



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월10일  
(11) 등록번호 10-1071090  
(24) 등록일자 2011년09월30일

(51) Int. Cl.

A61K 8/898 (2006.01) A61K 8/89 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01) A61Q 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0041738

(22) 출원일자 2004년06월08일

심사청구일자 2008년12월29일

(65) 공개번호 10-2004-0110997

(43) 공개일자 2004년12월31일

(30) 우선권주장

60/479,079 2003년06월17일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US04407321 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

룸 앤드 하스 캄파니

미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜  
덴스 몰 웨스트 100

(72) 발명자

크리머매리앤퍼트리샤

미국, 펜실바니아 18976, 워링턴, 버튼우드 웨이  
1827

그린레스터윌리엄, 주니어

미국, 펜실바니아 19090, 윌로우 그로브, 파크 애  
브뉴 1655

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최규팔, 이은선

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김은희

(54) 중합체 조성물 및 중합체 제조방법

(57) 요약

본 발명은 헤어 변형용 다-작용성 에멀션 중합체에 관한 것으로, 상기 중합체는 방수성과 수 감각성에 대하여 우수한 균형을 가지며, 우수한 색 안정성, 우수한 수 안정성을 가지며 적용후 플레이크화되지 않으며, 그리고 특정 증점제와 혼화적이며 시간 경과시 안정한 점도를 갖는 투명, 비-헤이지성 배합물을 제공한다.

(72) 발명자

**카,아리케네스**

미국, 펜실바니아 18976, 워싱턴, 버터컵 블루버드  
178

**왕미아오**

미국, 펜실바니아 19044, 홀삼, 씨 밀 레인 넘버1  
1에이치 310

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

단량체 유닛으로서 (a) 아크릴아미드 50-89.9중량% 및 (b) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 또는 이들의 염 10-40중량%를 포함하고; 배합물에 투명함을 제공하기 위해 공중합체 내에 편입된 유닛으로서 하나 또는 그 이상의 산 함유 에틸렌계 불포화 단량체 0.1-5중량%를 포함하는 다-작용성 중합체를 함유하는, 포유류의 헤어 처리 및 변형용 배합물.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 비-헤이지성(non-hazy)이며, 안정한 배합물 점도를 가지며, 그리고 여기서 상기 다작용성 중합체는 상기 배합물 제조에 사용되는 중화제, 습윤제, 다른 헤어 고정 중합체, 컨디셔닝제, 계면활성제, 착색제, 실리콘, 방향제, 보존제 및 수성 증점제로 구성된 그룹으로부터 선택된 여러가지 첨가제와 혼화가능한 것임을 특징으로 하는 배합물.

### 청구항 3

중합 단량체 유닛으로서 (a) 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 50-84.9중량%; (b) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 10-40중량%; 및 (c) 하나 또는 그 이상의 산-함유 에틸렌계 불포화 단량체 5.1-30중량%를 포함하는 다-작용성 중합체를 함유하는, 포유류의 헤어 처리 및 변형용 배합물.

### 청구항 4

제 3항에 있어서, 비-헤이지성이며, 안정한 배합물 점도를 가지며, 그리고 여기서 상기 다작용성 중합체는 상기 배합물 제조에 사용되는 중화제, 습윤제, 다른 헤어 고정 중합체, 컨디셔닝제, 계면활성제, 착색제, 실리콘, 방향제, 보존제 및 수성 증점제로 구성된 그룹으로부터 선택된 여러가지 첨가제와 혼화가능한 것임을 특징으로 하는 배합물.

### 청구항 5

(a) 중합 단량체 유닛으로서 (i) 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 50-89중량%; (ii) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 염 10-40중량%; 및 (iii) 하나 또는 그 이상의 산-함유 에틸렌계 불포화 단량체 1-30중량%를 포함하는 하나 또는 그 이상의 중합체; 및 (b) 하나 또는 그 이상의 첨가제를 포함하며, 여기서 그 중합체는 상기 하나 또는 그 이상의 첨가제에 혼화가능하며 그 배합물 제조의 어느 단계에서 중화될 수 있음을 특징으로 하는 포유류의 헤어 처리 및 변형용 다-작용성 배합물.

### 청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 첨가제는 중화제, 습윤제, 다른 헤어 고정 중합체, 컨디셔닝제, 계면활성제, 착색제, 실리콘, 방향제, 보존제 및 수성 증점제로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배합물.

### 청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 첨가제는 폴리카르복실산, 폴리아크릴산, 카보머, 카르복실산/카르복실레이트 공중합체, 아크릴산/알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴레이트/C10-30, 셀룰로즈 유도체, 변형 셀룰로즈 중합체, 아크릴레이트 공중합체, 구아 검, 검, 전분-기초 중합체, 알긴산-기초 중합체, 클레이 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 증점제인 것을 특징으로 하는 배합물.

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

삭제

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 헤어 처리 및 변형용 조성물 및 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 하나 또는 그 이상의 용액 중합체를 포함하는 헤어 변형 및 고정용 조성물의 스타일링 및 컨디셔닝, 상기 중합체를 제조하는 방법 및 상기 조성물을 이용하여 헤어를 변형, 조건화 및 고정시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 포유류의 피부 및 헤어를 포함하는 사용 환경에 적용되는 조성물 및 배합물내에 포함되는 경우 유용성을 갖는 중합체를 제공한다.
- [0002] 헤어는 화학 및 물리적으로 변형된 후, 예를들어 잘 고정되지 않는 경우 초기의 형태나 위치로 되돌아오거나 회복되는 경향이 있다. 예를들어, 인접하는 헤어에 접착성을 제공하는 것을 포함하는 헤어 스타일링 및 고정제 생산품은 헤어 섬유 사이에 화학적으로 상호작용하는 힘을 생성하고 수립하는데 도움을 주어, 중합체가 적용되고, 건조되고 시간에 걸쳐 헤어와 접촉되는 것이 유지됨에 따라 이들이 특정 모양이나 형태를 이루고 유지할 수 있도록 한다. 과거에, 헤어스프레이는 간편한 사용성, 우수한 스타일링 및 간단한 적용성때문에 스타일링 보조 시장을 지배해왔다. 펌프 헤어스프레이, 탄화수소 에어로졸 및 이산화탄소 에어로졸은 세가지 주요 타입의 스프레이이다. 그러나, 헤어 스프레이는 이들의 주성분으로서 휘발성 유기 화합물(VOC)로 간주되는 추진체 및 알코올을 크게 사용한다.
- [0003] 정부 규정은 통례적으로 낮은 허용 수준의 VOC를 요구하고 있으며, 그리고 화학 산업은 이들 생산품의 VOC를 감소시키는 것으로 대응해왔다. 대부분의 경우, 이는 배합물의 수 함량이 증가되었다. 그러나 수 함량의 증가는 수지 용해성, 증가된 점도, 고정력의 손실, 증가된 초기 굽슬 처짐 및 접착성과 같은 많은 문제를 낳는다. 또한, 헤어 스프레이의 수 함량 증가는 에어로졸 배합물에서 부식 및 용매/추진체 불화합성의 원인이 된다. 따라서, 스타일링 젤, 글레이즈, 스프레이 폼, 스타일링 크림 및 왁스와 같은 비-에어로졸 및 수-기초 스타일링 보조 생산품, 및 스타일링 로션은 점점 헤어스프레이를 대체하고 있다.
- [0004] 헤어 고정제내에 편입되는 중합체는 고 수준의 수분 및 습도로 우수한 굽슬 보유성을 위한 방수성/수 무감각성 대 물로 세정시 헤어로부터 중합체의 신속하고 완전한 제거를 위한 흡수성/수 감각성의 상반되는 요구사이의 적절한 균형을 제공하지 않는다. 대부분의 헤어 고정성 중합체는 알코올 혹은 추진체에 용해되도록 고안되었으며, 그리고 전형적으로 이러한 중합체는 저조한 수 용해성을 갖는다. 그러나, 고정성과 같은 중합체 성능은 또한 물이 헤어 고정 배합물내에 편입되는 경우 영향(전형적으로 악영향적이거나 유해한 상호작용)을 받는다. 이러한 불균형을 나타내는 예는 폴리쿼터늄-11 및 폴리쿼터늄-4와 같은 양이온 중합체이다. 양이온 중합체는 우수한 필름-형성 중합체이나, 이들의 고 존재는 이러한 중합체로 처리된 헤어의 세척을 어렵게 만든다. 결과적으로, 음이온 및 비-이온성 중합체가 가장 자주 헤어 고정제로 사용된다. 그러나, 이러한 중합체는 또한 헤어 고정제로서 사용과 관련하여 결점을 갖는다. 음이온성 헤어 고정 중합체는 예를들어, 이들의 높은 수 용해성때문에 너무 흡수적이며 종종 고 습도 환경에서 저조한 헤어 고정성을 나타낸다.
- [0005] 미국특허 제 6,569,413 B1에는 중합체 고형분 기준으로, 0.1 - 약 10중량%의 음이온성 중합체를 포함하며, 상기 음이온성 중합체는 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산 혹은 이들의 염기성 첨가염 10-80몰% 및 하나 또는 그 이상의 음이온 혹은 비-이온성 단량체 90-20몰%로 구성되는 화장용으로 수용가능한 고정 조성물 및 상기 음이온성 중합체 조성물을 이용한 헤어 세팅 방법이 기술되어 있다. 상기 중합체 조성물 및 상기 중합체를 헤어 처리에 이용하는 방법 모두는 고 습도로 우수한 굽슬 보유성을 위한 방수성과 물로 세정시 헤어로부터 중합체의 완전한 제거를 위한 수 감각성의 상반되는 요구를 균형맞추고자 시도한 것이다. 그러나, 상기 중합체는 헤어 처리물(예, 헤어 고정제, 헤어 컨디셔너)로 배합되는 경우 투명성을 잃으며 폴리카르복실산 및 카보머를 포함하는 특정 증점제와의 저조한 혼화성을 가져 낮은 그리고/또는 불안정한 배합물 점성을 갖는다. 상기 중합체는 또한

바람직하지않은 방습성, 헤어 조직 변형을 포함하는 바람직하지않은 헤어 변형성을 가져 사용자에게 비단결같은 느낌보다는 헤어에 부착후 헤어 조직 및 중합체 플레이크화 문제와 같이 신경질적인 불만을 제공한다.

[0006] 본 발명자들은 헤어 변형용 다-작용성 중합체를 제공한다. 본 발명의 중합체는 방수성 대 수 감각성의 우수한 균형, 우수한 색 안정성 및 우수한 수 안정성을 가지며, 상기 중합체는 헤어에 적용후 플레이크되지않으며, 상기 중합체는 중화제, 계면활성제 및 증점제를 포함하는 첨가제와 혼합시 혼화적이다. 상기 중합체는 예기치않은 투명성을 나타내며, 배합물내 하나 또는 그 이상의 첨가제와 혼합시 안정한 점성을 나타내며 그리고 상기 중합체가 배합되는 경우 특정 중화제나 첨가제를 갖는 일련의 혼합에 의존하지 않는다. 본 발명의 중합체는 투명하고 흐릿하지않은 헤어 배합물 및 시간 경과시 안정한 점성을 가지며 중화제, 계면활성제 및 폴리카르복실산(예, 폴리(아크릴산) pAA) 및 카보머(예, Carbopol™(B.F. Goodrich로부터 이용가능))를 포함하는 증점제를 포함하는 배합물 첨가제와 혼화적인 헤어 배합물을 제조하는데 사용된다. 본 발명자들은 이 기술분야로부터 알려지고 상술한 바와 같이 음이온성 용액 중합체와 관련된, 특정 레올로지 조절제가 갖는 혼화성 문제, 배합시 중합체의 투명성 문제 및 배합물 점도 안정성 문제가 본 발명의 용액 중합체내에 소량의 하나 또는 그 이상의 산-함유 단량체를 포함함으로써 성공적으로 해결됨을 발견하였다. 본 발명의 용액 중합체에 소량의 하나 또는 그 이상의 산-함유 단량체의 첨가는 배합시 이러한 중합체의 투명성을 예기치않게 향상시킨다. 더욱이, 이 기술분야에 알려진 특정 공중합체에 소량의 산-함유 단량체의 첨가는 또한 배합시 이러한 중합체의 투명성을 예기치않게 향상시킨다. 선택된 공중합체, 3량체, 4량체 및 다수의 단량체가 결합된 기타 용액 중합체를 포함하는 본 발명의 중합체는 아크릴아미드/ 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산(AM/ AMPS™, AMPS™은 Lubrizol Corp.로부터 이용가능함) 및 메타크릴산/2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산(MAA/AMPS™) 공중합체를 포함하는 이 기술분야에 가르쳐진 음이온성 용액 공중합체에서 달성될 수 없는 독특한 특성을 갖는다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0007] 본 발명자들은 상기 중합체를 제조하는 방법 및 본 발명의 용액 중합체를 개인용품, 화장품, 소비자 및 포유류의 피부 및 헤어를 처리 및 변형하기위한 약제물에 사용되는 것들을 포함하는 조성물 및 배합물내로 편입시키는 방법을 제공한다. 본 발명은 나아가 상기 용액 중합체를 이용하여 헤어를 변형시키는 방법을 제공한다.

### 발명의 구성 및 작용

[0008] 따라서, 본 발명은 단량체 유니트로서 (a) 아크릴아미드 50-89.9중량% 및 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염 10-40중량%를 포함하며; 여기서 하나 또는 그 이상의 산 함유 에틸렌계 불포화 단량체 0.1-5중량%가 공중합체내에 편입되는 공중합체를 포함하는 다-작용성 중합체 조성물을 제공한다. 일 구체화에 따라, 하나 또는 그 이상의 산-함유 에틸렌계 불포화 단량체 첨가는 안정한 점도를 가지며 중화제, 계면활성제 및 수성 증점제를 포함하는 여러가지 첨가제와 혼화적인 투명한 비-헤이지성 조성물을 제공한다.

[0009] 본 발명은 또한 중합 단량체 유니트로서 (a) 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 50-84.9중량%; (b) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염 10-40중량%; 및 (c) 하나 또는 그 이상의 산-함유 에틸렌계 불포화 단량체 5.1-30중량%를 포함하는 다-작용성 중합체 조성물을 제공한다. 일 구체화에 따라, 하나 또는 그 이상의 산-함유 에틸렌계 불포화 단량체 첨가는 안정한 점도를 가지며 중화제, 계면활성제 및 수성 증점제를 포함하는 여러가지 첨가제와 혼화적인 투명한 비-헤이지성 조성물을 제공한다.

[0010] 본 발명은 (a) 중합 단량체 유니트로서 (i) 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 50-89중량%; (ii) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염 10-40중량%; 및 (iii) 하나 또는 그 이상의 산-함유 에틸렌계 불포화 단량체 1-30중량%를 포함하는 하나 또는 그 이상의 중합체; 및 (b) 하나 또는 그 이상의 첨가제를 포함하며, 그 중합체는 증점제, 레올로지 조절제, 다른 헤어 고정 중합체, 다른 중합체, 중화제, 습윤제, 계면활성제, 컨디셔닝제, 실리콘, 착색제, 염료, 방향제, 천연 발생 물질 및 보존제를 포함하는 하나 또는 그 이상의

첨가제에 혼화적이며; 그리고 배합물 제조의 어느 단계에서 중화될 수 있음을 특징으로 하는 헤어 처리 및 변형용 다-작용성 배합물을 제공한다.

