(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
A61K 7/48

(45) 공고일자 1999년10월15일
(11) 등록번호 10-0226341
(24) 등록일자 1999년07월27일

(21) 출원번호 10-1992-0015092
(22) 출원일자 1992년08월22일
(65) 공개번호 특1993-0003904
(43) 공개일자 1993년03월22일

(30) 우선권주장 7/751,361 1991년08월22일 미국(US)
(73) 특허권자 다우 코닝 코포레이션 맥켈러 로버트 루이스
미국 미시간주 미들랜드
(72) 발명자 스테판펠릭스렌트슈
미합중국 미시간 미들랜드시 버트스트리트 5800
(74) 대리인 이병호

심사관 : 이유형

(54) 비유지성 와셀린 에멀젼

요약

본 발명은 피부 보습 및 피부 컨디셔닝을 위한 개선된 피부 보호(skin care)조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 유화된 와셀린 기제를 함유하는 향장학적으로 허용되는 반투명 피부 컨디셔닝 로숀에 관한 것이다. 본 발명의 에멀션은 가교결합된 오르가노폴리실옥산-폴리옥시알킬렌 유화제를 사용하여 제조되며 연속상 및 불연속상에 대해 굴절율의 정합을 포함한다.

명세서

[발명의 명칭]

비유지성 와셀린 에멀젼

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 피부 보습과 피부 컨디셔닝을 위한 개선된 피부 보호용 조성물(skin-care composition)에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 향장학적으로 허용되는 유화된 와셀린 기제(emulsified petrolatum base)를 함유하는 반투명 피부 보습용 로션에 관한 것이다. 본 발명의 에멀젼은 가교결합된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 유화제를 사용하여 제조되며 연속 상과 불연속 상에 대해 굴절률이 조화됨을 포함한다.

소비자는 도포하는 경우, 향장학적으로 허용되는 촉각 특성을 제공하는 핸드 로션과 바디 로션 형태의 보습 제제와 컨디셔닝 제제를 오랫동안 요망해 왔다. 와셀린의 목적하는 특성은 주로 피부에 대한 이의 유리한 효과로 인해, 오랫동안 인식되어 왔다. 이러한 이점은 중성, 안정성, 반투명성, 무취성 및 대기 조건에서의 사실상 비휘발성이다.

와셀린은 60년 이상 동안 피부 보호용 제품에서 단독으로 그리고 구성 성분으로서 모두 사용되어 왔다. 와셀린은 폐색성이며 습기가 피부 각질층에 축적되도록 하기 때문에, 피부 보호에 도움이 되는 것으로 밝혀졌다. 와셀린이 보습제인 것은 익히 공지되어 있다. 와셀린은 적절한 장소에서 유지되며, 불규칙하게 충전되고, 수시간 동안 피부 표면을 유연하게 하는 점성 물질이다.

그러나, 와셀린은 쾌적한 심미적 상태로 제형화하는 것이 어려우므로, 시판되고 있는 다수의 피부 보호 제품에는 존재하지 않는다. 와셀린 또는 석유 젤리는 점착성, 오일성, 유지성(greasy)또는 왁스성 감촉 이외에도, 피부에 대해 불편한 보온감을 제공한다. 와셀린을 크림 형태 또는 로션 형태로 유화시켜 피부에 도포하는 경우, 이의 유지성과 허용되지 않는 촉각 특성을 저하시키기 위한 시도가 오랫동안 있어 왔다. 그러나, 와셀린을 안정화시키기 위해 통상적인 수용성의 세정성 유화제를 첨가함으로써, 와셀린의 보습 특성은 허용되지 않을 정도로 저하된다.

향장학적으로 허용되는 촉각 특성을 가지며 우수한 보습 특성과 컨디셔닝 특성을 갖는 만족스러운 피부 보호용 조성물을 피부에 도포하는 경우, 만족감, 윤활성 및 흡수성이 있어야 한다. 특히, 조성물은 조도(consistency)가 우수해야 하며, 피부에 대해 균일하게 도포되어야 하고, 신속하게 흡수되어야 하며 재빨리 건조되어야 한다. 도포한 후, 피부는 부드럽고 청결한 감촉이 있어야 한다. 조성물은 건조한 피부의 당김성(tight feeling)을 경감시키는 것을 보조해야 하고 자극된 피부를 진정시켜야 한다.

지금까지, 선행 기술 및 시판되고 있는 향장학적 제제는 위에서 언급한 목적하는 특성을 모두 성취할 수 없었다. 미국 특허 제 4,137,302호에는, 세틸 알콜, 이소프로필 팔미테이트 및 와셀린을 포함하는 조성물이 기재되어 있다. 또한, 다양한 양이온성 유화제가 기재되어 있다. 미국 특허 제 3,392,040호, 제 3,609,102호 및 제 3,981,990호에는, 통상적인 향장학적 성분들과 배합되어 있는 와셀린을 함유하는 향장학적 조성물이 기재되어 있다. 일반적으로, 이러한 조성물을 도포하는 경우, 촉지 가능한 오일성 및 유지성 막을 제공한다.

따라서, 피부에 유리한 효과를 부여하는, 신규하고 개선된 피부 보습용 조성물의 개발이 계속 요구되고

있다.

본 발명의 목적은 향장학적으로 허용되는 촉각 특성을 나타내면서, 향상된 보습 특성과 컨디셔닝 특성을 제공하며 선행 기술의 결함과 결점을 갖지 않는 피부 보호용 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 가교결합된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 유화제를 사용하여 비극성 액체 속에서 극성 액체의 안정한 에멀젼을 제공하는 것이다.

본 발명의 조성물은 피부 위에서 이를 유연화시킴으로써 보습이나 치료가 필요할 경우, 피부, 즉 팔, 다리 및 전신에 도포할 수 있다. 조성물은 점착성, 오일성, 유지성 또는 왁스성 감촉이 전혀 없으며 피부 위에 가요성 및 비편상 막을 제공한다. 또한, 막은 물 또는 마멸에 의해 제거되는 높은 내성을 제공한다.

