

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 892014 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 892014

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁵)
A61K 7/075

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.04.1989

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.04.1989

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 29.10.1989

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

28.04.1988 US 187107

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Inman, Everett, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Roberts, Nancy J., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Juneja, Prem Sagar, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Pysyviä hilseshampookoostumuksia

Bestående mjällschampoosammansättningar

Pysyviä hilseshampookoostumuksia

Keksintö koskee seleenisulfidia sisältäviä hilse-
shampoovalmisteita. Nämä shampoot säilyttävät värinsä säi-
lytyksessä.

Pesunesteshampoot ovat laajalti käytössä niiden
käytön helppoudesta johtuen. Ne ovat helposti koko hiuk-
siin lisättävissä ja levitettävissä. Niitä käytetään usein
sopivina väliaineina farmaseuttisesti vaikuttavien ainei-
den käyttöön päänahkaan hilseen ja tali-ihottuman hoi-
toon. Yksi sellainen farmaseuttisesti vaikuttava aine on
seleenisulfidi (Maetindale, The Extra Pharmacopoeia, Phar-
maceutical Press, 26. toim., 1972, s. 572-573). Vaikkakin
seleenisulfidishampoot ovat tehokkaita hilseen ja tali-
ihottuman hoitoon, ne menettävät värinsä säilytyksessä,
erityisesti korkeissa lämpötiloissa, tullen väriltään hy-
vin epäesteettisen harmaanvihreänmustaksi. 1954 keksit-
tiin, että seleenisulfidi voidaan stabiloida ja värinmuu-
tos minimoida shampooilla, jossa on puskurijärjestelmä (pa-
tenttijulkaisu US-2 694 669, Baldwin et al, julkaistu 16.
marraskuuta 1954). Tällä shampooilla on kuitenkin useita
haittoja, erityisesti vähentynyt vaahtoaminen ja koostu-
muksen huono stabiilisuus, ja shampooissa käyttökelpoisten
pesu-aktiivisten aineiden vähäinen määrä. Siksi halutaan
valmistaa seleenisulfidia sisältävä värinsä pitävä sham-
poo, jonka pH on lähempänä neutraalia aluetta.

Yllättäen keksittiin, että lisättäessä seleenisul-
fidia sisältäviin shampoovalmisteisiin peroksihapedusai-
neita, kuten vetyperoksidi tai natriumperkarbonaatti, saa-
daan tuotteita, jotka ovat tehokkaita hilseeseen, ja joil-
la on hyvä värikesto ilman puskuria.

Siten keksinnön kohde ovat seleenisulfidipesunes-
teshampoot, joilla on hyvä värikesto.

Keksinnön kohteena ovat edelleen seleenisulfidipe-
sunesteshampoot, joissa käytetään erityisesti määritettyjä

hapetusaineita, käsittäen vetyperoksidin ja natriumperkarbonaatin.

Keksinnön kohteena on edelleen menetelmä, jossa värin säilyttävien pesunesteshampoiden valmistukseen käytetään peroksihapetusaineita.

Keksinnön kohde on vielä menetelmä hiusten pesemiseksi parannetuilla seleenisulfidivalmisteilla.

Ellei toisin ole ilmoitettu, ovat kaikki prosenttiosuudet ja suhteet painon mukaan. Lisäksi kaikki mittaukset koostumuksilla tai puhtailla materiaaleilla suoritettiin 25 °C:ssa, ellei toisin määritelty.

Keksintö koskee shampookoostumuksia, jotka sisältävät noin 10 - noin 30 % synteettistä pesuaktiivista ainetta, noin 0,005 - noin 5,0 % hienojakoista seleenisulfidia, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on alle noin 25 µm, ja vettä.

Keksintö koskee myös menetelmää hilseshampoon valmistamiseksi, jossa hienojakoinen seleenisulfidi (jonka keskimääräinen hiukkaskoko on alle noin 25 µm) huuhdellaan vesiliuoksella, jossa on noin 0,1 - noin 30 % peroksihapetusainetta, huuhteluliuos poistetaan seleenisulfidista, ja seleenisulfidi sekoitetaan muiden shampooainesosien kanssa.

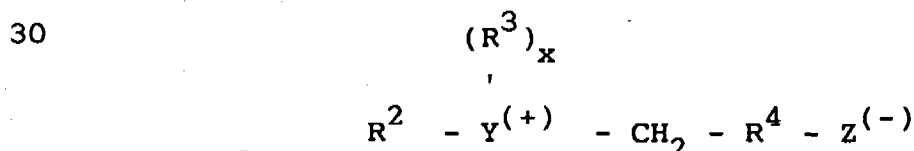
Pesuaktiiviset aineet

Tämän koostumuksen olennainen komponentti on pesuaktiivinen aine. Pesuaktiivista ainetta, joksi voidaan valita mikä hyvänsä synteettisten anionisten, amfoteeristen, kaksois-ionisten ja ei-ionisten pesuaktiivisten aineiden laajasta valikoimasta, on läsnä noin 10 - noin 30 %, edullisesti noin 15 - noin 22 %, edullisimmin noin 18 - noin 20 % koostumuksissa. MYös näiden pesuaktiivisten aineiden seoksia voidaan käyttää.

