

SZERVES UV-A SZŰRŐT TARTALMAZÓ ANYAG
ÉS ELJÁRÁS A MAXIMÁLIS ELNYELÉSI
HULLÁMHOSSZ ELTOLÁSÁRA

A₂

Kivonat

A találmány tárgya szol-gél úton előállítható anyag, amely a következőket tartalmazza:

(a) legalább egy fém alkoxidot, amely cirkónium-, titán- vagy alumínium-alkoxid,

(b) legalább egy szerves UV-A napvédő szűrőt, amelynek maximális abszorpciós hullámhossza kisebb, mint 370 nm,

(c) legalább egy reakcióképesé tett szerves polimert vagy egy ilyen polimer prekursorát, vagy legalább egy reakcióképesé tett szilikon polimert vagy egy ilyen polimer prekursorát,

(d) legalább egy oldószert és

(e) a fém alkoxid részleges és/vagy teljes hidrolíziséhez és kondenzációjához elegendő mennyiségű vizet, ahol az anyag maximális abszorpciós hullámhossza ($\lambda_{\max}$) a 370 és 400 nm közötti tartományba esik.

A találmány magában foglalja az ilyen anyag alkalmazását szerves UV-A napvédő szűrők maximális elnyelési hullámhosszának eltolására, és a fenti anyagot tartalmazó kozmetikai és dermatológiai készítményeket is.

U

**SZERVES UV-A SZŰRŐT TARTALMAZÓ ANYAG
ÉS ELJÁRÁS A MAXIMÁLIS ELNYELÉSI
HULLÁMHOSSZ ELTOLÁSÁRA**

222620

A találmány általánosságban egy olyan szol-gél úton előállított anyagra vonatkozik, amelynek maximális abszorpciós hullámhossza ($\lambda_{\max}$) a 370 és 400 nm közötti tartományban van. A találmány vonatkozik egy szerves UV-A napvédő szűrőt tartalmazó anyag maximális abszorpciós hullámhosszának eltolására, valamint az ilyen anyagot tartalmazó kozmetikai és/vagy dermatológiai készítményekre is.

Ismert, hogy a 280 nm és 400 nm közötti hullámhosszú fénysugárzás az emberi epidermisz barnulását váltja ki, és hogy a 280 és 320 nm közötti hullámhosszú sugarak, amelyek UV-B néven ismertek, bőr eritémát és égést váltanak ki, ami károsítja a természetes lesülés kialakulását. Ezt az UV-B sugárzást tehát szűrni kell.

Ugyancsak ismert, hogy az UV-A sugarak, amelyek hullámhossza 320 és 400 nm közötti, és amelyek a bőr barnulását idézik elő, hajlamosak a bőr elváltozását is kiváltani, különösen érzékeny bőr esetében vagy olyan bőr esetében, amely folyamatosan ki van téve a napsugárzásnak. Az UV-A sugarak elsősorban a bőr rugalmasságának csökkenését idézik elő, és olyan ráncokat hívnak elő,



amelyek korai öregedéshez vezetnek. Elősegítik az eritémás reakció kialakulását, vagy bizonyos egyedeknél erősítik ezt a reakciót, sőt fototoxikus vagy fotoallergén reakciók okai is lehetnek. Kívánatos tehát az UV-A sugárzás szűrése is.

A szokásosan alkalmazott napvédő szűrők között nincs a 370-400 nm hullámhossznak megfelelő hosszú UV-A spektrum tartományban hatékony szerves szűrő. Más szóval ebben a spektrum tartományban a nap elleni védelem nem biztosított. Ez annál súlyosabb, mivel ez a jobban áthatoló sugárzás felelős részben bizonyos bőrrákok és az immunszuppresszió kialakulásáért, valamint a bőr fénnel kapcsolatos öregedéséért.

A WO 93/10753 és a WO 93/11135 számon közzétett nemzetközi szabadalmi bejelentésekből (Slavtcheff és munkatársai) ismert egy olyan dibenzoilmetán-származék fém komplex típusú napvédő szűrő, amelynek maximális abszorpciós hullámhossza 366 nm, illetve ismert ennek az új napvédő szűrőnek az előállítására szolgáló eljárás. Jelenleg nem ismerünk olyan megfelelő szerves UV-A napvédő szűrőket, amelyek maximális abszorpciós hullámhossza ($\lambda_{\max}$) nagyobb vagy egyenlő 370 nm-rel, és extinkciós koefficiense $\varepsilon > 25\,000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, előnyösen $\varepsilon > 30\,000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Arra a meglepő felismerésre jutottunk, hogy ha egy olyan szerves UV-A szűrőt, amelynek maximális abszorpciós hullámhossza ($\lambda_{\max}$) kisebb, mint 370 nm, például a 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoil-metánt (Parsol® 1789 - $\lambda_{\max}$

= 358 nm) bizonyos cirkónium-, titán- vagy alumíniumvegyületekkel kombinálunk, akkor olyan anyagot tudunk előállítani, amelynek az abszorpciós sávja eltolódik, és maximális abszorpciós hullámhossza a 370 és 400 nm közötti tartományba esik, és ε értéke nem csökken lényegesen.

A találmány tárgya tehát egy olyan szol-gél úton előállítható anyag, amely tartalmaz legalább egy 370 nm-nél kisebb $\lambda_{\max}$ értékkel rendelkező szerves UV-A napvédő szűrőt és legalább egy cirkónium, titán vagy alumínium vegyületet, amely anyagnak a maximális abszorpciós hullámhossza a 370 és 400 nm közötti tartományba esik.

A találmány tárgya továbbá eljárás egy 370 nm-nél kisebb $\lambda_{\max}$ értékkel rendelkező szerves UV-A napvédő szűrő maximális abszorpciós hullámhosszának eltolására a 370-400 nm tartományba.

A találmány vonatkozik az olyan kozmetikai és/vagy dermatológiai, a bőr és/vagy keratintartalmú anyagok fény elleni védelmére szolgáló készítményekre is, amelyek a találmány szerinti anyagot tartalmazzák.

A találmány egyéb jellemzői, előnyei és vonásai a későbbi leírásból és példákból tűnnek ki.

A találmány tárgya tehát egy szol-gél úton előállítható anyag, amelynek maximális abszorpciós hullámhossza ($\lambda_{\max}$) a 370 és 40 nm közötti tartományba esik, és amely az alábbiakat tartalmazza:

(a) legalább egy fém alkoxidot, amely cirkónium-, titán- vagy alumínium-alkoxid,

(b) legalább egy szerves UV-A napvédő szűrőt, amelynek maximális abszorpció hullámhossza kisebb, mint 370 nm,

(c) legalább egy reakcióképesé tett szerves polimert vagy egy ilyen polimer prekursorát, vagy legalább egy reakcióképesé tett szilikon polimert vagy egy ilyen polimer prekursorát,

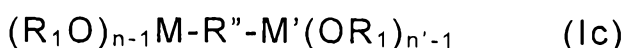
(d) legalább egy oldószert és

(e) a fém alkoxid részleges és/vagy teljes hidrolíziséhez és kondenzációjához elegendő mennyiségű vizet.

Szerves UV-A napvédő szűrőn olyan szerves vegyületeket értünk, amelyek a 320-400 nm közötti hullámhossz tartományban elnyelik az UV sugárzást.

A fém alkoxidokat az alábbiak közül választjuk:

(1) egy alábbiakban felsorolt általános képletű szerves fém-vegyület:



ahol

M és M' jelentése egymástól függetlenül cirkónium-, titán- vagy alumíniumatom,

n és n' az M és M' jelentésében foglalt atom megfelelő vegyértéke,

R₁ jelentése 1-30 szénatomos, előnyösen 1-6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen

szénhidrogéncsoport, amely adott esetben egy heteroatomot, így nitrogén-, kén-, oxigén- vagy foszforatomot tartalmaz, előnyösen 1-30 szénatomos, előnyösen 1-6 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport,

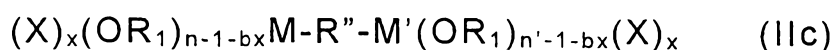
R és R' jelentése egymástól függetlenül 1-30 szénatomos, előnyösen 2-20 szénatomos egyenes, elágazó láncú vagy gyűrűs, telített vagy telítetlen szénhidrogéncsoport, amely adott esetben egy heteroatomot, így nitrogén-, foszfor-, kén- vagy oxigénatomot tartalmaz, például egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport, cikloalkilcsoport vagy arilcsoport, ahol

R és R' adott esetben a szerves vagy szilikon polimerrel reagálni képes csoportokkal szubsztituálva van, ahol a szubsztituens lehet például halogénatom, hidroxil-, acil-, karboxil-, észter-, tiol-, alkiltioalkil-, epoxi-, izocianát-, tiocianát-, ureido-, tioureido-, uretán-, imidazol-, morfolino-, pirrolicsoport, kettőskötést tartalmazó csoport, így (met)akril- vagy vinilcsoport, halogénezett csoport, így perfluorozott csoport, hidroxilezett, karboxilezett csoport, foszfon-, foszfonát-, foszfát-, pirofoszfát-, foszfónium-, szulfonát-, amino-, kvaterner ammóniumcsoport, amid, aminosav vagy polipeptid, ecetsav-csoport, acetoacetát-csoport (ACAC), etilacetoacetát-csoport vagy egy az EDTA-ból vagy származékaiból származó csoport stb., és ahol az R és R' tartalmazhat a fentiekén kívül egy kozmetikai vagy dermatológiai szempontból aktív csoportot,

amely lehet például színezék csoport, fotokróm csoport, UV sugárzást szűrő csoport, a keratintartalmú anyagokhoz való tapadást elősegítő csoport, például amid-, uretán-, karbamid-, hidrox-, karboxi-, aminosav- vagy polipeptidcsoport, a kikészítés eltávolítását elősegítő csoport, baktericid csoport, kelátképző csoport, amely például többértékű kationokat tud komplexbe vinni, hidroxisav-csoport, neuro-szupreszor-csoport, hajhullás gátló csoport, antioxidáns csoport, szabad gyök ellenes csoport, vitamint hordozó csoport.

