

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0106745 (43) 공개일자 2014년09월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08G 77/38</i> (2006.01) <i>C08G 77/42</i> (2006.01) <i>C08L 83/06</i> (2006.01) <i>C08L 83/10</i> (2006.01) <i>A61K 8/894</i> (2006.01) <i>A61Q 19/00</i> (2006.01) <i>B01F 17/52</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7020980 (22) 출원일자(국제) 2012년12월25일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년07월25일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/084269 (87) 국제공개번호 WO 2013/100169 국제공개일자 2013년07월04일 (30) 우선권주장 JP-P-2011-286975 2011년12월27일 일본(JP)		(71) 출원인 다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 일본국 도쿄도 100-0004 치요다쿠 오테마치 1-5-1 (72) 발명자 다무라 세이키 일본 치바켄 2990108 이치하라시 치구사가카이간 2-2 다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내 사와야마 사유리 일본 치바켄 2990108 이치하라시 치구사가카이간 2-2 다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내 호리 세이지 일본 치바켄 2990108 이치하라시 치구사가카이간 2-2 다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내 (74) 대리인 장훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **동시-개질된 유기폴리실록산, 이를 이용한 유증수 에멀전용 유화제, 외용 제제, 및 화장 조성물**

(57) 요약

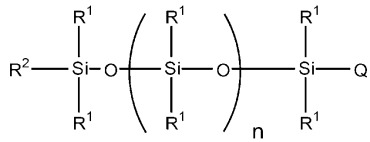
하기 화학식 1: [화학식 1] $R^2R^1_2SiO(R^1_2SiO)_nSiR^1_2Q$ 로 나타낸 동시-개질된 유기폴리실록산, 및 이를 포함하는 계면활성제/분산제, 유증수 에멀전용 유화제, 외용 제제 및 화장 조성물이 개시된다. 상기 식에서, R^1 기들은 탄소 원자수 1 내지 12의 1가 탄화수소 기이며, R^2 는 탄소 원자수 13 내지 30의 1가 탄화수소 기이고, Q는 글리세린 단위의 평균 반복수가 1.1 내지 2.9인 다이글리세린 유도체 기 또는 당 알코올 기-함유 유기 기이며, n은 0 내지 100의 범위의 수이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타낸 그리고 분자 중에 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 포함하지 않는, 동시-개질된(co-modified) 유기폴리실록산:

[화학식 1]



[여기서, R^1 기들은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 12의 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이며,

R^2 는 탄소 원자수 13 내지 30의 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이고,

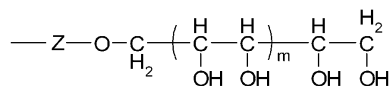
Q는 당 알코올 기-함유 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함) 또는 글리세린 유도체 기 (글리세린 단위의 평균 반복수가 1.1 내지 2.9임) (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이며,

n은 0 내지 100의 범위의 수임].

청구항 2

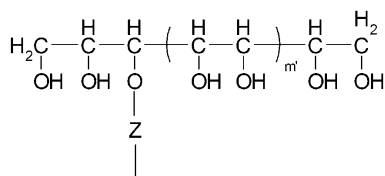
제1항에 있어서, 상기에 언급된 화학식 1에서, Q는 하기 화학식 3-1 및 3-2로 나타낸 당 알코올 기-함유 유기 기들 중에서 선택되는 글리세린 단위 또는 하기 화학식 4-1 내지 4-3으로 나타낸 글리세린 단위들 중 하나 이상의 유형의 1.5 내지 2.4개의 반복 단위를 포함하는, 그리고 2가 이상인 연결 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)를 통하여 규소 원자에 결합된 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)인, 동시-개질된 유기폴리실록산:

[화학식 3-1]



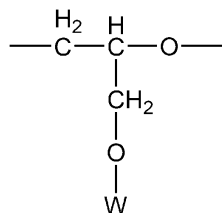
(여기서, Z는 2가 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이며, m은 1 또는 2임);

[화학식 3-2]



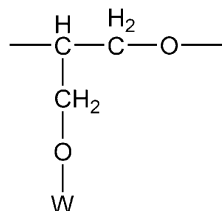
(여기서, Z는 상기에 기재된 것과 같은 것을 의미하며, m'은 0 또는 1임);

[화학식 4-1]



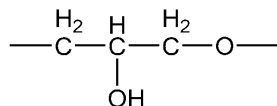
(여기서, W는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬 기임);

[화학식 4-2]



(여기서, W는 상기에 기재된 기와 같은 것을 의미함);

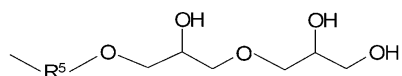
[화학식 4-3]



청구항 3

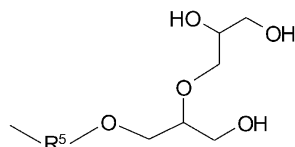
제1항 또는 제2항에 있어서, 전술한 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기는 하기 화학식 5-1 또는 하기 화학식 5-2로 나타낸 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기를 포함하는, 동시-개질된 유기폴리실록산:

[화학식 5-1]



[여기서, R⁵는 2가 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)임];

[화학식 5-2]



(여기서, R⁵는 상기에 기재된 것과 같은 것을 의미함).

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기에 언급된 화학식 1에서, R¹은 메틸 기 또는 페닐 기이며, R²는 탄소 원자수 14 내지 24의 할로젠 원자-치환 또는 비치환 알킬 기인, 동시-개질된 유기폴리실록산.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 상기 동시-개질된 유기폴리실록산을 포함하는, 계면활성제 또는 분산제.

청구항 6

제5항에 있어서, 연속 상으로서 오일 에이전트(agent)를 갖는 조성물의 제조에 사용되는, 계면활성제 또는 분산제.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 유중수 에멀전용 유화제인, 계면활성제.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 상기 동시-개질된 유기폴리실록산을 포함하는, 유중수 에멀전 조성물.

청구항 9

(S) 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 상기 동시-개질된 유기폴리실록산,

(T) 물, 및

(U) 실리콘유, 비극성 유기 화합물 및 저극성 내지 고극성의 유기 화합물을 포함하는 군 중에서 선택되는, 5 내지 100℃에서 액체인 적어도 하나의 유형의 오일 에이전트를 포함하는, 유중수 에멀전 조성물.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 화합물을 포함하지 않는, 유중수 에멀전 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 상기 동시-개질된 유기폴리실록산을 포함하는, 외용 제제 또는 화장 조성물.

청구항 12

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 상기 유중수 에멀전 조성물을 포함하는, 외용 제제 또는 화장 조성물.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 유중수 에멀전의 형태인, 외용 제제 또는 화장 조성물.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 화합물을 포함하지 않는, 외용 제제 또는 화장 조성물.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 분자 중에 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖지 않는 소위 "트라이블록형" 동시-개질된 유기폴리실록산, 및 이를 함유하는 계면활성제/분산제, 그리고 특히 유중수 에멀전용 유화제에 관한 것이며, 여기서 직쇄 폴리실록산 사슬의 하나의 분자쇄 말단은 다이글리세린 유도체 기 또는 당 알코올기-함유 유기 기인 친수성 기로 개질되고, 다른 하나의 분자쇄 말단은 탄소 원자수 13 내지 30의 1가 탄화수소기로 개질된다. 게다가, 본 발명은 전술한 동시-개질된 유기폴리실록산, 이를 함유하는 유중수 에멀전, 및 이

들을 함유하는 외용 제제 또는 화장 조성물에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 다이글리세린 유도체 기에 의해 야기되는 개선된 느낌의 효과를 손상시키지 않고서 폴리옥시에틸렌 (PEG)-완전 무함유 제형으로서 설계될 수 있는 동시-개질된 유기폴리실록산 또는 오일 상 중 특히 탁월한 유화 및 분산 특성으로 인한 당 알코올 기-함유 유기 기로 개질된 비-폴리에테르-개질된 실리콘, 및 이를 함유하는 계면활성제/분산제, 유중수 에멀전용 유화제, 외용 제제 또는 화장 조성물에 관한 것이다. 2011년 12월 27일자로 출원된 일본 특허 출원 제2011-286975호의 우선권이 주장되며, 상기 일본 특허 출원의 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

배경 기술

- [0002] 친수성 기를 갖는 실리콘은 소수성, 연성, 윤활성 및 화학 안정성과 같은 특성을 나타내는 실리콘 모이어티 (moiety), 및 친수성, 수분 보유 특성 및 접착제 특성과 같은 특성을 나타내는 친수성 기 모이어티 둘 모두를 보유함으로 인하여 탁월한 표면 활성을 나타낸다. 따라서, 친수성 기를 갖는 실리콘은 식품, 수지, 코팅, 화장 조성물 등에서 널리 사용되며, 다양한 친수성 실리콘 화합물이 과거에 공지되었다. 특히, 실리콘유, 예를 들어 저분자량 환형 실록산은 흔히 화장 조성물의 사용 동안 감각을 개선시키기 위하여 블렌딩되며, 폴리에테르-개질된 실리콘 (폴리에테르 개질된 폴리실록산)은 실리콘유와 우수한 상용성을 나타냄으로 인하여 계면활성제와 같은 화장 조성물 원료로서 널리 이용된다.
- [0003] 화장품 분야에서, 유중수 에멀전용 유화제는 폴리에테르-개질된 실리콘의 가치가 최대화된 용도이다. 유중수 에멀전 시스템은 수중유 에멀전보다 더 우수한 내수분성을 나타내며, 화장품 유지성과 같은 효과를 유지할 수 있는 특성을 갖는다. 그러나, 역사적으로 유중수 에멀전의 안정화는 수중유 에멀전의 안정화보다 더 어려웠으며, 약 30년 전까지는 유중수 에멀전의 유일한 안정화 방법은 오일 상 (외부 상)을 왁스 (밀랍-보락스(Borax)-기재의 유화제)로 고정화시킴에 의한 것이었는데, 이는 화장품으로서의 사용 동안 사용성 및 감각이 불쾌하게 하였다. 게다가, 이러한 기술은 오일 상/수성 상 비의 변경에 의한 감촉의 조정에 있어서의 어려움 및 넓은 온도 변화를 갖는 영역에서의 안정성의 유지에 있어서의 어려움과 같은 문제를 수반하였다.
- [0004] 이것 후에, 아미노산 겔 유화법 (비특허문헌 1) 및 이 방법을 이용한 높은 내부 상 W/O 에멀전이 1977년에 개발되었으며, 오일 상의 양을 감소시킬 수 있음에 의해 사용 동안 유분감을 개선함으로써, 그리고 아미노산 및 계면활성제를 규칙적인 방식으로 배열함으로써 수득되는 라멜라 구조(lamellar structure)에 의해 오일 상을 겔화하고 이럼으로써 에멀전의 안정성을 개선시킴으로써 돌파구를 찾았다. 더욱이, 4차 암모늄 염-기재의 유기 양이온 등에 의해 소수화되는/오일-팽윤되는 점토 광물을 이용함으로써 수득되는 유성 겔에 수성 상을 첨가함으로써 안정한 W/O 에멀전을 수득하는 방법 (비특허문헌 2)이 개발되었으며, 이는 유중수 에멀전형 화장 조성물의 질감 및 감촉에 따라 제형의 범주를 넓히는 데 기여하였다. 그러나, 이들 종래의 W/O 에멀전 안정화 기술은 오일 상 (외부 상)을 겔화하거나 또는 고정화함으로써 시스템의 안정성을 유지하기 위하여 개발되었으며, 이는 낮은 에멀전 점도를 유지하면서 에멀전을 안정화하는 것이 어려움을 의미하는 것이었다.
- [0005] 낮은 점도 및 우수한 유동성을 가지면서 탁월한 안정성을 갖는 W/O 에멀전을 제조하는 기술을 이용하면, 부드러운 감촉, 가벼운 매끄러움 및 우수한 퍼짐성을 갖는 실제적인 W/O 에멀전형 화장 조성물을 수득하는 것이 가능할 것이다. 즉, 이 기술을 안정한 크림을 수득하는 종래의 제형화 기술과 병용함에 의해, 소비자의 소망 및 화장 조성물의 의도된 용도에 따라 화장 조성물의 질감 또는 감촉을 자유롭게 조정하는 것이 가능하며, 이러한 조성물은 높은 가치가 있다고 생각되었다. 따라서, 실리콘유를 오일 상에 첨가함으로써 수득된 제형에 있어서 전술한 기술을 사용함으로써 감촉을 개선시키려는 시도가 이루어졌다. 그러나, 전술한 기술을 사용함으로써 실리콘유를 안정하게 겔화시키는 것은 가능하지 않으며, 탁월한 안정성 및 감촉을 갖는 W/O 에멀전형 화장 조성물을 수득하는 것이 가능하지 않았다.
- [0006] 이러한 상황 하에서, 오일의 경화가 아니라 순전히 유화 성능에 관심이 집중되었으며, 유중수 에멀전용 유화제에 있어서의 폴리에테르-개질된 실리콘의 사용에 대한 연구가 주로 미국 및 유럽에서 수행되었다 (특허문헌 1 내지 5). 대략 1985년까지, 폴리에테르-개질된 다이메틸폴리실록산은 주로 실리콘유를 함유하는 오일 상에 유용한 유화제로서의 기능을 하였으며, 장쇄 알킬/폴리에테르-동시-개질된 다이메틸폴리실록산은 유기 오일 또는 실리콘유와 유기 오일의 혼합 오일을 주로 함유하는 오일 상에 유용한 유화제로서의 기능을 하였으며, 이들은 이전의 조성물보다 더 탁월한 안정성 및 더 낮은 점도 둘 모두를 갖는 W/O 에멀전형 화장 조성물을 수득하는, 이전에는 성취될 수 없었던 특성을 갖는 것으로 확인되었다.
- [0007] 그 후, 낮은 점도 및 탁월한 안정성을 갖는 유중수 에멀전을 생성하는 유기 유화제, 예를 들어 폴리글리세릴 폴리하이드록시스테아레이트 및 아이소스테아릴 글리세릴이 개발되었지만, 이들 물질은 구조 중에 실리콘 모이어티를 갖지 않으며, 따라서 오일 상 중 실리콘유의 비율이 높은 제형에서 안정한 에멀전을 수득할 수 없다는 문

제를 갖는다. 게다가, 이들 물질은 감촉의 면에서 폴리에테르-개질된 실리콘보다 더 열등하다. 따라서, 유기 W/O 에멀전용의 이들 유화제는 흔히, 예를 들어 오일 상 중 실리콘유의 비율이 높은 제형에서 폴리에테르-개질된 실리콘과 병용된다.

[0008] 이는 화장품에서 사용되는 유중수 에멀전용 유화제 분야에서 폴리에테르-개질된 실리콘이 현재 중요한 위치를 점유하고 있는 하나의 이유이다.

[0009] 한편, 글리세린-개질된 실리콘은 폴리에테르-개질된 실리콘과는 다른 비이온성 친수성 실리콘으로 오랫동안 공지되었으며 (특허문헌 6 내지 19), 화장 조성물에서의 이들의 사용에 대한 연구가 증가하였다. 그러나, 글리세린-개질된 실리콘의 안정한 생성은 기술적으로 극도로 어려우며, 글리세린-개질된 실리콘의 원료인 불포화 기-함유 글리세린 유도체는 고가로서 공업적 규모로 조달하는 것이 어렵다. 그 결과, 구매가능한 글리세린-개질된 실리콘 제품의 수는 폴리에테르-개질된 실리콘의 것보다 훨씬 더 적으며, 이들도 고가이기 때문에 글리세린-개질된 실리콘의 실제 사용은 제한되었다.

[0010] 최근에, 글리세린-개질된 실리콘이 산화 안정성의 관점에서 폴리에테르-개질된 실리콘보다 더 우수하다고 생각되었으며, 따라서, 글리세린-개질된 실리콘은 안전성이 더 큰 계면활성제로서 주목을 받았다. 예를 들어, 독일에서, 소비자 정보 잡지 회사에 의해 행해진 시험으로 인한 폴리옥시에틸렌 (PEG)을 포함하는 제품의 안전성의 부정적 인식으로 인하여 폴리에테르 기를 갖는 원료를 비-폴리에테르 원료로 대체하는 것에 대한 요구가 증가하였다. 게다가, 대한민국에서, 폴리옥시에틸렌 (PEG)의 산화 분해의 결과로서 포르말린이 생성될 수 있기 때문에 PEG를 함유하는 제품이 피부를 자극할 수 있다는 우려로 인하여 비-폴리에테르 실리콘 계면활성제에 대한 관심의 증가가 나타났다.

[0011] 상기를 고려하면, 최종 소비자 제품, 예를 들어 화장품 등의 전 제형을 PEG-무함유 제형으로 바꾸는 것에 대한 세계적인 추세에 있다. 이러한 추세와 일치하여, 실리콘-기재의 계면활성제 분야에서 예전의 폴리에테르-개질된 실리콘 기술로부터 비-폴리에테르 친수성 실리콘으로의 진행에 대한 요구가 또한 있다. 그러나, 종래의 글리세린-개질된 실리콘은, 고가인 것 이외에, 이들이 특허문헌 검색에서 나타나지 않는다는 점에서 상당한 문제가 있다. 이는, 심지어 글리세린-개질된 실리콘이 유중수 에멀전용 유화제로서 사용되는 경우에도 성능이 낮기 때문에 이것이 실제 제형에서 사용될 수 없기 때문이다. 그 결과, 더욱 신뢰가능한 폴리에테르-개질된 실리콘 유화제를 글리세린-개질된 실리콘과 병용할 수 밖에 없으며, 이는 모든 화장 조성물을 PEG-무함유 제형으로 바꾸는 목표의 성취가 불가능해지게 한다.

[0012] 더 구체적으로, 특허문헌 11에 개시된 운데실 글리세릴 에테르-개질된 유기폴리실록산은, 오일 상이 실리콘유일 경우 안정한 W/O 에멀전을 형성할 수 있지만, 오일 상이 유기 오일과 실리콘유의 혼합 시스템이거나 또는 오일 상이 주로 유기 오일을 함유하는 제형에서는 안정한 에멀전을 형성할 수 없다. 따라서, 운데실 글리세릴 에테르-개질된 유기폴리실록산은 이러한 유형의 제형에서 유화제로서 단독으로 사용될 수 없으며, 제형은 유기 유화제 또는 장쇄 알킬/폴리에테르-동시-개질된 다이메틸폴리실록산에 의해 보조되는 것이 필수적이다.

[0013] 게다가, 특허문헌 14에 개시된 다가 알코올-개질된 실리콘은 구조 중에 친유성 기로서 선형 실록산 분지체를 갖는 것을 특징으로 하며, 트라이글리세롤 기를 친수성 기로서, 그리고 중쇄 알킬 기를 선택적 2차 친유성 기로서 갖는 유형은 구매가능하다. 구조 중에 2개의 친유성 기를 가짐으로써 이 물질은 특허문헌 11에 개시된 물질보다 더 넓은 범위의 오일 에이전트(agent)에서 사용될 수 있다. 구체적으로, 실리콘유, 알킬 사슬 길이가 길지 않은 에스테르유, 트라이글리세라이드, 또는 실리콘유와 다양한 유기 오일을 포함하는 혼합 오일을 이용하여 안정한 W/O 에멀전을 형성하는 것이 가능하다. 그러나, 오일 상이 비극성 유기 오일, 예를 들어 광유 및 아이소도데칸을 포함하는 경우 또는 이들 비극성 오일들의 비율이 높은 혼합 오일 시스템의 경우, 유화 성능이 불량함으로 인하여 에멀전 입자 직경을 감소시키는 것이 가능하지 않고, 입자가 시간이 지남에 따라 또는 열이 가해질 때 응집되고, 에멀전이 분리된다. 그 결과, 이러한 다가 알코올-개질된 실리콘은 이러한 유형의 제형에서 유화제로서 단독으로는 사용될 수 없으며, 제형은 오일-겔화제, 예를 들어 유기 유화제, 장쇄 알킬/폴리에테르-동시-개질된 다이메틸폴리실록산, 및 4차 암모늄 염-기재의 유기 양이온에 의해 소수화되는/오일-팽윤되는 점도 광물 등에 의해 보조되는 것이 필수적이다.

[0014] 특허문헌 15에 개시된 분지형 폴리글리세롤-개질된 실리콘은 산성 또는 염기성 촉매의 존재 하에 하이드록시기, 카르복시기, 아미노기, 이미노기, 메르캅토기 및 에폭시기 등을 포함하는 군 중에서 선택되는 하나 이상의 작용기를 갖는 실리콘을 이용하여 2,3-에폭시-1-프로판올을 부가/그래프트 중합시킴으로써 제조된다. 그러나, 이 방법을 이용하면, 실록산 골격이 그래프트 중합 동안 분리되며, 이는 상이한 특성들을 갖는 2가지 이상의 성분이 공중합체로서 생성되기 쉽게 한다. 이는 가변적인 제품 품질, 정련 공정 등에 관련된 다수의 문제에

이르게 된다. 따라서, 이는 오일-물 혼합물의 안정성 및 에멀전 점도를 유지하는 데 극도로 중요한 물질, 즉 유화제의 기능에 적합하지 않은 물질이다. 게다가, 분지형 폴리글리세롤 기는 친수성 기당 극도로 많은 수의 하이드록실 기를 함유하기 때문에, 상기 친수성 기로 실리콘을 개질시킬 때, 친수성/친유성 균형(hydrophilic/lipophilic balance; HLB)은 반응 조건 또는 원료의 고려 사항에 의해 야기되는 개질 정도에서의 적은 변화로 인하여 쉽게 부수어지며, 이는 W/O 에멀전의 안정성, 점도 등이 분지형 폴리글리세롤-개질된 실리콘의 로트에 따라 크게 변화함을 의미한다. 따라서, 분지형 폴리글리세롤 기는 과도하게 강한 자가 응집력을 나타내며, 따라서 분지형 폴리글리세롤-개질된 실리콘의 점도를 유의하게 증가시키는 경향이 있는데, 이는 오일 상과 개질된 실리콘 사이의 상용성이 감소되고, 기계적 유화 동안 에너지 전달 효율이 감소되고, 미세 입자 직경을 갖는 안정한 W/O 에멀전을 수득하는 것이 극도로 어려움을 의미한다.

