(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월08일
(11) 등록번호 10-2131485
(24) 등록일자 2020년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 8/73 (2006.01) *A61K 8/19* (2006.01)
A61Q 5/02 (2006.01) *A61Q 5/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61K 8/737 (2013.01)
A61K 8/19 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7008717
(22) 출원일자(국제) 2013년11월20일
심사청구일자 2018년10월04일
(85) 번역문제출일자 2016년04월01일
(65) 공개번호 10-2016-0048998
(43) 공개일자 2016년05월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/074279
(87) 국제공개번호 WO 2014/027120
국제공개일자 2014년02월20일
(30) 우선권주장
VA2013A000048 2013년09월04일 이탈리아(IT)
(56) 선행기술조사문헌
US20010051143 A1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
램베르티 에스.피.에이.
이탈리아공화국 알비짜떼 21041 18 비아 피아베
(72) 발명자
란겔라, 발렌티나
이탈리아공화국, 아이-20155 밀라노 (엠아이), 15, 비아 안토니오 파시노티
리카보니, 마우로
이탈리아공화국, 아이-20025 레냐노 (엠아이), 28, 비아 델레 베툴레
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

심사관 : 조혜진

(54) 발명의 명칭 **화장료 및 가정용 케어 조성물**

(57) 요 약

퍼스널 케어 및 가정용 케어 조성물로, (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드가 없고, (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드가 없으며, 0.01 내지 3으로 포함되는 양이온성 치환도를 갖는, 양이온성 갈락토만난 또는 양이온성 크실로글루칸을 기초로 한 컨디셔너 및 리올로지 개질제를 포함한다.

(52) CPC특허분류
A61K 8/73 (2013.01)
A61Q 5/02 (2013.01)
A61Q 5/12 (2013.01)
A61K 2800/30 (2013.01)
A61K 2800/48 (2013.01)

(72) 발명자
비아소티, 바바라
이탈리아공화국, 21013 갈라라테 (브이에이), 비아 엑스엑스 세템브레 6
푸마갈리, 치아라
이탈리아공화국, 아이-21010 베스나테 (브이에이), 비아 토마세토 11/씨
플로리디, 지오반니
이탈리아공화국, 아이-28100 노바라, 2씨, 비아 레 갈디
리 바씨, 지우세페
이탈리아공화국, 아이-21026 가비라테 (브이에이), 4, 비아 스트레티

(56) 선행기술조사문헌
KR1020080105063 A
WO2008058768 A1
EP2343322 A
KR1020110082037 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

i) 0.01 내지 3의 양이온성 치환도를 갖는, 60 내지 90 중량%의 양이온성 갈락토만난, 또는 양이온성 크실로글루칸 (xyloglucan), ii) 1 중량% 내지 10 중량%의 (2,3-디히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 및 iii) 0.15 중량% 미만의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드를 포함하는 컨디셔너.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 양이온성 갈락토만난, 또는 양이온성 크실로글루칸이 0.05 내지 0.7의 양이온성 치환도를 갖는, 컨디셔너.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 2.5 내지 8.0 중량%의 (2,3-디히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드를 포함하는 컨디셔너.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 양이온성 갈락토만난, 또는 양이온성 크실로글루칸이 0.4 내지 0.7의 양이온성 치환도를 갖는, 컨디셔너.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 1 내지 10 중량%의 물을 더 포함하는 컨디셔너.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 3에 있어서, 0.01 중량% 미만의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드를 포함하는 컨디셔너.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 컨디셔너를 포함하는 퍼스널 케어 조성물 또는 가정용 (household) 케어 조성물.

청구항 8

하기 단계들을 포함하는 청구항 1에 기재된 컨디셔너의 제조 방법: a) 5 내지 500 중량부의 물 또는 20 내지 100 중량%의 물을 포함하는 물/알코올의 혼합물 중에서 100 중량부의 갈락토만난 또는 크실로글루칸을 1 내지 600 중량부의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 또는 (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드와, 0.4 내지 200 중량부의 수산화나트륨 (또는 등량(equivalent amount)의 다른 알칼리성 수산화물)과 반응시키는 단계; b) 0.1 내지 400 중량부의 수산화나트륨 (또는 등량의 다른 알칼리성 수산화물)을 수득된 혼합물에 첨가하고, 혼합물을 30℃ 내지 90℃에 포함되는 온도에서, 10 내지 300 분 동안 교반하는 단계; c) 임의로 혼합물의 pH를 산으로 보정하는 단계; d) 단계 b) 또는 단계 c)로부터 수득된 혼합물을 즉시 건조하고 분쇄하는 단계.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 단계 a)에서 100 중량부의 갈락토만난 또는 크실로글루칸을 1 내지 600 중량부의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드와 반응시키는 컨디셔너의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 방법의 단계 b)에서 2 내지 90 중량부의 수산화나트륨 (또는 등량의 다른 알칼리성 수산화물)을 첨가하는 컨디셔너의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드가 없고, (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드가 없으며, 0.01 내지 3으로 포함되는 양이온성 치환도를 갖는 양이온성 갈락토만난 또는 양이온성 크실로글루칸 (xyloglucan)을 포함하는 퍼스널 케어 조성물 및 가정용 케어 조성물에 관한 것이다.

[0002] 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸의 제조 방법은 갈락토만난 또는 크실로글루칸을 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 또는 (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드와의 반응 및 독성 문제를 생성하는 것으로 알려진 미반응된 양이온화제를 비유해하고, 유익한 화장료적으로 허용되는 성분인 (2,3-디히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드로 전환하는 후속 단계를 포함한다.

[0003] 이러한 방법은, i) 0.01 내지 3의 양이온성 치환도를 갖는, 60 내지 90 중량%의 양이온성 갈락토만난, 또는 양이온성 크실로글루칸, ii) 1 중량% 내지 10 중량%의 (2,3-디히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 및 iii) 0.15 중량% 미만의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드를 포함하는 컨디셔너 및 리올로지 개질제 (rheology modifier) 를 제공한다.

배 경 기 술

[0004] 양이온성 다당류는 그들의 컨디셔닝 (conditioning) 특성 (즉, 그것들이 일반적으로 종이, 피부, 모발 또는 섬유 상에 도포되는 기질의 감각 특성을 향상시킴)으로 인해 산업용 첨가제로 일반적으로 사용되는 천연 유래의 유도체이다.

[0005] 이러한 특성은 샴푸 및 헤어 컨디셔너, 개인용 또는 가정용 케어, 부드러운 촉감을 부여하는 유연제용 및 섬유에 대한 정전기 방지용 크림 및 세제의 제조를 위해 그들을 산업적으로 유용하게 만든다 (예로서 『"Conditioning Agents for Hair & Skin", Ed. R. Schueller and P. Romanowski, Marcel Dekker Inc, NY, 1999』 참조). 그들의 컨디셔닝 능력 이외에도, 그들이 용해된 용액의 리올로지를 증가시키고 조절하는 이들 다당류의 능력이 또한 산업적으로 유용하다. 특히, 양이온성 다당류 중, 구아 검 (guar gum) 및 카시아 검 (cassia gum) (이들은 모두 갈락토만난임)의 양이온성 유도체는 그것과 함께 제제화된 샴푸로 세척된 모발의 습윤 및 건조 빗질능력 (combability)을 개선하는데 최적의 결과를 나타내었다.

[0006] 지난 몇 년 동안, 화장품의 제조용으로 사용되는 원료의 독성에 대한 특별한 주의를 두어왔다. 2013년 7월 11일부터 EC 지침 (Directive) 76/768/EEC 을 대체한 EU 규정 (Regulation) 1223/2009는, 소비자 건강을 보호하는 것을 목표로 화장품 성분으로서 특정 물질의 존재를 제한하거나 또는 금지한다.

[0007] 특히, 상기 인용된 규정의 제15조에서는 화장품에서 규정 (EC) 1272/2008호의 부속서 (Annex) VI의 3 부 (Part 3) 하에서 카테고리 1A, 1B 또는 2의 CMR 로서 분류된 물질의 사용을 금지한다.

[0008] 다당류의 산업상 유용한 양이온성 유도체의 합성은 알칼리성 촉매 (예컨대 수산화나트륨)의 존재하에서 (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드 또는 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드를 다당류의 히드록실기와 반응시키는 것이 일반적으로 요구된다. 그 반응은 물 또는 물/용매(들)의 혼합물의 존재하에서 일반적으로 수행되어, 40% 내지 90% 범위의 수율로, 양이온화제의 가수분해로부터 나오는 일부 (2,3-디히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드, 미반응된 양이온화제 및 양이온성 다당류의 혼합물이 생긴다.

[0009] 시약 (2,3-에폭시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드는 발암 물질 CMR IB로서 분류되고; 시약 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드는, 대응하는 에폭시드보다 독성이 더 낮음에도 불구하고, CMR 2로서 분류된다.

[0010] 따라서 미반응된 시약의 잔류물을 회피하여야 하고, 가정용 케어 조성물과 같은 피부로 직접 접촉되는 화장료 제제 또는 제제에서의 사용을 위한 양이온성 다당류는 미반응된 원료의 반응 부산물 및 잔류물을 제거하도록, 보통 물 및/또는 용매로 일반적으로 정제된다. 이러한 정제는 생산 비용을 증가시키고 합성에 대한 추가 단계를 부가하고 다량의 폐수 관리하고 그리고/또는 용매를 재활용하는 필요성과 관련된 몇몇의 기술적인 문제점을 갖는다. 따라서 독성의 미반응된 시약이 없고 추가의 정제 단계들을 필요로 하지 않는 양이온성 다당류를 제공하기 위한 필요성이 여전히 존재한다.

[0011] 최신 기술 (STATE OF THE ART)

[0012] 양이온성 구아 유도체는 그의 용도가 방수 종이의 제조 (US 3,589,978)에서 인용된 때인 70 년대 초반 이후로 공지되었으며; 산업 용도를 위한 양이온성 카시아 유도체는 80 년대 초반에 제조되었다 (FR 2513265).

