

A<sub>2</sub>

**Stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók és ilyen kompozíciókat tartalmazó kozmetikai készítmények**

**KIVONAT**

~~A találmány tárgyát stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók és ilyen kompozíciókat tartalmazó kozmetikai készítmények képezik.~~

A találmány szerinti ~~stabilizált alumínium-cirkónium-~~kompozíciók víztartalmú komponenst tartalmaznak, és formálásukhoz az (1:1,2) - (1:5) cirkónium:aminosav tömegaránynak megfelelő mennyiségű vízdoldható aminosavat használnak fel.

A találmány szerinti, a kellemetlen testszag intenzitásának csökkentésére alkalmas kozmetikai készítmények - rúdkészítmények, gélkészítmények, krémkészítmények, permetkészítmények és különböző golyóskészítmények - egy olajos fázist és poláris fázist foglalnak magukban, és a találmány szerinti stabilizált kozmetikai kompozíciók felhasználásával készülnek.

WT

## Stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók és ilyen kompozíciókat tartalmazó kozmetikai készítmények

A találmány tárgyát stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók és ilyen kompozíciókat tartalmazó kozmetikai készítmények képezik.

A találmány alumínium-cirkónium-glicin-sók (ZAG-sók) vizes oldataiban lévő különböző kis molekulatömegű cirkóniumvegyületek és az azokból előállított izzadásgátló kompozíciók stabilizálásával kapcsolatos. A kereskedelmi forgalomban levő ZAG-sók pufferanyagként glicint tartalmaznak, és a bennük levő glicin, valamint cirkónium tömegaránya körülbelül 1:1. Ezzel kapcsolatban azonban meg kell jegyezni, hogy vizes oldatokban - így az izzadásgátló géltermékek vizes fázisában - a cirkónium polimerizálódik, így csökken a hatásossága. A találmány szerinti eljárással növelni lehet ezeknek az oldatoknak a stabilitását. A ZAG-sók vizes oldataiban az idő függvényében jelentős mértékben csökken a cirkónium polimerizálódása, ha a nagyobb molekulatömegű cirkóniumvegyületek képződésének megakadályozása céljából növeljük az aminosav - például a glicin - mennyiségét.

Ismeretes, hogy izzadásgátló sók - például az alumínium-klórhidrex polimer sóknak is nevezett, a leírásban "ACH" rövidítéssel jelölt alumínium-klórhidrex és a leírásban "ZAG", "ZAG-komplexek" vagy "AZG" rövidítéssel jelölt alumínium-cirkónium-glicin-sók - különböző, 100 dalton és 500 000 dalton közötti molekulatömegű (MW) polimer és oligomer vegyületeket tartalmaznak. Klinikai módszerekkel kimutatták, hogy általában minél

kisebb molekulatömegűek a vegyületek, annál nagyobb az izzadáscsökkentő hatásuk. Számos kutatást végeztek azzal a céllal, hogy megállapítsák

(1) hogyan lehet kiválasztani az ACH és a ZAG komponenseket, és milyen tényezők befolyásolják ezeknek az anyagoknak, mint izzadásgátló és szagtalanítókészítményeknek a minőségét; és

(2) hogyan kell kezelni ezeket a komponenseket ahhoz, hogy meg lehessen őrizni a bennük levő kisebb molekulatömegű vegyületfajtaikat.

Ezekhez a kísérletekhez hozzátartozott az analitikai módszerek fejlesztése is. Gyakran alkalmaztak méret szerinti kizárásos kromatográfiás ("SEC") vagy gélpermeációs kromatográfiás ("GPC") módszereket, hogy felvilágosítást kapjanak arra vonatkozóan, milyen az izzadásgátló sók oldataiban a polimereloszlás. A ZAG-ból megfelelő kromatográfiás oszlopokkal a polimerfajta legalább 5 különböző csoportját lehet elkülöníteni a kromatogramban megjelenő 1., 2., 3., 4. és az "5,6" csúcsok alapján. Az 1. csúcs a nagyobb molekulatömegű -  $(120-125) \cdot 10^{-10}$  m-t is meghaladó méretű - cirkóniumvegyületeknek felel meg. A 2. és a 3. csúcs a nagyobb molekulatömegű alumíniumvegyületek jelenlétére utal. A 4. csúcs a kisebb molekulatömegű alumíniumvegyületek (alumíniumtartalmú oligomerek) jelenlétét jelzi, és mind az ACH-sók, mind a ZAG-sók esetében korrelációt mutat a hatásosság fokozódásával. Az "5,6" csúcs a legkisebb molekulatömegű alumíniumvegyületeknek felel meg. Az egyes csúcsokhoz tartozó relatív retenciós idő ("Kd") a kísérleti körülményektől függően változik.

Az ACH és a különböző ZAG típusú hatóanyagok csúcsainak az azonosítására különböző analitikai módszerek találhatók Dr. Allan H. Rosenberg Antiperspirant Actives - Enhanced Efficacy Aluminum-Zirconium-Glycine (AZG) Salts [Izzadásgátló hatóanyagok - az alumínium-cirkónium-glicin-sók (AZG-sók) hatásosságának fokozása] című írásában, amely egy *Fondots, D.C.* szerkesztésében megjelent könyvben található [*Cosmetics and Toiletries Worldwide (A világ kozmetikumai és piperecik-kei)*, Hartfordshire, Egyesült Királyság; Aston Publishing Group, 1993, 252., 254-256. oldalak]. A GPC-módszert alkalmazó Rosenberg négy csúcsot azonosított: AIKd 0,0; 0,24; 0,40; és 0,60. Az aktivált ACH-t dúsított AIKd0,4-tartalmú anyagként azonosította. Rosenberg rámutatott arra, hogy a dúsított AIKd0,4-tartalmú AZG-sók izzadásgátló hatásfoka nem szükségképpen nagyobb, és a klinikai hatásosság előrejelzésében a cirkóniumpolimer-eloszlásnak nagyobb szerepe van, mint az AIKd0,4-ben való feldúsulásnak. Még kedvezőbb, ha a cirkóniumpolimer kisebb molekulatömegű vegyületekből tevődik össze.

A hatásosabb izzadásgátló sók előállítását célzó kísérletekhez hozzátartozott olyan eljárások kifejlesztése is, amelyekkel jobb ACH-típusokat lehetett létrehozni. Így például ACH-oldatokat környezeti nyomáson vagy nagyobb nyomásokon melegítettek, hogy a nagyobb molekulatömegű vegyületek depolimerizálásával olyan vegyületeket hozzanak létre, amelyek a negyedik csúcsnak felelnek meg. Ilyen példákat Gosling és munkatársai közölnek a 4 359 456 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban. Tekintettel arra, hogy ACH-

-oldatokat lehet használni kiindulási anyagként alumínium-cirkónium-glicin-sók (ZAG vagy AZG-sók) előállítására, az ACH-oldatok melegítését alkalmazták már azzal a céllal is, hogy a porlasztva szárítás előtt növeljék a negyedik csúcshoz tartozó oligomerek koncentrációját. Ezzel a módszerrel azonban nem lehet közvetlenül irányítani a cirkóniumvegyületek keletkezését.

A 4 775 528 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban Callaghan és munkatársai olyan, szilárd izzadásgátló kompozíció képződését ismertetik, amelyben az Al:Zr atomarány 6:1 és 1:1 között van, az oldatban lévő izzadásgátló GPC-profilja szerint a negyedik csúcs és a harmadik csúcs aránya legalább 2:1. Ezen a szakirodalmi helyen előírják, hogy a cirkonil-hidrokloridot a szárítási művelet befejezése előtt kell összekeverni az alumínium-hidroxi-klorid-oldattal. A hangsúlyt az alumíniummal kapcsolatos kémiai optimalizálásra helyezik, és nem tesznek említést semmiféle cirkóniummal kapcsolatos kémiai hatásról.

Történt már néhány kísérlet a glicin izzadásgátló sókban való alkalmazására is. Így például a 499 456 sz. európai közrebocsátási iratban (Bristol-Myers Squibb Company) ismertetnek egy ZAG-komplexet, valamint ennek a komplexnek az előállítására alkalmas eljárást, amely szerint cirkónium-hidroxi-kloridot egy kiválasztott, klórtartalmú alumíniumvegyületet valamint aminosav vizes oldatát összekeverik és - adott esetben - a vizes oldatot adott esetben megszáritva vízmentes ZAG-sót állítanak elő.

A 4 435 382 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban Shin és munkatársai alumínium/cirkónium sók glicin-

nel való komplexbe vitelét ismertetik, amelynek az a célja, hogy megváltoztassák ezeknek a sóknak az oldhatóságát, a sókat vízmentes alkoholos vivőanyagokban kevésbé oldhatókká és könnyebben szuszpendálhatókká tegyék.

Az 5 518 714 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban különösen golyós kiszerezésű formák előállításához megfelelő izzadásgátló anyagokat ismertetnek. A leírás szerint az izzadásgátló hatóanyag vízmentes etanolban vagy izopropanolban való feloldódását meg lehet akadályozni bázikus nitrogéntartalmú funkciós csoportot tartalmazó vegyület - például glicin - bekeverésével.

A 4 871 525 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban Giovanniello és munkatársai fokozott izzadásgátló aktivitású alumínium-cirkónium-hidroxi-halogenid-glicinát-komplexet ismertetnek, amelyben a glicint a gélképződés megakadályozása céljából alkalmazzák. A leírás szerint a Zr/glicin arány kisebb, mint 1:1 (lásd 5. oszlop, 36-39. sorok).

Az 5 225 187 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban Carmody olyan eljárást mutat be, amellyel 45 - 50 % szilárdanyag-tartalmú koncentrált alumínium/cirkónium/glicin oldatok állíthatók elő. A leírás szerint a Zr/glicin arány 0,8:1 és 1,2:1 között van (lásd 3. oszlop, 64-66. sorok).

Az 5 589 196 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban Callaghan és munkatársai olyan, cirkónium-hidroxi-kloridból és alumínium-klorid-hidroxidból álló izzadásgátló kompozíciókat ismertetnek, amelyek semleges aminosavat - például glicint - is tartalmazhatnak az 1:1 glicin:cirkonil-hidroxi-klorid aránynak megfelelő mennyiségben.

Az 5 643 558 számú amerikai egyesült államokbeli szabaalmi leírásban Provancal és munkatársai eljárást ismer-  
tetnek többértékű alkoholokban levő, fokozott izzadásgátló ha-  
tású alumínium/cirkónium sók előállítására. Az eljárás szerint  
lúgos glicinát sót lehet a többértékű alkoholhoz hozzáadni a só  
beadagolása előtt az előállított termék pH-jának növelése céljá-  
ból. A cink-glicinát még hozzájárul az alumínium/cirkónium só-  
ban jelenlévő glicinhez.

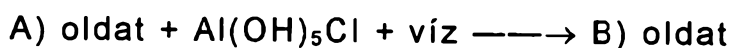
A 0 047 650 sz. európai közrebocsátási iratban (Procter &  
Gamble Company) olyan izzadásgátló kompozíciókat ismerttet-  
nek, amelyeket alumíniumvegyület, cirkóniumvegyület, semleges  
aminosav és szervetlen sav vegyület kombinációját magában  
foglaló, vízoldható, stabil komplex képzésével állítanak elő. A  
komplexben az aminosav kis koncentrációban van jelen.

A 653 203 sz. európai szabadalmi bejelentésben Rosenberg  
és munkatársai eljárást ismerttetnek nagy izzadásgátló aktivitá-  
sú ZAG-sók előállítására. Az említett szakirodalmi hely szerint  
úgy járnak el, hogy a cirkóniumtartalmú kiindulási anyagokhoz  
a környezet hőmérsékletén glicint adagolnak, az említett kom-  
ponensekből keveréket állítanak elő, amelyhez közvetlenül a  
szárítás előtt folyamatosan vagy félig folyamatosan hozzákeve-  
rik az alumínium-klórhidrát kiindulási anyagot.

Javasolták már az AZG egy előre meghatározott időtarta-  
mon belüli porlasztva szárítását is a 4 csúcshoz tartozó vegyü-  
letek kívánt eloszlásának rögzítése céljából. Ezzel kapcsolat-  
ban Rosenberg, A. "New Antiperspirant Salt Technology" (Új  
technológia izzadásgátló sók előállítására) című munkájára  
utalunk [Cosmetics and Toiletries Worldwide (A világ kozmeti-

kumai és piperecikkei), Fondots, D.C. szerkesztésében, Hartfordshire, Egyesült Királyság, Aston Publishing Group, 1993, 214-218. oldalak].