본 발명의 목적 및 또 다른 목적은 가교결함된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 유화제를 사용하여 극성 액체가 비극성 기제 속에 분산되어 있는 본 발명의 조성물에 의해 성취된다. 비극성 기제는 와셀린을 포함한다.

본 발명은,

용해된 무기 염을 임의로 포함하는 극성 액체(a)를 함유하는 불연속 상(Ⅰ)과 와셀린(b), 사이클릭 폴리디메틸실록산 유체(c)및 가교결합 라디칼에 의해 가교결합된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 분자(d) 2개 이상을 함유하는 연속 상(Ⅱ)을 포함하는 에멀젼 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 조성물의 극성 액체(a)는 분산된 상이며 보존제, 방향제, 탈취제, 방부제, 일광차폐제 또는 적합한 약제 등의 하나 이상의 유효 성분을 포함할 수 있다.

극성 액체(a)는 아래에 기재되어 있는 와셀린(b)속에서 실온에서 불용성인 특정의 적합한 액체 조성물일 수 있다. 극성이라는 용어는 영구 상극자 모멘트를 갖는 물질을 의미한다. 물론, 본 발명의 조성물의 동일성을 유지하기 위해, 극성 액체는 조성물의 성분을 유지하면서 화학반응을 포함하지 않아야 한다. 극성 액체는 순수한 액체 또는 액체 용액이거나 비혼화성 액체들의 혼합물일 수 있고, 이의 성분은 와셀린 속에서 극성이며 불용성이다. 고체 극성 물질은 고체를 가열하여 용융시키거나 이를 용매에 용해시킴으로써 액체 형태로 변하는 경우, 성분(a)로서 사용할 수 있다.

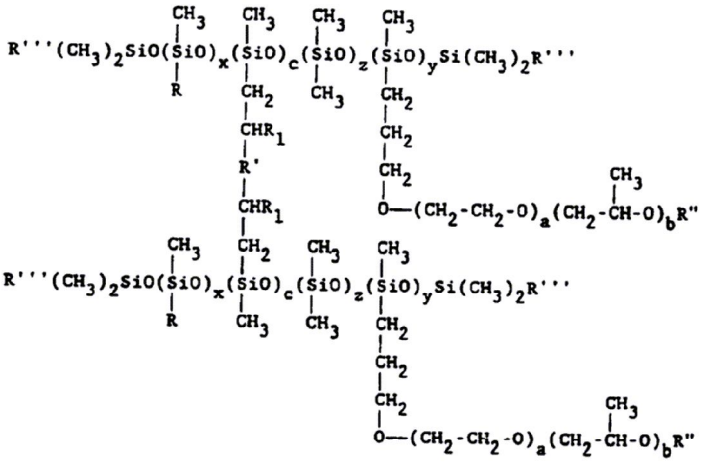
극성인 적합한 물질의 예는 물, 염, 약산, 약염기 및 이의 수용액 등의 무기 물질, 및 아미드, 아민, 아민 염, 니트릴, 이미드, 이민, 락탐 및 니트로 화합물 등의 질소 함유 그룹을 함유하는 유기 화합물 등의 극성 그룹을 함유하는 유기물질, 알콜 및 에테르 등의 산소 함유 그룹 및 케톤, 알데히드, 카복실산 및 이들의 염, 에스테르 및 락톤 등의 카보닐 그룹, 포스페이트 및 포스포늄 염 등의 인 함유 그룹, 설폰, 머캅탄, 설폭사이드 및 설파이드 등의 황 함유 그룹, 탄화수소 클로라이드, 탄화수소 브로마이드 및, 탄화수소 요오다이드 등의 할로겐을 포함한다. 유기 물질 중에 극성 그룹이 존재하는 경우 영구 상극자 모멘트를 제공하므로, 유기 물질 속에서 극성 특성을 제공한다.

따라서, 본 발명의 조성물에 대해 특히 중요한 극성 액체(a)는 물, 극성 용질의 수용액, 물 속에서 가용성인 극성 액체, 에탄올, 극성 용질의 에탄올 용액 및 에탄올에 가용성인 극성 액체로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 적합한 수용액은 극성 용질로서 위에서 예시한 무기 용질, 글리세린, 메탄올, 에탄올, 페놀, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세린 및 이의 부분 에테르 및 부분 에스테르를 포함하는 알콜 등의 유기 용질, 포름아미드, 아세트아미드, N-메틸 아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 및 우레아 등의 질소 화합물, 아세토니트릴, 아민 및 이들의 염 등의 니트릴, 포름산, 아세트산, 벤조산, 스테아르산 및 에틸렌디아민테트라아세트산 등의 산, 푸란, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및 이들의 중합체 형태(예: 트리에틸렌 글리콜디에틸 에테르)등의 에테르를 포함한다. 적합한 에탄올 용액은 용질로서 위에서 예시한 특정의 적합한 에탄올 가용성 무기 용질 또는 유기 용질과, 물에서는 불용성이지만 에탄올(예: 2-에틸-1, 3-헥산디올, N,N-디에틸톨루아미드 및 2-에틸헥실-p-디메틸아미노벤조에이트)에서는 가용성인 기타 극성 용질을 포함한다. 극성 액체가 프로필렌 글리콜 및 글리세린 및/또는 물을 포함하는 본 발명의 에멀젼 조성물이 특히 유용하다.

본 발명에서 사용하는 데 적합한 와셀린(b)은, 사람의 피부에 도포하는 경우, 안전한 것으로서 인식되는 특정 등급의 백색 또는 황색 와셀린을 포함한다. 바람직한 유형은 백색 와셀린이다. 일반적으로, 당해 기술 분야에서 인정되는 와셀린의 특정한 점도 등급 또는 조도 등급은 본 발명에서 사용할 수 있다.

