

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
A61K 7/42

(45) 공고일자 2001년09월06일

(11) 등록번호 10-0299498

(24) 등록일자 2001년06월09일

(21) 출원번호	10-1998-0706136	(65) 공개번호	특1999-0082404
(22) 출원일자	1998년08월08일	(43) 공개일자	1999년11월25일
번역문제출일자	1998년08월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/01170	(87) 국제공개번호	WO 1997/28785
(86) 국제출원일자	1997년01월24일	(87) 국제공개일자	1997년08월14일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 캐나다 중국 체코 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		

(30) 우선권 주장 08/599,202 1996년02월09일 미국(US)

(73) 특허권자 더 프록터 앤드 갬블 캠페니 데이비드 엠 모이어

미국 오하이오 45202 신시네티 프록터 앤드 갬블 플라자 1

(72) 발명자

태너 폴 로버트

미국 오하이오주 45039 메인빌 시파인 코트 1101

와그너 줄리 앤

미국 오하이오주 45231 신시네티 해리슨 애비뉴 7931

(74) 대리인

김창세, 장성구

심사관 : 유인경

(54) 차광조성물

명세서

기술분야

<1>

본 발명은 자외선의 해로운 영향으로부터 인간의 피부를 보호하기에 유용한 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 겔 망상구조나 액정 상 또는 둘다를 갖는 안정한 화장용 수성 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 증점제를 또한 함유한다. 이론에 결부시키지 않고, 본 조성물의 수성 상은 비교적 소량의 유리수를 함유하는 것으로 생각된다. 달리 말하자면, 물은 겔 망상구조 또는 액정의 일부로서 결합되어 있는 것으로 생각된다. 본 조성물은 일광차단(sunscreen) 활성물질들을 피부에 전달하기에 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.

배경기술

<2>

피부에 대한 일광의 해로운 효과는 잘 보고되어 있다. 대부분의 사람들이 생각하고 있는 것과는 달리, 일광욕을 하면 반드시 과도한 자외선 노출의 나쁜 영향으로 고생하는 것은 아니다. 사실, 일광속에서의 일상적인 활동에 의해서도 상당히 해로운 영향을 받을 수 있다. 일광에 장기간 노출시 주된 단기간 위험은 홍반, 즉 햇볕에 타는 것이다. 이러한 단기간 위험 이외에, 피부 표면의 악성 변화와 같은 장기간 위험이 있다. 다수의 표피 연구 결과, 일광 노출과 인간 피부암 사이에 매우 관계가 있는 것으로 나타났다. 자외선의 다른 장기간 위험은 피부의 조기 노화이다. 이 상태는 피부의 주름생성 및 색소 변화는 물론 갈라짐, 모세관확장증, 일광 피부염, 반상출혈 및 탄력 손실과 같은 그밖의 신체 변화를 특징으로 한다. 자외선에의 노출과 연관된 부작용은 드시모네(DeSimone)의 문헌["Sunscreen and Suntan Products", *Handbook of Nonprescription Drugs*, 7판, 26장, 499-511페이지(American Pharmaceutical Association, Washington D.C.; 1982); 그로브(Grove)와 포브스(Forbes)의 문헌["A Method for Evaluating the Photoprotection Action of Sunscreen Agents", *International Journal of Cosmetic Science*, 4, 15-24페이지 (1982)]; 및 드폴로(DePolo)에게 1983년 6월 7일자로 허여된 미국 특허 제 4,387,089 호에 충분히 논의되어 있다(이들 문헌은 모두 본원에 참조로 인용되어 있음). 따라서, 자외선의 즉각적인 영향이 화장 및 사회적으로 만족스러울지라도, 장기간 위험이 누적되어 심각할 수 있다.

<3>

햇볕차단 제품 시장을 생각하면 일반 대중이 이러한 영향을 심각하게 받아 들임을 알 수 있다. 햇볕차단 제품 시장은 최근 상당히 성장하였으며, 매년 많은 신규 제품이 출시되고 있다. 이를 더 이상 계절 사업으로 보지 않는다. 이제 일광차단제는 다양한 개인 케어(care) 제품, 특히 기초 화장품위에 바르는 화장품형 제품에 포함되고 있다.

<4>

일광차단 배합물은 일반적으로 수중유형 및 유중수형 유화액 시스템을 기본으로 한다. 그러나, 많은 종래의 시스템은 비효율적인 자외선 차단, 화학적 및 물리적 불안정성, 및 피부에 도포시 불편한 심

미성과 같은 단점이 있다. 놀랍게도, 본 발명의 차광 조성물은 이러한 단점을 극복하는 것으로 밝혀졌다. 본 조성물은 일광차단 활성물질, 안정한 소수성 구성제, 친수성 계면활성제, 증점제 및 물을 포함한다. 이론에 결부시키지 않고, 본 조성물은 겔 망상구조나 액정 구조 또는 둘다를 갖는 것으로 생각된다. 이러한 겔 망상구조 및 액정은 조성물중의 이용가능한 물에 결합하여 물이 활성성분을 덜 불안정화하고 덜 분해하게 하는 경향이 있는 것으로 생각된다. 또한 본 조성물은 유기물형 일광차단제의 자외선 차단 효과를 증진 또는 활성화하는데 종종 사용되는 매우 극성인 물질, 예컨대 이산화티탄, 산화아연 및 산화철과 같은 무기 일광차단제와 배합하기에 적합한 것으로 밝혀졌다. 또한, 본 조성물은 우수한 심미성(즉, 피부 감촉)을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

- <5> 따라서, 본 발명의 목적은 피부에 대한 자외선의 해로운 영향을 차단하기 위한 신규 조성물을 제공하는 것이다.
- <6> 본 발명의 또다른 목적은 물을 포함하고, 겔 망상구조나 액정 또는 둘다를 갖는 차광 조성물을 제공하는 것이다.
- <7> 본 발명의 또다른 목적은 화학적 및 물리적으로 안정한 차광 조성물을 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명의 또다른 목적은 피부에 도포되었을 때 심미적 견지에서 좋은 감촉을 주는 차광 조성물을 제공하는 것이다.
- <9> 이들 목적 및 그밖의 목적은 이하의 상세한 설명을 보면 쉽게 알 수 있을 것이다.

<10> 발명의 요약

- <11> 본 발명은 하기 (a) 내지 (e)를 포함하는, 자외선의 해로운 영향으로부터 인간의 피부를 보호하기에 유용한 차광 조성물에 관한 것이다:
- <12> (a) 일광차단 활성물질 약 0.1% 내지 약 30%;
- <13> (b) 포화 $C_{16}-C_{30}$ 지방알콜, 약 1 내지 약 5몰의 에틸렌 옥사이드를 함유하는 포화 $C_{16}-C_{30}$ 지방알콜, 포화 $C_{16}-C_{30}$ 디올, 포화 $C_{16}-C_{30}$ 모노글리세롤 에테르, 포화 $C_{16}-C_{30}$ 하이드록시 지방산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는, 융점이 약 40°C 이상인 소수성 구성제 약 0.5% 내지 약 20%;
- <14> (c) 비이온 계면활성제, 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 양성이온 계면활성제, 양성 계면활성제 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 친수성 계면활성제 약 0.2% 내지 약 10%;
- <15> (d) 카복실산 중합체, 가교결합된 폴리아크릴레이트 중합체, 폴리아크릴아미드 중합체, 폴리스카라이드, 검, 가교결합된 비닐 에테르/말레산 무수물 공중합체, 가교결합된 폴리(N-비닐피롤리돈) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 증점제 약 0.1% 내지 약 5%; 및
- <16> (e) 물 약 25% 내지 약 99.1%.
- <17> 또 하나의 실시양태로, 본 발명은 또한 자외선의 해로운 영향으로부터 인간의 피부를 보호하기 위한 방법에 관한 것이다.
- <18> 본원에서 사용된 모든 백분율 및 비는 전 조성물의 총량을 기준으로 한 것이다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 측정은 25°C 에서 하였다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 중량%는 활성물질 중량을 기준으로 한다. 본 발명은 필수 성분은 물론 선택 성분 및 본원에 기술된 성분을 포함하거나, 그들로 구성되거나, 본질적으로 그들로 구성될 수 있다.

발명의 상세한 설명

- <19> 본 발명의 조성물은 자외선의 해로운 영향으로부터 인간의 피부를 보호하기에 유용하다. 본 조성물은 수중유형 유화액 형태이어서, 오일상 및 수상은 본원에 기술된 필수 성분 이외에 당분야에 공지된 각종 성분을 함유할 수 있다. 본 조성물은 국소적인 리브-온(leave-on) 조성물의 형태이다. 본 조성물은 피부에 국소 도포하기에 유용하다.
- <20> 본원에 사용된 "국소 도포"란 용어는 조성물을 피부의 표면에 도포하거나 바를 뜻한다.
- <21> 본원에 사용된 "약학적으로 허용가능한"이란 용어는 그렇게 묘사된 조성물 또는 그의 성분들이 지나친 독성, 불화합성, 불안정성, 알러지 반응 등이 없이 인간의 피부에 접촉 사용하기에 적합함을 뜻한다.
- <22> 본 발명의 조성물은 복잡한 유동학적 특징을 갖는다. 본 조성물은 수중유형 유화액, 액정 및 겔 정질 겔 망상구조의 물성을 갖는다. 이론에 결부시키지 않고, 본 조성물은 소량의 유리수를 가져 대부분의 물이 액정 또는 겔 망상구조와 결합되어 있는 것으로 생각된다. 본 조성물은 수용액 또는 수성 분산액중에서 불안정한 조성물을 위한 부형제로서 유용한 것으로 밝혀졌다. 본 조성물은 또한 물리적 일광차단제(예: 이산화티탄, 산화아연, 산화철 등)와 같은 매우 극성인 활성물질과 배합하기에 유용하다.
- <23> 액정의 성질, 형성, 특성 및 이점과 겔 망상구조는 담즈(G. Dahms)의 문헌["Properties of O/W Emulsions with Anisotropic Lamellar Phases", 101 Cosmetics & Toiletries 113-115 (1986)]; 롤(P. Loll)의 문헌["Liquid Crystals in Cosmetic Emulsions", ICI Surfactants' Publication RP94-93E]; 및 에클레스턴(G. M. Eccleston)의 문헌["Multiple-Phase Oil-In-Water Emulsion", 41 J. Soc. Cosmet. Chem. 1-22 (1990년 1월/2월)]에 더 기술되어 있다(이들 문헌은 모두 본원에 참조로 인용되어 있음).
- <24> 본 발명의 조성물은 매끄럽고 크림같으며 기름기 없는 피부 감촉과 같은 바람직한 심미성 및 세

련된 특성을 갖는다. 본 조성물은 묽은 로션에서 진한 크림에 이르기까지 광범위한 점도를 가질 수 있다. 본 조성물은, 25℃에서 브룩필드 싱크로-렉트릭 비스코미터(Brookfield Synchro-Lectric Viscometer) 모델 D로 측정하였을 때, 전형적으로 점도가 약 100cps 내지 약 500,000cps, 바람직하게는 약 3,000cps 내지 약 200,000cps, 더 바람직하게는 약 5,000cps 내지 약 150,000cps이다. 본 조성물은 광범위한 pH 값을 가질 수 있다. 완충제를 사용하여 유화액 조성물의 pH를 유지시킬 수 있지만, 완충제는 필수 성분이 아니라 단지 선택 성분이다.

