



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0126894
(43) 공개일자 2015년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)	(71) 출원인
<i>A61K 8/81</i> (2006.01) <i>A61K 8/04</i> (2006.01)	루브리콜 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
<i>A61K 8/72</i> (2006.01) <i>A61Q 5/02</i> (2006.01)	미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)
<i>A61Q 5/12</i> (2006.01) <i>C11D 1/02</i> (2006.01)	
<i>C11D 3/00</i> (2006.01) <i>C11D 3/37</i> (2006.01)	
(52) CPC특허분류	(72) 발명자
<i>A61K 8/8182</i> (2013.01)	피구라, 브라이언 디.
<i>A61K 8/046</i> (2013.01)	미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911
(21) 출원번호 10-2015-7027314	양, 웨이-예
(22) 출원일자(국제) 2014년03월06일	미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911
심사청구일자 없음	차리, 크리쉬난
(85) 번역문제출일자 2015년10월02일	미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/020982	
(87) 국제공개번호 WO 2014/138327	
국제공개일자 2014년09월12일	
(30) 우선권주장	(74) 대리인
61/774,868 2013년03월08일 미국(US)	특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 76 항

(54) 발명의 명칭 **비이온성의 양친매성 폴리머의 사용을 통한 클렌징 조성물의 개선된 발포 성능**

(57) 요 약

본 발명은 하나 이상의 음이온성 계면활성제를 포함하는 계면활성제 함유 조성물과 관련하여 발포 및/또는 항복 치 특성을 개선시키기 위한 방법에 관한 것이고, 이러한 방법은 양쪽성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 이들 중 둘 이상의 조합물로부터 선택된 임의의 계면활성제와 조합된 하나 이상의 음이온성 세척용 계면활성제와 유효량의 하나 이상의 비이온성의 양친매성 폴리머를 조합함을 포함한다. 하나 이상의 비이온성의 양친매성 폴리머는 하나 이상의 친수성 모노머 및 하나 이상의 소수성 모노머를 포함하는 자유 라디칼 중합가능한 모노머 조성물로부터 제조되고, 상기 친수성 모노머는 N-비닐 락탐으로부터 선택되고, 상기 소수성 모노머는 C₁-C₂₂ 카복실산의 비닐 에스테르 또는 C₉-C₂₂ 알킬 (메트)아크릴레이트, 화합성 모노머, 반소수성 모노머, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 모노머, 및 임의의 가교 모노머로부터 선택된다.

(52) CPC특허분류

A61K 8/72 (2013.01)
A61Q 5/02 (2013.01)
A61Q 5/12 (2013.01)
C11D 1/02 (2013.01)
C11D 3/0094 (2013.01)
C11D 3/3746 (2013.01)
A61K 2800/54 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 음이온성 계면활성제를 하나 이상의 비이온성의 양친매성 폴리머와 조합함을 포함하는, 계면활성제 함유 조성물의 포말 특성을 개선시키기 위한 방법으로서, 상기 비이온성의 양친매성 폴리머가

- a) 약 55 내지 약 95 wt.%, 또 다른 양태에서 약 60 내지 약 90 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 65 내지 약 85 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 70 내지 약 80 wt.%의 하나 이상의 비닐 아미드 모노머(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함);
- b) 약 5 내지 약 45 wt.%, 또 다른 양태에서 약 10 내지 약 40 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 15 내지 약 35 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 20 내지 약 30 wt.%의 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티(moietiy)를 함유하는 지방족 카복실산의 하나 이상의 비닐 에스테르(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함);
- c) 약 0 내지 약 1 wt.%, 또 다른 양태에서 약 0.01 내지 약 0.75 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 0.5 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.15 내지 약 0.3 wt.%의 둘 이상의 중합가능한 에틸렌성 불포화 모이어티를 함유하는 하나 이상의 다가불포화 가교 모노머(폴리머의 총 건조 중량을 기준으로 함);
- d) 약 0 내지 약 10 wt.%, 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 5 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 0.5 내지 약 3 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.75 내지 약 1 wt.%의 하나 이상의 C_1-C_{22} 알킬 (메트)아크릴레이트(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함);
- e) 약 0 내지 약 10 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.5, 1, 2, 또는 3 내지 약 5 wt.%의 알콕실화된 희합성 모노머(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함);
- f) 약 0 내지 약 10 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.5, 1, 2, 또는 3 내지 약 5 wt.%의 알콕실화된 반소수성 모노머(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함); 및
- g) 약 0 또는 0.5, 1, 2 또는 3 내지 약 5 wt.%의 비닐 아세테이트가 아닌 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 하나 이상의 비닐 에스테르(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함)를 포함하는 자유 라디칼 중합가능한 모노머로부터 제조되는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 모노머 조성물이

- h) 하나 이상의 C_1-C_5 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트;

i) (메트)아크릴아미드, $N-(C_1-C_5)$ 알킬 (메트)아크릴아미드, N,N -디(C_1-C_5)알킬 (메트)아크릴아미드, $N-(C_1-C_5)$ 알킬아미노(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드 또는 N,N -디(C_1-C_5)알킬아미노(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드로부터 선택된, 하나 이상의 (메트)아크릴아미드;

- j) 하나 이상의 알파-올레핀성 모노머; 및

이들의 혼합물로부터 선택된, 약 0.01 내지 약 15 wt.%의 하나 이상의 공중합가능한 모노머를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 하나 이상의 비닐 아미드가 N -비닐포름아미드, N -메틸- N -비닐포름아미드, N -(하이드록시메틸)- N -비닐포름아미드, N -비닐아세트아미드, N -비닐메틸아세트아미드, N -(하이드록시메틸)- N -비닐아세트아미드, 및 이들의 혼합물로부터 선택되고; 상기 N -비닐 락탐이 N -비닐-2-피롤리디논, N -(1-메틸 비닐)피롤리디논, N -비닐-2-피페리돈, N -비닐-2-카프로락탐, N -비닐-5-메틸 피롤리디논, N -비닐-3,3-디메틸 피롤리디논, N -비닐-5-에틸 피롤리디논 및 N -비닐-6-메틸 피페리돈, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 하나 이상의 비닐 에스테르가 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 발레레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 2-메틸헥사네이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 이소-옥타노에이트, 비닐 노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 베르사테이트, 비닐 라우레이트, 비닐 팔미테이트, 비닐 스테아레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 다가불포화 가교 모노머가 평균 2개의 가교가능한 불포화 작용기, 평균 3개의 가교가능한 불포화 작용기, 및 이들의 혼합물을 지니는 모노머로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 C₁-C₅ 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 모노머가 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 가교 모노머가 트리메틸올프로판의 폴리알릴 에테르, 웬타에리트리톨의 폴리알릴 에테르, 수크로오스의 폴리알릴 에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 8

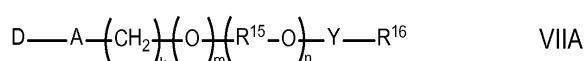
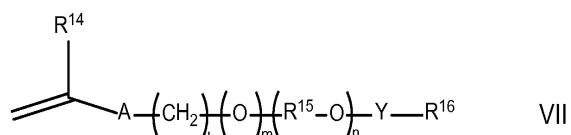
제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 (메트)아크릴레이트가 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2차-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소-부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 테실 (메트)아크릴레이트, 이소테실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회합성 모노머가 (i) 중합가능한 에틸렌성 불포화 말단기 부분, (ii) 폴리옥시알킬렌 중간부 부분, 및 (iii) 7개 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 소수성 말단기 부분을 포함하는 방법.

청구항 10

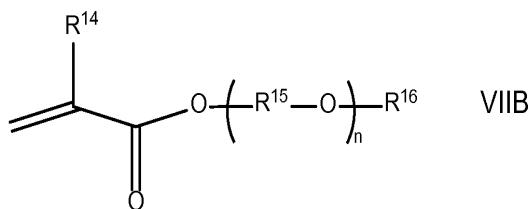
제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회합성 모노머가 하기 화학식 VII 및/또는 VIIA에 의해 표현되는 방법:



상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며; A는 $-\text{CH}_2\text{C}(0)\text{O}-$, $-\text{C}(0)\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC(O)NH}-$, $-\text{C(O)NH}-$, $-\text{Ar-}$ $(\text{CE}_2)_z\text{NHC(O)O}-$, $-\text{Ar-(CE}_2)_z\text{NHC(O)NH}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)-}$, 또는 1개 내지 5개의 탄소 원자를 함유하는 이가 알킬 렌 라디칼이며; Ar은 이가 아릴렌(예를 들어, 페닐렌)이며; E는 H 또는 메틸이며; z는 0 또는 1이며; k는 약 0 내지 약 30 범위의 정수이며, m은 0 또는 1이며, 단 k가 0일 때, m은 0이며, k가 1 내지 약 30 범위일 때, m은 1이며; D는 비닐 또는 알릴 부분을 나타내며; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 은 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 옥시알킬렌 단위의 호모폴리머, 랜덤 코폴리머, 또는 블록 코폴리밀 수 있는 폴리옥시알킬렌 모이어티이며, R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 또는 C_4H_8 , 및 이들의 조합으로부터 선택된 이가 알킬렌 모이어티이며; n은 한 가지 양태에서 약 2 내지 약 150, 또 다른 양태에서 약 10 내지 약 120, 및 추가의 양태에서 약 15 내지 약 60 범위의 정수이며; Y는 $-\text{R}^{15}\text{O}-$, $-\text{R}^{15}\text{NH}-$, $-\text{C(O)-}$, $-\text{C(O)NH}-$, $-\text{R}^{15}\text{NHC(O)NH}-$, 또는 $-\text{C(O)NHC(O)-}$ 이며; R^{16} 은 $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 선형 알킬, $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 분지형 알킬, $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 카보사이클릭 알킬, $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 알킬-치환된 페닐, 아르알킬 치환된 페닐, 및 아릴-치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 알킬로부터 선택된 치환되거나 비치환된 알킬이며; R^{16} 은 알킬 기, 카보사이클릭 알킬 기, 아릴 기, 페닐 기는 임의로 메틸 기, 하이드록실 기, 알콕실 기, 벤질 기, 스티릴 기, 및 할로겐 기로부터 선택된 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 포함한다.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회합성 모노머가 하기 화학식 VIIIB으로 표현되는 방법:



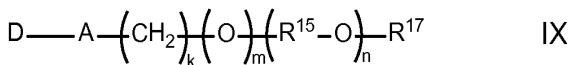
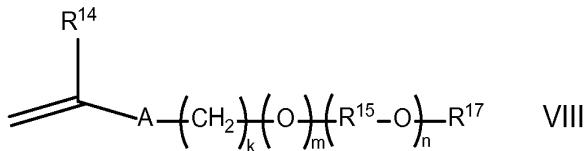
상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며; R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 및 C_4H_8 으로부터 독립적으로 선택된 이가 알킬렌 모이어티이며; n은 약 10 내지 약 60 범위의 정수를 나타내고; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 은 랜덤 또는 블록 형태로 배열될 수 있고; R^{16} 은 $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 선형 알킬, $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 분지형 알킬, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ 카보사이클릭 알킬, $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 알킬-치환된 페닐, 아르알킬 치환된 페닐, 및 아릴-치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 알킬로부터 선택된 치환되거나 비치환된 알킬이며; R^{16} 은 알킬 기, 아릴 기, 페닐 기는 임의로 하이드록실 기, 알콕실 기, 벤질 기, 스티릴 기, 및 할로겐 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 포함한다.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반소수성 모노머가 (i) 중합가능한 에틸렌성 불포화 말단기 부분, (ii) 폴리옥시알킬렌 중간부 부분, 및 (iii) 1개 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기 또는 수소로부터 선택된 말단기 부분을 포함하는 방법.

청구항 13

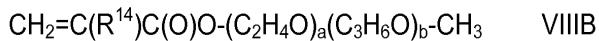
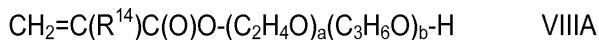
제 1항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반소수성 모노머가 하기 화학식 VIII 및 IX로 표현되는 하나 이상의 모노머로부터 선택되는 방법:



상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며; A는 $-CH_2C(O)O-$, $-C(O)O-$, $-O-$, $-CH_2O-$, $-NHC(O)NH-$, $-C(O)NH-$, $-Ar-$ (CE_2) $_z$ $-NHC(O)O-$, $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)NH-$, 또는 $-CH_2CH_2NHC(O)-$ 이며; Ar은 이가 아릴렌(예를 들어, 페닐렌)이며; E는 H 또는 메틸이며; z는 0 또는 1이며; k는 약 0 내지 약 30 범위의 정수이며, m은 0 또는 1이며, 단 k가 0일 때, m은 0이며, k가 1 내지 약 30 범위일 때, m은 1이며; $(R^{15}-O)_n$ 은 C_2-C_4 옥시알킬렌 단위의 호모폴리며, 랜덤 코폴리며, 또는 블록 코폴리며일 수 있는 폴리옥시알킬렌 모이어티이며, R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 또는 C_4H_8 , 및 이들의 조합으로부터 선택된 이가 알킬렌 모이어티이며; n은 한 가지 양태에서 약 2 내지 약 150, 또 다른 양태에서 약 5 내지 약 120, 추가의 양태에서 약 10 내지 약 60, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 15 내지 약 30 범위의 정수이며; R^{17} 은 수소 및 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 기로부터 선택되며; D는 비닐 또는 알릴 모이어티를 나타낸다.

청구항 14

제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반소수성 모노머가 하기 화학식 VIIIA 및 VIIIB으로 표현되는 하나 이상의 모노머로부터 선택되는 방법:



상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며, "a"는 한 가지 양태에서 0 또는 2 내지 약 120, 또 다른 양태에서 약 5 내지 약 45, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 25 범위의 정수이며, "b"는 한 가지 양태에서 약 0 또는 2 내지 약 120, 또 다른 양태에서 약 5 내지 약 45, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 25 범위의 정수이며, 단 "a" 및 "b"는 동시에 0일 수 없다.

청구항 15

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 (메트)아크릴아미드가 N-메틸(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드, N-프로필(메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드, N-3차-부틸(메트)아크릴아미드, N-3차-옥틸(메트)아크릴아미드, N-(2-하이드록시에틸)(메트)아크릴아미드, N-(3-하이드록시프로필)(메트)아크릴아미드; N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, N,N-(디-2-하이드록시에틸)(메트)아크릴아미드, N,N-(디-3-하이드록시프로필)(메트)아크릴아미드, N-메틸,N-에틸(메트)아크릴아미드; N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드; 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 16

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 회합성 모노머가 라우릴 폴리에톡실화된 메트 아크릴레이트(LEM), 세틸 폴리에톡실화된 메트아크릴레이트(CEM), 세테아릴 폴리에톡실화된 메트아크릴레이트(CSEM), 스테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 아라키딜 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 베헤닐

폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트(BEM), 세로틸 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 몬타닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 멜리실 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 폐닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 노닐페닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, ω -트리스티릴페닐 폴리옥시에틸렌 메트아크릴레이트(여기서, 모노머의 폴리에톡실화된 부분은 한 가지 양태에서 약 2개 내지 약 150개, 또 다른 양태에서 약 5개 내지 약 120개, 추가의 양태에서 약 10개 내지 약 60개, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 15개 내지 약 30개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유함); 옥틸옥시 폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 폐녹시 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 및 노닐페녹시 폴리에틸렌 글리콜 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트(여기서, 모노머의 폴리에톡실화된 및/또는 폴리프로폭실화된 부분은 독립적으로 한 가지 양태에서 0개 또는 2개 내지 약 120개, 또 다른 양태에서 약 5개 내지 약 45개, 및 추가의 양태에서 약 10개 내지 약 25개를 함유함); 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 17

제 1항 내지 제 16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 반소수성 모노머가 폴리에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트 또는 메톡시폴리에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트(여기서, 모노머의 폴리에톡실화된 및/또는 폴리프로폭실화된 부분은 독립적으로 한 가지 양태에서 0개 또는 2개 내지 약 120개, 또 다른 양태에서 약 5개 내지 약 40개, 및 추가의 양태에서 약 10개 내지 약 25개를 함유함); 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 18

제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 반소수성 모노머가 화학식: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$; $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$; $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$; $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$; 및 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ 를 지니는 화합물로부터 선택되는 방법.

청구항 19

제 1항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 알파-올레핀성 모노머가 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소-부틸렌, 1-헥센, 1-헵텐, 4-메틸-1-펜텐, 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 20

제 1항 내지 제 19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비이온성의 양친매성 폴리머가

- 약 55 내지 약 95 wt.%, 또 다른 양태에서 약 60 내지 약 90 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 65 내지 약 85 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 70 내지 약 80 wt.%의 N-비닐 피클리돈(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함);
- 약 5 내지 약 45 wt.%, 또 다른 양태에서 약 10 내지 약 40 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 15 내지 약 35 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 20 내지 약 30 wt.%의 비닐 아세테이트(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함);
- 약 0 내지 약 1 wt.%, 또 다른 양태에서 약 0.01 내지 약 0.75 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 0.5 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.15 내지 약 0.3 wt.%의 둘 이상의 중합가능한 에틸렌성 불포화 모이어티를 함유하는 하나 이상의 다가불포화 가교 모노머(폴리머의 총 건조 중량을 기준으로 함);
- 약 0 내지 약 10 wt.%, 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 5 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 0.5 내지 약 3 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.75 내지 약 1 wt.% 존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함)의 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2차-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소-부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 테실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 또는 베헤닐 (메트)아크릴레이트로부터 선택된 하나 이상의 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ 알킬 (메트)아크릴레이트; 및

e) 약 0 내지 약 10 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.5, 1, 2, 또는 3 내지 약 5 wt.%(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함)의 라우릴 폴리에톡실화된 메트아크릴레이트, 세틸 폴리에톡실화된 메트아크릴레이트, 세테아릴 폴리에톡실화된 메트아크릴레이트, 스테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 아라키딜 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡실화된 메트아크릴레이트, 세로틸 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 몬타닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 멜리실 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 폐닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 노닐페닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, ω -트리스티릴페닐 폴리옥시에틸렌 메트아크릴레이트로부터 선택된 알콕실화된 화합성 모노머(여기서, 모노머의 폴리에톡실화된 부분은 한 가지 양태에서 약 2개 내지 약 150개, 또 다른 양태에서 약 5개 내지 약 120개, 추가의 양태에서 약 10개 내지 약 60개, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 15개 내지 약 30개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유함)

를 포함하는 모노머 혼합물로부터 제조되는 반복 단위를 포함하는 방법.

청구항 21

제 1항 내지 제 20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비이온성의 양친매성 폴리머가 약 0.5, 1, 2, 또는 3 내지 약 5 wt.%의(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함), 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 발레레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 2-메틸헥사노에이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 이소-옥타노에이트, 비닐 노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 테카노에이트, 비닐 베르사테이트, 비닐 라우레이트, 비닐 팔미테이트, 및 비닐 스테아레이트로부터 선택된 비닐 아세테이트가 아닌 2개 내지 22개의 탄소원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 비닐 에스테르를 추가로 포함하는 모노머 혼합물로부터 제조된 반복 단위를 포함하는 방법.

청구항 22

제 1항 내지 제 21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 C_1-C_{22} 알킬 (메트)아크릴레이트가 태실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 23

제 1항 내지 제 22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알콕실화된 화합성 모노머가 라우릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 세틸 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 세테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 아라키딜 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 24

제 1항 내지 제 23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 C_1-C_{22} 알킬 (메트)아크릴레이트가 스테아릴 메타크릴레이트인 방법.

청구항 25

제 1항 내지 제 24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알콕실화된 화합성 모노머가 베헤닐 폴리에톡실화된 메타크릴레이트인 방법.

청구항 26

제 1항 내지 제 25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 가교 모노머가 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 트리(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 27

제 1항 내지 제 26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 가교 모노머가 펜타에리트리톨 디알릴 에테르, 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르, 펜타에리트리톨 테트라알릴 에테르; 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 28

제 1항 내지 제 27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 계면활성제가 하나 이상의 양쪽성 계면활성제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 29

제 1항 내지 제 28항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 음이온성 계면활성제가 에톡실화되는 방법.

청구항 30

제 1항 내지 제 29항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 음이온성 계면활성제가 평균 1몰 내지 3몰의 에톡실화 부분을 함유하는 방법.

청구항 31

제 1항 내지 제 30항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 음이온성 계면활성제가 평균 1몰 내지 2몰의 에톡실화 부분을 함유하는 방법.

청구항 32

제 1항 내지 제 31항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 음이온성 계면활성제가 소듐 도데실 설페이트, 암모늄 도데실 설페이트, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 트리데세스 설페이트, 암모늄 라우릴 설페이트, 소듐 라우레스 설페이트, 암모늄 라우레스 설페이트 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 33

제 1항 내지 제 32항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 양쪽성 계면활성제가 아미노산 계면활성제, 베타인, 설타인, 알킬 암포카복실레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 34

제 1항 내지 제 33항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 양쪽성 계면활성제가 코카미도프로필 베타인인 방법.

청구항 35

제 1항 내지 제 34항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 음이온성 계면활성제의 농도가 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 1 또는 3 내지 약 22 wt.%(활성)의 범위인 방법.

청구항 36

제 1항 내지 제 35항 중 어느 한 항에 있어서, 음이온성 계면활성제의 농도가 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여 한 가지 양태에서 약 3 내지 약 15 wt.%(활성), 또 다른 양태에서 약 5 내지 약 10 wt.%(활성), 및 약 6 내지 약 9 wt.%(활성)의 범위인 방법.

청구항 37

제 1항 내지 제 36항 중 어느 한 항에 있어서, 음이온성 계면활성제 대 양쪽성 계면활성제의 비(활성)가 한 가지 양태에서 10:1 내지 약 2:1, 및 또 다른 양태에서 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4.5:1, 4:1, 또는 3:1인 방법.

청구항 38

제 1항 내지 제 37항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물 중의 비이온성의 양친매성 폴리머 고형물의 양이 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 1 내지 약 3 wt.%의 범위인 방법.

청구항 39

제 1항 내지 제 38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 모노머 혼합물이 입체적 안정화제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 40

제 1항 내지 제 39항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 모노머 혼합물이 N-비닐 피롤리돈/스테아릴 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트의 코폴리머로부터 선택되는 입체적 안정화제, C₂₀ 내지 C₂₄ 알킬 치환된 석신산 무수물과 2개 내지 6개의 글리세린 단위를 함유한 폴리글리세롤 및/또는 글리세린으로부터 선택된 폴리올과의 반응 생성물의 에스테르 및 이들의 혼합물을 추가로 포함하는 방법.

청구항 41

제 1항 내지 제 40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비이온성의 양친매성 폴리머가 선형인 방법.

청구항 42

제 1항 내지 제 41항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비온성의 양친매성 폴리머가 가교되는 방법.

청구항 43

제 1항 내지 제 42항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비이온성의 양친매성 폴리머가 분산 폴리머인 방법.

청구항 44

제 1항 내지 제 43항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비이온성의 양친매성 폴리머가 가교되고, 상기 방법이 0.1 Pa 이상의 항복 응력 특성을 추가로 부여하는 방법.

청구항 45

계면활성제 함유 조성물의 포말 특성을 개선시키기 위한 방법으로서, 상기 방법이 이에 약 1 내지 약 5 wt.%의 비이온성의 양친매성 분산 폴리머를 포함함을 포함하고, 상기 폴리머가

- a) 약 55 내지 약 95 wt.%, 또 다른 양태에서 약 60 내지 약 90 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 65 내지 약 85 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 70 내지 약 80 wt.%의 N-비닐 피롤리돈(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함);
- b) 약 5 내지 약 45 wt.%, 또 다른 양태에서 약 10 내지 약 40 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 15 내지 약 35 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 20 내지 약 30 wt.%의 비닐 아세테이트(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함);
- c) 약 0 내지 약 1 wt.%, 또 다른 양태에서 약 0.01 내지 약 0.75 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 0.5 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.15 내지 약 0.3 wt.%의 둘 이상의 중합가능한 에틸렌성 불포화 모이어티를 함유하는 하나 이상의 다가불포화 가교 모노머(폴리머의 총 건조 중량을 기준으로 함);
- d) 약 0 내지 약 10 wt.%, 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 5 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 0.5 내지 약 3 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.75 내지 약 1 wt.%의(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함) 메틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2차-부틸(메트)아크릴레이트, 이소-부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 테실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 테트라데실(메트)아크릴레이트, 헥사데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 또는 베헤닐(메트)아크릴레이트로부터 선택된 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬(메트)아크릴레이트;
- e) 약 0 내지 약 10 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.5, 1, 2, 또는 3 내지 약 5 wt.%(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함)의 라우릴 폴리에톡실화된(메트)아크릴레이트, 세틸 폴리에톡실화된(메트)아크릴레이트, 세테아릴 폴리에톡실화된(메트)아크릴레이트, 스테아릴 폴리에톡실화된(메트)아크릴레이트, 아라키딜 폴리에톡실화된(메트)아크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡실화된 메트아크릴레이트, 세로틸 폴리에톡실화된(메트)아크릴레이트, 몬타닐 폴리에톡실화된(메트)아크릴레이트, 멜리실 폴리에톡실화된(메트)아크릴레이트, 페닐 폴리에톡실화된(메트)아크릴레이트, 노닐페닐 폴리에톡실화된(메트)아크릴레이트, ω -트리스티릴페닐 폴리옥시에틸렌 메트아크릴레이트로부터 선택된 알콕실화된 화합성 모노머(여기서, 모노머의 폴리에톡실화된 부분은 한 가지 양태에서 약 2개 내지 약 150개, 또 다른 양태에서 약 5개 내지 약 120개, 추가의 양태에서 약 10개 내지 약 60개, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 15개 내지 약 30개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유함);
- f) 약 0 내지 약 10 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 0.5, 1, 2, 또는 3 내지 약 5 wt.%(존재하는 전체 모노머의

중량을 기준으로 함)의 메톡시 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트로부터 선택된 반소수성 모노머; 및

g) 약 0 내지 약 10 wt.%, 및 약 0 또는 0.5, 1, 2 또는 3 내지 약 5 wt.%(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함)의 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 발레레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 2-메틸헥사네이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 이소-옥타노에이트, 비닐 노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 베르사테이트, 비닐 라우레이트, 비닐 팔미테이트, 및 비닐 스테아레이트로부터 선택된 비닐 아세테이트가 아닌 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 하나 이상의 비닐 에스테르를 포함하는 모노머 혼합물로부터 제조되는 방법.

청구항 46

제 45항에 있어서, 상기 비이온성의 양친매성 분산 폴리머가 선형인 방법.

청구항 47

제 45항에 있어서, 상기 비이온성의 양친매성 분산 폴리머가 가교되는 방법.

청구항 48

제 45항 내지 제 47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 모노머 혼합물이 N-비닐 피롤리돈/스테아릴 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트의 코폴리머로부터 선택되는 입체적 안정화제, C₂₀ 내지 C₂₄ 알킬 치환된 석신산 무수물과 2개 내지 6개의 글리세린 단위를 함유한 폴리글리세롤 및/또는 글리세린으로부터 선택된 폴리올과의 반응 생성물의 에스테르, 및 이들의 혼합물을 추가로 포함하는 방법.

청구항 49

제 45항 내지 제 47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 모노머 혼합물이

- a) 약 55 내지 약 95 wt.%의 N-비닐 피롤리돈(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함);
- b) 추가의 양태에서 약 5 내지 약 45 wt.%의 비닐 아세테이트(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함);
- c) 약 0 또는 0.1 내지 약 1 wt.%의 둘 이상의 중합가능한 에틸렌성 불포화 모이어티를 함유하는 하나 이상의 다가불포화 가교 모노머(폴리머의 총 건조 중량을 기준으로 함);
- d) 약 0 또는 1 내지 약 5 wt.%(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함)의 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 또는 베헤닐 (메트)아크릴레이트로부터 선택된 하나 이상의 모노머;
- e) 약 0 또는 1 내지 약 5 wt.%(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함)의 라우릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 세틸 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 세테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트로부터 선택된 알콕실화된 회합성 모노머(여기서, 모노머의 폴리에톡실화된 부분은 약 10개 내지 약 60개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유함);
- f) 약 0 또는 1 내지 약 5 wt.%(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함)의 메톡시 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트로부터 선택된 반소수성 모노머; 및
- g) 약 0 또는 1 내지 약 5 wt.%(존재하는 전체 모노머의 중량을 기준으로 함)의 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 발레레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 2-메틸헥사네이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 이소-옥타노에이트, 비닐 노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 베르사테이트, 비닐 라우레이트, 비닐 팔미테이트, 및 비닐 스테아레이트로부터 선택된 비닐 아세테이트가 아닌 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 하나 이상의 비닐 에스테르를 포함하는 방법.

청구항 50

제 45항 내지 제 49항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제 대 상기 양쪽성 계면활성제의 비가 약 10:1 내지 약 2:1 (wt./wt.)의 범위인 방법.

