



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월07일
 (11) 등록번호 10-1672794
 (24) 등록일자 2016년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 77/04 (2006.01) A61K 8/89 (2006.01)
 A61Q 19/00 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
 C08G 77/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0039885
 (22) 출원일자 2010년04월29일
 심사청구일자 2015년03월13일
 (65) 공개번호 10-2011-0120462
 (43) 공개일자 2011년11월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP06019028 B2
 JP2005537364 A

(73) 특허권자
 주식회사 케이씨씨
 서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)
 (72) 발명자
 김상임
 경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-1 (마북동)
 정유석
 서울특별시 서초구 서초대로40길 72, 한빛삼성아파트 101동 1508호 (서초동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인한성, 이은선

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **신규한 실리콘 화합물 및 그 제조방법, 및 그를 포함하는 계면활성제 및 화장품**

(57) 요약

본 발명은 신규한 실리콘 화합물 및 그 제조방법, 및 그를 포함하는 계면활성제 및 화장품에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실록산 주쇄에 폴리에테르기, 폴리알킬기 및 페닐기를 포함함으로써 우수한 상용성과 유효력을 가지는 신규한 실리콘 화합물 및 그 제조방법, 및 그를 포함하는 계면활성제 및 화장품에 관한 것이다.

(72) 발명자

김성열

경기도 수원시 장안구 대평로51번길 56, 꽃피노을
마을 한국아파트 255동 903호 (정자동)

박지윤

경기도 용인시 기흥구 기흥로116번길 7 105동
1103호 (신갈동, 새롬골풍림아파트)

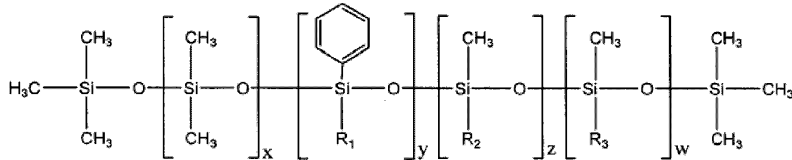
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1을 가지는 실리콘 화합물:

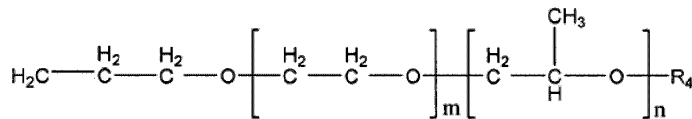
[화학식 1]



상기 화학식 1에서

x는 10~300의 정수이고;

R₁은 CH₃ 또는 C₆H₅ 이고, y는 1~10의 정수이며;



R₂는

(여기서

R₄는 H, CH₃ 또는 C(=O)CH₃ 이고, m은 5~30의 정수이며, n은 0~30의 정수임)이고, z는 1~10의 정수이며;

R₃는 C₂H₄-(CH₂)_o-CH₃ (여기서 o는 1~27의 정수임)이고, w는 1~20의 정수이며;

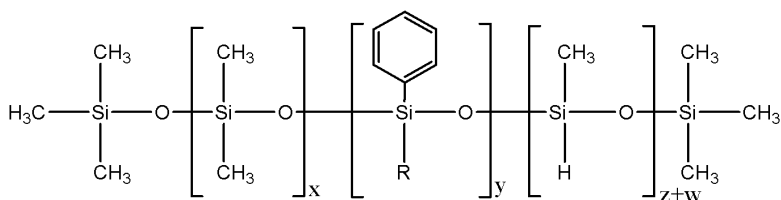
x/(z+w)는 1~10 이다.

