



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월22일
 (11) 등록번호 10-0879727
 (24) 등록일자 2009년01월14일

(51) Int. Cl.⁹

A61K 8/72 (2006.01) A61K 8/46 (2006.01)
 A61K 8/40 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7013440

(22) 출원일자 2003년10월13일

심사청구일자 2007년01월29일

번역문제출일자 2003년10월13일

(65) 공개번호 10-2003-0090738

(43) 공개일자 2003년11월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/008620

국제출원일자 2002년03월21일

(87) 국제공개번호 WO 2002/83089

국제공개일자 2002년10월24일

(30) 우선권주장

09/833,364 2001년04월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP0503853 A*

WO199936045 A1

US5368850 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

날코 컴파니

미합중국 일리노이주 네이퍼빌시 웨스트 딜 로드
 1601

(72) 발명자

해세포트, 인, 지.

미합중국, 일리노이주60565,
 네이퍼빌, 데니슨로드1815

베츠, 더글라스, 이.

미합중국, 일리노이주60555,
 웨런빌, 산체즈드라이브2S.251

칼슨, 웨인, 더블유.

미합중국, 일리노이주60510, 베이타비아, 스프링그린
 웨이38W.020

(74) 대리인

강성배

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이종국

(54) 음이온성 중합체를 함유하는 모발 고정용 조성물

(57) 요 약

본 발명은 약 10 내지 약 80몰%의 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 또는 이의 염기 부가염 및 약 90 내지 약 20몰%의 한 종 이상의 음이온성 또는 비이온성 단량체로 이루어진 음이온성 중합체를, 중합체 고형분을 기준으로 약 0.1 내지 약 10중량%의 양으로 포함하는 화장품학적으로 허용가능한 모발 고정용 조성물 및 모발 고정 방법을 개시한다.

특허청구의 범위

청구항 1

10 내지 80몰%의 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 또는 이의 염기 부가염 및 90 내지 20몰%의 한 종 이상의 음이온성 단량체로 이루어진 음이온성 중합체를, 중합체 고형분을 기준으로 0.1 내지 10중량%의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 화장품학적으로 허용가능한 모발 고정용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 음이온성 단량체는 아크릴산, 메타크릴산 및 스티렌 설폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 모발 고정용 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 음이온성 중합체는 20,000 내지 5,000,000 g/mol의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 모발 고정용 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 음이온성 중합체는 메타크릴산/2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 나트륨염 공중합체인 것을 특징으로 하는 모발 고정용 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 모발 스프레이, 스타일링 젤, 스타일링 그레이즈, 스프레이 폼, 스타일링 크림, 스타일링 왁스, 스타일링 로션, 리퀴드 폼 및 무스로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 모발 고정용 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 중합체 고형분을 기준으로 0.5 내지 5 중량%의 상기 음이온성 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 모발 고정용 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 음이온성 중합체는 메타크릴산/2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 나트륨염 공중합체인 것을 특징으로 하는 모발 고정용 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 젤, 글레이즈 및 크림으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 모발 고정용 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 한 종 이상의 추가적인 모발 고정용 중합체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 모발 고정용 조성물.

청구항 10

- a) 모발 세팅에 유효한 양의 제 1 항의 모발 고정용 조성물을 모발에 바르는 단계, 및
- b) 상기 모발을 원하는 모양으로 정돈하는 단계를 포함하는 모발 세팅 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 모발은 젖어있거나 축축한 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 모발을 처리하기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 음이온성 중합체를 함유하는 화장품학적으로 허용가능한 조성물 및 모발을 세팅하기 위한 상기 조성물의 사용 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 자연 모발은 그 최초 형태 또는 상태로 복귀하려는 경향이 있기 때문에 세팅된 상태로 잘 유지되지 않는다. 모발 스타일링(hair styling) 및 고정용(fixative) 제품은, 인접 모발에 접착성을 주어 상기 제품의 중합체가 건조됨에 따라 상기 모발이 특정한 형태 또는 모양을 유지할 수 있도록 하는 것으로서, 모발 섬유들의 사이에 상호작용력(interactive force)이 작용하는 것을 돋는 역할을 한다. 과거에는, 사용이 용이하고 스타일링이 양호하고 적용이 간단하다는 점에서 모발 스프레이가 스타일링 보조제 시장을 지배하였다. 펌프형 모발 스프레이, 탄화수소형 에어로졸 및 이산화탄소형 에어로졸이 세 가지의 주된 스프레이 타입이다. 그러나, 모발 스프레이는 휘발성 유기 화합물(VOC)로 간주되는 추진제 및 알콜을 그 주성분으로서 다량으로 사용했다.

<3> 정부 법규는 VOC의 허용가능한 수준을 하향 조정하고 있으므로, 산업계에서는 이러한 제품의 VOC를 감소시켜왔다. 따라서 상기 제품의 수분 함량이 대부분 증가되었다. 그러나 수분 함량을 증가시키는 것은 수지 용해성, 점도 증가, 유지력(holding power)의 상실, 컬의 초기 늘어짐(initial curl droop)의 증가 및 접착성과 같은 많은 문제를 초래한다. 또한, 모발 스프레이의 수분 함량을 증가시키는 것은 에어로졸 제제의 경우 부식 및 용매/추진제 비상용성의 문제를 초래할 수도 있다. 따라서, 스타일링 젤, 모발 글레이즈(glaze), 스프레이 폼(spray foam), 스타일링 크림 및 왁스, 및 스타일링 로션과 같은 비에어로졸(non-aerosol) 및 수성계 스타일링 보조제들이 모발 스프레이를 점차적으로 대체하여 왔다.

