

A₂

Új p-amino-fenol származékok és azok felhasználása
keratinszálak festésénél

KIVONAT

A találmány szerinti
~~Az~~ (I) általános képletű vegyületek ~~ahol~~ képletében

az A, a B, a C és a D jelentése egymástól függetlenül hidroxil- vagy -NHR-csoport, ahol az R jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkil-csoport; azzal a kikötéssel, hogy az A vagy a B, és a C vagy a D valamelyike mindig hidroxil-csoportot jelent;

az X jelentése oxigénatom, kénatom, sulfoxil- vagy sulfoxil-csoport;

az R¹ és az R² jelentése egymástól függetlenül hidrogén-, fluor-, illetve klóratom, 1-4 szénatomos alkil- vagy hidroxil-alkil-csoport, 2-4 szénatomos dihidroxil-alkil-csoport, előnyösen egy 2 szénatomos dihidroxil-alkil-csoport;

~~továbbá~~ ezen vegyületek ^{és} fiziológiailag elfogadható sói ki-
válóan alkalmasak arra, hogy oxidációs színezőanyagokban elő-
hívó-komponenseként alkalmazzák őket.

jellemező formula (I) ált. képlet

UT

P0004392

A₂

S.B.G. & K.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

KÖZZÉTÉVE

70.382/SZE

ÚJ p-AMINO-FENOL-SZÁRMAZÉKOK ÉS AZOK FELHASZNÁLÁSA *keratinszálak festésénél*

A jelen találmány tárgyát az alábbiak képezik: új p-amino-fenol-származékok, azok felhasználása a keratinszálak festésében, valamint új p-amino-fenol-származékokat tartalmazó színezőanyagok.

A keratinszálak, különösen pedig az emberi haj festésében kitüntetett szerepet játszanak az úgynevezett oxidációs színezőanyagok az intenzív színük és a jó színtartóságuk miatt. Az ilyen készítmények oxidációs színező-előanyagokat, nevezetesen előhívó- és kapcsoló-komponenseket tartalmaznak. Az előhívó-komponensek oxidálószerrek vagy a levegő oxigénjének a hatására egymással reagálva, illetve egy vagy több kapcsoló-komponenssel kapcsolódva kialakítják a tényleges színezőanyagokat.

A jó oxidációs színező-előanyagokra vonatkozó legfontosabb követelmény elsősorban az, hogy az oxidatív kapcsolás során megfelelő intenzitásban és színtartóságban alakítsák ki a kívánt színárnyalatokat. Ezenkívül jól kell, hogy bevonják a szálakat; emberi haj esetén ilyen tekintetben nem lehet látható különbség az igénybevett és a frissen utánanőtt haj között. Ezen anyagok ellen kell, hogy álljanak a fénynek, a hőnek és a kémiai redukálószerreknek (pl. a tartós hullám készítéséhez használt



folyadékoknak). És végül, ha hajfestéshez használjuk őket, akkor ne színezzék túlságosan a fejbőrt, ne legyenek toxikusak, illetve ne okozzanak bőrgyógyászati panaszt.

Előhívó-komponesként hagyományosan az alábbi vegyületeket alkalmazzák: primer aromás aminok (melyek para- vagy orto-helyzetben szabad vagy szubsztituált hidrox-, illetve amino-csoportot tartalmaznak), diamino-piridin-származékok, heterociklusos hidrazonok és 4-amino-pirazolon-származékok, továbbá 2,4,5,6-tetraamino-pirimidin és annak származékai.

Az előhívó-komponensek speciális képviselői közé például az alábbiak tartoznak: p-fenilén-diamin, p-toluilén-diamin, 2,4,5,6-tetraamino-pirimidin, p-amino-fenol, N,N-bisz(2-hidrox-etil)-p-fenilén-diamin, 2-(2,5-diamino-fenil)-etanol, 2-(2,5-diamino-fenoxi)-etanol, 1-fenil-3-karboxiamido-4-amino-pirazolon-5, 4-amino-3-metil-fenol, 2-aminometil-4-amino-fenol, 2-hidrox-4,5,6-triamino-pirimidin, 2,4-dihidrox-5,6-diamino-pirimidin, 2,5,6-triamino-4-hidrox-pirimidin és 1,3-N,N'-bis(2'-hidrox-etil)-N,N'-bis(4'-amino-fenil)-diamino-propán-2-ol.

Kapcsoló-komponesként általában m-fenilén-diamin-származékokat, naftolokat, rezorcint, rezorcin-származékokat, pirazonokat és m-amino-fenolokat alkalmaznak. Kapcsoló-komponensként különösen az alábbiak alkalmasak: 1-naftol, 1,5-, 2,7- és 1,7-dihidrox-naftalin, 5-amino-2-metil-fenol, m-amino-fenol, rezorcin, rezorcin-monometil-éter, m-fenilén-diamin, 1-fenil-3-metil-pirazolon-5, 2,4-diklór-3-amino-fenol, 1,3-bis(2,4-diamino-fenoxi)-propán, 2-klór-rezorcin, 4-klór-rezorcin, 2-klór-6-metil-3-amino-fenol, 2-amino-4-hidrox-piridin, 2-metil-rezorcin, 5-metil-rezorcin és 2-metil-4-klór-5-

-amino-fenol.

Egyetlen előhívó-komponens vagy egyetlen speciális kapcsoló/előhívó-kombináció alkalmazásával általában nem érhető el olyan színárnyalat, amely a hajon természetesnek tűnik. Ezért tehát a gyakorlatban általában többféle előhívó- és kapcsoló-komponens kombinációját alkalmazzák. Ennélfogva állandó az igény az újabb és jobb színezőanyag-komponensek iránt.

Ezért a jelen találmány célja az volt, hogy olyan új előhívó-komponenseket nyújtson, amelyek nagy mértékben teljesítik az oxidációs színező-előanyagokra vonatkozó követelményeket.

Azt találtuk, hogy bizonyos, eddig ismeretlen p-amino-fenol-származékok különösen nagy mértékben teljesítik az előhívó-komponensekre vonatkozó követelményeket. A legtöbb ismert kapcsoló-komponens és ezen előhívó-komponensek alkalmazásával csodálatos színárnyalatokat kapunk, különösen a barnás és a vöröses színek esetén. Az így kapott színezőanyagok különlegesen jól ellenállnak a fénynek és a mosásnak.