청구항 2

1) 하기 화학식 2의 메틸-페닐-하이드로 폴리실록산과 하기 화학식 3의 불포화 폴리테트라하이드로실릴화 반응시키는 단계, 및

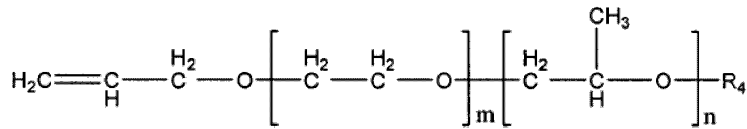
2) 상기 1) 단계의 반응결과물과 하기 화학식 4의 불포화 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 화학식 1의 실리콘 화합물 제조방법:

[화학식 2]



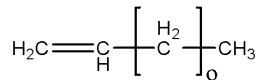
(여기서 R은 CH₃ 또는 C₆H₅이고, x는 10 ~ 300의 정수이고, y는 1 ~ 10의 정수이며, z+w는 2 ~ 30의 정수이고, x/(z+w)는 1 ~ 10이다)

[화학식 3]



(여기서 R₄는 H, CH₃ 또는 C(=O)CH₃ 이고, m은 5 ~ 30의 정수이며, n은 0 ~ 30의 정수이다)

[화학식 4]



(여기서 o는 1 ~ 27의 정수이다).

청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 2의 메틸-페닐-하이드로 폴리실록산은 디메틸실록산 화합물, 페닐-메틸실록산 또는 디페닐실록산 화합물, 메틸-하이드로실록산 화합물, 및 말단제로서 헥사메틸다이실록산을 중합시켜 제조된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 1)단계의 하이드로실릴화 반응이 백금촉매의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 따른 화학식 1의 실리콘 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 계면 활성제 조성물.

청구항 6

제1항에 따른 화학식 1의 실리콘 화합물을 계면 활성 성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 화장품 조성물.

발명의 설명

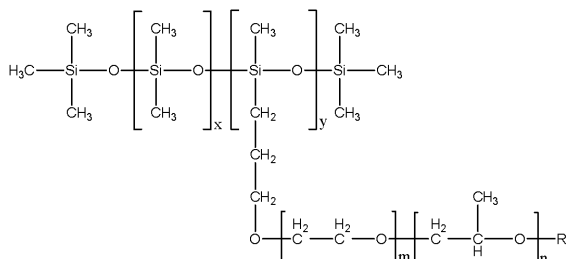
기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 실리콘 화합물 및 그 제조방법, 및 그를 포함하는 계면활성제 및 화장품에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실록산 주쇄에 폴리에테르기, 폴리알킬기 및 페닐기를 포함함으로써 우수한 상용성과 유효력을 가지는 신규한 실리콘 화합물 및 그 제조방법, 및 그를 포함하는 계면활성제 및 화장품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화장품 제형에 계면 활성제로서 사용되는 실리콘 화합물은 하기와 같은 구조식을 가지는 것이 대부분이다.

[0003]



[0004] 이러한 구조의 계면 활성제용 실리콘 화합물의 제조는 미국특허 제3,979,419호, 제3,979,420호, 제3,980,688호, 제4,016,000호, 제4,018,723호, 제4,147,847호, 제4,885,379호 외의 많은 특허에서 다루고 있다. 이들 특허에서는 상기의 구조에서 x, y, m, n의 비율을 달리 함으로써 다양한 목적을 가진 다양한 구조의 계면 활성제용 실리콘 화합물을 제조하였다.

[0005] 그러나 이러한 종래의 실리콘 화합물들은 그 유화력 및 상용성에 있어서 개선의 여지를 지니고 있으며, 따라서 보다 개선된 유화력 및 상용성을 가지는 새로운 구조의 계면 활성제용 실리콘 화합물의 개발이 요청되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 미국특허 제3,979,419호
- (특허문헌 0002) 미국특허 제3,979,420호
- (특허문헌 0003) 미국특허 제3,980,688호
- (특허문헌 0004) 미국특허 제4,016,000호
- (특허문헌 0005) 미국특허 제4,018,723호
- (특허문헌 0006) 미국특허 제4,147,847호
- (특허문헌 0007) 미국특허 제4,885,379호