<25> 본 발명의 조성물은 하기의 필수 성분을 포함한다. 이들 성분은 약학적으로 허용가능해야 한다.

<26> 일광차단제

<27> 본 발명의 조성물은 일광차단제 약 0.1% 내지 약 30%, 더 바람직하게는 약 0.5% 내지 약 25%, 가장 바람직하게는 약 1% 내지 약 20%를 포함한다. 일광차단제의 혼합물도 사용할 수 있다. 일광차단제의 정확한 양은 선택된 일광차단제 및 얻고자 하는 원하는 햇볕차단지수(Sun Protection Factor, SPF)에 따라 달라질 것이다. SPF는 일반적으로 사용되는, 홍반에 대한 일광차단제 차광성의 척도이다. SPF는 보호된 피부에 최소의 홍반을 일으키는데 필요한 자외선 에너지와 동일인의 비보호된 피부에 최소의 홍반을 일으키는데 필요한 자외선 에너지의 비로서 정의된다. 본원에 참조로 인용된 문헌[Federal Register, Vol. 43, No. 166, 38206-38269페이지, 1978년 8월 25일]을 참조한다.

<28> 본원에서 다양한 일광차단제가 유용하다. 이러한 일광차단제는 유기 화합물 및 그의 염 뿐만 아니라 무기 입상 물질을 포함한다. 이론에 결부시키지 않고, 일광차단제는 자외선의 흡수, 산란 및 반사를 비롯한 1종 이상의 메카니즘에 의해 자외선을 차단하는 것으로 생각된다. 일광차단제의 비제한적인 예는 해페이(Haffey) 등에게 1992년 2월 11일자로 허여된 미국 특허 제 5,087,445 호; 터너(Turner) 등에게 1991년 12월 17일자로 허여된 미국 특허 제 5,073,372 호; 터너 등에게 1991년 12월 17일자로 허여된 미국 특허 제 5,073,371 호; 사바텔리(Sabatelli) 등에게 1992년 11월 3일자로 허여된 미국 특허 제 5,160,731 호; 사바텔리에게 1992년 8월 11일자로 허여된 미국 특허 제 5,138,089 호; 사바텔리에게 1991년 8월 20일자로 허여된 미국 특허 제 5,041,282 호; 사바텔리 등에게 1991년 3월 12일자로 허여된 미국 특허 제 4,999,186 호; 사바텔리에게 1990년 6월 26일자로 허여된 미국 특허 제 4,937,370 호; 및 세가린(Segarín) 등의 문헌[Cosmetics Science and Technology, VIII장, 189페이지 이하]에 기술되어 있다(이들 문헌은 모두 본원에 참조로 인용되어 있음). 그 일광차단제들 중에서 바람직한 것은 2-에틸헥실 p-메톡시시나메이트, 옥틸 살리실레이트, 옥토크릴렌, 옥시벤존, 2-에틸헥실 N,N-디메틸아미노벤조에이트, p-아미노벤조산, 2-페닐-벤조이미다졸-5-선폰산, 호모멘틸 살리실레이트, DEA p-메톡시시나메이트, 4,4'-메톡시-t-부틸디벤조일메탄, 4-이소프로필디벤조일메탄, 3-(4-메틸벤질리덴) 캄포르, 3-벤질리덴 캄포르, 2,4-디하이드록시벤조페논과의 4-N,N-디메틸아미노벤조산 에스테르, 2-하이드록시-4-(2-하이드록시에톡시)벤조페논과의 4-N,N-디메틸아미노벤조산 에스테르, 4-하이드록시디벤조일메탄과의 4-N,N-디메틸아미노벤조산 에스테르, 4-(2-하이드록시에톡시)디벤조일메탄과의 4-N,N-디메틸아미노벤조산 에스테르, 2,4-디하이드록시벤조페논과의 4-N,N-디(2-에틸헥실)-아미노벤조산 에스테르, 2-하이드록시-4-(2-하이드록시에톡시)벤조페논과의 4-N,N-디(2-에틸헥실)-아미노벤조산 에스테르, 4-하이드록시디벤조일메탄과의 4-N,N-디(2-에틸헥실)아미노벤조산 에스테르, 2,4-디하이드록시벤조페논과의 4-N,N-(2-에틸헥실)메틸아미노벤조산 에스테르, 2-하이드록시-4-(2-하이드록시에톡시)벤조페논과의 4-N,N-(2-에틸헥실)메틸아미노벤조산 에스테르, 4-하이드록시디벤조일메탄과의 4-N,N-(2-에틸헥실)메틸아미노벤조산 에스테르, 4-(2-하이드록시에톡시)디벤조일메탄과의 4-N,N-(2-에틸헥실)메틸아미노벤조산 에스테르, 이산화티탄, 산화아연, 산화철 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다.

<29> 본원에 기술된 조성물에 사용하기에 더 바람직한 것은 2-에틸헥실 N,N-디메틸-p-아미노벤조에이트, 2-에틸헥실 p-메톡시시나메이트, 옥토크릴렌, 옥틸 살리실레이트, 호모멘틸 살리실레이트, p-아미노벤조산, 옥시벤존, 2-페닐벤조이미다졸-5-선폰산, DEA p-메톡시시나메이트, 4,4'-메톡시-t-부틸디벤조일메탄, 4-이소프로필 디벤조일메탄, 3-(4-메틸벤질리덴) 캄포르, 3-벤질리덴 캄포르, 4-(2-하이드록시에톡시)디벤조일메탄과의 4-N,N-(2-에틸헥실)메틸아미노벤조산 에스테르, 이산화티탄, 산화아연, 산화철 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 일광차단제이다.

<30> 본원에 기술된 조성물에 사용하기에 더욱 더 바람직한 것은 2-에틸헥실 N,N-디메틸-p-아미노벤조에이트, 2-에틸헥실 p-메톡시시나메이트, 옥토크릴렌, 옥틸 살리실레이트, 옥시벤존, 2-페닐벤조이미다졸-5-선폰산, 4,4'-메톡시-t-부틸디벤조일메탄, 3-(4-메틸벤질리덴) 캄포르, 3-벤질리덴 캄포르, 4-(2-하이드록시에톡시)디벤조일메탄과의 4-N,N-(2-에틸헥실)메틸아미노벤조산 에스테르, 이산화티탄, 산화아연, 산화철 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 일광차단제이다.

<31> 본 발명의 조성물에 사용하기에 가장 바람직한 것은 2-에틸헥실 p-메톡시시나메이트, 4,4'-메톡시-t-부틸디벤조일메탄, 산화아연 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 일광차단제이다.

<32> 구성제

<33> 본 발명은 포화 C₁₆-C₃₀ 지방알콜, 약 1 내지 약 5몰의 에틸렌 옥사이드를 함유하는 포화 C₁₆-C₃₀ 지방알콜, 포화 C₁₆-C₃₀ 디올, 포화 C₁₆-C₃₀ 모노글리세롤 에테르, 포화 C₁₆-C₃₀ 하이드록시 지방산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는, 융점이 약 40℃ 이상인 소수성 구성제 약 0.5% 내지 약 20%, 바람직하게는 약 1% 내지 약 10%, 더 바람직하게는 약 1% 내지 약 5%를 포함한다. 이론에 결부시키지 않고, 이러한 구성제는 본 발명의 조성물의 가수분해 안정성에 기여하는 조성물의 유동성 형성을 보조하는데 유용한 것으로 생각된다. 특히 구성제는 액정 겔 망상구조의 형성을 돕는다.

<34> 본 발명의 바람직한 구성제는 스테아릴 알콜, 세틸 알콜, 베헤닐 알콜, 스테아르산, 팔미트산, 평균 약 1 내지 약 5개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 스테아릴 알콜의 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 평균 약 1 내지 약 5개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 세틸 알콜의 폴리에틸렌 글리콜 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된다. 본 발명의 더 바람직한 구성제는 스테아릴 알콜, 세틸 알콜, 베헤닐 알콜, 평균 약 2개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 스테아릴 알콜의 폴리에틸렌 글리콜 에테르(스테아레

트-2), 평균 약 2개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 세틸 알코올의 폴리에틸렌 글리콜 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된다. 더욱 더 바람직한 구성제는 스테아릴 알코올, 세틸 알코올, 베헤닐 알코올, 스테아레이트-2 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된다.

<35> 친수성 계면활성제

<36> 본 발명의 조성물은 1종 이상의 계면활성제 약 0.2% 내지 약 10%, 바람직하게는 약 0.2% 내지 약 6%, 더 바람직하게는 약 0.2% 내지 3%를 포함한다. 이론에 결부시키지 않고, 친수성 계면활성제는 소수성 물질, 즉 구성제를 수상에 분산시키는 것으로 생각된다. 계면활성제는 최소한 물에 분산될 정도로 친수성이어야 한다.

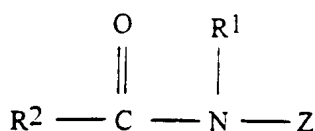
<37> 본원에서 유용한 계면활성제는 종래 특허 및 기타 참조문헌에 개시된 광범위한 양이온 계면활성제, 음이온 계면활성제, 양성이온 계면활성제 및 양성 계면활성제중 임의의 것을 포함할 수 있다. 알루어드 퍼블리싱 코퍼레이션(Allured Publishing Corporation)이 출판한 맥커첸(McCutcheon)의 문헌 [Detergents and Emulsifiers, North American Edition (1986)]; 치오티(Ciotti) 등에게 1991년 4월 30일자로 허여된 미국 특허 제 5,011,681 호; 디슨(Dixon) 등에게 1983년 12월 20일자로 허여된 미국 특허 제 4,421,769 호; 및 디커트(Dickert) 등에게 1973년 8월 28일자로 허여된 미국 특허 제 3,755,560 호를 참조한다(이들 네가지 문헌은 본원에 참조로 인용되어 있음).