A jelen találmány egyik tárgyát tehát az (I) általános képletű p-amino-fenol-származékok képezik, ahol

az A, a B, a C és a D jelentése egymástól függetlenül hidroxil- vagy -NHR-csoport, ahol az R jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkil-csoport; azzal a kikötéssel, hogy az A vagy a B, és a C vagy a D valamelyike mindig hidroxil-csoportot jelent;

az X jelentése oxigénatom, kénatom, szulfoxil- vagy szulfoxil-csoport;

az R^1 és az R^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogén-, fluor-, illetve klóratom, 1-4 szénatomos alkil- vagy hidroxil-



-alkil-csoport, 2-4 szénatomos dihidroxi-alkil-csoport, előnyösen egy 2 szénatomos dihidroxi-alkil-csoport.

Ezen vegyületek ismert szerves kémiai szintetikus módszerek segítségével állíthatók elő. A részleteket illetően lásd a „Példák” című rész részletesen leírt szintézis-példáját.

Mivel mindegyik, találmány szerinti vegyület amino-vegyület, ezért ezen vegyületekből a hagyományos eljárások segítségével előállíthatóak az ismert savaddíciós sók. Így tehát ezen leírás egésze, és ennek megfelelően az igényelt oltalmi kör mind az (I) általános képletű, szabad formájú p-amino--fenol-származékokra, mind ezen vegyületek vízdoldékony és fiziológiailag elfogadható sóira vonatkozik. Ezen sók közé például a hidroklorid-, a hidrobromid-, a szulfát-, a foszfát-, az acetát-, a propionát-, a citrát- és a laktát-sók tartoznak.

A találmány céljainak leginkább azok az (I) általános képletű p-amino-fenol-származékok felelnek meg, amelyekben az X-csoport jelentése oxigén- vagy kénatom. Az oxigénatom bizonyult a legelőnyösebb X-csoportnak.

A találmány szempontjából továbbá azok az (I) általános képletű p-amino-fenol-származékok előnyösek, amelyekben a nem hidroxycsoportot jelentő A, B, C, illetve D-csoportok amino-csoportot jelölnek.

Az (I) általános képletű p-amino-fenol-származékok esetén különösen alkalmas R^1 - és R^2 -csoport a hidrogénatom.

És végül különösen azok az (I) általános képletű p-amino-fenol-származékok előnyösek a találmány szempontjából, amelyekben az R^1 és az R^2 , az A és a C, továbbá a B és a D szubsztituens jelentése ugyanaz.

Egy a találmány szempontjából különösen előnyös vegyü-

let a 4-amino-2-(((5-amino-2-hidroxi-fenil)-metoxi)-metil)-fenol.

A jelen találmány további tárgyát az előbb említett p-amino-fenol-származékok előhívó-komponensként történő felhasználása képezi az oxidációs színezőanyagokban.

A jelen találmány tárgyát képezik még a keratinszálak festésére alkalmas oxidációs színezőanyagok, amelyek egy vizes hordozóanyagban kapcsoló- és előhívó-komponenseket tartalmaznak, és az előhívó-komponens valamelyik előbb említett p-amino-fenol-származék.

Keratinszálakon a szőrme, a gyapjú, a toll és különösen az emberi haj értendő. Habár a találmány szerinti oxidációs színezőanyagok elsősorban a keratinszálak festésére alkalmasak, elvileg semmi akadályja annak, hogy más területeken, különösen a színes fényképészetben, is hasznosítsuk őket.

A találmány szerinti oxidációs színezőanyagok többek között az (I) általános képletű előhívó-komponensekből, valamint kapcsoló-komponensekből állnak, de igény szerint további előhívó-, illetve kapcsoló-komponenseket is tartalmazhatnak.

A találmány szempontjából továbbá az alábbi előhívó-komponensek az előnyösek: p-fenilén-diamin, p-toluilén-diamin, p-amino-fenol, 2-(2,5-diamino-fenil)-etanol, N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-p-fenilén-diamin, 1-fenil-3-karboxiamido-4-amino-pirazolon-5, 4-amino-3-metil-fenol, 4-amino-3-fluor-fenol, 2-aminometil-4-amino-fenol, 2,4,5,6-tetraamino-pirimidin, 2-hidroxi-4,5,6-triamino-pirimidin, 4-hidroxi-2,5,6-triamino-pirimidin, 2,4-dihidroxi-5,6-diamino-pirimidin, 2-dimetilamino-4,5,6-triamino-pirimidin, 2-hidroxi-etil-aminometil-4-amino-fenol, továbbá 4,4'-diamino-difenil-amin. A 2-hidroxi-

metil-4-amino-fenol, a bisz(2-hidroxi-5-amino-fenil)-metán, az 1,4-bisz(4-amino-fenil)-diazá-cikloheptán, az 1,3-N,N'-bisz(2'-hidroxi-etil)-N,N'-bisz(4'-amino-fenil)-diamino-1,3-propán-2-ol, továbbá az EP 0 740 931 számú európai szabadalmi leírás, illetve a WO 94/08970 számú nemzetközi közzétételi irat szerinti 4,5-diamino-pirazol-származékok, mint például a 4,5-diamino-1-(2'-hidroxi-etil)-pirazol, szintén olyan előhívó-komponensek, amelyek előnyösen kombinálhatók a találmány szerinti előhívó-komponensekkel.

Különösen előnyös további előhívó-komponensek az alábbiak: p-fenilén-diamin, 2,4,5,6-tetraamino-pirimidin, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxi-etil)-pirazol, N,N-bisz(2-hidroxi-etil)-p-fenilén-diamin, bisz(2-hidroxi-5-amino-fenil)-metán, 2-(2,5-diamino-fenil)-etanol, 3-metil-4-amino-fenol, 4-hidroxi-2,5,6-triamino-pirimidin, 2-aminometil-4-amino-fenol és p-toluilén-diamin.

