

3194/95

A

Új napfényszűrő anyagok, ilyen anyagokat tartalmazó fotoprotektív kozmetikai készítmények és alkalmazásuk

Kivonat

A találmány tárgya új, lineáris szerkezetű vagy ciklusos, rövid láncú diorgano-sziloxán vagy triorgano-sziloxán típusú vegyületek, melyek általános jellemzője, hogy legalább egy, akrilát vagy akrilamid funkciós csoportot hordozó benzotriazol egységet tartalmaznak. E vegyületek szerves napfényszűrő szerekként a bőr és a haj ibolyántúli sugárzás elleni védelmét célzó kozmetikai készítményekben, főként olyan készítményekben alkalmazhatók, amelyek az UV-A és UV-B tartományú ibolyántúli sugárzással szemben védenek. A találmány továbbá az új vegyületek alkalmazására is vonatkozik a fenti kozmetikai felvitel során. A találmány tárgyát képezi továbbá az e vegyületeket tartalmazó, eddigieknél kedvezőbb sajátságokkal bíró kozmetikai készítmények, valamint az a kezelési eljárás is, ami abban áll, hogy a bőrre és/vagy a hajra legalább egy, találmány szerinti vegyület vagy készítmény hatásos mennyiségét viszik fel a bőr és/vagy haj védelmére ibolyántúli sugárzással, különösen napsugárzással szemben.

2017

KÖZZÉTÉVE

Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és

Védjegy Iroda Kft.

Budapest

3194/95

A

Új napfényszűrő anyagok, ilyen anyagokat tartalmazó fotoprotektív kozmetikai készítmények és alkalmazásuk

A találmány tárgya új, lineáris szerkezetű vagy ciklusos, rövid szénláncú diorgano-sziloxán vagy triorgano-sziloxán típusú vegyületek, amelyek általános jellemzője, hogy legalább egy, akrilát vagy akrilamid funkciós csoportot hordozó benzotriazol egységet tartalmaznak. E vegyületek szerves napfényszűrő szerekként a bőr és a haj ibolyántúli sugárzás elleni védelmét célzó kozmetikai készítményekben alkalmazhatók. A találmány vonatkozik továbbá ezen vegyületek felhasználására is az említett kozmetikai alkalmazás során, valamint az e vegyületeket tartalmazó, kedvezőbb sajátságokkal rendelkező, kozmetikai készítményekre is.

Ismert, hogy 280 nm és 400 nm közötti hullámtartományú fénysugárzás lehetővé teszi az emberi epidermisz (felhám)

82628-8280-SZŐ-fa

barnulását, viszont különösen 280 nm és 320 nm közötti hullámhosszú fénysugarak - amelyek UV-B sugarak néven ismertek - a bőrön égési sebeket és eritémát (bőrpirosodást) idéznek elő, amelyek a barnulás természetes kifejlődését károsan befolyásolhatják. Ezt az UV-B sugárzást tehát ki kell szűrni.

Ismert az is, hogy 320 és 400 nm közötti hullámhosszú UV-A sugarak - amelyek a bőr barnulását idézik elő - hajlamosak a bőr káros elváltozásainak kiváltására különösen érzékeny bőr, vagy a napsugárzás hatásának folyamatosan kitett bőr esetén. Az UV-A sugarak különösen a bőr rugalmasságának elvesztését és ráncok megjelenését idézik elő, amelyek a bőr korai öregedéséhez vezetnek. Továbbá elősegítik az eritémás reakció kiváltását, vagy súlyosbítják e reakciót egyes egyéneken, sőt fototoxikus és fotoallergiás reakciókat is okozhatnak. Ennek alapján az UV-A sugárzás kiszűrése is kívánatos.

Mindmáig számos vegyületet javasoltak a bőr fény elleni védelmére (az UV-A és/vagy UV-B sugarakkal szemben).

E vegyületek legtöbbször olyan aromás származék, amely az ibolyántúli (UV) sugarakat 280 és 315 nm vagy 315 és 400 nm közötti vagy mindkét tartományban elnyeli. E vegyületeket általában napfényvédő készítmények alakjában készítik ki, olaj/víz típusú emulzió alakjában (amely vizes, kontinuus diszpergáló fázisból, és olajos, diszperz (diszpergált) szakaszos fázisból álló, kozmetikailag elfogadható vivőanyagot tartalmaz), és különböző koncentrációkban egy vagy több, standard lipofil és/vagy hidrofil, aromás funkciós csoportot tartalmazó napfényszűrő szert tartalmaznak, amelyek képesek

a káros UV sugárzás szelektív elnyelésére. Ezeket a napfény-szűrő szereket (és azok mennyiségeit) a kívánt védőfaktortól függően választják ki. [A védőfaktort ("protection factor" PF) matematikailag olyan hányadossal fejezik ki, amelynek számlálója az eritéma kialakulásához szükséges besugárzási időtartam küszöbértéke az UV-szűrő anyag jelenlétében, és nevezője az eritéma kialakulásához szükséges idő küszöbértéke az UV-szűrő szer használata nélkül.]