[0015] 화장품 분야와 관련하여 설명될 때, 특허문헌 18 및 19에 개시된, 양 말단이 실리콘-개질된 글리세린은, 오일 상이 실리콘유인 경우 오일 중에 분말을 분산시키기 위한 에이전트로서 탁월한 성능을 성취하는 물질이며, 이는, 유중수 에멀전용 유화제로서의 기능이 내재적으로 낮은 그리고 매우 다양한 오일 에이전트와 함께 사용가능하다는 면에서 낮은 물질이다.

[0016] 글리세린-개질된 실리콘에 관한 특허문헌 6 내지 19 중에서, 상기에 언급된 4가지 기술이 현재 구매가능한 제품에서 사용된다. 따라서, 당해 출원인은 이들 이외의 물질이 상용화시키기에는 불충분한 가치 또는 효과를 나타내는 것으로 판단하였다고 생각된다.

[0017] 이를 염두에 두고, 본 발명의 발명자는 하기 사항들을 실현하였다. 화장 조성물에 있어서 모노글리세린-개질된 실리콘, 트라이글리세린-개질된 실리콘 및 많은 글리세린 단위를 갖는 폴리글리세린-개질된 실리콘의 응용은 많은 특허문헌에 보고되었으며, 유중수 에멀전용 유화제로서의 이들 실리콘의 성능 한계는 시장 조사에서 명확하다. 그러나, 다이글리세린-개질된 실리콘 (특허문헌 13)에 초점을 맞춘 연구가 매우 적었으며, 화장 조성물에 있어서 이것 이외의 글리세린-개질된 실리콘의 용도에 관한 많은 과거의 특허문헌 중에서, 단지 12개의 문헌이 실시예에서 다이글리세린-개질된 실리콘을 개시하고 있다 (특허문헌 14 및 특허문헌 20 내지 30). 더욱이, 단지 특허문헌 13 및 26에서 유중수 에멀전용 유화제로서 다이글리세린-개질된 실리콘을 연구하고 있다.

[0018] 더 구체적으로, 특허문헌 14에서, 실시예들에서의 실록산 화합물 1은 다이글리세린-개질된 실리콘에 상용하지만, 단지 실시예 1에서의 세제 조성물, 실시예 8에서의 메이크업 리무버(make-up remover), 및 실시예 11에서의 메이크업 리무버가 화장 조성물에서의 이러한 실록산 화합물 1의 블렌딩에 관련되며, 이들 3가지 전부는 오일 성분을 함유하지 않는 수성 시스템이다. 따라서, 이들 문헌에는 유중수 에멀전용 유화제로서의 다이글리세린-개질된 실리콘의 사용이 연구되어 있지 않다.

[0019] 특허문헌 20 내지 24, 28 및 29는 유중수 에멀전과는 완전히 상이한 제형이며, 따라서 이러한 유형의 용도에 있어서 다이글리세린-개질된 실리콘의 사용에 대한 연구를 언급하고 있지 않다. 특허문헌 25는 친수성 기를 포함하는 분지형 중합체를 갖는 개질된 실리콘 화합물의 정련 방법에 관한 것이며, 단지 실시예 5에서 방취 다이글리세린-개질된 실리콘의 생성 방법 및 실시예 14에서 이러한 방취 다이글리세린-개질된 실리콘을 사용한 비수성 오일-기재 파운데이션의 제조 방법을 개시한다. 따라서, 이들 문헌에는 유중수 에멀전용 유화제로서의 다이글리세린-개질된 실리콘의 사용이 연구되어 있지 않다. 게다가, 특허문헌 30은 실리콘유-함유 오일 에이전트를 함유하며, 탁월한 에멀전 안정성을 갖는 화장 조성물의 제공 기술을 개시하지만, 단지 합성에 5에서 다이글리세린-개질된 실리콘을 개시하며, 이러한 다이글리세린-개질된 실리콘이 화장 조성물 중에 실제 블렌딩된 실시예는 개시하지 않는다.

[0020] 특허문헌 26은 특허문헌 14에 개시된 다가 알코올-개질된 실리콘 및 점토 광물을 함유하는 것을 특징으로 하는 화장 조성물에 관한 것이며, 제조예 6에는 특정 구조를 갖는 다이글리세린-개질된 실리콘이 개시되어 있다. 게다가, 실시예 14에는 이러한 다이글리세린-개질된 실리콘 및 다이메틸다이스테아릴 암모늄 헥토라이트를 함유하는 유중수 크림이 개시되어 있다. 그러나, 상기 에멀전의 점도는 제조예 6의 다이글리세린-개질된 실리콘이 유화제로서 사용될 때 너무 낮기 때문에, 오일 상이 점토 광물에 의해 증점되지 않는다면 안정성이 유지될 수 없다. 게다가, 이러한 다이글리세린-개질된 실리콘은 다양한 유기 오일과의 상용성이 불량하며, 심지어 점토 광물이 오일 상 중 유기 오일의 비율이 높은 제형에서 추가로 사용되는 경우에도, 에멀전의 안정성이 유지될 수 없다.

[0021] 특허문헌 27은 분말 및/또는 착색제를 포함하는, 그리고 특허문헌 14에 개시된 다가 알코올-개질된 실리콘, 선형 실록산 분지체를 갖는 폴리글리세린-개질된 실리콘의 분말 조성물 및 유중분말 분산물에 관한, 그리고 또한 이들을 함유하는 화장 조성물에 관한 발명이며, 제조예 1에는 특정 구조를 갖는 다이글리세린-개질된 실리콘이

개시되어 있다. 실시예 1에는 유중분말 분산물이 개시되어 있으며, 실시예 5에는 분말 조성물이 개시되어 있으며, 실시예 9 및 13에는 썬스크린제가 개시되어 있으며, 실시예 17에는 수중유 크림이 개시되어 있으며, 실시예 21에는 유중수 크림이 개시되어 있으며, 실시예 23에는 파운데이션이 개시되어 있으며, 실시예 29에는 아이라이너(eye liner)가 개시되어 있으며, 실시예 37 및 38에는 썬스크리닝 밀키 로션(sun-screening milky lotion)이 개시되어 있으며, 실시예 40에는 O/W형 썬스크리닝 밀키 로션이 개시되어 있으며, 이들은 이러한 다이글리세린-개질된 실리콘을 함유한다. 그러나, 이들 유중수 에멀전-기재의 제형 (실시예 9, 13, 21, 23, 29, 37 및 38) 전부에서, 다이글리세린-개질된 실리콘이 분말 분산제 또는 분말의 표면 처리제로서 사용되며, 폴리에테르-개질된 실리콘 및/또는 가교결합된 폴리에테르-개질된 실리콘이 이들 실시예 전부에서 유중수 에멀전용 유화제로서 사용된다. 따라서, 이들 문헌에는 유중수 에멀전용 유화제로서의 다이글리세린-개질된 실리콘의 사용이 연구되어 있지 않다. 더욱이, 이러한 다이글리세린-개질된 실리콘은 다양한 유기 오일과의 상용성이 불량하며, 오일 상 중 유기 오일의 비율이 높은 제형에 있어서 안정한 유중분말 분산물을 수득하는 것이 가능하지 않다.

[0022] 특허문헌 13에는 특정 구조를 갖는 글리세릴 에테르-개질된 유기(폴리)실록산, 이의 제조 방법, 및 이를 함유하는 화장 조성물이 개시되어 있으며, 실시예 2, 4, 6 및 8에는 다이글리세린-개질된 실리콘에 상용하는 화합물 및 이의 제조 방법이 개시되어 있다. 게다가, 실시예 2의 화합물, 실리콘유 및 물을 포함하는 단순 제형의 유화 시험 (유중수 에멀전) 결과가 실험예 1에 보고되어 있으며, 특정 조성을 갖는 헤어 린스(hair rinse) (수성 시스템) 중에 실시예 2의 화합물을 블렌딩함으로써 수득된 결과는 화장 조성물 제형에 1에 보고되어 있다. 그러나, 실시예 2, 4, 6 및 8에 개시된 다이글리세린-개질된 실리콘은 다양한 유기 오일과 불량한 상용성을 나타내며, 오일 상 중 유기 오일의 비율이 높은 제형에서 안정한 W/O 에멀전을 수득하는 것이 가능하지 않은데, 이는 시간이 지남에 따라 또는 열이 가해질 때 분리가 일어남을 의미한다. 따라서, 다이글리세린-개질된 실리콘은 이러한 유형의 제형에서 유화제로서 단독으로는 사용될 수 없으며, 제형은 유기 유화제 또는 장쇄 알킬/폴리에테르-동시-개질된 다이메틸폴리실록산에 의해 보조되는 것이 필수적이다.

[0023] 특허문헌 31에서, 본 출원의 출원인은 분자 중에 카르보실록산 수지상 구조를 갖는 기 및 친수성 기, 예를 들어 글리세린 및 다가 알코올을 갖는 동시-개질된 유기폴리실록산 공중합체를, 화장 조성물 분야에서 유리하게 사용될 수 있는 계면활성제, 분말 처리제 또는 표면 처리제로 사용하는 것을 제안한다. 특히 실시예 13에서, 본 출원의 출원인은 분자 중에 실록산 수지상 구조를 갖는 기, 테트라글리세린 유도체 기 및 다이글리세린 유도체를 갖는 신규한 제13번 글리세린 유도체-개질된 실리콘을 제안하며, 또한, 이들을 함유하는 유중수 에멀전 조성물 (제형예 5) 및 W/O 에멀전형 피부 외용 제제 (제형예 33)를 제안한다. 여기서 제안된 글리세린 유도체-개질된 실리콘은 오일 상이 실리콘유와 유기 오일의 혼합 시스템이거나 또는 오일 상이 주로 유기 오일을 함유할 때 안정한 유중수 에멀전을 제조하는 데 사용될 수 있으며, 화장 조성물로서 탁월한 감촉을 갖지만, 유화 그 자체는 상대적으로 높은 분자량을 갖는 비극성 유기 오일, 예를 들어 광유가 오일 상의 일차 성분인 시스템에서 어려우며, 이 시스템의 에멀전 안정성, 그리고 특히 고온에서의 장시간 에멀전 안정성은 개선의 여지가 있다.

[0024] 한편, 당-개질된 실리콘은 글리세린 유도체 이외의 비-폴리에테르 친수성 실리콘으로 오랫동안 공지되었으며 (특허문헌 32 내지 41), 화장 조성물에서의 이들 당-개질된 실리콘의 사용에 대한 많은 연구가 이루어졌었다. 그러나, 특허문헌 32 내지 36에서 사용된 당-개질된 실리콘은 아미노-개질된 실리콘을 원료로서 사용함으로써 수득되며, 따라서 구조 중에 질소 원자를 함유한다. 따라서, 화장 조성물 중에 블렌딩될 때, 열 및 광으로 인하여 시간이 지남에 따라 불쾌한 냄새를 발생시키거나 또는 변색될 가능성 및 당-개질된 실리콘의 첨가량에 따라 피부를 자극할 가능성에 관한 우려가 있으며, 외용 제제 등을 포함하도록 이들 당-개질된 실리콘의 용도를 확장할 때 적당한 안전 점검을 수행할 필요가 있다. 더욱이, 아미노 기와 당 사이의 반응 속도를 특정한 정도로 제어하는 것과 같은 문제, 즉 유화 성능을 안정화시키는 데 있어서의 어려움이 발생한다.

[0025] 특허문헌 37 내지 40에서, 당 모이어티의 구조는 불안정한 아세탈 결합, 예를 들어 글리코시드 기 및 글리코실기를 함유한다. 따라서, 화장 조성물 등 중에 블렌딩될 때, 상기 조성물은 수분, 열 및 약산성 물질에 민감하며, 구조 변화가 쉽게 일어난다. 당-개질된 실리콘과 관련하여, 특허문헌 37 및 39에서 사용된 생성물은 화장품 원료로서 상용화되었지만, 이들은 구조 중에 폴리옥시에틸렌 (PEG) 모이어티를 함유한다. 따라서, 이들 물질은 비-폴리에테르 친수성 실리콘으로 칭해질 수 없기 때문에, 모든 화장 조성물을 PEG-무함유 제형으로 바꾸는 목표의 성취는 가능하지 않았다.

[0026] 최근에, 상기에 언급된 것과 같은 소위 당 구조에 있어서 내재적인 불안정성을 감소시키기 위하여 당 환원체인 당 알코올에 관심이 집중되었으며, 실리콘-개질된 물질로서 당 알코올을 사용하는 것이 새롭게 제안되었다 (특허문헌 41). 그러나, 이 물질은 오일 상이 실리콘유일 때에는 안정한 W/O 에멀전을 형성할 수 있지만, 오일 상이 유기 오일과 실리콘유의 혼합 시스템이거나 또는 오일 상이 주로 유기 오일을 함유하는 제형에서 안정한 에

멸전을 수득하는 것은 가능하지 않다. 따라서, 당 알코올은 이러한 유형의 제형에서 유화제로서 단독으로는 사용될 수 없으며, 제형은 유기 유화제 또는 장쇄 알킬/폴리에테르-동시-개질된 다이메틸폴리실록산에 의해 보조되는 것이 필수적이며, 유중수 에멀전용 유화제로서의 성능 면에서 개선의 여지가 여전히 있다.

[0027] 특허문헌 42에서, 본 출원의 출원인은 분자 중에 탄소 원자수 9 내지 30의 탄화수소 기 및 당 알코올 기-함유 유기 기를 갖는 신규한 동시-개질된 유기폴리실록산을 화장 조성물 분야에서 유리하게 사용될 수 있는 계면활성제, 분말 처리제 또는 표면 처리제로서 사용하는 것을 제안한다. 특히 실시예 1 및 실시예 2에서, 본 출원의 출원인은 측쇄에 있어서 탄소 원자수가 10인 알킬 기 및 자일리톨-개질된 기를 갖는 신규한 동시-개질된 실리콘을 제안하며, 또한 이들 동시-개질된 실리콘을 함유하며 실리콘유 및 유기 오일을 함유하며 화장 조성물로서 감촉이 탁월하며 40℃에서 1개월 동안 안정한 유중수 에멀전 조성물을 제조하는 능력을 제안한다 (특허문헌 42에서 실시예 3 내지 11 및 다른 실시예들). 게다가, 이들 동시-개질된 유기폴리실록산은, 테트라글리세린 글리세린 유도체 기를 갖는 폴리글리세린-개질된 실리콘 또는 탄소 원자수 9 내지 30의 탄화수소 기를 함유하지 않는 종래의 자일리톨-개질된 실리콘보다 더 우수한 에멀전 안정성 및 감촉을 나타낸다는 것이 비교 시험 결과로부터 밝혀져 있다.

[0028] 그러나, 특허문헌 42에서 본 출원의 출원인에 의해 제안된 동시-개질된 유기폴리실록산은 비-폴리에테르-기체의 개질된 실리콘으로서 실질적인 유화/분산 특성을 나타내며, 화장 조성물로서 탁월한 감촉 개선 효과를 나타내지만, 폴리에테르-개질된 실리콘의 유화/분산 특성과 비교할 때, 에멀전 안정성, 그리고 특히 고온에서의 장시간 안정성의 면에서 개선의 여지가 여전히 있다. 그 결과, 에멀전 제형에 따라, 때때로 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 유화제를 추가로 사용하고 이럼으로써 감촉의 면에서 결점이 야기되고 PEG-무함유 제형이 포기되며, 탁월한 감촉 개선 효과를 유지하면서 유화/분산 특성의 추가의 개선이 요구되었다.

[0029] 특허문헌 43에서, 본 출원의 출원인은 화장 조성물 중에 블렌딩되는 넓은 범위의 성분들과 병용될 수 있는 계면활성제로서, 분자 중에 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 종래의 폴리에테르-개질된 실리콘 또는 실리콘-기체의 교대 공중합체 (블록 공중합체)보다 더 우수한 감촉 개선 특성 및 화장품에서의 혼화 안정성을 나타내며 직쇄 폴리실록산의 말단에 카르보실록산 수지상 구조를 갖는 기 및 친수성 기 (친수성 세그먼트, 예를 들어 폴리글리세린 유도체 기 및 당 알코올 기-함유 유기 기)를 갖는 유기폴리실록산 공중합체를 제안한다. 특히 실시예 4는 카르보실록산 수지상 구조를 갖는 기 및 다이글리세린 유도체 기를 갖는 유기폴리실록산 공중합체 P4를 명백하게 개시한다. 그러나, 특허문헌 43에 개시된 유기폴리실록산 공중합체는 적용가능한 오일 에이전트의 범위를 비롯하여 유화 성능 면에서 탁월한 성능을 반드시 성취할 필요는 없지만, 탁월한 분말 분산 특성을 나타낸다. 게다가, 특허문헌 43에 개시된 유기폴리실록산 공중합체는 실리콘유-기체의 오일 에이전트에 있어서 우수한 분말 분산 특성을 나타내지만, 유기 오일-기체의 오일 상의 경우에, 오일 상 중 장시간 분산성은 오일 에이전트의 유형에 따라 불충분할 수 있으며, 추가의 개선의 여지가 있다.

[0030] 상기에 언급된 바와 같이, 유중수 에멀전용 유화제로서 비-폴리에테르-기체의 개질된 실리콘을 사용하는 것에 대한 연구 보고서가 존재하지만, 거의 어떠한 것도 실제 유용한 수준은 아니며, 제한된 구조를 갖는 비-폴리에테르-기체의 개질된 실리콘만이 지금까지 연구되었다. 게다가, 통상적인 폴리에테르-개질된 실리콘 (폴리에테르-기체의 친수성 실리콘 유화제)과 비교할 때, 넓은 범위의 오일 에이전트에서 충분한 유화 성능을 갖는 비-폴리에테르-기체의 개질된 실리콘이 유중수 에멀전용 유화제로서 공지되어 있지 않다. 그 결과, 폴리에테르-개질된 실리콘보다 더 우수한 감촉을 가지며, 폴리옥시에틸렌 (PEG) 구조를 갖지 않음으로 인하여 산화 분해로 고통받지 않는, 글리세린-개질된 실리콘 및 당-개질된 실리콘은 비이온성 계면활성제, 예를 들어 PEG 구조를 갖는 다른 친수성 실리콘 유화제 등을 추가로 사용하지 않고서는 충분한 안정성을 갖는 유중수 에멀전형 화장 조성물을 생성할 수 없었으며, 충분하게 감촉 개선 효과를 전체 제형으로서 나타내는 목적 및 화장 조성물의 전 제형을 PEG-무함유 제형 (즉, 폴리옥시에틸렌 (PEG) 구조를 갖는 화합물을 포함하지 않는 제형)으로 바꾸는 목적을 성취할 수 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0031] (특허문헌 0001) : 미국 특허 제4122029호
(특허문헌 0002) : 미국 특허 제4268499호
(특허문헌 0003) : 미국 특허 제4381241호

- (특허문헌 0004) : 미국 특허 제4853474호
- (특허문헌 0005) : 유럽 특허 제176884호
- (특허문헌 0006) : 일본 심사 특허 출원 공개 제S-62-34039호(일본 무심사 특허 출원 공개 제S-57-149290호)
- (특허문헌 0007) : 일본 특허 제2583412호(일본 무심사 특허 출원 공개 제S-62-195389호)
- (특허문헌 0008) : 미국 특허 제4689383호
- (특허문헌 0009) : 미국 특허 제4908228호
- (특허문헌 0010) : 일본 심사 특허 출원 공개 제H-06-089147호(일본 특허 제1956013호)
- (특허문헌 0011) : 일본 특허 제2613124호(일본 무심사 특허 출원 공개 제H-04-188795호)
- (특허문헌 0012) : 일본 특허 제2844453호(일본 무심사 특허 출원 공개 제H-02-228958호)
- (특허문헌 0013) : 일본 특허 제3389311호(일본 무심사 특허 출원 공개 제H-07-238170호)
- (특허문헌 0014) : 일본 특허 제3976226호(일본 무심사 특허 출원 공개 제2002-179798호)
- (특허문헌 0015) : 일본 특허 제4485134호(일본 무심사 특허 출원 공개 제2004-339244호)
- (특허문헌 0016) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제2005-042097A호
- (특허문헌 0017) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제2005-089494A호
- (특허문헌 0018) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제2005-344076A호
- (특허문헌 0019) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제2006-218472A호
- (특허문헌 0020) : 일본 특허 제3513682호(일본 무심사 특허 출원 공개 제H-09-71504호)
- (특허문헌 0021) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제H-10-316526호
- (특허문헌 0022) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제H-10-316527호
- (특허문헌 0023) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제H-10-316536호
- (특허문헌 0024) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제H-10-316540호
- (특허문헌 0025) : 일본 특허 제4187198호(국제특허 공개 W02002/055588호)
- (특허문헌 0026) : 일본 특허 제3678420호(국제특허 공개 W02003/041664호)
- (특허문헌 0027) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제2004-169015A호
- (특허문헌 0028) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제2004-231605A호
- (특허문헌 0029) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제2004-231607A호
- (특허문헌 0030) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제2004-231608A호
- (특허문헌 0031) : 국제특허 공개 W02011/049248호
- (특허문헌 0032) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제S-62-068820A호
- (특허문헌 0033) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제S-63-139106A호
- (특허문헌 0034) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제H-08-269204A호
- (특허문헌 0035) : 국제특허 공개 W02006/127883호
- (특허문헌 0036) : 국제특허 공개 W02008/046763호
- (특허문헌 0037) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제H-05-186596A호
- (특허문헌 0038) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제H-06-145023호
- (특허문헌 0039) : 유럽 특허 제612759호

(특허문헌 0040) : 유럽 특허 제1004614호

(특허문헌 0041) : 일본 무심사 특허 출원 공개 제2008-274241A호

(특허문헌 0042) : 국제특허 공개 W02011/136397호

(특허문헌 0043) : 국제특허 공개 W02011/049246호

비특허문헌

[0032] (비특허문헌 0001) : Y. Kumano, J. Soc. Cosmet. Chem. Jan., 28, 285 (1977)

(비특허문헌 0002) : Michihiro Yamaguchi, J. Soc. Cosmet. Chem. Jan., 26, 229 (1993)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0033] 본 발명의 첫 번째 목적은 상기에 언급된 문제를 해결하고, 특히 오일 상이 연속 상인 경우에 특히 탁월한 유화/분산 특성을 나타내는 동시-개질된 유기폴리실록산을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 첫 번째 목적은, 오일 상이 실리콘유, 에스테르유 또는 트라이글리세라이드인 경우뿐만 아니라 오일 상이 광유 또는 아이소도데칸인 경우에도, 수성 상 또는 분말을 미세하게 그리고 안정하게 분산시키거나 또는 유화시키고 이럼으로써 시간이 지남에 따라 또는 열이 가해질 때 탁월한 안정성을 갖는 조성물을 생성할 수 있는 동시-개질된 유기폴리실록산을 제공하는 것인데, 이는 종래의 글리세린-개질된 실리콘에서는 어려웠다.