청구항 51

제 45항 내지 제 50항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제가 도데실 설페이트, 라우릴 설페이트, 라우레스 설페이트, 또는 이들의 혼합물의 나트륨 또는 암모늄 염으로부터 선택되는 방법.

청구항 52

제 45항 내지 제 51항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양쪽성 계면활성제가 코카미도프로필 베타인인 방법.

청구항 53

제 1항 내지 제 52항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 상기 항복 응력이 ≥ 0 Pa인 방법.

청구항 54

제 1항 내지 제 53항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 상기 항복 응력이 0.1 Pa 이상, 또는 0.5 Pa 이상인 방법.

청구항 55

제 1항 내지 제 54항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 상기 항복 응력이 1 Pa 이상인 방법.

청구항 56

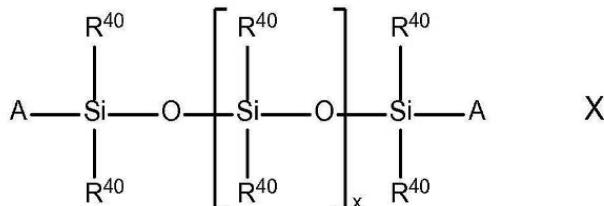
제 1항 내지 제 55항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘 오일, 실리콘 겹, 실리콘 수지, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 비휘발성 실리콘 컨디셔닝제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 57

제 1항 내지 제 56항 중 어느 한 항에 있어서, 휘발성 실리콘을 추가로 포함하는 방법.

청구항 58

제 56항 또는 제 57항에 있어서, 상기 실리콘 오일이 하기 화학식으로 표현되는 화합물로부터 선택되는 방법.



상기 식에서, A는 독립적으로 하이드록시, 메틸, 메톡시, 에톡시, 프로포시, 및 폐녹시를 나타내고; R⁴⁰은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 폐닐, 메틸페닐, 폐닐메틸을 나타내고; x는 한 가지 양태에서 약 7 내지 약 8000, 또 다른 양태에서 약 50 내지 약 5000, 추가의 또 다른 양태에서 약 100 내지 약 3000, 및 추가의 양태에서 약 200 내지 약 1000 범위의 정수이다.

청구항 59

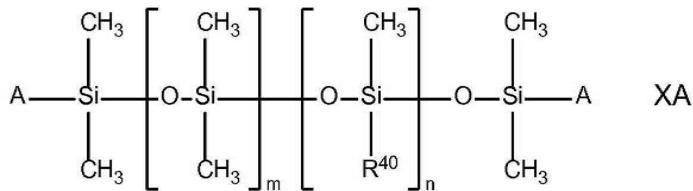
제 56항 내지 제 58항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리콘 컨디셔닝제가 폴리디메틸실록산(디메티콘), 폴리디 에틸실록산, 말단 하이드록실기(디메티코놀)을 지니는 폴리디메틸 실록산, 폴리메틸페닐실록산, 폐닐메틸실록산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 60

제 56항 내지 제 59항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리콘 컨디셔닝제가 아미노 작용성 폴리디메틸실록산(아모디메티콘)으로부터 선택되는 방법.

청구항 61

제 56항 내지 제 60항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아미노 작용성 실리콘의 하기 화학식으로 표현되는 화합물로부터 선택되는 방법:



상기 식에서, A는 독립적으로 하이드록시, 메틸, 메톡시, 에톡시, 프로포시, 및 페녹시를 나타내고; R^{40} 은 $-\text{R}^{41}-\text{N}(\text{R}^{42})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{42})_2$; $-\text{R}^{41}-\text{N}(\text{R}^{42})_2$; $-\text{R}^{41}-\text{N}^+(\text{R}^{42})_3\text{CA}^-$; 및 $-\text{R}^{41}-\text{N}(\text{R}^{42})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{42})\text{H}_2\text{CA}^-$ 로부터 선택되고; 여기서, R^{41} 은 2개 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형, 하이드록실 치환되거나 비치환된 알킬렌 또는 알킬렌 에테르 모이어티이고; R^{42} 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬(예, 메틸), 페닐 또는 벤질이고; CA^- 는 염소, 브롬, 요오드 및 불소로부터 선택된 할라이드 이온이고; $\text{m}+\text{n}$ 의 합은 한 가지 양태에서 약 7 내지 약 1000, 또 다른 양태에서 약 50 내지 약 250, 및 또 다른 양태에서 약 100 내지 약 200의 범위이고, 단, m 또는 n 은 0이 아니다.

청구항 62

제 56항 내지 제 61항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리콘 컨디셔닝제가 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여 한 가지 양태에서 약 0.01 내지 약 20 wt.%, 또 다른 양태에서 약 0.05 내지 약 15 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 0.1% 내지 약 10 wt.%, 및 추가의 양태에서 약 1 내지 약 5 wt.% 범위의 양으로 존재하는 방법.

청구항 63

제 56항 내지 제 62항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리콘 컨디셔닝제가 한 가지 양태에서 약 0.003 내지 약 500 μm , 두 번째 양태에서 약 0.05 내지 약 200 μm , 세 번째 양태에서 약 0.25 내지 약 200 μm , 네 번째 양태에서 약 0.5 내지 약 150 μm , 다섯 번째 양태에서 약 1 내지 약 100 μm , 여섯 번째 양태에서 약 5 내지 80 μm , 일곱 번째 양태에서 약 10 내지 약 60 μm , 및 여덟 번째 양태에서 약 20 내지 약 50 μm 범위의 입도를 지니는 방법.

청구항 64

제 56항 내지 제 63항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리콘 컨디셔닝제가 에멀젼 점적의 형태인 방법.

청구항 65

제 56항 내지 제 64항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 오일, 에스테르 오일, 및 이들의 조합물로부터 선택되는 보조 컨디셔닝제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 66

제 54항 내지 제 65항 중 어느 한 항에 있어서, 양이온성 폴리머를 추가로 포함하는 방법.

청구항 67

제 1항 내지 제 66항 중 어느 한 항에 있어서, 전주광택제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 68

제 67항에 있어서, 상기 전주광택제가 운모, 금속 옥사이드 코팅된 운모, 실리카 코팅된 운모, 비스무트 옥시클로라이드 코팅된 운모, 비스무트 옥시클로라이드, 미리스틸 미리스테이트, 유리, 금속 옥사이드 코팅된 유리, 다양한 알루미늄 및 마그네슘 염, 구아닌, 물고기 비늘, 글리터(glitter)(폴리에스테르 또는 금속성) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 69

제 67항에 있어서, 상기 진주광택제가 약 6개 내지 약 22개의 탄소 원자를 함유하는 지방산과의 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜의 모노에스테르 및/또는 디에스테르로부터 선택되는 방법.

청구항 70

제 69항에 있어서, 상기 진주광택제가 에틸렌 글리콜 모노스테아레이트 (EGMS), 에틸렌 글리콜 디스테아레이트 (EGDS), 폴리에틸렌 글리콜 모노스테아레이트 (PGMS), 폴리에틸렌글리콜 디스테아레이트 (PGDS), 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 71

제 54항 내지 제 70항 중 어느 한 항에 있어서, 안료, 각질제거제, 비듬방지제, 클레이, 팽윤성 클레이, 라포나이트(laponite), 가스 버블, 리포솜, UV 흡수제, 항균성 조성물, 모발 고정제, 주름 방지 및 노화 방지 조성물, 마이크로스폰지, 화장용 비드 및 플레이크로부터 선택되는 미립자 물질을 추가로 포함하는 방법.

청구항 72

제 54항 내지 제 71항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 23°C에서 1개월 이상 동안 0.5 내지 약 1.5 mm 크기의 비드를 혼탁시킬 수 있고, 비드 물질과 물의 비중의 차이가 약 +/- 0.01 내지 0.5인 방법.

청구항 73

제 54항 내지 제 71항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 23°C에서 1개월 이상 동안 0.5 내지 약 300 μm 크기의 마이크로캡슐을 혼탁시킬 수 있고, 마이크로캡슐 비드와 물의 비중의 차이가 약 +/- 0.2 내지 0.5인 방법.

청구항 74

제 1항 내지 제 73항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 항복 응력이 약 2 내지 약 14의 pH 범위에서 pH에 실질적으로 무관한 방법.

청구항 75

제 1항 내지 제 74항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 항복 응력이 약 3 내지 약 10의 pH 범위에서 pH에 실질적으로 무관한 방법.

청구항 76

제 1항 내지 제 75항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 샴푸, 바디 샴푸, 바디 워시, 샤워 젤, 액상 핸드 솝, 액상 식기세척용 세제, 팻 클렌징 제품, 모이스트 클렌징 와이프(moist cleansing wipe), 또는 페이셜 클렌저로부터 선택되는 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 개선된 발포 성능을 지니는 계면활성제 함유 클렌징 조성물에 관한 것이다. 한 가지 양태에서, 본 발명은 감소된 수준의 계면활성제를 지니는 중점된 클렌징 조성물의 발포 특성을 향상시키기 위한 방법에 관한 것이다. 이러한 클렌징 조성물은 물, 적어도 하나의 음이온성 세척용 계면활성제, 및 조성물의 발포 성능을 향상시키는 적어도 하나의 비이온성 폴리머를 포함한다.

배경 기술

[0002] 계면활성제는 습윤제, 세제, 및 에멀젼화제로서 수계 퍼스널 케어(personal care), 하우스홀드 케어(household care) 및 산업적 및 시설적 케어 포뮬레이션에 꼭넓게 사용된다. 퍼스널 케어 클렌징 제품(예, 샴푸, 바디 워시, 페이셜 클렌저, 액상 핸드 솝 등), 하우스홀드 케어 세정 제품(예, 경질 표면 세정제, 세탁용 세제, 식기용

비누, 자동 식기세척기 세제, 샤워 클렌저, 욕실 클렌저, 자동차 세척용 세제 등) 및 산업적 및 시설적 케어 세제(고강도 세정제, 세제 등)에서, 계면활성제 부류는 이러한 세척용 포뮬레이션에서 가장 중요한 성분이다.

[0003] 원칙적으로, 어떠한 계면활성제 부류(예, 양이온성, 음이온성, 비이온성, 양쪽성)은 클렌징 또는 세정 적용에 적합하지만, 실제로 대부분의 퍼스널 케어 클렌저 및 하우스홀드 세정 제품은 음이온성 계면활성제로 또는 일차 세척용 제제로서 음이온성 계면활성제와 다른 계면활성제 부류로부터 선택된 하나 이상의 이차 계면활성제를 조합하여 포뮬레이션된다. 음이온성 계면활성제는 이의 탁월한 세정 및 발포 특성 때문에 클렌저 및 세정 제품에서 세척용 제제로서 흔히 사용된다. 소비자의 관점에서 포말의 양과 안정성은 조성물의 인지되는 세정 효율과 직접적으로 관련된다. 일반적으로 말하면, 생산되는 포말의 부피가 크고 포말이 안정할수록, 조성물의 세정 작용에서 더 큰 효율이 인지된다. 이는 계면활성제 농도를 감소시킴에 따라서 포말 부피가 감소되는 경향이 있으므로 낮은-계면활성제 포뮬레이션에서 잠재적인 문제를 제시한다. 이러한 포뮬레이션에 통상적으로 사용되는 예시적인 음이온성 계면활성제는 알킬 설페이트, 알파-올레핀 설포네이트, 및 알킬 벤젠 설포네이트를 포함한다. 고품질의 비누거품 또는 포말을 제공하기 위해서, 통상적인 피부 클렌징 제품은 전형적으로 상대적으로 고수준의 음이온성 계면활성제를 포함하여 10 wt.% 초과 내지 약 25 wt.%(전체 조성물의 중량을 기준으로 함)의 계면활성제 부류를 함유한다. 음이온성 계면활성제 및 특히 음이온성 설페이트 및 설포네이트는 효율적인 세척용 제제이고 우수한 포말 안정성 특성과 함께 큰 포말 부피를 제공하지만, 이들은 피부 및 눈에 자극을 주는 경향이 있다. 더 높은 수준의 계면활성제를 함유하는 클렌징 조성물은 눈 및 피부에 대한 손상 면에서 자극을 주는 경향이 있다. 이러한 제품에 사용되는 높은 수준의 계면활성제는 피부를 탈수시키고 피부로부터 지질을 제거하려는 경향이 있다. 계면활성제는 피부에서 천연 오일을 애멸전화시키는 작용을 하고, 이는 클렌징 조성물이 행구지는 경우에 세척된다.

[0004] 음이온성 설페이트에 의해 초래되는 자극은 에톡실화에 의해 감소될 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 에톡실화된 음이온성 계면활성제의 사용은 포말 부피의 상응하는 감소에 의해 달성된다. 예를 들어, 높은 발포 계면활성제인 소듐 라우릴 설페이트는 우수한 세척을 제공하지만 자극을 줄 수 있다. 대조적으로, 소듐 라우릴 에테르 설페이트(상응하는 에톡실레이트)는 자극을 완화시키지만, 통상적인 에톡실화 수준, 예를 들어, 3 내지 12개의 에틸렌 옥사이드 단위로 에톡실화되는 수준은 불량한 발포제이다[문헌 참조: Schoenberg, "Baby Shampoo," Household & Personal Products Industry 60 (September 1979); U.S. 특허 제4,132,678호; 및 U.S. 특허 출원 공보 제2009/0155383호]. 음이온성 계면활성제의 자극 영향을 약화시키기 위해 일부 포말 발생 음이온성 계면활성제를 매우 약한 이차 계면활성제로 대체하려는 추가의 시도가 이루어졌다. 음이온성 계면활성제는 U.S. 특허 제 4,726,915호에 개시된 바와 같이 비이온성 및/또는 양쪽성 계면활성제와 함께 사용된다. 다른 시도들은 환경에 대한 계면활성제의 인지되는 부정적인 영향에 대응하여 전체 계면활성제 수준의 양을 감소시키는데 초점을 맞췄다. 그러나, 클렌징 또는 세정 조성물에서 상대량의 음이온성 계면활성제를 감소시키는 것은 조성물의 발포 특성에 부정적으로 영향을 미친다.

[0005] 소비자들이 이들의 클렌징 제품에 기대하는 또 다른 속성은 미적으로 좋은 점도이다. 물같은 컨시스턴시(consistency)로 흐르는 포뮬레이션은 풍부하고 크림같은 제품을 기대하는 소비자들에게 미적으로 인기가 없다. 저점도의 제품이 이의 의도된 목적으로 효과적일 수 있지만, 이는 소비자에게 낮은 품질로 여겨진다. 물같은 컨시스턴시로 흐르는 포뮬레이션은 모발 및 피부에 적용되는 때에 행구진다. 효과적인 화장용 클렌징 조성물을 위하여, 이는 실질성(substantivity)을 가져야 한다. 레올로지 개질 증점제가 이러한 실질성을 제공한다.

[0006] 점도를 증가시켜 사용자의 취급을 용이하게 하고/거나 조성물의 항복 응력을 증가시키기 위해 레올로지 개질제가, 예를 들어, 샴푸, 바디 워시, 페이셜 클렌저, 및 액상 핸드 솝과 같은 수성 클렌징 제품에 사용된다. 특정 레올로지 개질제는 이것이 포함되는 조성물의 점도를 증가시키거나 향상시키지만, 반드시 바람직한 항복 응력 특성을 지니지는 않는다. 바람직한 항복 응력 특성은 액체 매질에서 특정 물리적 및 미적 특징, 예컨대, 액체 매질 내 불용성 액적인 입자의 불특정 혼탁, 또는 가스 버블의 안정화를 달성하는데 중요하다. 액체 매질에 분산된 입자는 매질의 항복 응력(항복치)이 그러한 입자에 대한 중력 또는 부력의 영향을 극복하기에 충분한 경우에 혼탁된 채로 유지될 것이다. 불용성 액적은 행구고 응집되는 것이 방지될 수 있고, 가스 버블은 포뮬레이팅 툴로서 항복치를 사용하여 액체 매질에 혼탁되고 균일하게 분산될 수 있다. 항복 응력 유체는 일반적으로 수성 조성물의 레올로지 특성을 조절하거나 변형시키는데 사용된다. 그러한 특성은, 제한 없이, 점도 개선, 유량 개선, 시간에 따른 점도 변화의 안정성, 및 불특정 기간 동안 입자를 혼탁시키는 능력을 포함한다.

[0007] 아크릴산의 호모폴리머 및 코폴리머로부터 제조된 레올로지 개질제는 증점화 및 계면활성제 함유 조성물 내 입자 및 점적의 혼탁을 포함하는 레올로지 특성을 제공하는데 사용되고 있다. 웬타에리트리톨의 알릴 에테르, 수크로오스의 알릴 에테르, 또는 프로필렌의 알릴 에테르로 가교된 아크릴산의 호모폴리머(INCI 명: Carbomer)는

U.S. 특허 제8,153,572호; 제8,298,519호; 및 제8,349,301호에 개시된 바와 같은 음이온성 세척용 계면활성제를 포함하는 샴푸 조성물에서 레올로지 개질제 및 혼탁제로서 사용되고 있다. 이러한 폴리머는 우수한 레올로지 특성을 제공하지만, 이들이 포함되는 클렌징 조성물에서 발포 특성을 향상시킬 필요가 있다.

[0008] 최근에 소수성으로 개질된 가교된 아크릴산의 코폴리머가 높은 클렌징 및 발포 특성을 유지하면서 자극을 주는 계면활성제의 부작용을 완화시키기 위해 음이온성 계면활성제 함유 클렌징 조성물과 함께 사용하도록 제안되었다. 국제 특허 출원 공보 WO 2005/023870호에는 계면활성제를 결합할 수 있는 특정의 소수성으로 개질된 물질이 비교적 높은 발포 및 포말 안정성 특성을 유지하면서 비교적 낮은 안구 및/또는 피부 자극을 나타내는 퍼스널 케어 조성물을 생산하기 위해 음이온성 계면활성제와 조합될 수 있음이 개시되어 있다. 개시된 소수성으로 개질된 물질은 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 카복실산 모노머와 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 소수성으로 개질된 모노머로부터 합성된 소수성으로 개질된 가교된 아크릴 코폴리머를 포함한다. 개시내용에는 예시적인 소수성으로 개질된 아크릴 폴리머가 Noveon, Inc.의 미국특허 제6,433,061호에 기술되어 있음이 명시되어 있다. WO 2005/023870호에는 추가로 계면활성제 결합제로서 사용하기에 적합한 폴리머로서, 모두 Lubrizol Advanced Materials, Inc.의 Noveon Consumer Specialties에 의해 제공되는 상품명 Carbopol® Aqua SF-1 및 Carbopol® ETD 2020으로 입수 가능한 폴리머가 예시되어 있다.

[0009] 미국 특허 제6,433,061호에 기술된 폴리머, 뿐만 아니라 상품명 Carbopol® Aqua SF-1 및 ETD 2020으로 식별되는 폴리머는 가교된다. '061 특허에서 컬럼 5의 32줄에는 "본 발명의 코폴리머는 바람직하게는 가교 모노머에 의해 가교된다(The copolymer of the present invention desirably is crosslinked by a crosslinking monomer)."라고 개시되어 있다. 더욱이, '061 특허 개시 내용에 예시된 모든 폴리머는 가교 모노머를 함유한다. 상업상 문현(trade literature)에서, Carbopol® Aqua SF-1 폴리머는 Lubrizol Advanced Materials, Inc.의 기술 데이터 시트(Technical Data Sheet) TDS-294 (July, 2003)에서 "...다양한 계면활성제-기반 퍼스널 클렌징 제품에 혼탁, 안정화, 및 증점 특성을 부여하도록 고안된 약간(lightly) 가교된 아크릴 폴리머 분산물(a lightly crosslinked acrylic polymer dispersion designed to impart suspending, stabilizing, and thickening properties to a variety of surfactant-based personal cleansing products);"로서 기재되어 있고, Carbopol® ETD 2020 폴리머는 Lubrizol Advanced Materials, Inc.의 기술 데이터 시트 TDS-187 (January, 2002)에서 "...독물학상으로 바람직한 공-용매 시스템에서 가공된 가교된 폴리아크릴산 코폴리머를 '분산시키기 용이한'(an 'easy to disperse' crosslinked polyacrylic acid copolymer processed in a toxicologically-preferred co-solvent system)" 것으로 기재되어 있다. 상기 아크릴 기반의 가교된 폴리머는 3차원 네트워크 구조를 형성시키기 위해 서로 연결되어 있는 비-선형의 분지형 폴리머로서, 이는 레올로지 및 구조 형성 특성 때문에 퍼스널 케어 적용에서 오랫동안 사용되고 있다. 중화 시에, 이러한 음이온성의 수용성 또는 수분산성 폴리머는 심지어 매우 낮은 것으로 여겨지는 농도로 존재하는 때에도 이들이 용해되거나 분산되는 액체의 점도를 크게 증가시키는 독특한 능력을 지닌다.

[0010] U.S. 특허 제8,293,845호 및 U.S. 특허 출원 공보 제2012/0157366호에는 조성물의 레올로지 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않고 발포 특성을 유지하면서 자극을 주는 계면활성제의 부작용을 완화시키기 위해 음이온성 계면활성제 함유 클렌징 조성물로 포뮬레이션된 클렌징 조성물에 저분자량의 선형(비가교된) 아크릴산 폴리머 및 코폴리머를 사용하는 것이 기재되어 있다. 이러한 음이온성 선형 폴리머는 또한 최적의 자극 완화 특성을 제공하기 위해 비교적 낮은 pH 범위 내에서 pH 조절로의 중화를 필요로 한다. 이러한 선형 폴리머는 이들이 함유되는 클렌징 조성물에 항복 응력 특성을 주지 않는다.

[0011] 음이온성 일차 계면활성제로 포뮬레이션된 계면활성제 함유 조성물의 발포 특성 및/또는 항복 응력 특성을 개선시키는 폴리머로서, 순함(mildness)을 주고 pH 의존성이 아닌 폴리머에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0012] 본 발명은 음이온성 계면활성제 함유 조성물에서 발포 특성을 증가시키기 위한 순한 클렌징 및 세정 조성물 및 방법을 제공한다. 탁월한 세척 및 발포 특성을 지니는 이러한 순한 클렌징 조성물은 클렌징 포뮬레이션에 적어도 하나의 비이온성의 양친매성 폴리머를 도입함으로써 얻어질 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0013] 한 가지 양태에서, 본 발명의 선형(비가교된) 비이온성의 양친매성 폴리머는 계면활성제 함유 조성물의 발포 특성을 향상시키는 능력을 포함하여 독특하고 예기치 않은 특성들의 조합을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

[0014] 한 가지 양태에서, 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 계면활성제 함유 조성물에 개선된 발포 및 항복 응력

특성을 제공한다. 본 발명의 선형 (비가교된) 및 가교된 폴리머의 효과는 유지되는 특정 pH 범위에 의존적이 아니다.

[0015] 한 가지 양태에서, 본 발명은 또한 적어도 하나의 비이온성의 양친매성 폴리머 및 적어도 하나의 음이온성 일차 계면활성제, 및 에톡실화된 음이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 이들의 둘 이상의 조합물로부터 선택된 적어도 하나의 임의의 이차 계면활성제 세척용 계면활성제를 포함하는 순한 클렌징 및 세정 조성물을 제공한다.

[0016] 또 다른 양태에서, 본 발명의 구체예는 적어도 하나의 음이온성 계면활성제를 포함하는 클렌징 조성물과 관련하여 포말 부피를 증가시키는 방법에 관한 것이고, 이러한 방법은 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제, 적어도 하나의 비이온성 계면활성제, 및 이들의 조합물로부터 선택된 이차 계면활성제와 임의로 조합된 적어도 하나의 음이온성 세척용 계면활성제와 비이온성의 양친매성 폴리머를 조합함을 포함한다.

[0017] 또 다른 양태에서, 본 발명의 적어도 하나의 비이온성의 양친매성 폴리머는 적어도 하나의 음이온성 일차 계면활성제를 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제, 적어도 하나의 비이온성 계면활성제, 및 이들의 조합물로부터 선택된 적어도 하나의 이차 계면활성제와 임의로 조합하여 포함하는 클렌징 조성물에서 포말 생산을 향상시킬 수 있다. 비이온성의 양친매성 폴리머는 pH 의존성이 아니고, 주어진 클렌징 및 세정 포뮬레이션에 요망되는 항복응력을 제공하도록 가교될 수 있다.

[0018] 또 다른 양태에서, 본 발명의 구체예는 적어도 하나의 세척용 계면활성제를 포함하는 중점된 클렌징 조성물과 관련하여 발포 특성을 증가시키는 방법에 관한 것이고, 이러한 방법은 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머를 적어도 하나의 일차 계면활성제, 및 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제, 적어도 하나의 비이온성 계면활성제 및 이들의 조합물로부터 선택된 임의의 이차 계면활성제로부터 선택된 임의의 이차 계면활성제와 조합함을 포함하고, 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머의 농도는 5 wt.% 이하이고, 적어도 하나의 세척용 계면활성제는 20 wt.% 이하이고(모든 중량 백분율은 조성물의 총 중량을 기준으로 함), 조성물의 항복 응력을 적어도 0.1 Pa이고, 발포 특성을 향상시키고 항복 응력을 제공하는 폴리머의 효과는 약 2 내지 약 14 범위의 pH에 실질적으로 무관하다.

[0019] 또 다른 양태에서, 본 발명의 구체예는 적어도 하나의 세척용 계면활성제를 포함한 중점된 클렌징 조성물과 관련하여 발포 특성을 증가시키는 방법에 관한 것이고, 이러한 방법은 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머를 적어도 하나의 음이온성 일차 계면활성제, 및 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제, 적어도 하나의 비이온성 계면활성제 및 이들의 조합물로부터 선택된 임의의 이차 계면활성제를 조합함을 포함하고, 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머의 농도는 5 wt.% 이하이고, 적어도 하나의 세척용 계면활성제는 20 wt.% 이하이고(모든 중량 백분율은 조성물의 총 중량을 기준으로 함), 조성물의 항복 응력을 적어도 0.1 Pa이고, 약 2 내지 약 14 범위의 pH에 실질적으로 무관하고, 조성물은 0.5 내지 1.5 mm 크기의 비드를 혼탁시킬 수 있고, 물에 대한 비드의 비중 차이는 실온에서 적어도 4주의 기간 동안 0.2 내지 0.5 범위이다.

[0020] 한 가지 양태에서, 본 발명의 방법에 사용되는 비이온성의 양친매성 폴리머는 적어도 하나의 친수성 모노머, 적어도 하나의 소수성 모노머, 및 임의로, 둘 이상의 중합가능한 불포화 모이어티(moiety)를 함유하는 적어도 하나의 가교 모노머를 포함하는 자유 라디칼 중합가능한 모노머 조성물로부터 제조된다. 한 가지 양태에서, 친수성 모노머는 N-비닐 아미드, 하이드록시(C_1-C_5)알킬 (메트)아크릴레이트, 아미노 기 함유 모노머, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 한 가지 양태에서, 소수성 모노머는 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 비닐 에스테르, 1개 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 알콜을 지니는 (메트)아크릴산의 에스테르, 1개 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 알콜의 비닐 에테르, 비닐 방향족 모노머, 비닐 할라이드, 비닐리덴 할라이드, 화합성 모노머, 반소수성 모노머, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0021] 한 가지 양태에서, 본 발명의 방법에 사용되는 비이온성의 양친매성 폴리머는 1개 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 알콜을 지니는 (메트)아크릴산의 에스테르로부터 선택된 적어도 하나의 모노머, 화합성 모노머, 반소수성 모노머, 또는 이들의 혼합물과 임의로 조합하여 적어도 하나의 N-비닐 아미드 모노머, 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 적어도 하나의 비닐 에스테르, 및 임의로, 적어도 하나의 모노를 포함하는 자유 라디칼 중합가능한 모노머 조성물로부터 제조된다.

[0022] 본 발명의 방법, 폴리머 및 조성물은 본원에 기재된 성분, 요소, 단계, 및 공정 설계를 적절하게 포함하거나, 이로 구성되거나, 이를 필수적으로 포함하여 구성될 수 있다. 본원에 예시적으로 개시된 발명은 본원에 구체적으로 개시되지 않은 어떠한 요소의 부재 하에 실시될 수 있다.

[0023] 달리 언급되지 않는 한, 본원에 표현된 모든 백분율, 부, 및 비율은 본 발명의 전체 조성물의 중량을 기준으로

한 것이다.

[0024] 본 발명의 폴리머에 혼입되는 특정 모노머(들)가 언급되는 경우, 모노머(들)는 특정 모노머(들)로부터 유래된 단위(들)(예, 반복 단위)로서 폴리머에 혼입될 것으로 인식될 것이다.

[0025] 본원에 사용되는 용어 "양친매성 폴리머"는 폴리머 물질이 별개의 친수성 부분과 소수성 부분을 지니는 것을 의미한다. "친수성"은 전형적으로 물 및 다른 극성 분자와 분자내에서 상호작용하는 부분을 의미한다. "소수성"은 전형적으로 수성 매질보다는 오히려 오일, 지방 또는 다른 비극성 분자와 우선적으로 상호작용하는 부분을 의미한다.