본 발명의 조성물의 사이클릭 폴리디메틸실록산 유체(c)는 일반식이 $[(CH_3)_2SiO]X$ (여기서, X는 3 내지 6의 정수를 나타낸다)이다, 사이클릭폴리디메틸실록산의 비점은 전형적으로 250℃ 미만이며 25℃에서의 점도는 10센티푸아즈(cP)미만이다. 사이클릭 폴리디메틸실록산은 익히 공지되어 있으며 시판되고 있는 제품이다. 매우 바람직한 사이클릭 폴리디메틸실록산 유체는, x가 4 내지 5인 사이클릭 폴리디에틸실록산의 혼합물이다, 본 발명의 에멀젼 조성물은 사이클릭 폴리디메틸실록산 유체를 1내지 20중량% 함유할 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 에멀젼 중에서 사이클릭 폴리디메틸실록산 유체를 10 내지 15중량% 사용함으로써 혼화성 문제가 최소인 가장 향상된 심미감을 제공하는 것이 바람직하다.

성분(d)는 다음 일반식의 가교결합된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 유화제이다:



위의 일반식에서,

R은 탄소수 2 내지 25의 지방적 라디칼이고,

R'는 가수분해성 결합을 함유하지 않는 유기 그룹 또는 오가노실록산 그룹이며,

R는 말단 그룹이고,

R는 독립적으로 탄소원자를 1 내지 25개 함유하는 지방족 라디칼이며,

R_1은 독립적으로 수소, 및 탄소원자를 1 내지 3개 함유하는 지방족 라디칼로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

x는 0 내지 100의 정수이며,

c는 1 내지 5의 정수이고,

z는 0 내지 600의 정수이며,

y는 1 내지 10의 정수이고,

x, y 및 z의 합은 40 이상이며,

a는 4 내지 40의 정수이고,

b는 0 내지 40의 정수이며,

a를 b로 나눈 값은 1 이상이다.

R로 표기되는 지방족 라디칼은 C_2 내지 C_{25} 개방 쇄 파라핀, 올레핀 및 파라핀 탄화수소를 갖는 아세틸렌계 탄화수소를 포함할 수 있으며, 예를 들면, 에틸, 프로필, 헥실, 데실, 도데실 및 옥타데실이다.

R'로 표기되는 유기 그룹은, 예를 들면, 메틸렌, 디메틸렌, 트리메틸렌, 펜타메틸렌 및 데카메틸렌 등의 C_1-C_{10} 알킬렌 라디칼, 사이클로헥실렌 등의 사이클로 알킬렌 라디칼, p-페닐렌 또는 o-페닐렌 등의 2가 방향족 라디칼, 및 $-COOCH_2CH_2OOC-$ 및 $-CH_2OCH_2$ 등의 산소 함유 라디칼을 포함할 수 있다.

R로 표기되는 말단 그룹은 C_1-C_{20} 아실 라디칼, 예를 들면, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 이소부티릴, 라우로일, 미리스토일 및 스테아로일 3-카복시펜타데카노일, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 데실 등의 C_1-C_{10} 알킬 라디칼, 및 수소원자를 포함할 수 있다. 위에서 예시한 예와 실질적으로 동일한 특성을 갖고 유사한 방법으로 제조되며 동일한 방법으로 작용하는 기타 말단 그룹을 사용할 수도 있다.

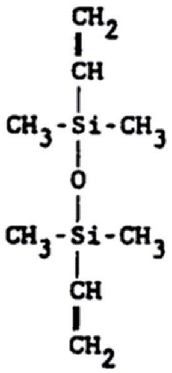
R로 표기되는 지방족 라디칼은 위에서 R에 대해 설명한 어느 하나의 라디칼을 포함할 수 있으며, 또한 메틸 라디칼을 포함한다.

R_1로 표기되는 가교결합 라디칼의 단위는 수소와 1가 C_1-C_3 지방족 라디칼(예메틸, 에틸 및 프로필)을 포함할 수 있다.

본 발명의 가교결합된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌의 바람직한 브릿지 결합(bridge bond)은 가수분해될 수 없고 매우 안정한 포화 탄소-규소 결합이다. 가교결합성 브릿지의 유기 또는 오가노실록산 본체 R'는 가수분해 가능한 결합을 갖지 않는 것으로 선택된다. 에멀젼 속으로 혼입된 성분과 반응하여 유화되는 반응성 부위를 갖지 않는 것이 또한 중요하다. 또한 R'는 특정한 방법으로 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌의 형성을 방해하지 않아야 한다.

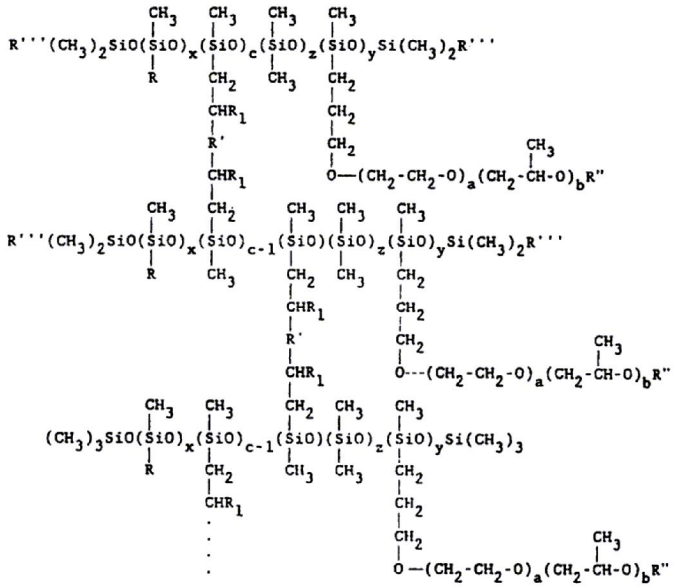
바람직한 가교결합성 라디칼은 비닐 말단화된 오가노실록산이다. 오가노실록산 브릿지는 이와 브릿지된 실록산 골격과 함께 에멀젼 속에서 물과 오일의 계면에서 실록산 망상 구조를 형성한다. 이러한 망상 구조는 본 발명의 안정화 특성과 특징을 나타내는 데 중요하다. 가장 바람직한 오가노실록산 가교결합 물

