityiskohtaisesti seuraavissa patenteissa; US-patentti 5 106 609, julkaistu 21. huhtikuuta 1992, Bolich et al., US-patentti 5 100 658, julkaistu 31. maaliskuuta 1992, Bolich et al., US-patentti 5 104 646, julkaistu 14. huhtikuuta 1992, Bolich et al., ja US-patentti 5 100 657, julkaistu 31. maaliskuuta Ansher-Jackson et al., jotka kaikki mainitaan viitteiksi.

Sopivia kantajia keksinnössä käytettäväksi ovat esimerkiksi sellaiset, joita käytetään vesien, vaahtojen, geelien ja hiuskiinteen valmistuksessa. Vesissä, geeleissä ja ei-aerosolihiuskiinteessä käytetään sellaisia liuottimia kuin vesi tai alkoholi, kun taas vaahdoissa ja aerosolihiuskiinteessä käytetään lisäksi ponneainetta, kuten trikloorifluorimetaania, diklooridifluorimetaania, difluorietaania, dimetyylieetteriä, propaania, n-butaania ja isobutaania. Alhaisen viskositeetin omaavassa vesi- tai hiuskiinnetuotteessa voidaan käyttää myös emulgointiainetta. Esimerkkejä sopivista emulgointiaineista ovat ei-ioniset, kationiset, anioniset pinta-aktiiviset aineet ja niiden seokset. Fluoripinta-aktiiviset aineet ovat erityisen edullisia, erityisesti jos tuote on hiuskiinnekoostumus ja varsinkin jos se on sellainen spraykoostumus, jossa haihtuvien orgaanisten liuotinten, kuten alkoholien, pitoisuudet ovat suhteellisen matalat ja veden pitoisuus suhteellisen korkea (esim. vettä noin yli 10 paino-%). Jos tällaista emulgointiainetta käytetään, sen pitoisuus on edullisesti noin 0,01 - 7,5 % koostumuksesta. Ponneaineen pi-

toisuus voidaan säätää haluttaessa, mutta yleensä se on noin 3 - 30 % vaahtokoostumuksesta ja noin 15 - 50 % aerosolihiuskiinnekoostumuksista.

Sopivat sumutussäiliöt ovat alalla hyvin tunnettuja ja niitä ovat tavalliset ei-aerosolipumppusumutteet, ts. "atomisaattorit", aerosolisäiliöt ja tölkit, joissa on ponneainetta, kuten edellä esitettiin, ja myös pumppuaerosolisäiliöt, joissa käytetään ponneaineena puristettua ilmaa. Pumppuaerosolisäiliöitä on esitetty esimerkiksi US-patenteissa 4 077 441, 7. maaliskuuta 1978, Olofsson ja 4 850 577, 25. heinäkuuta 1989, TerStege, jotka molemmat mainitaan viitteiksi, ja myös US-hakemuksessa 07/839 648, Gosselin, Lund, Sojka ja Lefebvre, jätetty 21. helmikuuta 1992 "Kulutustuotepakkaus, jonka sisältämässä sumutuslaitteessa käytetään suuren halkaisijan omaavia kuplia". Pumppuaerosolihiuskiinnettä, jossa käytetään puristettua ilmaa, myy nykyisin myös Procter & Gamble Company kauppanimellään VIDAL SASSOON AIRSPRAY^{R} -hiuskiinne.

Valinnaiset aineosat

Keksinnön mukaiset koostumukset voidaan valmistaa monentyyppisiksi tuotteiksi, mukaan luettuina vaahdot, geelit, liuokset, vedet, sumutteet, sampoot ja hoitoaineet. Näiden tuotteiden valmistuksessa tarvittavat lisäkomponentit vaihtelevat tuotetyypin myötä ja hiustenhoitotuotealan ammattilainen voi valita ne tottuneesti. Seuraavassa on selostus joistain näistä lisäkomponenteista.

Pinta-aktiiviset aineet

Pinta-aktiiviset aineet ovat edullisia valinnaisia aineosia keksinnön mukaisissa koostumuksissa, erityisesti sampoo- ja hoitoainekoostumuksissa. Kun pinta-aktiivista ainetta on mukana, se käsittää noin 0,05 - 50 % koostumuksesta. Sampoissa pitoisuus on edullisesti noin 10 - 30 %, edullisimmin noin 12 - 25 % koostumuksesta. Hoitoaineissa edullinen pinta-aktiivisen aineen pitoisuus on noin 0,2 - 3 %. Keksinnön mukaisessa koostumuksessa käyttökelpoisia

koostumuksia ovat anioniset, ei-ioniset, kationiset, amfoteeri-ioni- ja amfoteeriset pinta-aktiiviset aineet.

Keksinnössä käyttökelpoisia synteettisiä anionisia pesuaineita erityisesti sampookoostumuksia varten ovat alkyyli- ja alkyylieetterisulfaatit. Näillä aineilla on tyypillisesti vastaavat kaavat $ROSO_3M$ ja $RO(C_2H_4O)_xSO_3M$, jossa R on noin 10 - 20-hiilinen alkyyli tai alkenyyli, x on 1 - 10 ja M on vesiliukoinen kationi, kuten ammonium, natrium, kalium tai trietanoliamiini.

Eräs toinen sopiva ryhmä anionisia pinta-aktiivisia aineita ovat vesiliukoiset suolat seuraavan kaavan mukaisista rikkihapon orgaanisista reaktiotuotteista:

$$R_1--SO_3--M$$

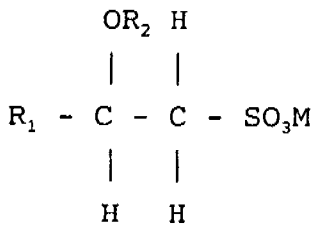
jossa R_1 on valittu suora- tai haaraketjuisista tyydyttyneistä alifaattisista hiilivetyradikaaleista, joissa on noin 8 - 24, edullisesti noin 12 - 18 hiiliatomia, ja M on kationi. Tärkeitä esimerkkejä ovat suolat orgaanisen rikkihapon metaanisarjan, mukaan luettuina iso-, neo- ja n-paraffiinit, joissa on noin 8 - 24 hiiliatomia, edullisesti noin 12 - 18 hiiliatomia, hiilivetyreaktiotuotteesta ja sulfonointiaine, esim. SO_3, H_2SO_4, savuava rikkihappo, joka on saatu tunnetuilla sulfonointimenetelmillä mukaan luettuina valkaisu ja hydrolyysi. Edullisia ovat alkalimetalli- ja ammoniumsulfonoidut C_{12-18}-n-paraffiinit.

Lisäesimerkkejä anionisista synteettisistä pinta-aktiivisista aineista, jotka tulevat kyseeseen keksinnössä, ovat reaktiotuotteet rasvahapoista esteröityinä isetionihapolla ja neutraloituna natriumhydroksidilla, jossa esimerkiksi rasvahapot on johdettu kookosöljystä; natrium- ja kaliumsuolat metyylitauridin rasvahappoamideista, jossa rasvahapot on johdettu esimerkiksi kookosöljystä. Muita anionisia synteettisiä pinta-aktiivisia aineita tässä

muunnoksessa on esitetty US-patenteissa nro 2 486 921; 2 486 922 ja 2 396 278.

Vielä eräitä synteettisiä pinta-aktiivisia aineita sisältyy ryhmään, joka tunnetaan sukkinamaatteina. Tämä ryhmä sisältää sellaisia pinta-aktiivisia aineita kuin dinatrium-N-oktadekyylisulfosukkinamaatti, tetranatrium-N-(1,2-dikarboksietyyli)-N-oktadekyylisulfosukkinamaatti; natriumsulfomeripihkahapon diamyyliesteri; natriumsulfomeripihkahapon diheksyyliesteri; natriumsulfomeripihkahapon dioktyyliesterit.