[0026] 본원에 사용되는 용어 "친수성 모노머"는 실질적으로 수용성인 모노머를 의미한다. "실질적으로 수용성"은 25 °C에서, 한 가지 양태에서 약 3.5중량%의 농도로 중류수(또는 등가물)에 가용성인, 또 다른 양태에서 약 10중량 %에서 가용성인(물과 모노머 중량의 합을 기준으로 계산) 물질을 지칭한다.

[0027] 본원에 사용되는 용어 "소수성 모노머"는 실질적으로 수불용성인 모노머를 의미한다. "실질적으로 수불용성"은 25°C에서, 한 가지 양태에서 약 3중량%의 농도로 중류수(또는 등가물)에 가용성이 아닌, 또 다른 양태에서 약 2.5중량%에서 가용성이 아닌(물과 모노머 중량의 합을 기준으로 계산) 물질을 지칭한다.

[0028] "비이온성"은 모노머 조성물로부터 중합된 모노머, 모노머 조성물 또는 폴리머가 이온성 또는 이온가능한 모이어티가 없음("이온가능하지 않은")을 의미한다.

[0029] 이온가능한 모이어티는 산 또는 염기와의 중화에 의해 이온성이 될 수 있는 임의의 기이다.

[0030] 이온성 또는 이온화된 부분은 산 또는 염기에 의해 중화된 임의의 모이어티이다.

[0031] "실질적으로 비이온성"은 모노머 조성물로부터 중합된 모노머, 모노머 조성물 또는 폴리머가 한 가지 양태에서 5 wt.% 미만, 또 다른 양태에서 3 wt.% 미만, 추가의 양태에서 1 wt.% 미만, 또 다른 추가의 양태에서 0.5 wt.% 미만, 추가의 양태에서 0.1 wt.% 미만, 추가의 양태에서 0.05 wt.% 미만의 이온화가능한 및/또는 이온화된 부분을 함유함을 의미한다.

[0032] 용어 "(메트)아크릴"은 "아크릴"뿐만 아니라 "메타크릴"을 포함한다. 예를 들어, 용어 (메트)아크릴계는 아크릴계와 메타크릴계 둘 모두를 포함하고, 용어 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 뿐만 아니라 메타크릴레이트를 포함한다. 추가의 예로서, 용어 "(메트)아크릴아미드"는 아크릴아미드와 메타크릴아미드 둘 모두를 포함한다.

[0033] 본원에 사용되는 용어 "퍼스널 케어 제품"은, 제한 없이, 사람 및 동물의 피부, 모발, 두피, 및 손톱을 포함한 신체에 적용되는 화장품, 세면용품, 약용화장품, 미용보조제(beauty aid), 방충제(insect repellent), 개인 위생용품 및 클렌징 제품을 포함한다.

[0034] 본원에 사용되는 용어 "홈 케어 제품"은, 제한 없이, 부엌 및 욕실(예를 들어, 경질 표면 세정제, 수동 및 자동 식기 케어, 욕실 변기 세정제 및 소독제)에서와 같이, 표면 세정 또는 위생 상태 유지를 위해 가정(domestic household)에서 이용되는 제품, 및 패브릭 케어 및 세정(예를 들어, 세제, 패브릭 컨디셔너, 전처리 액류 제거제)을 위한 세탁 제품 등을 포함한다.

[0035] 본 단락뿐만 아니라, 명세서 및 청구범위의 어느 곳에서, 개별적인 수치 값(탄소 원자 수치 포함) 또는 한계치는 조합되어 추가의 비-개시된 및/또는 비-명시된 범위를 형성시킬 수 있다.

[0036] 본 발명의 조성물에 함유될 수 있는 다양한 성분들 및 구성성분들에 대하여 겹치는 중량 범위가 본 발명의 선택된 구체예들 및 양태들에 대해 표현되어 있지만, 개시된 조성물에서 모든 구성성분들의 총합이 총 100 중량%일 수 있게 각 구성성분의 양이 조정되도록 개시된 조성물에서 각 성분의 특정량이 이의 기술된 범위로부터 선택될 것이라는 것이 용이하게 명백히 되어야 한다. 사용된 양들은 요망되는 생성물의 목적 및 특징에 따라 달라질 것이고, 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

[0037] 본원에 제공된 제목은 예시를 위해 제공된 것으로, 본 발명을 어떠한 방법 또는 방식으로 제한하는 것이 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명에 따른 예시적인 구체예들이 기술될 것이다. 본원에 기술된 예시적인 구체예들의 다양한 개질, 개작 또는 변형은 이러한 것이 기술된 바와 같이 당해 분야에 숙련된 자들에게 명백하게 될 수 있다. 본 발명의 교

시에 의존적이지만 이러한 교시가 당해 분야를 발전시키는 이러한 모든 이러한 개질, 개작 또는 변형이 본 발명의 범위 및 사상 내에 존재하는 것으로 고려된다고 이해될 것이다.

[0039] 양친매성 폴리머

본 발명의 실시에 유용한 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 자유 라디칼 중합 가능한 불포화 부분을 함유한 모노머 성분들로부터 중합된다. 한 가지 구체예에서, 본 발명의 실시에 유용한 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 적어도 하나의 비이온성의 친수성 불포화 모노머, 적어도 하나의 불포화 소수성 모노머, 및 적어도 하나의 다가불포화 가교 모노머를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합된다.

[0041] 한 가지 구체예에서 비이온성의 양친매성 폴리머는 존재하는 친수성 모노머와 소수성 모노머의 총 중량을 기준으로 하여 전형적으로 한 가지 양태에서 약 55:45 wt.% 내지 약 95:5 wt.%, 또 다른 양태에서 약 60:40 wt.% 내지 약 90:10 wt.%, 추가의 양태에서 약 65:35 wt.% 내지 약 85:15 wt.%, 또 다른 추가의 양태에서 약 70:30 내지 약 80:20 wt.%의 친수성 모노머 대 소수성 모노머 비를 지니는 모노머 조성물로부터 제조될 수 있다. 친수성 모노머 성분은 단일 친수성 모노머 또는 친수성 모노머들의 혼합물로부터 선택될 수 있고, 소수성 모노머 성분은 단일 소수성 모노머 또는 소수성 모노머들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

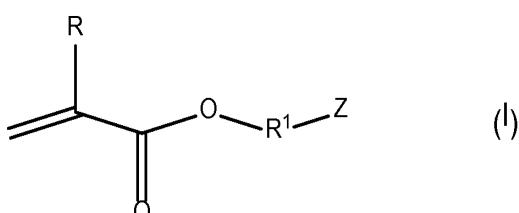
[0042] 친수성 모노머

대표적인 친수성 모노머는 개쇄 및 환형 N-비닐 아미드(락탐 고리 모이어티에 4 내지 9개의 원자를 함유한 N-비닐 락탐, 여기서 고리 탄소 원자는 하나 이상의 저급 알킬 기, 예를 들어 메틸, 에틸 또는 프로필에 의해 치환되거나 비치환될 수 있음); 아미노(C_1-C_5)알킬 (메트)아크릴레이트; 하이드록시(C_1-C_5)알킬 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴아미드, N-(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드, N,N-디(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드, N-(C_1-C_5)알킬아미노(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드 및 N,N-디(C_1-C_5)알킬아미노(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드로부터 선택된 아미노 기 함유 비닐 모노머를 포함하지만, 이로 제한되지 않으며, 여기서 이자환된 아미노 기 상의 알킬 모이어티는 동일하거나 상이할 수 있으며, 일치환된 및 이치환된 아미노 기 상의 알킬 모이어티는 하이드록실 기로 치환되거나 비치환될 수 있으며; 다른 모노머는 비닐 알콜; 비닐 이미다졸; 및 (메트)아크릴로니트릴을 포함한다. 상기 모노머들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0044] 대표적인 개쇄 N-비닐아미드는 N-비닐포름아미드, N-메틸-N-비닐포름아미드, N-(하이드록시메틸)-N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐메틸아세트아미드, N-(하이드록시메틸)-N-비닐아세트아미드, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 추가로, 펜던트 N-비닐 락탐 모이어티를 함유하는 모노머, 예를 들어, N-비닐-2-에틸-2-피롤리돈(메트)아크릴레이트가 또한 사용될 수 있다.

[0045] 대표적인 환형 N-비닐아미드(또한 N-비닐락탐으로서 알려짐)는 N-비닐-2-피롤리디논, N-(1-메틸 비닐) 피롤리디논, N-비닐-2-피페리돈, N-비닐-2-카프로락탐, N-비닐-5-메틸 피롤리디논, N-비닐-3,3-디메틸 피롤리디논, N-비닐-5-에틸 피롤리디논 및 N-비닐-6-메틸 피페리돈, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0046] 아미노(C_1-C_5)알킬 (메트)아크릴레이트 및 하이드록시(C_1-C_5)알킬 (메트)아크릴레이트는 하기 화학식으로 구조적으로 표현될 수 있다:

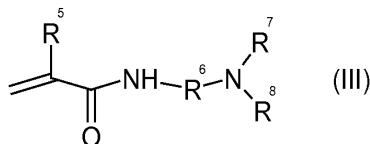
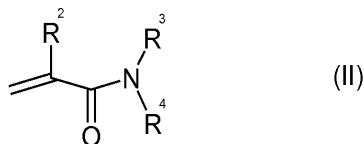


[0047]

[0048] 상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이며, R¹은 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유한 이가 알킬렌 모이어티이고, Z는 -NH₂ 또는 -OH이며, 여기서, 알킬렌 모이어티는 하나 이상의 메틸 기에 의해 치환되거나 비치환될 수 있다. 대표적인 모노머는 2-아미노에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0049] 아미노 기 함유 비닐 모노머는 (메트)아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, 및 하기 화학식들로 구조적으로 표

현되는 모노머들을 포함한다:



[0050]

[0051]

화학식 (II)는 $\text{N}-(\text{C}_1-\text{C}_5)$ 알킬(메트)아크릴아미드 또는 $\text{N},\text{N}-\text{디}(\text{C}_1-\text{C}_5)$ 알킬(메트)아크릴아미드를 나타내며, 여기서 R^2 는 수소 또는 메틸이며, R^3 은 독립적으로 수소, C_1 내지 C_5 알킬 및 C_1 내지 C_5 하이드록시알킬로부터 선택되며, R^4 는 독립적으로 C_1 내지 C_5 알킬 또는 C_1 내지 C_5 하이드록시알킬로부터 선택된다.

[0052]

화학식 (III)은 $\text{N}-(\text{C}_1-\text{C}_5)$ 알킬아미노(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드 또는 $\text{N},\text{N}-\text{디}(\text{C}_1-\text{C}_5)$ 알킬아미노(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드를 나타내며, 여기서 R^5 는 수소 또는 메틸이며, R^6 은 C_1 내지 C_5 알킬렌이며, R^7 은 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_5 알킬로부터 선택되며, R^8 은 독립적으로 C_1 내지 C_5 알킬로부터 선택된다.

[0053]

대표적인 N -알킬(메트)아크릴아미드는 N -메틸(메트)아크릴아미드, N -에틸(메트)아크릴아미드, N -프로필(메트)아크릴아미드, N -이소프로필(메트)아크릴아미드, N -3차-부틸(메트)아크릴아미드, N -(2-하이드록시에틸)(메트)아크릴아미드, N -(3-하이드록시프로필)(메트)아크릴아미드, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0054]

대표적인 $\text{N},\text{N}-\text{디}$ 알킬(메트)아크릴아미드는 $\text{N},\text{N}-\text{디}$ 메틸(메트)아크릴아미드, $\text{N},\text{N}-\text{디}$ 에틸(메트)아크릴아미드, N,N -(디-2-하이드록시에틸)(메트)아크릴아미드, N,N -(디-3-하이드록시프로필)(메트)아크릴아미드, N -메틸, N -에틸(메트)아크릴아미드, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0055]

대표적인 $\text{N},\text{N}-\text{디}$ 알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드는 $\text{N},\text{N}-\text{디}$ 메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, $\text{N},\text{N}-\text{디}$ 에틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, $\text{N},\text{N}-\text{디}$ 메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0056]

소수성 모노머

[0057]

본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 조성물의 제조에 적합한 소수성 모노머는 1 내지 30개의 탄소 원자를를 함유한 알킬 기를 지니는 (메트)아크릴산의 하나 이상의 알킬 에스테르; 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 비닐 에스테르; 1개 내지 22개의 탄소 원자를 함유한 알콜의 비닐 에테르; 8개 내지 20개의 탄소 원자를 함유한 비닐 방향족; 비닐 할라이드; 비닐리덴 할라이드; 2개 내지 8개의 탄소 원자를 함유한 하나 이상의 선형 또는 분지형 알파-모노올레핀; 8 내지 30개의 탄소 원자를 함유한 소수성 말단 기를 지니는 알콕실화된 회합성 모노머, 및 이들의 혼합물을로부터 선택되지만, 이로 제한되지 않는다.

[0058]

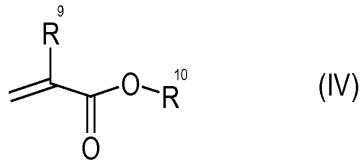
반소수성 모노머

[0059]

임의로, 적어도 하나의 알콕실화된 반소수성 모노머는 본 발명의 양친매성 폴리머의 제조에서 사용될 수 있다. 반소수성 모노머는 구조에 있어서 회합성 모노머와 유사하지만, 하이드록실 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 함유한 모이어티로부터 선택된 실질적으로 비소수성 말단 기를 지닌다.

[0060]

본 발명의 한 가지 양태에서, 1개 내지 22개의 탄소 원자를 함유한 알킬기를 지니는 (메트)아크릴산의 알킬 에스테르는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:

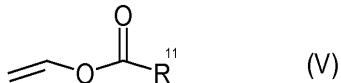


[0061]

[0062] 상기 식에서, R^9 는 수소 또는 메틸이며, R^{10} 은 C_1 내지 C_{22} 알킬 기이다.

[0063] 화학식 (IV)의 대표적인 모노머는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2차-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소-부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 베페닐 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0064] 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 비닐 에스테르는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



[0065]

[0066] 상기 식에서, R^{11} 은 알킬 또는 알케닐일 수 있는 C_1 내지 C_{21} 지방족 기이다. 화학식 (V)는 2개 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 아실 모이어티를 함유한다. 화학식 (V) 하의 대표적인 모노머는 비닐 아세테이트, 비닐 프로페오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 빌레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 2-메틸헥사노에이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 이소-옥타노에이트, 비닐 노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 페카노에이트, 비닐 베르사테이트, 비닐 라우레이트, 비닐 팔미테이트, 비닐 스테아레이트, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0067] 한 가지 양태에서, 1개 내지 22개의 탄소 원자를 함유한 알콜의 비닐 에테르는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



[0068]

[0069] 상기 식에서, R^{13} 은 C_1 내지 C_{22} 알킬이다. 화학식 (VI)의 대표적인 모노머는 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 데실 비닐 에테르, 라우릴 비닐 에테르, 스테아릴 비닐 에테르, 베페닐 비닐 에테르, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0070] 대표적인 비닐 방향족 모노머는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 3-메틸 스티렌, 4-메틸 스티렌, 4-프로필 스티렌, 4-3차-부틸 스티렌, 4-n-부틸 스티렌, 4-n-데실 스티렌, 비닐 나프탈렌, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0071] 대표적인 비닐 및 비닐리텐 할라이드는 비닐 클로라이드 및 비닐리텐 클로라이드, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0072] 대표적인 알파-올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소-부틸렌, 1-헥센, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0073] 본 발명의 알콕실화된 회합성 모노머는 (i) 본 발명의 다른 모노머들과의 부가 중합을 위한 에틸렌성 불포화 말단기 부분; (ii) 생성물 폴리머에 선택적 친수성 및/또는 소수성 성질을 부여하기 위한 폴리옥시알킬렌 중간부분; 및 (iii) 폴리머에 선택적 소수성 성질을 제공하기 위한 소수성 말단기 부분을 갖는다.

[0074] 에틸렌성 불포화 말단기를 공급하는 부분 (i)은 α, β -에틸렌성 불포화 모노카복실산으로부터 유래된 잔기

(residue)일 수 있다. 대안적으로, 회합성 모노머의 부분 (i)은 알릴 에테르 또는 비닐 에테르; 미국 특허 제33,156호 또는 미국특허 제 5,294,692호에 기술된 바와 같은 비이온성 비닐-치환된 우레탄 모노머; 또는 미국특허 제5,011,978호에 기술된 바와 같은 비닐-치환된 우레아 반응 생성물로부터 유래된 잔기일 수 있으며, 이러한 문헌 각각의 관련 내용들은 본원에 참조로 포함된다.

[0075] 중간부 부분 (ii)은 한 가지 양태에서 약 2개 내지 약 150개, 또 다른 양태에서 약 10개 내지 약 120개, 및 추가가 양태에서 약 15개 내지 약 60개의 반복 C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 단위의 폴리옥시알킬렌 세그먼트이다. 중간부 부분 (ii)는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드 단위의 랜덤 또는 블록 시퀀스로 배열된, 한 가지 양태에서 약 2개 내지 약 150개, 또 다른 양태에서 약 5개 내지 약 120개, 및 추가의 양태에서 약 10개 내지 약 60개의 에틸렌, 프로필렌 및/또는 부틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 및 폴리옥시부틸렌 세그먼트, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0076] 회합성 모노머의 소수성 말단기 부분 (iii)은 하기 탄화수소 부류들 중 하나에 속하는 탄화수소 모이어티이다: C_8-C_{30} 선형 알킬, C_8-C_{30} 분지형 알킬, C_2-C_{30} 알킬-치환된 폐닐, 아릴 치환된 C_2-C_{30} 알킬 기, C_7-C_{30} 치환되거나 비치환된 카보사이클릭 알킬 기. 포화되거나 불포화된 카보사이클릭 모이어티는 C_1-C_5 알킬 치환되거나 비치환된 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 모이어티일 수 있다. 한 가지 양태에서, 바이사이클릭 모이어티는 바이사이클로헵틸 또는 바이사이클로헵테닐로부터 선택된다. 또 다른 양태에서, 바이사이클로헵테닐 모이어티는 알킬 치환체(들)로 이치환된다. 추가의 양태에서, 바이사이클로헵테닐 모이어티는 동일한 탄소 원자 상에서 메틸로 이치환된다.

[0077] 회합성 모노머의 적합한 소수성 말단기 부분 (iii)의 비제한적인 예에는 약 8개 내지 약 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 예를 들어 카프릴 (C_8), 이소-옥틸 (분지형 C_8), 데실 (C_{10}), 라우릴 (C_{12}), 미리스틸 (C_{14}), 세틸 (C_{16}), 세테아릴 ($C_{16}-C_{18}$), 스테아릴 (C_{18}), 이소스테아릴 (분지형 C_{18}), 아라키딜 (C_{20}), 베嗥닐 (C_{22}), 리그노세릴 (C_{24}), 세로틸 (C_{26}), 몬타닐 (C_{28}), 및 멜리실 (C_{30}) 등이 있다.

[0078] 천연 공급원으로부터 유래된 약 8개 내지 약 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 및 분지형 알킬 기의 예는 수소화된 땅콩유, 대두유 및 카놀라유(모두는 대부분 C_{18} 임), 및 수소화된 탈로우유($C_{16}-C_{18}$) 등; 및 수소화된 $C_{10}-C_{30}$ 테르페놀, 예를 들어 수소화된 게라니올(분지형 C_{10}), 수소화된 파르네솔(분지형 C_{15}), 및 수소화된 피톨(분지형 C_{20}) 등으로부터 유래된 알킬 기를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

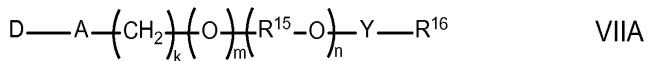
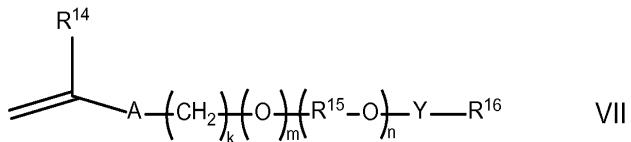
[0079] 적합한 C_2-C_{30} 알킬-치환된 폐닐 기의 비제한적인 예는 옥틸페닐, 노닐페닐, 데실페닐, 도데실페닐, 헥사데실페닐, 옥타데실페닐, 이소옥틸페닐, 및 2차-부틸페닐 등을 포함한다.

[0080] 예시적인 아릴-치환된 C_2-C_{40} 알킬 기는, 제한 없이, 스티릴 (예를 들어, 2-페닐에틸), 디스티릴 (예를 들어, 2,4-디페닐부틸), 트리스티릴 (예를 들어, 2,4,6-트리페닐헥실), 4-페닐부틸, 2-메틸-2-페닐에틸, 및 트리스티릴페놀릴 등을 포함한다.

[0081] 적합한 C_7-C_{30} 카보사이클릭 알킬 기는, 제한 없이, 동물성 공급원으로부터의 스테롤, 예를 들어 콜레스테롤, 라노스테롤, 및 7-데하이드로콜레스테롤 등으로부터; 식물성 공급원으로부터의 스테롤, 예를 들어 피토스테롤, 스티그마스테롤, 및 캄페스테롤 등; 효모 공급원으로부터의 스테롤, 예를 들어 에르고스테롤, 및 미코스테롤 등으로부터 유래된 기를 포함한다. 본 발명에서 유용한 다른 카보사이클릭 알킬 소수성 말단 기는, 제한 없이, 사이클로옥틸, 사이클로도데실, 아다만틸, 데카하이드로나프틸, 및 천연 카보사이클릭 물질, 예를 들어 피넨, 수소화된 레티놀, 캄포르, 이소보닐 알콜, 노보닐 알콜, 및 노폴 등으로부터 유래된 기들을 포함한다.

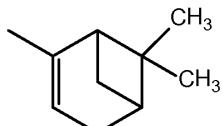
[0082] 유용한 알콕실화된 회합성 모노머는 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다[예를 들어, U.S. 특허 제4,421,902호 (Chang et al.); 제4,384,096호 (Sonnabend); 제4,514,552호 (Shay et al.); 제4,600,761호 (Ruffner et al.); 제4,616,074호 (Ruffner); 제5,294,692호 (Barron et al.); 제5,292,843호 (Jenkins et al.); 제5,770,760호 (Robinson); 제5,412,142호 (Wilkerson, III et al.); 및 제7,772,421호 (Yang et al.)를 참조, 이러한 문헌들의 관련 내용은 본원에 참조로 포함됨].

[0083] 한 가지 양태에서, 예시적인 알콕실화된 회합성 모노머는 하기 화학식 (VII) 및 (VIIA)로 표현된 것들을 포함한다:



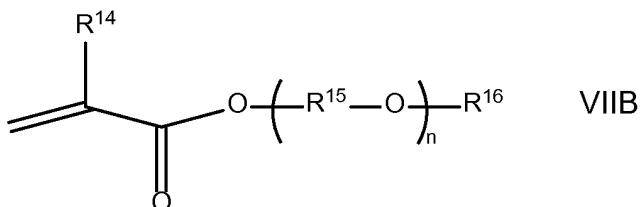
[0084]

상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며; A는 $-CH_2C(O)O-$, $-C(O)O-$, $-O-$, $-CH_2O-$, $-NHC(O)NH-$, $-C(O)NH-$, $-Ar-$ $(CE_2)_z-NHC(O)O-$, $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)NH-$, 또는 $-CH_2CH_2NHC(O)-$ 이며; Ar은 이가 아릴렌(예를 들어, 페닐렌)이며; E는 H 또는 메틸이며; z는 0 또는 1이며; k는 약 0 내지 약 30 범위의 정수이며, m은 0 또는 1이며, 단 k가 0일 때, m은 0이며, k가 1 내지 약 30 범위일 때, m은 1이며; D는 비닐 또는 알릴 모이어티를 나타내며; $(R^{15}-O)_n$ 은 C_2-C_4 육시알킬렌 단위의 호모폴리머, 랜덤 코폴리머, 또는 블록 코폴리머일 수 있는 폴리육시알킬렌 모이어티이며, R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 또는 C_4H_8 , 및 이들의 조합으로부터 선택된 이가 알킬렌 모이어티이며; n은 한 가지 양태에서 약 2 내지 약 150, 다른 양태에서 약 10 내지 약 120, 및 추가의 양태에서 약 15 내지 약 60 범위의 정수이며; Y는 $-R^{15}O-$, $-R^{15}NH-$, $-C(O)-$, $-C(O)NH-$, $-R^{15}NHC(O)NH-$, $-C(O)NHC(O)-$, 또는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌과 같은 1개 내지 5개의 탄소 원자를 함유하는 이가 알킬렌 라디칼이며; R^{16} 은 C_8-C_{30} 선형 알킬, C_8-C_{30} 분지형 알킬, C_8-C_{30} 카보사이클릭 알킬, C_2-C_{30} 알킬-치환된 페닐, 아르알킬 치환된 페닐, 및 아릴-치환된 C_2-C_{30} 알킬로부터 선택된 치환되거나 비치환된 알킬이며; R^{16} 은 알킬 기, 아릴 기, 페닐 기 또는 카보사이클릭 기는 선택적으로 메틸 기, 하이드록실 기, 알콕실 기, 벤질 기, 페닐에틸 기, 및 할로겐 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 포함한다. 한 가지 양태에서, Y는 에틸렌이고, R^{16} 은 하기와 같다:



[0086]

한 가지 양태에서, 소수성으로 개질된 알콕실화된 회합성 모노머는 하기 화학식 (VB)으로 표현되는 8개 내지 30개의 탄소 원자를 함유한 소수성 기를 갖는 알콕실화된 (메트)아크릴레이트이다:



[0088]

상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며; R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 및 C_4H_8 로부터 독립적으로 선택된 이가 알킬렌 모이어티이며, n은 한 가지 양태에서 약 2 내지 약 150, 또 다른 양태에서 약 5 내지 약 120, 추가의 양태에서 약 10 내지 약 60, 또 다른 추가의 양태에서 약 15 내지 약 30 범위의 정수를 나타내며, $(R^{15}-O)_n$ 은 랜덤 또는 블록 배

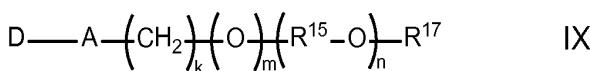
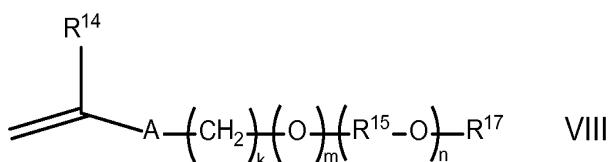
치료 배열될 수 있으며; R^{16} 은 C_8-C_{30} 선형 알킬, C_8-C_{30} 분지형 알킬, 알킬 치환된 및 비치환된 C_7-C_{30} 카보사이를 릭 알킬, C_2-C_{30} 알킬-치환된 페닐, 및 아릴-치환된 C_2-C_{30} 알킬로부터 선택된 치환되거나 비치환된 알킬이다.

[0090] 화학식 (V) 하의 대표적인 모노머는 라우릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트(LEM), 세틸 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트(CEM), 세테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트(CSEM), 스테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 아라키딜 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 베네닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트(BEM), 세로틸 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 몬타닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 멜리실 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 페닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 노닐페닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, ω -트리스티릴페닐 폴리옥시에틸렌 (메트)아크릴레이트(여기서, 모노머의 폴리에톡실화된 부분은 한 가지 양태에서 약 2개 내지 약 150개의 에틸렌 옥사이드 단위, 또 다른 양태에서 약 5개 내지 약 120개, 추가의 양태에서 약 10개 내지 약 60개, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 15개 내지 30개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유함); 옥틸옥시 폴리에틸렌글리콜 (8) 폴리프로필렌글리콜 (6) (메트)아크릴레이트, 페녹시 폴리에틸렌 글리콜 (6) 폴리프로필렌 글리콜 (6) (메트)아크릴레이트, 및 노닐페녹시 폴리에틸렌 글리콜 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0091] 본 발명의 알콕실화된 반소수성 모노머는 상술된 회합성 모노머와 구조적으로 유사하지만, 실질적으로 비소수성 말단기 부분을 지닌다. 알콜실화된 반소수성 모노머는 본 발명의 다른 모노머와의 부가 중합을 위해 에틸렌성 불포화된 말단기 부분 (i); 선택적 친수성 및/또는 소수성 특성을 생성물 폴리머에 제공하기 위한 폴리옥시알킬렌 중간부 부분 (ii); 및 반 소수성 말단기 부분 (iii)을 지닌다. 부가 중합을 위한 비닐 또는 다른 에틸렌성 불포화 말단기를 공급하는 불포화 말단기 부분 (i)은 바람직하게는 α, β -에틸렌성 불포화 모노 카복실산으로부터 유래된다. 대안적으로, 말단기 부분 (i)은 알릴 에테르 잔기, 비닐 에테르 잔기 또는 비이온성 우레탄 모노머의 잔기로부터 유래될 수 있다.

