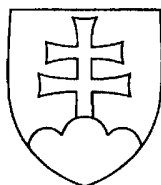


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: **25. 1. 2002**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **09/769 077**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **25. 1. 2001**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **2. 3. 2004**
Vestník ÚPV SR č.: **3/2004**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US02/01998**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/059246**

(11), (21) Číslo dokumentu:

1068-2003

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

**C11D 9/04,
C11D 9/22,
A61K 7/48,
A61K 7/50**

(71) Prihlasovateľ: **COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, New York, NY, US;**

(72) Pôvodca: **Riesgraf Diane, Hillsborough, NJ, US;
Soliman Nadia, East Brunswick, NJ, US;
Nabi Zeenat F., Cranbury, NJ, US;**

(74) Zástupca: **Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Pevná čistiaca kompozícia**

(57) Anotácia:
Opisuje sa pevná čistiaca kompozícia obsahujúca: a) asi 1 až asi 90 % hmotnostných mydla, b) asi 0,02 až asi 2,0 % hmotnostné prekurzora vitamínu E alebo ich zmesi, c) množstvo kationového depozičného polyméru alebo ich zmesi, ktoré je účinné na depozičnú prekurzora vitamínu E a vitamín E v nulovom alebo v podstate neprítomnom množstve.

SK 1068-2003 A3

Pevná čistiaca kompozícia

Oblasť techniky

Vynález sa týka pevnej čistiacej kompozície.

Doterajší stav techniky

O antioxidantoch je známe, že sú užitočné pri boji proti rôznym stavom tela spojených s účinkom voľných radikálov. Antioxidanty deaktivujú voľné radikály, takže tieto voľné radikály už nemôžu vstupovať do interakcie s telesnými sústavami.

K najznámejším antioxidantom patria vitamíny, najmä vitamín E a jeho prekurzory. V prípade, že sú vitamín E a jeho prekurzory použité v topických kompozíciách, najmä v čistiacich kompozíciách, môže dochádzať k ťažkostiam pri depozícii vitamínu E a jeho prekurzorov na pokožke.

Teraz sa novo našla kocka mydla, ktorá je schopná deponovať významné množstvo prekurzora vitamínu E, ako aj ďalších vitamínov a ich prekurzorov.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je pevná čistiaca kompozícia, ktorá obsahuje:

- a) asi 1 až asi 90% hmotnostných mydla,
- b) asi 0,01 až asi 2% hmotnostné prekurzora vitamínu E alebo ich zmesi,
- c) účinné množstvo kationového depozitného polyméru alebo ich zmesi pre depozíciu prekurzora vitamínu E a
- d) vitamín E v nulovom až v podstate neprítomnom množstve.

Mydlo, to znamená alkyلكarboxylátová soľ s dlhým reťazcom,

môže byť prítomné v uvedenej pevnej kompozícii v množstve od asi 1 do asi 90% hmotnostných, výhodne v množstve od asi 5 do asi 90% hmotnostných, výhodnejšie v množstve aspoň 10% hmotnostných, aspoň 20% hmotnostných, aspoň 30% hmotnostných, aspoň 40% hmotnostných, aspoň 50% hmotnostných alebo aspoň 60% hmotnostných. Vyššie množstvá od asi 60 do asi 90% hmotnostných sa nachádzajú v tradičných kockách mydla. Stredné množstvá mydla od asi 40 do asi 70% hmotnostných sa nachádzajú v kombinačných mydlových kompozíciách, zatiaľ čo nižšie množstvá mydla od asi 10 do asi 40% hmotnostných sa nachádzajú v syndetových mydlových kompozíciách. Výhodnými alkykarboxylátovými soľami mydla sú soli odvodené od alkalických kovov, akými sú sodné alebo draselné soli, a od amoniaku, akými sú amónne alebo substituované amónne soli.

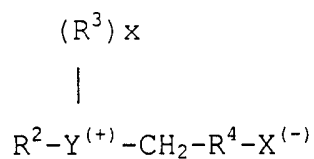
Ďalšie povrchovo aktívne látky môžu byť tiež prítomné alebo aj neprítomné. Príklady takých povrchovo aktívnych látok neobmedzujúcim spôsobom zahŕňajú alkylsulfáty, aniónové acylsarkozináty, metylacyltauráty, N-acylglutamáty, acylisetionáty, alkylsulfosukcináty, alkylfosfátové estery, etoxylované alkylfosfátové estery, tridecetsulfáty, proteínové kondenzáty a zmes etoxylovaných alkylsulfátov.

Alkylové reťazce týchto povrchovo aktívnych látok obsahujú asi 8 až 22 uhlíkových atómov, výhodne asi 10 až 18 uhlíkových atómov, výhodnejšie asi 12 až 18 uhlíkových atómov.

