



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월16일

(11) 등록번호 10-1768165

(24) 등록일자 2017년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 77/34 (2006.01) A61K 8/891 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)

C08G 77/08 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7008991

(22) 출원일자(국제) 2010년09월08일

심사청구일자 2015년09월03일

(85) 번역문제출일자 2012년04월06일

(65) 공개번호 10-2012-0090056

(43) 공개일자 2012년08월16일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/065892

(87) 국제공개번호 WO 2011/030914

국제공개일자 2011년03월17일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-208768 2009년09월10일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060130221 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드

일본국 도쿄도 100-0004 치요다쿠 오테마치 1-5-1

(72) 발명자

노무라, 야스오

일본 9230994 이시카와 코마츠시 코교단치 2-10

다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내

니시노, 케이스케

일본 9230994 이시카와 코마츠시 코교단치 2-10

다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내

칸자키, 야스에

일본 2990108 치바 이치하라시 치구사카이간 2-2

다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김용원

(54) 발명의 명칭 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법, 화장품 원료, 및 화장품

**(57) 요약**

본 발명은 실제로 무취이고, 다른 화장품 원료와 양립성이 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하기 위한 방법을 제공한다. 제조 방법은 하이드로실릴 함유 폴리디메틸실록산 및 C2 내지 C30의 α-올레핀을 하이드로실릴화 반응으로 처리함으로써 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 합성하는 단계[A], 및 단계[A]에서 얻어진 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을, 활성 수소 원자를 본질적으로 함유하지 않고, 70°C이거나 그 초과의 비점을 갖는 유기 용매(c) 중에서 수소화 촉매의 존재 하에 25°C의 온도에서 수소화 반응으로써 무취가 되도록 처리하는 단계[B]를 포함한다.

## 명세서

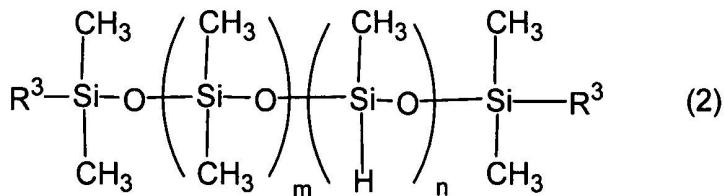
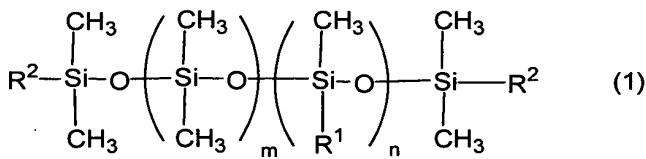
### 청구범위

#### 청구항 1

하기 일반식(1)로 표현되는 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법으로서,

하기 화학식(2)로 표현된 하이드로실릴-함유 폴리디메틸실록산(a) 및 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 일반식  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ (b)(여기서, "p"는 0 내지 28 범위의 수임)의  $\alpha$ -올레핀을 하이드로실릴화 반응으로 처리함으로써 일반식(I)의 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 합성하는 단계[A] 및

단계[A]에서 얻어진 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을, 활성 수소 원자를 함유하지 않고, 1 기압 하에 70°C이거나 그 초과의 비점을 갖는 유기 용매(c) 중에서 수소화 촉매의 존재 하에 25°C의 온도에서 수행되는 수소화 반응에 의해 무취가 되도록 처리하는 단계[B]를 포함하는 방법:



상기 식(1)에서,  $\text{R}^1$ 은 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 화학식  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ (여기서, "p"는 0 내지 28 범위의 수임)의 알킬 기이고,  $\text{R}^2$ 는 메틸 기 또는  $\text{R}^1$ 에 대해 앞서 정의된 기이고; "m"은 0 내지 300 범위의 수이고; "n"은 0 내지 50 범위의 수이나, "n"이 0일 경우, 하나 이상의  $\text{R}^2$ 는  $\text{R}^1$ 으로 나타낸 기이며,

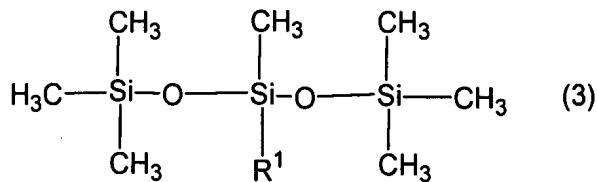
상기 식(2)에서,  $\text{R}^3$ 은 메틸 기 또는 수소 원자이고; "m" 및 "n"은 앞서 정의된 범위와 동일한 수이나, "n"이 0일 경우, 하나 이상의  $\text{R}^3$ 은 수소 원자이다.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서, 단계[B]에서 사용된 수소화 촉매가 라니 니켈(Raney nickel)이고, 유기 용매가 7 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 알킬시클로헥산(c1)인 방법.

#### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 단계[A]가 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트리실록산(a1) 및 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 일반식  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ (여기서, "p"는 0 내지 28 범위의 수임)의  $\alpha$ -올레핀을 하이드로실릴화 반응으로 처리함으로써 하기 주어진 일반식(3)의 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 합성하는 단계[A1]을 포함하고, 단계[B]가 단계[A1]에서 얻어진 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을, 7 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 알킬시클로헥산(c1) 중에서 수소화 촉매의 존재 하에 수소화 반응에 의해 무취가 되도록 처리하는 단계[B1]을 포함하는 방법:



상기 식에서,  $\text{R}^1$ 은 제 1항에서 정의된 것과 동일하다.

#### 청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 단계[B] 전 또는 후에, 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산 또는 이의 수소화 생성물로부터의 증류에 의해 경량 분획(light fraction)을 스트리핑(stripping)하는 단계를 포함하고, 스트리핑이 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산 또는 이의 수소화 생성물을 감압 하에 가스성 질소와 접촉시킴으로써 수행되는 방법.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 알킬-개질된 폴리디메틸실록산(alkyl-modified polydimethylsiloxane)의 정제 생성물을 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 화장품에 관한 것이고, 특히, 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을, 활성 수소 원자를 본질적으로 함유하지 않는 유기 용매 중에서 수소화 반응에 의해 악취가 제거되도록 처리함으로써 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 언급된 방법에 의해 얻어진 무취의 정제 생성물을 함유하는 화장품 원료 및 화장품에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로 개질된 폴리디메틸실록산(이하, "알킬-개질된 폴리디메틸실록산"으로 일컬어짐)은 실리콘과 알칸 둘 모두의 특성을 겸비하고 있으며, 탁월한 성질, 예컨대, 윤활성(lubricity), 보습(증기 폐쇄) 특성, 흡착 잔류 특성 등이 특징이다.

[0003] 알킬-개질된 디메틸폴리실록산, 특히, 4 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기로 개질된 액체 폴리디메틸실록산은 장쇄 알킬 기로 개질된 왁스형 디메틸실록산보다 취급성이 더 우수하고, 화장품 제품의 에멀젼화 시스템에서 유제(oiling agent)로 사용될 경우, 탁월한 에멀젼화력 및 에멀젼 안정성을 지니며, 기분 좋은 코팅감 및 발수성을 나타낸다. 따라서, 이러한 알킬-개질된 디메틸실록산은 샴푸, 린스, 헤어 트리트먼트, 및 선스크린 제품, 보습 크림, 또는 유사한 제품의 제조에서 광범위한 용도로 쓰일 것임이 예상된다(참조예: 특히 참조 1 내지 3).

[0004] 일반적으로, 알킬-개질된 폴리디메틸실록산은 플래티늄 촉매 존재 하에 하이드로실릴 기(Si-H 기)를 갖는 폴리디메틸실록산과  $\alpha$ -올레핀 사이의 하이드로실릴화 반응(첨가 반응)에 의해 합성된다. 그러나, 상기 기재된 방법에 의해 합성된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산은 특이적인(오히려 불쾌한) 악취인 것이 특징이다. 이러한 악취의 원인 중 하나는 합성 중 과량으로 사용되는  $\alpha$ -올레핀이고, 이것은 반응 생성물(미정제 생성물)에 잔여물로 남고, 산화될 경우 악취를 발생시킨다. 특히 참조 3에는 수소화 촉매의 존재 하에, 유기 용매, 예컨대, 알코올형 용매, 또는 에틸형 용매 등에서 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 미정제 생성물을 수소화 반응으로 처리함으로써 실질적으로 무취로 생성되는 정제된 알킬 개질된 폴리디메틸실록산을 제조하기 위한 방법이 개시되어 있다. 상기 언급된 참조에는 또한 상기 방법에 의해 얻어진 정제 생성물을 함유하는 화장품 재료가 개시되어 있다.

