

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

A61K 7/11

(45) 공고일자 1999년01월15일

(11) 등록번호 특0165846

(24) 등록일자 1998년09월19일

(21) 출원번호

특1993-020109

(65) 공개번호

특1994-006563

(22) 출원일자

1993년09월28일

(43) 공개일자

1994년04월25일

(30) 우선권주장

7/953,496 1992년09월29일 미국(US)

(73) 특허권자

아머콜 코포레이션 제이. 맥도날드

미합중국 뉴 저지 08818-4051 에디슨 탈맛지 로오드 136

(72) 발명자

제임스 찰스 핫필드

미합중국 웨스트 버지니아 25177 세인트 알반스 폴리 드라이브 1077
스티븐 이브 코크란미합중국 뉴 저지 08823 프랭클린 파크 마르코 폴로 코트 5
데이비드 로빈슨 바셋트미합중국 웨스트 버지니아 25314 찰스頓 후버 로오드 2018
레이몬드 리골레토 2세미합중국 뉴 저지 07712 워나마싸 그리핀 플레이스 20
이병호, 최달용

(74) 대리인

심사관 : 민만호**(54) 아크릴 중합체 조성을 및 이를 포함하는 헤어스프레이 조성을****요약**

본 발명은 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 및 하나 이상의 아크릴레이트 산 또는 이의 염의 공중합체를 포함하는 수성 음이온성 아크릴 중합체 조성을에 관한 것이다. 공중합체의 입자 크기를 조절하고 계면활성제를 혼입함으로써 본 발명의 중합체 조성을에 의해 향상된 동결-융해 안정성이 수득될 수 있다. 당해 중합체 조성을은 약 80중량% 이하의 휘발성 유기 화합물을 함유하는 헤어스프레이 조성을 뿐만 아니라 모든 수성 헤어스프레이 조성을에 혼화된다.

명세서

[발명의 명칭]

아크릴 중합체 조성을 및 이를 포함하는 헤어스프레이 조성을

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 및 하나 이상의 아크릴레이트 산 또는 이의 염의 공중합체를 함유하는 수성 음이온성 아크릴 중합체 조성을에 관한 것이다. 본 발명은 당해 아크릴 중합체 조성을 포함하는 헤어스프레이 조성을에 관한 것이다.

헤어스프레이 조성을은 전형적으로 캐리어 이외에 활성성분으로서 공중합체를 함유한다. 중합체는 전형적으로, 예를 들면, 비닐 화합물, 아크릴 화합물, 아크릴아미드 화합물, 불포화 디카복실산 화합물 및 무수물과 같은 여러 가지 단량체들로부터 제조된다. 사용되는 특정한 단량체에 따라, 생성되는 중합체는 음이온성, 양이온성 또는 양쪽성일 수 있다. 전형적인 캐리어에는 C₂ 내지 C₄ 저급 알콜, 물 및 주진제[예: C₁ 내지 C₄ 알칸, 에테르(예: 디메틸 에테르) 및 가스(예: 질소 및 이산화탄소)]가 포함된다.

휘발성 유기 화합물(VOC), 예를 들면, 탄화수소 캐리어의 농도가 상당량의 헤어스프레이 조성을을 구성하는 것이 통상적이다. 일반적으로, VOC 함량은 약 80중량% 이상이다. VOC 함량이 약 95중량% 이하인 다수의 헤어스프레이가 제형화되어 있다. 환경 법규가 대기로 방출되는 VOC의 양의 감소를 강요하기 때문에 저농도의 VOC를 포함하는 헤어스프레이 조성을이 필요해질 것이다.

따라서, 환경 법규의 변화에 부응하기 위해, VOC를 광범위한 함량으로 포함하는 헤어스프레이 조성을을 제공할 수 있는, 헤어스프레이 조성을에 사용하기에 적합한 중합체 조성을이 요망된다. 더욱이, 헤어스프레이 조성을이 펌프 시스템이나 에어로졸 시스템으로부터 전달되는 것이 바람직하다.

또한, 헤어스프레이 조성을이 VOC 농도가 낮게 제형화되는 경우, 사용된 중합체 조성을 뿐만 아니라 헤어스프레이가 허용 가능한 동결-융해 안정성, 즉 동결 및 융해 사이클을 견디는 능력을 갖는 것이 바람직하다. 동결-융해 안정성은 중합체 조성을과 헤어스프레이 조성을이 수송 또는 저장 도중에 동결될 수 있기 때문에, 중합체 조성을과 헤어스프레이 조성을에 중요한 특성이다.

종종, 수성 중합체 조성을을 동결 및 융해시킬 때, 점도가 상당히 증가할 수 있다. 이러한 점도 증가는 헤어스프레이의 성능, 예를 들면, 펌핑성, 습윤성 등에 역효과를 미칠 수 있다. 동결-융해 안정성은 동결 방지 성분(예: 글리콜) 및 보호용 콜로이드[예: 하이드록시에틸 셀룰로오즈 및 폴리(비닐파리돈)]를 혼

입하거나 pH를 적절한 염기성, 예를 들면, 8.5 이상으로 유지시킴으로써 수득할 수 있다. 그러나, 상기와 같이 기타 성분들을 조성물에 혼입하거나 pH를 약 8.5 이상으로 증가시키는 것은 다른 특성, 예를 들면, 건조기간, 커얼 유지성(curl retention) 및 점성에 역효과를 줄 수 있고, 따라서 바람직하지 않다.

본 발명에 의해 광범위한 캐리어와 상용성인 수성 음이온성 중합체 조성물, 예를 들면, VOC 함량이 0 내지 80중량% 이상인 중합체 조성물이 제공된다. 추가로, 본 발명에 의해 공중합체의 입자 크기를 조심스럽게 조절하고 조성물의 동결-융해 안정성을 향상시키기에 유효한 계면활성제를 혼입함으로써 동결-융해 안정성이 우수한 중합체 조성물이 제공될 수 있다. 본 발명의 중합체 조성물은 헤어스프레이 조성물에 사용되는 경우, 우수한 성능 특성, 예를 들면, 커얼 유지성, 건조시간, 감촉, 광택, 빛질 용이성, 점성 및 플레이크 형성 방지성을 제공할 수 있다. 본 발명의 헤어스프레이 조성물은 펌프 또는 에어로졸 시스템에 의해 전달되도록 편리하게 제형화될 수 있다.

