



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0028995  
(43) 공개일자 2015년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61K 8/87 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)  
A61K 8/55 (2006.01) A61K 8/35 (2006.01)  
A61Q 3/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2015-7001757

(22) 출원일자(국제) 2013년06월21일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년01월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/047032

(87) 국제공개번호 WO 2013/192515

국제공개일자 2013년12월27일

(30) 우선권주장

61/662,988 2012년06월22일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

마이크론 덴탈 서플라이 코., 인크.

미국 뉴저지주, 체리 힐, 헐리우드 애비뉴 616 (우편번호: 08002)

(72) 발명자

레인, 조지

미국 21921 메릴랜드주, 엘크턴, 파크 레인 14

(74) 대리인

특허법인에이아이피

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 방사선-경화성의 안정한 손발톱 겔 조성물, 그의 제조방법 및 용도

(57) 요약

본 발명은, (a) 비닐 작용성 우레탄, 비닐 함유 폴리에스테르, 및 하이드록시기를 함유하지 않는 에스테르를 함유하는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에스테르, (b) 적어도 하나의 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머 또는 용매 및 (c) 광 개시제를 포함하고, 10 ppm 미만의 주석을 포함하는 방사선-경화성 겔 손발톱 코팅 조성물; 및 상기 조성물을 손톱 또는 발톱에 도포하고 UV 방사선의 존재 하에 경화하는 것을 포함하는 인간 손톱 또는 발톱의 코팅 방법을 제공한다.

(30) 우선권주장

61/696,931 2012년09월05일 미국(US)

61/807,075 2013년04월01일 미국(US)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) 비닐 작용성 우레탄, 비닐 함유 폴리에스테르, 및 하이드록시기를 함유하지 않는 에스테르를 함유하는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에스테르;

(b) 적어도 하나의 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머 또는 용매; 및

(c) 광 개시제;를 포함하고,

10 ppm 미만의 주석을 포함하는 방사선-경화성 겔 손발톱 코팅 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 5 ppm 미만의 주석을 포함하는 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 1 ppm 미만의 주석을 포함하는 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 비닐 작용성 폴리에스테르 우레탄, 폴리에테르 우레탄, 또는 폴리에스테르 및 폴리에테르 우레탄의 조합을 포함하는 방사선-경화성 겔 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 비닐 작용성 우레탄이 (메트)아크릴레이트 단위를 포함하는 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 비닐 작용성 우레탄이 주석 이외의 촉매의 존재 하에, 적어도 하나의 하이드록시기-함유 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르 및, 임의로 적어도 하나의 (메트)아크릴 에스테르를, 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조되는 조성물.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 비닐 작용성 우레탄이 촉매의 부재 하에 적어도 하나의 하이드록시기-함유 폴리에스테르 및 적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 반응시킴으로써 제조되는 조성물.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 비닐 작용성 우레탄이 비스무트, 아연, 하프늄, 지르코늄, 구리, 철, 크로뮴, 알루미늄, 세륨, 티타늄, 망간, 니켈, 코발트, 아연, 및 칼륨, 또는 아민 촉매로 이루어진 군에서 선택된 음이온의 염 또는 복합체로부터 선택된 촉매의 존재 하에 제조되는 조성물.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 에폭시 우레탄인 비닐 작용성 우레탄을 포함하는 조성물.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 비닐 작용성 우레탄이 하이드록시기-함유 모노머와 이소시아네이트의 반응에 의해 제조되는 조성물.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 비닐 작용성 우레탄이 우레탄 디메타크릴레이트, 비스 하이드록시에틸 메타크릴레이트-이소포론 디우레탄 및 비스 하이드록시에틸 아크릴레이트-이소포론 디우레탄으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 조성물.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 천연 또는 인조 손톱 및 발톱을 코팅하기 위해 조정된 조성물.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 초기 점도가 5 내지 2500 poise인 조성물.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 초기 점도가 250 내지 2500 poise인 빌더 겔(builder gel)로 사용하기 위해 조정된 조성물.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 초기 점도가 5 내지 25 poise인 탑코트(topcoat) 손발톱 겔로 사용하기 위해 조정된 조성물.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 초기 점도가 10 내지 40 poise인 안료-함유 광택 겔로 사용하기 위해 조정된 조성물.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 저장 1년 내에 점도의 손실이 15%를 초과하지 않는 조성물.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 저장 1년 내에 점도의 손실이 10%를 초과하지 않는 조성물.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 저장 1년 내에 점도의 손실이 5%를 초과하지 않는 조성물.