[0013] 화장료에서 양이온성 구아 유도체의 첫번째 사용은 통상 세정력 (US 4,061,602) 이외에도 모발 컨디셔닝 특성을 갖는, 이른바 "투인원 (two in one)" 샴푸의 제조에서 구아의 양이온성 유도체가 사용된 때인, 1977년으로 거슬러 올라간다.

[0014] 화장료에서 사용되는 갈락토만난의 양이온성 유도체는 예를 들어 하기와 같은 INCI 명을 갖는 것으로 공지되었다: 히드록시프로필 구아 히드록시프로필트리모늄 클로라이드 (화학적으로, 이것은 구아 검이며, 2-히드록시프로필 2-히드록시-3-(트리메틸암모니오)프로필 에테르 클로라이드); 구아 히드록시프로필트리모늄 클로라이드 (화학적으로, 이것은 구아 검이며, 2-히드록시-3-(트리메틸암모니오)프로필 에테르, 클로라이드); 세셀피니아 스피노자 (Caesalpinia Spinosa) 히드록시프로필트리모늄 클로라이드 (화학적으로, 이것은 타라 검 (tara gum)이며, 2-히드록시-3-(트리메틸암모니오)프로필 에테르, 클로라이드); 카시아 (Cassia) 히드록시프로필트리모늄 클로라이드; 로커스트 빈 (Locust Bean) 히드록시프로필트리모늄 클로라이드; 트리고넬라 호넘-그래쿰 (Trigonella Foenum-Graecum) 히드록시프로필트리모늄 클로라이드. 상기 인용된 양이온성 유도체의 합성을 개시하는 대부분의 특허 공보는, 최종 생성물 중의 불순물의 가능한 존재를 무시하거나 또는 물 및/또는 용매로 세척함에 의해 그것들을 제거하도록 제안한다.

[0015] US 3,589,978호에 설명되어있는 것에 따르면, 양이온화 반응은 이소프로판올, 메탄올, 에탄올 및 3차-부탄올과 같은 용매 중에서 수행될 수 있으며; 동일한 특허의 실시예 A에서, 반응의 말기 및 과량의 알칼리로 중화 후에, 미반응된 4차 시약을 제거하려는 시도로, 독성 생성물 그 자체인 생성물을 건조하고, 분쇄하고 그리고 메탄올로 세척하였다. US 4,031,307호에서는 2상 시스템 중의 구아의 양이온성 유도체의 제조를 개시하는데; 반응 후, 얻어진 생성물은 원심 분리 또는 여과에 의해 분리하고, 바람직하게는 합성에서 사용된 물-용매 혼합물로 1차 세척 단계, 및 동일한 용매의 더 무수 형태 (anhydrous form)로 2차 세척 단계를 이용하여 정제하였다.

[0016] US 2001/0051143호에서, 양이온성 구아 유도체의 제조는 반응의 말기에서 85 중량%의 수용성 이소프로판올로 1차 세척 단계 및 순수 이소프로판올로 2차 세척 단계를 포함한다; US 2001/0051140호에서는 85 중량%의 수용성 이소프로판올로 두번의 세척 단계를 포함하는 구아 양이온성 유도체의 제조를 개시한다.

[0017] 가정용 및 퍼스널 케어 적용을 위한 카시아 양이온성 유도체는 예를 들어 US 7,262,157호 및 US 7,759,296호에서 보고되었다.

[0018] 이들의 합성에 대하여, US 4,753,659호 및 US 5,733,854호에 따른 기능화 방법이 인용되며; 이들 특허에서는 양이온화 시약에서 유래한 불순물 존재에 대하여 아무것도 언급되지 않는다.

[0019] US 7,759,296호에서는 모발 고정제의 적용을 위한 양이온성 카시아의 상세한 제조 방법이 실시예 1에서 보고되었으며; (2,3-에폭시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드로 반응 후 생성물을 이소프로판올로 세척하였다.

[0020] EP 1739095호 및 EP 1630176호는 타라 검 (세셀피니아 스피노자의 종자로부터), 로커스트 빈 검 (세라토니아 실리쿠아의 종자로부터) 및 페뉴그릭 검 (Fenugreek gum) (트리고넬라 호넘-그래쿰의 종자로부터)으로부터의 갈락토만난의 양이온성 유도체의 제조, 및 퍼스널 케어 적용에서의 그들의 사용을 개시한다. 다시 한번, 불순물 존재에 대하여 아무것도 언급되지 않으며 실시예에서 제조 방법 이후의 양이온성 유도체는 용해된 후 메탄올을 사용하여 침전되었다.

[0021] EP 2089435호에서는 반응 혼합물로부터 독성 시약의 제거는 물/용매 세척을 이용하여 수행되었다.

[0022] 상기 인용된 특허 공보 중 어떠한 것도 잔류 양이온화제를 화장료적으로 허용 가능한 성분으로 전환하는 단계를 설명하지 않는다.

[0023] 현재 시판되는 대부분의 양이온성 구아 유도체는, CA 2,023,324호에서 예를 들어 설명한 바와 같이, 붕산염으로 가교하고 단지 물로 그것을 세척하는 것에 의해 정제되고; 이렇게 얻어진 양이온성 구아 유도체는 소량의 붕소 (붕산화된 구아)를 함유한다.

[0024] 붕산 또는 임의의 기타 가교제를 이용한 가교의 목적은 다당류 사슬 사이의 결합을 형성하는 것이며, 이것은 생성물을 물에 녹지 않게 하고 이에 따라 세척가능(washable)하게 한다.

[0025] 붕사 (borax)에 대한 대안으로서, 글리옥살 및 티타늄 염과 같은 기타 가교제들이 개발되었다.

[0026] 불행하게도, 이러한 모든 정제 절차들은 다량의 물 및 용매, 경우에 따라, 붕사 유도체와 같은 독성 물질을 포

함한다.

[0027] 더욱이 그들의 상대적으로 더 높은 용해도로 인하여, 예를 들어 0.4 보다 높은 고 치환도를 갖는 양이온성 다당류 또는 디폴리머화된 (depolymerised) 양이온성 유도체를 세척에 의해 산업적으로 정제하는 것은 거의 불가능하며, 아주 어렵다.

[0028] 본 출원인은 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드, 또는 (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드와의 반응 후 발생하는 2차 추가의 알칼리성 처리를 포함하고, 미반응된 잔류 시약을 비유해하고, 유익하며, 화장료적으로 허용 가능한 성분인 (2,3-디히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드로 전환하는 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸의 제조 방법을 현재 발견하였다.

[0029] 알칼리성 후-처리는 세척 단계를 피하도록 허용하고 모든 pH에서 가용성이고 독성 오염물질이 없는 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸을 생산하는데 이것은 그들이 성분으로서 사용되는 화장료 제제의 독성 특성을 절충할 것이다.

[0030] 더욱이, 예를 들면 『Starch/Starke 33 (1981) Nr. 9, S. 310-312』에서 문헌에서 보고된 것에도 불구하고, 가장 높은 수준을 유지하는 양이온화 후에 2차 알칼리성 처리의 추가는 반응 효율 및 양이온성 치환도에 부정적으로 영향을 미치지 않는다.

[0031] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 추가의 디폴리머화 단계를 추가할 필요 없는, 최종 생성물의 점도를 감소시키는 알칼리성 후-처리를 사용하는 것도 또한 가능하다.

[0032] 합성 후 알칼리를 사용한 정제 단계를 포함하는 양이온성 구아의 제조 방법이 WO 2001/097761호에서 일반적으로 개시되어있다. 이 특허 출원에 따르면 전체 공정에서 완전하게 사용된 알칼리의 양은 갈락토만난의 중량을 기준으로, 약 10 내지 100 중량%로 변할 수 있다.

[0033] 이러한 후-유도체화 처리에 관하여 얼마나 많이 그리고 언제 알칼리가 첨가되는지, 불순물, 치환도 및 양이온성 구아의 최종 점도에 대한 처리 조건 및 이러한 처리의 영향에 대하여 아무것도 언급되지 않았다. 게다가, 실시예 I에서, 수산화나트륨 처리 및 후속 중화 후에, 양이온성 구아는 보통처럼 용매 세척에 의해 정제되었다.

[0034] 본 텍스트에서, "양이온성 갈락토만난" 또는 "양이온성 크실로글루칸"이라는 표현은 아마도 다른 치환기를 갖는 갈락토만난 또는 크실로글루칸의 2-히드록시-3-(트리메틸암모니오)프로필 에테르의 클로라이드를 의미한다 (이것은 갈락토만난 또는 크실로글루칸의 2-히드록시-3-(트리메틸암모늄)프로필 에테르의 클로라이드로 또한 공지됨).

[0035] 본 텍스트에서, "양이온성 치환도", (DS_{cat}) 라는 표현은 ^{1}H-NMR에 의해 결정된 다당류의 각각의 안히드로글리코시딕 (anhydroglycosidic) 단위 상의 양이온성 기로 치환된 히드록실 기의 평균 수치이다.

[0036] "히드록시알킬 몰 치환" (MS)이라는 표현은, ^{1}H-NMR에 의해 측정된 다당류의 각각의 안히드로글리코시딕 단위 상의 히드록시알킬 치환기의 평균 수치이다.

[0037] "소수성 치환도" (DS_{H})라는 표현은, 가스-크로마토그래피에 의해 측정된 다당류의 각각의 안히드로글리코시딕 단위 상의 소수성 치환기의 평균 수치이다.

[0038] "카르복시알킬 치환도" (DS_{AN})라는 표현은, 적정에 의해 측정된 다당류의 각각의 안히드로글리코시딕 단위 상의 카르복시알킬기로 치환된 히드록실기의 평균 수치이다.