A találmány szempontjából az alábbi kapcsoló-komponensek előnyösek: 1-naftol, pirogallol, 1,5-, 2,7- és 1,7-dihidroxi-naftalin, o-amino-fenol, 5-amino-2-metil-fenol, m-amino-fenol, rezorcin, rezorcin-monometil-éter, 1-fenil-3-metil-pirazolon-5, 2,4-diklór-3-amino-fenol, 1,3-bisz(2,4-diamino-fenoxi)-propán, 4-klór-rezorcin, 2-klór-6-metil-3-amino-fenol, 2-metil-rezorcin, 5-metil-rezorcin, 2,5-dimetil-rezorcin, 2,6-dihidroxi-piridin, 2,6-diamino-piridin, 2-amino-3-hidroxi-piridin, 2,6-dihidroxi-3,4-diamino-piridin, 2-metil-4-klór-5-amino-fenol, 6-metil-1,2,3,4-tetrahidro-kinoxalin, 3-amino-2-metil-amino-6-metoxi-piridin, 4-amino-2-hidroxi-toluol, 2,6-bisz(2-hidroxi-etil-amino)-toluol, 3,4-metiléndioxi-fenol, 3,4-metiléndioxi-anilin, (2,4-diamino-fenoxi)-etanol, 2-amino-4-(2-hid-

roxi-etil-amino)-anizol és 2,6-dimetil-3-amino-fenol.

Különösen előnyös kapcsoló-komponensek az alábbiak: 1-naftol, 1,7-dihidrox-naftalin, 3-metilszulfonilamino-2-metil-anilin, 5-amino-2-metil-fenol, m-amino-fenol, 4-klór-rezorcin, 2-klór-6-metil-3-amino-fenol, 2-metil-rezorcin, 2-amino-3-hidrox-piridin, 2-metil-4-klór-5-amino-fenol, 6-metil-1,2,3,4-tetrahidro-kinoxalin, 2,7-dihidrox-naftalin, 3-amino-2-metilamino-6-metoxi-piridin, 3,4-metiléndioxi-fenol, 3,4-metiléndioxi-anilin, 2,4-diamino-fenoxietanol és 2,6-dimetil-3-amino-fenol.

Ezen további előhívó- és kapcsoló-komponenseket hagyományosan szabad formában alkalmazzák. Az amino-csoportot tartalmazó vegyületek esetén azonban előnyös lehet, ha só formájában, különösen hidroklorid- vagy szulfát-só formájában alkalmazzuk őket.

A találmány szerinti hajfestőszerek mind az előhívó- mind a kapcsoló-komponenst az egész oxidációs színezőanyagra vonatkozóan előnyösen 0,005-20 tömeg %-ban, még előnyösebben 0,1-5 tömeg %-ban tartalmazzák. Eközben az előhívó- és a kapcsoló-komponenseket általában körülbelül 1:1 molarányban keverik egymással. Ha ez az arány megfelelőnek bizonyul, akkor az egyes oxidációs színező-előanyagok bizonyos feleslege nem hátrányos, így tehát az előhívó- és a kapcsoló-komponensek molaránya 1:0,5 és 1:3 között, leginkább 1:1 és 1:2 között változhat.

Egy előnyös kivitelezési forma szerint a találmány szerinti hajfestőszerek a színárnyalatok további módosítására az oxidációs színező-előanyagokon kívül hagyományos, közvetlenül fedő színezőanyagokat is tartalmaznak. A közvetlenül fedő színezőanyagok hagyományosan nitro-fenilén-diaminok, nitro-

-amino-fenolok, azofestékek, antrakinonok vagy indofenolok lehetnek. Az előnyös közvetlenül fedő színezőanyagok közé a HC Yellow 2, a HC Yellow 4, a HC Yellow 6, a Basic Yellow 57, a Disperse Orange 3, a HC Red 3, a HC Red BN, a Basic Red 76, a HC Blue 2, a Disperse Blue 3, a Basic Blue 99, a HC Violet 1, a Disperse Violet 1, a Disperse Violet 4, a Disperse Black 9, a Basic Brown 16 és a Basic Brown 17 nemzetközi elnevezésű, illetve kereskedelmi nevű vegyületek, továbbá az alábbi vegyületek tartoznak: 4-amino-2-nitro-difenil-amin-2'-karbonsav, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidro-kinoxalin, hidroxetil-2-nitro-toluidin, pikraminsav, 2-amino-6-klór-4-nitro-fenol és 4-N-etil-1,4-bisz(2'-hidroxetil-amino)-2-nitrobenzol-hidroklorid. Az ezen kivitelezési formának megfelelő, találmány szerinti készítmények az egész színezőanyagra vonatkozóan a közvetlenül fedő színezőanyagokat előnyösen 0,01-20 tömeg %-ban tartalmazzák.

A találmány szerinti készítmények ezenkívül természetes színezőanyagokat, mint például henna-pirosat, henna-semlegeset, henna-feketét, kamillavirágot, szantálfát, fekete teát, bengékérget, zsályát, kékfát, buzérgyökeret, katechufát, Sedre-t és báránypirosító-gyökeret is tartalmazhatnak.

A találmány szerinti színezőanyagokban további festékkomponensként indolok és indolinok is lehetnek, illetve tartalmazhatják ezen vegyületek fiziológiailag elfogadható sóit is. Ilyenek például az alábbi, előnyös vegyületek: 5,6-dihidroxindol, N-metil-5,6-dihidroxindol, N-etil-5,6-dihidroxindol, N-propil-5,6-dihidroxindol, N-butil-5,6-dihidroxindol, 6-hidroxindol, 6-amino-indol és 4-amino-indol. Előnyös továbbá az 5,6-dihidroxindolin, az N-metil-5,6-dihidroxindolin, az

N-etil-5,6-dihidroxi-indolin, az N-propil-5,6-dihidroxi-indolin, az N-butil-5,6-dihidroxi-indolin, a 6-hidroxi-indolin, a 6-amino-indolin és a 4-amino-indolin.

Nem szükséges, hogy az oxidációs színező-előanyagok vagy a közvetlenül fedő színezőanyagok mindig tiszta vegyületek legyenek. Sokkal inkább az a jellemző, hogy találmány szerinti hajfestőszerek az egyes színezőanyagok gyártási technológiájából adódóan kisebb mennyiségben még egyéb összetevőket is tartalmazhatnak, ha csak azok nem befolyásolják kedvezőtlenül a festés hatékonyságát, vagy egyéb okok miatt nemkívánatosak (pl. mert mérgezőek).

A találmány szerinti hajfestő-, és hajszínező szerekben alkalmazható színezőanyagokkal kapcsolatban lásd Ch. Zviak „The Science of Hair Care” című monográfiájának 7. (248-250. oldal, közvetlenül fedő színezőanyagok) és 8. fejezetét (246-267. oldal, oxidációs színező-előanyagok) (a mű a „Dermatology” című sorozat 7. kötete; szerk.: Ch. Culnan és H. Miabach; Marcel Dekker Inc. kiadó; New York, Basel; 1986); továbbá az Európai Közösség által kiadott „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe” (A kozmetikai nyersanyagok európai leltára) című kiadványt, amely számítógépes lemezen a „Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V.” (Mannheim) nevű szervezettől szerezhető be.