[0034] 게다가, 본 발명의 두 번째 목적은, 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하며, 동시-개질된 유기폴리실록산이 단독으로 사용될 때 특히 탁월한 유화 성능을 나타냄으로 인하여 다양한 오일 에이전트를 함유하는 W/O 에멀전 중에 폴리옥시에틸렌 (PEG) 구조를 갖는 화합물을 함유하지 않는 제형으로서 설계될 수 있음으로 인하여 폴리옥시에틸렌 (PEG)의 산화 분해에 의해 야기되는 문제를 실질적으로 개선시킬 수 있으며, 동시-개질된 유기폴리실록산의 사용에 의해 성취되는 W/O 에멀전의 감촉 개선 효과를 최대화시킬 수 있는 유중수 에멀전용 유화제를 제공하는 것이다. 그 결과, 부드러운 그리고 자연스러운 감촉, 가벼운 매끄러움, 우수한 퍼짐성 및 우수한 수분 보유성을 갖는 W/O 에멀전형 외용 제제 또는 화장 조성물이 제조될 수 있다.

[0035] 더욱이, 본 발명의 세 번째 목적은, 동시-개질된 유기폴리실록산이 다양한 오일 에이전트와의 상용성이 탁월하고 오일 에이전트 중 유화/분산 특성을 가짐으로 인하여 매우 다양한 오일 에이전트가 연속 상인 안정한 조성물 (유중수 에멀전 조성물, 유중분말 분산물 등)을 생성할 수 있는 계면활성제 또는 분산제를 제공하는 것이다.

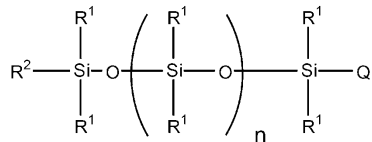
[0036] 더욱이, 본 발명의 네 번째 목적은, 이러한 유형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전 조성물을 제공하는 것이다.

[0037] 더욱이, 본 발명의 다섯 번째 목적은 이러한 유형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 외용 제제 또는 화장 조성물을 제공하는 것이다. 더 구체적으로, 본 발명의 다섯 번째 목적은 폴리옥시에틸렌 기 또는 폴리옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 화합물을 함유하지 않는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 것으로 인하여 탁월한 감촉을 가지며 최종 소비자 제품, 예를 들어化粧품의 구성을 PEG-완전 무함유 제형으로 개선시키는 세계적 추세와 일치하는 외용 제제 또는 화장 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0038] 정력적인 연구의 결과로서, 본 발명의 발명자는 상기에 언급된 제1 문제가 하기 화학식 1로 나타낸 그리고 분자중에 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 함유하지 않는 동시-개질된 유기폴리실록산에 의해 해결될 수 있음을 밝혀냈으며, 이럼으로써 본 발명을 완성하였다.

[0039] [화학식 1]



[0040]

[0041] 상기 식에서, R^1 기들은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 12의 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이며,

[0042] R^2 는 탄소 원자수 13 내지 30의 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이고,

[0043] Q는 당 알코올 기-함유 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함) 또는 글리세린 유도체 기 (글리세린 단위의 평균 반복수가 1.1 내지 2.9임) (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이다.

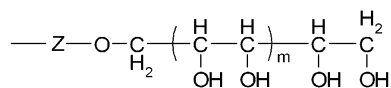
[0044] n은 0 내지 100의 범위의 수이다.

[0045] 게다가, 본 발명의 발명자는 상기 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 계면활성제 또는 분산제, 그리고 특히 유중수 에멀전 및 유중수 에멀전 조성물용 유화제에 의해 상기에 언급된 두 번째 내지 네 번째 문제를 해결하는 것이 가능함을 밝혀냈으며, 이럼으로써 본 발명을 완성하였다. 더욱이, 본 발명의 발명자는 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 화합물을 함유하지 않는 것이 바람직한 이들 동시-개질된 유기폴리실록산 등을 함유하는 외용 제제 또는 화장 조성물에 의해 상기에 언급된 다섯 번째 문제를 해결하는 것이 가능함을 밝혀냈으며, 이럼으로써 본 발명을 완성하였다.

[0046] 게다가, 본 발명의 발명자는, 상기에 언급된 화학식 1에서, Q가 하기 화학식 3-1 및 3-2로 나타낸 당 알코올 기-함유 유기 기들 중에서 선택되는 글리세린 단위 및 하기 화학식 4-1 내지 4-3으로 나타낸 글리세린 단위들 중 하나 이상의 유형의 1.5 내지 2.4개의 반복 단위를 함유하는, 그리고 2가 이상인 연결 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)를 통하여 규소 원자에 결합된 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)인 동시-개질된 유기폴리실록산에 의해 더욱 효율적으로 해결될 수 있음을 밝혀냈으며 이럼으로써 본 발명을 완성하였다.

[0047] 화학식 3-1 및 화학식 3-2:

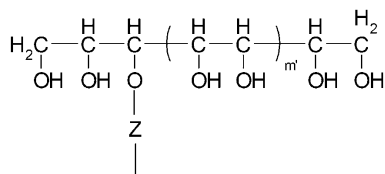
[0048] [화학식 3-1]



[0049]

[0050] (상기 식에서, Z는 2가 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이며, m은 1 또는 2임)

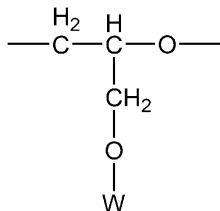
[0051] [화학식 3-2]



[0052]

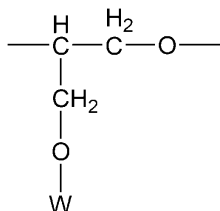
[0053] (상기 식에서, Z는 상기에 기재된 것과 같은 것을 의미하며, m'은 0 또는 1임)

[0054] [화학식 4-1]



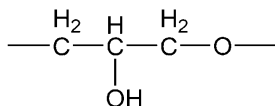
[0055]
[0056] (이 식에서, W는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬 기임)

[0057] [화학식 4-2]



[0058]
[0059] (이 식에서, W는 상기에 기재된 기와 같은 것을 의미함).

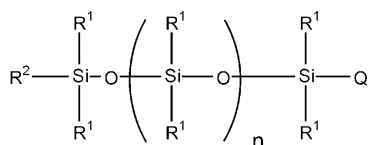
[0060] [화학식 4-3]



[0061]
[0062] 즉, 상기에 언급된 목적들은 하기에 의해 성취될 수 있다:

[0063] [1] 하기 화학식 1로 나타낸 그리고 분자 중에 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 함유하지 않는 동시-개질된 유기폴리실록산.

[0064] [화학식 1]



[0065]
[0066] 상기 식에서, R¹ 기들은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 12의 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이며,

[0067] R²는 탄소 원자수 13 내지 30의 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이고,

[0068] Q는 당 알코올 기-함유 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함) 또는 글리세린 유도체 기 (글리세린 단위의 평균 반복수가 1.1 내지 2.9임) (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이다.

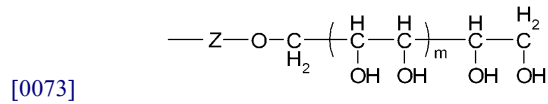
[0069] n은 0 내지 100의 범위의 수이다.

[0070] [2] 상기에 언급된 화학식 1에서, Q가 하기 화학식 3-1 및 3-2로 나타낸 당 알코올 기-함유 유기 기들 중에서 선택되는 글리세린 단위 또는 하기 화학식 4-1 내지 4-3으로 나타낸 글리세린 단위들 중 하나 이상의 유형의 1.5 내지 2.4개의 반복 단위를 함유하는, 그리고 2가 이상인 연결 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)를 통하여 규소 원자에 결합된 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)인, [1]에 기재된 동시-개질

된 유기폴리실록산.

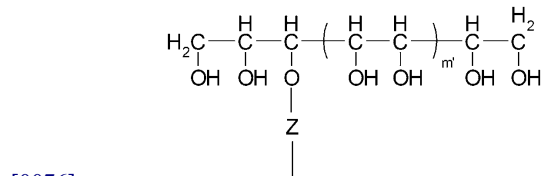
[0071] 화학식 3-1 및 화학식 3-2:

[0072] [화학식 3-1]



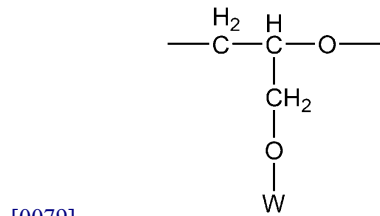
[0074] (상기 식에서, Z는 2가 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이며, m은 1 또는 2임)

[0075] [화학식 3-2]



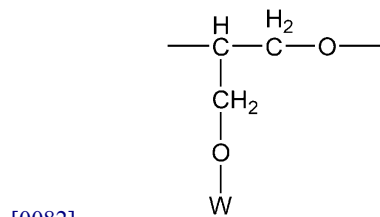
[0077] (상기 식에서, Z는 상기에 기재된 것과 같은 것을 의미하며, m'은 0 또는 1임)

[0078] [화학식 4-1]



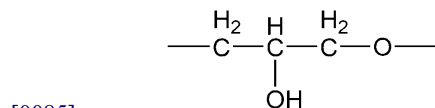
[0080] (이 식에서, W는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬 기임)

[0081] [화학식 4-2]



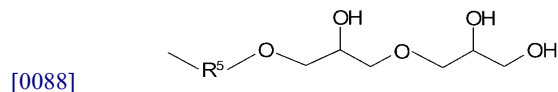
[0083] (이 식에서, W는 상기에 기재된 기와 같은 것을 의미함).

[0084] [화학식 4-3]



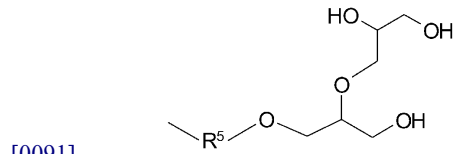
[0086] [3] 전술한 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기가 하기 화학식 5-1 또는 하기 화학식 5-2로 나타낸 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기를 함유하는, 전술한 [1] 또는 [2]에 기재된 동시-개질된 유기폴리실록산:

[0087] [화학식 5-1]



[0089] [상기 식에서, R^5 는 2가 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)임]:

[0090] [화학식 5-2]



[0092] (여기서, R^5 는 상기에 기재된 것과 같은 것을 의미함).

[0093] [4] 상기에 언급된 화학식 1에서, R^1 이 메틸 기 또는 페닐 기이며,

[0094] R^2 가 탄소 원자수 14 내지 24의 할로젠 원자-치환 또는 비치환 알킬 기인, 전술한 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 동시-개질된 유기폴리실록산.

[0095] [5] 전술한 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 계면활성제 또는 분산제.

[0096] [6] 연속 상으로서 오일 에이전트를 갖는 조성물의 제조에 사용되는, 전술한 [5]에 기재된 계면활성제 또는 분산제.

[0097] [7] 유중수 에멀전용 유화제인, 전술한 [5] 또는 [6]에 기재된 계면활성제.

[0098] [8] 전술한 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전 조성물.

[0099] [9] (S) 전술한 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 동시-개질된 유기폴리실록산,

[0100] (T) 물, 및

[0101] (U) 실리콘유, 비극성 유기 화합물 및 저극성 내지 고극성의 유기 화합물을 포함하는 군 중에서 선택되는, 5 내지 100℃에서 액체인 적어도 하나의 유형의 오일 에이전트를 포함하는, 유중수 에멀전 조성물.

[0102] [10] 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 화합물을 함유하지 않는, 전술한 [8] 또는 [9]에 기재된 유중수 에멀전 조성물.

[0103] [11] 전술한 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 외용 제제 또는 화장 조성물.

[0104] [12] 전술한 [8] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 유중수 에멀전 조성물을 함유하는 외용 제제 또는 화장 조성물.

[0105] [13] 유중수 에멀전의 형태인, 전술한 [11] 또는 [12]에 기재된 외용 제제 또는 화장 조성물.

[0106] [14] 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 화합물을 함유하지 않는, 전술한 [11] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 외용 제제 또는 화장 조성물.

발명의 효과

[0107] 본 발명에 따르면, 오일 상이 연속 상인 경우에 특히 탁월한 유화/분산 특성을 나타내는 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 제공하는 것이 가능하다. 특히, 본 발명의 동시-개질된 유기폴리실록산은 오일 상이 실리콘유, 에스테르유 또는 트라이글리세라이드인 경우뿐만 아니라 오일 상이 광유, 아이소도데칸 등인 경우에도 수성 상 또는 분말을 미세하게 그리고 안정하게 유화/분산시킬 수 있는데, 이는 종래의 글리세린-개질된 실리콘에서는 어려웠다. 따라서, 본 발명의 동시-개질된 유기폴리실록산은 시간이 지남에 따라 또는 열이 가해질 때 탁월한 안정성을 갖는 조성물을 생성할 수 있으며, 폴리에테르-개질된 실리콘과 같은 PEG-함유 화합물을 사용하지 않고서 매우 다양한 오일 에이전트 시스템 중에 수성 상 또는 분말을 안정하게 유화/분산시킬 수 있으며, 시간이 지남에 따라 또는 열이 가해질 때 탁월한 안정성을 갖는 조성물을 수득할 수 있으며, 따라서 최

중 소비자 제품, 예를 들어 외용 제제 및 화장품의 구성을 환경 적합성이 높은 PEG-완전 무함유 제형으로 개선시킬 수 있다.

[0108] 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 사용함으로써, 폴리옥시에틸렌 (PEG) 구조를 갖는 화합물을 함유하지 않는 제형을 설계하는 것이 가능하며, 따라서 폴리옥시에틸렌 (PEG)의 산화 분해에 의해 야기되는 문제를 실질적으로 개선시키고 다이글리세린 유도체-개질된 실리콘 또는 당 알코올-개질된 실리콘의 사용에 의해 성취되는 W/O 에멀전의 감촉 개선 효과를 최대화하는 것이 가능한데, 이는 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하고 부드러운 그리고 자연스러운 감촉, 가벼운 매끄러움, 우수한 퍼짐성 및 우수한 수분 보유성을 갖는 W/O 에멀전형 외용 제제 또는 화장 조성물을 생성할 수 있는 유중수 에멀전용 유화제를 제공하는 것이 가능함을 의미한다.

[0109] 더욱이, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 사용함으로써, 매우 다양한 오일 에이전트 시스템 중 연속 상으로서 오일 에이전트를 갖는 안정한 조성물 (유중수 에멀전 조성물, 유중폴리올형 에멀전 조성물, 유중 극성 용매형 에멀전 조성물 또는 유중분말 분산물)을 생성할 수 있는 계면활성제 또는 분산제를 제공하는 것이 가능하다.

[0110] 더욱이, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 사용함으로써, 동시-개질된 유기폴리실록산의 사용에 의해 성취되는 W/O 에멀전의 감촉 개선 효과를 최대화하고 시간이 지남에 따라 탁월한 안정성을 갖는 유중수 에멀전 조성물을 제공하는 것이 가능하다.

[0111] 더욱이, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 사용함으로써, 폴리옥시에틸렌 기 또는 폴리옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 화합물을 함유하지 않는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 것으로 인하여 탁월한 감촉을 가지며 최종 소비자 제품, 예를 들어 화장품의 구성을 PEG-완전 무함유 제형으로 개선시키는 세계적 추세와 일치하는 외용 제제 또는 화장 조성물을 제공하는 것이 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0112] 이제, 본 발명에 따른 동시-개질된 유기폴리실록산 및 계면활성제 또는 분산제로서의 이의 용도, 그리고 특히 유중수 에멀전용 유화제로서의 용도를 상세하게 설명할 것이다. 게다가, 본 발명의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 외용 제제 또는 화장 조성물, 그리고 특히 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 화합물을 함유하지 않는 외용 제제 또는 화장 조성물을 상세히 설명할 것이다. 본 발명에 따른 동시-개질된 유기폴리실록산은 특정 사슬 길이를 갖는 직쇄 폴리실록산 사슬의 하나의 분자쇄 말단이 특정한 친수성 기로 개질된, 그리고 다른 하나의 분자쇄 말단은 탄소 원자수 3 내지 30의 1가 탄화수소 기로 개질된 구조를 가지며, 이러한 구조를 갖는, 말단이 동시-개질된 유기폴리실록산은 이하에서 "트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산"으로 칭해진다.

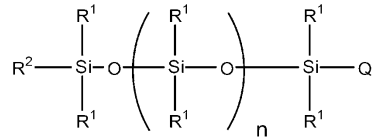
[0113] 게다가, 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)에 개시된 동시-개질된 유기폴리실록산, 상기에 언급된 특허문헌 42 (국제특허 공개 WO 2011/136397호)에 개시된 동시-개질된 유기폴리실록산 및 상기에 언급된 특허문헌 43 (국제특허 공개 WO 2011/049246호)에 개시된 유기폴리실록산 공중합체의 것과 동일한 의도된 용도에서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 계면활성제 (유화제) 또는 다양한 처리제 (분말 분산제 또는 표면 처리제)로서 사용될 수 있으며, 특히 유화제 또는 분말 처리제로서 또는 화장품 원료로서 사용될 수 있으며, 임의적 화장품 원료 성분과 배합될 수 있으며, 외용 제제에서 그리고 특히 화장품용 화합물의 제형, 유형 및 제형예에서 상기 특허문헌들에 개시된 동시-개질된 유기폴리실록산 또는 유기폴리실록산 공중합체와 동일한 방식으로 사용될 수 있으며 다양한 화장 조성물 중에 블렌딩될 수 있다. 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 탁월한 감촉을 가지며, 단독으로 사용될 때, 매우 다양한 오일 에이전트 중에 수성 상을 안정하게 유화/분산시키거나 또는 분말을 안정하게 분산시키는 특별히 탁월한 능력을 나타내며, 따라서 전술한 특허문헌에 개시된 동시-개질된 유기폴리실록산 및 유기폴리실록산 공중합체가 사용되는 경우와 비교하여 탁월한 장시간 안정성을 갖는 에멀전 조성물을 형성하고 탁월한 감촉을 제공한다. 그 결과, 본 발명은, 추가로 개선된, 시간이 지남에 따른 안정성 및 감촉을 갖는, 그리고 필요할 경우 상기에 언급된 특허문헌 31, 42 및 43에 개시된 동시-개질된 유기폴리실록산의 다양한 의도된 용도에서 PEG-무함유 제형으로 개선된 외용 제제 또는 화장 조성물을 제공할 수 있는 이점을 갖는다.

[0114] 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 계면활성제, 유화제 또는 (분말) 분산제로서 특

히 탁월하지만, 촉감 개선제, 보습제, 결합제, 표면 처리제 및 피부 밀착제로서 또한 효과적이다. 부가적으로, 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 필름제(film agent) 또는 점도 조정제로서의 기능을 하기 위하여 물과 배합될 수 있다.

[0115] 본 발명에 따른 동시-개질된 유기폴리실록산은 특정 사슬 길이를 갖는 직쇄 폴리실록산 사슬의 하나의 분자쇄 말단이 특정한 친수성 기로 개질된, 그리고 다른 하나의 분자쇄 말단은 탄소 원자수 13 내지 30의 1가 탄화수소 기로 개질된 구조를 가지며, 더 구체적으로는 하기 화학식 1로 나타낸 동시-개질된 유기폴리실록산이다.

[0116] [화학식 1]



[0117]

[0118] 상기 식에서, R^1 기들은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 12의 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이며,

[0119] R^2 는 탄소 원자수 13 내지 30의 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이고,

[0120] Q는 당 알코올 기-함유 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함) 또는 글리세린 유도체 기 (글리세린 단위의 평균 반복수가 1.1 내지 2.9임) (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이다.

[0121] n은 0 내지 100의 범위의 수이다.

[0122] 더욱이, 본 발명에 따른 동시-개질된 유기폴리실록산은 분자 중에 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 함유하지 않는 것을 특징으로 한다. 분자 중에 친수성 기로서 단지 특정한 당 알코올 기-함유 유기 기 또는 글리세린 유도체 기 (글리세린 단위의 평균 반복수가 1.1 내지 2.9 (그리고 더 바람직하게는 1.5 내지 2.4)임)를 갖는 것이 더 바람직하며, 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 함유하는 옥시알킬렌-개질된 기 또는 이와 유사한 기는 분자 중에 존재하지 않는다. 옥시알킬렌 구조, 또는 이와 유사한 구조를 함유하는 옥시알킬렌-개질된 기가 분자 중에 존재할 경우, 본 발명의 목적, 즉 폴리옥시알킬렌 (PEG)의 산화 분해의 문제를 실질적으로 개선하는 것을 성취하는 것이 가능하지 않다. 게다가, 폴리옥시알킬렌-개질된 기가 분자 중에 함유되는 경우에, 본 발명에 따른 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 화장 조성물, 그리고 특히 유중수 에멀전형 화장 조성물의 번들거림(oiliness), 끈적임 등을 억제하는 것이 가능하지 않으며, 단지 전술한 당 알코올 기-함유 유기 기 또는 전술한 글리세린 유도체 기가 친수성 기로서 함유되는 경우와 비교하여 조성물의 감촉이 유의하게 열화될 수 있다. 게다가, 글리세린 단위의 평균 반복수가 전술한 하한치 미만이거나 또는 상한치를 초과할 경우, 글리세린 유도체-개질된 실리콘의 유화/분산 특성이 열화되며, 유기 오일을 함유하는 오일 상 중에서의 유화/분산이 특히 어려우며, 장기간에 걸쳐 안정한 유중수 에멀전 조성물을 수득하는 것이 가능하지 않다. 따라서, 이것은 바람직하지 않다.