R" jelentése 1-30 szénatomos, egyenes, elágazó szénláncú vagy gyűrűs, telített vagy telítetlen kétértékű szénhidrogéncsoport, amely adott esetben tartalmaz egy heteroatomot, így nitrogén-, foszfor-, kén- vagy oxigénatomot, például egyenes vagy elágazó láncú alkiléncsoport, cikloalkilén- vagy ariléncsoport, ahol az R" adott esetben a szerves vagy szilikon polimerekkel reagálni képes csoportokkal szubsztituálva van (ezeket fentebb már meghatároztuk), és tartalmazhat ezen kívül egy kozmetikailag vagy dermatológiaiilag aktív csoportot;

(2) Egy alábbiakban felsorolt általános képletű komplexszé vagy keláttá alakított szerves fémvegyület:





ahol

M, M', n, n', R₁, R, R' és R'' jelentése ugyanaz, mint az (Ia) - (Id) általános képletben,

X jelentése egyfogú ligandum vagy nitrogénatomot, foszforatomot, kénatomot vagy oxigénatomot tartalmazó kelátképző csoport, amely kovalens kötéssel kapcsolódhat egy, a reakcióképesé tett szerves polimerrel vagy az említett reakcióképes szilikon polimerrel reagálni képes csoportokhoz (ezeket fentebb már meghatároztuk), és amely tartalmazhat egy például a fentiekben már felsorolt kozmetikailag vagy dermatológiaiilag hatásos csoportot,

x jelenti az X ligandumok számát, és

b jelenti az X ligandum kapcsolódó atomjai számát.

Egyfogú ligandumon olyan csoportot értünk, amely egyetlen olyan atomot tartalmaz, amely a központi fématomhoz kapcsolódni képes.

Kelátképző csoporton többfogú ligandumot értünk, amely egyetlen központi fématomhoz több, mint egy dublett leadó atomon keresztül kapcsolódik.

Az ilyen egyfogú vagy többfogú ligandumok (X) közül példaként az alábbiakat említjük: kéntartalmú savak, szulfonsavak, foszfonsavak, foszforsavak, karbonsavak, ketonok, β-diketonok, észterek, β-ketoészterek, aminok, β-ketoaminok, aminosavak, előnyösen α- vagy β-hidroxiaminok és származékaik, α- vagy β-hidroxisavak,

éterek és poliéterek, iminek, adott esetben hidroxilezett amidok, azovegyületek, tiolok, karbamidok, tioéter-szulfoxidok, tioéter-szulfonok, adott esetben gyűrűs tioéterek, ditioéterek, monoalkoholok vagy poliolok, a dextrén és származékai, tiazolidinek.

Előnyösként említhetjük a diketonokat, például a 2,4-pentándiont, a 2,4-hexafluorpentándiont, a 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptándiont; a szalicilsavat és származékait, például a (met)akrilamino-4- vagy -5-szalicilsavat; a tejsavat, borostyánkősavat, ecetsavat és citromsavat; a (met)akrilsav észtereit, például az acetoxietil-metakrilátot, metil- α -hidroxi(met)akrilátot; az etil-acetoacetátot, a metil-acetoacetátot és az acetil-acetont; az EDTA-t; a kis molekulatömegű poliétereket, például a poli(etilén-glikol)okat és a poli(propilén-glikol)okat; a polietilénimineket; a lizint és származékait, például a ϵ -N-(met)akriloil-L-lizint; a ciszteint és származékait, például az N-acetilciszteint, a karboximetilciszteint, a cisztint, az N,N'-diacetilcisztint; a metionint; a tejsav vagy ecetsav észtereit; a trietanolamint; a liponsavakat; a dextrint vagy a ciklodextrint.

A fentebb említett fém alkoxidok közül különösen előnyösek a következők: a tetra-n-propil-cirkonát, a tetra-izopropil-cirkonát, a titán-tetraizopropoxid és az alumínium-tri-szek-butoxid.

A 370 nm-nél kisebb $\lambda_{\max}$ -szal rendelkező szerves UV-A napvédő szűrő bármely olyan megfelelő szerves vegyület lehet, amelynek maximális abszorpciós hullám-

hossza kisebb, mint 370 nm.

A találmány szerint alkalmazható szerves UV-A napvédő szűrők közül az alábbiakat említhetjük:

(1) a dibenzoilmetán-származékok;

(2) (IV) általános képletű az UV-A-ban aktív szűrők, a képletben

R_7 és R_9 jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom, OH csoport, 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, adott esetben telített alkilcsoport, 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, adott esetben telített alkoxics csoport, HSO_3 csoport;

R_{10} jelentése hidrogénatom vagy HSO_3 csoport;

R_8 jelentése hidroxilcsoport; OR_{11} általános képletű csoport, amelyben R_{11} jelentése 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport; vagy egy (a) általános képletű csoport, ahol R_{12} jelentése hidrogénatom vagy HSO_3 csoport; vagy egy (b) általános képletű csoport vagy egy (c) általános képletű csoport, ahol

Z jelentése oxigénatom vagy -NH- csoport;

R_{13} , R_{14} , R_{15} és R_{16} jelentése azonosan vagy különbözően hidrogénatom, halogénatom, OH csoport, 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport, 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkoxics csoport, HSO_3 csoport;

(3) (V) általános képletű benzimidazol vagy benzoxazol típusú, az UV-A tartományban aktív szűrők, az (V)

általános képletben

W jelentése hidrogénatom vagy -NH- csoport;

R₁₇ jelentése hidrogénatom vagy HSO₃ csoport;

R₁₈ jelentése körülbelül 1-10 szénatomot tartalmazó egyenes vagy elágazó láncú alkoxicsoport vagy egy (d) általános képletű csoport, ahol Y jelentése oxigénatom vagy -NH- csoport;

R₁₉ jelentése hidrogénatom vagy HSO₃ csoport;

(4) benzofenon-származékok, például a (VI) általános képletű vegyületek, ahol

R₂₀ jelentése hidrogénatom vagy 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport;

R₂₁ és R₂₂ jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom, hidroxil-, alkilcsoport, 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport, 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkoxicsoport vagy HSO₃ csoport;

R₂₃ jelentése hidrogénatom, OH csoport, 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport vagy 1-10 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkoxicsoport;

R₂₄ jelentése hidroxilcsoport, hidrogénatom vagy egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport;

(5) benzofenoncsoportot vagy -csoportokat tartalmazó szilán- vagy poliorganosziloxán-származékok, amelyeket például az EP-A-0 389 377, FR-A-2 657 351 és az EP-

A-0 655 453 számú szabadalmi leírásban ismertettek;

(6) antranilátok; és

(7) az említettek keverékei.

A találmány szerint alkalmazható dibenzoilmetán-származékok közül példaként az alábbiakat említhetjük, anélkül azonban, hogy ez a felsorolás korlátozó lenne:

- 2-metildibenzoilmetán,
- 4-metildibenzoilmetán,
- 4-izopropildibenzoilmetán,
- 4-terc-butildibenzoilmetán,
- 2,4-dimetildibenzoilmetán,
- 2,5-dimetildibenzoilmetán,
- 4,4'-diizopropildibenzoilmetán,
- 4,4'-dimetoxidibenzoilmetán,
- 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2-metil-5-izopropil-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2-metil-5-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2,6-dimetil-4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetán.

A fent említett dibenzoilmetán-származékok közül a találmány szerint különösen előnyösnek tartjuk a 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetánt, amely kereskedelmi forgalomban PARSOL® 1789 néven kapható a HOFFMANN-LAROCHE cégtől, amely szűrő az (A) képlettel jellemezhető.