A találmány szerinti színezőanyagok előállításakor az oxidációs színező-előanyagokat egy alkalmas, víztartalmú hordozóanyaggal elegyítik. A hajfestés céljának olyan hordozóanyagok, például krémek, emulziók, gélek, vagy tenzidtartalmú habzó készítmények, például samponok, hab-aeroszokok vagy

egyéb készítmények, felelnek meg, amelyek alkalmasak arra, hogy a hajon alkalmazzuk őket.

A találmány szerinti színezőanyagok továbbá mindenféle, ilyen készítményre jellemző ható-, adalék- és segédanyagot tartalmazhatnak. A színezőanyagok sok esetben legalább egyfajta tenzidet tartalmaznak, tenzidként elvileg az anionos, az ikerionos, az amfolitikus, a nemionos és a kationos tenzidek alkalmasak. Sok esetben azonban az bizonyult előnyösnek, ha a tenzidek az anionos, az ikerionos és a nemionos tenzidek közül kerülnek ki.

A találmány szerinti készítményekben anionos tenzidként minden olyan anionos tenzid alkalmazható, amely az ember testén felületaktív anyagként alkalmazható. Ezekre az jellemző, hogy tartalmaznak egy anionos csoportot, amely vízőldékonnyá teszi őket, ez az anionos csoport például karboxilát-, szulfát-, szulfonát- vagy foszfát-csoport lehet; ezenkívül még egy körülbelül 10-22 szénatomos lipofil alkil-csoportot is tartalmaznak. A molekula ezenkívül glikol-, poliglikol-éter-, észter-, éter-, amid-, és hidroxil-csoportokat is tartalmazhat. Alkalmas anionos tenzidek (nátrium-, kálium- és ammónium-sók, továbbá mono-, di- és trialkanol-ammóniumsók formájában, ahol az alkanol-csoport 2 vagy 3 szénatomos) például az alábbiak:

- 10-22 szénatomos lineáris zsírsavak (szappanok);
- $R-O-(CH_2CH_2O)_xCH_2COOH$ általános képletű éter-karbonsavak, ahol az R jelentése egy 10-22 szénatomos lineáris alkil-csoport, az X jelentése pedig egy 0 és 16 közötti egész szám;
- acil-szarkozidok, ahol az acil-csoport 10-18 szénatomos;
- acil-auridok, ahol az acil-csoport 10-18 szénatomos;

- acil-izotionátok, ahol az acil-csoport 10-18 szénatomos;
- szulfo-borostyánkősav-mono- és dialkil-észterek, ahol az alkil-csoport 8-18 szénatomos, és szulfo-borostyánkősav-mono-alkil-polioxietyl-észterek, ahol az alkil-csoport 8-18 szénatomos, és 1-6 darab oxietil-csoportot tartalmaz;
- 12-18 szénatomos lineáris alkán-szulfonátok;
- 12-18 szénatomos alfa-olefin-szulfonátok;
- alfa-szulfozsírsav-metil-észterek, ahol a zsírsavak 12-18 szénatomosak;
- alkil-szulfátok és $R-O-(CH_2CH_2O)_xSO_3H$ általános képletű alkil-poliglikol-éter-szulfátok, ahol az R jelentése egy 10-18 szénatomos, előnyösen lineáris alkil-csoport, és az x jelentése egy 0 és 12 közötti egész szám;
- felületaktív hidroxil-szulfonátok keverékei, melyek a DE-A-37 25 030 számú német szabadalmi leírásnak felelnek meg;
- a DE-A-37 23 354 számú német szabadalmi leírásnak megfelelő szulfatált hidroxil-alkil-polietylén- és/vagy hidroxil-alkilén-propilén-glikol-éterek;
- 1-6 kettős kötést tartalmazó, 12-24 szénatomos telítetlen zsírsavak szulfonátjai, melyek a DE-A-39 26 344 számú német szabadalmi leírásnak felelnek meg;
- a borkősav és a citromsav észterei olyan alkoholokkal, amelyek körülbelül 2-15 darab molekula etylén-oxid és/vagy propilén-oxid, illetve 8-22 szénatomos zsíralkoholok addíciós termékei.

Előnyös anionos tenzidek az alkil-szulfátok, az alkil-poliglikol-éter-szulfátok és az éter-karbonsavak, melyeknél az alkil-csoport 10-18 szénatomos, és az egész molekula akár 12 darab glikol-éter-csoportot is tartalmazhat; továbbá különösen

előnyösek a telített és leginkább a telítetlen, 8-22 szénatomos zsírsavak, mint például az olajsav, a sztearinsav, az izosztearinsav és a palmitinsav sói.

Ikerionos tenzideken olyan felületaktív anyagokat értünk, amelyek molekuláiban legalább egy darab kvaterner ammónium-csoport, és legalább egy darab -COO^- vagy -SO_3^- -csoport található. Különösen alkalmas ikerionos tenzidek az úgynevezett betainok, mint például az N-alkil-N,N-dimetil-ammónium-glicinátok (pl. a kókusz-alkil-dimetil-ammónium-glicinát), az N-acil-aminopropil-N,N-dimetil-ammónium-glicinátok (pl. a kókusz-acil-aminopropil-dimetil-ammónium-glicinát), és a 2-alkil-3-karboximetil-3-hidroxietyl-imidazolinok, ezen vegyületek alkil- vagy acil-csoportja 8-18 szénatomos; és végül idetartozik még a kókusz-acil-aminoetyl-hidroxietyl-karboximetil-glicinát. Egy előnyös ikerionos tenzid a kokoamido-propil-betain INCI-elnevezésű zsírsav-amid-származék.

Amfolitikus tenzideken olyan felületaktív vegyületeket értünk, melyek molekulái egy 8-18 szénatomos alkil- vagy acil-csoporton kívül legalább egy szabad amino-csoportot, és legalább egy -COOH vagy $\text{-SO}_3\text{H}$ -csoportot tartalmaznak, és amelyek belső sókat tudnak képezni. Alkalmas amfolitikus tenzidek például az N-alkil-glicinek, az N-alkil-propionsavak, az N-alkil-amino-vajsavak, az N-alkil-imino-dipropionsavak, az N-hidroxietyl-N-alkil-amido-propil-glicinek, az N-alkil-aurinok, az N-alkil-szarkozinok, a 2-alkil-amino-propionsavak és az alkil-amino-ecetsavak, ezen vegyületek alkil-csoportja 8-18 szénatomos. Különösen előnyös amfolitikus tenzidek a következők: az N-(kókusz-alkil)-amino-propionát, a kókusz-acil-aminoetyl-amino-propionát és a 12-18 szénatomos acil-szarkozinok.