[0005] 그러나, 상기 방법에 의해 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물은 제한된 시간 동안만 냄새(불쾌한 악취)가 나는 악취를 극복하고 있으며, 이러한 악취가 화장품 제품의 품질 및 이용가능성에 상당한 영향을 미치기 때문에, 악취-제거 특성에 추가로 개선이 필요하다.

[특허 참조 1] JP 2003-012466 A

[특허 참조 2] JP 2003-048813 A

[특허 참조 3] JP 2005-232235 A

### 발명의 내용

#### 해결하고자 하는 기술적 과제

[0010] 본 발명은 종래 기술의 문제를 해결한다. 본 발명의 목적은 실제로 무취인 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 또 다른 목적은 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 존재로 인한 특이적인 악취를 발생시키지 않는 화장품 원료 및 이의 정제 생성물을 제공하는 것이다. 추가의 목적은 불쾌한 악취를 풍기지 않는 화장품 재료를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 발명자들은 신규한 기술적 문제에 직면했고, 본 발명은 정확하게 이러한 문제의 해결책을 목표로 하고 있다. 더욱 특히, 특히 참조 3에 기재된 방법에 의해 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물이 사용될 경우, 이것은 다른 화장품 원료와, 특히 화장품 원료의 친유성 성분과 충분한 양립성을 나타내지 않는다. 다시 말해서, 상기 언급된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물, 특히, 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물이 함유되는 유중수 에멀젼형 화장품 원료가 유제로서 사용되는 경우에, 그러한 유제는 화장품 원료의 다른 친유성 성분과 불량한 양립성을 나타낸다. 이러한 비양립성은 화장품 재료의 백탁 현상 및 투명성 손실을 초래하고, 이러한 원료가 보기 좋은 외관을 갖는 것을 필요로 하는 화장품 제품에 사용가능하지 않게 한다.

[0012] 상기 관점에서, 앞서 언급된 문제점 외에, 본 발명의 또 다른 목적은 다른 화장품 원료와 탁월한 양립성을 지니고, 얻어진 화장품 제품의 탁월한 저장 안정성을 갖는 알킬-개질된 디메틸폴리실록산의 정제 생성물을 제공하는 것이다. 또 다른 목적은 상기 언급된 정제 생성물을 함유하는 화장품 원료, 및 이러한 원료를 포함하는 화장품을 제공하는 것이다.

#### 문제에 대한 해결책

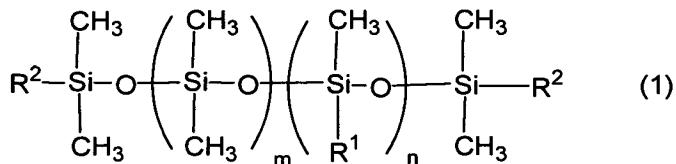
[0014] 상기 목적은 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로 개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법에 의해 달성되고, 방법은 하이드로실릴-함유 폴리디메틸실록산 및 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀을 하이드로실릴화 반응으로 처리함으로써 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 합성하는 단계[A], 단계[A]에서 얻어진 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을, 활성 수소 원자를 본질적으로 함유하지 않고, 1 기압 하에 70 °C이나 그 초과의 비점을 갖는 유기 용매(c) 중에서 수소화 촉매의 존재 하에 25 °C의 온도에서 수행된 수소화 반응으로 인해 무취가 되도록 처리하는 단계[B]를 포함한다. 본 발명의 다른 목적은 상기 기재된 방법에 의해 얻어진 알킬-개질된 디메틸폴리실록산을 함유하는 화장품을 제공함으로써 달성된다.

[0015] 더욱 특히, 본 발명의 목적은 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로 개질된 트리실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법에 의해 더욱 바람직하게 달성될 수 있고, 여기서 하기 주어진 일반식(3)으로 나타낸 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 제품은 단계[A1]에서 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트리실록산 및 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀을 하이드로실릴화 반응으로 처리하고, 이어서 단계[B1]에서 단계[A1]에서 얻어진 알킬-개질된 폴

리디메틸실록산의 미정제 생성물을, 라니 니켈(Raney nickel) 촉매의 존재 하에 7 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 알킬시클로헥산(c1) 중에서 수소화 반응에 의해 무취가 되도록 처리함으로써 합성된다. 유사하게는, 본 발명의 목적은 상기 기재된 방법에 의해 얻어진 알킬-개질된 트리실록산을 함유하는 화장품을 제공함으로써 달성될 수 있다.

[0016] 다시 말해서, 본 발명의 목적은 하기 제조 방법, 화장품 원료 및 화장품에 의해 달성된다.

[0017] 방법[1]: 하기 일반식(1)으로 표현된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법:

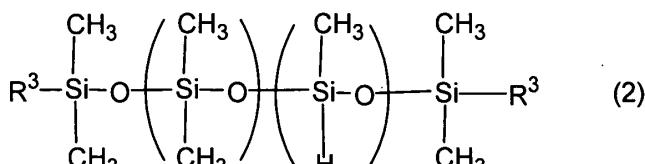


[0018]

상기 식에서  $R^1$ 은 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 화학식  $-C_2H_4-C_pH_{2p+1}$ (여기서, "p"는 0 내지 28 범위의 수임)의 알킬 기이고,  $R^2$ 는 메틸 기 또는  $R^1$ 에 대해 앞서 정의된 기이고; "m"은 0 내지 300 범위의 수이고; "n"은 0 내지 50 범위의 수이나; "n"이 0일 경우, 하나 이상의  $R^2$ 는  $R^1$ 으로 나타낸 기이다.

[0020] 상기 방법은 하기 단계[A] 및 단계[B]를 포함한다:

[0021] 단계[A]: 하기 화학식(2)로 표현된 하이드로실릴-함유 폴리디메틸실록산(a) 및 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 일반식  $CH_2=CH-C_pH_{2p+1}$ (여기서, "p"는 0 내지 28 범위의 수임)의  $\alpha$ -올레핀을 하이드로실릴화 반응으로 처리함으로써 화학식(I)의 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 합성하는 단계:



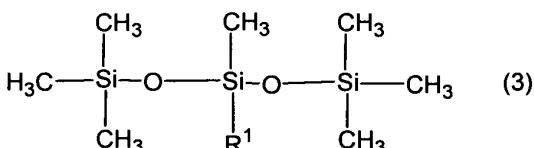
[0022]

상기 식에서,  $R^3$ 은 메틸 기 또는 수소 원자이고; "m" 및 "n"은 앞서 정의된 범위와 동일한 수이나; "n"이 0일 경우, 하나 이상의  $R^3$ 은 수소 원자이다.

[0024] 단계[B]: 단계[A]에서 얻어진 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을, 활성 수소 원자를 본질적으로 함유하지 않고, 1 기압 하에 70°C 이거나 그 초과의 비접을 갖는 유기 용매(c) 중에서 수소화 촉매의 존재 하에 25°C의 온도에서 수행되는 수소화 반응에 의해 무취가 되도록 처리하는 단계.

[0025] 방법[2]: 단계[B]에서 사용된 수소화 촉매가 라니 니켈이고, 유기 용매(c1)가 7 내지 9개의 탄소 원자를 함유하는 알킬시클로헥산인, 방법[1]에 따라 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법.