A találmány szerint ugyancsak előnyösen alkalmazható dibenzoilmetán-származék a 4-izopropildibenzoilme-

tán, amelyet a MERCK cég „EUSOLEX® 8020” néven forgalmaz, és amely a (B) képlettel ábrázolható.

A fenti (IV) általános képletű vegyületek ismertek az US 4 585 597 számú szabadalmi leírásból, valamint a 2 236 515, 2 282 426, 2 645 148, 2 430 938 és 2 592 380 számú francia szabadalmi bejelentésekből.

A (IV) általános képletű vegyületek közül különösen előnyös vegyület a benzol-1,4-[di(3-metilidénkámfor-10-szulfonsav)], amelyet a CHIMEX cég MEXORYL^R SX néven forgalmaz.

A benzol-1,4-[di(3-metilidénkámfor-10-szulfonsav)] és különféle sói [a (D) vegyület], amelyek az FR-A 2 528 420 és az FR-A 2 639 347 számú szabadalmi bejelentésből ismertek, önmagukban ismert szűrők, úgynevezett széles sávú szűrők, amelyek az ultraibolya sugarakat 280 nm és 400 nm közötti tartományban abszorbeálják, a maximális elnyelésük 320 és 370 nm közötti, közelebbről 345 nm körüli érték. Ezek a szűrők a (D) általános képlettel jellemezhetők, a képletben

D jelentése hidrogénatom, alkálifém vagy $\text{NH}(\text{R}_{25})_3^+$ általános képletű csoport, amelyben az R_{25} csoportok jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-4 szénatomos alkil- vagy hidroxialkil-csoport vagy egy M^{n+}/n csoport, amelyben M^{n+} jelentése többértékű fém kation, amelyben n értéke 2, 3 vagy 4, M^{n+} előnyös jelentése Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} és Zr^{4+} fém kation. Magától értetődik, hogy a (IV) általános képletű vegyületek egy vagy több kettőskötés körül "cisz-transz" izomerek lehetnek, és

hogy valamennyi izomer a találmány körébe tartozik.

Az (V) általános képletű benzimidazol- vagy benzoxazol-származékok közül példaként az alábbiakat említhetjük:

- benzol-1,4-di(benzimidazol-2-il-5-szulfonsav),
- benzol-1,4-di(benzoxazol-2-il-5-szulfonsav).

Kiemeljük ezeknek a vegyületeknek a részlegesen vagy teljesen semlegesített származékait is.

A (VI) általános képletű benzofenon-származékok közül az alábbiakat említhetjük:

- 2,4-dihidroxibenzofenon (benzofenon-1), például a BASF cég által UVINUL^R 40 néven forgalmazott termék;

- 2,2'-4,4'-tetrahidroxibenzofenon (benzofenon-2), például a BASF cég által UVINUL[®] D50 néven forgalmazott termék;

- 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon, amelyet oxibenzonnak is neveznek (benzofenon-3), például a BASF cég által UVINUL[®] M40 néven forgalmazott termék;

- 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-szulfonsav, amelyet szuliszobenzonnak is neveznek (benzofenon-4), például a BASF cég által UVINUL[®] MS40 néven forgalmazott termék; továbbá nátrium-szulfonát alakja (benzofenon-5);

- 2,2'-dihidroxi-4,'-dimetoxibenzofenon (benzofenon-6), például a NORQUAY cég által HELISORB[®] 11 néven forgalmazott termék;

- 5-klór-2-hidroxibenzofenon (benzofenon-7);

- 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenon, amelyet dioxibenzonnak is neveznek (benzofenon-8), például az

AMERICAN CYANAMID cég által SPECTRASORB® UV-24 néven forgalmazott termék;

- 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenon-5,5'-diszulfonsav dinátriumsója, más néven benzofenon-9, például a BASF cég által UVINUL® DS49 néven forgalmazott termék;

- 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenon (benzofenon-10);

- benzofenon-11, például a BASF cég által UVINUL® M493 néven forgalmazott termék;

- 2-hidroxi-4-(oktiloxi)benzofenon (benzofenon-12).

A találmány szerint alkalmazható antranilátok közül megemlíthetjük a mentil-antranilátot, például amelyet a Haarman & Reimer cég NEO HELIOPANMA® néven forgalmaz.

A találmány szerinti anyag reakcióképessé tett szerves vagy szilikon polimerje lehet homopolimer vagy statisztikus, alternáló, és/vagy ojtott kopolimer az alábbiak közül:

(a) alkiloxazolin homopolimerjei és kopolimerjei (például a poli(2-etil-2-oxazolin));

(b) met(akrilsav, krotonsav, maleinsav, itakonsav, sztirolszulfonsav, akrilamido-2-metilpropán-szulfonsav, 2-szulfoetil-metakrilát, vinilszulfonsav és/vagy vinilfoszfonsav homopolimerjei és kopolimerjei;

(c) akrilsav- vagy metakrilsav-észtereinek vagy -amidjainak homopolimerjei és ezek alábbi komonome-

rekkel alkotott kopolimerjei: telítetlen karbonsavak, szulfonsavak, foszfonsavak, vinil-észterek és -éterek, olefinek, sztirol, szubsztituált sztirolok (például hidroxisztrol), fluor- és perfluor-olefinek, perfluoralkil-(met)akrilátok, fluorozott vinil-vegyületek (például fluorozott vinil-éterek) és a telítetlen organoszilánok, organosziloxánok vagy organopolisziloxánok;

(d) vinil-alkoholok homopolimerjei és kopolimerjei;

(e) vinil- és/vagy allil- és/vagy metallil-észterek; vagy -amidok homopolimerjei és ezek alábbi komonomerekkel alkotott kopolimerjei: telítetlen karbonsavak, szulfonsavak, foszfonsavak, vinil-észterek és -éterek, olefinek, sztirol, szubsztituált sztirolok (például hidroxisztrol), fluor- és perfluor-olefinek, perfluoralkil-(met)akrilátok, fluorozott vinil-vegyületek (például fluorozott vinil-éterek) és a telítetlen organoszilánok, organosziloxánok vagy organopolisziloxánok);

(f) poliéterek (például metilén-oxid, etilén-oxid, propilén-oxid vagy tetrametilén-oxid homopolimerjei és kopolimerjei;

(g) poliészterek (amelyek lehetnek aromásak és/vagy alifásak, és a gyűrűnyílással előállított poliészterek, például a polikaprolaktonok, a polilaktidok, a poliglikolidok és kopolimerjeik);

(h) olefinek vagy cikloolefinek homopolimerjei és kopolimerjei (például polietilének, etilén/vinil-acetát, etilén/ α -olefin, etilén/cikloolefin, etilén/(met)akrilát kopolimerrek és propilén, butén, izobutén és norbornén homo-

polimerjei és kopolimerjei);

(i) poliamidok, poliészteramidok (és a poliéter-amidok);

(j) poliuretánok és a poliéter, poliészter és/vagy poliorganosziloxán szekvenciákat tartalmazó polikarbamidok (amelyek adott esetben fluorozva vannak);

(k) fluorozott polimerek [például amelyeket az Ausimont cég „Fomblin^R” néven forgalmaz (perfluoropoliéter)];

(l) természetes polimerek és módosított természetes polimerek (például a cellulóz vagy keményítő éter- és/vagy észterszármazékai, a poliszacharidok, a glükózaminoglükánok és az oligoszacharidok, a természetes gumik, például a hidroxialkilezett guargumi, például a hidroxipropilezett guargumi, a karboxilcsoportot tartalmazó vagy kvaternerizált hidroxipropilezett guargumik, a szentjánoskenyér-gumi, a xantángumi, a karragenánok, a pektinek, az alginátok, a polipeptidek vagy a fehérjék, például a kollagén, az elasztin, a zselatin vagy a keratin);

(m) a poliorganosziloxánok (például a polidimetilsziloxánok, a polimetilfenilsziloxánok, a polifenilsziloxánok, a láncban vagy a lánc végén szubsztituált poliorganosziloxánok, ahol a szubsztituens aminosav-csoport, polietoxilezett lánc, amino- vagy poliamino-csoport, hidroxilcsoport, karbonsav-csoport, alkilcsoport, vinil- vagy akrilszekvenciák vagy ojtások, fluorozott vagy perfluorozott szekvenciák vagy ojtások);

- (n) poliorganofoszfazének;
- (o) poliszilánok, polikarboszilánok vagy poliszilazánok; és
- (p) az említett polimerek keverékei.

A találmány szerint előnyös, ha az említett szénhidrogén homopolimerek és kopolimerek polisziloxán láncokkal vannak alternálva és/vagy ojtva.

A szerves vagy szilikon polimerek ezen kívül tartalmazhatnak kozmetikai vagy dermatológiai szempontból hatásos csoportot, például a fentebb már felsoroltak közül.

Amennyiben a szerves vagy szilikon polimerek nem reakcióképesek, ilyenné lehet ezeket tenni vagy magában a készítményben, mint például a poliorganosziloxánok esetében, vagy előzetes reakcióval szokásos eljárással a készítmény kialakítása előtt.