발명의 내용

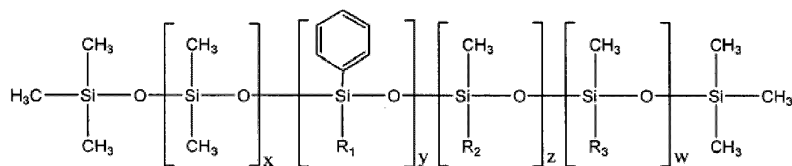
해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로서, 기존의 실리콘 계면 활성제의 역할을 충실히 수행하면서도 추가적으로 우수한 상용성과 유화력을 가지는 실리콘 화합물 및 그 제조방법, 및 그를 포함하는 계면활성제 및 화장품을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 하기의 화학식 1을 가지는 신규한 실리콘 화합물을 제공한다:

[0009] [화학식 1]

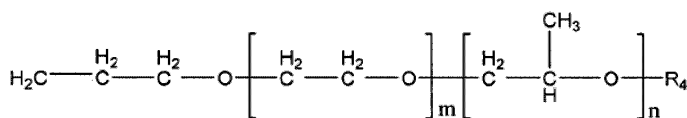


[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서

[0012] x는 10 ~ 300의 정수이고;

[0013] R₁은 CH₃ 또는 C₆H₅이고, y는 1 ~ 10의 정수이며;



[0014] R₂는 (여기서 R₄는 H, CH₃ 또는 C(=O)CH₃ 이고, m 은 5 ~ 30의 정수이며, n은 0 ~ 30의 정수임)이고, z는 1 ~ 10의 정수이며;

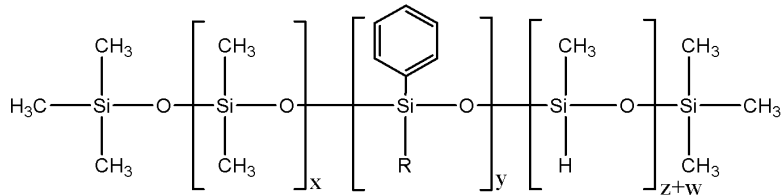
[0015] R₃는 C₂H₄-(CH₂)_o-CH₃ (여기서 o는 1 ~ 27의 정수임)이고, w는 1 ~ 20의 정수이며;

[0016] x/(z+w)는 1 ~ 10 이다.

[0017] 상기한 본 발명의 화학식 1의 실리콘 화합물은, 바람직하게는 이하에서 설명하는 바와 같은 방법에 의해 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 화학식 1의 실리콘 화합물 제조방법이 또한 제공된다.

[0018] 본 발명에 따른 화학식 1의 실리콘 화합물 제조방법은, 1) 하기 화학식 2의 메틸-페닐-하이드로 폴리실록산과 하기 화학식 3의 불포화 폴리테트라하이드로실릴화 반응시키는 단계, 및 2) 상기 1) 단계의 반응결과물과 하기 화학식 4의 불포화 화합물을 반응시키는 단계를 포함한다:

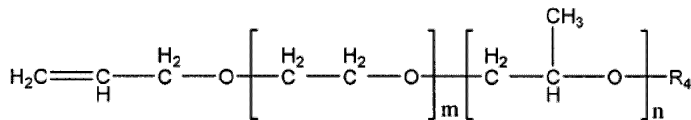
[0019] [화학식 2]



[0020]

[0021] (여기서 R은 CH₃ 또는 C₆H₅이고, x는 10 ~ 300의 정수이고, y는 1 ~ 10의 정수이며, z+w는 2 ~ 30의 정수이고, x/(z+w)는 1 ~ 10이다)

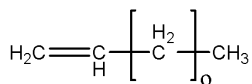
[0022] [화학식 3]



[0023]

[0024] (여기서 R₄는 H, CH₃ 또는 C(=O)CH₃ 이고, m은 5 ~ 30의 정수이며, n은 0 ~ 30의 정수이다)

[0025] [화학식 4]



[0026]

[0027] (여기서 o는 1 ~ 27의 정수이다)

[0028] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 화학식 2의 메틸-페닐-하이드로 폴리실록산은 디메틸실록산 화합물, 예컨대, 디메틸사이클로실록산; 페닐-메틸실록산 또는 디페닐실록산 화합물, 예컨대 페닐-메틸사이클로실록산 또는 디페닐사이클로실록산; 메틸-하이드로실록산 화합물, 예컨대 폴리메틸하이드로실록산; 및 말단제로서 헥사메틸다이실록산을 상기 화학식 2에 나타난 비율에 맞게 혼합하고, 산 또는 염기 촉매의 존재하에 10 ~ 80℃에서 중합시켜 제조될 수 있다.