Muita sopivia käyttökelpoisia anionisia pinta-aktiivisia aineita ovat olefiinisulfonaatit, joissa on noin 12 - 24 hiiliatomia. Termiä "olefiinisulfonaatit" käytetään tässä tarkoittamaan yhdisteitä, jotka voidaan valmistaa α-olefiineja sulfonoimalla kompleksoimattoman rikkitrioksidin kanssa, mitä seuraa happaman reaktioseoksen neutralointi sellaisissa olosuhteissa, että kaikki reaktiossa muodostuneet sulfonit hydrolysoituvat antaen vastaavia hydroksialkaanisulfonaatteja. α-olefiinit, joista olefiinisulfonaatit on johdettu, ovat mono-olefiineja, joissa on noin 12 - 24 hiiliatomia, edullisesti noin 14 - 16 hiiliatomia. Toinen ryhmä anionisia orgaanisia pinta-aktiivisia aineita ovat ß-alkyylioksialkaanisulfonaatit. Näillä yhdisteillä on seuraava kaava:



jossa R_1 on suoraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on noin 6 - 20 hiiliatomia, R_2 on alempi alkyyliryhmä, jossa on noin 1 (edullisesti) - 3 hiiliatomia, ja M on vesiliukoinen kationi, kuten edellä on esitetty.

Monia muita ei-saippuaisia synteettisiä anionisia pinta-aktiivisia aineita on esitetty teoksessa McCutcheon's Detergents and emulsifiers, 1984 Annual, julkaisija Allured Publishing Corporation, joka mainitaan viitteeksi. Myös US-patentissa 3 929 678, Laughlin et al., julkaistu 30. joulukuuta 1975, esitetään monia muita anionisia samoin kuin muuntyyppisiä pinta-aktiivisia aineita ja se mainitaan viitteeksi.

Ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet, joita edullisesti käytetään yhdessä anionisen, amfoteerisen tai amfoteeri-ionipinta-aktiivisen aineen kanssa, voidaan laajasti määrittää yhdisteiksi, jotka on valmistettu kondensoimalla alkyleenioksidiryhmiä (luonteeltaan hydrofiilisiä) orgaanisen hydrofobisen yhdisteen kanssa, joka voi olla alifaattinen tai alkyyliaromaattinen luonteeltaan. Esimerkkejä edullisista ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden ryhmistä ovat:

2. Sellaiset, jotka on johdettu etyleenioksidin kondensaatiosta tuotteen kanssa, joka on saatu propyleenioksidin ja etyleenidiamiinituotteiden reaktiossa.

3. Noin 8 - 18-hiilisten, muodoltaan joko suora- tai haaraketjuisten alifaattisten alkoholien ja etyleenioksidien kondensaatiotuotteet, esim. kookosalkoholietyleenioksidikondensaatti, jossa on noin 10 - 30 moolia etyleenioksidia kookosalkoholimoolia kohden, kookosalkoholifraktion ollessa noin 10 - 14-hiilinen.

4. Pitkäketjuiset tertiaariset amiinioksidit, esimerkkinä sellainen, joka vastaa seuraavaa yleiskaavaa:

$$R_1R_2R_3N \text{ -----> } O$$

jossa R_1 sisältää noin 8 - 18-hiilisen alkyyli-, alkenyyli- tai monohydroksialkyyliradikaalin, 0 - noin 10 etyleenioksidiosuutta ja 0 - noin 1 glyseryyliosuutta, ja R_2 sekä R_3 sisältävät noin 1 - 3 hiiliatomia ja 0 - noin 1 hydrok-

siryhmää, esim. metyyli-, etyyli-, propyyli-, hydroksietyyli- tai hydroksipropyyliradikaaleja (kaavassa oleva nuoli on tavanomainen esitys semipolaarisesta sidoksesta).

5. Pitkäketjuiset tertiaariset fosfiinioksidit, jotka vastaavat seuraavaa yleiskaavaa:

$$RR'R''P \longrightarrow O$$

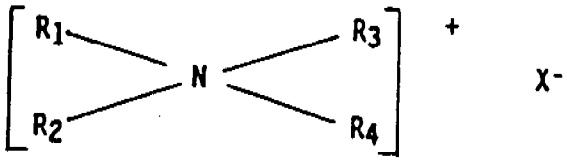
jossa R sisältää alkyyli-, alkenyyli- tai monohydroksialkyyliradikaalin, jonka ketjupituus on noin 8 - 18 hiiliatomia, 0 - noin 10 etyleenioksidiosuutta ja 0 - noin 1 glyseryyliosuutta ja R' sekä R" ovat kumpikin alkyyli- tai monohydroksialkyyliryhmiä, jotka sisältävät noin 1 - 3 hiiliatomia. Kaavassa oleva nuoli on tavanomainen esitys semipolaarisesta sidoksesta.

6. Pitkäketjuiset dialkyylisulfoksidit, jotka sisältävät yhden lyhytketjuisen noin 1 - 3-hiilisen alkyyli- tai hydroksialkyyliradikaalin (tavallisesti metyyli) ja yhden pitkän hydrofobisen ketjun, joita ovat alkyyli-, alkenyyli-, hydroksialkyyli- tai ketoalkyyliradikaalit, jotka sisältävät noin 8 - 20 hiiliatomia, 0 - noin 10 eteenioksidiosuutta ja 0 - noin 1 glyseryyliosuutta. Esimerkkejä ovat: oktadekyylimetyylisulfoksidi, 2-ketotridekyylimetyylisulfoksidi, 3,6,9-trioktadekyyli-2-hydroksietyylisulfoksidi, dodekyylimetyylisulfoksidi, oleyyli-3-hydroksipropyylisulfoksidi, tetradekyylimetyylisulfoksidi, 3-metoksitridekyylimetyylisulfoksidi, 3-hydroksitridekyylimetyylisulfoksidi, 3-hydroksi-4-dodekoksibutyylimetyylisulfoksidi.

Keksinnön mukaisissa koostumuksissa, erityisesti hoitoainekoostumuksissa, käyttökelpoiset kationiset pinta-aktiiviset aineet sisältävät amino- tai kvaternaarisia ammoniumhydrofiilisiä osuuksia, joilla on positiivinen varaus, liuotettuina keksinnön mukaisiin vesikoostumuksiin. Keksinnössä käyttökelpoisia kationisia pinta-aktii-

visia aineita on esitetty mm. seuraavissa julkaisuissa, jotka kaikki esitetään viitteiksi: M.C. Publishing Co., McCutcheon'S Detergents & Emulsifiers, (Pohjoisamerikkalainen painos 1979); Schwartz et al., Surface Active Agents, Their Chemistry and Tehcnology, New York: Interscience Publishers, 1949; US-patentti 3 155 591, Hilfer, julkaistu 3. marraskuuta 1964, US-patentti 3 929 678, Laughlin et al., julkaistu 30. joulukuuta 1975; US-patentti 3 959 461, Bailey et al., julkaistu 25. toukokuuta 1976; ja US-patentti 4 387 090, Bolich, Jr., julkaistu 7. kesäkuuta 1983. Keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettyinä kationista pinta-aktiivista ainetta on mukana noin 0,05 - 5 %.