Az UV ellen ható ilyen vegyületeknek napfény-szűrő képességükön kívül a kozmetikai készítményekben kedvező kozmetikai sajátságokkal, továbbá a szokásos oldószerekben - különösen zsíros anyagokban, így olajokban és zsírokban - megfelelő oldhatósággal, továbbá vízzel és izzadsággal szemben megfelelő ellenállással (megmaradással) kell rendelkezniük.

Valamennyi, e célra javasolt aromás vegyület között különösen a p-amino-benzoésav származékai, a benzilidén-kámfor-vegyületek, fahéjsavszármazékok és benzotriazol-származékok érdemelnek említést. Ezen anyagok közül egyesek azonban a napfény elleni készítményekben UV szűrőszerekként alkalmazható, összes kívánt sajátságokkal nem rendelkeznek; közelebbről, elégtelen lehet a valódi szűrő hatásuk; oldhatóságuk a napfény ellen védő készítmények különböző típusaiban (különösen lipofil oldhatóságuk) nem mindig kedvező; fényel szemben stabilitásuk esetleg nem kielégítő, és vízzel, valamint izzadsággal szembeni ellenállásuk csekély lehet. Továbbá kívánatos, hogy ezek a napfény-szűrő anyagok ne hatoljanak a bőrbe.

Így a benzotriazol típusú napfényszűrő anyagok speciális esetében úgy kísérelték meg kedvezőbb sajátságú, különösen jobb lipofil oldékonyságú és kozmetikai jellegű termékek előállítását, hogy a fényszűrő hatású benzotriazol csoportot ráillesztéssel ("grafting"; "ojtással", hidroszililezéssel) egy szilikon (organo-polisziloxán) típusú, makromolekuláris láncba építették be. Ez a technológiai eljárás (amelyet e bejelentés bejelentője írt le az 0 392 883 számú európai szabadalmi leírásban) kétségtelenül előnyös vegyületekhez vezet (e termékek általában "napfényszűrő szilikonok" néven ismertek), azonban e vegyületek lipid-oldékonysága még elégtelen lehet; továbbá az ilyen típusú termékek kielégítő szűrő sajátságainak elérésére gyakran viszonylag nagy mennyiségű szűrő hatású polimer szükséges, és ennek következménye az ezeket tartalmazó készítmények gyenge kozmetikai sajátságai.

A találmány célja a fenti nehézségek kiküszöbölése olyan új, napfényszűrő hatású, szilikon típusú vegyületekkel, amelyek benzotriazol szerkezeti egységet tartalmaznak, és különösen zsíros anyagokban mutatott oldhatóságuk és kozmetikai sajátságaik szempontjából kedvezőbb sajátságokkal rendelkeznek.

Még konkrétan: a találmány értelmében azt találtuk, hogy ha egy vagy több specifikus benzotriazolszármazékot, közelebről benzotriazol-akrilát vagy akrilamid származékot hidroszililező reakció útján specifikus, lineáris szerkezetű vagy ciklusos szilikonláncsal vagy specifikus szilánnal kombinálunk, akkor új, szilikon típusú, szűrő hatású vegyületet nyerhetünk, amelyek az eddig ismert, fényszűrő sziliko-

nok hátrányaitól mentesek. Ezek az új vegyületek elsősorban igen jó fényszűrő sajátságokkal rendelkeznek mind az UV-A, mind az UV-B tartományban; oldhatóságuk a szokásos szerves oldószerekben, különösen zsírszerű anyagokban, például olajokban igen jó; kozmetikai sajátságaik is kitűnőek; mindezek különösen alkalmassá teszik ezeknek az anyagoknak az alkalmazását napfényszűrő szerekként a bőr és/vagy haj ibolyántúli sugárzás elleni védelmére szánt kozmetikai készítmények előállításában vagy előállítására.

A találmány első tárgya új vegyületek, amelyek szerkezete az (1)-től (3)-ig terjedő általános képletek egyikével fejezhető ki, ahol

- R azonos vagy különböző, és jelentése 1-10 szénatomos alkilcsoport; fenilcsoport; vagy 3,3,3-trifluor-propil-csoport; és matematikailag kifejezve az R csoportoknak legalább 80 százaléka metilcsoport;
- B azonos vagy különböző, és jelentése az R csoport fenti jelentéseinek, vagy az alábbiakban meghatározott A csoport jelentéseinek az egyike;
- R' azonos vagy különböző, és jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport; vagy fenilcsoport;
- r értéke 0 és 50 közötti egész szám; és s értéke 0-tól 20-ig terjedő egész szám, azzal a megkötéssel, hogy ha s értéke zérus, akkor két B betűszimbólum közül legalább az egyik A csoportot jelent;
- u értéke 1-től 6-ig terjedő egész szám, és t értéke 0-tól 10-ig terjedő egész szám; azzal a megkötéssel, hogy $t + u$ legalább 3 vagy annál nagyobb;

