

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶	(45) 공고일자	2000년 12월 15일
C08L 83/04	(11) 등록번호	10-0275645
A61K 7/00	(24) 등록일자	2000년 09월 22일
(21) 출원번호	(65) 공개번호	특1994-0019808
(22) 출원일자	(43) 공개일자	1994년 09월 15일
(30) 우선권주장	93-023015 1993년 02월 10일 일본(JP)	

(73) 특허권자	신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 카나가와 치하로 일본 도쿄도 지요다구 오떼마치 2조메 6방 1고
(72) 발명자	아제찌슈이찌 일본국군마펭우스이군마쯔이다쪼오아자히또미1반찌10신에쓰가가꾸고교가부시 끼가이샤실리콘덴시자이료기쥬쓰겐규쇼내
(74) 대리인	주성민, 김성택

심사관 : 조성신

(54) 수중유형 실리콘 유화 조성물(Oil-in-Water Silicone Emulsion Composition)

요약

본 발명은 사용감이 우수하고 장기 보존성이 양호한, 화장품 등에 사용하기에 적합한 신규의 수중유형 실리콘 유화 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 수중유형 실리콘 유화 조성물은,

- (1) 일반식 $R_3Si(OSiR_2)_nOSiR_3$ (여기서, R은 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이고, n은 평균값으로 500 내지 10,000의 수임)로 표시되는 오르가노폴리실록산,
- (2) 25°C에서의 점도가 1 내지 500 센티스토크스인 오르가노폴리실록산,
- (3) HLB 값이 5 내지 12인 폴리옥시알킬렌 변성 오르가노폴리실록산 및
- (4) 이온성 계면활성제

로 기본적으로 이루어지고, 중량비로 [(1) 성분 + (2) 성분]/[(3) 성분 + (4) 성분]의 비가 95/5 내지 50/50의 범위이고, 또한 (4) 성분이 [(3) 성분 + (4) 성분] 중에 0.5 내지 20 중량% 함유되도록 물중에 유화시키는 것을 특징으로 한다.

영세서

[발명의 명칭]

수중유형 실리콘 유화 조성물(Oil-in-Water Silicone Emulsion Composition)

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 사용감이 양호하며, 유화 안정성이 우수하고, 샴푸, 린스 등의 모발 화장품이나 크림, 유액 등의 피부 화장품, 또한 연고 등의 의약품용 기제로서 적합하게 사용될 수 있는 수중유형 실리콘 유화 조성물에 관한 것이다.

종래의 피부 또는 모발용 화장품에는 매끄러움이나 모발에 광택을 주는 등의 목적으로 실리콘 오일이나 실리콘 수지가 사용되고 있다(일본국 특허 공개(소) 제61-161, 209호, 등 제61-161211호, 등 제61-161214호, 등 제63-246, 309호, 등 제63-246310호, 등 제63-183, 515호, 등 제63-183, 516호, 등 제63-183, 517호, 등 제63-243, 018호, 등 제63-243, 019호, 등 제63-246, 309호, 등 제63-246, 310호, 등 제63-313, 712호, 등 제63-316, 713호, 등 제63-316, 718호, 등 제64-75, 416호, 일본국 특허 공개(평) 제1-203, 314호, 등 제1-211, 515호, 등 제1-211, 517호, 등 제1-211, 518호 공보 참조).

그러나, 실리콘 오일이나 실리콘 수지를 배합한 피부 또는 모발용 화장품은 피부 또는 모발에의 밀착성이 불충분하거나 끈적거림이 남는 결점을 갖고 있어서 사용성이 떨어지는 것이었다.

또, 이들 화장품용 실리콘 오일 또는 실리콘 수지는 통상 탄화수소계 계면 활성제를 사용하여 물에 유화 분산되지만, 고전단력의 유화 분산 장치를 사용하지 않으면 안정된 에멀젼 입자를 얻을 수 없다는 단점이 있었다.

따라서, 사용성 및 보존 안정성이 우수한 실리콘 에멀젼 입자를 제공하는 유화용 조성물 및 이를 사용한 수중유형 실리콘 유화 조성물의 개발이 요망되고 있었다.