A találmány szerint előnyös szerves vagy szilikon polimerek közül az alábbiakat emelhetjük ki: poli(2-etil-2-oxazolin), vinil-acetát, vinil-4-terc-butylbenzoát és krotonsav terpolimerje (65/25/10), polidimetilsziloxán-diolok, polietilén-glikolok, poli(vinilalkohol) és poli(vinil-pirrolidon). Ezek közül legelőnyösebbnek a polidimetilsziloxán-diolokat tartjuk.

Amikor a találmány szerinti anyag egy szerves vagy szilikon polimer prekursorzt tartalmaz, akkor lényegében egy vagy több olyan monomerről van szó, amely a telítetlen kettőskötések polimerizációjával vagy polikondenzáció útján a készítmény alkalmazása során alakul reakcióképes szerves vagy szilikon polimerré.

A polimerizációt ismert módon indíthatjuk be termikus úton hagyományos szabad gyök iniciátorok jelenlétében, UV-sugarakkal történő besugárzással, elektronsugarakkal ionosan (kationos vagy anionos úton) vagy bármely más ismert polimerizációs eljárással.

Annak ellenére, hogy ezt az előállítási módot a találmány szerint alkalmazhatjuk, mindazonáltal bizonyos okok miatt előnyben részesítjük a már reakcióképesé tett szerves vagy szilikon polimerek alkalmazását.

A találmány szerinti anyagban alkalmazott oldószer előnyös rövid szénláncú, egyenes vagy elágazó láncú alkohol, különösen előnyös etanol.

Az anyag különböző komponenseiből általánosan alkalmazott mennyiségek az anyag összes tömegére vonatkoztatva tömeg%-ban kifejezve:

- 0,1-99 %, előnyösen 0,5-80 %, különösen előnyösen 1-70 % fém-alkoxid,

- 0,1-99 %, előnyösen 0,5-80 %, különösen előnyösen 1-70 % reakcióképesé tett szerves vagy szilikon polimer,

- 0,1-60 %, előnyösen 0,1-30 %, különösen előnyösen 0,1-20 % napvédő szűrő.

A találmány további tárgya eljárás egy 370 nm-nél kisebb $\lambda_{\max}$ értékkel rendelkező szerves UV-A szűrő maximális abszorpciós hullámhosszának ($\lambda_{\max}$) eltolására a 370-400 nm közötti tartományba amely abból áll, hogy a napvédő szűrőhöz egy szolt adunk, amely tartalmaz legalább egy reakcióképes szerves polimert vagy ennek a po-

limernek egy prekursorát vagy legalább egy reakcióképesé tett szilikon polimert vagy ennek a polimernek egy prekursorát, valamint legalább egy, a cirkónium-, titán- és alumínium-alkoxid közül választott fém-alkoxidot, legalább egy oldószer és a fém-alkoxid részleges és/vagy teljes hidrolíziséhez és kondenzációjához elegendő mennyiségű vizet. A komponensek definícióját lásd fentebb.

A találmány szerinti eljárást előnyösen végezzük például úgy, ha a fém-alkoxidot a szűrő hozzáadása előtt keverjük el a polimer oldatával.

A találmány további tárgya kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény, amely kozmetikailag és/vagy dermatológiailag megfelelő hordozóban hatékony mennyiségű találmány szerinti anyagot tartalmaz.

Ez a kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény a találmány szerinti anyagot hatékony mennyiségben 1-99 tömeg%-ban, előnyösen 5-60 tömeg%-ban tartalmazza a készítmény összes tömegére vonatkoztatva.

Előnyösen a találmány szerinti anyagot szárítjuk és őröljük, és részecske formában adagoljuk kozmetikai és/vagy dermatológiai készítményhez. A szárítás és őrlés után kapott részecskék átlagos mérete 0,1 és 50 μm közötti, előnyösen 0,1 és 20 μm közötti, különösen előnyösen 0,1 és 10 μm közötti.

A találmány szerint előállítandó kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmények természetesen tartalmazhatnak egy vagy több kiegészítő napvédő szűrőt, amelyek lehetnek vízben oldhatóak, zsírban oldhatóak vagy az általá-

ban használt kozmetikai oldószerekben oldhatatlanok, amelyek a fent meghatározott szerves UV-A napvédő szűrőktől különböznek. Ezek a kiegészítő szűrők lehetnek például szalicilszármazékok, a (IV) általános képletű vegyületektől eltérő kámforszármazékok, triazinszármazékok, például amelyek az US 4 367 390 számú szabadalmi leírásból vagy az EP 0 863 145, EP 0 517 104, EP 0 570 838, EP 0 796 851, EP 0 775 698, EP 0 878 469, EP 0 933 376 és EP 0 893 119 számú szabadalmi bejelentésekből ismertek, vagy β,β' -difenilakrilát-származékok, benzimidazol-származékok vagy lehetnek bisz(benzoazolil)-származékok, amelyek az EP 0 669 323 számú szabadalmi bejelentésből vagy az US 2 463 264 számú szabadalmi leírásból ismertek vagy metilén-bisz(hidroxifenilbenzotriazol)-származékok, például amelyek az US 5 237 071 vagy US 5 166 355 számú szabadalmi leírásból vagy a GB 2 303 549, DE 19726184 és EP 0 893 119 számú szabadalmi bejelentésekből ismertek, vagy lehetnek para-aminobenzoésav-származékok, szénhidrogén polimer szűrők vagy szilikon szűrők, amelyek a WO-93/04665 számon közzétett nemzetközi szabadalmi bejelentésből ismertek.

Az aktív kiegészítő napvédő szűrők közül példaként az alábbiakat említhetjük:

- para-aminobenzoésav,
- etoxilezett para-dimetilaminobenzoát (25 mól)
- 2-etilhexil-para-dimetilaminobenzoát
- N-propoxilezett etil-para-aminobenzoát,
- glicerín-para-aminobenzoát,

- homomentil-szalicilát,
- 2-etilhexil-szalicilát,
- trietanolamin-szalicilát,
- 4-izopropilbenzil-szalicilát,
- 2-etilhexil-4-metoxicinnamát,
- metil-diizopropilcinnamát,
- izoamil-4-metoxicinnamát,
- dietanolamin-3-metoxicinnamát,
- 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilakrilát,
- etil-2-ciano-3,3-difenilakrilát,
- 3-(4'-metilbenzilidén)-d,l-kámfor,
- 3-benzilidén-d.l-kámfor,
- 2,4,6-trisz-[p-(2'-etilhexil-1'-oxikarbonil)-anilino]-
-1,3,5-triazin,
- 2-[(p-(terc-butilamido)-anilino]-4,6-bisz-[(p-(2'-
-etilhexil-1'-oxikarbonil)-anilino]-1,3,5-triazin,
- 2,4-bisz-[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-
-metoxifenil)-1,3,5-triazin (TINOSORB®, CIBA GEIGY),
- N-(2 és 4)-[(2-oxoborn-3-ilidén)-metil]-benzil]-akril-
amid polimer,
- 1,4-bisz-benzimidazolil-fenilén-3,3'-5,5'-tetraszul-
fonsav és oldható sói,
- benzalmalonát-csoporttal rendelkező poliorgano-
sziloxánok,
- benzotriazol-csoporttal rendelkező poliorgano-
sziloxánok, például a Drometrizol-Trisziloxán,
- [2,2'-metilén-bisz[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-
-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol] oldható alakban, például a

FAIRMOUNT CHEMICAL cég által MIXXIM® BB/100 néven forgalmazott termék, vagy oldhatatlan mikronizált formában, például a CIBA GEIGY cég által TINOSORB® M néven forgalmazott termék,

- [2,2'-metilén-bisz[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(metil)-fenol] oldható formában, például a FAIRMOUNT CHEMICAL cég által MIXXIM® BB/200 néven forgalmazott termék.

A találmány szerinti készítmények tartalmazhatnak mesterséges bőr barnító és/vagy lesülést kiváltó szereket is (önbarnító szereket), például dihidroxiacetont (DHA).

A találmány szerinti kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmények tartalmazhatnak ezen kívül pigmenteket vagy nanopigmenteket (a primer részecskék átlagos mérete: általában 5 nm és 100 nm közötti, előnyösen 10 és 50 nm közötti), amelyek adott esetben bevonattal ellátott fém-oxidokból származnak, például titán-dioxid nanopigmenteket (ezek lehetnek amorfak vagy rutil és/vagy anatáz alakban kristályosítottak), vas-, cink-, cirkónium- vagy cérium-oxidból származó nanopigmenteket, amelyek valamennyien önmagukban jól ismert fényvédő anyagok, ezek az UV sugárzást fizikai úton (reflexióval és/vagy diffúzióval) történő blokkolásával hatnak. A hagyományos bevonószerek egyébként az alumínium-oxid és/vagy az alumínium-sztearát. Ilyen adott esetben bevonattal ellátott fém-oxid nanopigmenteket ismertetnek közelebbről az EP-A-0 518 772 és EP-A-0 518 773 számú szabadalmi bejelentésekben.