[0039] "화장료 조성물" 또는 "퍼스널 케어 조성물" 이란 표현은 헤어 케어 제품, 스킨 케어 제품 및 구강 (oral) 케어 조성물과 같은 퍼스널 케어용으로 일반적으로 사용되는 조성물을 의미한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0040] 따라서 본 발명의 근본적인 목적은, 하기 단계들로 제조된 0.01 내지 3으로 포함된 양이온성 치환도를 갖는 양이온성 갈락토만난 또는 양이온성 크실로글루칸 포함하는 퍼스널 케어 조성물 및 가정용 (household) 케어 조성물이다: a) 5 내지 500 중량부의 물 또는 20 내지 100 중량%의 물을 포함하는 물/알코올의 혼합물 중에서 100 중량부의 갈락토만난 또는 크실로글루칸을 1 내지 600 중량부의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄

클로라이드 또는 (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드와, 0.4 내지 200 중량부의 수산화나트륨 (또는 등량(equivalent amount)의 다른 알칼리성 수산화물)과 반응시키는 단계; b) 0.1 내지 400 중량부의 수산화나트륨 (또는 등량의 다른 알칼리성 수산화물)을 수득된 혼합물에 첨가하고, 혼합물을 30℃ 내지 90℃, 바람직하게는 45℃ 내지 80℃에 포함되는 온도에서, 10 내지 300 분, 바람직하게는 60 내지 150분 동안 교반하는 단계; c) 임의로 혼합물의 pH를 산으로 보정하는 단계; d) 단계 b) 또는 단계 c)로부터 수득된 혼합물을 즉시 건조하고 분쇄하는 단계.

[0041] 본 발명의 다른 목적은 하기 단계를 포함하는 0.01 내지 3으로 포함된 양이온성 치환도를 갖는 양이온성 갈락토만난 또는 양이온성 크실로글루칸의 제조 방법이다: a) 5 내지 500 중량부의 물 또는 20 내지 100 중량%의 물을 포함하는 물/알코올의 혼합물 중에서 100 중량부의 갈락토만난 또는 크실로글루칸을 1 내지 600 중량부의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 또는 (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드와, 0.4 내지 200 중량부의 수산화나트륨 (또는 등량의 다른 알칼리성 수산화물)과 반응시키는 단계; b) 0.1 내지 400 중량부의 수산화나트륨 (또는 등량의 다른 알칼리성 수산화물)을 수득된 혼합물에 첨가하고, 혼합물을 30℃ 내지 90℃, 바람직하게는 45℃ 내지 80℃에 포함되는 온도에서, 10 내지 300 분, 바람직하게는 60 내지 150분 동안 교반하는 단계; c) 임의로 혼합물의 pH를 산으로 보정하는 단계; d) 단계 b) 또는 단계 c)로부터 수득된 혼합물을 즉시 건조하고 분쇄하는 단계.

[0042] 양이온성 갈락토만난 또는 양이온성 크실로글루칸의 제조에 대한 상기 기재된 방법은 다음을 포함하는 퍼스널 케어 조성물 및 가정용 케어 조성물의 성분으로 유용한, 컨디셔너 및 리올로지 개질제를 제공하는 것으로, 이것은 본 발명의 추가의 목적이다: i) 0.01 내지 3, 바람직하게는 0.05 내지 0.7의 양이온성 치환도를 갖는, 60 내지 90 중량%의 양이온성 갈락토만난, 또는 양이온성 크실로글루칸, ii) 1 중량% 내지 10 중량%의 (2,3-디히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 및 iii) 0.15 중량% 미만의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드.

[0043] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 기재된 컨디셔너 및 리올로지 개질제를 포함하는 퍼스널 케어 조성물 및 가정용 케어 조성물, 바람직하게는 퍼스널 케어 조성물이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따르면, 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸의 제조 방법의 단계 a) 에서, 1 내지 600 중량부의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드와 0.4 내지 200 중량부의 수산화나트륨을 첨가하고; 더욱 바람직하게는, 방법의 단계 a) 에서, 10 내지 180 중량부의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드와 3 내지 60 중량부의 수산화나트륨을 첨가하여, 이렇게 하여 제조의 말기에서 0.05 내지 0.7로 포함된 DS 를 갖는 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸을 얻는다.

[0045] 상기 방법은 0.4 내지 0.7로 포함된 DS_{cat} 를 갖는 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸의 제조에 특히 적합한데, 이것의 정제는 종래 기술의 세척 방법으로는 어려울 것이다.

[0046] 본 발명의 방법을 위해 유용한 알코올은 바람직하게는 에탄올, 이소프로판올, 또는 이들의 혼합물이다.

[0047] 바람직하게는 본 방법의 단계 a)에서 50 내지 200 중량부의 물 또는 물/알코올의 혼합물에 각각 100 중량부의 갈락토만난 또는 크실로글루칸이 사용된다.

[0048] 바람직하게는, 단계 a)에서, 갈락토만난 또는 크실로글루칸, 알칼리성 수산화물 및 양이온화제 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 또는 (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드를 단계 b)가 일어나기 전에, 약 1 내지 4 시간 동안, 약 40℃ 내지 약 80℃의 온도에서 반응시킨다. 가장 바람직하게는, 알칼리성 수산화물을 물 또는 물/용매의 혼합물로 예비-혼합된 갈락토만난 또는 크실로글루칸에 첨가하고, 약 15 내지 45분 동안 교반하고; 그 후에, 단계 b)가 일어나기 전에 양이온화제를 첨가하고, 약 40℃ 내지 70℃에서 약 1 내지 3 시간 동안 반응시킨다.

[0049] 본 발명의 양이온성 유도체의 제조를 위하여 유용한 갈락토만난은 갈락토오스 및 만노오스 단위로 구성된 모든 다당류를 포함하며, 소량의 다른 유형의 당 단위의 첨가를 가질 수 있다.

[0050] 그들은 시아몹시스 테트라고놀로버스 (Cyamopsis tetragonolobus) (구아), 세라토니아 실리쿠아 (Ceratonia siliqua) (로커스트 빈 또는 캐롭), 세셀피니아 스피노자 (Caesalpinia spinosa) (타라), 카시아 옥시덴탈리스 (Cassia occidentalis) (카시아), 세스바니아 (Sesbania) 및 트리고넬라 호넘-그래쿰 (페뉴그릭)과 같은 다양

한 종류의 씨의 배젖에서 주로 발생한다.

[0051] 특히, 갈락토만난은 1-6-α-글리코시드 결합에 의한 갈락토오스 단위 분지로 부터의 1-4-β-글리코시드 결합과 함께 결합된 만노오스 단위의 메인 사슬로 구성된다. 갈락토오스 단위에 대한 만노오스 단위의 비율은 하나의 소스 (source)로부터 다른 것까지 다양할 수 있다. 비율을 증가시키기 위하여, 페뉴그릭 검은 갈락토오스에 대한 만노오스의 비율이 약 1 : 1이고, 세스바니아 검은 약 1.6: 1이고, 구아 검은 약 2 : 1이고, 타라 검은 약 3 : 1이고, 로커스트 빈 검 또는 캐롭 검은 약 4: 1이고, 카시아 검은 약 5: 1을 갖는다.

[0052] 가장 잘 알려진 갈락토만난은 시아몹시스 테트라고놀로바 L. (구아), 세셀피니아 스피노자 L. (타라), 및 세라토니아 실리쿠아 L. (로커스트 빈)로부터의 것이다. 비치환된 만난은 물 중에 완전히 불용성이다. 1,6-α-글리코시드 결합에 의한 만노오스 단위의 1차 히드록실 기 (만노오스 분자의 C-6 원자)에 대한 갈락토오스 단위의 부착은 수 가용성, 특히 차가운 물의 가용성을 증가시킨다.

[0053] 본 명세서에 기재된 양이온성 갈락토만난은 곡물가루 (파우더)의 형태로 또는 "스플리트 (splits)" 형태로 검을 사용하여 제조될 수 있다.

[0054] 스플리트는 다른 가공 단계들이 없는 가능한 순수하고 온전한 형태로 씨의 겉껍질 및 싹으로부터의 배젖의 기계적 분리에 의해 얻어진다. 이들 스플리트는, 종마다 다양하게 백분율로 불순물로서, 약 6 내지 12%의 수분, 2 내지 7%의 단백질 및 2 내지 7%의 산 불용성 잔여물을 함유한다.

[0055] 곡물가루는 일반적으로 약 4 내지 약 400 메시의 범위로 입자 크기를 갖는다 (ASTM 표준 체 시리즈).

[0056] 본 발명의 양이온성 유도체를 수득하기에 적합한 갈락토만난은 바람직하게는 1.0 중량% 수용액에 대하여 25℃ 및 20 rpm에서 측정된, 50 내지 10,000 mPa*s로 포함된 브룩필드® RVT 점도 및 통상적으로 50,000 내지 3,000,000 달톤 (Dalton)의 중량 평균 분자량 (M_w)을 갖는다.

[0057] 바람직한 실시 형태에서, 퍼스널 케어 조성물 및 가정용 케어 조성물은 상기 기재된 방법에 의해 제조된 양이온성 갈락토만난을 포함한다. 가장 바람직한 실시 형태에서, 양이온성 갈락토만난은 구아 검이다.

[0058] 크실로글루칸은 모든 관다발 식물의 1차 세포 벽에서 발생하는 헤미셀룰로오스 (hemicellulose)이다. 본 발명의 구현화를 위해 유용한 크실로글루칸의 전형적인 예는 타마린드 검 (tamarind gum) 이다.

[0059] 타마린드 (Tamarindus Indica)는 열대 지방에서 생산되는 콩과의 상록교목이다. 타마린드 검 (타마린드 파우더 또는 타마린드 커널 파우더)은 타마린드의 씨를 갈아서 얻게된 분말을 추출하거나 정제함에 의해 얻어진다.

[0060] 그것의 백본 (backbone)은 셀룰로오스의 그것과 유사한 (1-4)-β-결합과 연결된 D-글루코오스 단위를 구성하고, 단일 크실로오스 단위의 측쇄는 α-D-(1-6) 결합을 통해 D-글루코오스 단위의 모든 두번째, 세번째 및 네번째에 부착된다. 하나의 갈락토오스 단위는 β-D-(1-2) 결합을 통하여 크실로오스 단위 중 하나에 부착된다. 글루코오스, 갈락토오스 및 크실로오스 사이의 몰 비율은 약 3: 1 :2 이다.