[0026] 방법[3]: 방법[1] 또는 방법[2]에 따라 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법으로서, 단계[A]가 1,1,1,3,5,5-헵타메틸트리실록산(a1) 및 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 일반식  $CH_2=CH-C_pH_{2p+1}$ (여기서, "p"는 0 내지 28 범위의 수임)의  $\alpha$ -올레핀을 하이드로실릴화 반응으로 처리함으로써 하기 제시된 화학식(3)의 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 합성하는 단계[A1]을 포함하고, 단계[B]가 단계[A1]에서 얻어진 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을, 7 내지 9개의 탄소 원자를 함유하는 알킬시클로헥산(c1) 중에서 수소화 촉매의 존재 하에 수소화 반응에 의해 무취가 되도록 처리하는 단계[B1]를 포함하는 방법:



[0027]

[0028] 상기 식에서, R<sup>1</sup>은 앞서 정의된 것과 동일하다.

[0029] 방법[4]: 단계[B] 전 또는 후에, 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산 또는 이의 수소화 생성물로부터의 경량 분획(light fraction)을 증류에 의해 스트리핑(stripping)하는 단계로서, 여기서 스트리핑이 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산 또는 이의 수소화 제품을 감압 하에 가스성 질소와 접촉시킴으로써 수행되는 단계를 포함하여, 임의의 방법[1] 내지 방법[3] 중 어느 한 방법에 따라 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법.

[0030] 화장품 원료[5]: 방법[1] 내지 방법[4] 중 어느 한 방법에 따라 제조된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 포함하는 화장품 원료.

[0031] 화장품 재료[6]: 방법[1] 내지 방법[4] 중 어느 한 방법에 따라 제조된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 포함하는 화장품 재료.

[0032] 화장품[7]: 방법[1] 내지 방법[4] 중 어느 한 방법에 따라 제조된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물 및 하나 이상의 유형의 친유성 화장품 원료를 포함하는 화장품.

[0033] 화장품[8]: 방법[1] 내지 방법[4] 중 어느 한 방법에 따라 제조된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물 및 유기 UV 흡수제를 포함하는 화장품.

[0034] 화장품[9]: 방법[1] 내지 방법[4] 중 어느 한 방법에 따라 제조된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물로부터 제조되는 유체를 함유한 유중수형 에멀젼을 포함하는 화장품 재료[6] 내지 화장품[8] 중 어느 한 항목에 따른 화장품.

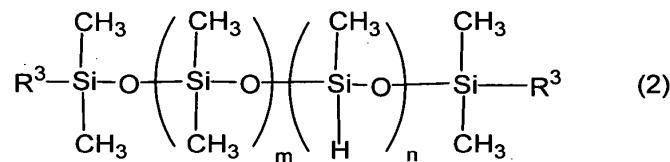
#### 본 발명의 유익한 효과

[0035] 본 발명의 방법은 실제로 무취인 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하는 방법을 제공한다. 오일 성분으로서, 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산은 화장품 원료의 성분과 탁월한 혼화성을 갖는다. 본 발명은 또한 알킬-개질된 폴리디메틸실록산으로부터 유래되는 특이적인 약취가 없고, 상기 언급된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 포함하는 화장품 제품 및 화장품 원료를 제공하는데 효과적이다. 본 발명은 또한 상기 언급된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 포함하는 화장품을 제공한다.

#### 본 발명을 수행하기 위한 최선의 방식

[0036] 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 제조하기 위한 본 발명의 방법은 하기 단계[A] 및 단계[B]를 포함한다:

[0037] 단계[A]: 하기 화학식(2)으로 표현된 하이드로실릴-함유 폴리디메틸실록산(a) 및 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 일반식 CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>(여기서, p는 0 내지 28 범위의 수임)의 α-올레핀(b)을 하이드로실릴화 반응으로 처리함으로써 상기 언급된 일반식(I)의 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 합성하는 단계:



[0038] 단계[B]: 단계[A]에서 얻어진 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을, 활성 수소 원자를 본질적으로 함유하지 않고, 1 기압 하에 70°C이나 그 초과의 비점을 갖는 유기 용매(c) 중에서 수소화 촉매의 존재 하에 25°C의 온도에서 수행되는 수소화 반응에 의해 무취가 되도록 처리하는 단계.

[0039] <단계[A]>

[0040] 단계[A]는 상기 언급된 화학식(2)으로 표현된 하이드로실릴-함유 폴리디메틸실록산 및 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 α-올레핀을 하이드로실릴화 반응으로 처리함으로써 일반식(I)의 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 합성하는 단계이다.

[0041] 상기 언급된 성분(a)는, 하기 기재된 성분(b)에 함유된 말단 탄소-탄소 이중 결합(Si-H)을 갖는 실리콘-결합된 수소 원자로 하이드로실릴화 반응 후에, 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 형성하는 하이드로실릴-함유 폴리디메

틸실록산이다. 상기 언급된 화학식에서,  $R^3$ 은 메틸 기 또는 수소 원자이나, "n"이 0인 경우 하나 이상의  $R^3$ 은 수소 원자이다. 다시 말해서, 성분(a)는 그 분자 중에 하나 이상의 실리콘-결합된 수소 원자를 함유해야 한다. 화학식에서, "m"은 0 내지 300, 바람직하게는 0 내지 50, 가장 바람직하게는 0 내지 6 범위의 수이고; "n"은 0 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 가장 바람직하게는 1 내지 3 범위의 수이다.

[0045] 본 발명의 목적은 일반식(2)에서 "m"이 0의 값을 갖고, "n"이 1의 값을 갖는 것이 가장 바람직하다. 이러한 경우에, 성분(a)는 1,1,1,3,5,5,5,-헵타메틸트리실록산(a1)으로 표현된다.

[0046] 상기 언급된 성분(b)는 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 일반식  $CH_2=CH-C_pH_{2p+1}$ (여기서, "p"는 0 내지 28 범위의 수임)의  $\alpha$ -올레핀이다. 본 발명의 알킬-개질된 폴리디메틸실록산에서, 성분(b)는 알칸의 폴리디메틸 실록산 특이적인 특성의 주요 분자 사슬에 첨가된다. 그것은 하이드로실릴화 반응을 통해 성분(a)에 주입된다.  $\alpha$ -올레핀이 말단 탄소-탄소 이중 결합일 경우, 선형, 분지형, 또는 부분적 환형 분자 구조를 가질 수 있다. 그러나, 이후 유제로서 사용될 경우, 에멀젼화성, 에멀젼 안정성, 기분 좋은 코팅감, 발수성 등의 관점으로는, 1 내지 28, 바람직하게는 2 내지 28 범위의 "p" 값을 갖는  $\alpha$ -올레핀을 사용하는 것이 권장된다. 또한, "q"가 1 내지 27 범위의 수인 일반식  $CH_2=CH-(CH_2)_q-CH_3$ 의 선형-사슬된  $\alpha$ -올레핀을 사용하는 것이 권장된다. 수소 라디칼의 일부가 불소로 치환되는 플루오로알킬 구조가 또한 가능하다.

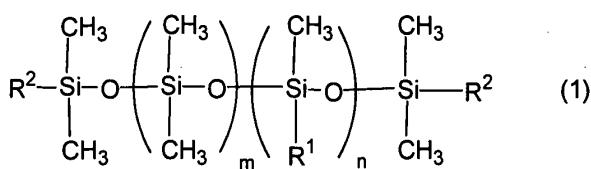
[0047] 상기 언급된 성분(b)의  $\alpha$ -올레핀이 액체 중쇄의 알킬 개질된 폴리디메틸실록산 정제 생성물의 생산에 사용될 경우,  $\alpha$ -올레핀의 탄소 원자의 수가 4 내지 18 범위(즉, "p" 값이 2 내지 16 범위에 있음), 바람직하게는 6 내지 12("p" 값이 4 내지 14 범위에 있음), 더욱 바람직하게는 6 내지 10("p" 값이 4 내지 8 범위에 있음) 범위에 있는 것으로 권장된다. 가장 바람직한  $\alpha$ -올레핀은 8개의 탄소 원자를 갖는 화학식  $CH_2=CH-(CH_2)_5-CH_3$ 의 1-옥탄이다. 이러한  $\alpha$ -올레핀은 유제로서 사용될 경우, 특히 에멀젼화성, 에멀젼 안정성, 기분 좋은 코팅감, 발수성 등의 우수한 특성을 나타내는 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 제공한다.