[0123] 본 발명에 따른 동시-개질된 유기폴리실록산은 R^1 기들이 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 12의 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기이며, 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖지 않는, 상기에 언급된 화학식 1로 나타낸다. 본 발명의 목적이 손상되지 않는 한, 본 발명에서 R^1 은 친수성 기 이외의 유기 기일 수 있다. R^1 의 예에는 예를 들어 알콕시 기, (메트)아크릴 기, 에폭시 기, 아실 기, 에스테르 기 또는 메르캅토 기를 포함하는 유기 기로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의 1가 탄화수소 기가 포함되지만, 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 유화/분산 특성의 관점에서, 바람직하게는 R^1 은 탄소 원자수 1 내지 8의 할로젠 원자-치환 또는 비치환 직쇄 또는 분지쇄 1가 탄화수소 기, 예를 들어 알킬 기, 예를 들어 메틸 기, 에틸 기, 프로필 기, 부틸 기, 펜틸 기, 헥실 기, 헵틸 기 및 옥틸 기; 사이클로알킬 기, 예를 들어 사이클로펜틸 기 및 사이클로헥실 기; 알케닐 기, 예를 들어 비닐 기, 알릴 기 및 부테닐 기; 아릴 기, 예를 들어 페닐 기 및 톨릴 기; 아르알킬 기, 예를 들어 벤질 기; 및 이들 기 중의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 불소 원자와 같은 할로젠 원자로 적어도 부분적으로 치환된 기 (그러나, 총 탄소 원자수는 1 내지 8임)이다. 바람직하게는 1가

탄화수소 기는 알케닐 기 이외의 기이며, 더 바람직하게는 메틸 기, 에틸 기 또는 페닐 기이다. R^1 기 전부가 메틸 기 또는 페닐 기인 것이 가장 바람직하다.

[0124] 상기에 언급된 화학식 1에서, R^2 는 탄소 원자수 13 내지 30의 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기이며, 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖지 않으며, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 특징적인 작용기이다. 본 발명에서, R^2 는 탄소 원자수 13 이상의 장쇄 탄화수소 기이며, 특정 사슬 길이를 갖는 직쇄 폴리실록산 사슬의 하나의 분자쇄 말단에서 이러한 구조를 갖는 1가 탄화수소 기를 가짐으로써, 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산 분자 중의 R^2 측에서의 유기 오일 상과의 상용성이 개선된다. 이러한 방식으로, 다른 하나의 분자 말단에서의 특정한 친수성 작용기에 의한 상승 효과가 성취되며, 오일 상이 실리콘유인 경우뿐만 아니라 특히 오일 상이 유기 오일과 실리콘유의 혼합 시스템이거나 또는 오일 상이 주로 유기 오일을 함유하는 경우에도 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 유화/분산 특성을 크게 개선시키는 것이 가능하다. 유화/분산 특성의 관점에서, R^2 는 바람직하게는 탄소 원자수 14 내지 30의 장쇄 탄화수소 기, 그리고 가장 바람직하게는 탄소 원자수 14 내지 24의 장쇄 탄화수소 기이다. 한편, 탄소 원자수가 전술한 하한치 미만인 1가 탄화수소 기가 사용되는 경우에, 심지어 분자 말단에 친수성 작용기 및 유사한 구조를 갖는 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 경우에도 유화/분산 특성을 충분히 개선시키는 것이 가능하지 않다. 게다가, 탄소 원자수가 상기에 언급된 상한치를 초과할 경우, 동시-개질된 유기폴리실록산은 특히 피부 케어 응용에서의 감촉 면에서 결점인 극도로 고형질 (왁스질)로 되며, 공업적 규모의 조달이 어려우며, 생산성이 불량하다.

[0125] 본 발명의 목적이 손상되지 않는 한, R^2 는 친수성 기 이외의 유기 기일 수 있다. R^2 의 예에는 알콕시 기, (메트)아크릴 기, 에폭시 기, 아실 기, 에스테르 기 또는 메르캅토 기를 포함하는 유기 기로 치환된 탄소 원자수 13 내지 30의 1가 탄화수소 기가 포함되지만, 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 유화/분산 특성의 관점에서, 바람직하게는 R^2 는 탄소 원자수 14 내지 30의 할로젠 원자-치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기이며, 이의 구조는 직쇄, 분지형 및 부분 분지형 구조 중에서 선택된다. 본 발명에서, R^2 는 비치환 직쇄 1가 탄화수소 기인 것이 특히 바람직하다. 비치환 1가 탄화수소 기는 예를 들어 탄소 원자수 13 내지 30, 더 바람직하게는 탄소 원자수 14 내지 30, 그리고 가장 바람직하게는 탄소 원자수 14 내지 24의 알킬 기, 아릴 기 또는 아르알킬 기일 수 있다. 한편, 할로젠 원자-치환된 1가 탄화수소 기는 예를 들어 탄소 원자수 13 내지 30, 그리고 더 바람직하게는 탄소 원자수 14 내지 30의 퍼플루오로알킬 기일 수 있다. 이러한 유형의 1가 탄화수소 기는 특히 바람직하게는 탄소 원자수 14 내지 30의 알킬 기이며, 이의 예로는 일반식 $-(CH_2)_v-CH_3$ (v 는 12 내지 29의 범위의 수임)로 나타낸 기가 있다. 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 유화/분산 특성의 관점에서, R^2 는 탄소 원자수 14 내지 24의 알킬 기인 것이 가장 바람직하다.

[0126] 상기에 언급된 화학식 1에서, Q는 당 알코올 기-함유 유기 기 또는 글리세린 유도체 기 (글리세린 단위의 평균 반복수가 1.1 내지 2.9임)이며, 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖지 않는 특정한 친수성 기이다. 특정한 사슬 길이를 갖는 직쇄 폴리실록산 사슬의 하나의 분자쇄 말단에 전술한 당 알코올 기-함유 유기 기 또는 전술한 글리세린 유도체 기인 친수성 기를 가짐으로써, 다른 하나의 분자쇄 말단의 장쇄 탄화수소 기 (R^2)에 의한 상승 효과가 성취되며, 오일 상이 실리콘유인 경우뿐만 아니라 특히 오일 상이 유기 오일과 실리콘유의 혼합 시스템이거나 또는 오일 상이 주로 유기 오일을 함유하는 경우에도 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 유화/분산 특성을 크게 개선시키는 것이 가능하다.

[0127] 이제, Q의 글리세린 유도체 기 및 당 알코올 기-함유 유기 기를 상세히 설명할 것이다.

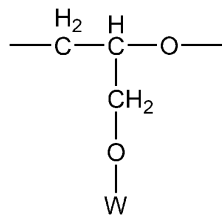
[0128] Q의 글리세린 유도체 기 중 글리세린 단위의 평균 반복수는 1.1 내지 2.9, 바람직하게는 1.5 내지 2.4, 더 바람직하게는 1.8 내지 2.2, 그리고 가장 바람직하게는 2이다. 즉, Q의 글리세린 유도체 기는 주로 다이글리세린 유도체 기를 함유한다. 글리세린 단위의 평균 반복수가 전술한 하한치보다 더 작거나 또는 상한치보다 더 클 경우, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 유화/분산 특성은 열화될 수 있으며, 장기간에 걸쳐 안정한 유중수 에멀전 조성물을 수득하는 것이 가능하지 않을 수 있다.

[0129] 글리세린 단위의 반복수는 평균값일 수 있다. 글리세린 단위의 반복수가 2인 다이글리세린 유도체 기의 함량은 다른 글리세린 유도체 기 전부에 대하여 바람직하게는 30 중량% 초과, 더 바람직하게는 50 중량% 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 80 중량% 이상이다. 다이글리세린 유도체 기의 순도가 98 중량% 초과인 순수 형태가 가

장 바람직하다. 즉, 본 발명의 다이글리세린 유도체-개질된 실리콘은 상기에 언급된 범위 내에 있는 글리세린 단위의 평균 반복수를 가지며, 평균 반복수가 2인 기를 주로 함유하는 친수성 기일 수 있고, 단지 고순도 다이글리세린 모이어티를 함유하는 친수성 기일 수 있다. 한편, 글리세린 유도체-개질된 실리콘의 혼합물, 예를 들어, 글리세린 단위의 반복수가 3인 정련된 트라이글리세린 유도체-개질된 실리콘, 및 글리세린 단위의 반복수가 1인 모노글리세린 유도체-개질된 실리콘을 1:1의 물질량의 비로 블렌딩함으로써 수득된 것은 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산에서 유리하게 사용될 수 없으며, 그 이유는 각각의 성분이 불량한 유화/분산 특성을 나타내기 때문이다.

[0130] 바람직하게는 이러한 유형의 글리세린 유도체 기는 2가 이상인 연결기를 통하여 규소 원자에 결합되고 하기 화학식 4-1 내지 4-3으로 나타낸 친수성 단위 중에서 선택되는 평균 1.5 내지 2.4개의 하나 이상의 글리세린 단위를 함유하는 (그러나, 동일한 작용기 중에 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 함유하지 않는) 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기이다. 각각의 글리세린 단위의 반복수의 바람직한 범위는 상기에 기재된 것과 동일함을 주목하라.

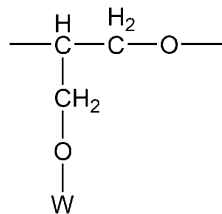
[0131] [화학식 4-1]



[0132]

[0133] (이 식에서, W는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬 기임)

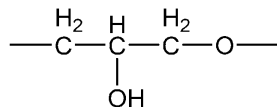
[0134] [화학식 4-2]



[0135]

[0136] (이 식에서, W는 상기에 기재된 기와 같은 것을 의미함)

[0137] [화학식 4-3]



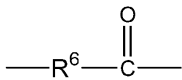
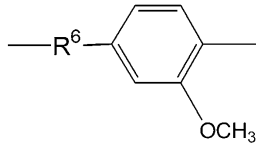
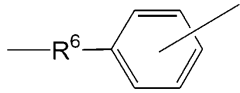
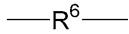
[0138]

[0139] 화학식 4-1 내지 4-3에서, W는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬 기이며, 바람직하게는 수소 원자이다. 특히, W가 수소 원자일 때, 공기 중에서의 산화가 용이하게 일어나지 않으며, 알데히드, 예를 들어 포름알데히드 등과, 항원성 화합물, 예를 들어 포르메이트 에스테르 등은 보관 중에 시간이 지남에 따라 용이하게 생성되지 않는다. 따라서, W가 수소 원자일 때, 높은 환경 적합성의 이익이 있다.

[0140] 다이글리세린 유도체 기는 글리세린 단위의 평균 반복수가 1.5 내지 2.4, 그리고 더 바람직하게는 2이며, 바람직하게는 글리세린 단위 반복 구조 중에 분지체를 함유하지 않지만, 상기 구조의 일부분은 분지되는 것이 가능하며, 예를 들어 상기 구조의 일부분은 폴리글리세롤 기 또는 폴리글리시딜 에테르 기이다.

[0141] 2가 연결기는 전술한 다이글리세린 유도체 기 중에 함유되며, 규소 원자에의 결합 부위이며, 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 함유하지 않는 2가 유기 기이다. 구체적으로, 2가 연결기는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기, 예를 들어 에틸렌 기, 프로필렌 기, 부틸렌 기 및 헥실렌 기; 알킬렌 페닐렌 기, 예를 들어 에틸렌 페닐렌 기 및 프로필렌 페닐렌 기; 알킬렌 아르알킬렌 기, 예를 들어 에틸렌 벤질렌 기; 알킬렌옥시페닐렌 기, 예를 들어 에틸렌옥시페닐렌 기 및 프로필렌옥시페닐렌 기; 또는 알킬렌옥시벤질렌 기, 예를 들어

메틸렌옥시벤질렌 기, 에틸렌옥시벤질렌 기 및 프로필렌옥시벤질렌 기이다. 2가 연결기는 가장 바람직하게는 하기 일반식으로 나타낸 2가 유기 기들 중에서 선택된다.



[0142]

[0143] (이들 화학식에서, R^6 은 치환체를 가질 수 있으며, 각각 독립적으로 탄소 원자수 2 내지 22의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기 또는 알케닐렌 기, 또는 탄소 원자수 6 내지 22의 아릴렌 기임.)

[0144] 다이글리세린 유도체 기는 더 바람직하게는 하기 화학식 5로 나타낸 다이글리세린 유도체 기이다:

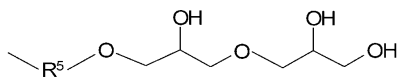
[0145] [화학식 5]



[0147] 상기 식에서, R^5 는 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 함유하지 않는 2가 유기 기이며, 이의 예에는 상기에 언급된 2가 연결기와 유사한 기가 포함된다. X는 화학식 4-1 내지 4-3으로 나타낸 친수성 단위로부터 선택되는 적어도 하나의 유형의 글리세린 단위이다. m은 글리세린 단위의 반복수를 나타내며, 평균 1.5 내지 2.4의 범위의 수이다. 각각의 글리세린 단위의 반복수의 바람직한 범위는 상기에 기재된 것과 동일함을 주목하라.

[0148] 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기는 하기 화학식 5-1 또는 하기 화학식 5-2로 나타낸 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기인 것이 가장 바람직하다:

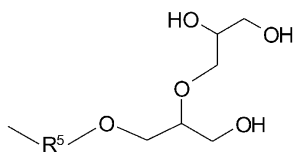
[0149] [화학식 5-1]



[0150]

[0151] (상기 식에서, R^5 는 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 함유하지 않는 2가 유기 기임)

[0152] [화학식 5-2]



[0153]

[0154] (여기서, R^5 는 상기에 기재된 것과 같은 것을 의미함).

[0155] 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산에서, 다이글리세린 유도체 기-함유 유기 기는 바람직하게는 다이글리세린 모노알릴 에테르 또는 다이글리세릴 유제놀로부터 유도된 친수성 기이다.

[0156] 화학식 1에서, Q의 당 알코올 기-함유 유기 기의 구조는, 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 상기 기가 함유하지 않고 당 알코올 모이어티를 상기 기가 갖는 한 한정되지 않지만, 당 알코올 잔기

는 2가 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)를 통하여 규소 원자에 결합되는 것이 바람직하다.

[0157] 따라서, 바람직하게는 Q는 하기 화학식 3-1 및 3-2로 나타낸 당 알코올 기-함유 유기 기이다:

[0158] 화학식 3-1 및 화학식 3-2:

[0159] [화학식 3-1]

[0160]

[0161] (상기 식에서, Z는 2가 유기 기 (옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 기를 제외함)이며, m은 1 또는 2임)

[0162] [화학식 3-2]

[0163]

[0164] (상기 식에서, Z는 상기에 기재된 것과 같은 것을 의미하며, m'은 0 또는 1임)

[0165] 전술한 당 알코올-개질된 실리콘은 화학식 3-1 및 3-2로 나타낸 당 알코올 기-함유 유기 기 중 하나 이상이 규소 원자에 결합된 것을 특징으로 한다. 화학식 3-1 또는 3-2 중의 Z의 2가 유기 기는 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 함유하지 않는 2가 유기 기이며, 이의 예에는 상기에 언급된 2가 연결기와 유사한 기가 포함된다.

[0166] Q의 당 알코올 기-함유 유기 기는 특히 바람직하게는 화학식 3-1에서 Z가 프로필렌 기이고 m=1인 당 알코올 기-함유 유기 기이다. 이와 유사하게, Q의 당 알코올 기-함유 유기 기는 특히 바람직하게는 화학식 3-2에서 Z가 프로필렌 기이고 m'=0인 당 알코올 기-함유 유기 기이다. 이러한 경우에, 당 알코올 기-함유 유기 기는 구조식 $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$

[0167] 또는

[0168] 구조식 $-C_3H_6-OCH[CH(OH)CH_2OH]_2$ 로 나타낸 자일리톨 잔기인데, 이들은 각각 화학식 3-1 또는 3-2에 상응한다 (이하, 간단히 "자일리톨 잔기" 또는 "자일리톨-개질된 기"로 칭해짐).

[0169] 상기에 언급된 바와 같이, 자일리톨 잔기는 구조식 $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 또는 구조식 $-C_3H_6-OCH[CH(OH)CH_2OH]_2$ 로 나타낸 기이지만, 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산 중에 하나 또는 2개의 이들 자일리톨 잔기를 사용하는 것이 가능하다. 따라서, 상기에 언급된 화학식 1 중 Q 기들 전부가 구조식 $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 또는 구조식 $-C_3H_6-OCH[CH(OH)CH_2OH]_2$ 로 나타낸 자일리톨 잔기만을 포함하거나 또는 Q가 구조식 $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 및 구조식 $-C_3H_6-OCH[CH(OH)CH_2OH]_2$ 로 나타낸 자일리톨 잔기의 2가지 유형으로 구성되는 것이 가능하다. 후자의 경우에, 조성비 (몰질량의 비)는 바람직하게는 5:5 내지 10:0, 그리고 더 바람직하게는 8:2 내지 10:0이다. 게다가, 이 조성비가 10:0일 경우, Q는 본질적으로 구조식 $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 로 나타낸 자일리톨 잔기만을 포함한다.

[0170] 게다가, 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산이 2가지 이상의 유형의 당 알코올-개질된 유기폴리실록산의 혼합물인 경우에, 이 혼합물은 상기에 언급된 화학식 1 중 Q가 구조식 $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 로 나타낸 자일리톨 잔기만을 포함하는 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산, 상기에 언급된 화학식 1 중 Q가 구조식 $-C_3H_6-OCH[CH(OH)CH_2OH]_2$ 로 나타낸 자일리톨 잔기만을 포함하는 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산, 또는 상기에 언급된 화학식 1 중 Q가 구조식 $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 및 구조식

$-C_3H_6-OCH\{CH(OH)CH_2OH\}_2$ 로 나타낸 자일리톨 잔기의 2가지 유형으로 구성된 당 알코올-개질된 유기폴리실록산을 포함하는 기 중에서 선택되는 2가지 유형의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유할 수 있다 (조성비 (물질량의 비)는 바람직하게는 5:5 내지 10:0, 그리고 더 바람직하게는 8:2 내지 10:0임). 더욱이, 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 화학식 1 중 Q가 구조식 $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 및 구조식 $-C_3H_6-OCH\{CH(OH)CH_2OH\}_2$ 로 나타낸 자일리톨 잔기의 2가지 유형으로 구성된, 상이한 조성비를 갖는 2가지 이상의 유형의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 혼합물일 수 있다 (조성비 (물질량의 비)는 바람직하게는 5:5 내지 10:0, 그리고 더 바람직하게는 8:2 내지 10:0임).

[0171] 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 다이글리세린 유도체 기 또는 당 알코올 기-함유 유기 기인 친수성 기로 개질되며, 다른 분자쇄 말단은 탄소 원자수 13 내지 30의 1가 탄화수소 기로 개질되는 것을 특징으로 하며, 직쇄 폴리실록산 사슬의 중합도는 특정 범위 내에 있다.

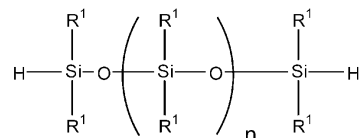
[0172] 구체적으로, 화학식 1에서 n은 0 내지 100의 범위의 수이며, n이 0일 때, 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 양 말단이 동시-개질된 다이실록산이다. 유중수 에멀전용 유화제 또는 유중분말 분산제로서 사용될 때 유화 또는 분산 성능의 관점에서, n은 바람직하게는 0 내지 80의 범위이며, 더 바람직하게는 0 내지 60의 범위이다.

[0173] (트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 합성 반응)

[0174] 전술한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 탄소 원자수가 13 내지 30이고 하나의 분자쇄 말단에 분자당 하나의 반응성 불포화기를 갖는 탄화수소와 하나의 분자쇄 말단에 반응성 작용기를 갖는 다이글리세린 유도체 또는 당 알코올-함유 유기 화합물을 특정 사슬 길이를 갖고 양 분자 말단에 반응성 작용기를 갖는 직쇄 유기폴리실록산에 부가 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 부가 반응 유형은 특별히 제한되지 않지만, 반응의 제어, 순도 및 수율의 견지에서, 부가 반응은 바람직하게는 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재 하에 실시된다.

[0175] 더 구체적으로, 이의 예로는 (A) 양 분자 말단에 규소-결합된 수소 원자를 갖는, 하기 화학식 1'로 나타낸 유기폴리실록산, 및 (B) 탄소 원자수가 13 내지 30이고 분자당 하나의 분자쇄 말단에 하나의 반응성 불포화기를 갖는 탄화수소 화합물 (성분 (A)의 몰 당량의 대략 절반에 상응하는 양)을 (C) 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재 하에 부가 반응시키고, 이어서 (D) 분자쇄 말단에 하나의 알케닐기를 갖는 다이글리세린 유도체 또는 당 알코올-함유 유기 화합물 (성분 (A)의 몰 당량의 대략 절반에 상응하는 양)을 전술한 부가 반응의 생성물에 추가로 부가 반응시키는 제조 방법이 있다.

[0176] [화학식 1']



[0177]

(상기 식에서, R^1 은 기재된 기와 같은 뜻을 가지며, n은 상기에 언급된 것과 유사한 범위 내에 있는 수임)

[0178]

[0179] 전술한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 합성에서 사용되는, 분자당 하나의 반응성 불포화기를 갖는 탄화수소 화합물 (B)는 바람직하게는 탄소 원자수 13 내지 30의 단일불포화 탄화수소, 그리고 더 바람직하게는 1-알켄이다. 1-알켄의 예에는 1-트라이데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 등이 포함된다.

[0180]

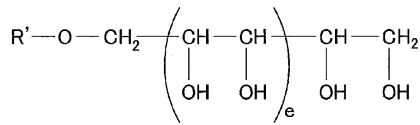
전술한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 합성에서 사용되는, 분자당 하나의 반응성 불포화기를 갖는 다이글리세린 유도체 (C-1)는 바람직하게는 분자쇄 말단에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 다이글리세린 유도체이다. 이들은 반응성 작용기, 예를 들어 알케닐기를 분자쇄 말단에 갖는 다이글리세린 유도체, 예를 들어 알릴 다이글리세롤, 알릴 다이글리시딜 에테르, 다이글리세린 모노알릴 에테르 및 다이글리세릴 유제놀이며, 공지된 방법을 이용하여 합성될 수 있다.

[0181]

본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 이용하면, 연속 상으로서 오일 에이전트를 갖는 안정한 조성물 (유중수 에멀전 조성물 또는 유중분말 분산물)을 생성할 수 있는 계면활성제 또는 분산제, 예를 들어 유중수 에멀전용 유화제로서의 사용의 관점에서, 그리고 화장 조성물에서의 사용의 관점에서, 성분 (a)는 구체적으로 다이글리세린 모노알릴 에테르 또는 다이글리세릴 유제놀이다.

