

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
A61K 7/00

(11) 공개번호 특2001-0044211
(43) 공개일자 2001년06월05일

(21) 출원번호 10-2001-0001739
(22) 출원일자 2001년01월12일
(71) 출원인 네비온 주식회사 이동건
(72) 발명자 서울 강남구 도곡2동 467-19 현대비전21 1025호 박의훈
경기도안양시동안구부림동한가람아파트409-1705 이동건
서울특별시강남구수서동708삼익아파트405-1207

심사청구 : 있음

(54) 혼합계면활성제에 의해 라멜라형 액정시스템이 강화된 수-유 에멀전을 포함한 수-유-수 다중 에멀전형 화장료조성물

요약

본 발명은 혼합계면활성제에 의해 보다 안정화된 라멜라형 액정시스템의 수-유(W/O)에멀전을 함유한 수-유-수(W/O/W) 다중에멀전 화장료 조성물에 관한 것으로 알킬디메치콘코폴리올/변형 폴리에스테르 비이온계면활성제, 실리콘계오일 또는 비극성오일 또는 극성오일과의 혼합물, 우레아를 함유하거나 활성성분을 더 포함한 라멜라형 액정시스템의 수-유에멀전을 HLB 10~20사이의 비이온계면활성제가 녹아있는 수상에 넣어 안정성, 사용감, 보습성이 향상된 수-유-수형 다중에멀전 화장료 조성물을 제공함을 특징으로 한다.

색인어

에멀전 * 수중유에멀전 * 액정 * 라멜라액정 * 다중에멀전 * multiple emulsion

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 혼합계면활성제에 의해 라멜라형 액정시스템이 강화된 수-유(W/O)에멀전을 포함한 수-유-수(W/O/W) 다중 에멀전형 화장료 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실리콘계 계면활성제인 알킬 디메치콘코폴리올과 변형된 폴리에스테르 비이온 계면활성제로 이루어진 혼합계면활성제, 실리콘계오일 또는 비극성오일 또는 극성 오일과의 혼합물, 우레아, 그리고 활성성분을 포함한 라멜라형 액정시스템의 수-유에멀전을 HLB 10~20사이의 비이온계면활성제가 녹아있는 수상에 넣어 수-유-수형 다중에멀전을 제조한 화장료 조성물에 관한 것이다.

다중에멀전은 크게 수-유-수(W/O/W) 형태와 유-수-유(O/W/O)형태로 나눌 수 있다. 일반적으로 산뜻함을 선호하는 화장품에서는 수-유-수 형태의 에멀전이 그 이용가치가 크다고 할 수 있다. 이 수-유-수 다중에멀전은 물이 오일 내부에 있는 내수상과 이 물을 함유한 오일이 분산되어 있는 외수상의 2부분의 물이 존재한다. 수용성 활성물질은 주로 내수상에 용해되어 물리화학적 자극에 의해 피부에 전달하는 시스템으로 매우 유용한 방법으로 인식되고 있다. 제조방법은 주로 2단계로 제조되는데 1단계에서는 소수성계면활성제가 포함된 오일에 활성 물질이 포함된 물을 유화하여 수-유 에멀전을 제조하고 2단계에서 이를 친수성계면활성제가 녹아있는 수상에서 재 유화하는 방법이다. 일반적인 수-유-수 다중에멀전에서는 내수상에 녹아있는 활성물질이 농도구배에 따라 외수상으로 확산되어 시간이 지남에 따라 방출됨으로 안정도에 부정적인 영향을 미친다. 따라서 이를 해결하기 위하여 수-유에멀전을 제조할 때 유화입자의 유동성(mobility)를 떨어뜨려 함입의 가능성을 줄이고 계면막을 견고히 하거나 넓게 하기 위해 액정시스템을 채용하기도 하였다. 이러한 액정시스템으로는 알킬디메치콘코폴리올/실리콘 오일/밀납으로 이루어진 시스템이 있다.(등록번호 10-238375-0000)

그러나 이러한 라멜라형 액정시스템의 수-유에멀전을 화장품에서 일반적으로 사용하는 폴리 솔베이트 계통의 계면활성제가 녹아있는 수상에 첨가하여 수-유-수 다중에멀전을 제조하면 수-유 에멀전제조시 실리콘 계면활성제로만 이루어져 있어 안정도에 문제가 발생한다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