[0011] 본 발명은 (a) 중합 단량체 유니트로서 (i) 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 50-89.9중량% 및 (ii) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염 10-40중량%를 포함하며; 여기서 하나 또는 그 이상의 산함유 에틸렌계 불포화 단량체 0.1-5중량%가 공중합체내에 편입되는 공중합체를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 중합체를 염기로 중화시키는 단계를 포함하며, 여기서 에톡실레이트드 아민 중화제의 사용은 임의로 생략되는 것을 특징으로 하는 다-작용성 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 (a) 중합 단량체 유니트로서 (i) 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 50-89중량%, (ii) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염 10-40중량% 및 (iii) 하나 또는 그 이상의 산-함유 에틸렌계 불포화 단량체 1-30중량%를 포함하는 중합체를 제조하는 단계를 포함하며, 임의로 상기 중합체를 제조하는데 사용되는 단량체의 점진적인 첨가 및 샷 첨가의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 다-작용성 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명은 (a) 중합 단량체 유니트로서, (i) 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 50-89중량%, (ii) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염 10-40중량% 및 (iii) 하나 또는 그 이상의 산-함유 에틸렌계 불포화 단량체 1-30중량%를 포함하는 하나 또는 그 이상의 중합체; 및 (b) 하나 또는 그 이상의 첨가제를 제공하는 단계를 포함하며, 그 중합체는 증점제, 레올로지 조절제, 다른 헤어 고정 중합체, 다른 중합체, 중화제, 습윤제, 계면활성제, 컨디셔닝제, 실리콘, 착색제, 염료, 방향제, 천연 발생 물질 및 보존제를 포함하는 하나 또는 그 이상의 첨가제에 혼화적이며; 그리고 배합물 제조의 어느 단계에서 중화될 수 있음을 특징으로 하는 다-작용성 헤어 변형 배합물 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명은 중합 단량체 유니트로서, (i) 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 50-89중량%, (ii) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염 10-40중량%; 및 (iii) 하나 또는 그 이상의 산-함유 에틸렌계 불포화 단량체 1-30중량%를 포함하는 중합체 조성물을 헤어에 적용하는 단계를 포함하며, 그 중합체는 증점제, 레올로지 조절제, 다른 헤어 고정 중합체, 다른 중합체, 중화제, 습윤제, 계면활성제, 컨디셔닝제, 실리콘, 착색제, 염료, 방향제, 천연 발생 물질 및 보존제를 포함하는 하나 또는 그 이상의 첨가제와 혼합되어 헤어 배합물로 제조되며; 그리고 상기 중합체는 상기 하나 또는 그 이상의 첨가제에 혼화적이며; 그리고 상기 중합체는 상기 배합물 제조의 어느 단계에서 중화될 수 있음을 특징으로 하는 헤어 처리 및 변형 방법을 제공한다.

[0015] "음이온성 단량체"는 특정 pH 값이상의 네트 음 전하를 갖는 것을 칭한다. 대표적인 음이온성 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산, 설포프로필 아크릴레이트 혹은 메타크릴레이트 또는 이들의 다른 수-용해성 형태나 다른 중합가능한 카르복실 혹은 설폰산, 설포메틸레이트드 아크릴아미드, 포스포에틸(메트)아크릴아미드, 알릴 설포네이트, 스티렌 설폰산, 소듐 비닐 설포네이트 등의 염기 첨가 염을 포함한다.

[0016] "단량체"는 알릴릭, 비닐릭 및 아크릴릭 기를 포함하는 폴리에틸렌계 불포화기를 포함하는 어느 에틸렌계 불포화기를 칭한다. 상기 단량체는 음이온성, 양이온성 혹은 비-이온성일 수 있다. 상기 용어 "다른" 단량체는 본 발명의 중합체를 제조하는데 사용되는 부가적인 음이온성, 양이온성, 비-이온성 및 소수성 단량체를 포함한다. 상기 용어 "소수성"은 미국 특허 제 5,521,266에 기술된 바와 같은 에멀션 중합의 조건하에서 저 수용해도를 갖는 모노에틸렌계 불포화 단량체를 칭한다.

[0017] "비-이온성 단량체"는 전기적으로 중성인 본 명세서에 정의된 바와 같은 단량체를 칭한다. 대표적인 비-이온성, 수용해성 단량체는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-이소프



로필아크릴아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐메틸아세트아미드, N-비닐피롤리돈, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, t-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 메틸(메트)아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 에틸아크릴레이트와 같은 알킬(메트)아크릴레이트, 에틸렌, 스티렌, 디비닐벤젠, 디이소부틸에틸렌, 비닐 아세테이트 및 N-비닐 피롤리돈과 같은 비닐 단량체, 및 알릴(메트)아크릴레이트와 같은 알릴 단량체를 포함한다. "양이온성 단량체"는 특정 pH 값이하의 네트 양전하를 갖는 본 명세서에 정의된 바와 같은 단량체를 칭한다. 대표적인 양이온성의 수-용해성 단량체는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐메틸아세트아미드, N-비닐 피롤리돈, t-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 트리부틸암모늄 에틸(메트)아크릴레이트 TBAEMA, DMAEMA, DMAPMAM, 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 DADMAC, 메틸아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 MAPTAC, 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 APTAC, N-비닐 피롤리돈, 폴리쿼터늄-11 및 폴리쿼터늄-4와 같은 아민 작용화 단량체의 4차 암모늄염을 포함한다.

[0018] 상기 용어 "산-함유 단량체"는 카르복실산, 포스포닉산, 포스포닉산, 설피닉산 및 설포닉산 기를 함유하는 에틸렌계 불포화 단량체를 칭한다. 적절한 예는 (메트)아크릴릭산, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 비닐 포스포닉산 및 비닐설포닉산을 포함한다.

[0019] 본 명세서에 사용된, 용어 "염"은 카르복실산, 포스포닉산 및 설피닉 기( $-C(O)OH$ ,  $-P(O)OH$ ,  $-S(O)OH$ )와 염기의 반응으로부터 얻어지는 이온성 염을 칭한다. 적절한 염기는 알칼리 금속, 알칼리토 금속, 금속 및 4차 암모늄 히드록시드, 카보네이트 및 비카보네이트; 암모니아; 일차, 이차 및 삼차 유기 아민을 포함한다. 대표적인 알칼리, 알칼리토 및 금속 염은 리튬, 소듐, 포타슘, 칼슘, 마그네슘 및 아연을 포함한다. 적절한 아민은 메틸아민, 에틸아민, 에톡실레이트드 아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 피리딘, 피페리딘, 에탄올아민, 피페라진, 아미노에틸프로판올, 에탄올아민, 디에탄올아민 트리에탄올아민을 포함한다. 상기 용어 "염"은 또한 아미드( $-CONH_2$ )를 포함하는 아민( $-NH_2$ )과 산의 반응으로 얻어지는 이온성 염을 칭한다. 적절한 산은 히드로클로릭산, 포스포릭산, 포스포닉산, 아세트산, (메트)아크릴릭산, 시트르산, 설포닉산 및 설피릭산을 포함한다.

[0020] 본 명세서에 사용된, 용어 "공중합체"는 둘 또는 그 이상의 다른 단량체의 유닛을 함유하는 중합체 조성물을 칭하며, 용어 "3량체"는 3 또는 그 이상의 다른 단량체의 유닛을 함유하는 중합체 조성물을 칭하며, 그리고 용어 "4량체"는 4 또는 그 이상의 다른 단량체의 유닛을 함유하는 중합체 조성물을 칭한다. 다수의 적절한 단량체 유닛이 일반적으로 본 발명에 따라 사용된다.

[0021] 본 명세서에 사용된, 하기 용어들은 다른 언급이 없는한 하기 지정된 정의를 갖는다. 용어 "알킬 (메트)아크릴레이트"는 그에 상응하는 아크릴레이트 혹은 메타크릴레이트 에스테르를 칭하며; 마찬가지로, 용어 "(메트)아크릴릭"은 아크릴릭 혹은 메타크릴릭 산 및 에스테르나 아미드와 같은 그에 상응하는 유도체를 칭한다. 모든 퍼센트는 다른 언급이 없는한 포함된 중합체나 조성물의 총 중량을 기준으로한 중량 퍼센트(%)로 표현될 것이다. 하기 약어가 본 명세서에 사용된다: g=그램; ppm=백만분율 중량/체적. 다른 언급이 없는한, 열거된 범위는 포함적이고 조합가능한 것으로 해석되며 온도는 섭씨(°C)이다.

[0022] 본 발명의 중합체는 백본 중합체에 대해 전형적으로 2,000-300,000 및 200,000-300,000을 포함하는 200-800,000의 중량평균 분자량(Mw)을 갖는다. 백본 중합체에 대한 중량평균 분자량은 포함된 중합체 조성물에 적절한 공지 중합체 표준을 이용한 수성 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석에 기초한다: 상기 중합체는 백본 중합체 분자량의 검출전 가수분해(산 형태로)된다. 100,000미만의 중량평균 분자량을 갖는 용액 중합체가 유용하게 하여 고정제로 사용되며 에어로졸 형태로 적용된다.

[0023] 본 발명에 따라 유용하게 사용되는 중합체는 통상적인 용액 중합에 의해 제조될 수 있다. 본 발명의 일 구체화

에 따라, 상기 중합체는 미국 특허 제 4,401,650; 4,578,267; 4,859,458; 및 4,973,409에 개시되고 기술된 공정을 포함하는, 용액 중합 공정에 의해 용액 중합체로 제조된다. 다른 구체화에 따라, 상기 중합체는 중합 동력학이 호의적이지 않은 상황 및 산-함유 단량체가 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염과 함께 사용되는 경우를 포함하는 용액 중합 조건을 최적화함으로써 제조된다.

[0024] 다른 구체화에 따라, 에멀션 중합체는 미국 특허 제 4,427,836; 4,469,825; 4,594,363; 4,677,003; 4,920,160; 및 4,970,241에 기술된 것들을 포함하는 중합 공정에 따라 또한 제조될 수 있는 것으로 예측되며, 또한, 예를 들어, 유럽 특허출원 EP 0 267 726; EP 0 331 421; EP 0 915 108 및 미국 특허 제 4,910,229; 5,157,084; 5,663,213 및 6,384,104에 기술된 중합기술에 의해 제조될 수 있는 것으로 예측된다.

[0025] 본 발명의 중합체는 중합 유니트로서 모노에틸렌계 불포화 ( $C_3-C_6$ )카르복실산 단량체를 포함하는 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 산-함유 단량체를 0.1-5% 및 5.1-30%를 포함하는 0.1-30%로 포함한다. 적절한 모노에틸렌계 불포화 ( $C_3-C_6$ )카르복실산 단량체는 모노에틸렌계 불포화 모노카르복실산 및 모노에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체를 포함한다. 예를 들어, 모노에틸렌계 불포화 모노카르복실산은 아크릴릭산(AA), 메타크릴릭산(MAA),  $\alpha$ -에타크릴릭산,  $\beta$ ,  $\beta$ -디메틸아크릴릭산, 비닐아세트산, 알릴아세트산, 에틸리딘아세트산, 프로필리딘아세트산, 크로톤산 및 이들의 알칼리 및 금속염을 포함한다. 적절한 모노에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체는 예를 들어, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 메틸렌말로닉산, 및 이들의 알칼리 및 금속염을 포함한다. 일 구체화에 따라, 상기 모노에틸렌계 불포화 ( $C_3-C_6$ )카르복실산 단량체는 하나 또는 그 이상의 아크릴산 및 메타크릴산으로부터 선택된다. 다른 적절한 에틸렌계 불포화 산-함유 단량체는 2-메틸-2-프로펜-1-설폰산, 스티렌 설폰산, 비닐-설폰산, 알릴설폰산, 메탈릴설폰산, 알릴옥시벤젠설폰산, 메탈릴옥시벤젠설폰산, 비닐 포스폰산 및 스티렌 포스폰산을 포함한다.

[0026] 본 발명의 중합체는 중합 유니트로서 하나 또는 그 이상의 공중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체 60-75%를 포함하는 50-89.9%를 포함한다. 적절한 공중합가능한 단량체는 예를 들어, 부타디엔, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 디-이소부틸에틸렌, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시부틸 메타크릴레이트; 스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 이소프로필스티렌, 및 p-클로로스티렌; 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 카프롤레이트; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 부타디엔, 이소프렌, 비닐 클로라이드, 비닐리텐 클로라이드, N-비닐피롤리돈, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, ( $C_1-C_{20}$ )알킬 (메트)아크릴레이트, 폴리(알킬렌옥사이드) 디(메트)-아크릴레이트, 에틸렌계 불포화 ( $C_3-C_6$ )카르복실산의 아마이드, 질소에 하나 또는 그 이상의 ( $C_1-C_4$ )알킬기가 치환되는 에틸렌계 불포화 ( $C_3-C_6$ )카르복실산의 아마이드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, 아크릴아미드의 4차 암모늄염, (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드, (3-메타크릴아미도프로필)-트리메틸암모늄 클로라이드, (메트)아크릴레이트 에스테르의 4차 암모늄염(2-(N,N,N-트리메틸암모늄)에틸 (메트)아크릴레이트와 같은), 2-(디메틸아미노)에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸-N-메틸아크릴옥시에틸-N-(3-설포프로필)-암모늄 베테인, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트(DMAEMA), MAPTAC, APTAC, TBAM, TBAEMA, DMADAM, N,N-디메틸-N-아크릴아미도프로필-N-(3-설포프로필)-암모늄 베테인을 포함한다.

[0027] 본 발명의 중합체는 중합 유니트로서, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염 10-40%를 포함한다. 부가적인 적절한 공중합가능한 단량체는 예를 들어, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염, 2-메타크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염, 3-메타크릴아미도-2-히드록시프로판-설폰산, 2-히드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로판-설폰산, 3-설포프로필 아크릴레이트, 3-설포프로필 메타크릴레이트, 설포메틸 아크릴아미드, 설포메틸 메타크릴아미드 및 이들의 각 금속염을 포함한다.

[0028] 본 발명의 용액 중합체에 유용하게 사용되는 다른 단량체는 예를 들어, 적어도 6-70 옥시알킬렌 유니트를 갖는 것들을 포함하는, 그 안에 적어도 2 옥시알킬렌 유니트를 갖는 폴리알킬렌 글리콜의  $C_{12}-C_{24}$  알킬 모노에테르의



아크릴릭 혹은 메타크릴릭 산 에스테르로 구성되는 그룹으로부터 선택된, 하나 또는 그 이상의 비-이온성 비닐 계면활성 단량체인  $(C_8-C_{20})$ 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체(예, 라우릴 메타크릴레이트) 및  $(C_8-C_{20})$ 알콕시(메트)아크릴레이트 폴리(알킬렌글리콜) 단량체와 같이, 중합체내에 긴 사슬 알킬 소수성 기가 편입되는 비-이온성 계면활성 단량체를 포함한다. 또한 알킬 페녹시 폴리(에틸렌옥시)에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트; 알콕시 폴리(에틸렌옥시)에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트로 구성되는 그룹으로부터 선택되며 여기서 에틸렌옥시 유닛은 약 6-70인 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 계면활성 에스테르를 포함한다. 이러한 단량체는 일반 화학식  $H_2C=C(R)-C(O)-O(CH_2CH_2O)_nR'$  로 정의될 수 있으며, 여기서 R은 H 혹은  $CH_3$ 이며, 후자가 바람직하며, n은 적어도 2이며, 그리고 바람직하게 적어도 6, 40-60까지 및 70-100까지의 평균 값을 가지며 그리고 R'는 예를들어, 12-24 탄소원자를 갖거나 혹은 12-24 또는 그 이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 혹은 알킬 페닐기와 같은 소수성 기이다. 다른 적절한 단량체는 특정 비이온성 계면활성 알코올의 산 에스테르인 비닐 계면활성 단량체를 포함한다. 이러한 계면활성 에스테르는 이 기술분야에 공지되어 있다. 예를들어, Junas 등. 미국 특허 제 3,652,497에는 여러가지 다른 중합 계면활성 증점제 제조에 알킬페녹시폴리(에틸렌옥시)에틸 아크릴레이트의 사용을 기술하고 있다. Dickstein 미국 특허 제 4,075,411에는 알킬페녹시폴리(에틸렌옥시)에틸 알코올 및 블록-중합 글리콜과 같은 상업적으로 이용가능한 비이온성 폴리옥시알킬렌 계면활성 알코올과 아크릴릭, 메타크릴릭, 크로토닉, 말레익, 푸마릭, 이타코닉 혹은 아코니틱 산의 산 촉매 축합을 포함하는 이러한 비닐 계면활성 에스테르 제조에 대한 여러가지 방법이 기술되어 있다. 알코올 분해 및 트랜스에스테르화를 포함하는 택일적인 에스테르화 방법이 또한 기술되어 있다. 다른 적절한 비닐 계면활성 에스테르는 Patton 미국 특허 제 2,768,080에 기술된 바와 같은 혼합된 혹은 이중중합 에틸렌옥시프로필렌옥시-부틸렌옥시 폴리글리콜의 모노에테르로부터 제조될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 에스테르화될 수 있는 부가적인 계면활성 알코올은 "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers" 1973, North American Edition, Allured Publishing Corp., Ridgewood, N.J. 07450에 주어진다.