Keksinnössä käyttökelpoisia kvaternaarisia ammoniumpitoisia kationisia pinta-aktiivisia aineita ovat sellaiset, joilla on seuraava kaava:



jossa R_{1-4} on riippumattomasti noin 1 - 22-hiilinen alifaattinen ryhmä tai aromaattinen, alkoksi-, polyoksialkyleenialkyyliamido-, hydroksialkyyli-, aryyli- tai alkyyliaryyliryhmä, jossa on noin 12 - 22 hiiliatomia; ja X on anioni, joka on halogeeni, asetaatti, fosfaatti, nitraatti ja alkyylisulfaattiradikaali. Alifaattinen ryhmä voi sisältää hiili- ja vetyatomien lisäksi eetterisidoksia ja muita ryhmiä, kuten aminoryhmiä. Pitempiketjuiset alifaattiset ryhmät, esim. sellaiset, joissa on on 12 hiiltä tai enemmän, voivat olla tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä.

Muita keksinnössä käyttökelpoisia kvaternaarisia ammoniumsuoloja ovat dikvaternaariset ammoniumsuolat, kuten talipropaanidiammoniumdikloridi.

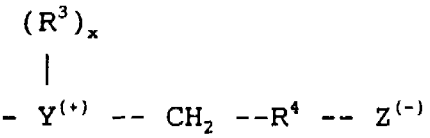
Kvaternaarisia ammoniumsuoloja ovat dialkyylidimetyyliammoniumkloridit, joissa alkyyliryhmässä on noin 12 -

22 hiiliatomia ja jotka on johdettu pitkäketjuisista rasvahapoista, kuten hydrogenoidusta talirasvahaposta (talirasvahapoista saadaan kvaternaarisia yhdisteitä, joissa R_1 ja R_2 ovat pääasiassa 16 - 18-hiilisiä). Esimerkkejä keksinnössä käyttökelpoisista kvaternaarisista ammoniumsuoloista ovat ditalidimetyyliammoniumkloridi, ditalidimetyyliammoniummetyylisulfaatti, diheksadekyylidimetyyliammoniumkloridi, di(hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridi, dioktadekyylidimetyyliammoniumkloridi, dieikosyylidimetyyliammoniumkloridi, didokosyylidimetyyliammoniumkloridi, di(hydrattutali)dimetyyliammoniumasetaatti, diheksadekyylidimetyyliammoniumkloridi, diheksadekyylidimetyyliammoniumasetaatti, ditalidipropyyliammoniumfosfaatti, ditalidimetyyliammoniumnitraatti, di(kookosalkyyli)dimetyyliammoniumkloridi ja stearyylidimetyylibentsyyliammoniumkloridi. Ditalidimetyyliammoniumkloridi, disetyylidimetyyliammoniumkloridi, stearyylidimetyylibentsyyliammoniumkloridi ja setyylitrimetyyliammoniumkloridi ovat edullisia kvaternaarisia ammoniumsuoloja keksinnössä käytettäväksi. Di(tyydyttynyt tai tyydyttymätön tali)dimetyyliammoniumkloridi on erityisen edullinen kvaternaarinen ammoniumsuola.

Myös primaaristen, sekundaaristen ja tertiaaristen rasva-amiinien suolat ovat sopivia kationisia pinta-aktiivisia aineita. Näiden amiinien alkyyliryhmissä on edullisesti noin 12 - 22 hiiliatomia ja ne voivat olla substituoituja tai substituoimattomia. Keksinnössä käyttökelpoisia amiineja ovat stearamidopropyylidimetyyliamiini, dietyyliaminoetyylistearamidi, dimetyylistearamiini, dimetyylisoijamiini, soijamiini, myristyyliamiini, tridekyyliamiini, etyylistearyyliamiini, N-talipropaanidiamiini, etoksiloitu (5 moolia EO) stearyyliamiini, dihydroksietyylistearyyliamiini ja arakidyylibehenyyliamiini. Sopivia amiinisuoloja ovat halogeeni-, asetaatti-, fosfaatti-, nitraatti-, sitraatti-, laktaatti- ja alkyylisulfaattisuolat. Näitä suoloja ovat stearyyliamiinihydrokloridi, soi-

jamiinikloridi, stearyyliamiiniformaatti, N-talipropaanidiamiinidikloridi ja stearamidopropyylidimetyyliamiinisitraatti. Kationisia pinta-aktiivisia aineita, mukaan luettuina keksinnössä käyttökelpoiset, on esitetty US-patentissa 4 275 055, Nachtigal et al., julkaistu 23. kesäkuuta 1981, mainitaan viitteeksi.

Esimerkkeinä amfoteeri-ionipinta-aktiivisista aineista, jotka ovat käyttökelpoisia sampoissa samoin kuin hoitoaineissa, ovat sellaiset, joita on laajasti esitetty alifaattisten kvaternaaristen ammonium-, fosfonium- ja sulfoniumyhdisteiden johdannaisena, jossa alifaattiset radikaalit voivat olla suora- tai haaraketjuisia ja joissa yksi alifaattisista substituenteista sisältää noin 8 - 18 hiiliatomia ja yksi sisältää anionisen veteen liuottavan ryhmän, esim. karboksin, sulfonaatin, sulfaatin, fosfaatin tai fosfonaatin. Yleiskaava näille yhdisteille on:



jossa R^2 sisältää noin 8 - 18-hiilisen alkyyli-, alkenyyli- tai hydroksialkyyliradikaalin, 0 - noin 10 etyleenioksidiosuutta ja 0 - noin 1 glyseryyliosuutta; Y on typpi, fosfori tai rikkiatomi; R^3 on alkyyli- tai monohydroksialkyyliryhmä, joka sisältää 1 - noin 3 hiiliatomia; X on 1, kun Y on rikkiatomi ja 2 kun Y on typpi- tai fosforiatomi; R^4 on noin 1 - 4-hiilinen alkyleeni tai hydroksialkyleeni ja Z on radikaali, joka on valittu seuraavista: karboksylaatti, sulfonaatti, sulfaatti, fosfonaatti ja fosfaattiryhmät.

Muut amfoteeri-ionit, kuten betaiinit, ovat myös käyttökelpoisia keksinnössä. Esimerkkejä keksinnössä käyttökelpoisista betaiineista ovat korkeat alkyylibetaiinit, esimerkiksi kookosdimetyylikarboksimetyylibetaiini, lau-

ryylidimetyylikarboksimetyylibetaiini, lauryylidimetyyli-alfa-karboksietyylibetaiini, setyylidimetyylikarboksimetyylibetaiini, lauryylibis(2-hydroksietyyli)karboksimetyylibetaiini, stearyylibis(2-hydroksipropyyli)karboksimetyylibetaiini, oleyylidimetyyligamma-karboksipropyylibetaiini ja lauryylibis(2-hydroksipropyyli)alfa-karboksietyylibetaiini. Sulfobetaiineja ovat kookosdimetyylisulfopropyylibetaiini, stearyylidimetyylisulfopropyylibetaiini, lauryylidimetyylisulfoetyylibetaiini, lauryylibis(2-hydroksietyyli)sulfopropyylibetaiini ja vastaavat; keksinnössä käyttökelpoisia ovat myös amidobetaiinit ja amidosulfobetaiinit, jossa $RCONH(CH_2)_3$-radikaali on kiinnittynyt betaiinin typpiatomiin.