[0182] 이와 유사하게, 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 합성에서 사용되는, 분자당 하나의 반응성 불포화기를 갖는 당 알코올 작용성 유기 화합물 (C-2)은 바람직하게는 하기 화학식 4'-1 또는 하기 화학식 4'-2로 나타낸 당 알코올의 단일불포화 에테르 화합물이다:

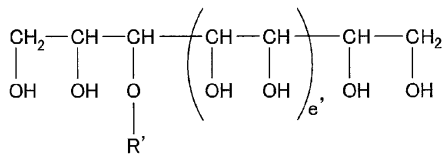
[0183] [화학식 4'-1]



[0184]

[0185] (상기 식에서, R'은 불포화 유기 기이며, e는 1 또는 2, 그리고 바람직하게는 1임)

[0186] [화학식 4'-2]



[0187]

[0188] (상기 식에서, R'은 불포화 유기 기이며, e'은 0 또는 1, 그리고 바람직하게는 0임).

[0189] 불포화 유기 기는, 상기 기가 불포화기를 포함하는 한, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 탄소 원자수 3 내지 5의 치환 또는 비치환, 직쇄 또는 분지형 불포화 탄화수소 기이다. 탄소 원자수 3 내지 5의 불포화 탄화수소 기의 예에는 알릴 기, 부테닐 기, 메탈릴 기, 및 유사한 알케닐 기가 포함되며; 알릴 기가 바람직하다.

[0190] 당 알코올의 전술한 단일불포화 에테르 화합물은 바람직하게는 당 알코올의 모노알릴 에테르, 그리고 더 바람직하게는 구조식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CH}_2\text{OH}$ 또는 구조식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}\{\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}\}_2$ 로 나타낸 자일리톨 모노알릴 에테르 (이하, "자일리톨 모노알릴 에테르"로 칭해짐)이다. 자일리톨 모노알릴 에테르는 공지된 방법을 이용하여 합성될 수 있다.

[0191] 자일리톨 모노알릴 에테르는 구조식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CH}_2\text{OH}$ 또는 구조식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}\{\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}\}_2$ 로 나타낸 화합물, 또는 이의 혼합물일 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 특히, 구조식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CH}_2\text{OH}$ 또는 구조식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}\{\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}\}_2$ 로 나타낸 자일리톨 모노알릴 에테르는 정련되어 원료로서 사용되거나, 또는 구조식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CH}_2\text{OH}$ 로 나타낸 자일리톨 모노알릴 에테르 및 구조식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}\{\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}\}_2$ 로 나타낸 자일리톨 모노알릴 에테르를 5:5 내지 10:0의 물질량의 비로 함유하는 자일리톨 모노알릴 에테르를 원료로서 사용하는 것이 바람직하며, 후자의 경우에, 조성비가 8:2 내지 10:0인 자일리톨 모노알릴 에테르를 사용하는 것이 더 바람직하다. 게다가, 조성비가 10:0일 경우, 본질적으로 원료는 구조식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CH}_2\text{OH}$ 로 나타낸 자일리톨 모노알릴 에테르만을 포함하는 정련된 생성물이다.

[0192] 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 합성에 사용되는 하이드로실릴화 반응은 용매의 존재 또는 부재 하에 공지된 방법을 이용하여 수행될 수 있다. 여기서, 반응 용매는 알코올 용매, 예를 들어 에탄올 및 아이소프로필 알코올, 방향족 탄화수소-기체의 용매, 예를 들어 톨루엔 및 자일렌; 에테르-기체의 용매, 예를 들어 다이옥산 및 THF; 지방족 탄화수소-기체의 용매, 예를 들어 n-헥산, 사이클로헥산, n-헵탄, 사이클로헵탄 및 메틸사이클로헥산; 또는 염소화 탄화수소-기체의 유기 용매, 예를 들어 사염화탄소일 수 있다.

[0193] 하이드로실릴화 반응은 촉매의 존재 또는 부재 하에 실시될 수 있지만, 바람직하게는 촉매의 존재 하에 실시되며, 그 이유는 반응이 저온에서 그리고 더욱 짧은 시간 내에 수행될 수 있기 때문이다. 촉매의 예에는 백금, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 유사한 화합물이 포함되며, 백금 화합물이 그의 높은 촉매 활성으로 인하여 특히 효과적이다. 백금 화합물의 예에는 염화백금산; 백금 금속; 담체 상에 지지된 백금 금속, 예를 들어 알루미늄 상에 지지된 백금, 실리카 상에 지지된 백금, 카본 블랙 상에 지지된 백금 등; 및 백금 착물, 예를 들어 백금-비닐실록산 착물, 백금 포스핀 착물, 백금-아인산염 착물, 백금 알코올레이트 촉매 등이 포함된다. 백금 촉매가 사용될 경우, 용매의 사용량은 금속 촉매의 중량에 대하여 대략 0.0001 내지 0.1 중량%, 그리고 바람직하게는 0.0005 내지 0.05 중량%이지만, 특별히 한정되지 않는다.

- [0194] 전형적으로 하이드로실릴화 반응의 반응 온도는 30 내지 120℃이며, 전형적으로 반응 시간은 10분 내지 24시간, 그리고 바람직하게는 1 내지 10시간이다.
- [0195] 게다가, 본 출원에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 합성할 때, 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)의 단락 [0110] 내지 [0122]에 당해 출원인에 의해 개시된 산성 물질을 이용한 반응, 정련 및 방취 방법을 사용하는 것이 가능하다. 특히, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 화장 조성물 또는 외용 제제로서 주로 사용되며, 안전성 및 냄새의 관점에서, 가장 바람직하게는 산성 물질을 이용하여 정련되고 방취된다.
- [0196] 방취의 관점에서, 바람직하게는 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은, 25℃에서 고체이고, 수용성이고, 1 L의 이온 교환수 중에 50 g의 산성 무기 염을 용해시킴으로써 수득되는 수용액의 pH가 25℃에서 4 이하인 하나 이상의 유형의 산성 무기 염 (바람직하게는 황산소수나트륨 등)으로 처리된다. 예를 들어, 이는 (1) 하이드로실릴화 반응을 이용하여 합성된 다이글리세린 유도체-개질된 폴리실록산 조성물의 반응 시스템에 상기에 언급된 산성 무기 염을 첨가하고, 이어서 교반시킴으로써 분해 처리를 수행하는 것 및 (2) 산성 무기 염 및 물 또는 산성 무기 염, 물 및 친수성 용매를 첨가하고 이어서 교반함으로써 가수분해 처리를 수행하는 것을 의미한다. 산성 무기 염을 이용하는 처리 공정은 바람직하게는 물 및/또는 친수성 용매의 존재 하에 수행된다.
- [0197] 상기에 언급된 방취 처리의 수행 후, 냄새-야기 물질인 저비점 성분 (프로피온알데히드 등)을 제거하는 스트립핑(stripping) 단계를 포함시키는 것이 바람직하며, 산성 물질을 이용한 상기에 언급된 처리 및 냄새-야기 물질의 복수회의 스트립핑을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0198] 게다가, 전술한 산처리 공정 후, 100 ppm 내지 50,000 ppm에 상응하는 양의 알칼리 완충제 (인산나트륨, 인산칼륨, 시트르산나트륨, 아세트산나트륨 등)를 수득된 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산 또는 이의 조성물에 첨가하는 것이 냄새의 감소의 관점에서 바람직하다.
- [0199] (트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 용도)
- [0200] 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 단독으로 사용될 때 특히 탁월한 유화 성능을 나타내며, 따라서 오일 상이 실리콘유, 에스테르유 또는 트라이글리세라이드인 경우뿐만 아니라 오일 상이 주로 비극성 유기 오일, 예를 들어 광유 및 아이소도데칸인 경우에도 수성 상, 분말 등을 미세하게 그리고 안정하게 유화/분산시킬 수 있으며 (이는 종래의 글리세린-개질된 실리콘 또는 당-개질된 실리콘에서는 어려웠음), 따라서 시간이 지남에 따라 그리고 열을 가할 때 탁월한 안정성을 갖는 조성물을 생성할 수 있다. 특히, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 분자 중에 규칙적인 배열로 소수성 장쇄 알킬 기, 실리콘 골격 및 특정한 친수성 기를 가지며, 이들 사이의 균형이 탁월하기 때문이다. 따라서, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 매우 다양한 오일 에이전트 시스템 중 연속 상으로서 오일 에이전트를 갖는 안정한 조성물 (유중수 에멀전 조성물, 유중폴리올형 에멀전 조성물, 유중 극성 용매형 에멀전 조성물 또는 유중분말 분산물)을 생성할 수 있는 계면활성제 또는 분산제로서 극도로 유용하다. 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 유중수 에멀전용 유화제 또는 유중분말 분산제로서 특히 적합하다.
- [0201] 게다가, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 오일 겔화제, 예를 들어 유기 유화제, 폴리테트라-개질된 실리콘, 및 4차 암모늄 염-기체의 유기 양이온에 의해 소수화된/오일-팽윤된 점토 광물에 의해 보조되지 않고서, 다양한 오일 에이전트-함유 W/O 에멀전 제형 중의 매우 다양한 오일 에이전트-함유 에멀전 시스템을 안정화시킬 수 있으며, 따라서 오일 에이전트 및 상기 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 감촉의 면에서 상승 효과를 최대화할 수 있고 부드러운 그리고 자연스러운 감촉, 가벼운 매끄러움, 우수한 퍼짐성 및 탁월한 수분 보유성을 갖는 W/O 에멀전형 외용 제제 또는 화장 조성물을 제공할 수 있다.
- [0202] 게다가, 본 발명에 따른 신규한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 계면활성제로서의 용도는 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)의 단락 [0124] 내지 [0147]에서 당해 출원인에 의해 개시된 동시-개질된 유기폴리실록산의, 계면활성제 및 다양한 에멀전 조성물의 제제로서의 용도와 동일하며, 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 유중수 에멀전형 화장 조성물에서 사용되는 계면활성제로서 특히 적합하다.
- [0203] <유중수 에멀전용 계면활성제, 분산제 및 유화제>
- [0204] 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 오일 에이전트를 연속 상으로서 갖는 안정한 조성물 (유중수 에멀전 조성물, 유중폴리올형 에멀전 조성물, 유중 극성 용매형 에멀전 조성물 또는 유중분말 분산물)

을 생성할 수 있는 계면활성제 또는 분산제로서 사용될 수 있다. 특히, 유중수 에멀전용 유화제는 수성 상이 오일 상 중에 분산된 통상적인 유중수 에멀전용 유화제로서뿐만 아니라 폴리올 상이 오일 상 중에 분산된 유중 폴리올형 에멀전용 유화제로서 또는 극성 용매가 비극성 오일 상 중에 분산된 유중 극성 용매형 에멀전용 유화제로서도 유리하게 사용될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 다양한 분말을 오일 상 중에 균일하게 분산시키는 분산제로서 탁월한 성능을 나타내며, 따라서 유중수 에멀전을 제조할 때 분말 분산제로서 또한 사용될 수 있다.

[0205] 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전용 계면활성제, 분산제 및 유화제는 화장 조성물 또는 외용 제제에서 사용하기에 적합하며, 바람직하게는 다양한 화장 조성물 및 외용 제제용 원료로서 블렌딩될 수 있다. 특히, 상기 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 화장 조성물 또는 외용 제제의 총 중량에 대하여 대략 0.1 내지 40 중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0206] 종래의 폴리에테르-개질된 실리콘과는 달리, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 공기 중의 산소에 의한 산화로 인한 열화에 거의 민감하지 않다. 따라서, 산화적 열화를 방지하기 위하여 페놀, 하이드로퀴논, 벤조퀴논, 방향족 아민, 비타민, 또는 유사한 산화방지제를 첨가할 필요가 없거나; 또는 산화 안정성을 증가시키는 단계를 취할 필요가 없다. 그러나, 이러한 산화방지제, 예를 들어 BHT(2,6-다이-*t*-부틸-*p*-크레졸), 비타민 E 등을 첨가하면 안정성이 추가로 증가될 것이다. 이러한 경우에, 사용되는 산화방지제의 첨가량은 (중량 (질량) 기준으로), 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 10 내지 1,000 ppm, 그리고 바람직하게는 50 내지 500 ppm의 범위이다.

[0207] (다른 용도)

[0208] 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 촉감 개선제, 보습제, 결합제, 표면 처리제 및 피부 밀착제로서 또한 사용될 수 있다. 부가적으로, 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 필름제 또는 점도 조정제로서 사용하기 위하여 물과 배합될 수 있다.

[0209] (외용 제제 또는 화장 조성물에서의 사용을 위한 원료)

[0210] 외용 제제 및 화장 조성물용 원료 중의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산의 비율은 상기 원료의 총 중량 (질량)을 기준으로, 바람직하게는 10 내지 100 중량% (질량%), 더 바람직하게는 20 내지 100 중량% (질량%), 그리고 더욱 더 바람직하게는 30 내지 100 중량% (질량%)이다. 이는 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산이 적합한 용매, 예를 들어 실리коны, 유기 오일 및 알코올 중에 희석됨으로써 외용 제제 또는 화장 조성물의 원료로서 사용될 수 있기 때문이다. 외용 제제 또는 화장 조성물 중에 혼합되는 원료의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 외용 제제 또는 화장 조성물의 총 중량 (질량)을 기준으로, 0.1 내지 40 중량% (질량%)일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 30 중량% (질량%), 더 바람직하게는 2 내지 20 중량% (질량%), 그리고 더욱 더 바람직하게는 3 내지 10 중량% (질량%)이다.

[0211] (외용 제제 및 화장 조성물)

[0212] 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 바람직하게는 외용 제제 또는 화장 조성물 중에 블렌딩될 수 있으며, 본 발명의 외용 제제 또는 화장 조성물을 구성할 수 있다. 특히, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 단독으로 사용될 때 특히 탁월한 유화 성능을 나타내며, 오일 상이 실리коны, 에스테르유 또는 트라이글리세라이드인 경우뿐만 아니라 오일 상이 비극성 유기 오일, 예를 들어 광유 및 아이소도데칸인 경우에도 수성 상, 분말 등을 미세하게 그리고 안정하게 유화/분산시킬 수 있는데, 이는 종래의 글리세린-개질된 실리콘 또는 당-개질된 실리콘에서는 어려웠다. 그 결과, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 시간이 지남에 따라 또는 열을 가할 때 탁월한 안정성을 갖는 조성물을 제공할 수 있으며, 바람직하게는 유중수 에멀전 형태인 외용 제제 또는 화장 조성물 중에 블렌딩될 수 있다.

[0213] 게다가, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 단독으로 사용될 때 종래의 글리세린-개질된 실리콘 또는 당-개질된 실리콘보다 더욱 더 우수한 유화 성능을 나타내며, 따라서 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 화합물, 그리고 구체적으로, 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 비이온성 계면활성제를 블렌딩하지 않고서 화장품의 안정한 제형 또는 제제를 설계할 수 있다는 이점을 갖는다. 더욱이, 다이글리세린 유도체-함유 기 및 당 알코올 기-함유 유기 기는 폴리옥시에틸렌 (PEG) 구조를 갖지 않음으로 인하여 산화적 열화의 문제로 고통받지 않으며, 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 비이온성 계면활성제 (예를 들어, 폴리에테르-개질된 실리콘)와는 달리, 유중수 에멀전 형태인 외용 제제 또는 화장 조성물에 있어서 번들거림 또는 끈적임을 억제하고, 부드러운 그리고 자연스러운 감촉, 가벼운 매끄러움, 우수한 퍼짐성 및 탁월한 수분 보유성

을 갖는 W/O 에멀전형 외용 제제 또는 화장 조성물을 생성할 수 있다.

- [0214] 따라서, 폴리옥시에틸렌 (PEG)의 산화적 열화의 문제는 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 외용 제제 또는 화장 조성물에서 실질적으로 개선되며, 탁월한 감촉을 갖는 최종 소비자 제품, 예를 들어 화장품의 구성 성분으로서 PEG-완전 무함유 제형을 선택할 때, 옥시알킬렌 단위의 평균 반복수가 2 이상인 옥시알킬렌 구조를 갖는 화합물을 블렌딩하지 않는 것이 고도로 바람직하다. 게다가, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산보다는 종래의 글리세린-개질된 실리콘 또는 당-개질된 실리콘을 사용할 때에는 이 목적을 성취하는 것이 어렵다.
- [0215] 외용 제제는 인간 피부, 손발톱, 모발 등에 도포될 제품이며, 예를 들어, 의약품 활성 성분이 그 안에 혼화되어 다양한 장애의 치료에서 사용될 수 있다. 화장 조성물도 인간 피부, 손발톱, 모발 등에 도포될 제품이며, 미용 목적에 사용된다. 외용 제제 또는 화장 조성물은 한정되지 않지만, 바람직하게는 발한 억제제, 스킨 클렌징제 (skin cleansing agent), 스킨 컨디셔너 (skin conditioner), 스킨 화장 조성물 제품, 메이크업 조성물 제품, 오일-기계의 화장 조성물 제품, 피부 케어용 화장 조성물 제품, 헤어 클렌징제, 모발용 외용 제제 또는 모발용 화장 조성물 제품이다.
- [0216] 본 발명에 따른 발한 억제제, 스킨 클렌징제, 스킨 컨디셔너 또는 스킨 화장 조성물 제품은 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전용 유화제 또는 분말 분산제를 함유하며, 이의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 용액, 밀크(milk)-유사, 크림-유사, 고체, 반고체, 페이스트-유사, 겔-유사, 파우더-유사, 멀티레이어(multi-layer), 무스-유사, 또는 유중수 또는 수중유 에멀전 조성물의 형태일 수 있다. 본 발명에 따른 피부 외용 제제 또는 스킨 화장 조성물 제품의 구체예에는 화장수, 에멀전, 크림, 썬스크린 에멀전, 썬스크린 크림, 핸드 크림, 클렌징 조성물, 마사지 로션, 클렌징제, 발한 억제제, 방취제, 및 유사한 기초 화장품; 파운데이션, 메이크업 베이스(make-up base), 블러셔(blusher), 루즈(rouge), 아이섀도(eye shadow), 아이라이너(eye liner), 마스카라(mascara), 네일 에나멜(nail enamel) 및 유사한 메이크업 화장품 등이 포함된다.
- [0217] 이와 유사하게, 본 발명에 따른 헤어 클렌징제, 모발용 외용 제제 또는 모발용 화장 조성물 제품은 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하며, 다양한 형태로 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 헤어 클렌징제, 모발용 외용 제제 또는 모발용 화장 조성물 제품은 알코올, 탄화수소, 휘발성 환형 실리콘 등 중에 용해 또는 분산되어 사용될 수 있으며; 더욱이, 이들은 요구되는 유화제를 물 중에 분산시킴으로써 에멀전의 형태로 사용될 수 있다. 부가적으로, 본 발명에 따른 헤어 클렌징제, 모발용 외용 제제 또는 모발용 화장 조성물 제품은 프로판, 부탄, 트라이클로로모노플루오로메탄, 다이클로로다이플루오로메탄, 다이클로로테트라플루오로에탄, 탄산 가스, 질소 가스, 또는 유사한 분사제를 사용함으로써 스프레이로서 사용될 수 있다. 다른 형태의 예에는 밀크-유사, 크림-유사, 고체, 반고체, 페이스트-유사, 겔-유사, 파우더-유사, 멀티레이어, 무스-유사, 및 유사한 형태가 포함된다. 이들 다양한 형태는 샴푸제, 린스제, 컨디셔닝제, 세팅 로션(setting lotion), 헤어 스프레이, 퍼머넌트 웨이브제(permanent wave agent), 무스, 모발 착색제 등으로 사용될 수 있다.
- [0218] 본 발명에 따른 다른 화장 조성물 또는 외용 제제의 유형, 형태 및 용기는 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)의 단락 [0230] 내지 [0233] 등에 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다.
- [0219] 외용 제제 또는 화장 조성물에서 일반적으로 사용되는 하기의 다른 성분들이 본 발명의 외용 제제 또는 화장 조성물에 첨가될 수 있되, 단, 이러한 성분들은 본 발명의 유효성을 저해하지 않는다: 물, 파우더 또는 착색제, 알코올, 수용성 중합체, 필름 형성제, 오일 에이전트, 유용성 겔화제, 유기-개질된 점토 광물, 계면활성제, 수지, UV 흡수제, 염, 보습제, 방부제, 향미생물제, 방향제, 염, 산화방지제, pH 조정제, 킬레이팅제, 리프레싱제(refreshing agent), 향염증제, 피부 미용 성분(skin beautifying component) (피부 미백제, 세포 활성화제, 피부 거칠음 개선용 에이전트, 순환 촉진제, 수렴제, 항지루제 등), 비타민, 아미노산, 핵산, 호르몬, 클라스트레이트(clathrate) 등; 생물활성 물질, 의약품 활성 성분, 및 방향제. 그러나, 첨가제는 이것에 특별히 한정되지 않는다.
- [0220] (E) 파우더 또는 착색제
- [0221] 본 발명에 따른 화장 조성물 또는 외용 제제에서 사용되는 파우더 또는 착색제 (E)는 화장 조성물의 성분으로 일반적으로 사용되는 것이며, 백색 또는 유색 안료 및 체질 안료(extender pigment)를 포함한다. 백색 및 유색 안료는 화장 조성물에 색 등을 제공하기 위하여 사용되며, 체질 안료는 화장 조성물의 감촉 등을 개선시키기 위

하여 사용된다. 본 발명에서, 화장 조성물에서 일반적으로 사용되는 체질 안료뿐만 아니라 백색 및 유색 안료도 어떠한 특별한 제한 없이 파우더로서 사용될 수 있다. 본 발명에서, 바람직하게는, 1가지 또는 2가지 또는 그보다 많은 파우더가 혼화된다. 파우더의 형태 (구상, 막대상, 침상, 판상, 무정형, 방추상, 코콘상(cocoon) 등), 입자 크기 (에어로졸, 미세 입자, 안료-등급 입자 등), 및 입자 구조 (다공성, 비다공성 등)는 어떠한 방식으로든지 한정되지 않지만, 평균 입자 입자 크기는 바람직하게는 1 nm 내지 100 μm 의 범위이다. 안료로서 파우더 및/또는 착색제를 혼화시킬 때, 바람직하게는 무기 안료 분말, 유기 안료 분말 및 수지 분말 (평균 직경은 1 nm 내지 20 μm)로부터 선택되는 1가지 또는 2가지 또는 이보다 많은 것이 혼화된다.

