



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월22일

(11) 등록번호 10-1421749

(24) 등록일자 2014년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61K 8/86 (2006.01) A61K 31/765 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01) A61Q 17/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7030581

(22) 출원일자(국제) 2007년05월11일

심사청구일자 2012년04월26일

(85) 번역문제출일자 2008년12월16일

(65) 공개번호 10-2009-0014210

(43) 공개일자 2009년02월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/011463

(87) 국제공개번호 WO 2007/136586

국제공개일자 2007년11월29일

(30) 우선권주장

60/801,166 2006년05월17일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US4636525 A

US20040225107 A1

전체 청구항 수 : 총 29 항

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

순카라, 하리, 바부

미국 19707 델라웨어주 호케신 프리체 코트 3

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

심사관 : 조영균

(54) 발명의 명칭 개인용 케어 조성물

(57) 요약

본 발명은 용액, 겔, 수중유 에멀전, 유중수 에멀전, 현탁액 및 고체를 비롯한 각종 물리적 형태로 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜을 함유하는 개인용 케어 (personal care) 조성물에 관한 것이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜은 주로 재생가능한 자원으로부터 수득된 단량체로부터 유래하여, 본 발명의 상기 실시양태의 개인용 케어 제품을 이의 제조, 사용 및 처리에 있어서 더 친환경적이 되게 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

비히클 중에 유효량의 1종 이상의 활성 개인용 케어 (personal care) 성분을 포함하고, 여기서 비히클은, 비히클의 중량을 기준으로, 0.1 내지 100 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하고,

여기서 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 1,3-프로판디올로부터 유래되고, 200 내지 5000의 수 평균 분자량을 갖고, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 폴리알킬렌 디올로부터 제조된 기타 폴리알킬렌 에테르 반복 단위를 50 중량% 이하로 함유하는 것인,

방취제, 지한제, 방충제, 샴푸, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 샴푸 겔, 비누, 모발 스타일링 조성물, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 염모제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 모발 곱슬거림 방지제 (anti-frizzing agent) 조성물, 모발 릴랙서 (relaxer) 조성물, 면도 제품 조성물, 피부 세정 조성물, 피부 케어 제품, 피부 보습제, 화장품, 마취제, 약용 제제, 치약, 모발 스타일링 겔, 윤활 겔 조성물, 살정자 겔 조성물, 립스틱 및 피부 살균제로 이루어진 군 중에서 선택되는 개인용 케어 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 비히클이 용매, 및 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 99 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 개인용 케어 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 용매가 수성 시스템인 개인용 케어 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 용매가 유기 용매 시스템인 개인용 케어 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 용액인 개인용 케어 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 용액이 조성물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 개인용 케어 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 방취제, 지한제, 방충제, 샴푸, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 샴푸 겔, 비누, 모발 스타일링 조성물, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 염모제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 모발 곱슬거림 방지제 (anti-frizzing agent) 조성물, 모발 릴랙서 (relaxer) 조성물, 면도 제품 조성물 및 피부 세정 조성물로 이루어진 군 중에서 선택되는 개인용 케어 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 에멀전인 개인용 케어 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 활성 개인용 케어 성분, 물 및 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 수중유 에멀전이고, 여기서 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이 수용성 또는 수분산성인 경우, 에멀전이 오일을 더 포함하는 개인용 케어 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 개인용 케어 조성물.

청구항 11

제8항에 있어서, 피부 케어 제품, 피부 보습제, 화장품, 방취제, 지한제, 방충제, 마취제, 약용 제제, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 비누, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 염모제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 모발 곱슬거림 방지제 조성물, 모발 릴렉서 조성물 및 면도 제품 조성물로 이루어진 군 중에서 선택되는 개인용 케어 조성물.

청구항 12

제8항에 있어서, 활성 개인용 케어 성분, 물, 및 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 유중수 에멀전이고, 여기서 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이 수용성 또는 수분산성인 경우, 에멀전이 오일을 더 포함하는 개인용 케어 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 개인용 케어 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 피부 케어 제품, 화장품, 지한제, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 비누, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 면도 제품 조성물 및 피부 세정 조성물로 이루어진 군 중에서 선택되는 개인용 케어 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 개인용 케어 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 99 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 비히클 중에 유효량의 1종 이상의 고체 활성 개인용 케어 성분을 포함하는 현탁액인 개인용 케어 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 겔인 개인용 케어 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 비히클 중에 유효량의 1종 이상의 활성 개인용 케어 성분을 포함하고, 여기서 비히클은 겔화제, 및 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 99 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 겔인 개인용 케어 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서, 피부 케어 제품, 화장품, 치약, 방취제, 지한제, 방충제, 마취제, 샴푸, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 샤워 겔, 비누, 모발 스타일링 겔, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 염모제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 모발 곱슬거림 방지제 조성물, 모발 릴렉서 조성물, 면도 제품 조성물, 윤활 겔 조성물, 살정자 겔 조성물, 및 피부 세정 조성물로 이루어진 군 중에서 선택되는 개인용 케어 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 25℃ 이하에서 고체 또는 반-고체이고, 유효량의 개인용 케어 성분, 고화제, 및 개인용 케어 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 99 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 개인용 케어 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 립스틱, 지한제, 방취제, 피부 보습제, 화장품, 방충제, 썬 케어 제품, 비누 및 기타 피부 세정 조성물, 피부 살균제, 면도 제품 조성물, 피부 세정 조성물 및 마취제로 이루어진 군 중에서 선택되는 개인용 케어 조성물.

청구항 21

겔의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 이상의 물 및 10 내지 90 중량%의 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜을 포함하고, 여기서 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜은 1000 미만의 수 평균 분자량을 갖고, 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜의 반복 단위의 90 중량% 이상은 트리메틸렌 에테르 단위이고, 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜의 반복 단위의 10 중량% 이하는 폴리알킬렌 디올로부터 제조된 기타 폴리알킬렌 에테르 반복 단위인 겔.

청구항 22

제21항에 있어서, 활성 개인용 케어 성분을 더 포함하는 겔.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜 이외의 겔화제가 부재하는 겔.

청구항 24

제21항 또는 제22항에 있어서, 25℃ 이하에서 비유동성인 겔.

청구항 25

제21항 또는 제22항에 있어서, 35℃ 이상에서 유동성 액체인 겔.

청구항 26

제21항 또는 제22항에 있어서, 인간 또는 동물의 피부와 접촉시 액체가 되는 겔.

청구항 27

제21항 또는 제22항에 있어서, 피부 케어 제품, 화장품, 치약, 방취제, 지한제, 방충제, 마취제, 약용 제제, 샴푸, 모발 컨디셔너, 썸 케어 제품, 샤워 겔, 비누, 모발 스타일링 겔, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 염모제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 모발 곱슬거림 방지제 조성물, 모발 릴렉서 조성물, 면도 제품 조성물, 윤활 겔 조성물, 살정자 겔 조성물, 및 피부 세정 조성물로 이루어진 군 중에서 선택되는 겔.

청구항 28

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜이 생물학적 유래의 단량체로부터 제조되는 개인용 케어 조성물.

청구항 29

제21항 또는 제22항에 있어서, 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜이 생물학적 유래의 단량체로부터 제조되는 겔.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 용액, 겔, 수중유 에멀전, 유중수 에멀전, 현탁액 및 고체를 비롯한 각종 물리적 형태로 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜을 함유하는 개인용 케어 (personal care) 조성물에 관한 것이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜은 주로 재생가능한 자원으로부터 수득된 단량체로부터 유래하여, 본 발명의 상기 실시양태의 개인용 케어 제품을 이의 제조, 사용 및 처리에 있어서 더 친환경적이 되게 한다.

배경기술

[0002]

이용가능한 다수의 개인용 케어 제품이 존재하며, 이들 중 다수는 용액, 크림, 연고, 로션, 겔 또는 에멀전의 형태이다. 상기 개인용 케어 제품에 대한 각종 용도, 예를 들어, 피부 케어, 목욕 및 바디 케어, 방취제, 핸드 및 풋 케어, 페이스 케어, 모발 케어, 면도 제품, 덴탈 케어, 화장품 및 개인용 윤활이 존재한다. 제형화된 제품 중 성분은 일반적으로 연화제, 습윤제, 보습제, 유화제, 윤활제, 향균제, 화장품, 방향제, 레올로지 조절제 등으로서 작용한다. 제품 중 일부는 용매제이고 나머지는 수계이다.

- [0003] 대부분의 개인용 케어 제품은 전달 비히클에 도입된 활성 성분을 함유한다. 개인용 케어 제품의 소정의 효과는 적용 부위에서, 대부분의 경우 피부 또는 모발에 대하여 개인용 케어 활성 성분에 의해 또는 비히클 자체에 의해 달성된다.
- [0004] 개인용 케어 비히클의 주요 유형은 가장 빈번하게는 하기 범주에 속한다: (a) 용액; (b) 에멀전 (수중유 및 유중수 모두), 예컨대 (예를 들어) 로션 및 크림; (c) 현탁액; (d) 겔; 및 (e) 고체 (반고체를 포함함), 예컨대 (예를 들어) 스틱 제품. 개인용 케어 및 화장품 비히클에 대한 광범위한 기술 내용은 문헌 [Handbook of Cosmetic Science and Technology, Second Edition, edited by M Paye, A. O. Barel 및 H. I. Maibach, pages 99-123 (2005)]에서 발견된다.
- [0005] 비휘발성 탄화수소, 예컨대 석유, 광유, 석랍, 지랍 등은 피부 크림 및 로션에 오랫동안 사용되어 왔다. 상기 물질은 피부 표면으로부터 환경에 대한 수분 손실을 방지하는 소수성 폐쇄 막으로 피부를 덮음으로써 연화제로서 기능한다. 마찬가지로, 동물 지방 및 오일, 예컨대 라놀린 및 이의 각종 유도체, 예컨대 아세틸화 라놀린도 피부 상에 소수성, 밀랍성 및 보호성 막을 침착시키는 연화제로서 피부 크림 및 로션에 사용되어 왔다. 지방 및/또는 오일을 함유하는 통상의 폐쇄형 수분 장벽의 결점은 이들이 일반적으로 끈적거리는, 지성의, 기름진 및/또는 밀랍성 느낌 이외에 불쾌한 온난한 느낌을 피부에 부여한다는 점이다.
- [0006] 탄화수소의 상기 단점은 습윤제 및 연화제로서의 알킬렌 글리콜, 예컨대 1,2-프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 및 글리세롤의 사용에 의해 어느 정도 극복되어 왔다. 중합체, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 폴리-1,2-프로필렌 글리콜 (PPG), 및 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체가 현재 개인용 케어 제품에 광범위하게 사용된다. 예를 들어, US5256396은 (a) 65 내지 75 중량%의 에틸렌 옥사이드 함량을 갖는, 분자량이 11000 내지 13000의 범위인 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 수용성 비이온성 블록 공중합체; (b) 국소 전달되는 활성 성분; 및 (c) 물을 포함하는 국소 조성물을 개시한다. 조성물은 용기를 이로 채울 시에 쉽게 유동 가능하여, 상당한 길이의 시간 동안 저장한 이후에 상기 유동가능한 상태를 유지하는 특성, 및 목적하는 동물에게 적용시에 쉽게 유동가능한 특성을 갖는다. 상기 조성물의 하나의 독특한 특징은, 피부의 따뜻한 표면과 접촉시, 조성물이 쉽게 유동가능한 액체로부터 비유동성의 상대적으로 실체적인 겔로 신속히 형성된다는 점이다. US2004/0037911A1은 생식기 윤활 조성물 중의 윤활제로서의 상기 중합체의 용도를 개시한다.
- [0007] US2003/0198616A1은 지방 및 오일이 부재하고 물, 피부 보습제, 수용성 히드록시알킬셀룰로오스 중합체 및 첨가제를 포함하는 피부 보습 조성물을 기술한다.
- [0008] US2003/0207772A1은 다가 알콜 및 단열제를 함유하는 실질적으로 무수의 가온, 무독성 및 무자극성 윤활 조성물에 관한 것이다. 개시 내용은 또한 윤활, 활성 성분의 투여 및 월경 불순의 예방 또는 치료를 위한 상기 조성물의 사용 방법에 관한 것이다.
- [0009] US2003/0232090A1은 균류 및 세균 감염을 치료하기 위한, 다가 알콜, 겔화제, 및 대안으로, pH 조절제를 함유하는 실질적으로 무수의 가온, 무독성 및 무자극성 윤활 조성물을 기술한다. 본 발명은 또한 가온, 윤활, 활성 성분의 투여 및 월경 불순의 예방 또는 치료를 위한 상기 조성물의 사용 방법에 관한 것이다.
- [0010] US6730292는 양이온성 계면활성제, 고체 지방 화합물 및 물을 포함하는, 폴리프로필렌 글리콜, 에스테르 오일, 및 겔 매트릭스를 포함하는 모발 케어 조성물을 개시한다. 상기 모발 케어 조성물은 또한 폴리프로필렌 글리콜, 펜타에리스리톨 에스테르 오일, 트리메틸올 에스테르 오일 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 에스테르 오일, 및 적절한 담체를 포함한다. 폴리프로필렌 글리콜은 약 200 내지 약 100000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 에스테르 오일의 HLB 값은 약 4 미만이다.
- [0011] US6696049는 (i) 20 마이크로미터 이상의 평균 입자 크기 및 25°C에서 약 20000 cps 초과를 갖는 비유화성 가교된 실록산 엘라스토머 약 0.1% 내지 약 15%; (ii) 유화성 가교된 실록산 엘라스토머 약 0.1% 내지 약 15%; (iii) 가교된 실록산 엘라스토머에 대한 용매 약 10% 내지 약 80%; (iv) 임의로, 피부 컨디셔닝제 (conditioning agent) 0% 내지 약 50%; 및 (v) 물 약 0% 내지 약 95%를 포함하는 화장품 조성물을 기술한다. 피부 컨디셔닝제는 습윤제, 엑스폴리언트, 연화제 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다.
- [0012] US5106609는 중합체 기재이나 겔-망상 조직 시스템을 모방하는 화장품 조성물에 레올로지를 제공하는 화장품 조성물에 사용하기 위한 비히클 시스템을 개시한다. 화장품 조성물은 (a) 수용성 중합체 주쇄 및 C₈-C₂₂ 알킬기, 아릴 알킬기, 알킬 아릴기 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 소수성기를 포함하는 소수성으로 변형된 비이온성 수용성 중합체의 화장품 조성물 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% (여기서 중합체의 친수성 부분 대 소수성 부분의 비율은 약 10:1 내지 약 1000:1이고; 바람직하게는 소수성으로 변형된 비이온성 수용성 중합

체는 메틸, 히드록시에틸 및 히드록시프로필로 이루어진 군 중에서 선택되는 충분한 비이온성 치환도를 가져서, 이것이 수용성이 되게 하며, 탄소수 10 내지 22의 장쇄 알킬 라디칼에 의해 약 0.2 중량%의 양 내지 상기 셀룰로오스 에테르에 1 중량% 미만의 수용성을 부여하는 양으로 더 치환되는 비이온성 셀룰로오스 에테르를 포함함); (b) 약 20000 미만의 분자량을 갖는 수-불용성 계면활성제의 화장품 조성물 약 0.02 중량% 내지 약 5.0 중량%; 및 (c) 친화성 용매의 화장품 조성물 약 65 중량% 내지 약 99 중량%를 포함하는, 0% 내지 약 20%, 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 20%의 활성 화장품 성분, 및 약 80% 내지 약 100%의 비히클 시스템을 포함한다 (여기서 상기 비히클 시스템을 포함하는 조성물은 수용성 계면활성제 물질을 약 1.0% 이하, 바람직하게는 약 0.5% 이하로 포함함).