[0092] 폴리옥시알킬렌 중간부 (ii)는 특히 상기 기재된 회합성 모노머의 폴리옥시알킬렌 부분과 실질적으로 유사한 폴리옥시알킬렌 세그먼트를 포함한다. 한 가지 양태에서, 폴리옥시알킬렌 부분 (ii)은 랜덤 또는 블록 시퀀스로 배열된 한 가지 양태에서 약 2개 내지 약 150개, 또 다른 양태에서 약 5개 내지 약 120개, 다른 추가의 양태에서 약 10개 내지 약 60개, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 15개 내지 약 30개의 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 및/또는 부틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 및/또는 폴리옥시부틸렌 단위를 포함한다.

[0093] 한 가지 양태에서, 알콕실화된 반소수성 모노머는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:

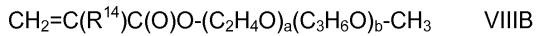
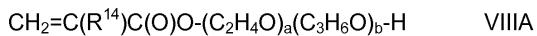


[0094]

[0095] 상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며; A는 $-\text{CH}_2\text{C}(0)\text{O}-$, $-\text{C}(0)\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(0)\text{NH}-$, $-\text{C}(0)\text{NH}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z\text{NHC}(0)\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z\text{NHC}(0)\text{NH}-$, 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(0)-$ 이며; Ar은 이가 아릴렌(예를 들어, 페닐렌)이며; E는 H 또는 메틸이며; z는 0 또는 1이며; k는 약 0 내지 약 30 범위의 정수이며, m은 0 또는 1이며, 단 k가 0일 때, m은 0이며, k가 1 내지 약 30 범위일 때, m은 1이며; $(\text{R}^{15} \text{---} \text{O})_n$ 은 $\text{C}_2\text{---C}_4$ 옥시알킬렌 단위의 호모폴리머, 랜덤 코폴리머, 또는 블록 코폴리머일 수 있는 폴리옥시알킬렌 모이어티이며, R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 또는 C_4H_8 , 및 이들의 조합으로부터 선택된 이가 알킬렌 모이어티이며; n은 한 가지 양태에서 약 2 내지 약 150, 다른 양태에서 약 5

내지 약 120, 추가의 또 다른 양태에서 약 10 내지 약 60, 및 추가의 양태에서 약 15 내지 약 30 범위의 정수이며; R^{17} 은 수소 및 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 기(예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, 이소-부틸, 및 3차-부틸)로부터 선택되며; D는 비닐 또는 알릴 모이어티를 나타낸다.

[0096] 한 가지 양태에서, 화학식 (VIII) 하의 알콕실화된 반소수성 모노머는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:

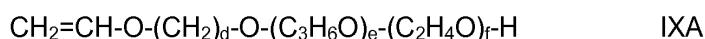


[0098] 상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며, "a"는 한 가지 양태에서 0 또는 2 내지 약 120, 다른 양태에서 약 5 내지 약 45, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 25 범위의 정수이며, "b"는 한 가지 양태에서 약 0 또는 2 내지 약 120, 다른 양태에서 약 5 내지 약 45, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 25 범위의 정수이며, 단 "a" 및 "b"는 동시에 0일 수 없다.

[0099] 화학식 VIIIA 하의 알콕실화된 반소수성 모노머의 예는 제품명 Blemmer[®] PE-90(R^{14} = 메틸, $a = 2$, $b = 0$), PE-200(R^{14} = 메틸, $a = 4.5$, $b = 0$), 및 PE-350(R^{14} = 메틸, $a = 8$, $b = 0$)으로 입수 가능한 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트; 제품명 Blemmer[®] PP-1000 (R^{14} = 메틸, $b = 4-6$, $a = 0$), PP-500 (R^{14} = 메틸, $a = 0$, $b = 9$), PP-800 (R^{14} = 메틸, $a = 0$, $b = 13$)으로 입수 가능한 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트; 제품명 Blemmer[®] 50PEP-300 (R^{14} = 메틸, $a = 3.5$, $b = 2.5$), 70PEP-350B (R^{14} = 메틸, $a = 5$, $b = 2$)로 입수 가능한 폴리에틸렌 글리콜 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트; 제품명 Blemmer[®] AE-90 (R^{14} = 수소, $a = 2$, $b = 0$), AE-200 (R^{14} = 수소, $a = 2$, $b = 4.5$), AE-400 (R^{14} = 수소, $a = 10$, $b = 0$)으로 입수 가능한 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트; 제품명 Blemmer[®] AP-150 (R^{14} = 수소, $a = 0$, $b = 3$), AP-400(R^{14} = 수소, $a = 0$, $b = 6$), AP-550 (R^{14} = 수소, $a = 0$, $b = 9$)으로 입수 가능한 폴리프로필렌글리콜 아크릴레이트를 포함한다. Blemmer[®]는 NOF Corporation(Tokyo, Japan)의 상표이다.

[0100] 화학식 VIIIB 하의 알콕실화된 반소수성 모노머의 예는 Evonik Roehm GmbH(Darmstadt, Germany)로부터의 제품명 Visiomer[®] MPEG 750 MA W (R^{14} = 메틸, $a = 17$, $b = 0$), MPEG 1005 MA W (R^{14} = 메틸, $a = 22$, $b = 0$), MPEG 2005 MA W (R^{14} = 메틸, $a = 45$, $b = 0$), 및 MPEG 5005 MA W (R^{14} = 메틸, $a = 113$, $b = 0$); GEO Specialty Chemicals(Amblar PA)로부터의 Bisomer[®] MPEG 350 MA (R^{14} = 메틸, $a = 8$, $b = 0$), 및 MPEG 550 MA (R^{14} = 메틸, $a = 12$, $b = 0$); Blemmer[®] PME-100 (R^{14} = 메틸, $a = 2$, $b = 0$), PME-200 (R^{14} = 메틸, $a = 4$, $b = 0$), PME400 (R^{14} = 메틸, $a = 9$, $b = 0$), PME-1000 (R^{14} = 메틸, $a = 23$, $b = 0$), PME-4000 (R^{14} = 메틸, $a = 90$, $b = 0$)으로 입수 가능한 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트를 포함한다.

[0101] 한 가지 양태에서, 화학식 IX으로 기재된 알콕실화된 반소수성 모노머는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



[0102] [0103] 상기 식에서, d는 2, 3, 또는 4의 정수이며; e는 한 가지 양태에서 약 1 내지 약 10, 다른 양태에서 약 2 내지 약 8, 및 추가의 양태에서 약 3 내지 약 7 범위의 정수이며; f는 한 가지 양태에서 약 5 내지 약 50, 다른 양태에서 약 8 내지 약 40, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 30 범위의 정수이며; g는 한 가지 양태에서 1 내지 약 10, 다른 양태에서 약 2 내지 약 8, 및 추가의 양태에서 약 3 내지 약 7 범위의 정수이며; h는 한 가지 양태에서 약 5 내지 약 50, 및 다른 양태에서 약 8 내지 약 40 범위의 정수이며; e, f, g, 및 h는 0일 수 있으며, 단 e 및 f는 동시에 0일 수 없으며, g 및 h는 동시에 0일 수 없다.

[0104] 화학식 IXA 및 IXB 하의 모노머는 Clariant Corporation에 의해 판매되는 상품명 Emulsogen[®] R109, R208, R307, RAL109, RAL208, 및 RAL307; Bimax, Inc.에 의해 판매되는 BX-AA-E5P5; 및 이들의 조합물로 상업적으로

입수 가능하다. EMULSOGEN7 R109는 실험식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 1,4-부탄디올 비닐 에테르이며; Emulsogen[®] R208은 실험식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 1,4-부탄디올 비닐 에테르이며; Emulsogen[®] R307은 실험식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 1,4-부탄디올 비닐 에테르이며; Emulsogen[®] RAL109는 실험식 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 알릴 에테르이며; Emulsogen[®] RAL208은 실험식 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 알릴 에테르이며; Emulsogen[®] RAL307은 실험식 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 알릴 에테르이며; BX-AA-E5P5는 실험식 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 알릴 에테르이다.

[0105]

본 발명의 회합성 및 알콕실화된 반소수성 모노머를 참조하면, 이러한 모노머에 함유된 폴리옥시알킬렌 중간부분은 이러한 모노머가 포함되어 있는 폴리머의 친수성 및/또는 소수성을 조절하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 옥사이드 모이어티에서 풍부한 중간부 부분은 보다 친수성인 반면, 프로필렌 옥사이드 모이어티에서 풍부한 중간부 부분은 보다 소수성이다. 이러한 모노머에 존재하는 프로필렌 옥사이드 모이어티에 대한 에틸렌 옥사이드의 상대적 양을 조절함으로써, 이러한 모노머들이 포함되어 있는 폴리머의 친수성 및 소수성 성질이 요망에 따라 조정될 수 있다.

[0106]

본 발명의 폴리머의 제조에서 사용되는 알콕실화된 회합성 및/또는 반소수성 모노머의 양은 크게 변할 수 있고, 다른 것들 중에서, 폴리머에서 요망되는 최종 레올로지 및 심미학적 성질에 좌우된다. 모노머 반응 혼합물은 사용될 때 상술된 회합성 및/또는 반소수성 모노머들로부터 선택된 하나 이상의 모노머를, 전체 모노머들의 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.5 내지 약 10 중량%, 추가의 양태에서 약 1, 2 또는 3 내지 약 5 중량% 범위의 양으로 함유한다.

[0107]

이온화 가능한 모노머

[0108]

본 발명의 한 가지 양태에서, 본 발명의 비이온성의 양친매성 폴리머 조성물은, 본 발명의 폴리머가 포함되어 있는 계면활성제 조성물의 발포 특성 및/또는 항복 응력 값에 악영향을 미치지 않는 한, 전체 모노머들의 중량을 기준으로 하여, 0 내지 5 중량%의 이온화 가능한 및/또는 이온화된 모노머를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합될 수 있다.

[0109]

또 다른 양태에서, 본 발명의 양친매성 폴리머 조성물은 전체 모노머들의 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 3 중량% 미만, 추가의 양태에서 1 중량% 미만, 또 다른 추가의 양태에서 0.5 중량% 미만, 추가의 양태에서 0.1 중량% 미만, 및 추가의 양태에서 0.05 중량% 미만의 이온화 가능한 및/또는 이온화된 모이어티를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합될 수 있다.

[0110]

이온화 가능한 모노머는 염기 중화 가능한 모이어티를 갖는 모노머 및 산 중화 가능한 모이어티를 갖는 모노머를 포함한다. 염기 중화 가능한 모노머는 3 내지 5개의 탄소 원자를 함유한 올레핀성 불포화 모노카복실산 및 디카복실산 및 이들의 염, 및 이들의 무수물을 포함한다. 예는 (메트)아크릴산, 이타콘산, 말레산, 말레산 무수물, 및 이들의 조합물을 포함한다. 다른 산성 모노머는 스티렌설판산, 아크릴아미도메틸프로판설판산 (AMPS[®] 모노머), 비닐설판산, 비닐포스포산, 알릴설판산, 메트알릴설판산; 및 이들의 염을 포함한다.

[0111]

산 중화 가능한 모노머는 산의 부가 시에 염 또는 4차화된 모이어티를 형성할 수 있는 염기성 질소 원자를 함유하는 올레핀 불포화 모노머를 포함한다. 예를 들어, 이러한 모노머는 비닐피리딘, 비닐피페리딘, 비닐이미다졸, 비닐메틸이미다졸, 디메틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 디메틸아미노네오펜틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 및 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0112]

가교 모노머

[0113]

한 가지 구체예에서, 본 발명의 실시에 유용한 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 적어도 하나의 비이온성의 친수성 불포화 모노머, 적어도 하나의 비이온성의 불포화 소수성 모노머, 및 이들의 혼합물을 포함하는 제 1 모노머, 및 적어도 하나의 다가불포화 가교 모노머를 포함하는 제 3 모노머를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합

된다. 가교 모노머(들)는 폴리머 골격에 공유 가교를 종합하기 위해 사용된다. 한 가지 양태에서, 가교 모노머는 적어도 2개의 불포화 모이어티를 함유한 다가불포화 화합물이다. 또 다른 양태에서, 가교 모노머는 적어도 3개의 불포화 모이어티를 함유한다. 예시적인 다가불포화 화합물은 디(메트)아크릴레이트 화합물, 예를 들어 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메트)아크릴레이트, 2,2'-비스(4-(아크릴옥시-프로필옥시페닐)프로판, 및 2,2'-비스(4-(아크릴옥시디에톡시-페닐)프로판; 트리(메트)아크릴레이트 화합물, 예를 들어 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 및 테트라메틸올메탄 트리(메트)아크릴레이트; 테트라(메트)아크릴레이트 화합물, 예를 들어 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라(메트)아크릴레이트, 및 웨타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트; 헥사(메트)아크릴레이트 화합물, 예를 들어 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트; 알릴 화합물, 예를 들어 알릴 (메트)아크릴레이트, 디알릴프탈레이트, 디알릴 이타코네이트, 디알릴 푸마레이트, 및 디알릴 말레이트; 문자 당 2 내지 8개의 알릴 기를 갖는 수크로오스의 폴리알릴 에테르, 웨타에리트리톨의 폴리알릴 에테르, 예를 들어 웨타에리트리톨 디알릴 에테르, 웨타에리트리톨 트리알릴 에테르, 및 웨타에리트리톨 테트라알릴 에테르, 및 이들의 조합; 트리메틸올프로판의 폴리알릴 에테르, 예를 들어 트리메틸올프로판 디알릴 에테르, 트리메틸올프로판 트리알릴 에테르, 및 이들의 조합물을 포함한다. 다른 적합한 다가불포화 화합물은 디비닐 글리콜, 디비닐 벤젠, 및 메틸렌비스아크릴아미드를 포함한다.

[0114] 또 다른 양태에서, 적합한 다가불포화 모노머는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 조합물로부터 제조된 폴리올을 불포화 무수물, 예를 들어 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물과 에스테르화 반응시키거나 3-이소프로페닐-α-α-디메틸벤젠 이소시아네이트와 같은 불포화 이소시아네이트와 부가 반응시킴으로써 합성될 수 있다.

[0115] 상기 다가불포화 화합물들 중 둘 이상의 혼합물이 또한 본 발명의 비이온성의 양친매성 폴리머를 가교하기 위해 사용될 수 있다. 한 가지 양태에서, 불포화 가교 모노머의 혼합물은 평균 2개의 불포화 모이어티를 함유한다. 다른 양태에서, 가교 모노머들의 혼합물은 평균 2.5개의 불포화 모이어티를 함유한다. 또 다른 양태에서, 가교 모노머들의 혼합물은 평균 약 3개의 불포화 모이어티를 함유한다. 추가의 양태에서, 가교 모노머들의 혼합물은 평균 약 3.5개의 불포화 모이어티를 함유한다. 본 발명의 한 가지 구체예에서, 가교 모노머의 양은 본 발명의 비이온성의 양친매성 폴리머의 건조 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 0 내지 약 1 중량%, 또 다른 양태에서 약 0.01 내지 약 0.75 중량%, 및 추가의 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 0.5 중량%, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 0.15 내지 약 0.3중량% 범위이다.

[0116] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 가교 모노머 성분은 평균 약 3개의 불포화 모이어티를 함유하고, 본 발명의 비이온성의 양친매성 폴리머의 건조 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.01 내지 약 0.3 중량%, 다른 양태에서 약 0.02 내지 약 0.25 중량%, 추가의 양태에서 약 0.05 내지 약 0.2 중량%, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 0.075 내지 약 0.175 중량%, 및 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 0.15 중량% 범위의 양으로 사용될 수 있다.

[0117] 한 가지 양태에서, 가교 모노머는 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 트리(메트)아크릴레이트, 웨타에리트리톨 트리알릴에테르 및 문자 당 3개의 알릴 기를 갖는 수크로오스의 폴리알릴 에테르로부터 선택된다.

[0118] 양친매성 폴리머 합성

[0119] 본 발명의 선형 (비가교된) 및 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 통상적인 자유-라디칼 에멀젼 중합 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 이러한 중합 공정은 질소와 같은 불활성 대기 하에서 산소의 부재 하에 수행된다. 이러한 중합은 적합한 유기 용매 시스템, 예컨대, 탄화수소 용매, 유기 용매, 또는 이들의 혼합물에서 수행될 수 있다. 중합 반응은 적합한 자유-라디칼을 발생시키는 임의의 수단에 의해 개시된다. 라디칼 종들이 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 퍼설페이트, 퍼카보네이트, 퍼옥시에스테르, 과산화수소 및 아조 화합물의 열적 균일 해리로부터 발생되는 열적으로 유도된 라디칼이 사용될 수 있다. 개시제는 중합 반응을 위해 사용되는 용매 시스템에 따라 수용성 또는 수불용성일 수 있다.

[0120] 개시제 화합물은 건조 폴리머의 총 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 30 중량% 이하, 다른 양태에서 0.01 내지 10 중량%, 및 추가의 양태에서 0.2 내지 3 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0121] 예시적인 자유 라디칼 수용성 개시제는 무기 퍼설페이트 화합물, 예를 들어 암모늄 퍼설페이트, 포타슘 퍼설페이트, 및 소듐 퍼설페이트; 퍼옥사이드, 예를 들어 과산화수소, 벤조일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 및 라우릴 퍼옥사이드; 유기 하이드로퍼옥사이드, 예를 들어 쿠멘 하이드로퍼옥사이드 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드; 유기 과산, 예를 들어 과산화아세트산, 및 수용성 아조 화합물, 예를 들어 알킬 기 상에 수용해화 치환체를 갖는 2,2'-아조비스(3차-알킬) 화합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예시적인 자유 라디칼 유용성 화합물은 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 퍼옥사이드 및 과산은 환원제, 예를 들어 소듐 바이설파이트, 소듐 포름알데하이드, 또는 아스코르브산, 전이금속, 및 하이드라진 등으로 임의로 활성화될 수 있다.

[0122] 한 가지 양태에서, 아조 중합 촉매는 DuPont로부터 입수 가능한 Vazo[®] 자유-라디칼 중합 개시제, 예를 들어 Vazo[®] 44 (2,2'-아조비스(2-(4,5-디하이드로이미다졸릴)프로판), Vazo[®] 56 (2,2'-아조비스(2-메틸프로파온아미딘) 디하이드로클로라이드), Vazo[®] 67 (2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)), 및 Vazo[®] 68 (4,4'-아조비스(4-시아노발레르산))을 포함한다.

[0123] 임의로, 중합 개시제로서의 공지된 레독스 개시제 시스템의 사용이 이용될 수 있다. 이러한 레독스 개시제 시스템은 산화제(개시제) 및 환원제를 포함한다. 적합한 산화제는 예를 들어 과산화수소, 소듐 퍼옥사이드, 칼륨 퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, t-아밀 하이드로퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 소듐 퍼보레이트, 과인산 및 이의 염, 칼륨 퍼망가네이트, 및 퍼옥시디황산의 암모늄 또는 알칼리 금속 염을 포함하며, 이는 견조 폴리머 중량을 기준으로 하여 통상적으로 0.01 중량% 내지 3.0 중량%의 수준으로 사용된다. 적합한 환원제는 예를 들어 황-함유 산의 알칼리 금속 및 암모늄 염, 예를 들어 소듐 설파이트, 바이설파이트, 티오설페이트, 하이드로설파이트, 설파이드, 하이드로설파이드 또는 디티오나이트, 포르마딘설플산, 하이드록시메탄설플산, 아세톤 바이설파이트, 아민, 예를 들어 에탄올아민, 글리콜산, 글리옥실산 수화물, 아스코르브산, 이소아스코르브산, 락트산, 글리세린산, 말산, 2-하이드록시-2-설피네이토아세트산, 타르타르산 및 상술된 산들의 염을 포함하며, 이는 통상적으로 견조 폴리머 중량을 기준으로 하여 0.01 중량% 내지 3.0 중량%의 수준으로 사용된다. 한 가지 양태에서, 퍼옥소디설페이트와 알칼리 금속 또는 암모늄 바이설파이트의 조합물, 예를 들어 암모늄 퍼옥소디설페이트와 암모늄 바이설파이트의 조합물이 사용될 수 있다. 다른 양태에서, 산화제로서 과산화수소 함유 화합물(t-부틸 하이드로퍼옥사이드)과 환원제로서 아스코르브산 또는 에리토르브산의 조합물이 사용될 수 있다. 퍼옥사이드-함유 화합물 대 환원제의 비는 30:1 내지 0.05:1 범위 내이다.

[0124] 중합 매질에서 사용될 수 있는 적합한 탄화수소 용매 또는 화석제의 예에는 방향족 용매, 예를 들어 톨루엔, o-자일렌, p-자일렌, 쿠멘, 클로로벤젠, 및 에틸벤젠, 지방족 탄화수소, 예를 들어 웬탄, 헥탄, 헵탄, 옥탄, 노난, 및 데칸 등, 할로겐화된 탄화수소, 예를 들어 메틸렌 클로라이드, 비환형 탄화수소, 예를 들어 사이클로웬탄, 메틸 사이클로웬탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 사이클로노난, 및 사이클로데칸 등, 및 이들의 혼합물이 있다. 적합한 유기 용매는 아세톤, 사이클로헥사논, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 글리콜 및 글리콜 유도체, 폴리알킬렌 글리콜 및 이의 유도체, 디에틸 에테르, 3차-부틸 메틸 에테르, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 부틸 프로파오네이트, 에탄올, 이소프로판올, 물, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 탄화수소 용매와 유기 혼합물이 또한 유용하다.

[0125] 분산 중합 공정에서, 표면 활성 보조제에 의해 모노머/폴리머 점적 또는 입자들을 안정화시키는 것이 유리할 수 있다. 통상적으로, 이러한 것들은 에멀젼화제, 보호 콜로이드 또는 분산 안정화 폴리머이다. 사용되는 표면 활성 보조제는 음이온성, 비이온성, 양이온성 또는 양쪽성일 수 있다. 음이온성 에멀젼제의 예에는 알킬벤젠설플산, 설플화된 지방산, 설포석시네이트, 지방 알콜 설페이트, 알킬페놀 설페이트 및 지방 알콜 에테르 설페이트가 있다. 사용 가능한 비이온성 에멀젼화제의 예에는 알킬페놀 에톡실레이트, 1차 알콜 에톡실레이트, 지방산 에톡실레이트, 알칸올아미드 에톡실레이트, 지방 아민 에톡실레이트, EO/PO 블록 코폴리머 및 알킬폴리글루코사이드가 있다. 사용되는 양이온성 및 양쪽성 에멀젼화제의 예에는 4차화된 아민 알콕실레이트, 알킬베타인, 알킬아미도베타인 및 설포베타인이 있다.

[0126] 통상적인 보호 콜로이드의 예에는 셀룰로오스 유도체, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜과 프로필렌 글리콜의 코폴리머, 폴리비닐 아세테이트, 폴리(비닐 알콜), 부분 가수분해된 폴리(비닐 알콜), 폴리비닐 에테르, 전분 및 전분 유도체, 엑스트란, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐 이미다졸, 폴리비닐석신이미드, 폴리비닐-2-메틸석신이미드, 폴리비닐-1,3-옥사졸리드-2-온, 폴리비닐-2-메틸이미다졸린 및 말레산 또는 무수물 코폴리머가 있다. 에멀젼화제 또는 보호 콜로이드는 통상적으로 전체 모노머

들의 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 20 중량%의 농도로 사용된다.

[0127] 전형적인 보호성 콜로이드의 예는 셀룰로오스 유도체, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜과 프로필렌 글리콜의 코폴리머, 폴리비닐 아세테이트, 폴리(비닐 알콜), 부분 가수분해된 폴리(비닐 알콜), 폴리비닐 에테르, 전분 및 전분 유도체, 엑스트란, 폴리비닐파롤리돈, 폴리비닐파리딘, 폴리에틸레이민, 폴리비닐 이미다졸, 폴리비닐석신이미드, 폴리비닐-2-메틸석신이미드, 폴리비닐-1,3-옥사졸리드-2-온, 폴리비닐-2-메틸이미다졸린 및 말레산 또는 무수물 코폴리머이다. 에멀젼화제 및 보호성 콜로이드는 통상적으로 전체 모노머의 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 20 wt.%의 농도로 사용된다.

[0128] 중합은 사슬전달제의 존재 하에 수행될 수 있다. 적합한 사슬전달제는 티오- 및 디설파이드 함유 화합물, 예를 들어 C_1-C_{18} 알킬 머캅탄, 예를 들어 3차-부틸 머캅탄, n-옥틸 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 3차-도데실 머캅탄 헥사데실 머캅탄, 옥타데실 머캅탄; 머캅토알콜, 예를 들어 2-머캅토에탄올, 2-머캅토프로판올; 머캅토카복실산, 예를 들어 머캅토아세트산 및 3-머캅토프로피온산; 머캅토카복실산 에스테르, 예를 들어 부틸 티오글리콜레이트, 이소옥틸 티오글리콜레이트, 도데실 티오글리콜레이트, 이소옥틸 3-머캅토프로피오네이트, 및 부틸 3-머캅토프로피오네이트; 티오에스테르; C_1-C_{18} 알킬 디설파이드; 아릴디설파이드; 다작용성 티올, 예를 들어 트리메틸올프로판-트리스-(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라-(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라-(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨-테트라-(티오락테이트), 및 디펜타에리트리톨-헥사-(티오글리콜레이트) 등; 포스파이트 및 하이포포스파이트; C_1-C_4 알데하이드, 예를 들어 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드; 할로알킬 화합물, 예를 들어 카본 테트라클로라이드, 및 브로모트리클로로메탄 등; 하이드록실암모늄 염, 예를 들어 하이드록실암모늄 설페이트; 포름산; 소듐 바이설파이트; 이소프로판올; 및 예를 들어 코발트 착물(예를 들어, 코발트(II) 퀼레이트)과 같은 촉매 사슬전달제를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0129] 사슬전달제는 일반적으로 중합 매질에 존재하는 모노머들의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 10 중량% 범위의 양으로 사용된다.

[0130] 본 발명의 또 다른 양태에서, 비이온성의 양친매성 폴리머는 모노머에 대해 용매이지만 실질적으로 얻어진 폴리머에 대해 비-용매인 비-수성 매질 중에서의 자유-라디칼 매개된 분산 중합에 의해 수득된다. 비-수성 분산 중합은 문헌[*Dispersion Polymerization in Organic Media*, edited by K. E. G. Barrett and published by John Wiley & Sons, New York, 1975]에 상세히 논의되어 있다. 분산 폴리머를 제조하기 위한 통상적인 절차에서, 중합 가능한 모노머, 임의의 중합 첨가제, 예를 들어 가공 보조제, 퀼레이트제, pH 완충제 및 안정화제 폴리머를 함유한 유기 용매가 혼합기, 열전대, 질소 퍼징 튜브 및 환류 콘덴서가 장착된 산소 퍼징되고 온도 조절된 반응기에 채워진다. 반응 매질은 격렬하게 혼합되고, 요망되는 온도로 가열되고, 이후에 자유-라디칼 개시제가 첨가된다. 중합은 대개 산소가 반응을 억제하는 것을 방지하기 위해 환류 온도에서 수행된다. 환류 온도는 통상적으로 폴리머가 제조되는 비-수성 매질을 포함하는 용매의 비등점에 따라, 한 가지 양태에서 약 40°C 내지 약 200°C, 및 다른 양태에서 약 60°C 내지 약 140°C의 범위에 속한다. 반응 매질은 수 시간 동안 온도를 유지시키고 혼합하면서 질소로 연속적으로 퍼징된다. 이러한 시간 후에, 혼합물은 실온으로 냉각되며, 임의의 후-중합 첨가제가 반응기에 채워진다. 탄화수소는 바람직하게 분산 용매로서 사용된다. 이러한 중합에서 요구되는 반응 시간은 사용되는 반응 온도, 개시제 시스템, 및 개시제 수준에 따라 다를 것이다. 일반적으로, 이러한 반응 시간은 약 20분 내지 약 30 시간으로 다를 것이다. 통상적으로, 약 1 내지 약 6 시간의 반응 시간을 이용하는 것이 바람직할 것이다.

[0131] 통상적으로, 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 모노머의 중합은 비-수성 매질에서 가용성인 자유-라디칼 개시제에 의해 개시된다. 예는 아조 화합물 개시제, 예를 들어 2,2'-아조비스(2,4-디메틸펜탄 니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴), 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)을 포함한다. 이러한 개시제는 중합되는 모노머의 양을 기준으로 하여, 통상적인 양, 예를 들어 0.05 내지 7 중량%로 사용될 수 있다.