<4> 1940년대 이후로 고분자량 중합체가 모발 고정제로서 사용되어 왔는데, 이러한 중합체는 모발 스타일링 및 고정 동안에 모발을 적소에 유지하는데 있어서 중요한 역할을 하여 왔다. 여러 해에 걸쳐서, 대부분의 이러한 모발 고정용 중합체는 알콜 및 추진제에서 용해될 수 있도록 디자인되었는데, 이러한 중합체는 불충분한 수용해도를 갖는다. 따라서, 물이 제제에 포함되는 경우 모발 고정제로서 상기 중합체의 성능은 영향을 받는다. 폴리쿼터늄(polyquaternium)-11 및 폴리쿼터늄-4와 같은 양이온성 중합체들은 우수한 막 형성용 중합체이지만, 높은 지속성(substantivity)으로 인해 씻어내기가 어렵다. 따라서, 음이온성 중합체가 가장 흔히 사용된다.

<5> 그러나, 음이온성 모발 고정용 중합체는 높은 수용해도를 가지므로, 고습도 환경에서 불충분한 모발 고정 특성을 자주 나타내는 흡습성 물질인 것으로도 간주된다.

발명의 상세한 설명

<6> 따라서, 본 발명의 목적은 물에 대한 무관계성(water-indifference; 고습도에서 양호한 컬 유지력)과 물에 대한 민감성(water-sensitivity; 물로 행구어 낼 때 모발로부터 완전하고 신속한 제거성)의 상충하는 요건들이 더욱 양호한 균형을 이루는 중합체를 개발함에 있다.

<7> 본 발명의 주요한 실시양태는, 약 10 내지 약 80몰%의 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 또는 이의 염기 부가염 및 약 90 내지 약 20몰%의 한 종 이상의 음이온성 또는 비이온성 단량체로 이루어진 음이온성 중합체를, 중합체 고형분을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 중량%의 양으로 포함하는 화장품학적으로 허용가능한 모발 고정용 조성물을 모발 세팅에 유효한 양으로 모발에 바르고; b) 상기 모발을 원하는 모양으로 정돈하는 것을 포함하는 모발 세팅 방법에 관한 것이다.

<8> 본 발명의 또 다른 실시양태는, a) 약 10 내지 약 80몰%의 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 또는 이의 염기 부가염 및 약 90 내지 약 20몰%의 한 종 이상의 음이온성 또는 비이온성 단량체로 이루어진 음이온성 중합체를 중합체 고형분을 기준으로 약 0.1 내지 약 10중량%의 양으로 포함하는 화장품학적으로 허용가능한 모발 고정용 조성물을 모발 세팅에 유효한 양으로 모발에 바르고; b) 상기 모발을 원하는 모양으로 정돈하는 것을 포함하는 모발 세팅 방법에 관한 것이다.

<9> 본 발명의 이점은 상기 음이온성 중합체가 고습도하에서 잘 작용하고 물에 의해 쉽게 제거된다는 것이다.

<10> 본 발명의 또 다른 이점은 상기 음이온성 중합체가 음이온성 증점계(anionic thickening system)와의 상용성(compatibility)이 우수하다는 것이다.

<11> 본 발명의 또 다른 이점은 상기 음이온성 중합체가 모발의 건조후에 실크같은 촉감을 준다는 것이다.

<12> 용어 정의

- <13> "음이온성 단량체"는 특정 pH 이상에서 순음전하를 가지는 것으로 본 발명에서 정의하는 단량체를 의미한다. 대표적인 음이온성 단량체로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 또는 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산의 염기 부가염, 설포프로필 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또는 상기 산류 또는 기타 중합가능한 카르복시산 또는 설폰산의 기타 수용성 형태, 슬포메틸화 아크릴아미드, 알릴슬포네이트, 스티렌 설폰산, 비닐 설폰산나트륨 등이 있다. 바람직한 음이온성 단량체는 아크릴산 및 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산이다.
- <14> "염기 부가염"은 카르복시산(-CO₂H)과, 금속 양이온 또는 테트라알킬암모늄 양이온의 수산화염, 탄산염 또는 중탄산염과 같은 적당한 염기와의 반응, 또는 암모니아와의 반응, 또는 상기 카르복시기와 함께 염을 형성하기에 충분한 염기성도를 갖는 유기 1차, 2차 또는 3차 아민의 반응으로부터 얻어지는 염을 의미한다. 대표적인 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염으로는 나트륨, 리튬, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등이 있다. 염기 부가염의 형성을 위해 유용한 대표적인 유기 아민으로는 에틸아민, 디에틸아민, 에틸렌디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 피페라진 등이 있다. 바람직한 염기 부가염으로는 나트륨 및 암모늄 염이 있다.
- <15> "IV"는 중합체 농도가 제로인 경우인 무한 희석(infinite dilution)의 극한으로 외삽되는 RSV로서 고유 점도를 나타낸다.
- <16> "단량체"는 중합가능한 알릴계, 비닐계 또는 아크릴계 화합물을 의미한다. 상기 단량체는 음이온성, 양이온성 또는 비이온성일 수 있다. 비닐계 단량체가 바람직하고, 아크릴계 단량체가 더욱 바람직하다.
- <17> 비이온성 단량체"는 전기적으로 중성인 것으로 본 발명에서 정의한 단량체를 의미한다. 대표적인 비이온성 수용성 단량체로는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐메틸아세트아미드, N-비닐 피롤리돈, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, N-t-부틸아크릴아미드, N-메틸룰아크릴아미드 등이 있다.
- <18> "RSV"는 환원 비점도(Reduced Specific Viscosity)를 나타낸다. 실제적으로 선형이고 잘 용매화되는 중합체 동족체들의 경우, 묽은 중합체 용액에 대한 "환원 비점도(RSV)"를 측정함으로써 다음 문헌[Paul J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY, ©1953, Chapter VII, "Determination of Molecular Weights", pp.266-316]에 따라 중합체 사슬 길이 및 평균 분자량을 알 수 있다. RSV는 소정의 중합체 농도 및 온도에서 측정되고 하기 식에 따라 계산된다:
- $$\text{RSV} = [(\eta / \eta_0) - 1] / c$$
- <19> η = 중합체 용액의 점도
- <20> η_0 = 동일 온도에서 용매의 점도
- <21> c = 용액중 중합체의 농도
- <22> 농도 "c"의 단위는 g/100 ml 또는 g/deciliter이다. 따라서, RSV의 단위는 dL/g이다. 본 특허 출원에 있어서, 1.0 또는 0.125 몰 질산나트륨 용액이 RSV의 측정에 사용된다. 이러한 용매중의 중합체 농도는 약 0.045 g/dL에서 측정된다. RSV는 30 °C에서 측정된다. 상기 점도 η 및 η_0 는 Cannon Ubbelohde 세미마이크로 희석 점도계, 사이즈 75를 이용하여 측정된다. 상기 점도계는 30 ± 0.02 °C로 조절된 항온조에 완전히 수직으로 설치된다. RSV 계산시의 고유 오차는 약 2 dL/g이다. 두 중합체 동족체들이 유사한 RSV를 가지는 경우, 이는 상기 동족체들은 유사한 분자량을 가진다는 것을 나타낸다.
- <23> "용액 중합체"는 용액 중합에 의하여 제조되는 것으로 본 발명에서 설명하는 수용성 음이온성 중합체를 의미한다. 수용성 단량체의 용액 중합을 수행하기 위하여, 임의의 완충제, 산성 또는 가성 칼레이트제 및 사슬 이동제와 함께, 원하는 단량체를 물에 일반적으로 5 내지 40%의 농도로 용해시킨다. 상기 용액을 질소로 펴징하고 중합 온도까지 가열한다. 중합 온도에 도달하면, 한 종 이상의 수용성 개시제를 첨가한다. 이러한 개시제는 아조 타입 또는 산화환원 타입일 수 있다. 다음에, 중합체의 원하는 특성에 따라, 온도를 제어없이 상승시키거나(단열) 또는 발생되는 열의 제거를 위해 냉각하면서 제어한다(동온). 중합을 종료한 후, 중합체 용액은 반응기로부터 제거되고, 저장을 위해 운반되고 특성화될 수 있다.
- <24> 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 상기 음이온성 또는 비이온성 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 스티렌 설폰산으로 이루어진 군에서 선택된다.