[0013] US3740421에서, 약 20 내지 90 중량%의 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체 및 약 80 내지 약 10 중량%의 물을 포함하는 겔 조성물이 개시되어 있다. 겔은 화장품 및 약제학적 제형에 유용한 것으로 기술되어 있다.

[0014] 개인용 케어 제품에 사용되는 대부분의 성분, 예컨대 상기 공보에서의 성분 (예컨대 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드)은 합성물이고 섬유화학적 공급원 유래이다. 산업에서의 최근의 추세는 석유계 제품 함량이 감소된 천연의 제품을 소비자에게 제공하는 것이다.

[0015] 모든 제조업자는 환경적 영향이 감소된 제품을 제공할 필요가 있다. 또한 제조업자가 재생가능한 기반의 공급원의 제품을 제공하는 환경적 이점이 존재한다. 따라서 석유 유래가 아니라 재생가능한 자원 유래의 성분으로 이루어진 개인용 케어 제품에 대한 필요성이 존재한다. 또한, 이의 제조 방법, 이의 용도 및 이의 처리에 있어서 친환경적인 성분 및 제품에 대한 필요성이 존재한다.

[0016] 발명의 개요

[0017] 하나의 측면에서, 본 발명은 비히클 중의 유효량의 1종 이상의 활성 개인용 케어 성분을 포함하는 개인용 케어 조성물에 관한 것이고, 여기서 비히클은, 비히클의 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 100 중량%의 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜을 포함한다. 더 바람직하게는, 비히클은 용매 및, 조성물의 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 약 99 중량%의 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜을 포함한다.

[0018] 하나의 실시양태에서, 용매는 물을 주된 양으로 포함하고 (수성 시스템); 더욱 또다른 실시양태에서, 용매는 유기 용매를 주된 양으로 포함한다 (유기 용매 시스템).

[0019] 본 발명에 따른 개인용 케어 조성물은 각종 물리적 형태, 비제한적인 예로서 (a) 용액; (b) 에멀전 (수중유 및 유중수 모두); (c) 현탁액; (d) 겔; 및 (e) 고체일 수 있다.

[0020] 또다른 측면에서, 본 발명은, 겔의 총 중량을 기준으로, 약 10 중량% 이상의 물 및 약 10 내지 약 90 중량%의 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 겔에 관한 것이고, 여기서 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜은 약 1000 미만의 수 평균 분자량을 갖고, 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜의 반복 단위의 90% 이상은 트리메틸렌 에테르 단위이다. 겔은 그 자체가 개인용 케어 조성물일 수 있고, 기타 성분, 예컨대 활성 개인용 케어 성분을 임의로 함유할 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 조성물의 모든 성분은 약리학적으로 허용가능해야 한다.

[0022] 본 발명의 상기 측면의 개인용 케어 조성물은 바람직하게는 피부 케어 제품, 화장품, 향수, 방취제, 방충제, 마취제, 약용 제제, 양치질 물약, 샴푸, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 비누, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 염모제 조성물, 모발 탈색 조성물, 모발 곱슬거림 방지 (anti-frizzing) 조성물, 모발 릴렉서 (relaxer) 조성물, 개인용 윤활제 및 피부 세정 조성물로 이루어진 군 중에서 선택된다.

[0023] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜은 주로 생물학적 유래의 단량체 (예컨대 1,3-프로판 디올)로부터 제조된다.

[0024] 본 발명의 상기 및 기타 특징 및 이점은 하기 상세한 설명을 읽음으로써 당업자에게 더 쉽게 이해될 것이다.

발명의 상세한 설명

[0025] 모든 공보, 특허 출원, 특허 및 본원에 언급된 기타 참고 문헌은, 달리 명시하지 않는 한, 본원에서 그 전문이 제공된 것처럼 모든 목적상 참고로 인용한다.

[0026] 달리 정의하지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 종래 기술의 당업자에

의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 분쟁의 경우, 정의를 비롯한 본 명세서가 제어할 것이다.

[0027] 명시적으로 기술하는 경우를 제외하고, 상표는 대문자로 나타내어진다.

[0028] 달리 명시하지 않는 한, 모든 백분율, 부, 비율 등은 중량 기준이다.

[0029] 양, 농도, 또는 기타 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한치 및 바람직한 하한치의 목록으로서 제공된 경우, 범위가 따로 개시되었는지와 관계 없이, 이는 임의의 상부 범위 한계 또는 바람직한 값 및 임의의 하부 범위 한계 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하고 있는 것으로 이해될 것이다. 수치의 범위가 본원에서 인용된 경우, 달리 명시하지 않는 한, 상기 범위는 그 범위 이내의 임의의 종점, 및 모든 정수 및 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 범위를 정의하는 경우, 본 발명의 범위가 인용된 특정 값에 국한되는 것으로 의도되지 않는다.

[0030] 용어 "약"이 범위의 값 또는 종점을 기술하는 데 사용된 경우, 개시 내용은 언급된 특정 값 또는 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0031] 본원에서 사용시, 용어 "포함한다", "포함하는", "포괄한다", "포괄하는", "갖다", "갖는" 또는 임의의 기타 변형은 비배타적 포괄을 포함하는 것으로 의도된다. 예를 들어, 요소의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 장치는 오로지 상기 요소에만 반드시 국한되는 것이 아니라 상기 공정, 방법, 물품, 또는 장치에 대해 명시적으로 열거되거나 이에 고유한 것이 아닌 기타 요소를 포함할 수 있다. 또한, 달리 명시적으로 기술하지 않는 한, "또는"은 배타적 또는이 아닌 포괄적 또는을 일컫는다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 임의의 것에 의해 충족된다: A는 참이고 (또는 존재함) B는 거짓이고 (또는 존재하지 않음), A는 거짓이고 (또는 존재하지 않음) B는 참이고 (또는 존재함), A 및 B 모두가 참임 (또는 존재함).

[0032] "단수"의 사용은 본 발명의 요소들 및 성분들을 기술하기 위해 사용된다. 이는 단순히 편의를 위한 것이며 본 발명의 일반적 의미를 제공한다. 상기 기술은 하나 또는 하나 이상을 포함하는 것으로 이해되어야 하며, 단수는 또한 달리 의도된 것이 명백하지 않는 한 복수도 포함한다.

[0033] 본원의 물질, 방법, 및 실시예는 단지 예시적인 것이며, 명시적으로 기술하는 경우를 제외하고, 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 비록 본원에 기술된 것과 유사하거나 동일한 방법 및 물질이 본 발명의 실행 또는 시험에 이용될 수 있지만, 적절한 방법 및 물질이 본원에 기술되어 있다.

[0034] 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜

[0035] 본 발명의 개인용 케어 조성물은, 개인용 케어 조성물의 중량을 기준으로, 일반적으로 약 0.1 내지 약 99 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함한다. 특정 바람직한 실시양태에서, 조성물은, 개인용 케어 조성물의 중량을 기준으로, 바람직하게는 약 5 내지 약 90 중량%, 더욱더 바람직하게는 약 10 내지 약 75 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함한다. 기타 특정 바람직한 실시양태에서, 조성물은, 개인용 케어 조성물의 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 약 20 중량%, 더욱더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함한다.

[0036] 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 반복 단위의 50% 이상이 트리메틸렌 에테르 단위인 올리고머 및 중합체이다. 더 바람직하게는 약 75% 내지 100%, 더욱더 바람직하게는 약 90% 내지 100%, 및 더욱더 바람직하게는 약 99% 내지 100%의 반복 단위가 트리메틸렌 에테르 단위이다.

[0037] 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 바람직하게는 1,3-프로판디올을 포함하는 단량체를 중축합하여, 이에 따라 $-(CH_2CH_2CH_2O)-$ 결합 (예를 들어, 트리메틸렌 에테르 반복 단위)을 갖는 중합체 또는 공중합체를 생성함으로써 제조된다. 상기 지시한 바와 같이, 반복 단위의 50% 이상이 트리메틸렌 에테르 단위이다.

[0038] 트리메틸렌 에테르 단위 이외에, 더 적은 양의 기타 단위, 예컨대 기타 폴리알킬렌 에테르 반복 단위도 존재할 수 있다. 본 개시 내용의 문맥에서, 용어 "폴리트리메틸렌 에테르 글리콜"은 본질적으로 순수한 1,3-프로판디올로 이루어진 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜, 뿐만 아니라 약 50 중량% 이하의 공단량체를 함유하는 올리고머 및 중합체 (하기 기술된 것을 포함함)도 포함한다.

[0039] 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 제조에 이용되는 1,3-프로판디올은 각종 잘 공지된 화학적 경로 중 임의의 것에 의해 또는 생화학적 변환 경로에 의해 수득될 수 있다. 가장 바람직하게는, 1,3-프로판디올은 재생가능한 공급원 ("생물학적 유래의" 1,3-프로판디올)으로부터 생화학적으로 수득된다.

[0040] 1,3-프로판디올의 가장 바람직한 공급원은 재생가능한 생물학적 공급원을 이용하는 발효 과정을 통한 것이다. 재생가능한 공급원으로부터의 출발 물질의 예시적 예로서, 생물학적 및 재생가능한 자원으로부터 제조된 공급원료, 예컨대 옥수수 공급원료를 이용하는 1,3-프로판디올 (PDO)로의 생화학적 경로가 기술되어 있다. 예를 들어, 글리세롤을 1,3-프로판디올로 전환시킬 수 있는 박테리아 균주가 *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Clostridium*, 및 *Lactobacillus* 종에서 발견된다. 상기 기술은 몇몇 특허, 예컨대 US5633362, US5686276 및 US5821092에 개시되어 있다 (이의 개시 내용은 본원에서 그 전문이 제공된 것처럼 모든 목적상 참고로 인용함). 예를 들어, US5821092는, 특히, 재조합 유기체를 이용하여 글리세롤로부터 1,3-프로판디올을 생물학적으로 제조하는 방법을 개시한다. 상기 방법은 1,2-프로판디올에 대한 특이성을 갖는, 이중 pdu 디올 디히드라타아제 유전자로 형질전환된 대장균 박테리아를 도입한다. 형질전환된 대장균은 탄소 공급원으로서의 글리세롤의 존재 하에 증식되고, 1,3-프로판디올은 성장 배지로부터 분리된다. 박테리아 및 효모 모두 글루코오스 (예를 들어, 옥수수당) 또는 기타 탄수화물을 글리세롤로 전환할 수 있으므로, 상기 공보에 개시된 방법은 1,3-프로판디올 단량체의 빠르고, 비싸지 않으며 친환경적인 공급원을 제공한다.