Esimerkkejä amfoteerisistä pinta-aktiivisista aineista, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisissa koostumuksissa, ovat sellaiset, joita laajasti on esitetty alifaattisten sekundaaristen ja tertiaaristen amiinien johdannaisina, joissa alifaattinen radikaali voi olla suora- tai haaraketjuinen ja jossa yksi alifaattisista substituenteista sisältää noin 8 - 18 hiiliatomia ja yksi sisältää anionisen veteen liuottavan ryhmän, esim. karboksin, sulfonaatin, sulfaatin, fosfaatin tai fosfonaatin. Esimerkkejä yhdisteistä, jotka sopivat tähän määritelmään, ovat 3-dodekyyliaminopropionaatti, natrium-3-dodekyyliaminopropaanisulfonaatti, N-alkyylitauriinit, kuten sellaiset, jotka on valmistettu saattamalla dodekyyliamiini reagoimaan natriumisetionaatin kanssa US-patentin 2 658 072 mukaisesti, N-korkeammat alkyyliaspartaamihapot, esimerkiksi sellaiset, jotka on valmistettu US-patentin nro 2 438 091 mukaisesti, sekä tuotteet, joita myydään kauppanimellä "Miranol" ja jotka on esitetty US-patentissa nro 2 528 378.

Fluoripinta-aktiivinen aine

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat sisältää fluoripinta-aktiivista ainetta. Sopivat fluoripinta-aktii-

viset aineet voivat olla kationisia, anionisia, amfoteerisia, amfoteeri-ionisia, ei-ionisia tai seoksia näistä.

Fluoripinta-aktiivisia aineita ovat perfluoratut yhdisteet, esimerkiksi sellaiset, joilla on kaava

$$CF_3-(CF_2)_x-(CH_2)_y-Z$$

jossa Z on luonteeltaan joko orgaaninen tai epäorgaaninen veteen liuottava ryhmä, x on kokonaisluku, joka on yleensä 2 - 17, erityisesti 7 - 11 ja y on kokonaisluku 0 - 4 ja mainitut yhdisteet voivat olla kationisia, anionisia, amfoteerisia tai amfoteeri-ionisia riippuen Z:n sisältämän ryhmän tai ryhmien luonteesta. Z-ryhmiä voivat olla sulfaatti, karboksylaatti, amiinisuola, kvaternaarinen ammonium, fosfaatti, fosfonaatti tai niiden yhdistelmä tai ne voivat sisältää niitä. Perfluoratut yhdisteet tunnetaan alalla. Näitä yhdisteitä on esitetty US-patentissa nro 4 176 176, Cella et al., julkaistu 27. marraskuuta 1979; US-patentissa nro 3 993 745, Cella et al., julkaistu 23. marraskuuta 1976 ja US-patentissa nro 3 993 744, Cella et al., julkaistu 23. marraskuuta 1976, jotka kaikki mainitaan viitteiksi.

Kationisia fluoripinta-aktiivisia aineita ovat fluoratut alkyylikvaternaariset ammoiumsuolat, joissa on monenlaisia anionisia vastaioneja, mukaan luettuina jodidi, kloridi, metosulfaatti, fosfaatti ja nitraattisuolat, edullisesti jodidi; ja ne fluoripinta-aktiiviset aineet, jotka toteuttavat kaavan $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2N^+(CH_3)_3[CH_3SO_4]^-$ jossa $R_f = F(CF_2CF_2)_{3-8}$, kuten DuPontin valmistama Zonyl FSC^R. Edullisia fluorattuja alkyylikvaternaarisia ammoniumjodideja myydään kauppanimellä Fluorad FC-135^R, myy 3M.

Anionisia fluoripinta-aktiivisia aineita ovat mono- ja bis-perfluorialkyylifosfaatit, esimerkiksi Zonyl FSP^R, valmistaa DuPont ja se tottelee yleiskaavaa $(R_fCH_2CH_2O)P(O)-(ONH_4)_2(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(ONH_4)$, jossa $R_f = F(CF_2CF_2)_{3-8}$; mono- ja

bis-fluorialkyylifosfaatit, joissa on monenlasia kationisia vastaioneja, kuten ammonium-, natrium-, kalium-, trietanoliamiini- ja dietanoliamiinisuolat, edullisesti ammoniumsuolat, kompleksoituina ei-fluorattujen jäännösten kanssa, edullisesti alifaattiset kvaternaariset metosulfaatit, kuten Zonyl FSJ^R, jota valmistaa DuPont; perfluorialkyylisulfonihappo, jossa on monenlaisia kationisia vastaioneja, kuten ammonium-, natrium-, kalium-, trietanoliamiini- ja dietanoliamiinisuolat, edullisesti ammoniumsuolat, kuten Zonyl TBS^R, jota valmistaa DuPont ja joka toteuttaa kaavan $R_fCH_2CH_2SO_3X$, jossa R_f = $F(CF_2CF_2)_{3-8}$ ja X=H ja NH_4; telomeerifosfaatit, joissa on menenlaisia kationisia vastaioneja, esimerkiksi ammonium-, natrium-, kalium-, trietanoliamiini- ja dietanoliamiinisuolat, edullisesti dietanoliamiinisuolat, kuten Zonyl RP^R, jota valmistaa DuPont; amiiniperfluporialkyylisulfonaatit, kuten Fluorad FC-99^R, jota valmistaa 3M; ammoniumperfluorialkyylisulfonaatit, kuten Fluorad FC-93^R, Fluorad FC-120^R ja L-12402^R, joita valmistaa 3M; kaliumperfluorialkyylisulfonaatit, kuten Fluorad FC-95^R ja Fluorad FC-98^R, valmistaja 3M; fluoratut kaliumalkyylikarboksylaatit, kuten Fluorad FC-129^R, valmistaja 3M, ammoniumperfluorialkyylikarboksylaatit, kuten Fluorad FC-143^R, valmistaja 3M ja sellaiset fluoripinta-aktiiviset aineet, jotka toteuttavat kaavan $R_fCH_2CH_2$-$SCH_2CH_2CO_2Li$, jossa R_f = $F(CF_2CF_2)_{3-8}$, kuten Zonyl FSA^R, jota valmistaa DuPont.

Amfoteerisia fluoripinta-aktiivisia aineita ovat fluoratut alkyyliamfoteerit, kuten Fluorad FC-100^R, jota valmistaa 3M.

Keksinnön mukaisissa koostumuksissa edullisesti käytettäviä amfoteeri-ionifluoripinta-aktiivisia aineita ovat sellaiset pinta-aktiiviset aineet, jotka toteuttavat kaavan $R_fCH_2CH(OCOCH_3)CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ jossa R_f = $F(CF_2CF_2)_{3-8}$, kuten Zonyl FSK^R, jota valmistaa DuPont.

Fluoripinta-aktiivisia aineita voidaan käyttää yksinään tai yhdessä keksinnön mukaisten hiuskiinnekoostumusten kanssa.

Silloin kun fluoripinta-aktiivisia aineita käytetään, niitä on tyypillisesti noin 0,01 - 2 %, edullisesti noin 0,01 - 1,5 %, koostumuksen painosta.

Edellä esitettyjä pinta-aktiivisia aineita voidaan käyttää yksin tai yhdessä keksinnön mukaisen koostumuksen kanssa.

