

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.06.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.06.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/594321**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.04.2003**
(Věstník č. 4/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/US00/17161**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/096429**

(21) Číslo dokumentu:

2003 -133

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 265/04

C 08 F 291/00

A 61 K 7/06

C 08 F 293/00

C 08 L 51/00

C 08 L 53/00

(71) Přihlašovatel:

NOVEON IP HOLDINGS CORP., Cleveland, OH, US;

(72) Původce:

Galleguillos Ramiro, Hudson, OH, US;

Smith David J., Amherst, OH, US;

Constantino Steven P., LaGrange, OH, US;

Hasman Daniel F. Jr., North Royalton, OH, US;

(74) Zástupce:

Jírotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Rozvětvené blokové kopolymery pro úpravu
keratinových substrátů**

(57) Anotace:

blokové kopolymery pro kompozice na úpravu vlasů obsahují hydrofilní a hydrofobní bloky, které dovolují optimalizaci žádoucích vlastností kompozice pro úpravu vlasů, jako je natahování na vlas, prevence zplihnutí zkadeření, zachování účesu při vysoké vlhkosti, trvalost, tvrdost, odolnost vůči oprýskávání, rekonstrukce účesu, voluminizace a smytelnost z vlasu. Kopolymer obsahuje polyakrylátovou kostru hydrofobních bloků s postranními hydrofilními řetězci. Kopolymer je vhodný pro formulace řady přípravků pro osobní péči, domácnost, vlasovou péči, péči o pokožku a jiné formulace. Kopolymer je vhodný pro začlenění do vodně alkoholických kompozic pro úpravu vlasů s nízkým obsahem těkavých organických sloučenin (VOC), takže vyhovuje nařízením o VOC.

Rozvětvené blokové kopolymery pro úpravu keratinových substrátů

Oblast techniky

Předložený vynález se týká nových polymerů, které mají strukturu rozvětvených blokových kopolymerů a jsou vhodné pro úpravu keratinových substrátů, zvláště do kosmetických kompozic, které obsahují polymery, jako jsou spreje na vlasy, vlasové kondicionéry, vody na vlasy, pěny a podobně. Polymery poskytují kosmetické směsi držící s větší silou, s menším oprýskáváním a lepší způsobilostí pro modelování než konvenční polymery používané ve vlasových a podobných kosmetických přípravcích.

Dosavadní stav techniky

Přírodní i syntetické polymery, obsažené obvykle ve vodném nebo vodně alkoholickém roztoku, jsou běžně používány jako laky na vlasy, vody pro úpravu vlasů a podobně. Funkce takových polymerů je propůjčit vlasu "kostru" a schopnost držení.

V současné době, hlavní polymery nebo polymery využívané ve sprejích na vlasy, kosmetických vodách pro úpravu vlasů a vlasových kondicionérech, představují homopolymery a kopolymery polyvinylpyrrolidonu (PVP), poloestery polyvinyletherů s maleinanhydridem, kopolymery a terpolymery polyvinylacetát-krotonová kyselina, poloestery ethylen-maleinanhydrid, akryláty a jiné.

S výjimkou homopolymerů vinylpyrrolidonu mají syntetické polymery a polymery běžně používané ve vlasových sprejích sklon propůjčovat vlasu nadbytečnou tuhost, působící nepřírozeným vzhledem. Vedle toho obsah takových syntetických polymerů nebo polymerů v kompozicích péče o vlasy vede někdy k nadměrnému oprýskávání, což činí kompozice z komerčního hlediska nevyhovující.

Přestože homopolymery a kopolymery polyvinylpyrrolidonu poskytují přirozenější vzhled v tom, že jsou bez některých z nevýhod jiných komerčně dostupných produktů, mají sklon poskytovat méně uspokojivé držení vlasu při vysokých úrovních vlhkosti. Typické polymery pro úpravu vlasů jsou statistické kopolymery, které se připravují polymerizací dvou nebo více hydrofilních,

aniontových, kationtových nebo hydrofobních monomerů jako akrylových nebo vinylových monomerů. Páteř vznikajícího polymeru je typicky složena ze statisticky náhodné distribuce všech monomerů. Poměr těchto monomerů je volen takovým způsobem, aby se získala pryskyřice s určitou hydrofilní a hydrofobní vyvážeností.

Hydrofobní monomery obvykle poskytují lepší udržování účesu při vysokých úrovních vlhkosti. Avšak polymery, ve kterých hodně převažují hydrofobní monomery, mají špatnou rozpustnost ve vodně ethanolických směsích, nesmývají se snadno z vlasu, mají sklon odprýskávat a jsou na vlasu vnímány jako nepřirozené. Proto jsou pro používání ve formulacích pro účesy nevhodné.

Na druhé straně polymery s vysokou úrovní hydrofilních skupin mají ve vodně ethanolických směsích dobrou rozpustnost a jsou z vlasu smývatelné. Jsou však obvyčejně příliš citlivé na vlhkost, stávají se lepkavé, a proto nedrží účes za podmínek vysoké vlhkosti. U. S. patent č. 3 954 960 pro Valana uvádí na příklad statistický polymer z čistě hydrofilních monomerů. Je to filmotvorná pryskyřice kvarternisovaného kopolymeru vinylpyrrolidonu a kopolymerizovatelného vinylového monomeru jako je dialkylaminoalkyl- (nebo hydroxyalkyl-) akrylát nebo methakrylát s nižšími alkyly. Kvarternisované polymery polyvinylpyrrolidonu mají však sklon být vysoce citlivé na vlhkost a mají celkově slabý účinek na udržení účesu a přilnavosti.

Je tudíž žádoucí zkonstruovat pryskyřici s vyváženými hydrofilními a hydrofobními skupinami, aby se dosáhla kombinace vlastností účinku jako udržení účesu při vysoké vlhkosti, přilnavosti, tvrdosti, oprýskávání, smytelnosti z vlasu a jiných individuálních znaků účinku.

Typický příklad statistického polymeru majícího hydrofilní a hydrofobní vyvážení je uváděn v U. S. patentu č. 3 914 403 pro Valana. Valan uvádí filmotvornou pryskyřici vytvořenou z polyvinylpyrrolidonu, vinylacetátu a kationtového monomeru. Polyvinylpyrrolidon a kationtové skupiny tvoří hydrofilní část pryskyřice, zatímco vinyl-acetát poskytuje část hydrofobní. Měněním poměru polyvinylpyrrolidonu k vinylacetátu se získávají ve vodě rozpustné nebo ve vodě nerozpustné polymery. Ve vodě vysoce rozpustné polymery jsou náchylné ke špatnému udržování účesu při vysoké vlhkosti, kdežto ty vysoce nerozpustné budou pravděpodobně nesmytelné a příliš nepřirozeně vyhlížející.

U. S. patent č. 3.925 542 pro Viouta a spol. a U. S. patent č. 5 196 495 pro Chuanga a spol. uvádí další příklady statistických polymerů s různým hydrofilním a

hydrofobním vyvážením. Využití kopolymerů zahrnuje aerosoly, laky, neaerosolové vlasové spreje, pěny pro vlasovou úpravu a upravovací vody.

U. S. patent č. 4 007 005 pro Patela uvádí pryskyřici pro vlasovou úpravu spočívající na statistickém kopolymeru reaktivního polyamidedichlorhydrinu a polyvinylpyrrolidonu. Kopolymer poskytuje dlouhé udržení účesu při vysoké vlhkosti. Avšak reaktivní polymery jsou toxické a postrádají smývatelnost z vlasu, když jsou používány jako aerosoly, neaerosolové spreje a upravovací vody.

Kvůli enviromentálním ustanovením regulujícím emisi těkavých organických sloučenin (VOC) do atmosféry, byly v některých státech ve formulaci pro úpravu vlasů VOC emise omezeny na 80 hmotnostních procent s dalšími předpokládanými restrikcemi na 50 %. Aby se vyhovělo regulacím, jsou vyvíjeny formulace pro úpravu vlasů se sníženými VOC. Organická rozpouštědla jsou v takových formulacích částečně nebo zcela nahrazována vodou. U. S. patent č. 5 565 193 pro Mithu a spol. popisuje statistický kopolymer pryskyřice pro úpravu vlasů tvořený v první řadě z monomerů jako n-butyl-akrylátu (hydrofobní komponenta) a akrylové kyseliny (hydrofilní komponenta), roubovaný siloxanem na vyvážení vlastností, a aby poskytl pryskyřici vhodnou pro formulaci ve směsi s 80 % VOC. Avšak takové polymery mají sklon stávat se ve formulacích s nízkými VOC příliš měkkými a způsobovat negativní perlení na vlasu.

U. S. patent č. 5 620,683 pro Tonga a spol. uvádí pryskyřici obsahující statistický kopolymer n-alkylakrylamidu (hydrofobní komponenta) a akrylové kyseliny (hydrofilní komponenta). Třebaže se říká, že se ty polymery hodí k použití ve formulacích s nízkými VOC, mají takové polymery sklon být ve vodě nerozpustné. Ve směsích vody a ethanolu tvoří spíše kaši. Pryskyřice se rozpustí teprve po přidání zkapalňujícího vyháněcího plynu, jako dimethyletheru, do aerosolových plechovek. Příprava kaše a její načerpání do aerosolových plechovek je z mnoha důvodů nepraktické. Vedle toho, vzhledem k tomu, že pryskyřice je ve vodě nerozpustná, může se projevit jako nesnadné, smýt ji z vlasu.

U. S. patent č. 5.599.524 pro Morawski-ho a spol. uvádí kompozici vlasového spreje ve formulaci mající 80 % VOC nebo méně. Ke konvenční pryskyřici na vlasy se přidává odpěňující činidlo, aby se snížilo povrchové napětí a eliminovalo pění aerosolových a neaerosolových sprejů. Kompozice proti konvenčním formulacím neposkytuje zlepšení co do oprýskávání, odlétávání nebo rezistenci vůči vlhkosti.

U. S. patent č. 5 501 851 pro Mudge a spol. uvádí statistický kopolymer butylakrylátu, methyl-methakrylátu, hydroxyethyl-akrylátu a methakrylové kyseliny pro formulace s nízkými VOC. Polymer je dispergován v emulzi, aby se stal později odstranitelný šamponem.

Předložený vynález přináší nové a zlepšené blokové rozvětvené kopolymery a kompozice pro úpravu vlasů obsahující kopolymery, které překonávají shora zmíněné i jiné problémy.

Podstata vynálezu

Předložený vynález je výsledkem objevu, že blokové kopolymery pro užití v kompozicích pro úpravu vlasů mohou být připraveny z ethylenicky nenasycených monomerů využívajících polyfunkční organický monomer, mající nejméně dvě funkční skupiny nebo řetězec prodlužující monomer, kde je reaktivita funkčních skupin podstatně rozdílná, než aby produkoval AB kopolymer. Polyfunkční monomer polymerizuje s prvním monomerem nebo směsí monomerů prostřednictvím funkční skupiny s větší reaktivitou za vytvoření prvního nebo A bloku. Druhý monomer nebo směs monomerů obsahuje nejméně jednu skupinu karboxylové kyseliny a kopolymerizuje s méně reaktivní funkční skupinou řetězce prodlužujícího monomeru za vytvoření druhého nebo B bloku. Výsledkem je blokový kopolymer, ve kterém A blok je více hydrofobní než B blok, takže kopolymer má jak hydrofobní tak hydrofilní bloky a má pluralitu teplot skelného přechodu, a proto nabízí mimořádnou užitečnost jako kompozice pro vlasové úpravy.

Podle jiného aspektu předloženého vynálezu obsahuje kompozice pro vlasové úpravy kolem 1 až 20 hmotnostních procent blokového kopolymeru podle předkládaného vynálezu spolu s 20 až 99 hmotnostními procenty vody a 0 až 80 hmotnostními procenty organického rozpouštědla. Vedle toho je poskytován způsob přípravy kompozice pro úpravu vlasů. Způsob zahrnuje přípravu AB blokového kopolymeru majícího hydrofobní a hydrofilní bloky polymerizací polyfunkčního(ních) organického(kých) monomeru(ů), který(é) má(mají) nejméně dvě funkční skupiny s prvním ethylenicky nenasyceným(i) monomerem(y) za vzniku A bloku a pak polymerizací druhého(hých) ethylenicky nenasyceného(ných) monomeru(ů) obsahujícího(cích) nejméně jednu skupinu karboxylové kyseliny s A blokem za vytvoření B bloku a kopolymeru majícího hydrofobní a hydrofilní bloky. Pro přípravu

kompozic pro úpravu vlasů se 1-20 hm. % blokového kopolymeru kombinuje s 20-97 hm. % vody, 0-80 hm. % organického rozpouštědla, 0-5 hm. % tenzidu a podmínky upravujících činidel, 0-1 hm. % vonidla a jiných doplňkových činidel.

Jednou z výhod předloženého vynálezu je, že umožňuje přípravu kompozic pro úpravu vlasů s optimálními vlastnostmi účinku jako je udržení účesu ve vysoké vlhkosti, prevence splihnutí kudrn, obnovitelnost účesu bez další aplikace, schopnost zvyšovat objem vlasu, přilnavost, tuhost, oprýskávání, smytelnost z vlasu a jiné individuální znaky účinku.

Jiná výhoda předloženého vynálezu je v tom, že poskytované kopolymery mohou být inkorporovány do vodně alkoholických formulací pro úpravu vlasů, aby vyhovovaly regulacím snížených VOC a jsou účinné jako prostředky pro úpravu v široké paletě formulací pro vlasovou úpravu, včetně aerosolových sprejů, pěn, rozprašovačů, gelů, upravovacích vod a podobně.

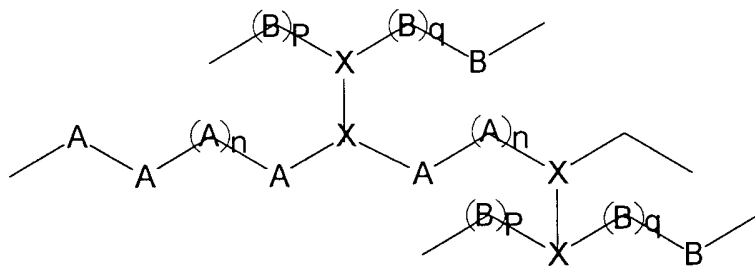
Ještě další výhodou předkládaného vynálezu je, že kopolymery mohou být použity pro řadu dalších aplikací, kde by byla využita kompozice povlaku nebo filmotvorný polymer, a které mohou mít prospěch ze skutečnosti, že blokový kopolymer má hydrofobní a hydrofilní bloky.

Podrobný popis preferovaných provedení

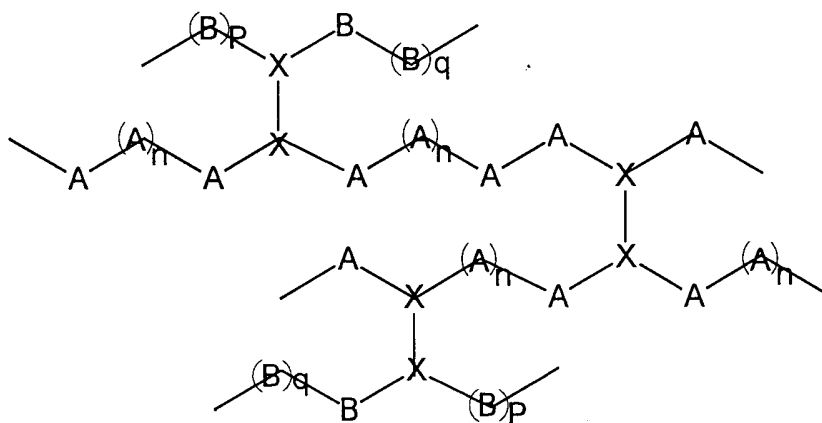
Blokový rozvětvený kopolymer mající dvě nebo více rozdílných teplot skelného přechodu (T_g) může být přizpůsoben, aby ve směsi pro vlasovou péči poskytoval požadované vlastnosti. Kopolymer má blokovou strukturu sestávající v podstatě z tvrdého hydrofilního bloku, který přispívá k vysoké T_g a měkkého, větší měrou hydrofobního bloku, který má podíl na nízké T_g . Hydrofobní blok tvoří A blok kopolymeru, kdežto hydrofilní blok tvoří B blok. Hydrofilní B blok a hydrofobní A blok mají podíl na různých vlastnostech kopolymeru jako celku. Měkký, hydrofobní A blok s nízkou T_g je příčinou vlastností jako tvorby jednotného, čirého filmu na povrchu vlasu, poskytování vysoké odolnosti vůči vlhkosti pro trvalé uchování účesu, upravování a rozvolňování vlasů, když jsou mokré, udělení hebkého pocitu na dotek suchého vlasu, lpění k vlasu bez oprýskávání, opětné tvarování vlasu při aplikaci kulmy. Tvrdý, hydrofilní blok s vysokou T_g obdařuje kopolymer takovými výhodami jako snadností disperze kopolymeru ve vodě, alkoholu nebo jejich směsi, zajištění pevného držení po aplikaci na vlas, snadnost smytelnosti z vlasu a rozčesání

mokrého vlasu hřebenem. Tyto vlastnosti mohou být přizpůsobovány pomocí změny složení a délky bloků. Pro účesy a fixační kompozice je A blokem přednostně polyakrylát, zatímco hydrofilní větve jsou přednostně tvořeny z methakrylových kyselin nebo jiných polymer tvořících karboxylových kyselin.

Obecná struktura kopolymeru podle tohoto vynálezu může být představována následujícími dvěma strukturami:



Struktura 1.



Struktura 2.

kde A představuje monomer nebo monomery prvního bloku, uváděné zde jako "A blok" a B představuje monomer nebo monomery druhého bloku zde označované jako "B blok". X představuje řetězec rozvětující činidlo nebo multifunkční monomer použitý ke spojení A a B bloků. V těchto strukturách n představuje stupeň polymerizace A bloku, tj. počet monomerních jednotek v A bloku. Typicky je jeho hodnota větší než 100. Písmena q a p představují stupeň polymerizace B bloku, tj. počet monomerních jednotek v B bloku. Jejich souhrnná hodnota je typicky větší než

100. Jak q tak p mohou nabývat hodnotu nula, avšak ne obě současně. Přímá úsečka mezi dvěma monomery ($A-A$) představuje kovalentní chemickou vazbu.

Kopolymery podle tohoto vynálezu, jak je svrchu představují struktury 1 a 2, jsou blokové a mohou tvořit trojrozměrnou síť. Existence dvou bloků byla potvrzena provedením diferenční skenovací kalorimetrie u vzorků suchého polymeru. Je obecně známo, že existence dvou nebo více přechodových teplot T_g je zřetelnou indikací blokového charakteru kopolymerů, viz např. "Contemporary Polymer Chemistry". Vydal H. Allock a F. Lampe, Kapitola 17, Prentice Hall Publishers, 1990. A bloky a B bloky jsou kovalentně nebo chemicky připojeny řetězec rozvětřujícím činidlem X.

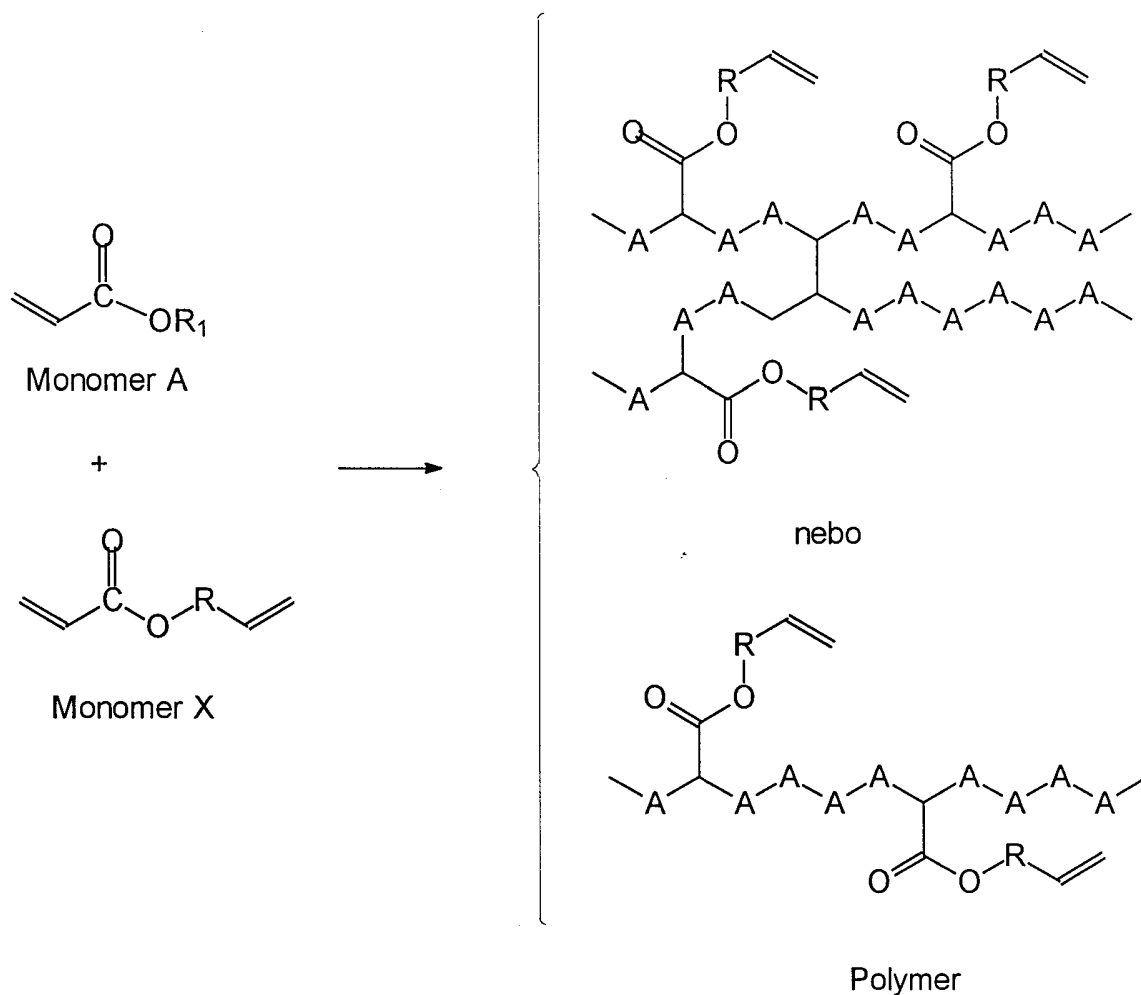
Průměrná molekulová hmotnost kopolymeru může dosahovat až 1,000.000. Preferovaná molekulová hmotnost je v rozsahu 20.000 až 400.000 a nejvíce preferovaná od 50.000 do 250.000. Preferovaná molekulová hmotnost A bloku je v rozsahu od 10.000 do 150.000, zatímco preferovaná molekulová hmotnost B bloku je v rozsahu 1.000 až 50.000.