[0041] 상기 기술되고 언급된 방법에 의해 제조된 것과 같은 생물학적 유래의 1,3-프로판디올은 1,3-프로판디올을 생성하기 위하여 공급원료를 분해하는 식물에 의해 도입된 대기 이산화탄소로부터의 탄소를 함유한다. 이러한 방식으로, 본 발명의 문맥에서 사용하기에 바람직한 생물학적 유래의 1,3-프로판디올은 오로지 재생가능한 탄소만을 함유하며, 화석 연료계 또는 석유계 탄소를 함유하지 않는다. 생물학적 유래의 1,3-프로판디올을 이용하는 본 발명의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 및 개인용 케어 조성물은 따라서 환경에 영향을 덜 미치는데, 왜냐하면 조성물에 사용된 1,3-프로판디올은 감소되는 화석 연료를 고갈시키지 않으며, 분해시, 식물에 의해 다시 한번 사용되도록 탄소를 대기로 되돌려 방출하기 때문이다. 따라서, 본 발명의 조성물은 석유계 글리콜을 포함하는 유사한 조성물보다 더 천연적이며 환경에 영향을 덜 미치는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0042] 생물학적 유래의 1,3-프로판디올, 및 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 이중 탄소-동위 원소 지문술에 의해 석유화학적 공급원 또는 화석 연료 탄소로부터 제조된 유사한 화합물과 구별될 수 있다. 상기 방법은 화학적으로 동일한 물질을 유용하게 구별하며, 공중합체 중의 탄소를 생물권 (식물) 요소의 성장 공급원 (및 가능하게는 연도)에 의해 할당한다. 동위 원소, ^{14}C 및 ^{13}C 은 상기 문제에 대하여 보완적인 정보를 제공한다. 그 핵 반감기가 5730 년인 방사성 탄소 연대 측정 동위 원소 (^{14}C)는 건본 탄소를 화석 ("죽은") 및 생물권 ("살아있는") 공급원료 사이에서 명백히 할당하는 것을 가능하게 한다 (문헌 [Currie, L. A. "Source Apportionment of Atmospheric Particles," Characterization of Environmental Particles. J. Buffle 및 H. P. van Leeuwen, Eds., 1 of Vol. I of the IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc) (1992) 3-74]). 방사성 탄소 연대 측정의 기본 가정은 대기 중 ^{14}C 농도의 불변성이 살아있는 유기체 중 ^{14}C 의 불변성을 야기한다는 점이다. 분리된 샘플을 다루는 경우, 샘플의 연령은 하기 관계식에 의해 대략적으로 추론될 수 있다:

[0043]
$$t = (-5730/0.693)\ln(A/A_0)$$

[0044] 상기 식에서, t 는 연령이고, 5730 년은 방사성 탄소의 반감기이며, A 및 A_0 는 각각 샘플 및 현대 표준의 특이적 ^{14}C 활성이다 (문헌 [Hsieh, Y., Soil Sci. Soc. Am J., 56, 460, (1992)]). 그러나, 1950 년 이래 대기 핵 시험 및 1850 년 이래 화석 연료의 연소로 인하여, ^{14}C 는 두번째, 지구화학적 시간 특징을 획득하였다. 대기의 CO_2 , 및 이에 따라 살아있는 생물권 중 ^{14}C 의 농도는 1960 년대 중반, 핵 시험의 정점에서 대략 2 배가 되었다. 이는 그 이후 점차적으로 약 1.2×10^{-12} 의 정상 상태 우주 기원 (대기) 베이스라인 동위 원소 비율 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)로 되돌아왔고, 이때 대략적 감퇴 "반감기"는 7 ~ 10 년이었다 (상기 후자의 반감기는 문자 그대로 받아들여져서는 안되며; 오히려, 핵 시대의 시작 이래 대기 및 생물권 ^{14}C 의 변화를 추적하기 위하여 상세한 대기 핵 투입/붕괴 함수를 이용해야 함). 최근 생물권 탄소의 매해 연대 측정에 대한 가망을 제공하는 것이 상기 후자의 생물권 ^{14}C 시간 특징이다. ^{14}C 는 가속기 질량 분석법 (AMS)에 의해 측정될 수 있으며, 그 결과는 "현대 탄소의 분율" (f_M)의 단위로 제공된다. f_M 은 각각 옥살산 표준 HOxI 및 HOxII 로서 공지된, 국립 표준 기술 협회 (NIST) 표준 기준 물질 (SRM) 4990B 및 4990C에 의해 정의된다. 기본적 정의는 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위 원소 비율 HOxI (AD 1950 을 기준으로 함) 곱하기 0.95와 관련된 것이다. 이는 대략 붕괴 보정된 산업 혁명 전 나무와 동일하다. 현재

살아있는 생물권 (식물 물질)에 대하여, $f_M \approx 4.1$ 이다.

[0045] 안정한 탄소 동위원소 비율 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)은 공급원 구별 및 할당에 대한 보완적 경로를 제공한다. 주어진 생물 공급 물질 중 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비율은 이산화탄소가 고정되고 또한 정확한 대사 경로를 반영하는 시기에서 대기 이산화탄소 중 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비율의 결과이다. 지역적 변화도 발생한다. 석유, C_3 식물 (활엽수), C_4 식물 (목초), 및 해양 카르보네이트 모두 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 및 해당 $\delta^{13}\text{C}$ 값에 있어서 유의한 차이를 보여준다. 더욱이, C_3 및 C_4 식물의 지질 물질은 대사 경로의 결과로서 동일한 식물의 탄수화물 성분 유래의 물질과 상이하게 분해된다. 측정의 정확성 내에서, ^{13}C 는 동위 원소 분별 효과로 인하여 큰 변화를 나타내며, 상기 효과 중 발명에 대하여 가장 중요한 것은 광합성 메커니즘이다.

[0046] 식물 내의 탄소 동위 원소 비율의 차이의 주요 원인은 식물 내의 광합성 탄소 대사의 경로, 특히 1차 카르복실화 동안 발생하는 반응, 즉 대기 CO_2 의 초기 고정에서의 차이와 밀접하게 관련된다. 식생의 2 가지 큰 종류는 " C_3 " (또는 캘빈-벤슨) 광합성 주기를 도입하는 것 및 " C_4 " (또는 헛치-슬랙) 광합성 주기를 도입하는 것이다. C_3 식물, 예컨대 활엽수 및 침엽수는 온대 기후 지역에서 우세하다. C_3 식물에 있어서, 1차 CO_2 고정 또는 카르복실화 반응은 효소 리불로오스-1,5-디포스페이트 카르복실레이트를 수반하고, 첫번째 안정한 생성물은 3-탄소 화합물이다. 반면, C_4 식물로서 열대성 목초, 옥수수 및 사탕수수과 같은 식물들을 들 수 있다. C_4 식물에 있어서, 또다른 효소, 포스포에놀-피루베이트 카르복실라아제를 수반하는 추가의 카르복실화 반응이 1차 카르복실화 반응이다. 첫번째 안정한 탄소 화합물은 4-탄소산이고, 이는 이어서 탈카르복실화된다. 이에 따라 방출된 CO_2 는 C_3 주기에 의해 재고정된다.

[0047] C_4 및 C_3 식물 모두 일정 범위의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위 원소 비율을 나타내나, 전형적인 값은 약 -10 내지 -14 천분비 (C_4) 및 -21 내지 -26 천분비 (C_3)이다 (문헌 [Weber 등, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2942 (1997)]). 석탄 및 석유는 일반적으로 상기 후자의 범위 이내에 있다. ^{13}C 측정 등급은 최초에 피 디 벨렘나이트 (pee dee belemnite) (PDB) 석회석에 의해 설정된 0에 의해 정의되었고, 여기서 값은 상기 물질로부터 천분을 편차로 표시된다. " $\delta^{13}\text{C}$ " 값은 천분을 (천분비) 단위이고, ‰로 줄여쓰며, 하기와 같이 계산된다:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{샘플}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{표준}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{표준}}} \times 1000\text{‰}$$

[0049] PDB 기준 물질 (RM)이 고갈된 이래, 일련의 대안적 RM 들이 IAEA, USGS, NIST, 및 기타 선택된 국제 동위 원소 실험실과 협력으로 개발되어 왔다. PDB로부터 천분비 편차 대한 표시법은 $\delta^{13}\text{C}$ 이다. 측정은 질량 44, 45 및 46의 분자 이온에 대한 고 정밀 안정 비율 질량 분석법 (IRMS)에 의해 CO_2 에 대하여 행해진다.

[0050] 생물학적 유래의 1,3-프로판디올, 및 생물학적 유래의 1,3-프로판디올을 포함하는 조성물은, 따라서, ^{14}C (f_M) 및 이중 탄소-동위 원소 지문술에 기초하여 이의 석유화학적 유래의 대응물과 완전히 구별될 수 있으며, 이는 물질의 신규한 조성물을 나타낸다. 이들 제품을 구별하는 능력은 이들 물질을 상업상 추적하는 데 유용하다. 예를 들어, "새로운" 및 "오래된" 탄소 동위 원소 프로파일을 포함하는 제품은 "오래된" 물질로만 이루어진 제품과 구별될 수 있다. 따라서, 본 물질은 이의 독특한 프로파일에 기초하여, 경쟁의 한정, 반감기의 측정, 및 특히 환경적 영향의 평가를 위한 목적으로 상업상 추구될 수 있다.

[0051] 바람직하게는, 반응물로서 또는 반응물의 성분으로서 사용되는 1,3-프로판디올은 기체 크로마토그래피 분석에 의해 측정시 약 99 중량% 초과, 더 바람직하게는 약 99.9 중량% 초과를 가질 것이다. 특히 바람직한 것은 US20040260125A1, US20040225161A1 및 US20050069997A1에 개시된 바와 같은 정제된 1,3-프로판디올, 및 US20050020805A1에 개시된 바와 같은 이로부터 제조된 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이다.

[0052] 정제된 1,3-프로판디올은 바람직하게는 하기 특징을 갖는다:

[0053] (1) 220 nm에서 약 0.200 미만, 및 250 nm에서 약 0.075 미만, 및 275 nm에서 약 0.075 미만의 자외선 흡수성;

및/또는

- [0054] (2) 약 0.15 미만의 $L^*a^*b^*$ 색도 (color value) (ASTM D6290), 및 270 nm에서 약 0.075 미만의 흡수성을 갖는 조성; 및/또는
- [0055] (3) 약 10 ppm 미만의 퍼옥시드 조성; 및/또는
- [0056] (4) 기체 크로마토그래피에 의해 측정시, 약 400 ppm 미만, 더 바람직하게는 약 300 ppm 미만, 및 더욱더 바람직하게는 약 150 ppm 미만의 총 유기 불순물 (1,3-프로판디올 이외의 유기 화합물)의 농도.
- [0057] 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 제조를 위한 출발 물질은 목적하는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜, 출발 물질의 이용가능성, 촉매, 장비 등에 따라 다를 것이며, "1,3-프로판디올 반응물"을 포함한다. "1,3-프로판디올 반응물"이란 1,3-프로판디올, 및 바람직하게는 중합도가 2 내지 9인 1,3-프로판디올의 올리고머 및 예비중합체, 및 이의 혼합물을 의미한다. 일부 경우에 있어서, 이용가능한 경우 저 분자량의 올리고머를 10%까지 또는 그 이상으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 바람직하게는 출발 물질은 1,3-프로판디올 및 이의 2량체 및 3량체를 포함한다. 특히 바람직한 출발 물질은, 1,3-프로판디올 반응물의 중량을 기준으로, 약 90 중량% 이상의 1,3-프로판디올, 더 바람직하게는 99 중량% 이상의 1,3-프로판디올을 포함한다.
- [0058] 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 US6977291 및 US6720459에 개시된 바와 같이, 종래 기술에 공지된 다수의 공정을 통해 제조될 수 있다. 바람직한 공정은 앞서 인용한 US20050020805A1에 기술된 바와 같다.
- [0059] 상기 지시한 바와 같이, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 트리메틸렌 에테르 단위 이외의 기타 폴리알킬렌 에테르 반복 단위를 더 적은 양으로 함유할 수 있다. 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 제조에 사용하기 위한 단량체는, 따라서, 1,3-프로판디올 반응물 이외에 50 중량% 이하 (바람직하게는 약 20 중량% 이하, 더 바람직하게는 약 10 중량% 이하, 및 더욱더 바람직하게는 약 2 중량% 이하)의 공단량체 디올을 함유할 수 있다. 공정에 사용하기에 적절한 공단량체 디올로서 지방족 디올, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,9-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 3,3,4,4,5,5-헥사플루오로-1,5-헵탄디올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산디올, 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-헥사테트라플루오로-1,12-도데칸디올; 지환족 디올, 예를 들어, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 및 이소소르바이드; 및 폴리히드록시 화합물, 예를 들어, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 및 펜타에리스리톨을 들 수 있다. 공단량체 디올의 바람직한 기는 에틸렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, $C_6 - C_{10}$ 디올 (예컨대 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올 및 1,10-데칸디올) 및 이소소르바이드, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다. 1,3-프로판디올 이외의 특히 바람직한 디올은 에틸렌 글리콜이고, $C_6 - C_{10}$ 디올도 특히 유용할 수 있다.
- [0060] 공단량체를 함유하는 하나의 바람직한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 US2004/0030095A1에 기술된 바와 같은 폴리(트리메틸렌-에틸렌 에테르) 글리콜이다. 바람직한 폴리(트리메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜은 50 내지 약 99 몰% (바람직하게는 약 60 내지 약 98 몰%, 및 더 바람직하게는 약 70 내지 약 98 몰%)의 1,3-프로판디올 및 50 내지 약 1 몰% (바람직하게는 약 40 내지 약 2 몰%, 및 더 바람직하게는 약 30 내지 약 2 몰%)의 에틸렌 글리콜의 산 촉매 작용의 중축합에 의해 제조된다.
- [0061] 본 발명의 실행에 유용한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 US6608168에 기술된 바와 같이, 예를 들어, 지방족 또는 방향족 이산 또는 디에스테르로부터의 소량의 기타 반복 단위도 가질 수 있다. 상기 유형의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 또한 "랜덤 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르"로도 불리며, 1,3-프로판디올 반응물 및 약 10 내지 약 0.1 몰%의 이의 지방족 또는 방향족 이산 또는 에스테르, 예컨대 테레프탈산, 이소프탈산, 비벤조산, 나프탈산, 비스(p-카르복시페닐)메탄, 1,5-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,7-나프탈렌 디카르복실산, 4,4'-설포닐 디벤조산, p-(히드록시에톡시)벤조산, 및 이의 조합물, 및 디메틸 테레프탈레이트, 비벤조에이트, 이소프탈레이트, 나프탈레이트 및 프탈레이트; 및 이의 조합물의 중축합에 의해 제조될 수 있다. 이들 중, 테레프탈산, 디메틸 테레프탈레이트 및 디메틸 이소프탈레이트가 바람직하다.
- [0062] 본원에서 사용하기에 바람직한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 일반적으로 약 200 내지 약 5000, 바람직하게는 약 200 내지 약 2000의 수 평균 분자량을 갖는다. 수용성 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이 사용되는 실시양태에서, 수 평균 분자량은 바람직하게는 약 1000 미만이고, 더 바람직하게는 약 400 내지 약 950이다. 본원에서 사용하기에 바람직한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 전형적으로 다분산도가 바람직하게는 약 1.0 내지 약 2.2, 더 바람직하게는 약 1.2 내지 약 2.0, 및 더욱더 바람직하게는 약 1.2 내지 약 1.8인 다분산성 중합

체이다.