Az előzőekben ismertetett, aktív sók előállítására alkalmas eljárásokhoz rendszerint hozzátartozik a következőkben ismertetett I. reakcióvázlat szerinti módszer alkalmazása:



A glicint legfeljebb az 1:1 Zr/glicin arány eléréséhez szükséges mennyiségben alkalmazzák. A B) oldatot ezután azonnal porlasztva szárítják, hogy az aktív sókat finom por alakjában kapják meg. Ilyen eljárásokkal elő lehet állítani por alakjában kisebb molekulatömegű, cirkóniumtartalmú polimervegyületeket tartalmazó ZAG-sókat, de a kis molekulatömegű, cirkóniumtartalmú polimer vegyületek hosszabb ideig való tárolása nagy koncentrációjú (az oldat teljes tömegére számítva több mint 10 %-os, például 10 - 50 %-os) vizes oldatokban továbbra is megoldatlan probléma.

A találmány kidolgozásakor tehát az volt a célunk, hogy vizes ZAG-oldatokban olyan módon stabilizáljunk kis molekulatömegű cirkónium vegyületeket, hogy kevesebb nagyobb molekulatömegű cirkóniumvegyület képződjék. Célul tűztük ki fokozott stabilitású alumínium-cirkónium-glicin-oldatok előállítását is olyan mennyiségű aminosav - például glicin - adagolásával, amely meghaladja az 1:1 Zr:aminosav arány eléréséhez szükséges mennyiséget. Az is célunk volt továbbá a találmány kidolgo-

zásakor, hogy olyan alumínium-cirkónium-glicin-oldatot fejlesszünk ki, amelyből fokozottan hatásos és nagyobb tárolási idejű kozmetikai termékek formálhatók. Egy másik célunk az volt a találmány kidolgozásakor, hogy olyan eljárást fejlesszünk ki, amellyel izzadásgátló és/vagy szagtalanítókompozíciókban hatásosabb, azonnali porlasztva szárítási műveletet nem igénylő alumínium-cirkónium-glicin-oldatokat lehet előállítani. Még további célunk az volt a találmány kidolgozásakor, hogy javított módszert dolgozzunk ki a vizes oldatokban - mindenekelett ZAG-sók vizes oldataiban - jelenlévő cirkóniumvegyületek azonosítására. Ezek és a találmánnyal kapcsolatos más célkitűzések a leírás további része alapján válnak teljesen érthetővé.

#### **A találmány rövid ismertetése**

A találmány alumínium/cirkónium alapú sók vizes oldatainak meghatározott cirkónium:aminosav aránynak megfelelő mennyiségű aminosavval - mindenekelett glicinnel - vagy aminosavakat tartalmazó eleggyel való stabilizálására vonatkozik. A vizes oldatot - például vízzel - tovább lehet hígítani. Így meg lehet őrizni a stabilitást, vagyis bizonyos idő eltelte után megállapítható, hogy a hígított oldatban kisebb mértékben polimerizálódtak a kis molekulatömegű cirkónium vegyületek. A ZAG-oldat előállítása során az aminosavat hozzá lehet adni olyan vizes oldathoz is, amely cirkónium komponenst - például  $ZrOCl_2$ -t és/vagy  $ZrO(OH)Cl$ -t - tartalmaz ACH-val összekeverve, amely önmagában véve fokozza a kisebb molekulatömegű alumíniumvegyületek koncentrációját. A hatóanyagot magát tartalmazó oldatok vagy a találmány szerint előállított kozmetikai kompozíciók esetében a Zr:glicin tömegarányok végül is minden esetben

1:1,2 és 1:5, főleg 1:2 és 1:4, a legtöbb esetben pedig 1:2 és 1:3 között vannak. A kis molekulatömegű cirkóniumvegyületek polimerizálódásának nagyobb mennyiségű aminosavval vagy aminosaveleggyel való visszaszorításával megőrizzük az izzadásgátló sók hatásosságát. Ezen túlmenően fokozni lehet a ZAG-oldatokat tartalmazó izzadásgátló termékek raktározhatósági időtartamát és hatásosságát is.

### **Az ábrák ismertetése**

Az 1. ábrán egy meghatározott ZAG-ot, a Summit Research Labs (Somerset, New Jersey, USA) Q5-7167 AAZG termékét tartalmazó oldatok GPC-görbéin láthatók. Az (a) kromatogram a friss ZAG-oldat GPC-görbéjét mutatja. A (b) kromatogramon ugyanannak a mintának a görbéje látható a környezet hőmérsékletén végzett 1 hónapos öregítés után.

A 2. ábrán egy ZAG-oldat, a Reheis Inc. (Berkely Heights, New Jersey, USA), Rezal 36-G terméke GPC-kromatogramját mutatjuk be.

A 3. ábrán a 2. ábrával kapcsolatban ismertetett ZAG (Rezal 36-G) GPC-görbéje látható a GPC-oszlopról való eluálása után.

A 4. ábrán a 2. ábrával kapcsolatban ismertetett ZAG-oldatokra vonatkozóan GPC-görbéket mutatunk be. Az (a) kromatogramon a friss ZAG-oldat GPC-profilja látható. A (b) kromatogramon a környezet hőmérsékletén 3 hónapig végzett öregítés után felvett görbét mutatjuk be.

Az 5. ábrán egy meghatározott ZAG, a Reheis Inc. (Berkely Heights, New Jersey, USA) AZP-902 termékének oldataira vonatkozó GPC-görbék láthatók. Az (a) kromatogramon a friss ol-

dat görbéje látható. A (b) kromatogram a mintának a környezet hőmérsékletén 30 napig tartó öregítése után felvett görbét ábrázolja. A (c) kromatogram a mintának a környezet hőmérsékletén a Zr:glicin = 1:2 arálynak megfelelő mennyiségű, utólagosan beadagolt glicin jelenlétében 30 napig tartó öregítése után felvett görbét ábrázolja.

A 6. ábrán az 1. ábrával kapcsolatban ismertetett típusú ZAG-oldatokra vonatkozó görbéket mutatunk be. Az (a) kromatogramon a ZAG friss oldatának GPC-görbéje látható. A (b) kromatogramon a mintának a környezet hőmérsékletén 30 napig tartó öregítés után felvett görbéje tanulmányozható. A (c) kromatogram a mintának a környezet hőmérsékletén a Zr:glicin = 1:2 arálynak megfelelő mennyiségű, utólagosan beadagolt glicin jelenlétében 30 napig tartó öregítése után felvett görbét ábrázolja.

### **A találmány részletes ismertetése**

A találmány alumínium-cirkónium-sók (például alumínium-cirkónium-lítium-sók) (ZAG) vizes oldatainak és a belőlük előállított, cirkóniumot és aminosavat 1:1,2 és 1:5, még jellemzőbb esetben 1:2 és 1:4, mindenekelőtt 1:2 és 1:3 közötti tömegarányban tartalmazó kozmetikai készítmények stabilizálására alkalmas eljárásra vonatkozik. A találmány tárgyát képezik az ezzel az eljárással előállított oldatok és kozmetikai készítmények is. Az eljárás szerint a cirkóniumtartalmú vizes oldatokat legalább egy aminosavval adalékoljuk, amelyet az oldat elkészítése előtt vagy után alkalmazunk.

A "stabilizált" minősítés azt jelenti, hogy a további aminosav hozzáadásával készült kompozícióban a szobahőmérsékle-

ten legalább 30 napig végzett öregítés után végrehajtott GPC-vizsgálat szerint körülbelül ugyanolyan mennyiségben vannak jelen a kisebb molekulatömegű cirkóniumvegyületek, mint a kiindulási mintában.

A találmány keretében felhasználható alumínium-cirkónium bázisú sók magukban foglalják az általánosan izzadásgátló hatóanyagoknak tekintett, cirkóniumtartalmú sókat. Korlátozási szándék nélkül megemlítjük, hogy ezek közé a sók közé tartoznak például a következők: cirkónium-hidroxi-klorid, alumínium-cirkónium-glicin-komplexek (például az alumínium-cirkónium-triklórhidrex-gli, az alumínium-cirkónium-pentaklórhidrex-gli, az alumínium-cirkónium-tetraklórhidrex-gli és az alumínium-cirkónium-oktaklórhidrex-gli). Az alumínium-cirkónium-tri-, -tetra- és -penta-klórhidrát-glicin-komplexek az alumínium-cirkónium-tri-, -tetra- vagy -penta-klórhidrát és a glicin olyan koordinációs komplexei, amelyekben néhány, a szénhez szokásos módon koordinálódott víz molekulát glicin molekulák szorítottak ki. Még részletesebben kifejtve, izzadásgátló aktív fémsóként lehet például alkalmazni a kisebb molekulatömegű alumíniumvegyületeket nagyobb koncentrációban tartalmazó alumínium-cirkónium-tetraklórhidrex-glit - így például a Reheis Inc. (Berkely Heights, New Jersey, USA) által előállított, és Reach AZP-908-t és Reach 902-t, amelyek az alumínium-cirkónium-tetraklórhidrát és a glicin olyan koordinációs komplexei, amelyekben néhány, szokásos esetben a fématomhoz koordinálódott víz molekulát glicin molekulák szorítottak ki -, valamint Q5-7167 AAZG-t, amelyet a Summit Research Labs (Somerset, New Jersey, USA) gyárt. A szokásos, kisebb molekulatömegű alumíniumvegyülete-

ket nem megnövelt koncentrációban tartalmazó sókra példaként a Reheis Inc. (Berkeley Heights, New Jersey, USA) Rezal 36-G termékét említjük meg, amely tetra-ZAG-só.

Ezekre a sókra még jellegzetesebb példák a következők:

Alumínium-cirkónium-tetraklórhidrex

Reach AZP-701, Reach AZP-902, Reach AZP-908, Reach AZP-255, Reach AZP-855, Rezal-36, Westchlor ZR 35B, Summit AZG-368, Summit AZG-369, Summit AZG-370, Summit Q5-7155 A AZG és Summit Q5-7167 AAZG.

Alumínium-cirkónium-triklórhidrex

Reach AZZ-902, Reach AZZ-855, Reach AZZ-90, Rezal-33, Westchlor ZR 30B, Westchlor ZR 58B, Westchlor ZR 60B, Summit Q5-7160 AZAG és Summit AZG5-7164.

Alumínium-cirkónium-oktakilórhidrex

Reach AZO-902, Reach AZO-908 és Westchlor ZR82B.

Alumínium-cirkónium-pentakilórhidrex

Rezal-67 és Westchlor ZR 80B.

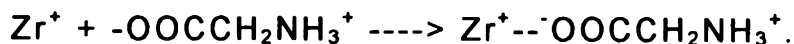
A példaként felsorolt sókon kívül más ekvivalens sók is beletartoznak a találmányi gondolat körébe és az igényelt oldalmi körbe.

Bár az alábbiakban az izzadásgátló sókra már megadtunk különböző koncentrációtartományokat, meg kell jegyezni, hogy az izzadásgátló termékek közé nem sorolt szagtalanítótermékek szagtalanító aktivitásának fokozása céljából kisebb mennyiségeket lehet alkalmazni.

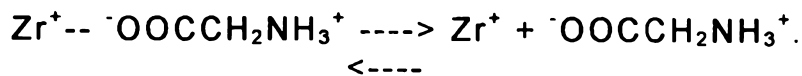
Az alumínium/cirkónium sókhoz a leírásban ismertetett mennyiségi arányoknak megfelelően adagolható alkalmas aminosavakra példaként megemlítjük a glicint, az alanint, a treonint

és a leucint, mindenekelőtt a glicint. Célszerű vízoldható aminosavakat alkalmazni. Aminosavakból álló elegyek szintén felhasználhatók. Az oldatokban és a belőlük készült termékekben nagyobb a kis molekulatömegű cirkóniumvegyületek vizes közegben mutatott stabilitása, így ezek a termékek, valamint a belőlük készült szagtalanító- és izzadásgátló szerek megőrzik hatásosságukat, és nagyobb lesz a tárolhatósági időtartamuk.

Ismeretes, hogy a glicin vizes oldatban megakadályozza az Al-Zr-sók gélesedését (653 203 sz. európai szabadalmi bejelentés), ugyanakkor pufferanyagként is működve 3 körül tartja a pH-értéket és így gátolja a bőrirritációt. A glicin cirkóniummal komplexet alkot:



A cirkónium vizes oldatban csak körülbelül 50-70 % glicint köt meg, míg por formájában 100 %-ot. Egy tipikus ZAG vizes oldatában tehát a cirkónium/glicin kölcsönhatást a következő egyensúlyi reakcióval lehet szemléltetni:



Feltételezzük, hogy aminosav - például glicin vagy más vízoldható aminosav - pótlólagos hozzáadásával az egyensúly balra tolódik. Úgy gondoljuk, hogy az aminosavak a cirkónium komplexbe vitelével késleltetik a szabad cirkónium nagyobb molekulatömegű (és nemkívánatos) vegyületekké való polimerizálódását.