[0048] 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 합성하기 위한 하이드로실릴화 반응은 용매의 존재 또는 부재 하에 통상적인 방법에 의해 수행될 수 있다. 여기서, 반응을 위한 적합한 용매는 에탄올, 이소프로필 알코올, 또는 유사한 알코올에 의해, 툴루엔, 자일렌, 또는 유사한 방향성 하이드로카본에 의해, 디옥산, THF, 또는 유사한 에테르에 의해 표현될 수 있다. 단계[B]의 탈취 처리가 용매 교환 없이 25°C에서 하이드로실릴화 반응에 의해 단계[A]의 수소화 반응 후에 수행될 경우, 이러한 처리는 1 기압 하에 70°C이거나 그 초과의 비점을 갖고, 활성 수소 원자를 실제로 함유하지 않는 유기 용매 중에 수행되는 것이 요구된다.

[0049] 하이드로실릴화 반응은 촉매의 존재 또는 부재하에 수행될 수 있지만, 촉매의 존재는 반응 시간을 단축시키고, 저온에서 반응을 수행가능한 것이 바람직하다. 반응을 위한 적합한 촉매는 플래티늄, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 또는 유사한 화합물에 의해 예시된다. 이를 중 가장 바람직한 것은 플래티늄형 화합물인데, 왜냐하면 높은 촉매 활성을 지니기 때문이다. 예시의 플래티늄형 촉매는 하기와 같다: 클로로백금산; 금속 플래티늄; 알루미나, 실리кан, 카본 블랙 등과 같은 담체 상의 금속 플래티늄; 플래티늄-비닐 실록산 착물, 플래티늄-포스핀 착물, 플래티늄-포스파이트 착물, 및 플래티늄 알코올레이트 촉매, 또는 유사한 착물. 플래티늄형 촉매가 사용될 경우, 0.5 내지 100ppm 양의 금속 플래티늄을 함유해야 한다.

[0050] 하이드로실릴화 반응은 통상 50 내지 150°C의 온도에서 수행되어야 하고, 반응 시간은 통상 10분 내지 24시간, 바람직하게는 1 내지 10시간 범위이다. 하이드로실릴화 반응은 하기 주어진 일반식(1)의 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 합성하고, 이에 따라 미정제 생성물이 생성된다.

[0051] 일반식(1):



[0052]

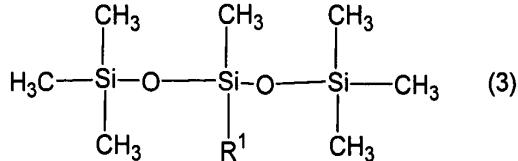
[0053] 상기 식에서,  $R^1$ 은 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 화학식  $-C_2H_4-C_pH_{2p+1}$ (여기서, "p"는 0 내지 28 범위의 수임)의 알킬 기, 즉, 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀으로부터 유래된 기이고; 바람직한 "p" 값은 앞

서 언급된 범위와 동일하고;  $R^2$ 는 메틸 기 또는  $R^1$ 에 대해 앞서 정의된 기이고; "m" 및 "n"은 화학식(2)와 함께 앞서 정의된 것과 동일하다. 그러나, "n"이 0일 경우, 하나 이상의  $R^2$ 는  $R^1$ 으로 나타낸 것이다.

[0054] 화장품 원료로서 사용하기에 가장 적합한 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 예는 트리실록산에 의해 형성된 주체로 하기 주어진 일반식(3)의 알킬-개질된 폴리디메틸실록산이다. 일반식(3)으로 표현된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산은 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트리실록산(적절한 하이드로실릴-함유 폴리디메틸실록산임) 및  $\alpha$ -올레핀을 하이드로실릴화 반응으로 처리함으로써 합성된다.

[0055]

일반식 (3):



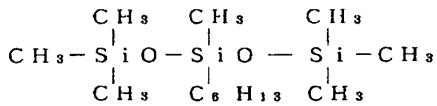
[0056]

[0057] 상기 식에서,  $R^1$ 은 앞서 정의된 것과 동일한 기로 표현된다.

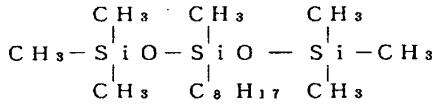
[0058]

상기 언급된 일반식(3)으로 표현된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 특정 예는 화학식 (I) 내지 (VII)에 의해 표현되는 화합물로 예시될 수 있다.

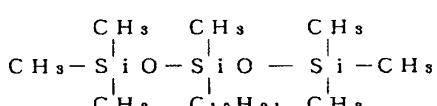
( I )



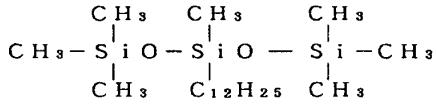
( II )



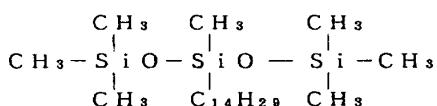
( III )



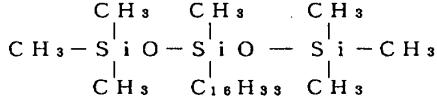
( IV )



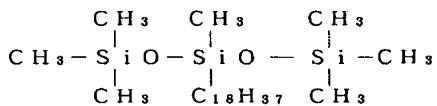
( V )



( VI )



( VII )



[0059]

[0060] 하이드로실릴 기에 대한 첨가 반응에 참여하지 않는 부산물을 생산할 수 있는 부반응으로서 하이드로실릴화 공정에서  $\alpha$ -올레핀의 이중 결합의 내부 재배열이 일어날 수 있다.

[0061]

다른 한편으로는, 목표로 하는 제품이 반응성이 높은 하이드로실릴 기를 함유하는 경우 불안정하게 된다. 따라서, 일반적으로 성분(a)의 하이드로실릴-함유 폴리디메틸실록산 및 성분(b)의  $\alpha$ -올레핀 중의  $\alpha$ -올레핀 전하는 하이드로실릴 기에 비해 과량의 불포화기를 얻기 위해 조절된다(이용가능한 양의  $\alpha$ -올레핀을 공급함으로써).

이러한 이유로 인해, 하이드로실릴화 반응의 결과로 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 미정제 생성물은 미반응 α-올레핀 및 내부적으로 재배열된 올레핀을 불가피하게 함유할 것이다.

[0062] 그러나, 본 발명의 방법에 사용하기 위한 4 내지 18개 범위의 다수의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀(이하, 비교적 저비점으로 되어 있는)을 선택함으로써, 상기 언급된 미반응 α-올레핀을 비교적 용이하게 제거하는 것이 가능하게 되었다. 또한, 0 내지 6 범위의 "m" 및 1 내지 3 범위의 "n"을 갖는 성분(a)를 선택함으로써, 비교적 저분자량인, 이에 따라 고휘발성인 성분(a)를 제공하는 것이 가능하다. 따라서, 하이드로실릴화 반응이 완료되면 과량으로 성분을 첨가함으로써, 미반응 하이드로실릴-함유 폴리디메틸실록산 및 내부적으로 재배열된 올레핀을 함유하는 경량 성분을 제거하는 것이 가능할 것이다. 미반응 α-올레핀 및 하이드로실릴-함유 폴리디메틸실록산 뿐만 아니라 내부적으로 재배열된 폴리올레핀(즉, 스트리핑 단계)을 함유하는 경량 물질의 제거 공정이 하기 기재된다.

[0063] <단계[B]>

[0064] 단계[B]는 단계[A]에서 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 미정제 생성물을 활성 수소 원자를 본질적으로 함유하지 않고, 1 기압 하에 70°C이거나 그 초과의 비점을 갖는 유기 용매(c) 중에서 수소화 촉매의 존재 하에 25°C에서 수소화로 처리하는 탈취 공정이다.