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat sisältää monenlaisia muita valinnaisia komponentteja, jotka sopivasti tekevät koostumukset kosmeettisesti tai esteettisesti hyväksyttävämmiksi tai tuovat niille muita käyttöetuja. Tällaiset tavalliset valinnaiset aineosat ovat alan ammattilaisten hyvin tuntemia, esim. helmiäisapuaineet, kuten etyleeniglykolidistearaatti; säilöntäaineet, kuten bentsyylialkoholi, metyyliparabeeni, propyyliparabeeni ja imidatsolidinyyliurea; paksunnosaineet ja viskositeettimuuntajat, kuten dietanoliamiini pitkäketjuisesta rasvahaposta (esim. PEG 3-lauriinidietanoliamidi), kookosmonoetanoliamidi, dimetikonikopolyolit, guarkumi, metyyliselluloosa, tärkkelykset ja tärkkelysjohdannaiset; rasva-alkoholit, kuten stearyylialkoholi; natriumkloridi; natriumsulfaatti; polyvinyylialkoholi; etyylialkoholi; pH-säätäjät, kuten sitruunahappo, natriumsitraatti, meripihkahappo, fosforihappo, natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti; suolat yleensä, kuten kaliumasetaatti ja natriumkloridi; väriaineet, kuten mitkä tahansa FD&C- tai D&C-väriaineet; hiusta hapettavat (valkaisu-) aineet, kuten vetyperoksidi, perboraatti- ja persulfaattisuolat; hiusta pelkistävät aineet, kuten tioglykolaatit; hajusteet; sekvestrausaineet, kuten dinatriumetyleenidiamiinitetra-asetaatti; ja polymeeripehmennysaineet, kuten glyseriini, di-isobutyyliadipaatti, butyylistearaatti ja propyleeniglykoli. Näitä valinnaisia

aineosia käytetään yksittäin noin 0,01 - 10,0 %, edullisesti noin 0,05 - 5,0 % koostumuksesta.

Keksinnön mukaisten koostumusten pH on yleensä välillä noin 3 - 9, edullisesti noin 4 - 8.

Kuten kaikkien koostumusten kohdalla, ei keksinnönkään tulisi sisältää komponentteja, jotka vaikuttavat kohtuuttomasti koostumusten ominaisuuksiin.

Keksinnön mukaiset koostumukset voidaan valmistaa käyttäen tavanomaisia koostamis- ja sekoitusmenetelmiä. Menetelmiä erityyppisten kosmeettisten koostumusten valmistamiseksi on esitetty tarkemmin seuraavissa esimerkeissä.

Käyttömenetelmä

Keksinnön mukaisia kosmeettisia koostumuksia käytetään tavalliseen tapaan antamaan hoito/muotoilu/kiinnitys/liima/kalvonmuodostus- tai muita keksinnön etuja. Käyttömenetelmä riippuu käytetyn koostumuksen tyypistä mutta yleensä siihen sisältyy tuotteen levittäminen hiuksiin tai iholle tehokkaana määränä, joka voidaan sitten huuhtoa pois hiuksista tai iholta (kuten sampoon ja eräiden hoitoaineiden tapauksessa) tai jättää hiuksiin (kuten sumutteen, vaahdon, geelin, iholiuoksen kalvonmuodostavan iholiuoksen, jossa on lääkevalmistta, ja kasvovesituotteiden tapauksissa). "Tehokkaalla määrällä" tarkoitetaan määrää, joka on riittävä antamaan halutut kalvonmuodostusominaisuudet. Edullisesti hiushuuhde, vaahto ja geelituotteet levitetään märkiin tai kosteisiin hiuksiin ennen hiusten kuivausta ja muotoilua. Kun koostumus on levitetty hiuksiin, hiukset kuivataan ja muotoillaan käyttäjälle tavalliseen tapaan. Hiuskiinne levitetään tyypillisesti kuiviin hiuksiin, sen jälkeen kun se on jo kuivattu ja muotoiltu. Kosmettisia aineita ja iholiuoksia levitetään kasvoille, iholle, silmäalueelle tämäntyyppisille tuotteille tavalliseen käyttötapaan.

Toiselta kannalta polysiloksaanioksastettuja polymeereja, esimerkiksi sellaisia kuin on esitetty US-patentissa 4 693 935, Mazurek, julkaistu 15. syyskuuta 1987 ja US-patentissa 4 728 571, Clemens et al., julkaistu 1. maaliskuuta 1988, sisältäviä liima-aineita voidaan käyttää liimatuotteissa, kuten liimateipeissä ja liimamateriaalien tausta-arkeissa. Keksinnön mukaisiin liima-aineisiin kuuluvat siten kalvon muodostavat ei-tarra- kuin myös tarrapolymeerit.

Seuraavat kokeet ja esimerkit havainnollistavat edelleen keksinnön piiriin kuuluvia edullisia toteutuksia. Esimerkit on esitetty yksinomaan havainnollistamistarkoituksessa eikä niitä ole laadittu rajoittamaan keksintöä, koska monet muunnokset keksinnöstä ovat mahdollisia sen hengestä ja piiristä poikkeamatta.

Koe A

60 %/20 %/20 % t-butyyliakrylaatti/akryylihappo/polydimetyylisiloksaani-pitoinen (PDMS) vinyylimonomeeri (Mw 10 000) valmistettiin vapaaradikaalipolymeroimalla asetonireaktioväliaineessa, kuten on esitetty edellä polymeerin I kohdalla. Prosentit edustavat reaktioon lisättyä kokonaismonomeeria painoprosentteina.

Reaktiotuote saostettiin asetonista lisäämällä vettä ja kuivaamalla. Reaktiotuotteen heksaaniuutto suoritettiin sitten lisäämällä ylimäärä heksaania reaktiotuotteeseen ja kuumentamalla refluksoiden noin 70 °C:seen. Liimaainepolymeerin ei-silikoniosuuden Tg oli noin 63 °C. Seosta pidettiin tässä lämpötilassa sekoittaen noin 30 minuuttia ja jäähdytettiin huoneenlämpötilaan. Heksaani poistettiin vakuumi-imulla. Suoritettiin vielä kaksi heksaaniuuttoa samoin kuin edellä. Kolmannen uuton jälkeen tuotteeseen jäänyt jäännösheksaani poistettiin tislaamalla ja vakuumikuivauksella.

Koe B

80 %/20 % t-butyyliakrylaatti PMDS (Mw 10 000) -polymeeri valmistettiin samalla menetelmällä kuin polymeeri

I edellä, paitsi että polymeroitavat monomeerit olivat 80 paino-% t-butyyliakrylaattia ja 20 paino-% PDMS-pitoista vinyylimonomeeria. Reaktioväliaine oli etyyliasetaatti.

Reaktiotuote saostettiin reaktioliuottimesta lisäämällä vettä ja kuivaamalla. Seuraavaksi polymeeri jauhettiin hienoksi jauheeksi valmiiksi ylikriittistä nesteuuttoa varten hiilidioksidilla. Uutto tapahtui noin 40 °C:n lämpötilassa ja noin 600 ilmakehän paineessa. Uuttoastiaa huuhdottiin jatkuvasti paineenalaisena ylikriittisellä hiilidioksidilla noin 1 tunnin ajan.

Alhaisen molekyylipainon omaava polysiloksaanipitoinen monomeeri ja noin 1 tunnin polymeeri liukeni ylikriittisellä hiilidioksidilla ja kulkeutui pois jäljellä olevasta polymeerista siirtolinjaa pitkin, jota pidettiin samassa lämpötilassa ja paineessa kuin uuttoastiaa. Uutetut materiaalit koottiin uuttoastiaan. Uuton jälkeen systeemin paine pudotettiin ja kuiva uuttunut polymeeri otettiin talteen uuttoastiasta.

Esimerkit I - III

Seuraavat ovat keksintöä edustavia hiuskiinnekoostumuksia.