Bár a cirkónium:aminosav arányokra már megadtunk jellemző tartományokat, meg kell jegyeznünk, hogy egy adott ZAG és

aminosav esetében ajánlatos az adott egyedi kombinációra optimalizálni az említett arányt.

Azt is meg kell említenünk, hogy a bejelentésben szereplő polimerek molekulatömegei nem konkrét értékek, hanem tömeg szerinti átlagos értékek.

A ZAG-sók előállítására alkalmazott hagyományos eljárás szerint az alumíniumkomponenst - például az ACH-t - a cirkóniumkomponenssel - például a  $ZrOCl_2$ -dal és/vagy a  $ZrO(OH)Cl$ -dal - és glicinnel melegítés közben egy lépésben reagáltatják, majd porlasztva szárítást követően por alakban kapják meg a ZAG-sót. Ez az eljárás trisz-, tetra-, penta- és okta-ZAG-sók előállítására alkalmazható. A glicin/cirkónium "mólarány" 1 és 3 között van. Meg kell azonban jegyezni, hogy ez az eljárás megnöveli a nagy molekulatömegű, csökkent hatásosságú cirkóniumpolimerek koncentrációját.

Ezt az alaplódszert a 653 203 sz. európai szabadalmi bejelentés szerint továbbfejlesztették, hogy hatásosabb ZAG-sókat állítsanak elő. A továbbfejlesztett eljárást úgy hajtják végre, hogy cirkóniumvegyületeket vizes közegben glicinnel elegyítenek, majd az így kapott elegyhez alumíniumsót kevernek. Az eljárás során nem közölnek hőenergiát. Az eljárás végén kapott elegy porlasztva szárításával por alakban kapják meg a ZAG-sót. Vizes oldatban azonban még ennek a módszernek az alkalmazásakor is végbemegy cirkóniumpolimerizáció [lásd 1. ábra, (a) és (b) kromatogram].

A találmány tárgyát képező eljárás szerint alumínium/cirkónium kompozíciót vagy abból készült oldatot annyi aminosavval vagy aminosaveleggyel adalékolunk, amely elegendő

ahhoz, hogy az alumínium/cirkónium kompozícióban az aminosav hozzáadása után a cirkónium:aminosav arány 1:1,2 és 1:5, még jellemzőbb esetben 1:2 és 1:4, elsősorban pedig 1:2 és 1:3 között legyen. Az aminosavat - célszerűen a glicint - szilárd anyag formájában közvetlenül hozzáadhatjuk az oldatban lévő ZAG-hoz. Ezt az eljárást többféle módon valósíthatjuk meg. Például desztillált víz felhasználásával 40 %-os ZAG-oldatot készíthetünk (40,0 g ZAG + 60,0 g víz). A glicint por alakban a környezet hőmérsékletén végzett 1-2 perces keverés közben közvetlenül hozzáadhatjuk ehhez az oldathoz. A leírás következő fejezeteiben speciális példákat ismertetünk.

Úgy is eljárhatunk, hogy a glicint közvetlenül a ZAG gyártásakor adagoljuk be. Így például valamilyen cirkóniumkomponenst - például cirkónium-oxi-kloridot ( $ZrOCl_2$ ) és/vagy cirkónium-hidroxi-kloridot [ $ZrO(OH)Cl$ ] - vizes oldatban összekeverhetünk ACH-val. A glicint por alakban ezután a korábban említett mennyiségben hozzá lehet adni majd az oldathoz. Ennél az eljárásnál el lehet tekinteni a porlasztva szárítási művelet alkalmazásától.

### **Analitikai módszerek**

GPC-ICP alkalmazható annak a kérdésnek az eldöntésére, hogy az oszlopról a cirkóniumvegyületek és az alumíniumvegyületek hasonló retenciós idővel együttesen vagy eltérő retenciós idővel külön-külön eluálódnak-e. Az ICP egységet közvetlenül a GPC-egységhez mint detektorhoz csatlakoztatjuk, így a GPC-oszloppal elválasztott oligomerfrakciókban on-line tudjuk meghatározni az Al, Zr és más elemek mennyiségét. Az ICP-egység detektora 175 nm és 800 nm közötti hullámhosszú-

ságon működő szimultán töltésindukciós készülék (CID). A GPC-oszlopról távozó eluátumot elemezzük és az alumíniumra valamint a cirkóniumra vonatkozó adatpontokat körülbelül 6 másodpercenként feljegyezzük. Az összegyűjtött adatpontokat a retenciós idő függvényében ábrázolva minden egyes elemre külön kromatogramot készítünk. Az egyes csúcs alatti területek nagysága képviseli az adott elem relatív koncentrációját.

A cirkóniumot és alumíniumot tartalmazó vizes oldatokban - mindenekeelőtt ZAG-oldatokban - GPC és ICP kombinálásával megvalósított eljárással lehet a cirkónium- és alumíniumtartalmat, valamint a cirkónium- és alumíniumvegyületeket azonosítani és ellenőrizni. Ez a módszer alkalmas annak a kérdésnek az eldöntésére is, hogy a cirkónium- és alumíniumvegyületek hasonló retenciós idővel együttesen vagy eltérő retenciós idővel külön-külön eluálódnak-e az oszlopról. Az egyik módszer szerint a GPC-oszlop a vegyületeket molekulaméret szerint választja el, az oszlop kimeneti nyílásához csatlakoztatott törésmutató-detektor (RI-detektor) segítségével. A GPC-ből származó eluátumfrakciókat ezután az egyes frakciók ICP-elemzésével értékeljük ki. Egy másik módszer szerint - amelyet a leírás néhány, az alábbiakban ismertetésre kerülő példájában is alkalmazunk - a GPC-t közvetlenül az ICP-hez csatlakoztatjuk. Az oszlopon áthaladó eluátumfrakciókat közvetlenül vezetjük az ICP-egységhez, amelyet ebben az esetben detektorként használunk. Adatpontokat veszünk fel: például 6 másodpercenként egy adatpontot. Az egyik vagy a másik módszerrel kapott adatokat ábrázolhatjuk, és a kis molekulatömegű cirkóniumvegyületek jelenlétét figyelemmel kísérhetjük.

A találmány szerinti stabilizált ZAG-anyagok felhasználásával bármilyen, a vizes fázisban ZAG-sókat tartalmazó izzadásgátló és/vagy szagtalanítótermék (egy névvel megjelölve "hónaljkezelő termék" vagy "a kellemetlen szag intenzitását csökkentő termék"). Ezek közé a termékek közé sorolhatók a vízkomponenst tartalmazó kisserelési formák, így a rúdkészítmények, a gélek, a lágy szilárd anyagok és a krémek. Példaként megemlíjtük, hogy a találmány szerinti izzadásgátló kompozíciók a kompozíció teljes tömegére vonatkoztatva 10 - 30 % izzadásgátló hatóanyagot tartalmazhatnak.

A találmány szerinti kompozíciók adott esetben magukban foglalhatnak más, az izzadásgátló rúdkészítményekbe szokásosan bekevert komponenseket, így - minden korlátozási szándék nélkül felsorolva - adalékként alkalmazott bőrpuhító szereket, ragadósságot megszüntető anyagokat, illatanyagokat (aromaanyagokat), baktériumellenes szereket, fungisztikumokat, pigmenteket (például zavarosítóanyagokat), festékeket, színezőanyagokat, ultraibolya sugarakat abszorbeáló szereket (napfényszűrő anyagokat) és rovarriasztó szereket. Korlátozási szándék nélkül, példaként megemlíjtük, hogy a kozmetikai készítményekben általában alkalmazott illatanyagokat kívánt esetben felhasználhatjuk a találmány szerinti kompozíciókban is, a kompozíció össztömegére vonatkoztatva rendszerint legfeljebb körülbelül 2 %, például körülbelül 0,5 - 2 % mennyiségben.

A találmány keretében baktériumellenes szerként lehet például alkalmazni triklozánt, benzetónium-kloridot, cink-fenolszulfonátot és triklokarbánt. A találmány szerinti kompozí-

ciók a kompozíciók össztömegére számítva rendszerint legfeljebb körülbelül 2 %, célszerűen körülbelül 0,1 - 1,5 % mennyiségben tartalmazhatnak baktériumellenes szereket.

A találmány szerinti kompozíciók felhasználásával előállítható rúdkészítményekre vonatkozó formálási példák magukban foglalják a megfelelő komponensek hagyományos módszerekkel való elegyítését. Az alábbiakban megadott százalékok a kompozíció össztömegére vonatkoztatott tömegszázalékok.

### **A) Izzadásgátló rúdkészítmény**

#### **Olajos fázis**

1. 0,5 - 8,0 % - célszerűen 2 - 6 % - sziloxán-poliamid gélképző szer, például az 1997. augusztus 1-jén benyújtott, 08/904 709 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésben ismertetett szerek valamelyike (ennek a szabadalmi bejelentésnek a teljes szövegét a találmány ismertetését kiegészítő referenciaanyagnak tekintjük).

2. 20 - 60 % - célszerűen 20 - 60 % - szilikonfolyadék, amely D4, D5 vagy D6 ciklometikon, illetve ezekből a ciklometikonokból készíthető elegy lehet (a D után következő szám a gyűrűben levő sziloxánegységek számát jelöli).

3. 0 - 20 % - célszerűen 7 - 15 % - mennyiségű, a nem-illékony bőrpuhító szerek közül kiválasztott legalább egy kozmetikai komponens, például 8 - 22 szénatomos zsíralkohol(ok), 12 - 36 szénatomos zsírsav-észter(ek), (8-18 szénatomos alkil)-benzoát(ok) és lineáris polisziloxán(ok).

4. 0 - 10 % - célszerűen 3 - 7 % - mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok (például cetil-trimetil-ammónium-klorid), a nemionos felületaktív anyagok (például polysorbate 20), az ani-

onos felületaktív anyagok (például nátrium-lauril-szulfát), az amfoter felületaktív anyagok (például kókuszamido-propil-hidroxi-szulfain), a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag.

5. 0 - 3 % - célszerűen 1 - 2 % - aromaanyag.

#### **Poláris fázis**

6. 5 - 40 % - célszerűen 15 - 25 % - víz és/vagy vízzel elegyedő oldószerek.

7. 1,5 - 20 % - célszerűen 3 - 15 % - aminosav (célszerűen glicin) vagy aminosavelegy.

8. 10 - 25 % - célszerűen 15 - 25 % - ZAG-komplex.

9. 0 - 5 % - célszerűen 1 - 2 % - mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok (például cetil-trimetil-ammónium-klorid), a nemionos felületaktív anyagok (például polysorbate 20), az anionos felületaktív anyagok (például nátrium-lauril-szulfát), az amfoter felületaktív anyagok (például kókuszamido-propil-hidroxi-szulfain), a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag.

### **B) Izzadásgátló rúdkészítmény**

#### **Olajos fázis**

1. 20 - 60 % - célszerűen 25 - 40 % - mennyiségű, a 2 - 8 szénatomos többértékű alkoholok (mindenekelőtt a kétértékű alkoholok), a 8 - 22 szénatomos telítetlen zsíralkoholok és az elágazó vagy egyenes szénláncú, 8 - 22 szénatomos zsíralkoholok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható oldószer.

2. 0 - 10 % - célszerűen 4 - 9 % - mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok (például cetil-trimetil-ammónium-klorid), a nemionos felületaktív anyagok (például polysorbate 20), az anionos felületaktív anyagok (például nátrium-lauril-szulfát), az amfoter felületaktív anyagok (például kókuszamido-propil-hidroxil-szulfain), a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag.

3. 0 - 3 % - célszerűen 1 - 2 % - aromaanyag.

4. 5 - 25 % - célszerűen 10 - 20 % - mennyiségű, az 5 505 209 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésben ismertetett, poliamid alapú lenolajsavdimer (ennek a szabadalmi leírásnak a teljes szövegét a találmány ismertetését célzó kiegészítő referenciaanyagnak tekintjük).

#### **Poláris fázis**

5. 5 - 40 % - célszerűen 15 - 25 % - mennyiségű víz és/vagy egy vagy több vízzel elegyedő oldószer;

6. 1,5 - 20 % - célszerűen 3 - 15 % - aminosav (célszerűen glicin) vagy aminosavelegy.

7. 10 - 25 % - célszerűen 15 - 25 % - ZAG-komplex.

8. 0 - 5 % - célszerűen 1 - 2 % - mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok (például cetil-trimetil-ammónium-klorid), a nemionos felületaktív anyagok (például polysorbate 20), az anionos felületaktív anyagok (például nátrium-lauril-szulfát), az amfoter felületaktív anyagok (például kókuszamido-propil-hidroxil-szulfain), a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag.