질은 다음 일반식의 테트라메틸디비닐디실록산이다:



가교결합되는 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 분자는 연속 상 또는 오일상에서 가용성이어야 한다. 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌이 용해도와 비교 가능한 방법으로 오일 상에서 용이하게 분산되는 경우, 이것은 또한 가용성으로서 간주된다. 이러한 오일 용해도를 달성하기 위해, 실록산 골격에 결합된 지방족 라이칼의 존재에 의하거나 실록산 쇄 중에서 상당수의 디메틸실록산 그룹의 존재에 의해 또는 둘 다에 의해 약화될 수 있다. 결합된 폴리실록산알킬렌 그룹은 또한 오일 용해도를 개선시킬 수 있지만, 디메틸 실록산 그룹, 지방족 그룹 또는 둘 다의 양은 분자 내에 포함된 다수의 폴리옥시알킬렌 그룹의 수를 초과할 필요가 있다. 따라서, 지방족 라디칼이 결합된 실록산 그룹의 수는 0 내지 100이다. 디메틸 실록산 그룹의 수는 0 내지 600 이다. 실록산 그룹이 결합된 폴리옥시알킬렌의 수는 1 내지 10 이다. 오가노 치환된 실록산 그룹의 상이한 세 가지 유형의 총 합은 40 이상으로서, 폴리옥시알킬렌 실록산 그룹 이외의 몇 가지 이상의 디메틸 실록산 그룹이나 지방족 실록산 그룹 또는 둘 다를 필요로 한다.

가교결합된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌의 바람직한 양태의 일반식은 단일결합 라디칼에 의해 브릿지된 2개의 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 분자를 예시한다. 그러나, C가 1 이상인 경우, 인접한 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 분자 사이에 하나 이상의 가교결합 브릿지가 존재할 수 있고/있거나 다음에 기재되는 방법으로 함께 결합된 2개 이상의 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 분자가 존재할 수 있다:



함께 브릿지된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 중합체 분자의 정확한 수는 6이하가 될 것이다. 이러한 가교결합에 대한 한 가지 제한은 전체 분자량이 물질의 겔화를 초래하지 않을 정도로 커서는 안된다. 가교결합의 정도는 가교결합된 각각의 개별적인 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 중합체 분자의 분자량을 기준으로 조정되어야 하며, 이는 또한, 전체 분자량이 겔화를 방지할 정도로 충분히 낮게 유지되어야 하기 때문이다. 각각의 개별적인 중합체 단위에서 분자량이 높아질수록 단위들 사이의 다중 결합이 적어질 것이 필요하다.

본 발명의 가장 넓은 양태에 있어서, 2개의 중합체 사이에 1내지 5개의 가교결합 브릿지가 존재하거나, C가 1 이상인 경우, 가교결합 브릿지의 중합체 단위수 3 내지 6개이다.

이러한 가교결합된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 중합체의 제조 및 추가의 설명은 미국 특허 제4,853,474호에 기재되어 있다.

성분(d)의 유화제 이외에도, 본 발명은 추가의 유화제를 함유할 수 있다. 성분(d)와 결합되어 사용되는 바람직한 유화제는 하나 이상의 폴리디오가노실록산 세그멘트와 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 세그멘트를 함유하는 가교결합되지 않는 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체(e)이다. 폴리옥시알킬렌 세그멘트는 규소-산소-탄소 결합 및/또는 규소-탄소 결합을 갖는 폴리디오가노실록산 세그멘트에 결합될 수

있다. 규소-탄소 결합이 바람직하다.

가교결합되지 않은 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체(e)의 폴리디오가노실록산 세그멘트는 본질적으로 Si-O-Si 연결에 의해 상호 결합되고 일반식 $R_bSiO_{(4-b/2)}$를 갖는 실록산 단위로 이루어진다. b의 값은 위의 실록산 단위 0 내지 3개의 범위일 수 있고, 단 공중합체에서 각각의 규소에 대해 라디칼 R은 평균 약 2개, 즉 1.9 내지 2.1개 존재한다. 따라서 적합한 실록산 단위는 공중합체에서 b의 평균 값이 약 2가 되도록 하는 몰 량으로 $R_3SiO_{1/2}$, $R_2SiO_{2/2}$, $RSiO_{3/2}$ 및 $SiO_{4/2}$ 실록산 단위를 포함한다. 실록산 단위는 직쇄, 사이클릭 및/또는 측쇄 방식으로 배열될 수 있다.

가교결합되지 않은 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체(e)에서 라디칼 R은 메틸, 에틸, 비닐 및 페닐로 이루어진 그룹으로부터 선택된 특정 라디칼과 , 폴리옥시알킬렌 세그멘트를 폴리디오가노실록산 세그멘트에 결합시키는 2가 라디칼일 수 있다. 공중합체(e)에서 모든 라디칼 R의 95%이상은 메틸 라디칼이며, 바람직하게는 (e)에서 각각의 규소원자에 결합된 하나 이상의 메틸 라디칼이다. 2가 라디칼 R은 바람직하게는 탄소원자를 6개 이하 함유한다. 2가 라디칼 R의 예는 -O-, $-CmH_{2m}O$, $-CmH_{2m}$-및 $CmH_{2m}CO_2$-(여기서, m은 0보다 큰 정수이다)를 포함한다.