[0029] 임의로, 상기 용액 중합체는 교차결합제로서 작용하며 네트워크 구조를 갖는 중합체를 제공하기위해 소량(0.01-5중량%)의 적어도 하나의 폴리에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다. 하나 또는 그 이상의 폴리에틸렌계 불포화 단량체가 중합 공정도중 상기 단량체와 혼합되거나 단량체의 중합후에 첨가될 수 있다. 적절한 예는 알릴 메타크릴레이트(ALMA), 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA), 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(BGDMA), 디알릴 프탈레이트(DAP), 메틸렌비스아크릴아미드, 펜타에리트리톨 디-, 트리- 및 테트라-아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트 및 이들의 조합을 포함한다. 다른 적절한 교차결합 단량체는 글리시딜 메타크릴레이트 GMA, N-메틸올 아크릴아미드 MOA 및 2-(아세토아세토시)에틸 메타크릴레이트 AAEM을 포함한다. 약 5중량%이상의 수준은 중합체를 과 교차결합(over cross-link)하거나 본 발명에서 이들의 효과가 현저히 감소하는 것과 같은 중합체 네트워크 구조를 제공하는 경향이 있기때문에, 저 수준의 폴리에틸렌계 불포화 단량체가 바람직하다.

[0030] 본 발명의 일 구체화에 따라, 상기 중합체는 중합 유닛로서, (a) 아크릴로니트릴, 에틸렌, 비닐 아세테이트, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트,  $(C_1-C_{20})$ 알킬 (메트)아크릴레이트, 폴리(알킬렌옥시드) 디(메트)-아크릴레이트, 에틸렌계 불포화  $(C_3-C_6)$ 카르복실산의 아미드, 하나 또는 둘의  $(C_1-C_4)$ 알킬기에 의해 질소가 치환되는 에틸렌계 불포화  $(C_3-C_6)$ 카르복실산의 아미드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, 아크릴아미드의 4차 암모늄염, (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드, (3-메타크릴아미도프로필)-트리메틸암모늄 클로라이드, (메트)아크릴레이트 에스테르(2-(N,N,N-트리메틸암모늄)에틸 (메트)아크릴레이트와 같은)의 4차 암모늄 염, 2-(디메틸아미노)에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸-N-메틸아크릴옥시에틸-N-(3-설포프로필)-암모늄 베테인 N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트(DMAEMA), N,N-디메틸아미노-디메틸 (메트)아크릴아미드(DMADMA), 및 N,N- 디메틸-N-아크릴아미도프로필-N-(3-설포프로필)- 암모늄 베테인 및 N,N- 디메틸-N-아크릴아미도프로필-N-(3-설포프로필)-암모늄 베테인으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 50-89.9중량%; 및 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포닉산 및 이들의 염, 2-메타크릴-아미도-2-메틸-1-프로판설포닉산 및 이들의 염, 3-메타크릴아미도-2-히드록시프로판-설포닉산 및 이들의 염, 알릴설포닉산, 메탈릴설포닉산, 알릴옥시벤젠설포닉산, 메탈릴옥시벤젠설포닉산, 2-히드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로판-설포닉산, 2-메틸-2-프로펜-1-설포닉산, 스티렌 설포닉산, 비닐-설포닉산, 3-설포프로필 아크릴레이트, 3-설포프로필 메타크릴레이트, 설포메틸 아크릴아미드 및 설포메틸 메타크릴아미드 및 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판

설폰산 및 이들의 각 염으로부터 선택되는 단량체 10-40중량%를 포함하며; 그리고 하나 또는 그 이상의 모노 에틸렌계 불포화 ( $C_3-C_6$ )카르복실산 단량체로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 산 함유 에틸렌계 불포화 단량체가 공중합체내에 0.1-5중량%로 편입되는 공중합체 조성물이다.

[0031]

본 발명의 다른 구체화에 따라, 상기 중합체는 중합 유닛로서, (a) 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, 및 아크릴아미드의 4차 암모늄염으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 단량체 60-75중량%; 및 (b) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염, 2-메타크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 염, 3-메타크릴아미도-2-히드록시프로판-설폰산, 알릴설폰산, 메트알릴설폰산, 알릴옥시벤젠설폰산, 메트알릴옥시벤젠설폰산, 2-히드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로판-설폰산, 2-메틸-2-프로판-1-설폰산, 스티렌 설폰산, 비닐-설폰산, 3-설폰프로필 아크릴레이트, 3-설폰프로필 메타크릴레이트, 설폰메틸 아크릴아미드 및 설폰메틸 메타크릴아미드 및 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 이들의 각 염으로부터 선택되는 단량체 20-30중량%; 및 (c) 하나 또는 그 이상의 산 함유 에틸렌계 불포화 단량체 2.5-15중량%를 포함하는 3량체 조성물이다.

[0032]

본 발명의 중합체는 미국특허 제 6,569,413; 4,859,458; 4,578,267; 및 4,401,650에 기술된 중합체보다 여러가지의 잇점을 갖는다. 선행기술 모두는 염기 첨가 염 및 에톡실레이티드 지방 아민을 포함하는 염기성 화합물로 중화된 AM/AMPSTM(AMPSTM은 Lubrizol Corp.로부터 이용가능함) 공중합체를 기술한다. 본 발명의 중합체는 이들의 분자량 분포, 중합체 형태, 중합체 특성 및 이들이 제조되는 공정면에서 선행기술 공중합체와 비교하여 현저히 다르다. 후자의 세계 공보에 따라 제조되고 기술된 중합체는 우수한 헤어 컨디셔너이지만, 저조한 헤어 고정제이다. 본 발명에 의해 제조된 중합체는 미국특허 제 6,569,413에 따라 제조되고 기술된 중합체와 다르다. 폴리카르복실산 및 Carbopol<sup>TM</sup>과 같은 카보머를 포함하는 증점제에서 본 발명 중합체의 혼화성은 AM/AMPSTM 및 MAA/AMPSTM 공중합체와 같은 비교 음이온성 공중합체보다 우수하다. 본 발명은 헤어 변형용으로 유용한 다-기능 용액 중합체를 제공하며, 상기 중합체는 수분(물) 저항성 대 수 감각성의 우수한 균형을 가지며, 우수한 색 안정성을 가지며, 우수한 수 안정성을 가지며, 적용후 플레이크화되지않으며, 그리고 폴리아크릴산, 폴리카르복실산 및 Carbopol<sup>TM</sup>과 같은 카보머를 포함하는 증점제와 혼화적이며, 시간경과시 안정한 배합물 정도를 갖는 투명한 비-헤이지성 헤어 배합물을 제공한다. 더욱이, 상기 배합물은 헤어에 매끄러운 코팅을 제공하며, 모낭 및 피부 표면에 보다 우수한 접착성을 제공하며, 그리고 본 발명의 중합체로 처리된 헤어의 윤기 및 광택을 향상시킨다. 본 발명자들은 종래기술의 음이온성 에멀션 중합체와 관련된 배합물 혼화성, 투명성 및 점도 안정성 문제가 중합체내에 임계량의 하나 또는 그 이상의 산-함유 단량체를 사용하여 해결됨을 발견하였다. 본 발명의 중합체는 시간경과시 안정한 점도를 갖는 투명 비헤이지성 헤어 배합물이며 중화제, 계면활성제 및 폴리카르복실산 및 예를들어 Carbopol<sup>TM</sup>을 포함하는 카보머와 같은 증점제를 포함하는 배합물 첨가제와 혼화적인 헤어 배합물을 제조하는데 사용된다. 본 발명자들은 특정 레올로지 조절제와의 혼화성 문제 및 종래기술로부터 알려지고 상술한 바와 같은 음이온성 용액 중합체와 관련된 점도 안정성 문제가 본 발명의 용액 중합체내에 소량의 하나 또는 그 이상의 산 단량체를 포함시킴으로써 예기치않게 성공적으로 해결됨을 발견하였다.

[0033]

본 발명의 용액 중합체는 음이온성 용액 AMPS<sup>TM</sup> 호모중합체 및 공중합체 AM/AMPS<sup>TM</sup>과 MAA/AMPS<sup>TM</sup>과 비교시 다르다. 상기 AMPS<sup>TM</sup> 단량체 및 이들의 염은 헤어 컨디셔닝에 중요하지만, 단독으로는 컨디셔닝 효과에 대한 헤어 변형 효과의 요구되는 균형을 이루지못한다. 더욱이, AM/AMPSTM 및 MAA/AMPSTM 용액 공중합체는 헤어 처리제(예, 헤어 고정제, 헤어 컨디셔너를 포함)에 배합되는 경우 투명성을 잃으며 폴리카르복실산 및 카보머를 포함하는 특정 증점제와의 저조한 혼화성을 가져, 보다 낮은 그리고/또는 불안정한 배합물 점도를 갖게된다. 상기 중합체는 또한 바람직하지않은 방습성, 헤어 조직 변형을 포함하는 바람직하지않은 헤어 변형성을 가져 사용자에게 비단결같은 느낌보다는 헤어에 부착후 헤어 조직 및 중합체 플레이크화 문제와 같이 신경질적인 불만을 제공한다. 소량의 하나 또는 그 이상의 산-함유 단량체를 본 발명의 용액 중합체에 첨가하는 것은 배합물에서 이러한 중합체의 투명성을 예기치않게 향상시킨다. 더욱이, 이 기술분야에 알려진 특정 공중합체에 소량의 산-함유 단량체 첨가는 또한 배합물에서 이러한 중합체의 투명성을 예기치않게 향상시킨다. 본 발명의 용액 중합체는 이러한 제한을 갖지않으며 포유류 피부 및 헤어에 적용시 특성과 효과의 필수적인 균형을 달성한다. 산-함유 에

틸렌계 불포화 단량체(acem)는 AMPS<sup>TM</sup>과 잘 반응하지 않으며, 그리고 전형적으로 중합후 고수준의 잔류 단량체를 갖는 용액 중합체를 형성한다. 그러나 이러한 단량체의 소량이 AM/AMPS 공중합체에 첨가되는 경우, 예기치않은 향상된 투명성 및 안정한 점도가 관찰됨이 발견되었다. 본 발명의 용액 중합체, AMPS<sup>TM</sup>/acem/AM 및 AMPS<sup>TM</sup>/acem은 나아가 음이온성 용액 중합체 AM/AMPS<sup>TM</sup> 및 MAA/AMPS<sup>TM</sup> 그리고 AMPS<sup>TM</sup> 호모중합체와 비교시 향상된 중합체 투명성 및 안정한 중합체 점도를 제공한다. 또한, 그 결과물인 본 발명의 중합체는 음이온성 용액 공중합체 AM/AMPS<sup>TM</sup> 및 MAA/AMPS<sup>TM</sup>와 비교하여 다르고 독특한 중합체 특성을 갖는다. 본 발명자들은 또한 AM 공중합체 및 AM이 편입되는 공중합체는 AMPSTM 단량체와 함께 AA 및 MAA가 편입되는 각 공중합체와 비교시 매우 독특하다. AM은 보다 우수한 초기 프로파일, 보다 우수한 중합 동력학을 가지며 그 중합공정은 비교적 낮은 잔류 단량체 수준을 갖는 중합체를 제공한다. 본 발명의 용액 중합체 제조방법은 주기 시간, 안전성, 작동 일관성, 품질 조절성, 및 중합체 성능면에서 종래기술에 알려진 용액 중합체와 비교하여 현저한 향상을 제공한다.

[0034] 본 발명의 일 구체화에 따라, 상기 용액 중합체는 이 기술분야에 알려진 통상적인 용액 중합 기술에 의해 제조된다. 예를들어, 이들 중합체는 수성 용매에 용해된 단량체의 중합에 의해 제조될 수 있다. 배치 및 연속 공정 모두 사용 가능하다.

[0035] 다른 구체화에 따라, 상기 중합체를 제조하는 배치 공정중 특히 하이브리드 점진 첨가/샷 첨가 공정으로도 칭하여지는 단일/다중 샷과 점진 첨가 공정 모두를 결합하는 것이 예기치않게 효과적인 공정으로 발견되었다. 본 발명의 방법은 주기 시간, 안전성, 작동 일관성, 품질 조절성, 및 중합체 성능면에서 현저한 향상을 제공한다.

[0036] 임의로, 본 발명의 중합체는 또한 예를들어, 용액(수성 또는 용매), 에멀션, 용매-교환(상변환이 후속하는 용액 중합) 또는 서스펜션 중합과 같이 공지 기술을 이용하여 제조될 수 있으며; 중합은 동시-공급, 후속, 반-연속 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다. 상기 중합체는 중합을 수행하는데 사용되는 특정 방법에 따라 랜덤 또는 블록 중합체일 수 있다. 상기 중합체는 예를들어 수성 용액과 같은 용액 형태로 사용될 수 있으며, 또는 이들은 예를들어 분무 건조를 포함하는 건조에 의해 고형 물질로 분리될 수 있으며 과립이나 입자형태로 사용될 수 있다.

[0037] 에틸렌계 불포화 단량체의 중합을 개시하기위해 열 및 레독스 개시 시스템 모두를 포함하는 통상적인 수단이 사용된다. 이러한 중합에 유용한 개시제는 퍼옥시, 하이드로퍼옥시 및 아조 개시제와 같은 잘 알려진 어느 자유라디칼-생성 화합물이다. 단량체의 중합은 적절한 용매에서 그리고 개시제의 존재하에 수행된다. 적절한 용매는 예를들어, 물, 디옥산, 4-메틸부탄-2-온과 같은 케톤, 톨루엔, 자일렌 및 자일렌 이소머와 같은 방향족 탄화수소, 메탄올, 이소프로판올 및 에탄올과 같은 알코올 및 디옥산과 같은 에테르를 포함한다. 적절한 반응 개시제는 예를들어, 아조(비스)이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일 퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드와 같은 유기 퍼옥시드, t-부틸 하이드로퍼옥시드 및 t-아밀 하이드로퍼옥시드와 같은 하이드로퍼옥시드, 하이드로겐 퍼옥시드, 소듐 퍼보레이트, 알칼리 금속 퍼설페이트 및 암모늄 퍼설페이트를 포함한다. 상기 개시제 농도는 일반적으로 단량체의 총 중량을 기준으로 0.1-4중량%를 포함하는, 0.01-6중량%이다. 사슬전달제가 또한 중합체의 분자량을 조절하기위해 중합 반응에 첨가될 수 있다. 적절한 사슬전달제는 라우릴 (도데실) 메르캅탄과 같은 알킬 메르캅탄, 카본 테트라클로라이드, 브로모포름, 브로모트리클로로메탄, n-도데실 메르캅탄, t-도데실 메르캅탄, 옥틸 메르캅탄, 테트라데실 메르캅탄, 헥사데실 메르캅탄, 부틸 티오글리콜레이트, 이소옥틸 티오글리콜레이트, 및 도데실 티오글리콜레이트와 같은 긴 사슬 알킬 메르캅탄 및 티오에스테르; 비설피트, 포스포러스산 및 이들의 염; 소듐 하이포포스피트와 같은 하이포포스피트염; 및 Fe 및 Cu의 금속염을 포함한다. 상기 사슬전달제는 중합가능한 단량체의 100부당 최고 10부의 양으로 사용된다. 사용되는 사슬전달제의 농도는 0 - 약 1.0중량%이다.