A találmány szerinti kompozíciók felhasználásával előállítható gélkészítmények példái közé tartozik az az átlátszó izzadásgátló gél, amelyet a következő komponensek elegyítésével állítunk elő:

**Olajos fázis**

1. 5 - 20 % - célszerűen 7 - 12 % - ciklometikon.
2. 0,5 - 2 % - célszerűen 0,8 - 1,5 % - dimetikon társpoliol.
3. 5 - 20 % - célszerűen 7 - 12 % - lineáris szilikon (például dimetikon).

**Poláris fázis**

4. 25 - 60 % - célszerűen 30 - 45 % - víz.
5. 5 - 40 % - célszerűen 7 - 30 % - mennyiségű, egy vagy több vízzel elegyedő oldószer.
6. 1,5 - 20 % - célszerűen 3 - 15 % - aminosav (célszerűen glicin) vagy aminosavelegy.
7. 10 - 25 % - célszerűen 15 - 23 % - ZAG-komplex.
8. 0 - 2 % - célszerűen 0,5 - 1 % - mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok (például cetil-trimetil-ammónium-klorid), a nemionos felületaktív anyagok (például polysorbate 20), az anionos felületaktív anyagok (például nátrium-lauril-szulfát), az amfoter felületaktív anyagok (például kókuszamido-propil-hidroxi-szulfain), a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag.

A találmány szerinti kompozíciók felhasználásával előállítható krémkészítmények példái közé tartozik az a krém, amelyet a következő komponensek elegyítésével állítunk elő:

## **Krém**

### **Olajos fázis**

1. 2 - 10 % - célszerűen 3 - 6 % - ciklometikon.
2. 0,1 - 3 % - célszerűen 0,4 - 1,0 % - mennyiségű egy vagy több triglicerid, például mono-, di- vagy triglicerid vagy ezekből a gliceridekből előállítható elegy (például glicerín-monosztearát).
3. 4 - 15 % - célszerűen 8 - 12 % - mennyiségű, egy vagy több, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag/emulgeálószer, például a kationos felületaktív anyagok (például cetil-trimetil-ammónium-klorid), a nemionos felületaktív anyagok (például polysorbate 20), az anionos felületaktív anyagok (például nátrium-lauril-szulfát), az amfoter felületaktív anyagok (például kókuszamido-propil-hidroxi-szulfain), a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott felületaktív anyag.
4. 3 - 8 % - célszerűen 3,5 - 6,5 % - 8 - 22 szénatomos zsíralkohol.

### **Poláris fázis**

5. 40 - 89 % - célszerűen 50 - 70 % - víz.
6. 1,5 - 20 % - célszerűen 3 - 15 % - aminosav (célszerűen glicin).
7. 10 - 20 % - célszerűen 15 - 25 % - ZAG-komplex.

A találmány szerinti kompozíciók felhasználásával előállítható permetezhető készítmények közé tartoznak például azok a víz bázisú pumpás "spray" készítmények, amelyeket a következő komponensek elegyítésével készítenk:

### **Permet**

1. 35 - 87 % - célszerűen 53 - 75 % - víz.
2. 3 - 7 célszerűen - célszerűen 4 - 5 % - vízoldható bőrpuhító szer.
3. 0,5 - 3 % - célszerűen 1 - 2 % - mennyiségű kationos felületaktív anyagok (például cetil-trimetil-ammónium-klorid), a nemionos felületaktív anyagok (például polysorbate 20), az anionos felületaktív anyagok (például nátrium-lauril-szulfát), az amfoter felületaktív anyagok (például kókuszamido-propil-hidroxi-szulfain), a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag.
4. 10 - 25 % - célszerűen 15 - 25 % - ZAG.
5. 1,5 - 20 % - célszerűen 3 - 15 % - aminosav (célszerűen glicin) vagy aminosavelegy.

A találmány szerinti kompozíciók felhasználásával előállítható, vízbázisú golyós készítmények példái közé tartozik az a kompozíció, amely a következő komponensek elegyítésével készíthető el:

### **Golyós készítmény**

1. - 27 - 89 % - célszerűen 45 - 70 % - víz.
2. 0,5 - 3 % - célszerűen 1 - 2 % - magnézium-alumínium-szilikát.
3. 0,5 - 10 % - célszerűen 3 - 7 % - mennyiségű kationos felületaktív anyagok (például cetil-trimetil-ammónium-klorid), a nemionos felületaktív anyagok (például polysorbate 20), az anionos felületaktív anyagok (például nátrium-lauril-szulfát), az amfoter felületaktív anyagok (például kókuszamido-propil-hid-

roxi-szulfain), a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag.

4. 0 - 5 % - célszerűen 1 - 2 % - mennyiségű, egy vagy több vízzel elegyedő oldószer.

5. 10 - 25 % - célszerűen 15 - 25 % - ZAG.

6. 1,5 - 20 % - célszerűen 3 - 15 % - aminosav (célszerűen glicin) vagy aminosavelegy.

A "víz-a-szilikonban" izzadásgátló golyós készítmények példái közé tartozik az a kompozíció, amely a következő komponensek elegyítésével állítható elő:

#### **Olajos fázis**

1. 20 - 25 % - célszerűen 25 - 35 % - ciklometikon.

2. 0,5 - 2 % - célszerűen 0,8 - 1,5 % - dimetikon társpoliol.

#### **Poláris fázis**

3. 30 - 50 % - célszerűen 38 - 45 % - víz.

4. 5 - 40 % - célszerűen 15 - 25 % - mennyiségű, egy vagy több vízzel elegyedő oldószer.

5. 1,5 - 20 % - célszerűen 3 - 15 % - aminosav (célszerűen glicin) vagy aminosavelegy.

6. 10 - 25 % - célszerűen 15 - 25 % - ZAG-komplex.

7. 0 - 2 % - célszerűen 0,5 - 1 % - mennyiségű kationos felületaktív anyagok (például cetil-trimetil-ammónium-klorid), a nemionos felületaktív anyagok (például polysorbate 20), az anionos felületaktív anyagok (például nátrium-lauril-szulfát), az amfoter felületaktív anyagok (például kókuszamido-propil-hidroxi-szulfain), a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok

közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag.

## **PÉLDÁK**

A következő példákat a találmány szemléltetése céljából közöljük. Ezek a példák semmilyen vonatkozásban nem korlátozzák a találmányt. Más értelmű utalás hiányában a tudományos (azon belül a kémiai) szakkifejezéseket és rövidítéseket a bejelentés teljes szövegében a szokásos és rendszerint alkalmazott értelemben használjuk. A hőmérsékleteket Celsius fokban adjuk meg. Az "AP" rövidítés izzadásgátló hatóanyagot, a "gli" rövidítés glicint jelent. Más értelmű utalás hiányában a példákban és a bejelentés más helyein szereplő valamennyi százalék a kompozíció 100 %-nak vett össztömegére vonatkoztatott tömeg%.

### **1. példa**

#### **Analitikai módszer az 1. csúcshoz tartozó cirkóniumvegyületek vizsgálatához**

A Reheis Inc. (Berkeley Heights, New Jersey, USA) cég Rezal 36-G termékének és desztillált víznek a felhasználásával olyan 52 %-os ZAG-sóoldatot készítettünk, amelyben a cirkónium és a glicin tömegaránya körülbelül 1:1. Úgy jártunk el, hogy 48,0 g vizet a környezet hőmérsékletén keverés közben körülbelül 5 perc alatt hozzáadtunk 52,0 g ZAG-sóhoz. Az így kapott oldatot a GPC-analízishez további víz hozzáadásával (19,23 g 50 %-os oldat + 80,77 g víz) 10 %-osra hígítottuk. A kromatogramot a következő paraméterekkel vettük fel: Waters® 600 analitikai szivattyú és szabályozó műszer, Rheodyne® 7725I injektor, Protein-Pak® 125 (Waters) oszlop, Waters 410 diffe-

renciális refraktométer detektor, 5,56 mM salétromsav mozgófázis, 0,70 ml/min térfogatsebesség, és 2,0 µl befecskendezett térfogat. Az adatokat a Waters® millennium 2.1 szoftver (Waters Corporation, Milford, Massachusetts, USA) alkalmazásával elemeztük. A GPC-t a Thermal-Jarrel-Ash, Inc., (Franklin, Massachusetts, USA) cégtől beszerzett GPC-egységhez csatlakoztattuk, hogy megtudjuk az oszlopról az alumíniumvegyületek hasonló retenciós időikkel együtt vagy különböző retenciós időikkel külön-külön eluálódnak-e. Az ICP-egységet a detektorként alkalmazott GPC-egységhez csatlakoztatjuk, hogy a GPC-oszloppal elválasztott oligomer frakciókban on-line meghatározhassuk az Al, a Zr és más elemek mennyiségét. A GPC-oszlopról távozó eluátumban 6 másodpercenként határozuk meg az alumínium és a cirkónium mennyiségét. Az ICP-detektor 175 - 800 nm hullámhosszúságon működő, szimultán töltésindukciós készülék (CID). Az adatpontokat a retenciós idő függvényében ábrázolva minden egyes elemre vonatkozóan külön kromatogramot készítünk. A 2. ábrán a Rezal 36G GPC-kromatogramja látható. Minden egyes görbén 5 csúcs látható, amelyek mindegyike a retenciós ideje (RT) alapján azonosítható a következők szerint: 1. csúcs ( $K_d = 0$ ), 2. csúcs ( $K_d = 0,05$ ), 3. csúcs ( $K_d = 0,20$ ), 4. csúcs ( $K_d = 0,33$ ) és „5,6” csúcs ( $K_d = 0,53$ ). A 3. ábrán a Rezal 36G ICP-görbéje látható. A GPC-görbe 1. csúcsa alatt kizárólag oligomer és polimer cirkónium vegyületeket, míg a 3. és a 4., valamint az „5,6” csúcsok alapján alumíniumvegyületeket azonosítottunk.

## **2. példa**

### **Stabilizált ZAG-só előállítása glicin felhasználásával**

A következőkben ismertetett eljárással stabilizált ZAG-só állítható elő további glicinmennyiség alkalmazásával. Cirkóniumvegyülethez - cirkónium-hidroxi-klorid [ $\text{ZrO}(\text{OH})\text{Cl}$ ] 262,1 g mennyiségű 26 %-os oldatához vagy cirkónium-oxi-klorid ( $\text{ZrOCl}_2$ ) 245,2 g mennyiségű 31 %-os oldatához - keverés közben 78,0 g glicinport adunk. Ezután a keverést folytatjuk és ACH-t adagolunk be 270,0 g 50 %-os vizes ACH-oldat formájában. A végső cirkónium:glicin arány 1:2.

## **3. példa**

Egy ZAG-sóból (Q5-7167 AAZG) 46 %-os desztillált vizes oldatot készítettünk olyan módon, hogy 45,0 g ZAG-sóhoz a környezet hőmérsékletén keverés közben hozzáadtunk 54,0 g vizet. (Amint már említettük, a Q5-7167 AAZG-t - amelyben a cirkónium és a glicin tömegaránya körülbelül 1:1 - a 653 203. sz. európai szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárással állítottuk elő.) Az így kapott oldatot a GPC-elemzéshez 10 %-osra hígítottuk oly módon, hogy 2,17 g ZAG-oldathoz 7,83 g vizet adtunk. Az 1. ábra (a) kromatogramja szemlélteti az oldat GPC-kromatogramját. A kromatogramon kis méretű 1. és 2. csúcsok, valamint jelentős méretű 3., 4. és 5,6. csúcsok láthatók. Az 1. csúcs kis méretéből, valamint a 4. csúcs jelentős méretéből együttesen a hatások fokozódására lehet következtetni. Az 1. ábra (b) kromatogramja a Q5-7167 AAZG a környezet hőmérsékletén 1 hónapig tartó öregítés után felvett kromatogramja. Ilyen öregítés körülményei között az 1. csúcs alatti terület rendkívül nagy mértékben, a 4. csúcs alatti terület pedig jelentős

mértékben csökkent. Ezeknek a csúcsok méretében bekövetkező változásoknak az együttes hatása az öregített Q5-7167 AAZG oldatban való hatásosságának a csökkenését eredményezi. Így a 0 653 203 sz. európai szabadalmi bejelentésben kis molekulatömegű cirkóniumvegyületek előállítására ismertetett eljárások nem gátolják meg az oldatokban a cirkónium polimerizálódását. Rámutattunk már arra, hogy az öregítés során alumíniumpolimerizálódás is végbemegy, de - amint már említettük - a hatásosságot illetően nagyobb szerepet játszik a cirkóniumvegyületek stabilizálása.

