(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
A61K 7/48
A61K 7/06
A61K 7/16

(45) 공고일자 2001년04월16일
(11) 등록번호 10-0287034
(24) 등록일자 2001년01월19일

(21) 출원번호	10-1994-0704019	(65) 공개번호	특1995-0701514
(22) 출원일자	1994년11월10일	(43) 공개일자	1995년04월28일
번역문제출일자	1994년11월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/04422	(87) 국제공개번호	WO 93/23009
(86) 국제출원일자	1993년05월11일	(87) 국제공개일자	1993년11월25일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 캐나다 일본 대한민국		
(30) 우선권주장	7/881946 1992년05월12일 미국(US)		

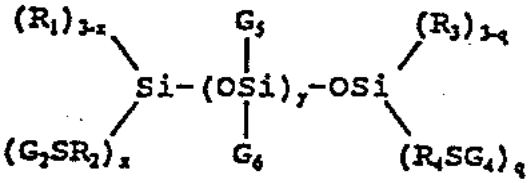
(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩쳐링 캄파니 스프레이그 로버트 월터
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터
(72) 발명자 쿠마르,칸타
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 포스트 오피스 박스 33427
쿠마르,라메쉬,씨.
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 포스트 오피스 박스 33427
미트라,스마라지트
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 포스트 오피스 박스 33427
(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 윤경애

(54) 화장품 조성물

요약

본 발명은 하기 일반식(Ⅰ)의 비닐-실리콘 그래프트 공중합체 또는 블록 공중합체를 함유하는 화장품 조성물에 관한 것이다 :



(I)

명세서

[발명의 명칭]

화장품 조성물

[기술분야]

본 발명은 화장품 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 비닐-실리콘 그래프트 공중합체 또는 블록 공중합체를 함유하는 화장품 조성물에 관한 것이다.

[배경기술]

화장품은 세정 및/또는 유해성 외부 영향으로부터의 보호를 목적으로 그리고 시각적 매력을 제공하기 위해 사람의 피부, 모발, 치아 및 손톱의 표면에 바른다. 신체를 청결히 유지하는 것이 개인 위생의 가장 우선적이고 가장 원초적인 요건이기 때문에 이는 화장품의 주요 목적 하나가 된다. 화장품은 또 다른 목적은 상기 개인의 피부면을 보호하는 것이다. 세정제는 불순물을 제거하므로써 피부를 보호한다. 소독제는 유해성 박테리아 및 진균류를 사멸시키므로써 피부를 보호한다. 기타 제제는 피부가 유해성 외부 작용제와 접촉하는 것을 단절시키므로써 예방적으로 작용한다.

통상적인 피부 보호제는 피부가 유해성 외부 작용제에 노출되기 전에 도포된다. 이상적으로는, 그러한 보

호제는 유해성 작용제가 완전히 침투할 수 없는 보이지 않은 피복물(sheath)로서 작용하거나 또는 심지어 유해성 박테리아를 사멸시키는 성분을 운반하기도 한다. 피부 보호제는 그 특정 목적, 예를 들면, 화학 작용제(부식성 케미칼, 세제 용액 등)에 대한 보호; 분진 및 오물, 타르 및 윤활제에 대한 보호; 물리적 작용제(자외선 및 열)에 대한 보호; 기계적 손상(윤활제 및 마사지 제제) 및 방충제에 대한 보호 등의 목적에 따라 분류될 수 있다.

기초 화장품의 전술한 목적 외에도, 체취 또는 개인의 습성(wetness)을 억제하는 것 역시 개인 위생의 매우 중요한 부분이므로 이것 또한 기초 화장품의 기능이 된다. 그러한 기초 화장품의 구체적 예로는 피부 세정용의 비누, 세제, 클렌징 로션 등; 모발 세정 및 보호용의 샴푸, 콘디셔너 등; 구강 위생용 치약, 치아 크림 등; 환경에 존재하는 케미칼, 분진 및 오물, 자외선, 곤충 및 기타 유해성 작용제의 유해성 영향으로부터 피부를 보호하기 위한 크림, 유제, 일광차단 제제, 햇빛에 타는 것을 방지하는 제제, 윤활 제제 및 마사지 제제, 해충 기피제 등이 있다. 박테리아 작용을 제거하므로써 체취 도는 개인적 습성을 향상시키거나 또는 제거하고/하거나 피부면에 약제의 보유력을 향상시키거나 또는 제거하는 제한제 (antiperspirant), 발의 탈취제, 구강 세정제 등 역시 상기 범주의 기초 화장품에 속한다.

또 다른 범주의 화장품은 "치장용 화장품"이다. 치장용 화장품은 가능한 한 피부에 손상을 적게 주어야 하는 한도내에서만 피부의 건강과 관련된다. 이들 화장품은 작은 점이나 노화의 표시를 숨기는 데 사용된다. 그들은 또한 몸차림이 단정한 외모를 만드는 데에 그리고 외부에 나쁜 인상을 주지 않고자 하는 욕망을 나타내는 데에 사용한다. 치장용 화장품은 피부, 손톱 또는 모발의 표면에 적용시키는 표면 제제로, 또는 간단한 방법으로는 감출 수 없는 영구적인 제제로 존재할 수 있다. 그들의 유일한 목적은 외모를 변화시키는 것인데, 예를 들면, 피부 및 손톱의 착색 제제, 피부 결함 및 광택의 차단 제제, 지속 효과가 있거나 없는 모발 치장 조제 등이 있다. 얼굴에 바르기에 유용한 치장용 화장품의 특정 예로는, 또한 화장용 화장품으로 알려진 것으로서, 파운데이션, 립스틱, 루즈, 아이라이너, 마스카라, 아이섀도우, 눈썹 연필, 매니큐어, 안면 분 등이 있다. 모발에 바르기에 유용한 화장품은 모발용 오일, 모발용 크림, 모발용 라커, 모발용 로션, 모발 염색제와 표백제, 및 파마 웨이브 용액 등이 있다. 피부-표백 제제 및 모발-제거 제제 역시 피부의 외관을 향상시키는 역할로 인해 치장용 화장품으로 간주된다.

1971년 2월 16일 공고된 미국 특허 제3,563,941호(플루데만)에는 화장품 조성물에 유용한 실리콘 변형된 카르나우바 왁스의 제제가 개시되어 있다. 1972년 2월 8일 등록된 미국 특허 제3,641,239호(모어록)에는 립스틱과 같은 화장품 제제내에 실리콘 왁스를 사용하는 방법이 개시되어 있다. 실리콘 왁스는 정의된 바와같이 실리콘 쇄내에 카르나우바 왁스, 탄화수소, 페닐 또는 실페닐렌기를 포함하는 오르가노실록산 공중합체이다.

1981년 5월 19일 등록된 미국 특허 제4,268,499호(케일)는 휘발성 실리콘뿐만 아니라 폴리디오르가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체를 포함하는 제한성(antiperspirant) 유화제(emulsion)를 개시하고 있다. 1985년 7월 30일 공고된 미국 특허 제4,532,132호(케일) 및 1982년 1월 19일 공고된 미국 특허 제4,311,695호(스타치)는 피부 보호/개인 보호 용품에 오르가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체를 사용하는 방법을 개시하고 있다.

실록산(1965년 9월 28일 등록된 오프링거의 미국 특허 제3,208,911호 참조) 및 실록산-함유 중합체는 모발 콘디셔닝 조성물에 사용된다고 교시하고 있다. 1990년 2월 20일 등록된 미국 특허 제4,902,499호(볼리치 쥬니어 등)는 모발 보호 조성물에 강성 실리콘 중합체의 사용을 개시하고 있다. 1990년 11월 20일 등록된 미국 특허 제4,971,786호(그롤리어 등)는 모발 콘디셔닝 또는 샴푸/콘디셔너 조성물에 디메틸실록산/3-히드록시-프로필메틸실록산의 에톡실화된 공중합체의 사용을 개시하고 있다. 1989년 6월 13일 등록된 미국 특허 제4,839,167호(야마모토 등) 및 1975년 12월 23일 등록된 미국 특허 제3,928,558호(치즈먼 등)에는 모발 보호 용도에 폴리에테르실록산 공중합체와 계면활성제 및 물, 또는 물/에탄올 가용성 중합체의 혼합물의 사용을 개시하고 있다. 1987년 3월 31일 등록된 미국 특허 제4,654,161호(콜마이어 등)는 베타인 치환체를 포함하는 오르가노폴리실록산을 개시하고 있다. 모발 보호 조성물에 사용할 경우, 이들 화합물은 양호한 콘디셔닝, 음이온 성분과의 상용성, 모발 영속성, 및 적은 피부 자극을 제공한다고 한다. 1986년 1월 7일 등록된 미국 특허 제4,563,347호(스타치)는 모발에의 부착을 제공하기 위한 치환체를 포함하는 실록산 성분을 포함한 모발 콘디셔닝 조성물을 언급하고 있다. 1981년 10월 9일 공고된 일본 특허 공고 제56-129,300호(라이온 코오포레이션)는 아크릴 수지와 함께 오르가노폴리실록산 옥시알킬렌 공중합체를 포함하는 샴퓨 콘디셔너 조성물에 관한 것이다. 1980년 1월 22일 등록된 미국 특허 제4,185,087호(모를리노)는 우수한 모발 콘디셔닝 성질을 가진다고 하는 트리알킬아미노 히드록시 오르가노실리콘 화합물의 4차 질소 유도체를 개시하고 있다. 1984년 10월 30일 등록된 미국 특허 제4,479,893호(히로타 등)는 포스페이트 에스테르 계면활성제 및 실리콘 유도체(예; 폴리에테르- 또는 알코올-변형된 것)를 함유하는 샴푸/콘디셔너 조성물을 개시하고 있다. 폴리에테르-변형된 폴리실록산은 또한 1976년 5월 18일 등록된 미국 특허 제3,957,970호(코르키스)에 샴푸로서의 사용에 대해 개시되어 있다.

실록산 유래 물질 또한 모발 스타일링 조성물에 사용되어 왔다. 1988년 5월 17일 등록된 미국 특허 제4,744,978호(호먼 등)는 모발 스타일링 조성물(예 : 모발 스프레이)을 개시하고 있는데, 그 조성물은 아민 또는 암모늄기를 포함하는 양이온성 유기 중합체와 카르복시 작용성 폴리디메틸 실록산의 배합물을 포함한다. 폴리디오르가노실록산 및 양이온성 유기 중합체를 포함하는 모발 스타일링 조성물이 1988년 3월 29일 등록된 미국 특허 제4,733,677호(지 등) 및 1988년 2월 16일 등록된 미국 특허 제4,724,851호(콘월 등)에 교시되어 있다. 1979년 12월 27일 공고된 일본 특허 공고 제56-092,811호(라이온 코오포레이션)는 양쪽성 아크릴수지, 폴리옥시알킬렌-변성된 오르가노폴리실록산 및 폴리 에틸렌 글리콜을 포함하는 모발 세팅 조성물을 개시하고 있다. 1984년 9월 5일 공고된 유럽 특허 출원 제117,360호(캔트렐 등)는 하나 이상의 질소-수소 결합을 갖는 실록산 중합체, 계면 활성제 및 가용화된 티타네이트, 지르코네이트 또는 게르마네이트를 함유하며, 콘디셔너 및 모발 스타일링 조제로서 작용하는 조성물을 개시하고 있다.

1991년 2월 13일 공고된 유럽 특허 출원 제412,704호(볼리치 등), 1991년 1월 16일 공고된 유럽 특허 출원 제408,311호(가와구치 등) 및 1991년 2월 13일 공고된 유럽 특허 출원 제412,707호(토거슨 등)는 모발 보호 용도에 실리콘 그래프트된 아크릴레이트 공중합체의 사용을 제시하였다. 1991년 1월 29일 등록된 미국 특허 제4,988,506호(미트라 등)는 모발 보호 조성물에 비-압감성 폴리실록산-그래프트된 공중합체의

사용을 기술하고 있다.

1991년 10월 29일 공고된 미국 특허 제5,061,481호(스즈키 등)는 화장품 조성물에 아크릴-실리콘 그래프트 공중합체의 사용을 개시하였다. 상기 공중합체는 모노(메트)아크릴레이트로 종결된 폴리디오르가노실록산으로 (메트)아크릴레이트 단량체를 자유 라디칼 중합시켜서, 그것에 그래프트된 폴리디오르가노실록산 쇄를 가진 (메트)아크릴레이트 골격을 가지는 공중합체를 얻으므로써 제조된다. 고분자량을 갖는 폴리디오르가노실록산은 일반적으로 완전히 반응하지는 않는다. 따라서 상기 개시된 방법에 의해 제조되는 공중합체는 그래프트되지 않은 폴리디오르가노 실록산을 함유한다. 유리 폴리디오르가노실록산 및 실리콘-없는 중합체의 존재는 낮은 비등점의 실리콘 오일과 같은 바람직한 용매에서의 불용성을 야기하는데, 상기 오일의 예로는 낮은 중합도를 가진 폴리디메틸실록산, 옥타메틸시클로-테트라실록산(D_4), 데카메틸시클로펜타실록산(D_5), 페닐펜타메틸디실록산 및 페네틸펜타메틸디실록산 등이 있다. 실리콘 마크로머가 상기 공중합체내로 불량하게 혼입되면 또한 화장품의 필요로하는 특성에 악영향을 야기시킨다. 또한, 실리콘 마크로머는 헥사 메틸트리실록산(D_3)의 음이온성 중합에 의해 제조되는 것으로서, 제한된 수의 공급처에서만 입수할 수 있으며, 값이 비싼 물품이다.