- [0063] 본 발명에 사용하기 위한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 약 100 APHA 미만, 더 바람직하게는 약 50 APHA 미만의 색도를 갖는다.
- [0064] 상기 기술한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 일반적으로 낮은 급성 경구 독성을 가져야 하고, 피부 또는 눈 자극성, 또는 피부 과민성 물질이 아니어야 한다.
- [0065] 활성 개인용 케어 성분
- [0066] 대부분의 실시양태에서, 본 발명의 개인용 케어 제품은, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 이외에, 사용자의 신체, 예를 들어, 모발 또는 피부에 이점을 제공하는 몇몇 개인용 케어 활성 성분을 포함한다. 상기 물질은 일반적으로 관련 개인용 케어 조성물 분야의 당업자에게 잘 공지되어 있고, 이는 보습제, 지한제, 향균제, 일광 차단제, 방충제, 세정제, 모발 컨디셔닝제, 모발 스타일링제, 항비듬제, 모발 성장 촉진제, 염모제 및 안료, 마취제, 윤활제, 살정자제, 비누 및 향수를 포함할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 자체가 활성 성분으로서 작용하므로 첨가되는 활성 개인용 케어 성분은 선택적이다. 이의 예는 개인용 윤활제 (하기 기술됨)로서 수성 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 겔을 사용하는 것이다. 그러나, 활성 개인용 케어 성분이 포함되는 경우, 이는 일반적으로 사용자의 신체에 얼마간의 이점을 제공한다.
- [0068] 활성 개인용 케어 성분 (및 하기 기술되는 개인용 케어 조성물의 기타 성분)은 이것이 제공하는 이점 또는 이의 가정되는 작용 방식에 의해 분류될 수 있다. 그러나, 본원에 유용한 활성 개인용 케어 성분 (및 기타 성분)은 일부 경우 한 가지 초과 이점을 제공하거나 또는 한 가지 초과 작용 방식을 통해 작용할 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 본원의 분류는 편의를 위한 것이며 활성을 그 특정 용도 또는 열거된 용도로 제한하고자 하는 것이 아니다.
- [0069] 본 발명에 따른 개인용 케어 제품 중에 활성 개인용 케어 성분으로서 적절하게 포함될 수 있는 물질의 예로서 하기를 들 수 있다:
- [0070] (1) 향수 및 향수의 형태로 후각 반응을 일으키는 방향제, 및 방향 반응을 제공하는 것 이외에, 신체 악취를 또한 감소시킬 수 있는 방취제 향수;
- [0071] (2) 청량감의 형태로 피부에 대한 촉각 반응을 일으키는 피부 냉각제, 예컨대 멘톨, 멘틸 아세테이트, 멘틸 피롤리돈 카르복실레이트, N-에틸-p-멘탄-3-카르복사미드 및 멘톨의 기타 유도체;
- [0072] (3) 피부 매끄러움을 증가시키는 형태로 촉각 반응을 일으키는 연화제, 예컨대 이소프로필미리스테이트, 실리콘유, 광유 및 식물성유;
- [0073] (4) 그 기능이 피부 표면의 미생물총, 특히 신체 악취의 발생의 원인이 되는 미생물총의 수준을 감소시키거나 제거하는 것인 향수 이외의 방취제, 예컨대 방취제의 전구체;
- [0074] (5) 그 기능이 피부 표면의 발한의 발생을 감소시키거나 제거하는 것인 지한 활성제;
- [0075] (6) 수분을 첨가하거나 또는 피부로부터 증발되는 것을 방지함으로써 피부를 촉촉하게 유지하는 보습제;
- [0076] (7) 피부로부터 먼지 및 기름을 제거하는 세정제;
- [0077] (8) 피부 및 모발을 UV 및 태양으로부터의 기타 유해한 광선으로부터 보호하는 일광 차단 활성 성분;
- [0078] (9) 모발을 컨디셔닝하고, 모발을 세정하고, 모발 엉킴을 방지하고, 스타일링제, 항비듬제, 모발 성장 촉진제, 염모제 및 안료, 모발 향수, 모발 릴랙서, 모발 착색제, 모발 보습제, 모발 오일 트리트먼트제 및 곱슬거림 방지제로서 작용하는 모발 트리트먼트제;
- [0079] (10) 치아를 세정하고, 미백하고, 탈취하며 보호하는 구강 케어제 및 겔;
- [0080] (11) 의치에 대한 접착 특성을 제공하는 의치 접착제;
- [0081] (12) 미용제, 예컨대 파우더, 안료 및 착색제; 및
- [0082] (13) 약용 제제.
- [0083] 피부 작용제의 추가의 예로서 연마제; 흡수제; 심미적 성분, 예컨대 불투명화제 및 진주 광택제, 예컨대 에틸렌

글리콜 디스테아레이트 및 TiO_2 코팅된 마이카; 정유; 스킨 센세이트 (skin sensate); 화장품 및 약물 수렴제, 예컨대 정향유, 멘톨, 캠퍼, 유칼리유, 유게놀, 멘틸 락테이트, 및 하마멜리스 증류액; 항여드름제, 예컨대 레조르시놀, 황, 살리실산, 벤조일 퍼옥시드, 에리스로마이신 및 아연; 고결방지제; 항미생물제, 예컨대 요오도프로필 부틸카르바메이트; 산화방지제; 화장품 살생물제; 외용 진통제; pH 조절제, 예컨대 시트르산, 시트르산나트륨, 석신산, 인산, 수산화나트륨 및 탄산나트륨; 피부 탈색제 및 미백제, 예컨대 히드로퀴논, 코직산, 아스코르브산, 마그네슘 아스코르빌 포스페이트 및 아스코르빌 글루코사민; 피부 진정제 및/또는 치유제, 예컨대 판테놀 및 에틸 판테놀과 같은 유도체, 알로에 베라, 판토텐산 및 이의 유도체, 알란토인; 비스아볼롤 및 디칼륨 글리시리히지네이트; 레티노이드, 예컨대 레티놀 팔미테이트; 토코페롤 니코티네이트; 피부 치료제; 비타민 및 이의 유도체; 및 기타 유사한 물질을 들 수 있다.

[0084] 습윤제는 용기 내부 및 피부 상부 모두에서, 제품 및 공기 간의 수분 교환을 조절하는 작용제로서 기술되어 왔다. 습윤제는 또한 피부의 건조를 예방하거나 또는 피부의 상부 층의 수분 함량을 증가시키는 화합물 (예를 들어, 흡습성 화합물)로서 기술되어 왔다.

[0085] 비록 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 자체는 겔화제의 부재 하에 물을 보유하고 겔을 형성하는 경향이 강한 유용한 습윤제이지만, 이는 또한 (a) 수분 손실을 억제하거나 예방함으로써 피부, 두피, 모발, 또는 손톱의 수화를 촉진하거나; (b) 대기로부터 물을 흡수하여 피부, 두피, 모발, 또는 손톱을 수화시키거나; (c) 피부, 두피, 모발, 또는 손톱이 대기로부터 직접 물을 흡수하는 능력을 강화시키거나; 또는 (d) 이의 임의의 조합의 기타 습윤제 또는 보습제와 함께 사용될 수 있다. 보습제는 또한 피부, 두피, 모발, 또는 손톱이 건조하고 갈라지는 것을 최소화하거나 방지한다.

[0086] 적절한 보습제로서 소수성 제제, 친수성 제제 및 이의 조합물을 들 수 있다. 보습제의 예는 알란토인, 글리세롤, 폴리글리세릴메타크릴레이트, 판테놀, 폴리올, 세라미드, 보리지유 (리놀레산), 토코페롤 (비타민 E), 토코페롤 리놀레이트, 디메티콘, 히알루론산, 나트륨 퍼옥실린석탄산 (나트륨 PCA), 밀 단백질 (예를 들어, 라우르디모늄 히드록시프로필 가수분해된 밀 단백질), 모발 케라틴 아미노산, 판테놀; 프림로즈유 (primrose oil); GLA 3 및, 예를 들어, 오메가-3 및 오메가-6 오일 및/또는 리놀레산을 포함할 수 있는 기타 어유; 및 아마씨유, 및 이의 혼합물이다. 기타 보습제도 사용될 수 있다.

[0087] 다수의 일광 차단제가 본 발명의 개인용 케어 조성물에 사용하기에 적절하다. 예로서 p-아미노벤조산, 이의 염 및 이의 유도체, 안트라닐레이트, 살리실레이트, 신남산 유도체, 디히드록시 신남산 유도체, 트리히드록시 신남산 유도체, 디벤잘아세톤, 디벤잘아세토펜, 나프톨설포네이트, 디히드록시나프톨산 및 이의 염, 쿠마린 유도체, 디아졸, 퀴닌 염, 퀴놀린 유도체, 히드록시- 및 메톡시-치환된 벤조페논, 요산 및 빌로우르산, 타닌산 및 이의 유도체, 히드로퀴논 및 벤조페논을 들 수 있다. 본 발명에 따르면, 유효량은 조성물의 중량을 기준으로, 일반적으로 약 0.01 내지 약 10 중량%이고, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5 중량%이다.

[0088] 전형적으로, 방취제-지한제 조성물 중 활성 성분은 염기성 알루미늄 화합물이다. 상기 물질의 예는 알루미늄 클로르히드록시드, 염기성 알루미늄 브로마이드, 요오다이드 또는 니트레이트, 및 염기성 알루미늄 히드록시 클로라이드-지르코닐 히드록시 옥시클로라이드이다.

[0089] 세정제는 전형적으로 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제이다. 전형적인 음이온성 계면활성제는 카르복실레이트, 설포네이트, 설페이트 또는 포스페이트, 예를 들어, 지방산 비누, 라우릴 설페이트의 염 및 라우릴 에테르 설페이트의 염이다. 양이온성 계면활성제의 예는 지방산 및 로진산 유래의 지방족 모노, 디 및 폴리아민, 아민 옥시드, 에톡실화 알킬 아민 및 이미다졸린이다. 비이온성 계면활성제의 예는 폴리옥시에틸렌 계면활성제, 알킬페놀 에톡실레이트, 카르복실산 에스테르, 예를 들어, 모노 및 디글리세라이드, 폴리옥시에틸렌 에스테르 및 지방산 디에탄올아민 축합물이다. 양쪽성 계면활성제는 상기 기술한 음이온성 기 및 양이온성 기의 조합물을 함유하는 것, 특히 산 카르복실기 및 염기성 질소기모두를 함유하는 것이다. 전형적인 양쪽성 계면활성제는 이미다졸린 및 베타인, 예를 들어, 라우르산 및 미리스트산 이미다졸린 및 베타인, 및 아미도프로필베타인이다.

[0090] 각종 약용 제제가 또한 본 발명의 조성물 중에 활성 성분으로서 존재할 수 있다. 비제한적인 예는 항여드름 첨가제, 항셀룰라이트제, 항히스타민제, 항염증제, 항미생물제, 살정자제, 소독제, 항진균제 및 항바이러스제, 및 국소 마취제이다.

[0091] 기타 성분

[0092] 본 발명의 경우, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이 비히클 (또는 비히클의 성분)로서 기능하거나, 또는 폴리트리

메틸렌 에테르 글리콜 및 활성 성분 중 하나 또는 양쪽이 일반적으로 상기 기술한 유형의 비히클 중에 용해, 현탁 또는 유화된다. 이미 언급한 것 이외의 각종 기타 성분도 본 발명의 개인용 케어 조성물 중에 존재할 수 있다. 상기 기타 성분의 예로서 겔화제, 계면활성제, 유화제, 및 보존제를 들 수 있다.

[0093] 셀룰로오스 검도 본 발명의 조성물 중에 첨가제로서 사용될 수 있다. 예를 들어, US2003/0198616A1은 보습 피부 겔을 기술하며, 여기서 수용성 히드록시알킬셀룰로오스 중합체는 전형적으로 조성물을 겔화하고 수분 장벽을 형성하여 경피 수분 손실을 감소시키는 2 가지 기능을 수행한다. 바람직한 셀룰로오스 검으로서 수용성 히드록시알킬셀룰로오스 중합체, 예컨대 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 및 히드록시프로필셀룰로오스를 들 수 있다. 피부 접촉 화합물로서 사용되어 온 기타 농후체로서 아카시아, 아가, 알기네이트, 카라기닌, 트래거캔스 고무, 잔탄 검, 콜라겐, 카르복시폴리메틸렌, 글리세릴 모노스테아레이트, 폴리비닐피롤리돈 및 폴리아크릴아미드를 들 수 있다.

[0094] 계면활성제가 본 발명의 개인용 케어 조성물에 사용될 수 있다. 전형적인 계면활성제는 US2003/0007939A1에 기술되어 있다.