- <26> 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 음이온성 중합체는 약 20,000 내지 약 5,000,000의 분자량을 가진다.
- <27> 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 음이온성 중합체는 메타크릴산/2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 나트륨염 공중합체 또는 아크릴아미드/2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 나트륨염 공중합체이다.
- <28> 본 발명의 음이온성 중합체는 화장품학적으로 허용가능한 매질에 중합체 고형분을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 5 중량%의 양으로 첨가함으로써 모발 처리용 조성물로서 사용된다.
- <29> 이러한 조성물은 모발 스프레이, 스타일링 젤, 스타일링 글레이즈, 스프레이 폼, 스타일링 크림, 스타일링 왁스, 스타일링 로숀, 리퀴드 폼 및 무스를 포함한 여러 가지 형태로 존재할 수 있다. 이러한 조성물은 물 외에도, 화장품학적으로 허용가능한 어떤 용매를 함유할 수도 있다. 이러한 용매의 특별한 예로는 1 내지 8 탄소 수의 알카놀(예, 에탄올, 이소프로판올, 벤질 알콜 및 페닐에틸 알콜)과 같은 모노알콜, 알킬렌 클리콜(예, 글리세린, 에틸렌 클리콜 및 프로필렌 클리콜)과 같은 폴리알콜, 및 모노-, 디- 및 트리-에틸렌 클리콜 모노알킬 에테르, 예를 들어 에틸렌 클리콜 모노메틸 에테르 및 디에틸 클리콜 모노메틸 에테르와 같은 글리콜 에테르 및 이들의 혼합물이 있다. 이러한 용매는 전체 조성물의 중량에 대하여 99.5 중량% 이하의 비율로 존재한다.
- <30> 본 발명의 화장품학적으로 허용가능한 조성물은 화장품에서 일반적으로 사용되는 기타 어떤 성분을 함유할 수도 있다. 이러한 성분의 예로는 향료, 상기 조성물 자체 또는 모발의 섬유를 착색시킬 수 있는 염료, 방부제, 금속이온 봉쇄제(sequestering agent), 중점제, 실리콘(silicone), 유연제(softener), 상승적 발포제(foam synergistic agent), 발포 안정화제, 선 필터(sun filter), 풀립제(peptizing agent), 및 음이온성, 비이온성, 양이온성 또는 양쪽이온성 표면활성제 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- <31> 본 발명의 모발 고정용 조성물은 모발에 뿐리거나 손으로 문질러 바름으로써 젖은 모발 또는 마른 모발에 도포된다. 다음에, 상기 처리된 모발은, 예를 들어 여러 가지 로울러(roller) 또는 컬러(curler) 중 어떤 것을 이용하여 원하는 모양으로 기계적으로 고정된다. 젖은 모발에 적용하는 경우, 상기 모발은 주변 공기를 이용하여 건조되거나 또는 예를 들어 블로우 드라이어(blow dryer)를 이용하여 열풍 건조 또는 전기 건조된다. 다음에, 상기 모발은 빗질되어 원하는 헤어스타일을 제공하게 된다.
- <32> 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 모발 고정용 조성물은 젤, 글레이즈 및 크림으로 이루어진 군에서 선택된다.
- <33> 모발 스타일링 젤은 전단이 가해질 때 가늘어짐으로써 모발에 도포될 때 매우 얇게 발라지는 견고한 젤이다. 대표적으로 모발 스타일링 젤은 젖은 모발에 손으로 문질러 바름으로써 도포된다. 다음에, 상기 모발은 예를 들어 컬러나 손가락에 단단히 감음으로써 원하는 모양으로 정돈되고, 전술한 바와 같이 건조함으로써 세팅된다. 모발 스타일링 및 세팅의 일반적인 논문에 대하여는 다음문헌[C, Zviak, The Science of Hair Care, 150-178 (1986)]을 참조한다.
- <34> 모발 스타일링 글레이즈는 촉촉한(wet look) 스타일링 또는 블로우 드라이(blow dry) 스타일링 방법에 특히 유용한 것으로서, 용이하게 발라지는 투명한 유동성 젤이다.
- <35> 모발 스타일링 크림은 용이하게 발라지는 유동성 로숀이다.
- <36> 상기 음이온성 중합체 및 물 및/또는 알콜 외에도, 상기 모발 스타일링 젤 또는 글레이즈는 약 0.05 내지 약 15 중량%의 중점제를 함유한다. 이러한 중점제는 상기 음이온성 중합체와 상용성이어야 하고 상기 모발 스타일링 젤의 안정성 또는 효능에 부정적인 영향을 미치지 않아야 한다. 대표적인 중점제로는 폴리아크릴산, 펜타에리 트리톨의 알릴 에스테르 또는 슈크로즈의 알릴에스테르와 가교된 폴리아크릴산(미합중국 오하이오주 Brecksville에 소재한 BF Goodrich사로부터 Carbopol^R의 상표명으로 입수가능함), 아크릴산나트륨 공중합체(미합중국 노스캐롤라이나주 High Point에 소재한 Ciba Specialty Chemicals Corporation사로부터 Salcare^R의 상표명으로 입수가능함), 크산탄검, 알긴산나트륨, 아라비아검 및 셀룰로오스 유도체가 있다. 또한, 폴리에틸렌 글리콜 스테아레이트 또는 디스테아레이트의 혼합물을 이용하여 또는 인산 에스테르와 아미드의 혼합물을 이용하여 점도증가(thickening)를 달성할 수도 있다.
- <37> 또한, 기타 임의적인 성분들이 본 발명의 모발 스타일링 젤 또는 글레이즈에 포함될 수 있다. 이러한 임의적인 성분들이 상기 모발 스타일링 젤의 미적 특성 또는 효능에 부정적인 영향을 미치지 않는 경우 그 선택은 제한되지 않는다. 이러한 임의적인 성분은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 당업자에게 잘 알려져 있는 것으로서, 그 예로는 음이온성 또는 비이온성 표면활성제와 같은 에멀젼화제; 벤질 알콜, 메틸 파라벤, 프로필 파라벤, 또는