A nemionos tenzidek hidrofil csoportja például egy poliol-, egy polialkilén-glikol-éter-csoport vagy egy poliol-, illetve poliglikol-éter-csoport kombinációja lehet. Ilyen vegyületek például az alábbiak:

- 2-30 mól etilén-oxid és/vagy 0-5 mól propilén-oxid, illetve a következő vegyületek addíciós termékei: 8-22 szénatomos lineáris zsíralkoholok, 12-22 szénatomos zsírsavak és alkilfenolok, amelyek alkil-csoportja 8-15 szénatomos;

- 1-30 mól etilén-oxid és glicerín addíciós termékének 12-22 szénatomos zsírsavakkal alkotott mono- és diészterei;

- (8-22 szénatomos alkil)-mono- és oligo-glikozidok, valamint ezeknek az etoxilált analógjai;

- 5-60 mól etilén-oxid és ricinusolaj, illetve keményített ricinusolaj addíciós termékei;

- etilén-oxid és szorbitán-zsírsav-észter addíciós termékei;

- etilén-oxid és zsírsav-alkanol-amidok addíciós termékei.

A találmány szerinti hajkozmetikumokban alkalmazható kationos tenzidek leginkább kvaterner ammóniumvegyületek. Előnyösek az ammónium-halogenidek, mint például az alkil-trimetil-ammónium-kloridok, a dialkil-dimetil-ammónium-kloridok és a trialkil-metil-ammónium-kloridok; az ammónium-halogenidek közé tartozik például a cetil-trimetil-ammónium-klorid, a sztearil-trimetil-ammónium-klorid, a disztearil-dimetil-ammónium-klorid, a lauril-dimetil-ammónium-klorid, a lauril-dimetil-benzil-ammónium-klorid és a tricetil-metil-ammónium-klorid. Kationos tenzidként a találmány szempontjából még a kvaternizált fehérje-hidrolizátumok is alkalmasak.

A találmány szerint alkalmasak továbbá a kereskedelmi forgalomban kapható kationos szilikonolajak, mint például a

Q2-7224 (gyártó: Dow Corning; stabilizált trimetil-szilil-amodimethicon), a Dow Corning 929 Emulsion (ez egy hidroxiamino-módosított szilikont tartalmaz, amely Amodimethicon néven is ismert), az SM-2059 (gyártó: General Electric), az SLM-55067 (gyártó: Wacker), és végül az Abil®-Quat 3270 és 3272 (gyártó: Th. Goldschmidt; dikvaterner polidimetil-sziloxánok, Quaternium-80).

Az alkil-amido-aminokra, különösen a zsírsav-amido-aminokra, mint például a Tego Amid®S 18 néven kapható sztearil-amido-propil-dimetil-aminra, azonkívül hogy jó kondicionálóhatással rendelkeznek, még az is jellemző, hogy biológiailag könnyen lebonthatók.

Biológiailag szintén nagyon könnyen lebomlanak a kvaterner észter-vegyületek, az úgynevezett „Esterquat”-ok, mint például a Stepantex® márkanéven forgalomba hozott metilhidroxialkil-dialkoil-oxi-alkil-ammónium-metoszulfátok, és a Dehyquart® márkanéven forgalmazott termékek, mint például a Dehyquart AU-46.

Kationos tenzidként alkalmazható kvaterner cukorszármazék például a Glucquat®100, mely az INCI-nómenklátúra szerint egy „lauril-metil-gluceth-10-hidroxipropil-dimónium-klorid”.

A tenzidként alkalmazott, alkil-csoportokat tartalmazó vegyületek homogén anyagok is lehetnek. Azonban általában az az előnyös, ha ezen anyagok előállításakor natív növényi vagy állati nyersanyagokból indulunk ki, úgy hogy olyan anyagkeveréket kapjunk, melyre az jellemző, hogy az különböző, a mindenkori nyersanyagtól függő, hosszúságú alkil-láncokat tartalmaz.

Azon tenzidek esetén, amelyek az etilén- és/vagy a propilén-oxid, illetve a zsíralkoholok addíciós termékei, illetve ezen addíciós termékek származékai, a „normál” homológ-eloszlású és a szűkített homológ-eloszlású termékek is alkalmazhatók. „Normál” homológ-eloszláson olyan homológok keverékét értjük, amelyeket akkor kapunk, ha a zsíralkoholok és az alkilén-oxidok átalakítása során katalizátorként alkálifémeket, alkálifém-hidroxidokat vagy alkálifém-alkoholátokat alkalmazunk. Szűkített homológ-eloszlást pedig akkor kapunk, ha katalizátorként például hidro-talcitokat, éter-karbonsavak alkáliföldfém-sóit, alkáliföldfém-oxidokat, -hidroxidokat vagy -alkoholátokat alkalmazunk. A szűkített homológ-eloszlású termékek alkalmazása előnyös lehet.

További ható-, segéd- és adalékanyagok például az alábbiak:

- nemionos polimerek, mint például vinil-pirrolidon/vinil-akrilát kopolimerek, polivinil-pirrolidon és vinil-pirrolidon/vinil-acetát kopolimerek és polisziloxánok;

- kationos polimerek, mint például kvaternizált cellulóz-éterek, kvaterner csoportokkal rendelkező polisziloxánok, dimetil-diallil-ammónium-klorid-polimerek, akrilamid-dimetil-diallil-ammónium-klorid-kopolimerek, dietil-szulfáttal kvaternizált dimetil-aminoetil-metakrilát-vinil-pirrolidon-kopolimerek, vinil-pirrolidon-imidazolinium-metoklorid-kopolimerek és kvaternizált polivinil-alkohol;

- ikerionos és amfoter polimerek, mint például akrilamidopropil-trimetil-ammónium-klorid/akrilát-kopolimerek és oktil-akrilamid/metil-metakrilát/terc-butyl-aminoetil-metakrilát/2-hidroxipropil-metakrilát-kopolimerek;