Kopolymery podle tohoto vynálezu tudíž dosahují svoji jedinečnou vlastnost vlasové úpravy a fixační vlastnosti díky kombinaci měkkých a tvrdých bloků. A blok je měkký, více hydrofobní blok s nízkou T_g a B blok je tvrdý hydrofilní blok s vysokou T_g . Mimo to může být měněna délka a složení bloků v polymeru, aby se zlepšily potřeby specifického účinku. Kopolymery podle tohoto vynálezu jsou konstruovány aby poskytovaly udržení dlouhého trvání účesu při vysoké vlhkosti, přirozený pocit, dobré rozčesávání vlasu, snížené oprýskávání, nezesilování vlasu a náležitou možnost modelace a remodelace účesu. Jsou dobře filmotvorné, ve vodě a alkoholu rozpustné nebo dispergovatelné a smytelné vodou nebo šamponem.

K vytvoření kopolymeru podle předloženého vynálezu se používá dvoustupňový reakční postup. Tato polymerizace může prováděna v jednom reaktoru bez izolování buď A nebo B bloku jako intermediátu. První stupeň poskytuje A blokovou část kopolymeru, zatímco druhým stupněm jsou přidávány B bloky, aby se vytvořil výsledný kopolymer. V prvním stupni jsou kopolymerizovány monomery A, jako akrylát, methakrylát nebo vinylový monomer, s poměrně malým množstvím druhého, řetězec prodlužujícího monomeru X. Monomer X má dvě nebo více polymerizovatelných funkčních skupin. Reaktivita funkčních skupin je taková, aby první monomer A reagoval přednostně s první funkční skupinou a druhou funkční skupinu ponechal převážně nezreagovanou. Preferovaný monomer X má jak

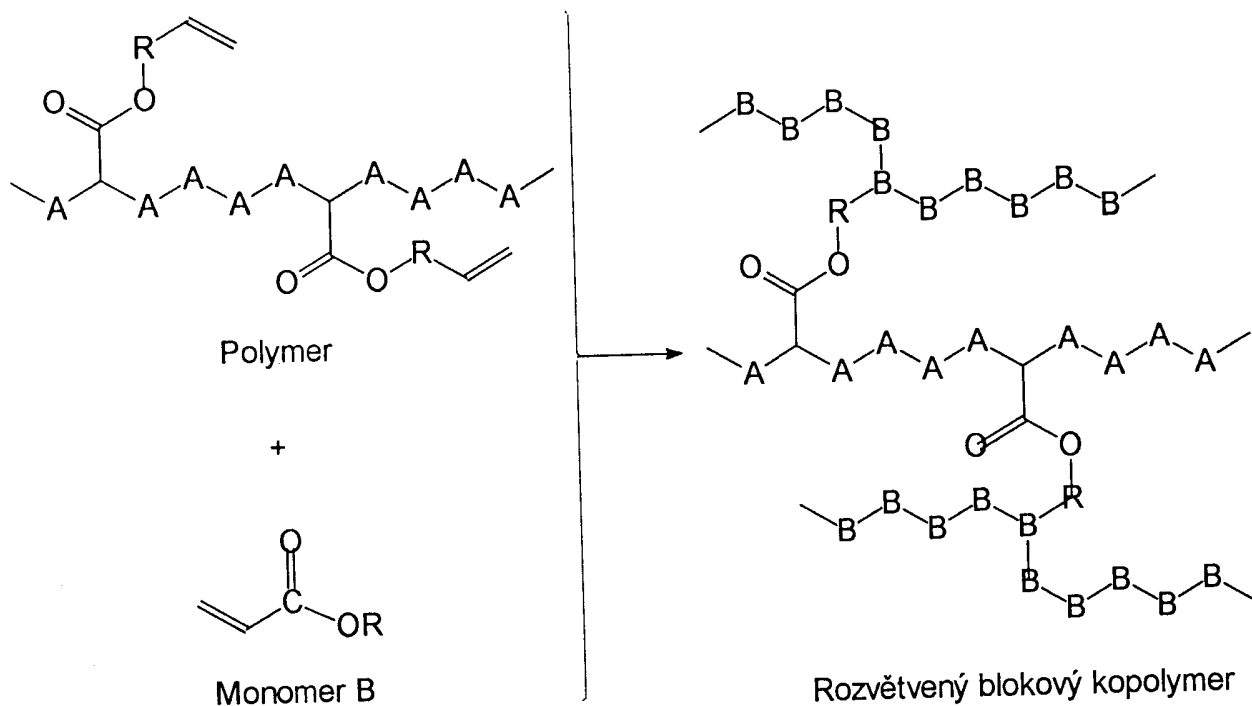
allylové, tak akrylátové a methakrylátové skupiny, jako na příklad allyl-methakrylát. Akrylátové a methakrylátové skupiny díky vyšší reaktivitě vzhledem k allylovým skupinám polymerizují rychleji. V prvním stupni zůstávají allylové skupiny převážně nezreagovány.

První a druhý monomer reagují za vzniku polymeru. Polymerem může být lineární nebo rozvětvený polyakrylát s funkčními allylovými postranními větvemi.



kde R a R_1 jsou chemické skupiny popisované později a kde A představuje inkorporovaný monomer A . I když byly pro polymer uvedeny dvě struktury, je třeba pochopit, že může být vytvořena kombinace těchto dvou struktur, včetně lineárních a rozvětvených částí.

Ve druhém stupni se přidávají monomery B jako je akrylátový nebo methakrylátový monomer a reagují s pomaleji reagujícími funkčními skupinami polymeru za vzniku trojrozměrného rozvětveného a blokového kopolymeru,



kde

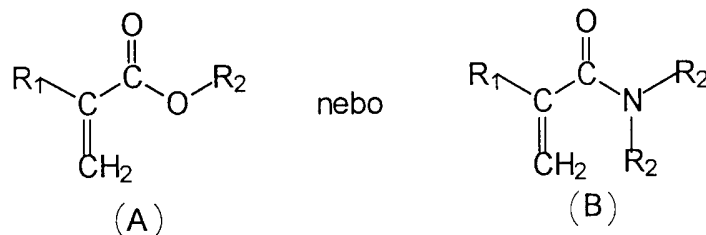
R_2 je přednostně alkylová skupina a B představuje inkorporovaný monomer B. Kopolymer má tedy páteř v první řadě odvozenou od monomeru A a rozvětvení odvozené hlavně od monomeru B.

Tento způsob není omezen na připravení hydrofobního bloku monomeru s multifunkčním monomerem nejprve a potom připravení hydrofilního B bloku. Pořadí smísení může být změněno. Pro ty, kteří jsou s technikou polymerizace obeznámeni je to zřejmé.

B blok kopolymeru je blokem hydrofilním, zatímco A blok je více hydrofobní než B blok. Aby hydrofobicita A bloku vyhovovala specifickému účinku, může být přizpůsobena inkorporováním hydrofilních monomerů, kde je hydrofilních monomerů na příklad méně než 60 mol %.

Vhodné hydrofobní monomery A zahrnují ty, které a) jsou ve vodě nerozpustné, to jest, že méně než 0,2 hmotnostních procent hydrofobního monomeru se bude rozpouštět v jednom stu hmotnostních dílů vody při teplotě místnosti a b) jsou ethylenicky nenasycenými sloučeninami.

Hydrofobní monomery A mají nejlépe nejméně 2 až 30 uhlíkových atomů a nejvíce jsou upřednostňovány pendantní organické skupiny jako:



kde

$\text{R}_1 = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3$ a R_2 je skupina alifatického uhlovodíku mající nejméně dva uhlíky jako C_2 až C_{20} alkyly a cykloalkyly; skupiny polynukleárních aromatických uhlovodíků jako naftyly, difenyly, acenafteny, fluoreny a podobně; alkylaryly, v nichž alkyl má jeden nebo více uhlíků, přednostně 4 až 8 uhlíků; halogenalkyly se 4 nebo více uhlíky, přednostně perfluoralkyly; polyalkylenoxyskupiny, ve kterých alkylem je propylen nebo vyšší alkyl, a kde je nejméně jedna alkylenoxyjednotka na hydrofobní skupinu. Typické hydrofobní monomery zahrnují vyšší alkylestery α, β -ethylenicky nenasycených karboxylových kyselin jako methyl-akrylát, methyl-methakrylát, butyl-akrylát, ethyl-akrylát, oktyl-akrylát, dodecyl-akrylát, dodecyl-methakrylát, tridecyl-akrylát, tridecyl-methakrylát, tetradecyl-akrylát, tetradecyl-methakrylát, oktadecyl-akrylát, oktadecyl-methakrylát, ethylpoloester kyseliny maleinové, diethyl-maleinát a jiné alkylestery pocházející z reakcí alkanolů majících od 2 do 20, přednostně od 2 do 8 uhlíkových atomů, s ethylenicky nenasycenými karboxylovými kyselinami jako kyselinou akrylovou, kyselinou methakrylovou, maleinanhidridem, kyselinou fumarovou, kyselinou itakonovou a kyselinou akonitovou; alkylarylestery ethylenicky nenasycených karboxylových kyselin jako nonyl- α -fenylakrylát, nonyl- α -fenylmethakrylát, dodecyl- α -fenylakrylát a dodecyl- α -fenylmethakrylát; ethylenicky nenasycené N-alkylamidy jako N-butyl-akrylamid, *tert*-butyl-akrylamid, oktyl-akrylamid, N-oktadecyl-akrylamid, N-oktadecyl-methakrylamid, N,N-dioktyl-akrylamid a jim podobné deriváty; α -olefiny, například okt-1-en, dec-1-en, dodec-1-en, a hexadec-1-en; vinyl-alkanoáty, v nichž alkanoyl má nejméně 8 uhlíků jako vinyl-laurát a vinyl-stearát; vinyl-alkylethery jako dodecyl-vinylether a hexadecyl-vinylether; N-vinylamidy jako N-vinyl-lauramid a N-vinyl-stearamid a aralkylstyreny jako *tert*-butylstyren.

Další vhodné monomery A představují N-substituované akrylamidy nebo methakrylamidy, substituované alkylovými zbytky obsahujícími od 2 do 12 uhlíkových atomů. Mezi aplikovatelné akrylamidy nebo methakrylamidy se zařazují N-ethyl-

akrylamid, N-*tert*-oktyl-akrylamid, N-decyl-akrylamid, N-dodecyl-akrylamid, právě tak jako odpovídající methakrylamidy.

Z předcházejících hydrofobních monomerů jsou preferovány alkylestery akrylové kyseliny, methakrylové kyseliny, N-alkyl-akrylamidy a N-alkyl-methakrylamidy, u nichž alkyl má od 2 do 8 uhlíkových atomů, a alkylstyreny, kde má alkyl od 4 do 8 uhlíků, jako je *tert*-butyl. Zvláště preferovaným monomerem A je n-butyl-akrylát, ethyl-akrylát a 2-ethylhexyl-akrylát.

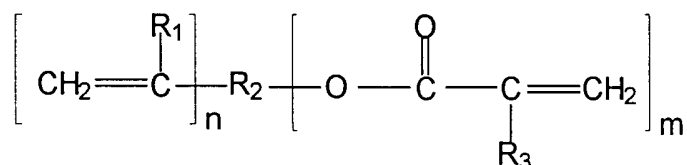
Řetězec rozvětvojící monomery X používané při formulaci kopolymeru by měly:

a) být multifunkční, tj. měly by mít nejméně dvě reaktivní, polymerizovatelné nenasyčené funkční skupiny,

b) obsahovat v téže molekule vhodnou kombinaci dvou nebo více nenasyčených funkčních skupin jako vinylu, allylu, akrylátu, methakrylátu.

Preferovanými řetězec rozvětvojícími monomery jsou takové, které obsahují kombinaci rychle a pomalu reagujících nenasyčených skupin. První reaktivní skupina je přednostně inkorporována do páteře polymeru během prvního stupně, zatímco pomalu reagující skupina reaguje přednostně v druhém kroku.

Struktura řetězce rozvětvojícího činidla může být následujícího typu:



kde

$n, m = 1$ až 4 , $m+n \geq 2$;

$\text{R}_1, \text{R}_3 = \text{H}$, alkyl od 1 do 22 uhlíků, přednostně od 1 do 3 ;

$\text{R}_2 =$ alkylen od 1 do 22 uhlíků, cykloalkylen od 3 do 6 uhlíků, arylen od 6 do 18 uhlíků, aralkylen od 7 do 24 uhlíků;

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p-$, kde $p = 1$ až 50 ;

$-\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_p-$, kde $p = 1$ až 50 ;

amido, ester, polyamido, polyester.

Reaktivita jedné z funkčních skupin by měla být poměrně nižší než reaktivita druhé. Tabulka 1 níže ukazuje r_1 a r_2 pro allyl, akrylové a methakrylové funkční skupiny jak se uvádí v H. Immergut a J. Brandrup: Polymer Handbook, 3. vyd., Interscience

1989. Lze vidět, že allylové skupiny reagují třikrát až desetkrát pomaleji než jiné skupiny.

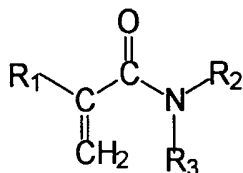
Tabulka 1
Reaktivita funkčních skupin

Rychlý monomer / Pomalý monomer	r1	r2
Kyselina akrylová / Allyl-acetát	0,500	0,61
Kyselina methakrylová / Allyl-acetát	1,129	0,066
Ethyl-akrylát / Allyl-acetát	0,600	0,165
Methyl-methakrylát / Allyl-acetát	0,383	0,136
n-Butyl-akrylát / Allyl-acetát	0,427	0,199

Pro rozvětvení mohou být použita i jiná multifunkční činidla. Jejich výběr by měl být založen na relativní reaktivitě jejich polymerizovatelných skupin. Jestliže je reaktivita funkčních skupin v podstatě podobná, potom je během polymerizace sklon ke vzniku gelu. Utvořený polymer je potom nesnadné z reaktoru odstranit.

Monomery B jsou hydrofilní nebo ve vodě rozpustné monomery, které jsou ve vodě dostatečně rozpustné, aby, když se ve vodě rozpustí, vytvořily roztok nejméně o deseti hmotnostních procentech, a které snadno podléhají další polymerizaci za tvorby polymerů, jež jsou ve vodě rozpustné. Monomery B obsahují přednostně nejméně jednu využitelnou skupinu karboxylové kyseliny.

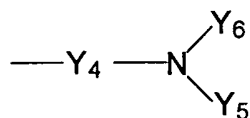
Typické hydrofilní monomery B zahrnují ethylenicky nenasycené amidy s chemickou strukturou:



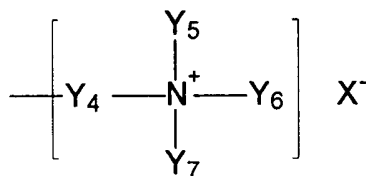
kde

R₁ je -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, rozvětvený nebo lineární alkyl, aryl nebo cykloalkyl;

R₂ a R₃ jsou -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, rozvětvený nebo lineární alkyl, aryl nebo cykloalkyl; kyselinová funkce nebo sůl jako -SO₃H, -SO₃M (kde M= kov) anebo jejich kombinace; aminové funkce jako:



nebo kvarternisované jako:



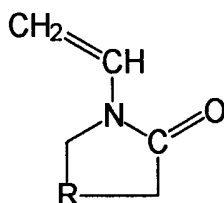
kde

$\text{Y}_4, \text{Y}_5, \text{Y}_6, \text{Y}_7$ jsou $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, rozvětvený nebo lineární alkyl, aryl nebo cykloalkyl nebo jejich kombinace;

X^- = zbytek kyseliny jako chlorid, bromid, sulfát, sulfonát, fosfát, methyl- nebo ethyl-sulfonát.

Příklady zahrnují akrylamid, methakrylamid a fumaramid a jejich N-substituované deriváty jako 2-akrylamido-2-methyl-propansulfonovou kyselinu (AMPS), N-(dimethylaminomethyl)akrylamid právě tak jako chlorid N-(trimethylamoniummethyl)akrylamidu a chlorid N-(trimethylamoniummethyl)methakrylamidu.

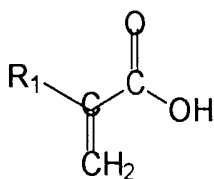
Další ethylenicky nenasycené ve vodě rozpustné heterocyklické amidy s chemickou strukturou:



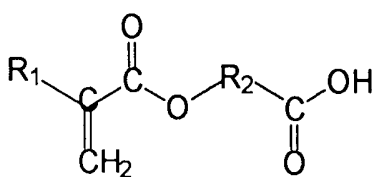
kde

R je alkylenová skupina jako $-(\text{CH}_2)_n$, kde $n = 1$ až 4. Příklady představuje vinylpyrrolidon ($n = 1$), vinylkaprolaktam ($n = 2$).

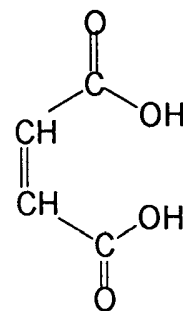
Jiné vhodné ve vodě rozpustné monomery zahrnují ethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny s obecnou strukturou:



(A)



(B)



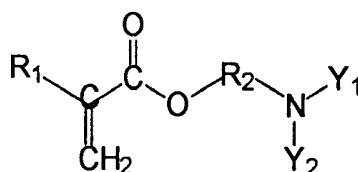
(C)

kde

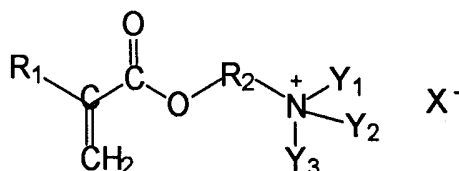
$R_1 = -H, -CH_3, -CH_2-CH_3$;

$R_2 = -(CH_2-)_n$, kde $n = 1$ až 40 rozvětvený nebo lineární alkyl, cykloalkyl, aryl; polyethylenoxid jako $-(CH_2-CH_2-O)_p-$, kde $p = 1$ až 50; polypropylenoxid jako $-[CH_2(CH_3)-CH_2-O]_p-$, kde $p = 1$ až 50.

Příklady zahrnují kyselinu akrylovou, kyselinu methakrylovou, kyselinu maleinovou, kyselinu itakonovou a kyselinu fumarovou, vinyl-arylsulfonáty jako vinyl-benzensulfonát, právě tak jako soli předcházejících monomerů; ethylenicky nenasycené kvarterní amoniové sloučeniny jako vinylbenzyl(trimethyl)amonium chlorid; sulfoalkylestery nenasycených karboxylových sloučenin jako 2-sulfoethyl-methakrylát a aminoalkylestery nenasycených karboxylových kyselin jako:



nebo jejich kvarternisované soli:



kde

$R_1 = -H, -CH_3, -CH_2-CH_3$;

$R_2 = -(CH_2-)_n$, kde $n = 1$ až 40 rozvětvený nebo lineární alkyl, cykloalkyl, aryl; polyethylenoxid jako $-(CH_2-CH_2-O)_p-$, kde $p = 1$ až 50; polypropylenoxid jako $-[CH_2(CH_3)-CH_2-O]_p-$, kde $p = 1$ až 50;

$Y_1, Y_2, Y_3 = -H, -CH_3, -CH_2-CH_3$, rozvětvený nebo lineární alkyl, aryl nebo cykloalkyl nebo jejich kombinace;

X^- = zbytek kyseliny jako chlorid, bromid, sulfát, sulfonát, fosfát, methyl- nebo ethyl-sulfonát.

Příklady zahrnují 2-aminoethyl-methakrylát, N,N-dimethylaminoethyl-methakrylát, N,N-dimethylaminoethyl-akrylát, 2-*terc*-butylaminoethyl-methakrylát, chlorid 2-trimethylamoniummethyl-methakrylátu, chlorid 2-trimethylamoniummethyl-akrylátu, vinylaminy jako vinylpyridin a vinylmorfolin, diallylaminy a diallylamoniové sloučeniny na příklad diallyl(dimethyl)amonium chlorid.

Jsou-li monomery B acidické umožňují, aby byl výsledný kopolymer neutralizován vhodnou zásadou tak, že kopolymer může projevovat požadovanou úroveň rozpustnosti ve vodě. Kopolymer může být na příklad neutralizován před tím, než je včleněn do konečné kompozice pro úpravu vlasů a umožňuje, aby byla kompozice odstraněna z vlasu jednoduše smytím s vodou. Eventuelně, pokud kopolymery nejsou tímto způsobem předem neutralizovány, může být odstranění ještě snadno uskutečněno aplikací vodného alkalického roztoku, jakým je mýdlo ve vodě.

Přesný poměr monomerů A a B není pro rozpustnost rozhodující. Kopolymery s vysokým podílem hydrofobního A bloku mohou být rozpuštěny ve vodě po úpravě pH.

Aby se modifikovaly nebo zvýšily vybrané vlastnosti kopolymeru, na příklad odolnost vůči vlhkosti, smývatelnost a podobně, mohou být monomery A a B samostatnými monomery nebo kombinací dvou či více monomerů.

Pro konkrétní přípravu kopolymeru může být použita každá z obvyklých, v oboru známých metod polymerizace akrylátu, jako je roztoková, suspenzní, emulzní a inverzní emulzní polymerizace. Při jednom preferovaném způsobu přípravy kopolymeru se monomery A, B a X nechají spolu reagovat ve vhodném rozpouštědle. V malých množstvích se přidává iniciátor volných radikálů.

Vhodné iniciátory volných radikálů představují iniciátory azo- a peroxy- typu. Příklady azo-iniciátorů jsou azo-bis-valeronitril, azo-bis-isobutyronitril, azo-bis-methylbutyronitril a jiné, prodávané firmou DuPont, Wilmington, DE, pod obchodním názvem VAZO a firmou WAKO Pure Chemical Industries, Richmond, VA, pod obchodním názvem V-40 až V-501. Příklady peroxy-iniciátorů zahrnují di-*terc*-butylperoxid, *terc*-butyl(kumyl)peroxid, *terc*-butyl-peroxypivalát, laurylperoxid, kumenhydroperoxid, ethylhexyl-peroxodikarbonát, diisopropyl-peroxydikarbonát, 4-(*terc*-butylperoxylperoxykarbonyl)-3-hexyl-6-[7-(*terc*-butylperoxylperoxykarbonyl)-heptyl]cyklohexen (4-TBPCH), kumenhydroperoxid a *terc*-butyl-peroxyneodekanoát, *terc*-butylhydroperoxid, benzoylperoxid a jiné organické peroxydy prodávané firmou Elf Atochem North America, Inc., Philadelphia, PA pod obchodními názvy Lupersol, Luperco, Lucidol a Luperox.

Iniciátor se přednostně přidává od kolem 0,005 mol procent do 1 mol procenta celkové směsi monomerů. Preferovanými iniciátory jsou di-*terc*-butylperoxid, *terc*-butyl(kumyl)peroxid, *terc*-butyl-peroxypivalát, laurylperoxid, kumenhydroperoxid,

ethylhexyl-peroxodikarbonát, diisopropyl-peroxydikarbonát, 4-(*tert*-butylperoxyl-peroxykarbonyl)-3-hexyl-6-[7-(*tert*-butylperoxykarbonyl)heptyl]cyklohexen, kumenhydroperoxid a *tert*-butyl-peroxyneodekanoát, *tert*-butylhydroperoxid, benzoylperoxid a jejich kombinace.