본 발명은 상기 요망에 부응하기 위하여 이루어진 것으로, 사용성이 우수하고, 동시에 입자 직경이 작으며, 장기간 보존 후에도 안정된 에멀젼 입자로 이루어진 수중유형 실리콘 유화 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 기본적으로 (1) 하기 일반식(1)로 표시되는 고중합도의 오르가노폴리실록산과, (2) 25°C에서의 점도가 1 내지 500 cs(센티스토크스)인 중 내지 저분자 오르가노폴리실록산과, (3) 실리콘계 계면활성제로서 HLB 값이 5 내지 12인 폴리옥시알킬렌 변성오르가노폴리실록산과, (4) 이온성 계면활성제로 이루어지고, 중량비로 [(1)성분+(2) 성분]/[(3)성분+(4)성분]의 비가 95/5 내지 50/50의 범위이고 (4) 성분이 [(3)성분+(4)성분] 중에 0.5 내지 20 중량% 함유되도록 물중에 유화시킴으로써 피부 및 모발에의 밀착성이 우수하고, 또한 피부 등에 바른 후 피막이 끈적거리지 않는, 사용성이 우수하고, 게다가 자극성이 적고, 안전성이 높으며, 탄화수소계 계면활성제를 배합한 경우처럼 고전단력의 유화분산 장치를 사용하지 않아도 입자 직경이 작은 에멀젼 입자가 균일하게 분산되어 보존 안전성이 우수한 수중유형 실리콘 유화 조성물을 얻을 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.



상기 식 중, R은 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이고, n은 평균값으로 500 내지 10,000의 수이다.

이하 본 발명에 관하여 보다 상세히 설명한다.

본 발명의 수중유형 실리콘 유화 조성물의 제1 필수 성분은 하기 일반식 (I)로 표시되는 고중합도의 오르가노폴리실록산이다.



상기 식 중, R은 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이고 n은 평균값으로 500 내지 10,000의 수이다.

여기서, 식 중의 R은 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 페닐기 등을 들 수 있지만, 특히 메틸기가 R 중의 90 몰% 이상인 것이 바람직하다.

또한, n은 평균 중합도로 500 내지 10,000, 바람직하게는 1,000 내지 7,000의 수이고, 500보다 작으면 얻어진 피막의 밀착성이 열화되는 경우가 있고, 10,000 보다 큰 것은 공업적으로 제조하기 어려운 경우가 있다.

상기 오르가노폴리실록산의 배합량은 조성물 전체의 0.1 내지 20 %(중량% 이하 동일)로 하는 것이 바람직하고 5 내지 15 %로 하는 것이 특히 바람직하다. 배합량이 0.1 % 미만이면 얻어진 피막의 밀착성이 낮고, 또한 내설상성(耐擦傷性)이 불충분하게 되는 경우가 있고, 20 %를 초과하면 피부에 대한 신전성(伸展性)이 낮고, 건조된 피막은 많이 끈적거리는 경우가 있다.

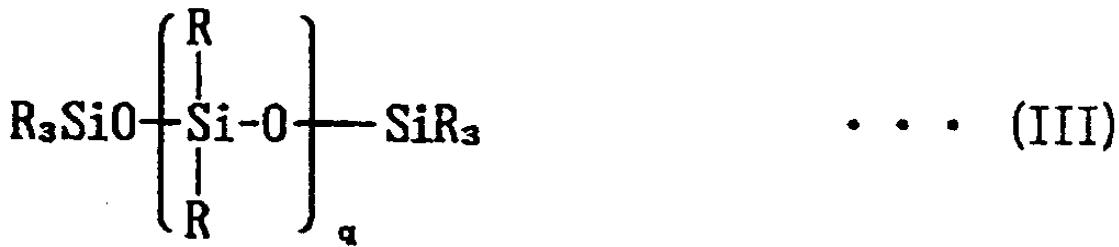
다음으로, 제2 필수 성분은 25°C에서의 점도가 1 내지 500 cs인 중 내지 저분자 오르가노폴리실록산이다.

이 중 내지 저분자 오르가노폴리실록산은 고리형이거나 분지형 또는 직쇄형이어도 좋으며, 고리형 오르가노폴리실록산으로서는 하기 일반식(II)로 표시되는 것이 바람직하게 사용된다.



상기 식 중, R은 상기한 바와 같은 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이고, p는 3 내지 6의 수이다.

또한, 직쇄형 오르가노폴리실록산으로서는 하기 일반식(III)으로 표시되는 것이 바람직하게 사용된다.