<38> 선택되는 정확한 계면활성제는 조성물의 pH 및 존재하는 그밖의 성분에 따라 좌우될 것이다.

<39> 본원에 사용하기에 바람직한 것은 비이온 계면활성제이다. 비이온 계면활성제 중에서 본원에 유용한 것은 장쇄 알코올(예컨대, C_8 - C_{30} 알코올)과 당 또는 전분 중합체의 축합 생성물(즉, 글리코사이드)로서 넓게 정의될 수 있는 것이다. 이 화합물은 일반식 $(S)_n-O-R$ (이때, S는 글루코즈, 프럭토즈, 만노즈 및 갈락토즈와 같은 당 잔기이고, n은 약 1 내지 약 1000의 정수이고, R은 C_3 - C_{30} 알킬 기임)로 나타낼 수 있다. 알킬 기가 유도될 수 있는 장쇄 알코올의 예로는 데실 알코올, 세틸 알코올, 스테아릴 알코올, 라우릴 알코올, 미리스틸 알코올, 올레일 알코올 등이 있다. 이러한 계면활성제의 바람직한 예로는 상기 식중 S가 글루코즈 잔기이고, R이 C_8 - C_{20} 알킬 기이고, n이 약 1 내지 약 9의 정수인 것이 있다. 이러한 계면활성제의 시판중인 예로는 데실 폴리글루코사이드(헨켈(Henkel))로부터 APG 325 CS로서 입수가 가능함 및 라우릴 폴리글루코사이드(헨켈로부터 APG 600 CS 및 625 CS로 입수가 가능함)가 있다.

<40> 그밖의 유용한 비이온 계면활성제로는 알킬렌 옥사이드와 지방산의 축합 생성물(즉, 지방산의 알킬렌 옥사이드 에스테르)이 있다. 이들 물질의 일반식은 $RCO(X)_nOH$ (이때, R은 C_{10} - C_{30} 알킬 기이고, X는 $-OCH_2CH_2-$ (즉, 에틸렌 글리콜 또는 옥사이드로부터 유도된) 또는 $-OCH_2CHCH_3-$ (즉, 프로필렌 글리콜 또는 옥사이드로부터 유도된)이고, n은 약 6 내지 약 100의 정수임)이다. 그밖의 비이온 계면활성제는 알킬렌 옥사이드와 2몰의 지방산의 축합 생성물(즉, 지방산의 알킬렌 옥사이드 디에스테르)이다. 이러한 물질의 일반식은 $RCO(X)_nOOCR$ (이때, R은 C_{10} - C_{30} 알킬 기이고, X는 $-OCH_2CH_2-$ (즉, 에틸렌 글리콜 또는 옥사이드로부터 유도된) 또는 $-OCH_2CHCH_3-$ (즉, 프로필렌 글리콜 또는 옥사이드로부터 유도된)이고, n은 약 6 내지 약 100의 정수임)이다. 그밖의 비이온 계면활성제는 알킬렌 옥사이드와 지방알코올의 축합 생성물(즉, 지방알코올의 알킬렌 옥사이드 에테르)이다. 이러한 물질의 일반식은 $R(X)_nOR'$ (이때, R은 C_{10} - C_{30} 알킬 기이고, X는 $-OCH_2CH_2-$ (즉, 에틸렌 글리콜 또는 옥사이드로부터 유도된) 또는 $-OCH_2CHCH_3-$ (즉, 프로필렌 글리콜 또는 옥사이드로부터 유도된)이고, n은 약 6 내지 약 100의 정수이고, R'은 H 또는 C_{10} - C_{30} 알킬 기임)이다. 또다른 비이온 계면활성제는 알킬렌 옥사이드와 지방산 및 지방알코올의 축합 생성물[즉, 폴리알킬렌 옥사이드 부분이 한쪽 말단에서 지방산으로 에스테르화되고, 다른쪽 말단에서 지방알코올로 에테르화되어 있음(즉, 에테르 결합에 의해 연결되어 있음)]이다. 이러한 물질의 일반식은 $RCO(X)_nOR'$ (이때 R 및 R'은 C_{10} - C_{30} 알킬 기이고, X는 $-OCH_2CH_2-$ (즉, 에틸렌 글리콜 또는 옥사이드로부터 유도된) 또는 $-OCH_2CHCH_3-$ (프로필렌 글리콜 또는 옥사이드로부터 유도된)이고, n은 정수 약 6 내지 약 100임)이다. 이들 알킬렌 옥사이드 유도된 비이온 계면활성제의 비제한적인 예로는 세테트-6, 세테트-10, 세테트-12, 세테아레이트-6, 세테아레이트-10, 세테아레이트-12, 스테아레이트-6, 스테아레이트-10, 스테아레이트-12, PEG-6 스테아레이트, PEG-10 스테아레이트, PEG-12 스테아레이트, PEG-20 글리세릴 스테아레이트, PEG-80 글리세릴 탈로우에이트, PPG-10 글리세릴 스테아레이트, PEG-30 글리세릴 코코에이트, PEG-80 글리세릴 코코에이트, PEG-200 글리세릴 탈로우에이트, PEG-8 디라우레이트, PEG-10 디스테아레이트 및 이들의 혼합물이 있다.

<41> 또다른 유용한 비이온 계면활성제로는 하기 구조식에 상응하는 폴리하이드록시 지방산 아마이드 계면활성제가 있다:



<43> 상기 식에서,

<44> R^1 은 H, C_1 - C_4 알킬, 2-하이드록시에틸, 2-하이드록시-프로필, 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬, 더 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 가장 바람직하게는 메틸이고;

<45> R^2 은 C_5 - C_{31} 알킬 또는 알케닐, 바람직하게는 C_7 - C_{19} 알킬 또는 알케닐, 더 바람직하게는 C_9 - C_{17} 알킬 또는 알케닐, 가장 바람직하게는 C_{11} - C_{15} 알킬 또는 알케닐이고;

<46> Z는 3개 이상의 하이드록실이 직접 연결된 선형 하이드로카빌쇄를 갖는 폴리하이드록시하이드로카빌 잔

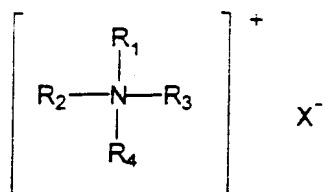
기 또는 그의 알콕실화(바람직하게는 에톡실화 또는 프로폭실화)된 유도체이고;

<47> Z는 바람직하게는 글루코즈, 프락토즈, 말토즈, 락토즈, 갈락토즈, 만노즈, 크실로즈 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 당 잔기이다.

<48> 상기 구조식에 상응하는 특히 바람직한 계면활성제는 코코넛 알킬 N-메틸 글루코사이드 아마이드(즉, R^1CO- 잔기가 코코넛유 지방산으로부터 유도된)이다. 폴리하이드록시 지방산 아마이드를 함유하는 조성물을 제조하는 방법은, 예를 들어 토마스 헤들리 앤드 캄파니 리미티드(Thomas Hedley & Co., Ltd.)의 명의로 1959년 2월 18일자로 공개된 영국 특허출원 제 809,060 호; 윌슨(E. R. Wilson)에게 1960년 12월 20일자로 허여된 미국 특허 제 2,965,576 호; 슈왈츠(A. M. Schwartz)에게 1955년 3월 8일자로 허여된 미국 특허 제 2,703,798 호; 및 피고트(Piggott)에게 1934년 12월 25일자로 허여된 미국 특허 제 1,985,424 호에 개시되어 있다(이들 문헌은 본원에 참조로 인용되어 있음).

<49> 이들 중 바람직한 비이온 계면활성제는 스테아레이트-21, 세테아레이트-20, 세테아레이트-12, 슈크로즈 코코에이트, 스테아레이트-100, PEG-100 스테아레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다.

<50> 본원에서 유용한 광범위한 양이온 계면활성제는 맥콜(McCall) 등에게 1992년 9월 29일자로 허여된 미국 특허 제 5,151,209 호; 스테우리(Steuri) 등에게 1992년 9월 29일자로 허여된 미국 특허 제 5,151,210 호; 웰스(Wells) 등에게 1992년 6월 9일자로 허여된 미국 특허 제 5,120,532 호; 볼리크(Bolich)에게 1983년 6월 7일자로 허여된 미국 특허 제 4,387,090 호; 힐퍼(Hilfer)에게 1964년 11월 3일자로 허여된 미국 특허 제 3,155,591 호; 래플린(Laughlin) 등에게 1975년 12월 30일자로 허여된 미국 특허 제 3,928,678 호; 베일리(Bailey) 등에게 1976년 5월 25일자로 허여된 미국 특허 제 3,959,461 호; 맥커천의 문헌[Detergents & Emulsifiers, (North American edition 1979) M. C. Publishing Co.]; 및 슈왈츠 등의 문헌[Surface Active Agents, Their Chemistry and Technology, New York: Interscience Publishers, 1949]에 개시되어 있다(이들 문헌은 모두 본원에 참조로 인용되어 있음). 본원에서 유용한 양이온 계면활성제로는 하기의 일반식을 갖는 것과 같은 양이온 암모늄 염이 있다:



<52> 상기 식에서,

<53> R^1 은 탄소수 약 12 내지 약 30의 알킬 기, 또는 탄소수 약 12 내지 약 30의 방향족,아릴 또는 알크아릴 기이고;

<54> R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 수소, 탄소수 약 1 내지 약 22의 알킬 기, 또는 탄소수 약 12 내지 약 22의 방향족, 아릴 또는 알크아릴 기이고;

<55> X는 임의의 상용성 음이온, 바람직하게는 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 설페이트, 메틸 설페이트, 에틸 설페이트, 토실레이트, 락테이트, 시트레이트, 글리콜레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된다.

<56> 또한, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 의 알킬 기는 에스테르 및/또는 에테르 결합, 또는 하이드록시 또는 아미노 치환기를 함유할 수 있다(예컨대, 알킬 기는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜 잔기를 함유할 수 있음).