이미다졸리디닐우레아와 같은 방부제; 세틸 트리메틸 암모늄 클로라이드, 메틸디브로모글루타로니트릴(미합중국 일리노이주 Naperville에 소재한 ONDEO Nalco사로부터 Merguard^R의 상표명으로 입수가능함), 스테아릴 디메틸 벤질 암모늄 클로라이드 및 디(부분적 수소화 탤로우) 디메틸 암모늄 클로라이드와 같은 양이온성 컨디셔너(conditioner); FD&C 또는 D&C 염료와 같은 착색제; 향료 오일; 및 에틸렌디아민테트라아세트산과 같은 킬레이트제 등이 있다.

<38> 또한, 본 발명의 모발 고정용 조성물은 통상적인 모발 관리 보조제, 예를 들어 글리콜, 프탈레이트 에스테르 및 글리세린과 같은 가소제, 실리콘(silicone), 연화제(emollient), 윤활제, 및 여러 가지 라놀린 화합물, 단백질 가수분해물 및 기타 단백질 유도체, 에틸렌 부가물 및 폴리옥시에틸렌 콜레스테롤과 같은 침투제(penetrant) 등을 함유할 수도 있다.

<39> 또한, 본 발명의 모발 고정용 조성물은 알루미늄 클로로히드레이트, 나트륨, 칼륨 또는 리튬염과 같은 알칼리 금속염(바람직하게는 이들 금속의 염산염 또는 브롬산염과 같은 할로겐산염 및 황산염), 초산염 또는 락트산염과 같은 유기산 부가염, 및 알칼리 토금속염, 바람직하게는 칼슘, 마그네슘 및 스트론튬의 탄산염, 규산염, 질산염, 초산염, 글루콘산염, 판토텐산염 및 락트산염과 같은 전해질을 함유할 수도 있다.

<40> 또한, 본 발명의 모발 고정용 조성물은 한 종 이상의 추가의 모발 고정용 중합체를 함유할 수도 있다. 사용되는 경우, 이러한 추가적인 모발 고정용 중합체는 약 0.25 내지 약 5 중량%의 양으로 존재한다. 음이온성 및/또는 비이온성 모발 고정용 중합체와 상용성이 있는 대표적인 모발 고정용 중합체로는 아크릴산/아크릴레이트 공중합체, 알릴 스테아레이트/비닐 아세테이트(VA) 공중합체, AMP 아크릴레이트/디아세톤아크릴아미드 공중합체, 에틸렌/말레산 무수물(MA) 공중합체의 부틸 에스테르, PVM/MA 공중합체의 부틸 에스테르, PVM/MA 공중합체의 이소프로필 에스테르, 옥틸아크릴아미드/아크릴레이트/부틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체, 프탈산무수물/글리세린/글리시딜 데카노에이트 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐메틸 에테르, 폴리비닐파리돈(PVP), PVP/VA, PVP/디메틸아미노에틸메타크릴레이트 공중합체, PVP/에이코센(eicosene) 공중합체, PVP/에틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, PVP/헥사데센 공중합체, PVP/VA/이타콘산 공중합체, 아크릴산나트륨/비닐 알콜 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 등이 있다.