Synteettisistä anionisista pesuaktiivisista aineista voidaan mainita esimerkiksi orgaanisten rikkihapon reaktiotuotteiden alkalimetallisuolat, joiden rakenteessa

on alkyyli- ja sulfonylradikaali, jossa on 8 - 22 hiiliatomia ja sulfonylradikaali (käsitteseen alkyyli sisältyy ylempien alkyyli- ja sulfonylradikaalien alkyyliosaa). Edullisia ovat natrium-, ammonium-, kalium- tai trietanoliamiinisulfaattit, erityisesti ylempiä (C_8-C_{18})-alkoholeja sulfatoimalla saadut, natriumkookosöljyrasvahappomoglyseridisulfaattit ja -sulfaattit; noin 1 mol ylempien rasva-alkoholien (esimerkiksi tali- tai kookosöljyalkoholien) ja noin 1 - noin 12 mol etyleenioksidin reaktiotuotteiden rikkihappoestereiden natrium- tai kaliumsuolat; alkyyli- ja sulfonylietyleenioksidieetterisulfaatin natrium- tai kaliumsuolat, joissa on noin 1 - 10 etyleenioksidiyksikköä molekyylissä, ja joissa alkyyli- ja sulfonylradikaalit käsittävät noin 8 - noin 12 hiiliatomia; natriumalkyyli- ja sulfonylietyleenisulfaattit; noin 10 - noin 22 hiiliatomia sisältävien rasvahappojen isetionihapolla esteröityneiden rasvahappojen natriumhydroksidillä neutraloidut reaktiotuotteet; ja rasvahappojen ja sarkosiinin kondensaatiotuotteiden vesiliukoiset suolat.

Kaksois-ionisista pesuaktiivisista aineista voidaan mainita esimerkiksi yleisesti kuvattavat alifaattisten kvaternääristen ammonium-, fosfonium- ja sulfoniumyhdisteiden johdannaiset, joissa alifaattiset radikaalit saattavat olla suoraketjuisia tai haaroitettuja, ja joissa yksi alifaattisista radikaaleista sisältää noin 8 - noin 18 hiiliatomia ja yksi sisältää anionisen veteen liuottavan ryhmän, esimerkiksi karboksyyli-, sulfonyli-, sulfaatti-, fosfaatti-, tai fosfonyyli-. Näiden yhdisteiden yleinen kaava on



jossa R^2 on alkyyli-, alkenyyli- tai hydroksialkyyli- ja sulfonylradikaali, jossa on noin 8 - noin 28 hiiliatomia, ja joka sisältää noin 0 - noin 10 etyleenioksidiosaa ja noin 0-

noin 1 glyseryyliosaa; Y on typpi-, fosfori- tai rikkiatomi; R^3 on alkyyli- tai monohydroksialkyyli-ryhmä, jossa on noin 1 - noin 3 hiiliatomia; X on 1 kun Y on rikkiatomi, ja 2 kun Y on typpi- tai fosforiatomi; R^4 on alkyleeni tai hydroksialkyleeni, jossa on noin 1 - noin 4 hiiliatomia; ja Z on radikaali ryhmästä karboksylaatti-, sulfonaatti-, sulfaatti-, fosfonaatti-, ja fosfaattiryhmä.

Esimerkkejä ovat:

4-[N,N-di(2-hydroksietyyli)-N-oktadekyyliammonio]-butaani-1-karboksylaatti;

5-[S-3-hydroksipropyli-S-heksadekyyliisulfonio]-3-hydroksipentaani-1-sulfaatti;

3-[P,P-dietyyli-P-3,6,9-trioksatetradekosyylifosfonio]-2-hydroksipropaani-1-fosfaatti;

3-[N,N-dipropyli-N-3-dodekoksi-2-hydroksipropyliammonio]propaani-1-fosfonaatti;

3-(N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonio)propaani-1-sulfonaatti;

3-(N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonio)-2-hydroksipropaani-1-sulfonaatti;

4-[N,N-di(2-hydroksietyyli)-N-(2-hydroksidodekyyli)ammonio]butaani-1-karboksylaatti;

3-[S-etyyli-S-(3-dodekoksi-2-hydroksipropyli)sulfonio]propaani-1-fosfaatti;

3-[P,P-dimetyyli-P-dodekyylifosfonio]propaani-1-fosfonaatti;

ja

5-[N,N-di(3-hydroksipropyli)-N-heksadekyyliammonio]-2-hydroksipentaani-1-sulfaatti.

Muut kaksoisioniset aineet, kuten betaiinit, ovat myös käyttökelpoisia keksinnössä. Tässä hyödyllisiä betaiineja ovat esimerkiksi ylemmät alkyylibetaiinit, kuten kookosöljydimetyylikarboksimeetylibetaiini, lauryylidimetyylikarboksimeetylibetaiini, lauryylidimetyyli- α -karboksietyylibetaiini, setyylidimetyylikarboksimeetylibetaiini,

lauryyllibis-(2-hydroksietyyli)karboksietyylibetaiini, stearyyllibis-2-hydroksipropyyli)karboksietyylibetaiini, oleyylidimetyyli- τ -karboksipropyylibetaiini, ja lauryyllibis-(2-hydroksipropyyli)- α -karboksietyylibetaiini. Sulfo-

5 betaiineja edustavat kookosöljydimetyyli-sulfopropyylibetaiini, stearyylidimetyyli-sulfopropyylibetaiini, lauryylidimetyyli-sulfoetyylibetaiini, lauryyllibis-(2-hydroksietyyli)-sulfopropyylibetaiini ja sellaiset; amidobetaiinit ja amidosulfobetaiinit, joissa radikaali $RCONH(CH_2)_3$ on kiinnittynyt betaiinin typpi-atomiin, ovat myös tässä keksinnössä käyttökelpoisia.