[0132] 한 가지 양태에서, 용매는 지방족 및 지환족 용매, 뿐만 아니라 이들의 혼합물로부터 선택된 탄화수소이다. 예시적인 탄화수소 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 사이클로펜탄, 메틸 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로옥탄, 사이클로노난, 사이클로데칸, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0133] 또 다른 양태에서, 용매는 아세톤, 사이클로헥사논, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 글리콜 및 글리콜 유도체, 폴리알킬렌 글리콜 및 이의 유도체, 디에틸 에테르, 3차-부틸 메틸 에테르, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 부틸 프로피오네이트, 에탄올, 이소프로판올,

물, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 유기 용매이다.

[0134] 일반적으로 사용되는 용매의 양은 중합되는 모노머를 초과할 것이며, 비율은 적어도 1 중량%의 모노머 성분 및 99 중량%의 용매 내지 약 65 중량%의 중합 가능한 모노머 성분 및 35 중량%의 용매로 다를 수 있다. 또 다른 양태에서, 약 10 내지 60 중량%의 중합 가능한 모노머 성분의 농도가 이용될 수 있으며, 여기서 중량%는 반응 용기에 채워진 모노머와 용매의 총량을 기준으로 한 것이다.

[0135] 유기 용매 및 탄화수소 용매의 혼합물이 사용될 때, 유기 용매 및 탄화수소 용매는 사전혼합될 수 있거나 반응 혼합물에 별도로 첨가될 수 있으며, 이후에 중합 반응이 수행될 수 있다. 적어도 하나의 유기 용매 대 적어도 하나의 탄화수소 용매의 상대적 중량 비율은 한 가지 양태에서 약 95/5 내지 약 1/99, 다른 양태에서 약 80/20 내지 약 5/95, 및 추가의 양태에서 약 2:1 내지 1:2의 범위일 수 있다.

[0136] 한 가지 양태에서, 탄화수소 용매 대 유기 용매의 비는 70/30 wt./wt.이다. 한 가지 양태에서, 탄화수소 용매는 사이클로헥산으로부터 선택되고, 유기 용매는 에틸 아세테이트로부터 선택된다.

[0137] 안정화제, 통상적으로 블록 또는 그라프트 코폴리머는 반응 동안에 생산된 요망되는 고체 폴리머 생성물의 침전을 방지한다. 블록 코폴리머 분산 안정화제는 적어도 두 개의 블록을 함유한 다양한 폴리머로부터 선택될 수 있으며, 여기서 상기 블록들 중 적어도 하나("A" 블록)는 분산 매질에 가용성이며, 상기 블록들 중 적어도 또 다른 하나("B" 블록)는 분산 매질에서 불용성이며, 안정화제는 안정화제의 존재 하에 형성된 폴리머 생성물을 분산시키는 작용을 한다. 불용성 "B" 블록은 얻어진 폴리머 생성물에 부착시켜 분산 매질에서 중합된 생성물의 용해도를 감소시키기 위한 고정 세그먼트를 제공한다. 분산 안정화제의 가용성 "A" 블록은 다른 불용성 폴리머 주변에 퍼복(sheath)을 제공하고 응집되거나 고도로 유착된 덩어리 보다 여러 작은 별도의 입자들로서 폴리머 생성물을 유지시킨다. 이러한 입체적 안정화의 메카니즘의 세부사항은 문헌[Napper, D.H., "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions," Academic Press, New York, N.Y., 1983]에 기재되어 있다. 본 발명의 분산 중합 공정에서 유용한 대표적인 안정화제는 미국특허 제4,375,533호; 제4,419,502호; 제4,526,937호; 제4,692,502호; 제5,288,814호; 제5,349,030호; 제5,373,044호; 제5,468,797호; 및 제6,538,067호에 기재되어 있으며, 이러한 문헌들은 본원에 참고로 포함된다.

[0138] 본 발명의 한 가지 양태에서, 입체적 안정화제는 폴리(12-하이드록시스테아르산), 예를 들어 미국특허 제5,288,814호에 기술된 것으로부터 선택된다. 본 발명의 다른 양태에서, 입체적 안정화제는 미국특허 제7,044,988호에 기술된 것과 같은 폴리올과 C₁₈–C₂₄ 하이드로카르빌 치환된 석신산 또는 이의 무수물과의 반응 생성물의 에스테르를 포함한다. 다른 양태에서, 입체적 안정화제는 C₂₀ 내지 C₂₄ 알킬 치환된 석신산 무수물과 2 내지 6개의 글리세린 단위를 함유한 폴리글리세롤 및/또는 글리세린으로부터 선택된 폴리올과의 반응 생성물의 에스테르를 포함한다. 미국특허 제5,288,814호 및 제7,044,988호는 본원에 참고로 포함된다.

[0139] 추가의 또 다른 양태에서, 입체적 안정화제는 N-비닐 피롤리돈/스테아릴 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트의 코폴리미이다. 한 가지 양태에서, 코모노머는 각각 50/30/20의 중량비로 안정화제 폴리머에 도입된다. 이러한 입체적 안정화제와, C₁₂ 내지 C₃₀ 알케닐 치환된 석신산 무수물 및 C₂ 내지 C₄ 글리콜로부터 선택된 폴리올의 반응 생성물의 에스테르 및 하프 에스테르(half ester)와의 혼합물이 또한 고려된다.

[0140] 본 발명의 중합 공정에서 사용되는 입체 안정화제의 양은 분산 폴리머의 크기 및 비표면적의 편차를 야기시킬 것이다. 일반적으로, 사용되는 안정화제의 양은 건조 폴리머 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 10 중량%의 범위 일 수 있다. 물론, 보다 작은 분산 폴리머의 입자는 분산 폴리머의 큰 입자들 보다 더 많은 안정화제를 요구한다.

[0141] 한 가지 특징부에서, 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 비이온성의 양친매성 폴리머는, 적어도 하나의 락탐; 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이아티를 함유하는 지방족 카복실산의 적어도 하나의 비닐 에스테르; 및 적어도 하나의 가교 모노머, 적어도 하나의 (메트)아크릴산의 C₁–C₃₀ 알킬 에스테르, 적어도 하나의 알콕실화된 희합성 모노머, 적어도 하나의 알콕실화된 반소수성 모노머, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 임의의 모노머의 조합물을 포함하는 중합 가능한 모노머 혼합물로부터 제조되는 분산 폴리머로부터 선택된다.

[0142] 모노머 혼합물 중의 적어도 하나의 비닐 락탐 모노머의 양은 한 가지 양태에서 약 55 내지 약 95 wt.%, 또 다른 양태에서 약 60 내지 약 90 wt.%, 추가의 양태에서 약 65 내지 약 85 wt.%, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 70 내지 약 80 wt.%이고, 모든 중량 백분율은 모노머 혼합물 중의 모노머의 총 중량을 기준으로 한 것이다. 한 가지 양태에서, 적어도 하나의 비닐 락탐 모노머는 N-비닐 피롤리돈으로부터 선택된다.

[0143] 모노머 혼합물 중의 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 적어도 하나의 비닐 에스테르의 양은 한 가지 양태에서 약 5 내지 약 45 wt.%, 또 다른 양태에서 약 10 내지 약 40 wt.%, 추가의 양태에서 약 15 내지 약 35 wt.%, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 20 내지 30 wt.%의 범위이고, 모든 중량 백분율은 모노머 혼합물 중의 모노머의 총 중량을 기준으로 한 것이다. 한 가지 양태에서, 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 적어도 하나의 비닐 에스테르는 비닐 아세테이트로부터 선택된다.

[0144] 모노머 혼합물 중에 존재하는 적어도 하나의 가교 모노머의 양은 한 가지 양태에서 0 내지 약 1 wt.%, 추가의 양태에서 약 0.01 내지 약 0.75 wt.%, 추가의 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 0.5 wt.%, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 0.15 내지 약 0.3 wt.%의 범위이고, 모든 중량 백분율은 본 발명의 비이온성의 양친매성 폴리머의 건조 중량을 기준으로 한 것이다. 한 가지 양태에서, 가교 모노머는 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 트리(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트리알릴에테르 및 분자 당 3개의 알릴 기를 지니는 수크로오스의 폴리알릴 에테르로부터 선택된다.

[0145] 적어도 하나의 (메트)아크릴산 모노머의 C_1-C_{30} 알킬 에스테르의 양은 한 가지 양태에서 0 내지 약 10 wt.%, 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 5 wt.%, 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 3 wt.%, 또 다른 추가의 양태에서 약 0.75 내지 약 1 wt.%의 범위이고, 모든 중량 백분율은 모노머 혼합물 중의 모노머의 총 중량을 기준으로 한 것이다. 본 발명의 한 가지 특징부에서, 적합한 모노머는 적어도 하나의 (메트)아크릴산의 C_1 내지 C_{22} 알킬 에스테르로부터 선택된다. 또 다른 특징부에서, 적합한 모노머는 (메트)아크릴산의 C_{10} 내지 C_{22} 알킬 에스테르로부터 선택된다. 예시적인 모노머는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2차-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소-부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헬틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 테실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트), 라우릴 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0146] 적어도 하나의 알콕실화된 회합성 모노머의 양은 모노머 혼합물 중의 전체 모노머의 중량을 기준으로 하여 한 가지 양태에서 약 0 내지 약 8 wt.%, 추가의 양태에서 약 0.5, 1, 2 또는 3 내지 약 5 wt.%의 범위이다. 한 가지 양태에서, 적어도 하나의 알콕실화된 회합성 모노머는 라우릴 폴리에톡실화된 메타크릴레이트(LEM), 세틸 폴리에톡실화된 메타크릴레이트(CEM), 세테아릴 폴리에톡실화된 메타크릴레이트(CSEM), 스테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 아라키딜 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡실화된 메타크릴레이트(BEM), 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, 에톡실화의 양은 약 5개 내지 60개의 에틸렌 옥사이드 단위의 범위이다.

[0147] 모노머 혼합물 중의 적어도 하나의 알콕실화된 반소수성 모노머의 양은 모노머 혼합물 중의 전체 모노머의 중량을 기준으로 하여 한 가지 양태에서 약 0 내지 약 10 wt.%, 추가의 양태에서 약 0.5, 1, 2 또는 3 내지 약 5 wt.%이다. 한 가지 양태에서, 적합한 알콕실화된 반소수성 모노머는 상기 기재된 화학식 VIIIA 및 VIIIB에 따른 적어도 하나의 모노머로부터 선택된다.

[0148] 중합가능한 모노머 혼합물에 함유된 상기 및 명세서 전반에 걸쳐 기재된 모노머의 중량 백분율은 모노머 혼합물 중의 모노머의 총량의 합이 100 wt.%가 되도록 개시된 범위로부터 선택된다.

[0149] 본 발명의 클렌징 조성물은 적어도 하나의 음이온성 세척용 계면활성제, 밸포 특성을 개선시키는 적어도 하나의 비이온성의 양친매성 폴리머, 물, 및 퍼스널 케어 포뮬레이션 기술 분야에 알려진 임의의 애주번트(adjuvant) 및 첨가제를 포함한다.

[0150] 본 발명의 한 가지 일반적인 양태에서, 클렌징 조성물의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 성분은

[0151] a) 약 55 내지 약 95 wt.%의 N-비닐 피롤리돈;

[0152] b) 약 5 내지 약 45 wt.%의 비닐 아세테이트;

[0153] c) 약 0 또는 0.1, 또는 0.15, 또는 0.3, 또는 0.75 내지 약 1 wt.%의 적어도 두 개의 중합가능한 에틸렌성 불포화 모이어티를 함유하는 적어도 하나의 다가불포화 가교 모노머;

[0154] d) 약 0 또는 0.5, 1, 2 또는 3 내지 약 5 wt.%의 (메트)아크릴산의 적어도 하나의 C_1 내지 C_{22} 알킬 에스테르;

- [0155] e) 약 0 또는 0.5, 1, 2 또는 3 내지 약 5 wt.%의 적어도 하나의 알콕실화된 화합성 모노머;
- [0156] f) 약 0 또는 0.5, 1, 2 또는 3 내지 약 5 wt.%의 적어도 하나의 알콕실화된 반소수성 모노머;
- [0157] g) 약 0 또는 0.5, 1, 2 또는 3 내지 약 5 wt.%의 비닐 아세테이트가 아닌 2개 내지 22개의 탄소 원자를 지니는 아실 모이어티를 함유하는 지방족 카복실산의 비닐 에스테르; 및
- [0158] 모노머 c) 내지 g)의 조합물
- [0159] 을 포함하는 모노머 혼합물을 중합시킴으로써 제조된다.
- [0160] 세척용 조성물
- [0161] 클렌징 조성물의 본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 성분은 요망되는 레올로지 및 심미학적 특성 및 pH에 무관하게 불특정 기간 동안 수성 매질에서 미립자 및 불용성 물질을 혼탁시키는 능력을 지니는 안정한 항복 응력의 클렌징 조성물을 제공하기 위해 음이온성 계면활성제에 의해 활성화된다. 놀랍게도, 클렌징 조성물의 폴리머 성분은 조성물의 발포 특성을 향상시킨다. 본 발명의 비이온성의 양친매성 폴리머는 한 가지 양태에서 약 2 내지 약 14, 다른 양태에서 약 3 내지 11, 및 추가의 양태에서 약 4 내지 약 9의 pH 범위에서 유용하다. 포함되는 조성물에 요망되는 특성을 부여하기 위해 산 또는 염기로의 중화를 필요로 하는 pH-반응성 아크릴산 함유 폴리머와는 달리, 본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머에 의해 제공되는 특성은 pH에 실질적으로 무관하다. pH에 실질적으로 무관하다라 함은 본 발명의 폴리머 성분이 광범위한 pH 범위(예를 들어, 약 2 내지 약 14)에 걸쳐 향상된 발포 특성 및 요망되는 레올로지 프로파일(예를 들어, 한 가지 양태에서 적어도 0.1 Pa, 다른 양태에서 적어도 0.5 Pa, 추가의 또 다른 양태에서 적어도 1 Pa, 및 추가의 양태에서 적어도 2 Pa의 항복 응력)을 부여하는 것을 의미하며, 여기서 이러한 pH 범위에 걸친 항복 응력 값의 표준 편차는 본 발명의 한 가지 양태에서 1 Pa 미만, 다른 양태에서 0.5 Pa 미만, 및 추가의 양태에서 0.25 Pa 미만이다.
- [0162] 본 발명의 클렌징 조성물에 사용하기에 적합한 음이온성 세척용 계면활성제 성분은 퍼스널 케어 또는 홈 케어 클렌징 및 세척용 조성물에 사용하기 위한 것으로 알려진 것들을 포함한다.
- [0163] 본 발명의 한 가지 예시적인 양태에서, 클렌징 조성물은 i) 본 발명의 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머; ii) 적어도 하나의 음이온성 계면활성제, 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제, 적어도 하나의 비이온성 계면활성제, 및 이들의 조합물로부터 선택된 적어도 하나의 계면활성제; 및 iii) 물을 포함한다.
- [0164] 본 발명의 또 다른 예시적인 양태에서, 클렌징 조성물은 i) 본 발명의 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머; ii) 적어도 하나의 음이온성 계면활성제; 및 iii) 물을 포함한다.
- [0165] 본 발명의 또 다른 예시적인 양태에서, 클렌징 조성물은 i) 본 발명의 적어도 가교된 하나의 비이온성의 양친매성 폴리머; ii) 적어도 하나의 음이온성 계면활성제, iii) 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제; 및 iv) 물을 포함한다.
- [0166] 본 발명의 또 다른 예시적인 양태에서, 클렌징 조성물은 i) 본 발명의 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머; ii) 적어도 하나의 음이온성 계면활성제, iii) 적어도 하나의 비이온성 계면활성제; 및 iv) 물을 포함한다.
- [0167] 본 발명의 또 다른 예시적인 양태에서, 클렌징 조성물은 i) 본 발명의 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머; ii) 적어도 하나의 음이온성 계면활성제; iii) 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제; iv) 적어도 하나의 비이온성 계면활성제; 및 v) 물을 포함한다.
- [0168] 본 발명의 또 다른 예시적인 양태에서, 클렌징 조성물은 i) 본 발명의 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머; ii) 적어도 하나의 음이온성 에톡실화된 계면활성제; iii) 임의의 비이온성 계면활성제; 및 iv) 물을 포함한다. 한 가지 양태에서, 음이온성 에톡실화된 계면활성제의 평균 에톡실화도는 약 1 내지 약 3의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 평균 에톡실화도는 약 2이다.
- [0169] 본 발명의 또 다른 예시적인 양태에서, 클렌징 조성물은 i) 본 발명의 적어도 가교된 하나의 비이온성의 양친매성 폴리머; ii) 적어도 하나의 음이온성 에톡실화된 계면활성제; iii) 적어도 하나의 양쪽성 에톡실화된 계면활성제; iv) 임의의 비이온성 계면활성제; 및 v) 물을 포함한다. 한 가지 양태에서, 음이온성 에톡실화된 계면활성제 중의 평균 에톡실화도는 약 1 내지 약 3의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 평균 에톡실화도는 약 2이다.

[0170]

본 발명의 또 다른 예시적인 양태에서, 클렌징 조성물은 i) 본 발명의 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머; ii) 적어도 하나의 음이온성 비-에톡실화된 계면활성제; iii) 적어도 하나의 음이온성 에톡실화된 계면활성제; iv) 임의의 비이온성 계면활성제; 및 v) 물을 포함한다. 한 가지 양태에서, 음이온성 에톡실화된 계면활성제 중의 평균 에톡실화도는 약 1 내지 약 3의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 평균 에톡실화도는 약 2이다.

[0171]

본 발명의 또 다른 예시적인 양태에서, 클렌징 조성물은 i) 본 발명의 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머; ii) 적어도 하나의 음이온성 비-에톡실화된 계면활성제; iii) 적어도 하나의 음이온성 에톡실화된 계면활성제; iv) 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제; v) 임의의 비이온성 계면활성제; 및 vi) 물을 포함한다. 한 가지 양태에서, 음이온성 에톡실화된 계면활성제 중의 평균 에톡실화도는 약 1 내지 약 3의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 평균 에톡실화도는 약 2이다.

[0172]

한 가지 양태에서, 본 발명의 계면활성제 함유 클렌징 및 세척용 조성물에 혼입될 수 있는 비이온성의 양친매성 폴리머의 양은 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여, 약 0.5 내지 약 5 중량%의 폴리머 고형물(100 % 활성 폴리머)의 범위이다. 또 다른 양태에서, 포뮬레이션에서 사용되는 폴리머의 양은 약 0.75 중량% 내지 약 3.5 중량% 범위이다. 추가의 또 다른 양태에서, 클렌징 조성물에 사용되는 양친매성 폴리머의 양은 약 1 내지 약 3 중량% 범위이다. 추가 양태에서, 클렌징 조성물에 사용되는 폴리머의 양은 약 1.5 중량% 내지 약 2.75 중량% 범위이다. 또 다른 추가의 양태에서, 클렌징 조성물에 사용되는 폴리머의 양은 약 2 내지 약 2.5 중량% 범위이다.

[0173]

한 가지 양태에서, 본 발명의 클렌징 조성물을 포뮬레이션하는데 사용되는 적어도 하나의 비이온성의 양친매성 폴리머는 선형이다. 한 가지 양태에서, 본 발명의 선형 코폴리머 완화제의 수평균 분자량(M_n)은 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 표준물로 보정된 젤 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography: GPC)로 측정하는 경우에, 500,000 달톤 또는 그 미만이다. 또 다른 양태에서, 분자량은 100,000 달톤 또는 그 미만이다. 추가의 또 다른 양태에서, 분자량은 약 5,000 내지 약 80,000 달톤의 범위, 추가 양태에서, 약 10,000 내지 50,000 달톤의 범위, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 15,000 내지 40,000 달톤의 범위이다.

[0174]

또 다른 양태에서, 본 발명의 순한 클렌징 조성물을 포뮬레이션하는데 사용되는 적어도 하나의 비이온성의 양친매성 폴리머는 가교된다. 본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 랜덤 코폴리미이며, 한 가지 양태에서 약 500,000 초과 내지 적어도 약 45억 달톤 또는 그 초과의 범위, 및 다른 양태에서 약 600,000 내지 약 10 억 달톤, 및 추가의 양태에서, 약 1,000,000 내지 약 3,000,000 달톤, 및 또 다른 양태에서 약 1,500,000 내지 약 2,000,000 달톤 범위의 중량평균 분자량을 갖는다(본원에 참조로 포함되는 문헌[TDS-222, October 15, 2007, Lubrizol Advanced Materials, Inc.]을 참조하라).

[0175]

세척용 계면활성제

[0176]

본 발명의 클렌징 및 컨디셔닝 조성물을 포뮬레이션하는데 사용되는 계면활성제는 적어도 하나의 음이온성 계면활성제, 및 양쪽성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 임의의 계면활성제로부터 선택된 적어도 하나의 세척용 계면활성제로부터 선택된다.

[0177]

음이온성 계면활성제의 비-제한적인 예는 문헌[*McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, 1998(Allured Publishing Corporation에서 공개됨); 및 *McCutcheon's, Functional Materials*, North American Edition (1992); 이러한 문헌 둘 모두는 이의 전문이 본원에 참조로 포함됨]에 기술되어 있다. 음이온성 계면활성제는 수성 계면활성제 조성물의 분야에서 공지되거나 이전에 사용된 음이온성 계면활성제들 중 임의의 것일 수 있다. 적합한 음이온성 계면활성제는 알킬 설페이트, 알킬 에테르 설페이트, 알킬 설포네이트, 알킬아릴 설포네이트, 알케닐 및 하이드록시알킬 알파-올레핀-설포네이트, 및 이들의 혼합물, 알킬아미드 설포네이트, 알크아릴폴리에테르 설페이트, 알킬아미도에테르 설페이트, 알킬 및 알케닐 모노글리세릴 에테르 설페이트, 알킬 및 알케닐 모노글리세라이드 설페이트, 알킬 및 알케닐 모노글리세라이드 설포네이트, 알킬 및 알케닐 석시네이트, 알킬 및 알케닐 설포석시네이트, 알킬 및 알케닐 설포석시나메이트, 알킬 및 알케닐 에테르 설포석시네이트, 알킬 및 알케닐 아미도설포석시네이트; 알킬 및 알케닐 설포아세테이트, 알킬 및 알케닐 포스페이트, 알킬 및 알케닐 에테르 포스페이트, 알킬 및 알케닐 카복실레이트, 알킬 및 알케닐 에테르 카복실레이트, 알킬 및 알케닐 아미도에테르카복실레이트, N-알킬아미노산, N-아실 아미노산, 알킬 웨타이드, N-아실 타우레이트, 알실 이세티오네이트, 카복실레이트 염(여기서, 아실 기는 지방산으로부터 유래됨); 및 이들의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄, 아민, 및 트리에탄올아민 염을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0178]

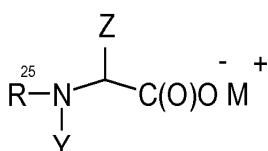
한 가지 양태에서, 상기 염의 양이온 모이어티는 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 암모늄, 모노-, 디- 및 트리에탄올아

민 염, 및 모노-, 디- 및 트리-이소프로필아민 염으로부터 선택된다. 상기 계면활성제의 알킬 및 아실 기는 한 가지 양태에서 약 6 내지 약 24개의 탄소 원자, 다른 양태에서 8 내지 22개의 탄소 원자, 및 추가의 양태에서 약 12 내지 18개의 탄소 원자를 함유하고, 포화되거나 불포화될 수 있다. 계면활성제에서 아릴 기는 페닐 또는 벤질로부터 선택된다. 상술된 에테르 함유 계면활성제는 한 가지 양태에서 계면활성제 1분자 당 1 내지 10개의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 단위, 및 다른 양태에서 계면활성제 1분자 당 1 내지 3개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유할 수 있다.

[0179] 다시다시적합한 음이온성 계면활성제의 예는 1, 2, 3, 4, 또는 5 mol의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된, 라우레스 설레이트, 트리데세스 설레이트, 미레스 설레이트, C₁₂-C₁₃ 파레스 설레이트, C₁₂-C₁₄ 파레스 설레이트, 및 C₁₂-C₁₅ 파레스 설레이트의 나트륨, 칼륨, 리튬, 마그네슘, 암모늄, 및 트리에탄올아민 라우릴 설레이트, 코코 설레이트, 트리데실 설레이트, 미리스틸 설레이트, 세테아릴 설레이트, 스테아릴 설레이트, 올레일 설레이트, 및 탈로우 설레이트; 나트륨, 칼륨, 리튬, 마그네슘, 암모늄, 및 트리에탄올아민 라우릴 설레이트, 코코 설레이트, 트리데실 설레이트, 미르스틸 설레이트, 세틸 설레이트, 세테아릴 설레이트, 스테아릴 설레이트, 올레일 설레이트, 및 탈로우 설레이트, 디소듐 라우릴 설포석시네이트, 디소듐 라우레스 설포석시네이트, 소듐 코코일 이세티오네이트, 소듐 C₁₂-C₁₄ 올레핀 설포네이트, 소듐 라우레스-6 카복실레이트, 소듐 메틸 코코일 타우레이트, 소듐 코코일 글리시네이트, 소듐 미리스틸 사르코시네이트, 소듐 도데실벤젠 설포네이트, 소듐 코코일 사르코시네이트, 소듐 코코일 글루타메이트, 칼륨 미리스토일 글루타메이트, 트리에탄올아민 모노라우릴 포스페이트, 및 약 8 내지 약 22개의 탄소 원자를 함유한 포화 및 불포화 지방산의 소듐, 칼륨, 암모늄 및 트리에탄올아민 염을 포함하는 지방산 비누를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0180] 본원에서 사용되는 용어 "양쪽성 계면활성제"는 또한 콤비터이온성 계면활성제를 포함하는 것으로 의도되며, 이러한 계면활성제는 양쪽성 계면활성제의 서브세트(subset)로서 당해 분야에 숙련된 포뮬레이터에게 널리 공지되어 있다. 양쪽성 계면활성제의 비-제한적인 예는 문헌[*McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, supra, 및 *McCutcheon's, Functional Materials*, North American Edition, supra]에 기술되어 있으며, 두 문헌 모두는 이의 전문이 본원에 참조로 포함된다. 적합한 예는 아미노산(예를 들어, N-알킬 아미노산 및 N-아실 아미노산), 베타인, 설타인, 및 알킬 암포카복실레이트를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0181] 본 발명의 실시에 적합한 아미노산 기반 계면활성제는 하기 화학식으로 표현되는 계면활성제를 포함한다:



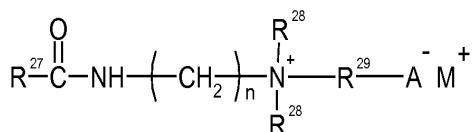
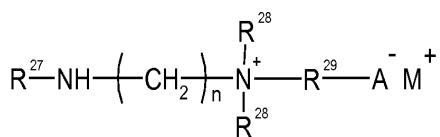
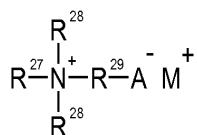
[0182]

[0183] 상기 식에서, R²⁵는 10 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 포화되거나 불포화된 탄화수소 기, 또는 9 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 포화되거나 불포화된 탄화수소 기를 함유한 아실 기를 나타내며, Y는 수소 또는 메틸이며, Z는 수소, -CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -CH₂C₆H₅, -CH₂C₆H₄OH, -CH₂OH, -CH(OH)CH₃, -(CH₂)₄NH₂, -(CH₂)₃NHC(NH)NH₂, -CH₂C(O)O⁻M⁺, -(CH₂)₂C(O)O⁻M⁺로부터 선택된다. M은 염 형성 양이온이다. 한 가지 양태에서, R²⁵는 선형 또는 분지형 C₁₀ 내지 C₂₂ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₁₀ 내지 C₂₂ 알케닐 기, R²⁶C(O)-로 표현되는 아실 기로부터 선택된 라디칼을 나타내며, 여기서, R²⁶은 선형 또는 분지형 C₉ 내지 C₂₂ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₉ 내지 C₂₂ 알케닐 기로부터 선택된다. 한 가지 양태에서, M⁺는 소듐, 칼륨, 암모늄, 및 모노-, 디- 및 트리에탄올아민(TEA)의 암모늄 염으로부터 선택된 양이온이다.