- A jelentése közvetlenül a szilíciumatomhoz kapcsolódó, egyértékű, a (4) általános képletnek megfelelő csoport, ahol a (4) képletben
- n értéke 0-tól 3-ig terjedő egész szám; és X azonos vagy különböző, és jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, halogénatom vagy 1-4 szénatomos alkoxics csoport; ahol a (4) képletben
- m értéke 0 vagy 1; és Y jelentése -O-, -NH-, -COO-, -O(CH₂)_v-COO- vagy -(CH₂)_w-OCONH- általános képletű csoport; ahol v és w értéke 0-tól 12-ig terjedő egész szám;
- p értéke 0 vagy 1;
- q értéke 0-tól 12-ig terjedő egész szám;
- Z jelentése -O- vagy -NH- csoport;
- R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport;
- R² jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport.

Ilyen formán a fenti (1) - (3) általános képletekben A jelentése benzotriazolból leszármaztatható csoport, amely a kiinduló, szilikont tartalmazó rövid lánchoz vagy a kiinduló szilánhoz kapcsolva a lineáris, diorgano-sziloxán típusú (1) általános képletű vegyületeknek, vagy a diorgano-sziloxán típusú (2) általános képletű vegyületeknek, vagy a (3) általános képletű triorgano-sziloxán típusú vegyületeknek mind az UV-A, mind az UV-B sugárzás tartományában abszorbeáló (fényelnyelő) tulajdonságokat kölcsönöz. Amint fentebb megjegyeztük, - és ahogyan ez a fenti (4) általános képlet definíciójából kitűnik, e csoport szükségszerűen akrilát funkciós csoportot (ahol Z jelentése oxigénatom), vagy akrilamid

funkciós csoportot (ahol Z jelentése NH csoport) hordoz, és egy láncegység biztosítja a benzotriazol kötődését a szilikonlánchoz vagy a szilánlánchoz.

A fenti (4) általános képletből látható, hogy az $-(Y)_m-(CH_2-CHR_1)_p-(CH_2)_q-Z-CO-CHR^2-CH_2$ láncegységet a benzotriazol egységhez köti - és így biztosítja a benzotriazol egység kapcsolatát a szilikontartalmú vagy szilántartalmú lánc szilíciumatomjával, - a benzotriazol két aromás gyűrűjének bármely, rendelkezésre álló helyzetében lehet. Ezt mutatja az (a) általános képlet.

Ez a kapcsolódás előnyösen a hidroxilcsoportot viselő aromás gyűrű 3-, 4- vagy 5-helyzetében, vagy a triazolgyűrűvel kondenzált benzolgyűrű 4'-helyzetében, előnyösebben 3-, 4- vagy 5-helyzetben lehet.

Hasonlóképpen az X szubsztituens egység a benzotriazol összes többi, rendelkezésre álló helyzetében kapcsolódhat; előnyösen azonban ez a kapcsolat 3-, 4-, 4'-, 5- és/vagy 6-helyzetben állhat fenn.

A fenti (1) - (3) általános képletekben az alkilcsoportok egyenes vagy elágazó szénláncúak lehetnek, különösen metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, izobutil-, terc-butil-, n-amil-, izoamil-, neopentil-, n-hexil-, n-heptil-, n-oktil-, 2-etil-hexil- vagy terc-oktil-csoportok. A találmány értelmében az R, R' és B alkilcsoportok előnyösen metil-, etil-, propil-, n-butil-, n-oktil- vagy 2-etil-hexil-csoportok. Az R, R' és B jelentése még előnyösebben metilcsoport.

Az (1)-től (3)-ig terjedő általános képletű vegyületek

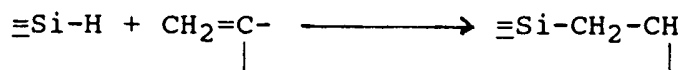
közül az (1) általános képletű vagy (2) általános képletű vegyületek, azaz a lineáris vagy ciklusos, rövid láncú diorgano-sziloxánok alkalmazása előnyös.

A találmány oltalmi körébe eső, lineáris vagy ciklusos diorgano-sziloxánok közül különösen előnyösek azok a randomizált (szerkezetű), vagy jól meghatározott blokktermékek, amelyek legalább egy, még előnyösebben valamennyi, alábbi jellemző csoportokkal rendelkeznek:

- R jelentése alkil-, még előnyösebben metilcsoport;
- B jelentése alkil-, még előnyösebben metilcsoport [az (1) általános képletű, lineáris szerkezetű vegyületek esetében];
- r értéke 0, 1, 2 vagy 3; s értéke 0, 1, 2 vagy 3 [az (1) általános képletű, lineáris szerkezetű vegyületek esetében];
- r + u összege 3, 4 vagy 5 [a (2) általános képletű, ciklusos vegyületek esetében];
- n értéke zérustól eltérő, előnyösen 1 vagy 2; és X jelentése metil-, terc-butil-, vagy 1-4 szénatomos alkoxi-, különösen metoxics csoport;
- m értéke a zérustól eltérő, és Y jelentése -O- vagy -NH- csoport;
- p értéke a zérustól eltérő, és R¹ hidrogénatomot jelent;
- q értéke 0, 1, 2 vagy 3; és
- Z jelentése -O- vagy -NH- csoport.