상기 식 중 R은 상기한 바와 같은 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이고, q는 1 내지 250의 수이다.

또한, 분지형 오르가노폴리실록산으로서는 본질적으로 $R_3SiO_{1/2}$ 만위 및 $RSiO_{3/2}$ 단위 및 R_2SiO 단위로 이루어진 것이 적합하게 사용된다. 여기서, R은 상기한 바와 같은 탄소수 1 내지 6의 탄화수소기이다.

상기 오르가노폴리실록산은 25°C에서의 점도가 1 내지 500 cs인 것이 사용되지만, 바람직하게는 2 내지 400 cs인 것이다. 1 cs 미만이면 제1 성분의 용해성이 나빠지고, 500 cs를 초과하면 피막 형성능이 저하된다.

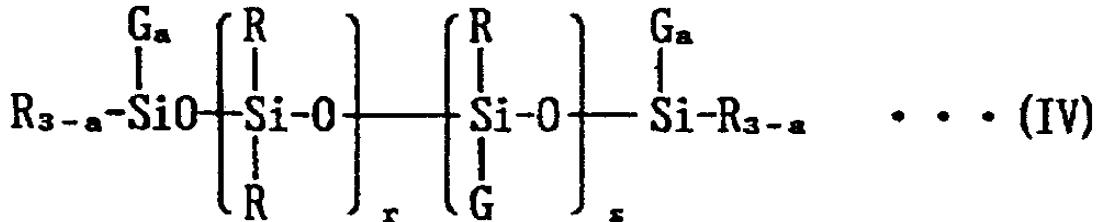
제2 성분으로서의 상기 오르가노폴리실록산은 1 종류를 단독으로 사용해도 좋고 2 종류 이상을 병용할 수도 있다. 또한 이 제2 성분의 배합량은 조성을 전체의 5 내지 70 %, 특히 20 내지 50 %인 것이 바람직하며, 배합량이 5 % 미만이면 제1 성분의 용해성, 유화성이 악화되는 경우가 있고, 70 %를 초과하면 조성을의 피막 형성능이 저하되는 경우가 있다.

본 발명에 있어서는, 제3 필수 성분으로서 폴리옥시알킬렌 변성 오르가노폴리실록산을 배합하지만, 그의 HLB값은 5 내지 12, 바람직하게는 6 내지 9이다. HLB값이 5 보다 작거나 12보다 크면 얻어진 유화 조성을의 안정성이 떨어진다.

여기서, HLB값은 하기 계산식으로부터 산출한 값이다.

$$(분자내에서 차지하는 CH_2CH_2O기의 중량\%)/5 = HLB값$$

이와 같은 폴리옥시알킬렌 변성 오르가노폴리실록산으로서는 하기 일반식(IV)로 표시되는 것이 적합하게 사용된다.



상기 식 중 G는 식 $-(CH_2)_t - O - (R^1O)_u - Q$ (여기서, R^1 은 에틸렌기 또는 프로밀렌기로부터 적어도 1개가 선택되는 기이고, D는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 아세틸기, 이소시안기로부터 선택되는 1개가 유기기이고, t는 2 내지 60이고, u는 3 내지 50임)로 표시되는 분자량 200 내지 3,000의 기이고, a는 0 또는 1이고, r은 10 내지 150이고 s는 1 내지 500이다.

그 구체예로서는 하기 실시예에 나타낸 화합물을 들 수 있다.

또한, 본 발명에서 사용되는 폴리옥시알킬렌 변성 오르가노폴리실록산은 점도가 100 내지 3,000 cs인 것이 바람직하다.

제3 성분인 폴리옥시알킬렌 변성 오르가노폴리실록산의 배합량은 조성을 전체의 1 내지 50 %, 특히 5 내지 30 %로 하는 것이 바람직하고, 1 % 미만이면 안정한 유화 조성을 얻어지지 않는 경우가 있고, 50 %를 초과하면 얻어진 피막이 많이 끈적거리는 경우가 있다.

본 발명의 조성을의 제4 필수 성분인 이온성 계면활성제로서는, 이온성기를 함유하고, 화장품 원료, 의약품 원료 등에 사용할 수 있는 것이면 음이온성, 양이온성, 양성 어떤 종류의 계면활성제라도 사용할 수 있다.