[0184] 아미노산 계면활성제는 예를 들어 알라닌, 아르기닌, 아스파르트산, 글루탐산, 글리신, 이소루신, 루신, 라이신, 페닐알라닌, 세린, 티로신, 및 발린과 같은 α-아미노산의 알킬화 및 아실화로부터 유래될 수 있다. 대표적인 N-아실 아미노산 계면활성제는 N-아실화된 글루탐산의 모노- 및 디-카복실레이트 염(예를 들어, 소듐, 칼륨, 암모늄 및 TEA), 예를 들어 소듐 코코일 글루타메이트, 소듐 라우로일 글루타메이트, 소듐 미리스토일 글루타메이트, 소듐 팔미토일 글루타메이트, 소듐 스테아로일 글루타메이트, 디소듐 코코일 글루타메이트, 디소듐

스테아로일 글루타메이트, 칼륨 코코일 글루타메이트, 칼륨 라우로일 글루타메이트, 및 칼륨 미리스토일 글루타메이트; N-아실화된 알라닌의 카복실레이트 염(예를 들어, 소듐, 칼륨, 암모늄 및 TEA), 예를 들어 소듐 코코일 알라니네이트, 및 TEA 라우로일 알라니네이트; N-아실화된 글리신의 카복실레이트 염(예를 들어, 소듐, 칼륨, 암모늄 및 TEA), 예를 들어 소듐 코코일 글리시네이트, 및 칼륨 코코일 글리시네이트; N-아실화된 사르코신의 카복실레이트 염(예를 들어, 소듐, 칼륨, 암모늄 및 TEA), 예를 들어 소듐 라우로일 사르코시네이트, 소듐 코코일 사르코시네이트, 소듐 미리스토일 사르코시네이트, 소듐 올레오일 사르코시네이트, 및 암모늄 라우로일 사르코시네이트; 및 상기 계면활성제들의 혼합물이지만, 이로 제한되지 않는다.

[0185] 본 발명에 유용한 베타인 및 셀타인은 알킬 베타인, 알킬아미노 베타인, 및 알킬아미도 베타인, 뿐만 아니라 하기 화학식으로 표현되는 상응하는 설포베타인(셀타인)으로부터 선택된다:



[0186]

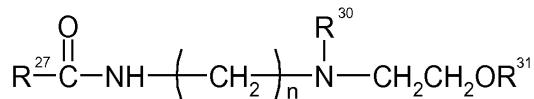
[0187] 상기 식에서, R^{27} 은 C_7-C_{22} 알킬 또는 알케닐 기이고, 각각의 R^{28} 은 독립적으로 C_1-C_4 알킬 기이고, R^{29} 은 C_1-C_5 알킬렌 기 또는 하이드록시 치환된 C_1-C_5 알킬렌 기이며, n 은 2 내지 6의 정수이며, A 는 카복실레이트 또는 설포네이트 기이며, M 은 염 형성 양이온이다. 한 가지 양태에서, R^{27} 은 $C_{11}-C_{18}$ 알킬 기 또는 $C_{11}-C_{18}$ 알케닐 기이다. 한 가지 양태에서, R^{28} 은 메틸이다. 한 가지 양태에서, R^{29} 는 메틸렌, 에틸렌 또는 하이드록시 프로필렌이다. 한 가지 양태에서, n 은 3이다. 추가의 양태에서, M 은 소듐, 칼륨, 마그네슘, 암모늄, 및 모노-, 디- 및 트리에탄올아민 양이온으로부터 선택된다.

[0188]

적합한 베타인의 예는 라우릴 베타인, 코코 베타인, 올레일 베타인, 코코 헥사데실 디메틸베타인, 코코 디메틸 카복실메틸 베타인, 라우릴 디메틸 카복시메틸 베타인, 세틸 디메틸 카복시메틸 베타인, 라우릴 아미도프로필 베타인, 코코아미도프로필 베타인 (CAPB), 코코 디메틸 설포프로필 베타인, 스테아릴 디메틸 설포프로필 베타인, 라우릴 디메틸 설포에틸 베타인 및 코카미도프로필 하이드록시셀타인을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0189]

알킬암포카복실레이트, 예를 들어 알킬암포아세테이트 및 알킬암포프로파이드(일- 및 이치환된 카복실레이트)는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



[0190]

[0191] 상기 식에서, R^{27} 은 C_7-C_{22} 알킬 또는 알케닐 기이며, R^{30} 은 $-CH_2C(O)O^- M^+$, $-CH_2CH_2C(O)O^- M^+$, 또는

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 이며, R^{31} 은 수소 또는 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^- \text{M}^+$ 이며, M 은 소듐, 칼륨, 마그네슘, 암모늄, 및 모노-, 디- 및 트리에탄올아민으로부터 선택된 양이온이다.

[0192]

예시적인 알킬암포카복실레이트는 소듐 코코암포아세테이트, 소듐 라우로암포아세테이트, 소듐 카프릴로암포아세테이트, 디소듐 코코암포디아세테이트, 디소듐 라우로암포디아세테이트, 디소듐 카프릴암포디아세테이트, 디소듐 카프릴로암포디아세테이트, 디소듐 코코암포디프로페오네이트, 디소듐 라우로암포디프로페오네이트, 디소듐 카프릴암포디프로페오네이트, 및 디소듐 카프릴로암포디프로페오네이트를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0193]

비이온성 계면활성제의 비-제한적인 예는 문헌[*McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, 1998, *supra*; 및 *McCutcheon's, Functional Materials*, North American, *supra*]에 기술되어 있으며, 이러한 두 문헌 모두는 이의 전문이 본원에 참조로 포함된다. 비이온성 계면활성제의 추가적인 예는 미국특허 제4,285,841호(Barrat 등) 및 미국특허 제4,284,532호(Leikhim 등)에 기술되어 있으며, 두 문헌 모두는 이의 전문이 본원에 참조로 포함된다. 비이온성 계면활성제는 통상적으로 소수성 부분, 예를 들어 장쇄 알킬 기 또는 알킬화된 아릴 기, 및 다양한 에톡실화 및/또는 프로폭실화(예를 들어, 1 내지 약 50) 에톡시 및/또는 프로폭시 모이어티를 함유한 친수성 부분을 갖는다. 사용될 수 있는 일부 부류의 비이온성 계면활성제의 예는 에톡실화된 알킬페놀, 에톡실화된 및 프로폭실화된 지방 알콜, 메틸 글루코오스의 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 소르비톨의 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 블록 코폴리머, 지방산의 에톡실화된 에스테르, 에틸렌 옥사이드와 장쇄 아민 또는 아미드의 축합 생성물, 에틸렌 옥사이드와 알콜의 축합 생성물, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0194]

적합한 비이온성 계면활성제는 예를 들어 알킬 다당류, 알콜 에톡실레이트, 블록 코폴리머, 피마자유(castor oil) 에톡실레이트, 세토/올레일 알콜 에톡실레이트, 세테아릴 알콜 에톡실레이트, 데실 알콜 에톡실레이트, 디노닐 페놀 에톡실레이트, 도데실 페놀 에톡실레이트, 말단-캡핑된 에톡실레이트, 에테르 아민 유도체, 에톡실화된 알칸올아미드, 에틸렌 글리콜 에스테르, 지방산 알칸올아미드, 지방 알콜 알콕실레이트, 라우릴 알콜 에톡실레이트, 모노-분지형 알콜 에톡실레이트, 노닐 페놀 에톡실레이트, 옥틸 페놀 에톡실레이트, 올레일 아민 에톡실레이트, 랜덤 코폴리머 알콕실레이트, 소르비탄 에스테르 에톡실레이트, 스테아르산 에톡실레이트, 스테아릴 아민 에톡실레이트, 탈로우 오일 지방산 에톡실레이트, 탈로우 아민 에톡실레이트, 트리데칸올 에톡실레이트, 아세틸렌 디올, 폴리옥시에틸렌 소르비톨, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 비이온성 계면활성제의 다양한 특정 예는 메틸 글루세스-10, PEG-20 메틸 글루코오스 디스테아레이트, PEG-20 메틸 글루코오스 세스퀴스테아레이트, 세테스-8, 세테스-12, 도독시놀-12, 라우레스-15, PEG-20 피마자유, 폴리소르베이트 20, 스테아레스-20, 폴리옥시에틸렌-10 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌-10 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌-20 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌-10 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌-20 올레일 에테르, 에톡실화된 노닐페놀, 에톡실화된 옥틸페놀, 에톡실화된 도데실페놀, 또는 에톡실화된 지방 ($\text{C}_6\text{-C}_{22}$) 알콜 (3 내지 20개의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 포함), 폴리옥시에틸렌-20 이소헥사데실 에테르, 폴리옥시에틸렌-23 글리세롤 라우레이트, 폴리옥시에틸렌-20 글리세릴 스테아레이트, PPG-10 메틸 글루코오스 에테르, PPG-20 메틸 글루코오스 에테르, 폴리옥시에틸렌-20 소르비탄 모노에스테르, 폴리옥시에틸렌-80 피마자유, 폴리옥시에틸렌-15 트리데실 에테르, 폴리옥시에틸렌-6 트리데실 에테르, 라우레스-2, 라우레스-3, 라우레스-4, PEG-3 피마자유, PEG 600 디올레에이트, PEG 400 디올레에이트, 폴록사며, 예를 들어 폴록사며 188, 폴리소르베이트 21, 폴리소르베이트 40, 폴리소르베이트 60, 폴리소르베이트 61, 폴리소르베이트 65, 폴리소르베이트 80, 폴리소르베이트 81, 폴리소르베이트 85, 소르비탄 카프릴레이트, 소르비탄 코코에이트, 소르비탄 디이소스테아레이트, 소르비탄 디올레에이트, 소르비탄 디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르, 소르비탄 이소스테아레이트, 소르비탄 라우레이트, 소르비탄 올레에이트, 소르비탄 팔미테이트, 소르비탄 세스퀴이소스테아레이트, 소르비탄 세스퀴올레에이트, 소르비탄 세스퀴스테아레이트, 소르비탄 스테아레이트, 소르비탄 트리이소스테아레이트, 소르비탄 트리올레에이트, 소르비탄 트리스테아레이트, 소르비탄 운데실레네이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0195]

알킬 글리코사이드 비이온성 계면활성제가 또한 사용될 수 있고, 일반적으로 단당류, 또는 단당류로 가수분해 가능한 화합물을 산 매질 중에서 알콜, 예를 들어 지방 알콜과 반응시킴으로써 제조된다. 예를 들어, 미국특허 제 5,527,892호 및 제 5,770,543호에는 알킬 글리코사이드 및/또는 이의 제조 방법이 기재되어 있다. 적합한 예는 *Glucopon™* 220, 225, 425, 600 및 625, *PLANTACARE®*, 및 *PLANTAPON®*의 상표로 상업적으로 입수 가능하며, 이들 모두는 Cognis Corporation of Ambler(Pennsylvania)로부터 입수 가능한 것이다.

- [0196] 또 다른 양태에서, 비이온성 계면활성제는 알콕실화된 메틸 글루코사이드, 예를 들어 Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터 각각 Glucam® E10, Glucam® E20, Glucam® P10, 및 Glucam® P20의 상표명으로 입수 가능한 메틸 글루세스-10, 메틸 글루세스-20, PPG-10 메틸 글루코오스 에테르, 및 PPG-20 메틸 글루코오스 에테르; 및 소수성으로 개질된 알콕실화된 메틸 글루코사이드, 예를 들어 Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터 각각 Glucamate® DOE-120, Glucamate™ LT, 및 Glucamate™ SSE-20의 상표명으로 입수 가능한 PEG 120 메틸 글루코오스 디올레이트, PEG-120 메틸 글루코오스 트리올레이트, 및 PEG-20 메틸 글루코오스 세스퀴스테아레이트를 포함하지만, 이로 제한되지 않고, 이러한 것들이 또한 적합하다. 다른 예시적인 소수성으로 개질된 알콕실화된 메틸 글루코사이드는 미국특허 제6,573,375호 및 제6,727,357호에 기재되어 있으며, 이의 내용은 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0197] 다른 유용한 비이온성 계면활성제는 수용성 실리콘, 예컨대, PEG-10 디메티콘, PEG-12 디메티콘, PEG-14 디메티콘, PEG-17 디메티콘, PPG-12 디메티콘, PPG-17 디메티콘 및 이의 유도된/작용화된 형태, 예컨대, 비스-PEG/PPG-20/20 디메티콘 비스-PEG/PPG-16/16 PEG/PPG-16/16 디메티콘, PEG/PPG-14/4 디메티콘, PEG/PPG-20/20 디메티콘, PEG/PPG-20/23 디메티콘, 및 퍼플루오로노닐에틸 카복시데실 PEG-10 디메티콘을 포함한다.
- [0198] 본 발명의 클렌징 조성물을 포뮬레이션하는데 사용되는 적어도 하나의 음이온성 계면활성제의 양(활성물 중량 기준)은 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 1 또는 3 내지 약 22 중량% 범위이다. 다른 양태에서, 클렌징 조성물의 포뮬레이션에서 사용되는 적어도 하나의 음이온성 계면활성제의 양은 약 3 내지 약 15 중량% 범위이다. 추가의 또 다른 양태에서, 클렌징 조성물에서 사용되는 적어도 하나의 음이온성 계면활성제의 양은 약 5 내지 약 10 중량% 범위이다. 추가의 양태에서, 사용되는 적어도 하나의 음이온성 계면활성제의 양은 약 6 내지 약 9 중량% 범위이다. 모든 중량 백분율은 클렌징 조성물의 총 중량에 대한 중량을 기준으로 한다.
- [0199] 본 발명의 한 가지 구체예에서, 음이온성 계면활성제(비-에톡실화된 및/또는 에톡실화된) 대 양쪽성 계면활성제의 중량비(활성 물질 기준)는 한 가지 양태에서 약 10:1 내지 약 2:1 범위일 수 있고, 다른 양태에서, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4.5:1, 4:1, 또는 3:1일 수 있다. 비-에톡실화된 음이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제와 함께 에톡실화된 음이온성 계면활성제를 사용할 때, 에톡실화된 음이온성 계면활성제 대 비-에톡실화된 음이온성 계면활성제 대 양쪽성 계면활성제의 중량비(활성 물질 기준)는 한 가지 양태에서의 약 3.5:3.5:1 내지 다른 양태에서의 약 1:1:1 범위일 수 있다.
- [0200] 한 가지 양태에서, 임의의 음이온성 계면활성제는 소듐 라우릴 설페이트, 암모늄 라우릴 설페이트, 소듐 코코설페이트, 및 이들의 혼합물을 포함한 알킬 설페이트로부터 선택된다.
- [0201] 한 가지 양태에서, 임의의 음이온성 계면활성제는 소듐 라우레스 설페이트, 암모늄 라우레스 설페이트, 소듐 트리데세스 설페이트, 및 이들의 혼합물을 포함한 에톡실화된 알킬 설페이트로부터 선택된다.
- [0202] 한 가지 양태에서, 임의의 양쪽성 계면활성제는 라우릴 베타인, 코카미도프로필 베타인, 코카미도프로필 하이드록시설타인, 및 이들의 혼합물을 포함한 알킬 베타인, 아미도알킬 베타인 및 아미도알킬 설타인으로부터 선택된다.
- [0203] 한 가지 구체예에서, 본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머를 함유한 클렌징 조성물의 항복 응력값은 한 가지 양태에서 적어도 약 0.1 Pa, 한 가지 양태에서 약 0.5 Pa, 다른 양태에서 적어도 약 1 Pa, 및 추가 양태에서 적어도 약 1.5 Pa이다. 다른 구체예에서, 클렌징 조성물의 항복 응력은 한 가지 양태에서 약 0.1 내지 약 20 Pa, 다른 양태에서 약 0.5 Pa 내지 약 10 Pa, 추가 양태에서 약 1 내지 약 3 Pa, 및 또 다른 양태에서 약 1.5 내지 약 3.5의 범위이다.
- [0204] 임의로, 본 발명의 클렌징 및 컨디셔닝 조성물은 전해질을 함유할 수 있다. 적합한 전해질은 공지된 화합물로서, 이는 다가 음이온의 염, 예를 들어 칼륨 피로포스페이트, 칼륨 트리포스페이트, 및 소듐 또는 칼륨 시트레이트, 칼슘 클로라이드 및 칼슘 브로마이드와 같은 알칼리 토금속 염, 뿐만 아니라 아연 할라이드, 바륨 클로라이드 및 칼슘 니트레이트를 포함한 다가 양이온의 염, 칼륨 클로라이드, 소듐 클로라이드, 포타슘 아이오다이드, 소듐 브로마이드, 및 암모늄 브로마이드, 알칼리 금속 또는 암모늄 니트레이트와 같은 알칼리 금속 또는 암모늄 할라이드를 포함하는 1가 음이온을 갖는 1가 양이온의 염, 및 이의 배합물을 포함한다. 사용되는 전해질의 양은 일반적으로 도입되는 양친매성 폴리머의 양에 의존적일 것이지만, 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.1 내지 약 4 중량%, 및 다른 양태에서 약 0.2 내지 약 2 중량%의 농도 수준으로 사용될 수 있다.

[0205] 클렌징 조성물은 0.1 내지 1 s⁻¹의 전단 속도에서 0.5 미만의 전단 담화 지수와 함께, 용이하게 부어질 수 있어야 한다. 본 발명의 클렌징 조성물은 중첩된 액체의 항복치를 향상시키기 위해 보조 레올로지 개질제(중첩제)와 함께 사용될 수 있다. 한 가지 양태에서, 본 발명의 폴리머는 보조 비이온성 레올로지 개질제와 조합될 수 있다. 한 가지 양태에서, 선형 자극 완화 폴리머가 사용될 때에 요망되는 항복 응력값을 달성하기 위해 보조 비이온성 레올로지 개질제와 조합될 수 있다. 천연 검(예를 들어, 호로파(fenugreek), 카시아(cassia), 로우커스트 콩(locust bean), 타라(tara) 및 구아(guar)로부터 선택된 폴리갈락토만난 검), 개질된 셀룰로오스(예를 들어, 에틸헥실에틸셀룰로오스(EHEC), 하이드록시부틸메틸셀룰로오스(HBMC), 하이드록시에틸메틸셀룰로오스(HEMC), 하이드록시프로필메틸셀룰로오스(HPMC), 메틸 셀룰로오스(MC), 하이드록시에틸셀룰로오스(HEC), 하이드록시프로필셀룰로오스(HPC) 및 세틸 하이드록시에틸셀룰로오스); 및 이들의 혼합물들, 메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌 글리콜(예를 들어, PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000, PEG 10000, PEG 20000), 폴리비닐 알콜, 폴리아크릴아미드(호모폴리머 및 코폴리머), 및 소수성으로 개질된 에톡실화된 우레탄(HEUR)을 포함하지만 이로 제한되지 않는 임의의 레올로지 개질제가 적합하다. 레올로지 개질제는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.5 내지 약 25 중량%, 다른 양태에서 약 1 내지 약 15 중량%, 및 추가의 양태에서 약 2 내지 약 10 중량%, 및 약 2.5 내지 약 5 중량% 범위 양으로 사용될 수 있다.

[0206] 본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 향상된 발포 및 항복 응력 특성이 요망되는 임의의 클렌징 또는 세제 적용에서 사용될 수 있다.

[0207] 물

[0208] 본 발명의 클렌징 조성물은 캐리어로서 물을 포함하는 수계 시스템이다. 정확한 물의 수준은 조성물에 포함되는 나머지 성분의 수준에 따라서 다양할 것이다. 일반적으로는, 본 발명의 클렌징 조성물은 한 가지 양태에서 약 10 내지 약 95 중량%, 또 다른 양태에서 약 50 내지 약 92 중량%, 추가의 양태에서 약 60 내지 약 90 중량%의 물을 포함한다.

[0209] 한 가지 구체예에서, 본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 퍼스널 케어 및 홈 케어 산업을 위해 포뮬레이션된 계면활성제 함유 클렌징 및 세정 조성물 내에 발포 특성을 향상시키고 미립자 물질 및 불용성 점적물을 안정적으로 혼탁시키기 위해 사용될 수 있다.

[0210] 퍼스널 케어 포뮬레이션에서, 본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 모발 및 피부를 위한 클렌징 조성물의 발포 특성을 향상시키고, 부드러움 및 항복 응력 성질을 개선시키기 위해 사용될 수 있고, 불용성 실리콘, 유백제, 및 진주광택제 (예를 들어, 운모, 코팅된 운모, 에틸렌 글리콜 모노스테아레이트 (EGMS), 에틸렌 글리콜 디스테아레이트 (EGDS), 폴리에틸렌 글리콜 모노스테아레이트 (PGMS) 또는 폴리에틸렌글리콜 디스테아레이트 (PGDS)), 안료, 각질제거제, 비듬방지제, 클레이, 팽윤성 클레이, 라포나이트(laponite), 가스 버블, 리포솜, 마이크로스폰지, 화장용 비드, 화장용 마이크로캡슐, 및 플레이크의 안정한 혼탁을 위해 사용될 수 있다. 클렌징 조성물은 바디 위시, 샤워 젤, 버블 베쓰, 투-인-원 샴푸, 컨디셔너, 페이셜 스크럽, 모이스쳐 린스, 및 메이크-업 제거 제품 등의 형태일 수 있다.

[0211] 예시적인 화장용 비드 성분들은 아가 비드, 알기네이트 비드, 호호바 비드, 젤라틴 비드, Styrofoam™ 비드, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌 비드, Unispheres™ 및 Unipearls™ 화장용 비드 (Induchem USA, Inc.(New York, NY)), Lipocapsule™, Liposphere™, 및 Lipopearl™ 마이크로캡슐(Lipo Technologies Inc.(Vandalia, OH)), 및 Confetti II™ 피부 전달 플레이크(United-Guardian, Inc.(Hauppauge, NY))를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 비드는 심미적 물질로서 사용될 수 있거나 비드들을 환경의 악영향으로부터 보호하거나 최종 제품에서 최적의 전달, 방출 및 성능을 위한 유익한 제제들을 캡슐화시키기 위해 사용될 수 있다.

[0212] 한 가지 양태에서, 화장용 비드는 약 0.5 내지 약 1.5 mm 크기의 범위이다. 다른 양태에서, 비드와 물의 비중의 차이는 한 가지 양태에서 약 +/- 0.01 내지 0.5, 및 다른 양태에서 약 +/- 0.2 내지 0.3 g/ml이다.

[0213] 한 가지 양태에서, 마이크로캡슐은 약 0.5 내지 약 300 μm 의 크기 범위이다. 다른 양태에서, 마이크로캡슐과 물의 비중 차이는 약 +/- 0.01 내지 0.5이다. 마이크로캡슐 비드의 비-제한적인 예는 미국특허 제7,786,027호에 기술되어 있으며, 이의 내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0214] 본 발명의 한 가지 양태에서, 미립자 성분 및/또는 불용성 점적의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 0.1% 내지 약 25 wt.%, 또 다른 양태에서 약 0.5 내지 약 20 wt.%, 추가의 양태에서 약 1 또는 5

내지 약 10 wt.%의 범위일 수 있다.

[0215] 기타 임의의 성분

상기 기재된 성분에 더하여, 클렌징 조성물은 모발, 두피 또는 피부에 사용하도록 공지되었거나 달리 그에 적합하며, 조성물의 침적 특성을 방해하지 않는 하나 이상의 임의 성분을 포함할 수 있다. 그러한 임의 성분의 비제한 예는 본원에서 참고로 포함되는 문헌[International Cosmetic Ingredient Dictionary, Fifth Edition, 1993, and the Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA) Cosmetic Ingredient Handbook, Second edition, 1992]에 개시되어 있다. 예시적인 임의 성분이 이하 개시된다.

[0217] 실리콘 컨디셔닝제

본 발명의 클렌징 조성물은 임의로 실리콘 입자 또는 점적 형태의 실리콘 컨디셔닝제를 포함한다. 그러한 실리콘 컨디셔닝제는 분산된 불용성 입자 또는 점적 형태가 되도록 조성물에 서로 혼합된다. 본 발명의 한 가지 양태에서, 실리콘 오일은 사전-형성된 에멀젼화된 점적 또는 마이크로에멀젼의 형태일 수 있다.

[0219] 실리콘 컨디셔닝제는 휘발성 실리콘, 비-휘발성 실리콘, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 휘발성 실리콘이 존재하면, 이들은 전형적으로는 비-휘발성 실리콘 유체 컨디셔닝제, 예컨대, 오일 또는 겸의 상업적으로 입수 가능한 형태를 위한 용매 또는 캐리어로서 사용된다. 휘발성 실리콘 유체는 흔히 컨디셔닝 패키지에 포함되어 실리콘 유체 침적 효율을 개선시키거나 모발의 광택(shine), 윤기(sheen) 또는 반들반들함(glossiness)을 향상시킨다. 휘발성 실리콘 물질은 두피 및 피부에 대한 감각 속성(예, 느낌)을 향상시키기 위해서 포뮬레이션에 흔히 포함된다.

[0220] 한 가지 양태에서, 실리콘 컨디셔닝제는 비-휘발성이며 수성 퍼스널 케어 클렌징 조성물에 불용성이고, 실리콘 오일, 겸, 수지 및 이들의 혼합물을 포함한다. 비-휘발성은 실리콘의 주위 온도 조건(예, 20°C에서 2 mm Hg 미만)에서 매우 낮은 증기압을 지님을 의미한다. 비-휘발성 실리콘 컨디셔닝제는 한 가지 양태에서 약 250°C 초과, 또 다른 양태에서 약 260°C 초과, 추가의 양태에서 약 275°C 초과의 비점을 지닌다. 실리콘 오일, 겸 및 수지를 논의하는 색션을 포함한 실리콘에 대한 기초 정보 뿐만 아니라, 이들의 제법은 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, 2d ed., pp 204-308, John Wiley & Sons, Inc. (1989)]에서 찾아 볼 수 있다.

[0221] 본 발명의 조성물 중의 실리콘 입자의 전체 농도는 피부 및 모발에 요망되는 컨디셔닝 성능을 제공하기에 충분해야 하며, 일반적으로는 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.01 내지 약 20 중량%, 또 다른 양태에서 약 0.05 내지 약 15 중량%, 또 다른 양태에서 약 0.1% 내지 약 10 중량%, 추가의 양태에서 약 1 내지 약 5 중량%의 범위이다.

[0222] 본 발명에서 사용되는 실리콘은 첫 번째 양태에서 약 0.003 내지 약 500 μm , 두 번째 양태에서 약 0.05 내지 약 200 μm , 세 번째 양태에서 약 0.25 내지 약 200 μm , 네 번째 양태에서 약 0.5 내지 약 150 μm , 다섯 번째 양태에서 약 1 내지 약 100 μm , 여섯 번째 양태에서 약 5 내지 약 80 μm , 일곱 번째 양태에서 약 10 내지 약 60 μm , 여덟 번째 양태에서 약 20 내지 약 50 μm 범위의 평균 입도 또는 점적 크기를 지닌다.

[0223] 실리콘 에멀젼은 30 μm 미만, 또 다른 양태에서 20 μm 미만, 추가의 양태에서 10 μm 미만의 평균 실리콘 입자(점적) 크기를 지닌다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 실리콘 에멀젼의 평균 실리콘 입도는 2 μm 미만이며, 또 다른 양태에서, 이는 0.01 내지 1 μm 의 범위이다. 0.15 μm 또는 그 미만의 평균 실리콘 입자(점적) 크기를 지니는 실리콘 에멀젼이 일반적으로 마이크로에멀젼으로 지칭되고, 일반적으로는 0.003 내지 약 0.15 μm 범위의 평균 입도를 지닌다.

[0224] 실리콘 컨디셔닝제 입자의 평균 입도는 에멀젼화된 액체에 대한 평균 입도를 측정하기 위한 본 기술 분야에서 공지된 광 산란 기술에 의해서 측정될 수 있다. 한 가지 그러한 방법은 Horiba model LA 910 레이저 산란 입도 분포 분석기(Horiba Instruments, Inc. (Irvine, California))를 사용하는 레이저 광 산란 기술에 의해서 입도를 측정함을 포함한다.

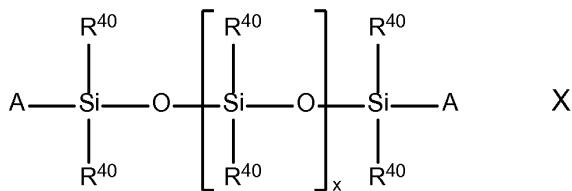
[0225] 실리콘 오일

[0226] 한 가지 양태에서, 실리콘 컨디셔닝제는 실리콘 오일이다. 한 가지 양태에서, 실리콘 오일은 폴리오가노실록산 물질이다. 비-휘발성 실리콘 컨디셔닝제는 25°C에서 한 가지 양태에서 약 25 내지 약 1,000,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 또 다른 양태에서 약 100 내지 약 600,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 추가의 또 다른 양태에서 약 1000 내지 약 100,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 추가의 또 다른 양태에서 약 2,000 내지 약 50,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 추가의 양태에서 약 4,000 내지 약 40,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 범위

의 점도를 지닌다. 점도는 1970년 7월 20일자 Dow Corning Corporate Test Method CTM004에 의해서 기재된 바와 같이 유리 모세관 점도계에 의해서 측정된다. 한 가지 양태에서, 실리콘 오일은 약 200,000 달톤 미만의 평균 분자량을 지닌다. 평균 분자량은 전형적으로는 한 가지 양태에서 약 400 내지 약 199,000 달톤, 또 다른 양태에서 약 500 내지 약 150,000 달톤, 또 다른 양태에서 약 1,000 내지 약 100,000 달톤, 추가의 양태에서 약 5,000 내지 약 65,000 달톤의 범위일 수 있다.