Az (1) és (2) általános képletű, fényszűrő, szilikon-tartalmú anyagok előállítására céljából eljárhatunk az első,

standard módszer (1. módszer) szerint a



hidroszililező reakció útján: a megfelelő szilikonból indulunk ki, amelyben például valamennyi A csoport hidrogénatomot jelent. Ezt a kiinduló szilikont az alábbiakban SiH tartalmú származéknak nevezzük; az SiH csoportok a szilikonlánokban és/vagy annak végein lehetnek. Ezek az SiH tartalmú származékok a szilikoniparban jól ismert termékek, és általában kereskedelmi forgalomból beszerezhetők. E származékokat közlik például a 3 220 972, 3 697 473 és 4 340 709 számú Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásokban.

Ennek alapján ez az SiH tartalmú származék az (1bis) általános képlettel - ahol R, r és s jelentése ugyanaz, mint az (1) képletben, és a B' csoportok jelentése, amelyek lehetnek azonosak vagy különbözők, valamely R csoport vagy hidrogénatom - vagy

a (2bis) általános képlettel - amelyben R, t és u jelentése ugyanaz, mint a (2) képletben - fejezhetők ki.

Ennek alapján az (1bis) vagy (2bis) általános képletű, SiH tartalmú származékot katalitikus mennyiségű platinakatalizátor jelenlétében standard hidroszililező reakció útján egy szerves (4bis) általános képletű benzotriazol származékkal - ahol X, Y, Z, R¹, R², n, m, p és q jelentése ugyanaz, mint a (4) képletben - egyesítjük.

A (4bis) általános képletű termékek előállítására alkalmas eljárásokat főként a 4 316 033 és 4 428 346 számú Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásokban közölnek. Ilyen termékek közül egyesek kereskedelemről is beszerezhetők. A

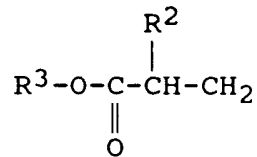
2-(2'-hidroxi-5-metakrilil-oxi-etil-fenil)-2H-benzotriazol például "Norbloc 7966R" márkanéven a Noranco cégtől kapható. Továbbá az (1bis) vagy (2bis) általános képletű vegyületek (4bis) általános képletű vegyületekkel végbemenő hidroszililező reakciójának műveleti feltételeit leírja a 0 392 883 számú európai szabadalmi leírás, amelynek kitanítását hivatkozásként teljes egészében foglaljuk jelenlegi leírásunkba.

Ami a fenti (3) általános képletű triorgano-szilán típusú fényszűrő anyagok előállítását illeti, eljárhatunk a fentiek szerint, azonban a hidroszililező reakciót kiinduló anyagként egy $(R')_3Si-H$ [(3bis) általános képletű] termék - ahol a (3bis) képletben R' jelentése ugyanaz, mint a (3) képletben - és egy fentebb meghatározott (4bis) általános képletű szerves benzotriazol származék alkalmazásával végezzük.

A találmány megvalósítása során különösen célszerűen alkalmazható (4bis) általános képletű vegyületek a következők:

- a) 2-(2'-hidroxi-5'-metakrilil-oxi-etil-fenil)-2H-benzotriazol;
- b) 5-metoxi-2-(2'-hidroxi-4'-metakrilil-oxi-fenil)-2H-benzotriazol;
- c) 5-metoxi-2-(2'-hidroxi-3'-terc-butyl-5'-metakrilil-oxi-etil-fenil)-2H-benzotriazol;
- d) 5-metil-2-(2'-hidroxi-5'-metakrilil-oxi-etil-oxi-fenil)-2H-benzotriazol; és
- e) 5-(metakrilil-oxi-etil)-2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-butyl-fenil)-2H-benzotriazol.

Egy további, az (1) és (2) általános képletű szilikon-tartalmú, fényszűrő anyagok előállítására alkalmazható szintetikus út (2. módszer) szerint olyan (1) vagy (2) általános képletű anyagokból indulunk ki, amelyben az összes A csoport helyett egy (5) általános képletű



csoport foglal helyet, amelynek (5) képletében R^2 jelentése a fenti, és R^3 hidrogénatomot, metil- vagy etilcsoportot jelent.