Polymerizace může být prováděna v rozličných rozpouštědlech jako alkoholech, etherech, esterech, aromatických rozpouštědlech, glykolech, etherech glykolů a esterech glykolů. Přednostní rozpouštědla představují ethylalkohol, isopropylalkohol, *tert*-butylalkohol, ethyl-acetát, methyl-acetát, butyl-acetát, benzen, toluen a methylenchlorid. Tato rozpouštědla mohou být používána také v kombinaci s uhlovodíkovými rozpouštědly jako je hexan, cyklohexan, ropné frakce a podobně. Jedním z preferovaných rozpouštědel je směs isopropylalkoholu s vodou.

Výhodné je reakční nádobu obsahující rozpouštědlo zahřát na teplotu vhodnou pro polymerizaci. Do reakční nádoby se po dobu několika hodin odměřují monomery A, B a X jako směs. Směs monomerů se případně během reakční doby mění. Iniciátor rozpuštěný v dalším podílu rozpouštědla se do reakční nádoby odměřuje současně.

Vzniklý kopolymer může být vysušen a rozemlet na prášek, nebo použit přímo z roztoku.

Hmotnost každého z monomerů ve směsi se může měnit v závislosti na požadovaných vlastnostech kopolymeru. V jednom z preferovaných provedení obsahuje monomer A pro blok A od kolem 28 do kolem 60 % hmotnosti směsi monomerů, řetězec prodlužující monomer X obsahuje od kolem 1 do kolem 1,5 % hmotnosti směsi a monomer B pro blok B obsahuje od kolem 38 do kolem 69 % hmotnosti směsi.

Kopolyмеры jsou vhodnými aditivy pro formulování fixativních formulací pro vlasy, jako aerosolového a neaerosolového spreje, rozprašovače, gelu, sprejového gelu, pěny, krémů pro úpravu, vlasových rozvolňovačů a podobně. Kopolymer je kompatibilní s barvivy a pigmenty vhodnými pro přípravu barevných fixativů pro vlasy. Vzhledem k tomu, že kopolyмеры jsou rozpustné ve vodě a alkoholických směsích, jsou vhodné k formulování fixativních formulací se sníženými těkavými organickými sloučeninami (VOC). Kopolyмеры mohou být používány k přípravě formulací s 80 %, 55 %, 30 % nebo méně VOC a prostých alkoholů.

Kopolymer je také vhodný pro přípravu šamponů, kondicionerů, přelivů, kapalného mýdla, kusového mýdla, detergentů, čističů, deodorantů pro místnosti a podobně.

Kopolymery jsou také vhodnými aditivami při formulaci vlasových a pletových krémů, kosmetických vod, pomád a mastí; topicky medikovaných krémů, ochranných filmů na kůži, vlasových depilátorů, krémů pro holení vlasu, lotionů na ruce a tělo, maskár, filtrů proti slunečnímu záření a tak podobně.

Kopolymer nachází také uplatnění ve formulacích péče o nehty jako jsou ve vodě rozpustné laky na nehty, opravy nehtů, ochrany nehtů a podobně, protože je filmotvorným polymerem, který je odstranitelný, díky polymeru majícímu obojí, hydrofobní a hydrofilní skupinu.

Kopolymer může být také s výhodou použit při formulování farmaceutických formulací jako krémů, pomád, gelů, zubních past, tablet, gelových kapslí, kapalin pro klysmata, prostředků na zvracení, čípků, pěnových antifungálních preparátů, kompozic pro podávání léků, k aplikaci transdermálně aktivních ingrediencí na kůži nebo skrze kůži, kapalin pro oči, formulací proti akné, topických analgetik a tak podobně.

Blokové rozvětvené polymery mohou být použity ve spoustě aplikací, při nichž je užitečnou vlastností přítomnost polymerních bloků s různými vlastnostmi. Mohou být použity jako aditiva při kosmetických aplikacích, u tělových implantátů, u povlaků pro katétry, u kanyl, ve formulacích antiperspirantů a deodorantů, do povlaků pro lékařské přístroje, u rukavic, u odstranitelných ochranných povlaků, u obvazů při poranění atd. Mohou být použity při formulaci inkoustů, ochranných pracích potahů pro textilie, tkaniny, kovových stěračů a tak podobně.

Polymery podle tohoto vynálezu jsou navrženy, aby poskytovaly kombinaci udržení dlouhého trvání vlasové úpravy při vysoké vlhkosti, přirozeného vzhledu, dobrého česání vlasu, sníženého oprýskávání, nezpevňování a dobré schopnosti pro modelaci a remodelaci účesu. Dobře vytvářejí film a smývají se vodou a šamponem.

Formulace obsahující kopolymery mohou být dodávány ve vodě nebo vodně alkoholických roztocích, disperzích nebo emulzích. Kopolymery mohou být rozpuštěny ve vodě, vodném ethanolu nebo směsích voda-rozpouštědlo dispergováním kopolymeru v rozpouštědle a upravením pH pomocí organické nebo

anorganické zásady mezi pH 3 a pH 12. Preferované pH je 5,0 až 9,0. V tomto rozmezí pH mohou být připravovány ve vodě čiré roztoky kopolymeru.

Při přípravě kompozic pro úpravu vlasů, které obsahují kopolymer, je kopolymer buď v práškové nebo kapalně formě smísen se systémem rozpouštědel nebo se systémem rozpouštědlo / vyháněč. Kopolymer tvoří přednostně mezi kolem 0,01 - 20 hm. % z celkové hmotnosti kompozice, přednostněji kolem 0,5 - 10 hm. %. Systém rozpouštědel se skládá přednostně z vody a organického rozpouštědla. Vhodná organická rozpouštědla představují alkoholy, glykoly a ketony jako ethanol, isopropylalkohol, aceton, dioxymethan nebo methyl(ethyl)keton, propylenglykol, hexylenglykol a butylenglykol. Pro kompozice s nízkými VOC obsahuje rozpouštědlový systém přednostně nejméně 20 - 50 hmotnostních procent vody a případně až do 100 % vody. Přednostně se nepoužívá více než 25 hmotnostních procent organického rozpouštědla.

Kompozice pro úpravu vlasů mohou být ve formě aerosolových nebo neaerosolových sprejů, pěny, gelu nebo vody pro úpravu vlasu. Kompozice mohou obsahovat až do 60 hmotnostních procent, přednostně až do 35 hmotnostních procent zkapalněných plynů. Typické vyháněče představují ethery, stlačené plyny, halogenované uhlovodíky a uhlovodíky. Příkladem vyháněčů jsou dimethylether, stlačený dusík, vzduch nebo oxid uhličitý, propan, butan a 1,1-difluorethan. Případně jako vyháněč působí rozpouštědlo.

Kompozice mohou obsahovat dále látky nebo formulační aditiva jako vonidla, konzervační prostředky, barviva a jiné obarvovače, změkčovadla, emulzifikátory, kondicionéry, neutralizující látky, leskotvorná činidla, maziva, penetrující látky, absorbéry UV a podobně. Pěny podle předkládaného vynálezu mohou dále obsahovat od kolem 0,25 do 6 hmotnostních procent, přednostně 0,25 až 3 hmotnostní procenta emulzifikátoru. Emulzifikátor může být neionogenní, kationtový, aniontový nebo amfoterní.

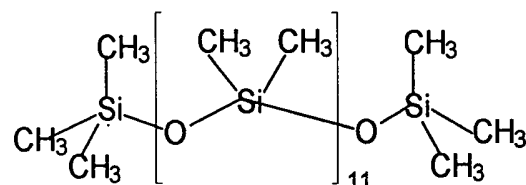
Formulační aditiva

Příklady aditiv, které se používají pro formulaci produktů na vlasy, pokožku a nehty představují následující:

Kondicionační činidla

Podle jednoho důležitého provedení předloženého vynálezu obsahuje kompozice podle předkládaného vynálezu od kolem 0,1 hm. % do kolem 10 hm. %, zejména od kolem 0,5 hm. % do kolem 10 hm. % a přednostně od kolem 1 hm. % do kolem 10 hm. % netěkavých silikonových sloučenin nebo jiného(jiných) kondicionačního(ních) činidla(del), přednostně ve vodě nerozpustných, emulsifikačních kondicionačních činidel. Preferovanou netěkavou silikonovou sloučeninou je polydimethylsiloxanová sloučenina jako směs kapalného polydimethylsiloxanu o nízké molekulové hmotnosti a polydimethylsiloxanové pryskyřice o vyšší molekulové hmotnosti v hmotnostním poměru kolem 3 : 1. Netěkavá polydimethylsiloxanová sloučenina se přidává do kompozice podle předloženého vynálezu v množství dostačujícím, aby poskytovala zlepšení v česání a vlasu zlepšený vzhled (hebkost). Jak se zde uvádí, "silikonové pryskyřice" jsou ony nefunkční siloxany, jež mají viskozitu od kolem 5 do kolem 600. 000 centistoků při 25°C.

Tak zvané rigidní silikony, jak jsou popisovány v U. S. patentu č. 4,902,499, na nějž se zde odkazuje, mající viskozitu přes 600.000 centistoků při 20°C, např. 700. 000 centistoků plus a průměrnou molekulovou hmotnost nejméně 500.000, ilustruje následující vzorec:



Takové silikony jsou podle předkládaného vynálezu vhodné. Preferované silikonové pryskyřice obsahují lineární a rozvětvené polydimethylsiloxany. Silikonové pryskyřice vhodné do kompozic podle předkládaného vynálezu jsou dosažitelné z různých komerčních zdrojů, včetně General Electric Company, Dow Corning a B. F. Goodrich.

Jinými kondicionačními činidly jsou tak zvané "dimethikonové kopolyoly" a ty mohou být lineární nebo rozvětvené a mohou být blokovými nebo statistickými kopolymery. Dimethikonové kopolyoly jsou přednostně blokovými kopolymery majícími jeden nebo více polysiloxanových bloků a jeden nebo více polyetherových bloků, na příklad ethylenoxid nebo propylenoxid.

Hmotnostní poměr ethylenoxidu (C_2H_4O) k propylenoxidu (C_3H_8O) v dimethikonových kopolyolech je nejvhodněji od 100 : 0 do 35 : 65. Viskozita dimethikonových polyolů jako 100 procentně účinných při 25°C je přednostně od 100 do 4 000 centistoků. Dimethikonové polyoly jsou dostupné od dodavatelů, které lze nalézt v International Cosmetic Ingredients Dictionary, 5. vydání, 1993, publikováno CTFA ve Washingtonu D.C.

Jiným zvláště vhodným kondicionálním činidlem, které může být zahrnuto do kompozice podle předkládaného vynálezu je těkavý uhlovodík, jako je uhlovodík obsahující od kolem 10 do kolem 30 uhlíkových atomů, který má dostatečnou těkavost, aby pomalu odtékal z vlasu po aplikaci aerosolové nebo neaerosolové kompozice na pomoc k úpravě vlasu. Těkavé uhlovodíky poskytují v podstatě stejné výhody jako silikonová kondicionální činidla. Preferovanou těkavou uhlovodíkovou sloučeninou je alifatický uhlovodík obsahující od kolem 12 do kolem 24 uhlíkových atomů a mající bod varu v rozmezí od kolem 100°C do kolem 300°C. Příklady vhodných těkavých uhlovodíků užitečných v kompozicích podle předloženého vynálezu jsou komerčně dostupné sloučeniny PERMETHYL 99A a PERMETHYL 101A získávané od Permethyl Corporation, Frazer, Pensylvanie. Těkavá uhlovodíková sloučenina je v kompozici podle předloženého vynálezu použitelná buď samotná nebo v kombinaci s těkavým silikonem. Příklady jiných ve vodě nerozpustných kondicionálních činidel, které mohou být včleňovány do aerosolové nebo neaerosolové kompozice podle vynálezu na pomoc k úpravě vlasu představují následující: kopolymery polysiloxanu a polyetheru; kopolymery polysiloxanu a polydimethyl(dimethyl)amonium-acetátu; acetylované alkoholy lanolinu; dimethy(dialkyl)amonium-chloridy; modifikované alkyldimethyl(benzyl)-amonium-chloridy; lauryldimethylaminoxid; stearyldimethyl(benzyl)amonium-chlorid; sterolestery z extraktu sterolů lanolinu; koncentrát alkoholů z lanolinu; isopropylester mastných kyselin z lanolinu; koncentráty na síru bohatých aminokyselin; cetyl(trimethyl)amonium-chlorid; oleyl(dimethyl)benzylamonium-chlorid; oleylalkohol; stearylalkohol, stearamidopropyl-dimethyl-myristyl-acetát; mastné kyseliny polyolů; mastné amidoaminy; hydroxypropyltrimonium-chlorid guarové pryskyřice; cetyl/stearyl alkohol; kvarternisovaný protein; keratinové proteinové deriváty; isostearamidopropyl(dimethyl)amin; stearamidopropyl(dimethyl)amin; cetrimonium-bromid; myrtrimonium-bromid; stearalkonium-chlorid; laurylpyridinium-chlorid; tris(oligoethyl)alkylamonium-fosfát; aminofunkční silikon; lapyrium chlorid;

isopropylester lanolinových kyselin; ethoxylovaný (30) ricinový olej; acetylovaný lanolinový alkohol; frakce mastných alkoholů z lanolinu; směs minerálního oleje a lanolinového alkoholu; estery lanolinu o vysoké molekulární hmotnosti; quaternium-75; kopolymer vinylpyrrolidonu a dimethylaminoethyl-methakrylátu; alkyl(trimethyl)amonium-chlorid; adukt 5 mol ethylenoxidu se sojovým steroidem; adukt 10 mol ethylenoxidu se sojovým steroidem; ester stearové kyseliny s ethoxylovaným (20 mol) methylglukosidem; sodná sůl polyhydroxykarboxylové kyseliny; hydroxylovaný lanolin; kokamidopropyl-(dimethyl)amin-laktát; kokamidopropyl(dimethyl)amin-propionát; kokamidopropylmorfolin-laktát; isostearamidopropyl(dimethyl)amin-laktát; isostearamidopropylmorfolin laktát; oleamidopropyl(dimethyl)amin-laktát; linoleamidopropyl(dimethyl)amin-laktát; stearamidopropyl(dimethyl)amin-laktát; směs glykol-monostearátu a propylenglykol-stearátu; acetamid MEA; laktamid MEA; stearamid MEA; behenalkonium-chlorid; směs behenyl(trimethyl)amonium-methosulfátu a cetearylalkoholu; cetearylalkohol; isostearamidopropalkonium-chlorid; linolaramidopropalkonium-chlorid; oleyl-(dimethyl)benzylamonium-chlorid; lojový imidazolin-methosulfát; stearyl-(dimethyl)benzylamonium-chlorid; amoniumchlorid; stearyltrimonium-methosulfát; smíšené ethoxylované a propoxylované alkoholy s dlouhým řetězcem; polonitominoxid; oleaminoxid; stearaminoxid; sojový ethyldimonium-ethosulfát; hydroxypropyl(bislauryl)dimonium-chlorid, hydroxypropyl(biscetyl)dimonium-chlorid, hydroxypropyl(bisstearyl)dimonium-chlorid, hydroxypropyl(bishehenyl)dimonium-chlorid, ricinolamidopropyl(ethyl)dimonium-ethosulfát; olealkonium-chlorid; stearalkonium-chlorid; N-(3-isostearamidopropyl)-N,N-dimethylamino-glykolát; N-(3-isostearamidopropyl)-N,N-dimethylamino-glukonát; hydrolyzovaný zvířecí keratin; ethylovaný hydrolyzovaný zvířecí keratin; stearylamonium-chlorid; stearamidoethyl(diethyl)amin; kokamidopropyl(dimethyl)amin; lauramidopropyl(dimethyl)amin; olejamidopropyl(dimethyl)amin; palmitamidopropyl(dimethyl)amin; stearamidopropyl(dimethyl)amin-laktát; avokadový olej; olej sladkých mandlí; olej vinných semen; olej jojoba; olej meruňkových jader; sezamový olej; olej hybridního safloru; olej pšeničných klíčků; kokamidoamin-laktát; ricinoleamidoamin-laktát; stearamidoamin-laktát; stearamidomorfolin-laktát; pšeničný germamido(dimethyl)-amin-laktát; behenamidopropyl-betain; ricinoleamidopropyl-betain; pšeničný germamido(dimethyl)aminoxid; isostearamido MEA sulfosukcinát disodný; oleamid PEG-2 sulfosukcinát disodný; oleamid MEA sulfosukcinát disodný; ricinoleyl MEA

sulfosukcinát disodný; pšeničný germamido MEA sulfosukcinát disodný; pšeničný germamido PEG-2 sulfosukcinát disodný; stearalkonium-chlorid; stearyl-(dimethyl)benzylamonium-chlorid; stearamidoamin; stearamidomorfolin; isostearamidoamin; isostearamidomorfolin; mono- a distearáty polyethylenglykolu (400); syntetický silikát vápenatý; alkanol-isostearamid; ethylestery hydrolyzovaného zvířecího proteinu, směs cetyl- a stearylalkoholů s ethylovanými cetyl- a stearylalkoholy; amidoaminy; polyamidoaminy; palmitylamido-betain; propoxylované (1 - 20 mol) lanolinové alkoholy; isostearamid DEA a hydrolyzovaný kolagenový protein. Jestliže je jedno nebo více z těchto ve vodě nerozpustných kondicionálních činidel obsaženo v kompozici podle předloženého vynálezu v množství od kolem 0,5 % do kolem 10 % celkové hmotnosti kompozice, může kompozice obsahovat také suspendující činidlo pro kondicionální činidlo v množství od kolem 0,5 % do kolem 10 % celkové hmotnosti kompozice. Konkrétní suspendační činidlo není rozhodující a může být voleno z jakýchkoli látek, o nichž je známo, že ve vodě suspendují ve vodě nerozpustné kapaliny. Vhodnými suspendujícími činidly jsou na příklad kyselina distearylftalamová; alkanolamidy masných kyselin; estery polyolů a cukrů; polyethylenglykoly; ethoxylované nebo propoxylované alkylfenoly; ethoxylované nebo propoxylované mastné alkoholy a kondenzační produkty ethylenoxidu s amidy o dlouhém řetězci. Tato suspendační činidla, stejně jako mnohá jiná zde nezmíněná, jsou v oboru dobře známá a plně popsána v literatuře jako je McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, 1989 Annual, publikovala McCutcheon Division, MC Publishing Co. K podpoře provádění úprav je kompozicích, které obsahují kondicionální činidlo obsažen případně také neionogenní alkanolamid v množství od kolem 0,1 hm. % do 5 hm. %, aby zajistil zvláště stabilní emulzifikaci ve vodě nerozpustných kondicionálních činidel a napomáhal ke zhoustnutí a stabilitě pěny. Namísto alkanolamidů mohou být použita jiná vhodná suspendační a zahušťovací činidla jako alginát sodný, guárová klovatina, xanthanová klovatina, arabská guma, deriváty celulosy jako methylcelulosa, hydroxybutylcelulosa, hydroxyethylcelulosa, hydroxypropylcelulosa a karboxymethylcelulosa a různá polymerní zahušťovadla jako deriváty kyseliny polyakrylové. Vhodné alkanolamidy zahrnují ty, které jsou známy v technice formulací péče o vlasy jako je monoethanolamid (MEA) kokamidu, diethanolamid (DEA) kokamidu, DEA sojamidu, DEA lauramidu, monoisopropylamid (MIPA) oleamidu, MEA stearamidu, MEA myristamidu, MEA lauramidu, DEA kapramidu, DEA ricinoleamidu, DEA myristamidu, DEA lojového amidu, MIPA

lauramidu, MEA lojového amidu, DEA isostearamidu, MEA isostearamidu a jejich kombinace, ale není to omezeno jen na ně.

Neutralizační činidla

Při určitých aplikacích jako jsou kompozice pro péči o vlasy a pokožku, je nezbytné neutralizovat v polymeru hydrofilní B blok, aby se dosáhlo rozpustnosti či dispergovatelnosti a neutralizace může občas zvýšit výraznost formulací pro úpravu vlasů. Neutralizace a zvýšení rozpustitelnosti se dosahuje s jednou nebo více anorganickými zásadami jako hydroxidem sodným, hydroxidem draselným, hydroxidem amonným a/nebo uhličitánem amonným, ale neomezuje je se to jen na ně. Užitečnými neutralizujícími organickými basemi jsou primární, sekundární a terciární aminy a ve vodě rozpustné alkanolaminy jako monoethanolamin (MEA), diethanolamin (DEA), triethanolamin (TEA), 2-methyl-2-amino-1-propanol (AMP), respektive 2-amino-2-methyl-propanol a 2-amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-dimethylaminoethanol (N,N-dimethylethanolamin), 3-dimethylamino-1-propanol, 3-dimethylamino-2-propanol, 1-amino-2-propanol a podobné, monoaminoglykoly a podobné, které pomáhají polymer ve vodných roztocích solubilizovat. Míra neutralizace potřebná pro rozpustitelnost se pro každý polymer liší. Blokové kopolymery se stávají při 20 % až 100 % neutralizaci rozpustné ve vodě a vodně alkoholických roztocích a při všech popsanych poměrech roztoků voda / alkohol / vyháněč. U těchto roztoků se pH pohybuje obvykle od 4 do 12 ale obecně bude mezi 5 a 8. Nejnižší míra neutralizace potřebná k učinění polymeru ve vodě rozpustným nebo dispergovatelným závisí na složení blokového polymeru a na množství alkoholu, vody a vyháněče.

Aerosolové plynné vyháněče

Vyháněcím plynem obsaženým v aerosolových kompozicích podle předloženého vynálezu může být jakýkoliv zkapalnitelný plyn používaný obvykle do aerosolových kontejnerů. Příklady látek, které jsou vhodné pro použití jako vyháněče jsou trichlorfluormethan, dichlordifluormethan, dichlortetrafluorethan, monochlor-difluormethan, trichlortrifluorethan, dimethylether, propan, n-butan a isobutan, jež se používají jednotlivě nebo smíšené. Aby se získaly aerosoly se sníženou hořlavostí, mohou být rovněž použity ve vodě rozpustné plyny jako dimethylether, oxid uhličitý a/nebo oxid dusný. S vodou nemísitelné zkapalněné plynné uhlovodíky nebo

halogenuhlovodíkové plyny jako propan, butan a chlorfluorkarbony mohou být použity s výhodou k vypouštění obsahu aerosolových kontejnerů bez překvapujících poklesů tlaku souvisejících s jinými nemísitelnými plyny. Zde se není třeba starat jaký prostor má zůstat uvnitř ve vrchní části kontejneru, protože zkapalněný plyn bude ležet nvrchu kapalné formulace a tlak uvnitř kontejneru je vždy tlakem nasycených par uhlovodíku. Pro aplikaci kompozic z aerosolových kontejnerů jsou použité i jiné nerozpustné plyny jako dusík, helium a perfluorované oxetany a oxepany. Další možnosti aplikace shora popisovaných vodných kompozic pomůcek k úpravám vlasů představují pumpovací rozstřikovače, všechny formy prostředků v baleních do kabelky, generátorové systémy oxidu uhličitého *in situ* (CO₂), kompresory a podobně. Množství vyháněcího plynu se řídí normálními faktory běžnými v aerosolové technice. Pro pěny je úroveň vyháněče obecně od kolem 3 % do kolem 30 %, přednostně od kolem 5 % do kolem 15 % celkové kompozice. Jestliže vyháněč jako dimethylether využívá látku ke snížení tlaku (např. trichlorethan nebo dichlormethan, je pro výpočty hmotnostních procent množství látky ke snížení tlaku započítáváno jako součást vyháněče.