[0222] 파우더의 예에는 무기 분말, 유기 분말, 계면활성제 금속 염 분말 (금속 비누), 유색 안료, 펄 안료, 금속 분말 안료 등이 포함된다. 게다가, 상기 분말들의 혼화 생성물도 사용될 수 있다. 더욱이, 이들의 표면에 방수제 처리를 가하는 것이 가능하다.

[0223] 이들 구체예들은 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)의 단락 [0150] 내지 [0152]에서 당해 출원인에 의해 개시된 분말 및 착색제와 동일하다.

[0224] 게다가, 이들 분말 또는 착색제를 전술한 트라이블록형 공중합체를 함유하는 유중수 에멀전용 유화제 또는 분말 분산제로 표면 처리함으로써, 매끄럽고 부드럽고 촉촉한 감촉을 성취하는 것이 가능하다. 더욱이, 화장 조성물 중에, 이들 분말 또는 착색제에 더하여 전술한 트라이블록형 공중합체를 함유하는 유중수 에멀전 또는 분말 분산제를 블렌딩할 때, 전체 화장 조성물 중 상기 분말의 분산 안정성을 개선시켜서 시간이 지남에 따라 안정한 화장 조성물을 수득하는 것이 가능하다.

[0225] 예시된 분말들 중, 실리콘 탄성중합체 분말을 특별히 설명할 것이다. 실리콘 탄성중합체 분말은 주로 다이오르가노실록시 단위 (D 단위)로부터 형성된 직쇄 다이오르가노폴리실록산의 가교결합된 생성물이며, 바람직하게는 측쇄 또는 분자 말단 상에 규소-결합된 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산 및 측쇄 또는 분자 말단 상에 불포화 탄화수소 기, 예를 들어 알케닐 기 등을 갖는 다이오르가노폴리실록산을 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재 하에 가교결합시킴으로써 수득될 수 있다. T 단위 및 Q 단위로부터 형성된 실리콘 수지 분말과 비교하여, 실리콘 탄성중합체 분말은 부드러우며, 탄성을 갖고, 탁월한 오일 흡수성을 갖는다. 따라서, 피부 상의 유지류는 흡수될 수 있으며, 메이크업 얼룩(makeup smearing)이 방지될 수 있다. 게다가, 전술한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전용 유화제 또는 분말 분산제를 사용하여 표면 처리를 수행함으로써, 실리콘 탄성중합체 분말의 스웨드(suede)-유사 감촉을 감소시키지 않고서 촉촉한 감촉을 제공하는 것이 가능하다. 더욱이, 화장 조성물 중에 실리콘 탄성중합체 분말에 더하여 전술한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전용 유화제를 블렌딩함으로써, 전체 화장 조성물 중의 상기 분말의 분산 안정성을 개선시켜서 시간이 지남에 따라 안정한 화장 조성물을 수득하는 것이 가능하다.

[0226] 실리콘 탄성중합체 분말은 다양한 형태, 예를 들어 구형, 편평형, 무정형 등일 수 있다. 실리콘 탄성중합체 분말은 오일 분산물의 형태일 수 있다. 본 발명의 화장 조성물에서, 입자 형상을 가지며, 전자 현미경을 사용하여 관찰할 경우 입자 입자 크기가 0.1 내지 50 μm 의 범위이고/이거나 레이저 회절/산란법으로 측정할 경우 평균 입자 입자 크기가 0.1 내지 50 μm 의 범위이고, 구형 입자 입자를 갖는 실리콘 탄성중합체 분말을 혼화시키는 것이 바람직할 수 있다. 실리콘 탄성중합체 분말을 구성하는 실리콘 탄성중합체는 바람직하게는, JIS K 6253에 명시된 "가황 또는 열가소성 고무 - 경도의 측정[Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Hardness]"에서 타입 A 경도계를 사용하여 측정할 때 경도가 80 이하, 그리고 더 바람직하게는 65 이하인 것이다.

[0227] 이들 실리콘 탄성중합체 분말들 중, 실리콘 탄성중합체 구형 분말의 구체예는 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)의 단락 [0168]에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일한 것이며, 단락 [0150] 내지 [0152]에 개시된 바와 같이, 다양한 방수제 처리를 한 실리콘 탄성중합체 분말일 수 있다.

[0228] (U) 오일 에이전트

[0229] 본 발명에 따른 화장 조성물 또는 외용 제제에서 사용되는 오일 에이전트는 바람직하게는 실리콘유, 비극성 유기 화합물 및 저극성 내지 고극성의 유기 화합물 (5 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 액체임) 중에서 선택되는 하나 이상의 오일 에이전트 (U)이며, 비극성 유기 화합물 및 저극성 내지 고극성의 유기 화합물은 바람직하게는 탄화수소유, 지방산 에스테르유 또는 액체 지방산 트라이글리세라이드이다. 이들 오일 에이전트는 특히 화장 조성물용의 베이스 재료로서 널리 사용되며, 공지된 식물성 유지류, 동물성 유지류, 고급 알코올, 액체 지방산 트라이글리세라이드, 인공 피지 및 불소-기재의 오일 중에서 선택되는 하나 이상의 유형의 화합물을 추가로 사

용하는 것이 가능하다. 전술한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전용 유화제 또는 분말 분산제는 이들 비실리콘-기재의 오일 에이전트와 탁월한 상용성을 나타내고 상기 오일 에이전트 중의 탁월한 분산성을 나타내기 때문에, 화장 조성물 중에 탄화수소유 또는 지방산 에스테르유를 안정하게 블렌딩하는 것이 가능하고 또한 이들 비실리콘-기재의 오일 에이전트의 수분 보유 특성을 이용하는 것이 가능하다. 따라서, 전술한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전용 유화제 또는 분말 분산제는 이들 비실리콘-기재의 오일 에이전트의 화장 조성물 중에서의 혼화 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0230] 게다가, 탄화수소유 및/또는 지방산 에스테르유를 실리콘유와 병용함으로써, 실리콘유에 내재적인 리프레싱 감촉에 더하여 피부에서 수분을 보유하고, 피부 및 모발을 보습하는 보습감 ("럭셔리한(luxurious) 감촉"으로도 알려짐) 및 매끄러운 감촉을 갖는 화장 조성물을 제공하는 것이 가능하며, 이는 또한 화장 조성물의 시간이 지남에 따른 안정성의 손상이 없다는 이점을 갖는다. 더욱이, 탄화수소유 및/또는 지방산 에스테르유 및 실리콘유를 포함하는 화장 조성물에서, 이들 보습 성분(탄화수소유 및/또는 지방산 에스테르유)은 더욱 안정하고 균일한 방식으로 피부 또는 모발 상에 도포될 수 있다. 따라서, 피부 상에서의 보습 성분의 보습 효과는 향상된다. 따라서, 비실리콘-기재의 오일 에이전트(예를 들어, 탄화수소유, 지방산 에스테르유 등)만을 포함하는 화장 조성물과 비교하여, 비실리콘-기재의 오일 에이전트를 실리콘유와 함께 포함하는 화장 조성물은 더욱 매끄럽고, 더욱 럭셔리한 감촉이 제공된다는 점에서 유리하다.

[0231] 이들 오일 에이전트는 상기에 언급된 특허문헌 31(국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 단락 [0130] 내지 [0135] 및 [0206] 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다. 불소-기재의 오일의 예에는 퍼플루오로폴리에테르, 퍼플루오로테칼린, 퍼플루오록탄 등이 포함된다.

[0232] 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제 중에 물(T)을 추가로 블렌딩하는 것이 가능하며, 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제는 유중수 에멀전 형태일 수 있다. 이 경우에, 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제는 사용 동안 탁월한 에멀전 안정성 및 감각을 나타낸다. 함수 화장 조성물 및 에멀전형 화장 조성물의 제조는 상기에 언급된 특허문헌 31(국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 단락 [0128] 내지 [0146]에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다.

[0233] 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제 중에 다른 계면활성제(F)를 추가로 블렌딩하는 것이 가능하다. 이들 계면활성제는 오일 에이전트용 유화제로서의 기능을 하는 성분 또는 피부 또는 모발용 클렌징 성분이며, 화장 조성물의 유형 및 기능에 따라 적절한 것으로 선택될 수 있다. 더 구체적으로, 다른 계면활성제가 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 반극성 계면활성제를 포함하는 군 중에서 선택될 수 있지만, 실리콘-기재의 비이온성 계면활성제와의 병용이 특히 바람직하다.

[0234] 이들 계면활성제는 상기에 언급된 특허문헌 31(국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 단락 [0162], 및 [0195] 내지 [0201] 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다. 본 발명에서 사용되는 전술한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전용 유화제는 분자 중에 친수성 모이어티 및 소수성 모이어티를 가지며, 따라서 유중분말 분산제로서의 기능을 한다. 따라서, 실리콘-기재의 비이온성 계면활성제와 배합될 때, 액체 유기폴리실록산은 비이온성 계면활성제의 안정성을 향상시키는 보조제로서의 기능을 하며, 제형의 전체 안정성을 향상시킬 수 있다. 특히, 전술한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 유리하게는 폴리글리세린-개질된 실리콘, 글리세린-개질된 실리콘, 당-개질된 실리콘 및 당 알코올-개질된 실리콘과 병용될 수 있다. 게다가, 필요할 경우, 알킬 분지체, 직쇄 실리콘 분지체, 실록산 덴드리머(dendrimer) 분지체 등이 친수성 기와 함께 제공된 실리콘-기재의 비이온성 계면활성제가 유리하게 사용될 수 있다. 폴리옥시알킬렌-개질된 실리콘, 또는 유기폴리옥시알킬렌 기-함유 계면활성제를 병용하는 것이 가능하지만, 환경 적합성을 증가시키고 화장 조성물 또는 외용 제제의 전 제형을 PEG-무함유 제형으로 바꾸는 관점에서, 바람직하게는 비-폴리에테르 구조 계면활성제가 선택됨을 주목하라.

[0235] 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제는, 이의 의도된 용도에 따라, 1가지 또는 2가지 또는 이보다 더 많은 다가 알코올 및/또는 저급 1가 알코올을 성분(G)로서 함유할 수 있다. 이들 알코올은 상기에 언급된 특허문헌 31(국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 단락 [0159] 및 [0160] 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다. 그러나, 환경 적합성을 증가시키고 화장 조성물 또는 외용 제제의 전 제형을 PEG-무함유 제형으로 바꾸는 관점에서, 바람직하게는 비-폴리에테르 구조 다가 알코올 및/또는 저급 1가 알코올이 선택된다.

[0236] 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제는, 이의 목적에 따라, 1가지 또는 2가지 또는 이보다 더 많은 무기 염 및/또는 유기 염을 성분(H)로 포함할 수 있다. 이들 염은 상기에 언급된 특허문헌 31(국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 단락 [0161] 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다.

- [0237] 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제는, 이의 목적에 따라, 가교결합 유기폴리실록산, 유기폴리실록산 탄성중합체 구형 분말, 실리콘 수지, 아크릴 실리콘 텐드리머 공중합체, 실리콘 생고무, 폴리아미드-개질된 실리콘, 알킬-개질된 실리콘 왁스 및 알킬-개질된 실리콘 수지 왁스로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 성분 (I)로서 포함할 수 있다. 이들 실리콘-기재의 성분은 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 단락 [0161] 내지 [0193] 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다.
- [0238] 실리콘 폴리테트라탄성중합체 겔 (J-1), 예를 들어 구매가능한 제품들인 다우 코닝(Dow Corning) EL-8050 ID 실리콘 오르가닉 엘라스토머 블렌드(SILICONE ORGANIC ELASTOMER BLEND), 다우 코닝 EL-8051 IN 실리콘 오르가닉 엘라스토머 블렌드 및 다우 코닝 EL-7040 하이드로 엘라스토머 블렌드(HYDRO ELASTOMER BLEND) (이들은 폴리옥시프로필렌 기의 도입에 의한 안정한 증점 효과 및 다양한 유기 성분들과의 향상된 상용성을 나타내며, 이는 국제특허 공개 WO 2007/109240호 및 국제특허 공개 WO 2009/006091호에 개시된 바와 같음), 및 국제특허 공개 WO 2011/028765호 및 국제특허 공개 WO 2011/028770호에 개시된 점액성 실리콘액 (J-2)이, 이의 의도된 용도에 따라 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제 중에 성분 (J)로서 사용될 수 있다. 더욱이, 본 출원인에 의해 일본 특허 출원 제2010-289722호로서) 출원된 그리고 이에 대한 우선권이 상기 출원을 기초로 주장되는, 액체의 그리고 약간 가교결합가능한 유기폴리실록산이 본 발명에서 사용될 수 있다.
- [0239] 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제는, 화장 조성물의 목적에 따라, 1가지 또는 2가지 또는 이보다 더 많은 수용성 중합체를 성분 (K)로서 포함한다. 이들 수용성 중합체는 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 단락 [0201] 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다. 그러나, 환경 적합성을 증가시키고 화장 조성물 또는 외용 제제의 전 제형을 PEG-무함유 제형으로 바꾸는 관점에서, 바람직하게는 비-폴리에테르 구조 수용성 중합체가 선택된다.
- [0240] 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제는, 이의 목적에 따라, 1가지 또는 2가지 또는 이보다 더 많은 자외광 차단 성분을 성분 (L)로서 포함할 수 있다. 이들 자외광 차단 성분은 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 단락 [0202] 내지 [0204] 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다. 특히 바람직하게 사용될 수 있는 자외광 차단 성분은 미세 미립자형 산화티타늄, 미세 미립자형 산화아연, 파라메톡시 신남산 2-에틸헥실, 4-tert-부틸-4'-메톡시다이벤조일메탄, 다이에틸아미노 하이드록시벤조일 헥실 벤조에이트, 벤조트리아아졸-기재의 자외 방사선 흡수제, 및 트리아진-기재의 자외 방사선 흡수제, 예를 들어 2,4,6-트리스[4-(2-에틸헥실옥시카르보닐)아닐리노]1,3,5-트리아진, 및 2,4-비스-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진을 포함하는 군 중에서 선택되는 적어도 하나의 유형을 포함한다. 이들 자외광 차단 성분은 일반적으로 사용되며, 획득이 용이하고, 자외광 차단 효과가 높으며, 따라서 유익하게 사용될 수 있다. 특히, 무기 및 유기 자외광 차단 성분의 사용이 바람직하며, UV-A 차단 성분을 UV-B 차단 성분과 병용하는 것이 더 바람직하다.
- [0241] 자외광 차단 성분을, 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제 중에 전술한 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전용 유화제 및 분말 분산제와 병용함으로써, 전체 화장 조성물의 감촉 및 보관 안정성을 향상시키면서 화장 조성물 중에 자외광 차단 성분을 안정하게 분산시키는 것이 가능하며, 따라서 탁월한 자외 방사선 차단 특성을 갖는 화장 조성물을 제공하는 것이 가능하다.
- [0242] 상기에 기재된 성분들 이외의 다양한 성분들이 본 발명의 화장 조성물 또는 외용 제제에서 사용될 수 있되, 단, 이러한 사용은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는다. 이의 예에는 유용성 겔화제, 유기-개질된 점토 광물, 방부제, 생물활성 성분, 피부 미용 성분, pH 조정제, 산화방지제, 용매, 킬레이팅제, 보습 성분, 방향제 등이 포함된다. 화장품용의 이들 선택 성분은 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 단락 [0207], [0208] 및 [0220] 내지 [0228] 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다.
- [0243] 부가적으로, 본 발명에 따른 외용 제제 또는 화장 조성물이 발한 억제제인 경우, 또는 이의 목적에 따라, 외용 제제 또는 화장 조성물은 발한 억제 활성 성분 및/또는 방취제를 함유할 수 있다. 이들 발한 억제 성분 및 방취 성분은 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 단락 [0209] 내지 [0219] 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다. 이와 유사하게, 본 발명에 따른 외용 제제 또는 화장 조성물이 발한 억제 조성물인 경우, 다양한 발한 억제 조성물의 제조 및 사용 방법은 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)의 단락 [0234] 내지 [0275] 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 것과 동일하다.
- [0244] 산업상 이용가능성
- [0245] 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 함유하는 유중수 에멀전용 유화제 또는 분말 분산제는 외용 제제 또는 화장 조성물용 원료로서 유리하게 사용될 수 있다. 더욱이, 이들 탁월한 특성 때문에, 본 발명

의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 최종 소비자 제품, 예를 들어 화장품의 구성을 PEG-완전 무함유 제형으로 개선시키는 세계적 추세와 일치하며, 폴리옥시에틸렌 모이어티를 갖는 화합물을 함유하지 않음에도 불구하고 탁월한 안정성, 유용성 및 감촉을 나타내는 유중수 에멀전형 외용 제제 또는 화장 조성물을 제공하기 위한 핵심 재료이다.

[0246] 실시예

[0247] 이하, 본 발명을 실시예를 참고하여 상세하게 설명한다. 본 발명은 실시예에 제한되지 않음을 이해하여야 한다. 게다가, 하기 조성식에서, Me는 메틸 ($-\text{CH}_3$) 기를 나타내며, Me_3SiO 기 (또는 Me_3Si 기)는 "M"으로 나타내며, Me_2HSiO 기 (또는 Me_2HSi 기)는 "MH"로 나타내며, Me_2SiO 기는 "D"로 나타내며, MeHSiO 기는 "D^H"로 나타내며, M 및 D 중 메틸 기가 치환기로 개질된 단위는 "M^R" 및 "D^R"로 나타낸다. 부가적으로, 제조예에서, "IPA"는 아이소프로필 알코올을 나타낸다.

[0248] 실시예들을 위한 제조예 1

[0249] <제1번 트라이블록형 공중합체의 합성>

[0250] 단계 1: 평균 조성식 $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{55}\text{M}^{\text{H}}$ 로 나타낸 메틸하이드로젠폴리실록산 179.7 g, 및 1-헥사데센 (순도: 91.7%) 13.9 g을 반응 용기 내에 넣고, 질소 스트림 하에서 25℃에서 교반 하에 백금-1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착물 (백금 농도: 0.4 중량%)의 헥사메틸다이실록산 용액 0.3 g을 첨가하였다. 상기 반응액을 60 내지 80℃로 가열하고, 7시간 동안 반응시키고, 그 후 2 g의 샘플을 취하였으며, 알칼리 분해 가스 발생법에 의해 목표 반응 속도가 성취되었음을 확인하였다.

[0251] 단계 2: 8.6 g의 다이글리세린 모노알릴 에테르, 0.02 g의 천연 비타민 E 및 60 g의 IPA를 상기 반응액에 첨가하고, 80℃에서 3.5시간 동안 반응시키고, 상기에 설명한 방법을 통하여 반응이 완료되었음을 확인하였다.

[0252] 단계 3: 6 g의 0.16% 인산 수용액 및 3 g의 정제수를 반응 용기의 내용물에 첨가하고, 교반 하에서 그리고 질소 스트림 하에서 80 내지 85℃에서 IPA 환류 하에서 3시간 동안 산 처리를 수행하였다. 이어서 상기 반응액을 0.12 g의 2.5% 수성 암모니아의 첨가에 의해 중화시키고, 감압 하에서 IPA를 증류 제거하고, 이어서 80 내지 100℃의 온도 및 10 토르(Torr)의 압력에서 3.5시간 동안 스트림핑을 수행하여 저비점 성분들을 증류 제거하였다. 이러한 방식으로, 평균 조성식 $\text{M}^{\text{R}^{*11}}\text{D}_{55}\text{M}^{\text{R}^{*22}}$ 로 나타낸 트라이블록형 공중합체를 함유하는 조성물 198 g을 회갈색 균질 액체로서 수득하였다.

[0253] 이 식에서, $\text{R}^{*11} = -\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 이다.

[0254] R^{*22} 는 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-\text{X}$ 로 표시되며, 여기서, "X"는 다이글리세린 부분이다.

[0255] 실시예들을 위한 제조예 2

[0256] <제2번 트라이블록형 공중합체의 합성>

[0257] 단계 1: 평균 조성식 $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{55}\text{M}^{\text{H}}$ 로 나타낸 메틸하이드로젠폴리실록산 178.9 g, 및 1-헥사데센 (순도: 91.7%) 15.1 g을 반응 용기 내에 넣고 질소 스트림 하에서 25℃에서 교반 하에 백금-1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착물 (백금 농도: 0.4 중량%)의 헥사메틸다이실록산 용액 0.3 g을 첨가하였다. 상기 반응액을 60 내지 80℃로 가열하고, 7시간 동안 반응시키고, 그 후 2 g의 샘플을 취하였으며, 알칼리 분해 가스 발생법에 의해 목표 반응 속도가 성취되었음을 확인하였다.

[0258] 단계 2: 10.5 g의 자일리톨 모노알릴 에테르 (순도: 84.4%), 0.02 g의 천연 비타민 E, 및 60 g의 IPA를 상기 반응액에 첨가하였다. 이어서, 상기에 설명한 백금 촉매 용액 0.1 g을 첨가하였다. 65 내지 80℃에서 14시간 동안 반응이 일어나게 하고, 상기에 설명한 방법을 통하여 반응이 거의 완료되었음을 확인하였다.

[0259] 단계 3: 6 g의 0.16% 인산 수용액 및 3 g의 정제수를 반응 용기의 내용물에 첨가하고, 교반 하에서 그리고 질소 스트림 하에서 80 내지 85℃에서 IPA 환류 하에서 3시간 동안 산 처리를 수행하였다. 이어서 상기 반응액을 0.13 g의 2.5% 수성 암모니아의 첨가에 의해 중화시키고, 감압 하에서 IPA를 증류 제거하고, 이어서 80 내지

100℃의 온도 및 10 토르의 압력에서 1시간 동안 스트립핑을 수행하여 저비점 성분들을 증류 제거하였다. 이러한 방식으로, 평균 조성식 $M^{R^{*11}}D_{55}M^{R^{*26}}$ 로 나타낸 트라이블록형 공중합체를 함유하는 조성물 195 g을 회백색 균질 액체로서 수득하였다.

[0260] 이 식에서, $R^{*11} = -C_{16}H_{33}$ 이다.