Ezt követően egy megfelelő (4ter) általános képletű fenolt vagy amint - amelyben X, Y, R^1 , n, m, p és q jelentése ugyanaz, mint a (4) képletben, és Z' -OH vagy -NH₂ csoportot jelent - reagáltatunk az előbbi sziloxán-karboxilát (karboxilát-csoportos sziloxán) származékkal.

Az eddig ismert, fényszűrő szilikonokkal összehasonlítva (lásd a fentebb említett 0 392 883 számú európai szabadalmi leírást), a találmány szerinti, fényszűrő szilikonok egy vagy több, alapvető szerkezeti különbséget mutatnak, amelyekből figyelemre méltó sajátágaik erednek: elsősorban a benzotriazol egységet (vagy egységeket) hordozó, szilikon-tartalmú láncok rövidebbek; másodsorban a benzotriazolból leszármaztatott szerkezeti egység legalább egy, akrilát vagy akrilamid funkciós csoportot is hordoz.

Amint fentebb megjegyeztük, az (1) - (3) általános képletű vegyületek az UV-A és UV-B ibolyántúli sugárzással szemben kiváló, valódi (lényeges) fényszűrő hatékonysággal

rendelkeznek. Ehhez járul, hogy erősen lipidoldható jellegük következtében az (1) - (3) általános képletű vegyületek nagy koncentrációkban alkalmazhatók, s így a végső készítményeknek igen magas védőtenyezőt (védőfaktort) biztosítanak; továbbá egyenletesen oszlanak el legalább egy, zsíros fázist vagy egy kozmetikailag elfogadható szerves oldószert tartalmazó, standard kozmetikai vivőanyagokban, s ennek következtében a bőrön vagy a hajon alkalmazva hatásos védőfilmet alkotnak. Végül nagyon kedvező kozmetikai sajátságokkal rendelkeznek, nevezetesen ezek a termékek különösen kevésbé tapadósak, és az eddig ismert, fényszűrő szilikonokkal összehasonlítva nagyobb légyságot eredményeznek.

A találmány tárgyát képezik tehát azok a kozmetikai készítmények is, amelyek kozmetikailag elfogadható, előnyösen legalább egy, zsíros fázist vagy egy szerves oldószert tartalmazó vivőanyagban legalább egy, fentebb meghatározott (1) - (3) általános képletű vegyület hatásos mennyiségét tartalmazzák.

Az (1) - (3) általános képletű vegyületek mennyisége a készítmény összes tömegére vonatkoztatva általában 0,1 tömegszázalék és 20 tömegszázalék között, előnyösen 0,5 tömegszázalék és 10 tömegszázalék között van.

A találmány szerinti készítmények az emberi epidermisz vagy haj ibolyántúli sugarak elleni védelmére szolgáló készítményként, valamint napfény elleni készítményként vagy sminkelő termékként alkalmazhatók.

Ezek a készítmények különösen öblítőoldat, sűrített öblítőoldat, gél, krém, tej, por, szilárd rúd alakjában lehet-

nek, és adott esetben aeroszol formájában csomagolható, hab- vagy permetformában lehetnek.

E készítmények az ezen területen általánosan alkalmazott, kozmetikai segédanyagokat tartalmazhatják, amilyenek például: zsíros anyagok, szerves oldószerek, szilikonok, sűrítőszeresek, lágyítószeresek, kiegészítő napfényszűrő, habzás-gátló, hidratálószeresek, illatanyagok, tartósító-, felületaktív anyagok, töltőanyagok, komplexképzők, anionos, kationos, nemionos vagy amfotér polimerek, vagy ezek keverékei; hajtógázok, lúgosító vagy savanyító szeresek, színezékek, pigmentek vagy nanopigmentek - különösen olyan anyagok, amelyek az ibolyántúli sugárzás fizikai blokkolásával kiegészítő fotoprotektív hatást biztosítanak - vagy további, a kozmetika területén általánosan, és különösen a napfény ellen védő készítmények gyártásában alkalmazott komponensek.

A szerves oldószerek példáulként a rövid szénláncú alkoholok és poliolok, így az etanol, izopropanol, propilén-glikol, glicerin és szorbit említhetők.

A zsíros anyagok olaj, viasz vagy ezek keverékei, zsírsavak, zsírsavészterek, zsíralkoholok, vazelin, paraffin, lanolin, hidrogénezett lanolin vagy acetilezett lanolin lehetnek. Olajokként például állati, növényi, ásványi vagy szintetikus eredetű olajok, különösen hidrogénezett pálmaolaj, hidrogénezett ricinusolaj, folyékony vazelin, folyékony paraffin, "purcellin"-olaj, illékony vagy nemillékony szilikonolajok és izoparaffinok alkalmazhatók.