[0029] 중합이 종결되면 예컨대 소듐 카보네이트와 같은 중화제를 투입하여 촉매를 중화하고, 중화완료 후 여과한 뒤 및 진공감압을 통하여 환상구조의 휘발분을 제거하여 메틸-페닐-하이드로 폴리실록산을 수득한다.

[0030] 본 발명에 따른 화학식 1의 실리콘 화합물 제조방법의 상기 1)단계에서는, 상기 설명한 바와 같이 하여 제조된 메틸-페닐-하이드로 폴리실록산과 과량의 화학식 3의 불포화 폴리테트라하이드로실릴화 반응시킨다. 이 하이드로실릴화 반응은 미국특허 제 4,031,044호에 개시된 절차에 따라 백금촉매의 존재 하에서 수행될 수 있으나, 이에 반드시 제한되는 것은 아니다. 이 반응은 통상 25 내지 100 ℃의 온도에서 5 내지 10 시간 동안 수행된다.

[0031] 본 발명에 따른 화학식 1의 실리콘 화합물 제조방법의 상기 2)단계에서는, 1) 단계에서 얻어진 반응결과물과 화학식 4의 불포화 화합물을 반응시켜 화학식 1의 실리콘 화합물을 제조한다. 이 단계의 반응은 통상 백금촉매와 같은 촉매의 존재 하에 25 내지 100 ℃의 온도에서 5 내지 10 시간 동안 수행되나, 이에 반드시 제한되는 것은

아니다.

[0032] 상기한 바와 같은 본 발명의 화학식 1의 실리콘 화합물은, 계면 활성제용으로 기존에 사용되어온 실리콘 화합물과 달리 측쇄에 폴리에테르기, 폴리알킬기 및 페닐기를 함께 가짐으로써 조성물 다른 유기원료와 우수한 상용성 및 유화력을 나타낼 수 있고, 이에 따라 계면 활성 성분으로서, 특히 화장품용 계면 활성 성분으로서 적합하게 사용될 수 있다.

[0033] 따라서, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 화학식 1의 실리콘 화합물을 특징적인 성분으로 포함하는 계면 활성제 조성물 및 화장품 조성물이 제공된다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 실리콘 화합물을 계면활성제 성분으로 화장품 등에 사용하면 기존의 실리콘계 계면활성제에 비하여 우수한 상용성 및 유화력을 나타낼 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0036] 실시예 1

[0037] 질소가스관 및 에어 컨텐서, 교반기, 온도계, 히터가 설치되어 있는 4구 플라스크에 디메틸사이클로실록산 2960g, 디페닐사이클로폴리실록산 200g, 폴리메틸하이드로실록산 1200g 그리고 헥사메틸다이실록산 82g을 사입하여 혼합한 후 25℃로 승온하였다. 여기에 촉매로 황산 1.5g을 투입하고 60℃에서 6시간의 유지반응을 통하여 중합을 진행한 뒤, 소듐카보네이트 40g을 투입하고 2시간동안 교반하여 촉매를 중화하고 결과물을 여과한 다음, 결과물을 150℃에서 2시간 동안 10 토르(torr) 이하에서 진공 감압하여 휘발분을 제거하고, 메틸-페닐-하이드로폴리실록산을 수득하였다.

[0038] 제조된 메틸-페닐-하이드로 폴리실록산 120g과 불포화폴리에테르 PKA-5003(에틸렌옥사이드 9몰, 일본유지사 제품) 240g, 이소프로필알코올(IPA) 300g을 투입하여 혼합한 후, 클로로플라틴산 1g을 투입하고 70℃로 승온하여 6시간 동안 하이드로실릴화 반응을 수행하였다. NMR 또는 IR 분석기기를 통하여 반응이 종결된 것을 확인한 후, 100℃로 승온하여 IPA를 제거하였다.