[0261] R^{*26} 은 $-C_3H_6O-X$ 로 표시되며, 여기서, "X"는 자일리톨 부분이다.

[0262] 비교예들을 위한 제조예 1

[0263] <비교용 실리콘 화합물 RE-1의 합성>

[0264] 평균 조성식 $MD_{72}D_{12}^H M$ 으로 표시되는 메틸하이드로젠폴리실록산 155.9 g, 구조식 $CH_2=CH-CH_2-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 로 표시되는 글리세린 모노알릴 에테르 13.0 g, 41.1 g의 1-데센, 및 63 g의 IPA를 반응 용기 내에 넣고, 질소 스트립 하에서 교반하면서 45℃로 가열하였다. 백금-1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착물 (Pt 농도 = 4.5 중량%)의 IPA 용액 0.055 g을 여기에 첨가하고, 혼합물을 80℃에서 1시간 동안 반응시켰다. 이어서, 2 g의 상기 반응액을 샘플링하고, 알칼리 분해 가스 발생법을 통하여 반응이 완료되었는지를 확인하였다. 상기 반응액을 감압 하에 가열하여 저비점 성분들을 증류 제거하였다. 이와 같이, 평균 조성식 $MD_{72}D_{9}^{R^{*12}}D_{3}^{R^{*21}} M$ 으로 표시되는 모노글리세린 유도체-개질된 실리콘을 포함하는 황갈색 반투명 액체 조성물 195 g을 수득하였다.

[0265] 이 식에서, $R^{*12} = -C_{10}H_{21}$ 이다.

[0266] $R^{*21} = -C_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 이다.

[0267] 비교예들을 위한 제조예 2

[0268] <비교용 실리콘 화합물 RE-2의 합성>

[0269] 평균 조성식 $MD_{72}D_{12}^H M$ 으로 표시되는 메틸하이드로젠폴리실록산 134.6 g, 29.9 g의 폴리글리세린 모노알릴 에테르, 36.2 g의 1-데센, 200 g의 IPA, 및 0.25 g의 2.3 중량% 아세트산나트륨/메탄올 용액을 반응 용기 내에 넣고, 질소 스트립 하에서 교반하면서 55℃로 가열하였다. 5.0 중량%의 염화백금산을 갖는 IPA 용액 0.16 g을 첨가하고, 상기 혼합물을 80℃에서 7시간 동안 반응시켰다. 이어서, 2 g의 상기 반응액을 샘플링하고, 알칼리 분해 가스 발생법을 통하여 반응이 완료되었는지를 확인하였다. 상기 반응액을 감압 하에 가열하여 저비점 성분들을 증류 제거하였다. 이와 같이, 평균 조성식 $MD_{72}D_{9}^{R^{*12}}D_{3}^{R^{*24}} M$ 으로 표시되는 폴리글리세린 유도체-개질된 실리콘을 포함하는 조성물 180 g을 수득하였다. 이 조성물은 전체에 걸쳐 회백색인 검-유사 형태를 가졌으며, 균일하지 않았고, 오히려 (상기 검-유사 황갈색 상의) 부분적인 상 분리가 일어났다.

[0270] 이 식에서, $R^{*12} = -C_{10}H_{21}$ 이다.

[0271] R^{*24} 은 $-C_3H_6O-X$ 로 표시되며, 여기서, "X"는 테트라글리세린 부분이다.

[0272] 게다가, 3 몰당량의 글리시들을 1몰의 글리세린 모노알릴 에테르를 이용하여 개환 중합시킴으로써 폴리글리세린 모노알릴 에테르를 합성하였으며, 이는 평균 4몰의 글리세린이 부가된 구조를 가졌다. 게다가, 글리세린 모노알릴 에테르는 둘 모두가 글리시들과 반응할 수 있는 2개의 하이드록실 기를 가지며, 따라서 폴리글리세린 부분은 직쇄 구조뿐만 아니라 분지형 구조도 포함한다.

[0273] 비교예들을 위한 제조예 3

[0274] <비교용 실리콘 화합물 RE-3의 합성>

[0275] 평균 조성식 $MD_{61}D_{15}^H M$ 으로 표시되는 메틸하이드로젠폴리실록산 111.6 g을 반응 용기 내에 넣었다. 이어서, 구조식 $CH_2=CHSiMe_2(OSiMe_2)_6OSiMe_3$ 로 나타낸 단일-말단 비닐-개질된 다이메틸폴리실록산 30.9 g 및 백금-1,3-다이비

닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착물 (Pt 농도: 0.5 중량%)의 톨루엔 용액 0.10 g을 포함하는 혼합물을 적가하고, 상기 혼합물을 실온에서 교반시키고, 이럼으로써 선형 실록산 분지형 폴리실록산 중간체를 수득하였다.

[0276] 부가적으로, 7.0 g의 트라이글리세린 모노알릴 에테르, 50.4 g의 1-도데센, 100 g의 IPA, 및 백금-1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착물 (Pt 농도: 0.5 중량%)의 IPA 용액 0.40 g을 다른 반응 용기 내에 넣고, 질소 스트림 하에서 교반하면서, 환류 용매 중의 이전에 합성한 선형 실록산 분지형 폴리실록산에 상기 혼합물을 적가하였다. 상기 첨가를 완료한 후, 가열 및 교반을 3시간 동안 계속하였다. 이어서, 2 g의 상기 반응액을 샘플링하고, 알칼리 분해 가스 발생법을 통하여 반응이 완료되었는지를 확인하였다.

[0277] 다음, 상기 반응액을 오토클레이브로 옮기고, 4.0 g의 스핀지형 니켈 촉매, 2.0 g의 물 및 2.0 g의 IPA를 첨가하였다. 이어서, 수소 가스를 도입하고, 하기 조건 하에서 수소화 처리를 6시간 동안 수행하였다: 110℃, 0.9 MPa. 상기 처리 후 상기 반응 혼합물을 60℃로 냉각시키고, 수소 가스를 취입하였다. 이어서, 질소 가스를 이용한 퍼징을 3회 실시하였다. 다음, 스핀지형 니켈 촉매를 정밀 여과를 통하여 제거하였다. 이와 같이, 204 g의 무색, 투명 여과액을 수득하였다.

[0278] 이 여과액을 별도의 반응 용기 내에 넣고, 질소 스트림 하에서 100℃ 및 20 토르에서 1시간 동안 유지하여 저비점 성분들을 증류 제거하였다. 이와 같이, 평균 조성식 $MD_{61}D^{R*13}_{12}D^{R*32}_2D^{R*23}_{13}M$ 으로 표시되는 트라이글리세린 유도체-개질된 실리콘을 포함하는, 실질적으로 무색이고 반투명하고 균일한 액체 조성물 138 g을 수득하였다.

[0279] 이 식에서, $R^{*13} = -C_{12}H_{25}$ 이며,

[0280] $R^{*32} = -C_2H_4SiMe_2(OSiMe_2)_6OSiMe_3$ 이고,

[0281] $R^{*23} = -C_3H_7O-X$ 이며, 여기서, X는 트라이글리세린 모이어티이다.

[0282] 비교예들을 위한 제조예 4

[0283] <비교용 실리콘 화합물 RE-4의 합성>

[0284] 단계 1: 평균 조성식 $MD_{37}D^H_{13}M$ 으로 표시되는 메틸하이드로젠폴리실록산 106.0 g, 및 평균 조성식 $CH_2=CH-Si(OSiMe_3)_3$ 으로 표시되는 비닐 트리스(트라이메틸실록시)실란 9.3 g을 반응 용기 내에 넣었다. 이어서, 백금-1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착물 (Pt 농도: 0.4 중량%)의 IPA 용액 0.26 g을 질소 스트림 하에서 교반하면서 실온에서 첨가하였다. 68℃의 온도로 설정된 오일조에서 가열하면서 상기 혼합물을 1시간 동안 반응시켰다. 이어서, 2 g의 상기 반응액을 샘플링하고, 알칼리 분해 가스 발생법을 통하여 반응 속도가 잘못되지 않았음을 확인하였다.

[0285] 단계 2: 26.6 g의 1-도데센을 상기 반응액에 첨가하였으며, 이럼으로써 발생된 열은 온도가 35℃로부터 61℃까지 상승하게 하였다. 65℃로 설정된 오일조를 사용하여 가열하면서, 반응이 1.5시간 동안 일어나게 하였으며, 이어서 상기와 동일한 방식으로 반응 속도 면에서 문제가 없음을 확인하였다.

[0286] 단계 3: 31.5 g의 폴리옥시에틸렌(10)모노알릴 에테르, 0.02 g의 천연 비타민 E, 및 60 g의 IPA를 상기 반응액에 첨가하였다. 이어서, 상기에 설명한 백금 촉매 용액 0.25 g을 첨가하였다. 온도는 발생된 열로 인하여 약 4℃ 상승하였다. 상기에 설명한 조건 하에서 반응이 1시간 동안 일어나게 하였으며, 이어서, 상기와 동일한 방식으로 반응 속도 면에서 문제가 없음을 확인하였다.

[0287] 단계 4: 26.6 g의 1-도데센을 상기 반응액에 첨가하였으며, 이럼으로써 발생된 열은 온도가 약 8℃ 상승하게 하였다. 65℃의 온도로 설정된 오일조에서 가열하면서 상기 혼합물을 1.5시간 동안 반응시키고, 그 후, 반응이 완료되었음을 확인하였다. 그 후, 상기 반응액을 증류에 의해 저비점 성분들이 제거되도록 감압 하에서 가열하였다.

[0288] 단계 5: 3 g의 정제수 중에 0.03 g의 황산수소나트륨 1수화물을 용해시킴으로써 수득한 수용액을 상기 반응 용기의 내용물에 첨가하고, 교반 하에서 그리고 질소 스트림 하에서 70 내지 80℃에서 30분 동안 산 처리를 수행하였다. 감압 하에서 70℃에서 물 및 저비점 성분을 증류 제거한 후, 시스템 중 물 소적이 사라졌을 때 압력을 회복시켰다 (제1 산 처리). 다음, 3 g의 물을 첨가하고, 동일한 방식으로 1시간 동안 처리를 수행하고, 물 및 다른 저비점 성분을 증류 제거하고, 시스템 중 물 소적이 사라졌을 때 압력을 회복시켰다 (제2 산 처리). 동일

한 절차를 다시 수행한 후 (제3 산 처리), 한외여과를 수행하여서, 평균 조성식 $MD_{37}D_{10}^{R*13}D_{11}^{R*31}D_{21}^{R*25}M$ 으로 나타낸 폴리에테르-개질된 실리콘을 함유하는 조성물 149 g을 황갈색 투명 균질 액체로서 수득하였다.

[0289] 이 식에서, $R^{*13} = -C_{12}H_{25}$ 이며,

[0290] $R^{*31} = -C_2H_4Si(OSiMe_3)_3$ 이고,

[0291] $R^{*25} = -C_3H_6O(C_2H_4O)_{10}H$ 이다.

[0292] 비교예들을 위한 제조예 5

[0293] <비교용 실리콘 화합물 RE-5의 합성>

[0294] 평균 조성식 $MD_{70}D_{31}^H M$ 으로 나타낸 메틸하이드로겐폴리실록산 224.6 g, 자일리톨 모노알릴 에테르 (순도 92.3%) 30.5 g, 아세트산나트륨의 2.3% 메탄올 용액 0.25 g 및 75.0 g의 IPA를 반응 용기 내에 넣고, 교반 하에서 그리고 질소 스트림 하에서 가열하고, 염화백금산의 10% IPA 용액 0.18 g을 45℃에서 첨가하였다. 45 내지 80℃에서 6.5시간 동안 반응이 일어나게 하고, 그 후 2 g의 반응액을 샘플링하고, 알칼리 분해 가스 발생법을 통하여 반응이 완료되었음을 확인하였다. 저비점 성분들을 감압 하에서 반응액의 가열에 의해 증류 제거하여서 평균 조성식 $MD_{70}D_{31}^{R*26} M$ 으로 나타낸 당 알코올-개질된 실리콘 215 g을 연한 황색의 불투명 균질 점성 액체로서 수득하였다.

[0295] 상기 식에서, $R^{*26} = -C_3H_6O-X$ 이며, X는 자일리톨 모이어티이다.

[0296] 비교예들을 위한 제조예 6

[0297] <비교용 실리콘 화합물 RE-6의 합성>

[0298] 단계 1: 평균 조성식 $MD_{55}M^H$ 로 나타낸 메틸하이드로겐폴리실록산 365.4 g 및 17.5 g의 1-도데센을 반응 용기 내에 넣고, 백금-1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착물 (백금 농도: 0.4 중량%)의 IPA 용액 0.5 g을 질소 스트림 하에서 25℃에서 교반 하에 첨가하였다. 상기 반응액을 70℃로 가열하고, 1시간 동안 반응시키고, 그 후 2 g의 샘플을 취하였으며, 알칼리 분해 가스 발생법에 의해 목표 반응 속도가 성취되었음을 확인하였다.

[0299] 단계 2: 19.1 g의 자일리톨 모노알릴 에테르 (순도: 91.3%), 0.04 g의 천연 비타민 E, 및 280 g의 IPA를 상기 반응액에 첨가하였다. 이어서, 상기에 설명한 백금 촉매 용액 1.0 g을 첨가하였다. 50 내지 70℃에서 2.5시간 동안 반응이 일어나게 하고, 알칼리 분해 가스 발생법을 통하여 반응이 거의 완료되었음을 확인하였다.

[0300] 단계 3: 감압 하에서 IPA를 증류 제거한 후, 6 g의 정제수 중에 0.02 g의 황산수소나트륨 1수화물을 용해시킴으로써 수득한 수용액을 상기 반응 용기의 내용물에 첨가하고, 교반 하에서 그리고 질소 스트림 하에서 65 내지 70℃에서 45분 동안 산 처리를 수행하였다. 감압 하에서 70℃에서 물 및 저비점 성분을 증류 제거하고, 증류가 중지되었을 때 압력을 회복시켰다 (제1 산 처리). 다음, 6 g의 물을 첨가하고, 동일한 방식으로 물 및 다른 저비점 성분을 증류 제거하고, 증류가 중지되었을 때 압력을 회복시켰다 (제2 산 처리). 동일한 절차를 다시 수행한 후 (제3 산 처리), 감압 하에서 65 내지 70℃의 온도를 2시간 동안 유지함으로써 시스템 중 물 소적을 제거하고, 이어서 압력을 회복시켰다. 한외여과를 수행하여서 평균 조성식 $MR^{*13}D_{55}M^{R*26}$ 으로 나타낸 트라이블록형 공중합체를 함유하는 조성물 337 g을 연한 황갈색의 투명한 균질 액체로서 수득하였다.

[0301] 이 식에서, $R^{*13} = -C_{12}H_{25}$ 이며,

[0302] R^{*26} 은 $-C_3H_6O-X$ 로 표시되며, 여기서, "X"는 자일리톨 부분이다.

[0303] 상기에 설명한 방법에 따라 합성한, 본 발명에 따른 제1번 및 제2번 트라이블록형 공중합체, 및 비교예에 따른 비교용 실리콘 화합물 RE-1 내지 비교용 실리콘 화합물 RE-6의 평균 조성식은 하기와 같다.

[0304] [표 1]

실리콘 화합물	개질된 실리콘 화합물의 평균 조성식	특성
제 1 번 트라이블록형 공중합체	$M^{R*11}D_{55}M^{R*22}$ (트라이블록형 다이글리세린-개질)	회갈색 균질 액체
제 2 번 트라이블록형 공중합체	$M^{R*11}D_{55}M^{R*26}$ (트라이블록형 자일리톨-개질)	회백색 균질 액체
비교용 실리콘 화합물 RE-1	$MD_{72}D^{R*12}_{9}D^{R*21}_{3}M$ (측쇄형 모노글리세린-개질)	황갈색 반투명 액체
비교용 실리콘 화합물 RE-2	$MD_{72}D^{R*12}_{9}D^{R*21}_{3}M$ (측쇄형 폴리글리세린-개질)	회백색 겔 (부분적인 상 분리)
비교용 실리콘 화합물 RE-3	$MD_{61}D^{R*13}_{12}D^{R*32}_{2}D^{R*23}_{1}M$ (측쇄형 트라이글리세린-개질)	실질적으로 무색인 반투명 균질 액체
비교용 실리콘 화합물 RE-4	$MD_{37}D^{R*13}_{10}D^{R*31}_{1}D^{R*25}_{2}M$ (측쇄형 폴리에테르-개질)	황갈색 투명 균질 액체
비교용 실리콘 화합물 RE-5	$MD_{70}D^{R*26}_{3}M$ (측쇄형 자일리톨-개질)	연한 황색의 불투명 균질 점성 액체
비교용 실리콘 화합물 RE-6	$M^{R*13}D_{55}M^{R*26}$ (트라이블록형 자일리톨-개질)	연한 황갈색의 투명 균질 액체

[0305]

[0306] 표에서, 작용기의 구조 및 유형은 하기와 같다.

[0307] <실록산 분지 기: R^{*3} >

[0308] $R^{*31} = -C_2H_4Si(OSiMe_3)_3$

[0309] $R^{*32} = -C_2H_4SiMe_2(OSiMe_2)_6OSiMe_3$

[0310] <친수성 기: R^{*2} >

[0311] $R^{*21} = -C_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$

[0312] $R^{*22} = -C_3H_6O-X$ (여기서, "X"는 다이글리세린 부분임).

[0313] $R^{*23} = -C_3H_6O-X$ (여기서, X는 트라이글리세린 부분임).

[0314] $R^{*24} = -C_3H_6O-X$ (여기서, X는 테트라글리세린 부분임).

[0315] $R^{*25} = -C_3H_6O(C_2H_4O)_{10}H$

[0316] $R^{*26} = -C_3H_6O-X$ (여기서, "X"는 자일리톨 부분임).

[0317] <다른 소수성 유기 기: R^{*1} >

[0318] $R^{*11} = -C_{16}H_{33}$

[0319] $R^{*12} = -C_{10}H_{21}$

- [0320] $R^{*13} = -C_{12}H_{25}$
- [0321] 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 18
- [0322] 실시예들을 위한 제조예 1 및 제조예 2와, 비교예들을 위한 제조예 1 내지 제조예 6에서 수득한 실리콘 화합물을 사용하여, 표 2 내지 표 4에 나타난 제형을 갖는 유중수 에멀전 조성물을 하기에 설명한 바와 같이 제조하였다. 이들 조성물을 하기 평가 기준에 따라 점도 안정성 및 에멀전 입자 직경 안정성 면에서 평가하였다. 그 결과를 표 2 및 표 3에 나타낸다. 표에서, "부"는 "중량(질량)부"를 나타낸다.
- [0323] 유중수 에멀전 조성물의 제조 방법
- [0324] 1. 오일 에이전트 및 계면활성제를 포함하는 실리콘 화합물을 200 mL 용기 내에 넣었다.
- [0325] 2. 상기 배합물을 교반시키고, 계면활성제를 오일 에이전트 중에 균일하게 분산시키거나 또는 용해시켰다 (오일 상 A).
- [0326] 3. 식염 및 이온 교환수를 별도의 용기 내에 넣었다. 식염을 스패툴라(spatula)를 사용하여 혼합함으로써 용해시켰다. 더욱이, 1,3-부틸렌 글리콜을 그 안에 혼합하여 용해시켰다 (수성 상 B).
- [0327] 4. 호모-디스퍼(homo-disper)의 톱니(saw teeth)를 오일 상 A에 침지시키고, 1,000 rpm으로 교반하면서 약 45 초의 기간에 걸쳐 일정한 속도로 수성 상 B를 오일 상 A 내에 부었다.
- [0328] 5. 호모-디스퍼의 회전 속도를 3500 rpm으로 증가시키고, 내용물을 2분 동안 교반함으로써 균질하게 유화시켰다.
- [0329] 6. 교반을 중지하였다. 이어서, 상기 용기의 내벽에 부착된 유성 성분을 스패툴라를 이용하여 긁어내고, 생성된 에멀전과 혼합하였다.
- [0330] 7. 호모-디스퍼의 회전 속도를 3500 rpm으로 하여 3분 동안 교반함으로써 내용물을 균질하게 유화시켰다.
- [0331] 점도 안정성의 평가
- [0332] 28 g의 각각의 유중수 에멀전 조성물을 35 mL의 유리병 내에 측정하여 넣었다. 상기 병들의 뚜껑을 닫고, 50°C 항온조에서 1개월 동안 정치시켰다. 정치 전 및 후의 에멀전의 점도 안정성을 하기 표준에 따라 평가하였다.
- [0333] ●: 점도 변화= $<\pm 10\%$, 그리고 외관은 변화 없이 균일함
- [0334] ○: $\pm 10\%$ <점도 변화= $\pm 20\%$, 그리고 외관은 균일함
- [0335] Δ: $\pm 20\%$ <점도 변화= $\pm 30\%$, 또는 에멀전의 표면의 균일성의 약간의 감소.
- [0336] ×: $\pm 30\%$ <점도 변화, 또는 물 액적, 수성 상, 오일 상 등의 분리. (유화 그 자체가 가능하지 않았던 경우를 "×"로도 나타냄)
- [0337] 유화 입자 크기 측정 및 안정성의 평가
- [0338] 유중수 에멀전 조성물들을 제조한 다음날에, 그리고 에멀전 조성물들을 (상기에 설명한 바와 같이 35 mL의 유리병 내의 28 g의 조성물의 밀봉 후) 50°C에서 1개월 동안 정치한 후 광학 현미경 (1000배의 배율)을 사용하여 관찰하고 사진을 촬영하였으며, 중량 평균 입자 직경을 영상 분석 소프트웨어를 사용하여 계산하였다. 이럼으로써, 초기 유화 입자 크기 및 시간이 지남에 따른 유화 입자 크기를 조사함으로써 안정성을 평가하였다.
- [0339] 입자 합일(coalescence)이 관찰된 경우 이를 표에 기재하였음을 주목하라.
- [0340] ●: 유화 입자 크기의 변화가 적으며, 합일 징후가 부재함.
- [0341] ○: 유화 입자 크기가 잠재적으로 약간 증가하지만, 분명한 합일은 관찰되지 않음. 대안적으로, 유화 입자 크기는 증가하지만, 전체 입자 크기는 작으며, 에멀전 시스템은 유지됨.
- [0342] Δ: 입자의 부분 합일이 일어났다고 생각됨. 최대 유화 입자 크기의 분명한 증가.
- [0343] ×: 많은 입자가 합일되고, 에멀전은 파괴 상태로 존재함. (유화 그 자체가 가능하지 않았던 경우를 "×"로도 나타냄)