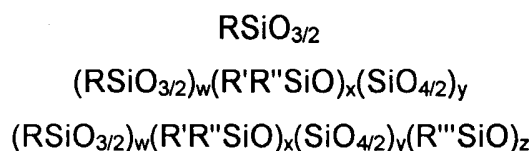
Případné přísady

Kompozice pro úpravu vlasů mohou obsahovat také mnoho jiných případných, ne nezbytných komponent, vhodných, aby učinily takové kompozice esteticky přijatelnější. Takové konvenční případné ingredience jsou zkušeným odborníkům dobře známé, např. další emulzifikátory jako jsou aniontové (např. alkylsulfát sodný), konzervovadla jako benzylalkohol, methylparaben, propylparaben-jodpropenylbutylkarbamát, benzoan sodný, glutaraldehyd a imidazolinyl-močovina; kationtové emulzifikátory/kondicionéry jako cetyl(trimethyl)amonium-chlorid, stearyl(dimethyl)-benzylamonium-chlorid, a di(parciální hydrogenát loje)dimethylamonium-chlorid; modifikátory viskozity jako diethanolamidy mastných kyselin s dlouhým řetězcem, mastné alkoholy (např. cetylalkohol), chlorid sodný, síran sodný a ethylalkohol; činidla pro úpravu pH jako kyselina citronová, kyselina jantarová, hydroxid sodný a triethanolamin; barvicí činidla jako některé z FD&C a D&C barviv; oxidační (bělicí) činidla na vlasy jako peroxid vodíku, perborátové soli a persulfátové soli; redukční činidla na vlasy jako thioglykoláty; parfémovací oleje; chelatisační činidla jako je ethylendiaminotetraoctová kyselina a mezi mnoha jinými ostatními činidly změkčovadla polymerů jako glycerol a propylenglykol. Tyto případné látky jsou

obvykle užívány jednotlivě na úrovni od kolem 0,01 % do kolem 19 %, přednostně od kolem 0,5 % do kolem 5 % celkové hmotnosti kompozice. Vodné formulace podle předloženého vynálezu mohou obsahovat také konvenční adjuvanty vlasového spreje v množství, které se pohybuje obvykle od kolem 0,1 hm. % do 2 hm. % a přednostně kolem 0,75 hm. % do 1 hm. %. Mezi aditivy, která mohou být použita jsou změkčovadla jako glykoly, estery kyseliny ftalové a glycerin, silikony, zvláčňovadla, lubrikanty a penetrující látky jako jsou různé lanolinové sloučeniny, proteinové hydrolyzáty a jiné proteinové deriváty, adukty ethylenu a polyoxyethylen-cholesterol, barviva, přelivy i jiné koloranty a parfémy.

Kompozice podle tohoto vynálezu mohou podle volby obsahovat jednu nebo více jiných fixačních pryskyřic. Příklady jiných fixačních pryskyřic pro vlasy představují syntetické polymery jako polyakryláty, polyvinylderiváty, polyestery, polyurethany, polyamidy a jejich směsi, polymery pocházející z přírodních zdrojů jako modifikovanou celulozu, škrob, guar, xanthan, karagen a jejich směsi. Tyto pryskyřice mohou mít kationtový, aniontový, neiontový, amfolytický nebo zwitteriontový charakter. Mohou být rozpustné, dispergovatelné nebo nerozpustné ve vodě nebo vodně alkoholických formulacích. Jejich teplota skelného přechodu T_g může ležet v rozsahu od -50°C do 200°C .

Jinou třídou organosilikonů, které mohou být výhodně začleněny do kompozic pro úpravu vlasů podle tohoto vynálezu, jsou silikonové pryskyřice, kterými jsou nepolární silseskvioxany. Tyto pryskyřice jsou filmotvorné a napomáhají udělovat kompozici dobrou schopnost uchování ošetření vlasu. Silseskvioxany mají vzorec vybraný ze skupiny, kterou tvoří



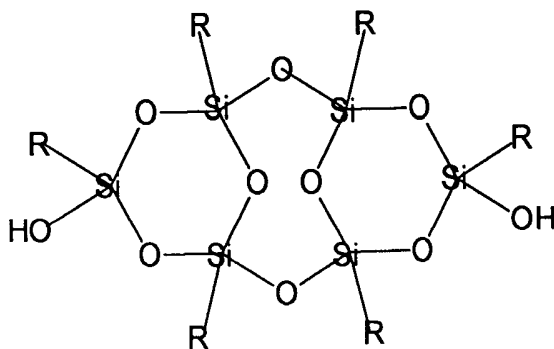
a jejich hydroxy, alkoxy, aryloxy a alkenyloxy deriváty, kde R, R' a R''' jsou vybrány ze skupiny, kterou tvoří zbytky alkylové, alkenylové, arylové a alkylarylové mající od jednoho do dvaceti uhlíkových atomů a každé w, x, y a z jsou celé číslo mající hodnotu od nuly do kolem tisíce s tou podmínkou, že součet celých čísel w a y musí být nejméně jedna.

Nepolární silseskvioxanové silikonové pryskyřičnaté látky v souladu s některou ze shora uvedených formulí jsou obchodně dostupné od firmy Dow Corning Corporation, Midland, Michigan.

Tyto nepolární silseskvioxany mohou být včleněny do formulací pro úpravu vlasů obsahujících blokové kopolymery podle vynálezu pokud je ve formulaci přítomno, buď především nebo ve směsi s vodou rozpouštědlo, jako ethanol nebo jakékoliv jiné vhodné rozpouštědlo.

Organosilikonová sloučenina je ve směsi přítomna na úrovni od kolem 0,1 až do kolem 50 hmotnostních procent z celkové hmotnosti směsi. Přednostně je organosilikonová sloučenina ve směsi přítomna na úrovni od kolem tří až do kolem třiceti hmotnostních procent z celkové hmotnosti směsi. Rozpouštědlem může být voda, uhlovodík, alkohol nebo směs alkoholu a vody. Jiná rozpouštědla, která mohou být použita představují superkritické kapaliny jako superkritický oxid uhličitý a dusík, těkavé silikony včetně lineárních a cyklických siloxanů, netěkavé uhlovodíky a v některých případech mohou být vhodné i vodní emulzní systémy. Kde je rozpouštědlem uhlovodík, dává se přednost použití látek jako je dimethylether, zkapalněný ropný plyn, propan a isobutan. V případě, že rozpouštědlem je alkohol, jsou některými látkami methanol, ethanol a isopropylalkohol.

Jeden příklad silseskvioxanu může představovat vzorec



Další přísadou, která může být začleněna do běžných kompozic pro vlasy je rozpustná, povrchové napětí snižující sloučenina. Je to kterákoliv rozpustná sloučenina, která snižuje povrchové napětí mezi kompozicí pro úpravu vlasů a plynnou atmosférou nad kompozicí pro úpravu vlasů. "Plynnou atmosférou" rozumíme vyháněč nebo vzduch. Rozpustnou, povrchové napětí snižující sloučeninou může být v kompozici pro úpravu vlasů na příklad změkčovadlo nebo tenzid. Rozpustná, povrchové napětí snižující sloučenina zahrnuje na příklad

dimethikon-kopolyoly, panthenol, fluortenzidy, glycerol POE, PPG 28 Buteth 35, PEG 75 lanolin, oxtoxynol-9, PEG-25 hydrogenovaného ricinového oleje, polyethylenglykol 25 glyceryl-trioleátu, PPG-5-ceteth-10 fosfát, PEG-20 ether methylglukosy nebo glycereth-7-triacetát, glycereth-7-benzoát nebo jejich kombinace. Přednostně jsou rozpustnou, povrchové napětí snižující sloučeninou dimethikon-kopolyoly, panthenol, glycereth-7-benzoát nebo jejich kombinace.

Rozpustná, povrchové napětí snižující sloučenina je typicky přítomna v nízkooperlivé kompozici pro úpravu vlasů s nízkými VOC v koncentraci od 0,01 do 1 hmotnostního procenta a přednostněji v koncentraci od 0,01 do 0,25 hmotnostního procenta vztaženo na celkovou hmotnost kompozice.

Platnými aditivy jsou také změkčující sloučeniny. První třídou změkčujících sloučenin jsou rozpustné estery polykarboxylových kyselin. Estery polykarboxylových kyselin mají uhlíkatou kostru od 3 do 12 uhlíkových atomů a na ni připojené 3 nebo více C_1 až C_5 alkylkarboxylátových skupin. Vhodné estery polykarboxylových kyselin představují na příklad triethyl-citrát, tributyl-citrát, triethyl-ftalát, tributyl-ftalát, tripentyl-ftalát nebo jejich kombinace. Estery polykarboxylových kyselin se přednostně volí z triethyl-citrátu, tributyl-citrátu, tributyl-ftalátu nebo jejich kombinací a přednostněji se volí z triethyl-citrátu, tributyl-citrátu a jejich kombinací. Změkčující sloučeniny se ke kompozici pro úpravu vlasů přidávají nejvhodněji, aby daly celkovou koncentraci od 0,01 do 1,0 hmotnostního procenta změkčující sloučeniny a přednostněji 0,1 až 0,5 hmotnostního procenta celkové hmotnosti kompozice pro úpravu vlasů.

Formulace může případně obsahovat jeden nebo více adjuvantů v množství až do 5 hm. % vztaženo na celkovou kompozici. Taková neaktivní aditiva zahrnují inhibitor koroze, tenzid, film tvrdící činidlo, prostředek ke kadeření vlasu, kolorační činidlo, leskotvorný prostředek, separační činidlo, konzervační prostředek a podobně. Typickými inhibitory koroze jsou methyl(ethyl)amin-borát, methyl(isopropyl)amin-borát, anorganické hydroxidy jako hydroxid amoný, sodný a draselný, nitromethan, dimethyl-oxazolidin, 2-dimethylamino-2-methyl-1-propanol a aminomethyl-propanol.

Nosné vehikulum

Typicky jsou pro přípravu kosmetických nebo vlasových kompozic používána polární rozpouštědla. Preferovány jsou voda, glykoly a alkoholy. Volitelným alkoholem používaným v kompozici je alifatický alkohol s přímým nebo rozvětveným

řetězcem, o jedné hydroxyskupině, mající 2 až 4 uhlíkové atomy. Preferovány jsou isopropylalkohol a zejména ethanol. Koncentrace alkoholu v kompozici má být méně než kolem 40 hm. % a překvapivě může být až pouze 0 %, přednostně 0 - 30 hm. % a ještě vhodněji 5 - 20 hm. %. Některý alkohol je v množství od kolem 2 hm. % do asi 10 hm. %.

Při přípravě kompozic pro úpravu vlasů podle předloženého vynálezu se kopolymer neutralizuje případně až do té míry, že od kolem 40 do 100 mol procent karboxylových skupin v kopolymeru je neutralizačním činidlem neutralizováno v systému rozpouštědel, kde základním rozpouštědlem je voda. Při neutralizacích větších než kolem 92 % je u kompozice pro úpravu vlasů značně snížena odolnost proti vlhkosti.

Kompozice pro úpravu vlasů, které obsahují rozvětvené blokové kopolymery, vykazují žádoucí vlastnosti takových kompozic, včetně dlouhodobého uchování účesu při vysoké vlhkosti, přirozeného vzhledu, dobrého česání vlasu, sníženého slepování, sníženého oprýskávání, dobré schopnosti pro modelaci a remodelaci účesu, nerozlétávání a podobně.

Je zde poskytována neaerosolová kompozice s nízkými VOC do pumpovacích vlasových rozprašovačů, která je schopná být uživatelem aplikována jako postřik jemnou mlhou, který na vlasu rychle usychá, a který na něm zajišťuje jen slabé splihávání kadeří a vlastnosti pro účinné udržování kadeří. Kompozice se v podstatě skládá z blokového kopolymeru podle tohoto vynálezu jako vlas upevňujícího polymeru a směsi alkoholu, vody a dimethoxymethanu (DMM) jako ko-solventů pro to. Takové formulace mohou být připravovány jako bezvodé formulace právě tak jako zcela vodné systémy a obojí jako vlasové spreje nebo pěnové produkty. Pro tyto aplikace se dává přednost využití blokových kopolymerů o nižší molekulové hmotnosti a velikost sprejovaných kapének by měla být tak malá, nakolik to je účelné k dosažení rychlého schnutí filmu. Blokové kopolymery podle tohoto vynálezu slouží jako konvenční fixační polymery v podstatě lépe, protože tyto blokové kopolymery potlačují splihávání kadeří ve větší míře než jiné polymery používané v těchto formulacích. Přednostně je fixační polymer vlasu přítomen na úrovni tuhé látky kolem 1 - 15 %, alkohol v množství kolem 50 - 70 %, vody 10 - 30 % a DMM 10 - 30 % hmotnosti kompozice.

Jiné aplikace pro polymery podle předkládaného vynálezu by mohly zahrnovat: adheziva, čistící prostředky na kovy, čističe ropných a plynových vrtů,

konzervační intermediáty, výrobu polystyrenu, čističe povrchu, průmyslové čističe, povlaky, průmyslové povlaky, speciality a modelování, stírače nátěrů, inkousty pro tisk, aplikace fotorezistů, malby / latexové systémy, výrobu baterií, reakční rozpouštědlo a barvení vláken, detergenty, stripování textilního barviva, tištěné elektrické obvody, dispergátory, gelotvorné látky, petrochemické postupy a výrobu papíru.

Aniž by bylo zamýšleno omezovat tak vynález, následující příklady jsou ilustrováním způsobu přípravy kopolymerů a kompozic pro úpravu vlasů a jejich jedinečných schopností pro modelování.

Příklady provedení vynálezu

Obecný způsob přípravy polymerů

Pro přípravu široké palety kopolymerů byla použita následující metoda. Čistý vysušený osmilitrový skleněný reaktor byl umístěn do vyhřívané vodní lázně, opatřen chladičem a míchacím zařízením. Do reaktoru bylo nasazeno 1750 g rozpouštědla, směsi 80 % isopropylalkoholu a 20 % vody a zahříváno k bodu varu (78 - 82 °C). První násada nebo dávka monomerů pro vytvoření A-bloku, 1200 g n-butyl-akrylátu a 116 g kyseliny methakrylové a 20 g allyl-methakrylátu jako extenderu řetězce bylo spolu smíseno a naplněno do zásobovacího válce spojeného s reaktorem přívodní trubicí a dávkovací pumpou. V dalších 200 g rozpouštědla bylo rozpuštěno 16,8 g iniciátoru, *terc*-butyl-peroxypivalátu a naplněno do jiného zásobovacího válce spojeného s reaktorem rovněž dávkovací pumpou.

Jakmile reaktor dosáhl teplotu bodu varu byla nastartována polymerizace. První dávka monomerů byla do něj dodávána stejnoměrně po dobu jedné hodiny a iniciátor byl do něj uváděn opětně stejnoměrně po dobu čtyř hodin. Po první hodině byla do reaktoru po dobu dvou hodin stejnoměrně dodávána druhá násada či dávka monomerů pro vytvoření B bloku, směs 1053 g kyseliny methakrylové a 10 g allyl-methakrylátu jako extenderu řetězce. Celková doba uvádění monomeru byla tři hodiny a celková doba uvádění iniciátoru byla čtyři hodiny. Po přidání všech ingrediencí byl reaktor před ochlazením na teplotu místnosti po další dvě hodiny udržován při teplotě bodu varu. Vzniklá reakční směs obsahovala 50 hm. % tuhých látek.

Shora uvedená metoda byla použita k přípravě kopolymerů různého složení. Molekulová hmotnost (M_v) polymerů byla měřena gelovou permeační chromatografií, GPC. T_g polymerů byla měřena pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, DSC. Tabulka 2 shrnuje množství tří monomerů použitých při přípravě každého z kopolymerů v údajích hmotnosti dodané do každé ze dvou nasazovaných směsí a celkovou hmotnost monomeru do obou směsí přidaného. Procentický obsah tuhých látek v reaktoru na konci reakční doby je zahrnován pro každý z připravených kopolymerů, spolu s vysokými a nízkými teplotami skelného přechodu kopolymeru a molekulovou hmotností kopolymeru.

Legenda k příkladům polymerů

V příkladech budou používány následující zkratky:

nBA	=	n-butyl-akrylát
All MA	=	(extender řetězce) allyl-methakrylát
AA	=	akrylová kyselina
MAA	=	methakrylová kyselina
EGDMA	=	(extender řetězce) ethylenglykol-dimethakrylát
Lup-11	=	(iniciátor) <i>terc</i> -butyl-peroxypivalát [Lup-11 je zkratka pro Lupersol- 11 a je dostupný od fy. Atochem North America, Inc.]
IPA / H ₂ O	=	(rozpuštědlo) směs isopropylalkoholu a vody v poměru 80 / 20 hm. %
T_{g1}	=	nízká teplota skelného přechodu
T_{g2}	=	vysoká teplota skelného přechodu
phm	=	dílů na sto dílů monomeru
M_v	=	hmotnost průměrné molekulové hmotnosti

Příklady důkazu blokových rozvětvených kopolymerů o dvou T_g

Kopolymeru v příkladech 1 až 3 byly připraveny podle podle polymerizačního schématu uvedeného nahoře. A-blok byl připraven za použití dvou monomerů a B blok obsahuje jen jeden. A blok je převážně hydrofobní; B blok je hydrofilní a ionizovatelný. Molekulová hmotnost M_v polymerů byla měřena gelovou permeační chromatografií, GPC. T_g polymerů byla měřena pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, DSC.

Tabulka 2

Příklad	Složení monomerů					Poznámky
		A blok	B blok	Celková násada		
	Ingredience	(g)	(g)	(g)	phm	
1	AA	216,00	1 944,00	2 160,00	60,00	
	n-BA	1 386,00	0,00	1 386,00	38,50	Mv = 88,900
	All MA	36, 00	18,00	54,00	1,50	Tg1 = -13,7°C
	Lup-11	18,00		18,00	0,50	Tg2 = 97°C
	IPA/H2O			2 400,00	66,66	
2	AA	162,40	1 461,60	1 624,00	70,00	
	n-BA	661,20	0,00	661,20	28,50	Mv = 67,500
	All MA	34,80	18,00	52,80	1,50	Tg1 = 19°C
	Lup-11	16,24		16,24	0,50	Tg2 = 106°C
	IPA/H2O			2 400,00	66,66	
3	MAA	175,00	1 580,00	1 755,00	48,75	
	n-BA	1 800,00		1 800,00	50,00	Mv = 59,200
	All MA	30,00	15,00	45,00	1,25	Tg1 = -17°C
	Lup-11			25,2	0,70	Tg2 = 145°C
	IPA/H2O			2 400,00	66,66	

Příklady opodstatnění kritického stavu použití vhodného extenderu řetězce

Aby se ukázala bloková struktura polymeru a důležitost použití vhodného extenderu řetězce, byly připraveny blokové kopolymery, kde A blok byl hydrofobní, ve vodě nerozpustný blok a B blok hydrofilní a ionizovatelný. Příklady 4 a 5 byly připraveny podobným způsobem bez respektive spolu s allyl-methakrylátem, All MA (monomer extenderu řetězce). Hydrofobní blok polymeru 4, se při vysokém pH po neutralizaci zásadou ve vodě nerozpouštěl. Polymer vytvořil mléčnou suspenzi s oddělenými fázemi. Naopak polymer z příkladu 5, který All MA obsahuje, vytvořil po neutralizaci zásadou při pH = 7,16 čirý vodný roztok.

Tabulka 3

Příklad	Složení monomerů				
	Ingredience	A blok (g)	B blok (g)	Celková násada (g) p h m	
4	MAA	446,00	1 354	1 800,00	60,00
	n-BA	1 200,00	0,00	1 200,00	40,00
	All MA	0	0	0	0
	Lup-11			21,00	0,70
	IPA/H ₂ O			3 000,00	100,00
5	MAA	446,00	1 316,5	1 762,5	58,75
	n-BA	1 200,00	0,00	1 200,00	40,00
	All MA	25,0	12,5	37,5	1,25
	Lup-11			21,00	0,70
	IPA/H ₂ O			3 000,00	100,00
6	MAA	446,00	1 316,5	1 762,50	58,75
	n-BA	1 200,00	0,00	1 200,00	40,00
	EGDMA	25,00	5,0	30,00	1,00
	Lup-11			30,00	1,00
	IPA/H ₂ O			3 000,00	100,00

Pryskyřice podle příkladu 6 byla připravena za použití ethylenglykol-dimethylakrylátu, EGDMA, bifunkčního extenderu řetězce, jehož reaktivní skupiny mají srovnatelnou reaktivitu. Vzniklý polymer byl silně zesítěvaný a během polymerizace vytvořil tuhou gelovitou hmotu. Polymer nebylo možné izolovat a testovat. Naproti tomu polymer podle příkladu 5 připravený s allyl-methakrylátem vytvořil během polymerizace snadno zpracovatelnou viskozni kapalinu.

Jak lze zjistit z Tabulky 2, měnění složení monomerů umožňuje přípravu kopolymerů různých molekulových hmotností a teplot skelného přechodu, což dovoluje modifikaci požadovaných vlastností kompozic pro vlasovou úpravu formulovaných s kopolymerem.

Příklady blokových kopolymerů pro formulace prostředků k úpravě vlasů

Fixační pryskyřice pro vlasy by měly také zvládnout řadu subjektivních a objektivních schopností jako snadné natáčení kadeří, sprejovatelnost, vzhled vlasu, smývatelnost, uchovávání kadeří, rychlé usychání a nízkou lepivost, kompatibilitu s doplňkovými přísadami formulace atd.

Následující příklady ukazují, že byly připraveny blokové rozvětvené polymery, aby demonstrovaly, že měněním hydrofilního a hydrofobního charakteru bloků A a B mohou být získány fixační polymery s mimořádně účinnými vlastnostmi.