이러한 이온성 계면 활성제로서는, 음이온성 계면활성제의 예로서 직쇄 알콜 황산 에스테르염, 측쇄 알콜 황산 에스테르염, 알킬에테르 황산 에스테르염, 글리세린 지방산 에스테르의 황산 에스테르염, 고급 지방산 알킬올아미드의 황산 에스테르염 등의 황산 에스테르염, 알칸 술본산염, 올레핀 술본산염, 고급 지방산 에스테르의 술본산염, 디알킬솔포 숙신산염, 고급 지방산 아미드의 술본산염, 알킬아릴술본산염 등의 술본산염, 지방산 비누, 에테르카르본산염 등의 카르본산염, 인산 에스테르염, 고급 지방산과 아미노산의 축합물, 콜라겐 가수분해물 유도체 등을 들 수 있다.

또한, 양이온성 계면 활성제의 예로서는 알킬 아민염, 폴리아민 및 알카놀아민 지방산 유도체 등의 아민염, 알킬트리메틸암모늄염 디알킬디메틸암모늄염, 알킬디메틸벤질암모늄염 등의 알킬 4급 암모늄염, 알킬피디니늄염, 알킬 이소퀴놀리늄염, 디알킬모르폴리늄염 등의 환식 4급 암모늄염, 염화 벤젠토늄 등을 들 수 있다.

또한, 양성 계면활성제의 예로서는 카르복실산형(아미노산형, 베타인형), 황산 에스테르형, 솔폰산형, 레시틴 등의 인산 에스테르형 등을 들 수 있다.

상기 제4 성분인 이온성 계면활성제를 사용함으로써 안정성이 우수한 유화 조성물이 얻어지지만, 이 제4 성분의 배합량은 [제3 성분 + 제4 성분] 중 0.5 내지 20 중량% 함유되도록 한다. 0.5 중량% 미만에서는 얻어진 유화 조성물의 안정성이 부족한 것이 되고, 20 중량% 보다 많으면 얻어진 피막이 많이 끈적거리는 것이 된다. 바람직하게는 1 내지 10 중량% 범위이다.

또한, 동시에 제1 내지 4 성분은 중량비로 [제1 성분 + 제2 성분]/[제3 성분 + 제4 성분]의 비가 95/5 내지 50/50, 바람직하게는 92/8 내지 60/40이 되도록 배합한다. 이 배합비가 95/5 보다 크면 얻어지는 유화 조성물은 안정성이 결여된 것이 되고, 50/50보다 작으면 얻어지는 피막이 너무 끈적거리는 것이 된다.

본 발명의 수중유형 실리콘 유화 조성물은 상기 제1 내지 제4 성분과 물을 소정량 혼합함으로써 얻을 수 있다. 이 경우, 각 성분의 혼합 순서에 특히 제한은 없지만, 먼저 제1, 2 성분을 혼합한 후, 교반기 또는 호모 믹서 등의 기계를 사용하여 제3, 제4 성분을 첨가 혼합하고, 이어서 물을 첨가 혼합하는 것이 바람직하다. 또한, 각 성분의 혼합시의 온도는 7°C 이하로 조정하는 것이 바람직하다.

[실시예]

이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 제한되는 것은 아니다. 또한 각 예 중의 %는 모두 중량%이다.

[실시예 1 내지 17, 비교예 1 내지 9]

표 1에 나타낸 물 이외의 각 성분을 교반 혼합한 후, 물을 서서히 첨가하고, 호모 믹서로 교반하여 수중 유형 실리콘 유화 조성물을 얻었다. 이들 조성물의 40°C에서의 보존 안전성 및 입자직경, 사용감을하기 방법으로 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

보존 안정성 시험 방법 :

4°C에서 보존하여 시간의 경과에 따른 분리성을 육안으로 관찰하였다.

입자 직경 측정 방법 :

Submicron Particle Analyzer Coulter Model N를 사용하여 측정하였다.

사용감 평가 방법 :

피부에 바른 후, 건조된 피막의 사용감을 관능 평가하였다.

○ : 끈적거리지 않고 산뜻하다.

× : 매우 끈적거린다.

또한, 실시예 및 비교예에서 사용된 성분은 하기와 같은 것이다.