중합체 조성물은 알킬 아크릴레이트(a)(여기서, 알킬 그룹은 1 내지 5개의 탄소원자를 함유한다) 약 35 내지 74중량%, 알킬 메타크릴레이트(b)(여기서, 알킬 그룹은 1 내지 5개의 탄소원자를 함유한다) 약 25 내지 65중량% 및 탄소수 3 내지 5의 하나 이상의 아크릴레이트 산 또는 이의 염(c) 약 1 내지 15중량%의 공중합체(1)[여기서, 당해 공중합체 (i) 유리전이 온도가 약 10 내지 50°C이고, (ii) 수평균분자량이 약 10,000 내지 50,000g/gmol이며, (iii) 입자 크기가 약 0.1 내지 1μ이다], 약 0.05중량% 이상의 계면활성제(2) 및 물(3)을 포함하며, 당해 조성물은 알킬 아크릴레이트의 잔류 농도가 중량을 기준으로 하여 100 중량ppm(ppmw) 미만이며 동결-융해 안정성 계수가 3 이상이다.

본 발명의 중합체 조성물은 알킬 아크릴레이트(a)(여기서, 알킬 그룹은 1 내지 5개의 탄소원자를 함유한다) 약 35 내지 74중량%, 알킬 메타크릴레이트(b)(여기서, 알킬 그룹은 1 내지 5개의 탄소원자를 함유한다) 약 25 내지 65중량%, 및 탄소수 3 내지 5의 하나 이상의 아크릴레이트 산 또는 이의 염(c) 약 1 내지 15중량%의 공중합체를 포함한다. 이들 단량체 그룹 각각으로부터의 하나 이상의 단량체 종들을 본 발명의 중합체 조성물에 사용할 수 있다.

바람직한 알킬 아크릴레이트 단량체에는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트가 포함된다. 에틸 아크릴레이트가 특히 바람직하다. 알킬 아크릴레이트 단량체의 농도는 중합체 조성물을 기준으로 하여 바람직하게는 약 40 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 약 50 내지 60 중량%이다.

바람직한 알킬 메타크릴레이트 단량체에는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트가 포함된다. 메틸 메타크릴레이트가 특히 바람직하다. 알킬 메타크릴레이트 단량체의 농도는 중합체 조성물을 기준으로 하여 바람직하게는 약 30 내지 50중량%, 보다 바람직하게는 약 30 내지 40중량%이다.

바람직한 아크릴레이트 산에는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산 및 이들의 혼합물이 포함된다. 아크릴산 및 메타크릴산이 특히 바람직하다. 아크릴레이트 산의 농도는 중합체 조성물을 기준으로 하여 바람직하게는 약 5 내지 15중량%, 보다 바람직하게는 약 8 내지 12중량%이다. 본 발명의 특히 바람직한 가지 양태에서, 아크릴산과 메타크릴산을 모두 사용하고 각각의 농도를 약 2 내지 10중량%로 하지만, 전체적으로 약 15중량%를 초과하지 않는다.

본 발명에 따라, 공중합체가 단지 소량의 양전하 단량체, 예를 들면, 아크릴아미드 뿐만 아니라, 단지 소량, 즉 약 10중량% 미만, 바람직하게는 약 5중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 2중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 1중량% 미만의 비아크릴성 단량체, 예를 들면, 비닐 단량체를 함유하는 것이 바람직하다. 비닐 단량체, 예를 들면, 비닐 아세테이트로부터 제조된 중합체는 이들이 종종 고농도, 예를 들면, 약 100ppm 이상의 잔류 단량체를 함유하기 때문에 바람직하지 않을 수 있다. 추가로, 양이온성 또는 양쪽성 중합체는 종종 세정성이 불량할 수 있다. 또한, 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체의 농도는 공중합체를 기준으로 하여 약 5중량%미만, 보다 바람직하게는 약 1중량% 미만인 것이 바람직하다.

본 발명의 중합체 조성물은 전형적으로 콜로이드 형태, 즉 수성 분산액이며, 연쇄 이동제 및 개시제의 존재하여 유화중합으로 제조할 수 있다. 유화중합에 대한 공정과 조건에 관한 상세한 내용은 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다. 그러나, 전형적으로, 중합은 약 35 내지 90°C의 온도에서 수성매질 속에서 수행한다. 압력은 중요하지 않으며 사용되는 단량체의 특성에 좌우된다. 바람직하게는, 공중합체는 거의 가교결합되지 않는다. 즉, 약 1% 미만만이 가교결합된다.

연쇄 이동제는 바람직하게는 중합반응 도중에 총 단량체의 함량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 1중량%의 농도로 존재한다. 수불용성 및 수용성 연쇄 이동제가 사용될 수 있다. 실질적으로 수용성인 연쇄 이동제의 예는 알킬 및 아릴 머캅토(예: 부틸 머캅탄, 머캅토아세트산, 머캅토에탄올, 3-머캅톨-1,2-프로판디올 및 2-메틸-2-프로판디올)이다. 실질적으로 수불용성인 연쇄 이동제의 예에는, 예를 들면, 3급-도데실 머캅탄, 페닐 머캅탄, 펜타에리트리톨 테트라머캅토프로피오네이트, 옥틸데실 머캅탄, 테트라데실 머캅탄 및 2-에틸헥실-3-머캅토프로피오네이트가 포함된다.