[0095] 막대한 수의 개인용 케어 제품은 연속 수성 매질 중에 오일 방울의 분산물을 함유하는 수중유 에멀전이다. 계면활성제 및 유화제는 일반적으로 물 중의 오일의 유화 과정을 돕고, 이에 따라 형성된 에멀전을 물리적 분해 과정에 대하여 안정화시키는 데 사용된다. 이는 이것이 용해된 수용액의 표면 장력을 감소시키는 작용을 하는 소수성 및 친수성 부분을 갖는 화합물이다. 비록 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜은 임의의 유화제 또는 계면활성제를 첨가하지 않고 연속 수성 매질 중에 쉽게 분산가능하나, 추가의 유화제가 본 발명의 다수의 바람직한 실시양태에 사용될 수 있다. 화장품 용도로 승인된 대부분의 유화제가 사용될 수 있다. 작용가능한 유화제로서 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양쪽성 또는 양쪽 이온성 및 이의 블렌드를 들 수 있다. 적절한 유화제는 US3755560 및 US4421769에 개시되어 있다. 예는 폴리에틸렌 글리콜 20, 소르비탄 모노라우레이트 (폴리소르베이트 20), 폴리에틸렌 글리콜 20 스테아릴 에테르 (브리제이 (Brij) 78, 스테아레스 (Steareth) 20), 라우릴 알콜의 폴리에틸렌 글리콜 에테르 (라우레스 (Laureth) 23), 폴리소르베이트 80 (트윈 (Tween) 80), 및 레시틴이다.

[0096] 개인용 케어 조성물 중에 통상적으로 사용되는 기타 성분으로서 보존제를 들 수 있고, 이는 종래 기술에 공지되어 있고 시판되는 다수의 것으로부터 선택될 수 있다. 예로서 벤질 알콜, 메틸 파라벤, 프로필 파라벤, DMDM 히단토인, 메틸클로로이소티아올린, 메틸이소티아졸리논, 이미다졸리디닐 우레아 페녹시에탄올, 나트륨 벤조에이트 및 벤조산을 들 수 있다. EDTA 및 이의 염이 보존성을 더 증진시키기 위해 종종 사용된다.

[0097] 비록 상기 기술한 것과 같은 첨가제는 비제한적으로 유리하게 조성물 중에 포함될 수 있지만, 이들 첨가제의 총량은, 개인용 케어 조성물의 중량을 기준으로, 일반적으로 약 8.0 중량% 이하, 바람직하게는 약 3.0 중량% 이하의 범위이다.

[0098] 본 발명의 개인용 케어 조성물은 통상의 제형화 및 혼합 기술의 이용에 의해 쉽게 제조된다. 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜을 사용하여 몇몇 개인용 케어 조성물을 제조하는 방법은 실시예에 기술되어 있고, 이는 오로지 대표적인 것이며 제한하는 의도가 아니다.

[0099] 제품 형태

[0100] 개인용 케어 조성물 또는 제품은 일반적으로 크림, 용액, 에멀전, 폼, 겔, 로션, 연고, 고체, 분말, 반-고체 등의 형태이다. 따라서, 조성물은 광범위한 제품 유형으로 제조될 수 있다. 이의 비제한적인 예로서 용액, 로션, 에멀전, 크림, 겔, 스틱, 스프레이, 연고, 페이스트, 폼, 무스, 샴푸, 화장품, 및 피부 패치 등을 들 수 있다. 상기 조성물을 이용하는 제품의 비제한적인 예로서 피부 케어 제품, 화장품, 방취제, 지한제, 방충제, 마취제, 샴푸, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 샤워 겔, 비누, 모발 스타일링 겔, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 염모제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 모발 곱슬거림 방지제 조성물, 모발 릴렉서 조성물, 면도 제품 조성물, 윤활 겔 조성물, 살정자 겔 조성물, 및 피부 세정 조성물을 들 수 있다.

[0101] 대부분의 개인용 케어 제품은 전달 비히클 중에 도입된 활성 성분을 함유한다. 개인용 케어 제품의 소정의 효과는 적용 부위에서, 대부분의 경우 피부 또는 모발에 대하여 개인용 케어 활성 성분은 소정의 효과가 달성될 적용 부위에 전달된다. 비히클, 즉 담체로서 작용하는 비히클의 도움으로, 활성 성분은 소정의 효과가 달성될 적용 부위에 전달된다.

[0102] 개인용 케어 비히클의 주요 유형은 가장 빈번하게는 하기 범주에 속한다; (a) 용액; (b) 로션 및 크림을 비롯한 에멀전 (수중유 및 유중수 모두); (c) 현탁액; (d) 겔; 및 (e) 고체 및 반-고체, 예컨대 스틱 제품. 개인용 케

어 및 화장품 비히클에 대한 광범위한 기술 내용은 앞서 인용한 문헌 [Handbook of Cosmetic Science and Technology, Second Edition, edited by M Paye, A. O. Barel 및 H. I. Maibach, pages 99-123 (2005)]에서 발견된다.

[0103] 용액

[0104] 일반적으로 개인용 케어 제품에 사용되는 용액은 수성 또는 수성 알콜 매질, 또는 불활성 유성 물질을 주성분으로 한다. 대부분의 유기 용매는 피부 자극 또는 신체에 대한 침투를 야기하는 이의 국소 또는 전신 독성으로 인하여 적절하지 않다. 개인용 케어 조성물에 빈번하게 사용되는, 물 이외의 용매의 예는 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 에탄올, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,6-헥산트리올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄트리올, 소르비톨 에스테르, 부탄디올, 부틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 메틸프로판디올, 피롤리돈, N-메틸 피롤리돈, 디메틸 설펝사이드, 디메틸 설펝 및 유사한 용매 및 이의 혼합물이다. 상기 용매를 함유하는 국소 제형은, 예를 들어, US2004/0105873A1에 기술되어 있다.

[0105] 바람직한 것은 수용액이다. 수용액에 적절한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 분자량 (Mn)이 약 1000 미만인 단일중합체, 또는 수용성 공중합체, 예컨대 분자량이 약 3000 미만인 폴리트리메틸렌-에틸렌 에테르 글리콜이다. 바람직한 용액은 일반적으로 개인용 케어 조성물의 중량을 기준으로 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 더 소량으로, 전형적으로는 약 0.1 내지 약 10 중량%로 포함할 것이다.

[0106] 용액으로서 종종 제형화되는 개인용 케어 제품의 비제한적인 예로서 방취제, 지한제, 방충제, 샴푸, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 샤워 젤, 비누, 모발 스타일링 조성물, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 염모제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 모발 굵슬거림 방지제 조성물, 모발 릴렉서 조성물, 면도 제품 조성물 및 피부 세정 조성물을 들 수 있다.

[0107] 겔

[0108] 본 발명에 따른 "겔"은 분산상이 연속상과 배합되어 점성의, 젤리 같은 생성물을 생성하는 콜로이드이다.

[0109] 본 발명에 따른 겔은 수성 또는 비수성일 수 있다. 겔은 전형적으로 폴리트리메틸렌 글리콜 이외에, 상기 기술한 겔화제를 포함하는 비히클을 포함할 것이다. 겔의 비히클은 또한 전형적으로 용매를 포함할 것이다.

[0110] 본 발명의 상기 측면에 따른 바람직한 개인용 케어 조성물은 비히클 중에 유효량의 1종 이상의 활성 개인용 케어 성분을 포함하고, 여기서 비히클은 겔화제, 및 조성물의 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 약 99 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 겔이다. 바람직하게는, 비히클은, 조성물의 중량을 기준으로, 약 1 내지 약 99 중량%, 더 바람직하게는 약 5 내지 약 90 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함한다. 비히클은 또한 바람직하게는 용매, 더 바람직하게는 물을 포함한다.

[0111] 겔, 특히 수성 겔이 개인용 케어 제품에 점차 대중적이 되어가고 있다. 비제한적인 예로서 피부 케어 제품, 화장품, 치약, 방취제, 지한제, 방충제, 마취제, 샴푸, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 샤워 젤, 비누, 모발 스타일링 젤, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 염모제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 모발 굵슬거림 방지제 조성물, 모발 릴렉서 조성물, 면도 제품 조성물, 윤활 겔 조성물, 살정자 겔 조성물 및 피부 세정 조성물을 들 수 있다.

[0112] 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜/워터 겔 (Water Gel)

[0113] 하나의 바람직한 실시양태에서, 그러나, 겔은 물 및 저 분자량의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 수성 겔이고, 여기서 폴리트리메틸렌 글리콜은 겔화제로서 기능하며, 바람직하게는 유일한 겔화제이다. 상기 실시양태에서, 겔은 바람직하게는 주위 온도 (예를 들어, 약 25°C 이하)에서 비유동성이고, 약 35°C 이상의 온도에서 유동성 액체가 되고/거나 인간 또는 동물의 피부와 접촉시 유동성 액체가 된다.

[0114] 상기 실시양태에서 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 겔화 거동은 분자량, 공단량체 양 및 물 수준에 민감하다. 중합체 분자량 및 이의 농도에 따라, 물에 첨가되고 혼합되는 경우, 이는 에멀전 또는 균질한 용액을 형성할 수 있다. 바람직하게는, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 약 1000 미만의 분자량 (Mn)을 가져야 하고, 약 10 몰% 미만의 공단량체 함량을 가져야 한다. 바람직하게는, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 실질적으로 1,3-프로판디올의 단일중합체이다.

[0115] 겔 조성물은 바람직하게는 폴리트리메틸렌 글리콜 에테르와 물의 합계 중량을 기준으로 약 90 중량% 이하, 바람직하게는 약 75 중량% 이하의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함한다.

- [0116] 상기 겔 조성물은 주위 온도에서 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜을 물에 직접 첨가함으로써 쉽게 제조된다. 첨가 순서, 물에 중합체를 첨가하는지 또는 중합체에 물을 첨가하는지는 중요하지 않다. 가열은 요구되지 않는다. 수성 혼합물은 수 분 이내에 유동성 유체 상태로부터 비유동성 겔 또는 크림 상태로 변한다. 생성되는 겔이 약 35℃ 초과 온도까지 가열되는 경우, 이는 원래의 유동성 상태로 되돌아오나 냉각시 다시 겔화될 수 있다. 따라서, 사용시, 겔은 인간 또는 동물의 피부와 접촉시 액체가 된다. 물 매질 중 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜의 상기 독특한 거동의 결과로서, 상기 저 분자량의 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜은 독특한 특성의 조합을 가지며 윤활제, 계면활성제, 습윤제, 보습제 및 연화제로서 사용될 수 있다.
- [0117] 상기 겔 조성물에 첨가되는 임의의 기타 성분, 예컨대 활성 개인용 케어 성분은 바람직하게는 겔 형성 이후 첨가된다.
- [0118] 수계 중의 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜의 상기 겔화 거동은, 예를 들어, 특정 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 블록 공중합체가 고온에서 물 중 겔화 거동을 나타내나 저온에서 수용성을 나타낸다는 점과 비교시 드문 것이다. 예를 들어, 앞서 인용한 US5256396은 물, 및 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 수용성, 비이온성 블록 공중합체를 포함하는 조성물을 개시한다. 상기 조성물은 주위 온도 이하에서 유동성이나, 동물의 따뜻한 표면과 접촉시 신속히 비유동성 겔을 형성한다. 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜은 반대의 거동을 나타내어, 실온에서 비유동성 겔을 형성하고 인간 신체의 따뜻한 표면과 접촉시 유동성 액체로 변한다.
- [0119] 겔 형성에 의해 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜이 물을 보유하는 것은 이것이 우수한 보습 비히클로서 기능하는 것을 가능하게 한다. 본 발명의 수성 겔 조성물의 상기 실시양태는 기재, 예컨대 피부 또는 얼굴로부터 물에 의해 쉽게 세정 제거된다. 필요에 따라, 에틸렌/아크릴산 공중합체와 같은 작용제가 본 발명의 조성물에 첨가되어 이의 세정 제거에 대한 저항성을 강화시킬 수 있다.
- [0120] 에멀전
- [0121] 에멀전은 개인용 케어 비히클로서 광범위하게 사용된다. "에멀전"이란 비이온성, 음이온성, 양이온성 또는 양쪽 이온성일 수 있는, 유화제로 불리는 물질의 작은 백분율에 의해 현탁액 중에 보유된 2종 이상의 섞이지 않는 액체의 안정한 혼합물을 의미한다. 수중유 에멀전의 경우, 유상은 내상 (internal phase) 또는 분산상이고, 수상은 외상 (external phase) (연속상) 또는 담체상이다. 유중수 에멀전의 경우, 수상은 내상 또는 분산상이고, 유상은 외상 (연속상) 또는 담체상이다.
- [0122] 에멀전이 액체 (주위 온도에서 유동성)인 경우, 이는 일반적으로 로션으로서 일컬어진다. 크림은 (주위 온도에서) 실질적으로 비유동성 형태로 나타나는 에멀전이다. 일반적으로 크림은 로션과 비교시 이의 더 무거운 밀도로 인하여 중력 하에 오리피스를 통해 흐르지 않는다. 에멀전의 밀도, 또는 점도는 몇몇 인자, 예컨대 내상 대 외상의 비율, 유상의 타입, 및 연속상 중의 농후제의 유무에 의존한다.
- [0123] 수중유 타입 및 유중수 타입의 2 상 에멀전 피부 케어 제제, 예컨대 로션 및 크림은 화장품 분야에 잘 공지되어 있으며 본 발명에 유용하다. US4254105에 개시된 바와 같은, 3 상 에멀전 조성물, 예컨대 수중유중수 타입도 본 발명에 유용하다. 일반적으로, 상기 3 상 에멀전은 물, 연화제 및 유화제를 필수 성분으로서 함유한다. US4960764에 개시된 바와 같은, 실리콘중수중유 유체 에멀전 조성물을 포함하는 3중 에멀전 담체 시스템도 본 발명에 유용할 수 있다.
- [0124] 양쪽 타입의 에멀전, 및 또한 용매계 비히클 중의 용매에 유용한 오일로서 일반적으로 탄화수소 오일 및 왁스 (예를 들어, 바셀린, 광유, 미정질 왁스, 폴라알켄, 파라핀, 세라신, 오조케라이트, 폴리에틸렌, 퍼히드로스쿠알렌, 폴리 알파 올레핀, 수소 첨가된 폴리이소부텐 및 이의 조합물) 및 실리콘 (예를 들어, 디메티콘 코폴리올, 디메틸폴리실록산, 디에틸폴리실록산, 혼합된 C1-C30 알킬 폴리실록산, 페닐 디메티콘, 디메티코놀 및 이의 조합물)을 들 수 있다. 바람직한 것은 디메티콘, 디메티코놀, 혼합된 C1-C30 알킬 폴리실록산 및 이의 조합물; 지방산 유도체, 콜레스테롤, 콜레스테롤 유도체, 디글리세라이드 및 트리글리세라이드 (예를 들어, 피마자유, 대두유, 유도체화 대두유, 예컨대 말레이트화 대두유, 홍화유, 면실유, 옥수수유, 호두유, 땅콩유, 올리브유, 간유, 아몬드유, 아보카도유, 야자유, 참기름, 식물성유 및 식물성유 유도체, 해바라기씨유, 코코넛유, 유도체화 코코넛유, 면실유 및 유도체화 면실유, 호호바유, 카카오기름 및 이의 조합물, 뿐만 아니라 부분 또는 완전 수소 첨가된 전술한 오일 중 임의의 것), 아세토글리세라이드 에스테르 (예를 들어, 아세틸화 모노글리세라이드), 알킬 에스테르, 알케닐 에스테르 (예를 들어, 올레일 미리스테이트, 올레일 스테아레이트, 올레일 올레이트, 및 이의 조합물), 라놀린 및 이의 유도체 (예를 들어, 라놀린, 라놀린유, 라놀린 왁스, 라놀린 알콜, 라놀린 지방산, 이소프로필 라놀레이트, 아세틸화 라놀린, 아세틸화 라놀린 알콜, 라놀린 알콜 리놀레이트, 라

