(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
A61K 7/06

(45) 공고일자 1999년01월15일
(11) 등록번호 특0164210
(24) 등록일자 1998년09월11일

(21) 출원번호 특1990-012165
(22) 출원일자 1990년08월07일
(65) 공개번호 특1991-004170
(43) 공개일자 1991년03월28일

(30) 우선권주장 390,568 1989년08월07일 미국(US)
505,755 1990년04월06일 미국(US)

(73) 특허권자 더 프록터 앤드 갬블 캄파니 리챠드 챨스 위트
미합중국 오하이오 45202 신시내티 원 프록터 앤드 갬블 플라자
(72) 발명자 레이몬드 에드워드 볼리치 쥬니어
미합중국 오하이오 45039 메인빌리 스트라이커 로드 7201
피터 마트 토거슨
미합중국 오하이오 43160 워싱턴 커트 하우스 유. 에스. 루트 35 노스웨스트 4127
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 민만호

(54) 헤어 컨디셔닝 및 스타일링 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

헤어 컨디셔닝 및 스타일링 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 헤어 컨디셔닝(hair conditioning) 및 스타일 유지 특성이 개선되면서, 모발을 끈적거리지 않는 자연적인 느낌으로 유지시키는 모발 보호 조성물에 관한 것이다. 이러한 조성물은 특정 실리콘 마크로머(macromer)-함유 공중합체 그룹을 사용한다.

모발을 특정한 형태로 유지시키기 위한 바램은 폭넓게 요구된다. 이러한 스타일 유지는 일반적으로 두가지 방법으로 성취된다 : 헤어 스타일/형태의 영구적인 화학적 변화 또는 일시적 변화. 일시적 변화는 물 또는 샴푸에 의해 제거할 수 있는 것이다. 일시적 스타일 변화는 일반적으로 샴푸 및/또는 컨디셔닝 후에 그리고 건조 및/또는 스타일링(styling) 전에 촉촉한 모발에 조성물을 도포하여 획득할 수 있다. 고정시키는 이점을 제공하기 위해 사용하는 물질은 일반적으로 수지 또는 검이고 무스, 젤, 로션 또는 스프레이의 형태로 도포된다.

이러한 방법은 사용자에게 여러 중요한 단점을 제공한다. 이는 샴푸/컨디셔닝 후에 스타일링 조성물을 도포해야 하는 개별 단계를 필요로 한다. 또한, 스타일 유지가 모발에 고정된 수지 물질에 의해 제공되므로, 도포 후 모발이 끈적거리거나 뻣뻣해지는 경향이 있고 스타일링 조성물을 다시 도포하지 않으면 모발을 다시 스타일링하기 어렵다.

본 발명에 이르러, 특정하게 정의되는 특정 실리콘 마크로머- 함유 공중합체를 포함하는 모발 보호 조성물이 탁월한 헤어 스타일 유지 이점과 함께 헤어 컨디셔닝 이점을 제공한다는 것을 밝혀내었다. 조성물은 이로 제한되지 않으나 샴푸, 컨디셔너(conditioner), 헤어 스프레이, 토닉, 로션, 젤 및 무스를 포함하는 통상적인 형태일 수 있다. 이들 조성물은 모발을 뻣뻣하게 하거나, 끈적이게 하거나/들러붙게 하지 않고 건조 모발 특성(예: 빗질 용이성)에 부정적 영향을 주지 않는다. 또한, 본 발명의 조성물을 도포한 모발을 조성물을 다시 도포하지 않고서도 여러번 다시 스타일링할 수 있다.

모발 보호 조성물에 통상 사용되어 스타일을 유지시키는 물질(예: 수지 및 검)은 일반적으로 건조 모발 특성(예: 빗질)을 손상시키고 모발을 끈적거리게 하고/하거나 뻣뻣하게 하므로 본 발명의 결과는 놀라운 것이다. 또한, 헤어 컨디셔닝에 통상 사용되는 실리콘 물질은 스타일 유지를 방해하는 경향이 있다.

실록산[참조: 1965년 9월 28일에 옵플리거(Oppliger) 에게 허여된 미합중국 특허 제3,208,911호] 및 실록산-함유 중합체는 헤어 컨디셔닝 조성물에 사용된다. 1986년 7월 22일에 프리드(Fridd) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,601,902호에는 규소에 4급 암모늄 치환된 그룹이 결합된 플리디오가노실록산 및 아미노-치환된 탄화수소 그룹인 치환체가 규소에 결합된 플리디오가노실록산을 포함하는 헤어 컨디셔닝 또는 샴푸/컨디셔너 조성물이 기술되어 있다. 1987년 3월 31일에 콜메이어(Kollmeier) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,654,161호에는 베타인 치환체를 함유하는 오가노폴리실록산 그룹이 기술되어 있다. 모발 보호 조성물에 사용되는 경우, 이러한 화합물은 컨디셔닝이 우수하고, 음이온성 성분과 상용성이며, 모발

직접성이고, 피부 자극이 적은 것으로 보고되었다. 1986년 1월 7일에 스타치(Starch)에게 허여된 미합중국 특허 제4,563,347호는 모발에 대한 접착성을 제공하는 치환체를 함유하는 실록산 성분을 포함하는 헤어 컨디셔닝 조성물에 관한 것이다.

1981년 10월 9일에 공개된 라이온 코포레이션(Lion Corporation)의 일본국 공개특허공보 제56-129,300호는 오가노폴리실록산 옥시알킬렌 공중합체와 아크릴계 수지를 포함하는 샴푸 컨디셔너 조성물에 관한 것이다. 1984년 10월 30일에 히로타(Hirota) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,479,893호에는 포스페이트 에스테르 계면활성제와 실리콘 유도체(예: 폴리에테르- 또는 알콜- 개질된 실록산)를 함유하는 샴푸 컨디셔너 조성물이 기술되어 있다. 또한, 폴리에테르-개질된 폴리실록산은 1976년 5월 18일에 코르키스(Korkis)에게 허여된 미하중국 특허 제3,957,970호에 샴푸에 사용된다고 기술되어 있다. 1980년 1월 22일에 모리노(Morlino)에게 허여된 미합중국 특허 제4,185,087호에는 헤어 컨디셔닝 특성이 보다 우수한 것으로 보고된 트리알킬아미노 하이드록시 유기 규소 화합물의 4급 질소 유도체가 기술되어 있다.

또한, 실록산-유도된 물질은 헤어 스타일링 조성물에 사용된다. 1979년 12월 27일에 공개된 라이온 코포레이션의 일본국 공개특허공보 제56-092,811호에는 양쪽성 아크릴계 수지, 폴리옥시알킬렌-변성된 오가노폴리실록산 및 폴리에틸렌 글리콜을 포함하는 모발 고정 조성물이 기술되어 있다. 1988년 5월 17일에 호만(Homan) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,744,978호에는 카복시 작용성 폴리디메틸실록산과 아민 또는 암모늄 그룹을 함유하는 양이온성 유기 중합체와의 혼합물을 포함하는 헤어 스타일링 조성물(예: 헤어 스프레이)이 기술되어 있다.

폴리디오가노실록산과 양이온성 유기 중합체를 포함하는 헤어스타일링 조성물은 1988년 3월 29일에 지(Gee) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,733,677호, 1988년 2월 16일에 콘월(Cornwall) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,724,851호에 기술되어 있다. 마지막으로, 1984년 9월 5일에 공개된 캔드렐(Cantrell) 등의 유럽 공개특허공보 제117,360호에는 질소-수소 결합을 하나 이상 갖는 실록산 중합체, 계면활성제 및 컨디셔너 및 헤어 스타일링 보조제로서 작용하는 용해된 티타네이트, 지르코네이트 또는 게르마네이트를 함유하는 조성물이 기술되어 있다.

또한, 실록산-함유 중합체는 모발 보호 이외에 사용된다.

1979년 1월 23일에 뮬러(Mueller) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,136,250호는 산소 투과성 및 조직막 상용성을 필요로 하는 경우, 생물학적으로 사용되는 중합체성 물질에 관한 것이다.