10

Tämän keksinnön koostumuksissa käytettävät pesuaktiiviset aineet ovat alifaattisina sekundäärisinä ja tertiäärisinä amiineina kuvattuja johdannaisia, joissa alifaattinen radikaali saattaa olla suoraketjuinen tai haaroittunut, ja jossa yksi alifaattisista substitueista sisältää noin 8 - noin 18 hiiliatomia ja yksi sisältää anionisen veteen liuottavan ryhmän, esimerkiksi karboksin, sulfonaatin, fosfaatin, tai fosfonaatin. Tähän ryhmään

15 kuuluvia yhdisteistä ovat esimerkiksi natrium-3-dodekyyliaminopropionaatti; natrium-3-dodekyyliaminopropaanisulfonaatti; N-alkyyli-tauriinit, kuten patenttijulkaisun US-2 658 072 mukaan dodekyyliamiinista natriumisetionaatin kanssa reagoimaan saattamalla valmistettu; N-ylempialkyyli-

20 liasparagiinihapot, kuten patenttijulkaisun US-2 438 091 mukaan valmistetut; ja kauppanimellä "Miranol" kaupatut tuotteet ja patenttijulkaisussa US-2 528 378 kuvatut.

25

Ei-ionisia pesuaktiivisia aineita, joita käytetään edullisesti yhdistelmänä anionisten, amfoteeristen tai

30 kaksois-ionisten pesuaktiivisten aineiden kanssa, valmistetaan (luonteeltaan hydrofiilisten) alkyleenioksidiryhmien kondensoinnilla hydrofobisten yhdisteiden kanssa, jotka saattavat olla alifaattisia tai alkyyliaromaattisia. Esimerkkejä edullisista ei-ionisista pesuaktiivisista aineista ovat:

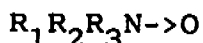
35

1. Alkyyylifenolien polyetyleenioksidikondensointi-
 tuotteet, esimerkiksi alkyyylifenolien, joissa alkyyyliryh-
 mässä on noin 6 - noin 12 hiiliatomia joko suoraketjuises-
 ti tai haaroituneesti, kondensointituotteet etyleenioksi-
 5 dien kanssa, mainittujen etyleenioksidien ollessa läsnä
 määrässä noin 10 - noin 600 mol etyleenioksidia alkyyylife-
 nolimoolia kohden. Tällaisten yhdisteiden alkyylijohdan-
 naiset saattavat olla peräisin esimerkiksi polymeroidusta
 propyleenistä, di-isobutyleenistä, oktaanista, tai nonaa-
 10 nista.

2. Etyleenioksidin kondensoinnista propyleenioksi-
 din ja etyleenidiamiinin välisen reaktion tuotteiden kans-
 sa saatavat tuotteet, joiden koostumus saattaa vaihdella
 halutusta hydrofobisten ja hydrofiilisten elementtien suh-
 15 teesta riippuen. Tyydyttäviä ovat esimerkiksi yhdisteet,
 joissa on noin 40 - noin 80 paino-% polyoksietyleenää, ja
 joiden molekyylipaino on noin 5000 - noin 11000, ja jotka
 saadaan etyleenioksidiryhmien reaktiosta etyleenidiamiinin
 ja ylimäärän propyleenioksidia välisellä reaktiolla muo-
 20 dostetun hydrofobisen emäksen kanssa, mainitun emäksen mo-
 lekyylipainon ollessa luokkaa noin 2500 - 3000.

3. Alifaattisten alkoholien, joissa on noin 8-
 noin 18 hiiliatomia joko suoraketjuisesti tai haaroitту-
 neesti, kondensaatiotuotteet etyleenioksidin kanssa, esi-
 25 merkiksi kookosalkoholietyleenioksidikondensaatti, jossa
 on noin 10 - noin 30 mol etyleenioksidia kookospalmualko-
 holimoolia kohden; kookospalmualkoholijakeessa on noin
 10 - noin 14 hiiliatomia.

4. Pitkäketjuiset tertiääriset amiinioksidit, joil-
 30 la on yleinen kaava



jossa R_1 on alkyyli-, alkenyyli- tai monohydroksialkyyli-
 radikaali, jossa on noin 8 - noin 18 hiiliatomia, ja si-
 sältää 0 - noin 10 etyleenioksidiosaa, ja 0 - 1 glyseryy-
 35 liosaa, ja R_2 ja R_3 sisältävät noin 1 - noin 3 hiiliatomia

ja noin 0 - noin 1 hydroksiryhmää, esimerkiksi metyyli-, etyyli-, propyyli-, hydroksietyyli- tai hydroksipropyyli- radikaaleja. Kaavassa esiintyvä nuoli on tavanomainen semipoolisen sidoksen esitys. Tässä keksinnössä käytettäviksi soveltuvat amiinioksidit ovat dimetyylidodekyyliamiinioksidi, oleyyli(2-hydroksietyyli)amiinioksidi, dimetyylioktyyliamiinioksidi, dimetyylidekyyliamiinioksidi, dimetyylitetradekyyliamiinioksidi, 3,6,9-trioksaheptadekyyli-
 5 dietyyliamiinioksidi, di(2-hydroksietyyli)tetradekyyliamiinioksidi, 2-dodekoksietyylidimetyyliamiinioksidi, 3-dodekoksi-2-hydroksipropyyli(3-hydroksipropyyli)amiinioksidi ja dimetyyliheksadekyyliamiinioksidi.