[0344] [표 2]

유중수 에멀전 조성물의 제형 및 평가 결과 (실시에 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 3)

원료명	실시에						비교예		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
제 1 번 트라이블록형 공중합체	2	2	2	-	-	-	-	-	-
제 2 번 트라이블록형 공중합체	-	-	-	2	2	2	-	-	-
비교용 실리콘 화합물 RE-1	-	-	-	2	2	2	-	-	-
다이메틸폴리실록산 (6 cSt)	23	11.5	-	23	11.5	-	23	11.5	-
광유 50SUS (37.8℃)	-	11.5	23	-	11.5	23	-	11.5	23
염화나트륨	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
정제수	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5
1,3-부틸렌 글리콜	6	6	6	6	6	6	6	6	6
에멀전의 점도 안정성	○	○	○	●	●	●	×	×	×
초기 입자 직경 (μm)	3	3	3	3	3	3	분리됨	분리됨	분리됨
50℃에서 1 개월 후 입자 직경 (μm)	3	3	3	3	3	3	분리됨	분리됨	분리됨
유화된 입자의 안정성	●	●	●	●	●	●	×	×	×

[0345]

[0346] [표 3]

유중수 에멀전 조성물의 제형 및 평가 결과 (비교예 4 내지 비교예 12)□

원료명	비교예				
	4	5	6	7	8
비교용 실리콘 화합물 RE-2	2	2	2	-	-
비교용 실리콘 화합물 RE-3	-	-	-	2	2
비교용 실리콘 화합물 RE-4	-	-	-	-	-
다이메틸폴리실록산 (6 cSt)	23	11.5	-	23	11.5
광유 50SUS (37.8℃)	-	11.5	23	-	11.5
염화나트륨	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
정제수	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5
1,3-부틸렌 글리콜	6	6	6	6	6
에멀전의 점도 안정성	○	×	×	●	●
초기 입자 직경 (μm)	5	5 (합일됨)	4	4	4 (합일됨)
50℃에서 1 개월 후 입자 직경 (μm)	5 (합일됨)	분리됨	분리됨	5	5 (합일됨)
유화된 입자의 안정성	○	×	×	○	Δ

[0347]

[0348] [표 3]

(계속)

원료명	비교예			
	9	10	11	12
비교용 실리콘 화합물 RE-2	-	-	-	-
비교용 실리콘 화합물 RE-3	2	-	-	-
비교용 실리콘 화합물 RE-4	-	2	2	2
다이메틸폴리실록산 (6 cSt)	-	23	11.5	-
광유 50SUS (37.8℃)	23	-	11.5	23
염화나트륨	0.5	0.5	0.5	0.5
정제수	68.5	68.5	68.5	68.5
1,3-부틸렌 글리콜	6	6	6	6
에멀전의 점도 안정성	×	●	●	●
초기 입자 직경 (μm)	4	3	3	3
50℃에서 1개월 후 입자 직경 (μm)	분리됨	3	3	3
유화된 입자의 안정성	×	●	●	●

[0349]

[0350] [표 4]

유중수 에멀전 조성물의 제형 및 평가 결과 (비교예 13 내지 비교예 18)

원료명	비교예					
	13	14	15	16	17	18
비교용 실리콘 화합물 RE-5	2	2	2	-	-	-
비교용 실리콘 화합물 RE-6	-	-	-	2	2	2
다이메틸폴리실록산 (6 cSt)	23	11.5	-	23	11.5	-
광유 50SUS (37.8℃)	-	11.5	23	-	11.5	23
염화나트륨	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
정제수	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5
1,3-부틸렌 글리콜	6	6	6	6	6	6
에멀전의 점도 안정성	Δ	×	×	Δ	Δ	×
초기 입자 직경 (μm)	3	4	5	4	4 (합일됨)	5
50℃에서 1개월 후 입자 직경 (μm)	3	분리됨	분리됨	5	5 (합일됨)	분리됨
유화된 입자의 안정성	●	×	×	○	Δ	×

[0351]

[0352] 상기 결과로부터, 시험한 다양한 친수성 실리콘들 중, 제1번 및 제2번의 상기에 언급된 트라이블록형 공중합체 (본 발명의 트라이블록형 공중합체를 함유하는 유중수 에멀전용 유화제)만이 비교용 실리콘 화합물 RE-4와 유사한 또는 이보다 더 우수한 유화 성능을 나타냈음이 명확한데, 상기 RE-4는 폴리에테르-개질된 실리콘이다.

- [0353] 기능성 평가 (촉감 및 사용감)
- [0354] 다음, 전술한 안정성 시험에서 우수한 결과를 성취한, 실시예 3 및 실시예 6의 유중수 에멀전 조성물, 및 비교예 12의 유중수 에멀전 조성물을 화장 조성물로서 사용할 때의 감촉의 면에서 비교하였다. 구체적으로, 다음과 같았다:
- [0355] 1. 0.20 g의 유중수 에멀전 조성물을 손가락 상에 두고, 손등 상에 퍼발랐다.
- [0356] 2. 이 경우, 1) 도포 시 내지 도포 중의 퍼짐성 및 매끄러움, 2) 도포 중 내지 도포 후의 번들거림의 결여, 3) 도포 후 필름감 (건조시 끈적임)의 결여, 및 4) 보습감의 지속성을 하기 표준에 따라 평가하였다.
- [0357] 퍼짐성 및 매끄러움: 도포 내지 도포 중
- [0358] ●: 매끄러운 촉감, 그리고 노력 없이 용이하게 퍼발라짐
- [0359] ○: 매끄러운 촉감, 그리고 용이하게 퍼발라짐
- [0360] △: 초기 매끄러움이 경험되지만, 퍼짐성이 결여되어 있음. 점진적인 퍼바름에서의 저항성 (건조시 끈적임 및 밀착성)이 경험됨.
- [0361] ×: 처음에 도포된 때 무거운, 불량한 퍼짐성 또는 눈에 띄는 끈적임.
- [0362] 번들거림의 결여: 도포 중 내지 도포 후
- [0363] ●: 뒷부분의 도포까지 지속되는, 기분 좋은, 수분-유사 촉감. 탁월한 보습감을 수득하기 위하여 번들거림이 제어되기 때문에, 외관 또는 감각의 면에서 불편함 없이 사용 동안 극도로 자연스러운 감각이 수득될 수 있음.
- [0364] ○: 도포 중에서 도포 후까지 점차 희미해지면서, 습윤 (수분-유사) 촉감이 미량으로 남아 있음. 따라서, 번들거림이 균형을 이룬 촉감이 수득됨.
- [0365] △: 습윤 촉감이 초기 도포 중에 경험되는 한편, 이 감각은 빠르게 사라지고, 번들거림이 두드러지게 됨.
- [0366] ×: 촉감이 초기 도포에서부터 지성이며, 피부의 표면은 매우 지성으로 보임.
- [0367] 필름감의 결여: 도포 후
- [0368] ●: 건조시 끈적임의 감각 (필름감)이 거의 없음
- [0369] ○: 건조시 끈적임의 약간의 감각 (필름감)
- [0370] △: 건조시 끈적임 (필름감)이 경험됨
- [0371] ×: 뒷부분의 도포에서 강한, 불쾌한 끈적임의 감각
- [0372] 보습감의 지속성: 도포한지 10분 후
- [0373] ●: 렉서리한 보습감이 지속되며, 불편함 없이 자연스러운 느낌이 있음
- [0374] ○: 보습감이 남아 있지만, 피부가 도포 직후보다 약간 더 건조함을 느낌. 약간의 번들거림이 보임.
- [0375] △: 보습감이 전혀 없으며, 유성 광택이 현저함.
- [0376] ×: 건조로 인한 피부의 불편함 및 자극이 느껴짐

[0377] [표 5]

유중수 에멀전 조성물의 기능 평가 결과 (실시에 3, 실시예 6 및 비교예 12)

기술적 분류	유화제	감촉 및 사용감			
		배끄러움 /퍼짐성	변들거림의 억제	원름감의 결여	보습감의 지속성
실시에 3	제 1 번 트라이블록형 공중합체	●	●	●	●
실시에 6	제 2 번 트라이블록형 공중합체	●	○	○	○
비교예 12	비교용 실리콘 화합물 RE-4	●	△	○ ~ △	△

[0378]

[0379]

상기 결과로부터, 제1번 및 제2번의 상기에 언급된 트라이블록형 공중합체 (본 발명의 트라이블록형 공중합체를 함유하는 유중수 에멀전용 유화제)를 함유하는 유중수 에멀전 조성물은 감촉 및 사용감의 면에서, 폴리에테르-개질된 실리콘인 비교용 실리콘 화합물 RE-4를 함유하는 유중수 에멀전 조성물보다 광범위하게 더 우수하였으며, 유화제이면서 W/O 제형에서 오랫동안 문제가 되었던 변들거림을 지속가능하게 억제할 수 있고, 끈적임을 야기하지 않는 독특한 특성을 가짐에도 불구하고 도포 후에 수분 보유성을 유지할 수 있음이 명확하다.

[0380]

따라서, 본 발명의 트라이블록형 공중합체를 함유하는 유중수 에멀전용 유화제는 표 2에 나타난 탁월한 W/O 유화 성능 및 표 5에 나타난 감촉 개선제 또는 보습제로서의 탁월한 효과를 나타내며, 따라서 외용 제제 또는 화장 조성물용 원료로서 극도로 유용한 것으로 입증되었다. 본 발명의 트라이블록형 공중합체를 함유하는 유중수 에멀전용 유화제 또는 분말 분산제는 외용 제제 또는 화장 조성물용 원료로서 유리하게 사용될 수 있으며, 이들 탁월한 특성 때문에, 최종 소비자 제품, 예를 들어 화장품의 구성을 PEG-완전 무함유 제형으로 개선시키는 세계적인 추세와 일치하며, 폴리옥시에틸렌 모이어티를 갖는 화합물을 함유하지 않음에도 불구하고 탁월한 안정성, 유용성 및 감촉을 나타내는 유중수 에멀전형 외용 제제 또는 화장 조성물을 생성할 수 있다.

[0381]

이하, 본 발명에 따른 화장 조성물 및 외용 제제의 제형예를 설명하지만, 본 발명에 따른 화장 조성물 및 외용 제제는 이들 제형예에서 열거된 유형 및 구성에 제한되지 않음이 이해된다.

[0382]

이전의 출원에서 이미 개시된 제형

[0383]

본 발명에 따른 트라이블록형 공중합체는 다양한 외용 제제 및 화장 조성물에서 사용될 수 있다. 이의 특정 제형예는 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 실시예 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 다양한 외용 제제 및 화장 조성물 제형에 있어서 제1번 내지 제16번 실리콘 화합물에 상응하는 성분들을 본 발명에 따른 상기에 언급된 트라이블록형 공중합체 (예를 들어 제1번 및/또는 제2번 트라이블록형 공중합체)로 대체함으로써 수득되는 것을 포함하며, 이러한 예는 본 발명에 따른 화장 조성물 또는 외용 제제의 제형예로서 본 출원의 발명의 범주에 포함된다.

[0384]

게다가, 상기에 언급된 특허문헌 31 (국제특허 공개 WO 2011/049248호)에서 실시예 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 다양한 외용 제제 및 화장 조성물 제형에 있어서 제1번 내지 제16번 실리콘 화합물에 상응하는 성분들을 본 발명에 따른 상기에 언급된 트라이블록형 공중합체 (예를 들어 제1번 및/또는 제2번 트라이블록형 공중합체)로 대체함으로써, 그리고 폴리옥시에틸렌 기 또는 폴리옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 화합물이 제형 중에 사용된 경우에, 이들 화합물을 임의적 비-PEG 구조 대체 재료로 대체함으로써 수득되는 제형은 본 발명에 따른 화장 조성물 또는 외용 제제의 제형예로서 본 출원의 발명의 범주에 포함된다. 예를 들어, 상기 물질을, 상기 제형예에서 폴리에테르-개질된 실리콘을 사용하는 조성물에 있어서 PEG-무함유 친수성 실리콘, 예를 들어 다이글리세린-개질된 실리콘 및 당 알코올-개질된 실리콘으로 대체함으로써 PEG-무함유 제형을 설계하는 것이 가능하다.

[0385]

구체적으로, 상기에 언급된 특허문헌 31에서의 실시예 등은 밀키 로션, 립 글로스, 오일-기재의 파운데이션, 유중수 에멀전형 투명 발한 억제 조성물 및 비수성 스틱형(stick-form) 발한 억제 조성물을 본 발명에 따른 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산으로 대체될 수 있는 조성물로서 개시하며, 상기에 언급된 특허문헌 31의 단락 [0459] 내지 [0501]은 하기 제형예를 또한 개시한다. 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산을 사용함으로써, 시간이 지남에 따른 안정성 및 열에 대한 안정성이 W/O 에멀전의 경우에 추가로 향상된

다. 게다가, 본 발명의 트라이블록형의 동시-개질된 유기폴리실록산은 실리콘 오일뿐만 아니라 넓은 범위의 유기 오일과도 탁월한 상용성을 가지며, 균질성 및 혼화 안정성이 비수성 제형 및 분말-함유 제형에서 추가로 향상되며, 따라서 화장 조성물의 효과 및 품질이 증가한다.

- [0386] 실시예 1: 에멀전 파운데이션
- [0387] 실시예 2: 리퀴드 파운데이션
- [0388] 실시예 3: 파운데이션
- [0389] 실시예 4: 유중수 크림
- [0390] 실시예 5: 유중수 에멀전 조성물
- [0391] 실시예 6: 유중수 에멀전 립스틱 (리퀴드)
- [0392] 실시예 7: 리퀴드 루즈
- [0393] 실시예 8: 루즈
- [0394] 실시예 9: 썬스크린 에멀전
- [0395] 실시예 10: 에멀전
- [0396] 실시예 11: UV 차단 크림
- [0397] 실시예 12: UV 차단용 유중수 에멀전
- [0398] 실시예 13: 썬스크린제
- [0399] 실시예 14: 유중수 에멀전형 썬스크린
- [0400] 실시예 15: O/W 크림
- [0401] 실시예 16: 아이섀도
- [0402] 실시예 17: 마스크라
- [0403] 실시예 18: 마스크라
- [0404] 실시예 19: 솔리드 파우더(Solid powder) 아이섀도
- [0405] 실시예 20: 프레스 파우더 화장품(Pressed powder cosmetic)
- [0406] 실시예 21: 파우더 파운데이션
- [0407] 실시예 22: 프레스 파운데이션
- [0408] 실시예 23: 크림
- [0409] 실시예 24: 파운데이션
- [0410] 실시예 25: 유중수 에멀전형 썬스크린
- [0411] 실시예 26: 립스틱
- [0412] 실시예 27: 루즈
- [0413] 실시예 28: 파운데이션
- [0414] 실시예 29: 발한 억제용 에어로졸형 화장 조성물(anti-perspirant aerosolized cosmetic composition)
- [0415] 실시예 30: 비수성 프레스형 발한 억제제 제품
- [0416] 실시예 31: 에어로졸형 발한 억제 조성물
- [0417] 실시예 32: 발한 억제 로션 조성물
- [0418] 실시예 33: W/O 에멀전형 피부 외용 제제

- [0419] 실시예 34: 비수성 발한 억제 방취 스틱 조성물
- [0420] 실시예 35: W/O 솔리드 발한 억제 스틱 조성물
- [0421] 실시예 36: W/O 에멀전형 발한 억제 크림 조성물
- [0422] 실시예 37: 마스크라
- [0423] 실시예 38: 애프터쉐이브(Aftershave) 크림
- [0424] 실시예 39: 솔리드 파운데이션
- [0425] 실시예 40: 주간 사용용 피부 미백 크림
- [0426] 실시예 41: 썬 태닝(sun tanning) 크림
- [0427] 실시예 42: 폴리올/0계 비수성 에멀전형 피부 외용 제제
- [0428] 실시예 43: 폴리올/0계 비수성 에멀전형 피부 외용 제제
- [0429] 게다가, 상기에 언급된 특허문헌 42 (국제특허 공개 WO 2011/136397호) 및 43 (국제특허 공개 WO 2011/049246 호)에서 실시예 등에서 당해 출원인에 의해 개시된 다양한 외용 제제 및 화장 조성물 제형에 있어서 당 알코올-개질된 실리콘 1 및 2 또는 동시-개질된 실리콘 1 및 2를 본 발명에 따른 상기에 언급된 트라이블록형 공중합체 (예를 들어 제1번 및/또는 제2번 트라이블록형 공중합체)로 대체함으로써, 그리고 폴리옥시에틸렌 기 또는 폴리옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 화합물이 제형 중에 사용된 경우에, 이들 화합물을 임의적 비-PEG 구조 대체 재료로 대체함으로써 수득되는 제형은 본 발명에 따른 화장 조성물 또는 외용 제제의 제형예로서 본 출원의 발명의 범주에 포함된다. 예를 들어, 상기 물질을, 상기 제형예에서 폴리에테르-개질된 실리콘을 사용하는 조성물에 있어서 PEG-무함유 친수성 실리콘, 예를 들어 다이글리세린-개질된 실리콘 및 당 알코올-개질된 실리콘으로 대체함으로써 PEG-무함유 제형을 설계하는 것이 가능하다.
- [0430] 구체적으로, 상기에 언급된 특허문헌 42에서의 단락 [0213] 내지 [0251]에는 본 발명에 따른 트라이블록형 공중합체로 대체하는 것을 수행할 수 있는 조성물로서 하기 실시예가 개시되어 있다.
- [0431] 실시예 9, 실시예 10: 리퀴드 파운데이션
- [0432] 실시예 11: 썬스크린 화장 조성물
- [0433] 실시예 12: 리퀴드 파운데이션
- [0434] 실시예 13: 오일-기재의 마스크라
- [0435] 실시예 14: 립 글로스
- [0436] 게다가, 특허문헌 43에서 단락 [0196] 내지 [0237]에는 본 발명에 따른 트라이블록형 공중합체로 대체하는 것을 수행할 수 있는 조성물로서 하기 실시예가 개시되어 있다.
- [0437] 실시예 3 및 실시예 4 썬스크린제 (흔드는 타입)
- [0438] 실시예 5: W/O형 파운데이션 (겔-유사)
- [0439] 실시예 6: W/O형 파운데이션 (리퀴드형)
- [0440] 실시예 7: 마스크라
- [0441] 실시예 8: 파운데이션 크림
- [0442] 실시예 9: 립 글로스
- [0443] 실시예 10: 루즈
- [0444] 실시예 11: 썬스크린 크림 (W/O형)
- [0445] 본 발명의 트라이블록형 공중합체를 사용함으로써, 시간이 지남에 따른 안정성 및 열에 대한 안정성이 W/O 에멀전의 경우에 추가로 향상된다. 게다가, 본 발명의 트라이블록형 공중합체는 실리콘 오일뿐만 아니라 넓은 범위의 유기 오일과도 탁월한 상용성을 가지며, 균질성 및 혼화 안정성이 비수성 제형 및 분말-함유 제형에서 추가

로 향상되며, 따라서 화장 조성물의 효과 및 품질이 증가한다.

[0446] 다른 제형

[0447] 게다가, 예를 들어 본 발명의 제1번 트라이블록형 공중합체 (실시예 1)를 사용함으로써 PEG-완전 무함유 제형으로서 하기 탄화수소-기재의 화장품 베이스 재료를 설계하는 것이 가능하다.

[0448] 제형예: 리퀴드 파운데이션 (W/O)

[0449] (성분)

[0450] 1. 아이소도데칸 20부

[0451] 2. 아이소헥사데칸 10부

[0452] 3. 아이소트라이데실 아이소노나노에이트 3부

[0453] 4. 글리세릴 트라이카프릴-카프레이트 2부

[0454] 5. 제1번 트라이블록형 공중합체 2.0부

[0455] 6. 유기-개질된 점토 광물 (벤통(Bentone) 38V) 1.5부

[0456] 7. 옥틸 메톡시신나메이트 5부

[0457] 8. 옥틸실란 처리된 산화티타늄 8.5부

[0458] 9. 옥틸실란 처리된 적색 산화철 0.4부

[0459] 10. 옥틸실란 처리된 황색 산화철 1부

[0460] 11. 옥틸실란 처리된 흑색 산화철 0.1부

[0461] 12. 다이메티콘, 다이메티콘 가교중합체^{*1} 2부

[0462] 13. 아이소도데칸/(아크릴레이트류/폴리트라이메틸실록시 메타크릴레이트) 공중합체^{*2} 1부

[0463] 14. 트라이메틸실록시실리케이트 1부

[0464] 15. 1,3-부틸렌 글리콜 5부

[0465] 16. 글리세린 3부

[0466] 17. 염화나트륨 0.5부

[0467] 18. 방부제 적당량

[0468] 19. 정제수 잔부

[0469] 20. 방향제 적당량

[0470] 주 *1: DC9045, 다우 코닝에 의해 제조됨

[0471] 주 *2: FA-4002ID, 다우 코닝 토레이 컴퍼니, 엘티디.(Dow Corning Toray Co., Ltd.)에 의해 제조됨

[0472] 제조 방법

[0473] 단계 1: 성분들 1, 2, 5, 6, 7, 12, 13 및 14를 교반 및 혼합한다.

[0474] 단계 2: 성분들 3, 4 및 8 내지 11을 3롤 밀을 이용하여 혼련 및 혼합한다.

[0475] 단계 3: 교반하면서, 단계 2의 배합물을 단계 1에서 수득한 배합물에 첨가하고, 추가로 교반 및 혼합한다.

[0476] 단계 4: 성분들 15 내지 20을 균일하게 용해시킴으로써 형성한 수성 상을 단계 3에서 수득한 혼합물에 첨가하고, 유화시키며, 용기에 상기 에멀전을 충전시킨다. 이와 같이, 생성물을 수득한다.

[0477] 수득된 W/O형 리퀴드 파운데이션은 불쾌한 냄새를 갖지 않으며, 사용된 때 탁월한 에멀전 안정성을 가지며, 탁월한 내수분성 및 화장 지속성을 가지며, 탁월한 질감을 가지며, 주름을 차폐하며, 가벼운 감촉을 가지며, 탁월

한 밀착성을 갖는다.