또한, 이는 생물학적으로 활성인 물질에 대한 캐리어로서 사용될 수 있다. 이러한 물질은 저분자량의 말단 올레핀계 실록산 마크로머와 수용성 모노올레핀계 단량체를 함유하는 중합체를 포함하는 친수성 수불용성 겔이다. 1987년 9월 15일에 마주렉(Mazurek)에게 허여된 미합중국 특허 제4,693,935호에는 폴리실록산 잔기가 그래프트된 비닐 중합체성 주쇄를 포함하는 공중합체를 포함하는 감압성 접착제 조성물에 관한 것이다. 1988년 3월 1일에 클레멘스(Clemens) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,728,571호는 폴리실록산-그래프트된 공중합체 및 이러한 공중합체와 다른 중합체성 물질과의 혼합물을 포함하는 접착제 박리 피복 조성물에 관한 것이다. 이러한 세 특허 중의 어느 것도 모발 보호 조성물에서 실록산-함유 중합체의 사용을 제안하지 않았다.

본 발명의 목적은 유효한 헤어 컨디셔닝 및 스타일 유지 특성을 제공하는 모발 보호 조성물을 제형화하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 단일 조성물로부터 컨디셔닝 및 스타일 유지 특성을 제공하는 모발 보호 조성물을 제형화하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 모발을 뻣뻣하게 하거나, 끈적이게 하거나/들러붙게 하지 않으면서 우수한 스타일 유지 특성을 제공하는 모발 보호 조성물을 제형화하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 모발을 스타일링 및 컨디셔닝하는 개선된 방법을 제공하는 것이다.

이러한 목적 및 다른 목적은 다음의 상세한 기술로부터 용이하게 성취될 것이다.

달리 지시하지 않는 한, 본원의 모든 % 및 비는 중량에 의한다.

본 발명은

(a) 분자량이 약 10,000 내지 약 1,000,000이고, 1기 실록산 중합체성 잔기가 그래프트된 비닐 중합체성 주쇄를 포함하며, C 단량체, 및 A 단량체, B 단량체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 성분을 포함하는 공중합체

[여기서, A는 유리 라디칼적으로 중합가능한 하나 이상의 비닐 단량체이고, 사용되는 경우, A 단량체의 양은 공중합체 중의 모든 단량체 총량의 약 98중량% 이하이며; B는 A와 공중합 가능한 하나 이상의 보강 단량체이고, 사용되는 경우, B 단량체의 양은 공중합체 중의 모든 단량체 총량의 약 98중량% 이하이며, B 단량체는 바람직하게는 Tg 또는 Tmol 약 -20℃ 이상인 극성 단량체 및 마크로머로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, C는 분자량이 약 1,000 내지 약 50,000인 일반식 $X(Y)_nSi(R)_{3-m}(Z)_m$의 중합체성 단량체(

여기서, X는 A 및 B 단량체와 공중합가능한 비닐 그룹이며, Y는 2가 결합 그룹이고, R은 수소, 저급 알킬, 아릴 또는 알콕시이며, Z는 수평균 분자량이 약 500 이상인 1가 실록산 중합체성 잔기이고 공중합 조건하에 사실상 비반응성이며 공중합 후, 비닐 중합체성 주쇄로부터의 펜던트이고, n은 0 또는 1이며, m은 1 내지 3의 정수이다)이고, C는 공중합체의 약 0.01% 내지 약 50%를 구성한다] 약 0.1% 내지 약 10.0% 및

(b) 모발에 도포하기에 적합한 캐리어 약 0.5% 내지 약 99.5%를 포함하는 모발 보호 조성물에 관한 것이다.

다른 양태에 있어서, 본 발명의 모발 보호 조성물은 특정하게 - 정의되는 실리콘과 비-실리콘 접착제 중합체의 상 분리 공중합체, 바람직하게는

(a) Tg가 바람직하게는 약 -20℃ 이상이고 중량 평균 분자량이 약 1,000 내지 약 50,000인 폴리디메틸실록산 마크로머가 그래프dm된 비닐 중합체성 주쇄를 갖는 실리콘-함유 공중합체 약 0.1% 내지 약 10.0% 및

(b) 모발에 도포하기에 적합한 캐리어 약 0.5% 내지 약 99.5%를 포함하고, 여기서, 공중합체 및 캐리어는, 건조되는 경우, 공중합체 상이 폴리디메틸실록산 마크로머를 포함하는 불연속 상과 주쇄를 포함하는 연속 상으로 분리되도록 선택한다.

본 발명의 필수 성분 및 임의 성분을 하기에 기술한다.

[실리콘-함유 공중합체]

본 발명의 조성물은 특정하게 정의되는 실리콘-함유 공중합체를 약 0.1% 내지 약 10.0%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 8.0% 함유한다. 이는 본 발명의 독특한 헤어 컨디셔닝 및 모발 고정 특성을 제공하는 중합체이다. 중합체의 중량 평균 분자량은 약 10,000 내지 약 1,000,000, 바람직하게는 약 30,000 내지 약 300,000이고, Tg는 바람직하게는 약 -20℃ 이상이다.

주어진 중합체에서 전이가 일어나는 경우, 본원에서 사용되는 약어 Tg는 비-실리콘 주쇄의 유리 전이 온도를 의미하고, 약어 Tm은 비-실리콘 주쇄의 결정상 융점을 의미한다.

이의 가장 광범위한 의미에 있어서, 본 발명의 모발 보호 조성물에 유용한 중합체는 모든 적합하게 정의되는 실리콘과 비-실리콘 접착제 중합체의 공중합체를 포함한다. 이러한 공중합체를 유효하도록 하기 위해 하기 네가지 기준을 만족시켜야 한다:

(1) 건조되는 경우, 공중합체 상이 실리콘 부분을 포함하는 불연속 상과 비-실리콘 부분을 포함하는 연속 상으로 분리된다;

(2) 실리콘 부분이 비-실리콘 부분에 공유결합된다;

(3) 실리콘 부분의 분자량이 약 1,000 내지 약 50,000 이다;

(4) 비-실리콘 부분은 전체 공중합체가 모발 보호 조성물 비히클에 가용성이거나 분산성이게 하여 공중합체를 모발에 침착시킨다.

위에서 기술한 그래프트 공중합체 이외의 유용한 공중합체는 하나 이상의 폴리디메틸 실록산 블록을 약 50% 이하, 바람직하게는 약 10% 내지 약 20% 및 하나 이상의 비-실리콘 블록, 바람직하게는 아크릴레이트 또는 비닐을 함유하는 블록 공중합체를 포함한다.

가장 바람직한 중합체는 Tg 또는 Tm이 약 -20℃이상 이고, 중량 평균 분자량이 약 1,000 내지 약 50,000, 바람직하게는 약 5,000 내지 약 40,000, 가장 바람직하게는 약 20,000인 폴리디메틸실록산 마크로머가 그래프트된 비닐 중합체성 주쇄를 포함한다. 중합체를 모발 보호 조성물로 제형화하고 건조시키는 경우, 중합체는 중합체 상이 폴리디메틸실록산 마크로머를 포함하는 불연속 상과 주쇄를 포함하는 연속 상으로 분리되는 것이다. 이러한 상 분리 특성은 모발에서의 중합체의 특정한 배향을 제공하므로, 바람직한 헤어 컨디셔닝 및 고정 이점을 제공한다. 본 발명의 조성물의 상 분리 특성은 다음과 같이 측정할 수 있다 :

중합체를 우수한 용매(즉, 주쇄 및 실리콘을 둘 다 용해시키는 용매)로부터 고체 필름으로 주조한다. 이러한 필름을 분할하여 투과 전자 현미경 검사로 시험한다. 미세상 분리는 연속 상내의 포함을 관찰하여 증명된다. 연속 상내의 포함은 실리콘 쇄의 크기를 맞추기에 적당한 크기(전형적으로 수백 ㎚ 이하) 및 존재하는 실리콘의 양에 맞는 적당한 밀도를 가져야 한다. 이러한 거동은 이러한 구조의 중합체에 대하여 본원에서 참조문헌으로 인용하는 문헌에 잘 보고되어 있다[참조: S. D. Smith, Ph. D. Thesis, University of Virginia, 1987].