Ako príklady nemydlových povrchovo aktívnych látok sa môžu uviesť soli alkalických kovov organických sulfátov obsahujúce v ich molekulovej štruktúre alkylový radikál obsahujúci asi 8 až asi 22 uhlíkových atómov a radikál esteru sulfónovej kyseliny alebo kyseliny sírovej (vo výraze alkyl je zahrnutá alkylová časť vyšších acylových radikálov). Výhodné sú sodné, amónne, draselné alebo trietanolamínové alkylsulfáty, najmä také, ktoré sa získajú sulfatáciou vyšších alkoholov (s 8 až 18 uhlíkovými atómami), monoglyceridsulfáty a sulfonáty sodných solí mastných kyselín kokosového oleja, sodné alebo draselné soli esterov ky-

seliny sírovej, reakčného produktu 1 mol vyššieho mastného alkoholu (to znamená alkoholu talového alebo kokosového oleja) a 1 až 2 mol etylénoxidu, sodnej alebo draselnej soli alkyľfenol-etylénoxidétersulfátu s 1 až 10 jednotkami etylénoxidu v molekule a v ktorých alkylové radikály obsahujú 8 až 12 uhlíkových atómov, alkyľglycerylétersulfonáty sodné, reakčný produkt mastných kyselín obsahujúcich 10 až 22 uhlíkových atómov esterifikovaných kyselinou isetionovou a neutralizovaných s hydroxidom sodným, vo vode rozpustné soli kondenzačných produktov mastných kyselín so sarkozínom, ako aj ďalšie známe nemydlové povrchovo aktívne látky.

Ako príklady zwitteriónových povrchovo aktívnych látok je možné uviesť látky, ktoré sa všeobecne uvádzajú ako deriváty alifatických kvartérnych amóniových, fosfóniových a sulfóniových zlúčenín, v ktorých môže byť alifatický radikál priamym alebo rozvetveným alifatickým radikálom a v ktorých jeden z alifatických substituentov obsahuje 8 až 18 uhlíkových atómov a jeden z nich obsahuje aniónovú vodno-solubilizujúcu skupinu, akou je napríklad karboxylová skupina, sulfonátová skupina, sulfátová skupina, fosfátová skupina alebo fosfonátová skupina. Uvedené zlúčeniny majú nasledujúci všeobecný vzorec



v ktorom

R^2 obsahuje alkylovú, alkenylovú alebo hydroxyalkylovú skupinu, ktorá má asi 8 až asi 18 uhlíkových atómov, 0 až asi 10 etylénoxidových zvyškov a 0 až 1 glycerylový zvyšok,

X je zvolený z množiny zahŕňajúcej atóm dusíka, atóm fosforu a atóm síry,

R^3 znamená alkylovú alebo monohydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 3 uhlíkové atómy,

- X znamená 1 v prípade, ak Y znamená atóm síry, a 2 v prípade, ak Y znamená atóm dusíka alebo atóm fosforu,
- R⁴ znamená alkylénovú alebo hydroxyalkylénovú skupinu s 0 až asi 4 uhlíkovými atómami a
- Z znamená skupinu zvolenú z množiny zahŕňajúcej karboxylátovú skupinu, sulfonátovú skupinu, sulfátovú skupinu, fosfonátovú skupinu a fosfátovú skupinu.

Príklady uvedených látok zahŕňajú:

- 4-[N,N-di(2-hydroxyetyl)-N-oktadecylamónio]-bután-1-karboxylát,
 5-[S-3-hydroxypropyl-S-hexadecylsulfónio]-3-hydroxypentán-1-sulfát,
 3-[P,P,P-dietyl-P-3,6,9-trioxatetradecylfosfónio]-2-hydroxypropán-1-fosfát,
 3-[N,N-dipropyl-N-3-dodekoxy-2-hydroxypropylamónio]-propán-1-fosfonát,
 3-(N,N-dimetyl-N-hexadecylamónio)propán-1-sulfonát,
 3-(N,N-dimetyl-N-hexadecylamónio)-2-hydroxypropán-1-sulfonát,
 4-N,N-di(2-hydroxyetyl)-N-(2-hydroxydecyl)amónio]bután-1-karboxylát,
 3-[S-etyl-S-(3-dodekoxy-2-hydroxypropyl)sulfónio]propán-1-fosfát,
 3-(P,P-dimetyl-P-dodecylfosfónio)-propán-1-fosfonát a
 5-[N,N-di(3-hydroxypropyl)-N-hexadecylamónio]-2-hydroxypentán-1-sulfát.

Príklady amfoterných povrchovo aktívnych látok, ktoré sa môžu použiť v kompozícii podľa vynálezu sú všeobecne uvádzané ako deriváty alifatických sekundárnych a terciárnych amínov, v ktorých môže byť alifatická skupina priamou alebo rozvetvenou alifatickou skupinou a v ktorých jeden z alifatických substituentov obsahuje 8 až 18 uhlíkových atómov a jeden z nich obsahuje aniónovú vodno-solubilizujúcu skupinu, akou je napríklad karboxylová skupina, sulfonátová skupina, sulfátová skupina, fosfátová skupina alebo fosfonátová skupina. Príklady zlúčenín spadajúcich do

tejto definície sú dodecylaminopropionát sodný, 3-dodecylamino-propánsulfonát sodný, N-alkyltauríny, akými sú napríklad N-alkyltauríny pripravené reakciou dodecylamínu s isetionátom sodným postupom podľa patentu US 2 658 072, N-vyšší alkyl asparágovej kyseliny, napríklad pripravenej spôsobom podľa patentu US 2 438 091, ako aj produkty komerčne dostupné pod obchodným označením Miranol a opísané v patente US 2 528 378. V rámci kompozície podľa vynálezu sú tiež použiteľné aj ďalšie amfoterné zlúčeniny, ako napríklad betaíny.