[0038] 수-용해성 레독스 개시제가 또한 사용된다. 레독스 개시제는 상기한 열 자유-라디칼 개시제와 같은 적절한 산화제와 함께 사용되는 예를들어, 소듐 비설피트, 소듐 설피트, 하이포포스피트, 포스피트, 이소아스코르브산, 소듐 포름알데히드-설펡실레이트 및 하이드록실아민을 포함한다. 상기 레독스 개시제는 전형적으로 총 단량체

의 중량을 기준으로 0.05-10%, 바람직하게 0.5-5%의 양으로 사용된다. 개시제의 조합이 또한 사용가능하다.

[0039] 상기 레독스 개시제 시스템의 적절한 산화제는 예를들어, 하이드로젠 퍼옥시드, 퍼옥시산염, 퍼옥소선틸릭산 및 그 염, 퍼옥시 에스테르염, 암모늄 및 알칼리 금속 퍼옥시드염, 퍼보레이트염 및 퍼셀레이트염과 같은 수-용해성 산화 화합물을 포함한다. 레독스 개시제 시스템의 적절한 산화제는 또한 예를들어, 디벤조일 퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시드, 라우릴 퍼옥시드, 2,2'-아조비스 (이소부티로니트릴)(AIBN), 테르트-부틸 하이드로퍼옥시드, 테르트-아밀 하이드로퍼옥시드, 핀넬 하이드로퍼옥시드 및 큐밀 하이드로퍼옥시드와 같은 알킬 하이드로퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시네오테카노에이트 및 t-부틸 퍼옥시퍼발레이트와 같은 수-불용성 산화 화합물을 포함한다. 알칼리 금속 클로레이트 및 퍼클로레이트와 같이 자유라디칼 형성으로 산소를 기여하며 퍼옥시드가 아닌 화합물, 포타슘 퍼망가네이트, 망가네이즈 디옥시드 및 납 산화물과 같은 전이금속 산화 화합물 및 요오드벤젠과 같은 유기 화합물이 본 발명에 따라 산화제로서 유용하게 사용될 수 있다. 용어 "수-불용성" 산화제는 25℃에서 물에 20중량%미만의 수용해도를 갖는 산화 화합물을 의미한다. 산화제의 전형적인 수준은 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 0.02-1.0중량% 및 0.05-0.5중량%를 포함하는 0.01-3.0중량%범위이다.

[0040] 레독스 개시제 시스템의 적절한 환원제는 예를들어, 설피트, 하이드로젠 설피트, 알칼리 금속 비설피트, 아세톤 비설피트, 알칼리 금속 비설피트, 메타비설피트 및 그 염, 티오설피트, 포름알데히드 설피드설페이트 및 그 염과 같은 비설피트의 케톤 첨가 생성물과 같은 저산화 상태를 갖는 황 화합물, 하이드록실아민, 하이드록실 아민 하이드로설피트 및 하이드록실암모늄 염과 같은 환원 질소 화합물, 폴리아민 및 소르보즈, 프럭토즈, 글루코즈, 락토즈 및 이들의 유도체와 같은 환원당, 아스코르브산 및 이소아스코르브산과 같은 엔에디올, 설피닉산, 하이드록시 메틸 설피닉산 및 2-하이드록시-2-설피니아세트산 및 그 염, 포름아딘설피닉산 및 그 염, 과 같은 하이드록시 알킬 설피닉산, 프로필 설피닉산 및 이소프로필 설피닉산과 같은 알킬 설피닉산, 페닐 설피닉산과 같은 아릴 설피닉산과 같은 환원 화합물을 포함한다. 환원제의 전형적인 수준은 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 0.01-0.5중량% 및 0.025-0.25중량%를 포함하는 0.01-3.0중량%범위이다.

[0041] 상기 레독스 개시제 시스템의 금속 프로모터 복합체는 염 및 킬레이트 리간드의 형태로 수-용성 촉매 금속 화합물을 포함한다. 적절한 금속 화합물은 예를들어 철 설피트, 철 니트레이트, 철 아세테이트 및 철 클로라이드와 같은 철(II, III) 염, 코발트(II) 염, 구리(I, II) 염, 크롬(II) 염, 망간 염, 니켈(II) 염, 바나듐(III) 클로라이드, 바나듐(IV) 설피트 및 바나듐(V) 클로라이드와 같은 바나듐 염, 몰리브데늄 염, 로듐 염 및 세륨(IV) 염과 같은 금속 염을 포함한다. 금속 화합물은 수화 금속 염 형태가 바람직하다. 본 발명에 따라 사용되는 촉매 금속 염의 전형적인 수준은 0.01-25ppm범위이다. 둘 또는 그 이상의 촉매 금속 염의 혼합물이 또한 본 발명에 따라 유용하게 사용될 수 있다.

[0042] 레독스 개시제 시스템에서 레독스 주기를 촉진하는 금속 복합체는 용해성이어야 할 뿐만아니라 적절한 산화 및 환원 포텐셜을 가져야 한다. 일반적으로 상기 산화제는 저 산화 상태의 금속 프로모터 복합체를 산화할 수 있어야 하며(예, Fe(II)→Fe(III)) 그리고 반대로 상기 환원제는 고 산화 상태의 금속 프로모터 촉매를 환원할 수 있어야 한다(예, Fe(III)→Fe(II)). 둘 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 수성 에멀션 중합체를 제조하기위한 레독스 개시제 시스템에 사용되는 특정 산화제 및 환원제의 선택은 상기 금속 염의 레독스 포텐셜에 따라 달라진다. 또한, 산화제 대 환원제의 비율은 사용되는 금속 염의 레독스 포텐셜에 따라 0.1:1.0 - 1.0:0.1 범위이다. 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 제조되는 수성 중합체 분산물에서 단량체 수준의 효율적인 환원을 위해, 용해성 금속염과 함께 사용되는 킬레이트 리간드는 상기 금속염에 대한 배위에 유용한 6 개미만의 기를 갖는 멀티덴테이트 아미노카르복실레이트 리간드인 것이 바람직하다.

[0043] 산화제 및 환원제는 전형적으로 상기 반응 혼합물에 별도 스트림으로 혹은 단일 샷으로, 바람직하게는 단량체 혼합물과 동시에 첨가된다. 상기 반응 혼합물은 반응 코스에 걸쳐 100℃미만의 온도로 유지된다. 반응 온도는 30-85℃, 바람직하게는 60℃미만이 바람직하다. 상기 단량체 혼합물은 그대로 첨가되거나 물내의 에멀션으로 첨가될 수 있다. 상기 단량체 혼합물은 하나 또는 그 이상의 첨가로 혹은 연속적으로, 선형이나 혹은 그렇지않게 반응 기간에 걸쳐 또는 이들의 조합으로 첨가될 수 있다. 레독스 개시제 시스템의 타입 및 양은 에멀션 중합의



여러가지 단계에서 동일하거나 다를 수 있다.

- [0044] 임의로, 음이온성 에멀션화제가 상기 중합 장입물에 포함되며 그리고 하나 또는 그 이상의 공기 비이온성 에멀션화제가 존재할 수 있다. 음이온성 에멀션화제의 예는 알칼리 금속 알킬 아릴 설포네이트, 알칼리 금속 알킬 설페이트 및 설포네이티드 알킬 에스테르이다. 이러한 잘-알려진 에멀션화제의 특정 예는 소듐 도데실벤젠설포네이트, 소듐 디세컨더리-부틸나프탈렌 설포네이트, 소듐 라우릴 설페이트, 디소듐 도데실디페닐 에테르 디설포네이트, 디소듐 n-옥타데실설포숙신남메이트 및 소듐 디옥틸설포숙시네이트이다.
- [0045] 본 발명의 중합체 제조를 위한 중합 방법은 일반적으로 상기 단량체를 중합체 생성물로 우수하게 전환한다. 그러나, 만일 상기 중합체 혼합물내 잔류 단량체 수준이 특정 적용에 있어 바람직스럽지않게 높은 경우 이들의 수준은 어느 여러가지 기술에 의해 감소될 수 있다. 중합체 혼합물내 잔류 단량체의 수준을 감소시키는 한 일반적인 방법은 미반응 단량체의 포집을 돕기위한 하나 또는 그 이상의 개시제나 환원제의 포스트-중합 첨가이다.
- [0046] 바람직하게, 개시제나 환원제의 어느 포스트-중합 첨가가 중합 온도이하에서 수행된다. 잔류 단량체 함량을 감소시키기에 적절한 개시제 및 환원제는 이 기술분야의 숙련자에게 잘 알려져 있다. 일반적으로, 상기 중합에 적절한 어느 개시제가 또한 상기 중합체 혼합물의 잔류 단량체 함량을 감소시키기에 적절하다. 잔류 단량체 함량을 감소시키기위한 수단으로서 첨가되는 개시제 또는 환원제의 수준은 그 생성물의 오염을 최소화할 수 있을 정도로 가능한한 낮아야 한다. 일반적으로, 잔류 단량체 함량을 감소시키는데 첨가되는 개시제 또는 환원제의 수준은 중합가능한 단량체의 총 량(몰)을 기준으로 0.01-2.0몰%, 바람직하게 0.5-1.0몰%범위내이다.
- [0047] 용액 중합후 상 전환에 의한 본 발명의 중합체 제조에 대한 보다 일반적이고 특정한 설명은 Progress in Organic Coatings, 29, p 211(1996) 및 Progress in Organic Coatings, 26, p207(1995)에서 찾아볼 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따라 유용하게 사용되는 중합체의 유리전이온도(Tg)는 광범위하며 특정 용액 중합체 조성물의 중합체 형태에 따라 달라질 것이다. 본 명세서에 사용되는 중합체의 유리전이온도("Tg")는 Fox 식(T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volume I, Issue No. 3, p123(1956))을 이용하여 계산되는 것들이다. 즉, 단량체 M1 및 M2의 공중합체의 Tg 계산은 다음과 같이 이루어진다.
- [0049]  $1/Tg(calc.)=w(M1)/Tg(M1)+w(M2)/Tg(M2)$
- [0050] 여기서, Tg(calc.)는 공중합체에 대해 계산된 유리전이온도이며,
- [0051] w(M1)는 공중합체에서 단량체 M1의 중량분획이며,
- [0052] w(M2)는 공중합체에서 단량체 M2의 중량분획이며,
- [0053] Tg(M1)은 M1의 호모중합체의 유리전이온도이며,
- [0054] Tg(M2)는 M2의 호모중합체의 유리전이온도이며,
- [0055] 모든 온도는 °K이다.
- [0056] 호모중합체의 유리전이온도는 예를들어, "Polymer Handbook", edited by J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience Publishers에서 찾아볼 수 있다.
- [0057] 본 명세서에 사용된 용어 "수용성"은 단량체 및 중합체에 적용되는 것으로, 물 100그램당 적어도 1그램의 용해도, 바람직하게 물 100그램당 적어도 10그램 그리고 보다 바람직하게 물 100그램당 적어도 약 50그램의 용해도를 갖는 단량체 및 그 결과물인 중합체 모두를 나타낸다. 용어 "수불용성"은 단량체 및 중합체에 적용되는 것으로, 미국 특허 제 5,521,266에 기술된 바와 같은 중합 조건하에서 낮은 또는 매우 낮은 수용해도를 갖는 모노에

틸렌계 불포화 단량체 및 그 결과물인 중합체를 칭한다. 수성 시스템은 물을 함유하는 어느 용액을 칭한다.

[0058] 본 발명의 용액 중합체는 화장용으로 수용가능한 매체내에 이들을 총 중합체 고형분을 기준으로 0.5- 약 5중량%를 포함하는 0.1- 약 10중량%의 양으로 편입함으로써 헤어 처리 조성물로 사용된다.

[0059] 본 발명의 중합체는 헤어 스프레이, 스타일링 젤, 스타일링 글레이즈, 스프레이 폼, 스타일링 크림, 스타일링 왁스, 스타일링 로션, 액체 폼 및 무쓰를 포함하는 여러가지 형태로 조성물 및 배합물로 편입될 수 있다. 이들은 물을 함유할 수 있으며 또한 어느 화장용으로 수용가능한 용매, 특히 에탄올, 이소프로판올, 벤질 알코올 및 페닐에틸 알코올과 같은 1-8 탄소원자를 갖는 알카놀과 같은 특정 모노알코올, 알킬렌 글리콜과 같은 폴리알코올, 글리세린, 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르를 단독으로 사용되거나 혹은 혼합물로 함유할 수 있다. 이들 용매는 총 조성물의 중량에 대하여 99.5중량%와 같은 정도까지의 비율로 존재할 수 있다.

[0060] 본 발명의 중합체는 증점제, 레올로지 조절제, 다른 헤어 고정 중합체, 다른 중합체, 중화제, 습윤제, 계면활성제, 컨디셔닝제, 실리콘, 착색제, 염료, 방향제, 천연 발생 물질 및 보존제를 포함하는 하나 또는 그 이상의 첨가제에 혼화적이며 그리고 배합물 제조의 어느 단계에서 중화될 수 있다. 적절한 천연 발생 물질은 대두유, 셀룰로오스, 변형된 셀룰로오스, 캐스터 오일 및 아미노유를 포함한다. 또한, 본 발명의 중합체가 편입되는 조성물 및 배합물은 향수, 조성물 자체 혹은 섬유(또는 모낭이라고도 칭하여짐)에 색을 제공할 수 있는 색소(착색제 및 컬러던트라고도 칭하여짐), 방부제, 격리제, 증점제, 실리콘, 유연화제, 폼 상승제, 폼 안정화제, 일광 필터, 펩타이징제 뿐만아니라 음이온성, 비이온성, 양이온성이나 양쪽성 표면-활성제 혹은 이들의 혼합물과 같은 화장품에 일반적으로 사용되는 어느 다른 성분을 함유할 수 있다.

[0061] 본 발명의 중합체를 포함하는 헤어 고정 조성물 및 배합물은 헤어에 손으로 분무하거나 문질러서 습성 혹은 건성 헤어에 적용된다. 그 다음 처리된 헤어는 예를들어, 어느 다양한 물리 혹은 컬러(curler)를 이용하여 기계적으로 고정된다. 습성 헤어에 적용되는 경우에는, 헤어는 예를들어, 블로우 드라이어를 이용하여 주위 공기, 전기 혹은 뜨거운 공기 건조를 이용하여 건조된다. 그 다음 헤어를 빗질하여 원하는 헤어스타일로 만든다. 사용후, 헤어는 헤어 고정제를 제거하기위해 물로 세정된다.

[0062] 본 발명의 다른 구체화에 따라, 본 발명의 중합체가 편입되는 헤어 고정 조성물 및 배합물은 젤, 글레이즈 및 크림으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.

[0063] 헤어 스타일링 젤은 헤어에 적용시 매우 얇게 퍼지는 것과 같이 전단 적용시 얇아지는 펄 젤이다. 헤어 스타일링 젤은 전형적으로 습성 혹은 축축한 헤어에 젤을 손으로 문지름으로써 적용된다. 그 다음 헤어를 예를들어 킬러나 손가락 주위 헤어를 단단히 감싸고 상기한 바와 같이 건조하여 고정함으로써 원하는 형태로 배치한다. 헤어 스타일링 및 고정의 일반적인 논문은 C.Zviak, The Science of Hair Care, 150-178(1986)를 참조바람. 헤어 스타일링 글레이즈는 쉽게 퍼지고 투명한 흐름성 젤이며 특히 습성 형이나 블로우 건조 스타일링법에 유용하다. 헤어 스타일링 크림은 쉽게 퍼지는 흐름성 로션이다.