가교결합되지 않은 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체(e)의 폴리디오가노실록산 세그멘트를 구성하는 실록산 단위의 예는 다음과 같으며, 여기서 Me는 메틸이고, Q는 위의 2가 라디칼 R과 결합된 폴리옥시알킬렌 세그멘트를 나타낸다: $R_3SiO_{1/2}$ 단위[예: $Me_3SiO_{1/2}$, $Me_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$, $Me_2(C_6H_5)SiO_{1/2}$, $Me(C_6H_5)(CH_2=CH)SiO_{1/2}$, $Me_2(CH_3CH_2)SiO_{1/2}$, $Me_2QSiO_{1/2}$, $MeQ_2SiO_{1/2}$, $Q_3SiO_{1/2}$, $Q_2(CH_3CH_2)SiO_{1/2}$및 $Me(C_6H_5)(Q)SiO_{1/2}$)], $R_2SiO_{2/2}$ 단위[예: $Me_2SiO_{2/2}$, $Me(C_6H_5)SiO_{2/2}$, $Me(CH_2=CH)SiO_{2/2}$, $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$, $MeQSiO_{2/2}$ 및 $Q(C_6H_5)SiO_{2/2}$], $RSiO_{3/2}$ 단위[예:$MeSiO_{3/2}$, $C_6H_5SiO_{3/2}$, $CH_2=CHSiO_{3/2}$, $CH_3CH_2SiO_{3/2}$ 및 $QSiO_{3/2}$]및 $SiO_{4/2}$단위.

가교결합되지 않은 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체(e)는 하나 이상의 위의 폴리디오가노실록산 세그멘트를 함유할 수 있다. 공중합체에서 폴리디오가노실록산 세그멘트의 수와 평균 분자량은 위에서 기재한 바와 같이 공중합체에서 위의 세그멘트의 목적하는 중량비와 관련된다. 바람직하게는, 공중합체(e)는 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 세그멘트에 결합된 하나의 폴리디오가노실록산 세그멘트를 함유한다.

가교결합되지 않은 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체(e)의 폴리옥시알킬렌 세그멘트는 본질적으로 일반식 $-CH_2CH_2O-$의 옥시에틸렌 단위를 단독으로 또는 일반식 $-CH_2CH(CH_3)O-$의 옥시프로필렌 단위와 배합하여 함유하며, 폴리옥시알킬렌 세그멘트에서 옥시알킬렌 단위의 평균 1/2이상이 옥시에틸렌 단위이다. 따라서, 폴리옥시알킬렌 세그멘트는, 옥시알킬렌 단위가 랜덤, 교호 및 블록 등의 특정의 적합한 방식으로 배열될 수 있는 일반식 $\{-CH_2CH_2O-\}p\{-CH_2CH(CH_3)O-\}q$에 상응한다. p와 q의 평균값은 p가 q 이상이며 p와 q의 합이 폴리옥시알킬렌 세그멘트에 대해 1,000 이상의 분자량을 제공하는 데 충분한 값이다. 바람직하게는, 폴리옥시알킬렌 세그멘트의 평균 분자량은 1,500 내지 5,000 의 값이다.

가교결합되지 않은 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체(e)의 폴리옥시알킬렌 세그멘트는 위의 폴리옥시알킬렌 세그멘트의 하나 이상의 말단 위치에서 위에서 언급한 2가 라디칼 R에 의해 위의 중합체의 폴리디오가노실록산 세그멘트에 결합된다. 결합은 하나 이상의 폴리디오가노실록산 세그멘트를 포함하는 공중합체에서 폴리옥시알킬렌 세그멘트의 양쪽 말단 위치일 수 있다. 폴리디오가노실록산에 결합되지 않은 공중합체(e)의 특정 말단 위치는 말단 라디칼로 채워진다. 이러한 말단 라디칼의 유형은 중요하지 않으며 1가일 수 있으므로, 특정 폴리옥시알킬렌 세그멘트 또는 다가를 종결시킬 수 있고, 이로써 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 세그멘트를 종결시킬 수 있다. 말단화 라디칼은 탄소, 수소, 질소 및 산소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원자로 이루어진다. 이러한 말단화 라디칼의 예는 수소, 하이드록실, 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸), 벤질, 아릴(예: 페닐),알콕시(예: 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 부톡시), 벤질옥시, 아릴옥시(예: 페녹시, 알케닐옥시(예: 비닐옥시 및 알릴옥시), 아실옥시(예: 아세톡시, 아크릴옥시 및 프로피온옥시)및 아미노(예: 디메틸아미노)이다.

가교결합되지 않은 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체(e)에서 세그멘트의 수와 평균 분자량은, 공중합체에서 폴리옥시알킬렌 세그멘트에 대한 폴리디오가노실록산 세그멘트의 중량비 값은 2 내지 8, 바람직하게는 2.5 내지 4.0이다. 폴리옥시알킬렌 세그멘트에 대한 폴리디오가노실록산 세그멘트의 중량비는 공중합 반응 공정에서 결합된 폴리디오가노실록산의 총 중량과 폴리옥시알킬렌의 총중량을 기준으로 하여 계산된다. 예를 들면, 폴리디오가노실록산 100중량부가 첨가 반응 공정에 의해 폴리옥시알킬렌 20중량부와 함께 규소 결합된 수소 라디칼을 사용하여 완벽하게 결합시키는 경우, 수득한 공중합체의 중량비 값은 5이다. 치환 반응에 의해 완벽한 결합이 성취되는 경우, 규소 결합된 가수분해성 라디칼이 포함되고 부산물이 형성되며, 수득한 공중합체에서 폴리알킬렌에 대한 폴리디오가노실록산의 중량비는 치환된 그룹의 중량 손실로 인해, 상응하는 반응물의 중량비와 동일하지 않을 수 있다. 치환된 그룹의 손실을 무시함으로써, 중량비의 계산에 도입된 오차는 대개 중요하지 않다. 즉, 공중합체(e)에서 폴리옥시알킬렌에 대한 폴리디오가노실록산의 중량비는, 반응하여 공중합체를 형성하는 반응물의 중량으로부터 계산될 수 있거나, 수득한 공중합체 자체를 적합하게 분석함으로써 결정할 수 있다.