[0061] 본 발명의 양이온성 유도체를 수득하기에 적합한 크실로글루칸 검은 바람직하게는 1.0 중량% 수용액에 대하여 25℃ 및 20 rpm에서 측정된, 50 내지 10,000 mPa*s로 포함된 브룩필드® RVT 점도 및 통상적으로 100,000 내지 1,000,000 달톤의 중량 평균 분자량 (M_w)을 갖는다.

[0062] 본 발명의 방법은 예를 들면 히드록시알킬화, 카르복시알킬화, 소수성화 단계, 또는 이들의 조합인 하나 이상의 추가의 유도체화 단계를 포함할 수 있다.

[0063] 이러한 경우에, 본 발명의 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 히드록시알킬 치환기와 같은 추가 치환기를 또한 포함할 수 있는데, 여기서 상기 알킬은 1개 내지 5개의 탄소 원자 (예를 들면, 히드록시에틸, 또는 히드록시프로필, 히드록시부틸)를 갖는 직쇄 또는 분지된 탄화수소 모이어티, 소수성 치환기, 카르복시알킬 치환기, 또는 이들의 조합을 나타낸다.

[0064] 다당류 상에 히드록시알킬 치환기를 도입하는 방법은 당업계에 잘 알려져있다.

[0065] 일반적으로, 다당류의 히드록시알킬화는 예를 들면, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 등의 알킬렌 옥사이드와 같은 시약과 반응에 의해 얻어지고, 히드록시에틸기, 히드록시프로필기, 또는 히드록시부틸기, 등을 얻는다.

[0066] 얻어진 히드록시알킬 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 0.1 내지 3.0, 바람직하게는 0.1 내지 2.0, 더욱

바람직하게는 0.1 내지 1.5로 포함된 MS를 가질 수 있다.

[0067] 본 발명의 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸의 소수성화는 소수성기의 도입에 의해 얻어진다.

[0068] 갈락토만난 상에 소수성기의 도입은 예를 들면 EP 323627호 및 EP 1786840호에서 개시되었다. 동일한 방법이 크실로글루칸 대하여 사용될 수 있다.

[0069] 소수성기를 가져오는 전형적인 유도체화제 (derivatizing agents)는 선형 또는 분지형 C_2-C_{24} 알킬 및 알케닐 할라이드, C_6-C_{24} 탄화수소기를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 및 알케닐 에폭시드, 및 C_4-C_{24} 선형 또는 분지형 탄화수소기를 포함하는 알킬 및 알케닐 글리시딜 에테르를 포함한다.

[0070] 적합한 글리시딜 에테르 소수성화제는 예를 들면, 부틸 글리시딜 에테르, t-부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 도데실 글리시딜 에테르, 헥사데실 글리시딜 에테르, 베헤닐 글리시딜 에테르 및 노닐페닐 글리시딜 에테르일 수 있다.

[0071] 대표적인 알킬 에폭시드는 1,2-에폭시 헥산, 1,2-에폭시 옥탄, 1,2-에폭시 데칸, 1,2-에폭시 도데칸, 1,2-에폭시 테트라데칸, 1,2-에폭시 헥사데칸, 1,2-에폭시 옥타데칸 및 1,2-에폭시 에이코산을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0072] 예시적인 할라이드 소수성화제는, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 미리스틸, 헥사데실, 스테아릴 및 베헤닐 브로마이드, 클로라이드, 및 요오드화물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 소수성 개질을 도입하기에 적합한 기타 유도체화제는 알킬- 및 알케닐-β-히드록시-ɣ-클로로프로필 에테르 및 트리글리세리드의 에폭시 유도체를 포함한다.

[0074] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 양이온성 치환기는 2-히드록시-3-(트리메틸암모니오)프로필 에테르 클로라이드이고 소수성 치환기는 6 내지 24의 탄소 원자를 포함하는 선형 알킬 또는 알케닐 사슬 또는 알킬 또는 알케닐과 같은 혼합물을 포함한다.

[0075] 본 발명의 소수성으로 개질된 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸은 $1*10^{-5}$ 내지 $5*10^{-1}$, 바람직하게는 $1*10^{-4}$ 내지 $1*10^{-1}$ 의 소수성 치환도 (DS_H)를 갖는다.

[0076] 추가의 특정 실시 형태에서, 본 발명의 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 히드록시알킬 치환기 및 소수성 치환기 모두를 포함할 수 있다. 이러한 경우에 MS 는 0.1 내지 3.0 이고 DS_H 는 $1*10^{-5}$ 내지 $5*10^{-1}$로 포함된다.

[0077] 다른 실시형태에서, 본 발명의 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 카르복시알킬화되었다. 본 발명의 카르복시알킬 양이온성 다당류는 0.01 내지 1.0의 범위인 카르복시알킬 치환도 (DS_{AN})를 갖는다.

[0078] 할로-카르복시산 또는 이의 염은 카르복시알킬 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸의 제조에 사용될 수 있다. 바람직한 할로-카르복시산은 클로로아세트산이다.

[0079] 더욱 바람직한 실시형태에서, 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 단 하나의 양이온성 치환기를 포함하고, 0.05 내지 0.7, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.7로 포함된 DS_{cat} 를 갖는다.

[0080] 본 발명의 구현화를 위해 적합한 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸의 제조에 대한 추가 사항은 문헌, 예를 들면 『"Industrial Gums: Polysaccharides and their Derivatives", 3rd Ed., Whistler, Roy L., and BeMiller, James N., Academic Press (1993)』에서 찾아볼 수 있다.

[0081] 유도체화 반응 (양이온화, 카르복시알킬화, 히드록시알킬화, 소수성화)는 임의의 순서에 따를 수 있다.

[0082] 예를 들면, 본 발명의 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸이 또한 히드록시알킬 치환기를 포함하는 경우, 후자는 양이온화 단계 a) 및, 임의로, 소수성화가 발생한 후 마지막 단계에서 도입될 수 있다.

[0083] 본 발명의 방법의 특징화 단계는 단계 b)이다.

[0084] 단계 b)는 다당류의 양이온화 후의 임의의 시간에 수행될 수 있지만, 바람직하게는 모든 유도체화 반응이 수행된 이후에 수행된다.

[0085] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 1 내지 180 중량부, 더욱 바람직하게는 2 내지 90 중량부의 수산화나트륨 (또는 등량의 다른 알칼리성 수산화물)을 각각의 100 중량부의 갈락토만난 또는 크실로글루칸에 단계 b)에서 첨가하였다.

[0086] 단계 b) 이후, 양이온성 다당류의 pH는 적당하게 조정될 수 있다. 염산 및 황산과 같은 강산 또는 아세트산, 젖산, 시트르산, 이산화탄소 및 푸마르산과 같은 약산을 포함하는, 임의의 산은 반응 혼합물의 pH를 조정하도록 선택될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서 아세트산 또는 푸마르산이 사용된다. 또 다른 바람직한 실시 형태에서, 단계 b) 이후에 얻어진 반응 혼합물의 pH는 이산화탄소의 첨가에 의해 낮아진다. 사용된 산의 양은 일반적으로 4 내지 11인 원하는 pH 값에 도달하는데 필요한 양이다.

[0087] 본 발명의 방법은 예를 들면: 산; 생화학적 산화제, 예컨대 갈락토오스-옥시다아제, 만나나아제 또는 기타 효소; 화학적 산화제, 예컨대 과산화수소; 물리적 방법, 예컨대 고속 교반, 전단 기계, 열적 방법; 이들 시약 및 방법의 조합인 여러 공지된 시약 및 방법을 이용한 추가 처리를 포함할 수 있다. 메타중아황산나트륨 또는 아황산수소의 무기염과 같은 시약은 임의로 포함될 수 있다.

[0088] 양이온성 다당류의 분산성 및 지연된 가용화를 얻기 위해 갈락토만난 또는 크실로글루칸 (예를 들면, 붕사, 글리옥살, 티타늄 또는 알루미늄 염)의 광가교 (light crosslinking)도 또한 수행될 수 있다.

[0089] 모든 상기의 추가 처리는 갈락토만난 및 크실로글루칸에 대하여 단계 a) 전에 또는 단계 b)의 직후에 또한 수행될 수 있다.

[0090] 다른 실시 형태에서, 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 예를 들어, 알칼리 또는 과산화수소를 이용하여 산화와 같은 공지된 방법, 또는 효소 또는 열적 디폴리머화, 또는 산 가수분해와 같은 기타 디폴리머화 반응에 의해 디폴리머화된다. 본 발명에서 사용된 디폴리머화된 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸은 바람직하게는 알칼리를 사용한 처리에 의해 제조된다.

[0091] 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 디폴리머화된 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 임의의 유도체화 전에 갈락토만난 또는 크실로글루칸의 분자량을 감소시킴에 의해 제조된다. 디폴리머화는 이미 언급된 방법을 사용하여 수행될 수 있다.

[0092] 제조 방법의 말기에, 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸은 당업계에 공지된 방법을 사용하여 건조되고 회수된다. 이러한 방법의 예는 공기 건조, 유동층 건조, 여과, 원심 분리, 용매의 첨가, 동결 건조 등을 포함한다. 유동층 건조의 사용이 특히 권장된다.

[0093] 본 발명의 혁신적인 측면에 따르면, 본 발명의 추가의 목적인 컨디셔너 및 리올로지 개질제를 제공하는 개시된 방법에서 물 또는 용매를 이용한 세척에 의한 정제가 고려되지 않는다.