유화중합을 수행함에 있어서, 개시제(당해 분야에서는 촉매로서도 언급됨)는 중합반응을 촉매하기에 충분한 농도로 사용하는 것이 바람직하다. 이는 전형적으로 하전된 단량체의 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 3중량%가 될 것이다. 그러나, 개시제의 농도는 하전된 단량체를 기준으로 하여 바람직하게는 약 0.05 내지 2중량%, 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 1중량%이다. 특정한 경우에 사용되는 특정 농도는 반응하는 특정 단량체 혼합물과 사용되는 특정 개시제에 따라 좌우될 것이며, 상세한 것은 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다. 적합한 개시제의 예에는 과산화수소, 과아세트산, 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디-3급-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드, 벤조일 하이드로퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(하이드로퍼옥시)헥산, 퍼벤조산, 3급-부틸 퍼옥시피발레이트, 3급-부틸 퍼아세테이트, 디라우로일 퍼옥사이드, 디카프릴로일 퍼옥사이드, 디스테아로일퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트, 디데실 퍼옥시디카보네이트, 디시코실 퍼옥시디카보네이트, 디-3급-부틸 퍼벤조에이트, 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레노니트릴, 과황산암모늄, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과인산나트륨, 아조비스이소부티로니트릴 뿐만 아니라 기타 공지된 개시제들이 포함된다. 과황산나트륨-나트륨 포름알데히드 셀록실레이트, 큐멘 하이드로퍼옥사이드-나트륨 메타비

설파이트, 과산화수소-아스코르브산과 같은 산화환원 촉매 시스템 및 기타 공지된 산화환원 시스템도 유용하다. 더욱이, 당해 분야의 숙련가에게 공지된 바와 같이, 필요에 따라 중합반응 속도를 향상시키는 활성화제로서 미량의 금속 이온을 첨가할 수 있다.

중합반응을 수행하는데 유용한 특정 계면활성제는 본 발명에 중요하지 않다. 전형적인 계면활성제에는 나트륨 라우릴 스플레이트, 나트륨 트리데실에테르 스플레이트, 디에스테르 스포석시네이트 및 알킬 아릴 폴리에테르 스포네이트의 나트륨 염과 같은 음이온성 계면활성제, 및 알킬 아릴 폴리에테르 알콜 및 프로필렌 옥사이드, 프로필렌 글리콜 부가물의 에틸렌 옥사이드 축합물과 같은 비이온성 계면활성제가 포함된다.

그러나, 본 발명에 따르면, 최종 중합체 조성물에 특정형태의 계면활성제가 존재함으로써 중합체 조성물의 동결-융해 안정성이 향상될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는, 계면활성제는 동결-융해 사이클의 적용을 받기 때문에, 응집 및 점도 증가를 억제하는데 유용하다. 보다 바람직하게는, 계면활성제는 비이온성이고, 가장 바람직하게는 비이온성 알콕시화 폐놀이다. 또한, 알콕시화 폐놀이 탄소수 6 내지 12의 알킬 그룹을 갖는 것이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 한 가지 계면활성제는 커넥티컷주 댄버리 소재의

유니온 카바이드 코포레이션에서 제품명 트리톤(Triton[®]) X-100으로 시판하는 탄소수 8의 알킬 그룹을 가진 에톡시화 알킬 폐놀이다. 동결-융해 안정성을 향상시키기 위해 첨가하는 계면활성제 또는 계면활성제들의 혼합물을 중합반응 전에 단량체와 함께 혼입되거나 또는 중합 완결시 중합체 조성물에 첨가될 수 있다. 더욱이, 동결-융해 안정성을 위해 사용된 계면활성제는 중합에 사용된 계면활성제와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, 중합체 조성물 중의 계면활성의 총 농도는 약 0.05 내지 0.5중량%, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 0.3중량%이다.

본 명세서에서 사용된 허용가능한 동결-융해 안정성은 동결-융해 안정성 계수가 3이상인 중합체를 의미한다. 동결-융해 안정성 계수는 다음과 같이 결정한다. -5°C에서 16시간 동안 유지된 환경, 예를 들면, 냉동기에 중합체 조성물의 샘플 100g을 넣고 샘플을 추운 환경으로부터 꺼내어 20 내지 25°C에서 8시간 동안 융해시킨다. 동결-융해 시험을 3회 반복한다. 각 시험, 즉 사이클 후에, 응집이 형성되었는지 또는 중합체 조성물의 점도가 상당히 변화했는지를 알아보기 위해 중합체 조성물을 검사한다. 예를 들면, 제2 사이클 후에 응집이 관찰되면 동결-융해 안정성 계수는 10이 될 것이다. 3회의 사이클 후에 응집이나 상당한 점도 변화가 일어나지 않으면, 동결-융해 안정성 계수는 30이 될 것이다. 본 발명의 목적을 위해, 상당한 점도 변화는 중합체 조성물이 실질적으로 비유동성으로 되도록, 즉 겔로 되도록 하기에 충분한 점도증가를 의미한다.

본 발명에 따라, 중합체 조성물 중에 계면활성제를 제공하는 이외에 공중합체의 입자 크기를 조절하여 동결-융해 안정성을 향상시킨다. 약 0.1μ 미만의 입자 크기에서 동결-융해 안정성은 0.1μ보다 큰 입자의 것보다 열등하다. 약 1μ보다 큰 입자 크기는 허용가능한 동결-융해 안정성을 제공할 수 있으나, 종종 분산액의 입자가 침강될 수 있어서 바람직하지 않다. 전형적으로, 공중합체의 95중량% 이상이 평균 입자 크기가 약 0.1 내지 1μ, 바람직하게는 약 0.1 내지 0.5μ일 것이다.

중합체 조성물에 남아있는 잔류 단량체의 농도를 조절하기 위해, 중합반응이 실질적으로 완결된 후, 예를 들면, 약 90% 이상의 전환이 이루어진 후, 개시제를 다시 첨가하는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로, 알킬 아크릴레이트의 농도를 약 100ppmw 미만, 바람직하게는 약 50ppmw 미만, 가장 바람직하게는 약 20ppmw 미만으로 유지시키는 것이 가능하다. 또한, 조성물 중의 기타 단량체들의 잔류 농도는 각각 약 50ppmw 미만, 바람직하게는 약 20ppmw 미만이다.

종종, 중합체 조성물중의 공중합체의 농도, 즉 고체함량은 약 50중량%, 가끔 약 60중량% 이상으로 높을 수 있다. 바람직하게는, 공중합체의 농도는 중합체 조성물의 약 10 내지 60중량%, 보다 바람직하게는 약 20 내지 30중량%이다.

중합체 조성물의 점도는 전형적으로 25°C에서 약 1000 내지 5000cps일 것이다. 중합체 조성물의 표면 장력은 전형적으로 75°C에서 약 10 내지 50dynes/cm가 될 것이다. 중합체 조성물의 낮은 점도 및 표면 장력은 헤어스프레이 조성물에 사용될 경우 이들의 바람직한 특성에 기여한다.