본 양수인에게 양도되고 1991년 7월 16일 공고된 미국 특허 제5,032,460호(칸트너 등)는 쇄 전이제로서 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 사용을 포함하는 비닐 실리콘 공중합체의 제조 및 다양한 압감 접착제용 박리 코팅물로서의 그 용도를 개시하였다. 1991년 1월 22일 공고된 미국 특허 제4,987,180호(사가 등)는 유화 중합 방법을 이용한 비닐-실리콘 공중합체의 제조 및 직물 가공제로서의 그 용도를 개시하였다. 이들 공중합체는 그것에 그래프트된 아크릴레이트 쇄를 가진 실리콘 골격, 즉 상기 유럽 특허 출원 제412,704호, 제408,311호, 제412,707호 및 미국 특허 제5,061,481호에 개시된 것과 반대의(reverse) 분자 배열을 포함한다. 미국 특허 제5,032,460호 및 제4,987,180호에 개시된 공중합체는 쇄 전이제로서 메르캅토 작용성 실리콘을 가진 에틸렌형 불포화 단량체의 자유 라디칼 중합에 의해 제조된다. 미국 특허 제5,032,460호에 개시된 다수의 참고 문헌은 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 제조를 기술하고 있다.

[발명의 개시]

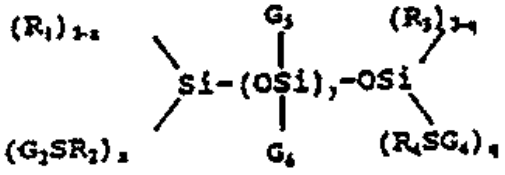
화장품 조성물 용도로 사용되는 중합체를 편리하게 제조하고 또 저렴한 비용으로 제조할 필요성이 존재한다. 통상의 화장용 화장품의 경우, 상기 조성물은 사용시에 좋은 감각을 주어야 하고, 충분히 방수성이며 내마찰성이 있는 화장품 피막을 생성시켜야 한다. 구강 위생에 사용하기 위한 개인 보호 용품의 경우, 상기 조성물의 치아 상에 부드럽고 얇은 코팅을 제공하여 이들 표면에 박테리아가 부착하는 것을 방지하여야 한다. 모발 보호용 조성물의 경우, 상기 조성물은 단단하거나 또는 점착성 감촉없이 우수한 휘도, 광택, 콘디셔닝 및 스타일 유지성을 모발에 제공해야 한다. 가습제 또는 기타 피부 처리제의 경우, 그 조성물은 피부를 통한 습기의 증발을 지연시키므로써 습기-보유성을 제공하며, 우수한 발수성과 발유성 및 화장의 보유성을 제공해야 한다.

본 발명은 실리콘 중합체 분절 및 비닐 중합체 분절을 포함하는 비닐-실리콘 그래프트 공중합체 또는 블록 공중합체를 함유하는 화장품 및 개인 보호용 조성물에 관한 것이다. 상기 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체는 메르캅토 작용성 실리콘 쇄 전이제 및 비닐 단량체의 자유 라디칼 중합에 의해 제조된다.

본 발명에 따른 조성물은 효과적인 습기 차단체이며, 피부의 천연 습기를 보유하는 것을 돕는다. 그들은 또한 파운데이션, 립스틱, 루즈 등과 같은 화장품에 사용할 경우 우수한 발수성, 발유성 및 양호한 화장의 보유성과 함께 사용시에 좋은 감각을 제공한다. 제한제, 탈취제, 치약 등과 같은 개인 보호 용품 및 개인 위생의 경우, 상기 중합체들은 박테리아의 성장을 방지하는 부드러운 방수 피막을 제공한다. 모발 보호용 화장품 제제에 사용될 경우, 이들 중합체는 단단하고 점착성의 감촉없이 우수한 휘도, 광택, 콘디셔닝 및 스타일 보유성을 제공한다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 조성물에 사용된 공중합체는 그래프트 공중합체 또는 블록 공중합체이며, 하기 일반식으로 표시된다:



상기 일반식에서,

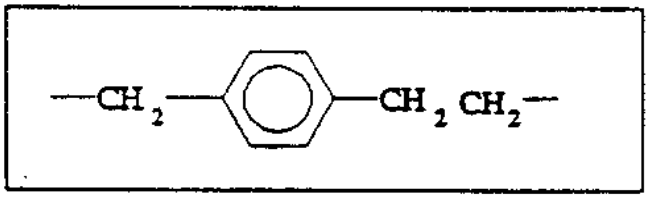
G_5는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있으며, 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 알킬아미노, 플루오로알킬, 수소 및 -ZSA로 구성된 군에서 선택되는 1가의 잔기이고; A는 자유라디칼 반응으로 중합가능한 비닐 중합체 분절이며, Z는 2가의 연결기이다. 유용한 2가의 연결기 Z로는 C_1 내지 C_{10}의 알킬렌, 알크아릴렌, 아릴렌 및 알콕시알킬렌이 있으며, 이들에 제한되는 것은 아니다. 상업상 이용성을 고려할때 Z는 메틸렌과 프로필렌 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

G_6는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 알킬아미노, 플루오로알킬, 수소 및 -ZSA로 구성된 군에서 선택되는 1가의 잔기이고; G_2는 A이고; G_4는 A이며;

R_1은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 알킬아미노, 플루오로알킬, 수소 및 히드록실로 구성된 군에서 선택되는 1가의 잔기이고; 바람직하게는 R_1은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 상업상 이용성을 고려해볼 때 C_{1-4} 알킬 및 히드록실로 구성된 군에서 선택되는 1가의 잔

기이다. 가장 바람직한 R_1은 메틸이다.

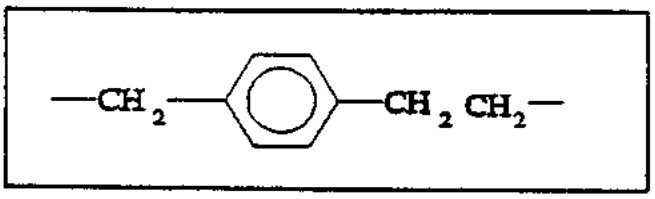
R_2는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있으며 2가의 연결기이다. 적합한 2가의 연결기로는 C_1 내지 C_{10}의 알킬렌, 아릴렌, 알크아릴렌 및 알콕시알킬렌이 있으며, 이들에 제한되는 것은 아니다. R_2는 화합물 합성의 용이성으로 인해 C_{1-3} 알킬렌 및 C_7-C_{10} 알크아릴렌으로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다. R_2는 $-CH_2-$, 1,3-프로필렌 및



로 구성된 군에서 선택되는 것이 가장 바람직하다.

R_3는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 알킬아미노, 플루오로알킬, 수소 및 히드록실로 구성된 군에서 선택되는 1가의 잔기이고; 바람직하게는 R_3가 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 상업상 이용성의 이유면에서 C_{1-4} 알킬 및 히드록실로 구성된 군에서 선택되는 1가의 잔기이다. 가장 바람직한 R_3는 메틸이다.

R_4는 독립적으로 동일하거나 상이하며 2가의 연결기이다. 적합한 2가의 연결기로는 C_1 내지 C_{10}의 알킬렌, 아릴렌, 알크아릴렌 및 알콕시알킬렌이 있으며, 이들에 제한되는 것은 아니다. 합성의 용이성을 이유로 R_4는 바람직하게는 C_{1-3} 알킬렌 및 C_7-C_{10} 알크아릴렌으로 구성된 군에서 선택된다. R_4가 $-CH_2-$, 1,3-프로필렌 및



로 이루어진 군에서 선택되는 것이 가장 바람직하고, X는 0 내지 3의 정수 이고;

y는 5 또는 그 이상의 정수이고; 약 750 내지 약 20,000 범위의 분자량을 가진 실리콘 분절을 제공하기 위하여 약 10 내지 약 270 범위의 정수를 갖는 y가 바람직하며, y가 약 40 내지 약 270 범위의 정수가 더 바람직하고;

q는 0 내지 3의 정수이며;

상기 정의중 q, x, G_5 및 G_6는 다음중 하나 이상을 만족한다:

q는 1 이상의 정수이고;

x는 1 이상의 정수이고;

G_5는 하나 이상의 -ZSA 잔기이고;

G_6는 하나 이상의 -ZSA 잔기이다.

상기에 언급한 바와 같이, A는 자유 라디칼 중합반응으로 중합가능한 비닐 중합체 분절이다. A의 선택은 통상적으로 공중합체가 그 목적을 달성하기 위해 소유해야 하는 성질 및 조성물의 목적하는 용도를 기준으로 한다. A가 블록 공중합체의 경우 블록을 포함하면, 메르캅토 작용기-SH가 각각 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 한쪽 또는 양쪽 말단 실리콘 원자 어디에 부착하는 지에 따라 AB 및 ABA 구조를 갖는 중합체가 얻어질 것이다. 공중합체의 실리콘 분절에 대한 비닐 중합체 블록 또는 분절의 중량비는 변할 수 있다. 바람직한 공중합체는 비닐 중합체 분절:실리콘 분절의 중량비가 약 98:2 내지 40:60의 범위를 가져서 공중합체가 저-점도의 실리콘 오일 및/또는 저-비점 오일에서의 전체 중합체의 용해도를 유지하면서 상이한 중합체 분절 각각에 고유한 성질을 가지도록 하는 공중합체이다.

[A 분절 단량체 성분]

본 명세서에서 A로 나타나며, 비닐 중합체 분절을 형성하는데 사용될 수 있는 단량체(이하 "A 단량체"로 함)의 대표적인 예는 저급 내지 중급의 알킬 알코올의 아크릴산 에스테르, 또는 알킬 알코올의 메타크릴산 에스테르이다. 상기 알코올의 구체적 예로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1,1-디메틸 에탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 2-헥산올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 시클로헥산올, 2-에틸-1-부탄올, 3-헵탄올, 벤질 알코올, 2-옥탄올, 6-메틸-1-헵탄올, 2-에틸-1-헥산올, 3,5-디메틸-1-헥산올, 3,5,5-트리메틸-1-헥산올, 1-데칸올 및 2-도데칸올 등이 있다. 상기 알코올은 1 내지 18개 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하고, 1 내지 12개 탄소 원자를 갖는 것이 보다 바람직하며, 탄소 원자의 평균 갯수는 약 4 내지 18 이다. 일정 소량의 공중합성 스티렌, 비닐 에스테르, 염화 비닐, 염화 비닐리덴, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴

옥시프로필 트리-메톡시실란, 메타크릴옥시프로필 트리-메톡시실란, 기타 아크릴로일 단량체 등을 사용할 수 있다. 그러한 단량체들은 당해 분야에 공지되어 있으며, 다수가 상업적으로 시판되고 있다. 특히 바람직한 단량체로는 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소노닐 (메트)아크릴레이트 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트 i-펜틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, i-부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트 등 및 이들과 상기에 정의한 단량체의 혼합물이 있다.

A 단량체로서 유용한 극성 단량체의 대표적 예로는 라디칼 중합을 통해 중합 가능하며, 양이온성, 음이온성, 비이온성 또는 양쪽성의 친수성 불포화 단량체들이 있다. 그러한 극성 단량체의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 비닐 아세트산, 아크릴로니트릴, 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 크로톤산, 아크릴아미드, 비닐 피리딘, 비닐 피롤리돈, N,N-디메틸아크릴아미드, N-t-부틸아크릴아미드, 메타크릴로니트릴 등이 있다.

A 단량체는 또한 숙신산 무수물, 프탈산 무수물, 4-메타크릴옥시에틸-트리멜리틱 무수물(4-META) 등과 같은 불포화 다염기산 무수물과 히드록시 에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시 프로필 (메트)아크릴레이트 등과 같은 히드록실기 함유 (메트)아크릴레이트의 반 에스테르일 수 있다. 또한, 이하에서 정의되는 바와 같이 중합체성 단량체 또는 머크로 단량체 역시 단량체로서 유용하다. 그러한 중합체성 단량체의 대표예로는 폴리(스티렌), 폴리(α-메틸 스티렌), 폴리(비닐 톨루엔), 폴리 메틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리(옥시알킬렌) 머크로 단량체가 있다.

바람직한 대표예로는 또한 극성이 큰 아크릴 단량체 및 메타크릴 단량체가 있다. 본 명세서에서 정의되는 극성이 큰 단량체는 히드록실(OH), 알콕시, 아미노(1차, 2차 및 3차), 이온성 기(예; 4차 암모늄, 카르복실레이트 염, 설폰산염 등) 및 알케닐 헤테로고리화합물과 같은 1종 이상의 극성이 큰 기를 갖는 아크릴 단량체 또는 메타크릴 단량체가 있다.

히드록실 함유 단량체의 경우, 그러한 단량체는 하기 일반식으로 좀 더 구체적으로 나타낼 수 있다:

$CH_2=CR^2-CO-L-R^3-(OH)_d$

상기 일반식에서,

R^2는 H, 메틸, 에틸, 시아노 또는 카르복시메틸이고,

L은 -O, -NH이고, d는 1 내지 3 이며, R^3는 1 내지 12개 탄소 원자를 함유하는 (d+1)가의 히드로카르빌 라디칼이다. 이 부류의 바람직한 단량체는 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 트리스(히드록시메틸)에탄 모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노(메트)아크릴레이트, N-히드록시메틸 (메트)아크릴아미드, 히드록시에틸 (메트)아크릴아미드 및 히드록시프로필 (메트)아크릴아미드이다.

극성이 큰 단량체는 또한 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2(2-에톡시 에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노 (메트)아크릴레이트 또는 폴리프로필렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트와 같은 알콕시 치환된 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴아미드일 수 있다.

아미노기를 함유하는 극성이 큰 단량체는 하기 일반식으로 나타낼 수 있다:

$CH_2=CR^2-CO-L-R^3-(NR^4R^5)_d$

상기 일반식에서,

R^2, L, R^3 및 d는 상기에서 정의한 바와 같고, R^4 및 R^5는 H 또는 1 내지 12개 탄소 원자의 알킬기이거나 또는 함께 탄소고리 또는 헤테로고리기를 구성한다. 이 부류의 바람직한 단량체는 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, N-이소프로필아미노프로필 (메트)아크릴아미드 및 4-메틸-1-아크릴로일-피페라진이다.