#### **4. példa**

Az 1. példában ismertetett Rezal 36-G-ből desztillált víz felhasználásával a 3. példában leírt módon 46 %-os ZAG-só-oldatot készítettünk. Ezt az oldatot a GPC-elemzéshez "millipore" vízzel - "millipore" szűrőn átszűrt desztillált vízzel - a 3. példában leírt módon 10 %-osra hígítottuk. Az ilyen módon elkészített oldat GPC-kromatogramja a 4. ábra (a) kromatogramja. A Rezal 36-G GPC-kromatogramján látható négy csúcsra vonatkozóan az 1. táblázatban adjuk meg a retenciósidőket és a csúcs alatti területeket. Ebben a táblázatban hasonló paraméterek találhatóak a környezet hőmérsékletén (RT) 3 hónapig öregített Rezal 36-G-re is. Az öregített Rezal 36-G megfelelő kromatogramja a 4. ábra (b) kromatogramja.

1. táblázat

AP-só	Az 1. csúcs alatti terület (RT = 8,900 min)	A 3. csúcs alatti terület (RT = 10,95 min)	A 4. csúcs alatti terület (RT = 11,50 min)	Az "5,6" csúcs alatti terület (RT = 13,48 min)
Rezal 36-G (nem öregített)	201398	672169	53806	210188
Rezal 36-G (3 hónapig öregített)	372909	439443	59921	209412

Amint már említettük, az 1. csúcsot a cirkóniumoligomerek, míg a 3., 4. és "5,6" csúcsot az alumíniumoligomerek adják. Az 1. csúcs és a 4. csúcs összefüggésben van az izzadásgátló hatással, de az 1. csúcs nagyobb korrelációt mutat a klinikailag megállított hatásossággal, mint a 4. csúcs. Három hónapos öregítés után a 4. csúcs megközelítőleg változatlan maradt, míg az 1. csúcs alatti terület csaknem megduplázódott. Az 1. csúcs alatti terület megnövekedése a nagy molekulatömegű oligomer cirkóniumvegyületek képződésének tulajdonítható. Tekintettel arra, hogy a Rezal 36-G hatásossága az öregítés során ismert módon mérséklődik, ez a hatásosságban bekövetkezett csökkenés feltételezésünk szerint elsősorban a nagy molekulatömegű oligomer cirkóniumvegyületek képződésével magyarázható.

#### 5. példa

Egy ZAG-só - a Reheis Inc. cég cirkóniumot és glicint körülbelül 1:1 tömegarányban tartalmazó AZP-902 termé-

ke - kromatográfiás azonosítását végrehajthatjuk egyrészt glicin nélkül, másrészt 5 % mennyiségű, utólag beadagolt glicin jelenlétében. A ZAG-sókból mintákat készítettünk a GPC-hez. Először 50 tömeg%-os desztillált vizes törzsoldatokat készítettünk olyan módon, hogy 50,0 g ZAG-sóhoz a környezet hőmérsékletén körülbelül 5 percig tartó keverés közben hozzáadtunk 50,0 g vizet. Az így kapott oldat 24,0 g-jához 6,0 g vizet adagoltunk, hogy 40 %-os ZAG-sóoldatot kapjunk. A 40 %-os oldat 2,5 g-jához további - 7,5 g mennyiségű - vizet adva 10 %-os végkoncentrációjú oldatot készítettünk. Utólag beadagolt glicinnel egy külön mintasorozatot készítettünk olyan módon, hogy az 50 %-os ZAG-oldat 24,0 g-jához 1,50 g glicint adtunk. Az oldatot ezután 30,0 g desztillált vízzel hígítottuk és kézzel körülbelül 1 percig ráztuk. A cirkónium/glicin tömegarány végül is körülbelül 1:2 volt. A GPC-analízishez ebből a mintából 10 %-os oldatokat készítettünk olyan módon, hogy 40 %-os ZAG-oldatból és glicinből álló elegy 2,5 g-jához 7,5 g vizet adtunk. Az 5. ábra (a), (b) és (c) kromatogramjain láthatók az (a) öregítés nélkül, (b) a környezet hőmérsékletén 30 napig végzett öregítés után és (c) 5 % utólag beadagolt glicin jelenlétében a környezet hőmérsékletén végzett 30 napos öregítés után felvett GPC-görbék. A GPC-görbéken levő megfelelő 1. és 4. csúcsok alatti területek adatai a 2. táblázatban láthatók.

2. táblázat

Minta	Zr/glicin arány	Az 5. ábra kromatogramja	Az 1. csúcs alatti terület	A 4. csúcs alatti terület
AZP-902 (öregítés nélkül)	1:1	(a)	10022	38738
AZP-902 (30 napos öregítés a környezet hőmérsékletén)	1:1	(b)	75630	77678
AZP-902 + utólag beadagolt glicin (30 napos öregítés a környezet hőmérsékletén)	1:2	(c)	10301	70429

A környezet hőmérsékletén végrehajtott 30 napos öregítés után az 1. csúcs alatti terület közel 7,5-szer akkora volt, mint a nem öregített minta esetében, a 4. csúcs alatti terület viszont körülbelül 5-ször kisebb volt, mint a nem öregített minta esetében. Az izzadásgátló só hatásosságának csökkenéséhez vezet mind a nagyobb molekulatömegű cirkóniumvegyületeknek megfelelő 1. csúcs csökkenése, mind a 4. csúcsnak a kis molekulatömegű alumíniumvegyületek mennyiségének fogyását jelző csökkenése. Abban az esetben azonban, ha az 1:2 cirkónium/glicin tömegarány eléréséhez elegendő mennyiségű glicint adagolunk be utólag, az 1. csúcs alatti terület a nem öregített só esetében mért területhez viszonyítva változatlan marad. Megjegyezzük, hogy glicin utólagos beadagolása esetén a 4. csúcs öregítés után nem változott.

### 6. példa

Az AZP-902/glicin elegyet GPC-ICP alkalmazásával tovább vizsgáltuk, hogy meghatározzuk az öregítés után jelenlévő kis molekulatömegű cirkóniumvegyületek százalékos mennyiségét. Ennél a módszernél a GPC-ICP-vizsgálatot oszlop nélkül hajtottuk végre, hogy a só vagy a só/glicin elegy 10 %-os oldatának 2 µl-nyi befecskendezett mennyiségében meghatározzuk a cirkónium össz mennyiségét. Ezután az 1. példában ismertetett módon, a Protein Pak<sup>®</sup> oszlop alkalmazásával végeztük a GPC-ICP-t, és az 1. csúcsot cirkóniumra vonatkozóan elemeztük. A Protein Pak<sup>®</sup> oszlop kizárja a 12,5 nm-nél nagyobb cirkóniumvegyületeket, és visszatartja a 12,5 nm-nél kisebb vegyületeket. A 3. táblázatban feltüntetjük a kis molekulatömegű - 12,5 nm-nél kisebb - cirkóniumvegyületek glicin nélkül, illetve glicin hozzáadásával végrehajtott 9 hetes öregítés után mért százalékos mennyiségét.

3. táblázat

Minta	Zr/glicin arány	A kis molekulatömegű cirkóniumvegyületek mennyisége (%)
AZP-902 (öregítés nélkül)	1:1	56
AZP-902 (öregített)	1:1	29
AZP-902 + glicin (öregített)	1:2	44
AZP-902 + glicin (öregített)	1:3	49

A 3. táblázat adataiból kitűnik, hogy a kis molekulatömegű cirkóniumvegyületek százalékos mennyisége glicin hozzáadása esetén nő. A növekedés 5 % glicin utólagos beadagolásakor 1:1-es cirkónium/glicin arány esetében a legnagyobb, majd további 5 % glicin hozzáadásakor (a cirkónium:glicin arány 1:3) lassan csökken. Az a leglényegesebb, hogy a kis molekulatömegű cirkóniumvegyületek százalékos mennyisége glicin jelenlétében 9 hetes öregítés után megközelíti a só nem öregített oldata esetében kapott százalékos értékeket. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az AZP-902 oldata idővel elveszti hatáosságát. Ezzel kapcsolatban azonban meg kell jegyeznünk, hogy utólag beadagolt glicinnel meg lehet őrizni az izzadásgátló hatáosságát a cirkóniumoligomerek alapvonalis értékének fenntartásával vagy - alternatív módon - a cirkóniumvegyületek nagyobb molekulatömegű vegyületekké való polimerizálódásának megakadályozásával. Ebben a példában az 1. csúcs „megvédését” a görbén 1:3 cirkónium:glicin aránynál megjelenő vízszintes szakasz mutatja.

### 7. példa

GPC-vel vizsgáltuk azt is, hogy más vízoldható aminosavak (alanin és treonin) milyen hatásokat fejtenek ki a kis molekulatömegű cirkóniumvegyületek stabilizálásával kapcsolatban. A 4. táblázatban felsorolt megfelelő aminosavak alkalmazásával az 5. példában leírtakhoz hasonló módon készítettük el ezeket a mintákat. A 4. táblázatban a ZAG oldataira - a Reheis Inc. 1:1 cirkónium:glicin tömegarányú AZZ-902 oldataira - vonatkozóan adjuk meg az utólag beadagolt aminosav nélkül, illetve 5 % vagy 10 % utólag beadagolt glicin alanin és treonin jelenlétében

a környezet hőmérsékletén végzett 2,5 hónapos öregítés után mért területeket az 1. csúcsra vonatkozóan. A cirkóniumot és az aminosavakat 1:1, 1:2 és 1:3 tömegarányban alkalmaztuk.

**4. táblázat**

<b>Minta</b>	<b>Utólag beadagolt aminosav</b>	<b>Zr/aminosav tömegarány</b>	<b>Az 1. csúcs alatti terület</b>
AZZ-902 (öregítés nélkül)	nincs	1:1	56245
AZZ-902 (öregítve)	nincs	1:1	327733
AZZ-902 (öregítve)	glicin	1:2	203306
AZZ-902 (öregítve)	glicin	1:3	135641
AZZ-902 (öregítve)	alanin	1:2	163784
AZZ-902 (öregítve)	alanin	1:3	75946
AZZ-902 (öregítve)	treonin	1:2	181327
AZZ-902 (öregítve)	treonin	1:3	81474

Aminosav utólagos hozzáadása nélkül az 1. csúcs alatti terület 2,5 hónapos öregítés után rendkívül nagy mértékben csökkent, ami nagy tömegű cirkóniumvegyületek képződésére utal.

Ennél az izzadásgátló sónál az 1:2 cirkónium:aminosav tömegarány esetében 5 %, az 1:3 cirkónium/aminosav arány pedig 10 % mennyiségben utólag hozzáadott glicinnel nem lehetett teljes mértékben meggátolni a cirkónium polimerizálódását. Ezzel kapcsolatban azonban meg kell jegyezni, hogy a nagy molekulatömegű cirkóniumvegyületek képződését az öregített mintához viszonyítva az utólag beadagolt glicin 5 %-nyi mennyiségben 38 %-osan, 10 %-nyi mennyiségben pedig 59 %-osan gátolta. Az alanin és a treonin is hatásosan akadályozta a cirkónium polimerizálódását. A cirkónium „védelme” - ugyanúgy, mint a glicin esetében - dóziszfüggő volt. A cirkónium polimerizálódásának gátlása terén az alanin és a treonin egyaránt hatásosabb volt, mint a glicin. Ebben a 7. példában a cirkónium aminosavas megvédésénél a hatásossági sorrend a következő volt: alanin > treonin > glicin.

### 8. példa

Q5-7167 AAZG-oldatban - egy a fentiekben már ismertetett ZAG oldatában - glicin nélkül és glicin utólagos hozzáadásával vizsgáltuk a cirkóniumgyületek polimerizálódását. A Q5-7167 AAZG-sót a 653 203 sz. európai szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárással készítettük. A GPC-hez a mintákat úgy készítettük el és úgy elemeztük, ahogy a 3. példában leírtuk. A 6. példa (a), (b) és (c) kromatogramjai szemléltetik ennek a ZAG-nak a GPC-görbéit (a) öregítés nélkül (b) a környezet hőmérsékletén 30 napig tartó öregítés után és (c) a környezet hőmérsékletén 5 % glicin utólagos beadagolásával végzett 30 napos öregítés után. A GPC-görbék 1. csúcs alatti területére vonatkozóan az 5. táblázatban közlünk adatokat.