이러한 상황에서 본 발명자들은 상기의 문제점을 해결하기 위하여 연구를 거듭한 결과 알킬디메치콘코폴리올과 변형폴리에스테르비이온계면활성제로 이루어진 혼합계면활성제를 중심으로 보다 안정한 액정을 형성시키고 이를

친수성계면활성제가 들어있는 수상에 첨가하여 수-유-수 다중에멀전을 제조하였으며 불안정한 활성물질을 더욱 안정화시키고 보습력, 사용감이 향상됨을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서 본 발명의 목적은 내수상의 활성물질을 안정화할 수 있는 보다 안정화된 수-유형 액정을 함유한 수-유-수 다중에멀전 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 이루기 위해서, 본 발명의 1단계로 제조되는 라멜라형 액정시스템의 수-유 유화화장료조성물은 알킬디메치콘 코폴리올 0.5~5.0중량%, 변형폴리에스테르비이온 계면활성제 1.0~5.0 중량%, 실리콘계 오일 또는 극성 또는 비극성오일과의 혼합물 1~20 중량%, 왁스 0.5~5.0중량%, 그리고 수상에 물을 salting-in하는 우레아 1~10중량%를 함유한다. 2단계로 제조되는 수-유-수 다중에멀전의 조성물은 1단계에서 제조된 액정조성물을 1.0~50중량 %함유하고 0.1~10중량%의 폴리솔베이트를 함유하는 것을 특징으로 한다. 또한 본 발명의 다중에멀전에서는 활성물질을 1~10중량%를 함유한 것을 특징으로 한다.

이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

먼저, 액정이라 함은 유기 화합물이 온도가 상승하면 결정구조가 파괴되기 시작하여 어느 온도 이상에서는 완전히 결정구조가 파괴된 등방성(Isotropic)으로 전환되는데, 이와같이 완전 결정구조에서 완전 비결정 구조로 전이되는 과정에 있는 상을 메조상(Meso phase)이라 하고, 이러한 메조상 상태에 있는 유기 화합물을 액정(液晶; Liquid crystal)이라 한다.

액정은, 유화입자에 녹아 있는 지방족 알코올이 유화 후 냉각 중 용해도가 감소되는 단계; 용해도 감소에 따라 지방족 알코올이 과포화상태가 되어 유화입자 밖으로 배출되는 단계; 및 유화 입자가 물, 계면활성제와 만나 입자 주위에서 액정을 형성하는 단계(T.Suzuki, et al, IFSCC(8th), 928 P18/21)로 형성되어, 유화의 물성을 변화시키고, 오일을 둘러싼 다중층이 크리밍과의 합일(coalescence)에 대한 유동장벽(rheological barrier)으로 작용하여 두 오일 방울 사이의 반데르발스 인력을 감소시켜 유화의 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 액정은 수분보유력이 우수하여 피부에 적용할 경우 증발속도가 낮아져 지속력이 강화되고, 뛰어난 보습력을 나타낼 수 있다. 따라서, 화장료 조성물에 이들 액정을 첨가하여 상기한 효과를 얻고자 하는 시도가 있었다.

종래 화장료에 소량 배합되어 사용되어 오고 있는 액정은 콜레스테를 유도체를 사용하여 형성한 액정으로서, 온도에 따라 변화되는 써모트로픽 액정(Thermotropic Liquid Crystal)과 조성의 변화에 따라 변화되는 라이오트로픽 액정(Lyotropic Liquid crystal)이 있으며 이 액정의 대표적인 액정이 라멜라형 액정이다.

써모트로픽액정은 주로 유-수(O/W)유화조성물에서 발생하는 것으로 본 발명이 목적하는 수-유-수 다중에멀전과는 거리가 멀고, 조성의 변화에 따라 형성되는 라멜라형 액정시스템의 경우 다중에멀전을 제조하기 위해 외수상에 넣으면 친수성 계면활성제와의 상용성등이 문제가 되어 열역학적으로 불안정하고 동적인 유화의 성질로 인하여 실리콘 계면활성제로만 이루어진 액정시스템이 파괴되어 내수상과 외수상의 합일이 발생하고 이에 따라 활성물질이 외수상으로 확산되어 변색등 안정도가 불안해진다.