[0064] 본 발명의 중합체 및 물 그리고/또는 알코올에 부가적으로, 상기 헤어 스타일링 젤 또는 글레이즈는 약 0.05-15 중량%의 증점제를 함유한다. 상기 증점제는 음이온성 중합체와 혼화적이어야 하며 헤어 스타일링 젤의 안정성이나 효과에 악영향을 주지 않아야 한다. 대표적인 증점제는 폴리(메트)아크릴산(상표명 Acumer<sup>TM</sup>으로 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA로부터 이용가능함), 펜타에리쓰리톨의 알릴 에테르 혹은 수크로스의 알릴 에테르와 교차결합된 폴리아크릴산으로 간주되는 카보머(상표명 Carbopol<sup>TM</sup>으로 BF Goodrich, Brecksville, Ohio로부터 이용가능함), 소듐 아크릴레이트 공중합체(상표명 Salcare<sup>TM</sup>으로 Ciba Specialty Chemicals



Corporation, High Point, N.C.로부터 이용가능함), 잔탄 검, 소듐 알지네이트, 아라빅 검 및 셀룰로오스 유도체를 포함한다. 또한 폴리에틸렌 글리콜 스테아레이트 혹은 디스테아레이트의 혼합물을 이용하거나 포스포러스 산 에스테르 및 아미드의 혼합물을 이용하여 농화시키는 것이 가능하다.

[0065] 다른 임의의 성분이 또한 상기 헤어 스타일링 겔이나 클레이즈내에 편입된다. 임의의 성분은 그 임의의 성분이 헤어 스타일링 겔의 미관이나 효과에 악영향을 미치지않는한 제한되지 않는다. 이러한 임의의 성분은 이 기술분야의 숙련자에게 잘 알려져 있으며 음이온성 혹은 비이온성 계면활성제와 같은 에멀션화제; 벤질 알코올, 메틸 파라벤, 프로필 파라벤 혹은 이미다졸리디닐우레아와 같은 보존제; 세틸 트리메틸 암모늄 클로라이드, 메틸디브로모글루타로니트릴(상표명 Merguard<sup>TM</sup>으로 ONDEO Nalco, Naperville, Ill.로부터 이용가능함), 스테아릴 디메틸 벤질 암모늄 클로라이드, Kathon<sup>TM</sup> 및 Neolone<sup>TM</sup>(Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA로부터 이용가능함)과 같은 이소티아졸론, 및 디(부분적으로 수화된 텔로우) 디메틸 암모늄 클로라이드와 같은 양이온성 컨디셔너; 어느 FD&C 또는 D&C 염료와 같은 착색제; 향수 오일; 및 에틸렌디아민테트라아세트산과 같은 킬레이트제를 포함한다.

[0066] 본 발명의 중합체가 편입되는 헤어 고정제는 또한 글리콜, 프탈레이트 에스테르 및 글리세린과 같은 가소제, 실리콘, 완화제, 윤활제 및 여러가지 라놀린 화합물, 단백질 가수분해물 및 기타 단백질 유도체, 에틸렌 첨가 생성물 및 폴리옥시에틸렌 콜레스테롤과 같은 침투제를 포함하는 통상적인 헤어 보호 보조제를 포함할 수 있다.

[0067] 본 발명의 중합체가 편입되는 헤어 고정제는 또한 알루미늄 클로로하이드레이트, 예를들어 소듐, 포타슘 또는 리튬 염과 같은 알칼리 금속 염, 바람직하게 이들 염은 그 클로라이드 또는 브로마이드와 같은 할라이드, 및 그 설페이트, 또는 그 아세테이트 또는 락테이트와 같은 유기산을 갖는 염, 및 알칼리 토류 금속 염, 바람직하게 칼슘, 마그네슘 및 스트론튬의 카보네이트, 실리케이트, 니트레이트, 아세테이트, 글루코네이트, 판토테네이트 및 락테이트와 같은 전해질을 함유할 수 있다. 다른 적절한 전해질은 마그네슘, 칼슘 및 아연의 염을 포함하는 금속 교차-결합제이다. 상기 금속 염은 또한 본 발명의 교차-결합 용액 중합체를 제조하는데 사용되는 적절한 교차-결합제이다.

[0068] 본 발명의 중합체를 사용하여 제조되는 헤어 고정제는 또한 하나 또는 그 이상의 부가적인 헤어 고정 중합체를 함유할 수 있다. 만일 존재하는 경우, 상기 부가적인 헤어 고정 중합체는 총량에 약 0.25-5중량%로 존재할 수 있다. 음이온성 및 비이온성 헤어 고정 중합체와 혼화적인 대표적인 헤어 고정 중합체는 아크릴릭/아크릴레이트 공중합체, 알릴 스테아레이트/비닐 아세테이트(VA) 공중합체, AMP 아크릴레이트/디아세톤아크릴아미드 공중합체, 에틸렌/말레산 무수물(MA) 공중합체의 부틸 에스테르, PVM/MA 공중합체의 부틸 에스테르, Allianz<sup>TM</sup> LT-120(Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA and ISP, Wayne, New Jersey로부터 이용가능함)를 포함하는 아크릴레이트/C1-20 숙시네이트/하이드록시아크릴레이트 공중합체, Acudyne<sup>TM</sup> 180(Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA로부터 이용가능함)을 포함하는 아크릴레이트/하이드록시에스테르 아크릴레이트, PVM/MA 공중합체의 이소프로필 에스테르, 옥틸아크릴아미드/아크릴레이트/부틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체, 프탈산 무수물/글리세린/글리시딜 데카노에이트 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 PBT, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 메틸 에테르, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리 N-비닐포름아미드, PVP/VA 공중합체, PVP/디메틸아미노에틸메타크릴레이트 공중합체, PVP/에이코센 공중합체, PVP/에틸 메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, PVP/헥사데센 공중합체, PVP/VA/이타콘산 공중합체, 소듐 아크릴레이트/비닐 알코올 공중합체, 전분 디에틸아미노에틸 에테르, 스테아릴비닐 에테르/말레산 무수물 공중합체, VA/크로토네이트 공중합체, VA/크로톤산 공중합체, VA/크로톤산/메타크릴옥시벤조페논-1 공중합체, VA/크로톤산/비닐 네오데카노에이트 공중합체, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0069] 본 발명의 중합체를 이용한 헤어 스타일링 겔은 본 발명의 중합체를 물이나 물/알코올 혼합물에 필요에 따라 가열하면서 분산시켜 제조된다. 수용액의 점성 증진제 및 어느 임의의 성분이 그 다음 첨가되고 그 혼합물은 교반

되어 겔이나 글레이즈로 제공된다.

[0070] 본 발명의 중합체가 편입되는 헤어 고정제가 헤어 스프레이나 무쓰 형태인 경우, 이는 추가적으로 하나 또는 그 이상의 추진체를 최고 50중량% 함유한다. 전형적인 추진체는 에테르, 압축 가스, 할로젠화 탄화수소 및 디메틸 에테르, 이산화탄소, 질소, 니트로스 옥시드 및 부탄, 이소부탄, 프로판 등과 같은 휘발성 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 포함한다.

[0071] 본 발명의 중합체는 이에 한정하는 것은 아니나 겔, 세팅제, 세팅 크림, 포매이드, 왁스제, 오일 처리제, 포움, 무쓰, 분무될 수 있는 겔, 광택제, 피부 및 헤어에 남는 컨디셔너, 컨디셔닝제, 유연화제, 세정제거 컨디셔너, 샴푸, 컨디셔너를 포함하는 샴푸, 헤어 색 처리제, 헤어 표백 처리제, 헤어 볼륨 증가용 제제, 가습제, 비누, 화장품, 바디 워셔, 면도 물품(예, 로션, 크림, 겔 및 글레이즈), 섰크림, 국부 피부 및 눈 처리제를 포함하는 다른 유용한 조성물 및 배합물내에 쉽게 편입된다.

[0072] 본 발명의 중합체는 예를들어, 헤어 고정제, 피부 배리어나 투명 손톱 광택제와 같은 다른 물질의 첨가를 필요로 하지 않는 필름 형성제로서 화장 목적으로 유용하게 사용된다. 상기 중합체는 또한 화장품 분야에 알려지고 CTFA 국제 화장품 성분 사전 및 핸드북에 등록된 다른 성분들과 함께 배합될 수 있다. 이러한 성분은 완화제, 보습제, 다른 필름 형성 중합체, 추진체, 용매, 안료, 염료, 버퍼, 유기 및 무기 서스펜딩 및 증점제, 왁스, 계면활성 및 보조-계면활성제, 가스제, 유기 및 무기 중화제, 보존제, 향료, 향수, 및 선스크린제, 방충제, 비타민, 허브 추출액, 발한방지제 및 방취제, 피부나 헤어 표백제나 착색제, 탈모제, 향-균(류)제 및 향미생물제, 향-비듬제 및 향-여드름제, 아스트린젠트 및 이들의 조합을 포함하는 활성 성분을 포함한다.

[0073] 양이온성 계면활성제가 또한 본 발명의 조성물 및 배합물에 첨가제로 유용하게 사용될 수 있다. 양이온성 계면활성제는 친수성 작용기를 함유하며 옥틸벤질트리메틸암모늄 클로라이드, 헥사데실트리메틸암모늄 클로라이드, 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드 및 도데실트리메틸암모늄 클로라이드, 산소 함유 아민, 4차 아민 염, 유럽 특허 공개 제 EP 0 345 842 A2, EP 0 239 910 및 미국 특허 제 4,137,180에 기술된 에스테르기 함유 4차 암모늄 염을 포함한다. 다른 적절한 양이온성 계면활성제는 메틸비스(텔로우아미도에틸)(2-히드록시에틸) 암모늄 메틸 설페이트, 메틸 비스(수화 텔로우아미도 에틸)(2-하이드록시에틸) 암모늄 메틸 설페이트, 1-메틸-1-(텔로우아미도) 에틸-2-텔로우아미도-4,5 디하이드로 이미다졸리늄 메토설페이트 및 1-메틸-1-(팔미토아미도) 에틸-2-옥타데실-4,5-디하이드로이미다졸리늄 클로라이드를 포함하는 이미다졸리늄 염을 포함한다.

[0074] 비-이온성 계면활성제가 또한 본 발명에 첨가제로 유용하게 사용된다. 일 구체화로 이들은 첨가제이다. 비-이온성 계면활성제는 수성 용액에 용해 혹은 분산시 전하를 갖지않는 계면활성제이다. 본 발명에 유용한 전형적인 비이온성 계면활성제는 예를들어, (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)알킬페놀 알콕실레이트(1-70, 바람직하게 5-16 에틸렌옥시드 유닛를 갖는 t-옥틸 페놀 및 노닐페놀 에톡실레이트), (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)알카놀 알콕실레이트 및 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 블록 공중합체를 포함하며; 임의로 폴리알킬렌 옥시드의 말단기는 블로킹될 수 있으며, 폴리알킬렌 옥시드의 자유 OH기는 에테르화, 에스테르화, 아세탈화 및/또는 아민화될 수 있다. 또 다른 변형은 폴리알킬렌 옥시드의 자유 OH기와 이소시아네이트의 반응으로 이루어진다. 유용한 비-이온성 계면활성제는 예를들어 (C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>)알킬 글루코시드 뿐만아니라 이로부터 알콕실화에 의해 얻어질 수 있는, 특히 알킬 글루코시드와 에틸렌 옥시드의 반응으로 얻어질 수 있는 알콕실화 생성물을 포함한다.

[0075] 산성 및 염기성 친수기 모두를 포함하는 양성 혹은 쌍성 계면활성제(코카미도프로필 베테인과 같은)가 또한 본 발명에 첨가제로 사용될 수 있다.

[0076] 임의로, 음이온성 계면활성제가 첨가제로 사용된다. 음이온성 계면활성제는 수성 용액에서 음전하 상태로 친수

성 작용기를 갖는 계면활성제이다. 전형적인 음이온성 계면활성제는 예를들어, (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)알킬 카르복실산, (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)설포닉산(소듐 도데실벤젠설포네이트와 같은 설포네이트 알킬아릴 화합물), (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)설피릭산 에스테르(라우릴 및 세틸 설페이트, 소듐 염과 같은 설페이트 알코올), 포스페이트 에스테르 및 이들의 염을 포함한다.

[0077] 일 구체화로, 알코올 에톡실레이트와 같은 비-이온성 계면활성제가 본 발명에 첨가제로 유용하게 사용된다. 그러나, 비-이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제, 비-이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제, 비-이온성 계면활성제와 양성 계면활성제, 음이온성 계면활성제와 양성 계면활성제, 그리고 양이온성 계면활성제와 양성 계면활성제의 혼합물이 이들이 혼화적이며 하기 기술된 친수-친유성의 균형(HLB)을 만족시키는 한 사용될 수 있다.

[0078] 본 명세서에 사용된, HLB는 폴리에테르우레탄 결합 증점제 및 본 발명의 선택된 계면활성제와 같은 분자의 친수 및 친유성(소수성이라고도 칭함) 부의 상대적인 비율을 특징짓는 값이며; 보다 높은 HLB 값(50에 근접한 값)은 보다 친수적인 분자를 나타내며 보다 낮은 값(6-10부근의 값)은 보다 소수적인 분자를 나타낸다. HLB 값은 "Surfactants and Interfacial Phenomena" by Milton J. Rosen, John Wiley and Son, New York, NY, p244(1978) 및 "Interfacial Phenomena" by J.T. Davies and E.K. Rideal, Academic Press, 2nd Edition, pp373-383(1963)에 기술된 것들과 같이 여러가지 공지 방법에 의해 계산되거나 측정될 수 있다.

[0079] 본 발명에 따라 유용하게 사용되는 하나 또는 그 이상의 계면활성제의 HLB 범위는 중합체의 특성에 따라 달라질 것이다. 가장 수성적인 에멀션 중합체에 대해 유용하게 사용되는 HLB 범위는 10-25이며, 이는 특정 용액 중합체를 제조하는데 사용된 단량체의 친수/소수성 및 그 결과물인 중합체의 수 용해성/불용해성에 따라 달라진다.

[0080] 본 발명의 용액 중합체는 이에 한정하는 것은 아니나 건조, 증발, 감압하에서 증발, 분무 건조, 유체화 분무 건조 및 양이온성 계면활성제, 다전해질, 금속염 혹은 이들의 혼합물을 이용한 응집을 포함하는 통상의 기술에 의해 고체로 가공될 수 있다. 본 발명에 따라 유용하게 사용되는 건조/분리 기술은 수성 에멀션 중합체, 사용된 계면활성제(들) 및 이들의 혼합물의 특성에 따라 달라질 것이다.

[0081] 본 발명은 개인용품, 화장품, 소비자 및 약제품을 포함하는 피부 및 헤어에 처리 및 변형하는데 사용되는 조성물 및 배합물내에 편입시키기위해 원하는 레올로지 및 중합체 특성을 갖는 용액 중합체를 제조하는 제조방법을 제공한다.

[0082] 본 발명에 의해 제조되는 중합체가 편입된 조성성 및 배합물은 예를들어, 제곱센티미터당 약 0.5 - 4마이크로리터( $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ )의 코팅 볼륨으로 피부 및 헤어에 적용될 수 있다.