5. Pitkäketjuiset fosfiinioksidit, joilla on seuraava yleinen kaava

15 $RR'R''P \rightarrow O$

jossa R on alkyyli-, alkenyyli- tai monohydroksialkyyli-
 dikaali, jossa on noin 8 - noin 18 hiiliatomia, ja sisältää 0 - noin 10 etyleenioksidiosaa, ja 0 - noin 1 glyseryyliosaa, ja R' ja R'' ovat kumpikin alkyyli- tai mono-
 20 hydroksialkyyli-ryhmiä, jotka sisältävät noin 1 - noin 3 hiiliatomia. Kaavassa esiintyvä nuoli on tavanomainen semipoolisen sidoksen esitys. Tässä keksinnössä käytettäviksi soveltuvat fosfiinioksidit ovat dodekyylidimetyylifosfiinioksidi, tetradekyylidimetyylifosfiinioksidi, tetradekyyli-
 25 metyylietyylifosfiinioksidi, 3,6,9-trioksaoktadekyyli-
 lidimetyylifosfiinioksidi, setyylidimetyylifosfiinioksidi, 3-dodekoksi-2-hydroksipropyyli(2-hydroksietyyli)fosfiinioksidi, stearylidimetyylifosfiinioksidi, setyylietyyli-
 propyylifosfiinioksidi, oleyyli-
 30 dietyylifosfiinioksidi, tetradekyyli-
 dietyylifosfiinioksidi, dodekyyli-
 didipropyylifosfiinioksidi, dodekyyli-
 di(hydroksimetyyli)fosfiinioksidi, dodekyyli(2-hydroksietyyli)fosfiinioksidi, tetradekyyli-
 metyyli-2-hydroksipropyylifosfiinioksidi, oleyyli-
 35 lidimetyylifosfiinioksidi ja 2-
 hydroksidodekyyli-
 lidimetyylifosfiinioksidi.

6. Pitkäketjuiset dialkyyilisulfoksidit, joissa on yksi lyhytketjuinen alkyyli- tai hydroksialkyyliiradikaali, jossa on noin 1 - noin 3 hiiliatomia (tavallisesti metyyli) ja yksi pitkäketjuinen hydrofobinen ketju, joka sisältää alkyyli-, alkenyyli-, hydroksialkyyli- tai ketoalkyyliiradikaaleja, joissa on noin 8 - noin 20 hiiliatomia, noin 0 - noin 10 etyleenioksidiosaa, ja 0 - 1 glyseryyliosa. Esimerkkejä ovat: oktadekyyylimetyylisulfoksidi, 2-ketotridekyyylimetyylisulfoksidi, 3,6,9-trioksaoktadekyyli-
 5 2-hydroksietyylisulfoksidi, dodekyyylimetyylisulfoksidi, oleyyli-3-hydroksipropyylisulfoksidi, tetradekyyylimetyylisulfoksidi, 3-metoksitridekyyylimetyylisulfoksidi, 3-hydroksitridekyyylimetyylisulfoksidi ja 3-hydroksi-4-dodekoksibutyylimetyylisulfoksidi.

15 Monia muita ei-saippuapohjaisia pesuaktiivisia aineita on kuvailtu teoksessa McCUTHEON'S, DETERGENTS AND EMULSIFIERS, 1986 vuosijulkaisu, julkaisija Allured Publishing Corporation, joka sisällytetään tähän viittaten.

Edellä mainittuja pesuaktiivisia aineita voidaan
 20 käyttää yksin tai yhdistelmänä keksinnön shampookoostumuksissa. Näissä käytetään edullisesti anionisia pesuaktiivisia aineita, erityisesti alkyyilisulfaatteja, etoksyloituja alkyyilisulfaatteja ja näiden seoksia kuten myös isetionaatteja.

25 Hapetusaineet

Keksinnön shampookoostumukset sisältävät noin 0,005 - noin 0,9 % peroksihapetusainetta. Juuri tämä komponentti antaa koostumuksille niiden kestävän värin. Kaikki hapettavat yhdisteet eivät sovellu keksinnön tarkoitukseen. Siten metalliset tai anioniset hapetusaineet, kuten ferrikloridi, kaliumkloraatti ja natriumhypokloriitti eivät anna keksinnön värikestävyyttä. Sopivia hapetusaineita ovat esimerkiksi peroksihapetusaineet, kuten vetyperoksidi, natriumperkarbonaatti, natriumperboraatti, perbentsoehappo ja muut tunnetut peroksihapot. Myös näiden
 30
 35

peroksihapetusaineiden seoksia voidaan käyttää. Erityisen soveliaita ovat vetyperoksidi tasolla noin 0,005 - noin 0,2 %, erityisesti noin 0,009 - noin 0,15 %, ja natriumperkarbonaatti käytettynä tasolla noin 0,01 - noin 0,8 %
5 koostumuksesta.

Seleenisulfidi

Seleenisulfidi on vakiintunut kauppa-artikkeli, ja on hyvin tunnettu hilseen ja tali-ihottuman hoidossa. Seleenisulfidi on yleisen käsityksen mukaan yhdiste, jossa
10 on 1 mol seleeniä ja 2 mol rikkiä. Sillä voi kuitenkin olla sylkinen muoto, Se_xS_y , jossa $x + y = 8$.

Valmistajien toimittamaa seleenisulfidia voidaan käyttää keksinnön koostumuksissa mikäli seleenisulfidihiuukkasten keskimääräinen koko on alle noin 25 μm , edullisesti alle noin 15 μm . Nämä mittaukset suoritetaan suoraan lasersädesirontalaitetta (esimerkiksi Malvern 3600
15 -laite) käyttäen.

Seleenisulfidi on läsnä tämän keksinnön koostumuksissa noin 0,1 - noin 5,0 %, edullisesti noin 0,6 - noin
20 2,5 %.

Vesi

Vesi on keksinnön koostumuksen epäoleellisin komponentti, ja muodostaa koostumuksen jäännöksen. Sitä on yleensä noin 20 - noin 84 %, edullisesti noin 60 - noin
25 75 % koostumuksessa.