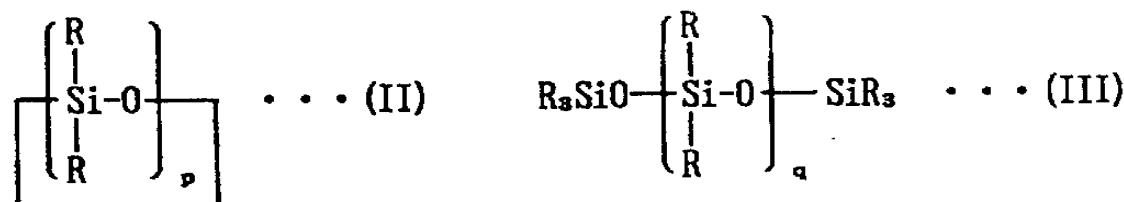
[제1 성분]



(가) 상기 일반식(I)에서 R이 CH_3 기이고, n이 3,500인 디메틸폴리실록산.

(나) 상기 일반식(I)에서 R이 CH_3 기이고, n이 4,200인 디메틸폴리실록산.

[제2 성분]



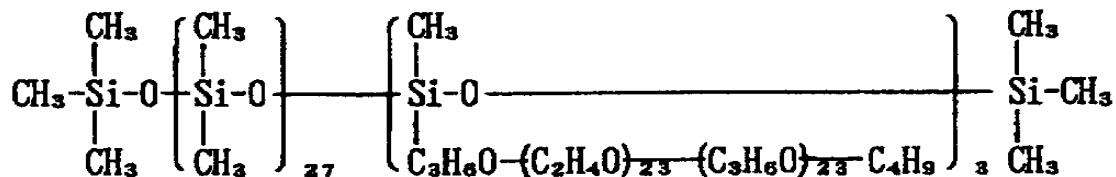
(가) 상기 일반식(III)에서 R이 CH_3 기이고, q가 27이고, 25°C에서의 정도가 20 cs인 디메틸폴리실록산.

(나) 상기 일반식(III)에서 R이 CH_3 기이고, q가 150이고 25°C에서의 정도가 200 cs인 디메틸폴리실록산.

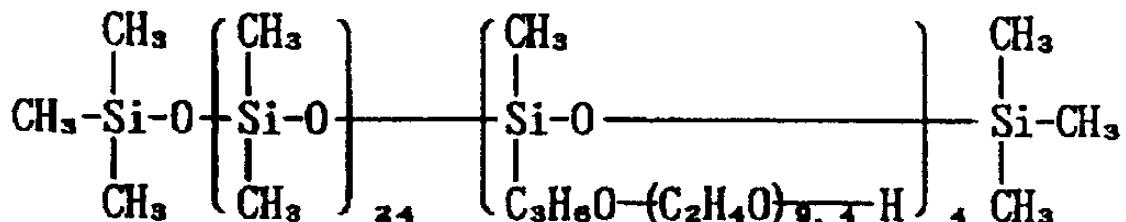
(다) 상기 일반식(III)에서 R이 CH_3 기이고, p가 50이고 25°C에서의 정도가 4 cs인 고리형 실록산 12%와 25°C에서의 정도가 15 cs이고 페닐기 함유량이 30 몰%인 직쇄 및 분지쇄 메틸페닐실록산 88%의 혼합물.

[제3 성분]

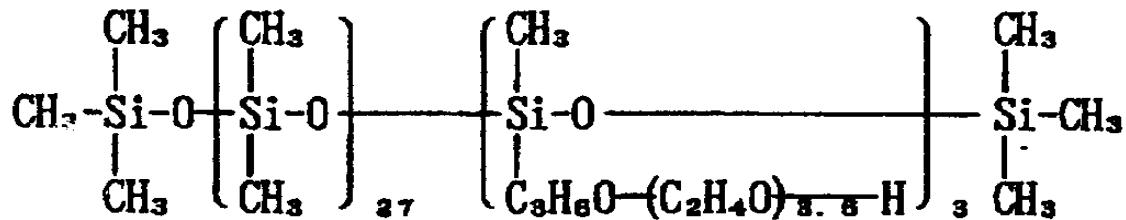
(가) 하기 식으로 표시되고, 25°C에서의 점도가 1,600 cs이고, HLB 값이 6.3인 폴리옥시알킬렌 변성 디메틸폴리실록산.