Príklady betaínov použiteľných v rámci vynálezu zahŕňajú vyššie alkylbetaíny, ako napríklad kokosdimetylkarboxymetylbetaín, lauryldimetylkarboxymetylbetaín, lauryldimetyl- α -karboxyetylbetaín, cetyldimetylkarboxymetylbetaín, lauryl-bis(2-hydroxyetyl)karboxymetylbetaín, stearyl-bis(2-hydroxypropyl)karboxymetylbetaín, oleyldimetyl- γ -karboxypropylbetaín, lauryl-bis(2-hydroxypropyl)- α -karboxyetylbetaín.

Sulfobetaíny môžu byť reprezentované napríklad kokosdimetylsulfopropylbetaínom, stearyldimetylsulfopropylbetaínom, amidobetaínmi a amidosulfobetaínmi.

V oblasti povrchovo aktívnych látok je známych mnoho katiónových povrchovo aktívnych látok. Ako príklady týchto látok je možné uviesť:

- stearyldimetylbenzylamóniumchlorid,
- dodecyltrimetylamóniumchlorid,
- nonylbenzyletyldimetylamóniumnitrát,
- tetradecylpyridíniumbromid,
- laurylpyridíniumchlorid,
- cetylpyridíniumchlorid,
- laurylizochinoliumbromid,
- ditalo(hydrogenovaný) dimetylamóniumchlorid,
- dilauryldimetylamóniumchlorid a
- stearalkóniumchlorid.

Ďalšie katiónové povrchovo aktívne činidlá sú opísané v patente US 4 303 543 (stĺpec 4, riadok 58 a stĺpec 5, riadky 1 až 42). Rôzne katiónové povrchovo účinné látky s alkylmi s dlhým reťazcom sú opísané tiež v CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary, 4. vydanie, strany 509 až 514.

Neionogénne povrchovo aktívne látky môžu byť všeobecne definované ako zlúčeniny získané kondenzáciou alkylénoxidových skupín (hydrofilný charakter) s organickou hydrofóbnou zlúčeninou, ktorá môže mať alifatickú alebo alkylaromatickú povahu.

Príklady výhodných skupín neionogénnych povrchovo aktívnych látok sú:

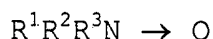
1) Polyetylénoxidové kondenzáty alkylfenolov, napríklad kondenzačné produkty alkylfenolov, ktoré majú alkyllovú skupinu obsahujúcu 6 až 12 uhlíkových atómov buď v priamej alebo rozvetvenej konfigurácii reťazca, s etylénoxidom, pričom uvedený etylénoxid je prítomný v množstve 10 až 60 mol etylénoxidu na mol alkylfenolu. Alkyllový substituent v takých látkach môže byť odvodený napríklad od polymerizovaného propylénu, diizobutylénu, oktánu alebo nonánu.

2) Látky odvodené z kondenzácie etylénoxidu s produktom získaným reakciou propylénoxidu a etyléndiamínových produktov, ktoré môžu mať rôzne zloženie v závislosti od požadovanej rovnováhy medzi hydrofóbnymi a hydrofilnými prvkami. Takto sú napríklad uspokojujivé zlúčeniny obsahujúce asi 40 až asi 80% hmotnostných polyoxyetylénu a ktoré majú molekulovú hmotnosť asi 5000 až asi 11 000, ktoré pochádzajú z reakcie etylénoxidových skupín s hydrofóbnou zásadou tvorenou reakčným produktom etyléndiamínu s prebytkom propylénoxidu, pričom uvedená zásada má molekulovú hmotnosť asi 2500 až 3000.

3) Kondenzačný produkt alifatických alkoholov, ktoré majú 8 až 18 uhlíkových atómov v ich priamej alebo rozvetvenej konfigurácii.

cii reťazca, s etylénoxidom, napríklad kokosalkoholový etylén-oxidový kondenzát obsahujúci 10 až 30 mol etylénoxidu na mol kokosalkoholu, pričom uvedená kokosalkoholová frakcia obsahuje 10 až 14 uhlíkových atómov. Ďalšími etylénoxidovými kondenzačnými produktami sú etoxylované estery mastných kyselín a polyhydrikových alkoholov (napríklad produkt Tween 20-polyoxyetylén(20)-sorbitanmonolaurát).

4) Terciárny amínoxid s dlhým reťazcom zodpovedajúci nasledujú-
cemu všeobecnému vzorcu



v ktorom

R¹ obsahuje alkylovú, alkenylovú alebo monohydroxyalkylovú sku-
pinu obsahujúcu asi 8 až asi 18 uhlíkových atómov, 0 až asi
10 etylénoxidových zvyškov a 0 až 1 glycerylový zvyšok a

R² a R³ obsahujú 1 až asi 3 uhlíkové atómy a 0 až 1 hydroxyskupi-
nu a znamenajú napríklad metylovú skupinu, etylovú skupinu,
propylovú skupinu, hydroxyetylovú skupinu alebo hydroxypro-
pylovú skupinu, pričom

→ konvenčne znamená semipolárnu väzbu.