#### 청구항 20

제1항에 있어서, 상기 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머, 또는 용매가 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 (HEMA), 디에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 디(메트)아크릴레이트, 소르비톨 (메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴레이트 및 트리(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트(HPMA), 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 펜타에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 폴리카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌옥사이드 (메트)아크릴레이트, 디트리메틸올 프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 탄수화물계 (메트)아크릴 모노머, 하이드록시기 알킬 (메트)아크릴아미드 및 n-메틸올 아크릴아미드로 이루어진 군에서 선택되는 조성물.

#### 청구항 21

제1항에 있어서, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로판올, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 자일렌, 프로필 아세테이트, 부탄올, 디아세톤 알코올, 프로필렌 글리콜 및 부틸 카르비톨로 이루어진 군에서 선택되는 용매를 포함하는 조성물.

#### 청구항 22

제1항에 있어서, 상기 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머 또는 용매가 (메트)아크릴레이트 모노머인 조성물.

#### 청구항 23

제1항에 있어서, 상기 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머 또는 용매가 하이드록시기-함유 모노머인 조성물.

#### 청구항 24

제1항에 있어서, 상기 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머 또는 용매가 하이드록시기-함유 모노머이고, 상기

비닐 작용성 우레탄이 이소시아네이트 및 하이드록시기 작용성 모노머의 반응에 의해 제조되는 조성물.

#### 청구항 25

제1항에 있어서, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 니트로셀룰로오스, 폴리에스테르 수지, 소수성 변형된 셀룰로오스, 산 작용기를 함유하는 폴리머, 지방족 용매, 방향족 용매, 상업적 매니큐어, 및 매니큐어 농축물로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 조성물.

#### 청구항 26

제1항에 있어서, (a)를 5 내지 80중량%, (b)를 20 내지 80 중량% 및 (c)를 0.1 내지 10 중량% 포함하는 조성물.

#### 청구항 27

제1항에 따른 조성물을 손톱 또는 발톱에 도포하고 UV 방사선의 존재 하에 경화하는 것을 포함하는, 인간 손톱 또는 발톱의 코팅 방법.

#### 청구항 28

초기 점도가 250 내지 2500 poise인 빌더 젤(builder gel)로 사용하기 위해 조정된 제1항에 따른 조성물을 인간 손톱 또는 발톱에 도포하는 것을 포함하는, 인조 손발톱의 제조 방법.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001] 본원은 미국 가출원 일련 번호 61/662,988(2012년 6월 22일 출원), 61/696,931(2012년 9월 5일 출원) 및 61/807,075(2013년 4월 1일 출원)를 우선권으로 주장한다.

[0002] 본 발명은 천연 손톱 및 발톱, 인조 손톱 및 발톱, 및 인공 손발톱 연장의 미용적 장치에 유용한 방사선-경화성 젤의 분야에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 방사선-경화성 젤은 종종 하이드록시기-함유 모노머 및, 하이드록시기 화합물 예컨대 폴리에스테르, 폴리에테르, 및/또는 하이드록시기-함유 불포화된 모노머를, 디부틸주석 디라우레이트(DBTL)와 같은 주석 촉매의 존재 하에, 이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조된 비닐 작용성 우레탄으로 구성된다. 다가 폴리에스테르, 폴리에테르, 디이소시아네이트, 및 하이드록시기-함유 아크릴 또는 메타크릴 모노머의 반응 생성물은 가장 통상적으로 사용되는 폴리에스테르 우레탄이다. 폴리에테르-기반 폴리우레탄은 다가 폴리에테르, 디이소시아네이트, 및 하이드록시기-함유 아크릴 또는 메타크릴 모노머를 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 우레탄뿐만 아니라, 비닐 폴리에스테르 및 폴리에테르 또한 하이드록시기-함유 폴리에테르, 폴리올, 다중산 또는 폴리에스테르, 및 산- 또는 에스테르-함유 모노머의 직접적인 반응에 의해 생산될 수 있다. 이와 같은 반응은 또한 종종 DBTL에 의해 촉매된다. 방사선-경화성 젤은 무색 또는 유색으로, 보통 전문적인 손발톱 관리사에 의해 활용되고, 손 또는 발가락을 화학선 방사선 아래에 두어 경화된다. 이와 같은 방사선-경화성 젤은 천연 손톱 또는 발톱에 직접적으로 도포될 수 있고, 또는 대안적으로 손톱에 결합된 손톱 연장부위에 도포될 수 있다. 일부 경우에서, 인공 손발톱은 그들이 경화된 후에 종래의 매니큐어로 코팅된다.