Ha a találmány szerinti kozmetikai készítmény főként az emberi epidermisz UV sugarak elleni védelmét vagy a napfény

elleni védelmét célozza, akkor oldószerekkel vagy zsíros anyagokkal alkotott szuszpenzió vagy diszperzió alakjában lehet; vagy lehet emulzió (különösen olaj/víz vagy víz/olaj, előnyösen olaj/víz típusú emulzió), így krém vagy tej alakjában; vagy vezikulumokat tartalmazó diszperzió, gél, szilárd rúd vagy aeroszol hab alakjában. Az emulziók kiegészítőleg anionos, nemionos, kationos vagy amfotér felületaktív szereket is tartalmazhatnak.

Ha a találmány szerinti kozmetikai készítményt a haj védelmére alkalmazzuk, akkor sampon, öblítőoldat vagy öblítőkészítmény formában lehet, amelyet a samponozás előtt vagy után, a hajfestés vagy szőkítés előtt vagy után, dauerolás előtt, közben vagy után, vagy a haj kisimitása előtt, közben vagy után viszünk fel; vagy lehet hajformázó vagy hajkezelő öblítőoldat vagy gél, fuvó hajszárító vagy a hajforma kialakítását célzó öblítőoldat vagy gél, hajlakk, daueroló vagy hajsimító készítmény alakjában; vagy a haj festésére vagy szőkítésére alkalmazható készítmény alakjában.

Ha a találmány szerinti kozmetikai készítményt sminkelő termékként a szempilla, szemöldök, bőr vagy haj sminkelésére - például bőrkezelő krém, alapozás, ajakrúzs, szemfestés, bevonás, szemkihúzás, maszk vagy szinesítő gél céljára - alkalmazzuk, akkor szilárd vagy pasztaformában, vízmentes vagy vizes formában, például olaj/víz vagy víz/olaj emulzió, szuszpenzió vagy gél alakjában lehet.

A találmány tárgya továbbá eljárás a bőr és a haj védelmére ibolyántúli sugárzással szemben, különösen napsugárzás ellen. Ez az eljárás abban áll, hogy a bőrre vagy a haj-

ra egy fentiekben meghatározott kozmetikai készítmény vagy egy (1), (2) vagy (3) általános képletű vegyület hatásos mennyiségét vesszük fel.

A találmányt az alábbi nem korlátozó jellegű példákban részletesen ismertetjük.

1. példa

Ebben a példában bemutatjuk a találmány szerinti (6) általános képletű vegyületek előállítását az 1. módszerrel. A (6) általános képletben A jelentése (b) képletű csoport [ez megfelel egy olyan (1) általános képletű vegyületnek, ahol: R és B jelentése metilcsoport; r értéke 0, s értéke 1, n értéke 0; m értéke 0, p értéke 0; q értéke 2; Z jelentése oxigénatom; és R² metilcsoportot jelent].

Reaktorba 30 g 2-(2'-hidroxi-5-metakrilil-oxi-etil-fenil)-2H-benzotriazol ("Norbloc 7966^R") és 50 ml toluolt mérünk, a keveréket nitrogéngáz alatt 80 °C-ra melegítjük, és előbb 100 µl hidroszililező katalizátort (3-3,5% platinát ciklo-vinil-metil-sziloxánban tartalmazó komplex, beszerezhető a Hüls Petrarch cég PC085 termékszámán), majd ezt követően 24,5 g heptametil-trisziloxánt adunk hozzá. A keveréket 67 órán át nitrogéngázzal védve 80 °C hőmérsékleten tartjuk, miközben minden 12 órában 50 µg további katalizátort teszünk hozzá, majd a reakcióelegyet bepároljuk, és a maradékot szilikagélen nyomás alatt kromatografáljuk (gradiens eluciót végzünk 0-50 % diklór-metánt tartalmazó heptánnal). Így a kívánt terméket halványsárga olaj alakjában 5,1 g hozammal kapjuk.

A kapott termék UV-abszorpciós jellemzői (etanolban mérve) az alábbiak:

λ_{\max} : 377 nm ϵ_{\max} : 17500

λ_{\max} : 298 nm ϵ_{\max} : 14550

Ez a termék tehát nagyon hatékonyan használható napfényszűrő szerként mind az UV-A, mind az UV-B tartományban.

2. példa

E példában bemutatjuk az 1. példában előállított vegyület készítését, ezúttal a 2. módszerrel.

a) Első lépés:

Reaktorban nitrogéngáz alatt spatulahegynyi 4-hidroxi-anizolt tartalmazó 34,24 g etil-metakrilátot 80 °C-ra melegítünk, és 200 μ l hidroszililező katalizátort (3-3,5 % platinát ciklo-vinil-metil-sziloxánban tartalmazó komplex, beszerezhető a Hüls Petrarch cégtől PC085 termékszámom) adunk hozzá, majd 30 perc alatt 73,42 g heptametil-trisziloxánt csepegtetünk hozzá. A reakcióelegyet nitrogéngáz alatt 80 °C-on 3 órán át keverjük, majd bepároljuk, a feleslegben lévő akrilátot és sziloxánt ledesztilláljuk, s így halvány-sárga olajat kapunk. E terméket vákuumban desztilláljuk. A 2,67 kPa nyomáson 48-52 °C hőmérsékleten desztilláló frakció megfelel annak az (1) általános képletű származéknak, ahol R és B jelentése metilcsoport; r értéke 0; s értéke 1; és A olyan (5) általános képletű csoportot jelent, amelyben R² metilcsoportot, R³ etilcsoportot jelent.