<41> 본 발명의 모발 스타일링 젤을 제조하기 위하여, 음이온성 중합체를 물 또는 물/알콜 혼합물에 용해하면서, 필요한 경우 가열한다. 다음에, 증점제 및 기타 임의적인 성분들의 혼합물을 첨가하고, 얻어지는 혼합물을 교반하여 젤 또는 글레이즈를 얻는다.

<42> 상기 모발 고정용 조성물이 모발 스프레이 또는 무스의 형태로 존재하는 경우, 상기 조성물은 50 중량% 이하의 한 종 이상의 추진제를 추가로 함유한다. 대표적인 추진제로는 에테르, 압축 가스, 할로겐화 탄화수소 및 탄화수소류, 예를 들어 디메틸 에테르, 이산화탄소, 질소, 질소 산화물 및 휘발성 탄화수소(예, 부탄, 이소부탄, 프로판) 등이 있다.

<43> 상기의 설명은 하기의 실시예를 참조로 더욱 잘 이해될 수 있다. 이러한 실시예는 예시의 목적으로 제시되는 것으로 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

실시예

<44> 실시예 1: 대표적인 아크릴산/2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 나트륨염 공중합체의 제조

<45> 교반기, 온도 제어 장치 및 수냉식 응축기를 구비한 1.5 리터 용량의 수지 반응기에 1690.19g의 탈이온수, 229.01g의 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산(AMPS) 나트륨염의 58% 용액, 80.0g의 아크릴산 및 0.20g의 EDTA를 가한다. 상기 용액을 1L/min의 질소로 퍼징하고, 72°C까지 가열한 다음, 0.10g의 중아황산나트륨 및 0.50g의 2,2' 아조비스(N,N' 2-아미디노프로판)디히드로클로라이드(미합중국 버지니아주 Richmond에 소재한 Wako Chemicals사로부터 V-50의 상표명으로 입수가능함)를 첨가한다. 5분 이내에 중합이 일어나고 10분 후 상기 용액은 점착성이 되고 반응 온도는 80 °C까지 상승한다. 상기 반응을 72-82°C에서 총 16시간 동안 계속한다. 얻어지는 10% 중합체 용액은 25°C에서 1000 cps의 Brookfield 점도를 나타내며, 1.0몰 NaNO₃에서 2.8 dL/g의 고유점도를 갖는 아크릴산/AMPS의 60/40 w/w 공중합체를 함유한다.

<46> 대표적인 아크릴산/2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 나트륨염 (AA/AMPS) 공중합체의 특성이 하기 표 1에

서 요약되어 있다.

표 1

<47>

대표적인 AA/AMPS 공중합체의 특성

음이온성 중합체	AA/AMPS (wt/wt)	AA/AMPS (mol/mol)	RSV @1.0% (dL/g)	IV (dL/g)	VISC (cps)
1	60/40	80/20	3.0	2.8	1000
2	40/60	66/34		2.8	1000
3	60/40	81/19		2.0	487.5
4	90/10	90/10		3.6	7040
5	60/40	81/19		8.0	63300
6	60/40	81/19		1.9	19250

<48>

실시예 2: 대표적인 메타크릴산/2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 공중합체의 제조

<49>

교반기, 온도 제어 장치 및 수냉식 응축기를 구비한 1.5 리터 용량의 수지 반응기에, 939.21g의 탈이온수, 191.92g의 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 (AMPS) 나트륨염의 58% 용액, 99.50g의 메타크릴산, 92.00g의 수산화나트륨의 50% 용액(반응 혼합물의 pH를 7.0으로 조절하기 위한 것) 및 0.20g의 EDTA를 가한다. 상기 용액을 1L/min의 질소로 퍼징하고, 45°C까지 가열한 다음, 0.50g의 V-50을 첨가한다. 15분 이내에 중합이 일어나고 60분 후 상기 용액은 점착성이 되고 반응 온도는 50 °C까지 상승한다. 상기 반응을 48-52°C에서 총 16시간 동안 계속한다. 다음에, 상기 반응 혼합물을 80°C까지 가열하고, 78-82°C로 24 시간동안 유지한다. 얻어지는 중합체 용액은 25°C에서 43200 cps의 Brookfield 점도를 나타내며, 1.0몰 NaNO₃에서 4.28 dL/g의 고유점도를 갖는 메타크릴산/AMPS의 49/51 w/w (70/30 M/M) 공중합체를 15% 함유한다.

<50>

대표적인 메타크릴산/2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 나트륨염 (MAA/AMPS) 공중합체의 특성이 하기 표 2에서 요약되어 있다.

표 2

<51>

대표적인 MAA/AMPS 공중합체의 특성

음이온성 중합체	MAA/AMPS (wt/wt)	MAA/AMPS (mol/mol)	RSV @1.0% (dL/g)	IV (dL/g)	VISC (cps)
7	62.5/37.5	80/20	8.2	4.3	61300
8	79/21	90/10	5.4	3.1	24375
9	49/51	70/30	9.1	4.3	43200
10	38.4/61.6	60/40	6.8	3.6	32500
11	29.4/70.6	50/50	7.0	3.6	31750
12	29.4/70.6	50/50	5.1	3.1	15100
13	21.7/78.3	40/60	4.3	2.9	9420
14	15.3/84.7	30/70	3.8	2.5	6470
15	9.4/90.6	20/80	3.9	2.5	8150

<52>

실시예 3: 대표적인 아크릴아미드/2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 나트륨염 공중합체의 제조