Príklady amínoxidov vhodných na použitie v rámci vynálezu
zahŕňajú:

dimetyldodecylamínoxid,

oleyl-di(2-hydroxyetyl)amínoxid,

dimetyloktylamínoxid,

dimetyldecylamínoxid,

dimetyltetradecylamínoxid,

3,6,9-trioxaheptadecyldietylamínoxid,

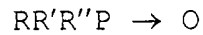
di(2-hydroxyetyl)tetradecylamínoxid,

2-dodekoxyetyldimetylamínoxid,

3-dodekoxy-2-hydroxypropyldi(3-hydroxypropyl)amínoxid,

dimetylhexadecylamínoxid.

5) Terciárne fosfínoxidy s dlhým reťazcom zodpovedajúce nasledujúcemu všeobecnému vzorcu:



v ktorom

R obsahuje alkylovú, alkenylovú alebo monohydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 8 až 20 uhlíkových atómov v reťazci, 0 až 10 etylénoxidových zvyškov a 0 až 1 glycerylový zvyšok a

R' a R'' znamenajú každú alkylovú skupinu alebo monohydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 3 uhlíkové atómy, pričom

→ konvenčne znamená semipolárnu väzbu.

Príklady vhodných fosfínoxidov zahŕňajú:

dodecyldimetylfosfínoxid,
 tetradecylmetyletylfosfínoxid,
 3,6,9-trioxaoktadecyldimetylfosfínoxid,
 cetyldimetylfosfínoxid,
 3-dodekoxy-w-hydroxypropyl-di(2-hydroxyetyl)fosfínoxid,
 stearyldimetylfosfínoxid,
 cetyletylpropylfosfínoxid,
 oleyldietylfosfínoxid,
 dodecyldietylfosfínoxid,
 tetradecyldietylfosfínoxid,
 dodecyldipropylfosfínoxid,
 dodecyldi(hydroxymetyl)fosfínoxid,
 dodecyldi(2-hydroxyetyl)fosfínoxid,
 tetradecylmetyl-2-hydroxypropylfosfínoxid,
 oleyldimetylfosfínoxid a
 2-hydroxydodecyldimetylfosfínoxid.

6) Dialkylsulfoxidy s dlhým reťazcom obsahujúce jednu alkylovú skupinu alebo hydroxyalkylovú skupinu s krátkym reťazcom obsahujúcu 1 až asi 3 uhlíkové atómy (obvykle metylová skupina) a jeden dlhý hydrofóbny reťazec, ktorý obsahuje alkylovú skupinu,

alkenylovú skupinu, hydroxyalkylovú skupinu alebo ketoalkylovú skupinu obsahujúcu asi 8 až asi 20 uhlíkových atómov, 0 až 10 etylénoxidových zvyškov a 0 až 1 glycerylový zvyšok. Príklady týchto dialkylsulfoxidov zahŕňajú:

oktadecylmetylsulfoxid,
2-ketotridecylmetylsulfoxid,
3,6,9-trioxaoktadecyl-2-hydroxyetyl-sulfoxid,
dodecylmetylsulfoxid,
oleyl-3-hydroxypropylsulfoxid,
tetradecylmetylsulfoxid,
3-metoxitridecylmetylsulfoxid,
3-hydroxytridecylmetylsulfoxid,
3-hydroxy-4-dodekoxybutylmetylsulfoxid.

7) Alkylované polyglykozidy, v ktorých alkylová skupina obsahuje asi 8 až asi 20 uhlíkových atómov, výhodne asi 10 až asi 18 uhlíkových atómov a stupeň polymerizácie glykozidu je rovný asi 1 až asi 3, výhodne asi 1,3 až asi 2,0.

Množstvá povrchovo aktívnych látok sa môžu meniť, pričom tieto množstvá v uvedených pevných kompozíciách predstavujú aspoň asi 1% hmotnostné, 2% hmotnostné, 5% hmotnostných, 10% hmotnostných, 20% hmotnostných alebo asi 30% hmotnostných a to najviac až asi 60% hmotnostných.

Voda je prítomná v pevnej formulácii, výhodne v mydlovej kockovej kompozícii v množstve od asi 5 do asi 30% hmotnostných, vzťahnuté na hmotnosť kompozície. Výhodné množstvo vody predstavuje asi 7 až asi 30% hmotnostných a najmä asi 9 až asi 25% hmotnostných.

Príklady prekurzora vitamínu E alebo ich zmesi zahŕňajú estery tohto vitamínu, v ktorých kyselinový zvyšok obsahuje asi 2 až asi 20 uhlíkových atómov, vrátane acetátu vitamínu E, propionátu vitamínu E, hexanoátu vitamínu E, kokosátu vitamínu E, palmitátu vitamínu E a stearátu vitamínu E. Vo formulácii podľa

vynálezu môžu byť obsiahnuté aj ďalšie vitamínové antioxidanty a/alebo ich prekurzory, ako napríklad vitamín A a vitamín C alebo ich zmesi. Prekurzor vitamínu A zahŕňa estery, ktoré majú 2 až asi 20 uhlíkových atómov, vrátane myristátu a palmitátu. Prekurzory vitamínu C zahŕňajú cholesterylovú a natriumaskorbylovú fosfátovú soľ.