본 발명의 중합체 조성물은 헤어스프레이 조성물에 특히 유용하다. 각종 특징은 헤어스프레이 조성물의 성능을 평가하는데 중요하다. 이러한 인자는, 예를 들면, 강성, 감촉, 광택, 빛질 용이성, 플레이크 형성성, 커얼 유지성, 세정성, 건조시간 및 점착성을 포함한다.

본 발명에 따르면, 특정 범위의 수평균분자량과 유리전이온도가 위의 특성들의 바람직한 균형을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 수평균분자량은 약 10,000 내지 50,000g/gmole, 바람직하게는 약 20,000 내지 40,000g/gmole, 보다 바람직하게는 약 25,000 내지 35,000g/gmole이다. 유리전이온도는 약 10 내지 50°C, 바람직하게는 약 20 내지 40°C, 보다 바람직하게는 약 25 내지 35°C이다. 수평균분자량과 유리전이온도를 측정하기 위한 방법과 장치는 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다. 그러나, 이러한 특성들을 측정하기 위한 바람직한 방법은 각각 겔 투과 크로마토그래피 및 시차주사 열량계법이다. 수평균분자량이 약 10,000 미만인 공중합체로 제조된 헤어스프레이 조성물은 커얼 유지성이 부적합할 수 있다. 한편, 수평균분자량이 약 50,000 이상인 공중합체로 제조된 헤어스프레이 조성물은 빛질 용이성이 부적합할 수 있다. 유사하게, 유리전이온도가 약 10°C 미만인 공중합체로 제조된 헤어스프레이 조성물은 커얼 유지성이 부적합할 수 있는 반면, 유리전이온도가 약 50°C 이상인 공중합체로 제조된 헤어스프레이 조성물은 막 형성이 불량할 수 있고, 이는 과도한 플레이킹, 불량한 광택 및 커얼 유지성의 손실을 유도할 수 있다.

본 발명의 종합체 조성물을 헤어스프레이 조성물에 사용할 경우, 헤어스프레이 조성을 중의 공중합체의 농도는 전형적으로 헤어스프레이 조성물의 약 1 내지 25중량%, 바람직하게는 약 2 내지 18중량%, 보다 바람직하게는 약 3 내지 15중량%이다. pH는 바람직하게는 약 6 내지 8의 범위이고 계면활성제는 바람직하게는 헤어스프레이 조성물의 약 0.05 내지 0.5중량%, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 0.3중량%의 양으로 존재한다.

바람직하게는, 당해 캐리어는 물과 임의로 하나 이상의 VOC를 포함한다. 본 발명에서 사용되는 용어 VOC는 대기 조건, 즉 70°F, 14.7psia에서 휘발성인 특정 유기화합물을 의미한다. VOC의 예로서는 용매, 탄소수 1 내지 4의 알콜(예: 에탄올 및 이소프로필 알콜), 탄소수 2 내지 6의 추진제(예: 디메틸 에테르) 및 탄소수 1 내지 4의 알칼(예: 프로판 및 부탄)이 있다. 매우 놀랍게도, 본 발명의 종합체 조성물이 훈화성이라는 사실, 즉 이들이 다양한 농도에서 다양한 캐리어와 새로운 상을 형성하지 않는다는 사실이 밝혀진다. 당해 종합체 조성물은 수성 캐리어만으로 이루어져서 VOC가 전혀 존재하지 않거나 VOC의 농도가 약 80중량%까지 이르는 헤어스프레이 조성물로 재형화될 수 있다.

전형적으로는, 수분이 VOC의 농도에 따라 헤어스프레이 조성물중에 약 2 내지 99중량%의 농도로 존재한다. 수분함량의 바람직한 농도는 헤어스프레이 조성물의 약 2 내지 20중량%, 약 20 내지 50중량%, 약 50 내지 80중량% 및 약 80 내지 99중량%이다.

전형적으로는, 헤어스프레이 조성물은, VOC(예: 에탄올) 농도가 헤어스프레이 조성물의 약 50중량% 미만인 경우, 콜로이드 형태가 되는데, 이는 분산된 상태의 공중합체를 갖는 분산액 형태를 말한다. VOC 농도가 약 50중량% 이상(예: 80중량%)인 경우, 당해 공중합체는 사용되는 특정한 캐리어에 따라 캐리어와 함께 용액을 형성할 수 있다. 일반적으로는, 콜로이드 형태의 헤어스프레이 조성물이 VOC 함량에 관계없이 바람직한데, 이는 콜로이드성 헤어스프레이 조성물이 종종, 예를 들면, 강성, 감촉, 광택, 빛질 용이성, 플레이킹, 커얼 유지성, 세정성, 건조시간 및 점착성과 같은 성능 특성이 보다 우수하기 때문이다.

본 발명의 헤어스프레이 조성물을 평프 시스템에 의해 전달시키려고 하는 경우, 캐리어에 VOC가 존재한다면, VOC는 탄소수 2 내지 6의 에테르 또는 에테르 훈합물, 더욱 바람직하게는 디메틸 에테르를 포함하는 것이 바람직하다. 매우 놀랍게도, 새로운 상, 즉 별개의 상을 형성시키지 않으면서도 에테르 농도(예: 약 35중량%의 디메틸 에테르)가 에테르 수중 용해도를 초과할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는, 에테르 농도는 헤어스프레이 조성물의 20중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 25 내지 55중량%, 가장 바람직하게는 약 35 내지 45중량%이다. 에테르의 농도 범위가 약 35 내지 45중량%인 경우가 35중량% 이하인 경우에 비해 스프레이 패턴과 건조시간이 개선된 것으로 밝혀졌다. 당해 분야의 숙련가에게 공지된 기타 추진제, 예를 들면, 질소 또는 이산화탄소가 본 발명의 헤어스프레이 조성을 종에서 사용될 수 있다. 나머지 캐리어로는 물, VOC(예: 에탄올) 또는 이들의 혼합물을 예로 들 수 있다.