5. táblázat

Minta	Kromatogram a 6. ábrán	Utólag beadagolt aminosav	Zr/amino-sav tömegarány	Az 1. csúcs alatti terület
Q5-7167 AAZG (öregítés nélkül)	(A)	nincs	1:1	9799
Q5-7167 AAZG (a környezet hőmérsékletén 30 napig tartó öregítés után)	(b)	nincs	1:1	270938
Q5-7167 AAZG (a környezet hőmérsékletén 5 % mennyiségű utólag beadagolt glicin jelenlétében 30 napig tartó öregítés után)	(c)	glicin	1:2	15776

A nem öregített minta GPC-görbéjén lévő kisméretű 1. csúcs azt mutatja, hogy nincsenek jelen nagyobb molekulatömegű cirkóniumvegyületek, és jelentős mennyiségben vannak jelen 12,5 nm-nél kisebb méretű cirkóniumvegyületek. Ez összhangban van a 653 203 sz. európai szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárással, amely szerint kisebb molekulatömegű cirkóniumvegyületeket nagyobb mennyiségben tartalmazó ZAG állítható elő. A környezet hőmérsékletén 8 hónapig tartó öregítés után az 1. csúcs alatti terület jelentős megnövekedését, vagyis a nagy molekulatömegű cirkóniumvegyületek mennyiségének fokozódását tapasztaltuk. A 653 203. sz. európai szabadalmi bejelentésben ismertetett módszerrel tehát nem lehet megfelelően irányítani oldatokban a cirkónium polimerizálódását. Abban az esetben, ha a Q5-7167 AAZG-oldathoz 5 % mennyiség-



gű glicint adagolunk, az 1. csúcsnak a környezet hőmérsékletén 1 hónapig tartó öregítés után mért területe jelentős mértékben csökken. A fenti megfigyelésekhez hasonlóan az utólag hozzáadagolt glicin oldatban stabilizálta az aktivált ZAG-ot.

### **9. példa**

#### **A ZAG stabilizálása gélettermékekben utólag hozzáadott aminosavakkal**

Utólag beadagolt glicint alkalmaztunk 3 % glicint tartalmazó gélettermékben levő ZAG stabilizálására. A 6. táblázatban közöljük egy szerves fázisból és egy vizes fázisból álló, AZP-902 izzadásgátló só felhasználásával készült tipikus gélettermék összetételét [A) termék]. Szerves fázist készítettünk olyan módon, hogy elegyítettük a Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, USA) cégnek a 6. táblázatban feltüntetett mennyiségekben felhasznált termékeit [ciklometikon (és) dimetikon társpoliol (DC3225C) + dimetikon (DC200) + fenil-trimetikon (DC556)]. Egy 10-literes rozsdamentes tartályba bemértünk 90,0 g-ot a szerves fázisból, majd lassú ütemben beadagoltunk 406,5 g vizes fázist, és az így kapott elegyet a környezet hőmérsékletén 1,0 óra hosszat homogenizáltuk. (A vizes fázist úgy állítottuk elő, hogy a 6. táblázatban feltüntetett mennyiségben összekevertük a következő komponenseket: AZP-902 (46 %-os oldat formájában) glicinnel vagy glicin nélkül) + SD alcohol 40 + propilén-glikol + tripropilén-glikol + desztillált víz. 1 óra elteltével, a gélképződés után beadagoltunk 3,5 g illatanyagot. A mintát további 10 percig homogenizáltuk.

6. táblázat

Komponensek	A) géلكompozíció (glicin nélkül)	B) géلكompozíció (glicinnel)
Ciklometikon (és) Dimetikon társpoliol (DC3225C)	9,00	9,00
Dimetikon (DC200)	7,25	7,25
Fenil-trimetikon (DC556)	1,75	1,75
AZP-902 (46 %-os ol- dat)	48,00	48,00
Glicin	0,00	3,00
SD alcohol 40	8,00	8,00
Propilénglikol	4,00	4,00
Tripropilén-glikol	7,00	7,00
Desztillált víz	14,30	11,30
Illatanyag	0,70	0,70
Összesen	100,00	100,00

A ZAG-só 13-15 % cirkóniumot és 15 % glicint tartalmazott, vagyis a cirkónium és a glicin aránya megközelítőleg 1:1 volt. A sóból 46 %-os oldatot készítettünk (46,0 g ZAG + 54,0 g víz), és ebből az oldatból 48,00 g-ot használtunk fel a termékben. A gélettermék ZAG-sókoncentrációja tehát 22,0 % volt. A 6. táblázatban szerepel egy olyan gélettermék is [B) géلكompozíció], amely az AZP-902 mellett nem tartalmaz 3 % utólagosan beadagolt glicint; ebben a termékben a cirkónium és a glicin tömeg-

aránya 1:2 volt. Ezeket a mintákat a környezet hőmérsékletén és 49 °C-on (120 °F) 1 hónapig öregítettük, majd az extrahált vizes fázisokat GPC-elemzésnek vetettük alá. A GPC-elemzéshez 1-2 g mennyiségben mintákat extraháltunk oly módon, hogy a terméket a szerves fázis eltávolítása céljából 5 ml toluollal 5 percig ráztuk. A szerves fázist hulladékként kezeltük, a vizes fázisból pedig 1,0 g-os mennyiségeket olyan mértékben hígítottunk, hogy az alsó koncentrációja körülbelül 10 % legyen. A 7. táblázatban közöljük azokat az adatokat, amelyeket ezeknek a mintáknak a GPC-elemzése során az 1. csúcsokra vonatkozóan kaptunk. A tiszta AZP-902 10 %-os oldatát is befecskendeztük, hogy az 1. csúcsok alatti területeket összehasonlíthassuk a gélekből extrahált AZP-902 esetében mért hasonló területekkel.

**7. táblázat**

<b>Minta</b>	<b>Cirkónium/glicin arány</b>	<b>Az 1. csúcs alatti terület (RT)</b>	<b>Az 1. csúcs alatti terület (49 °C)</b>
AZP-902 (öregítés nélkül)	1:1	10022	10022
Öregített A) gélermékből extrahált AZP-902	1:1	623480	238142
Öregített B) gélermékből extrahált AZP-902	1:2	9024	9892

A járulékos glicint nem tartalmazó A) géltermék esetében az 1. csúcs alatti terület a környezet hőmérsékletén végzett öregítés után körülbelül 6-szorosa volt a friss AZP-902-oldatra vonatkozó hasonló területnek, ami a nagy molekulatömegű cirkóniumvegyületek képződését jelzi. Ezzel kapcsolatban azonban megjegyezzük, hogy az utólag beadagolt glicint tartalmazó, 1:2 cirkónium/glicin arányú B) géltermék esetében kapott 1. csúcs alatti terület sokkal kisebb volt: a nem öregített minta esetében kapott hasonló területtel összehasonlítva változatlan maradt. Az eredmények azt mutatják, hogy utólag beadagolt glicinnel géltermékekben ugyanúgy meg lehet akadályozni a cirkónium polimerizálódását, mint oldatokban, amelyekre vonatkozóan ezt már igazoltuk.

Ismeretes, hogy ZAG-ok vizes oldataiban a hőmérséklet növelése fokozza a cirkónium polimerizálódását. 49 °C hőmérsékleten (120 °F) 30 napig tartó öregítés után az A) géltermék esetében a cirkóniumcsúcs alatti terület körülbelül az alapérték 24-szeresével növekedett. Az utólag beadagolt glicint tartalmazó, 1:2 cirkónium/glicin tömegarányú B) termék esetében nem tapasztaltuk az 1. csúcs alatti terület növekedését a 49 °C-on (120 °F) 30 napig tartó öregítés után. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az öregedésnek a nagyobb molekulatömegű cirkóniumvegyületek koncentrációjának a megnövekedésében és a kisebb molekulatömegű cirkóniumvegyületek koncentrációjának a csökkenésében megmutatkozó hatásait a környezet hőmérsékletén vagy annál nagyobb hőmérsékleten csökkenthetjük vagy kiküszöbölhetjük, ha a találmány szerinti cirkónium:aminosav arányokat alkalmazzuk. A könnyen beszerezhető

glicin megfelelően alkalmazható aminosav, de más vízoldható aminosavakat is fel lehet használni. Bár a leírásban a találmánnyal kapcsolatban ismertettünk különböző megoldásokat, a találmányi gondolat körén és a találmányra vonatkozóan igényelt oltalmi körön belül lehetségesek más, az ezen a területen dolgozó szakemberek számára kézenfekvő változtatások is.

## Szabadalmi igénypontok

1. Stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, amelyek víztartalmú komponenst tartalmaznak, és formálásukhoz az (1:1,2) - (1:5) cirkónium:aminosav tömegarányának megfelelő mennyiségű vízoldható aminosavat használunk fel.

2. Az 1. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy formálásukhoz (1:1,2) - (1:4) aránynak megfelelő mennyiségű aminosavat használunk fel.

3. Az 1. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy formálásukhoz (1:2) - (1:3) aránynak megfelelő mennyiségű aminosavat használunk fel.

4. Az 1. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy formálásukhoz hónalj kezelésére alkalmas termékekben felhasználható alumínium-cirkónium-sót alkalmazunk.

5. Az 1. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy alumínium-cirkónium-sóként valamilyen

(a) alumínium-cirkónium-tetraklórdhidrex-sót;

(b) alumínium-cirkónium-triklórdhidrex-sót;

(c) alumínium-cirkónium-oktakilórdhidrex-sót;

(d) alumínium-cirkónium-pentakilórdhidrex-sót; vagy

(e) az (a) - (d) pontok bármelyike szerinti sónak megfelelő nitrátot, bromidot vagy szulfátot alkalmazunk.

6. Az 1. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy aminosavként glicint, alanint, treonint vagy leucint alkalmazunk.

7. Az 1. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy formálásukhoz glicinsót alkalmazunk.

8. Az 1. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy aminosavként glicint tartalmaznak.

9. A 7. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy formálásukhoz olyan alumínium-cirkónium-glicin-sót használunk fel, amelyben a cirkónium:aminosav arány kezdetben kisebb, mint 1:1,2, majd a sóoldathoz további aminosavmennyiséget adagolunk.

10. A 7. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy úgy formázzuk őket, hogy a cirkónium:aminosav arány (1:1,2) - (1:4) legyen.

11. A 10. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy úgy formázzuk őket, hogy a cirkónium:aminosav arány (1:2) - (1:3) legyen.

12. Az 1. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy az aminosavat az alumínium-cirkónium-só előállításában és az alumínium-cirkóniumsó elkülönítése előtt adagoljuk be.

13. Stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciót tartalmazó szagtalanítótermékek, azzal jellemezve, hogy az 1-12.

igénypontok bármelyike szerint készült stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciót tartalmaznak.

14. Stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciót tartalmazó izzadásgátló termékek, azzal jellemezve, hogy az 1-12. igénypontok bármelyike szerint készült stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciót tartalmaznak.

15. A kellemetlen testszag intenzitását csökkentő, stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciót tartalmazó kozmetikai készítmények, azzal jellemezve, hogy

(1) a stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíció az 1.-12. igénypontok bármelyike szerint készült; és

(2) a kellemetlen testszag intenzitásának csökkentésére alkalmas kompozíció rúdkészítmény, gél, krém, golyós készítmény, lágy szilárd készítmény vagy permet formájában van kiszerezve.

16. Stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, amelyek víztartalmú komponenst tartalmaznak, és formálásukhoz az (1:1,2) - (1:5) cirkónium:aminosav tömegarányának megfelelő mennyiségű vízdoldható aminosavat használunk fel, azzal jellemezve, hogy vizes oldat formájában vannak kiszerezve.

17. A 16. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy az alumínium-cirkónium-kompozíciót az oldat össztömegére számítva 10 - 25 % mennyiségben adjuk hozzá a vizes oldathoz.

18. Az 1. igénypont szerinti stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók, azzal jellemezve, hogy a stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciókhoz vagy a stabilizált alumínium-cirkónium-kompozíciók felhasználásával készült vizes oldatok-

hoz hozzáadunk legalább egy olyan komponenst, amelyet a következő vegyületek közül választunk ki: cetil-trimetil-ammónium-klorid, polysorbate 20, nátrium-lauril-szulfát, kókuszamido-propil-hidroxi-szultain, dimetikon társpoliolok és poliéter-etoxilátok.

19. Kozmetikai rúdkészítmények, amelyek a kellemetlen testszag intenzitásának a csökkentésére alkalmasak, azzal jellemezve, hogy magukban foglalnak

(a) egy

1. 0,5 - 8,0 % sziloxán-poliamid gélképző szer;
2. 20 - 60 % szilikonolaj, mégpedig D4, D5, D6 ciklometikon vagy ilyen ciklometikonokat tartalmazó elegy - a D melletti szám a gyűrűben levő sziloxánegységek számát jelöli -;
3. 0 - 20 % mennyiségű, a 8 - 22 szénatomos zsíralkoholok, a 12 - 36 szénatomos zsírsav-észterek, a 8 - 18 szénatomos alkil-benzoátok és az egyenes szénláncú polisziloxánok közül legalább egyet tartalmazó kozmetikai komponens;
4. 0 - 10 % mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok, a nemionos felületaktív anyagok, az anionos felületaktív anyagok, az amfoter felületaktív anyagok, a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag; és
5. 0 - 3 % illatanyag

elegyítésével előállított olajos fázist;

és

**b) egy**

1. 5 - 40 % víz és/vagy vízzel elegyedő oldószer;
2. 1,5 - 20 % mennyiségű, a glicinből, alaninból, treoninból és leucinból álló vegyületcsoportból kiválasztott legalább egy aminosav;
3. 10 - 25 % ZAG-komplex; és
4. 0 - 10 % mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok, a nemionos felületaktív anyagok, az anionos felületaktív anyagok, az amfoter felületaktív anyagok, a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag

elegyítésével előállított poláris fázist.