치환되거나 또는 치환되지 않은 암모늄기를 갖는 단량체는 하기 일반식으로 나타낼 수 있다:

$CH_2=CR^2-CO-L-R^3-(N^+R^4R^5R^6)_d\ Q^-$

상기 일반식에서,

R^2, R^3, R^4, R^5, L 및 d는 상기에 정의한 바와 같고, R^6는 H 또는 1 내지 12개 탄소 원자의 알킬기이며, Q^-는 유기 또는 무기 음이온이다. 그러한 단량체의 바람직한 예는 2-N,N,N-트리메틸암모늄에틸 (메트)아크릴레이트, 2-N,N,N-트리에틸암모늄에틸 (메트)아크릴레이트, 3-N,N,N-트리에틸암모늄프로필 (메트)아크릴레이트, N(2-N',N',N'-트리메틸암모늄)에틸 (메트)아크릴아미드, N-(디메틸히드록시에틸암모늄)프로필(메트)아크릴아미드 등이며, 그 짝이온은 클로라이드, 브로마이드, 아세테이트, 프로피오네이트, 라우레이트, 팔미테이트, 스테아레이트 등이거나 또는 (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴아미드의 전술한 아민 유도체의 프로판 설톤을 함유한 변형된 생성물일 수 있다. 상기 단량체는 또한 유기 또는 무기 짝이온의 N,N-디메틸디알릴 암모늄염일 수 있다.

암모늄기 함유 중합체는 또한 중합체의 아미노기를 유기산 또는 무기산으로 아미노 측기가 거의 양성자화되는 pH까지 산성화하므로써 제조할 수 있다. 완전히 치환된 암모늄기 함유 중합체는 상술한 아미노 중합체를 알킬화기로 알킬화하므로써 제조할 수 있는데, 그 방법은 멘스쳐킨(Menschutkin) 반응으로서 당해 분야에 널리 공지되어 있다.

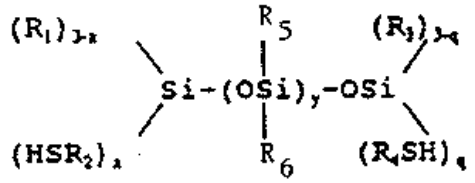
극성이 큰 A 단량체는 또한 설폰산기 함유 단량체일 수 있는데, 그 예로는 비닐 설폰산, 스티렌 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설폰산, 알릴옥시벤젠 설폰산 등이 있다. 이들 단량체는 단량체로서 양성자화된 산 형태로 사용될 수 있으며, 상응하는 중합체는 유기 염기 및 무기 염기로 중화되어 중합체의 염 형태를 형성한다.

극성이 큰 단량체는 비닐 피리딘, 비닐 이미다졸, 비닐 벤즈이미다졸, 2-에테닐-4,4-디메틸-1,3-옥다졸린-5-온(비닐 아즐락톤), N-비닐 피롤리돈(NVP), 비닐 푸란 등과 같은 다른 알케닐 헤테로 고리화합물일 수 있다. 이들 헤테로 고리 공단량체는 극성 기질과의 수소 결합 부위를 제공하며, 그러한 기질에 대한 생성된 중합체의 접착력을 향상시킨다.

본 발명의 조성물에 사용하기 위한 중합체는 메르캅토 작용성 실리콘 쇄 전이제를 사용하여 비닐-실리콘 공중합체를 중합시킴으로써 제조한다. "메르캅토 작용성 실리콘 화합물", "메르캅토 작용성 실리콘 쇄 전이제", 및 "메르캅토 작용성 실리콘 거대분자쇄 전이제"란 용어는 본 명세서 전체에서 서로 동일한 의미로 호환적으로 사용된다. 상기 반응은 메르캅토 작용성 실리콘과 비닐 단량체의 자유 라디칼 중합 반응을 포함한다.

[메르캅토 작용성 실리콘쇄 전이제]

비닐-실록산 공중합체의 제조에 유용한 메르캅토 작용성 실리콘 거대분자쇄 전이제의 일반식을 하기에 제시한다:



상기 일반식에서,

모든 잔기는 상기에서 정의한 바와 같으며, R_5는 동일하거나 상이할 수 있는 1가의 잔기이며, 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 알킬아미노, 히드록실, 플루오로알킬, 수소, 및 -ZSH(여기서, Z는 2가의 연결기임)로 구성된 군에서 선택된다. 유용한 2가의 연결기 Z로는 C_1 내지 C_{10}의 알킬렌, 알크아릴렌, 아릴렌 및 알콕시알킬렌이 있으며, 이들에 제한되지는 않는다.

Z는 메틸렌과 프로필렌중에서 선택되는 것이 바람직하다.

R_5가 -ZSH 기로 이루어지지 않는 경우, R_5는 C_{1-3} 알킬 또는 플루오로 알킬, 및 페닐로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다. R_5가 메틸기로 이루어지는 것이 가장 바람직하다.

R_6는 동일하거나 상이할 수 있는 1가의 잔기이며, 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 알킬아미노, 히드록실, 플루오로알킬, 수소 및-ZSH(여기서, Z는 상기에서 정의한 바와 같은 2가의 연결기임)로 구성된 군에서 선택된다.

R_6가 -ZSH 기로 이루어지지 않은 경우, R_6는 C_{1-3} 알킬 또는 플루오로 알킬, 및 페닐로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다. R_6가 -ZSH 기로 이루어지지 않은 경우, R_6는 메틸기로 이루어지는 것이 가장 바람직하다.

상기에 예시한 구조에서, y는 5 또는 그 이상의 정수이다. y는 약 10 내지 약 270 범위의 정수로서 약 750 내지 약 20,000 범위의 분자량을 갖는 실리콘 분절을 제공하는 것이 바람직하다. y는 약 40 내지 약 270 범위의 정수로서 약 3,000 내지 약 20,000 범위의 분자량을 갖는 실리콘 분절을 제공하여 메르캅토 작용성 실리콘 화합물에 대한 메르캅토 작용기의 비가 낮은 메르캅토 작용성 화합물을 제공하는 것이 가장 바람직하다. x 및 q는 0 내지 3의 정수이며, 단, 여기서, 다음 중 하나 이상을 만족한다;

q가 1 이상의 정수이거나; x가 1 이상의 정수이거나; R_5가 하나 이상의 -ZSH 잔기를 포함하거나; 또는 R_6가 하나 이상의 -ZSH 잔기를 포함한다.

메르캅토 작용성 실리콘 화합물상의 메르캅토 작용기의 수는 변할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 "메르캅토 작용기" 란 용어는 -ZSH, $-R_2SH$ 및 $-R_4SH$를 말하며, 이때, Z, R_2 및 R_4는 상기에 정의한 바와 같다. 메르캅토 작용기의 중량대 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 전체 중량의 비는 약 0.5:99.5 내지 약 15:85의 범위를 가질 수 있다. 메르캅토 작용기의 중량 대 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 중량의 비는 약 2:98 내지 약 10:90의 범위를 가져서 너무 많은 메르캅토 작용기를 도입시키지 않고서도 매우 낮은 수주의 유리 실리콘을 갖는 비닐-실록산 공중합체를 제공하는 것이 바람직하다. 메르캅토 작용기 대 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 비가 너무 높으면, 화장용 화장품에서 필요로하는 감촉, 및 모발 보호용 화장품에서의 부드러운 촉감과 같은 필요로하는 성질이 상실될 것이다. 메르캅토 작용기 대 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 비가 너무 낮으면, 모발 보호 조성물에서의 스타일 보유성과 같이 목적하는 성질을 얻을 수 없다.

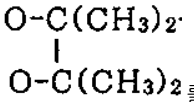
본 발명의 방법에서 유용한 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 공지된 임의의 방법으로 제조할 수 있는데, 그 예를 들면, (1) 하나 이상의 메르캅토-치환된 탄화 수소 기를 갖는 오르가노알콕시실란, 및 메르캅토기를 갖지 않는 알콕시실란으로 구성된 혼합물의 공가수분해-축합 반응, (2) 하나 이상의 메르캅토-치환된 탄화수소기를 갖는 오르가노알콕시실란과, 고리형 오르가노폴리실록산, 또는 메르캅토기를 갖지 않고 실라놀로 종결된 디오르가노폴리실록산과의 반응, (3) 하나 이상의 메르캅토 치환된 탄화수소기를 갖는 고리형 또는 선형쇄 오르가노폴리실록산과, 메르캅토기를 갖지 않는 고리형 또는 선형쇄 오르가노폴리실

록산의 평형화 반응, (4) 아미노알킬과 같은 하나 이상의 친핵성기를 갖는 오르가노폴리실록산과 3-메르캅토프로피온산 같은 친전자성 시약을 반응시켜 메르캅토-유도된 오르가노폴리실록산을 얻는 반응, 및 (5) 할로알킬과 같은 하나 이상의 친전자성 기를 갖는 오르가노폴리실록산과 알칼리 금속 황화물과 같은 친핵성 시약을 반응시켜 메르캅토-유도된 오르가노폴리실록산을 수득하는 반응 등이 있다.

미국 특허 제4,238,393호; 미국 특허 제4,046,795호; 미국 특허 제4,783,490호; 미국 특허 제5,032,460호 및 카나다 특허 제1,233,290호에는 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 제조 방법이 개시되어 있다.

그래프트 비닐-실리콘 공중합체를 형성하기 위하여, 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 하나 이상의 메르캅토 작용기는 실리콘 분절내에서 실리콘 원자에 결합되어야 한다. 따라서, 메르캅토 작용성 실리콘 화합물의 하나 이상의 R_5 기 또는 하나의 R_6 기가 -ZSH를 포함하여, 말단 실리콘 원자에 결합된 임의의 메르캅토 작용기의 존재에 관계없이 비닐-실리콘 그래프트 공중합체를 형성하여야 한다.

[중합성 실란]

중합성 실란은 $D(G)SiR_a(Q)_{3-a}$의 일반식을 갖는 아크릴옥시알킬 알콕시실란이다. 여기서, D는 $CH_2 = C(R')-COO-$를 의미한다. R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 메틸, 에틸, n-프로필, 비닐 또는 페닐기를 의미한다. R'은 수소 원자 또는 메틸기를 의미하며, Q는 동일하거나 상이할 수 있으며, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 또는 β-메톡시에톡시기를 의미하며, Q 중 임의의 2개는 함께  를 의미할 수 있다.

G는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌을 의미하며, a는 0 내지 2의 값을 의미한다. 실란의 대표적인 예는 다음과 같다:

$CH_2 = CH\ COO\ CH_2\ Si(CH_3)_2(OCH_3)$

$CH_2 = CH\ COO\ CH_2\ Si\ CH_3(OCH_3)_2$

$CH_2 = CH\ COO(CH_2)_3Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$

$CH_2 = CH\ COO(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

$CH_2 = CH\ COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$CH_2 = CH\ COO(CH_2)_4Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

$CH_2 = CH\ COO(CH_2)_3Si(O\text{-}nC_3H_7)_3$

$CH_2 = C(Me)COO\ CH_2Si\text{-}CH_3(OCH_3)_2$

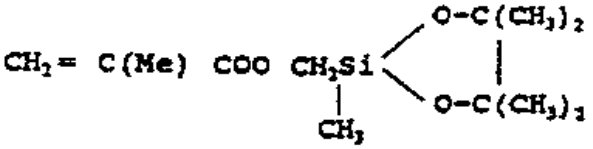
$CH_2 = C(Me)COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$CH_2 = C(Me)COO(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

$CH_2 = C(Me)COO(CH_2)_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)\ _3$

$CH_2 = C(Me)COO(CH_2)_4\ Si\text{-}(C_6H_5)(OCH_3)\ _2$

$CH_2 = C(Me)COO(CH_2)_4CH(C_2H_5)CH_2Si\text{-}(C\ _2H_5)(OCH_3)_2$



상기 실란들은 일반식 $Cl\text{-}G\text{-}SiR_a(Q)_{3-a}$의 중간체를 일반식 $CH_2 = C(R')COOH$의 유기산과 반응시켜 제조할 수 있다. 그 반응은 N-메틸피롤리돈-2-, N,N-디메틸포름아미드와 같은 유기 반양자성 용매내에서, 그리고 트리에틸아민과 같은 HCl 수용체의 존재하에서 수행하는 것이 유리하다. 유기산 대신에, 그 알칼리 금속염을 사용할 수도 있으며; 이 경우, 반응 혼합물에서 HCl 수용체를 이용하는 것은 불필요하다. 상기 실란들은 실리콘 시장에서 쉽게 구입할 수 있는 것들이다. 필요에 따라 상기 실란들은 중합시에 0.01% 내지 20%, 그리고 바람직하게는 0.05% 내지 10%로 사용할 수 있다.

[개시 방법]

자유 라디칼을 형성하기 위한 개시제의 균형 분해 반응은 열 에너지(열분해), 광 에너지(광분해)에 의해 또는 적합한 촉매의 첨가에 의해 유도할 수 있다. "개시제 없는" 중합 반응은 또한 전자적으로 또는 이온화 복사선에의 노출에 의해 유도될 수 있다.

열분해중 개시제의 분해 속도는 개시제의 화학적 성질, 반응 온도 및 사용된 용매(사용한다면)에 따라 달라진다.

광분해중 개시제의 분해 속도는 주로 개시제의 화학적 성질, 및 복사선의 강도 및 파장에 따라 달라진다.

저 강도의 흑광 형광등, 중압 수은 아크등 및 살균성 수은등을 포함한 가시광 또는 자외선 광원에 의해 광 에너지를 공급하여 개시제의 균형 분해를 유도할 수 있다.

바람직한 광 에너지원의 선택은 선택한 광개시제에 달려 있다.

개시제의 분해는 또한 적합한 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 촉매에 의해 유도된 개시제 분해는 전자 전이 메카니즘을 포함하여 환원-산화(redox) 반응을 야기한다. 과산화물 및 히드로과산화물과 같은 개시제는 이런 종류의 분해에 보다 민감하다.