b) Második lépés:

Dean-Stark feltétellel felszerelt reaktorba 340 ml tolu-

olt, 20 g fenti első lépésben előállított származékot és 12,7 g (2-(2'-hidroxi-5'-hidroxi-etil-fenil)-2H-benzotriazol) [azaz olyan (4ter) általános képletű származékot, amelyben n és m értéke 0; p értéke 1; R¹ hidrogénatomot jelent; q értéke 0; és Z' hidroxilcsoportot jelent] mérünk. Hozzáadunk 0,5 g p-toluolszulfonsavat, és a reakcióelegyet 20 órán át visszafolyató hűtő alatt forraljuk, miközben a képződött etanolt eltávolítjuk. Ezután a reakcióelegyet bepároljuk, és a maradékot nyomás alatt szilikagélen kromatografáljuk (gradiens eluciót végzünk 0-50 % diklór-metánt tartalmazó heptánnal). Így 9,8 g kívánt terméket kapunk, amely azonos az 1. példában előállított termékkel.

3. példa

E példában egy találmány szerinti, napfény ellen védő kozmetikai készítmény kialakítását mutatjuk be napfény elleni krém alakjában.

1. példa szerinti vegyület	5 g
Cetil-sztearil alkohol és 33 mól etilén-oxiddal oxi-etilénezett cetil-sztearil alkohol keveréke (a Henkel cég "SINNOWAX AO" készítménye)	7 g
Önmagában nem emulgeálódó gliceril-mono- és disztearát keveréke	2 g
Cetil-alkohol	1,5 g
12-15 szénatomos alkil-benzoát (a Witco cég "FINSOLV TN" terméke)	20 g
Poli-dimetil-sziloxán	1,5 g
Glicerin	17,5 g

Illatanyag, tartósítószer, amennyi szükséges

Víz, amennyi szükséges 100 g-hoz

Ezt a krémet az emulzió előállítására alkalmazott standard technológiával állítjuk elő. A fényszűrő szert az emulgeálószeret tartalmazó zsíros fázisban oldjuk, ezt a zsíros fázist körülbelül 70-80 °C-ra melegítjük, és erélyes keverés közben az azonos hőmérsékletre melegített vizet hozzáadjuk. Ezután a keverést 10-15 percig folytatjuk, majd a keveréket mérsékelt keverés közben hagyjuk lehűlni, végül körülbelül 40 °C hőmérsékleten hozzáadjuk az illatanyagot és a tartósítószeret.

Szabadalmi igénypontok

1. Új, (1), (2) vagy (3) általános képletű vegyületek, ahol az (1)-től a (3)-ig terjedő képletekben
- R azonos vagy különböző, és jelentése 1-10 szénatomos alkilcsoport; fenilcsoport; vagy 3,3,3-trifluor-propil-csoport; és matematikailag kifejezve az R csoportoknak legalább 80 százaléka metilcsoport;
 - B azonos vagy különböző, és jelentése az R csoport fenti jelentéseinek, vagy az alábbiakban meghatározott A csoport jelentéseinek az egyike;
 - R' azonos vagy különböző, és jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport; vagy fenilcsoport;
 - r értéke 0 és 50 közötti egész szám; és s értéke 0-tól 20-ig terjedő egész szám, azzal a megkötéssel, hogy ha s értéke zérus, akkor két B betűszimbólum közül legalább az egyik A csoportot jelent;
 - u értéke 1-től 6-ig terjedő egész szám, és t értéke 0-tól 10-ig terjedő egész szám; azzal a megkötéssel, hogy $t + u$ legalább 3 vagy annál nagyobb;
 - A jelentése közvetlenül a szilíciumatomhoz kapcsolódó, egyértékű, a (4) általános képletnek megfelelő csoport, ahol a (4) képletben
 - n értéke 0-tól 3-ig terjedő egész szám; és X azonos vagy különböző, és jelentése 1-8 szénatomos alkilcso-

port, halogénatom vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoport;
 m értéke 0 vagy 1; és Y jelentése -O-, -NH-, -COO-,
 -O(CH₂)_v-COO- vagy -(CH₂)_w-OCONH- általános képletű
 csoport; ahol v és w értéke 0-tól 12-ig erjedő egész
 szám;

p értéke 0 vagy 1;

q értéke 0-tól 12-ig terjedő egész szám;

Z jelentése -O- vagy -NH- csoport;

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport;

R² jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport.

2. Az 1. igénypont szerinti (1) vagy (2) általános képletű új vegyületek, ahol az R csoportok alkilcsoportok.

3. A 2. igénypont szerinti új vegyületek, ahol az R csoportok metil-, etil-, propil-, n-butyl-, n-oktil- vagy 2-ethyl-hexil-csoportok.