20. A 19. igénypont szerinti kozmetikai rúdkészítmények, azzal jellemezve, hogy izzadásgátló kozmetikai rúdkészítmények.

21. Kozmetikai rúdkészítmények a kellemetlen testszag intenzitásának csökkentésére, azzal jellemezve, hogy magukban foglalnak

**(a) egy**

1. 20 - 60 % mennyiségű, a 2 - 8 szénatomos többértékű alkoholok, a 8 - 22 szénatomos telítetlen zsíralkoholok és az elágazó vagy egyenes szénláncú, 8 - 22 szénatomos telített zsíralkoholok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható oldószer;
2. 0 - 10 mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok, a nemionos felületaktív anyagok, az anionos

felületaktív anyagok, az amfoter felületaktív anyagok, a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag

3. 0 - 3 % illatanyag; és
4. 5 - 25 % poliamid alapú lenolajsavdimer

elegyítésével készült olajos fázist; és

(b) egy

1. 5 - 40 % víz és/vagy vízzel elegyedő oldószerek;
2. 1,5 - 20 % mennyiségű, a glicinből, alaninból, treoninból és leucinből álló vegyületcsoportból kiválasztott legalább egy aminosav;
3. 10 - 25 % ZAG-komplex; és
4. 0 - 5 % mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok, a nemionos felületaktív anyagok, az anionos felületaktív anyagok, az amfoter felületaktív anyagok, a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag

elegyítésével készült poláris fázist.

22. A 21. igénypont szerinti kozmetikai rúdkészítmények, azzal jellemezve, hogy izzadásgátló kozmetikai rúdkészítmények.

23. Kozmetikai gélkészítmények a kellemetlen testszag intenzitásának csökkentésére, azzal jellemezve, hogy magukban foglalnak

(a) egy

1. 12 - 20 % ciklometikon;

2. 0,5 - 2 % dimetikon társpoliol; és
3. 5 - 20 % egyenes szénláncú szilikonok

elegyítésével készült olajos fázist; és

(b) egy

1. 35 - 70 % víz;
2. 5 - 40 % vízzel elegyedő oldószerek;
3. 1,5 - 20 % mennyiségű, a glicinből, alaninból, treoninból és leucinből álló vegyületcsoportból kiválasztott legalább egy aminosav;
4. 10 - 25 % ZAG-komplex; és
5. 0 - 2 % mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok, a nemionos felületaktív anyagok, az anionos felületaktív anyagok, az amfoter felületaktív anyagok, a dimetikon társpoliolok és a poliéter-  
-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag

elegyítésével készült poláris fázist.

24. A 23. igénypont szerinti kozmetikai gélkészítmények, azzal jellemezve, hogy izzadásgátló kozmetikai gélkészítmények.

25. Kozmetikai krémkészítmények a kellemetlen testszag intenzitásának csökkentésére, azzal jellemezve, hogy magukban foglalnak

a) egy

1. 2 - 10 % ciklometikon;
2. 0,1 - 3 % mono-, di- vagy triglicerid vagy ilyen gliceridekből előállítható elegy;

3. 4 - 15 % mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok, a nemionos felületaktív anyagok, az anionos felületaktív anyagok, az amfoter felületaktív anyagok, a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag
4. 3 - 8 % - előnyös esetben 3,5 - 6,5 % - 8 - 22 szénatomos zsíralkohol

elegyítésével készült olajos fázist; és

b) egy

1. 40 - 89 % víz;
2. 1,5 - 20 % mennyiségű, a glicinből, alaninból, treoninból és leucinből álló vegyületcsoportból kiválasztott legalább egy aminosav; és
3. 10 - 25 % ZAG-komplex

elegyítésével előállított poláris fázist.

26. A 25. igénypont szerinti kozmetikai krémkészítmények, azzal jellemezve, hogy izzadásgátló kozmetikai krémkészítmények.

27. Kozmetikai permetkészítmények a kellemetlen testszag intenzitásának csökkentésére, azzal jellemezve, hogy

- a) 35 - 87 % víz;
- b) 3 - 7 % vízdoldható bőrpuhító szer;
- c) 0,5 - 3 % mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok, a nemionos felületaktív anyagok, az anionos felületaktív anyagok, az amfoter felületaktív anyagok, a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag;

d) 10 - 25 % ZAG; és  
e) 1,5 - 20 % mennyiségű, a glicinből, alaninból, treoninból és leucinből álló vegyületcsoportból kiválasztott legalább egy aminosav elegyítésével készültek.

28. A 27. igénypont szerinti kozmetikai permetkészítmények, azzal jellemezve, hogy izzadásgátló kozmetikai permetkészítmények.

29. Golyós kozmetikai készítmények a kellemetlen testszag intenzitásának csökkentésére, azzal jellemezve, hogy

- a) 27 - 89 % víz;
- b) 0,5 - 3 % magnézium-alumínium-szilikát;
- c) 0,5 - 10 % mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok, a nemionos felületaktív anyagok, az anionos felületaktív anyagok, az amfoter felületaktív anyagok, a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag;
- d) 0 - 5 % vízzel elegyedő oldószerek;
- e) 10 - 25 % ZAG; és
- f) 1,5 - 20 % mennyiségű, a glicinből, alaninból, treoninból és leucinből álló vegyületcsoportból kiválasztott legalább egy aminosav

elegyítésével készültek.

30. A 29. igénypont szerinti kozmetikai golyóskészítmények, azzal jellemezve, hogy izzadásgátló kozmetikai golyóskészítmények.

31. "Víz-a-szilikonban" típusú kozmetikai golyóskészítmények a kellemetlen testszag intenzitásának csökkentésére, azzal jellemezve, hogy magukban foglalnak

a) egy

1. 20 - 50 % ciklometikon; és
2. 0,5 - 2 % dimetikon társpoliol

elegyítésével készült olajos fázist; és

b) egy

1. 30 - 50 % víz;
2. 5 - 40 % vízzel elegyedő oldószerek;
3. 1,5 - 20 % mennyiségű, a glicinből, alaninból, treoninból és leucinből álló vegyületcsoportból kiválasztott legalább egy aminosav;
4. 20 - 25 % ZAG-komplex; és
5. 0 - 2 % mennyiségű, a kationos felületaktív anyagok, a nemionos felületaktív anyagok, az anionos felületaktív anyagok, az amfoter felületaktív anyagok, a dimetikon társpoliolok és a poliéter-etoxilátok közül kiválasztott, kozmetikai szempontból elfogadható felületaktív anyag

elegyítésével készült poláris fázist.

32. A 31. igénypont szerinti "víz-a-szilikonban" típusú kozmetikai golyóskészítmények, azzal jellemezve, hogy izzadásgátló "víz-a-szilikonban" típusú kozmetikai golyóskészítmények.

A meghatalmazott:



DANUBIA

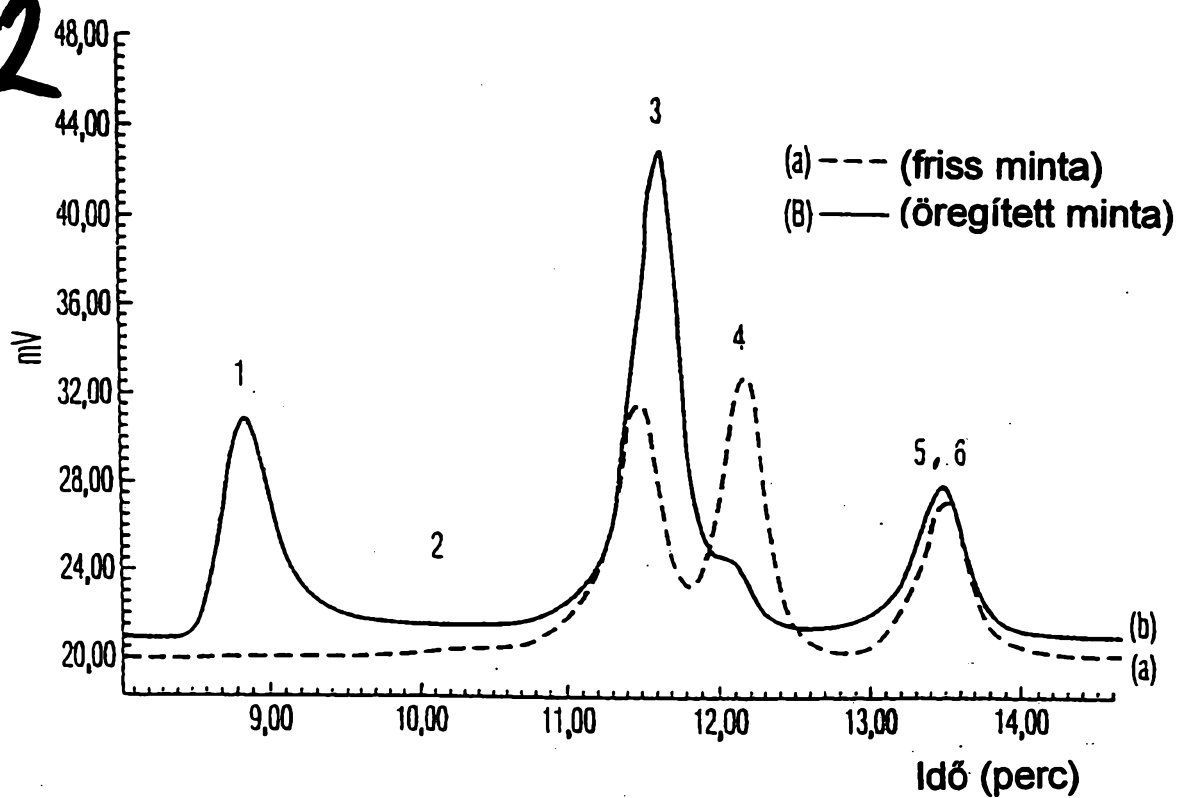
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