<57> 더 바람직하게는, R_1 은 탄소수 약 12 내지 약 22의 알킬 기이고, R_2 는 H 및 탄소수 약 1 내지 약 22의 알킬 기 중에서 선택되고; R_3 및 R_4 는 독립적으로 H 및 탄소수 약 1 내지 약 3의 알킬 기 중에서 선택되고; X는 전술한 바와 같다.

<58> 가장 바람직하게는, R_1 은 탄소수 약 12 내지 약 22의 알킬 기이고; R_2 , R_3 및 R_4 는 H 및 탄소수 약 1 내지 약 3의 알킬 기 중에서 선택되고; X는 전술한 바와 같다.

<59> 또 다르게는, 그밖의 유용한 양이온 유화제로는 상기 식중 R_1 이 선택적으로 $R_5CONH-(CH_2)_n-$ 이고, R_5 가 탄소수 약 12 내지 약 22의 알킬 기이고, n이 정수 약 2 내지 약 6, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 4, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 3의 정수인 아미노-아미드가 있다. 이들 양이온 유화제의 비제한적인 예로는 스테아르아미도프로필 PG-디모늄 클로라이드 포스페이트, 베헨아미도프로필 PG 디모늄 클로라이드, 스테아르아미도프로필 에틸디모늄 에토설페이트, 스테아르아미도프로필 디메틸(미리스틸 아세테이트) 암모늄 클로라이드, 스테아르아미도프로필 디메틸 세테아릴 암모늄 토실레이트, 스테아르아미도프로필 디메틸 암모늄 클로라이드, 스테아르아미도프로필 디메틸 암모늄 락테이트 및 이들의 혼합물이 있다. 특히 바람직한 것은 베헨아미도프로필 PG 디모늄 클로라이드이다.

<60> 4급 암모늄 염 양이온 계면활성제의 비제한적인 예로는 세틸 암모늄 클로라이드, 세틸 암모늄 브로마이드, 라우릴 암모늄 클로라이드, 라우릴 암모늄 브로마이드, 스테아릴 암모늄 클로라이드, 스테아릴 암모늄 브로마이드, 세틸 디메틸 암모늄 클로라이드, 세틸 디메틸 암모늄 브로마이드, 라우릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 라우릴 디메틸 암모늄 브로마이드, 스테아릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 스테아릴 디메틸 암모늄 브로마이드, 세틸 트리메틸 암모늄 클로라이드, 세틸 트리메틸 암모늄 브로마이드, 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드, 라우릴 트리메틸 암모늄 브로마이드, 스테아릴 트리메틸 암모늄 클로라이드,

스테아릴 트리메틸 암모늄 브로마이드, 라우릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 스테아릴 디메틸 세틸 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디세틸 알모늄 클로라이드, 디세틸 암모늄 브로마이드, 디라우릴 암모늄 클로라이드, 디라우릴 암모늄 브로마이드, 디스테아릴 암모늄 클로라이드, 디스테아릴 암모늄 브로마이드, 디세틸 메틸 암모늄 클로라이드, 디세틸 메틸 암모늄 브로마이드, 디라우릴 메틸 암모늄 클로라이드, 디라우릴 메틸 암모늄 브로마이드, 디스테아릴 메틸 암모늄 클로라이드, 디스테아릴 메틸 암모늄 브로마이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다. 또다른 4급 암모늄 염으로는 C_{12} - C_{30} 알킬 탄소 수가 탈로우 지방산 또는 코코넛 지방산으로부터 유도된 것이 있다. "탈로우"란 용어는 일반적으로 C_{16} 내지 C_{18} 범위의 알킬 쇠의 혼합물을 갖는, 탈로우 지방산(통상 수소화된 탈로우 지방산)으로부터 유도된 알킬 기를 말한다. "코코넛"이란 용어는 일반적으로 C_{12} 내지 C_{14} 범위의 알킬 쇠의 혼합물을 갖는, 코코넛 지방산으로부터 유도된 알킬 기를 말한다. 이러한 탈로우 및 코코넛 원료로부터 유도된 4급 암모늄 염의 예로는 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트, 디(수소화 탈로우) 디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화 탈로우) 디메틸 암모늄 아세테이트, 디탈로우 디프로필 암모늄 포스페이트, 디탈로우 디메틸 암모늄 니트레이트, 디(코코넛알킬)디메틸 암모늄 클로라이드, 디(코코넛알킬)디메틸 암모늄 브로마이드, 탈로우 암모늄 클로라이드, 코코넛 암모늄 클로라이드, 스테아르아미도프로필 PG-디모늄 클로라이드 포스페이트, 스테아르아미도프로필 에틸디모늄 에토설페이트, 스테아르아미도프로필 디메틸(미리스틸 아세테이트) 암모늄 클로라이드, 스테아르아미도프로필 디메틸 세테아릴 암모늄 토실레이트, 스테아르아미도프로필 디메틸 암모늄 클로라이드, 스테아르아미도프로필 디메틸 암모늄 락테이트 및 이들의 혼합물이 있다. 에스테르 결합 및 알킬 기를 갖는 4급 암모늄 화합물의 예는 디탈로우일 옥시에틸 디메틸 암모늄 클로라이드이다.

<61> 더 바람직한 양이온 계면활성제는 베헨아미도프로필 PG 디모늄 클로라이드, 디라우릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 디스테아릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 디미리스틸 디메틸 암모늄 클로라이드, 디팔미틸 디메틸 암모늄 클로라이드, 디스테아릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 스테아르아미도프로필 PG-디모늄 클로라이드 포스페이트, 스테아르아미도프로필 에틸디모늄 에토설페이트, 스테아르아미도프로필 디메틸(미리스틸 아세테이트) 암모늄 클로라이드, 스테아르아미도프로필 디메틸 세테아릴 암모늄 토실레이트, 스테아르아미도프로필 디메틸 암모늄 클로라이드, 스테아르아미도프로필 디메틸 암모늄 락테이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다.

<62> 가장 바람직한 양이온 계면활성제는 베헨아미도프로필 PG 디모늄 클로라이드, 디라우릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 디스테아릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 디미리스틸 디메틸 암모늄 클로라이드, 디팔미틸 디메틸 암모늄 클로라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다.

<63> 광범위한 음이온 계면활성제도 또한 본원에 유용하다. 예를 들어, 본원에 참조로 인용된, 래플린 등에게 1975년 12월 30일자로 허여된 미국 특허 제 3,929,678 호를 참조한다. 음이온 계면활성제의 비제한적인 예로는 알코일 이세티오네이트, 및 알킬 및 알킬 에테르 설페이트가 있다. 알코일 이세티오네이트는 전형적으로 일반식 $RCO-OCH_2CH_2SO_3M$ (이때, R은 탄소수 약 10 내지 약 30의 알킬 또는 알케닐이고, M은 암모늄, 나트륨, 칼륨 및 트리메탄올아민과 같은 수용성 양이온임)을 갖는다. 이러한 이세티오네이트의 비제한적인 예로는 암모늄 코코일 이세티오네이트, 나트륨 코코일 이세티오네이트, 나트륨 라우로일 이세티오네이트, 나트륨 스테아로일 이세티오네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 알코일 이세티오네이트가 있다.

<64> 알킬 및 알킬 에테르 설페이트는 전형적으로 일반식 $ROSQ_3M$ 및 $RO(C_2H_4O)_xSO_3M$ (이때, R은 탄소수 약 10 내지 약 30의 알킬 또는 알케닐이고, x는 약 1 내지 약 10이고, M은 암모늄, 나트륨, 칼륨 및 트리메탄올아민과 같은 수용성 양이온임)을 갖는다. 다른 적합한 음이온 계면활성제의 부류는 일반식 R_1-SO_3-M (이때, R_1 은 탄소수 약 8 내지 약 24, 바람직하게는 약 10 내지 약 16의 직쇄 또는 분지쇄 포화 지방족 탄화수소 라디칼이고, M은 양이온임)의 유기 황산 반응 생성물의 수용성 염이다. 또다른 음이온 합성 계면활성제로는 숙시나메이트, 탄소수 약 12내지 약 24의 올레핀 설포네이트 및 b-알킬옥시 알칸 설포네이트로 명명된 부류가 있다. 이러한 물질의 예는 나트륨 라우릴 설페이트 및 암모늄 라우릴 설페이트이다.

<65> 본원에서 유용한 그밖의 음이온 물질은 지방산, 전형적으로는 탄소수 약 8 내지 약 24, 바람직하게는 약 10 내지 약 20의 지방산의 비누(즉, 알칼리 금속 염, 예컨대 나트륨 또는 칼륨 염)이다. 비누를 만드는데 사용된 지방산은 식물 또는 동물에서 유도된 글리세라이드(예컨대, 야자유, 코코넛유, 대두유, 피마자유, 탈로우, 라드 등)와 같은 천연원료로부터 구할 수 있다. 지방산은 합성적으로도 제조할 수 있다. 비누는 상기 인용된 미국 특허 제 4,557,853 호에 더 상세하게 기술되어 있다.

<66> 양성이온 계면활성제 및 양성 계면활성제도 또한 본원에 유용하다. 본 발명의 조성물에 사용할 수 있는 양성 계면활성제 및 양성이온 계면활성제의 예는, 지방족 라디칼이 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 그 지방족 치환체 중 하나는 탄소원자를 약 8 내지 약 22개 함유하고(바람직하게는 C_8 - C_{18}), 하나는 카복시, 설포네이트, 설페이트, 포스페이트 또는 포스포네이트와 같은 음이온 수용성 기를 함유하는, 지방족 2급 및 3급 아민의 유도체로서 넓게 기술되는 것이다. 그 예는 알킬 이미노 아세테이트, 및 일반식 $RN[(CH_2)_mCO_2M]_2$ 및 $RNH(CH_2)_mCO_2M$ (이때, m은 1 내지 4이고, R은 C_8 - C_{22} 알킬 또는 알케닐이고, M은 H, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 암모늄 또는 알칸올암모늄)의 이미노디알카노에이트 및 아미노알카노에이트이다. 또한 이미다졸리늄 및 암모늄 유도체도 포함된다. 적합한 양성 계면활성제의 구체적인 예로는 나트륨 3-도데실-아미도프로피오네이트, 나트륨 3-도데실아미노프로판 설포네이트, N-알킬타우린(예: 본원에 참조로 인용되어 있는 미국 특허 제 2,658,072 호의 교시내용에 따라 도데실아민을 나트륨 이세티오네이트와 반응시켜 제조한 것), N-고급 알킬 아스파르트산(예: 본원에 참조로 인용되어 있는 미국 특허 제 2,438,091 호의 교시내용에 따라 제조된 것) 및 본원에 그 전체가 참조로 인용되어 있는 미국 특허 제 2,528,378 호에 기술된 "미라놀(Miranol)"로 판매되는 제품이 있다. 유용한 양성 물질의 그밖의 예로는 코아미도프로필 PG-디모늄 클로라이드 포스페이트(모나 코포레이션(Mona Corp.)으로부터 모나콰트(Monaquat) PTC로서 시판중임)와 같은 포스페이트가 있다.

