



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0078337
 (43) 공개일자 2009년07월17일

(51) Int. Cl.

A61K 8/73 (2006.01) A61K 8/23 (2006.01)
 A61K 8/60 (2006.01) A61Q 19/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7008942

(22) 출원일자 2007년09월24일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년04월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/079302

(87) 국제공개번호 WO 2008/042635
 국제공개일자 2008년04월10일

(30) 우선권주장

60/848,550 2006년09월29일 미국(US)
 60/898,567 2007년01월31일 미국(US)

(71) 출원인

유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크
 날러지 엘엘씨

미국 48674 미시건주 미드랜드 다우 센터 2020

(72) 별명자

장 샤오동

미국 뉴저지주 07039 리빙스톤 이스트 시더 스트리트 126

디안토니오 에드워드 에프

미국 뉴욕주 10303 스테이튼 아일랜드 그레니트
 애비뉴 269

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손영태, 장훈

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 신체 보호 제품을 위한 4급화 셀룰로즈 에테르

(57) 요 약

본 발명은 신체 보호 제품에 적합한 4급화 셀룰로즈 에테르에 관한 것이다.

(72) 발명자

크리거 러셀 엘

미국 뉴저지주 08822 플레밍تون 콘필드 테라스 4

리 왕 케이

미국 뉴저지주 08816 이스트 브룬스워크 버크셔 웨
이 21

드로베트스카야 타티아나 브이

미국 뉴저지주 07920 배스킹 럿지 벨리 뷔 드라이

브 11

특허청구의 범위

청구항 1

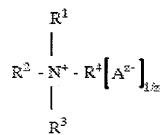
암모늄 라우레쓰 설페이트, 암모늄 라우릴 설페이트, 나트륨 라우레쓰 설페이트, 나트륨 라우릴 설페이트, 데실 글루코사이드 및 코카미도프로필 베타인 중 2개 이상 및

1개 이상의 유도체화된 4급화 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르(여기서, 4급화 셀룰로즈 에테르는 4000개 보다 적은 무수 글루코즈 반복 단위를 포함하며, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.005 내지 약 0.3mole이고, 질소 %는 약 0.3 내지 약 3.0이며, 단, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 양이온성 치환체의 평균 치환 수준 미만이다)를 포함하는, 계면활성제의 배합물을 포함하는 신체 보호 조성물 (personal care product).

청구항 2

제1항에 있어서, 유도체화된 4급화 셀룰로즈 에테르의 소수성 치환체가 하기 화학식 I에 상응하는 신체 보호 조성물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 메틸 또는 에틸이며,

R^3 은 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 이고,

R^4 는 탄소수가 8 내지 30개인 알킬, 알킬아릴 또는 아릴알킬 그룹이며,

A^{z^-} 는 음이온이고,

z 는 1, 2 또는 3이다.

청구항 3

제2항에 있어서, R^4 가 도데실 그룹인 신체 보호 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 유도체화된 4급화 셀룰로즈 에테르의 소수성 치환체가 글리시딜 에테르, 알파-올레핀 에폭시드, 알킬 할라이드 또는 이들의 혼합물로부터 유도되는 신체 보호 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 유도체화된 4급화 셀룰로즈 에테르 상의 소수성 치환체의 평균 치환 수준이 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.01 내지 약 0.2mole인 신체 보호 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 유도체화된 4급화 셀룰로즈 에테르 상의 소수성 치환체의 평균 치환 수준이 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.02 내지 약 0.15mole인 신체 보호 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 유도체화된 4급화 셀룰로즈 에테르 상의 소수성 치환체의 평균 치환 수준이 무수 글루코즈 단

위 1mole 당 치환체 약 0.01 내지 약 0.1mole인 신체 보호 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 유도체화된 4급화 셀룰로즈 에테르 상의 양이온성 치환체의 평균 치환 수준이 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.005 내지 약 0.7mole인 신체 보호 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 유도체화된 4급화 셀룰로즈 에테르 상의 양이온성 치환체의 평균 치환 수준이 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.01 내지 약 0.5mole인 신체 보호 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 유도체화된 4급화 셀룰로즈 에테르 상의 양이온성 치환체의 평균 치환 수준이 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.02 내지 약 0.35mole인 신체 보호 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 유도체화된 4급화 셀룰로즈 에테르 상의 양이온성 치환체의 평균 치환 수준이 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.025 내지 약 0.2mole인 신체 보호 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 하이드록시에틸 셀룰로즈가 약 500 내지 약 2000개의 무수 글루코즈 반복 단위를 갖는 신체 보호 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 하이드록시에틸 셀룰로즈가 무수 글루코즈 단위 1mole 당 약 1.8 내지 약 2.4인 하이드록시에틸 그룹의 평균 mole 수를 갖는 신체 보호 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 하이드록시에틸 셀룰로즈가 무수 글루코즈 단위 1mole 당 약 2.0 내지 약 2.2인 하이드록시에틸 그룹의 평균 mole 수를 갖는 신체 보호 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 2중량% 브룩필드(Brookfield) 점도가 2000cps보다 크고, 바람직하게는 3000cps보다 크며, 보다 바람직하게는 4000cps보다 큰 신체 보호 조성물.