[0094] 컨디셔너 및 리올로지 개질제는 다음을 포함한다: i) 0.01 내지 3, 바람직하게는 0.05 내지 0.7, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.7의 양이온성 치환도를 갖는, 약 60 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 70 내지 약 85 중량%의 양이온성 갈락토만난, 또는 양이온성 크실로글루칸, ii) 1 중량% 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 2.5 중량% 내지 8 중량%의 (2,3-디히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 및 iii) 0.15 중량% 미만의, 더욱 바람직하게는 0.05 중량% 미만의, (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드.

[0095] 컨디셔너 및 리올로지 개질제는 약간의 잔류 수 (residual water), 일반적으로 1 내지 10 중량%의 물을 더 포함할 수 있고; 프로필렌 옥사이드로부터 유래한 글리콜 및 폴리글리콜과 같은 기타 추가의 유도체화 반응으로부터 유래한 추가의 소량 비독성 부산물이 일반적으로 0 내지 15 중량%의 양으로 또한 존재할 수 있다.

[0096] 존재할 수 있는 기타 성분은, 일반적으로 1 내지 15 중량%의 양의, 알칼리성 수산화물 및 아마 pH를 조정하기 위해 첨가된 산으로부터 유래한 염이다.

[0097] 컨디셔너 및 리올로지 개질제는 2 내지 15 중량% (650℃에서 결정됨), 일반적으로 8 내지 15 중량%인 회분 (ash content) 을 갖는다.

[0098] 놀랍게도 적어도 전형적인 피부 및 모발 세정 제제에서, 본 발명의 컨디셔너 및 리올로지 개질제는 그의 활성 다당류 함량에 기초하여 예상되는 것보다 더 높은 증점 (thickening) 성능을 제공한다 (이것은 물론 정제된 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸의 유사체의 그것 보다 더 낮다).

[0099] 컨디셔너 및 리올로지 개질제의 양이온성 갈락토만난은 50,000 내지 2,000,000의 중량 평균 분자량 (M_w)을 가지

며; 양이온성 크실로글루칸은 통상적으로 100,000 내지 1,000,000 달톤의 중량 평균 분자량 (M_w)을 갖는다.

[0100] 컨디셔너 및 리올로지 개질제는 물 중 1 중량%, 20 rpm 및 20℃에서, 15 내지 5000, 바람직하게는 30 내지 3000 RVT 브룩필드 점도를 갖는다.

[0101] 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸이 디폴리머화된 경우, 그들은 물 중 1 중량%, 20℃, 20 rpm 에서, 15 내지 800 mPa*s, 바람직하게는 30 내지 500 mPa*s인 RVT 브룩필드® 점도를 갖는다.

[0102] 본 발명의 특히 유리한 측면에 따르면, 단계 b)에서의 알칼리를 이용한 처리는 세척에 의한 임의의 추가 정제의 필요 없이 양이온화제로부터 나온 독성 불순물을 제거하게 하고, 퍼스널 케어 및 가정용 케어 적용을 위해 유용한 컨디셔너 및 리올로지 개질제를 얻게한다.

[0103] 본 발명의 컨디셔너 및 리올로지 개질제 및 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸은 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 및 (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드로부터의 독성 용매가 없다. 더욱이, 상기 컨디셔너 및 리올로지 개질제는 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 또는 (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드의 반응으로부터 형성된, 1 중량% 내지 10 중량%의 (2,3-디히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드를 포함하는데, 이것은 그 자체로 디히드록시프로필 트리모늄 클로라이드의 INCI명으로 알려진 화장료 성분이다.

[0104] 본 발명에 따른 방법에 대한 명확한 이점은 세척에 의한 정제가 필요 없다는 사실에 기인하여, 고수율로 컨디셔너 및 리올로지 개질제를 얻을 수 있다는 것이다.

[0105] "(3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드가 없는" 이라는 표현은, (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드의 잔류 농도가 0.15 중량% 미만을 의미한다. 바람직하게는 본 발명의 컨디셔너 및 리올로지 개질제 및 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 0.05 중량% 미만의, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드를 포함한다.

[0106] "(2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드가 없는" 이라는 표현은, (2,3-에폭시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드의 잔류 농도가 0.15 중량% 미만을 의미한다. 바람직하게는 컨디셔너 및 리올로지 개질제 및 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 0.05 중량% 미만의, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 (2,3-에폭시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드를 포함한다.

[0107] 유리하게도, 본 발명의 컨디셔너 및 리올로지 개질제 및 양이온성 갈락토만난 또는 크실로글루칸은 글리옥살, 붕소 또는 기타 가교제가 또한 없다.

[0108] 글리옥살 및 붕소 화합물들은 최종 생성물의 용해를 촉진하기 위해 그리고/또는 조 생성물을 일시적으로 불용성으로 만들기 위해 그리고 물 및/또는 용매를 사용하여 세척에 의한 그것의 정제를 허용하기 위해 다당류의 양이온성 유도체의 제조에서 종종 사용된다.

[0109] 본 발명의 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 높은 전단 (sheer) 교반으로 경도 하에 덩어리의 형성이 없이 용해되기 때문에, 글리옥살, 붕소 화합물 또는 기타 가교제로 처리할 필요가 없으며, 전술한 바와 같이 독성 부산물이 없이 얻어서 세척할 필요가 없다.

[0110] 따라서, 양이온성 갈락토만난 및 양이온성 크실로글루칸은 바람직하게는 가교되지 않는다.

[0111] 컨디셔너 및 리올로지 개질제의 용해에 낮은 교반 능력이 사용되고, 양이온성 갈락토만난 또는 양이온성 크실로글루칸이 가교되지 않은 경우, 덩어리의 형성을 피하기 위해, 슬러리를 형성하도록 그리고 부드럽게 혼합하는 동안 퍼스널 케어 조성물 또는 가정용 케어 조성물에 상기 슬러리를 추가하도록, 글리세롤과 같은 적합한 허용 가능한 유기 매질 중에 그것을 예비-분산시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0112] 특히 바람직한 실시 형태에 따르면, 컨디셔너 및 리올로지 개질제는 글리옥살, 붕소, 및 가교제 (예컨대 티타늄염)가 전혀 없고, 0.05 내지 0.7, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.7로 포함되는 DS_{cat} 를 갖는다. 본 발명의 방법에 의해 얻어진 컨디셔너 및 리올로지 개질제는 매우 상이한 화장료 및 가정용 케어 조성물, 특히 헤어 케어 조성물에서 성분으로 사용될 수 있는데, 여기서 약한 음전하를 갖는 기질에 그들의 양전하를 통한 결합 능력은 수용액의 리올로지를 증가시키고 조절하는 그의 능력과 함께 활용된다.

[0113] 양이온성 갈락토만난을 기초로 한, 본 발명에 따른 컨디셔너 및 리올로지 개질제로 처리된 모발의 빗질 능력은 종래 기술의 정제된 양이온성 갈락토만난으로 처리된 모발과 비교하여 테스트되었고, 예기치 않게, 전자의 성능

이 두드리지게 더 높은 결과가 되었고, 따라서 이의 우수한 컨디셔닝 특성의 증거를 제공한다.

[0114] 본 발명의 컨디셔너 및 리올로지 개질제는 예를 들면 약 0.3 중량%의 제제화된 화장료인, 다소 낮은 농도에서 투여될 경우에도 또한 그의 컨디셔닝 및 점성화 (viscosifying) 특성을 나타낸다.

[0115] 본 발명의 컨디셔너 및 리올로지 개질제 및 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 다른 산업 분야, 예를 들면 제지 산업과 같은 원료의 독성 특성이 특히 중요한 곳에서 또한 유용하다.

[0116] 이들은 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 10 중량%의 범위로, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 2 중량%의 농도에서 화장료 조성물 및 가정용 케어 조성물에 존재할 수 있다.

[0117] 본 발명의 컨디셔너 및 리올로지 개질제는 그의 점성-향상, 안정화 및 컨디셔닝 특성으로 화장료 조성물 및 가정용 케어 조성물, 특히 샴푸, 헤어 컨디셔너, 스킨 크림, 퍼스널 또는 가정용 케어 세제 및 유연제의 제조에서 사용될 수 있다.

[0118] 본 발명에 따른 화장료 조성물의 예는 바디, 핸드 및 얼굴 크림, 스킨 컨디셔너, 헤어 젤 및 로션 (예컨대 헤어 세팅 로션, 고정 및 밤 (balms)), 헤어 컬러링 및 블리칭 크림, 선스크린 조성물, 클렌징, 모이스처라이징 및 발한 (perspiring) 유체, 샴푸, 투인원(two-in-one) 샴푸, 향수, 클렌징 비누 및 바, 및 유사한 적용을 위한 기타 제품이다.

[0119] 본 발명의 가정용 케어 조성물은 경질 표면 세정 젤, 바, 에멀전 및 액체 조성물, 건조 또는 습윤 먼지 털기 (dusting), 세정 및/또는 소독 와이프 (wipes), 섬유 세제 및 컨디셔너를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0120] 본 발명의 컨디셔너 및 리올로지 개질제 및 양이온성 갈락토만난 및 크실로글루칸은 오일, 비타민 및 연화제 (emollients)와 같은 화장료 조성물의 지방 성분의 모발 및 피부의 침착 및 효과적인 컨디셔닝, 원하는 경우, 증점 (thickening) 효과를 제공하는 동안 그의 향기 및 향의 지속성을 개선한다.

[0121] 그들은 물 중에 쉽게 용해되고, 그것의 증점 효과는 일반적으로 화장료 및 가정용 케어 조성물에 존재하는 계면활성제의 존재에 의해 손상되지 않는다.

[0122] 본 발명의 화장료 조성물은 예컨대 계면 활성제, 보습제, 연화제, 선스크린, 세라마이드와 같은 친수성 또는 친유성 활성제, 항-프리-라디칼제, 방충제, 피부 냉각제, 방취제, 발한 억제 활성제, 헤어 트리트먼트제, 구강 케어제, 슬리밍제, 항균제, 금속 이온 봉쇄제, 비듬 방지제, 산화 방지제, 보존제, 염기성화 또는 산성화 작용제, 방향제, 충전제, 염료, 기타 폴리머 및 유화제, 겔화제, 발포제를 통상 성분으로 포함한다.