<67> 본원에 양성 계면활성제 또는 양성이온 계면활성제로서 또한 유용한 것은 베타인이다. 베타인의

예로는 고급 알킬 베타인(예: 코코 디메틸 카복시메틸 베타인, 라우릴 디메틸 카복시메틸 베타인, 라우릴 디메틸 알파카복시메틸 베타인, 세틸 디메틸 카복시메틸 베타인, 세틸 디메틸 베타인(론자 코포레이션(Lonza Corp.)으로부터 로자인(Lonzaine) 16SP로서 입수가능함), 라우릴 비스-(2-하이드록시메틸) 카복시메틸 베타인, 스테아릴 비스-(2-하이드록시프로필) 카복시메틸 베타인, 올레일 디메틸 감마-카복시프로필 베타인, 라우릴 비스-(2-하이드록시프로필)알파-카복시메틸 베타인, 코코 디메틸 설포프로필 베타인, 스테아릴 디메틸 설포프로필 베타인, 라우릴 디메틸 설포에틸 베타인, 라우릴 비스-(2-하이드록시메틸) 설포프로필 베타인, 아마도베타인 및 아마도설포베타인($\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3$ 라디칼이 베타인의 질소원자에 결합되어 있음), 올레일 베타인(헨켈로부터 양성 벨벵텍스(Velvetex) 0LB-50으로서 입수가능함) 및 코코아미도프로필 베타인(헨켈로부터 벨벵텍스 BK-35 및 BA-35로서 입수가능함)이 있다.

<68> 그밖의 유용한 양성 계면활성제 및 양성이온 계면활성제로는 설탕인 및 하이드록시설탕인(예: 코코아미도프로필 하이드록시설탕인, 론-폴랑(Rhone-Poulenc)으로부터 미라타인(Mirataine) CBS로 입수가능함) 및 일반식 $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ (이때, R은 탄소수 약 10 내지 약 20의 알킬 또는 알케닐이고, M은 암모늄, 나트륨, 칼륨 및 트리알칸올아민(예컨대, 트리에탄올아민)과 같은 수용성 양이온임)에 상응하는 알카노일 사르코시네이트가 있으며, 바람직한 예는 나트륨 라우로일 사르코시네이트이다.

<69> 증점제

<70> 본 발명의 조성물은 또한 증점제 약 0.1% 내지 약 5%, 더 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 3%, 가장 바람직하게는 약 0.25% 내지 약 2%를 포함할 수 있다.

<71> 증점제의 비제한적인 부류에는 카복실산 중합체, 가교결합된 폴리아크릴레이트 중합체, 폴리아크릴아미드 중합체, 폴리아사라이드, 검, 비닐 에테르/말레산 무수물 공중합체, 가교결합된 폴리(N-비닐피롤리돈) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이 있다. 바람직한 증점제는 카복실산 중합체, 가교결합된 폴리아크릴레이트 중합체, 폴리아크릴아미드 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다. 더 바람직한 증점제는 가교결합된 폴리아크릴레이트 중합체, 폴리아크릴아미드 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다. 클레인(Klein) 등에게 1983년 6월 7일자로 허여된 미국 특허 제 4,387,107 호 및 로취헤드(R. Y. Lochhead) 및 프론(W. R. Fron)의 문헌["Encyclopedia of Polymer and Thickeners for Cosmetics", Cosmetics & Toiletries, Vol. 108, 95-135페이지(1993년 5월)](각종 증점제 또는 겔화제가 기재되어 있음)을 참조한다(이들 문헌은 모두 본원에 참조로 인용되어 있음).

<72> 카복실산 중합체 이 중합체는 아크릴산, 치환된 아크릴산, 및 이들 아크릴산 및 치환된 아크릴산의 염 및 에스테르로부터 유도된 1종 이상의 단량체를 함유하는 가교결합된 화합물이다(가교결합체는 2개 이상의 탄소-탄소 이중결합을 함유하고, 다가 알콜로부터 유도됨). 바람직한 카복실산 중합체는 두가지의 일반적인 유형이 있다. 첫째 유형의 중합체는 아크릴산 단량체 또는 그의 유도체(이때, 아크릴산은 2개 및 3개의 탄소 위치에 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 독립적으로 선택되는 치환체를 가짐)의 가교결합된 단독중합체이다. 두번째 유형의 중합체는 아크릴 단량체 또는 그의 유도체(선행 문장에서 기술한 바와 같음), 단쇄 알콜(즉, $\text{C}_1\text{-C}_4$) 아크릴레이트 에스테르 단량체 또는 그의 유도체(예컨대, 에스테르의 아크릴산 부분이 2개 및 3개의 탄소 위치에 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 독립적으로 선택되는 치환체를 가짐) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 제 1 단량체; 및 장쇄 알콜(즉, $\text{C}_8\text{-C}_{40}$) 아크릴레이트 에스테르 단량체 또는 그의 유도체(예컨대, 에스테르의 아크릴산이 2개 및 3개의 탄소 위치에 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 독립적으로 선택되는 치환체를 가짐)인 제 2 단량체를 갖는 가교결합된 공중합체이다. 이들 두 유형의 중합체의 조합물도 본원에서 유용하다.

<73> 가교결합된 단독중합체의 첫번째 유형에서, 단량체는 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되고, 아크릴산이 가장 바람직하다. 가교결합된 공중합체의 두번째 유형에서, 아크릴산 단량체 또는 그의 유도체는 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되고, 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 혼합물이 가장 바람직하다. 단쇄 알콜 아크릴레이트 에스테르 단량체 및 그의 유도체는 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콜 아크릴레이트 에스테르, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콜 메타크릴레이트 에스테르, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콜 에타크릴레이트 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되고, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콜 아크릴레이트 에스테르, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콜 메타크릴레이트 에스테르 및 이들의 혼합물이 가장 바람직하다. 장쇄 알콜 아크릴레이트 에스테르 단량체는 $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ 알킬 아크릴레이트 에스테르 중에서 선택되고, $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ 알킬 아크릴레이트 에스테르가 바람직하다.

<74> 상기 두 유형의 중합체에서 가교결합체는 분자 1개당 알케닐 에테르 기를 1개보다 많이 함유하는 다가 알콜의 폴리알케닐 폴리에테르(이때, 모 다가 알콜은 3개 이상의 탄소원자와 3개 이상의 하이드록실기를 함유함)이다. 바람직한 가교결합체는 슈크로스의 알릴 에테르, 펜타에리트리톨의 알릴 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다. 본 발명에서 유용한 이들 중합체는 해페이 등에게 1992년 2월 11일자로 허여된 미국 특허 제 5,087,445 호; 후앙(Huang) 등에게 1985년 4월 5일자로 허여된 미국 특허 제 4,509,949 호; 브라운(Brown)에게 1957년 7월 2일자로 허여된 미국 특허 제 2,798,053 호에 더 충분히 기술되어 있다(이들 특허는 모두 본원에 참조로 인용되어 있음). 또한, 본원에 참조로 인용되어 있는 문헌[CIFA International Cosmetic Ingredient Dictionary, 4판, 1991, 12페이지 및 80페이지]을 참조한다.

<75> 본원에서 유용한 첫번째 유형의 시판중인 단독중합체의 예로는 슈크로즈 또는 펜타에리트리톨의 알릴 에테르와 가교결합된 아크릴산의 단독중합체인 카보머(carbomer)가 있다. 카보머는 비 에프 굿리치(B. F. Goodrich)로부터 카보폴(Carbopol, 등록상표) 900 시리즈로서 입수가능하다. 본원에서 유용한 두번째 유형의 시판중인 공중합체의 예로는 $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ 알킬 아크릴레이트와, 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들의 한 단쇄(즉, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콜) 에스테르중 1종 이상의 단량체의 공중합체(이때, 가교결합체는 슈크로즈 또는 펜

타에리트리톨의 알릴 에테르임)가 있다. 이러한 공중합체는 아크릴레이트/ C_{10} - C_{30} 알킬 아크릴레이트 크로스중합체로서 공지되어 있고, 비에프 굿리치로부터 카보폴 1342, 페물렌(Pemulen) TR-1 및 페물렌 TR-2로서 시판중이다. 달리 말하자면, 본원에서 유용한 카복실산 중합체 중점제의 예는 카보머, 아크릴레이트/ C_{10} - C_{30} 알킬 아크릴레이트 크로스 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다.

<76> 가교결합된 폴리아크릴레이트 중합체 중점제 또는 겔화제로서 유용한 가교결합된 폴리아크릴레이트 중합체에는 양이온 중합체 및 비이온 중합체가 둘다 포함되고, 양이온 중합체가 일반적으로 바람직하다. 유용한 가교결합된 비이온 폴리아크릴레이트 중합체 및 가교결합된 양이온 폴리아크릴레이트 중합체의 예는 하웨(Hawe) 등에게 1992년 3월 31일자로 허여된 미국 특허 제 5,100,660 호; 허드(Heard)에게 1989년 7월 18일자로 허여된 미국 특허 제 4,849,484 호; 파라(Farrar) 등에게 1989년 5월 30일자로 허여된 미국 특허 제 4,835,206 호; 글로버(Glover) 등에게 1986년 12월 9일자로 허여된 미국 특허 제 4,628,078 호; 플레셔(Flesher) 등에게 1986년 7월 8일자로 허여된 미국 특허 제 4,599,379 호; 및 파라 등의 명의로 1987년 7월 15일자로 공개된 유럽 특허출원 제 228,868 호에 기술된 것이다(이들 문헌은 모두 본원에 참조로 인용되어 있다).