본 발명에서 기술한 1차적인 성분 이외에도, 당해 분야의 숙련가들은 연화제, 윤활제, 침투제, 단백질, 염료, 모발용 물감, 착색제 및 향료와 같은 기타 바람직한 성분 뿐만 아니라 당해 분야의 숙련가들에게 공지된 기타 성분을 본 발명의 헤어스프레이 조성물에 사용할 수 있음을 인지할 것이다. 추가되는 성분들이 헤어스프레이 조성물의 성능에 크게 악영향을 일으키지 않는 것이 바람직하다.

본 발명에서 기술하고 있는 특정 양상 이외에도, 당해 분야의 숙련가들은 본 발명의 종합체 조성물을, 예를 들면, 헤어스타일링 겔, 무스, 로션, 크림 및 샴푸와 같은 기타 신체용 제형물로서 사용할 수 있음을 인지할 것이다.

[실시예]

하기의 표 1은 실시예에서 사용되는 약어와 제품명에 대한 전후 참조용이다.

[표 1a]

명칭	설명
MMA	메틸 메타크릴레이트
AA	아크릴산
EA	에틸 아크릴레이트
MAA	메타크릴산
에어로졸(Aerosol ⑩) OT-100	음이온성 디에스테르 설포석 시네이트 계면활성제 (제조원: 뉴 저지 웨인 소재의 아메리칸 시안아미드)
트리톤 X-100	비이온성 에톡시화 알킬 폐놀 계면활성제(제조원: 커넥티컷 댄버리 소재의 유니온 카바이드 코포레이션)
트리톤 X-200	음이온성 알킬아릴 폴리에테르 설포네이트 계면활성제(제조원: 커넥티컷 댄버리 소재의 유니온

[표 1b]

카바이드 코포레이션)	
디멜(Dymel®) A	디메틸 에테르 추진제(제조원:
	멜리웨어 월밍톤 소재의 듀퐁)
플루오라드(Fluorad®) FC-430	비이온성 물소화 계면활성제 (제조원: 미네소타 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴파니)
 nBM	
nBM	n-부틸 머캅탄
2EHMP	2-에틸헥실-3-머캅토프로피오 네이트(제조원: 오클라호마 바틀스빌 소재의 필립스 66 컴파니)
PS	용적 평균 입자 크기(μ)
암포머(Amphomer®)	옥틸아크릴아미드, 부틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 산의 삼원공중합체(제조원: 뉴 저지 브릿지워터 소재의 내셔널 스타치 앤드 케미칼)

[표 1c]

간트레즈(Gantrez®) ES-225	
	메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수들의 에틸 반에스테로의 공중합체(제조원: 뉴 저지 웨인 소재의 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠)
SD 알콜 40	무수 에탄올(제조원: 커넥티컷 노워크 소재의 팜코 프로덕츠 인코포레이터드)

[실시예 1]

[중합체 조성물의 제조]

MMA, EA 및 MAA의 공중합체를 다음과 같이 제조한다: MMA, EA 및 MAA 500g을 40/55/5의 중량비로 계량한

다. 전체 단량체의 중량을 기준으로 하여 nBM 1중량%의 절반과 에어로졸[®] OT 0.5중량%를 단량체 혼합물

에 가한다. 이어서, 탈이온수 초기량(1156g)과 에어로졸[®] OT 초기량(1.25g)을 교반기, 응축기와 온도 조절기가 장착된 3ℓ 들이 유리 자켓팅 반응용기에 가한다. 교반기는 전체 중합 반응내내 매분 회전수(rpm)가 200으로 되도록 설정하고 용기에 질소를 채운 다음, 당해 계면활성제 용액을 80°C로 가열한다. 과황산암모늄 2.5g과 탈이온수 200g의 촉매 용액을 가열된 반응기 내용물에 신속하게 첨가한다. 촉매 용액을 가한 후, 약 5분이 경과하면, 단량체 혼합물을 150분에 걸쳐서 서서히 가한다. 단량체 공급이 종결되면, 당해 수성 분산액 생성물을 추가로 30분 동안 80°C로 유지시킨다. 후 개시제 용액(post initiator solution), 물 25g중의 과황산칼륨 0.15g을 가한 다음, 물 25g 중의 나트륨 메타비설파이트 0.15g을 가하고, 당해 분산액을 추가로 30분 동안 80°C에서 유지시킨 후, 최종적으로는 실온에서 냉각시킨다.

생성된 분산물을 200매쉬 스크린을 통해 여과하고 단편을 남기지 않는다. 총 고체 함량이 26.3중량%이고, 용적 평균 입자 크기가 0.2μ이며, pH는 2.50이다. 수평균분자량(Mn)은 21,000이고, 0% 상대 습도에서 3일 동안 당해 중합체의 평형을 이루게 한 후에 측정한 유리전이온도(Tg)는 30°C이다.

[실시예 2 내지 18]

[중합체 조성물의 제조]

실시예 1에 기재한 과정을 이용하여 하기의 표 2에 나타낸 중합체 조성물을 제조한다. 실시예 9 내지 16에서는 연쇄 전이제 nBM 대신에 2EHMP를 사용한다.

[표 2]

실시예	T _g	M _n (x1000)	PS %	MMA %	EA %	MAA %	nBM %	2EHMP %	고체 %
1	30	21	0.20	40	55	5	0.50	-	26.3
2	63	21	0.31	65	30	5	0.50	-	
3	26	35	-	40	55	5	0.25	-	
4	66	35	-	65	30	5	0.25	-	
5	9	10	-	35	60	5	1.0	-	
6	18	12	-	40	55	5	1.0	-	
7	18	21	-	35	60	5	0.5	-	
8	26	22	-	40	55	5	0.5	-	
9	28	21	0.17	40	55	5	-	0.8	52.0
10	26	25	0.18	37.5	55	7.5	-	0.8	
11	31	28	0.19	34	56	10	-	0.8	
12	33	27.3	0.13	40	10	0	-	0.8	
13	37	28.5	0.14	40	12	0	-	0.8	
14	31	27.1	0.14	37	0	10	-	0.8	
15	33	26.1	0.14	37	0	12	-	0.8	
16	28	22.5	0.23	12	83	5	-	0.72	
*17			0.08	40	55	5	-	0.8	
*18			0.03	37.5	55	7.5	-	0.8	

* 에어로졸[®] OT 0.3중량%가 나트륨 라우릴 스플레이트 2.0중량%로

대체된다.