[0227] 한 가지 양태에서, 컨디셔닝제로서 적합한 실리콘 오일은 폴리알킬실록산, 폴리아릴실록산, 폴리알킬아릴실록산, 하이드록실 말단된 폴리알킬실록산, 폴리아릴알킬실록산, 아미노 작용성 폴리알킬실록산, 4차 작용성 폴리알킬실록산, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 폴리오가노실록산 물질이다.

[0228] 한 가지 양태에서, 실리콘 컨디셔닝제는 하기 화학식(X)으로 표현되는 폴리오가노실록산을 포함한다:

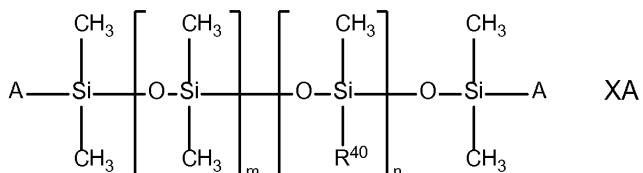


[0229]

상기 식에서, A는 독립적으로 하이드록시, 메틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 및 폐녹시를 나타내고; R^{40} 은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 폐닐, 메틸페닐, 폐닐메틸, 1차, 2차 또는 3차 아민, $-\text{R}^{41}-\text{N}(\text{R}^{42})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{42})_2$; $-\text{R}^{41}-\text{N}(\text{R}^{42})_2$; $-\text{R}^{41}-\text{N}^+(\text{R}^{42})_3\text{CA}^-$; 및 $-\text{R}^{41}-\text{N}(\text{R}^{42})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{42})\text{H}_2\text{CA}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 4차 기이고, 여기서, R^{41} 은 2 내지 10 개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형, 하이드록실 치환되거나 비치환된 알킬렌 또는 알킬렌 에테르 모이어티이고; R^{42} 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬(예, 메틸), 폐닐 또는 벤질이고; q는 약 2 내지 약 8 범위의 정수이고; CA^- 는 염소, 브롬, 요오드 불소로부터 선택된 할라이드 이온이고; x는 한 가지 양태에서 약 7 내지 약 8000, 또 다른 양태에서 약 50 내지 약 5000, 추가의 또 다른 양태에서 약 100 내지 약 3000, 추가의 양태에서 약 200 내지 약 1000 범위의 정수이다.

[0231]

한 가지 양태에서, 아미노 작용성 실리콘은 하기 화학식(XA)으로 표현된다:



[0232]

상기 식에서,

[0234] A는 독립적으로 하이드록시, 메틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 및 폐녹시를 나타내고; R^{40} 은 $-\text{R}^{41}-\text{N}(\text{R}^{42})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{42})_2$; $-\text{R}^{41}-\text{N}(\text{R}^{42})_2$; $-\text{R}^{41}-\text{N}^+(\text{R}^{42})_3\text{CA}^-$; 및 $-\text{R}^{41}-\text{N}(\text{R}^{42})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{42})\text{H}_2\text{CA}^-$ 로부터 선택되고; 여기서, R^{41} 은 2 내지 10 개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형, 하이드록실 치환되거나 비치환된 알킬렌 또는 알킬렌 에테르 모이어티이고; R^{42} 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬(예, 메틸), 폐닐 또는 벤질이고; CA^- 는 염소, 브롬, 요오드 및 불소로부터 선택된 할라이드 이온이고; $m+n$ 의 합은 한 가지 양태에서 약 7 내지 약 1000, 또 다른 양태에서 약 50 내지 약 250, 또 다른 양태에서 약 100 내지 약 200의 범위이고, 단, m 또는 n 은 0이 아니다. 한 가지 양태에서, A는 하이드록시이고, R^{40} 은 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 이다. 또 다른 양태에서, A는 메틸이고, R^{40} 은 $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^{42})_3\text{CA}^-$ 로 표시 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 이다. 또 다른 추가의 양태에서, A는 메틸이고, R^{40} 은 $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^{42})_3\text{CA}^-$ 로 표시

되는 4차 암모늄 모이어티이고, 여기서, 여기서, R^{42} 및 CA-는 앞서 정의된 바와 같다.

[0235] 예시적인 실리콘 오일 컨디셔닝제는 폴리디메틸실록산(디메티콘), 폴리디에틸실록산, 말단 하이드록실기(디메티코놀)을 지니는 폴리디메틸 실록산, 폴리메틸페닐실록산, 페닐메틸실록산, 아미노 작용성 폴리디메틸실록산(아모디메티콘), 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0236] 실리콘 겹

[0237] 본 발명에 유용한 또 다른 실리콘 컨디셔닝제는 실리콘 겹이다. 실리콘 겹은 A가 독립적으로 하이드록시, 메틸, 메톡시, 에톡시, 프로포시, 및 페녹시를 나타내고; R^{40} 이 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 페닐, 메틸페닐, 페닐메틸, 및 비닐을 나타내는 화학식(XII)에 기재된 실리콘 오일과 동일한 일반적인 구조를 지닌 폴리오가노실록산 물질이다. 실리콘 겹은 1,000,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 초과의 25°C에서 측정된 점도를 지닌다. 그러한 점도는 실리콘 오일에 대해서 상기 기재된 바와 같은 유리 모세관 점도계에 의해서 측정될 수 있다. 한 가지 양태에서, 실리콘 겹은 약 200,000 달톤 및 그 초과의 평균 분자량을 지닌다. 분자량은 전형적으로는 약 200,000 내지 약 1,000,000 달톤 범위일 수 있다. 본원에 기재된 실리콘 겹은 또한 앞서 기재된 실리콘 오일과 일부 중첩될 수 있음이 인식된다. 이러한 중첩은 이들 물질 중 어떠한 것에 대한 제한으로 의도되지 않는다.

[0238] 본 발명의 조성물의 실리콘 성분으로 사용하기에 적합한 실리콘 겹은 말단기, 예컨대, 하이드록실(디메티코놀)을 임의로 지니는 폴리디메틸실록산(디메티콘), 폴리메틸비닐실록산, 폴리디페닐실록산, 및 이들의 혼합물이다.

[0239] 실리콘 수지

[0240] 실리콘 수지가 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 실리콘 컨디셔닝제로서 포함될 수 있다. 이들 수지는 가교된 폴리실록산이다. 가교는 실리콘 수지의 제조 동안에 일작용성 및/또는 이작용성 실란과 함께 삼작용성 및 사작용성 실란의 포함을 통해서 도입된다. 본 기술 분야에서 잘 이해되는 바와 같이, 실리콘 수지를 생성시키기 위해서 요구되는 가교도는 실리콘 수지내로 포함되는 특정의 실란 단위에 따라서 다양할 것이다. 일반적으로, 충분한 수준의 삼작용성 및 사작용성 실록산 모노머 단위(및 그에 따른 충분한 가교 수준)을 지녀서 이들이 강성 또는 경질 필름을 형성하게 하는 실리콘 물질이 실리콘 수지인 것으로 사료된다. 산소 원자 대 규소 원자의 비는 특정의 실리콘 물질에서의 가교 수준의 지표이다. 규소 원자 당 약 1.1 이상의 산소 원자를 지니는 실리콘 물질이 일반적으로 본원에서의 실리콘 수지일 것이다. 한 가지 양태에서, 산소:규소 원자의 비는 약 1.2 이상:1.0이다. 실리콘 수지의 제조에서 사용된 실란은 모노메틸-, 디메틸-, 트리메틸-, 모노페닐-, 디페닐-, 메틸페닐-, 모노비닐-, 및 메틸비닐-클로로실란, 및 테트라클로로실란을 포함하고, 메틸 치환된 실란이 가장 일반적으로 사용된다.

[0241] 실리콘 물질 및 실리콘 수지는 "MDTQ" 명명법으로 당업자에게는 공지된 약칭 명명 시스템에 따라서 확인될 수 있다. 이러한 명명 시스템 하에, 실리콘은 실리콘을 구성하는 다양한 실록산 모노머 단위의 존재에 따라서 기재된다. "MDTQ" 명명 시스템은 명칭 "Silicones: Preparation, Properties and Performance"의 Dow Corning Corporation, 2005의 공보 및 미국 특허 제6,200,554호에 기재되어 있다.

[0242] 본 발명의 조성물에 사용하기 위한 예시적인 실리콘 수지는 MQ, MT, MTQ, MDT 및 MDTQ 수지를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 한 가지 양태에서, 메틸이 실리콘 수지 치환체이다. 또 다른 양태에서, 실리콘 수지는 MQ 수지로부터 선택되며, 여기서, M:Q 비는 약 0.5:1.0 내지 약 1.5:1.0이고, 실리콘 수지의 평균 분자량은 약 1000 내지 약 10,000 달톤이다.

[0243] 휘발성 실리콘

[0244] 상기 언급된 임의의 휘발성 실리콘은 선형 및 환형 폴리디메틸실록산(사이클로메티콘), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 용어 "휘발성"은 실리콘이 측정 가능한 증기압 또는 20°C에서 2 mm 이상의 Hg의 증기압을 지님을 의미한다. 휘발성 실리콘은 25°C에서 한 가지 양태에서 25 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 또는 그 미만, 또 다른 양태에서 약 0.65 내지 약 10 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 추가의 또 다른 양태에서 약 1 또는 5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 추가의 양태에서 약 1.5 내지 약 3.5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 의 점도를 지닌다. 선형 및 환형의 휘발성 실리콘에 대한 설명은 문헌[Todd and Byers, "Volatile Silicone Fluids for Cosmetics", Cosmetics and Toiletries, Vol. 91(1), pp. 27-32 (1976), and in Kasprzak, "Volatile Silicones", Soap/Cosmetics/Chemical Specialities, pp. 40-43 (December 1986)]에서 찾아볼 수 있다.

[0245] 선형 휘발성 실리콘은 화학식(XII)에서 상기 기재된 바와 같지만, 약 25 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 미만의 점도를 지니는 실리콘 유체이다. 사이클로메티콘은 전형적으로는, 환형 고리 구조에서 산소 원자와 교대되는, 한 가지 양태에서 약 3

내지 약 7 개 및 또 다른 양태에서, 약 3 내지 약 5 개의 디메틸 치환된 규소를 함유한다.

[0246] 컨디셔닝 오일

본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 추가의 성분은 탄화수소 오일 또는 에스테르 오일로부터 선택된 컨디셔닝 오일(실리콘이 아닌)이다. 이들 보조 컨디셔닝제 물질은 본 발명의 클렌징 조성물에 사용되는 실리콘 물질의 컨디셔닝 이점을 향상시킬 수 있다.

[0248] 적합한 탄화수소 오일은 12개 이상의 탄소 원자를 지니며, 파라핀 오일, 미네랄 오일(mineral oil), 포화 및 불포화 도데칸, 포화 및 불포화 트리데칸, 포화 및 불포화 테트라데칸, 포화 및 불포화 펜타데칸, 포화 및 불포화 헥사데칸, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 화합물 뿐만 아니라 장쇄 길이 탄화수소의 분지된 사슬 이성질체가 또한 사용될 수 있다. 또한, C₂-C₆ 알케닐 모노머의 폴리머 탄화수소, 예컨대, 폴리이소부틸렌이 적합하다.

[0249] 적합한 에스테르 오일은 10개 이상의 탄소 원자를 지니며, 지방산 또는 알콜로부터 유래된 하이드로카르빌 사슬을 지니는 에스테르를 포함한다. 한 가지 양태에서, 에스테르 오일은 화학식 R'C(O)OR에 따르며, 여기서, R' 및 R은 독립적으로 알킬 또는 알케닐 라디칼을 나타내고, R' 및 R 내의 탄소 원자의 합은 한 가지 양태에서 10개 이상, 추가의 양태에서 20개 이상이다. 폴리카복실산의 디알킬 및 트리알킬 및 알케닐 에스테르가 또한 사용될 수 있다.

[0250] 또 다른 양태에서, 에스테르 오일은 모노-, 디- 및 트리글리세라이드의 지방 에스테르, 더욱 특히, 장쇄 카복실산, 예컨대, C₁-C₂₂ 카복실산으로부터 유래된 글리세롤의 모노-, 디- 및 트리-에스테르이다. 그러한 물질의 예는 코코아 버터, 팜 스테아린(palm stearin), 해바라기 오일, 대두유 및 코코넛 오일을 포함한다.

[0251] 상기 기재된 탄화수소 및 에스테르 오일 중 어떠한 것들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물 중의 탄화수소 오일 및/또는 에스테르 오일의 전체 합한 양은 적합하게는, 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.05 내지 약 10 중량%, 약 0.2 내지 약 5 중량%, 특히, 약 0.5 내지 약 3 중량%의 범위일 수 있다.

[0252] 양이온성 폴리머

[0253] 양이온성 폴리머는 컨디셔닝제의 전달을 향상시킬 수 있고/거나 모발, 두피 또는 피부에 대한 보조 컨디셔닝 이점을 제공하여 본 발명의 실리콘 컨디셔닝제에 의해서 전달된 컨디셔닝 이점을 개선 및 향상시킬 수 있는 성분이다. 양이온성 폴리머는 이온화되어 양이온성 모이어티를 형성시킬 수 있는 하나 이상의 양이온성 모이어티 또는 하나 이상의 모이어티를 함유하는 폴리머를 나타낸다. 전형적으로, 이들 양이온성 모이어티는 질소 함유기, 예컨대, 4차 암모늄 또는 양성자화된 아미노기이다. 양이온성 양성자화된 아민은 1차, 2차, 또는 3차 아민일 수 있다. 양이온성 폴리머는 전형적으로는 조성물의 의도된 사용의 pH에서 약 0.2 내지 약 7 meq/g 범위의 양 전하 밀도(cationic charge density)를 지닌다. 양이온성 폴리머의 평균 분자량은 약 5,000 달톤 내지 약 10,000,000 달톤 범위이다.

[0254] 그러한 폴리머의 비-제한 예는 본원에서 참고로 포함되는 문현[CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary/Handbook via the CTFA website] 뿐만 아니라 문현[CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, Ninth Ed., Cosmetic and Fragrance Assn., Inc., Washington D.C. (2002)]에 기재되어 있다.

[0255] 적합한 양이온성 폴리머의 비-제한 예는 수용성 스페이서 모노머와 함께 양이온성 양성자화된 아민 또는 4차 암모늄 작용성을 지니는 비닐 모노머의 코폴리머, 예컨대, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 알킬 및 디알킬 아크릴아미드, 알킬 및 디알킬 메타크릴아미드, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 비닐 카프로락톤 또는 비닐 피롤리돈을 포함한다.

[0256] 본원에서의 조성물의 양이온성 폴리머에 포함시키기에 적합한 양이온성 양성자화된 아민 및 4차 암모늄 모노머는 디알킬아미노알킬 아크릴레이트, 디알킬아미노알킬 메타크릴레이트, 모노알킬아미노알킬 아크릴레이트, 모노알킬아미노알킬 메타크릴레이트, 트리알킬 메타크릴옥시알킬 암모늄 염, 트리알킬 아크릴옥시알킬 암모늄 염, 디알릴 4차 암모늄 염, 및 환형 양이온성 질소-함유 고리, 예컨대, 피리디늄, 이미다졸륨, 및 4차화된 피롤리돈을 지닌 비닐 4차 암모늄 모노머로 치환되는 비닐 화합물, 예를 들어, 알킬 비닐 이미다졸륨, 알킬 비닐 피리디늄, 알킬 비닐 피롤리돈 염을 포함한다.

[0257] 조성물에 사용하기 적합한 다른 양이온성 폴리머는 1-비닐-2-피롤리돈과 1-비닐-3-메틸이미다졸륨 염(예, 클로

라이드 염)의 코폴리머(CTFA, Polyquaternium-16); 1-비닐-2-피롤리돈과 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 코폴리머(CTFA, Polyquaternium-11); 예를 들어, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드 호모폴리머, 아크릴아미드와 디메틸디알릴암모늄 클로라이드의 코폴리머(CTFA, 각각 Polyquaternium-6 및 Polyquaternium-7)를 포함한 양이온성 디알릴 4차 암모늄-함유 폴리머; 아크릴산과 디메틸디알릴암모늄 클로라이드의 코폴리머(CTFA, Polyquaternium-22)를 포함한 아크릴산의 양쪽성 코폴리머; 디메틸디알릴암모늄 클로라이드 및 아크릴아미드와의 아크릴산의 터폴리머(CTFA, Polyquaternium-39); 메타크릴아미도프로필 트리메틸암모늄 클로라이드 및 메틸 아크릴레이트과의 아크릴산의 터폴리머(CTFA, Polyquaternium-47); 아크릴산, 메타크릴아미도프로필 트리메틸암모늄 클로라이드 및 아크릴아미드의 터폴리머(CTFA, Polyquaternium-53)를 포함한다. 한 가지 양태에서, 적합한 양이온성 치환된 모노머는 양이온성 치환된 디알킬아미노알킬 아크릴아미드, 디알킬아미노알킬 메타크릴아미드, 및 이들의 조합물이다.

[0258] 조성물에 사용하기에 적합한 다른 양이온성 폴리머는 폴리사카라이드 폴리머, 예컨대, 양이온성 셀룰로오스 유도체 및 4차 암모늄 할라이드 모이어티로 개질된 양이온성 전분 유도체를 포함한다. 예시적인 양이온성 셀룰로오스 폴리머는 트리메틸 암모늄 치환된 에폭사이드와 반응된 하이드록시에틸 셀룰로오스의 염(CTFA, Polyquaternium-10)이다. 양이온성 셀룰로오스의 다른 적합한 유형은 라우릴 디메틸 암모늄 치환된 에폭사이드와 반응된 하이드록시에틸 셀룰로오스의 폴리머성 4차 암모늄 염(CTFA, Polyquaternium-24)을 포함한다.

[0259] 다른 적합한 양이온성 폴리머는 양이온성 폴리갈اكت도만난 유도체, 예컨대, 구아 겸 유도체 및 계피 겸 유도체 (cassia gum derivative), 예를 들어, 각각 구아 하이드록시프로필트리모늄 클로라이드, 하이드록시프로필 하이드록시프로필트리모늄 클로라이드 구아 및 계피 하이드록시프로필트리모늄 클로라이드를 포함한다. 구아 하이드록시프로필트리모늄 클로라이드는 Rhodia Inc.로부터의 Jaguar™ 상표명 계열 및 Ashland Inc.로부터의 N-Hance 상표명 계열로 상업적으로 입수 가능하다. 계피 하이드록시프로필트리모늄 클로라이드는 Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터의 Sensomer™ 상표명 계열로 상업적으로 입수 가능하다.

[0260] 본 발명의 클렌징 조성물에 사용될 수 있는 양이온성 폴리머의 양은, 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.01 내지 약 10 중량%, 또 다른 양태에서 약 0.05 내지 약 3 중량%, 추가의 양태에서 약 0.1 내지 약 1 중량%의 범위이다.

0261] 안료

[0262] 예시적인 안료는 금속 화합물 또는 반금속 화합물이고, 이온성, 비이온성 또는 산화된 형태로 사용될 수 있다. 그러한 안료는 개별적인 형태로 또는 혼합물로, 또는 혼합된 옥사이드와 순수한 옥사이드의 혼합물을 포함한 이들의 개별적인 혼합 옥사이드 또는 혼합물로서 존재할 수 있다. 그러한 예로는 티타늄 옥사이드(예, TiO₂), 아연 옥사이드(예, ZnO), 알루미늄 옥사이드(예, Al₂O₃), 철 옥사이드(예, Fe₂O₃), 망간 옥사이드(예, MnO), 규소 옥사이드(예, SiO₂), 실리케이트, 세륨 옥사이드, 지르코늄 옥사이드(예, ZrO₂), 바륨 설페이트(BaSO₄), 나일론-12, 및 이들의 혼합물이 있다.

[0263] 안료의 다른 예는 온도에 따라서 색이 변하는 감온변색 염료(thermochromic dye), 예컨대, 칼슘 카보네이트, 알루미늄 하이드록사이드, 칼슘 설페이트, 카올린(kaolin), 페릭 암모늄 폐로시아나이드, 마그네슘 카보네이트, 카르민(carmine), 바륨 설페이트, 운모(mica), 비스무트 옥시클로라이드, 아연 스테아레이트, 망간 바이올렛, 크롬 옥사이드, 티타늄 디옥사이드 나노입자, 바륨 옥사이드, 울트라마린 블루(ultramarine blue), 비스무트 시트레이트, 하이드록시아파타이트, 지르코늄 실리케이트, 및 카본 블랙 입자 등을 포함한다.

[0264] 포뮬레이션에 사용되는 안료의 양은, 사용되는 경우에, 요망되는 제품 심미 효과를 제공하기에 충분해야 하며, 포뮬레이션 분야의 기술 내에서 잘 알려져 있다. 한 가지 양태에서, 본 발명의 조성물에 전형적으로 사용되는 안료의 양은, 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 또 다른 양태에서 약 1 내지 약 15 중량%, 추가의 양태에서 약 5 내지 약 10 중량%의 범위이다.

0265] 각질 제거제

[0266] 화장용으로 유용한 미립자 각질 제거제는 본 기술분야에서 공지되어 있으며, 이의 선택 및 양은, 화장료 분야의 전문가라면 인식할 수 있는 바와 같이, 조성물의 사용으로부터 요망되는 각질 제거 효과에 의해서 결정된다. 유용한 각질 제거제는 천연 연마제, 무기 연마제, 및 합성 폴리머 등 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 대표적인 각질 제거제는 분쇄되거나 분말화된 부석(pumice), 돌(stone), 제올라이트, 너트 껌질(예, 아몬드, 퍼칸(pecan), 호두(walnut), 및 코코넛 등), 너트 미일(nut meal)(예, 아몬드 등), 과일 퍼츠

(fruit pits)(예, 살구, 아보카도, 올리브, 및 복숭아 등), 겉껍질, 씨 및 알맹이(예, 귀리 격(oat bran), 옥수수 가루, 쌀겨, 포도씨, 키워씨, 밀, 호호바 씨, 수세미 씨(loofah seed), 및 로즈 힙 씨(rose hip seed) 등), 식물(예, 차 나무 잎(tea tree leaves), 옥수수속(corn cob), 과실 섬유(fruit fiber), 해초(seaweed), 수세미 스푼지(loofah sponge), 및 미세결정상 셀룰로오스 등), 쌍각류 껍질(bivalve shell)(굴 껍질 등), 규조토, 칼슘 카보네이트, 디칼슘 파이로포스페이트, 측크(chalk), 실리카(silica), 카울린 점토, 규산, 알루미늄 옥사이드, 주석 옥사이드, 바다 소금(예, 사해 소금), 탈크(talc), 설탕(예, 그레뉼당(table sugar), 및 황설탕(brown sugar) 등), 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 미세결정상 폴리아미드(나일론), 미세결정상 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 및 스테인리스강 섬유를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 상기 각질 제거제는 과립, 분말, 가루 및 섬유의 형태로 사용될 수 있다.

[0267] 본 발명에서 사용하기 위한 각질 제거제는 무기의 물리적인 연마 유형의 각질 제거제를 포함하며, 이들 중 많은 것들이 상기 제시되어 있다. 본 발명의 이러한 양태에서, 각질 제거제는, 조성물의 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.1 내지 약 20 중량%, 또 다른 양태에서 약 0.5 내지 약 10 중량%를 포함한다.

비듬 방지제

[0268] 어떠한 적합한 비듬 제거제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 그러한 비듬 제거제는 불용성이거나 수용성이 일 수 있다. 예시적인 비듬 방지제는 황, 아연 피리치온(zinc pyrithione), 아연 오마딘(zinc omadine), 미코나졸니트레이트(miconazole nitrate), 셀레늄 설파이드, 피록톤 올라민(pirotone olamine), N,N-비스(2-하이드록시에틸)운데센아미드, 두송유(cade oil), 파인 타르(pine tar), 양파 추출물(Allium cepa extract), 독일 가문비 추출물(Picea abies extract), 및 Undecyleneth-6 등 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0269] 본 발명의 한 가지 양태에서, 비듬 방지제는, 안정화된 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.001 내지 약 10 중량%, 또 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 5 중량%, 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 3 중량%의 범위의 양으로 클렌징 조성물에 포함될 수 있다.

진주 광택제/불투명화제

[0270] 일부 포뮬레이션은 흔히 그에 진주 광택 물질을 의도적으로 포함시켜서 화장용으로 주목을 끄는 진주 광택으로 알려진 진주-유사 외관을 달성함으로써 불투명화된다. 불투명화제가 흔히 조성물에 포함되어 바람직하지 않은 심미적 성질을 차폐시키는데, 예컨대, 특정의 성분의 존재로 인해서 어둡게 되는 조성물의 색상을 개선시키거나 조성물 중의 미립자 물질의 존재를 차폐시킨다. 불투명화제는 또한 달리 심미적으로 불쾌한 조성물의 심미성 및 소비자 수용성을 개선시키기 위해서 수성 조성물에 포함된다. 예를 들어, 불투명화제는 투명한 조성물에 진주 광택 외관을 부여하여, 소비자에게 크림 같음(creaminess), 순함(mildness) 및 바디(body)의 외관을 전달할 수 있다. 당업자는 안정한 진주 광택 포뮬레이션을 지속적으로 제조하는데 있어서 제조업자가 직면하는 문제를 알고 있다. 상세한 논의는 본원에서 참고로 포함되는 논문["Opacifiers and pearlizing agents in shampoos" by Hunting, Cosmetic and Toiletries, Vol. 96, pages 65-78 (July 1981)]에서 찾아볼 수 있다.

[0271] 불투명화 또는 진주 광택 물질은 유기 화합물 및 무기 화합물을 포함한다. 유기 화합물의 전형적인 예는 한 가지 양태에서 약 6 내지 약 22개의 탄소 원자, 또 다른 양태에서 약 12 내지 약 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방산과의 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜의 모노에스테르 및/또는 디에스테르이다. 그러한 지방산은 카프로산, 카프릴산, 2-에틸헥사노산, 카프르산, 라우르산, 이소트리데카노산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 이소스테아르산, 올레산, 엘라이드산(elaidic acid), 페트로셀산(petroselic acid), 리놀레산(linoleic acid), 리놀렌산, 아라킨산(arachic acid), 가돌레산(gadoleic acid), 베헨산(behenic acid), 에루스산(erucic acid), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 한 가지 양태에서, 에틸렌 글리콜 모노스테아레이트(EGMS) 및/또는 에틸렌 글리콜 디스테아레이트(EGDS) 및/또는 폴리에틸렌 글리콜 모노스테아레이트(PGMS) 및/또는 폴리에틸렌글리콜 디스테아레이트(PGDS)가 조성물에 사용되는 적합한 진주 광택제이다.

[0272] 무기 진주 광택제는 운모, 금속 옥사이드 코팅된 운모, 실리카 코팅된 운모, 비스무트 옥시클로라이드 코팅된 운모, 비스무트 옥시클로라이드, 미리스틸 미리스테이트, 유리, 금속 옥사이드 코팅된 유리, 다양한 알루미늄 및 마그네슘 염, 구아닌, 물고기 비늘, 글리터(glitter)(폴리에스테르 또는 금속성) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다.

[0273] 적합한 운모는 백운모 또는 포타슘 알루미늄 하이드록사이드 플루오라이드를 포함한다. 운모의 소판(platele

t)이 금속 옥사이드의 얇은 층으로 코팅될 nt 있다. 금속 옥사이드는 루틸(rutile), 티타늄 디옥사이드, 페릭 옥사이드, 주석 옥사이드, 알루미나 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0276] 불투명화제의 대표적인 목록은 문현[CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, J. Nikitakis, ed., 1988, at page 75]에서 찾아볼 수 있다. 그 밖의 진주 광택 또는 불투명화 물질은 본원에서 참고로 포함되는 미국 특허 제 4,654,207호; 미국 특허 제5,019,376호; 및 미국 특허 제5,384,114호에 개시되어 있다.

[0277] 한 가지 양태에서, 진주 광택 또는 불투명화 물질의 양은, 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.01 내지 약 10 중량%, 또 다른 양태에서 약 0.1% 내지 약 5 중량%, 추가의 양태에서 0.5 내지 약 3 중량%의 범위의 양으로 사용될 수 있다.

[0278] 본 발명의 조성물에 포함하기 위한 추가의 임의의 성분으로서, 이하 성분이 언급될 수 있다: 향료, 퀼레이트화제, 보조 혼탁화제 및 점도 개질제, 예컨대, 구아검 및 잔탄 검, 에멀젼화제, 보존제, 아미노산, 웨티드, 단백질, 프로비타민, 예컨대, 판테놀(panthenol), 비타민, 허브 및 식물 추출물, 보습제, 예컨대, 글리세린, 및 이들의 혼합물.