<77> 가교결합된 폴리아크릴레이트 중합체는 일반식 $(A)_l(B)_m(C)_n$ 을 특징으로 할 수 있는 고분자량의 물질이며, 단량체 단위인 $(A)_l$, $(B)_m$ 및 $(C)_n$ 을 포함하는데, (A)는 디알킬아미노알킬 아크릴레이트 단량체 또는 그의 4급 암모늄 또는 산 부가 염이고, (B)는 디알킬아미노알킬 메타크릴레이트 단량체 또는 그의 4급 암모늄 또는 산 부가 염이고, (C)는 (A) 또는 (B)와 중합가능한 단량체, 예를 들어 탄소-탄소 이중결합 또는 그밖의 중합가능한 작용기를 갖는 단량체이고, l은 0 이상의 정수이고, m은 0 이상의 정수이고, n은 0 이상의 정수이며, l 또는 m 중 하나 또는 둘다는 1 이상이어야 한다.

<78> (C) 단량체는 일반적으로 사용되는 단량체 중에서 선택될 수 있다. 이러한 단량체의 비제한적인 예로는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 에이코센, 말레산 무수물, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 말레산, 아크롤레인, 사이클로헥센, 에틸 비닐 에테르 및 메틸 비닐 에테르가 있다. 본 발명의 양이온 중합체에서, (C)는 바람직하게는 아크릴아미드이다. (A) 및 (B) 단량체의 알킬 부분은 C_1 - C_8 , 바람직하게는 C_1 - C_5 , 더 바람직하게는 C_1 - C_3 및 가장 바람직하게는 C_1 - C_2 와 같은 단쇄 길이의 알킬이다. 4분될 때 중합체는 바람직하게는 단쇄 알킬들, 즉 C_1 - C_8 , 바람직하게는 C_1 - C_5 , 더 바람직하게는 C_1 - C_3 , 가장 바람직하게는 C_1 - C_2 알킬로 4분된다. 산 부가 염은 양성이온화되어 아미노기를 갖는 중합체를 말한다. 산 부가 염의 형성은 할로겐(예컨대, 클로라이드), 아세트산, 인산, 니트르산, 시트르산 또는 그밖의 산을 사용하여 수행할 수 있다.

<79> 이러한 $(A)_l(B)_m(C)_n$ 중합체는 또한 가장 전형적으로 2개 이상의 불포화 작용기를 함유하는 물질인 가교결합제를 포함한다. 가교결합제는 중합체의 단량체 단위와 반응하고 중합체내로 도입되어 2개 이상의 개별 중합체 쇄 또는 동일 중합체 쇄의 둘 이상의 구획간에 연결 또는 공유결합을 형성한다. 적합한 가교결합제의 비제한적인 예로는 메틸렌비스아크릴아미드, 디알릴디알킬 암모늄 할라이드, 다가 알콜의 폴리알케닐 폴리에테르, 알릴 아크릴레이트, 비닐옥시알킬아크릴레이트 및 다가 비닐리덴으로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이 있다. 본원에서 유용한 가교결합제의 구체적인 예로는 메틸렌비스아크릴아미드, 에틸렌 글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 디-(메트)아크릴아미드, 시아노메틸아크릴레이트, 비닐옥시에틸아크릴레이트, 비닐옥시에틸메타크릴레이트, 알릴 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판 디알릴에테르, 알릴 슈크로즈, 부타디엔, 이소프렌, 디비닐 벤젠, 디비닐 나프탈렌, 에틸 비닐 에테르, 메틸 비닐 에테르 및 알릴 아크릴레이트로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이 있다. 그밖의 가교결합제로는 포름알데하이드 및 글리옥살이 있다. 본원에서 가교결합제로서 사용하기에 바람직한 것은 메틸렌비스아크릴아미드이다.

<80> 최종 중합체의 원하는 특성(예컨대, 점성화 효과)에 따라 광범위한 양의 가교결합제를 사용할 수 있다. 이론에 결부시키지 않고, 가교결합제를 양이온 중합체에 도입하면 스트링지네스(stringiness) 및 전해질의 존재하의 점성 저하와 같은 부정적 영향이 없는 더 효과적인 점성화제인 물질로 된다고 생각된다. 가교결합제는, 존재하는 경우, 중량/중량 기준으로 중합체의 전 중량의 약 1ppm 내지 약 1000ppm, 바람직하게는 약 5ppm 내지 약 750ppm, 더 바람직하게는 약 25ppm 내지 약 500ppm, 더욱 더 바람직하게는 약 100ppm 내지 약 500ppm, 가장 바람직하게는 약 250ppm 내지 약 500ppm을 차지할 수 있다.

<81> 가교결합된 중합체의 고유점도는, 25°C에서 1몰의 염화나트륨 용액중에서 측정하였을 때, 일반적으로 6보다 크고, 바람직하게는 약 8 내지 약 14이다. 가교결합된 중합체의 분자량(중량 평균)은 높으며, 전형적으로 약 1밀리온 내지 약 30밀리온인 것으로 생각된다. 구체적인 분자량은 중요하지 않으며, 중합체가 소기의 점성화 효과를 보유한다면 더 낮거나 높은 중량 평균 분자량이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 탈이온수 내 중합체 1% 용액(활성물질 기준)의 점도는, 브룩필드 RVT(미국 매사추세츠 스토우톤 소재의 브룩필드 엔지니어링 래보러토리즈 인코포레이티드(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.))에 의해 20rpm에서 측정할 때, 약 20,000cps 이상, 바람직하게는 약 30,000cps 이상일 것이다.

<82> 이러한 양이온 중합체는 중합이 종료될 때까지 개시제(통상적으로 레독스 또는 열적 개시제)의 존재하에, 약 20중량% 내지 약 60중량%, 일반적으로는 약 25중량% 내지 약 40중량%의 단량체를 함유하는 수용액을 중합함으로써 제조할 수 있다. 가교결합제는 중합될 단량체 용액에 첨가되어 단량체를 중합체에 도입시킬 수 있다. 중합 반응에서, 온도는 일반적으로 약 0°C 내지 95°C에서 시작한다. 중합은 단량체(및 추가의 가교결합제)의 수성 상의 비수성 액체(예컨대, 광유, 라놀린, 이소도테칸, 올레일 알콜 및 그밖의 휘발성 및 비휘발성 에스테르, 에테르 및 알콜 등)내로의 역상 분산액을 형성함으로써 수행될 수 있다.

<83> 이 설명 부분에서 중합체를 기술하는 모든 백분율은 달리 나타내지 않는 한, 몰 기준이다. 중합체가 (C) 단량체를 함유하는 경우, (C) 단량체의 몰 비율은 (A), (B) 및 (C)의 총 몰량을 기준으로 0% 내지 약 99%일 수 있다. (A)와 (B)의 몰 비율은 0% 내지 100%일 수 있다. (C) 단량체로서 아크릴아미드가 사용되는 경우, 아크릴아미드는 바람직하게는 약 20% 내지 약 99%, 더 바람직하게는 약 50% 내지 약 90%의 양으로 사용될 것이다.