[0083] 본 발명의 일부 구체화를 하기 실시예에 상세히 기술한다. 모든 비율, 부 및 퍼센트는 달리 특정하지 않는한 중량으로 표현되며, 그리고 사용되는 모든 시약은 달리 특정하지 않는한 우수한 상업용 품질의 것이 사용된다. 하기 약어가 실시예에 사용된다:

[0084] AM = 아크릴아미드

[0085] AMPS = 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포닉산, 소듐염

[0086] MAA = 메타크릴산

[0087] AA = 아크릴산

- [0088] 본 발명의 중합체 및 본 발명의 중합체가 편입된 헤어 조성물 및 헤어 배합물의 브룩필드 점도는 상업적으로 이용가능한 브룩필드 점도측정기를 이용하여 측정되었다. 브룩필드 점도 측정의 자세한 설명 및 브룩필드 값의 해석은 Christopher W. Macosko in "Rheology: Principles, Measurements and Applications, VCH Publisher: New York, 1994에 기술되어 있다.
- [0089] 실시예 1(75 AM/25 AMPS<sup>TM</sup>). 비교예 1
- [0090] 75 AM/25 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체는 비교예로서 미국특허 제 4,578,267에 기술된 방법에 따라 제조되었다.
- [0091] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. AMPS<sup>TM</sup> 24.5g(0.118m)을 1N NaOH 118ml에 용해하고 pH를 8로 조정하였으며, 총 중량은 159.3g이었다. 그 다음 이 용액을 49.4% Dow 수성 아크릴아미드 152.8g(1.06m) 및 H<sub>2</sub>O 100ml과 함께 상기 용기에 첨가하였다. 그 다음 H<sub>2</sub>O 62ml에 용해된 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 0.038g을 첨가하였다. 가열, 교반, 및 N<sub>2</sub> 퍼징을 수행하였다. 약 40분후 50℃의 온도에 도달한 후, 가열 맨틀을 제거하고 H<sub>2</sub>O 25ml에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.50g을 첨가하고, 온도를 46-47℃로 떨어뜨렸다. 5분내에 발열이 시작되었으며, 그 용액은 농화되기 시작하였으며, 그리고 N<sub>2</sub> 흐름이 감소되고 헤드 스페이스로 제거되었다. 25% 수성 아크릴아미드 용액을 기준으로, 실온에서 계산된 중합 열은 22.5℃이었다. 외부 냉각은 온도가 60℃이하로 유지되도록 적용되었다. 발열 완료후, 50℃의 온도가 유지되었다. 시료는 아크릴아미드 분석을 위해 2시간후에 제거되고, 질소를 잠그고 H<sub>2</sub>O 25ml에 용해된 NaHSO<sub>3</sub> 0.63g(아크릴아미드 기준으로 0.5몰%)를 첨가하였다. 1시간동안 교반후, 과도한 SO<sub>2</sub> 제거를 돕기위해 약 15분 기간에 걸쳐 1-3분 여러 회 진공을 행하였다. 격렬히 교반하면서, 소이아비스(폴리옥시에틸렌)15 아민 118g(0.059m)을 약 15분 기간에 걸쳐 세정 H<sub>2</sub>O 75ml와 함께 첨가하였다. 첨가후, pH는 8이었다. 시트르산 용액 (25g)을 첨가하여 pH를 6+/-0.5로 낮추었다. 상기 중합체 소디움염의 고유 점도는 29℃, 5.05N NaCl에서 1.04dl/g으로 측정되었다.
- [0092] 실시예 2(75 AM/25 AMPS)
- [0093] 75 AM/25 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체는 에톡실레이티드 아민 중화제의 사용을 생략함으로써 미국 특허 제 4,578,267에 기술된 방법을 변형하여 제조되었다.
- [0094] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. AMPS-소디움염(50.5%, Lubrizol) 133.9g과 함께 DI수(250.25g)을 용기에 장입하였다. 그 다음, 50% 수성 아크릴아미드(Cytec) 378.95g을 첨가하고 그 다음 DI수 155.25g에 용해된 CuCl<sub>2</sub> 0.102g을 첨가하고 그 혼합물을 교반하면서 N<sub>2</sub> 하에 50℃로 가열하였다. 가열 맨틀을 제거하고 H<sub>2</sub>O 62.5ml에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 1.3g을 첨가하였다. 2분내에 발열이 시작되었으며, 그 용액은 농화되기 시작하였으며, 그리고 N<sub>2</sub> 흐름이 감소되고 헤드 스페이스로 제거되었다. 발열은 개시제 첨가후 5분 99℃에서 피크를 나타내었다. 발열 완료후, 60℃의 온도를 일정한 교반과 함께 3시간동안 유지하였다. 아크릴아미드 및 MW 분석을 위해 시료를 매 시간마다 제거하였다. 소디움 비설피트(DI수 90.25g에 용해된 1.53g)을 첨가하였다. 1시간 교반후, 과도한 SO<sub>2</sub> 제거를 돕기위해 약 15분 기간에 걸쳐 1-3분 여러 회 진공을 행하였다. 그 다음 그 반응물을 냉각하고 포장하였다. 이는 26.8%의 중합체 고형분 함량 및 pH 3.75를 가졌다. 통상의 브룩필드 점도계를 이용하여 122,000센티푸아즈(cps)의 점도가 측정되었다.
- [0095] 실시예 3(변형 샷 공정, 90 AM/10 AMPS)

- [0096] 향상된 성능을 갖는 90 AM/10 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 변형된 샷 공정에 의해 제조하였으며 현저히 보다 짧은 주기 시간을 제공하였다.
- [0097] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. AMPS-소디움염(50.5%, Lubrizol) 24.43g과 함께 DI수(125g)를 용기에 장입하였다. 그 다음, 50% 수성 아크릴아미드(Cytec) 231.2g을 첨가하고 그 다음 DI수 77.6g에 용해된 CuCl<sub>2</sub> 0.051g을 첨가하고 그 혼합물을 교반하면서 N<sub>2</sub> 하에 50℃로 가열하였다. 가열 맨틀을 제거하고 H<sub>2</sub>O 31ml에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.65g을 첨가하였다. 2분내에 발열이 시작되었으며, 그 용액은 농화되기 시작하였으며, 그리고 N<sub>2</sub> 흐름이 감소되고 헤드 스페이스로 제거되었다. 발열은 개시제 첨가후 4분 97℃에서 피크를 나타내었다. 발열 완료후, 85℃의 온도를 일정한 교반과 함께 30분동안 유지하였다. 아크릴아미드 및 MW 분석을 위해 시료를 제거하였다. 소디움 비설피트(DI수 45g에 용해된 0.77g)을 첨가하였다. 1시간 교반후, 과도한 SO<sub>2</sub> 제거를 돕기위해 약 15분 기간에 걸쳐 1-3분 여러 회 진공을 행하였다. 그 다음 그 반응물을 냉각하고 포장하였다. 이는 27.8%의 중합체 고형분 함량을 가졌다. 통상의 브룩필드 점도계를 이용하여 >200,000센티푸아즈(cps)의 점도가 측정되었다.
- [0098] 실시예 4(변형된 샷 공정, 60 AM/40 AMPS)
- [0099] 향상된 성능을 갖는 60 AM/40 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 변형된 샷 공정에 의해 제조하였으며 현저히 보다 짧은 주기 시간을 제공하였다.
- [0100] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. AMPS-소디움염(50.5%, Lubrizol) 101.7g과 함께 DI수(125g)를 용기에 장입하였다. 그 다음, 50% 수성 아크릴아미드(Cytec) 154.2g을 첨가하고 그 다음 DI수 77.6g에 용해된 CuCl<sub>2</sub> 0.051g을 첨가하고 그 혼합물을 교반하면서 N<sub>2</sub> 하에 50℃로 가열하였다. 가열 맨틀을 제거하고 H<sub>2</sub>O 31ml에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.65g을 첨가하였다. 2분내에 발열이 시작되었으며, 그 용액은 농화되기 시작하였으며, 그리고 N<sub>2</sub> 흐름이 감소되고 헤드 스페이스로 제거되었다. 발열은 개시제 첨가후 25분 92℃에서 피크를 나타내었다. 발열 완료후, 85℃의 온도를 일정한 교반과 함께 30분동안 유지하였다. 아크릴아미드 및 MW 분석을 위해 시료를 제거하였다. 소디움 비설피트(DI수 45g에 용해된 0.77g)을 첨가하였다. 1시간 교반후, 과도한 SO<sub>2</sub> 제거를 돕기위해 약 15분 기간에 걸쳐 1-3분 여러 회 진공을 행하였다. 그 다음 그 반응물을 냉각하고 포장하였다. 중합체 고형분 수준은 26.95%이었다. 통상의 브룩필드 점도계를 이용하여 45,100센티푸아즈(cps)의 점도가 측정되었다.
- [0101] 실시예 5(변형된 샷 공정, 40℃, 80 AM/20 AMPS에서 개시)
- [0102] 향상된 성능을 갖는 80 AM/20 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 변형된 샷 공정에 의해 제조하였으며 이는 개시가 보다 낮은 온도에서 일어날 수 있으며, 그 결과 보다 낮고, 보다 조절된(보다 안전한) 발열을 형성함을 입증하였다.
- [0103] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. AMPS-소디움염(50.5%, Lubrizol) 51.4g과 함께 DI수(170g)를 용기에 장입하였다. 그 다음, 50% 수성 아크릴아미드(Cytec) 195.06g을 첨가하고 그 다음 DI수 77.6g에 용해된 CuCl<sub>2</sub> 0.051g을 첨가하고 그 혼합물을 교반하면서 N<sub>2</sub> 하에 40℃로 가열하였다. 가열 맨틀을 제거하고 H<sub>2</sub>O 31ml에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.65g을 첨가하였다. 5분내에 발열이 시작되었으며, 그 용액은 농화되기 시작하였으며, 그리고 N<sub>2</sub> 흐름이 감소되고 헤드 스페이스로 제거되었다. 발열은 개시제 첨가후 15분 82℃에서 피크를 나타내었다. 발열 완료후, 82℃의 온도를 일정한 교반과 함께 60분동안 유지하였다. 아크릴아미드 및 MW 분석을 위해 주기적으로 시료를 제거하였다. 그 다음 그 반응물을 냉각하고 포장하였다. 중합체 고형분 수준은 25.6%이었다. 통상의 브룩필드 점도계를 이용하여



여 167,000센티푸아즈(cps)의 점도가 측정되었다.

[0104] 실시예 6(변형된 샷 공정, 40℃ 20 AM/80 AMPS에서 개시)

[0105] 향상된 성능을 갖는 20 AM/80 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 변형된 샷 공정에 의해 제조하였으며 이는 개시가 보다 낮은 온도에서 일어날 수 있으며, 그 결과 보다 낮고, 보다 조절된(보다 안전한) 발열을 형성함을 입증하였다.

[0106] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. AMPS-소디움염(50.5%, Lubrizol) 205.6g과 함께 DI수(125g)를 용기에 장입하였다. 그 다음, 50% 수성 아크릴아미드(Cytec) 48.76g을 첨가하고 그 다음 DI수 77.6g에 용해된 CuCl<sub>2</sub> 0.051g을 첨가하고 그 혼합물을 교반하면서 N<sub>2</sub> 하에 40℃로 가열하였다. 가열 맨틀을 제거하고 H<sub>2</sub>O 31ml에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.65g을 첨가하였다. 1분내에 발열이 시작되었으며, 그 용액은 농화되기 시작하였으며, 그리고 N<sub>2</sub> 흐름이 감소되고 헤드 스페이스로 제거되었다. 발열은 개시제 첨가후 5분 65℃에서 피크를 나타내었다. 발열 완료후, 65℃의 온도를 일정한 교반과 함께 120분동안 유지하였다. 아크릴아미드 및 MW 분석을 위해 주기적으로 시료를 제거하였다. 그 다음 그 반응물을 냉각하고 포장하였다. 중합체 고형분 수준은 30.0%이었다. 통상의 브룩필드 점도계를 이용하여 4,900센티푸아즈(cps)의 점도가 측정되었다.

[0107] 실시예 7(변형된 샷 공정, 저 고형분으로 50℃ 60 AM/40 AMPS에서 개시)

[0108] 향상된 성능을 갖는 60 AM/40 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 변형된 샷 공정에 의해 제조하였으며 이는 개시가 보다 낮은 고형분에서 일어날 수 있으며, 그 결과 모두 현저한 스케일-업 및 제조 잇점이 되는 보다 낮고, 보다 조절된(보다 안전한) 발열 및 보다 낮은 점도를 형성함을 입증하였다.

[0109] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. AMPS-소디움염(50.5%, Lubrizol) 51.4g과 함께 DI수(165g)를 용기에 장입하였다. 그 다음, 50% 수성 아크릴아미드(Cytec) 72.32g을 첨가하고 그 다음 DI수 77.6g에 용해된 CuCl<sub>2</sub> 0.026g을 첨가하고 그 혼합물을 교반하면서 N<sub>2</sub> 하에 50℃로 가열하였다. 가열 맨틀을 제거하고 H<sub>2</sub>O 31ml에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.65g을 첨가하였다. 1분내에 발열이 시작되었으며, 그 용액은 농화되기 시작하였으며, 그리고 N<sub>2</sub> 흐름이 감소되고 헤드 스페이스로 제거되었다. 발열은 개시제 첨가후 5분 63℃에서 피크를 나타내었다. 발열 완료후, 63℃의 온도를 일정한 교반과 함께 30분동안 유지하였다. 소디움 비설피트(DI 수 30g에 용해된 0.28g)를 첨가하였다. 63℃에서 40분간 교반한 후, 반응 혼합물을 냉각하고 포장하였다. 중합체 고형분 수준은 14.5%이었다. 통상의 브룩필드 점도계를 이용하여 1,670센티푸아즈(cps)의 점도가 측정되었다.

[0110] 실시예 8(점진 첨가 공정, 80 AM/20 AMPS)

[0111] 향상된 성능을 갖는 80 AM/20 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 점진 첨가 공정에 의해 제조하였으며 그 결과 온도, 점도 및 중량평균 분자량 조절면에서 현저한 공정 향상을 나타내었다.

[0112] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. DI수(170g)를 용기에 장입하고 N<sub>2</sub> 하에 88℃로 가열하였다. AMPS-소디움염(50.5%, Lubrizol)과 50% 수성 아크릴아미드(Cytec) 193.9g의 혼합물을 칭량하여 H<sub>2</sub>O 60g에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.65g의 용액과 함께 반응기에 넣었다. 그 혼합물의 점도는 반응이 진행됨에 따라 점점 증가하였다. 그 혼합물을 DI 수 40ml로 희석하고 30분동안 88℃로 유지하였다. 그 다음 실온으로 냉각하고 포장하였다. 중합체 고형분 수준은 25.5%이었



으며 점도는 7190(cps)으로 측정되었다.

[0113] 실시예 9(점진 첨가 공정, 75 AM/25 AMPS)

[0114] 향상된 성능을 갖는 75 AM/25 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 점진 첨가 공정에 의해 제조하였다.

[0115] AMPS 66.95g 및 Am 179.69g 그리고 60분 공급을 이용한 것을 제외하고 실시예 8과 같이 수행하였다. 그 중합체에 대하여 27.1% 중합체 고형분 및 13,650cps 점도가 측정되었다.

[0116] 실시예 10(점진 첨가 공정, 60 AM/40 AMPS)

[0117] 향상된 성능을 갖는 60 AM/40 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 점진 첨가 공정에 의해 제조하였다.

[0118] AMPS 102.8g 및 Am 145.5g을 이용한 것을 제외하고 실시예 8과 같이 수행하였다. 그 중합체에 대하여 25.4% 중합체 고형분 및 1420cps 점도가 측정되었다.

[0119] 실시예 11(점진 첨가 공정, 40 AM/60 AMPS)

[0120] 향상된 성능을 갖는 40 AM/60 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 점진 첨가 공정에 의해 제조하였다.

[0121] AMPS 154.2g 및 Am 96.98g을 이용한 것을 제외하고 실시예 8과 같이 수행하였다. 그 중합체에 대하여 26.4% 중합체 고형분 및 960cps 점도가 측정되었다.

[0122] 실시예 12(점진 첨가 공정, 50 AM/50 AMPS)

[0123] 향상된 성능을 갖는 50 AM/50 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 점진 첨가 공정에 의해 제조하였다.

[0124] AMPS 128.5g 및 Am 121.22g을 이용한 것을 제외하고 실시예 8과 같이 수행하였다. 그 중합체에 대하여 25.9% 중합체 고형분 및 630cps 점도가 측정되었다.

[0125] 실시예 13(점진 첨가 공정, 20 AM/80 AMPS)

[0126] 향상된 성능을 갖는 20 AM/80 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 점진 첨가 공정에 의해 제조하였다.

[0127] AMPS 205.6g 및 Am 48.49g을 이용한 것을 제외하고 실시예 8과 같이 수행하였다. 그 중합체에 대하여 25.7% 중합체 고형분 및 240cps 점도가 측정되었다.

[0128] 실시예 14(점진 첨가 공정, 60 AM/40 AMPS-산)

[0129] 향상된 성능을 갖는 60 AM/40 AMPS<sup>TM</sup> 공중합체를 점진 첨가 공정에 의해 제조하였으며 고형분 등급(자유산 형태)의 AMPS<sup>TM</sup> 단량체와의 유용성을 입증한다.