[0279] 이들 첨가제의 양은, 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0 내지 약 20 중량%, 약 0.1 내지 약 10 중량%, 및 약 0.5 내지 약 5 중량%의 범위이다. 각각의 첨가제의 양은 첨가제의 본질 및 의도된 기능에 따라서 포뮬레이션 분야에서의 전문가에 의해서 용이하게 결정된다.

[0280] 본 발명의 퍼스널 케어 클렌징 조성물은 바디 워시, 샤워 젤, 버블 배쓰(bubble bath), 투-인-원 샴푸, 컨디셔너, 페이셜 스크럽(facial scrub), 모이스처 린스(moisture rinse), 및 화장 제거 제품 등의 형태로 포뮬레이션될 수 있다. 클렌저는, 예를 들어, 모발, 피부, 속눈썹, 눈썹, 손톱, 입술, 얼굴, 또는 두피를 세척하는데 사용될 수 있다. 클렌저는, 예를 들어, 클렌징 퍼프(cleansing puff), 세수수건(washcloth), 스팟지 또는 다른 바람직한 소비자용 스크럽 도구의 사용을 통해 효과적인 클렌징을 제공하기에 충분한 양으로 피부 또는 모발의 요망되는 영역에 국소적으로 적용된다. 조성물은 바람직하게는 국소 적용 전에, 그 동안에 또는 그 후에 물로 희석되며, 이어서, 물을 사용하여 적용된 영역으로부터 헹권진다.

[0281] 본 발명은 또한 팫 케어(pet care), 오토 케어(auto care), 홈 케어(home care), 및 의료 적용을 포함한 퍼스널 케어 조성물이 아닌 헹굼 적용에 유용할 수 있다.

[0282] 본 발명의 샴푸 구체예는 투-인-원 샴푸, 베이비 샴푸, 컨디셔닝 샴푸, 두발 몸체 강화 샴푸(bodifying shampoo), 보습 샴푸, 일시적인 헤어 컬러 샴푸(temporary hair color shampoo), 쓰리-인-원 샴푸, 비듬 방지 샴푸, 헤어 컬러 유지 샴푸(hair color maintenance shampoo), 산(중화) 샴푸, 약용 샴푸(medicated shampoo), 및 살리실산 샴푸(salicylic acid shampoo) 등으로서 포뮬레이션될 수 있다.

액상 지방산 비누 기반 클렌저

[0284] 한 가지 양태에서, 본 발명의 폴리머가 유용한 퍼스널 케어 클렌징 조성물은 지방산 비누 기반 클렌저이다. 본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머에 더하여 지방산 기반 비누 클렌저의 전형적인 성분은 하나 이상의 지방산 염; 물, 임의의 계면활성제 또는 계면활성제의 혼합물; 한 가지 양태에서 7 초과, 또 다른 양태에서 약 7.5 내지 약 14, 추가의 또 다른 양태에서 약 8 내지 약 12, 추가의 양태에서 약 8.5 내지 약 10의 pH를 얻기에 충분한 양의 pH 조절제(염기 및/또는 산)이다. 임의의 성분, 예컨대, 실리콘, 컨디셔닝 오일, 양이온성 폴리머, 미립자 및 불용성 물질(예, 안료, 비듬 방지제, 진주 광택 물질, 불투명화 물질, 가스 버블, 화장용 비드, 플레이크, 및 캡슐), 향료, 퀼레이트화제, 보조 혼탁화제, 및 점도 개질제, 에멀젼화제, 보존제, 아미노산, 웨티드, 단백질, 프로비타민, 비타민, 허브 및 식물 추출물, 보습제, 및 이들의 혼합물을 포함한, 상기 논의된 애주번트, 첨가제 및 유익 작용제, 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.

[0285] 한 가지 양태에서, 지방산 비누는 약 8 내지 약 22개의 탄소 원자를 함유한 하나 이상의 지방산 염(예, 소듐, 포타슘 또는 암모늄)으로부터 선택된다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 액상 비누 조성물은 약 12 내지 약 18개의 탄소 원자를 함유한 하나 이상의 지방산 염을 함유한다. 비누에서 사용되는 지방산은 포화되고 불포화될 수 있고, 합성 공급원 뿐만 아니라 적합한 염기(예, 소듐, 포타슘 및 암모늄 하이드록사이드)에 의해 지방 및 천연 오일의 비누화로부터 유도될 수 있다. 예시적인 포화 지방산은 옥탄산, 데칸산, 라우르산, 미리스트산, 웬타데칸산, 팔미트산, 마르가르산, 스테르산, 이소스테아르산, 노나데칸산, 아라키드산, 및 베렌산 등 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예시적인 불포화 지방산은 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산 등 및 이들의 혼합물의 염(예, 소듐, 포타슘, 암모늄)을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 지방산은 동물 지방, 예컨대, 우지, 또는 식물성 오일, 예컨대, 코코넛 오일, 레드 오일, 팜 커널 오

일, 팜유, 목화씨 오일, 올리브 오일, 대두유, 땅콩 오일, 옥수수 오일, 및 이들의 혼합물로부터 유래될 수 있다. 이러한 구체예의 액체 클렌징 조성물에서 사용될 수 있는 지방산 비누의 양(활성 중량 기준)은, 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 3 중량% 내지 약 22 중량%, 또 다른 양태에서 약 3 중량% 내지 약 15 중량%, 추가의 양태에서 약 5 중량% 내지 10 중량%, 및 또 다른 추가의 양태에서 6 내지 약 9 중량%의 범위이다.

[0286] 임의의 음이온성 계면활성제가 비누 조성물에, 비누 조성물 전체 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 1 중량% 내지 약 9 중량%, 및 또 다른 양태에서 약 6 중량% 내지 약 9 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 음이온성 및 양쪽성 계면활성제의 혼합물이 사용될 수 있다. 본 발명의 한 가지 구체예에서, 음이온성 계면활성제(비에톡실화된 및/또는 에톡실화된) 대 양쪽성 계면활성제의 비(활성 물질 기준)는 한 가지 양태에서 약 10:1 내지 약 2:1일 수 있고, 또 다른 양태에서 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4.5:1, 4:1, 또는 3:1일 수 있다. 추가의 비에톡실화된 음이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제와 조합하여 에톡실화된 음이온성 계면활성제를 사용하는 경우, 에톡실화된 음이온성 계면활성제 대 비에톡실화된 음이온성 계면활성제 대 양쪽성 계면활성제의 중량비(활성 물질 기준)은 한 가지 양태에서 약 3.5:3.5:1 내지 또 다른 양태에서 약 1:1:1의 범위일 수 있다.

[0287] 한 가지 양태에서, 임의의 음이온성 계면활성제는 소듐 라우릴 설페이트, 암모늄 라우릴 설페이트, 소듐 코코-설페이트, 및 이들의 혼합물을 포함한 알킬 설페이트로부터 선택된다.

[0288] 한 가지 양태에서, 임의의 음이온성 계면활성제는 소듐 라우레스 설페이트, 암모늄 라우레스 설페이트, 소듐 트리데스 설페이트, 및 이들의 혼합물을 포함한 에톡실화된 알킬 설페이트로부터 선택된다.

[0289] 한 가지 양태에서, 임의의 양쪽성 계면활성제는 라우릴 베타인, 코카미도프로필 베타인, 코카미도프로필 하이드록시설타인, 및 이들의 혼합물을 포함한 알킬 베타인, 아미도알킬 베타인 및 아미도알킬 설타인으로부터 선택된다.

[0290] 본 발명의 앞선 비누 구체예에서, 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머의 양은, 비누 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 한 가지 양태에서 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%, 또 다른 양태에서 약 1 중량% 내지 약 3 중량%, 추가의 양태에서 약 1.5 중량% 내지 약 2.5 중량%의 범위일 수 있다.

[0291] 본 발명의 액체 지방산 비누 기반 클렌저 구체예는 바디 워시, 바쓰 젤, 샤워 젤, 액상 핸드 솝, 바디 스크럽 (body scrub), 버블 배쓰(bubble bath), 페이셜 스크럽, 및 뜬 스크럽, 투-인-원 샴푸, 베이비 샴푸, 컨디셔닝 샴푸, 두발 몸체 강화 샴푸, 보습 샴푸, 일시적 헤어 컬러 샴푸, 쓰리-인-원 샴푸, 비듬 방지 샴푸, 헤어 컬러 유지 샴푸, 산(중화) 샴푸, 약용 샴푸, 및 살리실산 샴푸 등으로서 포뮬레이션될 수 있다.

[0292] 유리하게는, 본 발명의 비이온성의 양쪽성 폴리머 성분은 pH 의존성이 아니라서, 액체 형태의 지방산 비누를 유지하는데 필요한 비교적 높은 pH(염기성)가 폴리머에 의해 제공되는 레올로지 특성에 영향을 주지 않는다.

다중-상 외관

[0293] 하나의 상이 투명하고 또 다른 상이 불투명하거나 진주 광택을 내는 시각적으로 구별되는 다중 상 조성물이 또한 고려된다. 본 발명의 한 가지 구체예에서, 서로 시각적으로 구별되는 상들을 포함하는 패턴이 투명 및 불투명 및/또는 진주 광택 성분을 혼합함으로써 형성될 수 있다. 각각의 상 사이의 시각적 구별은 색상, 질감, 밀도 및 함유된 불용성 성분의 유형일 수 있다. 특정의 패턴은 다음 예들, 줄무늬, 마블, 직선모양, 중단된 줄무늬, 체크, 반점무늬, 마블, 가는 줄무늬, 클러스터드(clustered), 기하학적인, 점무늬, 리본, 나선, 스월(swirl), 어레이(arrayed), 얼룩덜룩한(variegated), 텍스처드(textured), 홈파진(grooved), 리지드(ridged), 파형(waved), 사인파모양(sinoidal), 소용돌이, 비틀림(twisted), 굴곡진(curved), 고리(cycle), 스트리크(streaks), 줄무늬(striated), 콘튜어드(contoured), 이방성(anisotropic), 레이스(laced), 직물무늬(weave) 또는 우븐(woven), 바스켓 조직(basket weave), 점무늬, 및 쪽매붙임식(tessellated)을 포함하는 광범위하게 다양한 패턴으로부터 선택될 수 있지만, 이로 제한되지 않는다. 이러한 패턴은 본원에서 참고로 포함되는 미국 특허 제6,213,166호(Thibiant et al.), 미국 특허 공보 제 2004/0219119호(Wei et al.), 및 미국 특허 공보 제 2011/0117225호(Wei et al.)에 기재된 제조 방법에 의한 "다중-상" 조성물의 조합으로부터 생성된다.

[0295] 본원에서 사용된 용어 "다중-상"은 본 발명의 조성물의 각각의 상이 이들이 저장되는 패키지 내의 분리되고 구별되는 물리적인 공간을 점유하지만 서로 직접적으로 접촉됨을 의미한다(즉, 각각의 상은 장벽에 의해서 분리되지 않고 어떠한 유의한 정도로 에멀젼화되거나 혼합되지 않는다). 본 발명의 한 가지 구체예에서, "다중-상" 조성물은 시각적으로 구별되는 패턴으로서 용기 내에 존재하는 둘 이상의 시각적으로 구별되는 상을 포함한다.

- [0296] 각각의 시각적으로 구별되는 상은 또한 본원 및 본 기술분야에서 기재된 것과 같은 상이한 불용성 물질 및/또는 미립자, 예컨대, 안료, 화장용 비드, 화장용 플레이크, 운모, 에어 버블, 각질 제거제, 진주 광택 물질, 불투명 화제, 실리콘, 보테니컬(botanical), 및 유익 작용제 등을 포함할 수 있다.
- [0297] 본 발명의 조성물은 불용성 성분 및/또는 유익 작용제를 혼탁시키고 시각적으로 구별되는 상을 안정화시키는데 있어서 시간에 따른 우수한 안정성을 입증하고 있다. 다중-상 조성물은 본원에서 참고로 포함되는 Proctor and Gamble Company의 미국 특허 공보 제2006/0079417호, 제2006/0079418호, 제2006/0079419호, 제2006/0079420호, 제2006/0079421호, 제2006/0079422호, 제2007/0009463호, 제2007/0072781호, 제2007/0280976호, 및 제2008/0317698호에 개시되어 있다.
- [0298] 바람직하게는, 본 발명의 안정한 다중-상 구체에는 소비자가 용기 또는 패키지를 통해서 패턴을 볼 수 있도록 투명 또는 반투명 용기 또는 패키지에 패키징되는 둘 이상의 시각적으로 구별되는 상을 포함한다.
- [0299] 본 발명이 단지 예시를 목적으로 하고 있고 본 발명의 범위 또는 발명이 실시될 수 있는 방식을 제한하는 것으로 여겨지지 않아야 하는 하기 실시예에 의해서 예시된다. 달리 명확하게 나타내지 않는 한, 부 및 백분율은 중량으로 주어진다.
- [0300] 시험 방법
- [0301] 포말 부피 시험
- [0302] SITA Messtechnik GmbH (Dresden, Germany)로부터의 데이터 수신 및 분석 소프트웨어 (SITA-포말 소프트웨어 DAC/DL)가 장착된 퍼스널 컴퓨터와 인터페이스로 접속되는 SITA 모델 R-2000 포말 시험기 상에서 클렌징 조성물 (예, 샴푸 포뮬레이션)의 발포 거동과 관련된 실험을 수행하였다. SITA 포말 시험기(모델 R-2000) 기기에 대한 책자, 개략도, 및 포말 시험 프로토콜은 본원에 참조로 포함되는 사이트[http://www.onlinetensiometer.com/produkte/r2000/foam_tester_r2000.html]에서 온라인으로 입수 가능하다.
- [0303] SITA 포말 시험기에는 포말 발생에 대한 소정의 기하학적 구조의 특허 로터가 사용된다. 로터는 기계적으로 시험 샘플로 에어 버블을 삽입한다. 발생된 포말 부피를 포말 표면을 스캐닝하는 다수의 센서 니들의 배열에 의해 측정하였다. 다수의 센서 니들로 고르지 않은 포말 표면으로도 발생된 포말 부피의 정확한 측정이 가능하다. 산출은 측정 당 평균 포말 부피(ml)로 주어진다.
- [0304] 본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머를 함유하는 스톡 샴푸 시험 포뮬레이션을 시뮬레이션된 수돗물 (0.74 g의 MgSO₄ 및 1.324 g의 CaCl₂를 1 L의 탈이온수(경도 수준 1,517.35 mg/L)에 용해시켜 경질 희석수 제조)로 5 g의 시험 샴푸를 0.5 wt.%의 최종 농도로 희석함으로서 제조하였다(895 g의 탈이온수와 혼합된 100g의 경수에서 희석된 5 g의 시험 샴푸). 희석된 스톡 샴푸 시험 포뮬레이션을 어떠한 포말 형성을 방지하기 위해 SITA 포말 시험기의 저장 탱크에 주의하여 분배하였다. 스톡 포뮬레이션을 저장소 충전 동안 형성되는 어떠한 에어 버블이 표면으로 이동하도록 평형시켰다. 희석된 샴푸 시험 샘플 (300 ml)을 저장 탱크의 바닥으로부터 자동으로 배출시키고, 온도 제어된 포말 발생 시험 용기에 도입하고, 40°C(±1°C)에서 평형시켰다. 시험 샘플을 1000 rpm에서 20 초 동안 로터에 의해 교반하고, 포말 부피를 측정하고, 기록하였다. 교반/측정 사이클을 30 초의 사이클간의 정지 간격으로 40회 반복하였다. 각각의 시험 샘플에 대하여 작업을 2번 실시하고, 두 작업 모두에 대한 평균 포말 부피를 기록하였다.
- [0305] 항복 응력 측정
- [0306] 이러한 폴리머의 항복 응력을 25°C에서 평행판 기하학적 구조 (40mm 스테인리스 강판 및 1000 μm 캡)로 응력 제어 유량계 (TA 기기 AR1000N 유량계(New Castle, DE))에서의 진동 및 정상상태 전단 유동 측정 (steady shear measurement)에 의해 결정하였다. 진동 측정은 1라디안/초의 고정 주파수에서 수행하였다. 탄성 및 점도 계수 (각각 G' 및 G'')는 증가하는 응력 진폭의 함수로서 수득하였다. 팽윤된 폴리머 입자가 빽빽한 네트워크를 생성하는 경우에, G'는 낮은 응력 진폭에서 G''보다 크지만, 더 높은 진폭에서는 네트워크의 과열로 인해 G''를 교차하여 감소한다. G' 및 G''의 교차점에 상응하는 응력은 항복 응력으로서 주지된다.
- [0307] 점도(브룩필드)
- [0308] 브룩필드 회전 스픈들 방법(Brookfield rotating spindle method) (본원에 기록된 모든 점도 측정은 언급 유무에 상관없이 브룩필드 방법에 의해 실시됨): 약 20 내지 25°C의 주위 실온에서, 약 20 분당 회전수 (rpm)에서 브룩필드 회전 스픈들 점도계, Model RVT (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)를 이용하여 점도 측정

을 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 로 계산하였다(이하에서 점도로서 일컬어짐). 스픈들 크기는 제조자로부터 표준 작동 권장에 따라 선택되었다. 일반적으로, 스픈들 크기는 하기와 같이 선택된다:

스핀들 크기 번호	점도 범위 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
1	1 - 50
2	500 - 1,000
3	1,000 - 5,000
4	5,000 - 10,000
5	10,000 - 20,000
6	20,000 - 50,000
7	>50,000

[0309]

[0310] 스픈들 크기 권장은 단지 예시적인 목적을 위한 것이다. 당업자는 측정하려는 시스템에 적절한 스픈들 크기를 선택할 것이다.

[0311] 약어

[0312] 실시예에서 하기 약어 및 상품명을 사용하였다.

[0313] 약어 및 상품명

약어	화학명
VA	비닐 아크릴레이트
SMA	스테아릴 메타크릴레이트
BEM	페닐 에톡실화된-25 메타크릴레이트
NVP	N-비닐-2-피롤리돈 (N-비닐 피롤리돈)
VA-10	비닐 네오태카노에이트
APE	알릴 펜타에리트리톨
CYCLO	사이클로헥산
EA	에틸 아세테이트
PGS	반응 생성물 $C_{20}-C_{24}$ 치환된 석신산 무수물 및 글리세린, 및/또는 공정 보조제로서 사용된 2개 내지 6개의 글리세린 단위를 함유하는 폴리글리세린 폴리글리세롤
Sulfochem™ ES-2 CWK 음이온성 계면활성제 (28% 활성)	소듐 라우레스-2 설페이트 (Lubrizol Advanced Materials, Inc.)
Sulfochem™ ALS (30% 활성)	암모늄 라우릴 설페이트 음이온성 계면활성제 (Lubrizol Advanced Materials, Inc.)
Chembetaine™ CAD 양쪽성 계면활성제 (35% 활성)	코카미도프로필베타인(Lubrizol Advanced Materials, Inc.)
Chembetaine™ C 양쪽성 계면활성제 (35% 활성)	코카미도프로필베타인(Lubrizol Advanced Materials, Inc.)
Dow Corning® DC 2-1352 실리콘 애멜전 (60% 활성)	INCI 명 ¹ : 디메티콘 (및) 라우레스-23 (및) C12-15 파레스-3 (Dow Corning Corporation) (0.5 μm)
Jaguar® C13-S 양이온성 구아	구아 하이드록시프로필트리모늄 클로라이드 (Rhodia Group)
Glydant® Plus 보존제 (2.0 w/w 수용액)	DMDM 하이단토인 (및) 아이오도프로파닐 부틸카바메이트 (Lonza Group Ltd.)
Carbopol® 980 폴리머	INCI 명 ¹ : 아크릴레이트 코폴리머, 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들의 잔단한 에스테르 중 하나로 이루어진 둘 이상의 모노머들의 가교된 코폴리머; 폴리머 애멜전 30 wt.% 활성 고형물로 공급 (Lubrizol Advanced Materials, Inc.)

[0314]

[0315] ¹INCI 명은 현재 Personal Care Products Council(PCPC)로 공지되어 있는 International Nomenclature Committee of the Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association(CTFA)(Washington, DC, USA)에 의해서 화장료 성분에 대해서 지정된 International Nomenclature Cosmetic Ingredient 명칭이다. INCI 명 및 이의 정의는 문현[International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook]에 게재되어 있다.

[0316] 실시예 1-9(폴리머 합성)

본 발명의 비이온성의 양친매성 폴리머 성분을 제조하기 위하여 자유 라디칼 개시된 분산 중합을 이용하였다. 중합 반응기는 환류 콘덴서가 장착된 수냉각 수지 케틀(resin kettle), 질소 퍼징 튜브, 기계적 교반기, 및 온도 제어 모듈에 연결된 열전대로 구성된다. 표 1에 기술된 모노머들, 가교체들, 및 가공 보조제들의 혼합물을 수지 케틀에 첨가하고 이후에 중합 용매를 첨가하였다. 다양한 폴리머 제조물에 대한 이러한 성분들의 양 (wt.%)은 표에 나타나 있다. 반응 매질을 타겟 중합 온도로 가열시키는 동안에, 반응기를 적어도 30분 동안 질소로 퍼징하였다. 반응기 온도가 설정 중합 온도, 통상적으로 약 67°C에 도달할 때에, 개시제 용액 2,2'-아조비스(2-메틸부틸로니트릴)(폴리머의 건조 중량을 기준으로 0.12 wt.%)을 반응 케틀에 주입하여 중합을 개시하였다. 67°C에서 적어도 6 시간 동안 중합 반응을 계속한 후에, 일련의 셋(shot)들의 추가적인 개시제 용액을 반응기에 주입하여 잔류 모노머들을 제거하였다. 최종 분산물 중의 전체 폴리머 고형물은 전형적으로 약 30 wt.%이다. 반응의 완료 시, 중합 용매를 진공 하에 회전 증발기에 의해 제거하여 폴리머 분말을 회수하고, 이를 최종 분말 제품으로 약하게 분쇄하였다.

표 1

실시예 번호	NVP (wt.%) ¹	VA (wt.%) ¹	SMA (wt.%) ¹	BEM	VA-10 (wt.%) ¹	APE (wt.%) ²	안정화제 ³ (wt.%) ²	PGS ⁴ (wt.%) ²	CYCLO (wt.%) ²	EA (wt.%) ²
1	60	40	--	--	--	0.1	5	--	233	--
2	5.41	39.60	0.99	--	--	--	6	3.12	163.1	69.9
3	63.73	34.31	0.98	0.98	--	0.15	6	3.12	163.1	69.9
4	70	30	--	--	--	0.1	5	--	233	--
5	80	20	--	--	--	0.1	5	--	233	--
6	84.16	14.85	--	--	0.99	--	5	3.12	233	--
7	81.73	14.42	0.96	2.88	--	0.12	6	3.12	163.1	69.9
8	90	10	--	--	--	0.1	5	--	233	--
9	82.52	14.56	--	2.91	--	0.12	6	3.12	163.1	69.9

[0319]

[0320] ¹전체 모노머의 중량을 기준으로 함

[0321] ²건조 폴리머의 중량을 기준으로 함

[0322] ³분산 중합 안정화제로서 사용되는 50/30/20 (wt.%)의 N-비닐 피롤리돈/스테아릴 메타크릴레이트/부틸 메타크릴레이트의 코폴리머

[0323] ⁴반응 생성물 C₂₀-C₂₄ 치환된 석신 무수물 및 글리세린 및/또는 반응 보조제로서 사용되는 2 내지 6개의 글리세린 단위를 함유하는 폴리글리세롤

[0324] 실시예 10

[0325] 실시예 1-8에 따라 제조된 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머를 함유하는 투-인-원 컨디셔닝 샴푸를 표 2에 기재된 성분으로 포뮬레이션하였다.

표 2

성분	양 활성 (wt.%)
파트 A	
탈이온수	q.s. 내지 100
분말화된 분산 폴리머	표 3
Sulfochem TM ES-2 CWK 음이온성 계면활성제	14
Chembetaine TM C 양쪽성 계면활성제	3
파트 B	
Jaguar [®] C13-S 양이온성 구아 침적 보조제	0.25
파트 C	
Dow Corning [®] 실리콘 에멀젼 (DC 2-1352)	2
Glydant [®] Plus 보존제	0.22
파트 D	0.25
NaOH (18% 수성 wt./wt.) pH 조절제	q.s. 내지 pH 6

[0327]

[0328] 샴푸 조성물을 하기 절차에 따라 제조하였다:

[0329] 파트 A:

[0330] 1) 탈이온수 중에 폴리머를 균일하게 분산시킴;

[0331] 2) 음이온성 및 양쪽성 계면활성제를 첨가하고 15분 동안 혼합함.

[0332] 파트 B:

[0333] 3) 탈이온수 중의 양이온성 구아의 2 wt.% (wt./wt.) 분산액을 제조하고 파트 A 성분과 혼합함.

[0334] 파트 C:

[0335] 4) 파트 C 성분을 파트 AB 성분 혼합물에 첨가하고 균일해질 때까지 혼합함;

[0336] 5) 필요 시, NaOH로 ABC 성분 혼합물의 pH를 약 6으로 조정함.

[0337] 각각의 샴푸 포뮬레이션의 브룩필드 점도(BV) 및 항복 응력 값을 상기 언급된 시험 방법에 따라 측정하였다. 결과는 하기 표 3에 보고되어 있다.

표 3

폴리머 실시예 번호	폴리머 (wt.%)	BV 점도 (mPa·s)	항복 응력 (Pa)
1	3.0	8280	5.0
2	3.0	5160	3.5
3	2.5	--	3.5
3	2.5	7580	3.2
4	3.0	5280	4.0
5	3.0	3780	1.3
6	3.0	1250	0.4
7	2.5	4250	2.5
8	3.0	3810	4.4

[0339]

실시예 11-14

실시예 9의 폴리머를 함유하는 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머를 함유한 투-인-원 컨디셔닝 샴푸를 표 4에 나타나 있는 성분 및 양을 이용하여 실시예 10에 기재된 방법에 따라 제조하였다. 동일한 비교용 샴푸 조성을 상업적으로 입수 가능한 Carbomer 레올로지 개질제로 유사하게 포뮬레이션하였다. Carbomer가 상업적 샴푸 포뮬레이션에서 레올로지를 제공하고 실리콘 크리밍을 방지하기 위해 폭넓게 사용되므로 기준으로 선택하였다 [참조: U.S. 특허 출원 공보 제2013/0039875호; U.S. 특허 제5,034,218호; 유럽 특허 출원 제0 463 780호; 및 유럽 특허 제0 951 277 B1호]. 0.4 wt.% 수준의 Carbomer를, 당해 기술 분야에 그리고 앞선 개시내용으로부터 공지되어 있고 이러한 농도가 샴푸 포뮬레이션에서 실리콘 크리밍을 방지할 수 있으므로 선택하였다. 시험 방법 하에 상기 기재된 포말 부피 시험 방법에 따라 발생되는 포말의 양을 알아보기 위해서 SITA 포말 시험기 상에서 포뮬레이션을 분석하였다. 결과는 표 5에 보고되어 있다.

[0342]

표 4

성분	실시예 11 (활성 wt.%)	실시예 12 ¹ (활성 wt.%)	실시예 13 (활성 wt.%)	실시예 14 ¹ (활성 wt.%)
파트 A				
탈이온수	q.s. 내지 100	q.s. 내지 100	q.s. 내지 100	q.s. 내지 100
실시예 9의 폴리머	2.5	--	2.5	--
Carbopol [®] 980 Carbomer	--	0.4	--	0.4
Sulfochem [™] ALS 음이온성 계면활성제	6	6	3	3
Chembetaine [™] CAD 양쪽성 계면활성제	1	1	0.5	0.5
파트 B				
Jaguar [®] C13-S 양이온성 구아 침적 보조제	0.25	0.25	0.25	0.25
파트 C				
Dow Corning [®] 실리콘 에멀젼 (DC 2-1352)	2	2	2	2
Glydant [®] Plus 보존제	0.2	0.2	0.2	0.2
파트 D				
NaOH (18% 수성 wt./wt.) pH 조절제	pH 6 ²	q.s. 내지 pH 6	pH 6 ²	q.s. 내지 pH 6

¹비교예²pH 조절 불필요

[0343]

[0344]

표 5

실시예 번호	최종 포말 부피 (mL)	포말 부피 개선 (%)	항복 응력 (Pa)
11	301	51.9	3.80
12 ¹	201		0.13
13	120	43.3	9.53
14 ¹	79		2.68

¹비교예

[0345]

[0346]

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머를 포함하는 클렌징 조성물은 기준의 Carbomer를 함유하는 유사하게 포뮬레이션된 조성물보다 유의하게 더 많은 포말 부피를 발생시켰다. 본 발명의 폴리머를 함유하는 실시예 11 및 13의 샴푸 조성물은 Carbomer로 포뮬레이션된 비교예 12 및 14의 샴푸 조성물과 비교해 볼 때 유의하게 더 많은 포말 부피를 발생시켰다.