놀린 알콜 리시놀레이트, 히드록실화 라놀린, 수소 첨가된 라놀린 및 이의 조합물), 왁스 에스테르 (예를 들어, 밀랍 및 밀랍 유도체, 경랍, 미리스틸 미리스테이트, 스테아릴 스테아레이트 및 이의 조합물), 스테롤 및 인지질, 및 이의 조합물 중에서 선택되는 비휘발성 실리콘이다. 알킬 에스테르의 예로서 지방산의 이소프로필 에스테르 및 장쇄 지방산의 장쇄 에스테르, 예를 들어, SEFA (지방산의 슈크로오스 에스테르), 펜타에리스리톨 에스테르, 방향족 모노, 디 또는 트리에스테르, 세틸 리시놀레이트, 이소프로필 팔미테이트, 이소프로필 미리스테이트, 세틸 리시놀레이트 및 스테아릴 리시놀레이트를 들 수 있다. 기타 예로서 헥실 라우레이트, 이소헥실 라우레이트, 이소헥실 팔미테이트, 데실 올레이트, 이소데실 올레이트, 헥사데실 스테아레이트, 데실 스테아레이트, 이소프로필 이소스테아레이트, 디이소프로필 아디페이트, 디이소헥실 아디페이트, 디헥실데실 아디페이트, 디이소프로필 세바케이트, 아실 이소노나노에이트 라우릴 락테이트, 미리스틸 락테이트, 세틸 락테이트, 및 이의 조합물을 들 수 있다. 또다른 적절한 오일로서 우유 트리글리세라이드 (예를 들어, 히드록실화 우유 글리세라이드) 및 폴리올을 지방산 폴리에스테르를 들 수 있다. 또한 식물성 왁스, 예컨대 카나우바 및 칸데릴라 왁스; 스테롤, 예컨대 콜레스테롤, 콜레스테롤 지방산 에스테르; 및 인지질, 예컨대 레시틴 및 유도체, 스펅고 지질, 세라미드, 글리코스핑고 지질, 및 이의 조합물도 유용하다.

[0125] 수중유 에멀전

[0126] 바람직한 에멀전은 유효량의 1종 이상의 활성 개인용 케어 성분, 물, 및 조성물의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 20 중량% (더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10 중량%)의 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하고, 여기서 조성물은 수중유 에멀전이다.

[0127] 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜이 수용성 또는 수분산성인 경우 (이것이 수상의 일부로서 존재하도록), 에멀전은 상기 기술한 바와 같은 오일을 더 포함한다. 바람직하게는 오일 성분은 파라핀유, 식물성유, 마카다미아 견과유, 맥아유 및 이소스테아릴 네오펜타노에이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함한다.

[0128] 활성 개인용 케어 성분은 성분(들)의 유형에 따라 수상, 유상 또는 양쪽의 일부일 수 있다.

[0129] 수용성 또는 수분산성, 저분자량의 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜 단일중합체 또는 폴리(트리메틸렌-에틸렌 에테르) 글리콜이 바람직하다.

[0130] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 로션 또는 크림이다.

[0131] 수중유 에멀전은 개인용 케어 제품에, 바람직하게는 피부 케어 제품, 피부 보습제, 화장품, 방취제, 지한제, 방충제, 마취제, 약용 제제, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 비누, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 염모제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 모발 곱슬거림 방지제 조성물, 모발 릴렉서 조성물 및 먼도 제품 조성물로서 광범위하게 사용된다.

[0132] 유중수 에멀전

[0133] 또다른 바람직한 에멀전은 유효량의 1종 이상의 활성 개인용 케어 성분, 물, 및 조성물의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 20 중량% (더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10 중량%)의 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하고, 여기서 조성물은 유중수 에멀전이다.

[0134] 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜이 수용성 또는 수분산성인 경우 (이것이 수상의 일부로서 존재하도록), 에멀전은 상기 기술한 바와 같은 오일을 더 포함한다. 유용성 고 분자량의 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜 단일중합체가 바람직하다. 오일 성분이 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 파라핀유, 식물성유, 마카다미아 견과유, 맥아유 및 이소스테아릴 네오펜타노에이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함한다.

[0135] 활성 개인용 케어 성분은 성분(들)의 유형에 따라 수상, 유상 또는 양쪽의 일부일 수 있다.

[0136] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 로션 또는 크림이다.

[0137] 유중수 에멀전은 개인용 케어 제품에, 바람직하게는 피부 케어 제품, 화장품, 지한제, 모발 컨디셔너, 썬 케어 제품, 비누, 모발 향비듬 조성물, 모발 성장 촉진제 조성물, 모발 탈색제 조성물, 먼도 제품 조성물 및 피부 세정 조성물로서 광범위하게 사용된다.

[0138] 현탁액

[0139] 본 발명의 더욱 또다른 측면은 현탁액을 포함하는 개인용 케어 조성물이다. 현탁액은 액체 또는 반-고체 매질에 분산된 고체 입자로 이루어진다. 저장 동안의 침강은 입자 크기를 감소시킴으로써 및/또는 담체상의 점도를

증가시킴으로써 최소화된다. 현탁액의 전형적인 용도는 수중유 및 유중수 에멀전에 대하여 상기 열거한 것과 본질적으로 동일하다.

[0140] 바람직한 현탁액은, 개인용 케어 조성물의 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 약 99 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 비히클 중에 유효량의 1종 이상의 고체 활성 개인용 케어 성분을 포함한다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 비히클은 용매 중의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 용액을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 조성물은 로션 또는 크림이다.

[0141] 고체

[0142] 본 발명의 더욱 또다른 측면은 유효량의 1종 이상의 활성 개인용 케어 성분, 고화제, 및 개인용 케어 조성물의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 99 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 개인용 케어 조성물에 관한 것이고, 여기서 조성물은 주위 온도 (예를 들어, 25℃ 이하)에서 고체 또는 반-고체의 형태로 존재한다. 바람직하게는, 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 50 중량%, 더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 25 중량%, 및 더욱더 바람직하게는 약 1 내지 약 20 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함한다.

[0143] 고체 전달 비히클은 일반적으로 스틱과 같은 긴 형태로 구조된다. 스틱을 피부 상에 문지름으로써, 각종 개인용 케어 성분이 전달될 수 있다. 예는 립스틱 및 지한제/방취제 스틱이다. 고체 스틱 특성을 달성하는 각종 방법, 예컨대 왁스 및 오일의 혼합물; 일반적으로 나트륨 스테아레이트에 의해 응고된 수성, 프로필렌 글리콜 및/또는 알콜 혼합물 기재의 용액; 및 지방 알콜 (예를 들어, 스테아릴 알콜)에 의해 겔화된 고 비점 실리콘으로 이루어진 매트릭스가 존재한다. 바람직하게는, 고화제는 왁스 및 나트륨 스테아레이트로 이루어진 군 중에서 선택된다.

[0144] 고체 스틱 제형은 립스틱, 지한제/방취제, 피부 보습제, 화장품, 방충제, 썬 케어 제품, 비누 및 기타 피부 세정 조성물, 피부 살균제, 면도 제품 조성물, 피부 세정 조성물 및 마취제에 가장 빈번하게 사용된다.

[0145] 본 발명의 고체 개인용 케어 제품은 또한 미세 분할되어 분말의 형태로 사용될 수 있다.

[0146] 기타 형태

[0147] 상기 기술한 액체 비히클 중 대부분은 액상 중 기체의 분산물인 폼의 형태로 존재할 수 있다는 점이 주목되어야 한다. 기체구는 콜로이드로부터 비누 거품에서와 같이 육안으로 보이는 것까지 임의의 크기일 수 있다. 전형적인 액체 폼은 면도 크림 등에 사용되는 것이다.

[0148] 액체 또는 고체 비히클 시스템은 또한 에어로졸로서 적용될 수 있다. "에어로졸"이란 기체 중의 액체 또는 고체 입자의 현탁물을 의미하며, 입자는 종종 콜로이드 크기 범위이다. 미세 분무 (향수, 살충제, 흡입제, 지한제 등)가 포함된다. 다양한 종류의 현탁물은 성분을 압축 기체와 함께 용기 (보통) 내에 위치시킴으로써 제조된다. 기체의 압력은 밸브가 열렸을 때 혼합물이 미세 분무 (에어로졸)로서 방출되게 한다. 예는 향수, 방취제, 면도 크림 등이다. 추진 가스는, 예를 들어, 탄화수소 (프로판, 이소부텐), 클로로플루오로카본, 이산화탄소 또는 아산화질소일 수 있다.

[0149] 모발 케어 제품

[0150] 개인용 케어 제품의 특히 중요한 군은 모발 케어 제품과 관련된 것이다. 본 발명의 문맥에서 기술된 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 성능, 재생가능한 공급원으로부터 이용가능성, 생분해성, 저 독성 및 비용 간에 우수한 균형을 제공한다. 이론에 국한되고자 하는 것은 아니나, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 모발 상에 침착되거나, 또는 그 내부에 흡수되어 습윤제/보습제로서 작용하고/거나 한 가지 이상의 기타 바람직한 모발 컨디셔닝 이점을 제공하는 것으로 생각된다. 따라서 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 추가의 활성 성분의 부재 하에서도 유용한 모발 케어 성분으로서 기능한다.

[0151] 모발 케어 제품에 유용한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 중합의 정도 및 기타 모이어티가 이에 결합되었는지의 여부에 따라 수용성, 수분산성, 수불용성일 수 있거나, 또는 제한된 수용해도를 가질 수 있다. 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 바람직한 수용해도는 대부분 제조되는 모발 케어 조성물의 형태 (예를 들어, 남겨두는 (leave-on) 형태, 또는 행구어내는 (rinse-off) 형태)에 의존할 것이다. 수용성 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은, 예를 들어, 남겨두는 제품에 특히 유용하다. 수용성 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 모발 케어 제품에 대한 다수의 이점을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 제형화하기 쉽고, 비싸지 않고, 고도로 생분해성이며 쉽게 수득가능할 수 있다. 따라서, 남겨두는 모발 케어 조성물의 경우, 폴리트리메

틸렌 에테르 글리콜이 수용성인 것이 바람직하다.