Valinnaiset komponentit

Suspensioaine on edullinen valinnainen keksinnössä käytettävä komponentti. Suspensioaine voi olla esimerkiksi mikä hyvänsä useista pitkäketjuisista asyyli johdannaisista tai sellaisten aineiden seoksista. Mukaan luetaan noin
30 16 - noin 22 hiiliatomia sisältävien rasvahappojen etyleeniglykoliesterit. Edullisia ovat etyleeniglykolistearaatit, sekä mono- että distearaatit, mutta erityisesti distearaatti, joka sisältää vähemmän kuin noin 7 % monostearaattia. Edelleen muita käyttökelpoisiksi havaittuja sus-
35

pensioaineita ovat noin 16 - 22 hiiliatomia, edullisesti noin 16 - 18 hiiliatomia sisältävien rasvahappojen alkanoliamidit. Edullisia alkanoliamideja ovat steariinihappomonoetanoliamidi, steariinihappodietanoliamidi ja steariinihappomonoisopropanoliamidi. Edelleen muut pitkäketjuiset asyylijohdannaiset käsittävät pitkäketjuisten rasvahappojen pitkäketjuiset esterit (esimerkiksi stearyylistearaatti, setyylipalmitaatti), glyseryyliesterit (esimerkiksi glyseryylidistearaatti) ja pitkäketjuisten alkanoyyliamidien pitkäketjuiset esterit (esimerkiksi stearamidi-DEA-distearaatti, stearamidi-MEA-stearaatti).

Edelleen muita sopivia suspensioaineita ovat alkyyli(C_{16-22})dimetyyliamiinioksidit, kuten stearyylidimetyyliamiinioksidi. Mikäli koostumus sisältää amiinioksidin tai pitkäketjuisen asyylijohdannaisen pesuaktiivisena aineena, nämä komponentit voivat myös antaa suspendoivan vaikutuksen ja eikä lisäsuspensioaineita tarvita mikäli näiden materiaalien taso ovat ainakin jäljempänä ilmoitettu minimitaso.

Ksantaanikumi on toinen tässä keksinnössä käytetty seleenisulfidin suspendoimiseen käytetty aine. Biosyntetinen kumimateriaali on kaupallisesti saatavissa, ja se on heteropolysakkaridi, jonka molekyylipaino on yli 10^6 . Sen uskotaan sisältävän D-glukoosia, D-mannoosia, ja D-glukuronaattia moolisuhteessa 2,8:2,0:2,0. Polysakkaridi on osittain asetyloitu 4,7 %:lla asetyyliä. Lisätietoja näistä aineista löytyy teoksesta Whistler, Roy L. (toimittaja), Industrial Gums - Polysaccharides and Their Derivatives, Academic Press, New York 1973. Kelco, Merck & Co.:n osasto toimittaa ksantaanikumia nimellä Keltrol^R.

Erityisen edullinen suspensioaine on seos, jossa on ksantaanikumia noin 0,05 - noin 1,0 %, edullisesti noin 0,2 - noin 0,4 % koostumuksista yhdessä magnesiumalumiinisilikaatin ($Al_2Mg_8Si_2$) kanssa, jota on noin 0,1 - noin 3,0, edullisesti noin 0,5 - noin 2,0 % koostumuksista.

Magnesiumaluminiumsilikaattia on luonnollisesti sellaisissa smektiittimineraaleissa kuin koleraaniitti, saponiitti ja safiiri. Tässä käyttökelpoisia puhdistettuja magnesiumaluminiumsilikaatteja on hyvin saatavilla, esimerkiksi nimellä "veegum", valmistaja R. T. Vanderbilt Company, Inc.

Koostumuksissa on suspensioaineita noin 0,1 - 5,0, edullisesti noin 0,5 - noin 3,0 % koostumuksista. Suspensioaineet auttavat seleenisulfidin suspensioimisessa ja saattavat antaa tuotteelle helmiäisyyttä. Suspensioaineiden seokset ovat myös sopivia tämän keksinnön koostumuksissa käytettäväksi.

Toinen edullinen valinnainen keksinnön koostumuksissa käytettävä komponentti on amidi. Keksinnön koostumuksissa käytettävä amidi saattaa olla mikä hyvänsä shampoissa käytettävä rasvahappojen alkanoliamidi. Nämä ovat yleensä noin 8 - noin 24 hiiliatomia sisältävien rasvahappojen mono- tai dietanoliamideja. Edullisia ovat kookosöljymonoetanoliamidi, lauryylihappodietanoliamidi ja näiden seokset. Koostumuksissa on amidia noin 1 - noin 10 %.

Tämän keksinnön koostumukset saattavat sisältää ei-ionisia polymeerejä, joita käytetään pieninä määrinä seleenisulfidihiukkasten pitämiseksi dispergoituina. Materiaali saattaa olla mikä hyvänsä joukosta selluloosamateriaalit kuten hydroksipropyylimetyyliselluloosa, karboksimeytyyliselluloosa, hydroksietyyliiselluloosa ja natriumkarboksimeytyyliselluloosa, kuten myös näiden aineiden seokset. Muut materiaalit käsittävät alginaatit, polyakryylihapot, polyetyleeniglykolin ja tärkkelykset, monien muiden ohella. Ei-ioniset polymeerit on selostettu yksityiskohdittain teoksissa Industrial Gums, toimittaja Roy L. Whistler, Academic Press, Inc., 1973, ja Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, toimittanut Robert L. Davidson, McCraw-Hill, Inc., 1980. Molemmat näistä kirjoista on sisällytetty tähän niiden kokonaisuuteen viittaen.

Mikäli ei-ionisia polymeerejä käytetään, niitä on noin 0,001 - noin 0,1, edullisesti noin 0,002 - noin 0,05 % koostumuksista. Edullinen polymeeri on hydroksipropyylimetyyliselluloosa.