<53>

교반기, 온도 제어 장치 및 수냉각식 응축기를 구비한 1.5 리터 용량의 수지 반응기내로, 225.07g의 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산의 나트륨염(Na-AMPS)(58% 고형분), 191.6g의 아크릴아미드(49.3% 고형분), 1080.70g의 탈이온수, 0.50g의 40% EDTA 용액 및 0.50g의 차아인산나트륨을 가한다. 상기 단량체 용액을 가한 후, 비이커를 600g의 탈이온수로 씻어내고 상기 반응기에 린스를 가한다. 상기 반응 혼합물을 교반하고 45°C까지 가열한다. 45°C에 이르면, 1.13g의 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디히드로클로라이드(미합중국 버지니아주 Richmond에 소재한 Wako Chemicals USA, Inc.사로부터 VA-044의 상표명으로 입수가능) 개시제의 10중량% 용액(단량체를 기준으로 500 ppm)을 첨가하고 그 반응 혼합물을 약 1L/min의 질소로 퍼징한다. 몇 분 후, 상기 반응 혼합물은 점착성이 된다. 약 8시간 후, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 반응기의 내용

물을 방출한다. 얻어지는 중합체는 약 2.5dL/g의 IV 및 약 5700cps의 Brookfield 점도를 갖는다(15% 중합체 용액).

<54> 실시예 4: 스타일링 젤 제제

<55> 대표적인 모발 스타일링 젤 제제가 하기 표 3에서 보여진다.

표 3

<56> 대표적인 모발 스타일링 젤 제제

성분	중량%
물	96.11
음이온성 중합체	1.0% (고형분)
카보머 수지	0.5
프로필렌 글리콜	1.0
벤조페논-4	0.1
메틸파라벤	0.5
폴리파라벤	0.04
트리에탄올아민	0.5
올레트(Oleth) 20	0.2
이나트륨 EDTA	0.05

<57> 상기 젤을 제조하기 위하여, 카보머 수지(미합중국 OH주 Brecksville에 소재한 BF Goodrich로부터 Carbopol^R 980으로 입수가능)를 전체 물 체적의 1/2의 물에 분산시키면서 3 시간동안 교반한다. 프로필렌 글리콜에 용해된 메틸파라벤(미합중국 델라웨어주 Wilmington에 소재한 NIPA Inc.사로부터 Nipagin^R의 상표명으로 입수가능) 및 프로필파라벤(미합중국 델라웨어주 Wilmington에 소재한 NIPA Inc.사로부터 Nipasol^R의 상표명으로 입수가능)의 용액을 상기 카보머 분산액에 첨가한 다음, 벤조페논-4(미합중국 뉴저지주 Belleville에 소재한 ISP Van Dyk사로부터 ESCALOL^R 577의 상표명으로 입수가능), 올레트 20(미합중국 뉴저지주 Edison에 소재한 Amerchol Corp사로부터 Ameroxol^R OE-20의 상표명으로 입수가능) 및 이나트륨 EDTA(미합중국 미시간주 Midland에 소재한 Dow Chemical사로부터 Versene^R의 상표명으로 입수가능)를 첨가한다. 다음에, 트리에탄올아민을 첨가하여 젤을 형성한다. 끝으로, 잔량의 물에 용해된 음이온성 중합체 용액을 상기 젤에 서서히 첨가하고 시트르산 또는 수산화나트륨을 이용하여 pH를 약 6.5로 조절한다.

<58> 실시예 5: 대표적인 모발 스타일링 글레이즈 제제

<59> 대표적인 모발 스타일링 글레이즈 제제가 하기 표 4에서 보여진다.

표 4

<60> 대표적인 글레이즈 제제

성분	중량%
음이온성 중합체	1.0
물	97.9
히드록시에틸셀룰로오스	0.7
알킬쿼트(alkylquat)	0.3
방부제	0.1

<61> 상기 글레이즈를 제조하기 위하여, 물 체적의 1/2에 물에 용해된 히드록시에틸셀룰로오스(미합중국 델라웨어주 Wilmington에 소재한 Hercules Inc.사로부터 Natrosol HHR의 상표명으로 입수가능)의 용액을 4 시간동안 교반한다. 상기 용액에 알킬쿼트(미합중국 뉴저지주 Parsippany에 소재한 Croda Inc.사로부터 Incroquot 26의 상표명으로 입수가능)를 첨가한 다음, 잔여량의 물에 용해된 음이온성 중합체의 용액을 첨가한다. 시트르산 또는

수산화나트륨을 이용하여 상기 글레이즈의 pH를 약 6.5로 조절한다.

<62> 실시예 6: 대표적인 스타일링 크림 제제

<63> 대표적인 모발 스타일링 크림 제제가 하기 표 5에서 보여진다.

표 5

<64> 대표적인 스타일링 크림 제제

성분	중량%
탈이온수	96.67
아크릴산나트륨 공중합체/글리신 대두유/PPG-1, 50%	1.21(고형분)
음이온성 중합체	0.4(고형분)
시클로메티콘	1.56
메틸디브로모 글루타로니트릴	0.16

<65> 상기 스타일링 크림을 제조하기 위하여, 물(제제의 60%)에 아크릴산나트륨 공중합체 증점제(미합중국 노스캐롤라이나주 Highpoint에 소재한 Ciba Speciality Chemicals로부터 Salcare^R AST의 상표명으로 입수가능)를 첨가하고 혼합물이 진하게 될 때 까지 300rpm으로 혼합한 다음 500 rpm으로 30분간 혼합한다. 별도의 비이커에서, 음이온성 중합체를 잔여량의 물로 희석하고 첨가가 더욱 용이하도록 혼합한다. 다음에, 시클로메티콘(미합중국 미시간주 Midland에 소재한 Dow Corning사로부터 Dow CorningTM 245 fluid의 상표명으로 입수가능), 80% 페녹시에탄올과 함께 메틸디브로모 글루타를니트릴(일리노이주 Naperville에 소재한 온디오 날코사로부터 Merguard^R로 입수가능), 방부제 및 상기 음이온성 중합체 용액을 첨가하고, 시트르산 또는 NaOH를 이용하여 상기 혼합물의 pH를 약 7로 조절한다.