A találmány szerinti készítmények tartalmazhatnak még szokásos kozmetikai adalékokat, például zsíros anyagokat, szerves oldószereket, ionos vagy nem-ionos sűrítőszereket, lágyítószereket, antioxidánsokat, szabad gyök ellenes szereket, opálosítószereket, stabilizátorokat, puhító anyagokat, szilikonokat, α -hidroxisavakat, habzásgátló anyagokat, hidratáló anyagokat, vitaminokat, illatokat, konzerválószeret, felületaktív anyagokat, töltőanyagokat, komplexképzőket, polimereket, hajtógázokat, lúgosító vagy savanyító szereket, színezékeket vagy bármely egyéb a kozmetika és/vagy a dermatológia területén szokásosan alkalmazott komponenst, különösen azokat, amelyeket az emulzió alakú napvédő készítmények gyártásánál alkalmaznak.

A zsíros anyagok lehetnek olajok vagy viaszok vagy ezek keverékei. Olajon szobahőmérsékleten folyékony vegyületet értünk. Viaszon olyan vegyületet értünk, amely szobahőmérsékleten szilárd vagy lényegében szilárd, és amelynek olvadáspontja általában 35 °C feletti.

Az olajok közül példaként megemlíthetjük az ásványi olajokat (vazelin), a növényi olajokat (például az édes mandula olajat, a makadámia olajat, a feketeribizli mag olajat, a jojoba olajat), a szintetikus olajokat, például a perhidroszkvalént, az alkoholokat, savakat vagy zsírsav-észtereket (például a 12-15 szénatomos alkoholok benzoátját, amelyet a Finetex cég "Finsolv TN" néven forgalmaz, vagy az oktil-palmitátot, az izopropil-lanolátot, a triglicerideket, például a kaprinsav/kaprilsav triglicerid-

jeit), az etoxilezett vagy propoxilezett hosszú szénláncú étereket és észtereket, a szilikon olajokat (ciklometikon előnyösen 4-5 szilíciumatommal, polidimetilsziloxán vagy PDMS) vagy fluorozott olajokat, polialkiléneket.

A viaszos vegyületek közül megemlíthetjük a parafint, a karnauba viaszt, a méh viaszt, a hidrogénezett ricinusolajat.

A szerves oldószerek közül a rövid szénláncú alkoholokat és poliolokat említjük.

A sűrítőszerek lehetnek térhálósított poliakrilsavak, guargumi, adott esetben módosított cellulózok, például hidroxipropilezett guargumi, metilhidroxi-etilcellulóz, hidroxipropilmetilcellulóz vagy szilikongumik, például polidimetilsziloxán-származékok.

A találmány szerinti kozmetikai és/vagy dermatológiai készítményeket a szakember által jól ismert eljárásokkal állíthatjuk elő, azokkal amelyeket az olaj-a-vízben vagy a víz-az-olajban típusú emulziók előállításánál szoktak használni.

Ez a kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény lehet egyszerű vagy komplex emulzió alakú (olaj-a-vízben, víz-az-olajban, olaj-a-vízben-az-olajban vagy víz-az-olajban-a-vízben típusú), például krém, tej alakúak vagy gél vagy gél-krém alakúak, de lehetnek por, szilárd rudacska formájúak, és adott esetben kiszerezhetjük ezeket aeroszolban vagy lehetnek hab vagy spray alakúak is.

A találmány szerinti kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmények előnyösen olaj-a-vízben típusú emulzió

alakúak.

Amikor emulzióról van szó, ennek vizes fázisa tartalmazhat egy nem-ionos vezikuláris diszperziót, amelyet ismert eljárással lehet előállítani [lásd Bangham, Standish és Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 és FR 2 416 008].

A találmány szerinti kozmetikai és/vagy dermatológiai készítményt a bőr vagy más keratintartalmú anyagok védelmére alkalmazzuk ultraibolya sugárzás ellen, mint napvédő készítményt vagy kikészítő készítményt.

Amikor a találmány szerinti kozmetikai készítményt a haj védelmére alkalmazzuk, akkor az lehet sampon, oldat, gél, emulzió, nem-ionos vezikuláris diszperzió alakú, és alkothat például öblítő készítményt, amelyet a sampomos hajmosás előtt vagy után kell alkalmazni, vagy a festés vagy szőkítés előtt vagy után vagy a dauerolás vagy kisimítás előtt, alatt vagy után, vagy lehet kifésülést elősegítő vagy ápoló oldat vagy gél, vagy befésülést vagy berakást elősegítő oldat vagy gél, daueroló vagy simító készítmény vagy hajfesték vagy szőkítő készítmény.

Általában a találmány szerinti napvédő készítményeknél, amelyek olaj-a-vízben típusú emulzió hordozót tartalmaznak, a vizes fázis (amely tulajdonképpen a hidrofil szűrőket tartalmazza) a készítmény összes tömegének 50-95 %-át, előnyösen 70-90 %-át teszik ki, az olajos fázis pedig, amely a lipofil szűrőket tartalmazza, a készítmény összes tömegének 5-50 %-át, előnyösen 10-30 %-át alkotja, és az egy vagy több emulgeálószer a készítmény

0,5-20, előnyösen 2-10 tömeg%-ban tartalmazza.

A találmányt a következőkben példákkal illusztráljuk, ezek azonban semmiképpen sem szolgálhatnak az oltalmi kör korlátozására.

1. példa

Találmány szerinti anyagot állítunk elő az alábbi komponensekből:

tetra-n-propil-cirkonát	9,36 g
abszolút etanol	2,83 g
polidimetilsziloxán-diol (PDMS-diol)	6,24 g
Parsol® 1789	0,08 g
víz	0,02 g

A tetra-n-propil-cirkonátot a Fluka cégtől szerezzük be, a Parsol® 1789-et (4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetán) a HOFFMANN-LAROCHE cég forgalmazza, és a PDMS-diol tömeg szerinti átlagos molekulatömege 550 (ABCE, referencia DMS-S12).

A PDMS-diolt feloldjuk az etanolban. Ezután hozzáadjuk a tetra-n-propil-cirkonátot, és az elegyet 5 percig keverjük, majd keverés közben hozzáadjuk a Parsol® 1789-et. Az új anyag felhasználásra kész.

Az anyag alkalmazása és értékelése a következőképpen történik

Az új anyagot üveg lemezre helyeztük (mikroszkóp lemez), a keverék illékony komponensei elpárolgása után

a lemezeken film képződik. A film gyorsan szárad, vagyis száradási ideje mindössze 1-3 perc.

Az új anyag abszorpciós sávját UV-vis abszorpciós spektrofotometriás eljárással határozzuk meg. Az anyag elkészítése előtt a Parsol® 1789 $\lambda_{\max}$ értéke 358, ezzel szemben az új anyag $\lambda_{\max}$ értéke 378 nm-re tolódott el. Az új anyag hatékonysága nem csökken lényegesen. Az új anyag filmképző, tökéletesen ellenálló vízzel és etanollal szemben, ilyen körülmények között, valamint poláros és apoláros kozmetikai olajokban nem válik szét.

2. példa

Találmány szerinti anyagot állítunk elő a következő komponensekből:

titán-tetraizopropoxid	2,27 g
abszolút etanol	0,50 g
polidimetilsziloxán-diol (PDMS-diol)	0,40 g
Parsol® 1789	1,10 g
tetrahidrofurán (THF)	2,25 g

A titán-tetraizopropoxid a Fluka cégtől származik, a Parsol® 1789 (4-terc-butyl-4'-metoxidibenzoilmetán) a HOFFMANN-LAROCHE cégtől, a PDMS-diol tömeg szerinti átlagos molekulatömege 550 (ABCR, referencia DMS-S12), és a tetrahidrofurán a Fluka cégtől származik.

A titán-tetraizopropoxidot feloldjuk az etanolban, ezután hozzáadjuk a tetrahidrofuránban oldott Parsol®

1789-et, az oldatot 20 percig keverjük, majd hozzáadjuk a PDMS-diolt. Az elegyet szobahőmérsékleten 60 percig keverjük, ezután az új anyag használatra kész.

Az anyagot az alábbiak szerint értékeljük.

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, a $\lambda_{\max}$ érték a PARSOL® 1789 358 nm-es $\lambda_{\max}$ értékéhez képest 385 nm-re tolódik el. Az új anyag hatékonysága lényegesen nem csökken. Az új anyag filmképző, vízzel és etanollal szemben teljesen rezisztens, és ezek között a körülmények között, valamint poláros és apoláros kozmetikai olajokban nem válik szét.