[0123] 또한, 가정용 케어 조성물은 예컨대 계면 활성제, 연화제, 방충제, 항균제, 금속 이온 봉쇄제, 산화 방지제, 보존제, 염기성화 또는 산성화 작용제, 방향제, 충전제, 염료, 기타 폴리머 및 유화제, 겔화제, 발포제, 탈취제, 살충제, 세척제, 소독제, 유연제, 세탁용 세제, 그릇 세척제와 같은 분야에서 통상적으로 사용되는 성분을 포함한다.

[0124] 본 발명의 화장료 조성물 및 가정용 케어 조성물은 피부, 손톱 및 발톱 (nails), 모발, 털 등과 같은 임의의 케라틴 물질과 호환 가능한 조성물의 최종 용도에 따른 허용 가능한 액체 매질을 일반적으로 또한 포함한다.

[0125] 허용 가능한 매질은 조성물의 총 중량의 5 중량% 내지 98 중량%을 나타낼 수 있다. 통상적으로 허용 가능한 매질은 물이다.

[0126] 허용 가능한 유기 용매는 물을 대신하거나 또는 부분적으로 물을 대체 할 수 있다. 유기 용매는 친수성 유기 용매, 친유성 유기 용매, 양쪽 친매성 용매 또는 이들의 혼합물 일 수 있다.

[0127] 친수성 유기 용매의 예는 예컨대 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 및 이소부탄올인 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 저급 모노알코올; 6 내지 80의 에틸렌 옥사이드를 갖는 폴리에틸렌 글리콜; 예컨대 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 글리세롤 및 소르비톨인 폴리올; 예컨대 디메틸 이소소르비드와 같은 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기가 있는 모노- 또는 디알킬 이소소르비드; 디에틸렌 글리콜 모노메틸 또는 모노에틸 에테르 및 예컨대 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르와 같은 프로필렌 글리콜 에테르이다.

[0128] 사용할 수 있는 양쪽 친매성 유기 용매 중에서 본 발명자는 예컨대 폴리프로필렌 글리콜 (PPG) 유도체, 예컨대 폴리프로필렌 글리콜의 지방산 에스테르 및 PPG의 지방 알코올 에테르를 예로 든다.

[0129] 사용할 수 있는 친유성 유기 용매는 예를 들면, 지방 에스테르 예컨대 디이소프로필 아디페이트, 디옥틸 아디페

이트 및 알킬 벤조에이트이다.

[0130] 본 발명의 화장료 조성물 및 가정용 케어 조성물은 용액, 에멀전, 분산, 겔, 크림, 페이스트, 바 또는 습식 와이프의 형태 일 수 있다.

[0131] 이들은 예컨대 미네랄 오일, 식물성 오일, 동물성 오일, 합성 오일, 실리콘 오일 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0132] 사용할 수 있는 오일의 예는 파라핀, 액체 바셀린 (petroleum jelly), 호호바 오일, 코코넛 오일, 스위트 아몬드 오일, 올리브 오일, 유채씨 오일, 피마자 오일, 참깨씨 오일, 아보카도 오일, 땅콩 오일, 이소파라핀, 아모디메치콘 (amodimethicones), 디메치콘올 (dimethiconols), 시클로펜타실록산 및 이들의 혼합물이다.

[0133] 본 발명의 보다 상세한 설명을 위하여, 하기 실시예는 본 발명에 따른 다양한 컨디셔너 및 리올로지 개질제의 제조 방법 및 예시적인 화장료 조성물에서 그것의 첨가의 효과를 나타내도록 보고되었다.

[0134] 실시예는 단지 예시적인 목적을 위해 제시되고, 달리 언급하지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0135] 실시예

[0136] *실시예 1 (비교)*

[0137] 5 리터의 교반 반응기에서, 800g의 구아 파우더를 실온에서 로드하고, 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었다. 520 g의 1/2 물/이소프로판올 용액을 격렬한 교반 하에서 첨가하였다. 10분 동안 교반한 후, 201 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액을 첨가하였고, 추가로 15분 동안 교반하였다. 284 g 의 수용성 65 중량% (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 (QUAB 188)의 용액을 그 혼합물에 첨가하였고, 50℃로 2 시간 동안 가열하였다. 반응물을 이후에 40 ℃로 냉각시키고 pH를 아세트산을 사용하여 약 5 로 조정하였다. 40 g 의 글리옥살 (물 중의 40%)을 첨가하였고, 얻어진 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 교반하였다.

[0138] 생성물을 물을 이용하여 세척함으로써 정제하였다. 따라서, pH 7 미만에서, 200 g의 반응 혼합물을 1400g의 수돗물 (tap water)에서 분산시키고, 교반 하에서 수분 동안 두었고, 그 후 진공 하에 섬유 필터 상에서 여과하였다.

[0139] 필터 상의 양이온성 구아는 pH 7 미만에서 300 g 의 수돗물을 사용하여 추가로 세척하였다.

[0140] 이렇게 얻어진 양이온성 구아를 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0141] *실시예 2*

[0142] 5 리터의 교반 반응기에서, 800g의 구아 스플리트를 실온에서 로드하고, 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었다. 310 g의 물 및 180 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액의 혼합물을 격렬한 교반 하에서 첨가하였다. 30분 동안 교반한 후, 256 g 의 수용성 65 중량% (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 (QUAB 188) 의 용액을 첨가하였고, 그 혼합물을 50℃로 2 시간 동안 가열하였다. 180 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액을 다시 첨가하였고 그 혼합물을 50℃에서 추가로 2 시간 동안 교반하였다. 그 후 생성물을 40 ℃까지 냉각시키고 pH를 푸마르산을 사용하여 약 5 로 조정하였다. 80 g의 물 중에 용해시킨 50 g 의 글리옥살 (물 중의 40%)을 첨가하였고, 얻어진 혼합물을 50℃에서 40분 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 양이온성 구아를 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0143] *실시예 3*

[0144] 5 리터의 교반 반응기에서, 800g의 구아 스플리트를 실온에서 로드하고, 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었다. 310 g의 물 및 180 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액의 혼합물을 격렬한 교반 하에서 첨가하였다. 30분 동안 교반한 후, 256 g 의 수용성 65 중량% QUAB 188의 용액 및 200 g의 물을 첨가하였고, 그 혼합물을 50℃로 2 시간 동안 가열하였다. 또 다른 60 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액을 혼합물에 첨가하였고, 이것은 그 후 50℃에서 1시간 동안 처리되었다. 그 후 생성물을 40℃까지 냉각시키고 pH를 아세트산을 사용하여 약 5 로 조정하였다. 80 g의 물 중에 용해시킨 50 g의 글리옥살 (물 중의 40%)을 첨가하였고, 얻어진 혼합물을 50℃에서 40분 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 양이온성 구아를 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0145] *실시예 4 (비교)*

[0146] 5 리터의 교반 반응기에서, 800g의 구아 스플리트를 실온에서 로드하고, 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었다. 430 g의 물 및 240 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액의 혼합물을 격렬한 교반 하에서 첨가하였다. 30분 동안 교반한 후, 256 g 의 수용성 65 중량% QUAB 188의 용액을 혼합물에 첨가하였고, 이것은 그 후 50℃에서 2시간 동안 처리되었다. 처리 후 반응물을 40 ℃까지 냉각시키고 pH를 아세트산을 사용하여 약 5 로 조정하였다. 80 g의 물 중에 용해시킨 50 g 의 글리옥살 (물 중의 40%)을 첨가하였고, 얻어진 혼합물을 50℃에서 40분 동안 교반하였다.

[0147] 양이온성 구아를 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0148] *실시예 5*

[0149] 5 리터의 교반 반응기에서, 800g의 구아 파우더를 실온에서 로드하고, 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었다. 180 g의 물 및 220 g의 이소프로필 알코올의 혼합물을 첨가하였고, 실온에서 10분 동안 교반하였다. 그 후 180 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액을 첨가하였다. 추가로 15분 동안 교반한 후, 256 g 의 수용성 65 중량% QUAB 188의 용액을 그 혼합물에 첨가하였고, 반응물을 50℃로 2 시간 동안 가열하였다. 이후에 180 g 의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 및 180 g의 물을 첨가하였고 염기성 처리를 50 ℃에서 1 시간 동안 계속하였다. 그 반응물을 이후에 40 ℃로 냉각시키고 pH를 푸마르산을 사용하여 약 5 로 조정하였다. 63 g의 이소프로필 알코올 중에 용해시킨 36 g의 글리옥살 (물 중의 40%)을 첨가하였고, 얻어진 혼합물을 50℃에서 40분 동안 교반하였다. 용매를 증류 제거하였다. 양이온성 구아를 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0150] *실시예 6*

[0151] 5 리터의 교반 반응기에서, 800g의 구아 파우더를 실온에서 로드하고, 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었다. 245 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액 및 314 g의 이소프로필 알코올의 혼합물을 첨가하였고, 실온에서 10분 동안 균질화하였다. 그 후, 365 g 의 수용성 65 중량% QUAB 188의 용액을 첨가하였고, 혼합물을 50℃로 1 시간 동안 가열하였다. 그 반응물을 35 ℃로 냉각시키고 245 g의 30 중량% 수산화나트륨의 두번째 부분을 첨가하였다. 그 혼합물을 35 ℃에서 10 분 동안 균질화하였고, 그 후에 또 다른 365 g의 수용성 65 중량% QUAB 188의 용액을 첨가하였고, 반응물을 50℃로 2 시간 동안 가열하였다. 이후에 반응물을 40 ℃로 냉각시켰고 200 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액의 세번째 부분을 첨가하였다. 50 ℃ 에서 2시간 동안 교반한 후, 그 반응물을 40 ℃로 냉각시키고 pH를 아세트산을 사용하여 약 5 로 조정하였다. 용매를 증류 제거하였다. 양이온성 구아를 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0152] *실시예 7*

[0153] 800g의 구아 파우더를 5 리터의 교반 반응기에 실온에서 로드하였다. 반응 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었고, 격렬한 교반 하에, 물 (100 g)/이소프로판올 (316 ml) 의 혼합물에 희석시킨 171 g 의 50% NaOH 수용액을 첨가하였다. 반응기를 배기시키고 (evacuated) 질소로 3회 재충전하였다. 이어서 80 g 의 프로필렌 옥사이드를 서서히 첨가하였고, 반응 혼합물을 교반 하에서 70 - 75 ℃에서 45 분 동안 유지 하였다.