4. A 3. igénypont szerinti új vegyületek, ahol az R csoportok metilcsoportok.

5. Az 1.-4. igénypont bármelyike szerinti (1) általános képletű új vegyületek, ahol a B csoportok alkilcsoportok.

6. Az 5. igénypont szerinti új vegyületek, ahol a B csoportok metil-, etil-, propil-, n-butyl-, n-oktil- vagy 2-ethyl-hexil-csoportok.

7. A 6. igénypont szerinti új vegyületek, ahol a B csoportok metilcsoportok.

8. A 1.-7. igénypontok bármelyike szerinti (1) általános képletű, új vegyületek, ahol r értéke 0, 1, 2 vagy 3; és

s értéke 0, 1, 2 vagy 3.

9. Az 1.-4. igénypontok bármelyike szerinti (2) általános képletű, új vegyületek, ahol $t + u$ értéke 3, 4 vagy 5.

10. Az 1. igénypont szerinti (3) általános képletű, új vegyületek, ahol az R' csoportok metil-, etil-, propil-, n-butyl-, n-oktil- vagy 2-etil-hexil-csoportok.

11. A 10. igénypont szerinti új vegyületek, ahol az R' csoportok metilcsoportok.

12. Az 1.-11. igénypontok bármelyike szerinti új vegyületek, ahol n értéke a zérustól eltérő, előnyösen 1 vagy 2; és X jelentése metil-, terc-butyl- vagy 1-4 szénatomos alkoxics csoport, különösen metoxics csoport.

13. Az 1.-12. igénypontok bármelyike szerinti új vegyületek, ahol m értéke a zérustól eltérő, és Y -O- vagy -NH- csoportot jelent.

14. Az 1.-13. igénypontok bármelyike szerinti új vegyületek, ahol p értéke a zérustól eltérő, és R^1 hidrogénatomot jelent.

15. Az 1.-14. igénypontok bármelyike szerinti új vegyületek, ahol q értéke 0, 1, 2 vagy 3.

16. Az 1.-15. igénypontok bármelyike szerinti új vegyületek, ahol az $-(Y)_m-(CH_2-CHR^1)_p-(CH_2)_q-Z-CO-CHR^2-CH_2-$ általános képletű lánc egység a benzotriazol-egységhez annak 3-, 4-, 4'- vagy 5-helyzetében kapcsolódik.

17. A 16. igénypont szerinti új vegyületek, ahol a kapcsolódás a 3-, 4- vagy 5-helyzetben áll fenn.

18. Az 1.-17. igénypontok bármelyike szerinti új vegyü-

letek, ahol az X szubsztituens a benzotriazol-egységhez annak 3-, 4-, 4'-, 5- és/vagy 6-helyzetében (helyzeteiben) kapcsolódik.

19. Az 1.-18. igénypontok bármelyike szerinti (1) - (3) általános képletű vegyületek alkalmazása az UV-A és UV-B tartományban hatásos napfényszűrő szerekként.

20. Kozmetikai készítmény különösen ibolyántúli sugarak kiszűrésére, amely kozmetikai szempontból elfogadható vivőanyagban az 1.-18. igénypontok bármelyike szerinti, legalább egy vegyület hatásos mennyiségét tartalmazza.

21. A 20. igénypont szerinti kozmetikai készítmény, ahol a kozmetikai szempontból elfogadható vivőanyag legalább egy zsíros fázist vagy szerves oldószert tartalmaz.

22. A 21. igénypont szerinti kozmetikai készítmény, ahol a vivőanyag olaj/víz vagy víz/olaj típusú, előnyösen olaj/víz típusú emulzió alakjában van.

23. A 20.-22. igénypontok bármelyike szerinti kozmetikai készítmény, amely a készítmény összes tömegére vonatkoztatva 0,1 és 20 tömegszázalék közötti mennyiségű fényszűrő hatású vegyületet (vegyületeket) tartalmaz.

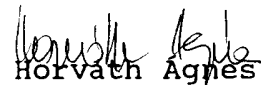
24. A 23. igénypont szerinti kozmetikai készítmény, amely a fényszűrő hatású vegyületet (vegyületeket) 0,5 és 10 tömegszázalék közötti mennyiségben tartalmazza.

25. Eljárás a bőr és/vagy haj védelmére ibolyántúli sugárzás, különösen napsugárzás ellen, a z a l j e l l e m e z v e , hogy a bőrre és/vagy hajra az előző igénypontok bármelyike szerinti, legalább egy vegyület vagy legalább egy


készítmény hatásos mennyiségét visszük fel.

A bejelentő helyett
a meghatalmazott:

DANUBIA Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft.


Horvath Agnes

szabadalmi ügyvivő

3 oldal ábra


KÖZZÉTÉVE

74042

3194/95

A