청구항 16

신체 보호 조성물과 1개 이상의 유도체화된 4급화 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르(여기서, 4급화 셀룰로즈 에테르는 4000개 보다 적은 무수 글루코즈 반복 단위를 포함하며, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.005 내지 약 0.3mole이고, 질소 %는 약 0.3 내지 약 3.0이며, 단, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 양이온성 치환체의 평균 치환 수준 미만이다)를 혼합함을 포함하는, 수반되는 섬유화(stringiness)의 증가 및 확산성(spreadability)의 감소가 없는, 계면활성제의 배합물을 포함하는 신체 보호 조성물의 점도 증가 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 신체 보호 제품(personal care product)의 레올로지 변형에 적합한 4급화 셀룰로즈 에테르에 관한 것이다.

배경기술

<2> 일반적으로, 레올로지 개질제는 조성물의 레올로지 특성(점도, 유속, 시간에 따른 또는 증가되는 온도에 대한 점도의 안정성 및 입자를 혼탁시키는 조성물의 능력을 포함함)을 조절하는데 사용된다. 신체 보호 제품의 경우, 제형의 레올로지는 제품의 소비자 인지에 상당한 영향을 줄 수 있다. 공지된 중합체성 증점제는 종종 불량한 증점화 효율 또는 불량한 계면활성제 적합성을 나타내며, 결합 증점제는, 이를 결점으로는 곤란을 겪지 않지만, 감소된 확산성(spreadability), 증가된 온도에서 불량한 점도 유지 및 비누 거품/발포의 감소와 같은 바람직하지 못한 특성을 나타낸다.

<3> 따라서, 현재 공지된 시스템의 통상적인 단점을 제거하면서, 신체 보호 제품을 위한 증점화 조성물에 효율적인 새로운 레올로지 개질제에 대한 요구가 계속적으로 존재한다. 더우기, 감각적 지각이 신체 보호 제품의 차별화에서 중요하기 때문에, 레올로지 개질제가 이러한 제품의 감촉을 유지하거나 심지어 개선하는 것이 중요하다.

발명의 요지

<5> 하나의 양태에서, 본 발명은 암모늄 라우레쓰 설페이트, 암모늄 라우릴 설페이트, 나트륨 라우레쓰 설페이트, 나트륨 라우릴 설페이트, 테실글루코시드 및 코카미도프로필 베타인 중 2개 이상 및

<6> 1개 이상의 유도체화된 4급화 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르(여기서, 4급화 셀룰로즈 에테르는 4000개 보다 적은 무수 글루코즈 반복 단위를 포함하며, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.005 내지 약 0.3mole이고, 질소 %는 약 0.3 내지 약 3.0이며, 단, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 양이온성 치환체의 평균 치환 수준 미만이다)를 포함하는, 계면활성제의 배합물을 포함하는 신체 보호 조성물을 제공한다.

<7> 다른 양태에서, 본 발명은 신체 보호 조성물과 1개 이상의 유도체화된 4급화 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르(여기서, 4급화 셀룰로즈 에테르는 4000개 보다 적은 무수 글루코즈 반복 단위를 포함하며, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.005 내지 약 0.3mole이고, 질소 %는 약 0.3 내지 약 3.0이며, 단, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 양이온성 치환체의 평균 치환 수준 미만이다)를 혼합함을 포함하는, 수반되는 섬유화(stringiness)의 증가 및 확산성의 감소가 없는, 계면활성제의 배합물을 포함하는 신체 보호 조성물의 점도 증가 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

<8> 하나의 양태에서, 본 발명은 암모늄 라우레쓰 설페이트, 암모늄 라우릴 설페이트, 나트륨 라우레쓰 설페이트, 나트륨 라우릴 설페이트, 테실글루코시드 및 코카미도프로필 베타인 중 2개 이상 및 1개 이상의 유도체화된 4급화 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르(여기서, 4급화 셀룰로즈 에테르는 4000개 보다 적은 무수 글루코즈 반복 단위를 포함하며, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.005 내지 약 0.3mole이고, 질소 %는 약 0.3 내지 약 3.0이며, 단, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 양이온성 치환체의 평균 치환 수준 미만이다)를 포함하는, 계면활성제의 배합물을 포함하는 신체 보호 조성물을 제공한다.

<9> 다른 양태에서, 본 발명은 신체 보호 조성물과 1개 이상의 유도체화된 4급화 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르(여기서, 4급화 셀룰로즈 에테르는 4000개 보다 적은 무수 글루코즈 반복 단위를 포함하며, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.005 내지 약 0.3mole이고, 질소 %는 약 0.3 내지 약 3.0이며, 단, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 양이온성 치환체의 평균 치환 수준 미만이다)를 혼합함을 포함하는, 수반되는 섬유화의 증가 및 확산성(spreadability)의 감소가 없는, 계면활성제의 배합물을 포함하는 신체 보호 조성물의 점도 증가 방법을 제공한다.

<10> "4급화 셀룰로즈 에테르"는 4급 암모늄 그룹을 함유하는 셀룰로즈 에테르 유도체를 의미한다. 일반적으로, 셀룰로즈 에테르 성분은 특정 에테르에 의해 유도체화된 무수 글루코즈 반복 단위를 포함한다. 예를 들면, 용어 "M.S.(하이드록시에틸)"은 무수 글루코즈 단위 1mole 당 에테르 결합에 의해 결합된 하이드록시에틸 그룹의 평균 mole 수를 나타낸다. 바람직하게는, 본 발명의 4급화 셀룰로즈 에테르를 제조하는데 사용되는 셀룰로즈 에테르는 M.S.(하이드록시에틸)이 1.0 내지 3.5이고, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.5이며, 보다 바람직하게는 1.8 내지 2.4이고, 가장 바람직하게는 약 2.0 내지 약 2.2이다. 하나의 양태에서, 본 발명의 4급화 셀룰로즈 에테르는 질소 %(%N - 무수 글루코즈 반복 단위당 질소의 평균 중량%)가 약 0.3 내지 약 3.0이다.