- anionos polimerek, mint például poliakrilsavak, hálózatos szerkezetű poliakrilsavak, vinil-acetát/krotonsav-kopolimerek, vinil-pirrolidon/vinil-akrilát-kopolimerek, vinil-acetát/butil-maleát/izobornil-akrilát-kopolimerek, metil-vinil-éter/maleinsav-anhidrid-kopolimerek és akrilsav/etil-akrilát/N-terc-butyl-akrilamid-terpolimerek;

- sűrítőszerkezetek, mint például agar-agar, guar-gumi, alginátok, xantán-gumi, gumiarábikum, Karaya-gumi, jánoskenyérfa-liszt, lenmag-gumi, dextrán, cellulóz-származékok, pl. metil-cellulóz, hidroxialkil-cellulóz és karboximetil-cellulóz, keményítő frakciók és származékok, mint például amilóz, amilopektin és dextrin, agyagok, mint például bentonit, vagy teljesen szintetikus hidrokolloidok, mint például polivinil-alkohol;

- szerkezeti anyagok, mint például glükóz vagy maleinsav;

- hajkondicionáló vegyületek, mint például foszfolipidek (pl. szója-lecitin, tojás-lecitin és kefalinok) és szilikonolajok;

- fehérje-hidrolizátumok, leginkább elasztin-, kollagén-, keratin-, tejfehérje-, szójafehérje- és búzafehérje-hidrolizátumok, ezeknek a zsírsavakkal alkotott kondenzációs termékei, továbbá kvaternizált fehérje-hidrolizátumok;

- parfümolajok, dimetil-izoszorbid és ciklodextrin;

- oldódást elősegítő anyagok, mint például etanol, izopropanol, etilén-glikol, propilén-glikol, glicerin és dietilén-glikol;

- korpásodást gátló anyagok, mint például a Piroctone Olamine és Zink Omadine;

- a pH beállításához szükséges további anyagok;

- pantenol, pantoténsav, allantoin, pirrolidon-karbonsavak és ezek sói, növényi kivonatok és vitaminok;

- koleszterin;



- fényvédőszerek;
- konzisztenciát biztosító anyagok, mint például cukor-észterek, poliol-észterek vagy poliol-alkil-éterek;
- zsírok és viaszok, mint például bálnazsír, méhviasz, montánviasz, paraffinok, zsíralkoholok és zsírsav-észterek;
- zsírsav-alkanol-amidok;
- komplexképzők, mint például EDTA, NTA és foszfonsavak;
- duzzadó- és penetrációs anyagok, mint például glicerín, propilén-glikol-monoetil-éter, karbonátok, hidrogén-karbonátok, guanidinek, karbamidok és primer, szekunder, illetve terciér foszfátok;
- homályosító-szerek, mint például latex;
- gyöngyfényt adó anyagok, mint például etilén-glikol-mono- és disztearát;
- hajtóanyagok, mint például propán-bután keverékek, N_2O , dimetil-éter, CO_2 és levegő;
- antioxidánsok.

A találmány szerinti színezőanyagok előállítása során a vizes hordozóanyag alkotórészeit az erre a célra hagyományosan megfelelő mennyiségben adagoljuk; az egész színezőanyagra vonatkozóan az emulgeálószeret például 0,5-30 tömeg %-ban, a sűrítőanyagokat pedig 0,1-25 tömeg %-ban alkalmazzuk.

A szín oxidatív kialakítása a levegő oxigénje segítségével is megvalósítható. Előnyösen azonban kémiai oxidálószerrel használunk erre a célra, különösen akkor, ha a festésen túl az emberi haját világosabbá is akarjuk tenni. Oxidálószerként perszulfátokat, kloritokat és különösen hidrogén-peroxidot, vagy ezeknek karbamiddal, melaminnal és nátrium-boráttal alkotott



addíciós termékeit alkalmazhatjuk. Az oxidációhoz továbbá enzimeket is használhatunk. Az enzimek a levegő oxigénjét az előhívó-komponensekre képesek átvinni, vagy a kis mennyiségben jelen levő oxidálószer hatását erősíthetik. Példa erre, hogy a csekély mennyiségben (az egész készítményre vonatkozóan például 1%-nyi vagy kisebb mennyiségben) jelen levő hidrogén-peroxid hatását a peroxidázok képesek felerősíteni.

Az a célszerű, ha az oxidálószer tartalmazó készítményt közvetlenül a hajfestés előtt keverjük össze az oxidációs színező-előanyagokat tartalmazó készítménnyel. Az a kívánatos, ha az így kapott hajfestő-preparátum pH értéke 6 és 10 közötti. A hajfestőszereket leginkább enyhén lúgos közegben célszerű használni. A felhasználás során 15 és 40°C között lehet a hőmérséklet. Körülbelül 30 perces behatási idő után a hajfestőszert öblítéssel távolítjuk el a hajról. Ezután nem kell samponnal megmosni a haját, ha a készítményhez használt hordozóanyag nagy tenzidtartalmú (pl. színezősampon használata esetén).

Az alábbi példák a találmány tárgyának az illusztrálását szolgálják.

PÉLDÁK

1. Szintézis-példa

A 4-amino-2-(((5-amino-2-hidroxi-fenil)-metoxi)-metil)-fenol előállítása

Diazónium-oldat (A-oldat):

Egy 26 g (0,15 mól) szulfanilsavból és 75 ml (0,15 mól)

2N nátrium-hidroxidból álló oldatot 5°C-os hőmérsékleten 125 ml vízben 10,35 g (0,15 mól) nátrium-nitrittel kevertünk. Az elegyhez ezen a hőmérsékleten 30 perc alatt 131 ml (0,38 mól) 10 %-os sósavat csepegtettünk.

Az A-oldatot az alábbi összetételű, jégbehűtött oldathoz csepegtettük: 120 ml (0,3 mól) 10 %-os nátrium-hidroxidban oldott 17,25 g (0,075 mól) bisz(2-hidroxi-benzil)-éter. Miután az adagolást befejeztük, az elegyet másfél órán keresztül kevertük 20°C-on.

Ezután 2 percen belül 69 g (0,4 mól) nátrium-ditionitot adagoltunk. Az elegyet 20 percig 75°C-on tartottuk, majd leszívtuk, és végül vízzel mostuk. A terméket színtelen kristályok formájában kaptuk meg; o.p. 175°C (az anyag ezen a hőmérsékleten bomlékony).