- <84> 단량체 (A)와 (B)가 둘다 존재한다면, 최종 중합체중의 단량체(A) 대 단량체(B)의 비는 몰 기준으로 바람직하게는 약 99:5 내지 약 15:85, 더 바람직하게는 약 80:20 내지 약 20:80이다. 또 다르게는, 다른 부류의 중합체에서, 그 비는 약 5:95 내지 약 50:50, 바람직하게는 약 5:95 내지 약 25:75이다.
- <85> 또다른 부류의 중합체에서 (A):(B)의 비는 약 50:50 내지 약 85:15이다. 바람직하게는, (A):(B)의 비는 약 60:40 내지 약 85:15, 가장 바람직하게는 약 75:25 내지 약 85:15이다.
- <86> 단량체(A)가 존재하지 않는 경우, 단량체(B) 대 단량체(C)의 비가 약 30:70 내지 약 70:30, 바람직하게는 약 40:60 내지 약 60:40, 가장 바람직하게는 약 45:55 내지 약 55:45인 것이 가장 바람직하다.
- <87> 본원에서 유용한 특히 바람직한 양이온 중합체는 일반식 $(A)_l(B)_m(C)_n$ (이때, l은 0이고, (B)는 메틸 4분된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트이고, (B):(C)의 비는 약 45:55 내지 약 55:45이고, 가교결합체는 메틸렌비스아크릴아미드임)에 따르는 것이다. 그러한 양이온 중합체의 예는 광유 분산액(PPG-1 트리데세트-6과 같은 각종 분산보조제를 추가로 포함할 수 있음)으로서 알리드 콜로이즈 리미티드(Allied Colloids Ltd., 미국 버지니아주 노퍽 소재)로부터 상표명 살케어(Salcare, 등록상표) SC92로서 시판되는 것이다. 이 중합체는 제안된 CTFA 명칭인 "폴리쿼터늄 (및) 32 광유"(Polyquaternium 32 (and) Mineral Oil)를 갖는다.
- <88> 본원에서 유용한 그밖의 양이온 중합체는 아크릴아미드 또는 그밖의 (C) 단량체를 함유하지 않는 것, 즉 상기 식중 n이 0인 것이다. 이러한 중합체에서 (A) 및 (B) 단량체 성분은 전술한 바와 같다. 이러한 아크릴아미드 비함유 중합체의 특히 바람직한 그룹은 상기 식중 l이 또한 0인 것이다. 이 경우, 중합체는 본질적으로 디알킬아미노알킬 메타크릴레이트 단량체 또는 그의 4급 암모늄 또는 산 부가 염의 단독중합체이다. 이러한 디알킬아미노알킬 메타크릴레이트 중합체는 바람직하게는 전술한 바와 같은 가교결합체를 함유한다.
- <89> 본원에서 유용한, 본질적으로 단독중합체인 양이온 중합체는 일반식 $(A)_l(B)_m(C)_n$ (이때, (B)는 메틸 4분된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트이고, n은 0이고, 가교결합체는 메틸렌비스아크릴아미드임)을 따르는 것이다. 그러한 단독중합체의 예는 중합체 약 50%, 광유 약 44% 및 분산보조제로서 PPG-1 트리데세트-6 약 6%를 함유하는 혼합물로서, 알리드 콜로이즈 리미티드(미국 버지니아주 노퍽 소재)로부터 상표명 살케어 SC95로서 시판중이다. 이 중합체에 최근 CTFA 명칭 "폴리쿼터늄 37 (및) 광유 (및) PPG-1 트리데세트-6"(Polyquaternium 37 (and) Mineral Oil (and) Trideceth-6)이 부여되었다.
- <90> 폴리아크릴아미드 중합체 본원에서 또한 유용한 것은 폴리아크릴아미드 중합체, 특히 치환된 분지형 또는 비분지형 중합체를 비롯한 비이온 폴리아크릴아미드 중합체이다. 이러한 중합체는 1개 또는 2개의 알킬 기(바람직하게는 C_1-C_5)로 치환되거나 치환되지 않은 아크릴아미드 및 메타크릴아미드를 비롯한 각종 단량체로부터 형성될 수 있다. 아미드 질소가 비치환되거나 1개 또는 2개의 C_1-C_5 알킬 기(바람직하게는 메틸, 에틸 또는 프로필)로 치환된 아크릴레이트 아미드 및 메타크릴레이트 아미드 단량체가 바람직하다(예를 들어, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메타크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-이소프로필메타크릴아미드 및 N,N-디메틸아크릴아미드). 이러한 중합체의 분자량은 약 1,000,000보다 크고, 바람직하게는 약 15,000,000보다 크고, 약 30,000,000 이하이다. 이러한 폴리아크릴아미드 중합체 중 가장 바람직한 것은 선픽 코포레이션(Seppic Corporation, 미국 뉴저지주 페어필드 소재)으로부터 상표명 세피겔(Sepigel) 305로서 입수가 가능한, CTFA 명칭이 폴리아크릴아미드 및 이소파라핀 및 라우레트-7인 비이온 중합체이다.
- <91> 본원에서 유용한 그밖의 폴리아크릴아미드 중합체로는 아크릴아미드 및 치환된 아크릴아미드와 아크릴산 및 치환된 아크릴산의 다블록 공중합체가 있다. 이러한 다블록 공중합체의 시판중인 예로는 리포 케미칼즈 인코포레이티드(Lipo Chemicals, 뉴저지주 패터슨 소재)로부터 하이판(Hypan) SR150H, SS500V, SS500W, SSSA100H가 있다.
- <92> 폴리사카라이드 광범위한 폴리사카라이드가 본원에 유용하다. "폴리사카라이드"란 용어는 반복되는 당(즉, 탄수화물) 단위의 주쇄를 함유하는 겔화제를 의미한다. 폴리사카라이드 겔화제의 비제한적인 예로는 셀룰로즈, 카복시메틸 하이드록시에틸셀룰로즈, 셀룰로즈 아세테이트 프로피오네이트 카복실레이트, 하이드록시에틸셀룰로즈, 하이드록시에틸 에틸셀룰로즈, 하이드록시프로필 셀룰로즈, 하이드록시프로필 메틸셀룰로즈, 메틸 하이드록시에틸셀룰로즈, 미정질 셀룰로즈, 나트륨 셀룰로즈 설페이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이 있다. 알킬 치환된 셀룰로즈도 또한 본원에 유용하다. 이들 중합체에서, 셀룰로즈 중합체의 하이드록시 기는 하이드록시알킬화(바람직하게는 하이드록시에틸화 또는 하이드록시프로필화)되어 하이드록시알킬화 셀룰로즈를 형성한 다음, 추가로 에테르 결합에 의해 $C_{10}-C_{30}$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기로 변형된다. 전형적으로, 이들 중합체는 $C_{10}-C_{30}$ 직쇄 또는 분지쇄 알콜과 하이드록시알킬셀룰로즈의 에테르이다. 본원에서 유용한 알킬 기의 예로는 스테아릴, 이소스테아릴, 라우릴, 미리스틸, 세틸, 이소세틸, 코코일(즉, 코코넛유의 알콜로부터 유도된 알킬 기), 팔미틸, 올레일, 리놀레일, 리놀레닐, 리시놀레일, 베헤닐 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이 있다.
- <93> 이러한 알킬 하이드록시알킬 셀룰로즈 에테르 중에서 바람직한 것은 세틸 알콜과 하이드록시에틸 셀룰로즈의 에테르인, CTFA 명칭이 세틸 하이드록시에틸셀룰로즈인 물질이다. 이 물질은 아쿠알론 코포레이션(Aqualon Corporation)으로부터 상표명 나트로졸(Natrosol, 등록상표) CS 플러스(Plus)로서 판매중이다.
- <94> 그밖의 유용한 폴리사카라이드로는 세 단위마다 (1→6) 결합된 글루코즈를 갖는 (1→3) 결합된 글루코즈 단위로 이루어진 선형 쇄를 포함하는 경글루칸이 있는데, 그의 시판중인 예는 미국 뉴저지주 마운틴사이드 소재의 미셸 머셔 프로덕츠 인코포레이티드(Michel Mercier Products Inc.)의 클리어로겔(Clearogel) CS11이다.
- <95> 겔 본원에서 유용한 그밖의 추가의 증점제 및 겔화제로는 주로 천연원료로부터 유도되는 물질

이 있다. 이러한 겔화제 겸의 비제한적인 예로는 아카시아, 아가, 알긴, 알긴산, 암모늄 알기네이트, 아밀로펙틴, 칼슘 알기네이트, 칼슘 카라기난, 카르니틴, 덱스트린, 젤라틴, 젤란 검, 구아 검, 구아 하이 드록시프로필트리모늄 클로라이드, 핵토라이트, 히알루로인산, 수화 실리카, 하이드록시프로필 키토산, 하이드록시프로필 구아, 카라야 검, 켈프, 로커스트 빈(locust bean) 검, 나토(natto) 검, 칼륨 알기네이 트, 칼륨 카라기난, 프로필렌 글리콜 알기네이트, 스크레로툼 검, 나트륨 카복시메틸 덱스트란, 나트륨 카라기난, 트라가칸트 검, 크산탄 검 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 물질이 있다.

<96>

가교결합된 비닐 에테르/말레산 무수물 공중합체 본원에 유용한 그밖의 추가의 증점제 및 겔화 제로는 알킬 비닐 에테르와 말레산 무수물의 가교결합된 공중합체가 있다. 이러한 공중합체에서, 비닐 에테르는 일반식 $R-O-CH=CH_2$ (이때, R은 C_1-C_6 알킬 기이고, R은 바람직하게는 메틸임)로 표시된다. 바람 직한 가교결합체는 C_4-C_{20} 디엔, 바람직하게는 C_6-C_{16} 디엔, 가장 바람직하게는 C_8-C_{12} 디엔이다. 특히 바 람직한 공중합체는 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물로부터 형성된 공중합체로서, 데카디엔과 가교결합 되어 있으며, 25°C에서 pH 7의 0.5% 수용액으로서 희석된 경우 스피들 #7을 갖는 브룩필드 RTV 비스코미 터를 10rpm에서 사용하여 측정하였을 때 점도가 50,000 내지 70,000cps이다. 이 공중합체는 CTFA 명칭 PVM/MA 데카디엔 크로스중합체이며, 미국 뉴저지주 웨인 소재의 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠 (International Specialty Products)로부터 스태빌라이즈(StabilezeTM)로 시판중이다.

<97>

가교결합된 폴리(N-비닐피롤리돈) 추가의 증점제 및 겔화제로서 본원에 유용한 가교결합된 폴 리비닐(N-피롤리돈)으로는 쉬(Shih) 등에게 1992년 8월 18일자로 허여된 미국 특허 제 5,139,770 호 및 쉬 등에게 1991년 12월 17일자로 허여된 미국 특허 제 5,073,614 호에 기술된 것이 있다(이들 두 특허는 본원에 참조로 인용되어 있음). 이들 겔화제는 전형적으로 약 2 내지 약 12개의 탄소원자를 함유하는 말 단 디올의 디비닐 에테르 및 디알릴 에테르, 약 2 내지 약 600단위를 함유하는 폴리에틸렌 글리콜의 디비 닐 에테르 및 디알릴 에테르, 약 6개 내지 약 20개의 탄소원자를 함유하는 디엔, 디비닐 벤젠, 펜타에리 트리톨의 비닐 및 알릴 에테르 등으로 이루어진 그룹에서 선택되는 가교결합제 약 0.25중량% 내지 약 1중 량%를 함유한다. 전형적으로, 이들 겔화제의 점도는 스피들 #6을 갖는 브룩필드 RTV 비스코미터를 10rpm 에서 사용하여 25°C에서 5% 수용액으로서 측정하였을 때 점도가 약 25,000 내지 약 40,000cps이다. 이들 중합체의 시판중인 예로는 미국 뉴저지주 웨인 소재의 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠로부터 입수가가능한 ACP-1120, ACP-1179 및 ACP-1180이 있다.

<98>

물

<99>

본 발명의 조성물은 물 약 25% 내지 약 99.1%, 더 바람직하게는 약 50% 내지 약 95%, 가장 바람 직하게는 약 60% 내지 90%를 포함한다. 배합물 내 물의 정확한 양은 선택된 필수 성분 및 선택 성분의 범위에 따라 달라질 것이다.

<100>

선택 성분

<101>

본 발명의 조성물은 광범위한 추가 성분을 포함할 수 있다. 이들 추가 성분은 약학적으로 허용 가능해야 한다. 본원에 참조로 인용되어 있는 문헌[CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, 2판, 1992]에는 스킨 케어(skin care) 산업에 일반적으로 사용되는 광범위한 비제한적인 화장 및 약학 성분이 기술되어 있는데, 이들은 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합하다. 기능성 성분 부류의 비제한적인 예는 상기 참 조문헌의 537페이지에 기술되어 있다. 이러한 기능성 부류의 예로는 연마제, 흡수제, 여드름 방지제, 굳 음 방지제, 소포제, 향미생물제, 산화방지제, 겔화제, 생물학적 첨가제, 완충제, 증량제, 킬레이트화제, 화학적 보조제, 착색제, 화장용 수렴제, 화장용 살생제, 변성제, 약물 수렴제, 외부 진통제, 필름 형성제, 향료 성분, 습윤제, 불투명제, pH 조정제, 방부제, 분사제, 환원제, 피부 표백제, 피부 콘디쇼닝 제(습윤제, 이중 혼합물 및 흡장제)가 있다.