- [0152] 본 발명의 모발 케어 제품은 또한 행구어내는 모발 케어 조성물의 형태를 취할 수 있다. 수용성 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜은 이것이 모발 상에 효과적으로 침착되어 소정의 이점(들)을 제공하기 전에 너무 쉽게 세정 제거될 수 있다. 상기 용도의 경우 따라서, 덜 가용성, 또는 심지어 수불용성 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜이 바람직할 수 있다. 따라서, 행구어내는 모발 케어 조성물의 경우, 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜은 25℃에서 100 g의 물당 약 1 g 미만의 수용해도, 더 바람직하게는 100 g의 물당 약 0.5 g 미만의 수용해도, 및 더욱더 바람직하게는 100 g의 물당 약 0.1 g 미만의 수용해도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0153] 본 발명의 모발 케어 조성물은 전형적으로 약 60 중량% 이상, 바람직하게는 약 70 중량% 이상, 및 더 바람직하게는 약 75 중량% 내지 약 95 중량%의 물을 포함한다. 물 및 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜 이외에, 모발 케어 조성물은 모발 화장 제형에 광범위하게 사용되는 임의의 활성 개인용 케어 성분, 예컨대 향비듬제, 모발 성장 촉진제 및 염모제 및 안료를 함유할 수 있다.
- [0154] 본 발명의 모발 케어 조성물은 모발 화장품 조성물, 모발 스타일링 조성물 및 모발 컨디셔닝 조성물로서, 바람직하게는 남겨두는 및/또는 행구어내는 모발 컨디셔닝 조성물로서, 더 바람직하게는 행구어내는 모발 컨디셔닝 조성물로서 사용하기에 적절하다. 상기 모발 케어 조성물은 통상의 방식으로 사용되어 컨디셔닝, 스타일링, 및/또는 기타 이점을 제공한다. 사용 방법은 이용되는 조성물의 유형에 의존하나 일반적으로 모발에 제품의 유효량을 적용하는 것을 포함한다. 제품은 그 후 모발로부터 행구어질 수 있거나 (모발 린스의 경우에서처럼) 또는 모발 상에 남아있게 할 수 있다 (겔, 로션 및 크림의 경우에서처럼). 상기 실시양태에서 "유효량"은 목적하는 바람에 날리는 모발 면적 감소 이점을 제공하기에 충분한 양을 의미한다. 일반적으로, 약 1 내지 약 50 g이 모발, 및/또는 두피에 적용된다. 모발 케어 조성물은 전형적으로 모발 및 두피를 문지르거나 마사지함으로써 모발의 도처에 분포될 수 있거나, 또는 조성물은 모발의 특정 부위에 선택적으로 적용될 수 있다. 남겨두는 형태의 경우, 모발 케어 조성물은 바람직하게는 모발의 건조 이전에 젖은 또는 축축한 모발에 적용된다. 상기 모발 케어 조성물이 모발에 적용된 이후, 모발은 건조되고 사용자의 취향에 따라 스타일링된다. 대안으로, 조성물은 건조한 모발에 적용될 수 있고, 이는 그 후 사용자의 취향에 따라 빗질 또는 스타일링된다.
- [0155] 광범위한 모발 컨디셔닝제가 본 발명의 조성물에 유용하다. 휘발성 탄화수소; 실리콘; 양이온성 계면활성제, 예컨대 4급 암모늄 함유 양이온성 계면활성제, 예를 들어, 디(수소 첨가된 수지 디메틸 암모늄 클로라이드 및 양이온성 구아; 가수분해된 동물 단백질; 및 지방 알콜이 포함된다.
- [0156] 본 발명의 개인용 케어 조성물에 유용한 모발 스타일링제로서 상기 열거한 모발 컨디셔닝제 뿐만 아니라 모발의 손질 능력 및 보존성을 개선하기 위해 사용되는 광범위한 이온성 및 비이온성 중합체를 들 수 있다.
- [0157] 개인용 윤활제
- [0158] 개인용 윤활제가 본 발명의 또다른 용도이며, 여기서 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜은 추가의 활성 성분의 유무하에 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물에 의해 발생하는 따뜻한 느낌은 이것이 적용되는 피부 또는 점액질 막을 진정시키는 것이다. 이는 경구 또는 질 점막 조직에 손으로 또는 면봉이나 질 도포기를 통해 또는 임의의 기타 통상의 방식으로 도포될 수 있다.
- [0159] 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 개인용 윤활 조성물은 유성 또는 수성이고, 액체, 로션, 크림 또는 겔의 형태이다.
- [0160] 유성 조성물의 예는 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜, 농후제, 글리콜, 및 알파 히드록시산 (AHA)을 포함한다. AHA 제품, 예컨대 글리콜산 또는 락트산은 표면 피부의 박리 또는 탈락을 야기하고, 또한 조성물의 산도를 조절하는 것을 돕는다. 바람직한 조성물은, 예를 들어, 1,3-프로판디올의 단일중합체, 또는 1,3-프로판디올 및 에틸렌 글리콜의 공중합체; 농후제로서 히드록시프로필셀룰로오스; 첨가제로서 생물학적 유래의 1,3-프로판디올; 및 락트산을 포함한다.
- [0161] 본 발명의 기타 바람직한 개인용 윤활제 조성물은 임의의 추가의 농후제/겔화제 없이 물 중에 폴리트리에틸렌 글리콜로 이루어진 수성 겔 조성물이다. 기타 겔과는 달리, 본 발명의 상기 수성 겔 조성물은 도포 이후 피부의 따뜻한 표면과 접촉시 상대적으로 유동성 액체로 변한다. 그 결과, 성교 동안 증가된 유동성이 달성가능하다. 상기 수성 조성물은 생리학적으로 허용가능하고 피부로부터 깨끗하게 세정 제거된다. 수용액 중의 생물학적 유래의 물질은 또한 질 보습제 및 개인용 윤활제로서 사용하기에 특히 유용하다.
- [0162] 생식기 윤활제로서 사용하는 경우, 소량 (예컨대 티스푼 또는 수 밀리리터)의 조성물을 하나 이상의 생식기 표

면, 예컨대 질 내부의 표면 또는 음경의 표면에 걸쳐, 윤활제 겔이 생식기 표면을 코팅하고 이와 접촉된 채로 유지되게 하는 방식으로 바른다. 본 발명의 조성물로 코팅된 윤활제가 발린 콘돔을 제조하는 것도 가능하다.

[0163] 본 발명의 개인용 윤활제 조성물은 액체, 반-액체 또는 고체의 형태일 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 로션, 크림 또는 겔의 형태이다. 본 발명의 조성물은 끈적끈적한 액체-겔, 유동성 겔 또는 진한 젤리로서 제형화될 수 있다.

[0164] 개인용 윤활제에 통상적으로 사용되는 기타 첨가제가 사용될 수 있다. 청구된 발명과 함께 사용될 수 있는 기타 윤활제의 예로서 글리세롤, 1,2,3-프로판트리올, 특정 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 예컨대 PEG 200 또는 PEG 400 (수는 상이한 분자량 평균을 나타냄), 폴리프로필렌 글리콜, 폴리이소부텐, 폴리옥시에틸렌, 베헨산, 베헤닐, 당-알콜, 예컨대 소르비톨, 및 일부 규소 화합물, 예컨대 폴리디메틸실록산을 들 수 있다.

[0165] 생식기 윤활제에 사용하기에 적절한 농후제는 셀룰로오스의 화학 처리된 유도체 (예컨대 히드록시에틸- 또는 히드록시메틸-셀룰로오스)를 포함한다. 피부 접촉 화합물로서 사용되어 왔고, 후보 작용제에 생식기 윤활제 조성물 중의 잠재적 용도를 제공하는 기타 농후제로서 아카시아, 아가, 알기네이트, 카라기닌, 트래거캔스 고무, 잔탄 검, 콜라겐, 카르복시폴리메틸렌, 글리세릴 모노스테아레이트, 폴리비닐피롤리돈, 및 폴리아크릴아미드를 들 수 있다.

[0166] 기타 성분, 예컨대 보존제 (예컨대 DMDM 히단토인, 클로르헥시딘 글루코네이트), 항결정화제 (예컨대 글루코노-델타-락테이트), 방향제, 감미제, 착취제, 착색제, 적절한 pH를 유지하기 위한 알칼리성 또는 산성 또는 완충제 (예컨대 EDTA), 진정제 및 항부기제 (예컨대 라놀린, 알로에 베라 추출물 또는 히드로코르티손), 항바이러스제 (예컨대 아연 염), 호르몬 (예컨대 에스트로겐) 또는 살정자제 (예컨대 노녹시놀-9 (nonoxynol-9))가 상기 기술한 본 발명의 윤활제 조성물에 첨가될 수 있다.

[0167] 구강 케어 조성물

[0168] 본 발명은 또한 수성 구강 케어 조성물용으로 다기능성 이점을 갖는 첨가제로서 적절한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 화합물을 포함하는 구강 케어 조성물에 관한 것이다. 상기 중합체는 수성 치약 제형용 겔화제로서, 및 양치질 물약 제형 중의 가용화제로서 유용성을 나타낸다.

[0169] 본 발명의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜, 바람직하게는 액체 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 수성 구강 케어 조성물은 바람직하게는 조성물의 중량을 기준으로 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 약 0.1 내지 약 20%로 포함하고, 더 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10%로 포함하며, 더욱더 바람직하게는 약 1 내지 약 5%로 포함한다.

[0170] 본 발명의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 전형적인 수계 양치질 물약 제형은 또한 기타 성분, 예컨대 알콜, 바람직하게는 에탄올을 함유하여 향미 오일 및 물 중 낮은 또는 제한된 용해도를 갖는 기타 유기 화합물의 용해도를 강화시킬 수 있다. 기타 히드록실 화합물, 예컨대 글리세롤, 소르비톨 또는 1,3-프로판디올도 알콜과 함께 또는 이를 대신하여 사용될 수 있다. 향균제, 향미생물제 및 플라크 침투제도 양치질 물약 제형의 바람직한 성분을 구성할 수 있다. 정유, 예컨대 정향유, 계피유, 박하유 및 스피어민트유도 양치질 물약 제형의 일부일 수 있다. 향살균성 화합물, 예컨대 4급 암모늄 화합물도 양치질 물약 조성물에서 유용성을 갖는다. 기타 심미적 성분, 예컨대 염료 및 감미제도 양치질 물약 제형에 재도입될 수 있다.

[0171] 양치질 물약용 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 용액 조성물은, 예를 들어, 0.1 내지 5%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜; 0 내지 30%의 에틸 알콜; 5 내지 25%의 습윤제, 비제한적인 예로서 1,3-프로판디올 및/또는 글리세롤; 0.01 내지 0.1%의 향균제, 예컨대 페놀 화합물, 베타-나프톨, 티몰 및 헥실레조르시놀; 및 0.01 내지 0.2%의 정유, 예컨대 정향유, 박하유 및 스피어민트유를 포함할 수 있다. 상기 수는 조성물의 중량을 기준으로 한다.

[0172] 치약은 일반적으로 몇몇 활성 성분을 포함한다. 이로서 충치 예방용 화합물, 예컨대 나트륨 모노플루오로포스페이트 및 나트륨 플루오라이드, 뿐만 아니라 기타 활성 성분, 예컨대 글루코오스 옥시다아제, 락토페린, 락토퍼옥시다아제, 리소자임, 트리클로산, 유칼립투스, 멘톨, 메틸 살리실레이트, 시메티콘, 나트륨 비카르보네이트, 질산칼륨 및 아연 시트레이트 트리히드레이트를 들 수 있다.

[0173] 치약에 이용되는 불활성 성분의 예로서 연마제 (예를 들어, 실리카 및 수화 실리카), 농후제 (일반적으로 셀룰로오스 유도체), 왁스, 감미제, SD 알콜, 알로에, 알로에 베라 겔, 베타-d-글루코오스, 벤조산, 혈근초, 벌 프로폴리스, 금잔화, 탄산칼슘, 락트산칼슘, 칼슘 락테이트-글루코네이트, 카나우바 왁스, 카보머 956, 카라기닌, 나트륨 카르복시메틸셀룰로오스, 클로로필, 셀룰로오스 검, 세틸피리디늄 클로라이드, 시트르산, 코카미도프로

필 베타인, 디나트륨 피로포스페이트, 디나트륨 EDTA, 도미펜 브로마이드, 향미제 (예를 들어, 스피어민트유 및 박하유), 에키나세아 (echinacea), 글리세롤, 히드라스티스, 그레이프프루트 씨 추출물, 녹차 추출물, 히드록시 에틸셀룰로오스, 수화 실리카, 이소세테스-20 (Isoceteth-20), 메틸파라벤, 마이카, 파파인, PEG-6, PEG-8, PEG-12, PEG-32, 인산, 폴록사머 (Poloxamer) 407, 폴리소르베이트 80, 칼륨 소르베이트, 칼륨 티오시아네이트, 프로필파라벤, 프로필렌 글리콜, PVM/MA 공중합체, 나트륨 아스코르빌 포스페이트, 나트륨 벤조에이트, 나트륨 비카르보네이트 (중조), 수산화나트륨, 나트륨 라우릴 설페이트, 나트륨 라우로일 사르코시네이트, 나트륨 포스페이트, 나트륨 사카린, 안정화된 옥시클로르 화합물, 소르비톨, 스테비아, 수크랄로오스, 디나트륨 피로포스페이트, 테트라칼륨 피로포스페이트, 테트라나트륨 피로포스페이트, 이산화티탄, 트리나트륨 포스페이트, 물, 잔탄 검, 자일리톨, 산화아연 및 착색제를 들 수 있다.

[0174] 피부 케어 제품

[0175] 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 연화제로서 기능할 수 있고, 연화제로서 기능하는 기타 화합물의 유무 하에 사용될 수 있다. 연화제는 피부의 부드럽고, 매끄러우며 유연한 외관을 유지하도록 도와주는 화합물이다 (예를 들어, 피부 표면 상에서 또는 각질층 내에서 잔류하여 윤활제로서 작용함으로써). 연화제는 또한 피부 상에서 소수성 막을 형성하여 수분 손실을 방지하는 화합물로서 기술되어 왔다. 본 발명의 개인용 케어 조성물에 사용될 수 있는 연화제의 예는 US6649176에 기술되어 있고, 이는 헥실테일 스테아레이트, 및 미네랄, 식물, 견과유 및 식물성유, 예컨대 마카다미아 견과유, 쌀겨유, 포도씨유, 야자유, 프림로즈유, 수소 첨가된 땅콩유, 올리브유 및 아보카도유를 포함한다.

[0176] 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 또한 습윤제로서 기능할 수 있고, 습윤제로서 기능하는 기타 화합물의 유무 하에 사용될 수 있다. 습윤제는 용기 내부 및 피부 상부 모두에서, 제품 및 공기 간의 수분 교환을 조절하는 작용제이다. 핸드 크림 및 로션에 가장 광범위하게 사용되는 습윤제는 글리세린, 프로필렌 글리콜, 소르비톨, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜이다. 상기 습윤제 중 일부가 갖는 결점은 휘발성이고, 예를 들어, 글리세린, 프로필렌 글리콜 및 소르비톨은 휘발성이며, 이들 모두는 일반적으로 추가의 겔화제 또는 레올로지 조절제를 요구한다. 이와 달리, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 비휘발성, 비이온성, 비피부 자극성이고, 물을 보유하는 경향이 강하며, 겔화제의 부재 하에 겔을 형성하여 이에 따라 유용한 습윤제로서 기능한다.

실시예

[0177] 실시예에 이용된 1,3-프로판디올을 앞서 인용한 US2005/0069997A1에 기술되어 있는 생물학적 방법에 의해 제조하였고, 이는 순도가 > 99.8%였다.