본 명세서에서, 공중합체는 일반식(AB)c, A(BA)c 및 B(AB)c 등의 세그멘트의 블록 배열 또는 일반식$(AB_d)_c$(여기서, A는 폴리옥시알킬렌 세그멘트를 나타내고, c및 d는 각각 0보다 큰 정수와 1보다 큰 정수를 나타낸다)등의 세그멘트이 펜던트배열 또는 이의 조합물을 의미한다.

가교결합되지 않은 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체(e)는 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체 기술분야에서 언급한 익히 공지된 방법을 변형시킴으로써 제조할 수 있다. 본 명세서에서 인용하는 다음의 특허는 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체의 제조를 나타낸다:

할루스카(Haluska), 미국 특허 제 2,868,824호 및 지이(Gee) 등의 미국 특허 제 4,122,029호.

본 발명의 조성물 속에 혼입될 수 있는 비필수적인 성분은 실리콘 검이다. 실리콘 검은 미국 틀허 제 4,152,416호에 정의되어 있다. 간략하게는, 위의 특허에는 25℃에서의 점도 범위가 500,000 내지 1억 센티스토크(centistoke)인 실리콘 검이 기재되어 있다. 이러한 실리콘 검은, 예를 들면, 미국 특허 제 4,152,416호에 기재되어 있는 바와 같은 폴리디메틸실록산 중합체이며, 또한 본 발명에서 적용할 수 있다. 바람직한 실리콘 검은 또한 사이클로메티콘으로서 언급되는 사이클릭 디메틸폴리실록산 86 내지 88 중량%와 또한 디메티콘올로서 언급되는 하이드록실 그룹으로 말단화된 디메틸 실리콘 12 내지 14중량%를 함유하는 다우 코닝(Dow Corning) Q2-1401 유체이다.

방향제, 향료, 보습제, 방부제 및 착색제 등의 당해 기술분야의 인체 보호용 조성물(personal-care composition)에 통상적인 기타 비본질적인 성분을 본 발명의 조성물 속에 혼입시킬 수 있으며, 단 이들은 에멀젼을 불안정하게 하여 이를 파괴시키거나 전환시키지 않는다.

본 발명의 에멀젼 조성물은 본 발명에 따른 불연속 상 약 1내지 약 75중량%, 바람직하게는 약 50 내지 약 75중량%, 연속 상 약 5내지 약 50중량%, 바람직하게는 약20 내지 약 40중량% 및 가교결합된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 유화제 약 0.2 내지 약 9중량%, 바람직하게는 약 1내지 3중량%를 포함할 수 있다.

본 발명의 에멀젼은 나타낸 연속 상과 나타낸 불연속 상을 별도로 제조하고,이어서 불연속 상을 교반된 연속 상에 서서히 가한 다음, 생성된 혼합물이 균질해질 때까지 계속 교반함으로써 제조된다. 추진성 혼합기 또는 균질화기에 의해 교반을 성취한다. 안정한 유중수 에멀젼을 제공하는 기타 에멀젼의 제조방법은 안정하지만, 이를 제조하는 동안 에멀젼이 수중유 에멀젼으로 전환되는 것을 방지하도록 주의해야 한다.

당해 기술 분야의 숙련가가 본 발명의 실시 방법을 더욱 잘 이해할 수 있도록 하기 위해, 다음의 실시예로 본 발명을 설명하지만, 이로써 제한되지는 않는다. 실시예에서 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 한다.

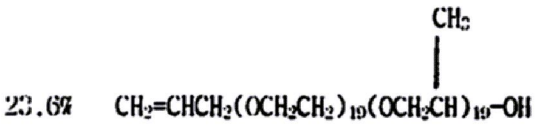
다음 실시예에서 사용되고 표 I 에서 유화제 I 로서 표기된 성분(d)인 가교결합된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌은 다음과 같은 제형을 기본으로 하여 제조된다:

15.7% $ME_3SiO(MEHSiO)_{41(30-60)}SiME_3$

36.2% 제 1 도데센 첨가

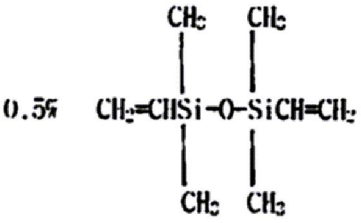
15.0% 제 2 도데센 첨가

9.0% 이소스테아릴 알콜



23.6% $CH_2=CHCH_2(OCH_2CH_2)_{19}(OCH_2CH)_{19}-OH$

(예비중성화 pH 7 내지 8)



0.5% $CH_2=CHSi-O-SiCH=CH_2$

14ppm Pt. [클로로플라틴산 (2% H_2PtCl_6 $6H_2O$)/IPA] 하이드로실화 촉매

당해 기술분야의 숙련가에게 인식되어 있는 바와 같이, 실록산 골격 물질은 실제로 메틸 실록산 하이드라이드 단위가, 주어진 실록산 분자에서 약 30 내지 약 60단위를 포함할 수 있는 혼합물을 포함한다. 그러나, 나타나는 바와 같이 평균은 약 41단위이다.

도데센은 91%에서 올레핀 활성이다. 나타낸 %는 중량을 기준으로 한다. 기재되어 있는 비닐 폴리옥시알킬렌 글리콜의 pH는 물 속에서 이의 15중량% 용액을 기준으로 하여 결정된다.

실록산 골격 물질 모두 및 제 1 도데센 부가 반응의 10%를 교반하면서 반응기속에 넣고, 용기를 질소로 역충전시킨 다음, 압력을 1분 동안 수은 약 25㎜로 저하시킨다. 질소 스위프(nitrogen sweep) 후, 혼합물을 85℃로 가열하고, 촉매 용액 25% 및 제 1 도데센 부가 반응의 잔사를 105 내지 115℃의 온도에서 유지시키면서 2 내지 3시간 동안 첨가한다. 제 1 도데센 부가 반응을 모두 완결시킨 후, 용기를 110℃에서 15분 동안 유지시킨다.