<102>

문헌[CTFA Cosmetic Ingredient Handbook]에 언급된 이들 추가 성분 및 본원에 유용한 그밖의 물 질의 몇몇 비제한적인 예로는 다음과 같은 것이 있다: 비타민 및 그의 유도체(예컨대, 토코페롤, 토코페 롤 아세테이트, 레티노산, 레티놀, 레티노이드 등); 조성물의 필름 형성 특성 및 직접성을 보조하기 위한 중합체(그 예는 에이코센과 비닐 피롤리돈의 공중합체로서, 그 예는 GAF 케미칼 코포레이션으로부터 가넥 스(Ganex, 등록상표) V-220으로서 입수가가능함); 조성물의 향미생물성 보존성을 유지시키기 위한 방부제; 그밖의 여드름 방지제(예컨대, 레조르시놀, 황, 살리실산, 에리트로마이신, 아연 등); 피부 표백제(예컨 대, 하이드로퀴논, 코지산, 이에 한정되지는 않음) 피부 표백제; 산화방지제; 킬레이트화제 및 금속이온 봉쇄제; 피부 처리제(예: 락트산 및 글리콜산과 같은 알파-하이드록시 산); 심미적 성분(예: 향료, 안료, 색소, 정유, 피부 감각제, 수렴제, 피부 진정제, 피부 치료제 등, 이들 미관 성분의 비제한적인 예로는 판텐올 및 그의 유도체(예컨대, 에틸 판텐올), 알로에 베라, 판토텐산 및 그의 유도체, 정향유, 멘톨, 캄 포르, 유칼립투스 오일, 유제놀, 메틸 락테이트, 위치 헤이즐(witch hazel) 증류물, 알란토인, 비스아볼 롤, 디칼륨 글리시리시네이트 등이 있음); 및 피부 콘디쇼닝제(예: 본원에 참조로 인용된, 오어(Orr)에게 1990년 12월 11일자로 허여된 미국 특허 제 4,976,953 호에 기술된 프로폭실화 글리세롤).

<103>

자외선으로부터 피부를 보호하는 방법

<104>

본 발명의 조성물은 자외선의 해로운 영향으로부터 인간의 피부를 보호하기에 유용하다. 피부를 보호하기 위하여, 안정 효과량의 조성물을 피부에 도포한다. "안정 효과량"이란 본 발명의 이점을 제공 하는데, 즉 지나친 독성, 알러지 또는 그밖의 원치않는 부작용 없이 자외선의 해로운 영향으로부터 보호 하기 위해 효과적인 양을 뜻한다. "보호"란 용어는 본 발명의 조성물이 피부 표면에 도달하는 자외선의 양 을 조절하거나 감소시킴을 뜻한다. 보호를 위해 전형적으로 도포되는 조성물의 양은 한정되는 것은 아니 나, 약 2mg/cm²이다.

실시예

<105> 이하의 실시예는 본 발명의 범주내에서 실시태양을 더 기술하고 나타낸다. 본 실시예는 예시의 목적으로만 제공되고, 본 발명을 한정시키려는 것은 아니며, 본 발명의 요지 및 범주를 벗어나지 않고 많은 변형이 가능하다.

<106> 성분은 화학명 또는 CTFA명으로 나타낸다.

<107> 실시예 I 및 II

<108> 차광 조성물

성분	실시예 I	실시예 II
	중량%	중량%
옥틸 메톡시시나메이트	6.0	6.0
산화아연	5.0	5.0
이소헥사데칸	4.0	4.0
글리세린	3.0	6.0
폴리쿼터늄 37 (및) 광유 (및) PPG-1-트리데세트-6 ¹	2.0	0.0
폴리아크릴아미드 (및) C13-14 이소파라핀 (및) 라우레트-7 ²	0.0	2.25
디메티콘 (및) 디메티콘올 ³	0.0	1.0
세틸 팔미테이트	0.0	1.0
이소프로필 팔미테이트	0.0	1.0
사이클로메티콘 (및) 디메티콘올 ⁴	0.5	0.0
스테아레트-21	0.9	0.45
스테아릴 알콜	0.8	1.5
세틸 알콜	0.8	1.5
사이클로메티콘 디메티콘 코폴리올 ⁵	0.5	0.0
벤질 알콜	0.5	0.5
메틸 파라벤	0.25	0.25
비타민 E 아세테이트	0.2	0.5
프로필 파라벤	0.15	0.15
디나트륨 EDTA	0.13	0.13
DEA 올레트-3 포스페이트	0.1	0.1
스테아레트-2	0.1	0.05
물	100이 될 때 까지	100이 될 때 까지
1 알리드 콜로이드로부터 살케어 SC95로 입수가가능함 2 셉픽 인코포레이티드로부터 세피겔 305로 입수가가능함 3 다우 코닝 코포레이션(Dow Corning Corporation)으로부터 다우 코닝 Q2-1403 액으로 입수가 가능함 4 다우 코닝 코포레이션으로부터 다우 코닝 Q2-1401로 입수가가능함 5 다우 코닝 코포레이션으로부터 다우 코닝 Q2-3225로 입수가가능함		

<110> 상기 조성물은 다음과 같이 제조한다.

<111> 유화액 수상은 혼합 용기에서 글리세린, 메틸파라벤, 디나트륨 EDTA 및 물을 혼합하여 제조한다. 그 다음, 별개의 용기에서 이소헥사데칸, 옥틸 메톡시시나메이트 및 DEA 올레트-3 포스페이트를 혼합하고, 약간 가온시켜 DEA 올레트-3 포스페이트를 가용화시켜 아연 분산액 프리믹스(premix)를 제조한다. 그 다음, 산화아연을 오일 혼합물에 넣고 약 수분동안 교반하고, 이 아연 분산액을 분쇄한다. 그 다음, 나머지 오일상 성분(세틸 팔미테이트, 이소프로필 팔미테이트, 스테아레트-21, 스테아릴 알콜, 세틸 알콜, 다우 코닝 Q2-3225C, 비타민 E 아세테이트, 프로필파라벤 및 스테아레트-2)을 아연 분산액에 혼합하여 넣는다.

<112> 그 다음, 수상 및 오일상을 둘다 70 내지 80℃로 가열하고, 오일상을 수상에 천천히 첨가하면서 시스템을 분쇄하여 유화액을 형성한다. 그 다음, 유화액을 교반하면서 냉각한다. 시스템이 약 60℃에 도달하면, 살케어 SC95, 세피겔 305, 다우 코닝 Q2-1401 및 다우 코닝 Q2-1403을 첨가하고, 생성물을 다시 분쇄하여 중합바체 및 실리콘(존재하는 경우)을 분산시킨다. 그 다음, 시스템을 교반하면서 더 냉각시킨다. 그 다음, 생성물이 약 48℃에 도달하면 벤질 알콜을 첨가하고, 생성물을 약 30℃에서 적당한 용기에 붓는다.

산업상이용가능성

<113>

본 조성물은 인간의 피부에 도포되어 자외선의 해로운 영향으로부터 인간의 피부를 보호하기에 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 이산화티탄, 산화아연, 산화철 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 무기 일광차단 (sunscreen) 활성물질 0.1% 내지 30%;

(b) 포화 C_{16} - C_{30} 지방알콜, 1 내지 5몰의 에틸렌 옥사이드를 함유하는 포화 C_{16} - C_{30} 지방알콜, 포화 C_{16} - C_{30} 디올, 포화 C_{16} - C_{30} 모노글리세롤 에테르, 포화 C_{16} - C_{30} 하이드록시 지방산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는, 융점이 약 40°C 이상인 소수성 구성제 0.5% 내지 20%;

(c) 비이온 계면활성제, 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 양성이온 계면활성제, 양성 계면활성제 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 친수성 계면활성제 0.2% 내지 10%;

(d) 카복실산 중합체, 가교결합된 폴리아크릴레이트 중합체, 폴리아크릴아미드 중합체, 폴리사카라이드, 검, 가교결합된 비닐 에테르/말레산 무수물 공중합체, 가교결합된 폴리(N-비닐피롤리돈) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 증점제 0.1% 내지 5%; 및

(e) 물 25% 내지 99.1%

를 포함하는 차광 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

2-에틸헥실 N,N-디메틸-p-아미노벤조에이트, 2-에틸헥실 p-메톡시시나메이트, 옥토크릴렌, 옥틸 살리실레이트, 호모멘틸 살리실레이트, p-아미노벤조산, 옥시벤존, 2-페닐벤즈이미다졸-5-설폰산, DEA p-메톡시시나메이트, 4,4'-메톡시-t-부틸디벤조일메탄, 4-이소프로필 디벤조일메탄, 3-(4-메틸벤질리덴)캄포르, 3-벤질리덴 캄포르 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 유기 일광차단 활성물질을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

증점제가 카복실산 중합체, 가교결합된 폴리아크릴레이트 중합체, 폴리아크릴아미드 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

가교결합된 양이온 중합체가 일반식 $(A)_l(B)_m(C)_n$ (이때, (A)는 디알킬아미노알킬 아크릴레이트 단량체 또는 그의 4급 양모늄 또는 산 부가 염이고, (B)는 디알킬아미노알킬 메타크릴레이트 단량체 또는 그의 4급 양모늄 또는 산 부가 염이고, (C)는 아크릴아미드이고, l은 0 이상의 정수이고, m은 1 이상의 정수이고, n은 0 이상의 정수임)에 상응하고, 이 중합체가 가교결합제를 함유하는 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

가교결합제가 메틸렌 비스아크릴아미드, 에틸렌 글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 디-(메트)아크릴아미드, 시아노메틸아크릴레이트, 비닐옥시에틸아크릴레이트, 비닐옥시에틸메타크릴레이트, 알릴 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 디알릴에테르, 알릴 슈크로즈, 부타디엔, 이소프렌, 디비닐 벤젠, 디비닐 나프탈렌, 알릴 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

가교결합된 양이온 중합체가 폴리쿼터늄 32, 폴리쿼터늄 37 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 조성물.

청구항 7

제 3 항에 있어서,

폴리아크릴아미드 중합체의 분자량이 1,000,000 내지 30,000,000인 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 일광차단 활성물질이 산화아연이고; 소수성 구성제가 스테아릴 알콜, 세틸 알콜, 베헤닐 알콜, 스테

아릴 알콜의 폴리에틸렌 글리콜 에테르(평균 약 2개의 에틸렌 옥사이드 단위를 가짐) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

친수성 계면활성제가 비이온 계면활성제인 조성물.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

2-에틸헥실 p-메톡시시나메이트, 4,4'-메톡시-t-부틸디벤조일메탄 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 유기 일광차단 활성물질을 추가로 포함하는 조성물.

요약

본 발명은 (a) 일광차단(sunscreen) 활성물질 약 0.1% 내지 약 30%; (b) 소수성 구성제 약 0.5% 내지 약 20%; (c) 친수성 계면활성제 약 0.2% 내지 약 10%; (d) 증점제 약 0.1% 내지 약 5%; 및 (e) 물을 포함하는 리브-온(leave-on) 스킨 케어(skin care) 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 자외선의 해로운 영향으로부터 인간의 피부를 보호하기에 유용하다.