- [0130] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. DI수(120g)를 용기에 장입하고 N<sub>2</sub> 하에 88℃로 가열하였다. DI-수 60ml에 용해된 AMPS<sup>TM</sup> 단량체(Lubrizol) 51.4g과 50% 수성 아크릴아미드(Cytec) 145.5g의 혼합물을 칭량하여 DI-H<sub>2</sub>O 100g에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.65g의 용액과 함께 반응기에 넣었다. 그 혼합물의 점도는 반응이 진행됨에 따라 점점 증가하였다. 시약 첨가후, 그 혼합물을 30분간 88℃로 유지한 다음 DI-H<sub>2</sub>O 40g에 용해된 소듐 비설피트 0.56g의 용액을 첨가하였다. 그 온도를 추가 30분동안 88℃로 유지한 다음 그 혼합물을 실온으로 냉각하고 포장하였다. 그 중합체에 대하여 25.3%의 중합체 고형분 수준, pH 2.4 및 9320cps의 점도가 측정되었다.
- [0131] (점진 첨가 공정, 60 AM/40 AA). 비교예 2.
- [0132] 향상된 성능을 갖는 60 AM/40 AA 공중합체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다. 그 공정은 저조한 중합 동역학을 나타내었으며 그 중합체는 고량의 잔류 단량체 및 저 배합물 점도를 가졌다.
- [0133] AM을 AA으로 대체한 것을 제외하고 실시예 10과 같은 방법으로 수행하였다.
- [0134] (점진 첨가 공정, 60 MAA/40 AMPS). 비교예 3.
- [0135] 향상된 성능을 갖는 60 AM/40 MAA 공중합체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0136] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. DI수(145g)를 용기에 장입하고 N<sub>2</sub> 하에 88℃로 가열하였다. AMPS-소디움염(50.5%, Lubrizol) 75.4g, MAA(Rohm and Haas) 60.0g 및 DI-H<sub>2</sub>O 20g의 혼합물을 H<sub>2</sub>O 20g에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.50g의 용액과 함께 반응기에 97분에 걸쳐 칭량하여 넣었다. 그 혼합물의 점도는 반응이 진행됨에 따라 점점 증가하였다. 시약 첨가후, 그 혼합물을 5분간 88℃로 유지한 다음 DI-H<sub>2</sub>O 20g에 용해된 소듐 비설피트 0.25g의 용액을 15분에 걸쳐 칭량하여 넣었다. 그 혼합물을 실온으로 냉각하고 포장하였다.
- [0137] 실시예 15(점진 첨가 공정, 60 AM/30 AMPS/10 AA)
- [0138] 향상된 성능을 갖는 60 AM/10 AA/30 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0139] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. DI수(170g)를 용기에 장입하고 N<sub>2</sub> 하에 88℃로 가열하였다. AMPS<sup>TM</sup>-소디움염(50.5%, Lubrizol) 77.1g, 53.3% 수성 아크릴아미드(Cytec) 144.68g, AA(Rohm and Haas) 12.85g 및 DI-H<sub>2</sub>O 30g의 혼합물을 H<sub>2</sub>O 60g에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.65g의 용액과 함께 반응기에 90분에 걸쳐 칭량하여 넣었다. 그 혼합물의 점도는 반응이 진행됨에 따라 점점 증가하였다. 시약 첨가후, 그 혼합물을 30분간 88℃로 유지한 다음 DI-H<sub>2</sub>O 20g에 용해된 소듐 비설피트 0.56g의 용액을 첨가하였다. 그 온도를 추가 30분동안 88℃로 유지한 다음, 그 혼합물을 실온으로 냉각하고 포장하였다. 그 중합체에 대하여 중합체 고형분 27.2%, pH 4.4 및 1240의 점도가 측정되었다.
- [0140] 실시예 16(점진 첨가 공정, 60 AM/30 AMPS/10 MAA).

- [0141] 향상된 성능을 갖는 60 AM/10 MAA/30 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0142] AA가 MAA로 대체된 것을 제외하고 실시예 15와 같은 방법이 수행되었다. 그 중합체에 대하여 24.3%의 중합체 고형분 수준, pH 4.99 및 840cps의 점도가 측정되었다.
- [0143] 실시예 17(점진 첨가 공정, 75 AM/15 AMPS/10 MAA).
- [0144] 향상된 성능을 갖는 75 AM/10 MAA/15 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0145] 38.55 AMPS, 180.81 AM 및 12.85 MAA를 사용한 것을 제외하고 실시예 15와 같은 방법이 수행되었다. 그 중합체에 대하여 26.9%의 중합체 고형분 수준, pH 4.69 및 3430cps의 점도가 측정되었다.
- [0146] 실시예 18(점진 첨가 공정, 60 AM/20 AMPS/20 MAA).
- [0147] 향상된 성능을 갖는 60 AM/20 MAA/20 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0148] 51.4 AMPS, 145.47 AM 및 25.7 MAA 그리고 DI 수 15g을 사용한 것을 제외하고 실시예 15와 같은 방법이 수행되었다. 그 중합체에 대하여 중합체 고형분 28.8%, pH 4.69 및 5200cps의 점도가 측정되었다.
- [0149] 실시예 19(점진 첨가 공정, 60 AM/10 AMPS/30 MAA).
- [0150] 향상된 성능을 갖는 60 AM/30 MAA/10 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0151] 25.7 AMPS, 145.47 AM 및 38.35 MAA를 사용한 것을 제외하고 실시예 15와 같은 방법이 수행되었다. 그 중합체에 대하여 28.4%의 중합체 고형분 수준, pH 4.94 및 3700cps의 점도가 측정되었다.
- [0152] 실시예 20(점진 첨가 공정, 30 AM/60 AMPS/10 MAA)
- [0153] 향상된 성능을 갖는 60 AM/10 AA/30 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0154] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. DI수(170g)를 용기에 장입하고 N<sub>2</sub> 하에 88℃로 가열하였다. AMPS<sup>TM</sup>-소디움염(50.5%, Lubrizol) 154.2g, 53.3% 수성 아크릴아미드(Cytec) 72.73g, MAA(Rohm and Haas) 12.85g 및 DI-H<sub>2</sub>O 15g의 혼합물을 H<sub>2</sub>O 60g에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.65g의 용액과 함께 95분에 걸쳐 칭량하여 넣었다. 그 혼합물의 점도는 반응이 진행됨에 따라 점점 증가하였다. 시약 첨가후, 그 혼합물을 10분간 88℃로 유지한 다음 DI-H<sub>2</sub>O 20g에 용해된 소디움 비설피트 0.33g의 용액을 첨가하였다. 그 온도를 추가 30분동안 60℃로 유지한 다음, 그 혼합물을 실온으로 냉각하고 포장하였다. 이는 27.1%의 중합체 고형분 수준을 가졌다.
- [0155] 실시예 21(점진 첨가 공정, 70 AM/25 AMPS/5 MAA)

- [0156] 향상된 성능을 갖는 70 AM/5 MAA/25 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0157] 64.25 AMPS, 169.71g AM, 및 6.43g MAA를 사용한 것을 제외하고 실시예 20과 같은 방법을 수행하였다. 그 중합체에 대하여 26.7%의 중합체 고형분 수준, pH 4.53 그리고 1540cps의 점도가 측정되었다.
- [0158] 실시예 22(점진 첨가 공정, 75 AM/20 AMPS/5 MAA)
- [0159] 향상된 성능을 갖는 75 AM/5 MAA/20 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0160] 51.4 AMPS, 181.84g AM, 및 6.43g MAA를 사용한 것을 제외하고 실시예 20과 같은 방법을 수행하였다. 그 중합체에 대하여 26.6%의 중합체 고형분, pH 4.58 그리고 2150cps의 점도가 측정되었다.
- [0161] 실시예 23(점진 첨가 공정, 65 AM/32.5 AMPS/2.5 MAA)
- [0162] 향상된 성능을 갖는 65 AM/2.5 MAA/32.5 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0163] 83.52 AMPS, 157.59g AM, 및 3.21g MAA를 사용한 것을 제외하고 실시예 20과 같은 방법을 수행하였다. 그 중합체에 대하여 26.5%의 중합체 고형분, pH 4.56 그리고 1360cps의 점도가 측정되었다.
- [0164] 실시예 24(점진 첨가 공정, 60 AM/37.5 AMPS/2.5 MAA)
- [0165] 향상된 성능을 갖는 60 AM/2.5 MAA/37.5 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0166] 96.37 AMPS, 145.47g AM, 및 3.21g MAA를 사용한 것을 제외하고 실시예 20과 같은 방법을 수행하였다. 그 중합체에 대하여 26.9%의 중합체 고형분, pH 4.63 그리고 1300cps의 점도가 측정되었다.
- [0167] 실시예 25(점진 첨가 공정, 65 AM/30 AMPS/5 MAA)
- [0168] 향상된 성능을 갖는 65 AM/5 MAA/30 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0169] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. DI수(170g)을 용기에 장입하고 N<sub>2</sub> 하에 88℃로 가열하였다. AMPS<sup>TM</sup>-소디움염(50.5%, Lubrizol) 77.1g, 53.3% 수성 아크릴아미드(Cytec) 157.59g, MAA(Rohm and Haas) 6.43g 및 DI-H<sub>2</sub>O 15g의 혼합물을 95분에 걸쳐 칭량된 H<sub>2</sub>O 60g에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.65g의 용액과 함께 90분에 걸쳐 칭량하여 넣었다. 그 혼합물의 점도는 반응이 진행됨에 따라 점점 증가하였다. 시약 첨가후, 그 혼합물을 10분간 88℃로 유지한 다음 DI-H<sub>2</sub>O 20g에 용해된 소디움 비설피트 0.33g 및 0.15% FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 1.28g의 용액을 15분에 걸쳐 첨가하였다. 그 온도를 추가 30분동안 60℃로 유지한 다음, 그 혼합물을 실온으로 냉각하고 포장하였다. 그 중합체에 대하여 26.8%의 중합체 고형분 수준, pH 4.86 및 1440cps의 점도가 측정되었다.
- [0170] 실시예 26(점진 첨가 공정, 65 AM/30 AMPS/5 MAA)

- [0171] 향상된 성능을 갖는 65 AM/5 MAA/30 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0172] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. DI수(145g)를 용기에 장입하고 N<sub>2</sub> 하에 88℃로 가열하였다. AMPS<sup>TM</sup>-소듐염(50.5%, Lubrizol) 60g, 53.3% 수성 아크릴아미드(Cytec) 130g, MAA(Rohm and Haas) 5.0g 및 DI-H<sub>2</sub>O 20g의 혼합물을 67분에 걸쳐 칭량된 H<sub>2</sub>O 20g에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.5g의 용액과 함께 60분에 걸쳐 칭량하여 반응기에 넣었다. 그 혼합물의 점도는 반응이 진행됨에 따라 점점 증가하였다. 시약 첨가후, 그 혼합물을 5분간 88℃로 유지하고 0.15% FeSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 1.0g의 용액을 첨가하였다. 그 다음 DI-H<sub>2</sub>O 10g에 용해된 소듐 비설피트 0.25g 및 H<sub>2</sub>O 10g에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.25g을 15분에 걸쳐 첨가하였다. 그 혼합물을 실온으로 냉각하고 포장하였다. 그 중합체에 대하여 26.4%의 중합체 고형분, pH 4.4 및 1440cps의 점도가 측정되었다.
- [0173] 실시예 27(점진 첨가 공정, 80 AM/17.5 AMPS/2.5 MAA)
- [0174] 향상된 성능을 갖는 80 AM/2.5 MAA/17.5 AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었다.
- [0175] 47.54 AMPS, 193.97g AM, 및 3.21g MAA를 사용한 것을 제외하고 실시예 20과 같은 방법을 수행하였다. 그 중합체에 대하여 27.1%의 중합체 고형분, pH 4.5 및 3760cps의 점도가 측정되었다.
- [0176] 실시예 28(점진 첨가 공정, 60 AM/30 암모늄 AMPS/5 MAA)
- [0177] 향상된 성능을 갖는 60 AM/5 MAA/30 NH<sub>4</sub> AMPS<sup>TM</sup> 삼량체가 점진 첨가 공정에 의해 제조되었으며 이는 AMPSTM- 암모늄 염과의 유용성을 입증한다.
- [0178] 오버헤드 교반기, N<sub>2</sub> 주입구, 콘덴서, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 외부 냉각용 설비가 장착된 1리터 수지 용기를 후드에 설치하였다. DI수(145g)를 용기에 장입하고 N<sub>2</sub> 하에 88℃로 가열하였다. AMPS<sup>TM</sup>-암모늄 염(50%, Lubrizol) 60.0g, AM(50% 수성 용액) 130.0g, MAA(Rohm and Haas) 5g 및 DI-H<sub>2</sub>O 20g의 혼합물을 97분에 걸쳐 칭량된 H<sub>2</sub>O 20g에 용해된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.50g의 용액과 함께 90분에 걸쳐 칭량하여 반응기에 넣었다. 그 혼합물의 점도는 반응이 진행됨에 따라 점점 증가하였다. 시약 첨가후, 그 혼합물을 5분간 88℃로 유지한 다음 DI-H<sub>2</sub>O 20g에 용해된 소듐 비설피트 0.25g을 15분에 걸쳐 첨가하였다. 그 혼합물을 실온으로 냉각하고 포장하였다.
- [0179] 용액 중합체 2-28이 편입된 헤어 스타일링 배합물

[0180] 본 발명의 중합체를 포함하는 전형적인 헤어 스타일링 젤내 성분을 다음과 같이 요약하였다:

[0181]	성분	중량%
	D.I. 수	q.s to 100
	알코올	0-90% A.I
	점도 조절제	0.1-15% A.I.
	본 발명의 중합체	0.1-15% A.I.
	헤어 고정 중합체	0-15% A.I.
	중화제	0-15% A.I.
	습윤제	0-15% A.I.

계면활성제	0-15% A.I.
컨디셔닝제	0-15% A.I.
실리콘	0-15% A.I.
착색제	0-15% A.I.
방향제	0-15% A.I.
보존제	0-15% A.I.

[0182] A.I. = 활성 성분

[0183] 적절한 레올로지 조절제는 폴리카르복실산, 폴리(메트)아크릴산, CTFA 명 카보머(Neveon으로부터 이용가능한 Carbopol™ 940, 980, ETD™2020, Ultrez™ 10, Ultrez™ 21)과 교차-결합된 아크릴산과 같은 비닐 중합체, CTFA 명 아크릴레이트/C10-30 알킬 아크릴레이트 교차 중합체와의 아크릴산/알킬 아크릴레이트 공중합체와 같은 카르복실산/카르복실레이트 공중합체, 셀룰로오스 유도체 및 변형된 셀룰로오스 중합체(Natrosol™ 250), (메트)아크릴릭 알콕시아크릴레이트 공중합체 및 (메트)아크릴릭 아크릴레이트 공중합체(예, Aculyn™ 28, 33, 22), 구아 검, 다른 검들, 전분-기초 중합체, 알긴산-기초 중합체, 및 벤토나이트 및 라포나이트와 같은 클레이를 포함하는 CTFA 국제 화장품 성분 사전 및 핸드북에 열거된 어느 증점제 및 점도 조절제를 포함한다.