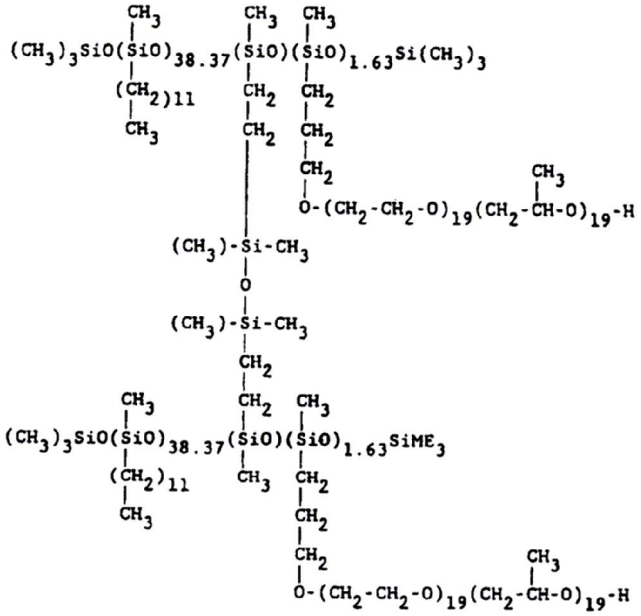
이어서, 온도를 80℃로 강하시키고, 디비닐테트라메틸실록산 가교결합제 모두를 추가의 촉매 용액 25%와 함께 가한다. 용기의 반응 온도를 110℃로 복귀시키고, 이 온도에서 15분 동안 유지시킨다.

이 온도에서, 이소스테아릴 알콜을 비닐 폴리옥시알킬렌과 함께 가한다. 용기를 다시 탈기시키고, 위에서 언급한 제 1 단계에서와 같이 역충전시킨다. 촉매용액 30%를 다시 가하고, 온도를 110℃로 증가시킨

다음, 이 온도에서 30분 동안 유지시킨다. 물질은 투명하다.

이어서, 촉매 잔사를 용기에 가하고, 이를 120℃로 가열한 다음, 이 온도에서 30분 동안 유지시킨다. 이어서, 제 2 도데센 부가 반응을 수행하고, 용기를 120℃에서 추가로 1시간 동안 유지시킨다. 이어서, 조성물을 냉각시키고, 반응 용기로부터 제거한다.

수득한 유화제는 다음 일반식을 갖는다:



따라서, 위의 실시예의 유화제는 디메틸실록산 그룹을 전혀 포함하지 않지만, 평균 38.37개의 지방족 첨가된 실록산 그룹을 포함한다. 나타낸 수치는 출발 성분을 기준으로 하여 계산된다. 디비닐 디실록산을 단지 약 0.5중량%에서 가하여 중합체당 1개의 가교결합을 생성시킨다.

다음 실시예에서 사용되고 표 Ⅰ에서 유화제Ⅱ로서 표시되는 가교결합되지 않은 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체(e)는 분자량이 약 30,000이고 이의 디메틸실록산 단위의 평균 약 4개가 메틸하이드로겐실록산 단위로 치환된 트리메틸실록산-말단 차단된 폴리디메틸실록산, 및 평균 분자량이 약 2550이고 한쪽 말단에 알릴옥시 말단 그룹을 갖고 다른 쪽 말단에 아세톡시 말단 그룹을 갖는, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드와의 등몰량의 랜덤 폴리글리콜 공중합체로부터 제조된다. 실록산 220g, 폴리글리콜 80.76g 및 이소프로판올 75.19g을 혼합하고, 플라스크 속에서 무수 질소하에 가열하여 환류시킨 다음, 수득한 용액을 이소프로판올 속에서 H_2PtCl_6 1몰 용액 0.15㎖로 촉매화시킨다. 반응 혼합물을 환류하에 1시간 동안 가열하고, 110℃ 및 1.33킬로파스칼 압력하에 탈휘발시킨다. 가교결합되지 않은 폴리디메틸실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체 생성물의 실록산/옥시알킬렌 중량비는 약 2.7이고, 규소-탄소 결합에 의해 폴리디메틸실록산 분획에 폴리옥시알킬렌 분획을 결합시키는 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 2가 라디칼을 갖는다.

다음 실시예에 기재되어 있는 에멀젼 조성물은 백색 와셀린, 평균 일반식 $[(CH_3)_2SiO]_4$의 사이클릭 폴리디메틸실록산 유체, 위에서 언급한 바와 같은 가교결합된 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 유화제, 및/또는 위에서 언급한 바와 같은 가교결합되지 않은 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체 및/또는 사이클로메티콘 87중량%와 디메티콘올 13중량%를 함유하는 다우 코닝 Q2-1401 유체를 혼합시켜 혼합물(Ⅰ)을 형성시킴으로써 제조한다. 혼합물(Ⅰ)의 굴절률은 표 Ⅰ에 기재되어 있는 굴절률 측정기로 측정한다. 별도로, 프로필렌 글리콜 및 특정 실시예에서 용해된 1% 염화나트륨과 함께 글리세린 및/또는 물을 혼합시켜 혼합물(Ⅱ)을 형성시킨다. 혼합물(Ⅱ)의 굴절률은 굴절률 측정기로 측정하며 표 1에 기재되어 있다. 혼합물(Ⅰ)을 추진성 혼합기로 교반하면서 혼합물(Ⅱ)을 혼합물(Ⅰ)에 서서히 가한다. 혼합물(Ⅱ)을 첨가한 후, 균질화될 때까지 계속 교반한다. 각 실시예에 대한 각각의 성분의 나타낸 양은 표 Ⅰ에 기재되어 있다.