[0154] 반응 혼합물을 40 ℃로 냉각시킨 후, 470 g의 수용성 65 중량% QUAB 188의 용액을 첨가하였고, 혼합물을 50℃로 2 시간 동안 가열하였다. 그 후 171 g의 50 중량% 수산화나트륨 및 100 g의 물을 첨가하였고 그 반응물을 교반 하에서 50 ℃에서 2시간 동안 유지하였다. 이후에 반응물을 40 ℃로 냉각시켰고 pH를 아세트산을 사용하여 약 5 로 조정하였다. 79 g의 이소프로필 알코올 중에 용해시킨 50 g의 글리옥살 (물 중의 40%)을 첨가하였고, 얻어진 혼합물을 50℃에서 40분 동안 교반하였다. 용매를 증류 제거하였다. 이렇게 얻어진 양이온성 히드록시프로필 구아를 유동층 건조기 상에서 건조하였고 분쇄하였다. 공정의 말기에서 생성물은 약 3 중량%의 수분 함량을 갖는다.

[0155] *실시예 8 (비교)*

[0156] 5 리터의 교반 반응기에, 800 g의 페뉴그릭 분말 (Fen)을 실온에서 로드하였고 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었다. 200 g의 물 및 320 g 의 이소프로필 알코올의 혼합물, 이어서 201g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액을 첨가하였다. 실온에서 10분 동안 교반한 후, 284 g의 수용성 65 중량% QUAB 188의 용액을 첨가

하였고 그 혼합물을 50 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. pH를 아세트산을 사용하여 약 5 로 조정하였고, 60 g의 이소프로필 알코올 중에 용해시킨 40 g의 글리옥살 (물 중의 40%)을 첨가하였고, 얻어진 혼합물을 50℃에서 40 분 동안 교반하였다. 용매를 증류 제거하였다. 양이온성 페뉴그릭을 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0157] *실시예 9*

[0158] 실시예 8에 따라 제조된 80 g의 양이온성 페뉴그릭을 0.5 리터의 반응기 내로 로드하였다. 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었고, 그 분말을 20 ml의 물 및 32 ml의 이소프로필 알코올의 혼합물에 담그었다. 10 분 동안 교반한 후, 20 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액을 첨가하였고 얻어진 혼합물을 1시간 동안 50 ℃에서 교반하였다. 반응물을 40℃로 냉각시켰고 pH를 아세트산을 사용하여 약 7 로 조정하였다. 용매를 증류 제거하였다. 양이온성 페뉴그릭을 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0159] *실시예 10*

[0160] 5 리터의 교반 반응기에서, 800g의 탈유된 (deoiled) 타마린드 커널 파우더 (Tam)를 실온에서 로드하였고 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었다. 100g의 물 및 316g의 이소프로필 알코올의 혼합물을 첨가하였고 10분 동안 교반하였다. 그 후 171g의 수용성 50 중량% 수산화나트륨 용액을 그 혼합물 상에 스프레이하였고, 그 후 15분 동안 균질화하였다. 396 g의 수용성 65 중량% QUAB 188의 용액을 첨가하였고 그 혼합물을 50℃로 2 시간 동안 가열하였다. 또 다른 171 g의 수용성 50 중량% 수산화나트륨 용액을 첨가하였고 염기성 처리를 50 ℃에서 추가로 2 시간 동안 계속하였다. 그 반응물을 이후에 40℃로 냉각시키고 pH를 아세트산을 사용하여 약 5 로 조정하였다. 용매를 증류 제거하였고 양이온성 타마린드를 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0161] *실시예 11*

[0162] 0.5 리터의 교반 반응기에서, 80g의 카시아 파우더 (Cas)를 실온에서 로드하였고 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었다. 18 g의 물 및 22 g의 이소프로필 알코올의 혼합물을 첨가하였고 10분 동안 교반하였다. 18 g의 수용성 30 중량% 수산화나트륨 용액을 첨가하였다. 15분의 균질화 후에, 26 g의 수용성 65 중량% QUAB 188의 용액을 첨가하였고 그 혼합물을 50℃로 2 시간 동안 가열하였다. 그 후에 18 g의 30 중량% 수산화나트륨 및 18g의 물을 첨가하였고 반응물을 50 ℃에서 1시간 동안 교반하였다. 반응물을 이후에 40℃로 냉각시키고 pH를 아세트산을 사용하여 약 5 로 조정하였다. 용매를 증류 제거하였다. 양이온성 카시아를 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0163] *실시예 12*

[0164] 5 리터의 교반 반응기에서, 800 g의 로커스트 빈 검 (Loc) 파우더를 실온에서 로드하였고 분위기는 진공/질소 세척액에 의해 불활성화되었다. 210 g의 수용성 50 중량% 수산화나트륨 용액 및 316 g의 이소프로필 알코올의 혼합물을 첨가하였고 10분 동안 실온에서 교반하였다. 그 후, 485 g의 수용성 65 중량%의 QUAB 188 용액을 첨가하였고 그 혼합물을 50℃로 1 시간 동안 가열하였다. 210 g의 50 중량% 수산화나트륨의 두번째 부분을 첨가하였고 그 혼합물을 10분 동안 균질화하였다. 그 후에 또 다른 485 g의 수용성 65 중량%의 QUAB 188 용액을 첨가하였고 그 혼합물을 50℃로 2시간 동안 재가열하였다. 210 g의 수용성 50 중량% 수산화나트륨 용액의 세번째 부분을 첨가하였다. 50 ℃에서 1시간 동안 교반한 후, 반응물을 40℃로 냉각시켰고 pH를 푸마르산을 사용하여 약 5 로 조정하였다. 용매를 증류 제거하였다. 이렇게 얻어진 양이온성 로커스트 빈 검을 수분 함량이 약 3 중량%가 될 때까지 뜨거운 공기를 사용하여 유동층 건조기 상에서 건조하였고 그 후에 분쇄하였다.

[0165] *실시예 13*

[0166] 글리옥살을 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 2의 방법에 따라 양이온성 구아를 제조하였고 pH를 CO_2을 사용하여 약 10으로 조정하였다.

[0167] *실시예 14*

[0168] 글리옥살을 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 2의 방법에 따라 양이온성 구아를 제조하였다.

[0169] *실시예의 생성물의 특징화*

[0170] (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 (클로로히드린) 및 (2,3-디히드록시프로필)트리메틸

암모늄 클로라이드 (글리콜) 함량의 확인은 이온 교환 크로마토그래피에 의해 수행하였다. 전도도 검출기를 갖춘 A DIONEX ICS 5000 DC 이온 크로마토그래프 (Thermo Scientific), IonPac CG-14, 50 x 4.0 mm 예비-컬럼, 및 IonPac CS-14, 250 x 4.0 mm 컬럼이 사용되었다. 용리제는 1.0 ml/분의 유량에서 95/5 물/0.1 M 메탄술폰산 용액이다. 예상된 농도에 따라, 상이한 양의 샘플은 5.0 ml 의 메탄올 중에 칭량되었고, 10분 동안 격렬하게 교반하였다. 그 후 샘플 용액을 원심분리하였고, 분리하였고 물을 사용하여 1 : 1 로 희석하였고 크로마토그래피로 주입하였다. (3-클로로-2-히드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 용액은 알려진 농도에서 표준 시료 (reference standard)로 사용되었다. 글리콜 함량은 클로로히드린의 동일한 반응 계수 (response factor)를 사용하여 정량화하였다.

[0171] DS_{cat} 및 MS는 투석 (dialysis) 및 동결건조 (lyophilization)에 의한 반응 부산물로부터 정제한 후 ^{1}H-NMR 분석으로 확인되었다.

[0172] RVT 브룩필드® 점도는 20 rpm 및 20℃에서 물 중의 1 중량% 용액 상에서 확인되었다.

[0173] 실시예 1-14 의 생성물의 DS_{cat}, MS, mPa*s (VB) 중의 RVT 브룩필드® 점도, 클로로히드린 및 글리콜 (중량%)의 함량은 표 1에서 보고하였다.

[0174] 상기 방법의 단계 b)에서 사용된 NaOH의 양 (p/100p = 갈락토만난 또는 크실로글루칸의 100 중량부 당 중량부) 및 단계 b)의 염기성 처리의 시간의 길이는 분 (시간)으로 또한 보고하였다.

[0175] 표 1의 결과는 본 발명의 방법이 상이한 다당류의 리올로지적 특성에 영향을 주지 않으며 (3-클로로-2-히드록시프로필) 트리메틸 암모늄 클로라이드의 잔류 함량을 <0.01% (< 100 ppm)까지 상당히 감소시킬 수 있음을 나타낸다.

표 1

[0176]

실시예	PS	DS_{cat}	MS	NaOH p/100p	시간 (분)	VB	클로로히드린 %	글리콜 %
1*	Guar	0.14	-	-	-	4750	0.13	0.35
2	Guar	0.14	-	6.75	120	1180	<0.01	3.37
3	Guar	0.14	-	2.25	60	1315	<0.01	4.16
4*	Guar	0.12	-	-	-	1110	1.43	3.84
5	Guar	0.14	-	6.75	60	1820	0.03	2.92
6	Guar	0.44	-	7.5	120	267	<0.01	5.69
7	Guar	0.28	0.32	10.7	120	520	0.09	3.66
8*	Fen	0.14	-	-	-	284	3.69	2.75
9	Fen	0.14	-	7.5	60	40	0.13	3.15
10	Tam	0.29	-	10.7	120	85	0.07	3.66
11	Cas	0.14		6.75	60	13	<0.01	4.01
12	Loc	0.40	-	13.1	60	18	0.05	3.08
13	Guar	0.14	-	6.75	120	1935	<0.01	3.12
14	Guar	0.13	-	6.75	120	915	<0.01	3.19

[0177] *비교

[0178] PS = 갈락토만난 또는 크실로글루칸

[0179] *적용성 테스트*

[0180] *테스트 1*

[0181] 6개의 샴푸를 표 2에서 보고된 배합에 따라 제조하였다.