Minimálne množstvá prekurzora vitamínu E môžu predstavovať asi 0,01% hmotnostných, asi 0,02% hmotnostných alebo asi 0,05% hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť formulácie, pričom toto minimálne množstvo predstavuje aspoň 0,1% hmotnostných alebo 0,2% hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť formulácie. Maximálne množstvá prekurzora vitamínu E závisia od úrovni pokožkovej toxicity a sú predovšetkým závislé od rozsahu pozorovanej účinnosti vitamínu E. Všeobecne by toto maximálne množstvo prekurzora vitamínu E nemalo byť vyššie ako asi 2% hmotnostné alebo asi 1,5% hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť formulácie.

Ak ide o vitamín C a vitamín A a ich prekurzory, ich minimálne množstvo predstavuje asi 0,01% hmotnostných alebo 0,02% hmotnostné alebo 0,05% hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť formulácie. Maximálne množstvo týchto vitamínov a ich prekurzorov by všeobecne nemalo byť vyššie ako asi 2% hmotnostné alebo asi 1,5% hmotnostných.

Dôležitou súčasťou pevnej formulácie podľa vynálezu sú množstvá kationového polyméru, ktoré sú účinné pre depozíciu prekurzora vitamínu E. Príklady takého depozičného polyméru neobmedzujúcim spôsobom zahŕňajú nasledujúce skupiny polymérov:

- I) kationové polysacharidy,
- II) kationové kopolyméry sacharidov a syntetických kationových monomérov, a
- III) syntetické polyméry zvolené z množiny zahŕňajúcej:
 - a) kationové polyalkylénimíny,

- b) katiónové etoxypolyalkylénimíny,
- c) katiónový poly[N-[3-(dimetylamónio)propyl]-N'-[3-(etylén-oxetyléndimetylamónio)propyl]močovina-dichlorid],
- d) všeobecne polymér, ktorý má kvartérny amóniový alebo substituovaný amóniový ión.

Trieda katiónových polysacharidov zahŕňa polyméry na báze cukrov a ich derivátov s 5 alebo 6 uhlíkmi, ktoré sa stali katiónovými naštepením katiónových zvyškov na základný polysacharidový reťazec. Môžu byť tvorené jedným typom cukru alebo viac ako jedným typom cukru, to znamená kopolymérmi skôr uvedených derivátov a katiónových materiálov. Monoméry môžu mať geometrické usporiadanie tvorené priamym alebo rozvetveným reťazcom. Katiónové polysacharidové polyméry zahŕňajú:

- katiónové celulózy a hydroxyetylcelulózy,
- katiónové škroby a hydroxyalkylškroby,
- katiónové polyméry na báze arabinózových monomérov, napríklad polyméry odvodené od arabinózových rastlinných gúm,
- katiónové polyméry odvodené od xylózových polymérov nachádzajúcich sa v materiáloch akými sú napríklad drevo, slama, šupky semien bavlníka, palice kukurice,
- katiónové polyméry odvodené od fukózových polymérov tvoriacich bunkové steny chalúh,
- katiónové polyméry odvodené od fruktózových polymérov, ako napríklad inulín nachádzajúci sa v niektorých rastlinách,
- katiónové polyméry na báze kyselínu-obsahujúcich cukrov, akými sú napríklad kyselina glukurónová a kyselina galakturónová,
- katiónové polyméry na báze aminocukrov, akými sú napríklad galaktozamín a glukozamín,
- katiónové polyméry na báze polyalkoholov s 5- a 6-členným kruhom,
- katiónové polyméry na báze galaktózových monomérov, ktoré sa vyskytujú v rastlinných gumách a mucilagénach,
- katiónové polyméry na báze manózových monomérov, ktoré sa napri-

klad nachádzajú v rastlinách, kvasniciach, červené riasy, a kationové polyméry na báze galaktomanánových kopolymérov známych ako guarová guma získaná z endospermu guarových bôbov.

Špecifické príklady zástupcov skupiny kationových polysacharidov sú:

kationová hydroxyetylcelulóza JR 400, vyrábaná spoločnosťou Union Carbide Corporation,

kationové škroby Stalok 100, Stalok 200, Stalok 300 a Stalok 400 vyrábané spoločnosťou Staley, Inc.,

kationové galaktomanány na báze guarovej gummy radu Galactasol 800 komerčne dostupnej u spoločnosti Henkel, Inc. a radu Jaguar, komerčne dostupnej u spoločnosti Celanese Corporation.

Kationové kopolyméry sacharidov a syntetických kationových monomérov použiteľné v rámci vynálezu zahŕňajú kopolyméry obsahujúce nasledujúce sacharidy:

glukóza,

galaktóza,

manóza,

arabinóza,

xylóza, fukóza, fruktóza,

glukozamín,

galaktozamín,

kyselina glukurová,

kyselina galakturónová a

5- alebo 6-členné výplachové polyalkoholy.