따라서 본 발명자들은 기존에 알려진 알킬디메치콘코폴리올, 실리콘오일 또는 극성또는 비극성오일, 밀납에 변형 폴리에스테르비이온계면활성제를 첨가함으로써 유동장벽을 높이고 오일의 종류와 상관없는 액정이 강화된 시스템을 형성하였다. 이때 적정량의 우레아를 첨가함으로써 액정의 형성시 관여하는 결합수(bound water)이외의 물을 salting-in시켜 내수상의 물을 상대적으로 수소화하여 외수상으로 확산을 감소시켰다. 이렇게 제조된 라멜라형 액정을 친수성계면활성제가 포함되어 있는 수상에 첨가함으로써 안정도, 사용감이 개선된 조성물을 제공할 수 있었다.

이하 본 발명의 조성물의 각 성분을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

실리콘계면활성제로 이루어진 라멜라형 액정시스템의 수-유 유화계에서는 오일의 종류가 중요하나 본 발명에서는 선택에 있어서 좀 더 자유롭다. 즉, 실리콘계면활성제를 사용할 경우에, 극성오일을 사용하는 경우에는 수-유 유화에서 형성된 이중층 속에서 쉽게 용해되어 액정의 형성을 어렵게 하고, 용해도가 적은 광물 오일이나 바셀린 같은 비극성 오일을 이용하는 경우에는 액정을 형성할 수는 있으나, 액정이 쉽게 파괴된다. 따라서, 극성 및 비극성 오일만을 사용할 경우에는 액정형성이 어려우나, 실리콘 오일과 혼용하여 사용하는 경우 실리콘 오일이 유화제와의 상용성에 제한을 받아서 잘 용해되지 않으므로 액정을 형성할 수 있다.

따라서 분산매는 실리콘 오일을 단독으로 사용하거나, 극성오일 또는 비극성오일과 혼용하여 사용할 수 있었다. (등록번호 10-238375-0000)

그러나 변형폴리에스테르비이온계면활성제가 도입되면 비극성오일과 상용성을 가지므로 액정형성이 용이하게 되었다. 따라서 분산매는 실리콘오일 단독, 비극성 오일 단독 또는 이들의 혼합물과 극성오일을 혼용하여 사용할 수 있는데 이들의 배합량은 수-유 유화조성물 중량의 1~30중량%를 차지한다.

본 발명에서 사용한 실리콘 오일과 비극성오일은 특정히 한정하지는 않지만 사이클로 메치콘과 하이드로 카본류인 리퀴드파라핀, 스쿠알렌을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

또한 본 발명은 혼합계면활성제를 사용하였는데 이는 실리콘 계면활성제만으로 이루어진 라멜라 액정시스템으로 다중에멀전을 형성할 때 액정시스템이 파괴되는 등의 안정화에 문제가 있다. 따라서 액정시스템을 강화시키고 친수성계면활성제와 상용성을 갖는 변형폴리에스테르비이온계면활성제를 사용한다.

알킬디메치콘코폴리올과 마찬가지로 변형폴리에스테르비이온계면활성제도 하나의 주사슬에 친수성기와 친유성기를 함유하고 있고, 친수성기가 수상에 친유성기가 유상에 걸쳐있는 구조를 갖고 있으므로, 분산상(물)에서 계면활성 성질을 지닌 물질이 앵커링(anchor ing)되어 분산상을 고정시키고, 액정이중층이 쉽게 파괴될 수 있음에도 불구하고 액정이중층에 오일 방울이 앵커링되어 액정을 안정하게 한다. 이때 실리콘오일은 실리콘계 계면활성제에, 비극성오일은 변형폴리에스테르비이온계면활성제에 앵커링되어 액정을 더욱 안정하게 한다. 또한 변형폴리에스테르비이온계면활성제의 PEG기능기는 내수상의 물과 수소결합등의 상호작용을 하여 외수상으로 확산

되는 것을 방지한다.

본 발명에 사용된 알킬디메치콘코폴리올의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 세틸디메치콘코폴리올(Cetyl Dimethicone Copolyol), 라우릴메치콘코폴리올(Laurylmethicone Copolyol) 등이 바람직하며, 변형 폴리에스테르비이온계면활성제는 알콕시레이트드 카르복시산 에스테르(alkoxylated carboxylic acids esters) 등이 바람직하다. 또한, 알킬디메치콘코폴리올의 함량은 조성물 총 중량에 대하여 0.5~5.0중량%가 바람직하며 변형폴리에스테르비이온계면활성제는 1.0~5.0중량%가 바람직하다.