2. Festés

Elsőként az alábbi összetételű krémes alapanyagot állítottuk elő (minden mennyiség, hacsak mást nem említünk, gramm-ban értendő):

faggyúzsír-alkohol	17,0
Lorol [®] techn. ¹	4,0
Texapon [®] N 28 ²	40,0
Dehyton [®] K ³	25,0
Emulgin [®] B 2 ⁴	1,5
desztillált víz	12,5

¹ 12-18 szénatomos zsíralkohol (HENKEL)

² nátrium-lauril-éter-szulfát (kb. 28 %-os hatóanyagtartalom; INCI-elnevezés: nátrium-lauret-szulfát) (HENKEL)

³ az $R\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ általános képletű, betainszerkezetű zsírsav-amid-származék (kb. 30 %-os hatóanyagtartalom; INCI-elnevezés: kokoamido-propil-betain) (HENKEL)

⁴ kb. 20 mól etilén-oxidot tartalmazó cetil-sztearil-alkohol (INCI-elnevezés: Ceteareth-20) (HENKEL)

Ezt a krémet felhasználva ezután az alábbi hajfestőkrém-emulziót állítottuk elő:

krémes alapanyag	50,0
előhívó-komponens	7,5 mmol*
kapcsoló-komponens	7,5 mmol*
Na_2SO_3 (inhibitor)	1,0
$(\text{NH}_4)\text{SO}_4$	1,0
tömény ammónia-oldat	hogy a pH értéke 10 legyen
víz	hogy a végtömeg 100 g legyen

* hacsak mást nem említünk

Az összetevőket a fenti sorrend szerint kevertük össze. Opcionálisan a vízmennyiség megfelelő csökkentése mellett még közvetlenül fedő színezőanyagokat is adagoltunk. Az oxidációs színező-előanyagok és az inhibitor hozzáadása után az emulzió pH-ját tömény ammónia-oldattal 10-esre állítottuk be, majd annyi vizet adtunk hozzá, hogy az emulzió tömege 100 g legyen.

A szín oxidatív előhívásához oxidálószerként hidrogén-

-peroxid-oldatot használtunk 3 %-os végkoncentrációban. Ehhez 100 g emulziót 50 g 9 %-os hidrogén-peroxid-oldattal kevertünk.

A hajfestőkrémet kb. 5 cm hosszú, standardizált, 90 %-ban ősz, de speciálisan nem előkezelt emberi hajra vittük fel, és azt 30 percig hagytuk állni rajta, 32°C-os hőmérsékleten. A haját a festés után öblítettük, majd egy hagyományos hajmosó-szerrel megmostuk, és végül szárítottuk.

A festékek összeállítása során az alábbi előhívó- és kapcsoló-komponenseket, illetve közvetlenül fedő színezőanyagokat használtuk:

előhívó-komponensek:

4-amino-2-(((5-amino-2-hidroxi-fenil)-metoxi)-metil)-
-fenol (E1)

2,4,5,6-tetraamino-pirimidin (E2)

4,5-diamino-1-(2-hidroxi-etil)-pirazol (E3)

p-fenilén-diamin (E4)

N,N-bisz(2-hidroxi-etil)-p-fenilén-diamin (E5)

4-hidroxi-2,5,6-triamino-pirimidin (E6)

p-toluilén-diamin (E7)

2-(2,5-diamino-fenil)-etanol (E8)

2-aminometil-4-amino-fenol (E9)

4-amino-3-metil-fenol (E10)

bisz(2-hidroxi-5-amino-fenil)-metán (E11)

kapcsoló-komponensek:

1-naftol (K1)

2-metil-5-amino-fenol (K2)
2-klór-6-metil-3-amino-fenol (K3)
2-amino-3-hidroxi-piridin (K4)
2,6-dimetil-3-amino-fenol (K5)
m-amino-fenol (K6)
2,7-dihidroxi-naftalin (K7)
4-klór-rezorcin (K8)
2-metil-4-klór-5-amino-fenol (K9)
6-metil-1,2,3,4-tetrahidro-kinoxalin (K10)
2-metil-rezorcin (K11)
3-amino-2-metilamino-6-metoxi-piridin (K12)
2,4-diamino-fenoxi-etanol (K13)
3-metil-szulfonil-amino-2-metil-anilin (K14)
1,7-dihidroxi-naftalin (K15)
3,4-metiléndioxi-fenol (K16)
3,4-metiléndioxi-anilin (K17)
m-fenilén-diamin (K18)

közvetlenül fedő színezőanyagok:

6-nitro-1,2,3,4-tetrahidro-kinoxalin (D1)
2-nitro-4-amino-difenilamin-2'-karbonsav (D2)
2-amino-6-klór-nitro-fenol (D3)
2-nitro-1-amino-4-bisz(2-hidroxi-etil)-amino-benzol (D4)
2-nitro-1-(2-hidroxi-etil)-amino-4-metil-benzol (D5)
2-(2'-hidroxi-etil-amino)-4,6-dinitro-benzol (D6)
1-(2'-hidroxi-etil)-amino-2-nitro-4-bisz(2-hidroxi-etil)-
-amino-benzol (D7)
1-(2-hidroxi-etil)-amino-2-nitro-4-amino-benzol (D8)
4-(2-nitro-fenil)-amino-fenol (D9)

Az alábbi táblázat azt mutatja, hogy a különböző keverékekkel milyen színárnyalatokat kaptunk:

Előhívó	Kapcsoló	Közvetlenül fedő színezőanyag	A festett haj színárnyalata
E1	K1	-	szürkésvörös
E1	K2	-	szürkésnarancs
E1	K3	-	barnásvörös
E1	K4	-	világosnarancs
E1	K5	-	szürkésvörös
E1	K6	-	topázsárga
E1+E3 ^a	K1+K3 ^a	-	fáradt rózsaszín
E1+E2 ^a	K2+K7 ^a	-	fakólila
E1+E6 ^a	K8+K9 ^a	-	szürkésvörös
E1+E7 ^a	K10+K11 ^a	-	pezsgőszínű
E1+E4 ^a	K12	-	fekete
E1+E5 ^a	K5+K13 ^a	-	feketeskék
E1+E8 ^a	K12+K14 ^a	-	kékesszürke
E1+E9 ^a	K15+K16 ^a	0,1 tömeg % D1	barnásnarancs
E1+E10 ^a	K17	0,3 tömeg % D2	fakóvörös
E1+E11 ^a	K18	0,1 tömeg % D3	hajbarna
E1	K3	0,1 tömeg % D4 + 0,1 tömeg % D5	rézszínű
E1	K3	0,1 tömeg % D6 + 0,1 tömeg % D7	paradicsompiros
E1	K9	0,1 tömeg % D8 + 0,1 tömeg % D9	lakkpiros