[실시예 19 내지 35]

[헤어스프레이 조성물의 제조 예 및 주관적인 평가]

실시예 1 내지 18에서 각각의 중합체 조성물을 헤어스프레이 조성물로 재형화한 다음, 우선 탈이온수를 사용하여 전체 고체 함량이 4.0중량%로 되도록 희석시킨다. 0.1N NaOH를 적가하여 pH를 7.5로 조절한다. 시험용 헤어 트레스(tress)를 제조하기 위해, 23cm의 버진 갈색 헤어 트레스 40개(각각의 중량은 2g이다)를 10중량%의 나트륨 라우릴 스플레이트 용액으로 세척한다. 이어서, 10개의 세척된 지정 색상의 트레스를 각각의 헤어스프레이 조성물에 침지시킨 다음 과량의 용액을 제거한다. 헤어를 3/4의 세정 플라스틱 룰러로 룰링시키고, 시험 전에 24시간 동안 건조시킨다.

시험은 참석자의 주관적인 평가에 의해 이루어진다. 당해 시험에서, 각각의 중합체 조성물로부터의 5개의 커얼러(curler)로 빗질 용이성, 광택, 플레이킹, 천연감촉 및 커얼 유지성에 대해 평가한다. 5명의 참석자는 트레스의 등급을 1 내지 5로 나누는데, 1은 불량이고 5는 우수이다. 다음 표 3은 참석자가 매긴 등급의 평균을 나타낸다.

[표 3]

실시예	종합체 (실시예)	빗질용이성	광택	플레이킹	감촉	커얼 유지성
19	1	2.6	2.7	2.2	2.2	4.0
20	2	3.2	2.3	1.8	3.9	2.8
21	3	3.0	2.5	2.8	2.2	3.8
22	4	2.4	1.6	1.8	1.8	3.2
23	5	2.8	3.2	4.8	3.6	3.6
24	6	3.6	3.8	4.8	3.8	3.6
25	7	3.4	3.5	4.4	3.8	3.6
26	8	2.6	3.0	4.8	3.0	4.0
27	9	4.0	3.8	4.8	4.0	4.0
28	10	3.4	4.4	4.6	4.1	4.4
29	11	3.8	4.0	4.8	3.5	4.6
30	12	3.3	3.8	3.0	4.3	3.3
31	13	3.0	3.6	3.2	4.0	2.8
32	14	3.5	3.8	3.3	3.3	3.5
33	15	2.3	4.0	2.5	2.5	3.8
34	16	-	-	-	-	-
35	17	2.6	2.6	4.0	3.8	3.2

데이터를 통해, 실시예 1 및 8 내지 11의 종합체 조성물의 커얼 유지성이 우수함을, 즉 참석자에 의해 판단된 가장 중요한 특성 중의 하나가 4.0이상임을 알 수 있다.

실시예 1 및 8 내지 11에서의 종합체 조성물의 그룹중에서, 실시예 10 및 11의 조성물 또한 광택과 내플레이킹성(flaking resistance)이 우수하고, 실시예 9의 조성물 또한 내플레이킹성과 천연 감촉이 우수하며, 실시예 8의 조성물 또한 내플레이킹성이 우수하다.

[실시예 36]

[동결-용해 안정성]

실시예 9, 10 및 11의 종합체 조성물을 시험하여(위에서 기술한 바와 같은) 동결-용해 안정성 계수를 측정한다. pH 8.0에서, 실시예 9, 10 및 11의 종합체 조성물의 동결-용해 안정성 계수는 각각 0, 3 및 30이다. pH 5.0 내지 7.5에서 모든 샘플의 동결-용해 안정성 계수는 0이다. pH를 8.5로 증가시키면, 실시예 9의 조성물의 동결-용해 안정성 계수가 30이 된다. 그러나, pH가 8.0 이상이 되면 종종 헤어스프레이 조성물에 바람직하지 않다. 산 함량의 효과를 시험하기 위하여, 실시예 11의 조성물의 산 단량체 함량을 10중량%로 증가시킨다. 실시예 11의 개질된 공중합체의 동결-용해 안정성 계수는 pH 5.5에서 3이다.

[실시예 37]

[동결-용해 안정성]

실시예 9에서 기술한 바와 유사한 특성을 지닌 종합체 조성물 약 500g을 물로 희석시켜 약 25%의 고체를 함유하도록 만든다. 6rpm에서 #2 스플들을 갖는 브록필드 RV 점도계로 측정한 바에 따르면, 희석시킨 종합체 조성물의 점도는 약 4000cps이다. 종합체 조성물의 pH는 수산화나트륨을 적가하여 약 7.2가 되도록 조절한다. 개질된 종합체 조성물의 샘플 100g으로 동결-용해 시험을 한다. 1회의 사이클 후, 종합체가 응집되어 당해 조성물이 거의 유동할 수 없을 정도까지 점도가 증가한다. 종합체 조성물 중의 각종 계면활성제의 효과를 측정하기 위해, 개질된 종합체 조성물의 4가지 추가 샘플을 각 샘플에 계면활성제 약 0.2g(약 0.2중량%)을 도입시킴으로써 추가로 개질시킬 수 있다. 이어서, 당해 샘플로 동결-용해 시험을 한다. 다음 표 4는 동결-용해 시험의 결과를 나타낸 것이다.

[표 4]

계면활성제	동결-용해 안정성 계수
트리톤® X-100	3
트리톤® X-200	0
플루오라드® FC-430	0
에어로졸® OT-100	0

데이터를 통해, 최상의 등급의 동결-용해 안정성을 나타내는 계면활성제는 트리톤® X-100임을 알 수 있다. 플루오라드® FC-430은 트리톤® X-200 및 에어로졸® OT-100보다 낮은 점도 증가를 나타낸다. 그러므로, 비이온성 계면활성제는 이온성 계면활성제에 비해 개선된 동결-용해 안정성을 제공할 수 있으리라 믿어진다.