상 분리 특성을 측정하는 두번째 방법은 벌크 중합체내의 농도에 대한 중합체 필름의 표면에서의 실리콘의 농도의 증가를 시험하는 것이다. 실리콘은 저에너지 대기 계면을 선호하므로, 바람직하게는 중합체 표면상에서 배향한다. 이는 전체 중합체 중 실리콘의 농도가 낮은(2% 내지 20%) 경우에도 실리콘에 의해 전체적으로 덮힌 표면을 생성한다. 이는 건조된 필름 표면의 ESCA(화학적 분석을 위한 전자 분광법)에 의해 실험적으로 입증된다. 필름 표면을 분석하는 경우, 이러한 분석은 고농도의 실리콘과 상당히 감소된 수준의 주쇄 중합체를 나타낸다. (본원에서 표면은 필름 두께의 처음 수십 Å을 의미한다.) 미지의 빔의 각을 변화시킴으로써 표면의 깊이를 변화시키는 분석을 수행할 수 있다.

유용한 공중합체의 예 및 이의 제조방법은 본원에서 참조문헌으로 인용하는 1987년 9월 15일에 Mazurek에게 허여된 미합중국 특허 제4,693,935호 및 1988년 3월 1일에 Clemens 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,728,571호에 기술되어 있다. 이들 공중합체는 다음과 같이 정의되는, 단량체 A, C 및 임의의 B로 이루어진다. A는 유리라디칼적으로 중합 가능한 하나 이상의 비닐 단량체 또는 단량체들이다. B가 사용되는 경우, B는 A와 공중합 가능한 하나 이상의 보강 단량체이고, Tg 또는 Tm이 약 -20℃ 이상인 극성 단량체 및 마크로머로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. B가 사용되는 경우, B는 공중합체 중의 총 단량체의 약 98% 이하, 바람직하게는 약 80% 이하, 더욱 바람직하게는 약 20% 이하일 수 있다. 단량체 C는 공

중합체 중의 총 단량체의 약 0.01% 내지 약 50.0%를 구성한다.

A (소수성) 단량체의 전형적인 예는 평균 탄소수가 약 4 내지 12인 탄소수 약 1 내지 18의 알콜(예: 메탄올, 에탄올, 메톡시 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1-펜탄올 , 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3급-부탄올(2-메틸-2-프로판올), 사이클로헥산올, 네오데칸올, 2-에틸-1-부탄올, 3-헵탄올, 벤질 알콜, 2-옥탄올, 6-메틸-1-헵탄올, 2-에틸-1-헥산올, 3,5-디메틸-1-헥산올, 3,5,5-트리메틸-1-헥산올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 1-헥사데칸올, 1-옥테데탄올 등, 1-헥사데칸올, 1-옥타데칸올 등)의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르; 스티렌; 폴리스티렌 마크로머; 비닐 아세테이트; 비닐 클로라이드; 비닐리덴 클로라이드; 비닐 프로피오네이트; α-메틸스티렌; 3급-부틸스티렌; 부타디엔; 사이클로헥사디엔; 에틸렌; 프로필렌;비닐 톨루엔 및 이들 혼합물이다. 바람직한 A 단량체는 n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 3급-부틸 아크릴레이트, 3급-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

B 단량체(친수성)의 전형적인 예는 아크릴산, 메타크릴산, N,N-디메틸아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 메탈크릴레이트; 4급화 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 메타크릴아미드, N-3급-부틸 아크릴아미드, 말레산, 말레산 무수물 및 이의 반 에스테르, 크로톤산, 이타콘산, 아크릴아미드, 아크릴레이트 알콜, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드, 비닐 피롤리돈, 비닐 에테르(예:메틸 비닐 에테르), 말레이미드, 비닐 피리딘, 비닐 이미다졸, 다른 극성 비닐 헤테로사이클릭, 스티렌 설포네이트, 알릴 알콜, 비닐 알콜(중합 후, 비닐 아세테이트를 가수분해시켜 제조), 비닐 카프롤락탐 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 B 단량체는 아크릴산, N,N-디메틸아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 4급화 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 비닐 피롤리돈 및 이들의 혼합물을 포함한다.

화학식 1

$$X(Y)_nSi(R)_{3-m}Z_m$$

상기식에서,

X는 A 및 B 단량체와 공중합가능한 비닐 그룹이고, Y는 2가 결합 그룹이며, R은 수소, 저급 알킬, 아릴 또는 알콕시이고, Z는 수평균 분자량이 약 500이상이고 공중합 조건하에 사실상 비반응성이며 상술된 비닐 중합체성 주쇄로부터의 펜던트인 1가 실록산 중합체성 잔기이며, n은 0 또는 1이고, m은 1 내지 3의 정수이다.

C의 중량 평균분자량은 약 1,000 내지 약 50,000, 바람직하게는 약 5,000 내지 약 40,000, 가장 바람직하게는 약 10,000 내지 약 20,000이다, 바람직하게는, C 단량체는 다음 일반식의 그룹 중에서 선택된다:

화학식 2

$$X-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2)_q-(O)_p-Si(R^4)_{3-m}Z_m$$

(p가 0이고 q가 3인 경우, 특히 바람직한 단량체);

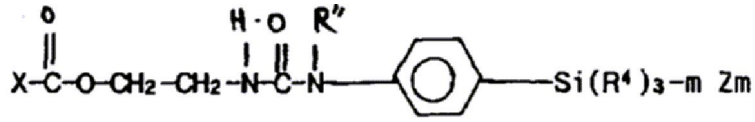
화학식 3

$$X-Si(R^4)_{3-m}Z_m$$

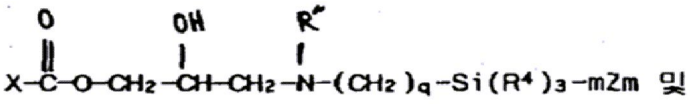
화학식 4

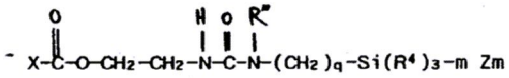
$$X-O-(CH_2)_q-(O)_p-Si(R^4)_{3-m}Z_m$$

화학식 5



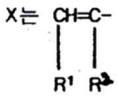
화학식 6



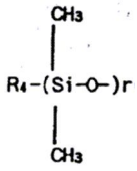


상기식에서,

m은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1이고, p는 0 또는 1이며, R는 알킬 또는 수소이고, q는 2 내지 6의 정수이며, s는 0 내지 2의 정수이고,



(여기서, R^1은 수소 또는 -COOH, 바람직하게는 수소이고, R^2는 수소, 메틸 또는 $-CH_2$ COOH, 바람직하게는 메틸이다)이며,



Z는

(여기서, R^4는 알킬, 알콕시, 알킬아미노, 아릴 또는 하이드록실, 바람직하게는 알킬이고, r은 약 5 내지 약 700의 정수, 바람직하게는 약 250이다)이다.

본 발명의 중합체는 일반적으로 0% 내지 약 98%, 바람직하게는 약 5% 내지 약 98%, 더욱 바람직하게는 약 50% 내지 약 90%의 단량체 A, 약 0% 내지 약 98%, 바람직하게는 약 7.5% 내지 약 80%의 단량체 B, 및 약 0.1% 내지 약 50%, 바람직하게는 약 0.5% 내지 약 40%, 가장 바람직하게는 약 2% 내지 약 25%의 단량체 C를 함유한다. A와 B 단량체의 혼합물을 바람직하게는 중합체의 약 50.0% 내지 약 99.9%, 더욱 바람직하게는 약 60% 내지 약 99%, 가장 바람직하게는 약 75% 내지 약 95%이다. 특정 공중합체의 조성은 이의 제제 특성을 측정하는데 도움을 줄 것이다. 사실상, 특정 A, B 및 C 성분을 적절하게 선별하고 조합함으로써, 특정 비이클 내에서 공중합체는 최적 조건으로 포함될 수 있다. 예를 들면, 수성 제제에 가용성인 중합체는 약 0% 내지 약 70%, 바람직하게는 약 5% 내지 약 70%의 단량체 A, 약 30% 내지 약 98%, 바람직하게는 약 30% 내지 약 80%의 단량체 B, 및 약 1% 내지 약 40%의 단량체 C의 조성을 갖는다. 분산 가능한 중합체는 약 0% 내지 약 70%, 더욱 바람직하게는 약 5% 내지 약 70%의 단량체 A, 약 20% 내지 약 80%, 더욱 바람직하게는 약 20% 내지 약 60%의 단량체 B, 및 약 1% 내지 약 40%의 단량체 C의 바람직한 조성을 갖는다.