5 Muu sopiva valinnainen keksinnön kokoomuksissa käytettävä komponentti on haihtumaton silikonifluidi.

 Haihtumaton silikonifluidi saattaa olla joko polyalkyyilisiloksaani, polyaryylisiloksaani, polyalkyyliaryylisiloksaani tai polyeetterisiloksaanikopolymeeri, ja on
10 läsnä tasolla noin 0,1 - noin 10,0, edullisesti noin 0,5 -
 noin 5,0 %. Näiden fluidien seoksia voidaan myös käyttää, ja ovat eräissä suorituksissa edullisia. Dispergoitujen silikonihiuksien olisi myös oltava shampooväliaineeseen liukenemattomia. Tämä tarkoittaa tässä käytettynä "liukenematonta".
15

 Käytettävät olennaisen haihtumattomat polyalkyyli-siloksaanifluidit käsittävät esimerkiksi polydimetyylisiloksaanit, joiden viskositeetit vaihtelevat välillä noin 5 - noin 6000000 cSt (centistokes) 25 °C:ssa. Näitä siloksaaneja toimittaa esimerkiksi General Electric Company
20 Viscasil-sarjana ja Dow Corning Dow Corning 200-sarjana. Siloksaanin viskositeetti voidaan mitata lasikapillaariviskosimetrillä, kuten on esitetty julkaisussa Dow Corning Corporate Test Method CTM0004, 20. heinäkuuta 1974. Näiden
25 siloksaanien viskositeetti on edullisesti välillä noin 350 - noin 100000 cSt.

 Käytettävät olennaisen haihtumattomat polyalkyyli-aryylisiloksaanifluidit käsittävät esimerkiksi polymetyylifenyyilisiloksaanit, joiden viskositeetit ovat välillä
30 noin 15 - noin 30000 cSt 25 °C:ssa. Näitä siloksaaneja toimittavat esimerkiksi general Electric Company nimellä SF 1075 metyyliifenyylifluoridi tai Dow Corning nimellä 556 Cosmetic Grade Fluid.

 Käytettävä olennaisen haihtumaton polyeetterisiloksaani on esimerkiksi polypropyleenioksidimuunneltu dime-
35

tyylikopolysiloksaani (esimerkiksi Dow Corning DC-1248), vaikkakin etyleenioksideja tai etyleenioksidin ja propyleenioksidin seoksia voidaan myös käyttää.

Sopivia silikonifluideja on kuvailtu patenttijulkaisuissa US-2 826 551, Geen, US-3 964 500, 22. kesäkuuta 1976, Drakoff; US-4 364 837, Pader; ja BP-849 433, Woolston. Kaikki nämä patentit on sisällytetty tähän viitaten. Myös viitaten on sisällytetty julkaisu Silicon Compounds, toimittaja Petrarch Systems, Inc., 1984. Tässä viitejulkaisussa on erittäin hyvä lista sopivista silikonimateriaaleista.

Toinen keksinnön koostumuksissa erityisen hyväksi havaittu silikonimateriaali, jolla on hyvät kuivaharjausominaisuudet, on silikonikumi. Silikonikumeja ovat kuvailleet Petrard ja muut, käsittäen patenttijulkaisun US-4 152 416, 1. toukokuuta 1979, Spitzer et al. ja Noll, Chemistry and Technology of Silicones, New York, Academic Press, 1968. Käyttökelpoisia silikonikumeja on kuvailtu myös julkaisussa General Electric Silicone Rubber Product Data Sheets SE 30, SE 33, SE 54 ja SE 76. Kaikki näistä viitteistä on sisällytetty tähän viitaten. "Silikonikumi"-materiaalit merkitsee suurimolekyyllipainoisia polydiorganosiloksaaneja, joiden molekyyllipaino on noin 200000 - noin 1000000. Erityiset esimerkit käsittävät polydimetyyllisiloksaanin, (polydimetyyllisiloksaani)metyylivinyylisiloksaani)kopolymerin, poly(dimetyyllisiloksaani)(difenyyli)-(metyylivinyylisiloksaani)kopolymerin, ja näiden seokset. Tässä ovat käyttökelpoisia myös silikonifluidien ja silikonikumien seokset.

Shampoo saattaa tässä sisältää valikoiman muita epäoleellisia valinnaisia komponentteja, jotka soveltuvat tällaisten koostumusten tekemiseen paremmin valmistettaviksi, tai esteettisesti ja/tai kosmeettisesti hyväksyttävämmiksi. Tällaiset tavanomaiset valinnaiset lisäaineet

ovat ammattimiehen hyvin tuntemia, ja käsittävät esimerkiksi säilöntäaineita, kuten bentsyylialkoholi, metyyliparabeeni ja imidatsolinidyyliurea; kationiset pesuaktiiviset aineet, kuten setyyli(trimetyyliammonium)kloridi, lauryyli(trimetyyliammonium)kloridi, trisetyylimetyyliammoniumkloridi, stearyylidimetyyllibentsyyliammoniumkloridi, ja di(osittain hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridi; mentoli; sakeutusaineet ja viskositeetinmuuttajat, kuten etyleenioksidin ja propyleenioksidin möhkälepolymeerit, kuten BASF Wyandotten toimittama Pluronic F88, natriumkloridi, natriumsulfaatti, propyleeniglykoli, ja etyylialkoholi; pH:n säätäjät, kuten sitruunahappo, meripihkahappo, fosforihappo, natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti; parfyymit; väriaineet; ja kompleksinmuodostusaineet, kuten dinatriumetyleenidiamiinitetra-asetaatti. Sellaisia aineita käytetään yleisesti yksittäistapauksissa tasolla noin 0,01 - noin 10 , edullisesti noin 0,5 - noin 5 % koostumuksesta.