3. példa

Találmány szerinti anyagot állítunk elő a következő komponensekből:

75 %-os szek-butanollal készített

tri-szek-butoxid	0,36 g
polidimetilsziloxán-diol (PDMS-diol)	0,44 g
Parsol® 1789	0,23 g
tetrahidrofurán (THF)	2,25 g

Az alumínium-tri-szek-butoxid az ABCR cég terméke, a Parsol® 1789 (4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetán) a HOFFMANN-LAROCHE cég terméke, a PDMS-diol tömeg szerinti átlagos molekulatömege 550 (ABCR terméke, referencia DMS-S12), a tetrahidrofuránt a Fluka cégtől szerezzük be.

Az alumínium-tri-szek-butoxid szek-butanollal készített oldatához hozzáadjuk a tetrahidrofuránban oldott Parsol® 1789-et, az elegyet 20 percig keverjük, majd hozzáadjuk a PDMS-diolt. Az elegyet szobahőmérsékleten 60 percig keverjük, az új anyag ekkor használatra kész.

Az anyag értékelését a következőképpen végezzük

Az 1. példában leírtak szerint járunk el. A $\lambda_{\max}$ érték a PARSOL® 1789 eredeti 358 nm-es $\lambda_{\max}$ értékéhez képest 370 nm-re tolódott el. Az új anyag hatékonysága nem csökken lényegesen. Az új anyag filmképző, vízzel és etanollal szemben teljesen rezisztens, ilyen körülmények között és poláros és apoláros kozmetikai olajokban nem válik szét.

Szabadalmi igénypontok

1. Szol-gél úton előállítható anyag, amely a következőket tartalmazza:

(a) legalább egy fém alkoxidot, amely cirkónium-, titán- vagy alumínium-alkoxid,

(b) legalább egy szerves UV-A napvédő szűrőt, amelynek maximális abszorpciós hullámhossza kisebb, mint 370 nm,

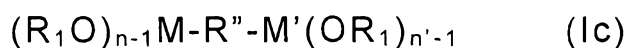
(c) legalább egy reakcióképesé tett szerves polimert vagy egy ilyen polimer prekursorát, vagy legalább egy reakcióképesé tett szilikon polimert vagy egy ilyen polimer prekursorát,

(d) legalább egy oldószert és

(e) a fém alkoxid részleges és/vagy teljes hidrolíziséhez és kondenzációjához elegendő mennyiségű vizet, ahol az anyag maximális abszorpciós hullámhossza ($\lambda_{\max}$) a 370 és 400 nm közötti tartományba esik.

2. Az 1. igénypont szerinti anyag, **azzal jellemezve**, hogy a fém alkoxidot az alábbiak közül választjuk:

(1) egy alábbiakban felsorolt általános képletű szerves fém-vegyület:





ahol

M és M' jelentése egymástól függetlenül cirkónium-, titán- vagy alumíniumatom,

n és n' az M és M' jelentésében foglalt atom megfelelő vegyértéke,

R₁ jelentése 1-30 szénatomos, előnyösen 1-6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen szénhidrogéncsoport, amely adott esetben egy heteroatomot, így nitrogén-, kén-, oxigén- vagy foszforatomot tartalmaz, előnyösen 1-30 szénatomos, előnyösen 1-6 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport,

R és R' jelentése egymástól függetlenül 1-30 szénatomos, előnyösen 2-20 szénatomos egyenes, elágazó láncú vagy gyűrűs, telített vagy telítetlen szénhidrogéncsoport, amely adott esetben egy heteroatomot, így nitrogén-, foszfor-, kén- vagy oxigénatomot tartalmaz, például egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport, cikloalkilcsoport vagy arilcsoport, ahol

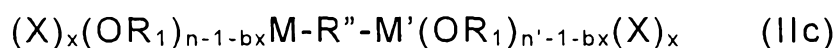
R és R' adott esetben a szerves vagy szilikon polimerrel reagálni képes csoportokkal szubsztituálva van,

és ezen kívül tartalmazhat egy kozmetikai vagy dermatológiai szempontból hatékony csoportot;

R'' jelentése 1-30 szénatomos, egyenes, elágazó szénláncú vagy gyűrűs, telített vagy telítetlen kétértékű szénhidrogéncsoport, amely adott esetben tartalmaz egy

heteroatomot, így nitrogén-, foszfor-, kén- vagy oxigénatomot, például egyenes vagy elágazó láncú alkiléncsoport, cikloalkilén- vagy ariléncsoport, ahol az R" adott esetben a szerves vagy szilikon polimerekkel reagálni képes csoportokkal szubsztituálva van, és tartalmazhat ezen kívül egy kozmetikailag vagy dermatológiailag aktív csoportot;

(2) Egy alábbiakban felsorolt általános képletű komplexszé vagy keláttá alakított szerves fémvegyület:



ahol

M, M', n, n', R₁, R, R' és R" jelentése ugyanaz, mint az (Ia) - (Id) általános képletben,

X jelentése egyfogú ligandum vagy nitrogénatomot, foszforatomot, kénatomot vagy oxigénatomot tartalmazó kelátképző csoport, amely kovalens kötéssel kapcsolódhat egy, (c) reakcióképesé tett szerves polimerrel vagy az említett reakcióképes szilikon polimerrel reagálni képes csoporthoz, és amely tartalmazhat egy kozmetikailag vagy dermatológiailag hatásos csoportot,

x jelenti az X ligandumok számát, és

b jelenti az X ligandum kapcsolódó atomjai számát.

3. A 2. igénypont szerinti anyag, **azzal jellemezve**, hogy R, R' vagy R'' és/vagy az X ligandum jelentésében a (c) reakcióképes szerves polimerrel vagy reakcióképes szilikon polimerrel reagálni képes csoportot az alábbiak közül választjuk: halogénatom, hidroxil-, acil-, karboxil-, észter-, tiol-, alkiltioalkil-, epoxi-, izocianát-, tiocianát-, ureido-, tioureido-, uretán-, imidazol-, morfolino-, pirrolicsoport, kettőskötést tartalmazó csoport, így (met)akril- vagy vinilcsoport, halogénezett csoport, így perfluorozott csoport, hidroxilezett, karboxilezett csoport, foszfon-, foszfonát-, foszfát-, pirofoszfát-, foszfónium-, szulfonát-, amino-, kvaterner ammóniumcsoport, amid, aminosav vagy polipeptid, ecetsav-csoport, acetoacetát-csoport (ACAC), etilacetoacetát-csoport vagy egy az EDTA-ból vagy származékaiból származó csoport.

4. A 2. vagy 3. igénypont szerinti anyag, **azzal jellemezve**, hogy az X egyfogú vagy többfogú ligandumot az alábbiak közül választjuk: kéntartalmú savak, szulfonsavak, foszfonsavak, foszforsavak, karbonsavak, ketonok, β -diketonok, észterek, β -ketoészterek, aminok, β -ketoaminok, aminosavak, előnyösen α - vagy β -hidroxil-aminosavak és származékaik, α - vagy β -hidroxisavak, éterek és poliéterek, iminek, adott esetben hidroxilezett amidok, azovegyületek, tiolok, karbamidok, tioéter-szulfoxidok, tioéter-szulfonok, adott esetben gyűrűs tioéterek, ditioéterek, monoalkoholok vagy poliolok, a dextrin és származékai, tiazolidinek.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti anyag, **azzal jellemezve**, hogy a fém-alkoxidot a következők közül választjuk: a tetra-n-propil-cirkonát, a tetra-izopropil-cirkonát, a titán-tetraizopropoxid és az alumínium-tri-szek-butoxid.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti anyag, **azzal jellemezve**, hogy a fém-alkoxid az anyag összes tömegére vonatkoztatva 0,1-99 %, előnyösen 0,5-80 % koncentrációban van jelen.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti anyag, **azzal jellemezve**, hogy a szerves UV-A napvédő szűrőt a következők közül választjuk:

- dibenzoilmetán-származékok,
- kámfor-származékok,
- benzimidazol-származékok,
- benzoxazol-származékok,
- benzofenon-származékok,
- benzofenoncsoport(ka)t tartalmazó szilán- vagy poliorganosziloxán-származékok,
- antranilátok és
- ezek keveréke.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti anyag, **azzal jellemezve**, hogy a szerves UV-A napvédő szűrőt az alábbiak közül választjuk

- 2-metildibenzoilmetán,
- 4-metildibenzoilmetán,
- 4-izopropildibenzoilmetán,
- 4-terc-butildibenzoilmetán,
- 2,4-dimetildibenzoilmetán,
- 2,5-dimetildibenzoilmetán,
- 4,4'-diizopropildibenzoilmetán,
- 4,4'-dimetoxidibenzoilmetán,
- 4-terc-butyl-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2-metil-5-izopropil-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2-metil-5-terc-butyl-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2,6-dimetil-4-terc-butyl-4'-metoxidibenzoilmetán.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti anyag, **azzal jellemezve**, hogy a szerves UV-A napvédő szűrő a 4-terc-butyl-4'-metoxidibenzoilmetán.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti anyag, **azzal jellemezve**, hogy a szerves UV-A napvédő szűrő az anyag összes tömegére vonatkoztatva 0,1-60 %, előnyösen 0,1-30 % koncentrációban van jelen.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti anyag, **azzal jellemezve**, hogy a reakcióképesé tett szerves vagy szilikon polimer az alábbiak közül választott statisztikus, alternáló vagy ojtott homopolimer vagy ko-polimer:

- (a) alkiloxazolin homopolimerjei és kopolimerjei ;
- (b) met(akrilsav, krotonsav, maleinsav, itakonsav, sztirolszulfonsav, akrilamido-2-metilpropán-szulfonsav, 2-szulfoetil-metakrilát, vinilszulfonsav és/vagy vinilfoszfonsav homopolimerjei és kopolimerjei;
- (c) akrilsav- vagy metakrilsav-észtereinek vagy -amidjainak homopolimerjei és ezek alábbi komonomerekkel alkotott kopolimerjei: telítetlen karbonsavak, szulfonsavak, foszfonsavak, vinil-észterek és -éterek, olefinek, sztirol, szubsztituált sztirolok, fluor- és perfluorolefinek, perfluoralkil-(met)akrilátok, fluorozott vinil-vegyületek és telítetlen organoszilánok, organosziloxánok vagy organopolisziloxánok;
- (d) vinil-alkohol homopolimerjei és kopolimerjei;
- (e) vinil- és/vagy allil- és/vagy metallil-észterek vagy -amidok homopolimerjei és ezek alábbi komonomerekkel alkotott kopolimerjei: telítetlen karbonsavak, szulfonsavak, foszfonsavak, vinil-észterek és -éterek, olefinek, sztirol, szubsztituált sztirolok, fluor- és perfluorolefinek, perfluoralkil-(met)akrilátok, fluorozott vinil-vegyületek és a telítetlen organoszilánok, organosziloxánok vagy organopolisziloxánok);
- (f) poliéterek;
- (g) poliészterek;
- (h) olefinek vagy cikloolefinek homopolimerjei és kopolimerjei;
- (i) poliamidok, poliészteramidok;

(j) poliuretánok és a poliéter, poliészter és/vagy poliorganosziloxán szekvenciákat tartalmazó polikarbamidok;

(k) fluorozott polimerek;

(l) természetes polimerek és módosított természetes polimerek;

(m) poliorganosziloxánok;

(n) poliorganofoszfazének;

(o) poliszilánok, polikarboszilánok vagy poliszilánok; és

(p) az említett polimerek keverékei.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti anyag, **azzal jellemezve, hogy a reakcióképesé tett szerves vagy szilikon polimert a következők közül választjuk:** poli(2-etil-2-oxazolin), vinil-acetát, vinil-4-terc-butilbenzoát és krotonsav terpolimerje (65/25/10), polidimetilsziloxán-diolok, polietilén-glikolok, poli(amilalkohol) és poli(vinil-pirrolidon).

13. A 12. igénypont szerinti anyag, **azzal jellemezve, hogy a reakcióképesé tett szerves vagy szilikon polimer egy polidimetilsziloxán-diol.**

14. Az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti anyag, **azzal jellemezve, hogy a reakcióképesé tett szerves vagy szilikon polimer az anyag összes tömegére vonatkoztatva 0,1 - 99, előnyösen 0,5 - 80 % koncentráci-**

óban van jelen.

15. Az 1-14. igénypontok bármelyike szerinti anyag, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy az oldószer alkohol.

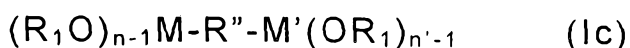
16. A 15. igénypont szerinti anyag, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy az alkohol rövid szénláncú egyenes vagy elágazó láncú alkohol.

17. A 16. igénypont szerinti anyag, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy az alkohol az etanol.

18. Eljárás egy 370 nm-nél kisebb $\lambda_{\max}$ értékkel rendelkező szerves UV-A napvédő szűrő maximális abszorpciós hullámhosszának eltolására a 370-400 nm tartományba, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy a napvédő szűrőhöz egy szolt adunk, amely tartalmaz legalább egy reakcióképes szerves polimert vagy ennek a polimernek egy prekursorát vagy legalább egy reakcióképesé tett szilikon polimert vagy ennek a polimernek egy prekursorát, valamint legalább egy, a cirkónium-, titán- és alumínium-alkoxid közül választott fém-alkoxidot, legalább egy oldószert és a fém-alkoxid részleges és/vagy teljes hidrolíziséhez és kondenzációjához elegendő mennyiségű vizet.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy a fém alkoxidot az alábbiak közül választjuk:

(1) egy alábbiakban felsorolt általános képletű szerves fém-vegyület:



ahol

M és M' jelentése egymástól függetlenül cirkónium-, titán- vagy alumíniumatom,

n és n' az M és M' jelentésében foglalt atom megfelelő vegyértéke,

R₁ jelentése 1-30 szénatomos, előnyösen 1-6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú, telített vagy telítetlen szénhidrogéncsoport, amely adott esetben egy heteroatomot, így nitrogén-, kén-, oxigén- vagy foszforatomot tartalmaz, előnyösen 1-30 szénatomos, előnyösen 1-6 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport,

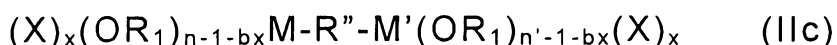
R és R' jelentése egymástól függetlenül 1-30 szénatomos, előnyösen 2-20 szénatomos egyenes, elágazó láncú vagy gyűrűs, telített vagy telítetlen szénhidrogéncsoport, amely adott esetben egy heteroatomot, így nitrogén-, foszfor-, kén- vagy oxigénatomot tartalmaz, például egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport, cikloalkilcsoport vagy arilcsoport, ahol

R és R' adott esetben a szerves vagy szilikon polimerrel

reagálni képes csoportokkal szubsztituálva van,
és ezen kívül tartalmazhat egy kozmetikai vagy dermatológiai szempontból hatékony csoportot

R" jelentése 1-30 szénatomos, egyenes, elágazó szénláncú vagy gyűrűs, telített vagy telítetlen kétértékű szénhidrogéncsoport, amely adott esetben tartalmaz egy heteroatomot, így nitrogén-, foszfor-, kén- vagy oxigénatomot, például egyenes vagy elágazó láncú alkiléncsoport, cikloalkilén- vagy ariléncsoport, ahol az R" adott esetben a szerves vagy szilikon polimerekkel reagálni képes csoportokkal szubsztituálva van, és tartalmazhat ezen kívül egy kozmetikailag vagy dermatológiailag aktív csoportot;

(2) Egy alábbiakban felsorolt általános képletű komplexszé vagy keláttá alakított szerves fémvegyület:



ahol

M, M', n, n', R₁, R, R' és R" jelentése ugyanaz, mint az (Ia) - (Id) általános képletben,

X jelentése egyfogú ligandum vagy nitrogénatomot, foszforatomot, kénatomot vagy oxigénatomot tartalmazó kelátképző csoport, amely kovalens kötéssel kapcsolódhat egy, (c) reakcióképes telt szerves polimerrel vagy az említett reakcióképes szilikon polimer-

rel reagálni képes csoporthoz, és amely tartalmazhat egy kozmetikailag vagy dermatológiailag hatásos csoportot,

x jelenti az X ligandumok számát, és

b jelenti az X ligandum kapcsolódó atomjai számát.

20. A 19. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** R, R' vagy R" és/vagy az X ligandum jelentésében a (c) reakcióképes szerves polimerrel vagy reakcióképes szilikon polimerrel reagálni képes csoportot az alábbiak közül választjuk: halogénatom, hidroxil-, acil-, karboxil-, észter-, tiol-, alkiltioalkil-, epoxi-, izocianát-, tiocianát-, ureido-, tioureido-, uretán-, imidazol-, morfolino-, pirrolicsoport, kettőskötést tartalmazó csoport, így (met)akril- vagy vinilcsoport, halogénezett csoport, így perfluorozott csoport, hidroxilezett, karboxilezett csoport, foszfon-, foszfonát-, foszfát-, pirofoszfát-, foszfónium-, szulfonát-, amino-, kvaterner ammóniumcsoport, amid, aminosav vagy polipeptid, ecetsav-csoport, acetoacetát-csoport (ACAC), etilacetoacetát-csoport vagy egy az EDTA-ból vagy származékaiból származó csoport.