[0182] 실시예 1의 양이온성 갈락토만난 및 일반적으로 사용되는 컨디셔너인 Ucare JR-30M 및 Merquat 550 (각각, 다우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Company) 및 루브리졸 코퍼레이션 (Lubrizol Corp.)으로부터 입수됨)과 비교하여, 실시예 2 및 5의 양이온성 구아는 컨디셔닝제로서 사용하였다.

[0183] 샴푸는 격렬한 교반하에 물에 컨디셔닝제를 첨가하고; pH 를 8-8.5 로 조정하고; 폴리머의 완전한 팽창을 보장

하기 위해 다른 성분이 첨가되기 전에 약 20분 동안 교반하여 제조하였다.

표 2

[0184]

INCI 명 (또는 기능)	중량부
컨디셔너	0.5
소듐 라우레스 설페이트 (27% 활성 물질)	30
코카미도프로필 베타인 (30% 활성 물질)	8
코카미드 MEA (80% 활성 물질)	1.5
보존제	0.2
시트르산 (20% 수용액)	pH 5.5 까지
물 (Aqua)	100 까지

[0185] 다당류의 양전하 및 최초 계면활성제의 음전하 사이의 해로운 상호작용을 피하기 위하여, 소듐 라우레스 설페이트 (Sodium Laureth Sulfate) 이전에 코카미도프로필 베타인 (cocamidopropyl betaine)을 첨가하였다.

[0186] 그 후 코카미드 (Cocamide) MEA을 첨가하기 전에 혼합물을 60℃로 가열하였다. 25 ℃로 냉각시킨 후에, 보존제를 첨가하였고, 최종적으로 pH를 5 내지 5.5가 포함된 값으로 조정하였다.

[0187] 대조군 (control) 샴푸는 어떠한 컨디서너도 첨가하지 않는 배합 및 방법을 사용하여 제조하였다.

[0188] 서로 다른 샴푸들의 RVT 브룩필드 점도 (20 rpm @ 25℃)는 25℃에서 3개월 후의 안정성과 함께 표 3에서 보고되었다.

표 3

[0189]

실시예	점도 (mPa•s)	안정성 (25℃에서 3개월)
대조군**	<100	-
실시예 1*	2850	분리 없음
실시예 2	7750	분리 없음
실시예 5	1900	분리 없음
Ucare JR-30M*	5200	분리 없음
Merquat 550*	870	분리 없음

[0190] * 비교

[0191] ** 컨디셔너 없음

[0192] 본 발명의 양이온성 다당류 (실시예 2 및 5)는 물 중에서 그들의 낮은 증점 성능에도 불구하고, 종래 기술의 양이온성 구아의 성능과 유사하거나 또는 더 우수한 증점 성능을 나타낸다.

[0193] *테스트 2*

[0194] 4개의 피부 세정 조성물을 표 4에서 보고된 배합 및 하기의 제조 방법에 따라 제조하였다: 상 A의 성분들을 차례대로 첨가하고, 70℃까지 가열한다. 별도의 용기에서 상 B를 가열한다.

[0195] 글리세린 중의 격렬한 교반 하에서 상기 컨디셔너를 용해시킨다.

[0196] 상 A 내로 상 B를 유화시키고, 연속적인 교반 하에서 40℃까지 냉각시킨다. 원하는 온도에 도달하면, 주 용기에 상 C를 추가하고 균질해질때 까지 교반한다.

[0197] 최종 pH는 약 5.8 - 6.0이다.

[0198] 실시예 1의 양이온성 갈락토만난 및 대조군 제제와 비교하여, 실시예 13 및 14의 양이온성 구아는 컨디셔닝제로서 사용하였다.

[0199] 서로 다른 피부 세정 조성물들의 RVT 브룩필드 점도 (20 rpm @ 25℃)는 25℃에서 3개월 후의 안정성과 함께 표

5에서 보고되었다.

표 4

[0200]

INCI	%
상 A	
	까지 (up to)
1 물	100
2 테트라소듐 EDTA	0,02
3 소듐 라우레스 설페이트 , 30% a.m.	33,4
4 코카미드 MEA	1
5 글리세린	2,6
6 코카미도프로필 베타인 , 30% a.m.	5
상 B	
1 페트롤라텀	3
2 시드 오일	18
3 라우르산	2
4 스테아르산	2
상 C	
1 컨디셔너	0,6
2 글리세린	2,4

표 5

[0201]

실시예	점도 (mPa•s)	안정성 (25℃에서 3개월)
대조군**	<100	1일 후 분리
실시예 1*	8050	분리 없음
실시예 13	7240	분리 없음
실시예 14	8400	분리 없음

[0202] * 비교

[0203] ** 컨디셔너 없음

[0204] 실시예 13 및 14의 양이온성 구아는 물 중에서 그들의 낮은 증점 성능에도 불구하고, 우수한 증점 성능을 나타낸다.

[0205] *테스트 3*

[0206] *습식 디탱글링* (Wet detangling)

[0207] 4 개의 샴푸를 표 6에서 보고된 배합에 따라 제조하였다.

[0208] 샴푸는 격렬한 교반하에 물에 컨디셔닝제를 첨가하고; pH 를 8-8.5 로 조정하고 (실시예 13에 대하여는 필요하지 않음); 폴리머의 완전한 팽창을 보장하기 위해 다른 성분이 첨가되기 전에 약 20분 동안 교반하여 제조하였다.

표 6

[0209]

INCI 명 (또는 기능)	중량부
컨디셔너	0.5
소듐 라우레스 설페이트 (활성 물질 27%)	37.5
코카미도프로필 베타인 (활성 물질 30%)	12.7

진주색화제 (pearlizing agent)	3
판테놀	1
보존제	0.2
시트르산 (물 중 20% 용액)	pH 5.5 까지
물	100 까지

[0210] 코카미도프로필베타인은 소듐 라우레스 설페이트 전에 첨가하였고 그 혼합물을 60℃로 가열하였다. 냉각시킨 후, 나머지 성분을 첨가하여 pH를 5-5.5로 조정 하였다.

[0211] 대조군 샴푸는 어떠한 컨디서너도 첨가하지 않는 배합 및 방법을 사용하여 제조하였다.

[0212] 서로 다른 샴푸들의 RVT 브룩필드 점도 (25℃에서 20 rpm)는 표 7에서 보고되었다.

[0213] 25 cm의 길이의, 블리치트되고 (bleached), 유럽인의, 1g의 중량 및 약 1.5 cm의 폭을 갖는 견본 (Haarhaus Kerling, Germany)으로 모은, 모발이 웨트 콤 테스트 (wet comb test)에서 사용되었다.

[0214] 모발 견본은 우선 60초 동안 37℃의 흐르는 물로 젖게 하여 세정하였고, 3.0 ml의 10% 소듐 라우레스 설페이트 용액으로 60초 동안 세척하였고, 그 후 37 ℃의 흐르는 물 아래에서 60 초 동안 헹구었다. 두번째 단계에서, 각각의 모발 견본을 흐르는 물 아래에서 60초 동안 젖게 하였고, 모발 길이에 따라 모발 그램 (gram) 당 0.5g의 샴푸를 도포함으로써 45초 동안 샴푸로 머리를 감았고 60초 동안 37 ℃의 흐르는 물 아래에서 다시 헹구었다.

[0215] 샴푸로 감겨진 모발 견본은 주로 엉킨 것을 제거하도록 부드럽게 손으로 빗질하였고, 이후에 참빗 (fine tooth comb)이 장착된 다이나모미터 (Dynamometer)를 사용하여 300 mm/분에서 6회 동안 빗질하였다. 각각의 빗질 주기 사이에, 모발은 젖은 것을 유지하기 위해 물로 재습윤하였다.

[0216] 빗질 힘 (Combing force)에 대한 변위 곡선이 기록되었다. 30 내지 70 mm 간격 사이의 평균 빗질 힘을 계산하였다. 6회의 빗질 주기 값으로부터, 주기 평균 웨트 빗질 힘은 각각의 모발 견본에 대하여 계산되었다. 5개의 모발 견본이 각각의 샴푸로 처리되었고, 샴푸로 감겨진 샘플에 대한 평균 빗질 힘을 결정하도록 사용되었다. 힘의 값이 더 낮을수록, 샴푸의 웨트 컨디셔닝 효율이 더 높았다.

[0217] 참고로 5개의 처리되지 않은 모발 견본의 평균 빗질 힘을 측정하였다.

[0218] 빗질 힘 감소 (Combing Force Reduction: CFR%)는 하기 나타낸 식에 따라 계산되었다:

[0219] $$CFR\ \% = \frac{ACFt - ACFu}{ACFu} \times 100$$

[0220] 여기서

[0221] ACF_t = 처리된 샘플의 평균 빗질 힘

[0222] ACF_u = 미처리된 샘플의 평균 빗질 힘.

[0223] 그 결과를 표 7에 나타내었다.

표 7

[0224]

	CFR %
대조군**	-8
실시예 1*	-24
실시예 13	-47
폴리쿼터늄 10*	-37

[0225] * 비교

[0226] ** 컨디셔너 없음

[0227] 실시예 13의 컨디셔너는 실시예 1의 정제된 비교 컨디셔너 및 약 0.3-0.6의 양이온성 DS를 갖는 시판용 컨디셔너 폴리쿼터늄 (Polyquaternium) 10 보다 훨씬 더 우수한 컨디셔닝 효과를 가진다.