Keksinnön koostumuksen pH ei ole kriittinen, mutta on yleensä alueella noin 4 - noin 7. Tämän keksinnön eduista eräs on kuitenkin se, että se mahdollistaa värinkestävät seleenisulfidishampoovalmisteet, joiden pH on suunnilleen neutraali, antaen siten paremman suorituskyvyn ja valmistuksen joustavuuden.

Joitain edustavia menetelmiä tämän keksinnön shampookoostumusten valmistamiseksi kuvaillaan alla esimerkeissä.

Edullisessa valmistusmenetelmässä värin pitävät seleenisulfidishampoo koostumukset voidaan valmistaa sisällyttämättä koostumukseen hapetusainetta. Näissä menetelmissä hienojakeinen seleenisulfidi huuhdellaan läpikotaisin vesiliuoksella, joka sisältää noin 0,1 - noin 30, edullisesti noin 2 - noin 20 % edellä kuvailtua peroksihapetusainetta. Tässä keksinnössä erityisen edullisia hapetusaineita ovat vetyperoksidi, natriumperkarbonaatti ja

näiden seokset. Vesiliuos sisältää lisäksi edullisesti noin 0,5 - noin 10, edullisesti noin 1 - noin 5 % pesuaktiivista ainetta. Edullisia pesuaktiivisia aineita ovat natrium-, kalium-, ammonium- ja trietanoliamiinialkyyli-

5 sulfaatit, erityisesti ylempiä (esimerkiksi C₈-C₁₈)alkoholeja sulfatoimalla saatavat. Kun huuhtelu on suoritettu loppuun, vesiliuos poistetaan seleenisulfidista tavanomaisilla tavoilla, kuten suodatus, dekantointi tai sentrifugointi, ja tuote mahdollisesti kuivataan. Sitten huuhdeltu

10 seleenisulfidi käytetään vaikuttavana aineena shampookoostumuksessa, joka käsittää:

(a) noin 10 - 30 % synteettistä pesuaktiivista ainetta;

(b) noin 0,1 - noin 5,0 % seleenisulfidia, jonka

15 keskimääräinen hiukkaskoko on alle noin 25 µm; ja

(c) noin 25 - 84 % vettä.

Keksinnön koostumuksia käytetään tavanomaisella tavalla hiuksien puhdistamiseen. Lisätään noin 0,1 - 10 g koostumusta hiuksiin, jotka on kostutettu, tavallisesti vedellä, ja huuhdellaan sitten pois.

20

Seuraavat esimerkit kuvailevat edelleen ja havainnollistavat edullisia sovellutusmuotoja keksinnön suoja-

alan alueella.

Esimerkit I - III

25 Seuraavat koostumukset edustavat tätä keksintöä.

Komponentti	Paino-%		
	I	II	III
Silikoniesisekoitus			
alkyyli(etoksi)sulfaatti	64,24	64,24	64,24
30 (28 % vaikuttavaa)			
setyylialkoholi	1,82	1,82	1,82
stearyyliakloholi	3,64	3,64	3,64
dimethicone (fluidi/kumi)	30,30	30,30	30,30
	100,00	100,00	100,00
35 EGDS Esisekoitus			

	vesi	48,18	48,18	48,18
	alkyyli sulfaatti	28,28	28,28	28,28
	(25 % vaikuttavaa)			
	setyylialkoholi	0,81	0,81	0,81
5	stearyylialkoholi	0,13	0,13	0,13
	kookosmonoetanolihamidi	6,75	6,75	6,75
	etyleeniglykolidistearaatti	6,75	6,75	6,75
	(EGDS)			
	trisettyylimettyli			
10	-ammoniumkloridi	1,30	1,30	1,30
	silikoniesisekoitus	7,45	7,45	7,45
	säilöntäaine	0,35	0,35	0,35
		100,00	100,00	100,00
	Methocel-esisekoitus			
15	Methocel (hydroksipropyylimettyyliselluloosa)	3,33	3,33	3,33
	vesi	96,67	96,67	96,67
		100,00	100,00	100,00
	Seleenisulfidiesisekoitus			
20	vesi	53,74	53,74	53,74
	natriumsitraatti	0,95	0,95	0,95
	(38 % vaikuttavaa)			
	sitruunahappo	0,81	0,81	0,81
	(50 % vaikuttavaa)			
25	natriumalkyyli sulfaatti	4,00	4,00	4,00
	säilöntäaine	0,50	0,50	0,50
	seleenisulfidi (keskimääräinen hiukkaskoko < 25 µm)	25,00	25,00	25,00
	Methocel-esisekoitus	15,00	15,00	15,00
30		100,00	100,00	100,00
	Pääsekoitus			
	EGDS-esisekoitus	44,48	48,48	48,48
	alkyyli(etoksi)sulfaatti	47,36	47,36	47,36
	(28 % vaikuttavaa)			
35	seleenisulfidiesisekoitus	4,00	4,00	4,00

	vesi	2,068	2,068	2,068
	vetyperoksidi	0,009	0,015	--
	natriumperkarbonaatti	--	--	0,50
	ammoniumksyleenisulfonaatti	1,40	1,40	1,40
5	tuoksu	0,65	0,65	0,65
	säilöntäaine	0,033	0,033	0,033
		100,00	100,00	100,00

Yllä olevat kostumukset valmistetaan kuumentamalla kaikki esisekoitukset seleenisulfidiesisekoitusta lukuunottamatta erillisissä valmistusastioissa 71 °C:een sekoittaen. Silikoniesisekoitus lisätään sekoittaen EGDS-esisekoitukseen, sekoitetaan, ja jäähdytetään 38 °C:een. Lisätään methocel-esisekoitus sekoittaen seleenisulfidiesisekoitukseen. EGDS- ja seleenisulfidiesisekoitukset yhdistetään loppujen komponenttien kanssa muodostamaan pääseoksen.