21. A 19. vagy 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** az X egyfogú vagy többfogú ligandumot az alábbiak közül választjuk: kéntartalmú savak, szulfonsavak, foszfonsavak, foszforsavak, karbonsavak, ketonok, β -diketonok, észterek, β -ketoészterek, aminok, β -ketoaminok, aminosavak, előnyösen α - vagy β -

-hidroxi-aminosavak és származékaik, α - vagy β -hidroxisavak, éterek és poliéterek, iminek, adott esetben hidroxilezett amidok, azovegyületek, tiolok, karbamidok, tioéter-szulfoxidok, tioéter-szulfonok, adott esetben gyűrűs tioéterek, ditioéterek, monoalkoholok vagy poliolok, a dextrén és származékai, tiazolidinek.

22. A 18-21. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a fém-alkoxidot az alábbiak közül választjuk: a tetra-n-propil-cirkonát, a tetra-izopropil-cirkonát, a titán-tetraizopropoxid és az alumínium-tri-szek-butoxid.

23. A 18-22. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szerves UV-A napvédő szűrőt a következők közül választjuk:

- dibenzoilmetán-származékok,
- kámfor-származékok,
- benzimidazol-származékok,
- benzoxazol-származékok,
- benzofenon-származékok,
- benzofenoncsoporto(ka)t tartalmazó szilán- vagy poliorganosziloxán-származékok,
- antranilátok és
- ezek keveréke.

24. A 18-23. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szerves UV-A napvédő

szűrőt az alábbiak közül választjuk:

- 2-metildibenzoilmetán,
- 4-metildibenzoilmetán,
- 4-izopropildibenzoilmetán,
- 4-terc-butildibenzoilmetán,
- 2,4-dimetildibenzoilmetán,
- 2,5-dimetildibenzoilmetán,
- 4,4'-diizopropildibenzoilmetán,
- 4,4'-dimetoxidibenzoilmetán,
- 4-terc-butyl-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2-metil-5-izopropil-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2-metil-5-terc-butyl-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetán,
- 2,6-dimetil-4-terc-butyl-4'-metoxidibenzoilmetán.

25. A 18-24. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szerves UV-A napvédő szűrő a 4-terc-butyl-4'-metoxidibenzoilmetán.

26. A 18-25. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakcióképesé tett szerves vagy szilikon polimer az alábbiak közül választott statisztikus, alternáló vagy ojtott homopolimer vagy kopolimer:

- (a) alkiloxazolin homopolimerjei és kopolimerjei ;
- (b) met(akrilsav, krotonsav, maleinsav, itakonsav, sztirolszulfonsav, akrilamido-2-metilpropán-szulfonsav, 2-szulfoetil-metakrilát, vinilszulfonsav és/vagy vinilfoszfonsav)

sav homopolimerjei és kopolimerjei;

(c) akrilsav- vagy metakrilsav-észtereinek vagy -amidjainak homopolimerjei és ezek alábbi komonomerekkel alkotott kopolimerjei: telítetlen karbonsavak, szulfonsavak, foszfonsavak, vinil-észterek és -éterek, olefinek, sztírol, szubsztituált sztírolok, fluor- és perfluorolefinek, perfluoralkil-(met)akrilátok, fluorozott vinil-vegyületek és a telítetlen organoszilánok, organosziloxánok vagy organopolisziloxánok;

(d) vinil-alkoholok homopolimerjei és kopolimerjei;

(e) vinil- és/vagy allil- és/vagy metallil-észterek; vagy -amidok homopolimerjei és ezek alábbi komonomerekkel alkotott kopolimerjei: telítetlen karbonsavak, szulfonsavak, foszfonsavak, vinil-észterek és -éterek, olefinek, sztírol, szubsztituált sztírolok, fluor- és perfluorolefinek, perfluoralkil-(met)akrilátok, fluorozott vinil-vegyületek és a telítetlen organoszilánok, organosziloxánok vagy organopolisziloxánok);

(f) poliéterek;

(g) poliészterek;

(h) olefinek vagy cikloolefinek homopolimerjei és kopolimerjei;

(i) poliamidok, poliészteramidok;

(j) poliuretánok és a poliéter, poliészter és/vagy poliorganosziloxán szekvenciákat tartalmazó polikarbamidok;

(k) fluorozott polimerek;

(l) természetes polimerek és módosított természetes

polimerek;

(m) poliorganosziloxánok;

(n) poliorganofoszfazének;

(o) poliszilánok, polikarboszilánok vagy poliszilazánok; és

(p) az említett polimerek keverékei.

27. A 18-26. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** a reakcióképesé tett szerves vagy szilikon polimert az alábbiak közül választjuk: poli(2-etil-2-oxazolin), vinil-acetát, vinil-4-terc-butilbenzoát és krotonsav terpolimerje (65/25/10), polidimetilsziloxán-diolok, polietilénglikolok, poli(amilalkohol) és poli(vinil-pirrolidon).

28. A 27. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** a reakcióképesé tett szerves vagy szilikon polimer egy polidimetilsziloxán-diol.

29. A 18-28. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** az oldószer egyenes vagy elágazó rövid szénláncú alkohol.

30. A 29. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** az alkohol az etanol.

31. A 18-30. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** a fém-oxidot a napvédő

szűrő hozzáadása előtt összekeverjük a reakcióképesé
tett szerves vagy szilikon polimer oldatával.

32. Kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy kozmetikai és/vagy dermatológiai szempontból elfogadható hordozóban hatékony mennyiségű 1-17. igénypontok bármelyike szerinti anyagot tartalmaz.

33. A 32. igénypont szerinti kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy az anyag szárítással és őrléssel kapott részecskék formájában van.

34. A 32. vagy 33. igénypont szerinti kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy az 1-17. igénypontok bármelyike szerinti anyag hatékony mennyisége a kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény összes tömegére vonatkoztatott 1 és 99 % közötti.

35. A 32-34. igénypontok bármelyike szerinti kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy az 1-17. igénypontok bármelyike szerinti anyag hatékony mennyisége előnyösen a kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény összes tömegére vonatkoztatva előnyösen 5-60 %.

36. A 32-35. igénypontok bármelyike szerinti kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy az 1-17. igénypontok bármelyike szerinti anyagból szárítással és őrléssel kapott részecskék átlagos mérete 0,1 μm és 20 μm közötti.

37. A 36. igénypont szerinti kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy az 1-17. igénypontok bármelyike szerinti anyagból szárítással és őrléssel kapott részecskék átlagos mérete 0,1 μm és 10 μm közötti.

38. A 32-37. igénypontok bármelyike szerinti kozmetikai és/vagy dermatológiai készítmény, **azzal j e l l e m e z v e**, hogy tartalmazhat egy alábbiak közül választott adalékot is: a szerves UV-A napvédő szűrőktől eltérő napvédő szűrő, mesterséges bőrbarnító és/vagy lesülést kiváltó szer, pigment, zsír, szerves oldószer, sűrítőszer, lágyítószer, antioxidáns.

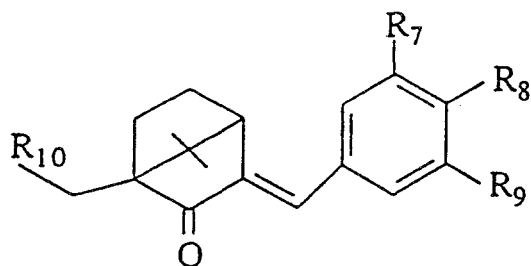
A bejelentő helyett
a meghatalmazott

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

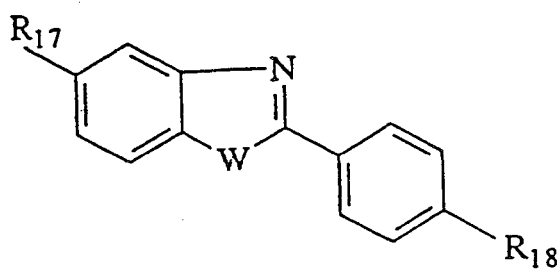

Baranyi Éva
szabadalmi ügyvivő

2 oldal rajt
IT

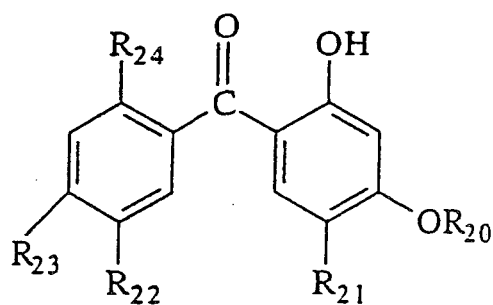
A₂



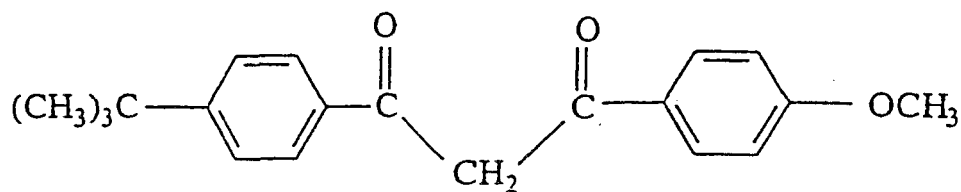
(IV)



(V)



(VI)



(A)