^a minden esetben 0,375 mmol

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Az (I) általános képletű p-amino-fenol-származékok, ahol

az A, a B, a C és a D jelentése egymástól függetlenül hidroxil- vagy -NHR-csoport, ahol az R jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkil-csoport; azzal a kikötéssel, hogy az A vagy a B, és a C vagy a D valamelyike mindig hidroxil-csoportot jelent;

az X jelentése oxigénatom, kénatom, szulfoxil- vagy szulfoxil-csoport;

az R¹ és az R² jelentése egymástól függetlenül hidrogén-, fluor-, illetve klóratom, 1-4 szénatomos alkil- vagy hidroxil-alkil-csoport, 2-4 szénatomos dihidroxil-alkil-csoport, előnyösen egy 2 szénatomos dihidroxil-alkil-csoport;

továbbá ezen vegyületek fiziológiailag elfogadható sói.

2. Az 1. igénypont szerinti p-amino-fenol-származék, azzal jellemezve, hogy az X jelentése oxigén- vagy kénatom, de leginkább oxigénatom.

3. Az 1. vagy a 2. igénypont szerinti p-amino-fenol-származék, azzal jellemezve, hogy a nem hidroxil-csoportot jelölő A, B, C, illetve D-csoportok amino-csoportot jelölnek.

4. Az 1-3. igénypont valamelyike szerinti p-amino-fenol-származék, azzal jellemezve, hogy az R¹- és R²-csoport hidrogénatom.

5. Az 1-4. igénypont valamelyike szerinti p-amino-fenol-származék, azzal jellemezve, hogy az alábbi csoportok jelentése ugyanaz:

R^1 és R^2 ;

A és a C;

valamint B és D.

6. 4-Amino-2-(((5-amino-2-hidroxi-fenil)-metoxi)-metil)-fenol.

7. Az 1-6. igénypont valamelyike szerinti p-aminofenol-származék, és annak fiziológiailag elfogadható sóinak előhívó-komponensként történő felhasználása oxidációs színezőanyagokban.

8. Keratinszálak festésére alkalmas oxidációs színezőanyag, amely egy vizes hordozóanyagban kapcsoló- és előhívó-komponenseket tartalmaz, azzal jellemezve, hogy előhívó-komponensként legalább egy, az 1-6. igénypont valamelyike szerinti p-amino-fenol-származékot tartalmaz.

9. A 8. igénypont szerinti oxidációs színezőanyag, azzal jellemezve, hogy kapcsoló-komponensként az alábbi csoportba tartozó vegyületek közül legalább egyet tartalmaz: 1-naftol, 1,7-dihidroxi-naftalin, 3-metilszulfonilamino-2-metil-anilin, 5-amino-2-metil-fenol, m-amino-fenol, 4-klór-rezorcin, 2-klór-6-metil-3-amino-fenol, 2-metil-rezorcin, 2-amino-3-hidroxi-piridin, 2-metil-4-klór-5-amino-fenol, 6-metil-1,2,3,4-tetrahidro-kinoxalin, 2,7-dihidroxi-naftalin, 3-amino-2-metilamino-6-

-metoxi-piridin, 3,4-metiléndioxi-fenol, 3,4-metiléndioxi-anilin, 2,4-diamino-fenoxietanol és 2,6-dimetil-3-amino-fenol.

10. A 8. vagy a 9. igénypont szerinti oxidációs színezőanyag, azzal jellemezve, hogy az 1-6. igénypont valamelyike szerinti p-amino-fenol-származékon kívül legalább egy további előhívó-komponenst is tartalmaz.

11. A 10. igénypont szerinti oxidációs színezőanyag, azzal jellemezve, hogy a további előhívó-komponens az alábbi csoportba tartozó vegyületek közül kerül ki: p-fenilén-diamin, 2,4,5,6-tetraamino-pirimidin, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxi-etil)-pirazol, N,N-bisz(2-hidroxi-etil)-p-fenilén-diamin, bisz-(2-hidroxi-5-amino-fenil)-metán, 2-(2,5-diamino-fenil)-etanol, 3-metil-p-amino-fenol, 4-hidroxi-2,5,6-triamino-pirimidin, 2-aminometil-4-amino-fenol és p-toluilén--diamin.

12. A 8-11. igénypont valamelyike szerinti oxidációs színezőanyag, azzal jellemezve, hogy az előhívó-komponens 0,005-20 tömeg %-ban, előnyösen 0,1-5 tömeg %-ban, a kapcsoló-komponens pedig 0,005-20 tömeg %-ban, előnyösen 0,1-5 tömeg %-ban van jelen az egész oxidációs színezőanyagra vonatkozóan.

13. A 8-11. igénypont valamelyike szerinti oxidációs színezőanyag, azzal jellemezve, hogy legalább egy, közvetlenül fedő színezőanyagot tartalmaz.

Dr. Szentpéteri Ádám
szabadalmi ügyvivő
az O.B. & K. Nemzeti
Szabadalmi Hivatalban
H-1062 Budapest, 113.
Telefon: 34-24-900; Fax: 34-24-323

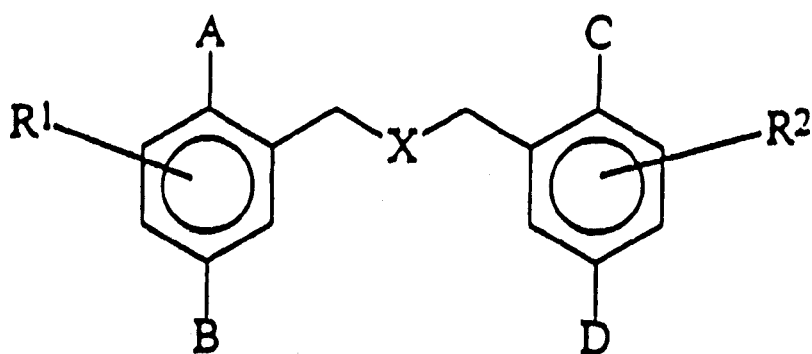
1 oldal rajz
UT

P0004392

KÖZZÉTÉVE

1.2.95. 1/1

A₂



(I)