개시제의 균형 분해를 유도하는데 유용한 촉매로는 다음과 같은 것들이 있으며, 이들에 제한되는 것은 아니다: 과산화물 또는 히드로과산화물 개시제와 함께 사용되는 아민 및 금속 이온, 그리고 과황산화물 개시제와 함께 사용되는 아황산수 소염 또는 메르캅토 화합물.

바람직한 개시 방법은 표준 반응기에서 쉽게 사용할 수 있는 열분해를 포함한다. 열분해는 또한 반응 속도 및 발열 반응의 조절을 용이하게 한다.

[개시제]

본 발명의 중합 방법에 유용한 개시제는 당해 분야의 기술자들에게는 널리 공지되어 있으며, 문헌 [Macromolecules, 제2 판, 제2 권, 제20 및 21 장, 에이취.쥐.엘리아스, 뉴욕 플레넘 프레스 1984]에 상세히 기술되어 있다. 본 발명의 방법에 사용하기에 유용한 열 개시제로는 다음과 같은 것들이 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다: 2,2'-아조비스-(이소부티로니트릴), 디메틸-2,2'-아조-비스-이소부티레이트, 아조-비스-(디페닐메탄),4,4'-아조-비스-(4-시아노펜타논산)과 같은 아조 화합물; 벤조일 과산화물, 쿠밀 과산화물, 3차-부틸 과산화물, 시클로헥사논 과산화물, 글루타르산 과산화물, 라우로일 과산화물, 메틸 에틸 케톤 과산화물과 같은 과산화물; 3차-부틸 히드로 과산화물 및 큐멘 히드로과산화물과 같은 히드로과산화물 및 과산화수소; 과초산 및 과벤조산과 같은 과산 및 과황산칼륨; 및 과탄산 디이소프로필과 같은 과에스테르.

상기 개시제들중 어떤 것(특히 과산화물, 히드로과산화물, 과산 및 과에스테르)은 열에 의해서보다는 적합한 촉매의 첨가에 의해 분해가 유도될 수 있다. 이러한 산화 환원 개시 방법은 엘리아스의 문헌 제20장에 기술되어 있다.

유용한 광화학 개시제로는 다음과 같은 것들이 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다: 디에톡시아세토페논과 같은 벤조인 에테르; 옥시미노-케톤; 아실포스핀산화물; 벤조페논과 같은 디아릴 케톤; 2-이소프로필 티옥산톤, 벤질 및 퀴논 유도체; 및 3-케토쿠마린(에스.피.파파스의 J.Rad. Cur., 1987년 7월, 6면에 기술되어 있음).

사용되는 개시제는 용해도 및 반응 속도의 조절을 이유로 열 분해된 아조 또는 과산화 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 사용되는 개시제는 비용 및 적합한 분해 온도를 이유로 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)을 포함하는 것이 가장 바람직하다.

[용매]

본 중합 방법에서 용매의 사용은 선택적이다. 반응중 점도를 감소시키기 위한 이유로 용매를 이용하여 효율적인 교반 및 열 전달을 가능하게 한다. 자유 라디칼 중합에 사용되는 유기 용매는 임의의 유기 액체로 반응물에 불활성이고 반응에 다른 악영향을 끼치지 않는 것이다.

적합한 용매로는 다음과 같은 것들이 있으나, 이들에 제한되지는 않는다: 초산 에틸 및 초산 부틸과 같은 에스테르; 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 프로필 케톤 및 아세톤과 같은 케톤; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 부탄올과 같은 알코올; 및 상기에 언급한 용매의 2종 이상의 혼합물.

기타 용매 시스템 역시 유용하다. 지방족 및 방향족 탄화 수소는 어떤때는 용액으로부터 비닐 중합체 분절의 침전을 야기하여 비-수성 분산 중합반응을 초래하기도 하지만, 이들 역시 양호하게 사용될 수 있다. 이와같은 탄화수소 용매는 최종 중합체의 분자량에 양호한 조절을 제공하면서 기타 극성 용매와 혼합될때 보다더 유용해진다.

정상 압력에서 260℃ 이하의 비등점 및 100 cSt 이하의 점도를 갖는 선형, 고리형 또는 분지형 구조를 가진 저-점도 실리콘 오일, 예를 들어 중합도가 낮은 폴리디메틸폴리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산(D_4), 데카메틸펜타시클로테트라실록산(D_5), 페닐펜타메틸디실록산, 헥사메틸디실록산, 펜에틸펜타메틸 디실록산 등 역시 매우 양호하게 사용할 수 있다. 헥사메틸시클로트리실록산(D_3)은 상기 혼합물에서 소량으로 존재할 수 있지만, 실온에서 고체일때 공중합체를 용해시키는 데는 일반적으로 유용하지 않다.

자유 라디칼 중합 반응에 이용된다면 상기 용매는 약 -10℃ 내지 약 50℃의 온도 범위에서 액체이고, 사용된 촉매 또는 에너지원과 간섭하여 개시제를 해리시켜 자유 라디칼을 형성시키지 않고, 반응물 및 생성물에 불활성이며, 반응에 다른 악영향을 미치지 않을 임의의 물질일 수 있다. 용매가 사용된다면 그 양은 보통 반응물과 용매의 전체 중량을 기준으로 약 30 내지 95 중량% 이다. 빠른 반응 시간, 및 적합한 생성물 점도에서 중합체의 고분자량을 수득하기 위하여, 사용되는 용매의 양은 반응물 및 용매의 전체 중량을 기준으로 약 40 내지 약 65 중량%의 범위가 바람직하다.

용매의 부재하에 중합을 수행하면, 비닐 단량체 및 메르캅토 작용성 실리콘의 자유-라디칼 중합성 혼합물은 반응의 진행중 균질 상태로 유지되어 메르캅토 작용성 실리콘, 개시제 및 단량체 사이에서 목적하는 반응을 일으키게 된다.

[중합 방법]

자유 라디칼 중합성 단량체, 개시제, 메르캅토 작용성 실리콘 화합물 및 이용한 임의의 용매를 적절한 용기내로 충전시킨다. 그러나, 이와는 달리 필요에 따라 상기 단량체는 그 일부를 유형 및/또는 양에 따라 중합 반응에 개별적으로 첨가하는 방식으로 사용할 수도 있다. 개시제를 분해하기 위해 광분해를 실시하

는 경우, 이용한 반응물 및 임의 용매를 에너지원-투과 용기에 충전시킨 뒤, 그 안에서 에너지원에 적용시킨다. 에너지원이 자외광 복사선인 경우는, 적당한 자외광-투과용기를 이용한다.

개시제를 분해하기 위해 열분해를 사용하는 경우는, 이용한 반응물 및 임의 용매를 적당한 유리 또는 금속 반응기에 충전시킨 뒤, 그 안에서 열에너지원에 적용시킨다. 개시제를 분해하기 위해 촉매를 사용하는 경우 역시 유리 또는 금속 반응기를 이용할 수 있다.

반응은 반응물을 에너지원에 균일하게 노출시키기 위한 교반 수단을 가진 용기에서 수행하는 것이 바람직하다. 대부분의 반응은 회분식 공정을 이용하여 수행되었지만, 연속 중합 조작에서 동일한 기술을 이용할 수 있다.

사용한 용매의 양과 유형, 사용한 개시제의 양과 유형, 온도 또는 가한 광분해 에너지 및 자유 라디칼 중합성 단량체의 성질에 따라 1 내지 40 시간의 반응 시간이 전형적인 것으로 알려졌다.

필요시 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체는 상용성 개질제와 혼합하여 물리적 성질을 최적화할 수 있다. 그러한 개질제의 사용은 당해 분야에서는 통상적인 것이다. 예를 들면, 안료, 충전제, 안정제, 또는 다양한 중합성 첨가제와 같은 물질을 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

비닐-실리콘 공중합체는 중합후 용매의 증발, 침전과 같은 표준 방법에 의해 메탄올, 헥산 등과 같은 적당한 유기 용매내로 회수할 수 있다. 필요에 따라 표준 추출 기술을 사용할 수도 있다. 중합체는 또한 용매 교환 방법, 예를 들어 비등점이 보다 높은 용매를 첨가하고 비등점이 낮은 용매로 증류시키거나, 또는 당해 분야에 널리 공지된 기술인 공비 증류에 의해 상이한 용매내로 취할 수 있다.

수성(waterborne) 코팅은 미국 특허 제5,032,460호(칸트너 등)에 개시된 방법에 따라 제조할 수도 있다.

수성 용도에 적당한 비닐-실리콘 공중합체는 비닐 중합체 블록 또는 분절에 이온성 작용기를 포함한 것 또는 중화시 이온성 작용기를 생성시키는 산성 또는 염기성 작용기를 포함한 것이다. 상기 중합체중 어떤 것, 구체적으로 비닐 분절에 산성 또는 염기성 작용기를 포함하는 공중합체는 중화 기술에 의해 개질시켜 수분산성 제제를 수득할 수 있다.

산성 작용기를 포함하는 공중합체는 산성 단량체를 비닐 블록 또는 분절내로 공중합시켜 수득하다. 적당한 산성 단량체로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 등과 같은 카르복실산 작용기를 포함하는 단량체; 2-설포에틸 메타크릴레이트와 같은 설폰산 작용기를 포함하는 단량체; 및 포스폰산 작용기를 포함하는 단량체를 들 수 있다.

염기성 작용기를 포함하는 공중합체는 염기성 단량체를 비닐 블록 또는 분절 내로 공중합시켜 수득한다. 적당한 염기성 단량체로는 비닐 피리딘, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노-에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 및 N-t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트가 있다.

바람직한 산성 단량체로는 아크릴산 및 메타크릴산이 있다. 바람직한 염기성 단량체로는 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 N,N-디메틸-아미노에틸 아크릴레이트를 들 수 있다.

수 상용성 또는 수분산성을 얻기 위해서는, 공중합체내에 특정 최소 이온 함량이 필요하다. 정확한 양은 특정 중합체 제제, 중합된 실리콘 분절의 분자량 및 각각의 공중합체의 다른 특성에 따라 달라진다. 이온의 분자량으로서 이온기가 유래된 단량체와, 그것을 중화시키는데 사용된 염기 또는 산과 같이 가장 간단한 구조 형태만을 포함하는 이온기의 중량을 고려해볼 때, 일반적으로 최소 이온 함량이 약 2 중량% 인 경우 안정한 분산액을 산출할 것이다.

상기 비닐-실리콘 공중합체는 화장품과 같은 피부 보호 제품외에도 잉크 수용체, 열가소성 수지, 곰팡이 방출제(mold release agents), 흰 곰팡이 방지제(mildew preventives), 나방 방지제, 내식성 물질, 연화제, 선별 투과막, 직물 보호제, 직물 처리제, 페인트 및 니스 첨가제(예: 벽 페인트, 자동차 페인트 등), 해수 방오제 및 금속 코팅물 등과 같이 다양한 용도에 사용될 수 있다. 본 발명에 따라, 상기 공중합체를 이용하여 피부에 직접 사용되지 않는 다양한 기타 유형의 세정 제품을 제제화할 수 있다. 그러한 제품의 예로는 표면에 유연성, 비단성 및 발수성을 부여하기 위한 단단한 표면 세정제, 세탁 용품, 접시 세척 용품과 같은 샤워실용 세정 제품이 있다.

[비닐-실리콘 공중합체를 함유하는 화장품 조성물]

저-점도의 실리콘 오일을 공중합체내로 혼입시켜 안정한 겔 조성물을 제공할 수 있다. 사용되는 저-점도 실리콘 오일의 유형에 대해 특별한 제한은 없다. 100 cSt 이하, 바람직하기는 2 내지 20 cSt의 점도를 갖는 임의의 실리콘 오일을 적당히 사용할 수 있다. 점도가 보다 높은 실리콘 오일을 다량 사용하면 실리콘 오일과 비닐-실리콘 공중합체의 상호 용해도가 감소될 수 있다. 용해도의 감소는 오일성 감각을 야기하며, 생성된 제품의 사용시 감촉을 손상시키는 경향이 있다. 저-점도 실리콘 오일의 예로는 저-중합도의 폴리디메틸실록산, 폴리메틸페닐실록산 등이 있다. 필요에 따라 2종 이상의 저-점도 실리콘 오일을 함께 사용할 수 있다. 상기에 언급한 유형의 실리콘 오일을 저-점도 실리콘 오일로서 단독으로 또는 함께 사용할 수 있다. 혼입할 바람직한 범위는 30 내지 94.8 중량% 이다.

화장품, 개인 위생 및 개인 보호 용품에 유용한 본 발명의 겔 조성물은 비닐-실리콘 공중합체와 저-점도 실리콘 오일을 혼합하고, 그 혼합물을 가열하여 용해시키거나; 또는 성분을 휘발성 유기 용매내로 용해시키고 저-점도 실리콘 오일을 그 용액에 첨가한 다음 휘발성 유기 용매를 제거하거나; 또는 저-점도 실리콘 오일에서 중합을 실시하므로서 제조할 수 있다. 비닐-실리콘 공중합체 대 저-점도 실리콘 오일의 비는 공중합체 유형에 따라 다르다. 통상적으로, 비닐-실리콘 공중합체 대 저-점도 실리콘 오일의 중량비는 5:95 내지 70:30 이며, 바람직한 범위는 10:80 내지 40:60 이다. 저-점도 실리콘 오일의 양이 공중합체에 배히 너무 많으면, 생성되는 겔 조성물은 유동성이 되어 허용 가능한 고체도를 갖는 겔 조성물을 얻을 수 없다. 한편, 공중합체의 양이 너무 많으면, 연질의 가요성 고체 겔 조성물을 얻을 수 없다.