[0065] 수소화 반응에 의한 탈취 처리는 수소화 촉매의 존재 하에 수행된다. 상기 언급된 반응을 위해 적합한 수소화 촉매는 플래티늄 또는 팔라듐 촉매, 또는 니켈 시스템의 촉매와 같은 귀금속 형태의 촉매일 수 있다. 이러한 촉매의 특정 예는 하기와 같다: 니켈, 팔라듐, 플래티늄, 로듐, 또는 개별적으로 사용되는 유사한 원소, 또는 플래티늄-팔라듐, 니켈-구리-크로뮴, 니켈-구리-아연, 니켈-텅스텐, 니켈-몰리브데넘 등과 같은 여러 금속으로부터 배합된 촉매. 촉매는 활성 탄소, 실리카, 실리카 알루미나, 알루미나, 제올라이트 등과 같은 임의의 담체에 의해 보조될 수 있다. 귀금속의 촉매의 경우, 운반된 금속의 양은 0.1 내지 5질량%, 바람직하게는 0.2 내지 3질량%의 범위이고, 니켈 시스템의 촉매의 경우, 20 내지 70질량%, 바람직하게는 40 내지 60질량% 범위일 수 있다. 게다가, 합성 공정(하이드로실릴화 반응)에 사용되는 플래티늄 촉매는 또한 이와 같이 사용될 수 있다. 수소화 촉매는 개별적으로 또는 둘 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

[0066] 단계[B]에 가장 적합한 수소화 촉매는 니켈형 촉매, "니켈/규조토(diatomaceous earth)"형 촉매, 또는 라니 촉매이다. 수소화에 의한 탈취를 향상시키기 위하여, 라니 촉매가 바람직하다.

[0067] 본 발명의 독특한 특징은 특히, 단계[B]에서 실시되는 수소화 반응이 활성 수소 원자를 본질적으로 함유하지 않고, 1 기압 하에 70°C이거나 그 초과의 비점을 갖는 유기 용매(c) 중에서 25°C의 온도에서 수행된다는 것이다. 본 발명의 문맥에서, 용어 "활성 수소 원자"는 상기 언급된 성분(a)의 잔여 하이드로실릴 기에 대해 반응성을 갖는 수소 원자를 의미한다. 더욱 특히, 이것은 산소-함유 하이드록실 기(-OH) 또는 카복실 기(-COOH)에 결합된 수소 원자로 의미된다. 본 발명의 성분(c)의 이점은 이러한 유기 용매가 활성 수소 원자를 실제로 함유하지 않고, 성분(a)의 잔여 하이드로실릴 기에 대해 제한된 반응성을 갖고, 정제 후에 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산뿐만 아니라 다른 화장품 재료 성분과 우수한 양립성이 특징인 것이다.

[0068] 성분(c)의 유기 용매의 또 다른 이점은 1 기압 하에 70°C이거나 그 초과의 비점을 갖고, 25°C의 온도에서 수행되는 수소화 반응 동안 특히 라니 촉매의 사용으로 발화를 진압하는 것이 가능하다. 다른 한편으로는, 성분(c)의 유기 용매는 생성물이 질소 가스와 접촉될 경우, 경량 물질을 스트리핑하는 공정으로 용이하게 제거될 수 있다. 따라서, 용매의 비점은 70°C 내지 230°C의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 70°C 내지 100°C의 범위이다.

[0069] 성분(c)의 특정 예는 개별적으로 또는 조합되어 사용되는 하기 유기 용매이다: 1-헵탄, 또는 7 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 유사한 알칸; 시클로헥산, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 유사한 시클로알칸; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 또는 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 유사한 케톤; 에틸아세테이트, 또는 유사한 에스테르. 이러한 유기 용매 사용의 이점은 수소화 반응의 결과로 얻어진 알킬-개질된 디메틸폴리실록산의 미정제 생성물이 실제로 어떠한 악취가 없고, 에테르-유사 냄새가 거의 완전히 감지되지 않는다는 것이다.

[0070] 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 시클로알칸, 특히 7 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 알킬시클로헥산형 용매는 성분(c)로서 사용하기에 가장 적합하다. 특히, 수소화 반응이 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 트리메틸시클로헥산, 에틸메틸시클로헥산, 및 프로필시클로헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 여러 용매를 포함하는 알콕시시클로헥산형 용매로 수행될 경우, 실제로 무취인 다량의 알킬-개질된 폴리디메틸

실록산의 정제 생성물을 용이하게 얻는 것이 가능하게 된다. 이러한 제품은 오일 성분으로 사용될 경우, 다른 화장품 원료와 탁월한 양립성을 나타낸다.

[0071] 수소화 반응은 정상 압력하에 또는 증가된 압력하에 수행될 수 있다. 사실상, 반응은 가압된 수소(수소 압력은 0.1 내지 20MPa, 즉 1 내지 200kg/cm<sup>2</sup>의 범위임)로 수행된다. 반응은 0 내지 200°C의 온도에서 수행된다. 50°C 내지 170°C의 온도는 반응 시간을 단축시키기에 가장 적합하다.

[0072] 수소화 반응은 배치식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 배치식에서, 반응 온도는 촉매의 양, 반응 온도 등과 같은 요소에 의존하지만, 일반적으로, 반응은 1 내지 10시간 동안 계속된다. 배치식에서, 수소화 반응의 종결점은 반응이 추가 1 내지 2시간 동안 계속된 후에 수소 압력의 감소가 더이상 관찰되지 않는 동안의 시간으로 간주될 수 있다. 반응 동안 수소 압력이 감소될 경우, 반응 시간을 단축시키기 위해 수소의 주입을 반복하고, 증가된 압력 하에 이를 유지하는 것이 권장된다.

[0073] 수소화 반응의 완료 후, 수소화 반응 촉매(반응 시스템에 존재하는 경우, 하이드로실릴화 촉매임)는 여과지, 규조토, 또는 활성 탄소를 사용함으로써 가압된 질소 분위기 하에서 분리된다.

#### <스트리핑 공정>

[0075] 본 발명의 방법에서, 단계[B]의 전 및/또는 후에, 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 미정제 생성물 및/또는 수소화 생성물을 가스성 질소와 접촉하고, 감압 하에 경량 물질을 중류시킴으로써 경량 물질의 스트리핑을 수행하는 것이 바람직하다.

[0076] 본 발명의 문맥에서, 하이드로실릴화 반응에서(즉, 단계[A]에서 및/또는 수소화 반응(단계[B])에서) 사용되는 반응 용매 외에, 용어 "경량 물질"은 스트리핑 공정에 의해 중류되고, 또한 단계[A] 후에 과량으로 사용되어 반응 생성물에 남아 있는 미반응 α-올레핀 또는 하이드로실릴-함유 폴리디메틸실록산 뿐만 아니라 부산물로 여겨지는 내부적으로 재배열된 올레핀 및 올레핀 수화물을 포함한다.

[0077] 스트리핑 공정(경량 물질의 중류)은 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 미정제 생성물을 처리함으로써 단계[B] 전에, 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 수소화 생성물을 처리함으로써 단계[B]의 완료 후에 수행될 수 있다. 필요 시, 스트리핑 공정은 두 경우 모두, 즉, 단계[B] 전 및 후에 수행될 수 있다.

[0078] 경량 물질을 중류시키는 한가지 실시예에 따르면, 경량 물질을 함유하는 미정제 생성물 또는 수소화 생성물은 환류 냉각 파이프, 질소 공급 파이프 등이 장착된 플라스크 내에 넣어진다. 플라스크에 질소를 공급하는 동안, 압력은 감소되고, 온도는 증가한다. 그러나, 경량 물질의 종류 동안, 압력 및 온도는 일정하게 유지된다. 본 발명의 방법에서, 감압 조건은 0.1 내지 10.0KPa 범위이고, 가열 조건은 50°C 내지 170°C 범위이고, 처리 시간은 10분 내지 24시간의 범위일 수 있다.

#### <알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물>

[0080] 상기 언급된 일반식(1)으로 표현된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물은 상기 언급된 단계[A], 단계[B], 및 필요시, 스트리핑 공정으로 구성되는 본 발명의 방법에 의해 얻어진다.