Tabulka 4

Příklad	Složení monomerů					Poznámky
		A blok	B blok	Celková násada		
	Ingredience	(g)	(g)	(g)	ph m	
7	MAA	531,00	511,50	1 042,50	34,75	
	AA	144,00	576,00	720,00	24,00	
	n-BA	1 200,00		1 200,00	40,00	Tvoří čirý roztok při pH = 9,93
	All MA	25, 00	12,50	37,50	1,25	
	Lup-11	52,50	0,00	52,50	1,75	
	IPA/H ₂ O			3 000,00	100,00	
8	MAA	531,00	511,50	1 042,50	34,75	
	AA	720,00	0,00	720,00	24,00	
	n-BA	1 200,00		1 200,00	40,00	Tvoří čirý roztok při pH = 5,44
	All MA	25, 00	12,50	37,50	1,25	
	Lup-11	52,50	0,00	52,50	1,75	
	IPA/H ₂ O			3 000,00	100,00	
9	MAA	531,00	511,50	1 042,50	34,75	
	AA	576,00	144,00	720	24,00	
	n-BA	1 200,00		1 200,00	40,00	Tvoří čirý roztok při pH = 8,2
	All MA	25, 00	12,50	37,50	1,25	
	Lup-11	52,50	0,00	52,50	1,75	
	IPA/H ₂ O			3 000,00	100,00	
10	MAA	209,00	833,50	1 042,50	48,75	
	AA	720,00	0,00	720,00	10,00	
	n-BA	1 200,00		1 200,00	50,00	Tvoří čirý roztok při pH = 5,5
	All MA	25, 00	12,50	37,50	1,25	
	Lup-11	52,50	0,00	52,50	1,75	
	IPA/H ₂ O			3 000,00	100,00	

Je k zaznamenání, že měněním hydrofilní a hydrofobní rovnováhy A bloku byly v rozsahu pH polymery učiněny rozpustné. Polymery, které se rozpouštějí při relativně nízkém pH jako polymery z příkladu 8 a 10 jsou jako vlasové fixativy žádoucí. Polymery, které se rozpouštějí při vyšším pH by byly vhodnější pro formulace, kde přináší užitek vysoké pH, tj. depilační formulace, krémy s léčivými přísadami atd.

Schopnost pro sprejování

Produkty pro vlasové spreje jsou typicky formulovány ve vodně alkoholických formulacích. Požaduje se, že fixační pryskyřice vlasu působí nízkou viskozitu formulace, aby mohla být esteticky aplikována ve formě jemného spreje. Data v Tabulce 5 ukazují, že blokové rozvětvené kopolymery z příkladů 7, 8 a 9 mají lepší schopnost pro sprejování než je současná praxe.

Pocit z vlasu

Hmatový dojem, který získá vlas potom, když byl pokryt fixační pryskyřicí, je neobyčejně důležitý. Běžné polymery mají sklon zanechat vlas vrzající, suchý, lepkavý, mastný atd. Data v Tabulce 5 ukazují, že kopolymery 7, 8 a 9 mají na omak kvalitnější vlastnosti. Ponechávají vlas hebký a s přirozeným vzhledem.

Lepivost

Většina současných fixačních polymerů má sklon absorbovat vlhkost, a proto se stávají lepivé. Je k zaznamenání, že kopolymery 7, 8 a 9 mají lepivost nízkou.

Oprýskávání

Fixační polymery po uschnutí na vlasu vykazují po česání vysokou míru šupinek, což vlasu dodává vzhled podobný lupům. Kopolymery 7, 8 a 9 vykazují nejnižší míry oprýskávání.

Tabulka 5

(Subjektivní vlastnosti byly hodnoceny přímo na loknách vlasů. 1 = nejhorší, 10 = nejlepší)

Polymer	Pocit z vlasu	Lepivost	Oprýskávání	Schopnost sprejování	Retence po 1 h v %, rel. vlhkost 90 %
PVP*	3	2	2	1	30,00
Amphomer**	2	3	8	2	80,00
Lovocryl L73***	2	3	8	2	50,00
Luv VA73	4	6	6	3	30,00
Luv Hold.	4	6	6	3	30,00
Příklad 7	6	5	8	6	30,00
Příklad 8	6	5	8	8	90,00
Příklad 9	5	5	8	7	84,00
Příklad 10	5	5	3	3	100,00

* PVP je polyvinyl pyrrolidon

** Amphomer je polymer prodáváný firmou M. H. Starch Co.

*** Lovocryl, Luv jsou obchodní názvy pro polymery prodávané BASF

Důležitou vlastností účinku, kterou musí polymer pro fixaci vlasu také mít, je jeho schopnost uspokojivě držet vlasovou úpravu při relativně vysoké vlhkosti., tj. retence kadeří. Schopnost kopolymerů pro uchování kadeří byla měřena a srovnávána vůči řadě současných polymerů pro fixaci vlasu.

Protokol o retenci kadeří

Bylo aplikováno 0,05 g pryskyřice rozpuštěné ve vodně alkoholickém roztoku a namazáno na 2 g chomáčů čistých vlasů po 6. Chomáče byly natočeny na vlasové natáčky, vysušeny a přes noc kondicionovány. Byly umístěny ve vlhčené komůrce při 80°F (26,7°C) a 90 % relativní vlhkosti.

Retence kadeří byla zaznamenávána jako funkce času a vypočtena jako :

$$[L - L(t) / L - L(o)] \times 100 = \% \text{ udržení kadeří,}$$

kde

L = délka zcela nataženého vlasu, L(o) = délka vlasu před vystavením vysoké vlhkosti, L(t) délka vlasu po době expozice v čase (t).

Jak je ukázáno v Tabulce 5, schopnost udržení kadeří u blokových rozvětvených kopolymerů podle příkladů 8, 9 a 10 převyšovala většinu běžných fixačních polymerů.

Příklady kopolymerů 11 a 12 v Tabulce 6 uvádějí blokové kopolymery, kde A blok obsahuje 2-ethylhexyl-akrylát (2-EHA), respektive ethyl-akrylát (EA).

Tabulka 6

Příklad	Složení monomerů					Poznámky
		A blok	B blok	Celková násada		
	Ingredience	(g)	(g)	(g)	ph m	
1 1	MAA	446,00		1 316,50	58,75	
	2-EHA	1 200,00		1 200,00	40,00	Rozpustný ve vodě při pH = 8,02
	All MA	25, 00	12,50	37,50	1,25	
	Lup-11			30,00	1,00	
	IPA/H ₂ O			3 000,00	100,00	
1 2	MAA	446,00	1 316,50	1 762,50	58,75	
	EA	1 200,00		1 200,00	40,00	Rozpustný ve vodě při pH = 6,61
	All MA	25, 00	12,50	37,50	1,25	
	Lup-11			21,00	1,00	
	IPA/H ₂ O			3 000,00	100,00	

Kompozice pro úpravy vlasu mající nízké VOC, byly připravovány za použití kopolymerů podle příkladu 2. Kompozice obsahují 3 - 5 hmotnostních procent pryskyřice obsahující 60 hm. % jednoho z kopolymerů z Tabulky 2, rozpouštědlový systém obsahující ethanol a vodu a tenzid AMP-95. Všechny kompozice byly formulovány na 50 hm. % VOC. Tabulka 7 uvádí seznam složek kompozic a shrnuje subjektivní ohodnocení. Kompozice proti běžným, široce užívaným formulacím pro úpravu vlasů vykazují zlepšený výsledný účinek. Zlepšený účinek lze vidět v jednom nebo více následujících attributech: udržení účesu při vysoké vlhkosti, přirozený vzhled, schopnost rozčesávání, snížené oprýskávání, dobrá možnost úpravy a opakované úpravy účesu.

Tabulka 7

Kompozice pro úpravu vlasů obsahující 50 % VOC

Kompozice A

Ingredience	hm %	Poznámky
Polymer podle příkladu 1	3,00	Vlas je zpočátku na omak kluzký, potom, když je úplně suchý, je pocit z dotyku velmi dobrý
Ethanol	50,00	
AMP 95*	0,30	
Deionizovaná voda	46,70	

* AMP 95 je 2-amino-2-methyl-1-propanol, 95 hm. % ve vodě

Kompozice B

Ingredience	hm %	Poznámky
Polymer podle příkladu 2	5,00	<i>Totéž jako u kompozice A</i>
Ethanol	50,00	
AMP 95	0,50	
Deionizovaná voda	44,50	

Kompozice C

Ingredience	hm %	Poznámky
Polymer podle příkladu 3	3,00	<i>Vlas je zpočátku na omak kluzký, potom, když je suchý stane se na dotyk příjemný. Odolnost vůči vlhkosti je větší než u konvenčních PVP a PVP / vinyl-acetát v alkoholických formulacích</i>
Ethanol	50,00	
AMP 95	0,17	
Deionizovaná voda	46,83	

Kompozice D

Ingredience	hm %	Poznámky
Polymer podle příkladu 4	5,00	<i>Totéž jako u kompozice C</i>
Ethanol	50,00	
AMP 95	0,29	
Deionizovaná voda	44,71	

Chomáče vlasů byly sprejovány nebo naaplikovány kompozicemi pro úpravu vlasů podle Tabulky 7. Chomáče byly ohodnoceny na odolnost vůči vlhkosti, vyjádřené v procentech splihnutí (ve vztahu k úplně nataženému chomáči vlasů). Subjektivní ^uhodnocení přirozenosti vzhledu, schopnosti rozčesávání, odolnosti vůči oprýskávání a možnosti úpravy a opakované modelace účesu, byla dělána rovněž podle stupnice 1 až 10, kde 10 je optimum. Tabulka 8 shrnuje tyto vlastnosti pro čtyři kompozice pro úpravu vlasů z Tabulky 7.

Tabulka 8

Vlastnosti kompozic pro úpravu vlasů obsahujících kopolymer

Kompozice	Odolnost vůči vlhkosti	Přirozenost vzhledu	Schopnost česání	Oprýskávání	Remodelace a modelace
A	30 min - 76 % pokles zkadeření 45 min - pokles zkadeření	6	9	8	7
B	30 min - 92 % pokles zkadeření 1 h - pokles zkadeření	6	9	7	7
C	7 h - 88 % pokles zkadeření 24 h - úplný pokles	6	9	10	8
D	46 h - 88 % pokles zkadeření 72 h - úplný pokles	6	9	8	8

Jak je vidět z Tabulky 8 všechny z kompozic vykazovaly lepší než průměrnou přirozenost vzhledu, schopnost rozčesávání, odolnost vůči oprýskávání a schopnosti pro modelaci a remodelaci účesu. Pro kompozice používající totéž (kompozice A a B nebo C a D), byly tyto charakteristiky hodnoceny stejně u kompozic obsahujících nižší koncentraci pryskyřice (3 %) a oněch s vyšší koncentrací pryskyřice (5 %), s výjimkou rezistence vůči oprýskávání, která vykazovala marginální zlepšení při nižších koncentracích pryskyřice. Odolnost vůči vlhkosti byla větší při vyšších koncentracích pryskyřice.

Příklady aerosolových fixačních vlasových formulací se sníženými VOC

Příklad E

Aerosolový vlasový sprej s 55 % VOC užívající dimethylether

Položka č.	Ingredience	Hmotnostní %
1	SD 40-200 alkohol	25,0
2	Voda	35,0
3	Příklad 5	8,0
4	AMP-95	2,0
5	Dimethylether	30,0

Položky 1 až 4 byly přidány a v kontejneru míseny dokud nevznikl čirý roztok. Tato formulace byla umístěna do plechovky pro aerosolový vlasový sprej. Plechovka byla opatřena uzávěrem se standardním vypouštěcím ventilem. Do plechovky byla tlakem naplněna položka 5. Po vypuštění produktu byl charakter spreje vynikající, byla získána velmi jemná aerosolová mlha.

Příklad F

Aerosolový vlasový sprej s 55 % VOC užívající vyháněč 152A

Položka č.	Ingredience	Hmotnostní %
1	SD 40-200 alkohol	55,0
2	Polymer z příkladu 5	8,0
3	AMP-95	2,0
4	Dymel 152A	35,0

Položky 1 až 3 byly přidány a v kontejneru míseny dokud nevznikl čirý roztok. Tato formulace byla umístěna do plechovky pro aerosolový vlasový sprej. Plechovka byla opatřena uzávěrem se standardním vypouštěcím ventilem. Do plechovky byla tlakem naplněna položka 4. Po vypuštění produktu byl charakter spreje vynikající, byla získána velmi jemná aerosolová mlha.

Příklad G

Pěna pro vlasovou úpravu

Položka č.	Ingredience	Hmotnostní %
1	Voda	81,0
2	Polymer z příkladu 5	8,0
3	Emulphor on-870	0,5
4	Vyháněč A-46	15,0

Položky 1 až 3 byly přidány a v kontejneru míseny dokud nevznikl čirý roztok. Tato formulace byla umístěna do plechovky pro aerosolovou pěnu. Plechovka byla opatřena uzávěrem se standardním vypouštěcím ventilem pro pěnu. Do plechovky

byla tlakem naplněna položka 4. Po vypuštění produktu byla získána hustá a krémovitá pěna.

Následující příklady jsou určeny pro ilustraci rozsahu aplikací filmotvorných kopolymerů podle tohoto vynálezu:

Diagnostický gel pro ultrazvuková vyšetření

- 0,5 % Carbomer zahušťovadlo,
- 2,0 % polymer z příkladu 7,
- 0,25 % NaOH,
- 5,0 % glycerol, do 100 % s vodou + konzervační činidlo.

Zinkoxidová mast

- 1,2 % Polymer z příkladu 10,
- 1,0 % triethanolamin,
- 14 % oxid zinečnatý, do 100 % s vodou + konzervační činidlo.

Leštěnka na nábytek

- 1,2 % Polymer z příkladu 10,
- 5,0 % emulze silikonového oleje (o koncentraci 30 %),
- 3,0 % emulze karnaubového vosku (o koncentraci 30 %), do 100 % s vodou.

Čistící prostředek pro domácnost

- 1,5 % Polymer z příkladu 10,
- 1,3 % triethanolamin,
- 10,0 % isopropylalkohol,
- 10,0 % nonylfenol + 10 mol ethylenoxidu, do 100 % voda.

Pěna z vody v oleji

- 0,5 % Polymer z příkladu 10,
- 0,1 % monoethanolamin,
- 3,5 % diglycerol-seskviisostearát,
- 10,0 % parafinový vosk,
- 5,0 % cetylalkohol,

2,2 % mikrovosk,

0,2 % parfemační olej, do 100 % voda + konzervační činidlo.

Gel po holení

1,1 % Polymer z příkladu 10,

0,4 % monoethanolamin,

35,0 % ethylalkohol,

0,1 % menthol, do 100 % voda + konzervační činidlo.

Šampon na vlasy

0,5 % Polymer z příkladu 10,

0,6 % triethanolamin,

12,0 % alkohol kokosového oleje + 10 mol ethylenoxidu,

0,1 % parfemační olej, do 100 % s vodou + konzervační činidlo.

Dezinfekce na ruce

1,0 % Polymer z příkladu 10,

65 % ethylalkohol,

1,5 % carbopol,

1,4 % triethanolamin,

0,1 % parfemační olej, do 100 % s vodou + konzervační činidlo.

Kapalná emulze oleje ve vodě

0,5 % Polymer z příkladu 10,

0,2 % NaOH,

5,0 % isopropyl-palmitát,

5,0 % parafinový olej,

5,1 % diglycerol-stearát + 4 mol ethylenoxidu,

0,1 % parfemační olej, do 100 % s vodou + konzervační činidlo.

Pěna z oleje ve vodě

0,7 % Polymer z příkladu 10,

0,6 % AMP-95,

5,0 % ropná vazelina,

- 5,2 % sojový olej,
- 3,0 % glycerol-monostearát,
- 3,0 % kyselina tristearyl(tetraglykol)etherfosforečná , do 100 % s vodou + konzervační činidlo.

Kapalná emulze vody v oleji

- 0,5 % Polymer z příkladu 10,
- 0,6 % hydroxid amoný (koncentrace 10 %),
- 3,0 % hydrogenovaný ricinový olej + 7 mol ethylenoxidu,
- 2,0 % polyglyceryl-2 -seskviisostearát,
- 1,0 % včelí vosk,
- 1,0 % minerální olej,
- 0,5 % stearát hořečnatý,
- 0,5 % montanát hlinitý,
- 10 % isopropyl-palmitát
- 15,0 % perhydroškvalen, do 100 % s konzervačním činidlem + voda.

Kompozice pro úpravu vlasů podle tohoto vynálezu, obsahující shora diskutované specifické kopolymery, mají zejména dobré nasakování či natahování na vlas. Kvalitní natahování na vlas má také vyrovnávající účinek, že za určitých podmínek může zvyšovat lesk, na příklad u vlasu poškozeného. Tato vlastnost byla demonstrována níže testováním nasakování na vlas.

Postup testu nasakování na vlas

Použité zařízení :

Váha Mettler AE 260 Delta Range[®],
PC kompatibilní IBM,
upínací přípravek pro připevnění vlasu k misce vah,
regálek nesoucí roztoky.

Použité software:

Mettler BalanceLink verse 2,0,
© Mettler-Toledo AG 1994,
CH-8606 Greifensee , Švýcarsko.

Zpracování dat:

odesílání příkazu každých 10 sekund,
rychlost přenosu dat 2 400, COM1 Serial Port,
data normalizovaná podle hmotnosti vlasu.

Příslušenství:

trubice nesoucí pramen vlasů (délka 120 ± 5 mm, průměr 7,5 mm),
trubice jsou po délce rozštípnuty, aby umožnily vkládat dvojité prameny vlasů,
100 ml kádinka Pyrex č. 1000 (průměr 47 mm).

Testovací vzorky:

180 mm dlouhý evropský hnědý vlas natočený na kovovém pásku,
použity dvojité prameny, aby dodaly vlasu určitý objem (aby vyplnily trubici),
experimentální roztoky pro vlas.

Postup testu:

Před testováním byly prameny vlasů očíslovány a zváženy. Prameny byly založeny do trubice tak, aby konec vlasu byl rovnoběžný se spodkem trubice. K vlasům byla potom připojena svorka. Váha se bez vloženého vlasu vytáruje do nulové polohy. Vlasy se potom založí do upínacího přípravku připojeného k misce vah a váha se znovu vytáruje. Vlasy se z váhy odstraní a 60 g experimentálního roztoku se umístí do 100 ml kádinky na podnos nad miskou vah. Ze software se vyvolá název souboru a nastartuje se sběr dat. Když se na obrazovce objeví první bod, pramen vlasu se založí do upínacího přípravku na stojánek vah tak, aby plastová trubice s vlasem byla ponořena do roztoku. Data byla odečítána každých 10 sekund dokud absorpce nedospěla do ustáleného stavu.

Závěry testu nasakování:

Svrchu uvedený postup byl prováděn za použití destilované vody a 1 %, 3 % a 5% roztoků kopolymeru z příkladu 8, aby se určila hmotnost vody a roztoků polymeru, které se do pramenu vlasů nasákly. Obrázek 1 je graf ukazující výsledky testu nasakování, to jest množství kapalného materiálu, který byl absorbován testovaným pramenem vlasů v uvedené časové periodě, vyjádřený v sekundách. Podrobněji obrázek 1 ukazuje, že vodný roztok polymeru z příkladu 8 (1 %, 3 % a 5% polymeru ve vodném roztoku) je nasakován podstatně rychleji a ve větším množství než destilovaná voda.

Obrázek 2 je graf podobný obrázku 1 a ukazuje že 3 % vodný roztok polymeru z příkladu 8 je pramenem vlasů absorbován podstatně rychleji a ve větším množství (30 % větším) než stejné množství (3 %) vodného roztoku polyvinylpyrrolidonu (PVP).

Formulace pro úpravu vlasů, které využívají existující polymery, mají nedostatky ve schopnosti pro remodelaci účesu, zejména při vysoké vlhkosti. Blokované kopolymery podle tohoto vynálezu za takových náročných podmínek slouží zvláště dobře. Tento neočekávaně dobrý účinek byl prokázán při srovnávání s PVP a PVP / PVA polymery. To ukazují Obrázky 3 až 5, kde jsou v grafické formě uváděna data získaná podle níže popsaného postupu.

Test schopnosti pro remodelaci účesu

TA analyzátor textury byl umístěn do vlhčené skříně a na nedotčených hnědých evropských vlasech byl prováděn "Omega Loop Test" za použití polymeru PVP (polyvinylpyrrolidon), PVP / PVA (polyvinylpyrrolidon / polyvinyl-acetát) a polymeru z příkladu 8. Tento test pochází a ve větších podrobnostech jej popisují J. Jachowicz a K. Yao.

Z vlasu byly připraveny smyčky přibližně s 0,1 g 5 %-ního vodného roztoku každého polymeru uloženého na mokrý vlas mikrostříkačkou a před testováním byly usušeny. Vlasové smyčky byly kondicionovány v prostředí s relativní vlhkostí přibližně 50 % a při 25°C. Testováno bylo při relativní vlhkosti 50 %, 60 %, 70 % a 80 % a při 25°C. Po testech byly smyčky remodelovány namočením a opětným natočením kolem kousku kolíku o 1 palci (2,54 cm). Smyčky se nechaly kondicionovat přes noc ve vlhčené skříně při 25°C a každém z procent relativní vlhkosti uvedených shora.

Byl prováděn jednohodinový standardní test stlačováním poslední smyčky 1 mm po počátečním dotyku. Počítač odečítal průměrně 4,8 bodových dat za sekundu. Maximální síly každé smyčky spolu se vzdáleností, kterou vzorek urazil, aby dosáhl maximální síly, byly vypočteny a importovány do tabulkového procesoru Excel. Vlasové smyčky pokryté vodnými roztoky polymeru PVP a PVP / PVA úplně zplihly, zatímco smyčka obsahující polymer z příkladu 8 si zachovala alespoň trochu ze své fixační vlastnosti.

Obrázky 3, 4 a 5 níže ukazují sílu potřebnou na začátku testu (čas = 0 s), aby deformovala vlasové smyčky o 8 mm (30 % deformace průměru smyčky) a potom

každá křivka ukazuje snížení síly vyžadované v průběhu testu. Deformace smyčky se opakuje zhruba pětkrát až šestkrát a pro každou smyčku je maximální síla zaznamenána a vyhodnocena tabulkovým procesorem Excel. Čím vyšší počáteční síla, tím větší zachování kadeří. Příkrý počáteční pokles křivky znamená, že vazby mezi polymerem držícím vlas v určité poloze se rychle zhroutily. Postupné snižování křivky znamená, že selhávání vazeb je pomalé.

Obrázek 3 představuje počáteční test při relativní vlhkosti 70 %. Potom se vlasové smyčky remodelují jak shora popsáno a obrázek 4 ukazuje opakování testu při relativní vlhkosti 70 %. Potom byly vlasové smyčky znovu rekonstruovány a test byl opakován při relativní vlhkosti 80 %. Obrázek 5 ukazuje výsledky testu po expozici 80 %-ní relativní vlhkosti.

Po počátečním testu představovaném na obrázku 3, bylo provedeno opakování předchozího testu po remodelaci vlasových smyček při použití vody a tyčky kolíku potažené teflonem.