[표 1]

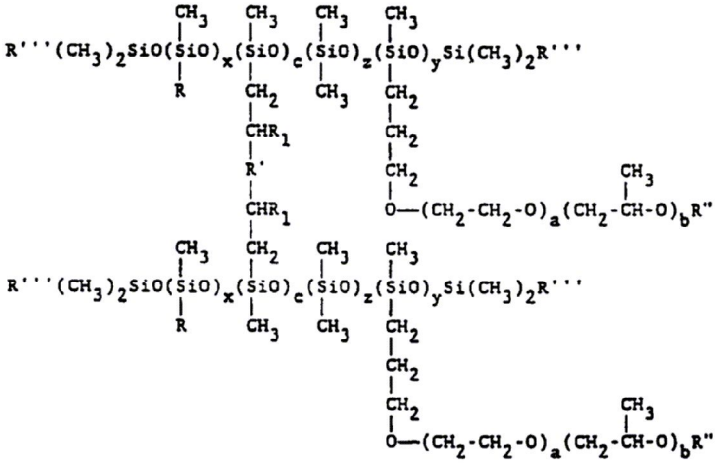
	연속 상						불연속 상			
	와셀린	사이클릭 폴리디메틸 실록산	다우 코닝 Q2-1401	유화제 II	유화제 I	굴절율	H_2O (1% NaCl함유)	글리세린	프로필렌 글리콜	굴절율
1	15	0	0	15	0	1.436	0	0	70	1.433
2	15	0	0	15	0	1.436	20	50	0	1.436
3	10	0	0	20	0	1.422	8	0	62	1.422
4	10	0	0	20	0	1.422	26	44	0	1.422
5	15	8	0	5	2	1.437	15	43	12	1.437
6	15	10	0	3	2	1.436	15	43	14	1.436
7	15	10	0	3	2	1.436	10	29	31	1.436
8	15	13	0	0	2	1.436	10	29	31	1.436
9	20	13	0	0	2	1.441	6	22	25	1.441
10	20	13	0	0	2	1.441	5	25	35	1.441
11	12	8	0	10	0	1.426	15	24	21	1.425
12	12	11	0	5	2	1.429	13	25	32	1.429
13	12	13	0	3	2	1.429	13	25	32	1.429
14	12	16	0	0	2	1.428	13	23	34	1.428
15	15	3	0	8	1	1.440	10	36	27	1.440
16	15	3	0	8	1	1.440	0	12	61	1.440
17	15	3	0	8	1	1.440	0	0	73	1.433
18	15	13	0	0	2	1.436	10	29	31	1.436
19	15	13	2	0	2	1.433	10	24	34	1.433
20	15	10	2	0	2	1.438	10	31	30	1.437
21	15	9	2	0	2	1.439	10	34	28	1.439
22	15	11	2	0	2	1.436	0	5	65	1.436
23	15	1	2	12	0	1.434	0	2	68	1.434
24	18	8	0	0	2	1.447	10	49	13	1.447
25	20	6	0	0	2	1.452	10	57	5	1.452
26	13	13	2	0	2	1.434	10	26	36	1.434
27	15	10.25	2	0	0.75	1.436	10	30	32	1.436
28	15	10	2	0	1	1.437	10	31	31	1.437
29	15	9.5	2	0	1.5	1.438	10	33	29	1.438
30	15	10	2	0	1	1.437	7	24	41	1.437
31	15	10	2	0	1	1.437	5	18	49	1.436
32	15	10	2	0	2	1.438	5	20	47	1.438
33	15	12	0	0	2	1.437	5	19	48	1.437
34	15	12	0	0	2	1.437	0	7	64	1.437
35	15	12.5	0	0	1.5	1.436	0	6	65	1.436

본 발명의 기타 양태는 본 명세서에 기재되어 있는 본 발명의 명세서 또는 실시 양태를 고려함으로써, 당해 기술 분야의 숙련가에게는 명백할 것이다. 본 발명의 명세서 및 실시예는 단지 예로서 제시하고자 하는 것이며, 본 발명의 진정한 범주 및 취지는 다음의 특허청구의 범위로 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

극성 액체를 포함하는 불연속 상 1 내지 75중량%, 와셀린을 포함하는 연속 상 5 내지 50중량%, 일반식 $[(CH_3)_2SiO]x$의 사이클릭 폴리디메틸실록산 유체(여기서, x는 3 내지 6의 정수이다) 1 내지 20중량%, 및 2개 이상의 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 분자가 가교결합 라디칼에 의해 가교결합되며 다음 일반식을 갖는 오가노폴리실록산-폴리옥시알킬렌 유화제 0.2 내지 9중량%를 포함하며 불연속 상과 연속 상의 굴절률 측정치가 조화를 이루어 사실상 반투명성을 제공하는 에멀젼.



위의 일반식에서,

R은 탄소수 2 내지 25의 지방족 라디칼이고,

R'는 가수분해성 결합을 함유하지 않는 유기 그룹 또는 오가노실록산 그룹이며,

R는 말단 그룹이고,

R는 독립적으로 탄소원자를 1내지 25개 함유하는 지방족 라디칼이며,

R_1은 독립적으로 수소, 및 탄소원자를 1 내지 3개 함유하는 지방족 라디칼로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

x는 0 내지 100의 정수이며,

c는 1 내지 5의 정수이고,

z는 0 내지 600의 정수이며,

y는 1내지 10의 정수이고,

x, y 및 z의 합은 40 이상이며,

a는 4 내지 40의 정수이고,

b는 0 내지 40의 정수이며,

a는 b로 나눈 값은 1 이상이다.

청구항 2

1항에 있어서, 연속 상이 하나 이상의 폴리디오가노실록산 세그먼트와 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 세그먼트를 함유하는 폴리디오가노실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체인 가교결합되지 않는 유화제를 포함하는 에멀젼.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 연속 상이 25℃에서 측정한 점도가 500,000 내지 100,000,000㎟/s(센티스토크)인 실리콘 검을 포함하는 에멀젼.