[0081] 본 발명의 방법에 의해 얻어진 정제된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을, 단계[B]에서 수행된 수소화 반응에 의해 악취가 제거되도록 처리한 후, 생성물은 특이적인(불쾌한) 악취가 없고, 실제로 무취가 된다. 게다가, 생성물이 1 기압 하에 70°C이거나 그 초과의 비점을 갖고, 실제로 활성 수소를 함유하지 않는 유기 용매 중에서 25°C의 온도에서 수소화 공정으로 처리되기 때문에, 생성물은 특히, 친유성 형태의 다른 화장품 원료와 탁월한 양립성을 갖고, 균일한 혼합물을 형성하는 것이 가능하다. 그 결과, 본 발명의 방법에 의해 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산은 다양한 화장품의 제조를 위한 원료로서 사용하기 적합하게 되었다.

[0082] 본 발명의 방법에 의해 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물이 에멀젼화될 경우, 얻어진 에멀젼은 광범위한 온도에서(바람직하게는, 저온 환경, 즉 10°C 또는 그 미만의 온도에서) 우수한 시간적 안정성이 유지된다. 에멀젼화된 조성물은 화장품 제품에 사용 시 청결한 느낌을 제공하고, 적용 시 피부 상에 우수한 발림성(spreadability)을 갖는 균일한 코팅 막을 형성한다. 상기 언급된 코팅막은 우수한 발수성을 지니기 때문에, 에멀젼을 함유하는 화장품 물질에 장시간 지속되는 효과를 부여한다.

[0083] 얻어진 생성물은 본 발명의 방법에 의해 얻어진 정제 생성물 중에서, 화장품을 위한 원료로서 사용하기에 가장 적합하고, 상기 언급된 일반식(3)으로 표현되는 정제된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산이다. 상기 언급된 정제된 알킬-개질된 폴리디메틸실록산은 화장품 원료의 오일 성분으로 사용하기에 특히 적합하고, 친유성 화장품 원

료(특히, 유기 UV 흡수제)에 대해 탁월한 양립성을 지니기 때문에, 이러한 정제 생성물은 유중수 에멀젼형 화장품의 형태에서 화장품 오일로서 사용하기 적합하다.

[0084] <화장품>

본 발명의 화장품은 본 발명의 방법에 의해 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 포함하는 것이 특징이다. 본 발명의 화장품은 동일한 방식으로 상기 언급된 특허 참조 3(JP 2005-232235A)에 기재된 것으로 예시될 수 있다. 조합물 및 임의의 화장품 원료는 또한 상기 언급된 특허 참조 3에 기재된다.

본 발명의 방법에 의해 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물을 포함하는 W/O 에멀젼형 화장품 제품(이하, "유중수형 에멀젼화된 화장품"이라 일컬어짐)은 하기 성분으로 구성될 수 있다:

본 발명의 방법에 의해 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산을 포함하는 0.1 내지 95질량%의 오일 성분(C1);

7 또는 그 미만의 HLB를 갖는 0.1 내지 25질량%의 계면활성제(C2); 및

4.9 내지 95질량%의 물.

성분(C1)과 관련하여, 성분(C1)은 유중수형 에멀젼화된 화장품 원료 제품의 성분이고, 본 발명의 방법에 의해 얻어진 알킬-개질된 폴리디메틸실록산의 정제 생성물의 오일을 구성하는 필수 성분으로 사용되고, 다른 오일에 대한 임의의 성분을 포함할 수 있다.

알킬-개질된 실리콘의 정제 생성물과 함께 사용하기 위해 성분(C1)에 포함될 수 있는 상기 언급된 "다른 오일"은 하기로 예시된다: 데카메틸-시클로펜타실록산, 또는 유사한 공지된 휘발성 실록산; 디메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산, 1,3,3,5-테트라메틸-1,1,5,5-테트라페닐트리실록산, 및 1,3,5-트리메틸-1,1,3,5,5-펜타페닐트리실록산, 또는 다른 사슬된 실록산.

성분(C1)의 "다른 성분"은 하기로 예시될 수 있다: 고리형 실리콘 및 사슬형 실리콘 외의 실리콘 오일, 액체 이소파라핀형 하이드로카본, 에스테르형 하이드로카본, 파라핀형 하이드로카본, 스쿠알렌, 라놀린 유도체, 고급 알코올, 아보카도 오일(avocado oil), 팜유(palm oil), 우지(beef tallow), 호호바 오일(jojoba oil), 폴리알킬렌 글리콜 폴리에테르, 및 이의 카복실산 올리고에스테르 화합물, 테르펜 하이드로카본 오일 등.

본 발명의 유중수형 에멀젼 화장품의 성분(C2)를 포함하는 계면활성제는 7 또는 그 미만의 HLB(친수성-친유성 균형)의 값을 갖는 계면활성제이다. 계면활성제의 HLB 값은 하기 식으로 계산된다:

HLB="흐림점(clouding point)"A x 0.89+1.11

계면활성제의 HLB 값이 7을 초과할 경우, 계면활성제의 친수성 특성은 매우 높을 것이다. 안정된 유중수형 에멀젼 화장품은 이러한 계면활성제를 사용함으로써 얻어지지 않을 것이다.

성분(C2)를 구성하고, 7 또는 그 미만의 HLB 값을 갖는 계면활성제는 하기 화합물로 표현될 수 있다: 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노이소스테아레이트, 소르비탄 트리스테아레이트, 또는 유사한 소르비탄 지방산 에스테르; 글리세롤 모노스테아레이트, 글리세롤 모노올리에이트, 또는 유사한 글리세롤 지방산 에스테르; POE(5) 수소화 피마자유(castor oil), POE(7.5) 수소화 피마자유, 및 POE(10) 수소화 피마자유, 또는 유사한 폴리옥시에틸렌 수소화 피마자유, 폴리에테르-개질된 실리콘 등. 성분(C2)는 개별적으로 또는 조합되어 사용될 수 있는 상기 언급된 계면활성제로부터 선택된다.

7 또는 그 미만의 HLB 값을 갖고, 성분(C2)로 사용하기 가장 적합한 계면활성제는 폴리에테르-개질된 실리콘이다.

본 발명의 유중수형 에멀젼 화장품에 함유된 물은 내상(수상)을 주로 구성하고, 사용하기에 적합한 정제수를 포함할 수 있다. 몇몇 물의 일부가 에멀젼 중에서 외상(오일상)에 존재할 수 있다.

본 발명의 유중수형 에멀젼 화장품은 유기적으로 개질된 점토 광물(clay mineral)을 함유할 수 있다. 유기적으로 개질된 점토 광물에 대한 특별한 제한은 없고, 화장품 재료의 제조에 일반적으로 사용되는 점토 광물은 조성물에 첨가될 수 있다. 가장 바람직한 유기적으로 개질된 점토 광물은 수-팽창성(water-expansive) 4차 암모늄 염형 계면활성제로 처리된 양이온-개질된 점토 광물이다.

오일 성분, 및 유기적으로 개질된 점토 광물(임의의 성분)인 성분(C1) 외에, 조성물은 이러한 첨가제가 본 발명의 효과에 결정적이지 않을 경우, 다른 임의의 첨가제를 또한 함유할 수 있다. 예를 들어, 상기 언급된 첨가제는 통상적인 화장품, 외용 치료제(external therapeutic preparation) 등과 일반적으로 블렌딩되는 물질을 포

함할 수 있다. 그것들은 유용성 폴리머, 분말 또는 과립형 폴리머 등을 포함할 수 있다. 알킬-개질된 실리콘의 정제 생성물은 이러한 성분과 균일한 수성 에멀젼을 형성할 경우, 특히, 친유성 화장품 원료(C3)에서 탁월한 양립성을 갖기 때문에, 이러한 에멀젼은 시간이 경과한 화장품 재료로부터 상기 언급된 생성물이 분리되지 않으면서 안정성을 나타낸다.