[0178] 수 평균 분자량 (Mn)을 NMR 분광법을 이용하여 말단 기 분석에 의해 측정하였다.

[0179] 다분산도 (Mw/Mn)를 GPC에 의해 측정하였다.

[0180] 색을 ASTM D-1209에 따라 APHA 값 (백금-코발트 시스템)으로서 측정하였다.

[0181] 모든 백분율, 부 등은 달리 명시하지 않는 한 중량 기준이다.

[0182] 실시예 1

[0183] 본 실시예는 후속 실시예에 사용되는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 제조 방법을 예시한다.

[0184] 5 L 4목 둥근 바닥 플라스크에, 3040 g의 1,3-프로판디올 (40 몰) 및 15.22 g의 황산 (총 1,3-프로판디올의 중량을 기준으로 0.5 중량%, 0.155 몰)을 채웠다. 반응 혼합물을 N₂ 하에 10 분 동안 탈기시킨 후 170℃까지 3 시간 동안 가열하고, 이어서 0.08 L/분의 질소 유량 하에 150 rpm에서 교반하면서 180℃에서 5 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 11.5 g의 Ca(OH)₂에 의해 70℃에서 2 시간 동안 중화시킨 후, 생성되는 혼합물을 감압 하에 100℃에서 건조시켰다. 건조된 혼합물을 여과 조제의 이용으로 여과하였다. 미반응된 1,3-프로판디올을 단경로 (short-path) 증류 장치를 이용하여 120℃에서 400 밀리토르의 압력 하에 증류함으로써 제거하였다.

[0185] 이에 따라 제조된 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 수 평균 분자량이 510이고, 색이 APHA 21이고, 유리 전이 온도 (T_g)가 -81℃이고, 결정화 전이가 -27℃이며 해당 용융 전이가 -4.7℃ 및 9.5℃이고, 이는 중합체가 매우 저온에서 결정화가능하고 주위 온도에서 비결정질 액체임을 나타낸다.

[0186] 동일한 방법을 이용하였으나, 단 중축합 반응을 약간 더 오래 지속하여 분자량이 820인 폴리트리메틸렌 에테르

글리콜을 제조하였다.

실시예 2

본 실시예는 실시예 1에서 제조된 중합체의 윤활 특성을 예시하는 데이터를 제공한다.

표 1

폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 특성		
특성		
수 평균 분자량	510	820
다분산도	1.42	1.39
20℃에서 물리적 형태	액체	액체
40℃에서 점도, cSt	97	135
100℃에서 점도, cSt	14.9	21
점도 지수	161	182
유동점, ℃	-24	-24
최대 내하중력, lb (ASTM D-3233)	1250	1500
마모 자국 (ASTMD-4172), mm	0.43	0.51
마찰 계수 (ASTM D-4172)	0.09	0.077

상기 데이터는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이 매우 우수한 윤활 특성을 가져서, 이것이 개인용 윤활제에 사용하기에 매우 적절함을 보여준다. 이는 낮은 유동점 및 높은 점도 지수, 및 매우 우수한 내하중력 및 내마모 특성을 갖는다.

실시예 3

본 실시예는 수용성 코폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 제조 방법을 예시한다.

1,3-프로판디올 (9.35 kg), 에틸렌 글리콜 (2.54 kg) 및 108 g의 황산을 22 L 유리 플라스크 내에 채운 후 질소 하에 20 시간 동안 166 +/- 1℃에서 가열하여 폴리(트리메틸렌-에틸렌 에테르) 글리콜을 제조하였다. 반응 동안, 부산물인 물을 질소 살포에 의해 제거하였다. 20 시간의 가열 기간 이후, 탈이온수를 첨가하고 생성되는 수성 혼합물을 질소 하에 95℃에서 4 시간 동안 유지하였다. 762 g의 25 중량%의 염화나트륨 수용액을 첨가하고, 이어서 10 분 동안 혼합하였다. 상기 시간의 말기에 교반을 중지하고 상 분리를 위해 혼합물이 정치되게 하였다. 정치 이후, 유기상 (상부 층)을 염기로 적정하여 잔류 산의 중화에 필요한 염기의 양을 측정 한 후, 수산화칼슘을 첨가하였다. 생성되는 혼합물을 70℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 중화 이후, 혼합물을 회전 증발기 내에서 90℃에서 3 시간 동안 10 mmHg에서 가열하여 잔류하는 물을 제거한 후, 이를 15 psig의 질소로 여과하여 고체를 제거하고 수 평균 분자량이 1000인 생성물 폴리(트리메틸렌-에틸렌 에테르) 글리콜을 수득하였다.

실시예 4

본 실시예는 수성 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 겔 형성 거동을 예시한다.

실시예 1에서 제조된 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 탈이온수에 첨가함으로써 수성 조성물을 실온에서 제조하였다. 중합체-물 혼합물을 실온에서 혼합한 후 휘젓지 않은 채 두었다. 표 2에 기재된 바와 같이, 혼합물 중 몇몇은 에멀전이었고; 나머지는 투명하며 용액인 것으로 보였다. 수 분의 정치 이후, 조성물 (표 2에서 보여지는 바와 같이 하나를 제외함)은 비유동성 백색 불투명한 겔로 변화하였다.

표 2

실시에	PO3G		혼합 이후의 상태	겔화되는 시간 (분)	40℃ 에서 원래 상태로 되돌아 오는 시간 (분)
	Mn	부피 %			
3a	510	10	에멀전	5	1
3b	820	10	에멀전	10	2
3c	510	25	에멀전	7	2
3d	820	25	에멀전	5	3
3e	510	50	혼화성	17	2
3f	820	50	혼화성	2	5
3g	510	75	혼화성	70	3
3h	820	75	혼화성	8	6
3i	510	90	혼화성	겔 안됨	--
3j	820	90	혼화성	88	3

[0197]

[0198]

저 분자량 (Mn = 510)의 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜은 10 부피%에서도 물에 가용성이 아니었으나, 계면활성제의 부재 하에 물에 쉽게 분산가능하였다. 그러나, 고 농도 (50 부피%)에서, 중합체는 물에 완전히 섞이고 용해되어 균질한 용액을 형성하였다. 따라서, 수용액 중 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜의 거동은 농도 및 분자량에 의존한다.

[0199]

실시에 3a-j의 비유동성 겔 조성물을 40℃까지 가열하였고, 5 분 이내에 유동성 유체 상태로 되돌아갔으며, 이는 겔 조성물의 온도에 대한 민감성을 나타낸다. 실온까지 냉각시, 용액은 다시 한번 비유동성 겔이 되었다.

[0200]

비교예 1

[0201]

본 실시예는 개인용 케어 조성물에 광범위하게 사용되는 2 가지 폴리에테르 글리콜 - 수성 폴리에틸렌 글리콜 및 수성 폴리(1,2-프로필렌 글리콜)의 일부에 대한 겔 거동의 부재를 설명한다.

[0202]

수 평균 분자량이 600인 폴리에틸렌 글리콜을 실온에서 탈이온수에 25 중량%의 양으로 첨가하였다. 완전히 섞인 맑은 용액이 수득되었고, 실온에서 겔 거동이 관측되지 않았다.

[0203]

수 평균 분자량이 425인 폴리(1,2-프로필렌 글리콜)을 물에 25 중량%의 양으로 첨가하였다. 혼탁한 에멀전이 생성되었고, 혼합물을 실온 초과까지 가열하는 경우 혼탁도는 증가하였다. 겔 거동이 관측되지 않았다.

[0204]

수 평균 분자량이 1000인 폴리(트리메틸렌-에틸렌 에테르) 글리콜을 물에 25 중량%의 양으로 첨가하였다. 완전히 섞인 맑은 용액이 수득되었고, 실온에서 겔 거동이 관측되지 않았다.

[0205]

실시예 5

[0206]

액체 겔의 형태인 개인용 생식기 윤활제를 하기 성분으로부터 제조하였다:

[0207]

수 평균 분자량이 510인 50 중량%의 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜 (실시에 1);

[0208]

1.75 중량%의 히드록시프로필 셀룰로오스;

[0209]

48 중량%의 1,3-프로필렌 글리콜;

[0210]

0.2 중량%의 락트산; 및

[0211]

200 ppm의 부틸화 히드록시톨루엔 산화방지제.

[0212]

상기 조성물은 바이오계 공급원 유래의 성분을 98 중량% 초과로 함유하였다. 조성물은 저 독성이고 무자극성이었다.

[0213]

실시예 6

[0214]

겔의 형태인 수성 개인용 생식기 윤활제를 하기 성분으로부터 제조하였다:

[0215]

수 평균 분자량이 820인 50 중량%의 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜 (실시에 1);

[0216]

50 중량%의 물; 및

[0217]

200 ppm의 부틸화 히드록시톨루엔 산화방지제.

[0218] 산화방지제를 함유하는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 물에 첨가하였고, 혼합 이후 생성되는 용액을 실온에서 정치되게 하였으며, 그 결과 이는 겔을 형성하였다. 생성되는 수성 겔에는 농후제 및 유화제가 부재하였고, 비점착성이고, 무향이며 도포하기 쉬웠다.

[0219] 실시예 7

[0220] 하기 성분을 혼합함으로써 방충제를 함유하는 수성 겔 조성물을 제조하였다:

[0221] 0.5 중량%의 디히드론펜타락톤 (DHN);

[0222] 분자량이 510인 50 중량%의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 (실시예 1); 및

[0223] 49.5%의 탈이온수.

[0224] 성분을 혼합한 후, 혼합물을 실온에서 정치되게 하였고, 그 결과 이는 겔화되었다.

[0225] 비교예 2 - 수중유 에멀전

[0226] 카보폴 (Carbopol) 980 및 테트라나트륨 EDTA를 물에 첨가하고 혼합물을 150 ~ 300 rpm에서 10 분 동안 교반하였다. 혼합물을 75℃까지 가열하였다. 상 B에 열거된 성분을 배합하고 75℃까지 가열하였다. 상 B를 서서히 상 A에 첨가하였다. 배합된 혼합물을 급속히 교반하고 70 ~ 75℃의 온도에서 30 분 동안 유지시켰다. 생성되는 에멀전을 40℃까지 냉각시킨 후 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH를 7.0 ~ 7.5까지 조절하였다. 혼합물을 연속적으로 교반하면서 보존제 시스템을 서서히 첨가하였다. 에멀전을 실온까지 냉각시켰다.

[0227]

성분	상	%
탈이온수	A	66.67
테트라나트륨 EDTA	A	0.10
카보폴 980 (2% 용액) (수상 농후제)	A	10.00
광유 65/75- (드라케올 (DRAKEOL) 7)	B	10.00
푸레신 (Puresyn) 2 (폴리데센)	B	5.00
리포플스 (Lipomulse) 165 (글리세릴 스테아레이트 & PEG 100-스테아레이트)	B	2.50
스테아르산 XXX	B	2.50
세테아릴 알콜	B	0.50
디메티콘 DC 200-100 (실리콘 유체)	B	1.00
NaOH (20% 용액) QS TO PH 7.0-7.5	C	0.73
게르마벤 (Germaben) II (보존제 시스템)	D	1.00
총		100.00

[0228] 실시예 8

[0229] 수 평균 분자량이 1030인 5 중량%의 폴리(트리메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜을 물 혼합물에 첨가하여 비교예 2에 기술된 바와 같이 안정한 수중유 에멀전을 제조하였다. 생성되는 에멀전의 점성 및 외관은 대조군과 유사하였다. 유리 내의 안정성 시험을 45℃ 및 3 회의 동결/해동 주기로 설정하였다. 45℃에서 1 개월 이후, 에멀전은 안정해 보였고, 에멀전 안정성은 3 회의 냉동/해동 주기 이후 허용가능하였다.

[0230]

성분	상	%
탈이온수	A	61.67
테트라나트륨 EDTA	A	0.10
폴리(트리메틸렌-코-에틸렌 에테르) 코폴리올	A	5.00
카보폴 980 (2% 용액) (수상 농후제)	A	10.00
광유 65/75- (드라케올 7)	B	10.00
푸레신 2 (폴리데센)	B	5.00
리포플스 165 (글리세릴 스테아레이트 & PEG 100-스테아레이트)	B	2.50
스테아르산 XXX	B	2.50
세테아릴 알콜	B	0.50

디메티콘 DC 200-100 (실리콘 유체)	B	1.00
NaOH (20% 용액) QS TO PH 7.0-7.5	C	0.73
게르마벤 II (보존제 시스템)	D	1.00
총		100.00

[0231] 실시예 9

[0232] 하기 열거된 성분 및 수 평균 분자량이 약 2000인 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 단일중합체를 사용하여 유중수 에멀전을 제조하였다. 70℃까지 10 분 동안 가열하면서 배합된 성분을 혼합한 후 실온까지 냉각시켰다.

[0233]

성분	%
세틸 PEG/PPG-10/1 디메티콘 (ABIL EM90)	5.00
카프릴릭/카프릭 트리글리세라이드 (미리톨 (MYRITOL) 318)	6.00
시클로메티콘 (DC 345)	3.00
세틸 디메티콘 (아빌 왁스 (ABIL WAX) 9801)	1.00
수소 첨가된 폴리테센 (푸레신 100)	2.00
수소 첨가된 피마자유 (캐스터왁스 (CASTORWAX) MP70)	2.00
에틸헥실 팔미테이트 (옥틸 팔미테이트)	17.00
폴리(트리메틸렌 에테르) 글리콜 2000MW	5.00
탈이온수	62.75
잔탄 겔	0.25
NaOH (20% 용액) QS TO PH 7.0-7.5	0.80
DMDM 히단토인 (글리던트 (GLYDANT))	0.20
총	100.00