<11> 본 발명의 4급화 셀룰로즈 에테르를 제조하는데 사용되는 셀룰로즈 에테르는 일반적으로 250개 이상의 무수 글루코즈 반복 단위, 바람직하게는 약 350개 이상의 무수 글루코즈 반복 단위를 갖는다. 다른 양태에서, 셀룰로즈 에테르는 4000개 보다 적은 무수 글루코즈 반복 단위, 바람직하게는 3750개 보다 적은, 바람직하게는 3500개

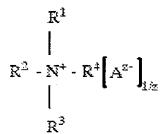
보다 적은, 바람직하게는 3250개 보다 적은, 바람직하게는 3000개 보다 적은, 바람직하게는 2500개 보다 적은, 보다 바람직하게는 2000개 보다 적은 무수 글루코즈 반복 단위를 갖는다. 이러한 셀룰로즈 에테르는 용이하게 시판되고 있다. 또한, 이러한 셀룰로즈 에테르는 당해 분야의 숙련가에게 공지된 방법에 의해 셀룰로즈로부터 제조될 수 있다.

<12> 통상적인 셀룰로즈 에테르는, 예를 들면, 하이드록시에틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필 메틸 셀룰로즈, 하이드록시에틸 메틸 셀룰로즈 또는 하이드록시에틸 카복시메틸 셀룰로즈를 포함한다. 바람직한 셀룰로즈 에테르는 하이드록시에틸 셀룰로즈 및 하이드록시프로필 셀룰로즈를 포함한다. 4급화 셀룰로즈 에테르를 제조하는데 적합한 가장 바람직한 셀룰로즈 에테르는 하이드록시에틸 그룹을 포함한다.

<13> 상기 셀룰로즈 에테르는 소수성 치환체 및 양이온성 질소-함유 치환체에 의해 유도체화되어 본 발명의 4급화 셀룰로즈 에테르를 형성한다.

<14> 하나의 양태에서, 소수성 치환체는 하기 화학식 I을 갖는다:

화학식 I



<15>

<16> 상기 화학식 I에서,

<17> R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 메틸 또는 에틸이며,

<18> R^3 은 $-CH_2-CHOH-CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-$ 이고,

<19>

R^4 는 탄소수가 8개 이상, 바람직하게는 탄소수가 8 내지 30개, 바람직하게는 탄소수가 10 내지 30개, 보다 바람직하게는 탄소수가 12 내지 24개, 가장 바람직하게는 탄소수가 12 내지 18개인 알킬, 알킬아릴 또는 아릴알킬 그룹이며,

<20>

A^{z^-} 는 음이온이고,

<21>

z 는 1, 2 또는 3이다.

<22>

하나의 양태에서, 소수성 치환체는 글리시딜 에테르(예: 노닐페닐 글리시딜 에테르 또는 도데실페닐 글리시딜 에테르) 또는 알파-올레핀 에폭시드(예: 1,2-에폭시드 헥사데칸 및 이들의 각각의 클로로히드린) 또는 알킬 할라이드(예: 도데실 브로마이드) 및 이들의 혼합물로부터 유도된다. 바람직하게는, R^1 및 R^2 는 모두 메틸이다. 바람직하게는, R^3 은 $-CH_2-CHOH-CH_2-$ 이다. 바람직하게는, R^4 는 $-C_nH_{(2n+1)}$ (여기서, n 은 8 내지 30, 보다 바람직하게는 12이다)이다. 가장 바람직한 지방족 R^4 는 도데실 그룹이고, 가장 바람직하게는 직쇄이다. 바람직하게는, A^{z^-} 는 포스페이트, 니트레이트, 설페이트 또는 할라이드이며, 가장 바람직하게는 클로라이드이다. 바람직하게는, z 는 1 또는 2이며, 가장 바람직하게는 1이다. 바람직하게는, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.005 내지 약 0.3mole, 보다 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.2mole이며, 보다 바람직하게는 약 0.02 내지 약 0.15mole 또는 약 0.01 내지 약 0.1mole이다. 이러한 소수성 치환체를 포함하기 위해 셀룰로즈 에테르를 유도체화시키는 방법이 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다(참조: 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허 제4,228,277호, 제4,663,159호 및 제4,845,175호).