Näillä koostumuksilla saadaan tässä hakemuksessa kuvatulla tavalla käytettynä puhtaat hiukset, kuten myös hilseenvastainen vaikutus. Lisäksi näiden koostumusten värit ovat pysyviä myös pitkien varastointiaikojen jälkeen.

Olennaisesti samanlaiset tulokset saadaan, kun esimerkeissä I - III käytetyt peroksihapetusaineet korvataan täysin tai osittain vastaavilla määrillä natriumperboraattia, perbentsoehappoa ja/tai niiden seosta.

25 Esimerkit IV - V

	Komponentti	Paino-%	
		IV	V
	DRO-vesi	66	56
	natriumalkyyliisulfaatti	4	4
30	vetyperoksidi	5	-
	natriumperkarbonaatti	-	15
	seleenisulfidi (keskimääräinen hiukkaskoko < 25 µm)	25	25

Yllä olevat koostumukset valmistetaan ympäristön olosuhteissa tunnin ajan sekoittaen. Seleenisulfidi kerä-

- tään sentrifugoimalla ja kuivataan 49 °C:ssa. Tämä materiaali voidaan sitten käyttää yllä esimerkeissä I - III kuvaillussa peruskaavassa peroksihapetusainetta lisäämättä (hapetus korvataan kaavassa vedellä). Saatavat koostumukset ovat värinsä säilyttäviä ja antavat käyttäjälle puhtaat hiukset ja hilsettä vastustavan vaikutuksen. Olennaisesti samanlaiset tulokset saadaan korvattaessa esimerkeissä IV ja V käytetyt peroksihapetusaineet kokonaan tai osittain vastaavilla määrillä natriumperboraattia, perbentsoehappoa ja/tai niiden seosta.

Patenttivaatimukset:

1. Pesunestehilseshampookoostumus, t u n n e t t u
siitä, että se sisältää:

- 5 (a) 10 - 30 % synteettistä pesuaktiivista ainetta;
(b) 0,1 - 5,0 % seleenisulfidia, jonka keskimääräinen
hiukkaskoko on alle noin 25 µm;
(c) 0,005 - 0,9 % peroksihapetusainetta; ja
(d) 20 - 84 % vettä.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen shampookoostumus,
t u n n e t t u siitä, että pesuaktiivinen aine on valit-
tu anionisista -, kaksois-ionisista -, amfoteerisista pesu-
aktiivisista aineista ja/tai näiden seoksista.

15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen shampoo-
koostumus, t u n n e t t u siitä, että pesuaktiivinen
aine on anioninen, ja on edullisesti alkyylisulfaatti,
etoksyloitu alkyylisulfaatti ja/tai näiden seos.

20 4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen
shampoo koostumus, t u n n e t t u siitä, että peroksiha-
petusaine on vetyperoksidi, natriumperkarbonaatti, per-
bentsoehappo ja/tai näiden seos.

25 5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen
shampoo koostumus, t u n n e t t u siitä, että peroksiha-
petusaine on vetyperoksidi, ja on edullisesti läsnä ta-
solla 0,005 - 0,2, ja edullisemmin tasolla 0,009 - 0,15 %
koostumuksesta.

30 6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen
shampoo koostumus, t u n n e t t u siitä, että peroksiha-
petusaine on natriumperkarbonaatti, ja on edullisesti läs-
nä tasolla 0,01 - 0,8 % koostumuksesta.

35 7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen
shampoo koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisäl-
tää 0,001 - 0,1 % ei-ionista polymeeriä joukosta hydrok-
sipropyyylimetyyliselluloosa, karboksimeetyyliselluloosa,
natriumkarboksimeetyyliselluloosa, hydroksietyyliselluloosa
ja/tai näiden seos.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen shampookoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi 0,1 - 10 % eihaihtuvaa silikonia, joka on edullisesti silikonifluidien ja silikonikumien seos.

5 9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen shampookoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi 0,1 - 5 % suspensioainetta, joka on edullisesti valittu etyleeniglykolidistearaatista ja ksantaanikumin ja magnesiumaluminiumsilikaatin seoksista.

10 10. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 9 mukainen shampookoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi 1 - 10 % amidia.

11. Menetelmä värin säilyttävän hilseshampoo-
koostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
15 se käsittää seuraavat vaiheet:

(a) seleenisulfidi, jonka keskimääräinen hiukkas-
koko on alle noin 25 μm , huuhdellaan vesiliuoksella, joka
sisältää 0,1 - 30 % peroksihapetusainetta, mainitun perok-
sihapetusaineen kuuluessa edullisesti joukkoon vetyperok-
20 sidi, natriumperkarbonaatti ja/tai niiden seos;

(b) mainittu vesiliuos erotetaan seleenisulfidista;
ja

(c) mainittu seleenisulfidi yhdistetään shampooon
valmistusaineiden kanssa muodostamaan shampookoostumuksen,
25 joka sisältää:

- (i) 10 - 30 % synteettistä pesuaktiivista ainetta;
- (ii) 0,1 - 5,0 % mainittua seleenisulfidia; ja
- (iii) 20 - 84 % vettä.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä,
30 t u n n e t t u siitä, että vesiliuos sisältää lisäksi
0,5 - 5 % pesuaktiivista ainetta, mainitun pesuaktiivisen
aineen ollessa edullisesti valittu joukosta natrium-, ka-
lium-, ammonium- ja trietanoliामीinialkyyli-sulfaattit ja/-
tai näiden seos.