본 발명의 하나의 측면에서, 중합체는 약 5% 내지 약 98%의 A 단량체, 약 0.01% 내지 약 50%의 C 단량체, 및 0% 내지 약 98%의 B 단량체를 함유한다. 이들 중합체에서, 이러한 중합체를 공용매를 사용하지 않으면서 사이클로메티콘 용매에 직접 용해시킬 수 있기 때문에, A 단량체를 3급-부틸 아크릴레이트, 3급-부틸 메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물중에서 선택하는 것이 바람직하다. 이는 3급 알콜이 A 단량체로서 적합하지 않다고 제시된 미합중국 특허 제4,693,935호(Mazurek) 및 제4,728,571호(Clemens 등)의 측면에서 놀라운 것이다.

본 발명에 사용하기 위한 특히 바람직한 중합체는 다음을 포함한다(여기서, 중량%는 완성된 중합체에 필

수적인 양이 아닌 중합반응에 가한 반응물의 양을 나타낸다):

아크릴산/n-부틸메타크릴레이트/(폴리디메틸실록산(PDMS)

마크로머-20,000 분자량) (10/70/20 w/w/w) (I)

N,N-디메틸아크릴아미드/이소부틸 메타크릴레이트(PDMS

마크로머-20,000 분자량) (20/60/20 w/w/w) (II)

N,N-디메틸아크릴이미드/이소부틸 메타크릴레이트/2-

에틸헥실 메타크릴레이트/(PDMS 마크로머-10,000 분자량)

(10.5/56/3.5/30 w/w/w/w) (III)

N,N-디메틸아크릴아미드/(PDMS 마크로머-20,000 분자량)

(80/20 w/w) (IV)

3급-부틸아크릴레이트/3급-부틸 메타크릴레이트/(PDMS

마크로머-10,000 분자량) (56/24/20 w/w/w) (V)

3급-부틸아크릴레이트/(PDMS 마크로머-10,000 분자량)

(80/20 w/w) (VI)

3급-부틸아크릴레이트/N,N-디메틸아크릴아미드/(PDMS 마크로머

10,000 분자량) (70/10/20) (VII)

3급-부틸아크릴레이트/아크릴산/(PDMS 단량체-10,000 분자량)

(75/5/20) (VIII)

실리콘-함유 공중합체를 다음과 같이 합성한다.

중합체를 유리 라디칼 중합법으로 합성하고 이의 일반적인 원리는 익히 이해되고 있다[참조: Odian, Principles of Polymerization, 2nd edition, John Wiley Sons, 1981, pp. 179-318]. 바람직한 단량체를 반응이 완료되는 경우, 반응물의 점도가 합당하도록 상당량의 공통 용매와 함께 반응기에 모두 넣는다. 전형적인 단량체 부하량은 약 20% 내지 약 50%이다. 바람직하지 않는 종결제, 특히 산소를 필요한 경우 제거한다. 이를 배기시키거나 아르곤 또는 질소와 같은 불활성 기체로 일소시켜 수행한다. 개시제를 도입하고, 열적 개시제를 사용하는 경우, 개시시키는 데 필요한 온도에서 반응시킨다.

또는, 산화 환원 또는 조사 개시 반응을 필요한 경우 사용할 수 있다. 중합반응을 성취될 높은 수준의 전환에 필요한 만큼 통상적으로는 몇 시간 내지 몇 일 동안 진행시킨다. 용매를 통상적으로는 증발에 의해 또는 비용매를 가하여 중합체를 침전시켜 제거한다. 중합체를 필요할 경우 추가 정제한다.

일례로, 상기한 중합체 Ⅰ, Ⅱ 및 Ⅲ을 다음의 방법으로 합성한다. 합성 화학자의 판단(즉, 탈기법 및 기체의 선택, 개시제 유형의 선택, 전환범위, 반응 부하량 등)에 따라 이러한 방법을 변형시킬 수 있다. 개시제 및 용매의 선택은 상이한 단량체가 상이한 용해성 및 특정 개시제에 대한 상이한 반응성을 갖기 때문에 사용할 특정 단량체의 필요에 의해 종량 결정된다.

중합체 Ⅰ: 아크릴산 10부, n-부틸-메타크릴레이트 70부 및 20K PDMS 마크로머 20부를 플라스크에 넣는다. 상당량의 에틸 아세테이트를 가하여 최종 단량체 농도가 40%가 되게 한다.

개시제인 벤조일 퍼옥사이드를 단량체의 양에 대하여 0.5중량%의 수준으로 가한다. 용기를 배기시키고, 질소로 재충전시킨다.

60℃로 가열하고, 교반하면서 48시간 동안 이 온도를 유지한다. 실온으로 냉각시켜 반응을 종료하고, 반응 혼합물을 테플론-피복 팬에 붓고 진공 오븐에 넣어 에틸 아세테이트를 건조시킨다.

중합체 II: N,N-디메틸아크릴아미드 20부, 이소부틸 메타크릴레이트 60부 및 실리콘 마크로머 20부를 온도 탐침기, 환류 냉각기, 유입 포트 및 아르곤 살포기가 부착된 반응 용기에 넣는다. 상당량의 톨루엔을 가하여 최종 단량체 농도가 20중량%가 되게 한다. 1 내지 2시간 동안 아르곤을 살포한다.

살포하는 동안 수 욕에서 62℃로 가열한다. 개시제인 아조비스이소부티로니트릴을 존재하는 단량체 중량에 대하여 0.25중량%의 수준으로 가한다. 온도를 62℃로 유지시키고, 충분한 속도로 아르곤을 유동시키면서 용액을 혼합한다. 반응을 시각적으로 모니터하여 반응물의 상 분리가 중합 동안 일어나지 않는 것을 확인한다. 특정 탁도가 관찰되는 경우, 충분히 승온시킨 탈기된 톨루엔을 가하여 탁도를 제거한다. 반응을 계속 모니터한다. 4 내지 6시간 후 반응을 종료하고 중합체 I에서와 같이 정제한다.

중합체 III: N,N-디메틸아크릴아미드 10.5부, 이소부틸 메타크릴레이트 56부, 2-에틸헥실메타크릴레이트 3.5부 및 10K PDMS 마크로머 30부를 아르곤 살포기, 온도 탐침기, 환류 냉각기 및 유입 포트가 부착된 반응 용기에 넣는다. 상당량의 톨루엔 또는 이소프로판올을 가하여 최종 단량체 농도가 20중량%가 되게 한다. 교반을 시작하고, 1시간 동안 아르곤을 살포한다.

살포하면서 수 욕에서 60℃로 가열한다. 개시적인 아조비스이소부티로니트릴을 존재하는 단량체 중량에 대하여 0.25중량%(톨루엔이 용매인 경우) 또는 0.125중량%(이소프로판올이 용매인 경우)의 수준으로 가한다. 교반을 계속하고, 서서히 아르곤을 살포한 다음, 반응 온도를 60℃로 유지한다. 6시간 동안 반응시킨다. 반응을 종료하고, 용매를 중합체 II에서와 같이 제거한다.