Sem patria tiež hydroxymetylové, hydroxyetylové a hydroxypropylové deriváty skôr uvedených cukrov. V prípade, ak sú v kopolyméroch cukry vzájomne viazané, potom ich väzba môže mať rôzne usporiadanie, napríklad 1,4- α , 1,4- β , 1,3- α , 1,3- β a 1,6. Syntetické kationové monoméry použiteľné v týchto kopolyméroch zahŕňajú napríklad:

dimetyldialylamóniumchlorid,

dimetylaminoetylmetylakrylát,
dietyldialyllumóniumchlorid,
N,N-dialyl-N,N-dialkylamóniumhalogenidy.

Výhodným katiónovým polymérom je látka Polyquaternium 7 pripravená s použitím dimetyldialyllumóniumchloridového a akrylamidového monoméru.

Príklady zástupcov skupiny kopolymérov sacharidov a syntetických katiónových monomérov zahŕňajú kopolyméry tvorené celulóзовými derivátmi (napríklad hydroxyetylcelulóza) a N,N-dialyl-N,N-dialkylamóniumchloridom, ktoré sú dostupné u spoločnosti National Starch Corporation pod obchodným označením Celquat.

Ďalšími katiónovými syntetickými polymérami použiteľnými v rámci vynálezu sú katiónové polyalkylénimíny, etoxypolyalkylénimíny, poly{N-[3-(dimetylamónio)propyl]-N'-[3-(etylénoxyetyléndimetylamónioniumo)propyl]močovínadichlorid}, ktorý je komerčne dostupný u spoločnosti Miranol Chemical Company, Inc. pod obchodným označením Miranol A-15, CAS Reg. No. 68555-336-2. Výhodnými katiónovými polymérnymi pokožku kondicionujúcimi činidlami podľa vynálezu sú katiónové polysacharidy skupiny katiónových guarových gúm s molekulovou hmotnosťou 1 000 až 3 000 000. Výhodnejšími molekulovými hmotnosťami sú molekulové hmotnosti pohybujúce sa od 2 500 do 350 000. Tieto polyméry majú polysacharidový základný reťazec tvorený galaktomanánovými jednotkami a stupeň katiónovej substitúcie predstavujúci asi 0,04 na anhydroglukózovú jednotku až asi 0,80 na anhydroglukózovú jednotku, pričom substituentovou katiónovou skupinou je adukt 2,3-epoxypropylamóniumchloridu viazaný k prirodzenému polysacharidovému základnému reťazcu. Príkladmi sú produkty Jaguar C-4-S, C-15 a C-27, komerčne dostupné u spoločnosti Celanese Corporation, ktoré majú podľa údajov výrobcu 1% viskozity pohybujúcej sa od $125 \cdot 10^{-3}$ do asi $3500 \cdot 10^{-3}$ Pa.s \pm $500 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Ešte ďalšie príklady katiónových polymérov zahŕňajú polyme-

rizovateľné materiály, ako napríklad niektoré kvartérne amóniové soli, kopolyméry rôznych materiálov, ako napríklad hydroxyetylcelulóza a dialkyldimetylamóniumchlorid, akrylamid a β -metakryloxyetyltrimetylamóniummetosulfát, kvartérna amóniová soľ metyl- a stearyldimetylaminoethylmetakrylátu kvarternizovaného s dimetylsulfátom, kvartérny amóniový polymér vytvorený reakciou dietylsulfátu, kopolymér vinylpyrolidónu a dimetylaminoethylmetakrylátu, kvarternizované quary a guarové gummy.

Príklady katiónových polymérov, ktoré môžu byť použité pre tvorbu komplexov podľa vynálezu, zahŕňajú podľa CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary (štvrté vydanie, 1991, strany 461-464):

Polyquaternium-1, -2, -4 (kopolymér hydroxyetylcelulózy a dialkyldimetylamóniumchloridu),

Polyquaternium-5 (kopolymér akrylamidu a β -metakryloxyetyltrimetylamóniummetosulfátu),

Polyquaternium-6 (polymér dimetyldialkylamóniumchloridu),

Polyquaternium-7 (polymérna kvartérna amóniová soľ akrylamidového a dimetyldialkylamóniumchloridového monoméru),

Polyquaternium-8 (polymérna kvartérna amóniová soľ metyl- a stearyldimetylaminoethylmetakrylátu kvarternizovaného dimetylsulfátom),

Polyquaternium-9 (polymérna kvartérna amóniová soľ polydimetylaminoethylmetakrylátu kvarternizovaného metylbromidom),

Polyquaternium-10 (polymérna kvartérna amóniová soľ hydroxyetylcelulózy zreagovanej s epoxidom substituovaným trimetylamóniovou skupinou),

Polyquaternium-11 (kvartérny amóniový polymér vytvorený reakciou dietylsulfátu a kopolyméru vinylpyrolidónu a dimetylaminoethylmetakrylátu),

Polyquaternium-12 (polymérna kvartérna amóniová soľ pripravená

reakciou etylmetakrylát/dietylmetakrylát/dietylaminoethylmetakrylátového kopolyméru s dimetylsulfátom),

Polyquaternium-13 (apolymérna kvartérna amóniová soľ pripravená reakciou etylmetakrylát/oleylmetakrylát/dietylaminoethylmetakrylátového kopolyméru s dimetylsulfátom),

Polyquaternium-14, -15 (kopolymér akrylamidu a β -metakryloxyetyltrimetylamóniumchloridu),