<66> 실시예 7: 테스트용 머리칼의 준비

<67> 미합중국 뉴욕주 뉴욕시에 소재한 DeMeo Brothers Inc.사로부터 6인치 길이의 표백된 핸드 메이드 모발을 입수 한다.

<68> 테스트용 머리칼을 준비하기 위하여, 탭(tab)이 달린 머리칼을 1/8" 폭으로 절단한다(각 머리칼마다 0.4g). 상기 머리칼을 물로 적신 다음, 0.3g의 라우레트(laureth)황산 나트륨을 상기 머리칼에 1 분간 위에서 아래로 마사지하듯이 바른다. 다음에, 상기 머리칼을 40 ±2 °C 수돗물로 1분간 헹군다. 상기 세척한 머리칼을 탈이온수에 밤새 담가둔다.

<69> 실시예 8: 음이온성 중합체 수용액을 이용한 컬 유지율(curl retention)

<70> 실시예 7에서 준비한 깨끗한 머리칼을 0.5 중량% 중합체 수용액에 2 분간 담근다. 장갑낀 손가락을 이용하여 과량의 용액을 짜낸다. 각각의 머리칼을 Shally 스타일링 빗의 넓은 끝단으로 빗질하여 얹힘을 끈 다음, 11/16" 직경의 로울러에 등글게 감는다. 상기 감겨진 머리칼을 50% 상대 습도의 룸에서 밤새 유지한다. 다음 날, 상기 모발을 각각의 로울러로부터 풀고 90% 상대 습도의 챔버에 둔다. 컬(curl)(fall-out)의 길이를 2 시간동안 15분 간격으로 측정하고, 하기 식에 따라 컬 유지율(curl retention)을 측정한다.

수학식 1

<71> 컬 유지율의 계산

$$<72> 컬 유지율(%) = (L-Lt)/(L-Lo) \times 100$$

<73> 상기 식에서, L= 완전히 펼쳐진 모발의 길이이고, Lo= 실험의 출발시 머리칼의 길이이며, Lt= 측정시 모발의 길이이다.

<74> 대표적인 음이온성 중합체에 대한 컬 유지율의 측정 결과(6회 테스트의 평균)가 하기 표 6에서 보여진다.

표 6

<75> 음이온성 중합체 수용액에 대한 컬 유지율 테스트

시간(분)	컬 유지율(%)	
	대조군	중합체 9
15	70.3	98.8
30	54.1	96.3
45	47.5	93.0
60	45.0	92.2
75	43.8	89.8
90	41.8	88.5
105	41.0	87.7
120	40.6	87.7

<76> 표 6에서 나타낸 컬 유지율 테스트 결과로부터, 본 발명의 음이온성 중합체는 고습도 환경하에서도 상당한 유지력(90% 상대 습도에서 2 시간 후 87% 유지율)을 가진다는 것을 알 수 있다.

<77> 실시예 9: 대표적인 음이온성 중합체를 함유하는 스타일링 젤의 컬 유지율

<78> 세척한 머리칼 2g에 실시예 4의 스타일링 젤 제제 0.5g을 골고루 바른다. 65°C에서 5분간 헤어 드라이어를 이용하여 상기 모발을 건조시킨다. 상기 모발을 로울러에 감고, 상기 모발 로울러를 50% 습도의 룸에서 2 시간동안 유지한다. 다음에, 상기 모발을 로울러로부터 풀고 실시예 8과 같이 컬 유지율을 측정한다. 측정 결과는 하기 표 7에서 요약되어 있다.

표 7

<79> 음이온성 중합체를 함유하는 스타일링 젤의 컬 유지율

시간(분)	컬 유지율	
	대조군	중합체 9
15	71.3	93.9
30	41.7	90.2
45	39.1	86.2
60	36.5	83.7
75	33.9	83.7
90	32.6	82.9
105	32.2	81.3
120	29.6	80.5

<80> 표 7에서 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 스타일링 젤 제제는 상당한 유지력을 갖는다.

<81> 실시예 10: 대표적인 음이온성 중합체를 함유하는 스타일링 글레이즈의 컬 유지율

<82> 세척한 머리칼 2g에 실시예 5의 스타일링 글레이즈 제제 0.5g을 골고루 바른다. 65°C에서 5분간 헤어 드라이어를 이용하여 상기 모발을 건조시킨다. 상기 모발을 로울러에 감고, 상기 모발 로울러를 50% 습도의 룸에서 2 시간동안 유지한다. 다음에, 상기 모발을 로울러로부터 풀고 실시예 6과 같이 컬 유지율을 측정한다. 측정 결과는 하기 표 8에서 요약되어 있다.

표 8

<83> 음이온성 중합체를 함유하는 스타일링 글레이즈 제제의 컬 유지율

시간(분)	컬 유지율	
	대조군	중합체 9
15	70.5	96.2
30	61.5	88.7

45	58.9	86.2
60	58.3	82.8
75	57.0	79.9
90	53.8	79.5
105	52.5	77.8
120	51.3	77.4

<84> 표 8에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 음이온성 중합체를 함유하는 모발 스타일링 클레이즈는 상당한 컬 유지율을 나타낸다.

<85> 실시예 11: 음이온성 중합체를 함유하는 스타일링 크림의 컬 기억력(curl memory)

<86> 6 인치 길이의 세척한 머리칼 2g을 Shally 빗의 넓은 이 부분으로 10회 빗어서 얹힘을 풀고, 1g의 스타일링 크림을 상기 머리칼에 도포한다. 상기 머리칼을 30% 상대 습도 및 실온에서 1.5 시간동안 건조한다. 다음에, 세팅 20 및 1인치 배럴의 컬링 아이언(Conair Instant Heat)을 이용하여 각각의 머리칼을 컬링한다. 30분 후, 형성된 컬을 풀고 50% 상대 습도에서 5분간 냉각한다. 5분 및 30분 후, 늘어진 길이(fall-out length)를 기록한다. 컬의 늘어진 길이가 짧을 수록 컬 기억력이 좋은 것이다. 한 쌍의 머리칼들을 테스트한다. 측정 결과는 하기 표 9에서 요약되어 있다.