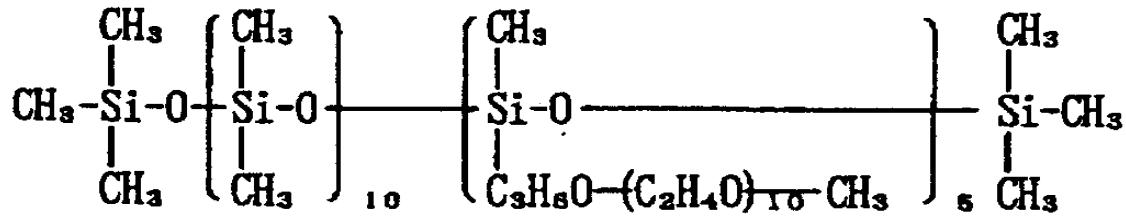
(나) 하기 식으로 표시되고, 25°C에서의 점도가 400 cs이고, HLB 값이 8.5인 폴리옥시알킬렌 변성 디메틸 폴리실록산.



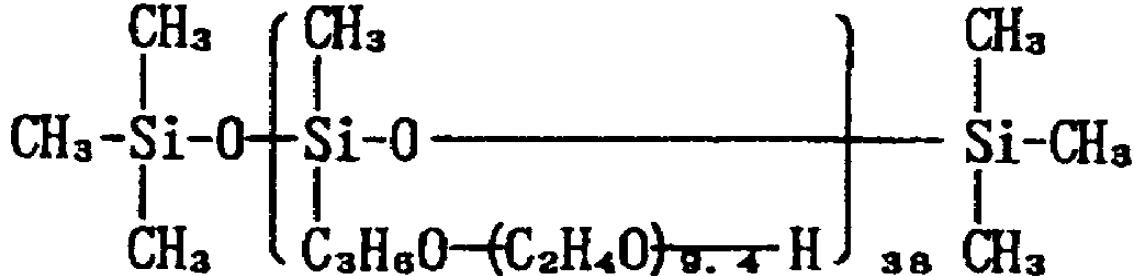
(다) 하기 식으로 표시되고 25°C에서의 점도가 220 cs이고, HLB 값이 3.5인 폴리옥시알킬렌 변성 디메릴 폴리실록산(비교품).



(라) 하기 식으로 표시되고, 25°C에서의 점도가 100 cs이고 HLB 값이 12.5인 폴리옥시알킬렌 변성 디메틸 폴리실록산(비교품).



(마) 하기 식으로 표시되고, 25°C에서의 점도가 130 cs이고 HLB 값이 16.1인 폴리옥시알킬렌 변성 디메틸 폴리실록산(비교품).



[제4 성분]

(가) 폴리옥시에티렌(E03) 도데실에테르 황산나트륨.

(나) 도데실 황산나트륨.

(다) 세밀 황산나트륨.

(라) 폴리옥시에틸렌(E0)트리데실에테르 초산나트륨.

(마) 폴리옥시에틸렌(E05) 세틸에테르 인산나트륨.

(바) 염화 세틸트리메틸암모늄.

(사) 염화 스테아릴트리메틸암모늄.

(아) 라우릴초산 베타인.

[표 1]

	제1성분		제2성분		제3성분		제4성분		제1 + 2성분 제3 + 4성분	수비 합량 (g)		
	종류	배합량 (g)	종류	배합량 (g)	종류	배합량 (g)	종류	배합량 (g)				
실시예	1	a	10	a	40	a	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	2	a	10	a	40	a	9	a	1	10/100	83/17	40
	3	a	10	a	40	a	9.9	b	0.1	1/100	83/17	40
	4	a	10	a	40	a	9.5	c	0.5	5/100	83/17	40
	5	a	10	a	40	a	9.5	d	0.5	5/100	83/17	40
	6	a	10	a	40	a	9.5	e	0.5	5/100	83/17	40
	7	a	10	a	40	a	9.5	f	0.5	5/100	83/17	40
	8	a	10	a	40	a	9.5	g	0.5	5/100	83/17	40
	9	a	10	a	40	a	9.5	h	0.5	5/100	83/17	40
	10	a	10	a	40	b	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	11	b	14	b	36	a	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	12	b	14	b	36	b	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	13	a	10	c	40	a	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	14	a	10	c	40	b	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	15	a	11	a	44	a	4.95	a	0.05	1/100	92/8	40
	16	a	6.6	a	26.4	a	6.93	a	0.07	1/100	83/17	60
	17	a	11.6	a	46.4	a	11.88	a	0.12	1/100	83/17	30
비교예	1	a	10	a	40	c	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	2	a	10	a	40	d	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	3	a	10	a	40	e	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	4	a	10	a	40	d	10	-	-	-	83/17	40
	5	b	14	b	36	d	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	6	a	10	c	40	d	9.9	a	0.1	1/100	83/17	40
	7	a	11.5	a	46.1	a	2.376	a	0.024	1/100	96/4	40
	8	a	5.4	a	21.6	a	32.67	a	0.33	1/100	45/55	40
	9	a	10	a	40	a	9.96	a	0.04	0.04 100	83/17	40