<23>

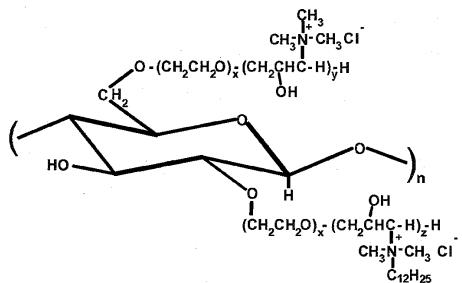
양이온성 질소 함유 치환체는 기본적으로 상기 화학식 I을 갖되, 단, R^4 는 이제 소수성 그룹 대신에 메틸 또는 에틸이다. 하나의 양태에서, 양이온성 치환체의 평균 치환 수준은 무수 글루코즈 단위 1mole 당 치환체 약 0.005 내지 약 0.7mole, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.5mole, 보다 바람직하게는 약 0.02 내지 약 0.35mole이며, 가장 바람직하게는 약 0.025 내지 약 0.2mole이다. 이러한 양이온성 치환체를 함유하기 위하여 셀룰로즈 에테르를 유도체화시키는 방법이 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다(참조: 미국 특허 제4,663,159호).

<24> 하나의 양태에서, 4급화 셀룰로즈 에테르는 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르이다. 바람직하게는 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르는 2중량% 브룩필드(Brookfield) 점도가 500cps보다 크고, 보다 바람직하게는 1000cps보다 크며, 보다 바람직하게는 2000cps보다 크고, 보다 바람직하게는 3000cps보다 크며, 가장 바람직하게는 4000cps보다 크다. 바람직하게는, 이러한 유도체화된 4급화 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르는 4000개 보다 적은 무수 글루코스 반복 단위를 포함하며, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 무수 글루코스 단위 1mole 당 치환체 약 0.005 내지 약 0.3mole이고, 질소 %는 약 0.3 내지 약 3.0이며, 단, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 양이온 치환체의 평균 치환 수준 미만이다.

<25> 이러한 4급화 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르는 비교적 고분자량이다. 보다 고분자량의 셀룰로즈 에테르가 섬유화되기 쉽다고 당해 분야에 잘 알려져 있다.

<26> 바람직한 양태에서, 4급화 셀룰로즈 에테르는 하기 화학식 II를 갖는다:

화학식 II



<27>

<28> 상기 화학식 II에서,

<29>

n은 약 500 내지 약 2000이며,

<30>

x는 소수성 치환 M.S.(하이드록시에틸)이 약 2.1이 되도록 선택되고,

<31>

y 및 z는 4급화 셀룰로즈 에테르의 질소 %가 약 0.05 내지 약 3.5가 되도록 선택된다.

<32>

신체 보호 제품에 사용하기 위한 본 발명의 4급화 셀룰로즈 에테르의 적절한 농도는 제형화되는 특별한 신체 보호 제품 및 원하는 점도를 포함한, 다양한 파라미터에 따라 좌우된다. 그러나, 하기 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 조성물은 이전의 조성물에 비하여, 더 큰 증점화 효율을 제공한다. 바람직하게는, 신체 보호 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 본 발명의 4급화 셀룰로즈 에테르 약 0.02 내지 약 1.0중량%, 보다 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.5중량%인 농도가 사용된다.

<33>

"신체 보호(personal care)"는 사람에게 국소 적용되는 조성물을 의미한다. 신체 보호 조성물의 예로는 스킨 케어 및 향장용 제품(예: 얼굴용 크림, 보습제, 클린저, 로션, 나이트 크림, 선스크린제, 태닝제, 파운데이션, 마스카라, 아이-라이너 및 립스틱 등), 네일 케어 제품(예: 광택제 및 컨디셔너), 치아 보호 제품(예: 치약 및 린스) 및 모발 케어 제품(예: 스타일링 젤 및 헤어스프레이를 포함함)이 포함된다. "신체 보호 활성제"는 신체 보호 조성물에 특정한 성능 특성을 부여하는 성분이다. 신체 보호 활성제의 예로는 용매, 희석제 및 보조제(예: 물, 에틸 알콜, 이소프로필 알콜, 고급 알콜, 글리세린, 프로필렌 글리콜, 소르비톨, 보존제, 계면 활성제, 멘톨, 유칼립투스 오일, 다른 필수 오일, 향 또는 점도 조절제)뿐만 아니라, 비타민, 실리콘 오일, 선스크린이 포함된다. 이러한 신체 보호 제품은 시판중이며, 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다.

<34>

본 명세서에 기술된 4급화 셀룰로즈 에테르는 신체 보호 제품으로 제형화하는 경우에, 저농도에서 높은 증점화 효율 및 증가되는 온도에 따른 점도의 감소를 포함한, 유용한 레올로지 변형 특성을 제공한다. 이들 증합체를 함유하는 제형은 또한 다른 결합 증점제에 비하여, 감소된 섬유화 및 개선된 확산성을 나타낸다. 4급화 셀룰로즈 에테르는 또한 개선된 스킨 및 모발 감각 어필 및 비누 거품 성능(예: 증가된 발포)을 갖는 신체 보호 제품을 제공한다. 개선된 특성은 개선된 유연성, 매끄러움, 실키성, 보습성 및/또는 습윤 및 건조 빛질 특성을 포함한다.

<35>

본 발명의 4급화 셀룰로즈 에테르는 향장학적으로 허용된다, 즉 다른 통상의 신체 보호 성분보다 신체 보호 조성물에서 통상 발견되는 양으로 존재하는 경우에 독성, 자극 또는 불쾌한 냄새가 덜함을 알아야 한다.