표 9

<87> 음이온성 중합체를 함유하는 스타일링 크림의 컬 기억력 테스트

시간(분)	늘어진 길이(인치)	
	대조군(중합체 없음)	음이온성 중합체
5	3.06	2.25
30	3.88	2.44

<88> 표 9에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 음이온성 중합체를 함유하는 모발 스타일링 크림은 높은 컬 기억력을 나타낸다.

<89> 실시예 12: 씻겨냄(wash-out)의 폐널 평가

<90> 본 발명의 모발 고정용 조성물이 모발로부터 용이하게 제거되는 지의 여부를 씻겨냄의 맹검 폐널 테스트를 이용하여 평가한다. 이러한 테스트는 결과가 폐널원(panelist)의 의견 및 지각을 반영하고 있으므로 주관적인 것이다. 그러나, 이러한 결과는 소비자가 모발용 제품의 특성을 어떻게 인식하는지를 판단하기 위한 우수한 방법을 제공한다.

<91> 이러한 테스트에 있어서, 세척한 모발로부터 과량의 물을 짜내고 실시예 4의 스타일링 젤 0.5g을 상기 모발에 골고루 도포한다. 각각의 머리칼을 65°C로 5분간 헤어 드赖어를 이용하여 건조시킨 다음 50% 상대 습도의 룸에서 3 시간동안 유지한다. 다음에, 상기 머리칼을 12% 라우레트 황산나트륨 용액에 15분간 담근 후, 탈이온수로 1분간 헹군 다음 탈이온수에 10분간 두 번 담근다. 한 손으로는 머리칼을 잡고 다른 손을 이용하여 상기 머리칼을 위아래로 만져보아 머리칼의 매끄러움(slipperiness)의 정도를 평가한다. 다음에, 상기 머리칼을 5회 빗어서 얹힘을 모두 푼 다음, Shally 빗의 미세한 끝단으로 2회 빗어서 빗질의 용이함의 정도를 평가한다. 매끄러움의 정도 및 빗질의 용이함의 정도는 하기와 같은 등급으로 평가한다.

모발의 매끄러움

<93> 5= 매우 매끄러움; 4= 매끄러움; 3= 적당히 매끄로움; 2= 약간 매끄러움; 1= 매끄럽지 않음.

빗질의 용이함

<95> 5= 매우 용이함; 4= 용이함; 3= 적당히 용이함; 2= 약간 용이함; 1= 용이하지 않음.

<96> 평가 결과는 하기 표 10에서 요약되어 있다.

표 10

<97> 모발 매끄러움 및 빛질의 용이함에 관한, 대표적인 음이온성 중합체를 함유하는 스타일링 젤의 패널 테스트

중합체	매끄러움 정도	빛질의 용이함 정도
없음	2	1.5
중합체 9	2.7	2.5

<98> 상기 패널 테스트의 결과로부터, 본 발명의 모발 고정용 조성물은 모발로부터 용이하게 씻겨지는 것 외에도, 모발에 촉촉한 매끄러운 감촉성(wet slip), 실크같은 감촉성(silkiness) 및 향상된 건식 빛질성(dry combability)을 부여한다는 것을 알 수 있다.

<99> 실시예 13: 대표적인 음이온성 중합체와 추가적인 모발 고정제의 상용성

<100> 본 발명의 음이온성 중합체는 일반적으로 사용되는 대부분의 모발 고정제와 상용성이 있다. 하기의 표들은 음이온성 중합체와 폴리(비닐피롤리돈) 및 폴리(비닐피롤리돈/초산비닐) 공중합체의 조합을 함유하는 스타일링 보조제를 보여준다. 하기 표 11 및 표 12에서 기재한 제제들을 각각 실시예 4 및 6에서 설명한 바와 같이 제조한다. 이러한 스타일링 젤 및 크림은 2주 후에도 분리 현상을 나타내지 않는다.

표 11

<101> PVP 및 음이온성 중합체를 함유하는 대표적인 모발 스타일링 젤 제제

성분	중량%
탈이온수	96.11
카보머 980 수지(BF Goodrich)	0.5
폴리(비닐피롤리돈)	0.25(고형분)
본 발명의 음이온성 중합체 9	0.75(고형분)
프로필렌 글리콜	1.0
벤조페논-4	0.1
메틸파라벤	0.5
프로필파라벤	0.04
트리에탄올아민(99%)	0.5
올레트 20	0.2
이나트륨 EDTA	0.05

표 12

<102> PVP/VA 및 음이온성 중합체를 함유하는 대표적인 모발 스타일링 크림

성분	중량%
탈이온수	96.47
아크릴산나트륨 공중합체/글리신 대두유/PPG-1, 50%	1.21(활성)
폴리(비닐피롤리돈/초산비닐)	0.2(고형분)
본 발명의 음이온성 중합체 9	0.4(고형분)
시클로메티콘	1.56
메틸디브로모 글루타로니트릴	0.16

<103> 본 발명에서 설명한 바람직한 구현예에 대한 여러 가지 변경 및 수정이 이 분야에서 통상의 지식을 가진 당업자에게 명백하게 된다. 이러한 변경 및 수정은 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 또 그에 수반되는 이점을 감소시키지 않고 이루어질 수 있다. 따라서, 이러한 변경 및 수정은 동봉한 청구의 범위에 포함되는 것으로 판단된다.