본 발명에서는 내수상에서 액정형성에 관여한 결합수이외의 물을 우레아를 이용하여 salting-in 하였다. 내수상의 물은 우레아에 의해 소수화되고 라멜라액정에 브로킹(blocking)되어 유동도가 떨어져 외수상과 합일될 기회가 줄어들게 된다.

나아가 본 발명의 조성물은 상기성분들 이외에도 액정의 유지를 위해 외수상에 폴리아크릴아마이드, 하이드록시알킬셀룰로오스 등의 분산제를 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 유화화장료 조성물은 왁스가 냉각 후 배향되면서 유화화장료에서 유화제가 녹아 있는 유상과 보습성분이 함유된 수상의 계면에 액정을 형성시킬 수 있으므로, 종래에 사용된 왁스를 조성물 총 중량에 대하여 0.5~5.0중량%의 양으로 사용한다. 특별히 규정하지는 않지만 밀납, 파라핀왁스가 대표적이다.

이 밖에 본 발명의 조성물은 통상의 유화화장료 조성물에 함유되는 성분들을 적의하게 선정하여 첨가할 수 있다.

그리고 내수상에 안정화되는 대상물질은 수용성 비타민류와 그 유도체, 코직산 및 그의 유도체등이 있으며 필요에 따라 유해산소를 억제하는 유용성 감초 P-T, 피부노화를 방지할 수 있는 수용성 세라미드등의 물질을 더 함유할 수 있다.

이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 예에만 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1~3 및 비교예 1~3] 크림

	원료	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3
A	1. 글리세린	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	2. 우레아	3.0	3.0	3.0	-	3.0	3.0	3.0
	3. 방부제	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	4. 정제수(W1)	To 100						
B	5. 밀납	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	6. 세틸디메치콘코폴리올	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-
	7. 알콕실레이트드 카르복실산에스테르	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	2.0
	8. 사이클로메티콘	18.0	-	6.0	6.0	18.0	-	6.0
	9. 리퀴드 파라핀	-	18.0	6.0	6.0	-	18.0	6.0
	10. 에스터오일	-	-	6.0	6.0	-	-	6.0
C	A+B(100기준)	30	30	30	30	30	30	30
D	11. 정제수(W2)	To 100						
	12. 폴리아크릴아마이드	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	13. 폴리솔베이트 60	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	14. 방부제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[제조방법]

- 1) 5~7 원료를 70~80℃로 가열하였다.
- 2) 8~10 원료를 가열하고 믹싱하여 1)에 투입하였다.
- 3) A 원료를 70~80℃로 가열하여 완전히 용해시켰다.
- 4) 70~80℃로 가열하면서 3)을 2)에 서서히 넣으면서 유화시켰다.
- 5) 4)에서 제조된 수-유에멀전을 30중량%(C) 취해 D에 서서히 넣으면서 유화시켰다.
- 6) 5)를 25~35℃로 냉각시켜, 크림을 제조하였다.

[시험예]

상기에서 제조한 실시예 1~4 및 비교예 1~3의 조성물에 대하여, 액정형성여부, 다중에멀전의 형성여부, 다중에멀전에서의 액정형성여부, 전반적인 사용감 및 보존 안정성을 평가하였다.

1) 액정 및 다중에멀전 형성여부

액정은 유화시스템에서 수상의 물방울(water droplet)의 벽면에서 발생하므로 이를 편광현미경으로 관찰하였으며 다중에멀전은 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 그 결과는 표 1과 같다.

[표 1]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3
C에서의 액정형성	0	0	0	0	0	X	X
다중에멀전 형성	0	0	0	0	X	△	△
다중에멀전에서 액정형성	0	0	0	△	X	X	X

상기 1)에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 필수성분인 세틸디메치콘코폴리올, 알콕시레이티드 카르복시산 에스테르, 우레아, 그리고 사이크로메치콘을 비롯한 비극성오일 또는 극성오일과의 혼합오일을 함유하는 경우에 만 다중에멀전에서 액정이 형성됨을 알 수 있다. 그러나 수-유 에멀전의 경우 실리콘계 계면활성제만으로도 액정을 확인할 수 있었으나 다중에멀전의 제조시 안정도에 문제가 있었다.