본 발명에서는 공중합체와 저-점도 실리콘 오일의 비율, 또는 공중합체내 비닐쇄의 길이, 실리콘 쇄의 길

이 및/또는 실리콘의 양을 변화시켜 다양한 고체도, 즉 비교적 경질의 겔에서 비교적 연질의 겔 범위를 갖는 고체 겔 조성물을 제조할 수 있다. 비닐-실리콘 공중합체의 비율이 증가하거나 또는 보다 많은 양의 메틸메타크릴레이트가 공중합체의 비닐쇄내로 도입되면, 촉감이 좋은 고체도를 갖는 고체 겔이 얻어진다. 한편, 연질의 가요성 겔 조성물은 다량의 부틸아크릴레이트 또는 2-에틸 헥시아크릴레이트를 공중합체의 비닐쇄내로 도입시켜 제조할 수 있다.

이렇게 제조된 고체 겔 조성물은 사용시 연질의 안정하고 부드럽고 신선한 감각을 제공한다. 고체 겔 조성물을 성분으로 사용함으로써, 매우 유용한 화장품 조성물, 즉 고체 겔의 우수한 특성을 완전히 나타내는 조성물을 제조할 수 있다. 그러한 화장품 조성물로는 크림, 유제 등과 같이 안면, 손 및 발에 사용하는 기초 화장품; 모발 처리제 등과 같은 모발용 화장품; 파운데이션, 루즈, 안면분, 립스틱, 아이라이너, 아이섀도우, 마스카라 등과 같은 화장용 화장품; 곤충 방지 크림, 일광 차단 로션/크림 등과 같은 보호용 화장품; 및 치약, 탈취제, 제한제 등과 같은 개인 보호/개인 위생 용품 등이 있다. 본 발명의 겔 조성물을 이용하는 화장품의 종류는 상기한 것에 제한되지 않는다.

화장품 조성물에 혼입할 고체 겔의 양은 화장품 조성물의 용도에 따라 1 내지 100 중량%의 범위에서 결정될 수 있다. 고체 겔을 단독 사용하여 본 발명의 목적을 달성할 수도 있다.

겔 조성물은 소량의 부분적으로 교차 결합된 비닐-실리콘 공중합체 또는 부분적으로 교차 결합된 오르가노폴리실록산 중합체 화합물을 포함할 수 있다. 화장품 조성물에 혼입될 경우, 상기 중합체는 사용시 부드럽고 신선한 감촉을 제공한다. 5 내지 60 중량%의 비닐-실리콘 공중합체, 30 내지 94.8 중량%의 저-점도 실리콘 오일 및 0.2 내지 40중량%의 부분적으로 교차 결합된 오르가노폴리실록산을 포함하는 겔 조성물이 화장품 조성물에의 혼입용으로 특히 유용하다. 비닐-실리콘 공중합체의 양이 5 중량% 이하이면 의도한 효과가 생성될 수 없으며, 60 중량%를 초과하는 양이면 화장품 조성물이 너무 경질이 되기 때문에 비닐-실리콘 공중합체의 양은 5 내지 60 중량%가 바람직하다. 필요하다면, 부분적으로 교차 결합된 오르가노폴리실록산 중합체 화합물을 비닐-실리콘 공중합체, 저-점도 실리콘 오일 및 부분적으로 교차 결합된 오르가노폴리실록산 중합체 화합물과 단순히 혼합하므로서 겔 조성물내에 혼입시킬 수 있다. 또다른 방법은 비닐-실리콘 공중합체와 저 점도 실리콘 오일로부터 겔 조성물을 제조하고, 부분적으로 교차 결합된 오르가노폴리실록산 중합체 화합물과 저-점도 실리콘 오일로부터 겔 조성물을 제조한 후, 그 두 겔조성물을 혼합하는 방법이다. 상기 후자의 방법은 3 종의 성분을 동시에 혼합하여 생성된 것과는 상이한 특성을 갖는 겔 조성물을 생성시킬 수 있다. 구체적으로, 그러한 겔 조성물은 보다 안정한 방법으로 보다 많은 양의 실리콘 오일을 함유할 수 있다. 이로써 생성된 화장품 조성물에 시간에 따른 훨씬 양호한 안정성 뿐만 아니라 우수한 유연성 및 신선도를 제공하게 된다. 상기 겔 조성물은 화장품 및 개인 보호용 조성물의 전체 중량을 기준으로 2 내지 100 중량%의 양으로 혼입시킬 수 있다.

비닐-실리콘 공중합체는 우수한 피막 형성능을 가진다. 따라서, 이들 공중 합체가 혼입되는 화장품 및 개인 보호용 조성물은 우수한 방수성, 방유성, 및 화장품 피막에 요구되는 기타 특성을 나타내는 피막을 형성할 수 있다. 손톱 에나멜과 같은 손톱 도포용 화장성 조성물의 예를 들면 그러한 화장품 조성물은 비닐-실리콘 공중합체를 저-비등점 오일 또는 휘발성 용매에 용해시켜 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 화장품 조성물은 사용시 즉시 연속적인 피막을 형성할 수 있다. 여기서 사용되는 저-비등점 오일로는 정상 압력에서 260℃ 이하의 비등점을 갖는 휘발성 탄화수소 오일을 들 수 있다. 탄화수소의 유형에 대해서는 특별한 제한이 없다. 화장품용으로 통상 사용되는 어떠한 유형도 사용할 수 있다. 휘발성 용매의 예로는 초산 에틸, 초산 부틸, 아세톤, 톨루엔, 에틸 알코올, i-프로필 알코올, n-프로필 알코올, 1,2-프로필렌 글리콜, 1-메톡시-2-프로판올 등이 있다. 또 다른 유형의 저비등점 오일은 정상 압력에서 260℃ 이하의 비등점 및 10 cSt 미만의 점도를 갖는 휘발성, 선형, 고리형 또는 분지형 실리콘 오일이 있으며, 예를 들면, 중합도가 낮은 폴리디메틸실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산(D_4), 데카메틸시클로펜타실록산(D_5), 페닐펜타메틸디실록산, 헥사메틸디실록산, 펜에틸펜타메틸디실록산 등이 있다. 화장품 조성물내로 혼입시킨 비닐-실리콘 공중합체의 양은 보통 0.03 내지 70 중량%이고, 0.2 내지 30 중량%가 바람직하다. 공중합체의 양이 너무 적으면, 화장품 조성물에 의해 형성된 피막은 매우 얇게 되어 목적한 효과가 나타날 수 없다. 한편, 공중합체가 너무 많이 포함되면 도포하기가 어렵고 단단히 감촉을 줄 수 있는 고점도 생성물을 형성시킨다. 통상의 화장품에 의해 형성된 피막의 특성은 장뇌, 프탈산 유도체 또는 알키드 수지를 첨가하여 조절된다. 그러나, 본 발명의 화장품 및 개인 보호용 조성물에서, 그러한 특성은 공중합체내 아크릴쇄 조성 및/또는 실리콘쇄의 당량/분자량을 조정하므로써 조절할 수 있다. 예를 들면, 메틸메타크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트 등과 같은 단량체를 다량아크릴쇄내로 도입시키므로써 경질 피막을 형성할 수 있는 반면, 보다 과량의 부틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실아크릴레이트 또는 메르캅토 작용성 실리콘; 또는 이들의 조합물을 사용하므로써, 용매에서 보다 가용성인 연질 피막을 형성할 수 있다.

곤충 방지용 크림, 일광 차단용 크림, 아이라이너, 마스카라 등과 같은 비-수성형 보호용 또는 화장용 화장품은 비닐-실리콘 공중합체를 전술한 휘발성 탄화수소 오일 또는 휘발성 실리콘 오일에 용해시키므로써 제조할 수 있다. 이런 유형의 화장용 화장품을 목적물에 도포하면 휘발성 성분이 증발하여 연속적인 피막을 형성한다. 그러한 화장용 화장품 조성물에 혼입시킬 공중합체의 양은 보통 0.01 내지 65 중량%이고, 바람직하게는 0.5 내지 35 중량%이다. 공중합체의 양이 너무 적으면, 연속 피막이 형성될 수 없으며, 따라서 목적하는 효과가 충분히 나타날 수 없지만, 그것은 왁스 또는 안료의 같은 기타 성분에 달려 있다. 공중합체의 양이 너무 많으면, 점도가 너무 커서 생성물의 이용성이 손상된다.

보호용 및 화장용 화장품 조성물은 또한 본 발명의 비닐-실리콘 공중합체, 저-비등점 오일, 화장품 재료, 및 알칼리 조건하에 그 점도를 증가시키는 유형의 폴리아크릴 유제를 사용하므로써 제조할 수 있다. 그러한 화장품 조성물은 향상된 방수성을 갖는 불균일한 피막을 생성시키며, 도포후 후막 감각을 형성시킨다.

탈취제, 제한제, 치약 등과 같은 개인 위생 및 개인 보호 용품을 또한 본 발명의 비닐-실리콘 공중합체, 저-비등점 오일 및 기타 필수 성분을 사용하므로써 제조할 수 있다. 그러한 화장품 조성물은 향상된 방수성 및 상기 표면들에 대한 박테리아의 약한 부착력을 제공하여 신선한 촉감을 제공한다. 치약의 경우 이빨에서 오염은 거의 또는 전혀 관찰되지 않았다.

정상 압력에서 260℃ 미만의 비등점을 갖는 전술한 휘발성 탄화수소 또는 실리콘 오일을 저-비등점 오일로서 사용할 수 있다. 그들은 단독으로 또는 혼합물로서 사용할 수 있다. 화장용 화장품 조성물에서 상기 오일의 양은 2 내지 70 중량% 이며, 바람직하게는 5 내지 40 중량% 이다. 저 비등점 오일은 공중합체의 용매로서 작용한다. 그것은 또한 화장품 피막의 수명을 확장하고 증진시키는 역할을 한다.

화장용 화장품 조성물에 사용되는 화장품 분말 재료에 대해서는 특별한 제한이 없다. 그것은 신체 안료, 무기 백색 안료, 무기 유색 안료, 유기 안료, 유기 분말, 진주 광택제 등일 수 있다. 구체적 예로는 활석, 운모, 탄산 마그네슘, 탄산 칼슘, 규산 마그네슘, 규산 알루미늄 마그네슘, 실리카, 이산화티타늄, 산화아연, 적색 산화철, 황색 산화철, 흑색 산화철, 울트라마린 블루, 타르 안료, 나일론 분말, 폴리에틸렌 분말, 메타크릴레이트 분말, 폴리스티렌 분말, 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 실크 분말, 결정성 셀룰로스, 전분, 티탄화된 운모, 산화철 티탄화된 운모, 옥시염화 비스무트 등이 있다. 이들 화장품 분말은 실리콘 등과 같은 오일성 작용제로 표면 처리한 후 사용할 수 있다. 그들은 독립적으로 사용하거나 또는 그들중 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

화장용 화장품 조성물에 사용되는 화장품 분말 재료의 양은 제한 없이 의도한 용도 또는 목적에 따라 결정할 수 있다. 보통, 5 내지 40 중량%가 바람직하다.

알칼리 조건하에서 화장품 조성물의 점도를 증가시키는 유형의 폴리아크릴 유제는 아크릴산 또는 메타크릴산의 단독 중합체, 그들의 공중합체 및 부분적으로 교차 결합된 아크릴산 중합체이다. 그들은 알칼리로 중화시킬 때 화장품 조성물의 점도를 증가시킨다. 이들 화장품 성분 유제는 독립적으로 사용하거나, 또는 그들중 2종 이상을 함께 사용할 수 있다. 본 발명의 화장품 조성물에 혼입시킬 조성물의 양은 1 내지 10 중량% 이다. 이 범위내에서, 유제 성분은 수상내에서 저 비등점 오일 중의 비닐-실리콘 그래프트 공중합체 용액을 균질하게 분산시킬 수 있다. 그 양이 1 중량% 미만이면, 분산이 충분하게 이루어지지 않아서 부적합한 점도를 갖는 생성물을 산출한다. 한편, 그 양이 10 중량% 보다 많으면, 생성물은 점성이 너무 커서 편리하게 도포할 수 없게 된다. 화장품에 통상 사용되는 임의의 알칼리 물질을 사용하여 폴리아크릴 유제를 중화시키고 그 점도를 상승시킬 수 있다. 적합한 예로는 수산화나트륨 및 수산화칼륨과 같은 무기 알칼리, L-아르기닌과 같은 염기성 아미노산, 트리에탄올아민과 같은 아민 및 암모니아 등이 있다. 화장품 조성물에 사용되는 알칼리의 양은 화장품 조성물의 제조에 사용되는 폴리아크릴 유제의 유형 및 알칼리의 유형을 고려하여 걸정한다. 보통 바람직한 양은 0.03 내지 2.5 중량% 이다. 예를 들면, 알칼리는 그것을 물에 용해시킨후에, 또는 그것을 폴리아크릴 유제에 직접 혼합하므로써 첨가한다. 그러나 알칼리의 첨가 방법이 이들로만 제한되지는 않는다.

화장품 조성물은 수중유(o/w)형 유제 또는 유중수(w/o)형 유제내에 함유될 수 있다. 상기 공중합체 및 저 비등점 오일을 특정 비율로 사용하므로써 o/w 및 w/o 형 유제 화장품 조성물을 제조할 수 있다. 이들 유제 화장품 조성물은 오일성 감각을 주지 않으면서 피부에 부드러운 확산성을 나타내며, 도포시에 우수한 발수성을 갖는 피막을 형성한다. 상기 조성물은 또한 시간에 따른 양호한 안정성을 가진다. 하나 이상의 유형의 공중합체를 사용하고 상기 유제내로 혼입시킬 수 있다.

통상의 방법에 따라 상기 성분을 혼합하므로써, 본 발명의 비수성형 화장용 화장품 조성물을 제조할 수 있으며, 이는 화장품 분말 재료가 균질하게 분산되거나 침전된 액체 및 크림을 포함한 다양한 형태로 제조될 수 있다. 상기 화장품 조성물은 파운데이션, 아이섀도우, 루즈, 안면분 등에 첨가된다.