Po testu představovaném na obrázku 4, probíhal další test na stejné vlasové smyčce, znova remodelované vodou a natočené kolem tyčky kolíku. Vlhkost byla zvýšena na 80 % relativní vlhkosti a teplota zůstávala na 25°C. Výsledky tohoto testu jsou uvedeny na obrázku 5.

Obrázky 3, 4 a 5 ukazují srovnání maximálních sil proti době pro čisté smyčky hnědých vlasů ošetřené polyvinylpyrrolidonem (křivka A), polymerem z příkladu 8 (křivka A) a kopolymerem vinylpyrrolidonu a vinyl-acetátu (křivka C). Ve všech případech bylo na vlasovou smyčku rovnoměrně deponováno 0,09 g 5 %-ního roztoku každého z polymerů.

Křivky na hořejších obrázcích podávají následující informace:

1) Při témž množství polymeru poskytuje PVP pryskyřice nejkřehčí úpravu účesu, pryskyřice z příkladu 8 poněkud měkčí úpravu a PVP / PVA úpravu nejměkčí.

2) Obrázky 3 a 4 ukazují, že obě pryskyřice, PVP a z příkladu 8, mají podobný charakter pro remodelaci účesu při 70 %-ní relativní vlhkosti, avšak PVP / PVA má pro remodelaci účesu schopnost špatnou.

3) Obrázek 5 ukazuje, že když jsou vlasové smyčky po druhé remodelovány při 80 %-ní relativní vlhkosti, projeví pryskyřice PVP / PVA podstatnou ztrátu remodelovatelnosti ve srovnání s pryskyřicí z příkladu 8 a PVP / PVA je dále v podstatě neremodelovatelná.

4) Je třeba poznamenat, že na obrázku 4 vykazuje křivka PVP / PVA malou druhou inflexi kolem 1 500 s a na obrázku 5 křivka PVP, rovněž kolem 1 500 s, vykazuje druhou inflexi výraznější. To naznačuje, že v tomto bodě se kadeř (smyčka) zruší a rozplete ve směru tangenciálním k použité síle. To může být zaznamenáno snadno, protože ve smyčce je jeden nebo více zlomů a vlas se rozdělí na několik částí v podstatě s volnými prostory mezi těmito částmi. Vlas obsahující pryskyřici z příkladu 8 jevil zlomy, avšak zachoval kadeř vcelku, v podstatě jako na začátku testu.

Na konci testu uváděného na obrázku 5, vyhlížely vlasové smyčky jak je ukázáno na fotografii na obrázku 6.

Kompozice pro úpravu vlasů podle tohoto vynálezu, která obsahuje shora diskutované specifické blokové kopolymery, má jedinečnou vlastnost, že uživateli dovoluje rekonstruovat a oživit tvar účesu po původní aplikaci, aniž by bylo nutné aplikovat na vlas kompozici znovu. Jediným požadavkem je na vlas použít malé množství vody, na příklad sprejováním a potom remodelovat účes kulmou na vlasy, fénem nebo natáčkami a rozčesáním vlasů. Schopnost rekonstrukce může být prokázána přehodnocením odolnosti vůči vlhkosti a za použití analyzátoru textury.

Zlepšené natahování vodných roztoků kopolymeru z příkladu 8 na vlas naznačuje, že vlas bude vypadat, že má větší objem díky většímu množství polymeru uloženému na vlas. To zase dává vlasu vzhled, že je hustší a plnější. Tato vlastnost byla demonstrována níže uvedeným postupem voluminizace vlasu.

Měření voluminizace vlasu

Použité zařízení :

Analyzátor textury,
upínací přípravek pro voluminizaci.

Použité software:

Verse 1.17,
testovací metoda HVT.

Parametry testu:

2 kg náplň buňky,
síla v g, vzdálenost v mm,
rychlost testu 4 mm / min.

Příprava vzorku:

180 mm dlouhý evropský hnědý vlas natočený na kovovém pásku;
 použity dvojité prameny, aby dodaly vlasu objemnost (táhnout upínacím přípravkem);
 na vlas aplikován 1 g experimentálního roztoku polymeru, ponechán nasáknout do vlasu, pročesáno třikrát hřebenem se středními zuby a necháno schnout přes noc;
 před testováním pročesáno sedmkrát hřebenem se středními zuby.

Postup testu:

Vlas byl zajištěn v horním upínacím přípravku utáhnutím křídlatého kotouče a bylo zkontrolováno uspořádání pramenu a voluminizační kroužek. Spustí se test. Když byl vzorek uvolněn z voluminizačního kroužku byla zastavena horní křížová hlava. Vzorek byl odstraněn a křížová hlava byla navracena do původní startovací polohy. Vzorek byl potom znovu uložen a testovací procedura znovu spuštěna dokud s každou experimentální sloučeninou nebylo vytvořeno 5 křivek pro každý pramen. Vzorky byly testovány při teplotě místnosti.

Následující tabulka 9 ilustruje, že polymer z příkladu 8 výrazně zvyšuje sílu k česání vlasu, která je indikací zvětšení objemu vlasů.

Tabulka 9
Voluminizace vlasu

Maximální síla česání, gf		
Evropský hnědý nedotčený vlas		
Sada č. 1		
	Neošetřen	Polymer z příkladu 8
Průměr	22,7	140,8
Standardní odchylka	6,7	30
Sada č. 2		
Průměr	35,5	100,7
Standardní odchylka	5,1	22

Jinou třídou přísad, které mohou být použity ve formulacích pro vlasy podle tohoto vynálezu jsou smáčedla. Smáčedla jsou v praxi dobře známa a zahrnují

vícemocné alkoholy jako glycerol, sorbitol, propylenglykol a podobné. Smáčedla mají obecně negativní vliv na formulace pro úpravu vlasů obsahující polymery dřívějšího typu v tom, že smáčedlem je snižováno zachovávání zkadeření v prostředí s vysokou vlhkostí. Jsou-li použity blokové kopolymery podle tohoto vynálezu, je překvapivě podstatně zlepšena rezistence vůči vlhkosti. Tento účinek lze vidět na obrázku 7.

V níže popisovaném testu zachování zkadeření byly použity následující formulace uvedené v Tabulce 10:

Tabulka 10

Ingredience	Hmotnost %	Hmotnost %	Hmotnost %	Hmotnost %
Voda	97,00	97,00	96,16	95,16
PVP K-90	3,00	--	--	--
PVP/VA 73 W	--	3,00	--	--
AMP-95 (neutralizační činidlo) aminomethylpropanol	--	--	0,84	0,84
Kopolymer z příkladu 8, pH je 5,9	--	--	3,00	3,00
Glycerol	--	--	--	1,00
Celkem	100,00	100,00	100,00	100,00

Vzorky vlasů použité v níže popisovaném testu měly 1,6 g, délku 6 palců (15,24 cm), šířku 1 palec (2,54 cm) a plochý pramen byl sepnut dohromady.

Každá formulace pro úpravu vlasů byla aplikována nakapáním 0,8 g formulace po prameni vlasu, pročešáním a natočením pramene vlasů na váleček o průměru 0,5 palce (1,27 cm). Po uložení na 24 hodin při teplotě místnosti byly kadeře vystaveny 90 %-ní relativní vlhkosti při 25°C. Stupeň zachování zkadeření byl stanoven takto:

Obrázek 7 je grafem, který ukazuje procentický podíl zachování zkadeření potom, když byly kadeře vystaveny relativní vlhkosti 90 % po uvedenou délku doby. Zachování zkadeření pod 75 % je považováno za splihnutí. Křivka A je formulace s polymerem 8 obsahující 1,00 % glycerolu a je uvedena ve čtvrtém sloupci v Tabulce 10. Křivka B je formulace s polymerem 8 a je uvedena ve třetím sloupci v Tabulce 10. Křivka C je formulace s polyvinylpyrrolidonem (PVP) a je uvedena v prvním sloupci v Tabulce 10. Křivka D je formulace s kopolymerem vinylpyrrolidon / vinylacetát (PVP / VA) a je uvedena ve druhém sloupci v Tabulce 10.

Různé křivky v horním obrázku 7 ukazují, že vlas pokrytý formulací obsahující polymer z příkladu 8 zachovává kadeře z 50 % po 8 hodinách, zatímco vlas pokrytý kopolymerem PVP / VA má jen 15 %-ní zachování zkadeření tolíko po 2 hodinách a vzorek pokrytý formulací obsahující PVP polymer má jen 15 %-ní zachování zkadeření po 3 hodinách. Formulace obsahující polymer z příkladu 8 a 1 % glycerolu velice překvapivě měla 70 %-ní zachování kadeří i po 8 hodinách v prostředí 90 %-ní relativní vlhkosti.

Provádění očisty

Blokové kopolymery podle předloženého vynálezu mají také obzvláštní užitek pro kompozice šamponů jak gelů tak tekutých mýdel. Formulace šamponů se sestavují, aby měly dobrou schopnost pro očišťování hlavně kvůli odstraňování mastnoty a špíny z vlasu. Aby se k této schopnosti dospělo, je nezbytné přidávat podstatné množství jednoho nebo více tenzidů, chelatinizačních činidel a stabilizátorů pěny. Vhodné tenzidy mohou být aniontové, kationtové nebo amfoterní. Aniontovým tenzidem může být alkyl-sulfát, alkylether-sulfát, sulfátový ester alkylfenoxypolyoxyethylenethanolu, sulfonát α -olefinu, β -alkoxyalkan-sulfonát, alkylaryl-sulfonát, alkyl-karbonát, sulfosukcinát, alkylether-sulfosukcinát, sacristan, octoxynol-fosfát, nonoxynol-fosfát, taurinát, mastný taurid, sulfatovaný monoglycerid, polyoxyethylensulfát mastné kyseliny, isethionát a jejich směsi. Konkretní formulace se mohou značně lišit od jedné značky ke druhé, ale všechny šampony tyto ingredience obecně obsahují. Ke zlepšení čistící schopnosti se používají buď silnější tenzidy, anebo se množství tenzidu zvýší. To však často způsobuje podráždění kůže, zejména u lidí, kteří mají vůči chemikáliím obvykle zvýšenou citlivost. Z tohoto důvodu byly šampony formulovány s jemnějšími typy tenzidů nebo se používá menší množství tenzidu. To však vede k šamponu, který má často nedostatečnou čistící schopnost. Blokové kopolymery podle předloženého vynálezu neočekávaně zlepšují čistící účinnost a efektivitu šamponové formulace. To tvůrci formulace dává možnost používat menší množství tenzidu a používat jemnější tenzidy, avšak neobvykle vysoký stupeň schopnosti odstraňování mastnoty a špíny stále zůstává. Na příklad obvyklá koncentrace šamponu bude představovat obvykle více než 12 dílů jednoho nebo více tenzidů na 100 dílů formulace a často čtrnáct a více dílů. Jemnější typy šamponů budou používat obvykle 12 dílů a často méně, na příklad mezi 8 a 12 díly

(aktivních) na 100 dílů formulace. Tvůrce formulace se takto může vyhnout používání tvrdších tenzidů a používá menší množství tenzidu k přípravě šamponu, který je velmi jemný, nedráždí kůži a ještě má vyjimečně vysokou schopnost odstraňovat z vlasu mastnotu a špínu. Jinými slovy, tyto blokové kopolymery zvyšují účinnost tenzidů používaných ve vlasových šamponech.

S využitím "Rubine Dye Test"-u, jak je popisován v U. S. patentu č. 3,769,398, ukazuje níže Tabulka 11 zlepšení, kterého se dosáhne začleněním kopolymeru z příkladu 8 do formulace šamponu.

Tabulka 11

Název INCI-CTFA	Hmotnost A %	Hmotnost B %	Funkce	Obchodní značka (dodavatel)
Deionizovaná voda	62,6	62,6	Rozpouštědlo	D.I. voda
Akryláty / C10 - 30	0,75	0,75	Modifikace rheologie	EDT 2020 (BF Goodrich)
Sítovací polymer akrylátu				
Aminomethyl-propanol	0,25	0,25	Neutralizační čínidlo	AMP 95 (Angus)
Sodium Laureth Sulfát	14	12	Tenzid	Texapon NSO (Henkel)
(28 %, 2 mol EO)				
Decylglukosid (50 %)	12	12	Tenzid	Plantacare (Henkel)
Cocoamphoacetate 80 %	6,5	6,5	Tenzid	Empigen CDR 90 (Albright & Wilson)
EDTA tetrasodná sůl	0,2	0,2	Chelatizační čínidlo	Trilon B kapalný (BASF)
Laureth disodná sůl	2	2	Tenzid	Setacin 103 (Zschimmer & Schwarz)
Sulfosukcinát 40 %				
Fenoxyethanol (a)	0,5	0,5	Konzervační čínidlo	Phenonip (Nipa Laboratories)
Methylparaben (a)				
Ethylparaben (a)				
Propylparaben (a)				
Butylparaben				
Soyamid DEA	1,2	1,2	Stabilizátor pěny	Purton SFD (Zschimmer & Schwarz)
Kopolymer z příkladu 8	0	2	Filmotvorné čínidlo	(BF Goodrich)

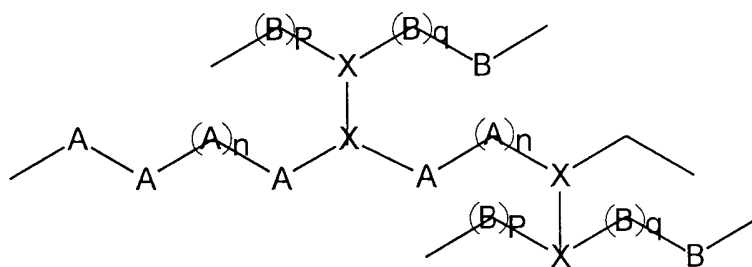
Formulace A, která neobsahovala kopolymer z příkladu 8 měla hodnocení čistění 6 zatímco formulace B, která obsahovala 2 % kopolymeru z příkladu 8 měla hodnocení čistění 8.

Vynález byl popsán se zřetelem na preferované provedení. Je samozřejmé, že po přečtení a porozumění předcházejícího podrobného popisu přijdou dalším na mysl modifikace a úpravy. Úmyslem je, aby byl vynález chápán, jako když obsahuje všechny takové modifikace a úpravy natolik, že spadají do rozsahu připojených patentových nároků či jejich ekvivalentů.

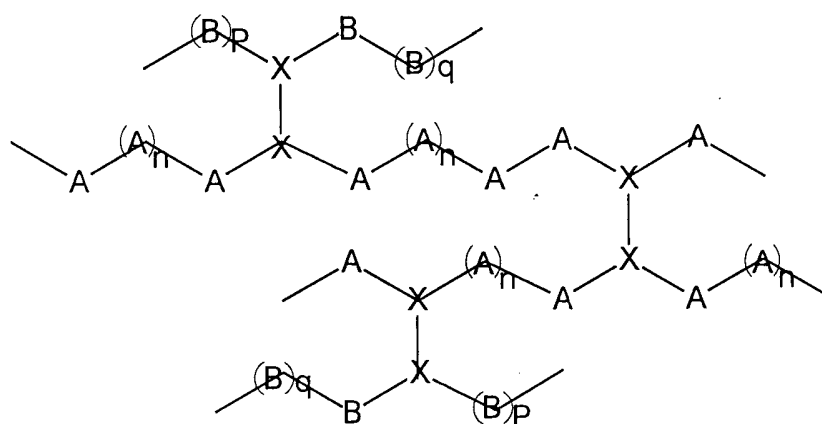
Po popsání preferovaných provedení má tedy vynález následující patentové nároky.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Filmotvorný blokový kopolymer, mající strukturu vybranou ze skupiny, kterou tvoří



Struktura 1.



Struktura 2.

kde A představuje monomer nebo monomery prvního bloku, B představuje monomer nebo monomery druhého bloku, X představuje prodlužující monomer, n je stupeň polymerizace A bloku, q a p představují stupeň polymerizace B bloku a buď q nebo p mohou nabývat hodnotu nula, avšak ne obě současně, jak A blok, tak B blok jsou odvozeny od ethylenicky nenasyčených monomerů, A blok je hydrofobnější než B blok a kopolymer má nejméně dvě různé teploty skelného přechodu.

2. Filmotvorný blokový kopolymer k aplikaci na keratinové substráty, připravený polymerizací:

polyfunkčního monomeru nebo monomerů majících nejméně dvě funkční skupiny, přičemž reaktivita jedné funkční skupiny je vyšší než reaktivita druhé;

prvního ethylenicky nenasyceného monomeru nebo monomerů, které kopolymerizují přednostně s tou funkční skupinou bifunkčního monomeru, která má vyšší funkcionalitu pro vytvoření prvního bloku a

druhého ethylenicky nenasyceného monomeru nebo monomerů, které obsahují nejméně jednu karboxylovou skupinu a kopolymerizují s tou funkční skupinou bifunkčního monomeru, která má nižší funkcionalitu pro vytvoření druhého bloku, kde první blok je hydrofobnější než druhý blok a kopolymer obsahuje jak hydrofobní, tak hydrofilní bloky, které mají nejméně dvě rozdílné teploty skelného přechodu.

3. Kopolymer podle nároku 2, kde

polyfunkční monomer činí od asi 0,005 do 2 molárních procent celkových monomerů;

první ethylenicky nenasycený monomer činí od asi 5 do asi 95 molárních procent celkových monomerů a

druhý ethylenicky nenasycený monomer činí od asi 5 do asi 70 molárních procent celkových monomerů.

4. Kopolymer podle nároku 2,

polyfunkční monomer činí od 0,1 do 1,5 molárních procent celkových monomerů;

první ethylenicky nenasycený monomer činí od 5 do 50 molárních procent celkových monomerů a

druhý ethylenicky nenasycený monomer činí od 10 do 70 molárních procent celkových monomerů.

5. Kopolymer podle nároku 2, kde kopolymer má molekulovou hmotnost méně než 1,000.000.

6. Kopolymer podle nároku 2, kde první blok má molekulovou hmotnost od 10.000 do 100.000.

7. Kopolymer podle nároku 2, kde druhý blok má molekulovou hmotnost od 1.000 do 100.000.

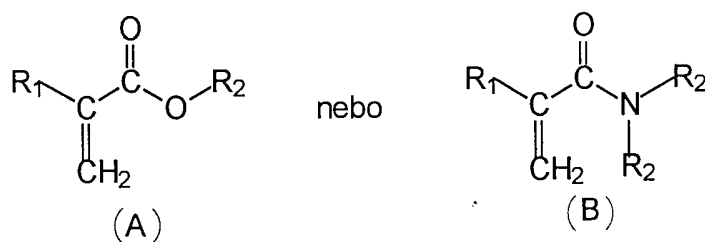
8. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny tvořené monomery majícími nejméně 2 až 30 uhlíkových atomů.

9. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří:

akrylátové a methakrylátové estery a kyseliny;

N-substituované akrylamidy, substituované alkylovými zbytky obsahujícími 2 až 12 uhlíkových atomů a

estery mající obecný vzorec:



kde

R_1 je zvoleno ze skupiny, kterou tvoří -H, -CH₃, -CH₂CH₃ a

R_2 je funkční skupina alifatického uhlovodíku mající nejméně dva uhlíky jako C₂ až C₂₀ alkyly a cykloalkyly; skupiny polynukleárních aromatických uhlovodíků jako naftyly; alkylaryly, v nichž alkyl má jeden nebo více uhlíků, přednostně 4 až 8 uhlíků; halogenalkyly se 4 nebo více uhlíky, jako jsou perfluoralkyly; polyalkylenoxyskupiny, ve kterých alkylen je propylen nebo vyšší alkylen, a kde je nejméně jedna alkylenoxyskupina na hydrofobní skupinu, a jejich kombinace.

10. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří vyšší alkylestery α,β -ethylenicky nenasycených karboxylových kyselin: ethylpaloester kyselin maleinové, diethyl-maleinát, alkylestery pocházející z reakcí alkanolů majících od 2 do 20 uhlíkových atomů s ethylenicky nenasycenými karboxylovými kyselinami; alkylarylestery ethylenicky nenasycených karboxylových kyselin; ethylenicky nenasycené N-alkylamidy; α -

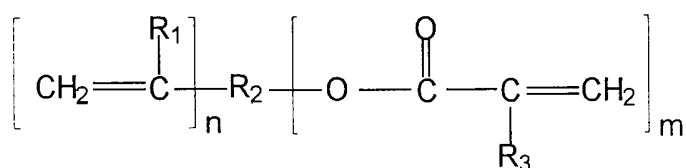
olefiny; vinyl-alkanoáty, v nichž alkanoyl má nejméně 8 uhlíků; vinyl-alkylethery; N-vinylamidy a aralkylstyreny a jejich kombinace.

11. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycený monomer je akrylamid nebo methakrylamid zvolený ze skupiny kterou tvoří N-ethyl-akrylamid, N-*terc*-oktyl-akrylamid, N-decyl-akrylamid, N-dodecyl-akrylamid, N-ethyl-methakrylamid, N-*terc*-oktyl-methakrylamid, N-decyl-methakrylamid, N-dodecyl-methakrylamid a jejich kombinace.

12. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří alkylestery kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové, mono- nebo dialkyl-akrylamidy a mono- nebo dialkyl-methakrylamidy, kde alkyl má od 2 do 8 uhlíkových atomů; alkylstyreny, kde alkyl má od 4 do 8 uhlíkových atomů, jako je *terc*-butyl, a jejich kombinace.

13. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří n-butyl-akrylát, *terc*-butyl-akrylát, ethyl-akrylát, 2-hexyl-akrylát a jejich kombinace.

14. Kopolymer podle nároku 2, kde polyfunkční monomer má obecný vzorec:



kde

n, m jsou celá čísla od 1 do 4;

R_1, R_3 jsou zvoleny ze skupiny, kterou tvoří H a alkyl;

R_2 je zvoleno ze skupiny, kterou tvoří alkylen, cykloalkylen, arylen,

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p-$, kde $p = 1$ až 50, $-(\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_p-$, kde $p = 1$ až 50,

amido, ester, polyamido a polyester.

15. Kopolymer podle nároku 2, kde polyfunkční monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří allyl-methakrylát, allyl-akrylát, vinyl-methakrylát, vinyl-akrylát,

vinyl-akrylamid, vinyl-methakrylamid, allyl-methakrylamid, allyl-akrylamid a jejich směsi.

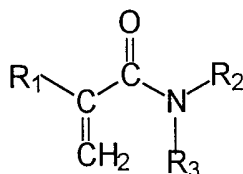
16. Kopolymer podle nároku 2, kde reaktivita první funkční skupiny je asi třikrát až desetkrát vyšší než reaktivita druhé funkční skupiny, allylskupiny nebo vinylskupiny.

17. Kopolymer podle nároku 2, kde první funkční skupina je allyl- vinyl-skupina a kde druhá funkční skupina je zvolena ze skupiny sestávající z methakrylových a akrylových funkčních skupin.