[캐리어]

또한, 본 발명의 조성물은 캐리어, 또는 이러한 캐리어의 혼합물을 포함하고 이는 모발에 도포하기에 적당하다. 캐리어는 조성물중 약 0.5% 내지 약 99.5%, 바람직하게는 약 5.0% 내지 약 99.5%, 가장 바람직하게는 약 10.0% 내지 약 90.0%로 존재한다. 본원에서 사용한 바와 같이 모발에 도포하기에 적합한이란 구절은 캐리어가 모발의 미관을 손상시키 않고 부정적으로 영향을 기치지 않고 피부를 자극시키지 않는다는 것을 의미한다. 제형화된 생성물이 사용 후 모발에 남거나 (예: 헤어 스프레이, 무스, 토닉), 세정제거(예: 삼푸, 컨디셔너)되든 간에 적절한 용매의 선택은 또한 사용할 특정 공중합체에 좌우될 것이다.

본원에서 사용한 캐리어는 용매뿐만 아니라 다른 캐리어 또는 모발 보호 조성물에 통상적으로 사용되는 비히클 성분을 포함한다. 선택된 용매는 사용할 특정 실리콘 공중합체를 용해시키거나 분산시킬 수 있어야 한다. 공중합체에서 B 단량체의 특성 및 비율은 주로 이의 극성 및 용해성을 결정한다.

실리콘 공중합체는 적절한 단량체의 배합에 의해 광범위한 용매로 제형하기 위해 고안될 수 있다. 본 발명에서 사용하는 적합한 용매는 물, 저급 알콜(예: 에탄올, 이소프로판올), 하이드로알콜계 혼합물, 탄화수소(예: 이소부탄, 헥산, 데센, 아세톤), 할로겐화 탄화수소(예: 프레온), 리날로올, 탄화수소 에스테르(예: 에틸 아세테이트, 디부틸 프탈레이트), 휘발성 실리콘 유도체, 특히 실록산(예: 페닐 펜타메틸 디실록산, 메톡시프로필 헵타메틸 사이클로테트라실록산, 클로로프로필 펜타메틸 디실록산, 하이드록시프로필 펜타메틸 디실록산, 옥타메틸 사이클로테트라실록산, 데카메틸 사이클로펜타실록산) 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.

바람직한 용매는 물, 에탄올, 휘발성 실리콘 유도체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 혼합물에 사용되는 용매는 서로 혼화성이거나 불혼화성일 수 있다.

모발 보호 조성물이 컨디셔너 조성물인 경우, 캐리어는 젤 비히클 물질을 포함할 수 있다. 이러한 젤 비히클은 두 가지 필수 성분을 함유한다. 지질 비히클 물질 및 양이온성 계면활성제 비히클 물질, 양이온성 계면활성계 물질은 하기에 상세히 기술되어 있다. 젤 형태의 비히클은 일반적으로 본원에서 참조문헌으로 인용하는 문헌[참조: Barry, The Self Bodying Action of the Mixed Emulsifier Sodium Dodecyl Sulfate/Cetyl Alcohol, 28 J. of Colloid and Interface Science 82-91 (1968); Barry, et al., The Self-Bodying Action of Alkyltrimethylammonium Bromides/Cetostearyl Alcohol Mixed Emulsifiers; Influence of Quaternary Chain Length, 35 689-708 (1971); and Barry, et al., Rheology of Systems Containing Cetomacrogol 1000 - Cetostearyl Alcohol, I, Self Bodying Action, 38 (1972)]에 기술되어 있다.

비히클은 사실상 수불용성인 하나 이상의 지질 비히클을 혼입할 수 있고 소수성 및 친수성 잔기를 함유할 수 있다. 지질 비히클 물질은 탄소 쇄의 탄소수가 약 12 내지 약 22, 바람직하게는 약 16 내지 약 18인 천연적으로 또는 합성하여 유도한 산, 산 유도체, 알콜, 에스테르, 에테르, 케톤 및 아미드를 포함한다. 지방 알콜 및 지방 에스테르가 바람직하다. 지방 알콜이 특히 바람직하다.

본원에서 유용한 지질 비히클 물질은 본원에서 참조 문헌으로 인용하는 문헌[참조: Bailey's Industrial Oil and Fat products, (3rd editon, D, Swern, ed., 1979)]에 기술되어 있다. 본원에서 유용한 물질로 포함되는 지방 알콜은 모두 본원에서 참조문헌으로 인용하는 하기 문헌에 기술되어 있다.

[참조: 미합중국 특허 제3,155,591호, Hilfer, 1964. 11. 3. 허여; 미합중국 특허 제4,165,369호, Watanabe, et al., 1979. 8. 21. 허여; 미합중국 특허 제4,269,824호, Villamarin, et al., 1981. 5. 26. 허여; 영국 특허 명세서 제1,532,585호, 1978. 11. 15. 공개 및 Fukushima, et al., The Effect of Cetostearyl Alcohol in Cosmetic Emulsions, 98 Cosmetics Toiletries 89-112 (1983)]. 본원에서 유용한 물질로 포함되는 지방 에스테르는 본원에서 참조문헌으로 인용하는 문헌[참조: 미합중국 특허 제3,341,465호, Kaufman, et al., 1976. 9.12. 허여]에 기술되어 있다. 본 발명의 조성물에 포함되는 경우, 지질 비히클 물질은 조성물 중 약 0.1% 내지 약 10.0%로 존재한다. 양이온성 계면활성제 비히클 물질은 조성물 중 약 0.05% 내지 약 5.0% 로 존재한다.

본원에서 사용하기에 바람직한 에스테르는 세틸 팔미테이트 및 글리세릴모노스테아레이트를 포함한다. 세틸 알콜 및 스테아릴 알콜은 바람직한 알콜이다. 특히 바람직한 지질 비히클 물질은 세틸 알콜 약 55% 내지 약 65% (혼합물의 중량에 의함)를 함유하는 세틸 알콜과 스테아릴 알콜과의 혼합물로 구성된다.

본 발명의 조성물에 사용하기에 바람직한 비히클은 소수성적으로 개질된 하이드록시에틸 셀루로즈 물질과 농조화제(예:로커스트 빈 검), 특히 계면활성제, 4급 암모늄 화합물(예:디탈로우디메틸 암모늄 클로라이드) 및/또는 킬레이트제(예:EDTA)와의 혼합물을 포함한다. 이러한 비히클은 본원에서 참조문헌으로 인용하는 동시 출원된 다음의 3개의 특허원에 상세히 기술되어 있다[참조: Vehicle Systems for Use in Hair Care Compositions, Bolich, Norton and Russell, docket numbers 4000, 40001 and 40002].

본 발명에서 사용하기에 적합한 다른 캐리어는 예를 들면, 토닉, 무스, 젤 및 헤어 스프레이의 형태로 사용되는 것들이다. 토닉, 젤 및 비-에어로졸 헤어 스프레이는 물 또는 알콜과 같은 용매를 사용하는 반면, 무스 및 에어로졸 헤어스프레이는 이외에 트리클로로플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 디메틸에테르, 프로판, n-부탄 또는 이소부탄과 같은 분사제를 사용한다. 저점도의 토닉 또는 헤어 스프레이 제품은 또한 실리콘 공중합체를 용액에 균질하게 분산하기 위해 유화제를 필요로 할 수 있다. 적합한 유화제의 예는 비이온성, 양이온성, 음이온성 계면활성제 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

이러한 유화제가 사용되는 경우, 조성물 중 약 0.25% 내지 약 7.5%의 수준으로 존재한다. 분사제의 수준을 목적하는 대로 조절할 수 있지만, 일반적으로는 무스 조성물 중 약 3% 내지 약 30%이고 에어로졸 헤어 스프레이 조성물중 약 15% 내지 약 50%이다.

[임의 성분]

본 발명의 모발 보호 조성물을 무스, 젤, 로션, 토닉, 스프레이, 샴푸 및 컨디셔너를 포함하는 다양한 제품 형태로 제형화할 수 있다. 이러한 제품을 제형화하는 데 필요한 추가의 성분은 제품의 형태에 따라 다양하고 통상적으로는 모발 보호 제품분야의 숙련가에 의해 선택될 수 있다. 이러한 추가의 성분의 예를 하기에 기술한다.