수중유형 유제 화장품 조성물은 1 내지 40 중량%의 공중합체 및 2 내지 60 중량%의 저 비등점 오일을 함유하는 오일 성분 혼합물 1 내지 50 중량%를 포함하며, 이 때 전체 오일 성분 혼합물에서 비닐-실리콘 공중합체와 저 비등점 오일은 50 내지 100 중량%의 양으로 존재한다. 비닐-실리콘 공중합체는 o/w 형 유제 화장품 조성물이 갖는 높은 발수성에 중요한 역할을 한다. 상기 오일 성분 혼합물중 상기 공중합체의 양은 1 내지 40 중량%의 범위에 있다. 1 중량% 미만의 양은 유제 화장품 조성물에서 충분한 발수 특성을 생성시키지 못한다. 상기 혼합물중 공중합체가 40 중량%를 넘으면 생성된 유제 화장품 조성물의 점도가 상승한다. 이것은 유제 화장품 조성물의 피부에서의 도포 용이성에 영향을 미치며, 피부에 오일성 감촉을 준다. 전술한 저 비등점 오일은 o/w 형 유제 화장품 조성물 제조용 오일성 성분 혼합물에 사용될 수 있다. 그들은 독립적으로 사용하거나 또는 그들중 2종 이상을 함께 사용할 수 있다. 저 비등점 오일은 상기 공중합체를 용해시켜 균질의 오일상을 생성시킨다. 유제 화장품 조성물의 도포후, 그것은 증발하여 피부에 양호한 화장품 피막을 남긴다. 오일 성분 혼합물중 저 비등점 오일의 양은 공중합체의 양 및 기타 요소를 고려하여 결정한다. 보통, 바람직한 양은 2 내지 60 중량% 이다. 상기 양이 2 중량% 보다 더 적으면, 비교적 다량의 공중합체가 혼입된 생성 화장품 조성물은 단지 불량한 확산성을 나타내며 사용시 오일성 감촉을 부여한다. 그 양이 60 중량% 보다 많으면, 유제 화장품 조성물을 고정시키는데 보다 긴 시간이 필요하며, 화장품 조성물은 화장후 박막을 남기는 경향이 있다. 오일 성분 혼합물중 비닐-실리콘 공중합체 및 저 비등점 오일의 전체 양은 5 내지 100 중량%이고, 바람직하게는 10 내지 60 중량% 이다. 상기 양이 10 중량% 보다 적으면, 생성된 유제 화장품 조성물의 사용시 발수성 및 우수한 감촉이 상실된다.

본 발명의 유제 화장품 조성물 제조용 오일 성분 혼합물에 사용할 수 있는 저 비등점 오일 및 비닐-실리콘 공중합체 이외의 오일 성분은 액체, 반고체 또는 고체 오일일 수 있다. 구체적 예로는 액체, 페이스트 또는 고체 탄화수소가 있는데, 그 예를 들면, 액체 파라핀, 스쿠알렌 등; 왁스, 고급 지방산, 고급 알코올, 에스테르, 글리세라이드, 저분자량 및 고분자량의 실리콘 오일 등이 있다. 이들 오일 성분들은 단독으로 사용하거나 또는 그들중 2종 이상을 함께 사용할 수도 있다. 그들은 상기 공중합체 및 저 비등점 오일과 함께 균질의 오일 상을 형성한다. 그들은 또한 저 비등점 오일이 증발할 때 공중합체에 의한 수지가 형성되어 가소제로서 작용한다. 저-점도 실리콘 오일을 함유하는 오일 성분 혼합물이 특히 바람직하다. 화장품 조성물의 안정성 및 사용시의 감촉은 그러한 성분 혼합물의 사용에 의해 크게 증진될 수 있다.

상기 성분을 포함하는 오일 성분 혼합물을 본 발명의 o/w 형 유제 화장품 조성물에 5 내지 40 중량%의 양으로 사용한다. 그 양이 5 중량% 보다 적으면, 충분한 발수 효과를 얻을 수 없다. 한편, 그 양이 40 중량% 보다 많으면, 유제 화장품 조성물의 안정성이 손상되는 경향이 있다.

통상의 방법에 따라 오일상 및 수상을 유화시키므로써 수중유형 유제 화장품 조성물을 제조할 수 있다. 그것은 크림, 로션 등으로 제조될 수 있다.

비닐-실리콘 그래프트 공중합체, 저-점도 실리콘 오일 및/또는 저 비등점 오일 및 화장품 분말 재료를 포함하는 화장용 화장품 조성물이 본 발명의 또 다른 실시 양태이다. 이 화장용 화장품 조성물은 우수한 발수성, 방유성 및 방수성을 가진다. 상기 조성물은 사용시 좋은 감촉을 주며, 그 화장 효과가 장기간 지속된다.

화장용 화장품 조성물은 전술한 성분들을 이용하여 용이하게 제조할 수 있다. 이 유형의 화장용 화장품 조성물중에서, 0.03 내지 40 중량%의 비닐-실리콘 그래프트 공중합체, 1 내지 60 중량%의 저-점도 실리콘 오일, 5 내지 80 중량%의 휘발성 탄화수소 및 5 내지 50 중량%의 화장품 분말 재료를 포함하는 비수성형 화장용 화장품 조성물이 바람직한 조성물이다. 상기 조성물은 우수한 안정성, 방수성 또는 방한성(sweat resistance)을 가지며, 사용시 좋은 촉감을 주며, 향상된 오일 또는 피지 내성 및 내마찰성을 가진다.

비닐-실리콘 그래프트 공중합체는 화장품 조성물에 0.03 내지 40 중량%의 양으로 혼입시킨다. 그 양이 0.03 중량% 보다 적으면, 의도한 효과를 얻을 수 없다. 그 양이 40 중량% 보다 많으면, 생성된 화장품 피막은 두꺼운 촉감을 준다.

전술한 저-점도 실리콘 오일은 1 내지 60 중량%의 양으로 사용할 수 있다. 저 비등점 실리콘 오일의 양이 1 중량% 보다 적으면, 그 결과 불충분한 유연성을 가진 피막이 형성된다. 한편, 60 중량%의 양을 넘으면, 도포후 화장이 "고정"되는데 장기간의 시간이 필요하다. 너무 많은 실리콘 오일을 함유하는 조성물로부터 생성된 화장품 피막은 너무 얇아서 사용자에게 불만스런 감촉을 준다.

화장품 조성물에 사용할 때 전술한 유형의 휘발성 탄화수소는 양호한 용해 조건에서 비닐-실리콘 공중합체를 유지한다. 화장품 조성물을 피부에 도포한 후, 용매는 증발하고, 장기간 지속하는 양호한 화장품 피막이 형성된다. 휘발성 탄화수소를 5 내지 80 중량%의 양으로 혼입시키는 것이 바람직하다. 그 양이 5 중량% 보다 적으면, 생성된 화장품 조성물은 보다 큰 점도를 가지며, 도포시에 피부위로 잘 확산되지 못한다. 이것이 균질 피막의 형성을 어렵게 한다.

화장품 분말 재료를 화장품 조성물의 전체량의 5 내지 50 중량%의 양으로 첨가하는 것이 바람직하다. 구체적 양은 화장품 조성물의 목적하는 용도 및 목적하는 이용 분야에 따라 다르다.

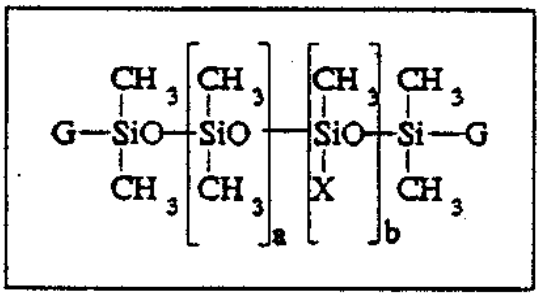
또 다른 실시 양태로서, 본 발명은 0.3 내지 30 중량%의 비닐-실리콘 그래프트 공중합체, 15 내지 75 중량%의 저-점도 실리콘 오일 및/또는 저-비등점 오일, 0.1 내지 10 중량%의 표면 활성제 및 5 내지 70 중량%의 물을 포함하는 유중수형 유제 화장품 조성물을 제공한다. 이 조성물에서 비닐-실리콘 공중합체와 저-점도 실리콘 오일 및/또는 저-비등점 오일의 전체량은 15 내지 60 중량% 이다. 이 w/o 형 유제 화장품 조성물은 시간에 따라 양호한 안정성을 가지며, 우수한 발수성을 나타내는 피막을 형성하며, 사용시에 우수한 촉감을 준다. 하나 이상의 비닐-실리콘 공중합체 유형을 사용할 수 있고, w/o 형 유제 화장품 조성물에 0.3 내지 30 중량%의 양으로 혼입시킬 수 있다. 0.3 중량% 보다 적은 양은 충분한 목적 효과를 제공하지 못한다. 공중합체의 양이 30 중량%를 넘으면, 생성된 화장품 조성물은 도포시에 피부에 무거운 촉감을 준다. 또한, 오일성 촉감은 제품의 사용 가치를 손상시킨다.

전술한 저-점도 실리콘 오일 및 저-비등점 오일은 상기 w/o 형 유제 화장품 조성물에 사용할 수 있다. 저-점도 실리콘 오일 및 저-비등점 오일의 전체량은 화장품 조성물의 15 내지 60 중량% 이다. 그 양이 15 중량% 미만이고, 특히 저-점도 실리콘 오일의 양이 너무 적으면, 발수 특성은 효과적으로 나타날 수 없다.

상기에 정의한 성분들외에도, 화장품에 통상 사용하는 합성 또는 천연 화장품 오일을 오일상의 균질성이 악영향을 받지 않을 정도로 혼입시킬 수 있다.

비닐-실리콘 공중합체 및 저-점도 실리콘 오일 및/또는 저-비등점 오일은 w/o 형 유제 화장품 조성물에 전체의 5 내지 60 중량%의 양으로 혼입시킨다.

물을 화장품 조성물의 오일성 성분내로 유화시킬 수 있는 옥시알킬렌-변형된 오르가노실록산형 표면 활성제를 어떤 특별한 제한 없이 부가 성분으로 사용할 수 있다. 옥시알킬렌-변형된 오르가노실록산으로는 폴리에테르-변형된 실리콘 및 알킬-폴리에테르-변형된 실리콘이 있다. 하기에 나타낸 오르가노 실록산은 일례로서 제시하며, 이것에 제한되는 것은 아니다:



상기 일반식에서, G는 CH_3, 또는 $(CH_2)_pO(C_2H_4O)_m(C_3H_6O)_nR_a$ 또는 $(OC_2H_4)_m(OC_3H_6)_nOR_b$(이 때, p는 1 내지 5이고, m은 1 내지 50이고, n은 0 내지 30 이며; R_a 및 R_b 는 수소 원자 또는 1 내지 5개 탄소원자를 갖는 알킬기를 의미함)를 의미하고; X는 $(CH_2)_pO(C_2H_4O)m(C_3H_6O)_nR_a$ 또는 $(OC_2H_4)_m(OC_3H_6)_nOR_b$(이 때, p, m 및 n 은 상기에 정의한 바와 같고; a는 1 내지 300이고 바람직하게는 1 내지 30 이며; b는 1 내지 350이고, 바람직하게는 1 내지 50 임)를 의미한다. 각각의 G 및 X는 분자내에서 동일하거나 상이할 수 있다. 반복 단위 a 및 b로 나타낸 잔기는 무작위 유형으로 존재할 수도 있다.

정상 온도에서 액체 또는 페이스트이고 수불용성인 오르가노실록산 계면 활성제가 바람직하다. 구체적 예

로는 Silwet® L-722 및 L-7500 계면활성제(상표명, 유니언 카바이드 코오포레이션), 실리콘 KF-945 계면활성제(상표명, 쉰-엣수 케미컬 컴퍼니 리미티드), 실리콘 SH-3772C 계면 활성제(상표명, 토레이 실리콘 컴퍼니 리미티드) 등이다. 그러한 옥시알킬렌-변형된 오르가노폴리실록산은 주쇄로서 폴리실록산을 갖기 때문에 비닐-실리콘 그래프트 공중합체, 저-점도 실리콘 오일 및 저-비등점 오일과의 상호 용해성이 우수하다. 이것이 안정한 유제를 형성하게 한다.

0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 계면활성제를 w/o형 유제 화장품 조성물에 혼입시킨다. 그 양이 0.1 중량% 보다 적으면, 충분한 유화 효과가 나타날 수 없다. 10 중량%를 넘는 양은 생성물의 촉감을 무겁고 점착성으로 만드는 경향이 있다.

물은 성분중의 하나로서 5 내지 69.9 중량%의 양으로 혼입한다.

w/o 형 유제 화장품 조성물의 제조시에는, 비닐-실리콘 그래프트 공중합체, 저-점도 실리콘 오일 및/또는 저-비등점 오일을 미리 용해시킨다. 한편, w/o 형 유제 화장품의 제조에 통상 사용되는 방법은 상기 조성물의 조제에 사용할 수 있다.

[모발 보호용 조성물]

본원에서 기술한 비닐-실리콘 공중합체는 모발 보호용 제품, 즉 샴푸, 린스, 모발 처리 제품, 모발 세팅 제품, 콜드 파마 웨이브 로션 등과 같은 널리-공지된 조성물에서 0.01 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%의 양으로 사용된다. 상기 공중합체가 혼입되는 모발 보호용 제품은 액체, 크림, 유제, 겔 등과 같은 임의의 형태를 가질 수 있다. 그것은 또한 널리-공지된 통상 자연에 존재하는 중합체, 그 변형물 또는 합성 중합체와 함께 사용될 수도 있다.