18. Kopolymer podle nároku 2, kde druhý ethylenicky nenasycený monomer je dostatečně ve vodě rozpustný nebo dispergovatelný, aby po rozpuštění ve vodě vytvořil roztok mající nejméně 20 hmotnostních %.

19. Kopolymer podle nároku 2, kde druhý ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří:

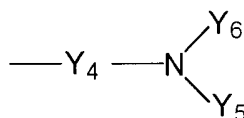
1) ethylenicky nenasycené amidy obecného vzorce:



kde

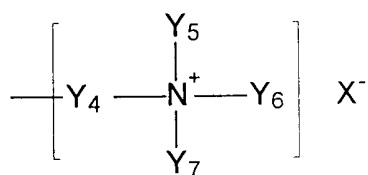
R_1 je zvoleno ze skupiny, kterou tvoří -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, rozvětvený nebo lineární alkyl, aryl a cykloalkyl;

R_2 a R_3 jsou zvoleny ze skupiny, kterou tvoří -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, rozvětvený alkyl, lineární alkyl, aryl nebo cykloalkyl; funkční skupiny kyseliny nebo soli jako -SO₃H, -SO₃M (kde M = kov); aminové funkční skupiny obecného vzorce:



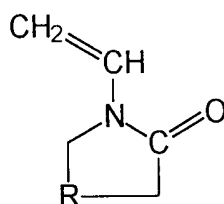
kde Y_4 , Y_5 , Y_6 jsou -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, rozvětvený nebo lineární alkyl, aryl, cykloalkyl, a jejich kombinace;

a kvarternisované skupiny amino obecného vzorce:



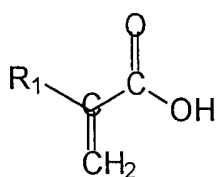
kde Y_4 , Y_5 , Y_6 , jsou $-H$, $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, rozvětvený nebo lineární alkyl, aryl, cykloalkyl, a jejich kombinace;

2) ethylenicky nenasycené, ve vodě rozpustné heterocykly obecného vzorce:

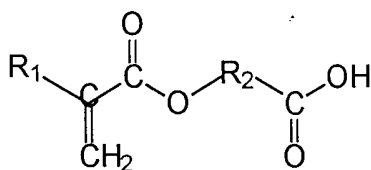


kde R je alkylenová skupina jako $R_2 = -(CH_2)_n$, kde n je celé číslo od 1 do 4 a

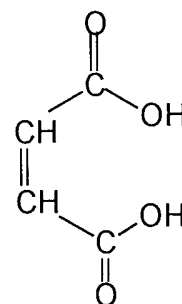
3) ethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny jednoho ze tří obecných vzorců:



(A)



(B)



(C)

kde

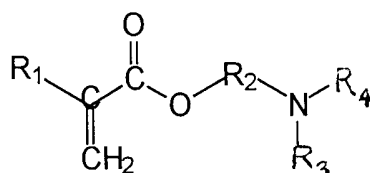
R_1 je zvoleno ze skupiny, kterou tvoří $-H$, $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$;

R_2 je zvoleno ze skupiny, kterou tvoří $-(CH_2)_n$, kde n je celé číslo od 1 do 40; lineární nebo rozvětvený alkyl; cykloalkyl; aryl; polyethylenoxid, jako je $-(CH_2-CH_2-O)_p$, kde p = 1 až 50; a polypropylenoxid, jako je $-[CH_2(CH_3)-CH_2-O]_p$, kde p = 1 až 50.

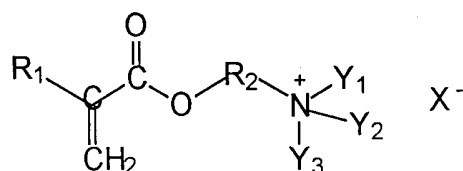
20. Kopolymer podle nároku 2, kde druhý ethylenicky nenasycený monomer je ethylenicky nenasycený amid zvolený ze skupiny, kterou tvoří akrylamid, methakrylamid a fumaramid a jejich N-substituované deriváty jako 2-akrylamido-2-methylpropansulfonová kyselina, N-(dimethylaminomethyl)akrylamid; chlorid N-(trimethylamoniummethyl)akrylamidu a chlorid N-(trimethylamoniumpropyl)-methakrylamidu.

21. Kopolymer podle nároku 2, kde druhý ethylenicky nenasycený monomer je heterocyklický amid zvolený ze skupiny, kterou tvoří vinylpyrrolidon a vinylkaprolaktam.

22. Kopolymer podle nároku 2, kde druhý ethylenicky nenasycený monomer je ethylenicky nenasycená karboxylová kyselina zvolená ze skupiny, kterou tvoří akrylová kyselina, kyselina methakrylová, kyselina maleinová, kyselina itakonová, kyselina vinyl-arylsulfonová, soli ethylenicky nenasycených kvarterních amoniových sloučenin jako vinylbenzyl(trimethyl)amonium chlorid; sulfoalkylestery nenasycených karboxylových kyselin a aminoalkylestery nenasycených karboxylových kyselin obecného vzorce:



a kvarternisované soli nenasycených karboxylových kyselin obecného vzorce:



kde

R_1 je zvoleno ze skupiny, kterou tvoří -H, -CH₃, -CH₂-CH₃;

R_2 je zvoleno ze skupiny, kterou tvoří -(CH₂)_n, kde n je celé číslo od 1 do 40; lineární alkyl; rozvětvený alkyl; cykloalkyl; aryl; polyethylenoxid jako -(CH₂-CH₂-O)_p-, kde p je celé číslo od 1 do 50; polypropylenoxid jako -[CH₂(CH₃)-CH₂-O]_p-, kde p je celé číslo od 1 do 50, a jejich kombinace;

Y_4 , Y_5 a Y_6 jsou zvoleny ze skupiny, kterou tvoří -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, rozvětvený nebo lineární alkyl, aryl, cykloalkyl, a jejich kombinace;

X^- je zbytek kyseliny zvolený ze skupiny, kterou tvoří chlorid, bromid, sulfát, sulfonát, fosfát, methyl- a ethyl-sulfonát.

23. Kopolymer podle nároku 2, kde druhý ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří 2-aminoethyl-methakrylát, N,N-dimethylaminoethyl-

methakrylát, N,N-dimethylaminoethyl-akrylát, 2-*terc*-butylaminoethyl-methakrylát, chlorid 2-trimethylamoniumethyl-methakrylátu, chlorid 2-trimethylamoniumethyl-akrylátu, vinylaminy jako vinylpyridin a vinylmorfolin, diallylaminy a diallylamoniové sloučeniny jako diallyl(dimethyl)amonium chlorid.

24. Kopolymer podle nároku 2, kde druhý ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina krotonová, kyselina itakonová, kyselina maleinová, kyselina fumarová, C₁-C₄ alkylpoloestery kyselin maleinové a fumarové a jejich kombinace.

25. Kopolymer podle nároku 2, kde polyfunkční monomer je allyl-methakrylát, první ethylenicky nenasycený monomer je směs n-butyl-akrylátu a (meth)akrykové kyseliny a druhý ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří akrylová kyselina, methakrylová kyselina a jejich směsi.

26. Blokový kopolymer adaptovatelný pro použití v kompozicích pro úpravu vlasů, kde kopolymer má více teplot skelného přechodu, přičemž tento kopolymer obsahuje hydrofobní blok organického polymeru a hydrofilní organický blok.

27. Kompozice pro úpravu vlasů **vyznačená tím, že** obsahuje asi 0,01 až 20 hmotnostních % kopolymeru, který byl připraven za použití:

polyfunkčního monomeru majícího alespoň první funkční skupinu a druhou funkční skupinu, přičemž reaktivita první funkční skupiny je vyšší než reaktivita druhé funkční skupiny;

prvního ethylenicky nenasyceného monomeru, který kopolymerizuje přednostně s první funkční skupinou bifunkčního monomeru za vzniku prvního hydrofobního bloku a

druhého ethylenicky nenasyceného monomeru, který je hydrofilní a kopolymerizuje s druhou funkční skupinou bifunkčního monomeru za vzniku druhého bloku a kopolymeru, který má jak hydrofobní, tak hydrofilní bloky.

28. Kompozice pro úpravu vlasů podle nároku 27 **vyznačená tím, že** polyfunkční monomer tvoří od kolem 0,005 do 2 molárních procent celkových monomerů;

první ethylenicky nenasycený monomer tvoří od asi 30 do asi 95 molárních procent celkových monomerů a

druhý ethylenicky nenasycený monomer tvoří od asi 5 do asi 80 molárních procent celkových monomerů.

29. Kompozice pro úpravu vlasů podle nároku 27 **vyznačená tím, že** dále obsahuje nejméně jednu z následujících látek:

0 až 25 hmotnostních procent emulgátoru,

0,05 až 99 % rozpouštědel,

0,05 až 10 % modifikátorů reologie,

0,05 až 5 % neutralizačních činidel,

0 až 60 hmotnostních % kapalného vyháněče nebo plynu a

0 až 1 % tenzidu.

30. Kompozice pro úpravu vlasů **vyznačená tím, že** obsahuje:

od kolem 0,5 do 99 hmotnostních procent vody nebo vody a alkoholu a

od kolem 0,1 do 20 hmotnostních procent blokového kopolymeru, přičemž kopolymer má více teplot skelného přechodu a přičemž kopolymer obsahuje:

hydrofobní organický blok a

hydrofilní organický blok spojený s hydrofobním blokem.

31. Kompozice pro úpravu vlasů podle nároku 27 **vyznačená tím, že** hydrofobním blokem je polyakrylát.

32. Způsob přípravy kompozice pro úpravu vlasů **vyznačený tím, že** zahrnuje přípravu kopolymeru majícího hydrofobní a hydrofilní bloky kopolymerizací:

polyfunkčního monomeru majícího nejméně první funkční skupinu a druhou funkční skupinu, přičemž reaktivita první funkční skupiny je vyšší než reaktivita druhé funkční skupiny;

prvního ethylenicky nenasyceného monomeru, kterým je ethylenicky nenasycený monomer, který kopolymerizuje přednostně s funkční skupinou bifunkčního monomeru mající vyšší reaktivitu za vzniku prvního hydrofobního bloku,
a

druhého ethylenicky nenasyceného monomeru, který má nejméně jednu karboxylovou skupinu kyseliny a kopolymerizuje s druhou funkční skupinou za vzniku kopolymeru, který má jak hydrofobní, tak hydrofilní bloky.

33. Způsob podle nároku 32 **vyznačený tím, že** příprava kopolymeru zahrnuje:

přidání rozpouštědla, polyfunkčního monomeru nebo monomerů, prvního ethylenicky nenasyceného monomeru nebo monomerů a iniciátoru do reakční nádoby;

zreagování monomerů za vzniku prvního bloku;

přidání druhého ethylenicky nenasyceného monomeru nebo monomerů, majících nejméně jednu skupinu karboxylové kyseliny a

zreagování monomerů za vzniku druhého bloku a kopolymeru majícího jak hydrofobní, tak hydrofilní skupiny a nejméně dvě teploty skelného přechodu.

34. Způsob podle nároku 33 **vyznačený tím, že** iniciátor je volen ze skupiny, kterou tvoří iniciátory typu azo a iniciátory typu peroxo.

35. Způsob podle nároku 34 **vyznačený tím, že** iniciátor je iniciátorem typu azo voleným ze skupiny, kterou tvoří azo-bis-valeronitril, azo-bis-isobutyronitril, azo-bis-methylbutyronitril a jejich kombinace.

36. Způsob podle nároku 34 **vyznačený tím, že** iniciátor je iniciátorem typu peroxo voleným ze skupiny, kterou tvoří di-*tert*-butylperoxid, *tert*-butyl(kumyl)peroxid, *tert*-butyl-peroxypivalát, laurylperoxid, kumenhydroperoxid, ethylhexyl-peroxodikarbonát, diisopropyl-peroxydikarbonát, 4-(*tert*-butylperoxylperoxykarbonyl)-3-hexyl-6-[7-(*tert*-butylperoxylperoxykarbonyl)-heptyl]cyklohexen, kumenhydroperoxid a *tert*-butylperoxy-neodekanoát, *tert*-butylhydroperoxid, benzoylperoxid a jejich kombinace.

37. Způsob podle nároku 36 **vyznačený tím, že** iniciátorem je *tert*-butyl-peroxypivalát.

38. Způsob podle nároku 34 **vyznačený tím, že** iniciátor je v koncentraci od kolem 0,005 do 1 molárních procent celkových monomerů.

39. Způsob podle nároku 33 **vyznačený tím, že** rozpouštědlo je voleno ze skupiny, kterou tvoří voda, uhlovodíky, alkoholy, ethery, estery, aromatická rozpouštědla, glykoly, glykolethery, glykolestery a jejich kombinace.

40. Způsob podle nároku 39 **vyznačený tím, že** rozpouštědlo obsahuje také vodu.

41. Způsob podle nároku 39 **vyznačený tím, že** rozpouštědlo je voleno ze skupiny, kterou tvoří voda, ethylalkohol, isopropylalkohol, *tert*-butylalkohol, ethylacetát, methylacetát, butylacetát, benzen, toluen, methylenchlorid, hexan, cyklohexan, ropné frakce a jejich kombinace.

42. Způsob podle nároku 39 **vyznačený tím, že** rozpouštědlo je isopropylalkohol a voda.

43. Způsob podle nároku 33 **vyznačený tím, že** kopolymer je vyráběn v téže reakční nádobě.

44. Způsob podle nároku 33 **vyznačený tím, že** dále zahrnuje neutralizaci kopolymeru tak, že je neutralizováno mezi 0,1 a 100 procenty ze skupin karboxylových kyselin.

45. Způsob přípravy kompozice pro úpravu vlasů **vyznačený tím, že** zahrnuje

přípravu blokového kopolymeru, přičemž kopolymer má více teplot skelného přechodu a přičemž kopolymer obsahuje

hydrofobní blok organického polymeru a hydrofilní organický blok;

smísení kolem 1 až 10 procent kopolymeru s od kolem 20 do 97 hmotnostních procent vody s od kolem 0 do 80 hmotnostních procent organického rozpouštědla.

46. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří methyl-akrylát, methyl-methakrylát, butyl-akrylát, ethyl-akrylát, oktyl-akrylát, dodecyl-akrylát, dodecyl-methakrylát, tridecyl-akrylát, tridecyl-methakrylát, tetradecyl-akrylát, tetradecyl-methakrylát, oktadecyl-akrylát, oktadecyl-methakrylát, alkylestery pocházející z reakcí alkanolů majících od 2 do 20 uhlíkových atomů s kyselinou akrylovou, kyselinou methakrylovou, maleinanhydridem, kyselinou fumarovou, kyselinou itakonovou a kyselinou akonitovou, nonyl- α -fenylakrylát, nonyl- α -fenylmethakrylát, dodecyl- α -fenylakrylát a dodecyl- α -fenylmethakrylát, N-butyl-akrylamid, *terc*-butyl-akrylamid, oktyl-akrylamid, N-oktadecyl-akrylamid, N-oktadecyl-methakrylamid, N,N-dioktyl-akrylamid, okt-1-en, dec-1-en, dodec-1-en, hexadec-1-en, vinyl-laurát, vinyl-stearát, dodecyl(vinyl)ether, hexadecyl(vinyl)ether, N-vinyl-lauramid, N-vinyl-stearamid, *terc*-butylstyren a jejich kombinace.

47. Kopolymer podle nároku 2, kde první blok má teplotu skelného přechodu, která je menší než teplota skelného přechodu druhého bloku.

48. Kopolymer podle nároku 2, kde polyfunkční monomer má rychle reagující nenasycenou skupinu typu akrylátu nebo methakrylátu a pomaleji reagující skupinu typu allylu.

49. Kopolymer podle nároku 2, kde polyfunkční monomer je allyl-methakrylát.

50. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycené monomery jsou směsí hydrofobních a hydrofilních monomerů.

51. Kopolymer podle nároku 2, kde druhé ethylenicky nenasycené monomery jsou směsí hydrofilních, ionizovatelných monomerů.

52. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycené monomery jsou směsí n-butylakrylátu a kyseliny methakrylové.

53. Kopolymer podle nároku 52, kde kyselý monomer tvoří 50 molárních % nebo méně směsi monomerů.

54. Kopolymer podle nároku 2, kde druhé ethylenicky nenasycené monomery jsou směsí kyseliny akrylové a methakrylové.

55. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycené monomery jsou směsí n-butyl-akrylátu a methakrylové kyseliny, druhé ethylenicky nenasycené monomery jsou směsí akrylové kyseliny a methakrylové kyseliny a kyselé monomery tvoří kolem 50 do kolem 70 molárních % celkových monomerů.

56. Kopolymer podle nároku 2, kde první blok má teplotu skelného přechodu kolem 30 °C nebo méně a druhý blok má teplotu skelného přechodu větší než 30 °C.

57. Kopolymer podle nároku 2, kde první blok má teplotu skelného přechodu kolem 0 °C nebo méně a druhý blok má teplotu skelného přechodu větší než 0 °C.

58. Kopolymer podle nároku 50, kde hydrofilní monomer tvoří 60 hmotnostních % nebo méně ze směsi hydrofobních a hydrofilních monomerů.

59. Kopolymer podle nároku 2, kde první ethylenicky nenasycené monomery jsou směsí n-butyl-akrylátu a methakrylové kyseliny, druhé ethylenicky nenasycené monomery jsou směsí akrylové kyseliny a methakrylové kyseliny a kyselé monomery tvoří kolem 50 do kolem 50 molárních % celkových monomerů.

60. Kopolymer podle nároku 2, kde druhý ethylenicky nenasycený monomer je zvolen ze skupiny, kterou tvoří kyselina vinylbenzylsulfonová, vinylbenzyl(trimethyl)-amonium-chlorid a 2-sulfoethyl-methakrylát.

61. Způsob zlepšení nasakování kompozice pro úpravu vlasů **vyznačený tím, že** se do ní začlení 0,01 % až 20 % z celkové hmotnosti kompozice blokového kopolymeru podle nároku 1.

62. Způsob podle nároku 61 **vyznačený tím, že** blokový kopolymer se začlení v množství od 0,5 % do 10 %.

63. Způsob zvětšování objemu vlasů **vyznačený tím, že** se na ně nanáší formulace na vlasy obsahující 0,01 % až 20 % blokového kopolymeru podle nároku 1.

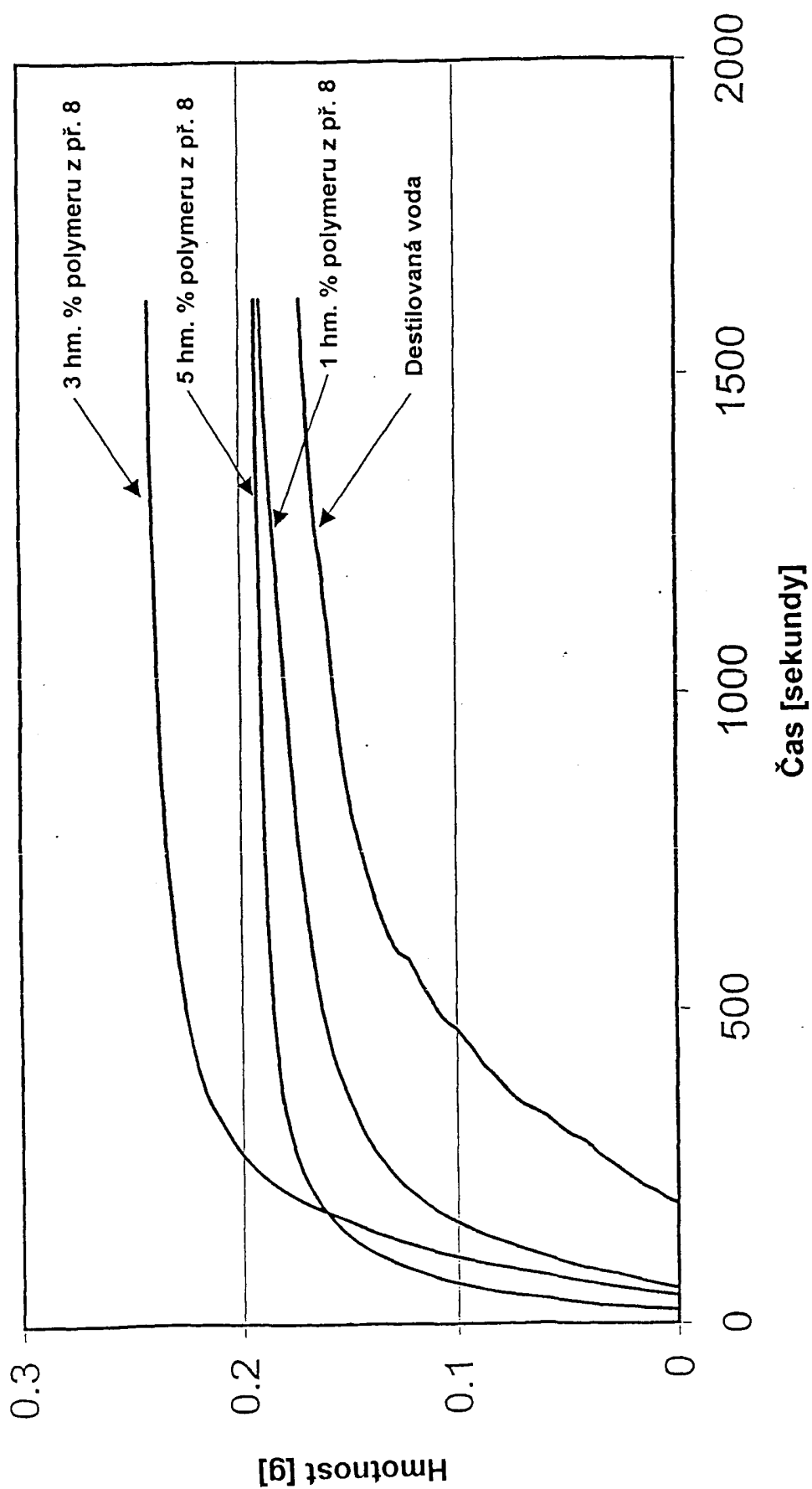
64. Způsob podle nároku 63 **vyznačený tím, že** blokový kopolymer je použit v množství od 0,5 % do 10 %.

65. Způsob zvětšování průměru vlasu **vyznačený tím, že** se na něj nanáší formulace na vlasy obsahující 0,01 % až 20 % blokového kopolymeru podle nároku 1.