[0101] 친유성 화장품 원료(C3)는 소수성 특성을 갖는 동시에 본 발명의 알킬-개질된 실리콘의 정제 생성물에 대해 탁월한 양립성 또는 분산성을 갖는다. 이러한 성분은 실온에서 물 중에 절대적으로 불용성이거나, 물 100g 당 1중량% 미만의 가용도를 갖는 친유성 화장품 원료로 구성된다.

[0102] 더욱 특히, 성분(C3)으로 사용될 수 있는 친유성 화장품 원료는 UV 흡수제, 실온에서 검 상태인 실리콘, 실리콘 수지, 분말형 실리콘 엘라스토머, 물리적 활성 성분, 향료, 및 안료로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다. 성분(3)으로 사용하기에 가장 적합한 친유성 화장품 원료는 UV 흡수제이다.

[0103] UV 흡수제는 무기형 또는 유기형일 수 있다. 본 발명의 화장품 재료가 선스크린 화장품으로 사용하도록 의도된다면, 이후, 성분(C3)은 하나 이상의 유기형 UV 흡수제, 더욱 바람직하게는, UV-A 및 UV-B 복사에 대항하는 보호를 위한 UV 흡수제의 조합물을 함유하는 친유성 형태의 화장품 재료를 포함하는 것이 권장된다.

[0104] 무기 UV 흡수제는 하기로 예시될 수 있다: 분말형 무기 안료, 분말형 금속 안료, 또는 UV 분산제와도 배합될 수 있는 유사한 물질; 티타늄 옥사이드, 아연 옥사이드, 세륨 옥사이드, 저급 티타늄 옥사이드, 아이언-도핑된 티타늄 옥사이드, 또는 유사한 금속 옥사이드; 아이언 하이드록사이드, 또는 유사한 금속 하이드록사이드; 플레이트형 금속 옥사이드 입자; 알루미늄 박편(flake), 또는 유사한 금속 박편; 실리콘 카바이드, 또는 유사한 세라믹.

[0105] 유기 UV 흡수제는 하기 화합물로 예시될 수 있는 친유성 UV 보호성 성분으로 구성된다: 4-(2- $\beta$ -글루코파라노실록시) 프로폭시-2-하이드록시 벤조페논, 디하이드록시디메톡시 벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4-메톡시 벤조페논, 2,4-디하이드록시 벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시 베노페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시 벤조페논, 2-하이드록시-4-N-옥톡시 벤조페논, 또는 유사한 벤조페논형 화합물; 파라메톡시 신남산 2-에틸헥실(또 다른 명칭: 옥틸 파라-메톡시신나메이트), 글리세릴 에틸헥사노에이트 디메톡시신나메이트, 메틸 2,5-디이소프로필 신나메이트, 2,4,6-트리스[4-(2-에틸헥실옥시카보닐)아닐린]-1,3,5-트리아진, 트리메톡시 신남산 메틸 비스(트리메틸실록시) 실릴이소펜틸, 이소프로필 파라메톡시 신나메이트와 디이소프로필 신남산 에스테르의 혼합물; p-메톡시하이드로신남산의 디에탄올아민 염, 또는 유사한 신남산형 화합물; 2-페닐-벤조이미다졸-5-설폰산, 4-이소프로필디벤조일 메탄, 4-3차-부틸-4'-메톡시디벤조일 메탄, 또는 유사한 벤조일-메탄형 화합물; 2-시아노-3,3-디페닐-프로파-2-엔산 2-에틸헥실 에스테르(또 다른 명칭: 옥토크릴렌), 디메톡시벤질이덴 디옥소이미다졸리딘 프로파온산 2-에틸헥실, 1-(3,4-디메톡시페닐)-4,4-디메틸-1,3-펜탄디올, 시녹세이트, 메틸-0-아미노벤조에이트, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3-디페닐 아크릴레이트, 3-(4-벤질이덴) 캠퍼, 옥틸 트리아준, 4-3,4-디메톡시페닐메틸렌)-2,5-디옥소-1-이미다졸리딘 프로파온산 2-에틸헥실 뿐만 아니라, 상기 언급된 화합물의 고분자 및 실란 유도체.

[0106] 생리학적으로 활성인 성분은 피부 상에 적용될 경우, 생리학적 영향을 끼치는 친유성 물질이다. 예로는 항염증제, 노화 방지제, 모공축소제(pore-tightening preparation), 발모제(hari-growing agent), 헤어 톤ик(hair tonic), 보습 유지제(moisture-retaining agents), 혈액 순환 촉진제(blood-circulation promoting agent), 건조제(drying agent), 냉감각제(cold-sense agent), 온감각제(warm-sense agent), 비타민, 아미노산, 상처치유 촉진제(wound healing promoter), 자극 완화제(irritation emollient), 진통제(analgesic preparation), 세포 활성제(cell activating agent) 등이 포함된다. 이들 중, 사용하기 가장 바람직한 것은 천연 친유성 물질, 예컨대, 식물 추출물, 해조류 추출물, 및 허브 추출물이다.

[0107] 본 발명의 용도로 사용될 수 있는 친유성 향료에 관한 특별한 제한은 없고, 이러한 물질은 식물로부터의 추출물, 여러 식물의 씨앗, 잎, 및 뿌리, 해조류로부터 추출된 향료, 동물체의 여러 부위로부터 추출된 향료 또는 분비물(예를 들어, 사향 또는 정자), 인공 합성된 향료(예컨대, 멘톨, 마스크, 에스테르 아세테이트, 바닐라)를 포함할 수 있다. 향료는 화장품에 냄새나 향을 부여하기 위해 화장품에 첨가될 수 있다. 착색 물질은 유용성 염료, 유기 안료, 및 친유성 형광 증백제(fluorescent brightener)를 포함할 수 있다.

[0108] 물 외에, 본 발명의 수상 화장품 재료는 몇몇 임의의 첨가제와 배합될 수 있다. 이러한 수상 성분은 예를 들어, 비타민 B 그룹, 비타민 C, 이들의 유도체, 파토텐산 및 이의 유도체, 비오틴, 및 유사한 비타민, 또는 다른 수용성 물질; 소듐 글루타메이트, 아르기닌, 아스파트산, 시트르산, 타르타르산, 락트산, 또는 유사한 완충

제; EDTA, 또는 유사한 칼레이팅제; 수용성 자외선 흡수제, 다양한 착색제 등을 포함할 수 있다. 이러한 물질은 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 화장품 재료의 저장 안정성을 개선시키기 위하여, 마지막에 또한 pH 조절제, 방부제(antiseptic agent), 항세균제, 항산화제 등과 배합될 수 있다.

[0109] 본 발명의 유중수형 에멀젼 화장품의 내상(수상)은 또한 오일 성분의 미세 입자를 분산시킴으로써 제조되는 수 중유(O/W)형 에멀젼으로 구성될 수 있다. 내상(분산된 입자)로서 상기 기재된 에멀젼을 갖는 에멀젼화된 조성물(O/W/O 에멀젼)은 또한 본 발명의 범위에 포함된다.

[0110] 본 발명의 효과가 발생되지 않는 경우 외에는, 본 발명의 유중수형 에멀젼 화장품은 다가 알코올, 이의 유도체, 및 보습 유지 효과를 개선시키는 보습제와 블렌딩될 수 있다. 여러 수용성 폴리머가 또한 첨가될 수 있다. 이러한 폴리머는 천연, 반합성, 또는 합성 수용성 폴리머로 뿐만 아니라 무기 수용성 폴리머로 표현될 수 있다.

[0111] 본 발명의 유중수형 에멀젼 화장품은 스킨 화장품 또는 헤어 화장품 등으로 사용될 수 있다.

[0112] 본 발명의 유중수형 에멀젼 화장품은 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 제조 방법의 한가지 실시예에 따르면, 알킬-개질된 실리콘의 정제 생성물을 함유하는 오일 성분을 계면활성제와 균일하게 혼합한 후, 교반 시, 얻어진 사전혼합된 조성물을 첨가된 물과 서서히 배합한다. 얻어진 혼합물을 균일하게 교반한다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0113] 실시예

[0114] 본 발명은 이제 실시예를 참조로 더욱 상세하게 설명될 것이고, 본 출원의 범위를 제한하는 것으로 해석되지 말아야 한다.