[0039] 상기의 방법으로 제조된 실리콘 화합물에 대한 NMR 분석 결과, 수득된 실리콘 화합물은 폴리알킬이 도입된 화학식 1의 구조를 가짐이 확인되었다 (화학식 1에서 R₁은 페닐, R₂는 CH₃, x = 40, y = 1, z = 10, w=5, m = 9, n = 0, o = 13).

[0040] 실시예 2 ~ 3

[0041] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 각 원료의 투입량을 조절하여 z 및 w 값을 달리하는 실리콘 화합물들을 각각 제조하였다. NMR 분석을 통해, 수득된 실리콘 화합물들이 화학식 1의 구조를 가짐을 확인하였으며, 그 결과를 아래 표 1에 정리하였다.

[0042] [표 1]

구분	x	y	z	w	m	n	o
실시예 1	40	1	15	5	9	0	13
실시예 2	40	1	10	10	9	0	13
실시예 3	40	1	6	14	9	0	13

[0043]

[0044] 비교예 1 ~ 2

[0045] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되 디페닐사이클로폴리실록산을 사용하지 않고, 각 원료의 투입량을 조

절하여 z 및 w 값을 달리하는 화합물들을 각각 제조하였다. 이들 비교예 1 및 2는 각각 기존 상용품 계면활성제인 Abil EM 90(Deggusa 사 제품) 및 KF-6028(Shin-etsu 사 제품)에서 사용되는 물질들에 대응하는 것들이다. NMR 분석을 통해, 수득된 실리콘 화합물들이 페닐 부위를 제외한 화학식 1의 구조를 가짐을 확인하였으며, 그 결과를 아래 표 2에 정리하였다.

[표 2]

구분	x	y	z	w	m	n	o
비교예 1	40	0	15	5	9	0	13
비교예 2	40	0	6	14	9	0	13

실시예 4 ~ 6 및 비교예 3 ~ 4

< 화장품 조성물의 제조 및 테스트 >

상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조된 실리콘 화합물들을 O/W 유화제용 계면활성성분으로 사용하여 화장품 조성물을 각각 제조하고, 그 유화안정성을 실험하였다.

사이클로디메티콘(D5) 10 중량부, 디메티콘(6cst) 5 중량부, 장쇄알킬원료(Lily 70) 5 중량부 그리고 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 각각 제조된 실리콘 화합물 1 중량부를 혼합한 오일상에 증류수 73.5, NaCl 1.5 중량부, 장쇄알콜(1,3-BG) 4 중량부를 혼합한 수상을 드롭핑하면서 유화시켜 화장품 조성물을 각각 제조하고, 그 유화안정성을 확인하였다. 결과를 아래 표 3에 정리하였다.

[표 3]

구분	실리콘 화합물	x	y	z	w	m	n	o	유화안정성
실시예 4	실시예 1	40	1	15	5	9	0	13	양호
실시예 5	실시예 2	40	1	10	10	9	0	13	양호
실시예 6	실시예 3	40	1	6	14	9	0	13	양호
비교예 3	비교예 1	40	0	15	5	9	0	13	보통
비교예 4	비교예 2	40	0	6	14	9	0	13	보통

상기 표에서 볼 수 있듯이 실시예 1~3의 실리콘 화합물이 비교예 1(기존 상용품 계면활성제인 Abil EM 90에 대응) 및 비교예 2(기존 상용품 계면활성제인 KF-6028에 대응)보다 유화안정성이 우수한 것으로 나타났다.

이와 같이, 본 발명의 실리콘 화합물은 기존 상용품 계면활성제에 비하여 유화안정성이 뛰어나며, 또한 페닐 그룹의 도입으로 인해 광택성 및 화장품 원료로 사용하는 다른 페닐원료와의 상용성 또한 우수하다.