본 발명에 따른 공중합체가 사용되는 모발 보호용 제품으로는 샴푸, 린스와 같은 모발 콘디셔닝 조성물, 모발 처리용 로션, 콜드 파마 웨이브 로션 등과 같은 모발 화장 제품이 있으며, 이들은 모발에 부드러움, 광택, 용이한 빗질, 손상으로부터의 회복, 관리 등과 같은 성질을 제공하며, 목적하는 모발 스타일로 모발을 세팅하기 위한 모발 세팅 조성물을 제공하는 모발 보호용 제품으로는 에어로졸 모발 스프레이, 펌프 모발 스프레이, 발포형 모발 스프레이, 모발 미스트, 모발 세팅 로션, 모발 스타일링 젤, 모발용 액체, 모발용 크림, 모발용 오일 등이 있다.

본 발명의 조성물은 또한 모발에 바르기에 적당한 담체 또는 그러한 담체의 혼합물을 포함한다. 담체는 조성물의 약 0.5% 내지 약 99.5%, 바람직하게는 약 5.0% 내지 약 99.5%, 가장 바람직하게는 약 10% 내지 90.0%의 양으로 존재한다. 여기서 사용한 "모발에 바르기에 적당한"이란 구절은 상기 담체가 모발의 미감을 손상시키거나 부정적 영향을 미치지 않고, 피부에 염증을 일으키지 않음을 의미한다. 적합한 용매의 선택은 사용한 특정 공중합체에 따라, 그리고 제조된 제품이 모발에 남아 있는지(예: 모발용 스프레이, 무스, 토닉) 또는 사용후 세척되는 지(예: 샴푸, 콘디셔너)에 따라 달라진다.

본원에 사용되는 담체로는 모발 보호용 조성물에 통상 사용되는 기타 담체 또는 부형제 성분 뿐만 아니라 용매를 포함한다. 선택되는 용매는 사용되는 특정 실리콘 공중합체를 용해시키거나 분산시킬 수 있어야 한다. 공중합체내 단량체의 성질과 비율은 주로 공중합체의 극성과 용해도 특성을 결정한다. 실리콘 공중합체는 단량체의 적합한 선택에 의해 광범위한 용매를 함유한 제제로 도출될 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 용매는 다음과 같은 것들이 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다: 물; 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 저급 알코올; 히드로알콜 혼합물; 이소부탄, 헥산, 데칸 또는 아세톤과 같은 탄화수소; Freon™ 플루오로카본과 같은 할로겐화된 탄화수소; 초산 에틸과 프탈산 디부틸과 같은 탄화수소 에스테르; 페닐 펜타메틸 디실록산, 메톡시프로필 헵타메틸 시클로테트라실록산, 클로로프로필 펜타메틸 디실록산, 히드록시프로필 펜타메틸 디실록산, 옥타메틸-시클로테트라실록산 및 데카메틸 시클로펜타실록산과 같은 휘발성 실리콘 유도체, 특히 실록산; 및 이들의 혼합물, 상기 혼합물에 사용되는 용매는 서로 혼화되거나 또는 혼화되지 않을 수 있다.

본 발명에 따른 공중합체는 상기 모발 보호용 제품에서 음이온성, 비이온성, 양이온성 및 양쪽성 중합체 및 상기 모발 보호용 제품에 통상 사용되는 폴리실록산 중합체를 부분적으로 또는 전체적으로 대체하여 사용하거나 또는 이들을 결합하여 사용된다.

본 발명에 따른 모발 보호용 조성물은 무스, 겔, 로센, 토닉, 스프레이, 샴퓨 및 콘디셔너를 포함하여 다양한 유형의 제품으로 제형화될 수 있다. 그러한 제품을 제형화하는데 필요한 부가 성분은 제품 유형에 따라 다르며, 모발 보호용 제품 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 선택될 수 있다.

본 발명의 모발 보호용 조성물은 본 발명의 모발 콘디셔닝/스타일링/유지 이점을 제공하기 위해 통상적인 방식으로 사용된다. 사용 방법은 이용되는 조성물의 유형에 따라 다르나, 일반적으로는 제품의 유효량을 모발에 바르고, 모발로부터 세척(샴프와 일부 콘디셔닝 제품의 경우처럼)하거나 또는 모발에 남아 있게(스프레이, 무스, 젤 및 토닉 제품의 경우처럼)하는 것을 포함한다. 유효량이란 모발의 길이와 결 및 사용된 제품의 유형을 고려하여 목적하는 모발 콘디셔닝/스타일링/유지 이익을 제공하기에 충분한 양을 의미한다.

본 발명에 의해 제공되는 화장품 조성물은 기초 화장용, 화장용 화장품용, 모발용 화장품용 등과 같은 다양한 용도에 이용될 수 있다. 상기 성분외에도 화장품에 통상 사용되는 다양한 성분을 혼입이 화장품 조성물의 목적 효과를 손상시키지 않을 정도로 본 발명의 화장품 조성물에 임의로 혼입시킬 수 있다. 그러한 임의 성분으로는 알칼리 금속 비누, 다가 알코올, 고분자 화합물, 방부제, 알칼리 작용제, UV 흡수제, 산화 방지제, 타르-유도된 착색제, 피부-개선제, 습윤제, 향수 등이 있다.

본 발명을 하기 제조예 및 제제예(여기서 한정하지 않음)를 참조하여 보다 구체적으로 설명한다. 제조예에서 부 및 %는 중량으로 나타낸다. 제제예에서 부 및 %는 유효 성분을 기준으로 중량으로 나타낸다.

[실시예]

실시예 1 내지 8은 하기에 기술하는 일반 방법으로 제조하였다.

250 ml의 3-목 플라스크에 자석 교반기, 응축기, 온도계, 마개 및 질소 유입구를 구비시켰다. 반응 장치에 질소를 공급하였다. 모든 목적하는 단량체, 용매 및 개시제를 플라스크에 채우고, 반응 혼합물을 통해 15 분동안 질소를 발생시켰다. 질소의 양압하에 목적하는 시간 동안 목적하는 온도에서 이 반응 혼합물을 가열하므로써 중합을 실시하였다. 용매를 제거하여 고체 중합체를 수득하였다.

실시예 1 내지 8에서 사용된 메르캅토 작용성 실리콘 화합물은 5 내지 10 몰%의 3-메르캅토프로필메틸실록산 단위를 갖는 100 내지 200 센티스토크의 점도의 작용성 측기 메르캅토폴리디오르가노실록산이며, 헐스 아메리카 인코오포레이티드(카타로그 #850)에서 입수하였다.

[실시예 1]

메르캅토 작용성 실리콘(PS 850), 아크릴산(AA) 및 n-부틸 메타크릴레이트(NBM)를 사용한 공중합체의 제조

150 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)중 30 부의 PS 850, 10 부의 AA 및 60부의 NBM의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(개시제) 0.25 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고, 60℃에서 18 시간 동안 반응을 실시하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 2]

메르캅토 작용성 실리콘(PS 850), 아크릴산(AA) 및 t-부틸 아크릴레이트(TBA)를 사용한 공중합체의 제조

150 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)중 20 부의 PS850, 20 부의 AA 및 60부의 TBA의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.25 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고, 반응은 60℃에서 18 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 3]

메르캅토 작용성 실리콘(PS 850), 에틸헥실 메타크릴레이트(EHM) 및 i-부틸 메타크릴레이트(IBM)를 사용한 공중합체의 제조

150 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)중 30 부의 PS850, 30 부의 EHM 및 40부의 IBM의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.25 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고, 반응을 60℃에서 18 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 4]

메르캅토 작용성 실리콘(PS 850), N-비닐 피롤리돈(NVP) 및 i-부틸 메타크릴레이트(IBM)를 사용한 공중합체의 제조

150 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)중 30 부의 PS 850, 20 부의 NVP 및 50부의 IBM의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.25 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고, 반응은 60℃에서 18 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 5]

메르캅토 작용성 실리콘(PS 850), N,N-디메틸아크릴아미드(DMA) 및 i-부틸 메타크릴레이트(IBM)를 사용한 공중합체의 제조

150 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)중 25 부의 PS 850, 10 부의 DMA 및 65 부의 IBM의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.25부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고 반응을 60℃에서 18시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 6]

메르캅토 작용성 실리콘(PS 850), N,N-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA) 및 i-부틸 메타크릴레이트(IBM)를 사용한 공중합체의 제조

150 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)중 20 부의 PS 850, 10 부의 DMAEMA 및 70 부의 IBM의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.25 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고, 반응은 60℃에서 18 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 7]

메르캅토 작용성 실리콘(PS 850), 및 i-부틸 메타크릴레이트(IBM)를 사용한 공중합체의 제조

150 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)중 30 부의 PS 850, 및 70 부의 IBM의 혼합물에 2,2-'아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.25 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고 반응을 60℃에서 18 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 8]

메르캅토 작용성 실리콘(PS 850), 및 t-부틸 아크릴레이트(TBA)를 사용한 공중합체의 제조

150 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)중 20 부의 PS 850, 및 80 부의 TBA의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.25 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고, 반응은 60℃에서 18 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

실시예 9 내지 15는 하기와 같이 동일한 일반 방법으로 제조하였다.

16 oz의 협구 유리병에 단량체, 용매 및 개시제를 채웠다. 5 내지 10 분동안 질소 기체를 발생시키므로써 반응 용액에서 산소를 제거하였다. 그 후 병을 호일로 안감을 댄 마개로 밀봉하였다. 아틀라스 론더-오-미

터(Atlas Launder-O-Meter™)에서 중합을 24시간 동안 수행하였다.

실시예 9 내지 15에서 사용된 메르캅토 작용성 실리콘 화합물은 5 내지 10몰%의 3-메르캅토프로필메틸실록산 단위를 가진 100 내지 200 센티스토크의 점도의 작용성 측기 메르캅토폴리-디오르가노실록산이며, 쉰-엣수 인코오포레이티드(카탈로그 #KF2001)에서 입수하였다.

[실시예 9]

메르캅토 작용성 실리콘(KF 2001), 및 메틸 메타크릴레이트(MMA)를 사용한 공중합체의 제조

100 부의 초산 에틸(EtOAc)중 10 부의 KF2001, 및 90 부의 MMA의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.1 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고 반응을 60℃에서 24 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 10]

메르캅토 작용성 실리콘(KF 2001), 및 에틸 메타크릴레이트(EMA)를 사용한 공중합체의 제조

100 부의 초산 에틸(EtOAc)중 10 부의 KF 2001, 및 90 부의 EMA의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.1 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고, 반응은 60℃에서 24 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 11]

메르캅토 작용성 실리콘(KF 2001), 및 t-부틸 아크릴레이트(TBA)를 사용한 공중합체의 제조

100 부의 초산 에틸(EtOAc)중 10 부의 KF 2001, 및 90 부의 TBA의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.1 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고 반응을 60℃에서 24 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 12]

메르캅토 작용성 실리콘(KF 2001), 및 i-부틸 메타크릴레이트(IBM)를 사용한 공중합체의 제조

100 부의 초산 에틸(EtOAc)중 10 부의 KF 2001, 및 90 부의 IBM의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.1 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고, 반응은 60℃에서 24 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 13]

메르캅토 작용성 실리콘(KF 2001), 및 n-부틸 메타크릴레이트(NBM)를 사용한 공중합체의 제조

100 부의 초산 에틸(EtOAc)중 10 부의 KF 2001, 및 90 부의 NBM의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.1 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고 반응을 60℃에서 24 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 14]

메르캅토 작용성 실리콘(KF 2001), i-부틸 메타크릴레이트(IBM) 및 아크릴산(AA)을 사용한 공중합체의 제조

100 부의 초산 에틸(EtOAc)중 10 부의 KF 2001, 10 부의 AA 및 80 부의 IBM의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.1 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고, 반응은 60℃에서 24 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

[실시예 15]

메르캅토 작용성 실리콘(KF 2001), i-부틸 메타크릴레이트(IBM) 및 N,N-디메틸아크릴아미드(DMA)를 사용한 공중합체의 제조

100 부의 초산 에틸(EtOAc)중 10 부의 KF 2001, 10 부의 DMA 및 80 부의 IBM의 혼합물에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(단량체) 0.1 부를 첨가하였다. 이 용액을 질소로 정화하고 반응을 60℃에서 24 시간 동안 수행하였다. 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

모발 보호용 조성물에 사용하기 위한 하기 중합체 제제를 제조하였다.

[제제예 #1]

실시예 14에서 제조한 공중합체 5 g을 200의 표준 강도(proof)의 에틸 알코올 50 ml에 용해시켰다. 상기 중합체를 용해시킨 후, 1.25 g(산과 동일몰량)의 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP)을 그 용액에 첨가하였다. 이렇게 얻은 제제를 F-1로 칭한다.

[제제예 #2]

실시예 2에서 제조한 공중합체 6.4 g을 200의 표준 강도의 에틸 알코올 50 ml에 용해시켰다. 상기 중합체를 용해시킨 후, 1.61 g(산과 동일 몰량)의 AMP를 그 용액에 첨가하였다. 이렇게 얻은 제제를 F-2로 칭한다.

[제제예 #3]

실시예 8에서 제조한 공중합체 20 g을 이소프로판올 100 ml와 옥타메틸 시클로테트라실록산(D_4) 80 g에 넣었다. 회전식 증발기에서 혼합물로부터 이소프로판올을 제거하여 균일한 젤리인 겔 조성물을 얻었다. 이

조성물은 화장품 제제에 사용할 수 있다. 이렇게 얻은 제제를 F-3으로 칭한다.

[제제예 #4]

실시예 3에서 제조한 공중합체 20 g을 이소프로판올 100 ml와 옥타메틸 시클로테트라실록산(D_4) 80 g에 넣었다. 회전식 증발기에서 혼합물로부터 이소프로판올을 제거하여 균일한 젤리인 겔 조성물을 얻었다. 이 조성물은 화장품 제제에 사용할 수 있다. 이렇게 얻은 제제를 F-4으로 칭한다.

[제제예 #5]

실시예 7에서 제조한 공중합체 20 g을 이소프로판올 100 ml와 옥타메틸 시클로테트라실록산(D_4) 100 g에 넣었다. 회전식 증발기에서 혼합물로부터 이소프로판올을 제거하여 균일한 고체인 겔 조성물을 얻었다. 이 조성물은 화장품 제제에 사용할 수 있다. 이렇게 얻은 제제를 F-5으로 칭한다.