<36>

본 발명의 4급화 셀룰로즈 에테르는 상기 기술한 바람직한 중량 범위에서 유리하게 소수성 치환체 및 양이온성

치환체를 모두 포함한다. 소수성 치환체 및 양이온성 치환체는 공지된 방법으로 특정 순서로 또는 동시에 셀룰로즈 에테르와 반응할 수 있다. 바람직하게는, 반응은 셀룰로즈 에테르와 소수성 치환체 및 양이온성 치환체 사이의 몰 비를 원하는 치환 수준으로 채택하면서, 미국 특허 제5,407,919호 또는 제WO 2005/000903호에 기술된 바와 같이 수행한다. 바람직하게는, 소수성 치환체 및 셀룰로즈 에테르의 무수 글루코즈 단위의 몰 비는 0.002 내지 0.4, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.2이다. 바람직하게는, 양이온성 치환체 및 셀룰로즈 에테르의 무수 글루코즈 단위의 몰 비는 0.05 내지 2.0, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.7이다.

<37> 본 발명의 조성물 및 방법에 사용되는 4급화 셀룰로즈 에테르, 유도체화된 4급화 하이드록시에틸 셀룰로즈 에테르(여기서, 4급화 셀룰로즈 에테르는 4000개 보다 적은 무수 글루코즈 반복 단위를 포함하며, 소수성 치환체의 평균 치환 수준은 양이온성 치환체의 평균 치환 수준 미만이다)는 시판중인 4급화 셀룰로즈 에테르와는 상이한 구조를 가짐을 알아야 한다. 예를 들면, SOFTCAT™ 폴리쿼터늄-67(제조원: Amerchol Corporation)은 4000개 보다 많은 무수 글루코즈 반복 단위를 갖는다. 이러한 4급화 셀룰로즈 에테르는 컨디셔너로서 과거에 상당히 성공적으로 신체 보호 제품에 사용되어 왔으나, 레올로지 변형 특성을 나타내지는 않았다.

<38> 미국 특허 제6,673,124호에 기술된 양이온성 결합 중합체, 특히 4급화 라우릴하이드록시에틸셀룰로즈(상표명 QUATRISOFT LM200으로 Amerchol Corporation에서 시판중)는 4000개 보다 적은 무수 글루코즈 반복 단위를 갖는 4급화 셀룰로즈 에테르이지만, 소수성 치환체의 평균 치환 수준이 양이온성 치환체의 평균 치환 수준과 같거나 이보다 더 크다. 첨부된 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 레올로지 변형 특성을 이 중합체에서 또한 관찰되지 않았다.

<39> 본 발명에 사용되는 4급화 셀룰로즈 에테르는 통상 수용성이다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "수용성"은 1g 이상, 바람직하게는 2g 이상의 셀룰로즈 에테르 유도체가 25°C 및 1기압에서 종류수 100g에 가용성임을 의미한다. 수용해도 정도는 셀룰로즈 에테르에 대한 에테르 치환 정도를 조절하고, 소수성 치환체 및 양이온성 치환체의 치환 수준을 조절함으로써 변화시킬 수 있다. 셀룰로즈 에테르의 수용해도를 변화시키는 기술은 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다.

<40> 하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위하여 제시한 것이고, 이를 제한하는 것으로 해석해서는 안된다. 모든 %, 부 및 비는 달리 언급이 없는 한, 중량 기준이다.

실시예

<41> 실시예 1

<42> 본 발명의 4급화 셀룰로즈 에테르는 표 1에 제시된 다음 성분들의 혼합 결과이다.

표 1

	배치 1	배치 2	배치 3 (비교)	배치 4	배치 5 (비교)	배치 6	배치 7
HEC 1	60	--	--	--	--	--	--
HEC 2	--	80	40	--	300	40 *	80
HEC 3	--	--	--	60	--	--	--
아세톤	360	480	240	--	--	--	460
6% 수성 이소프로필 알콜 (IPA)	--	--	--	--	1805	--	--
10% 수성 IPA	--	--	--	--	--	241	--
12% 수성 IPA	--	--	--	360	--	--	--
25 중량 % 수용액 수산화 나트륨 (NaOH) (건조 중량으로 계산)	4.9	9.25	5.2	2.85	27	2.45	7.2
QUAB 342	28	60	35	10	150	10	40
QUAB 151	3.0	15	0	12	0	5	4

<43>

<44> * 배치 5가 HEC 대신에 사용됨.

<45> 상기 약어는 다음과 같이 정의된다:

<46> HEC-1: 점도가 약 200cps(mPa · s)이고, 약 500개의 무수 글루코즈 반복 단위를 가지며, M.S.(하이드록시에틸)로 표시되는 무수 글루코즈 단위 1mole 당 하이드록시에틸 그룹의 평균 mole 수가 약 2.2인 하이드록시에틸 셀룰로즈. 하기 하이드록시에틸 셀룰로즈의 분자량은 브룩필드 LVT 점도계를 사용하여 25°C에서 5중량% 수용액으로서 측정된 점도로서 제시된다. 이러한 하이드록시에틸 셀룰로즈는 CELLOSIZE™ QP-3L 하이드록시에틸 셀룰로즈(HEC)로 시판중이다(제조원: The Dow Chemical Company).