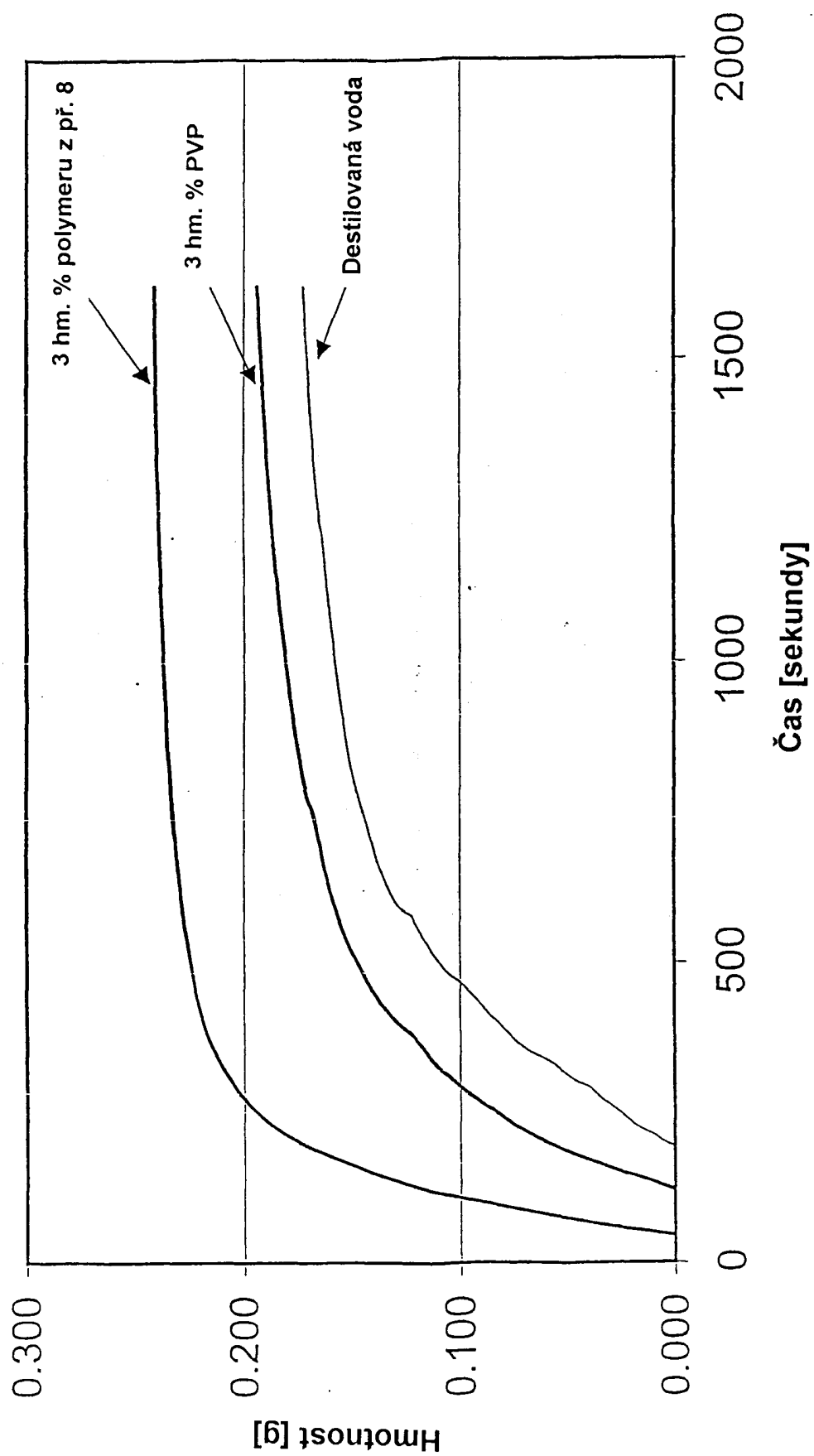
66. Způsob podle nároku 65 **vyznačený tím, že** blokový kopolymer je použit v množství od 0,5 % do 10 %.

67. Způsob zlepšení remodelace vlasu **vyznačený tím, že** se na něj nanáší formulace pro úpravu vlasů obsahující 0,01 % až 20 % celkové hmotnosti kompozice blokového kopolymeru podle nároku 1.

68. Způsob podle nároku 67 **vyznačený tím, že** blokový kopolymer je použit v množství od 0,5 % do 10 %.



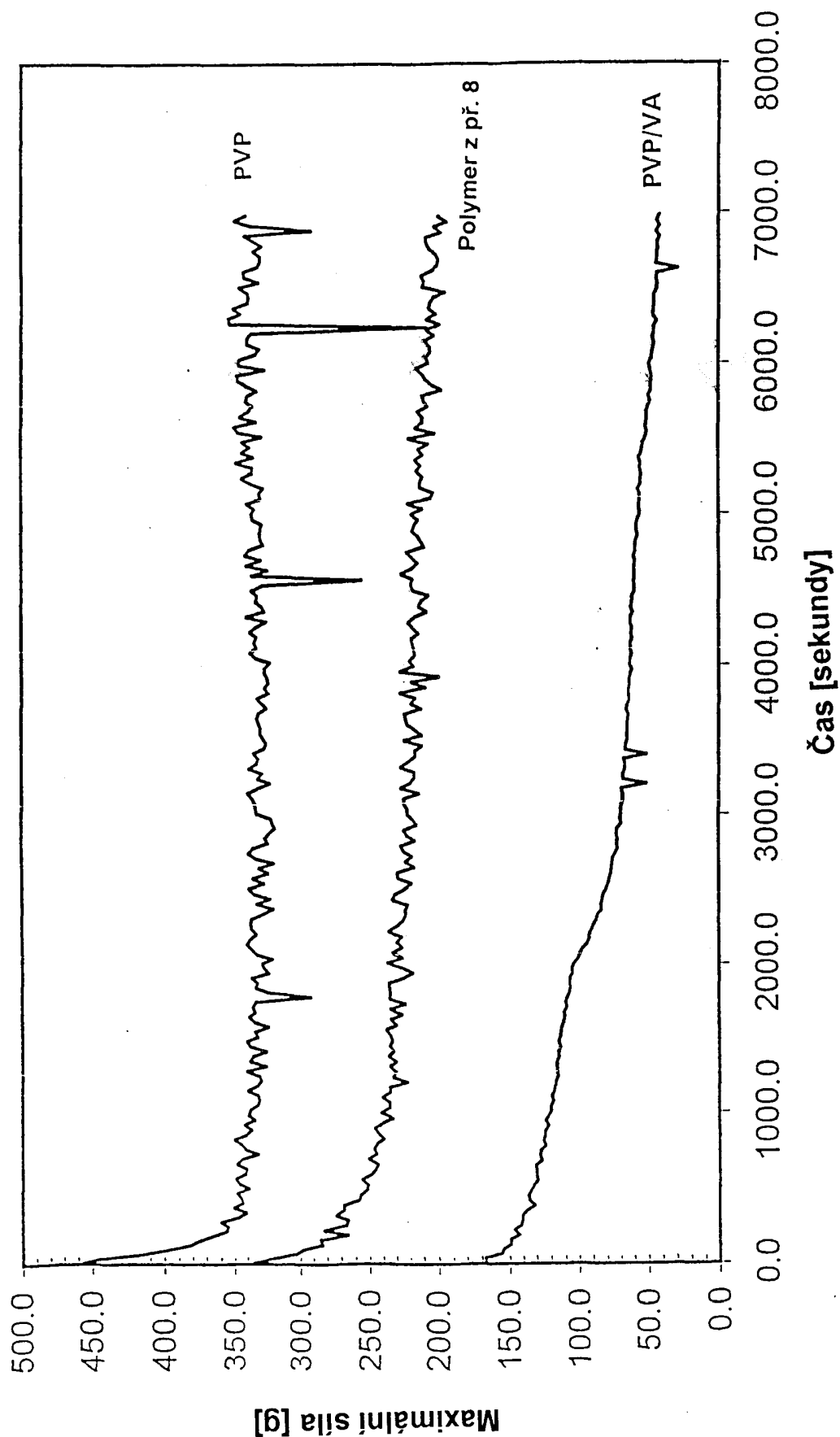
Obrázek 1.



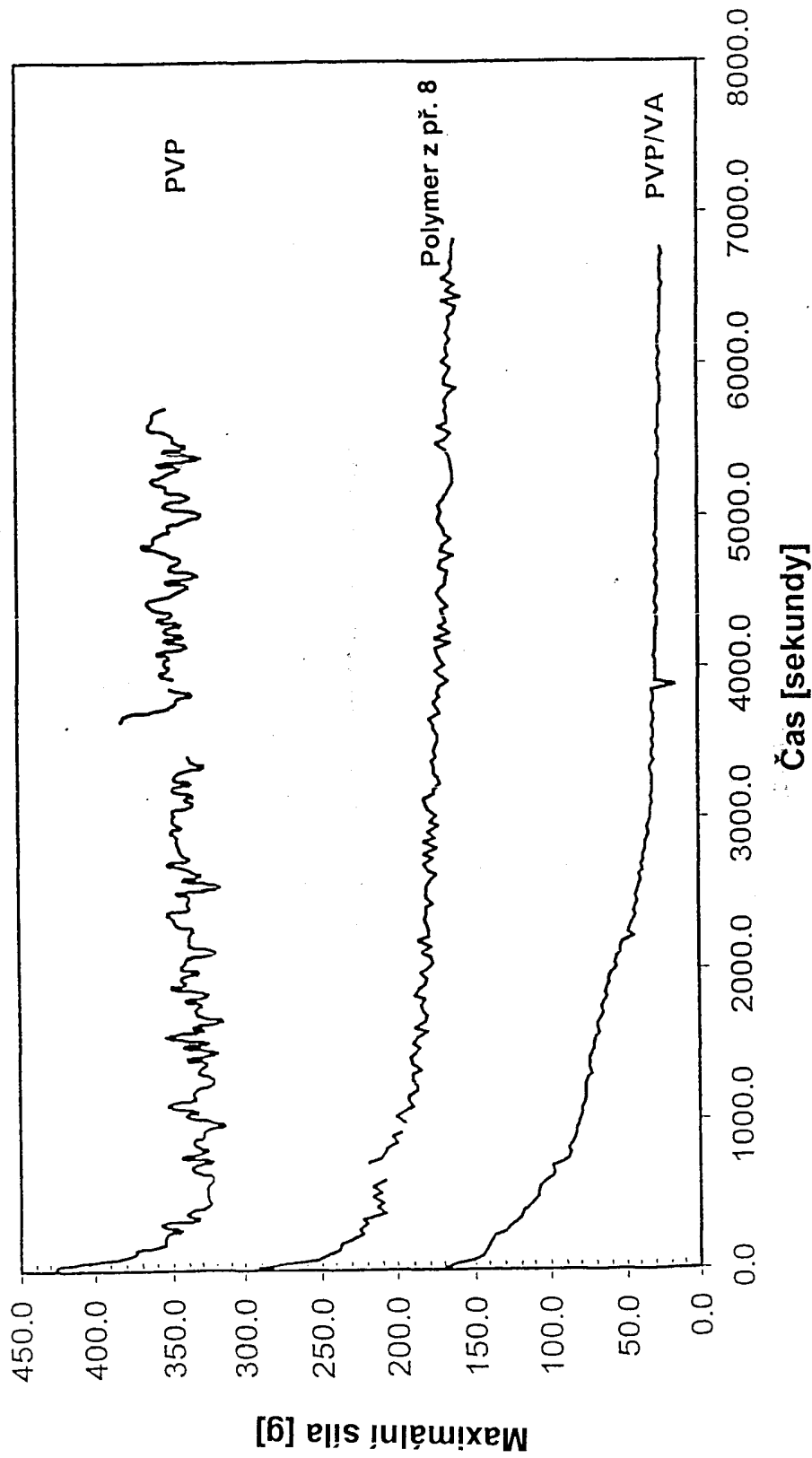
Obrázek 2.

9/7

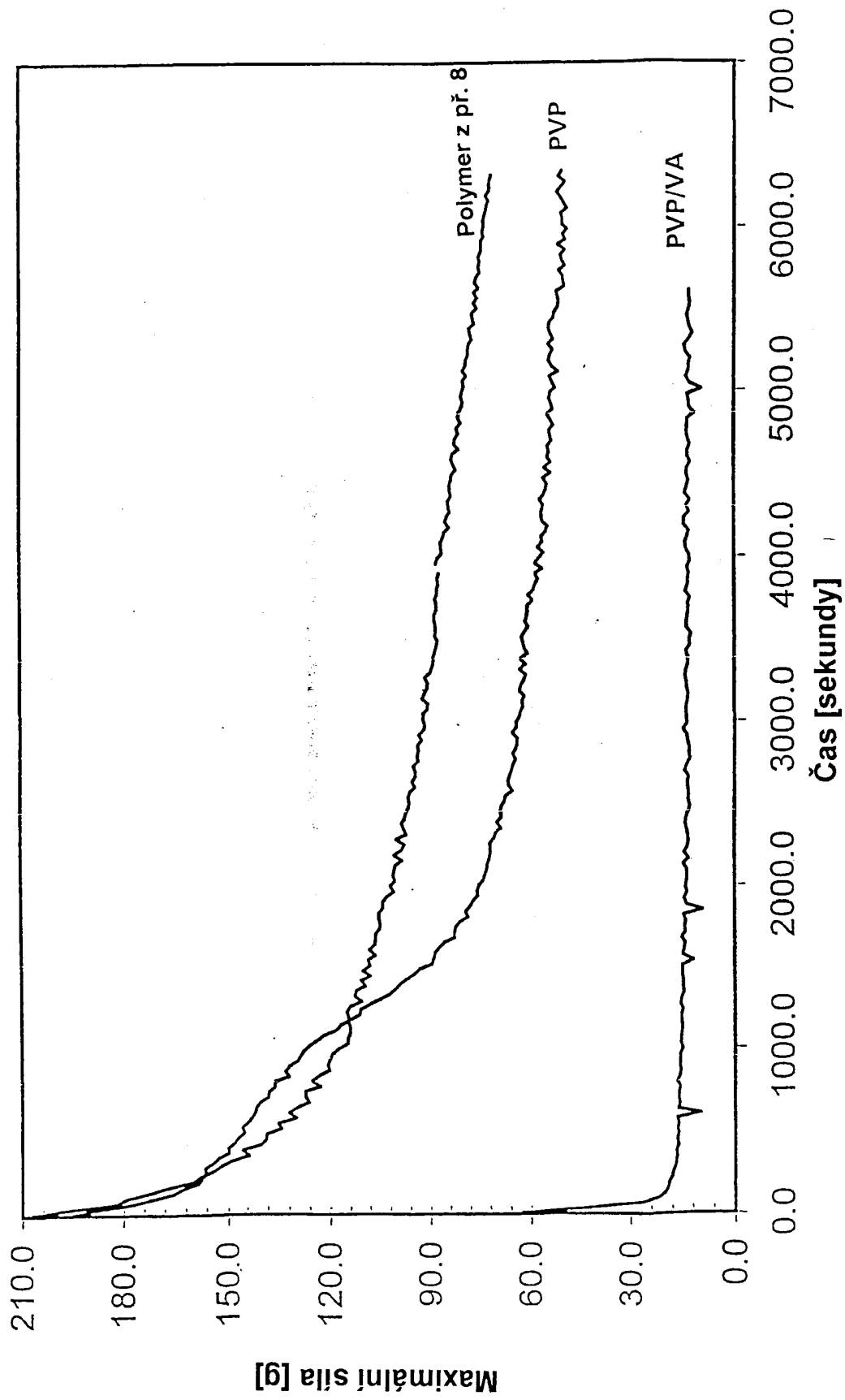
15.01.03 2003-133



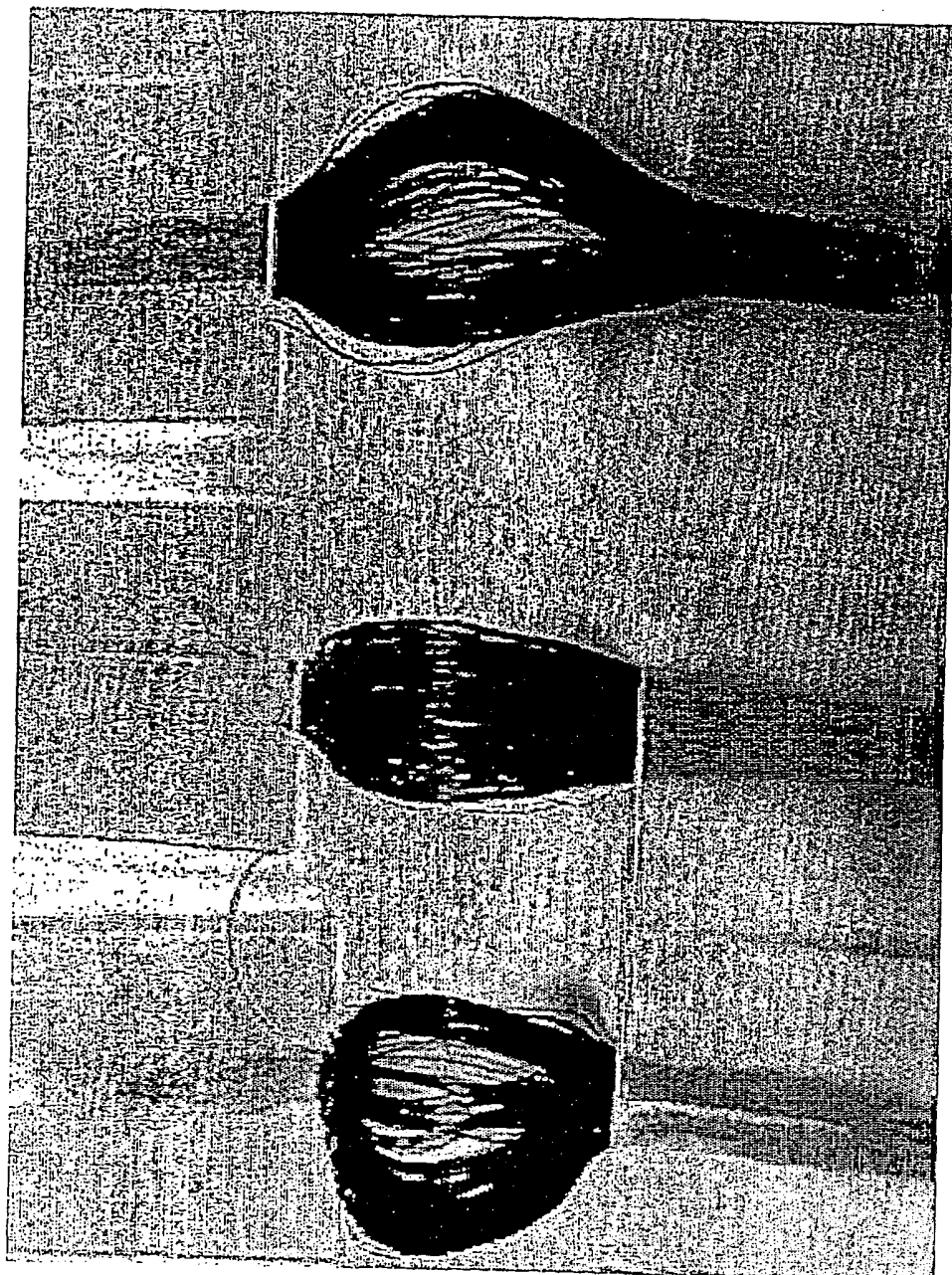
Obrázek 3.



Obrázek 4.



Obrázek 5.

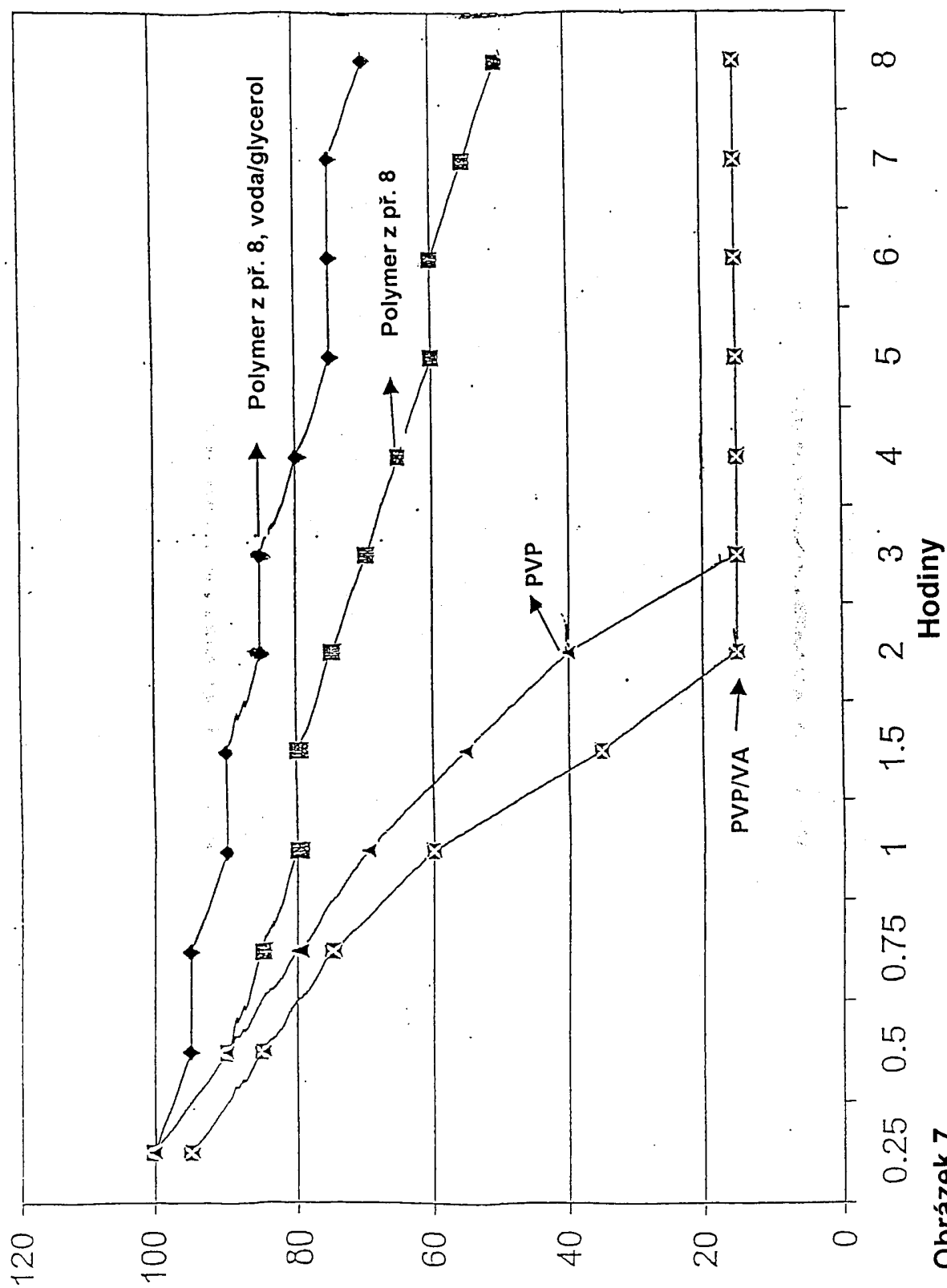


PVP

Polymer z př. 8

PVP/VA

Obrázek 6.



Obrázek 7.