[0115] [악취 시험]

[0116] 200ml 용량의 뚜껑이 있는 유리병을 약 80%의 용적까지 샘플 재료로 채우고, 온도조절장치에서 25°C에서 1시간 이상 동안 유지시킨 후, 병 내부의 악취를 하기와 같이 주어진 기준에 따라 평가하였다.

[0117] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0118] ◎ : 악취를 실제로 감지할 수 없음

○ : (에테르 유사) 악취 약간 감지

△ : (에테르 유사) 악취 다소 감지

X : (에테르 유사) 악취 뚜렷하게 감지

[화장품 재료 성분과의 양립성]

[0123] 차후 용도 및 비교예에서 사용된 알킬-개질된 트리실록산 및 에틸헥실 메톡시신나메이트(유기 UV 흡수제; BASF 사 제품, 상표명: UVINUL®MC80N)을 유리바이알에서 1:1의 중량비로 혼합하고, 그대로 방치하였다.

[0124] 5분 후, 각 샘플의 양립성을 하기 주어진 기준을 기준으로 평가하였다. 결과는 하기 주어진 표1에 제시되어 있다.

○ : 용액이 투명함

△ : 미세 혼탁 현상이 관찰됨

X : 용액의 백탁 현상

<실시예 1>

(1) 단계[A]:

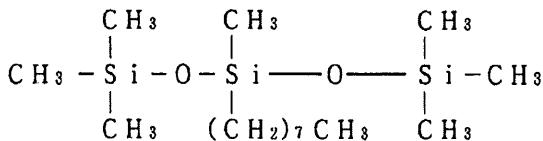
[0130] 교반기, 리플렉스 컨텐서, 온도계, 및 질소 공급기 유입 포트가 장착된 유리 재질의 반응기에 1000질량부의 1,1,13,5,5,5-헵타메틸트리실록산 및 0.100질량부의 10% 클로로백금산(촉매)의 에탄올 용액을 넣었다. 교반 할 때, 성분을 가열하고, 용액의 온도를 74°C에서 안정화시킨 후, 드리핑에 의해 1-옥тен의 공급을 개시하였다. 이러한 경우에 일어나는 하이드로실릴화 반응은 발열성 열의 생성과 동반되었다. 첨가된 1-옥탄의 총량(555질량부)을 용액의 온도가 120°C를 초과하지 않도록 서서히 적가하였다. 1 옥тен의 드리핑을 완료한 후, 교반을 계속

하였다. 1시간 후, 용액을 샘플로 추출하였다. 포타슘 하이드록사이드의 물/에탄올 용액과 생성물의 혼합은 어떠한 수소 가스를 발생시키지 않기 때문에, 이것으로 하이드로실릴화 반응이 완료된 것을 판단할 수 있었다. 이후, 반응 용액(85°C에서)을 1.55질량부의 소듐 하이드로겐 카보네이트와 배합하고, 혼합물을 30분 동안 교반 및 혼합하여 중화시켰다.

[0131] 그 다음, 반응기 내 압력을 질소 공급 조건 하에 감소시키고, 생성물을 120°C로 가열하고, 저비점 성분(경량 물질)을 1.3kPa의 압력에서 1시간 동안 제거하였다(스트리핑 단계).

[0132] 얻어진 반응 생성물을 실온으로 냉각시키고, 정상 압력으로 회복시키고, 생성물을 규조토와 혼합하고, 고체/액체 상을 가압 여과로 생성물을 처리함으로써 분리하였다(촉매의 제거). 얻어진 여과액은 하기 주어진 화학식(i)로 표현되는 1300질량부의 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산으로 구성되었다:

[0133] 화학식[i]



[0134]

[0135] 얻어진 미정제 생성물은 균일하고, 약간 황색이며, 투명한 액체의 외관을 가졌다. 미정제 생성물은 제조 직후에 불쾌한 악취가 났다.

[0136] (2) 단계[B]:

[0137] 교반기가 장착된 1ℓ 용량의 스테인리스-스틸 오토클레이브에 400질량부의 상기 언급된 미정제 알킬-개질된 폴리디메틸실록산과 16질량부의 라니 니켈 촉매(수소화 촉매; 라니 니켈 촉매는 사전에 5분 안에 메틸시클로헥산과 용매-치환 후 사용하였다)의 혼합물을 넣었다. 그 후에, 10질량부의 메틸시클로헥산을 용매로 첨가하였다. 오토클레이브의 가스상을 수소로 교체하고, 수소 압력을 8.0MPa로 증가시켰다. 시스템을 교반한 후, 온도를 서서히 증가시키고, 140°C에서 6시간 동안 수소화 반응을 실시함으로써 무취 처리를 수행하였다.

[0138] (3) 후-처리 단계(촉매 분리 및 스트리핑 단계):

[0139] 단계[B]에서 얻어진 반응 생성물을 40°C로 냉각시키고, 수소를 중단시키고 질소로 교체하였다.

[0140]

그 다음, 라니 촉매를 가압 여과에 의해 반응 생성물로부터 제거하였다. 얻어진 여과액을 1ℓ 용량의 2구 플라스크에 넣고 환류 냉각기와 질소-공급 포트에 적용시켰다. 플라스크에 질소를 공급시킴으로써 플라스크 내 압력을 감소시키고, 온도를 120°C로 증가시켰다. 1.3kPa의 압력 하에, 저비점 성분(경량 물질)을 5시간 동안 제거하였다. 액체 여과액의 축합물로서 370질량부의 상기 언급된 화학식(i)의 알킬-개질된 디메틸폴리실록산(P1)의 정제 생성물을 얻었다.

[0141] <실시예 2>

[0142] 상기 언급된 화학식(i)의 알킬-개질된 디메틸폴리실록산(P2)의 정제 생성물을 메틸시클로헥산 대신 동량의 에틸시클로헥산을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 단계[B]와 동일한 방식으로 얻었다.

[0143] <비교예 1>

[0144] 상기 언급된 화학식(i)의 알킬-개질된 디메틸폴리실록산(C1)의 정제 생성물을 메틸시클로헥산 대신에 동량의 이소프로판을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 단계[B]와 동일한 방식으로 얻었다.

[0145] <비교예 2>

[0146] 상기 언급된 화학식(i)의 알킬-개질된 디메틸폴리실록산(C2)의 정제 생성물을 메틸시클로헥산 대신에 동량의 n-부탄을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 단계[B]와 동일한 방식으로 얻었다.

[0147] <비교예 3>

[0148] 상기 언급된 화학식(i)의 알킬-개질된 디메틸폴리실록산(C3)의 정제 생성물을 메틸시클로헥산 대신에 동량의 테트라하이드퓨란(THF, 비점: 66°C)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 단계[B]와 동일한 방식으로 얻었다.

[0149]

실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 알킬-개질된 디메틸폴리실록산의 정제 생성물을 악취 및 친유성 화장품 원료와의 양립성에 대해 평가하였다. 결과는 표 1에 나타나 있다. 본 발명의 실시예에서 얻어진 알킬-개질된 디메틸폴리실록산의 정제 생성물은 불쾌한 악취가 나지 않았고, 본 발명의 정제 생성물 모두는 실제로 무취였다. 본 발명의 제품은 메톡시 신남산 에틸헥실(유기 UV 흡수제)과 균일한 양립성을 나타냈다. 다른 한편으로는, 생산 직후, 비교예에서 얻어진 알킬-개질된 디메틸폴리실록산의 정제 생성물은 악취가 났고, 메톡시 신남산 에틸헥실(유기 UV 흡수제)과의 균일한 혼합물을 제공할 수 없었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
교환 용매	메틸 시클로헥산	에틸 시클로헥산	이소프로판올	n-부탄올	테트라하이드로퓨란 (THF)
악취 시험	◎	◎	Δ	Δ	○
화장품 제품 성분과의 양립성	○	○	X	X	Δ

[0150]