<47> HEC-2: 점도가 약 500cps(mPas)이고, 약 1500개의 무수 글루코즈 반복 단위를 가지며, M.S.(하이드록시에틸)로 표시되는 무수 글루코즈 단위 1mole 당 하이드록시에틸 그룹의 평균 mole 수가 약 2.0인 하이드록시에틸 셀룰로즈. 하기 하이드록시에틸 셀룰로즈의 분자량은 브룩필드 LVT 점도계를 사용하여 25°C에서 2중량% 수용액으로서 측정된 점도로서 제시된다. 이러한 하이드록시에틸 셀룰로즈는 CELLOSIZE™ QP-300 하이드록시에틸 셀룰로즈(HEC)로 시판중이다(제조원: The Dow Chemical Company).

<48> HEC-3: 점도가 약 5000cps(mPas)이고, 약 2000개의 무수 글루코즈 반복 단위를 가지며, M.S.(하이드록시에틸)로 표시되는 무수 글루코즈 단위 1mole 당 하이드록시에틸 그룹의 평균 mole 수가 약 2.0인 하이드록시에틸 셀룰로즈. 하기 하이드록시에틸 셀룰로즈의 분자량은 브룩필드 LVT 점도계를 사용하여 25°C에서 2중량% 수용액으로서 측정된 점도로서 제시된다. 이러한 하이드록시에틸 셀룰로즈는 CELLOSIZE™ QP-4400 하이드록시에틸 셀룰로즈(HEC)로 시판중이다(제조원: The Dow Chemical Company).

<49> 양이온성 치환체: QUAB™ 151로 시판(제조원: Degussa Corporation)중인, 2,3-에폭시프로필트리메틸 암모늄 클로라이드의 70중량% 수용액. 이는 셀룰로즈 에테르에 양이온성 잔기를 제공한다.

<50> 소수성 치환체: QUAB™ 342로 시판(제조원: Degussa Corporation)중인, 3-클로로-2-하이드록시프로필도데실디메틸 암모늄 클로라이드의 40중량% 수용액. 이는 셀룰로즈 에테르에 1개의 소수성 잔기 및 1개의 양이온성 잔기를 제공한다.

<51> 교반기, 냉각기, 부가 펀넬 및 질소 공급이 장착된 반응 용기에 HEC(제시된 바와 같음) 및 아세톤 또는 IPA를 충전한다. 시스템은 질소로 펴징시킨다. 수산하나트륨 수용액(배치 1의 경우, 4.9g건조/0.12mol)을 시린지를 통해 적가한다. 주위 온도에서 30분 동안 교반한 후에, QUAB 342를 적가한다. 그 다음에, QUAB 151를 적가한다. 슬러리를 30분 동안 55°C로 가열한다. 3시간 동안 유지시킨 후에, 슬러리를 40°C 미만으로 냉각시키고, 아세트산 2.7g으로 중화시킨다. 슬러리를 옮기고, 80중량% 아세톤과 20중량% 물의 혼합물로 3회, 90중량% 이소프로필 알콜과 10중량% 물의 혼합물로 1회 및 소량의 글리옥살 및 아세트산을 함유하는 아세톤으로 1회 세척한다. 약 30 내지 35°C에서 진공 오븐에서 건조시킨 후에, 생성물을 30-메쉬 체 스크린을 통해 통과시키고, 분석한다.

<52> 실시예 2

<53> 실질적으로 실시예 1의 방법을 따라, 표 1에 제시된 배치를 제조하여, 특성화한다. 결과는 표 2에 제시되어 있다.

표 2

배치	% N	소수성 치환	양이온성 분포 QUAB 151	총 양이온성 치환	점도 (%)
1	0.83	0.12	0.05	0.17	7400 (5)
2	1.09	0.07	0.15	0.22	360 (2)
3 (비교)	0.42	0.09	0	0.09	2300 (2)
4	1.02	0.02	0.18	0.20	5100 (2)
5 (비교)	0.21	0.04	0	0.04	590 (2)
6	1.00	0.06	0.14	0.20	685 (2)
7	0.47	0.04	0.05	0.09	240 (2)

<54>

<55> 배치 1 내지 7은 상기 화학식 II로 나타낼 수 있으며, 이때 n은 약 500 내지 2000이고, x는 하이드록시에틸 치환 M.S.가 약 2.0 내지 2.4가 되도록 선택하며, y 및 z는 표 2에 제시된 배치의 질소 % 수준 및 소수성 치환(HS)을 갖도록 선택한다. 질소 함량, %N: 무수 글루코즈 반복 단위당 질소의 평균 중량%는 자동 부히 켈달 종류 유닛(Buchi Kjeldahl distillation unit)을 사용하고, 자동화 티트리미터(titrimeter)에 의해 적정하여 분석적으로 측정한다. 무수 글루코즈 단위 1mole 당 소수성 치환체의 평균 mole 수는 소수성 치환(HS)으로 표시된다. HS는 핵자기 공명(1H-NMR, 400MHz, 실온에서 표준으로서 나트륨 트리메틸실릴 프로피오네이트 및 용매로서 듀테륨 옥사이드)을 사용하여 측정한다. 무수 글루코즈 단위 1mole 당 양이온성 치환체의 평균 mole 수는 양이온성 치환(CS)으로 표시되며, 핵자기 공명(1H-NMR, 400 MHz, 실온에서 표준으로서 나트륨 트리메틸실릴 프로피오네이트 및 용매로서 듀테륨 옥사이드)을 사용하고/하거나, 총 질소 함량과 HS로 인한 질소 함량간의 차를 계산하여 측정한다. 예를 들면, HS는 단지 QUAB 342만을 사용하는 예 및 QUAB 342와 QUAB 151을 모두 사용하는 다른 경우에 대해 %N로 측정하며, 실시예는 먼저 %N 혼입 및 HS를 측정하기 위하여 QUAB 342 만으로 수행한 다음, 실시예는 QUAB 342와 QUAB 151을 모두 사용하여 수행한다. QUAB 151로부터의 %N 및 CS는 전체 질소로부터의 참조 수행으로부터 QUAB 342로 인한 %N를 빼서 계산한다. 점도 2 또는 5%: 25°C에서 2 또는 5중량% 수용액의 점도는 30rpm(revolutions per minute) 및 스팬들 2, 3 또는 4에서 브룩필드 LTV 점도계를 사용하여 측정한다. 달리 제시되지 않는 한, 점도는 센티포이즈(cPs)로 제시된다.