Komponentti	**Esimerkki nro (paino-%)**		
	I	**II**	**III**
Polysiloksaanioksastettu polymeeri (koe A)	4,5	4,5	4,5
Etanoli	79,0	79,0	86,4
Di-isobutyyliadipaatti	0,7	-	-
Kaliumhydroksidiliuos (väk. 45 %)	1,0	1,0	1,0
Hajuste	0,2	0,2	0,2
FC-120 fluoripinta-aktiivinen aine (3M Co) (25 % aktiivisuus)	-	-	0,14
Vesi	100 %:ksi		

Tämä tuote valmistettiin liuottamalla silikonipolymeeri etanoliin ja sekoitamalla useita tunteja, kunnes

kaikki polymeeri oli liuennut. Pehmitin lisättiin sitten, jos sitä käytettiin. Kaliumhydroksidi lisättiin sitten. Vesi tai vesi/pinta-aktiivinen aine, jos käytettiin, lisättiin. Hajuste lisättiin viimeksi. Kaikki aineet lisättiin sekoitusolosuhteissa. Tuote voitiin pakata tavallisiin ei-aerosolipummpusumutussäiliöihin ja puristeilmapumppusumutusaerosolisäiliöihin.

Esimerkki IV

Seuraava on keksintöä edustava hoitava hiusvesikoostumus.

Komponentti	**Paino-%**
Polysiloksaanioksastettu polymeeri (koe A)	0,70
Hajuste	0,10
Etanoli	loput

Koostumus valmistettiin sekoittamalla edelliset komponentit yhteen tavanomaiseen tapaan.

Esimerkki V

Seuraava on keksintöä edustava sampookoostumus.

Komponentti	**Paino-%**
Ammonimlaureettisulfaatti	7,00
Koamidopropyylibetaiini	6,00
Polysiloksaanioksastettu polymeeri (koe A)	2,00
Etanoli	10,00
PEG 150 -distearaatti	2,00
NaOH	0,15
Glydant[1]	0,38
Hajuste	1,00
DRO H_2O	loput

[1] säilöntäaine, jota myy Glyco Inc.

Sampoo valmistettiin yhdistämällä ammoniumlaureettisulfaatti (myydään tavallisesti 28-%:isena vesiliuoksena) ja silikonikopolymeeri ja kuumentamalla 70 °C:seen noin 1/2 tuntia sekoittaen. Loput aineosat lisättiin ja sekoitettiin vielä 1/2 tuntia. Panos jäähdytettiin sitten vallitsevaan lämpötilaan. Koostumuksen pH säädettiin ar-

voon 6,5 lisäämällä sitruunahappoa tai natriumhydroksidia tarvittaessa.

Esimerkki VI

Seuraava on keksintöä edustava kylmäpermanenttikoostumus.

Komponentti	**Paino-%**
Tioglykolihappo	5,00
Monoetanoliamiini	6,00
Polysiloksaanioksastettu polymeeri (koe A)	1,50
PEG 10 monostearaatti	0,50
DRO H_2O	loput

Koostumus valmistettiin sekoittamalla kaikki aineosat sekoittaen noin 1/2 tuntia 60 °C:ssa ja jäähdyttämällä sitten vallitsevaan lämpötilaan.

Esimerkki VII

Seuraava on keksintöä edustava muotoilugeelikoostumus.

Komponentti	**Paino-%**
Polysiloksaanioksastettu polymeeri (koe A)	2,00
Carbopol 940[1]	0,75
Trietanoliamiini	1,00
Väriaineliuos	0,05
Hajuste	0,10
Laureth-23	0,10
DRO H_2O	loput

[1] silloitettu polyakryylihappo, myy B. F. Goodrich

Panos valmistettiin sekoittamalla luetellut komponentit yhteen tavanomaiseen tapaan.

Esimerkki VIII

Seuraava on keksintöä edustava hiusvaahtokoostumus.

Komponentti	Paino-%
Polysiloksaanioksastettu polymeeri (koe A)	3,00
Etanoli	15,00
Kokamiinioksidi	0,60
D.C. 190[1]	0,20
Kokamidi DEA	0,30
Hajuste	0,10
Isobutaani	7,00
DRO H_2O	loput

[1] dimetikonikopolyoli, myy Dow Corning

Koostumus valmistettiin sekoittamalla kaikki aineosat, paitsi isobutaani, vallitsevassa lämpötilassa, kunnes ne sekoittuivat hyvin. Alumiiniaerosolitölkit täytettiin sitten 95 osalla tätä panosta, venttiili, joka liitettiin puristamalla paikalleen, kiinnitettiin ja lopuksi paineistettiin 5 osalla isobutaania.

Esimerkit IX - X

Seuraavat ovat keksintöä edustavia hiusten muotoilu/hoitohuuhdekoostumuksia.

Komponentti	IX	X
Sitruunahappo	0,02	0,02
Natriumsitraatti	0,09	0,09
Setyylialkoholi	0,12	0,12
Stearyylialkoholi	0,08	0,08
Natrosol Plus CS laatu D-67[1]	1,05	1,10
Ksantaanikumi[2]	0,25	0,25
Muotoilupolymeeriesiseos		
Polysiloksaanioksastettu polymeeri (koe B)	1,75	1,75
Oktametyylisyklotetrasiloksaani	5,98	5,98
Dekametyylisyklopentasiloksaani	2,56	2,56
Butyylistearaatti	0,15	0,15
Kathon CG	0,03	0,03
Hajuste	0,33	0,33

Hoitoaine-esiseos		
DRO vesi	12,18	11,88
Adogen 442-100P[4]	0,75	0,75
Adogen 471[5]	--	0,60
Stearyylitrimetyyli Ammoniumkloridi	0,30	--
Silikonikumiesiseos		
Dekametyylisyklopentasiloksaani	1,42	1,42
Polydimetyylisiloksaanikumi[3]	0,25	0,25
Amodimetikoni (Dow Corning Q2-8220)	--	0,10
DRO vesi	loput	loput

[1] Hydrofobiseksi modifioitu hydroksietyyliselluloosa, valmistaja Aqualon Corp.

[2] Helposti dispergoituva ksantaanikumi

[3] SE-76 kumi, valmistaja General Electric

[4] Ditalidimetyyliammoniumkloridi, Sherex Chemical Co., Dublin, Ohio, USA.

[5] Talitrimetyyliammoniumkloridi, Sherex Chemical Co.

Muotoilupolymeeriesiseos valmistettiin yhdistämällä ja sekoittamalla polymeeri, oktametyylitetrasiloksaani sekä butyylistearaatti.

Silikonikumiesiseos valmistettiin yhdistämällä ja sekoittamalla (eri astiassa) silikonikumi ja dekametyylisyklopentasiloksaani homogeeniseksi.

Hoitoaine-esiseos valmistettiin yhdistämällä ja sekoittamalla (eri astiassa) DRO-vesi, jokin primaarinen tai sekundaarinen paksunnosaine (tarvittaessa esisulatettu homogeenisuuden varmistamiseksi) 82 °C:ssa, silikonikumiesiseos sekä amodiometikoni 71 °C:ssa homogeeniseksi.

Toisessa astiassa DRO-vesi kuumennettiin 71 °C:n lämpötilaan. Sitruunahappo, natriumsitraatti, setyylialkoholi, stearyylualkoholi ja Natrosol Plus CS laatu D-67 lisättiin ja sekoitettiin homogeeniseksi. Muotoilupolymeeriesiseos, Kathon CG ja hajuste lisättiin ja sekoitettiin homogeeniseksi. Koostumusta dispergoitiin edelleen in-

line-homogenointilaitteessa (esimerkiksi Tekmar-homogenoija) ja jäähdytettiin sitten 38 °C:seen.

Hoitoaine-esiseos dispergoitiin myös edelleen inline-homogenointilaitteessa ja jäähdytettiin 38 °C:seen ja lisättiin loppuastiaan, sekoitettiin homogeeniseksi, jolloin muodostui muotoiluhuuhdekoostumus.

Kun esimerkeissä I - X määritellyt koostumukset levitettiin hiuksiin tavalliseen tapaan, niillä saatiin tehokkaat hoito- ja muotoiltavuus/kestävyysedut hiusten tulematta tahmean/jäykän tuntuisiksi.