[계면활성제]

계면활성제는 본 발명의 조성물, 특히 샴푸 및 컨디셔너 조성물중 바람직한 임의 성분이다. 존재하는 경우, 계면활성제는 조성물 중 약 0.05% 내지 약 50%로 구성된다. 샴푸의 경우, 바람직하게는 조성물 중 약 10% 내지 약 30%, 가장 바람직하게는 약 12% 내지 약 25%의 수준으로 존재한다. 컨디셔너의 경우, 계면활성제의 바람직한 수준은 약 0.2% 내지 약 3%이다. 본 발명의 조성물에 유용한 계면활성제는 음이온성, 비이온성, 양이온성, 쯔비터이온성 및 양쪽성 계면활성제를 포함한다.

본원에서 유용한 합성 음이온성 계면활성제는 특히 샴푸 조성물의 경우 알킬 및 알킬 에테르 설페이트를 포함한다.

이러한 물질은 각각 일반식 $ROSO_3M$ 및 $RO(C_2H_4O)xSO_3M$의 화합물(여기서, R은 탄소수 약 10 내지 약 20의 알킬 또는 알케닐이고, x는 1 내지 10이며, M은 수용성 양이온, 예를 들면, 암모늄, 나트륨, 칼륨 및 트리에탄올아민이다)이다.

본 발명에서 유용한 알킬 에테르 설페이트는 탄소수 약 10 내지 약 20의 에틸렌 옥사이드와 1가 알콜과의 축합 생성물이다. 바람직하게는, R은 알킬 및 알킬 에테르 설페이트 모두에서 탄소수가 약 12 내지 약 18이다. 알콜을 지방(예: 코코넛 유 또는 수지)으로부터 유도되거나, 합성할 수 있다.

라우릴-알콜 및 코코넛 유로부터 유도된 직쇄 알콜이 본원에서 바람직하다. 이러한 알콜을 알콜 1㏖당 에틸렌 옥사이드 약 1 내지 약 10㏖, 특히 약 3㏖과 반응시키고, 알콜 1㏖당 에틸렌 옥사이드를 평균 3㏖ 갖는 분자종의 생성 혼합물을 설페이트화시킨 다음, 중화시킨다.

본 발명에서 사용할 수 있은 알킬 에테르 설페이트의 특정 예는 나트륨 코코넛 알킬 트리에틸렌 글리콜 에테르 설페이트; 나트륨 탈로우 알킬 트리에틸렌 글리콜 에테르 설페이트 및 나트륨 탈로우 알킬 헥사옥시에틸렌 설페이트이다.

매우 바람직한 알킬 에테르 설페이트는 개개의 화합물의 혼합물을 함유하고, 여기서, 혼합물은 알킬 쇄의 평균 탄소수가 약 12 내지 약 16이고, 에틸렌 옥사이드의 평균 에톡시화도가 약 1 내지 4㏖이다. 또한, 이러한 혼합물은 C_{12-13} 화합물 약 0 내지 약 20중량%; $C_{14-15-16}$ 화합물 약 60 내지 약 100중량%, $C_{17-18-19}$ 화합물 약 0 내지 약 20중량%; 에톡시화도가 0인 화합물 약 3 내지 약 30중량%; 에톡시화도가 약 1 내지 약 4인 화합물 약 45 내지 약 90중량%; 에톡시화도가 약 4 내지 약 8인 화합물 약 10 내지 약 25중량% 및 에톡시화도가 약 8을 초과하는 화합물 약 0.1 내지 약 15중량%를 포함한다.

음이온성 계면활성제의 또 다른 적합한 부류는 일반식 $R_1...SO_3...M$의 유기, 황산 반응 생성물의 수용성 염(여기서, R_1은 탄소수 약 8 내지 약 24, 바람직하게는 약 12 내지 약 18의 직쇄 또는 측쇄 포화 지방족 탄화수소 라디칼로 이루어진 그룹중에서 선택되고; M은 양이온이다)이다. 중요한 예는 이소-, 네오-, 이네소- 및 n-파라핀을 포함하는 탄소수 약 8 내지 약 24, 바람직하게는 약 12 내지 약 18의 메탄 계열의 탄화수소 및 표백 및 가수분해를 포함하는 공지된 설폰화 방법에 따라 수득한 설폰화제(예: SO_3, H_2SO_4, 올레움)와의 유기황산 반응 생성물의 염이다. 알칼리 금속 및 암모늄 설폰화 C_{12-18} n-파라핀이 바람직하다.

본 발명의 음이온성 합성 계면활성제의 추가의 예는 이세티온산으로 에스테르화되고 수산화나트륨으로 중화시킨 지방산의 반응 생성물(여기서, 지방산은 코코넛 유로부터 유도된다); 지방산이 코코넛 유로부터 유도되는 메틸 타우 라이드의 지방산 아미드의 나트륨 또는 칼륨 염이다. 다양한 다른 음이온성 합성 계면활성제는 미합중국 특허 제2,486,921호; 제2,486,922호 및 제2,396,278호에 기술되어 있다.

다른 음이온성 합성 계면활성제는 숙신아메이트와 같은 부류를 포함한다. 이러한 부류는 이나트륨 N-옥타데실설포숙신아메이트; 사나트륨 N-(1,2-디카복시에틸)-N-옥타데실설포숙신아메이트; 나트륨 설포숙신산의 디아밀 에스테르; 나트륨 설포숙신산의 디헥실 에스테르; 나트륨 설포숙신산의 디옥틸 에스테르와

같은 계면활성제를 포함한다.

본원에서 유용한 다른 적합한 음이온성 계면활성제는 탄소수 약 12 내지 약 24의 올레핀 설포네이트이다. 올레핀 설포네이트이란 용어는 α-올레핀을 착화되지 않은 삼산화황으로 설폰화시키고, 이어서 반응 중 생성된 특정 설톤을 가수 분해하여 상응하는 하이드록시-알칸설포네이트를 수득하는 조건하에 산 반응 혼합물을 중화시켜 제조할 수 있는 화합물을 의미한다. 삼산화황은 액체 또는 기체일 수 있고 통상적이지만 필연적이지 않게는 액체 형태로 사용되는 경우, 불활성 희석제, 예를 들면, 액체 SO_2, 염소화 탄화수소 등 또는 기체 형태로 사용되는 경우, 공기, 질소, 기체 SO_2 등으로 희석한다.

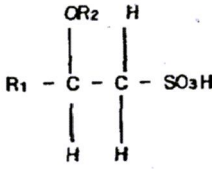
올레핀 설포네이트를 유도하는 α-올레핀 형태는 탄소수 약 12 내지 약 24, 바람직하게는 약 14 내지 약 16의 모노올레핀이다. 바람직하게는, 이들은 직쇄 올레핀이다. 적합한 1-올레핀의 예는 1-도데센; 1-테트라데센; 1-헥사데센; 1-옥타데센; 1-에이코센 및 1-테트라코센이다.

사실적인 알켄 설포네이트 및 하이드록시-알칸설포네이드의 비율 이외에, 올레핀 설포네이트는 반응조건, 반응물의 비율, 출발 올레핀의 특성 및 설폰화 공정 동안 올레핀 공급원료 및 부반응 중의 불순물에 좌우되는 알켄 디설포네이트와 같은 소량의 다른 물질을 함유할 수 있다.

이러한 형태의 특정 α-올레핀 설포네이트 혼합물은 본원에서 참조문헌으로 인용하는 문헌[참조: 미합중국 특허 제3,332,880호, Pflaumer and Kessler, 1967. 7. 25. 허여]에 보다 자세히 기술되어 있다.

다른 부류의 음이온성 유기 계면활성제는 β-알킬-옥시 알칸 설포네이트이다. 이러한 화합물은 하기 일반식을 갖는다:

화학식 7



상기식에서,

R_1은 탄소수 약 6 내지 약 20의 직쇄 알킬 그룹이고, R_2는 탄소수 약 1 내지 약 3, 바람직하게는 1의 저급 알킬 그룹이며, M은 상기한 바와 같은 수용성 양이온이다.