Polyquaternium-16 (polymérna kvartérna amóniová soľ vytvorená z metylvinylimidazóliumchloridu a vinylpyrolidónu),

Polyquaternium-17, -18, -19 (polymérna kvartérna amóniová soľ pripravená reakciou polyvinylalkoholu s 2,3-epoxypropylamínom),

Polyquaternium-20 (polymérna kvartérna amóniová soľ pripravená reakciou polyvinyl-oktadecyléteru s 2,3-epoxypropylamínom),

Polyquaternium-22, -24 (polymérna kvartérna amóniová soľ hydroxyetyl celulózy uvedenej do reakcie s epoxidom substituovaným lauryldimetylamóniovou skupinou),

Polyquaternium-27 (blokový kopolymér vytvorený reakciou produktu Polyquaternium-2 s produktom Polyquaternium-17),

Polyquaternium-28, -29 (chitosan, ktorý sa uviedol do reakcie s propylénoxidom a kvarternizoval pôsobením epichlórhydrínu) a

Polyquaternium-30.

Minimálne množstvo takého katiónového polyméru všeobecne predstavuje asi 0,01% hmotnostných, asi 0,02% hmotnostné alebo asi 0,05% hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť formulácie. Maximálne množstvo tohto katiónového polyméru neprekračuje asi 1,0% hmotnostných alebo asi 0,8% hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť formulácie.

Ako je uvedené skôr, je vo formulácii podľa vynálezu neprítomný alebo v podstate neprítomný vitamín E. Je žiaduce aby formulácia podľa vynálezu neobsahovala žiadny vitamín E alebo aby ho neobsahovala viac ako asi 0,05% hmotnostných alebo asi 0,04%

hmotnostné, vzťahnuté na celkovú hmotnosť formulácie.

Použitím katiónového polyméru sa dosiahne podstatne zvýšená depozícia prekursora vitamínu E na pokožku v priebehu čistiacieho procesu s použitím pevnej čistiackej formulácie, ktorá je obvykle vo všeobecnej fyzikálnej forme kocky. Takto zvýšená depozícia umožňuje zvýšiť účinky vitamínov, najmä vitamínu E, vzhľadom k tomu, že vitamíny sú takto na pokožke v značnom množstve a počas dlhšej časovej periódy. V dôsledku takej depozície dôjde k ochrane pokožky najmä v miestach, kde môže dôjsť k zhasnutiu alebo neutralizácii voľných radikálov. K doplneniu pokožkovej hladiny vitamínu E alebo zvýšeniu tejto hladiny môže tiež dôjsť dokonca po znížení pokožkovej hladiny vitamínu E po expozícii slnkom.

V pevnej formulácii podľa vynálezu môžu byť obsiahnuté aj niektoré ďalšie zložky, medzi ktoré napríklad patria antibakteriálne činidlá triclosan a triclokarbanilid, konzervačné činidlá, vonné látky, farbiace činidlá, zmäkčovadlá, štrukturotvorné látky a látky chrániace pred účinkom ultrafialového svetla.

V nasledujúcej časti opisu je vynález bližšie opísaný pomocou príkladov jeho konkrétnych uskutočnení, pričom tieto príklady majú len ilustračný charakter a nijako neobmedzujú rozsah vynálezu, ktorý je jednoznačne vymedzený definíciou patentových nárokov a obsahom opisnej časti. Formulácie uvedené v týchto príkladoch uskutočnenia sa pripravili štandardnou adičnou technikou.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Tento test sa uskutočnil s cieľom kvantifikovať depozíciu acetátu vitamínu E na pokožku z kockového mydla s katiónovým polymérom. Predmetom tohto testu sú nasledujúce mydlá:

	I	II	III	IV	V
Mydlo	85,1	80,45	80,33	80,40	80,28
Voda	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Vonná látka	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Glycerín	0,4	5,0	5,0	5,0	5,0
Acetát vitamínu E	0	0,05	0,05	0,10	0,10
Polyquaternium-6	0	0	0,12	0	0,12

Táto štúdia sa uskutočnila s použitím odrezanej kože ošípanej tvoriacej vedľajší produkt potravinárskeho spracovateľského procesu. Základná hladina acetátu vitamínu E sa získala extrakciou kože etanolom a analyzovaním získaného etanolového extraktu vysoko výkonnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC). Vzorky kože sa potom umyli kockou mydla. Namočenou kockou mydla sa koža mydlila počas 15 sekúnd a pena sa nechala na koži pôsobiť počas 45 sekúnd. Koža sa potom opláchla vodou z vodovodu počas 15 sekúnd a potom vysušila.

Takto ošetrované vzorky kože sa potom extrahovali etanolom desať minút po ošetrení. Depozícia vitamínu E sa stanovila HPLC a na základe všetkých vzoriek sa vždy vypočítala stredná hodnota izolovaného podielu vitamínu E \pm štandardná odchýlka.