[실시예 16]

본 발명의 대표적인 안면 크림 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

광물성 오일	15.00
세틸 알코올	2.00
라놀린	2.00
알라셀 165 유화제[1]	10.00
트윈 60 계면활성제[1]	1.00
글리세린	6.00
옥타메틸시클로테트라실록산	10.00
실시예 3의 중합체	2.00
물	52.00
	100.00

[1] ICI 아메리카에서 입수 가능함.

[실시예 17]

본 발명의 대표적인 손톱용 광택(polish) 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

D_4	21.50
프로필렌 글리콜	2.00
에톡실란 50[1]	1.00
SD-알코올 40[2]	55.00
실시예 4의 중합체	20.00
D & C 레드 #22	0.50
	100.00

[1] 에모리 PCPG에서 입수 가능함.

[2] SD 알코올 40은 브루신, 황산 브루신 또는 쿠아신으로 변성된 에틸 알코올, 및 t-부틸 알코올임.

[실시예 18]

본 발명의 대표적인 입술용 광택(gloss) 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

밀랍	25.00
드라키올 7 광물성 오일[1]	20.00
미리스트산 이소프로필	10.00
펜레코 스노우 바셀린	20.00
F-5	25.00
	100.00

[1] 펜레코에서 입수 가능함.

[실시예 19]

본 발명의 스틱 아이섀도우 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

F-5	85.00
펜에틸펜타메틸디실록산	5.00
유색 안료	4.50
티탄화된 운모	3.5
운모	2.00
	100.00

[실시예 20]

본 발명의 대표적인 애프터-쉐이브 콘디셔닝 로션은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

에탄올(무수)	91.00
물	5.00
F-2	2.00
방향제	충분량

[실시예 21]

본 발명의 대표적인 샴푸 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

나트륨 라우레트-7-설페이트	16%
라우로일 디에탄올아미드	2.0%
F-1	0.5%
DI 수	나머지
	100%

상기 조성물은 샴푸용으로 사용할때, 감은 후의 모발은 빗질이 부드러웠으며, 건조후 모발은 우수한 광택과 휘도 및 부드러운 촉감을 가졌다.

[실시예 22]

본 발명의 대표적인 샴퓨 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

나트륨 라우레트-7-설페이트	16%
라우로일 디에탄올아미드	2.0%
F-2	0.5%
DI 수	나머지
	100%

이 조성물을 샴푸로 사용할 때, 실시예 16 에서와 같이 우수한 효과를 수득 하였다.

[실시예 23]

본 발명의 대표적인 린스 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하엿다.

배리쿠아트 638	2.0%
라우로일 디에탄올아미드	2.0%
F-2	0.5%
D1 수	나머지
	100%

배리쿠아트(Variquat) 638은 4가 암모늄 화합물이고, 쉐렉스 케미컬 컴퍼니 인코오포레이티드에서 상업적으로 시판되는 것이다.

상기 조성물을 린스용으로 사용할때, 린스후 모발은 빗질이 부드러웠으며, 건조후 모발은 우수한 광택과 휘도, 및 모발이 부드럽게 빗질되도록 부드러운 촉감을 가졌다.

[실시예 24]

본 발명의 대표적인 린스 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

배리쿠아트 638	2.0%
라우로일 디에탄올아미드	2.0%
실리콘 오일(10,000의 분자량)	0.5%
F-2	0.5%

DI	나머지
	100%

배리쿠아트 638은 4가 암모늄 화합물이고, 쉐렉스 케미컬 컴퍼니 인코오포레이티드에서 상업적으로 시판되는 것이다.

상기 조성물을 모발 린스용으로 사용할때, 실시예 18 에서와 같이 우수한 효과를 얻었다.

[실시예 25]

본 발명의 대표적인 린스 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

배리쿠아트 638	2.0%
라우로일 디에탄올아미드	2.0%
F-1	0.5%
DI 수	나머지
	100%

배리쿠아트 638은 4가 암모늄 화합물이고, 쉐렉스 케미컬 컴퍼니 인코오포 레이티드에서 상업적으로 시판되는 것이다.

상기 조성물을 모발 린스용으로 사용할때, 실시예 18 에서와 같이 우수한 효과를 얻었다.

[실시예 26 내지 30]

본 발명의 대표적인 모발 스프레이 조성물은 하기와 같이 제조하였다.

실시예 2, 실시예 13, 실시예 14 및 실시예 15의 공중합체를 에틸 알코올에 용해시켜 5% 용액을 얻었다. 펌프로 모발 견본에 중합체 용액을 분무하므로써 제제들을 시험하였다. 이들 제제를 모발에 분무하여 사용할때, 그들은 부드러운 촉감 뿐만 아니라 유지능을 보유하는 매우 양호한 세트를 제공하였다.

[실시예 31]

본 발명의 대표적인 모발용 오일 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

D_4	40.00
F-2	5.00
무수 에탄올	나머지
	100.00

[실시예 32]

본 발명의 대표적인 제한제 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

[1] 벤토나이트 겔 유동학적 첨가제	8.0
[2] 알라몰 E 점활제	3.0
F-4	3.0
[2] 알라셀 80 유화제	0.50
[3] 마크로스페리컬 95 제한제	6.00
[4] 추진제 A-46	나머지
	100.00

[1] NL 인더스트리즈 인코오포레이티드에서 상업적으로 시판되는 것임.

[2] ICI 아메리카즈 인코오포레이티드에서 상업적으로 시판되는 것임.

[3] 레하이스 케미컬 컴퍼니에서 입수 가능함.

[4] 필립스 케미컬 컴퍼니에서 입수 가능한 탄화수소 추진제.

[실시예 33]

본 발명의 대표적인 치약 조성물은 하기 제제를 사용하여 제조하였다.

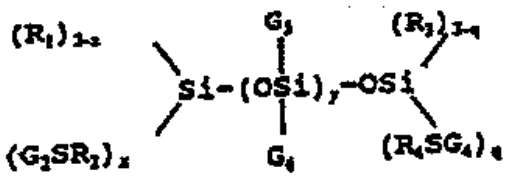
인산 트리칼슘	51.8
프로필렌 글리콜	40.0
F-1	5.5

라우릴 황산나트륨	1.8
향미제	0.9
	100.00

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식의 그래프트 공중합체 또는 블록 공중합체를 포함하는 화장품 조성물 :



상기 일반식에서,

G_5는 각기 동일하거나 상이할 수 있는 것으로서 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 알킬아미노, 플루오로알킬, 수소 및 -ZSA로 구성된 군에서 선택되는 1가의 잔기이며;

A는 자유라디칼 중합반응으로 중합될 수 있는 비닐 중합체 분절이고,

Z는 C_1 내지 C_{10}의 알킬렌, 아릴렌, 알크아릴렌 및 알콕시 알킬렌으로 구성된 군에서 선택되는 2가의 연결기이며,

G_6는 각기 동일하거나 상이할 수 있는 것으로서 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 알킬아미노, 플루오로알킬, 수소 및 -ZSA로 구성된 군에서 선택되는 1가의 잔기이고:

G_2는 A이고; G_4는 A이며;

R_1은 각기 동일하거나 상이할 수 있는 것으로서 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 알킬아미노, 플루오로알킬, 수소 및 히드록실로 구성된 군에서 선택되는 1가의 잔기이고;

R_2는 각기 동일하거나 상이할 수 있는 것으로서 C_1 내지 C_{10}의 알킬렌, 아릴렌, 알크아릴렌 및 알콕시 알킬렌으로 구성된 군에서 선택되는 2가의 연결기를 이고;

R_3는 각기 동일하거나 상이할 수 있는 것으로서 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시, 알킬아미노, 플루오로알킬, 수소 및 히드록실로 구성된 군에서 선택되는 1가의 잔기이고;

R_4는 각기 동일하거나 상이할 수 있는 것으로서 C_1 내지 C_{10}의 알킬렌, 아릴렌, 알크아릴렌 및 알콕시 알킬렌으로 구성된 군에서 선택되는 2가의 연결기이며;

X는 0 내지 3의 정수이고;

y는 5 또는 그 이상의 정수이며;

q는 0 내지 3의 정수이고;

상기 정의중 q, x, G_5 및 G_6는 다음중 하나 이상을 만족한다:

q는 1 이상의 정수이고;

x는 1 이상의 정수이고;

G_5는 하나 이상의 -ZSA 잔기이고;

G_6는 하나 이상의 -ZSA 잔기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R_1이 C_{1-4} 알킬 및 히드록실로 구성된 군에서 선택되는 화장품 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, R_3가 C_{1-4} 알킬 및 히드록실로 구성된 군에서 선택되는 화장품 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, G_5가 C_{1-3} 알킬, 플루오로알킬 및 페닐로 구성된 군에서 선택되는 화장품 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, G_6가 C_{1-3} 알킬, 플루오로알킬 및 페닐로 구성된 군에서 선택되는 화장품 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, y가 약 10 내지 약 270 범위의 정수인 화장품 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, y가 약 40 내지 약 270 범위의 정수인 화장품 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 조성물이 피부 세정용인 화장품 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 조성물이 모발 보호용인 화장품 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 조성물이 모발 콘디셔닝용인 화장품 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 조성물이 피부 가습용인 화장품 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, A가 1 내지 18개의 탄소원자를 갖는 알킬 알코올들로 구성된 군에서 선택된 알코올의 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, A가 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 알킬 알코올들로 구성된 군에서 선택된 알코올의 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, A가 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 이소노닐 (메트)아크릴레이트, i-펜틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, i-부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, A가 양이온성, 음이온성, 비이온성 또는 양쪽성의 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, A가 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 아크릴로니트릴, 크로톤산, 아크릴 아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-t-부틸아크릴아미드 및 메타크릴로니트릴로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, A가 숙신산 무수물, 프탈산 무수물, 히드록시 에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시 프로필 (메트)아크릴레이트로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, A가 폴리(스티렌), 폴리(α-메틸 스티렌), 폴리(비닐 톨루엔), 폴리(옥시 알킬렌) 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 머크로단량체로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서, A가 히드록실, 아미노(1차, 2차 및 3차) 및 이온기로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 고극성기를 갖는 아크릴 단량체 또는 메타크릴 단량체들로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서, A가 하기 일반식으로 표시되는 단량체들로 구성되는 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물:

$$CH_2 = CR^2-CO-L-R^3-(OH)_d$$

상기 일반식에서, R^2는 H, 메틸, 에틸, 시아노 또는 카르복시메틸이고, L은 -O, -NH이고, d는 1 내지 3 이며, R^3는 1 내지 12개 탄소원자를 가지는 (d+1)가의 히드로카르빌 라디칼이다.

청구항 21

제1항에 있어서, A가 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 트리스(히드록시메틸)에탄 모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노(메트)아크릴레이트, N-히드록시메틸 (메트)아크릴아미드, 히드록시에틸 (메트)아크릴아미드 및 히드록시프로필 (메트)아크릴아미드로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 22

제1항에 있어서, A가 하기 일반식으로 단량체들로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물:

$CH_2 = CR^2-CO-L-R^3-(NR^4R^5)_d$

상기 일반식에서, R^2는 H, 메틸, 에틸, 시아노 또는 카르복시메틸이고, L은 -O, -NH이고, d는 1 내지 3 이고, R^3는 1 내지 12개의 탄소원자를 가지는 (d+1)가의 히드로카르빌 라디칼이며, R^4 및 R^5는 H 또는 1 내지 12개의 탄소원자의 알킬기이거나, 또는 함께 탄소고리 또는 헤테로고리기를 이룬다.

청구항 23

제1항에 있어서, A가 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, N-이소프로필 아미노프로필 (메트)아크릴아미드 및 4-메틸-1-아크릴로일-피페라진으로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 24

제1항에 있어서, A가 하기 일반식으로 표시되는 단량체들로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물:

$CH_2 = CR^2-CO-L-R^3-(NR^4R^5R^6)_dQ^-$

상기 일반식에서,

R^2는 H, 메틸, 에틸, 시아노 또는 카르복시메틸이고, L은 -O, -NH이고, d는 1 내지 3이고, R^3는 1 내지 12개의 탄소원자를 가지는 (d+1)가의 히드로카르빌 라디칼이며,

R^4 및 R^5는 H, 또는 1 내지 12개 탄소원자의 알킬기이거나, 또는 함께 탄소고리기 또는 헤테로고리기를 이루고,

R^6는 H, 또는 1 내지 12개 탄소원자의 알킬기이며,

Q^-는 유기 음이온 또는 무기 음이온이다.

청구항 25

제1항에 있어서, A가 2-N,N,N-트리메틸암모늄메틸 (메트)아크릴레이트, 2-N,N,N-트리에틸암모늄에틸 (메트)아크릴레이트, 3-N,N,N-트리에틸암모늄프로필 (메트)아크릴레이트, N(2-N',N',N'-트리메틸암모늄)에틸 (메트)아크릴아미드 및 N-(디메틸히드록시에틸암모늄)프로필 (메트)아크릴아미드로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 26

제29항에 있어서, 짝이온이 클로라이드, 브로마이드, 아세테이트, 프로피오네이트, 라우레이트, 팔미테이트, 및 스테아레이트로 구성된 군에서 선택되는 화장품 조성물.

청구항 27

제1항에 있어서, A가 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 및 폴리프로필렌 글리콜모노(메트)아크릴레이트로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물:

청구항 28

제1항에 있어서, A가 비닐 설폰산, 스티렌 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산 및 알릴옥시벤젠 설폰산으로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.

청구항 29

제1항에 있어서, A가 비닐 피리딘, 비닐 이미다졸, 비닐 벤즈이미다졸, 비닐 아즐락톤, N-비닐 피롤리돈 및 비닐 푸란으로 구성된 군에서 선택되는 비닐 중합체 분절인 화장품 조성물.