[실시예 38]

[에탄올을 함유하는 헤어스프레이 조성물의 제조예]

탈이온수 약 335g을 1ℓ 들이 유리 비이커에 가한다. 자기 교반장치를 사용하여 고속으로 비이커 속의 물을 교반한다. 트리톤® X-100 약 1.0g을 탈이온수에 가하고 완전히 용해될 때까지 계속 교반한다. SD 알콜 약 100g을 도입한 다음 5분 동안 혼합한다. 이어서, 실시예 9에서 기술한 종합체 조성물 약 60g을 도입하고, 5분 동안 교반한다. 수산화나트륨 5% 용액 약 1.2g을 도입하고, 10분 동안 혼합한다.

[실시예 39 내지 42]

[에탄올을 함유하는 헤어스프레이 조성물의 성능]

실시예 9의 종합체 조성물을 실시예 38의 과정에 따라 제형화하면 에탄올 농도가 0, 20 및 50중량%(실시예 39 내지 41)이고 공중합체 농도가 4중량%인 헤어스프레이 조성물이 제공된다. 실시예 19 내지 35에서 기술한 바와 같은 주관적인 시험을 이용하여 헤어스프레이 조성물을 평가한다. 최종 순수 헤어스프레이(정규 평가), 간트레즈® ES-225를 함유하는 시판되는 헤어스프레이를 비교예(실시예 42)로서 사용한다. 평가 데이터는 다음 표 5에 나타난다.

[표 5]

실시예	종합체 (실시예)	비질용이성	광택	풀레이킹	길축	커얼 유지성
39	9	3.5	4.2	4.8	3.2	3.6
40	9	3.6	4.2	4.5	4.5	4.0
41	9	3.9	4.0	4.6	3.5	3.8
42	-	3.9	4.0	4.8	3.5	3.6

데이터를 통해, 본 발명의 종합체 조성물을 광범위한 알콜 함량을 갖도록 제형화하여 상업적인 제품에 적합하거나 보다 우수한 성능을 제공할 수 있음을 알 수 있다.

[실시예 44]

[알콜과의 혼화성]

실시예 9에서 기재한 바와 유사한 중합체 조성물을 실시예 38의 과정에 따라 제형화하여 에탄올 농도가 0, 20, 50 및 80중량%이고 공중합체 농도가 약 4중량%인 헤어스프레이 조성물을 제공한다. 모든 샘플은 캐리어와 완전히 혼화된다. 즉, 유화 상으로부터 분리된 상을 형성하지 않는다. 각각의 당해 헤어스프레이에 대해 분무 패턴, 건조시간, 점착성 및 플레이킹 특성을 평가해보면 모든 샘플이 이러한 각 항목에 있어서 허용될 만한 특성을 갖고 있는 것으로 밝혀졌다. 이외에도, 레이브(Rave) 3 헤어스프레이, 암포머

^(R)를 함유하는 시판되는 헤어스프레이 조성물과 80% 에탄올을 함유하는 헤어스프레이를 비교해보면, 본 발명의 헤어스프레이가 건조시간이 빠르고 점착성이 낮은 것으로 밝혀졌다.

[실시예 45]

[에어로졸 헤어스프레이 조성물의 제조예]

에어로졸 헤어스프레이 조성물은 실시예 38에서 기술한 과정에 따라 우선 헤어스프레이 조성물을 먼저 제조함으로써 제조한다. 실시예 38에서 기술한 헤어스프레이 조성을 약 30g을 넥크 크기 20mm의 120ml들이 유리 혼화성 병에 가한다. 20mm의 표준 에어로졸 밸브는 딥 튜브를 사용해서 병쪽으로 구부린다. 통상적

인 에어로졸 충전 기술을 사용하여, 디멜 ^(R)A 약 20g을 병에 도입시킨다.

[실시예 46]

[에어로졸 헤어스프레이 조성물의 성능]

에어로졸 헤어스프레이 조성물은 실시예 45에서 기술한 과정에 따라 디멜 ^(R)A를 30, 40 및 45중량% 함유하도록 제조된다. 각각의 에어로졸 헤어스프레이 조성물은 추진제와 완전히 혼화성이다. 각각의 샘플의

분무패턴, 건조시간 및 점착성을 평가한다. 매우 놀랍게도, 디멜 ^(R)A를 40중량% 및 45중량% 함유하는 샘플은 별개의 상을 형성하지 않으며, 디멜 ^(R)A를 30중량% 함유하는 에어로졸 헤어스프레이 조성물보다 스프레이 패턴이 향상되고, 건조시간이 단축되며 점착성이 낮다는 사실이 밝혀졌다.

[실시예 47]

[이민화 중합체 조성물의 제조예]

MMA, EA, AA 및 MAA의 공중합체를 다음과 같이 제조한다: MMA, EA, AA 및 MAA 500g을 31/59/5/5의 중량비

로 계량한다. 전체 단량체의 중량을 기준으로 하여 2EHMP 1중량%의 절반과 에어로졸 ^(R)OT 0.5중량%를 단

량체 혼합물에 가한다. 이어서, 탈이온수 초기량(480g)과 에어로졸 ^(R)OT 초기량(1.25g)을 교반기, 응축기 및 온도 조절기가 장착된 3ℓ들이 유리 덮개의 반응용기에 가한다. 교반기는 전체 중합반응이 일어나는 동안 200rpm으로 설정하고, 용기에 질소를 공급하면서 계면활성제 용액을 80°C로 가열한다. 과황산암모늄 2.5g과 탈이온수 25g의 촉매 용액을 가열된 반응기 내용물에 신속하게 가한다. 촉매 용액을 첨가한 후, 약 5분이 경과하면, 단량체 혼합물을 150분동안 서서히 첨가한다. 단량체 공급이 종결되면, 수성 분산액 생성물을 추가로 30분 동안 80°C에서 유지시킨다. 물 1.0g중의 과황산암모늄 0.10g의 후 개시제 용액을 추가로 30분 동안 80°C에서 유지시킨 다음 최종적으로는 실온으로 냉각시킨다.

생성된 분산액을 200메쉬 스크린을 통해 여과하고 단편을 남기지 않는다. 총 고체 함량은 51.2중량%이고 용적 평균 입자 크기는 0.2μ이며 pH는 2.6이다. Mn은 27,000이고 0% 상대 습도에서 3일 동안 당해 중합체의 평형을 이루게 한 후에 측정한 Tg는 25°C이다.