[표 2]

		보존 안정성	입자 직경 (nm)	사용감
실시예	1	1개월 이상	290	○
	2	1개월 이상	310	○
	3	1개월 이상	390	○
	4	1개월 이상	340	○
	5	1개월 이상	490	○
	6	1개월 이상	450	○
	7	1개월 이상	360	○
	8	1개월 이상	340	○
	9	1개월 이상	330	○
	10	1개월 이상	540	○
	11	1개월 이상	350	○
	12	1개월 이상	550	○
	13	1개월 이상	320	○
	14	1개월 이상	510	○
	15	1개월 이상	525	○
	16	1개월 이상	300	○
	17	1개월 이상	380	○
비교예	1	1일에 분리	분리로 인해 독성 불능	-
	2	1일에 분리	분리로 인해 독성 불능	-
	3	1일에 분리	분리로 인해 독성 불능	-
	4	1일에 분리	분리로 인해 독성 불능	-
	5	1일에 분리	분리로 인해 독성 불능	-
	6	1일에 분리	분리로 인해 독성 불능	-
	7	20일에 분리	1100	○
	8	1개월 이상	250	×
	9	15일 이상	280	○

본 발명의 실리콘 유화 조성물은 실시예로부터 명백하듯이, 예멀젼 입자의 입자 직경이 작고 보존 안정성이 우수한 것이며, 더욱이 피부에 바른 후 건조된 피막의 밀착성이 우수하고, 끈적거리지 않고 산뜻한 느낌이 확인되었다.

이에 반하여, 비교예 1 내지 6 및 성분의 배합비가 본 발명의 범위에서 벗어난 비교예 7의 조성물은 입자 직경이 크고, 보존 안정성이 떨어지는 것이며, 또한 성분의 배합비가 본 발명의 범위에서 벗어난 비교예 8의 조성물은 보존 안정성은 양호하지만 피부에 바른 후, 건조시킨 피막이 매우 끈적거리는 것이었다. 제4 성분이 적은 비교예 9의 조성물도 안정성이 떨어지는 것이었다.

본 발명의 수중유형 실리콘 유화 조성물은 피부 및 모발에의 밀착성이 우수함과 동시에, 피부 등에 바른 후 피막이 끈적거리지 않고, 사용성이 우수하며, 게다가 저자극성이고, 안전한 것이며, 작은 입자 직경의 예멀젼 입자가 균일하게 분산되어 우수한 보존 안정성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 조성물은 피부, 모발 등에 대하여 저자극성이며, 광택이나 신전성이 우수한 화장 기재로서 샴푸, 린스 등의 모발 화장품 크림, 유액 등의 피부 화장품 등에 사용된 수 있으며, 또한 의약 용도 등의 배합 기재로서 연고 등에도 유효하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(1) 하기 일반식(1)로 표시되는 오르가노폴리실록산,

- (2) 25°C에서의 점도가 1 내지 500 센티스토크스인 오르가노폴리실록산,
 (3) HLB 값이 5 내지 12인 폴리옥시알킬렌 변성 오르가노폴리실록산, 및
 (4) 이온성 계면활성제로 기본적으로 이루어지고, 중량비로 [(1) 성분 + (2) 성분]/[(3) 성분 + (4) 성분]의 비가 95/5 내지 50/50의 범위이고, 또한 (4) 성분이 [(3) 성분 + (4) 성분]중에 0.5 내지 20 중량% 함유되도록 물에 유화시켜서 되는 것을 특징으로 하는 수중유형 실리콘 유화 조성물.



상기 식 중, R은 단소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이고, n은 평균값으로 500 내지 10,000의 수이다.