<56>

실시예 3

<57>

본 발명의 신체 보호 조성물은 표 3에 인용된 성분들을 갖는, 실시예 1로부터의 4급화 셀룰로즈 에테르를 포함한다.

표 3

	배치 A	배치 B	배치 D
알루미늄 라우레쓰 철페이트 (ALS) (28% 활성)	20.9%	20.9%	20.9%
나트륨 라우레쓰 철페이트, 2 몰 에톡실레이트 (ES-2) (26% 활성)	10.1%	10.1%	10.1%
코카미도프로필 베타민 (CAPB) (35% 활성)	6.7%	6.7%	6.7%
염	0.5%	0.5%	0.5%
배치 1	0.2%	--	--
배치 2	--	0.2%	--
배치 6	--	--	0.2%
물	잔량	잔량	잔량

<58>

실시예 4

<59>

비교용 신체 보호 조성물은 표 4에 인용된 성분들을 갖는다.

표 4

	배치 C (비교)	배치 E (비교)
알루미늄 라우레쓰 셀페이트 (ALS) (28% 활성)	20.9%	20.9%
나트륨 라우레쓰 셀페이트, 2 몰 에톡실레이트 (ES-2) (26% 활성)	10.1%	10.1%
코카미도프로필 베타민 (CAPB) (35% 활성)	6.7%	6.7%
염	0.5%	0.5%
GLUCAMATE™ DOE-120 PEG-120 메틸 글루코스 디올레이트 (Noveon)	--	1%
배치 3 (비교)	0.2%	--
물	잔량	잔량

<61>

실시예 5

<63>

신체 보호 조성물은 실질적으로 실시예 3 및 4의 방법에 따라 제조하며, 제시된 바와 같이 시험한다.

<64>

모든 점도 측정은 22°C에서 브룩필드 LVT 점도계를 사용하여 수행한다. 결과는 표 5에 요약되어 있다.

표 5

	HS	N%	점도 (cps)
배치 A	0.12	0.83	55,000
배치 B	0.07	1	55,000
배치 C (비교)	0.086	0.42	100,000
배치 D	0.04	0.94	12,800
배치 E (비교)	--	--	7,000

<65>

상기 표의 데이터로부터, 소수성적으로 개질된 양이온성 HEC는 심지어 5배 더 많은 DOE-120이 사용되는 경우에도, DOE-120 물질보다 훨씬 양호한 증점화 효율을 제공함을 확실히 알 수 있다.

<66>

바디 세척 패널 연구를 10명의 패널리스트를 사용하여 수행한다. 각 범위에 대해 특정 제형이 바람직한 패널리스트 %가 표 6에 제시되어 있다.

표 6

	배치 A	배치 E (비교)
거품 용적	70	30
거품 감촉	70	30
습윤 감촉	80	20
건조 감촉	100	0

<67>

데이터는 본 발명의 신체 보호 조성물이 상당히 보다 양호한 피부 감촉 특성을 제공함을 나타내고 있다.

<68>

실시예 6

<69>

신체 보호 조성물은 실질적으로 상기 기술된 방법에 따라 제조하며, 표 7에 제시된 성분들을 갖는다.

표 7

	배치 F	배치 G (비교)
나트륨 라우레쓰 설레이트, 2 몰 에톡실레이트(ES-2) (26% 활성)	42.3%	42.3%
코카미도프로필 베타민(CAPB)(35% 활성)	11.4%	11.4%
배치 1	0.2%	--
GLUCAMATE™ DOE-120 PEG-120 메틸 글루코스 디올레이트(Novcon)	--	1%
물	잔량	잔량

<72>

<73> 모든 점도는 0.5second^{-1} 의 전단 속도에서 쿠에트 기하(Couette geometry)를 갖는 CA 기기 레오미터에 의해 측정한다. 데이터는 표 8에 요약되어 있다.

표 8

온도 ($^{\circ}\text{C}$)	배치 F	배치 G (비교)
25	38000	30000
30	22000	12000
35	11000	4800
40	5500	1100

<74>

<75> 데이터는 소수성적으로 개질된 양이온성 HEC 함유 제형이 40°C 와 같은 보다 고온에서 DOE-120 함유 제형보다 훨씬 양호하게 점도를 유지할 수 있음을 나타내고 있다.