[0184] 적절한 부가적인 헤어 고정제는 CTFA 국제 화장품 성분 사전 및 핸드북에 열거된 어느 헤어 고정 중합체를 포함하며, 특히 PVP, PVP/VA 공중합체, 폴리쿼터늄-4, 폴리쿼터늄-11, PQ-7, PQ-39, PQ-10, PQ-16, PQ-16, PQ-46, PQ-28, PQ-55, PVM/MA 공중합체의 에틸 에스테르, PVM/MA 공중합체의 부틸 에스테르, 비닐 아세테이트/크로톤산 공중합체, VA/크로토네이트/비닐 네오데카노에이트 공중합체, 옥틸아크릴아미드/아크릴레이트 부틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체, PVP/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체, 구아 하이드록시프로필 트리모늄 클로라이드, 비닐 카프로락탐/PVP/디메틸 아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체, PVP 및 디메티콘, PQ-28 및 디메티콘, 아크릴레이트/하이드록시에스테르-아크릴레이트 공중합체, PVP/비닐카프로락탐/DMAPA 아크릴레이트 공중합체, PVP/DMAPA 아크릴레이트 공중합체, 변형 옥수수 전분, 폴리비닐카프로락탐 아크릴레이트 공중합체, 이소부틸렌/에틸말레이미드/하이드록시에틸말레이미드 공중합체, 알킬아크릴레이트 (C1-C20) 및 숙시네이트/하이드록시아크릴레이트 공중합체(예, Allianz™ LT-180)을 포함한다.

[0185] 적절한 중화제는 CTFA 국제 화장품 성분 사전 및 핸드북에 열거된 어느 pH 조절제를 포함하며, 특히 트리에탄올아민, 아미노 메틸 프로판올, 소듐 하이드록시드, 암모늄 하이드록시드, 포타슘 하이드록시드, 아르기닌, 테트라하이드록시프로필 에틸렌디아민, PEG-15 코카민, 디이소프로판올 아민, 트라이소프로판올 아민, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0186] 적절한 습윤제는 CTFA 국제 화장품 성분 사전 및 핸드북에 열거된 어느 습윤제를 포함하며, 특히 글리세린, 소르비톨, 글리콜, 가수분해된 밀 단백질, PEG-4 내지 PEG-800을 포함하는 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 및 PEG 에스테르, 및 폴리글리세릴 소르비톨을 포함한다.

[0187] 적절한 계면활성제는 PPG-5-세테쓰-20(Proetyl AWS™, Croda로부터 이용가능함), PEG-40 수화 캐스터 오일(Tagat™ CH 40, Goldschmidt로부터 이용가능함), Oleth-20(Brij 98™, Uniqema로부터 이용가능함), Isoceteth-20(Arlasolve™ 200, Uniqema로부터 이용가능함), Nonoxynol-10(Makon™ 10, Stepan으로부터 이용가능함), Polysorbate-20(Tween™ 20, Uniqema로부터 이용가능함)을 포함하는 HLB 9-50을 갖는 CTFA 국제 화장품 성분 사전 및 핸드북에 열거된 어느 계면활성제를 포함한다.

[0188] 적절한 컨디셔너는 CTFA 국제 화장품 성분 사전 및 핸드북에 열거된 어느 헤어 컨디셔닝제를 포함하며, 특히 양



이온성 커디셔닝 콰트(quat), 모노/디-알킬 콰트(세트리모늄 클로라이드, 스테아랄코늄 클로라이드, 콰터늄 82, 베네닐 트리메틸 암모늄 클로라이드, 디스테아릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 수화 텔로우 알킬 트리메틸 암모늄 클로라이드, 디알킬 디메틸 암모늄 클로라이드, 디텔로우 알킬 디메틸 암모늄 클로라이드, 디세틸 디메틸 암모늄 클로라이드, 디베네닐 디메틸 암모늄 클로라이드, 스테아릴 디메틸 벤질 암모늄 클로라이드, 스테아릴 아미도프로필 디메틸 암모늄 벤질 클로라이드와 같은), 중합 콰트(PQ-4, PQ-11, 구아 하이드록시프로필트리메틸암모늄 클로라이드, PQ-43, 44, 52, 53, 55, 55, 56과 같은), 가수분해된 밀/콩/비단 단백질, 엘라스틴 아미노산, 라놀린 알코올, PEG-40 수화 라놀린 및 판테놀을 포함한다.

[0189] 적절한 실리콘은 GE Silicone 및 Dow Corning으로부터 상업적으로 이용가능한 폴리디메틸실록산(dimethicone<sup>TM</sup>으로 알려진), 폴리디메틸실록산, 폴리메틸페닐실록산; 폴리오르가노실록산 물질, 폴리알킬렌옥시드-변형 실록산, 아모디메티콘 아미노-치환 실록산, 및 GE SS4230<sup>TM</sup> 및 SS4267<sup>TM</sup>과 같은 고 교차-결합 중합 실록산 시스템, 상업적으로 이용가능한 dimethiconols<sup>TM</sup> 및 cyclomethicone<sup>TM</sup>(Dow Corning 1401<sup>TM</sup>, 1402<sup>TM</sup>, 및 1403<sup>TM</sup> 유체), 폴리메틸페닐 실리콘, 메틸데실 실리콘 및 메틸옥틸 실리콘과 같은 알킬레이티드 실리콘, 알킬 메티콘 및 C10-C50의 알킬 사슬을 갖는 알킬 디메티콘과 같은 알킬-변형 실록산과 같은 휘발성 및 비-휘발성 실리콘 컨디셔닝제를 포함한다.

[0190] 본 발명의 용액 중합체(2-28)이 편입된 헤어 젤 생성물/수지에 대한 성능 평가 방법

[0191] 1. 고습 쉘 유지성(HHCR)

[0192] 헤어 스타일링 생성물/수지의 쉘 유지성(curl retention)을 시간(최대 4시간)에 걸쳐 25±2℃/90±2%RH에서 측정하였다. 시간에 대한 퍼센트 쉘 유지성의 보다 적은 변화는 헤어 스타일링 생성물/수지의 보다 긴 지속적인 유지 성능을 나타낸다.

[0193] 헤어 견본은 International Hair Importer로부터 구입하였으며, 3.5g, 8"로 잘랐다(초기 L<sub>0</sub>으로 칭함). 그 다음 상기 헤어 견본을 10% 스트리핑 샴푸 용액으로 세척하고, 루크 온수로 세정하면서 빗질하였다. 과도한 물을 짜낸 다음 시료 생성물 0.5g을 1cc 주사기를 이용하여 헤어에 적용하였다. 5/8" 커러(curler)상에 컬링된 헤어를 금속 헤어핀으로 고정하였다. 상기 커러상에서 헤어를 45℃ 오븐에서 1시간동안 건조한 다음, 수평 표면에서 12시간동안 실온에서 건조를 계속하였다. 시험을 시작하기위해, 헤어 클립을 제거하고 헤어를 상기 커러에서 벗겨내었다. 헤어 쉘을 플렉시유리 보드상에 매달았다. 쉘 높이의 초기 기록(L<sub>i</sub>)을 측정하였다. 컬링된 헤어 시료를 습도 및 온도 조절 챔버내에 위치한 보드상에 놓았다. 쉘 높이를 특정 시간 간격(L<sub>t</sub>)으로 측정하였다. 퍼센트(%) 쉘 유지성은  $L_0 - L_t / L_0 - L_i * 100$ 으로 측정하였다.

[0194] 2. 쉘 강성도 및 강성도 유지성

[0195] 쉘 강성도 및 강성도 유지성 특성을 77±2°F/50±2%RH에서 측정하였다. 우수한 쉘 강성도는 크런치 쉘 및 굳음유지를 나타내며, 고 강성도 유지성 값은 영속성있는 유지를 나타낸다.

[0196] 헤어 견본을 HHCR 시험에서와 같은 방법으로 준비하였다. 그 다음 상기 헤어 견본을 Diastron MTT160 Miniature Tensile Tester-Cyclic Test Method를 이용하여 시험하였다. 상기 헤어 견본을 60mm/min으로 5주기동안 66% 압축율로 압축하였다. 첫번째 압축 주기에서 저항력의 초기 기록은 쉘 강성도로 기록된다. 첫번째와 다섯번째 압축 주기 사이의 저항력 퍼센트 차이는 강성도 유지성으로 계산된다.

[0197] 3. 헤어 특성 평가

[0198] 헤어 건본을 HHCR 시험 방법의 동일한 가이드라인에 따라 제조하였다. 처리된 헤어 컬을 하기 성능 견지에 기초하여 패널 평가를 위해 플렉시유리 보드상에 매달았다:

[0199] **건조 빗질성(Dry Combability):** 큰 이의 빗을 이용하여 머리칼을 빗질하고 머리칼 빗질에 필요한 힘을 평가한다. 빗질에 필요한 보다 적은 힘은 빗질성으로 간주되는 보다 우수한 빗질 성능을 의미한다.

[0200] **헤어 잔유물:** 헤어를 빗질한 후, 컬의 전면 및 후면은 플레이크화에 대하여 시각적으로 평가된다. 머리칼의 비-플레이크화는 10의 값으로 등급매겨진다.

[0201] **헤어 촉감:** 손가락사이에 헤어 건본의 촉감 및 느낌을 평가한다. 비단같은 촉감, 부드러운 촉감은 보다 높은 점수값으로 환산된다.

[0202] 등급은 1-10이다. 점수가 높을 수록 그 견지에 대한 성능이 보다 우수하다.

[0203] 헤어 처리 배합물에 편입된 본 발명의 중합체에 대한 성능 결과를 표 1에 요약하였다.

[0204] 표 1. 헤어 배합물에 편입된 본 발명의 중합체에 대한 시험 데이터

[0205]

시료	조성물	배합된 점도	투명도 혹은 NTU	HHCR	강성도	빗질성	플레이크화	헤어 촉감
1(비교예)	75 AM/25 AMPS		>50					
2	75 AM/25 AMPS	17,300	>20	92	238	7.0	8.2	5.3
3	90 AM/10 AMPS	36,700	>20	90	220	5.7	9	4
4	60 AM/40 AMPS	12,450	>10	90.9	221.7	6.7	8.8	5.3
5	80 AM/20 AMPS	20,400	>20	96	233.3	6.8	8.6	5.6
6	20 AM/80 AMPS	10,200	>10	91.4	273.3	6.6	7.8	5.8
7	60 AM/40 AMPS	7,100	>10					
8	80 AM/20 AMPS	17,500	>30					
9	75 AM/25 AMPS	11,950	>20	89	190			
10	60 AM/40 AMPS	9,900	>20					
11	40 AM/60 AMPS	7,800	>20					
12	50 AM/50 AMPS	7,750	>10					
13	20 AM/80 AMPS	10,600	>10					
14	60 AM/40 AMPS(S)	11,750	8					
15	60 AM/30 AMPS/10 AA	8,000	5.5					
16	60 AM/30 AMPS/10 MAA	11,550	6.1					
17	75 AM/15 AMPS/10 MAA	13,700	>10					
18	60 AM/20 AMPS/20 MAA	9,700	5.2					
19	60 AM/10 AMPS/30 MAA	10,950	5.2					
20	30 AM/60 AMPS/10 MAA	12,700	3.8	85	400	6.6	8.6	6.8
21	70 AM/25 AMPS/5 MAA	16,650	7.3	85	320	7	8.2	6.8
22	75 AM/20 AMPS/5 MAA	18,300	11.7					
23	65 AM/32.5 AMPS/2.5 MAA	18,150	7.3					
24	60 AM/37.5 AMPS/2.5 MAA	15,200	5.3	85	372	6	8.4	7
25	65 AM/30 AMPS/5 MAA	16,750	6.0	85	349	7.4	8.4	6.8
26	65 AM/30 AMPS/5 MAA	14,400	4.9					
27	80 AM/17.5 AMPS/2.5 MAA	19,200	>20					
28	65 AM/30 NH <sub>4</sub> -AMPS/5 MAA							
비교예 2	60 Am/40 AA	7,350	6.6					
비교예 3	60 MAA/40 AMPS	10,750	6.1	70	304	7.7	9	6.3
비교예 4	MAA/AMPS							
비교예 5	MAA/MMA	14,650	6.1	94	161	7.3	9.3	7.3

[0206] 비교예 4는 상표명 Fixomer A-30<sup>TM</sup>으로 알려지고 Ondeo Nalco Company, Naperville, IL로부터 이용가능한 MAA/AMPS<sup>TM</sup> 공중합체이다. 비교예 5는 상표명 Fixate G-100<sup>TM</sup>으로 알려지고 Noveon으로부터 이용가능한 MAA/메틸 메타크릴레이트 MMA 공중합체이다. NTU 등급은 배합물 투명도의 측정값이다. 50이상의 NTU 값은 투명하지 않은 것이다. 30이상의 NTU 값은 매우 흐린 것이다. 20이상의 NTU 값은 흐린 것이다. 10이상의 NTU 값은 조금 흐린 것이다. 10미만의 NTU 값은 육안으로 그리고 광학적으로 투명한(맑은) 것이다.

[0207] 상기 헤어 배합물내에 편입된 AM/AMPS<sup>TM</sup> 공중합체는 투명하지 않으며(비교예 1-13) 매우 흐린 범위(실시예 8) 내지 조금 흐린 범위(실시예 4, 6, 7, 12 및 13)를 갖는다. AM/acem/AMPS<sup>TM</sup>은 또한 그 배합물이 본 발명의 중합체를 포함하는 경우(실시예 14-16 및 18-20) 예기치않게 투명한 헤어 배합물을 제공한다. 더욱이, 그 투명도는 다른 중합체가 편입된 상업적으로 이용가능한 헤어 처리물(비교예 3 및 4)과 비교될만하다. AA 및 MAA를 포함하는 소량의 산-함유 단량체를 AM/AMPS<sup>TM</sup> 공중합체에 첨가하는 것은 또한 예기치않은 배합물 투명도를 형성한다(실시예 21-27). 상기 헤어 고정 배합물에서 본 발명의 다-작용성 용액 중합체는 방수성과 수 감각성에 대하여 우수한 균형을 나타낸다. 또한, 본 발명의 중합체는 우수한 색 안정성 및 우수한 수 안정성을 나타내며 그리고 상기 중합체는 헤어에 적용후 플레이크화되지 않는다. 본 발명의 중합체의 일 장점은 상기 중합체는 중화제, 계면활성제 및 증점제를 포함하는 첨가제와 혼합시 혼화가능하다. 또한, 소량의 산-함유 단량체의 첨가는 Carbopol을 포함하는 카보머와 같은 증점제와 혼화가능한 헤어 배합물을 제공하며 그 결과 표 1에 나타낸 바와 같은 안정한 배합물 점도를 갖는 헤어 배합물을 형성한다. 본 발명의 중합체의 또 다른 장점은 상기 중합체는 배합물 제조의 어느 단계에서 중화될 수 있다는 점이며, 이는 선행기술에 알려진 공중합체에는 적용되지 않는 것이다.

[0208] 본 발명의 중합체는 미국 특허 제 6,569,413; 4,859,458; 4,578,267; 및 4,401,650에 기술된 중합체보다 여러 가지의 잇점을 갖는다. 모든 선행기술 간행물은 염기 첨가 염 및 에톡실레이티드 지방 아민을 포함하는 염기성 화합물로 중화된 AM/AMPS<sup>TM</sup>(Lubrizol<sup>TM</sup>으로도 알려짐)에 대해서 기술하고 있다. 본 발명의 중합체는 이들의 분자량 분포, 중합체 형태, 중합체 특성 및 이들이 제조되는 방법면에서 선행기술과 비교된다. 후자 3가지 간행물에 따라 제조되고 기술된 중합체는 우수한 헤어 컨디셔너이지만, 저조한 헤어 고정제이다. 폴리카르복실산, 폴리아크릴산 및 Carbopol<sup>TM</sup>을 포함하는 카보머를 포함하는 증점제내에서 본 발명의 중합체의 혼화성은 MAA/AMPS<sup>TM</sup> 및 AM/AMPS<sup>TM</sup> 공중합체와 같은 비교가능한 음이온성 공중합체보다 우수하다. 본 발명의 중합체를 포함하는 배합물(실시예 23, 74% CR)에 대한 % 컬 유지성(% CR)은 또한 비교예 3(67% CR) 및 4(60% CR)에 비교하여 향상된다.

### 발명의 효과

[0209] 본 발명의 헤어 변형용 다-작용성 배합물은 방수성과 수 감각성에 대하여 우수한 균형을 가지며, 우수한 색 안정성, 우수한 수 안정성을 가지며 적용후 플레이크화되지 않으며, 그리고 특정 증점제와 혼화적이며 시간 경과 시 안정한 점도를 가지며 투명하다.