2) 사용감 시험

20~30세의 여성 20명을 대상으로 하여, 안면에 시료를 도포하게 한 후, 하기 표 2의 항목들에 대하여 다음 기준에 따라 평가하도록 하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

(평가기준)

1: 매우 나쁨, 2: 나쁨, 3: 보통, 4: 좋음, 5: 매우 좋음

[표 2]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
퍼짐성	5	4	5	5	4	2	2
밀착감	5	5	5	5	3	4	4
보습감	5	5	5	5	2	3	3
피부도포시 느낌(전상의 정도)	5	4	5	4	2	3	3

표 2으로부터 다중에멀전에서 액정이 관찰된 조성물의 전반적인 사용감이 우수함을 알 수 있다.

3) 안정성

안정성을 확인하기 위하여 온도별 변화에 따른 안정성을 조사하고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예3
-5℃	1 주일 1 개월 3 개월	◎◎◎	◎◎◎	◎◎◎	◎◎◎	○××	○○×	○○×
5℃	1 주일 1 개월 3 개월	◎◎◎	◎◎◎	◎◎◎	◎○○	○××	○××	○××
30℃	1 주일 1 개월 3 개월	◎◎◎	◎◎◎	◎◎◎	◎○○	×××	○××	○××
37℃	1 주일 1 개월 3 개월	◎◎○	◎◎○	◎◎○	◎○×	×××	○××	○××
45℃	1 주일 1 개월 3 개월	◎◎○	◎◎○	◎◎○	◎○×	×××	○××	○××
◎ 아주 양호, ○ 양호, × 분리								

표 3으로부터, 본원 발명에 따른 라멜라형 액정시스템의 수-유 에멀전을 함유한 다중에멀전시스템을 갖는 조성물이 유화안정성이 우수함을 알 수 있다. 여기에서 다중에멀전의 형성과 여기서 액정이 형성되지 않은 실시예 4와 비교예 1~3은 온도 및 시간이 지남에 따라 안정성이 저하됨을 알 수 있다.

발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이, 알킬디메치콘코폴리올/변형 폴리에스테르 비이온계면활성제, 실리콘계오일 또는 비극성오일 또는 극성오일과의 혼합물, 우레아를 함유하여 안정성이 강화된 라멜라형 액정시스템을 함유한 수-유-수 다중에멀전을 구성함으로써, 사용감, 안정성을 향상시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

라멜라형 액정시스템의 수-유 에멀전을 포함한 수-유-수 다중에멀전 화장료 조성물로서, 조성물 총 중량에 대하여, 수-유 에멀전 형태의 라멜라 액정조성물을 1.0~50중량% 함유하고 0.1~10중량%의 친수성계면활성제를 함

유하는 것을 특징으로 하는 수-유-수 다중에멀전형 화장료 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 라멜라형 액정시스템의 수-유 에멀전은 알킬디메치콘코폴리올 0.5~5.0중량%, 변형폴리에스테르비이온 계면활성제 1.0~5.0 중량%, 실리콘계 오일 또는 극성 또는 비극성오일과의 혼합물 1~20 중량%, 왁스 0.5~5.0중량%, 그리고 salting-in 성질을 갖는 물질 1~10중량%를 함유함을 특징으로 하는 라멜라형 액정시스템을 포함한 수-유-수 다중에멀전형 화장료 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 알킬디메치콘코폴리올과 변형폴리에스테르비이온계면활성제는 각각 세틸디메치콘코폴리올(Cetyl Dimethicone Copolyol), 라우릴메치콘코폴리올(Laurymethicone Copolyol)과 알콕시레이티드 카르복시산 에스테르(alkoxylated carboxylic acids esters)임을 특징으로 하는 라멜라형 액정시스템을 포함한 수-유-수 다중에멀전형 화장료 조성물.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 salting-in 성질을 갖는 물질은 우레아로 1.0~10중량%를 함유함을 특징으로 하는 라멜라형 액정시스템을 포함한 수-유-수 다중에멀전형 화장료 조성물.