본원에서 유용한 저경도 (칼슘 이온) 선택성을 갖는 β-알킬옥시-알칸-1-설포네이트 또는 2-알킬옥시-알칸-1-설포네이트의 특정 예는 다음을 포함한다: 칼륨-β-메톡시데칸설포네이트, 나트륨 2-메톡시-트리데칸설포네이트, 칼륨 2-에톡시테트라데실설포네이트, 나트륨 2-이소프로폭시헥사데실설포네이트, 리튬 2-3급-부톡시테트라데실-설포네이트, 나트륨 β-메톡시옥타데실설포네이트 및 암모늄 β-n-프로폭시도데실 설포네이트.

많은 추가의 비누가 아닌 합성 음이온성 계면활성제는 문헌[참조: McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, 1984 Annual, published by Allured Publishing Corporation]에 기술되어 있고, 이는 본원에서 참조문헌으로 인용한다.

또한, 문헌[참조:1975년 12월 30일에 라울린(Laughlin) 등에게 허여된 미합중국 특허 제3,929,678호]은 많은 다른 음이온성 계면활성제뿐만 아니라 다른 계면활성제 형태를 기술하며, 이는 본원에서 참조문헌으로 인용된다.

바람직하게는 음이온성, 양쪽성 또는 쯔비터 이온성 계면활성제와 함께 사용되는 비이온성 계면활성제는 알킬렌 옥사이드 그룹(특성중 친수성)을 지방족 또는 알킬 방향족일 수 있는 유기 소수성 화합물로 축합하여 제조된 화합물로서 광범위하게 정의할 수 있다. 바람직한 부류의 비이온성 계면활성제의 예는 하기와 같다.

1. 알킬 페놀의 폴리에틸렌 옥사이드 축합물, 즉 구조중 탄소수가 약 6 내지 약 12인 직쇄 또는 측쇄의 알킬그룹을 갖는 알킬 페놀과 알킬 페놀 1㏖당 에틸렌 옥사이드를 약 10 내지 약 60㏖의 양으로 포함하는 에틸렌 옥사이드와의 축합생성물. 이러한 화합물에서 알킬 치환체는, 예를 들면 중합된 프로필렌, 디이소부틸렌, 옥탄 또는 노난으로부터 유도될 수 있다.

2. 에틸렌 옥사이드와 바람직한 소수성 및 친수성 요소간의 균형에 따라 조성물에서 변할 수 있는 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 디아민 생성물의 반응으로부터 초래되는 생성물과의 축합 유도체. 예를 들면, 에틸렌 옥사이드 그룹과 에틸렌 디아민 및 과량의 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물로 구성된 분자량이 약 2,500 내지 약 3,000인 소수성 염기와의 반응으로부터 초래되는, 폴리옥시에틸렌 약 40 내지 약 80중량%를 함유하는 분자량이 약 5,000 내지 약 11,000의 화합물이 만족스럽다.

3. 구조중 탄소수가 약 8 내지 약 18인 직쇄 또는 측쇄의 지방족 알콜과 에틸렌 옥사이드와의 축합 생성물. 즉, 탄소수 약 10 내지 약 14의 코코넛 알콜 분획 1㏖당 에틸렌 옥사이드를 약 10 내지 약 30㏖의 양으로 포함하는 코코넛 알콜에틸렌-옥사이드의 축합물.

4. 하기 일반식에 상응하는 장쇄 3급 아민 옥사이드: $R_1R_2R_3N- - - \rightarrow O$

상기식에서,

R_1은 탄소수가 약 8 내지 약 18이고, 에틸렌 옥사이드 잔기가 0 내지 약 10개이고 글리세린 잔기가 0 내지 약 1인 알킬, 알케닐 또는 모노하이드록시 알킬 라디칼을 포함하고, R_2 및 R_3는 탄소수가 약 1 내지 약 3이고 하이드록시 그룹이 0 내지 약 1개인 메틸, 에틸, 프로필, 하이드록시 에틸 또는 하이드록시프로필 라디칼을 포함한다.

일반식에서 화살표는 반극성 결합의 통상적인 표시이다. 본

발명에서 사용하기에 적합한 아민 옥사이드의 예는 디메틸-

도데실아민 옥사이드, 올레일디(2-하이드록시에틸)아민

옥사이드, 디메틸옥틸아민 옥사이드, 디메틸-데실아민 옥사이드,

디메틸-테트라데실아민 옥사이드, 3,6,9-트리옥사헵타데실

디에틸아민 옥사이드, 디(2-하이드록시에틸)-테트라데실아민

옥사이드, 2-도데콕시에틸-디메틸아민 옥사이드, 3-도데콕시-

2-하이드록시프로필디(3-하이드록시-프로필)아민 옥사이드,

디메틸헥사데실아민 옥사이드이다.

$R_1R_2R_3N- - - \rightarrow O$

5. 하기 일반식에 상응하는 장쇄 3급 포스핀 옥사이드:

상기식에서,

R은 쇄의 탄소수가 약 8 내지 약 18이고, 에틸렌 옥사이드 잔기가 0 내지 약 10개이고 글리세릴 잔기가 0 내지 약 1인 알킬, 알케닐 또는 모노하이드록시알킬 라디칼을 포함하고, R' 및 R''는 각각 탄소수 약 1 내지 약 3의 알킬 또는 모노하이드록시알킬 그룹이다.

일반식에서 화살표는 반극성 결합의 통상적인 표시이다. 적합한

포스핀 옥사이드의 예는 다음과 같다: 도데실디메틸포스핀

옥사이드, 테트라데실디메틸포스핀 옥사이드, 테트라데실메틸

에틸포스핀 옥사이드, 3,6,9-트리옥사옥타데실디메틸-포스핀 옥사

이드, 세틸디메틸포스핀 옥사이드, 3-도데콕시-2-하이드록시프로필디

(2-하이드록시에틸)포스핀옥사이드, 스테아릴디메틸포스핀 옥사

이드, 세틸에틸프로필포스핀 옥사이드, 올레일디에틸포스핀

옥사이드, 도데실디에틸포스핀 옥사이드, 테트라데실디에틸프스핀

옥사이드, 도데실디프로필포스핀 옥사이드, 도데실디(하이드록시

메틸)포스핀 옥사이드, 도데실디(2-하이드록시에틸)포스핀 옥사

이드, 테트라데실메틸-2-하이드록시프로필포스핀 옥사이드,

올레이디메틸포스핀 옥사이드, 2-하이드록시도데실디메틸포스핀

옥사이드.

6. 탄소수 약 1 내지 약 3의 단쇄 알킬 또는 하이드록시 알킬 라디칼(통상 메틸) 및 탄소수가 약 8 내지 약 20이고, 에틸렌 옥사이드 잔기가 0 내지 약 10이고 글리세릴 잔기가 0 내지 약 1 인 알킬, 알케닐, 하이드록시알킬, 또는 케토 알킬 라디칼을 포함하는 소수성 장쇄를 갖는 장쇄 디알킬 설폭사이드. 이의

예는 다음을 포함한다: 옥타데실 메틸 설폭사이드, 2-케토트리데실 메틸 설폭사이드, 3,6,9-트리옥타데실 2-하디드록시에틸 설폭사이드, 도데실 메틸 설폭사이드, 올레일 3-하디으록시프로필 설폭사이드, 테트라데실 메틸 설폭사이드, 3-메톡시트리데실 메틸 설폭사이드, 3-하이드록시트리데실 메틸 설폭사이드, 3-하이드록시-4-도데콕시부틸 메틸 설폭사이드.

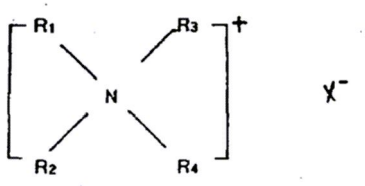
본 발명의 조성물, 특히 컨디셔너 조성물에 유용한 양이온성 계면활성제는 본 발명의 수성 조성물에 용해되는 경우, 양으로 하전되는 아미노 또는 4급 암모늄 친수성 잔기를 포함한다. 본원에서 유용한 양이온성 계면활성제는 하기 본원에서 참조문헌으로 인용하는 문헌에 기술되어 있다.