당해 샘플을 이민화시키는 제1단계는 이의 총 고체 함량이 25중량%로 되도록 희석시키는 것이다. 이어서, 중합체 조성을 820g을 위에서 기술한 것과 같은 2ℓ들이 반응 용기에 채운다. 350rpm으로 교반하면서 50°C로 가열한다. 이 시점에서, 25중량% 수성 프로필렌 이민 용액 24g을 가하고 당해 라텍스를 50°C에서 1시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후, pH는 7.0이며 이의 외형은 백색 저점도 라텍스 형태이다.

[실시예 48]

[이민화 중합체 조성물의 성능]

당해 실험에서, 실시예 47의 이민화 중합체 조성물의 성능을, 이민화시키지 않은 것을 제외하고는 동일한 조성물과 비교한다. 두가지 중합체 조성물을 실시예 19 내지 35에 나타낸 과정에 따라 헤어스프레이 조성

물로 제형화시키면, 공중합체 6중량%와 트리톤 ^(R)X-100 0.10중량%를 함유하고 나머지로 탈이온수를 함유하는 헤어스프레이 조성물이 제공된다. pH는 수산화나트륨을 사용하여 7.5 내지 8.0으로 조절한다.

이어서, 두가지 헤어스프레이 조성물의 동결-융해 안정성, 세정성, 건조시간 및 백화 효과를 평가한다. 세정성을 측정하기 위해, 헤어스프레이 약 1g을 시계 유리 위에 분무하고 12시간 동안 건조시킨 다음, 28°C에서 수세한다. 이외에도, 약 2.0g의 헤어스프레이 조성물을 5.0g 헤어 트레스에 적용하여 3시간 동안 건조시킨 다음, (시판되는) 레이브 3 샴푸로 세척한다. 건조시간을 측정하기 위해, 약 0.25g의 헤어스프레이 조성물을 시계 유리에 적용하고 70% 상대 습도에서의 건조시간을 기록한다. 건조과정 동안에 백화

효과가 관찰된다. 일반적으로, 건조과정 도중의 백화는 매우 바람직하지 않다. 세정성, 건조시간 및 백화 효과의 결과를 동결-용해 안정성 인자와 함께 다음 표 6에 나타낸다.

[표 6]

헤어스프레이 조성물	동결-용해 안정성 계수	세정성 유리	헤어	건조시간 (분)	백화
HC	3	우수	우수	40	우수
HCl (이민화)	3	불량	불충분	50	불량

당해 헤어스프레이 조성물의 빛질 용이성, 광택 플레이킹, 감촉 및 커얼 유지성 또한 실시예 19 내지 35에서 기술한 바와 같이 참석자의 시험으로 평가한다.

참석자의 평가 결과를 다음 표 7에 나타낸다.

[표 7]

헤어스프레이 조성물	빛질용이성	광택	플레이킹	감촉	커얼 유지성
HS	2.2	3.9	3.5	3.5	2.9
HSi	3.2	4.2	4.1	4.2	3.1

상기한 데이터를 통해, 이민화 중합체 조성물이 이민화되지 않은 헤어스프레이 조성물보다 주관적 평가가 다소 우수한 헤어스프레이 조성물을 제공함에도 불구하고, 이민화 헤어스프레이 조성물의 건조시간이 25% 더 길고 백화 특성도 불량하다는 사실을 알 수 있다. 그러므로, 건조시간, 세정성 및 백화 특성에서의 결함이, 주관적 평가에서 관찰된 경미한 개선보다 중요하다. 달리 말하자면, 데이터를 통해서, 부분적인 이민화 반응은 헤어스프레이의 성능, 즉 주관적 특성을 크게 개선시키지 못한다는 것을 알 수 있다: 사실상, 세정성, 건조시간 및 백화 효과에서 심각한 결함을 초래한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

알킬 아크릴레이트(a)(여기서, 알킬 그룹은 1 내지 5개의 탄소원자를 함유한다) 약 35 내지 74중량%, 알킬 메타크릴레이트(b)(여기서, 알킬 그룹은 1 내지 5개의 탄소원자를 함유한다) 약 25 내지 65중량% 및 탄소수 3 내지 5의 하나 이상의 아크릴레이트 산 또는 이의 염(c) 약 1 내지 15중량%의 공중합체(1)[여기서, 공중합체는 (i) 유리전이온도가 약 10 내지 50°C이고, (ii) 수평균분자량이 약 10,000 내지 50,000g/gmole이며, (iii) 입자 크기가 약 0.1 내지 1μ이다], 약 0.05중량% 이상의 계면활성제(2) 및 물(3)을 포함하는 수성 음이온성 중합체 조성물(여기서, 조성물은 알킬 아크릴레이트의 잔류 농도가 100ppmw 미만이고 동결-용해 안정성 계수가 3 이상이다).

청구항 2

제1항에 있어서, 계면활성제가 약 0.05 내지 0.5중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 계면활성제가 비이온성인 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 계면활성제가 알콕시화 페놀인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 에틸 아크릴레이트 약 50 내지 60중량%, 메틸 메타크릴레이트 약 30 내지 40중량%, 아크릴산 약 2 내지 10중량% 및 메타크릴산 약 2 내지 10중량%를 포함하며, 단 아크릴산과 메타크릴산의 총 농도가 약 15중량%를 초과하지 않는 조성물.

청구항 6

제1항에 따르는 공중합체 조성물(1) 약 1 내지 25중량%, 계면활성제(2) 약 0.05중량% 이상 및 탄소수 1 내지 4의 알콜, 탄소수 1 내지 4의 알칸, 탄소수 2 내지 6의 에테르 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 휘발성 유기 화합물을 약 80중량% 이하와 물을 포함하는 캐리어(3)를 포함하는 헤어스프레이 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 휘발성 유기 화합물을 약 55중량% 이하로 함유하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 휘발성 유기 화합물이 에탄올, 이소프로필 알콜, 디메틸 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택되는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 디메틸 에테르를 약 25 내지 55중량% 포함하는 조성물.

청구항 10

제6항에 있어서, 휘발성 유기 화합물을 거의 함유하지 않는 조성물.