<76>

제형은 패널 연구에 의해 제품 미관에 대해 시험한다. 4명의 패널리스트에게 1 내지 5 등급(5가 최상임)으로 이들 두 제형에 대한 제품의 미적 스코어를 제공하도록 요청한다. 확산의 용이성 및 섬유화와 같은 특성은 제품 미적 평가의 일부이다. 배치 F에 대한 평균 스코어는 4인 반면에, 비교용 배치 G에 대한 평균 스코어는 2이며, 배치 F는 특히 확산의 용이성에 있어서 확실한 이점을 나타낸다.

<77>

실시예 7

<78>

본 발명의 신체 보호 조성물(산화 염료 조성물)은 표 9에 인용된 성분들을 갖는다.

표 9

		배치 H (대조)	배치 I (비교)	배치 J (비교)	배치 K
산화 염료 전구체 (g)	탈이온수	47.34	27.34	37.34	27.34
	EMULGEN BL-309 Deceth-3	9.00	9.00	9.00	9.00
	JEECOL O 올레일 알콜	6.00	6.00	6.00	6.00
	EMERSOL 213 올레산	3.00	3.00	3.00	3.00
	PLANTAREN 1200 알킬 폴리글루코사이드	6.90	6.90	6.90	6.90
	에탄올(100%)	6.50	6.50	6.50	6.50
	EGMBE 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르	10.00	10.00	10.00	10.00
	GLUCAMATE LT (2% 수용액)	--	10.00	--	--
	QUATRISOFT LM- 200(2% 수용액)	--	--	10.00	--
	실시 예 1의 배치 7 (2% 수용액)	--	--	--	10.00
	암보니아 (20% 수용액)	10.00	10.00	10.00	10.00
	RODOL RS TECH -3 디하이드록시벤젠	0.40	0.40	0.40	0.40
	RODOL EG 3 아미노페놀	0.07	0.07	0.07	0.07
	RODOL 24 DAPE 1, (베타-하이드록시에톡시) - 2,4 디아미노벤젠 디클로로하이드레이트	0.01	0.01	0.01	0.01
	RODOL MRP 1,3 - 디하이드록시-2- 메틸벤젠	0.15	0.15	0.15	0.15
	RODOL D p- 페닐렌디아민	0.63	0.63	0.63	0.63
산화 발색제 (g)	파산화수소 (6% 수용액)	100	100	100	100

<79>

<80> "Deceth-3"은 화학식 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (여기서, n은 3의 평균값을 갖는다)에 따르는 데실 알콜의 폴리에틸렌 글리콜 에테르이다(제조원: Sidobre Sinnova). 산화 염료 조성물은 산화 염료 전구체에 산화 발색제를 가하고, 강력하게 교반하여 제조한다.

<81>

생성된 염색 조성물의 점도는 25°C에서 10rpm에서 및 스팬들 4번을 사용하여 브룩필드 LVT 점도계로 측정한다. 결과는 본 발명의 중합체(배치 K)가 산화 염료 조성물에서 우수한 증점화 효율을 제공하는 반면에(점도 9600cps), GLUCAMATE LT("LT")는 증점화 이점을 나타내지 않음(대조용 2200cps에 비하여 1400cps)을 설명하고 있다. QUATRISOFT LM-200("LM-200")은 훨씬 덜 효율적이다(6200cps). 효율적인 증점화는 적용 부위에 착색제 제품을 유지하고, 얼굴 또는 원하는 색 영역 밖으로 이것이 흐르는 것을 방지하기 때문에, 산화 염료 조성물의 필수 속성이다.

<82> 실시예 8

<83> 본 발명의 신체 보호 조성물(산화 염료 조성물)은 표 10에 인용된 성분들을 갖는다.

표 10

	배치 L (중량%)	배치 M (중량%) (비교)
알루미늄 라우레쓰 살페이트 (ALS)	20.9	20.9
SLES-2 나트륨 라우레쓰 살페이트	10.1	10.1
코카미도프로필 베타민 (CAPB)	6.7	6.7
NaCl 용액	2.5	2.5
GLYDANT DMDM 하이단토인	0.4	0.4
배치 2	20	0
QP-100M 하이드록시에틸 셀룰로스 중합체	0	20
물	39.4	39.4
제형 점도 (cp)	74370	80120
섬유화	1	2

<84>

<85> QP-100M은 5000개 이상의 무수 글루코즈 단위를 함유하는 시판중인 하이드록시에틸 셀룰로스 중합체이다. QP-100MH의 점도는 통상 1% 용액의 경우 약 5,500cps이다. %N은 1이다. 소수성 치환 수준은 0.04이다.

<86>

성취된 점도는 유사하지만, 본 발명의 배치는 덜한 섬유화를 나타낸다. 각 제형의 상대적 섬유화는 1 내지 5의 등급으로 평가하며, 5가 가장 실처럼 늘어나고, 1은 가장 적게 실처럼 늘어나는 것이다.

<87>

본 발명은 본 명세서에 특별히 기술되고 예시된 양태로 한정되는 것이 아님을 이해해야 한다. 본 발명의 다양한 변형은 당해 분야의 숙련가에게 명확할 것이다. 이러한 변화 및 변형은 첨부된 청구의 범위를 벗어남이 없이 수행할 수 있다.

<88>

더우기, 각각 인용된 범위는 본 명세서에 포함된 특정 숫자뿐만 아니라, 모든 범위의 조합 및 부조합을 포함한다. 또한, 본 문헌에 인용되거나 기술된 각각의 특허, 특허출원 및 문헌의 기술은 본 명세서에 참조로 인용된 것이다.