[참조: M.C. Publishing Co., McCutcheon's, Detergents Emulsifiers, (North American edition 1979); Schwartz, et al., Surface Active Agents, Their Chemistry and Technology, New York: Interscience Pblishers, 1949; 미합중국 특허 제3,155,591호, Hilfer, 1964. 11. 3. 허여; 미합중국 특허 제3,929,678호, Laughlin, et al., 1975. 12. 30. 허여; 미합중국 특허 제3,959,461호, Bailey, et al., 1976. 5. 25. 허여; 미합중국 특허 제4,387,090호, Bolich, Jr., 1983. 6. 7. 허여].

본 발명의 조성물에 포함되는 경우, 양이온성 계면활성제는 약 0.05% 내지 약 5%로 존재한다.

하기 일반식의 4급 암모늄-함유 양이온성 계면활성제 물질이 본원에서 유용하다.

화학식 8

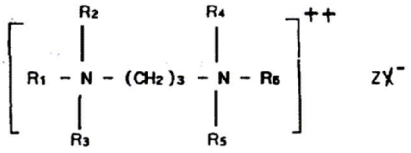


상기식에서,

R_1 내지 R_4는 독립적으로 탄소수 약 1 내지 약 22의 지방족 그룹이거나, 탄소수 약 12 내지 약 22의 방향족, 알콕시, 폴리옥시알킬렌, 알킬아미도, 하이드록시알킬, 아릴 또는 알킬아릴 그룹이고; X는 할로겐, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트 및 알킬 설페이트 라디칼 중에서 선택된 음이온이다. 지방족 그룹은 탄소 및 수소원자 이외에 에테르 결합 및 아미노 그룹과 같은 다른 그룹을 함유할 수 있다.

본원에서 유용한 다른 4급 암모늄 염은 하기 일반식을 갖는다:

화학식 9



상기식에서,

R_1 은 탄소수 약 16 내지 약 22의 지방족 그룹이고, R_2, R_3, R_4, R_5 및 R_6는 수소 및 탄소수 약 1 내지 약 4의 알킬 중에서 선택되며, X는 할로겐, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트 및 알킬 설페이트 라디칼 중에서 선택되는 이온이다.

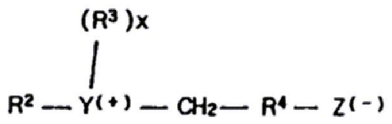
이러한 4급 암모늄 염은 탈로우 프로판 디암모늄 디클로라이드를 포함한다.

바람직한 4급 암모늄 염은 디알킬디메틸-암모늄 클로라이드를 포함하는데, 여기서, 알킬 그룹은 탄소수가 약 12 내지 약 22이고, 장쇄 지방산으로부터 유도되는데, 예로는 수소화 탈로우 지방산이 있다(탈로우 지방산은 R_1 및 R_2가 우세하게는 탄소수 16 내지 18 인 4급 화합물을 제공한다). 본 발명에서 유용한 4급 암모늄 염의 예는 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디탈로우디메틸 암모늄 메틸 설페이트, 디헥사데실 디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화 탈로우) 디메틸 암모늄 클로라이드, 디옥타데실 디메틸 암모늄 클로라이드, 디에이코실 디메틸 암모늄 클로라이드, 디도코실 디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화 탈로우) 디메틸 암모늄 아세테이트, 디헥사데실 디메틸 암모늄 클로라이드, 디헥사데실 디메틸 암모늄 아세테이트, 디탈로우 디프로필 암모늄 포스페이트, 디탈로우 디메틸 암모늄 니트레이트, 디(코코넛알킬) 디메틸 암모늄 클로라이드 및 스테아릴 디메틸 벤질 암모늄 클로라이드이다. 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디세틸 디메틸 암모늄 클로라이드, 스테아릴 디메틸 벤질 암모늄 클로라이드와 세틸 트리메틸 암모늄 클로라이드가 본원에서 유용한 바람직한 4급 암모늄 염이다. 디-(수소화 탈로우) 디메틸 암모늄 클로라이드가 특히 바람직한 4급 암모늄 염이다.

1급, 2급 및 3급지방 아민의 염도 바람직한 양이온성 계면활성제 물질이다. 이러한 아민의 알킬 그룹은 바람직하게는 탄소수가 약 12 내지 약 22이고 치환 또는 비치환될 수 있다. 2급과 3급아민이 바람직하며, 특히 3급 아민이 바람직하다. 본원에서 유용한 아민의 예는 스테아르아미도 프로필 디메틸 아민, 디에틸 아미노 에틸 스테아르아미드, 디메틸 스테아르아민, 디메틸 소이아민, 소이아민, 미리스틸 아민, 트리데실 아민, 에틸 스테아릴아민, N-탈로우프로판 디아민, 에톡시화(5mol E.O.) 스테아릴아민, 디하이드록시 에틸 스테아릴아민 및 아라키딜베헤닐아민이다. 적합한 아민 염은 할로겐, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 시트레이트, 락테이트 및 알킬 설페이트 염이다. 이러한 염은 스테아릴아민 하이드로클로라이드, 소이아민 클로라이드, 스테아릴아민 포르메이트, N-탈로우프로판 디아민 디클로라이드 및 스테아르아미도 프로필 디메틸아민 시트레이트이다. 이중에서 본 발명에 유용한 양이온성 아민 계면활성제는 본원에서 참조문헌으로 인용하는 문헌[참조: 미합중국 특허 제4,275,055호, Nachtigal, et al., 1981. 6. 23. 허여]에 기술되어 있다.

컨디셔너뿐만 아니라 샴푸에 유용한 쯔비터이온성 계면활성제는 넓은 의미에서 지방족 4급 암모늄, 포스포늄과 설포늄 화합물의 유도체로 규정되는 것들을 포함하는데, 여기서 지방족-라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있으며 이중에서 지방족 치환체 중의 하나는 탄소수가 약 8 내지 약 18이며 다른 하나는 음이온 수용성 그룹, 예를 들면, 카복시, 설포네이트, 설페이트, 포스페이트 또는 포스포네이트를 함유한다. 이러한 화합물의 일반식은 하기와 같다.

화학식 0



상기식에서,

R_2는 탄소수가 약 8 내지 약 18이고 에틸렌 옥사이드 잔기가 0 내지 약 10이고 글리세릴 잔기가 0 내지 약 1인 알킬, 알케닐 또는 하이드록시 알킬 라디칼을 함유하고; Y는 질소, 인 및 황원자로 이루어진 그룹으로부터 선택되며; R_3은 탄소수 약 1 내지 약 3의 알킬 또는 모노하이드록시 알킬 그룹이고; Y가 황원

자인 경우, x는 1이며, Y가 질소 또는 인원자인 경우, x는 2이고; R_4는 탄소수 약 1 내지 약 4의 알킬렌 또는 하이드록시알킬렌이며; Z는 카복실레이트, 설포네이트, 설페이트, 포스포네이트 및 포스네이트 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 라디칼이다.

이러한 계면활성제의 예는 하기와 같다:

4-[N-N-디(2-하이드록시에틸)-N-옥타데실암모니오]-부탄-1-

카복실레이트;

5-[S-3-하이드록시프로필-S-헥사데실설포니오]-3-하이드록시

펜탄-1-설페이트;

3-[P,P-디에틸-P-3,6,9-트리옥사테트라데속실포스포니오]-2-

하이드록시-프로판-1-포스페이트;

3-[N,N-디메틸-N-3-도데콕시-2-하이드록시프로필암모니오]-

프로판-1-포스포네이트;

3-(N,N-디메틸-N-헥사데실암모니오)프로판-1-설포네이트;

3-(N,N-디메틸-N-헥사데실암모니오)-2-하이드록시프로판-1-

설포네이트;

4-[N,N-디(2-하이드록시에틸)-N-(2-하이드록시도데실)암모니오]-

부탄-1-카복실레이트;

3-[S-에틸-S-(3-도데콕시-2-하이드록시프로필)설포니오]-프로판-

1-포스페이트;

3-[P,P-디메틸-P-도데실포스포니오]-프로판-1-포스포네이트 및

5-[N,N-디(3-하이드록시프로필)-N-헥사데실암모니오]-2-하이

드록시-펜탄-1-설페이트.