Depozícia acetátu vitamínu E (pikomol/cm²)

Vzorka depozičného mydla	Acetát vitamínu E stredná hodnota \pm štandardná odchýlka
I) Kontrolná	40 \pm 2
II) 5% glycerínu a 0,05% acetátu vitamínu E	88 \pm 4
III) 5% glycerínu, 0,12% Polyquatu-6 a 0,05% acetátu vitamínu E	130 \pm 6

IV) 5% glycerínu a 0,10% acetátu vitamínu E	117 ± 2
V) 5% glycerínu, 0,12% Polyquatu-6 a 0,10% acetátu vitamínu E	243 ± 9

Zo skôr uvedených výsledkov je zrejmé dosiahnutie znamenitej depozície acetátu vitamínu E použitím relatívne malého množstva kationového polyméru. V prípade, aj keď je prítomný kationový polymér, zvyšuje sa výrazne percentuálna depozícia acetátu vitamínu E so zvyšujúcim sa množstvom acetátu vitamínu E.

Príklad 2

Tento test sa uskutočnil s cieľom kvantifikovať depozíciu acetátu vitamínu E do ľudskej pokožky z kocky mydla s kationovým polymérom. Pri teste sa použili nasledujúce produkty.

Testované mydlá

	I	II	III	IV
Mydlo	85,18	85,08	84,96	85,04
Voda	13,50	13,50	13,50	13,50
Vonná látka	1,20	1,20	1,20	1,20
Polyquaternium-6	0,12	0,12	0,24	0,12
Acetát vitamínu E	0	0,10	0,10	0,10

Táto štúdia sa uskutočnila v priebehu 9 dní, pričom 7 prvých prekondicionačných dní sa používal kúpeľ a mycie prostriedky bez vitamínu E alebo acetátu vitamínu E a dva nasledujúce dni boli testovacími dňami. Testu sa zúčastnilo dvanásť osôb ženského pohlavia vo veku 18 až 55 rokov.

Po premývacej perióde sa stanovila základná hladina acetátu vitamínu E na pokožke predlaktia testovaných osôb. To sa dosiahlo extrakciou etanolom a vyhodnotením získaného etanolového extraktu HPLC. Potom sa predlaktie umývalo testovanými mydlami. Pokožka predlaktia sa mydlila počas 15 sekúnd a získaná pena sa

nechala na pokožke počas 45 sekúnd. Predlaktie sa potom oplachovalo vodovodnou vodou počas 15 sekúnd a potom vysušilo. Takto ošetrovaná pokožka predlaktia sa potom znova extrahovala etanolom a síce 5 a 24 hodín po ošetrení. Depozity vitamínov sa stanovili analýzou uskutočnenou vysoko výkonnou kvapalinovou chromatografiou, pričom sa na základe výsledkov získaných u všetkých osôb stanovili stredné hodnoty izolovaného podielu vitamínu \pm štandardná odchýlka.

Depozícia acetátu vitamínu E (pikomol/cm² \pm štandardná odchýlka)

Vzorky depozičného mydla	Východiskové	Po 5 h	Po 24 h
I) Kontrolné	6 \pm 2	2 \pm 2	4 \pm 1
II) 0,10% acetátu vitamínu E	36 \pm 5	21 \pm 4	18 \pm 2
III) 0,10% acetátu vitamínu E s dodatkovým Polyquaterniom-6	45 \pm 5	43 \pm 10	25 \pm 5
IV) 0,15% acetátu vitamínu E	47 \pm 5	42 \pm 16	20 \pm 4

Účinok dodatkového katiónového polyméru je ľahko zrejmý z porovnania príkladu II s príkladom III. Pri použití dodatkového katiónového polyméru v príklade III sa dosiahne depozícia acetátu vitamínu E, ktorá je ekvivalentná depozícii, ktorá sa dosiahne zvýšením množstva acetátu vitamínu E vo formulácii s 50% (pozri príklad IV).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Pevná čistiaca kompozícia, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje

- a) asi 1 až asi 90% hmotnostných mydla,
- b) asi 0,01 až asi 2% hmotnostné prekurzora vitamínu E alebo ich zmesi,
- c) množstvo polyquatového kationového depozičného polyméru alebo ich zmesi, ktoré je účinné pre depozičnú prekurzora vitamínu E, a
- d) vitamín E v nulovom alebo v podstate neprítomnom množstve.

2. Pevná čistiaca kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje aspoň asi 5% hmotnostných mydla.

3. Pevná čistiaca kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že prekurzorom vitamínu E je acetát vitamínu E.

4. Pevná čistiaca kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje aspoň asi 0,01% hmotnostných kationového depozičného polyméru.

5. Pevná čistiaca kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje 0 až asi 0,05% hmotnostných vitamínu E.

6. Pevná čistiaca kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje aspoň 60% hmotnostných mydla.

7. Pevná čistiaca kompozícia podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že polyquatom je polyquat 6.

8. Pevná čistiaca kompozícia podľa nároku 5, v y z n a č u j ú -
c a s a t ý m, že obsahuje menej ako 0,01% hmotnostných vita-
mínu E.

9. Pevná čistiaca kompozícia, v y z n a č u j ú c a s a t ý m,
že obsahuje .

- a) asi 5 až asi 90% hmotnostných mydla,
- b) asi 0,01 až asi 2% hmotnostné acetátu vitamínu E,
- c) aspoň asi 0,01% hmotnostných polyquatového kationového depo-
zičného polyméru, a
- d) vitamín E v nulovom alebo v podstate neprítomnom množstve.