Esimerkki IX

Keksinnön mukainen aerosolihiuskiinnekoostumus valmistettiin seuraavasti:

Komponentti	**Paino-%**
Polysiloksaanioksastettu polymeeri (koe A)	4,00
Vesi	11,00
Etanoli	63,50
KOH (45 % liuos)	0,90
Isobutaani	15,00
Difluorietaani	6,00

Kaikki aineosat ponneaineita lukuun ottamatta sekoitettiin yhteen vallitsevassa lämpötilassa, kunnes polymeeri liukeni. Seos pantiin aerosolitölkkiin, johon pantiin sitten tavallinen aerosolisumutustölkkiventtiili, joka vakuumipuristettiin paikalleen. Ponneaineet täytettiin sitten venttiilin läpi ja tölkki varustettiin tavallisella aerosolisumutustölkkiaktivaattorilla.

45

Patenttivaatimukset:

1. Polymeerinen liima-aine, joka sisältää polysiloksaanioksastettua polymeeria, joka on valmistettu polymeroimalla polysiloksaanipitoisia monomeereja polysiloksaania sisältämättömien monomeerien kanssa, ja jonka liima-aineen painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 20 000 ja joka sisältää 1 - 50 paino-% polysiloksaanipitoisia monomeereja, t u n n e t t u siitä, että liima-aineessa reagoimattomana polysiloksaanipitoisena monomeerina ja polysiloksaanioksastettuna polymeerina, jonka viskositeetti 25 °C:ssa on alle 10 000 000 senttistokea, mukana olevan silikonin paino-osuus laskettuna koko silikonista, joka on mukana reagoimattomana polysiloksaanipitoisena monomeerina ja polysiloksaanioksastettuna polymeerina, on 15 % tai vähemmän; ja liima-aine sisältää korkeintaan 4 paino-% reagoimatonta polysiloksaanipitoista monomeeria ja polysiloksaanioksastettua polymeeria, jonka viskositeetti 25 °C:ssa on alle 10 000 000 senttistokea.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liima-aine, t u n n e t t u siitä, että reagoimattoman polysiloksaanipitoisen monomeerin ja polysiloksaanioksastettujen polymeerien, joiden viskositeetti 25 °C:ssa on alle 10 000 000 senttistokea, paino-osuus laskettuna koko silikonista, joka on mukana reagoimattomana polysiloksaanipitoisena monomeerina ja polysiloksaanioksasetttuna polymeerina, on 10 % tai vähemmän, edullisesti 5 % tai vähemmän, ja liima-aine sisältää korkeintaan 3 %, edullisesti korkeintaan 1 %:n, painosta reagoimatonta polysiloksaanipitoista monomeeria ja polysiloksaanioksastettua polymeeria, jonka viskoiteetti 25 °C:ssa on alle 10 000 000 senttistokea.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen liima-aine, t u n n e t t u siitä, että liima-aineen painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 75 000, edullisesti vähintään 100 000, edullisemmin 100 000 - 750 000.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen liima-aine, t u n n e t t u siitä, että polymeeri käsittää 50 - 99 % liima-aineen painosta polymeroituvia, eteenisesti tyydyttymättömiä polymeroituvia monomeereja, ja 1 - 50 %, edullisesti 2 - 25 %, polysiloksaanipitoisia monomeereja, joiden molekyylipaino on vähintään 1 000 ja joilla on kaava:

$$X(Y)_nSi(R)_{3-m}Z_m, \text{ jossa}$$

X on A- ja B-monomeerin kanssa kopolymeroituva vinyyliryhmä
Y on kaksiarvoinen kytkentäryhmä
R on vety, hydroksyyli, alempi alkyyli, aryyli, alkaryyli, alkyyliamino tai alkoksi
Z on yksiarvoinen siloksaanipolymeeriosuus, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on vähintään noin 500 ja joka on oleellisesti reagoimaton kopolymerointiolosuhteissa ja joka haarautuu edellä esitetystä vinyylipolymeerirungosta polymeroinnin jälkeen
n on 0 tai 1 ja
m on kokonaisluku 1 - 3.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen liima-aine, t u n n e t t u siitä, että polysiloksaania sisältämätön monomeeri on vapaaradikaalipolymeroituva vinyyli.

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen liima-aine, t u n n e t t u siitä, että polysiloksaania sisältämättömät monomeerit on valittu hydrofobisista monomeereista, jotka on valittu seuraavista: C_{1-18}-alkoholien akryylihappoesterit, C_{1-18}-alkoholien metakryylihappoesterit, styreeni, polystyreenimakromeeri, vinyyliasetaatti, vinyylikloridi, vinyylipropionaatti, vinylideenikloridi, alfa-metyylistyreeni, t-butyylistyreeni, butadieeni, sykloheksadieeni, eteenipropeeni, vinyylitolueeni, akryylihappo, metakryylihappo, N,N-dimetyyliakryyliamidi, dimetyyliaminoetyylimet-

akrylaatti, kvaternoitudimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, metakryyliamidi, N-t-butyyliakryyliamidi, maleiinihappo, maleiinianhydridi, maleiinianhydridin puoliesterit, krotonihappo, itakonihappo, akryyliamidi, akrylaattialkoholit, hydroksietyylimetakrylaatti, diallyylidimetyyliammoniumkloridi, vinyylipyrrolidoni, vinyylieetterit, maleimidit, vinyylipyridiini, vinyyli-imidatsoli, styreenisulfonaatti, allyylialkoholi, vinyylialkoholi, vinyylikaprolaktaami ja niiden seokset, ja hydrofiilisistä monomeereista, jotka on valittu seuraavista: akryylihappo, metakryylihappo, N,N-dimetyyliakryyliamidi, dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, kvaternoitu dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, metakryyliamidi, N-t-butyyliakryyliamidi, maleiinihappo, maleiinianhydridi ja sen puoliesterit, krotonihappo, itakonihappo, akryyliamidi, akrylaattialkoholit, hydroksietyylimetakrylaatti, diallyylidimetyyliammoniumkloridi, vinyylipyrrolidoni, vinyylieetterit, maleimidit, vinyylipyridiini, vinyyli-imidatsoli, muut polaariset vinyyliheterosyklit, styreenisulfonaatti, allyylialkoholi, vinyylialkoholi, vinyylikaprolaktaami, edellä lueteltujen happojen ja amiinien suolat sekä niiden seokset.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen liima-aine, t u n n e t t u siitä, että hydrofobinen monomeeri on t-butyyliakrylaatti, t-butyylimetakrylaatti tai niiden seos.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen liima-aine, t u n n e t t u siitä, että hydrofiilinen monomeeri on akryylihappo, N,N-dimetyyliakryyliamidi, dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, kvaternoitu dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, vinyylipyrrolidoni, edellä mainittujen happojen ja amiinien suolat ja niiden seokset.

9. Patenttivaatimuksen 6, 7 tai 8 mukainen liima-aine, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 0 - 85 paino-% hydrofobisia monomeereja, 14 - 95 % hydrofiilisiä monomeereja ja 1 - 40 % polysiloksaanipitoisia monomeere-

ja, edullisesti 5 - 70 % hydrofobisia monomeereja, 29 - 80 % hydrofiilisiä monomeereja ja 2 - 25 % polysiloksaanipitoisia monomeereja.