Dr. Valyon Józsefné

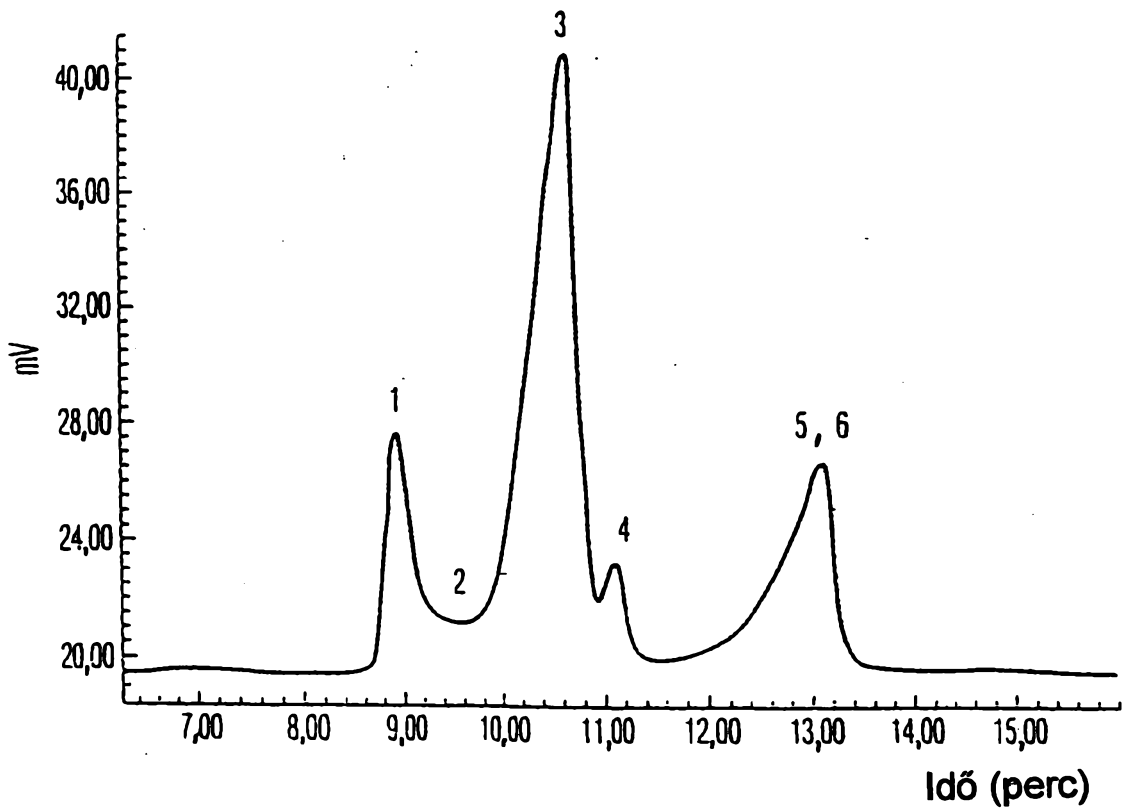
szabadalmi ügyvivő

3 oldal rajzi  
UT

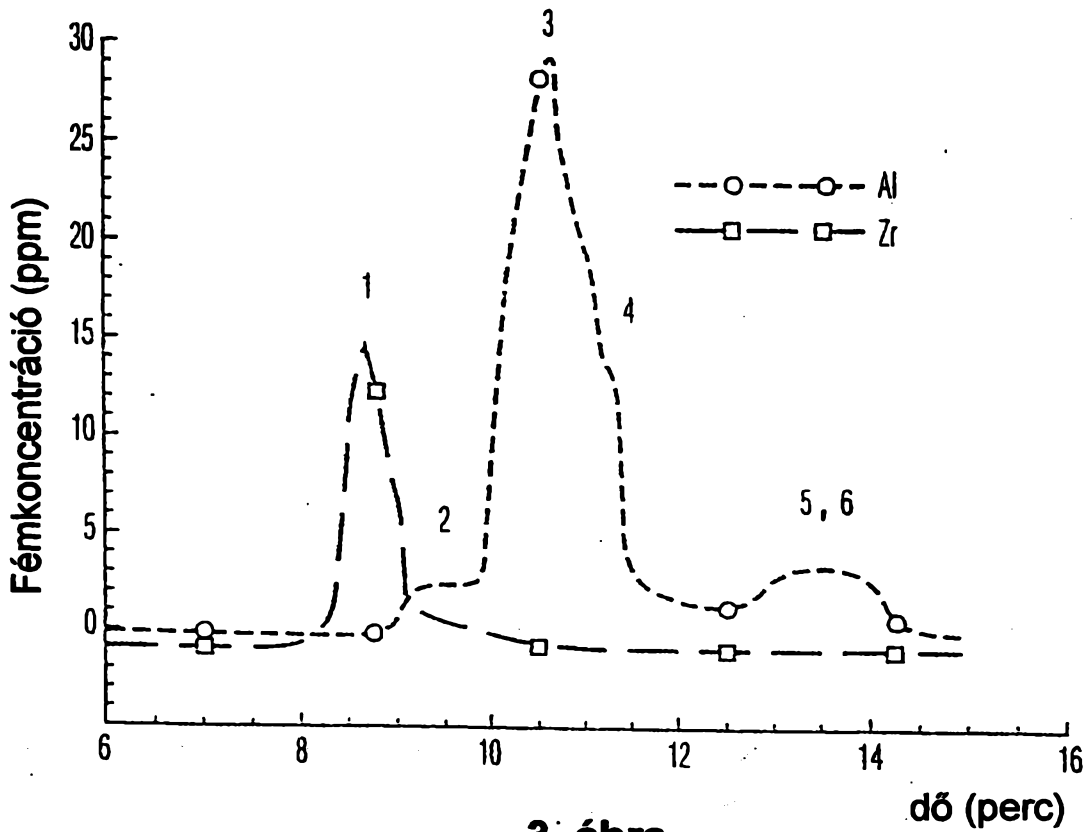
A<sub>2</sub>



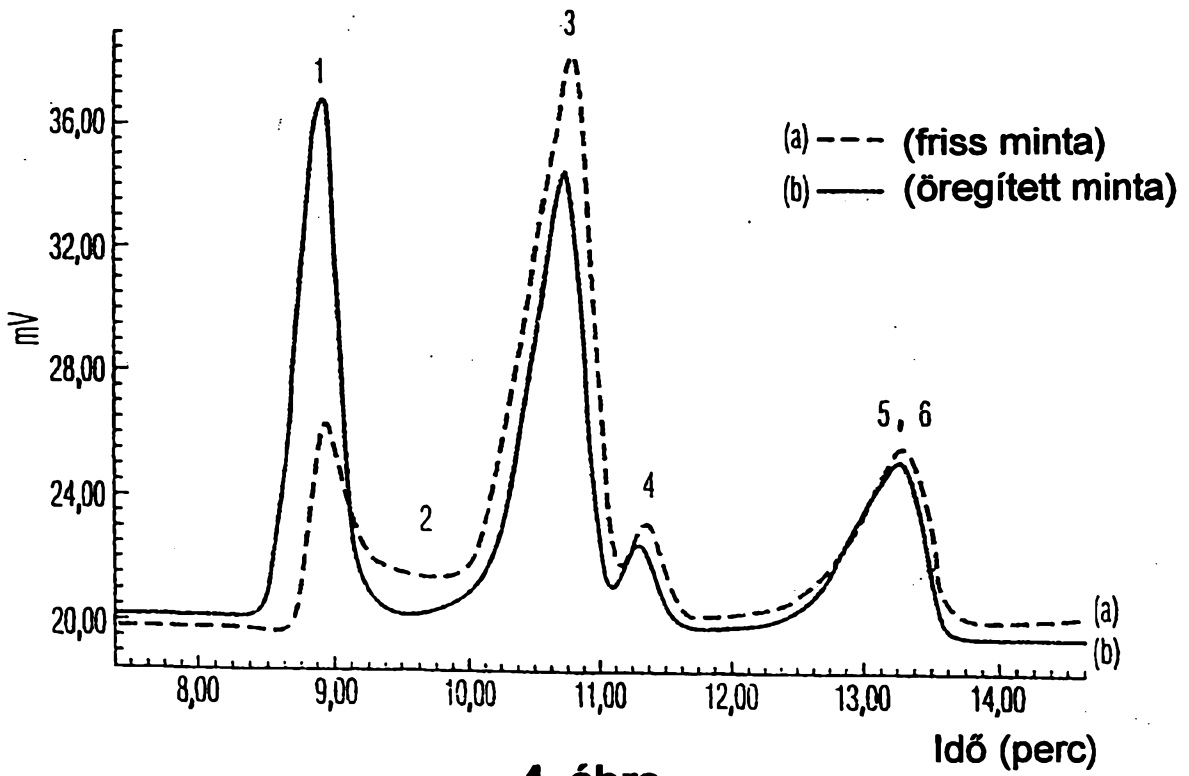
1. ábra



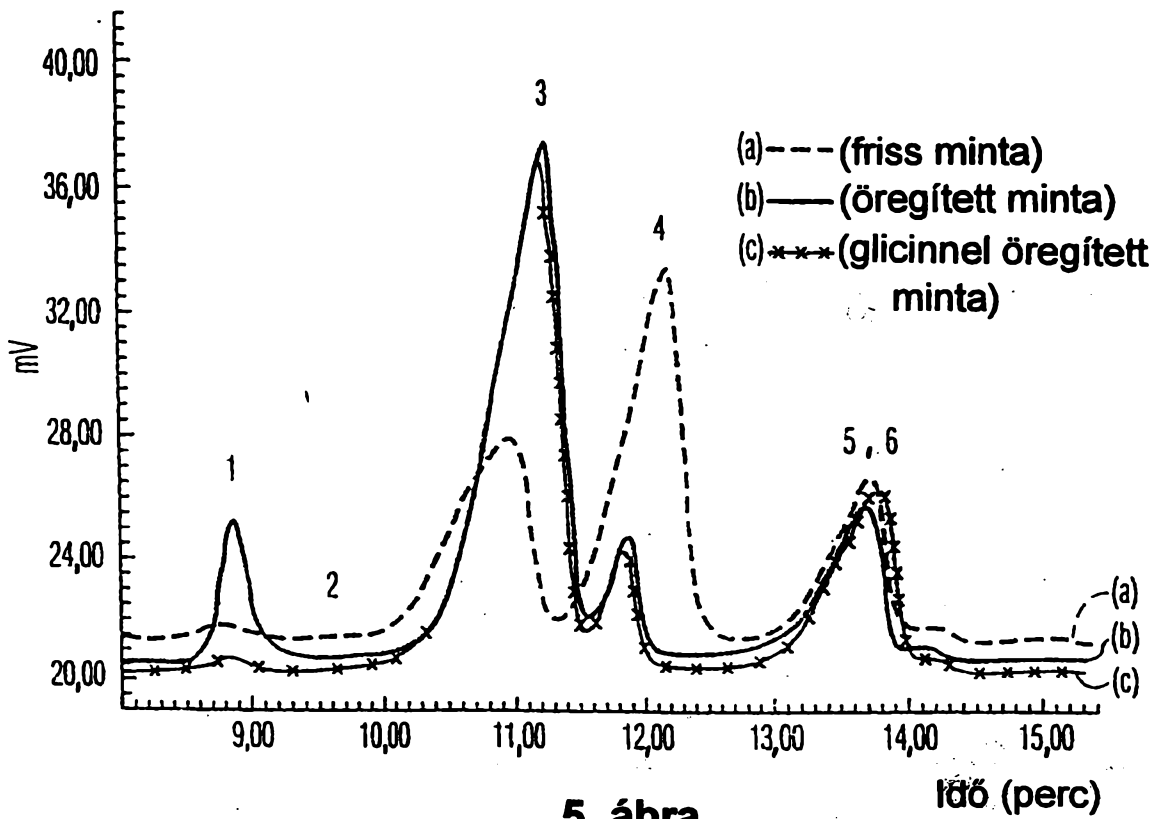
2. ábra



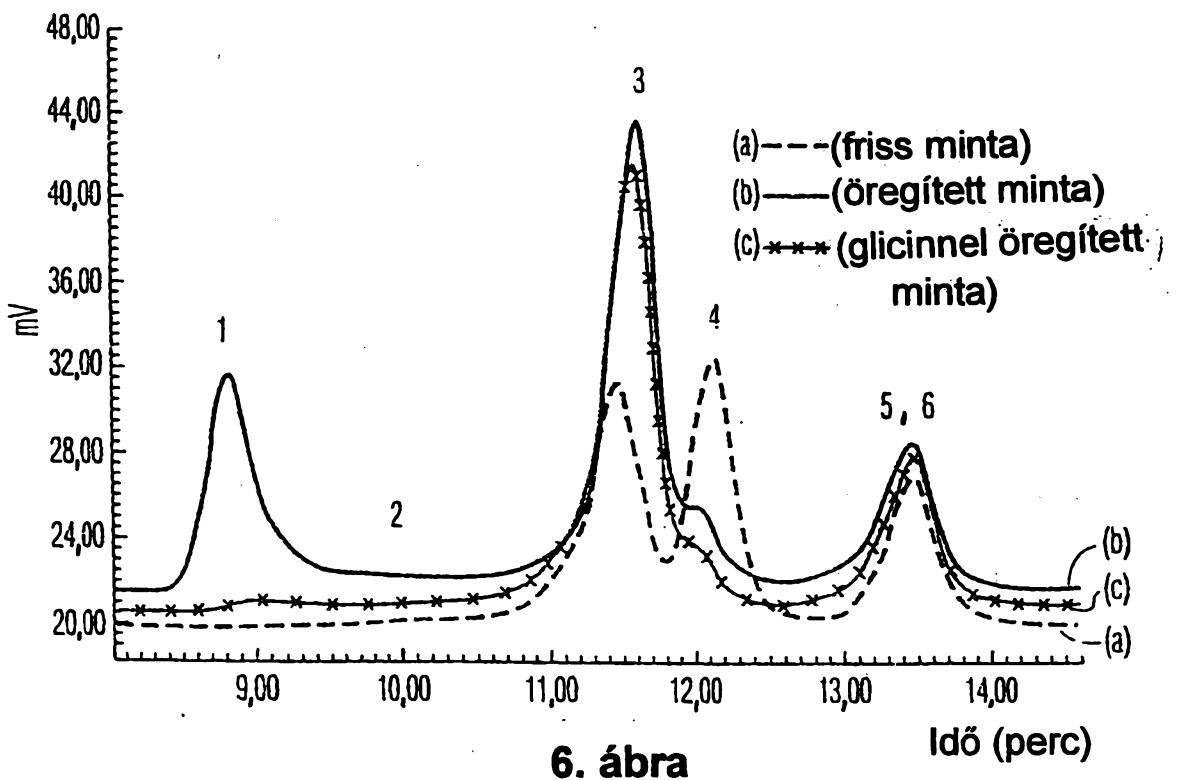
3. ábra



4. ábra



5. ábra



6. ábra