10. Patenttivaatimuksen 6, 7 tai 8 mukainen liima-aine, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 0 - 70 paino-% hydrofobisia monomeereja, 20 - 80 % hydrofiilisia monomeereja ja 1 - 40 % polysiloksaanipitoisia monomeereja, edullisesti 5 - 70 % hydrofobisia monomeereja, 20 - 60 % hydrofiilisiä monomeereja ja 2 - 25 % polysiloksaanipitoisia monomeereja.

11. Hiusten muotoilussa käytettävä hiustenhoitokoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 tai 10 mukaista liima-ainetta ja kantajaa, joka sopii levitettäväksi hiuksiin.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen hiustehoitokoostumus, t u n n e t t u siitä, että se on nestemäisessä muodossa, joka sopii hiuksiin levitettäväksi, jolloin kantaja käsittää vettä, C_{1-6}-monohydristä alkoholia tai niiden seosta.

L 9

Patentkrav:

1. Polymeriskt adhesivt medel, vilket omfattar en polysiloxanymppolymer, framställd genom polymerisering av polysiloxanhaltiga monomerer med icke-polysiloxanhaltiga monomerer, varvid nämnda adhesiva medel har en viktbaserad medelmolekylvikt av åtminstone 20 000 och omfattar 1 - 50 vikt-% polysiloxanhaltiga monomerer, k ä n n e t e c k n a t av, att nämnda adhesiva medel har en procentuell vikt kisel närvarande som oreagerad polysiloxanhaltig monomer och polysiloxanymppolymer med en viskositet vid 25 °C under 10 000 000 cSt, baserad på totala kiselmängden, närvarande som oreagerad polysiloxanhaltig monomer och polysiloxanymppolymer, av 15 % eller lägre; och innehåller högst 4 vikt-% oreagerad polysiloxanhaltig monomer och polysiloxanymppolymer med en viskositet vid 25 °C under 10 000 000 cSt.

2. Adhesivt medel enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av, att den procentuella vikten oreagerad polysiloxanhaltig monomer och polysiloxanymppolymer med en viskositet vid 25 °C under 10 000 000 cSt, baserad på totala kiselmängden, närvarande som oreagerad polysiloxanhaltig monomer och polysiloxanymppolymer, är 10 % eller lägre, företrädesvis 5 % eller lägre, och nämnda adhesiva medel innehåller högst 3 %, företrädesvis icke mera än 1 %, per vikt oreagerad polysiloxanhaltig monomer och polysiloxanymppolymer med en viskositet vid 25 °C under 10 000 000 cSt.

3. Adhesivt medel enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av, att nämnda adhesiva medel har en viktbaserad medelmolekylvikt av åtminstone 75 000, företrädesvis åtminstone 100 000 och ännu hellre 100 000 - 750 000.

4. Adhesivt medel enligt patentkrav 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t av, att nämnda polymer omfattar

50 - 99 vikt-% av det adhesiva medlet, av polymeriserbara etyleniskt omättade polymeriserbara monomerer, och 1 - 50 %, företrädesvis 2 - 25 % polysiloxanhaltiga monomerer med en molekylvikt av åtminstone 1 000 och den allmänna formeln:

$$X(Y)_nSi(R)_{3-m}Z_m, \text{ vari}$$

X är en vinylgrupp, sampolymeriserbar med A- och B-monomererna
Y är en divalent kopplingsgrupp
R är väte, hydroxyl, lägre alkyl, aryl, alkaryl, alkylamino eller alkoxi
Z är en monovalent siloxanpolymerdel med en talbaserad medelmolekylvikt av åtminstone 500, och vilken väsentligen icke är reaktiv under sampolymeringsförhållanden, och vidhänger nämnda vinylpolymerstomme efter polymerisering
n är 0 eller 1, och
m är ett heltal 1 - 3.

5. Adhesivt medel enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t av, att nämnda icke-polysiloxanhaltiga monomer är friradikalt polymeriserbar vinyl.

6. Adhesivt medel enligt patentkrav 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a t av, att nämnda icke-polysiloxanhaltiga monomerer valts ur gruppen bestående av hydrofoba monomerer, valda ur gruppen bestående av akrylsyraestrar av C_{1-18}-alkoholer, metakrylsyraestrar av C_{1-18}-alkoholer, styren, polystyrenmakromer, vinylacetat, vinylklorid, vinylpropionat, vinylidenklorid, alfa-metylstyren, t-butylstyren, butadien, cyklohexadien, etenpropen, vinyltoluen, akrylsyra,metakrylsyra, N,N-dimetylakrylamid, dimetylaminoetylmetakrylat, kvarterat dimetylaminoetylmetakrylat, metakrylamid, N-t-butylakrylamid, maleinsyra, maleinanhydrid, halvestrar av maleinanhydrid, krotonsyra, itakonsyraakrylamid, akrylatalkoholer, hydroxietylmetakrylat, dial-

lyldimetylammoniumklorid, vinylpyrrolidon, vinyletrar, maleimider, vinylpyridin, vinyl-imidazol, styrensulfonat, allylalkohol, vinylalkohol, vinylkaprolaktam och blandningar därav och hydrofiliska monomer, valda ur gruppen bestående av akrylsyra, metakrylsyra, N,N-dimetylakrylamid, dimetylaminoetylmetakrylat, kvarterat dimetylaminoetylmetakrylat, metakrylamid, N-t-butylakrylamid, maleinsyra, maleinanhydrid och dess halvestrar, krotonsyra, itakonsyra, akrylamid, akrylatalkoholer, hydroxietylmetakrylat, diallyldimetylammoniumklorid, vinylpyrrolidoni, vinyletrar, maleimider, vinylpyridin, vinyl-imidazol, andra polara vinylheterocyklar, styrensulfonat, allylalkohol, vinylalkohol, vinylkaprolaktam, salter av ovannämnda syror och aminer, samt blandningar därav.

7. Adhesivt medel enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t av, att nämnda hydrofoba monomerer valts ur gruppen bestående av t-butylakrylat, t-butylmetakrylat och blandningar därav.

8. Adhesivt medel enligt patentkrav 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a t av, att nämnda hydrofila monomerer valts ur gruppen bestående av akrylsyra, N,N-dimetylakrylamid, dimetylaminoetylmetakrylat, kvarterat dimetylaminoetylmetakrylat, vinylpyrrolidon, salter av ovannämnda syror och aminer, och blandningar därav.

9. Adhesivt medel enligt patentkrav 6, 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t av, att det omfattar 0 - 85 vikt-% av nämnda hydrofoba monomerer, 14 - 95 % av nämnda hydrofila monomerer och 1 - 40 % av nämnda polysiloxanhaltiga monomerer, företrädesvis 5 - 70 % av nämnda hydrofoba monomerer, 29 - 80 % av nämnda hydrofila monomerer och 2 - 25 % av nämnda polysiloxanhaltiga monomerer.

10. Adhesivt medel enligt patentkrav 6, 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t av, att det omfattar 0 - 70 vikt-% av nämnda hydrofoba monomerer, 20 - 80 % av nämnda hydrofila monomerer och 1 - 40 % av nämnda polysiloxanhal-

tiga monomerer, företrädesvis 5 - 70 % av nämnda hydrofoba monomerer, 20 - 60 % av nämnda hydrofila monomerer och 2 - 25 % av nämnda polysiloxanhaltiga monomerer.

11. Hårvårdskomposition, användbar för fasonering av hår, k ä n n e t e c k n a d av, att den omfattar det adhesiva medlet enligt patentkrav 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 eller 10 och en bärare, lämplig för applicering på håret.

12. Hårvårdskomposition enligt patentkrav 11, k ä n n e t e c k n a d av, att den föreligger i flytande form för sprayapplicering på håret, varvid nämnda bärare omfattar vatten, C_{1-6}-monohydrisk alkohol eller en blandning av dem.