[0004] 이와 같은 방사선-경화성 젤 조성물은 시간이 지남에 따라 불안정함이 발견된 바 있다. 이와 같은 조성물의 불안정성은 점도의 감소를 초래하는데, 이것은 바람직하지 않다. 뿐만 아니라, 모노머 및, 구성성분들을 함유하는 기타 에스테르를 함유하는 에스테르의 분해가 또한 관찰된다.

#### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 방사선-경화성 손발톱 젤 조성물의 안정성을 개선하는 것이다.

[0006] 또 하나의 목적은 에틸렌성으로 불포화된 하이드록시기-작용성 모노머 또는 올리고머 및 비닐 작용성 폴리에스테르, 폴리에테르, 및/또는 비닐 작용성 우레탄을 포함하는 방사선 경화성 손발톱 겔 조성물의 안정성을 개선하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 이들 목적 및, 하기 개시내용에 의해 분명해질 다른 목표들은 본 발명에 의해 달성되는데, 본 발명은 일 측면에서 (a) 하기 중 하나 이상: 비닐 작용성 우레탄; 비닐 함유 폴리에스테르; 및/또는 하이드록시기를 함유하지 않는 에스테르 작용성을 함유하는 화합물; (b) 적어도 하나의 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머, 또는 용매; 및 (c) 광 개시제를 포함하는 방사선-경화성 겔 손발톱 코팅 조성물을 포함하고, 여기서 상기 방사선-경화성 겔 손발톱 코팅 조성물은 10 ppm 미만의 주석, 바람직하게는 5 ppm 미만의 주석 및 가장 바람직하게는 1 ppm 미만의 주석을 포함한다. 상기 조성물의 구성성분들은 바람직하게는 촉매 없이, 또는 주석 이외의 촉매의 존재 하에 제조된다.

[0008] 본 발명의 또 하나의 측면에서, 방사선 경화성 겔 조성물은 알코올, 폴리올, 다중산, 무수물, 폴리에테르, 또는 폴리에스테르, 및 산-, 무수물-, 또는 에스테르-함유 모노머 예컨대 아크릴 또는 메타크릴 모노머의 반응에 의해 제조된 비닐 함유 에스테르(주석의 부재 하에 제조되었거나, 또는, 일부 경우, 주석의 존재 하에 제조된 후 주석 제거 또는 감소 단계를 거침)를 포함한다.

[0009] 일부 구현예에서 방사선 경화성 손발톱 겔-함유 조성물은 5~80 중량%의 우레탄 및/또는 에스테르, 2~80중량%의 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머, 또는 용매, 및 0.1 내지 10 중량%의 광 개시제를 포함한다. 100중량%를 만들기 위한 나머지 부분은 기타 구성성분에서 유래될 수 있다.

[0010] 본 발명의 또 하나의 측면에서, 주석의 부재 하에 제조된 올리고머 혼합물이 사용된다. 이들 올리고머는 폴리에테르 우레탄 및/또는 폴리에스테르 우레탄을 포함할 수 있다.

[0011] 일부 구현예에서, 주석의 부재 하에 제조된 폴리에테르 우레탄이 폴리에스테르 우레탄의 부재 하에 사용될 수 있다.

[0012] 일부 구현예에서, 지방족 또는 방향족 우레탄이 사용될 수 있다.

[0013] 일부 구현예에서 우레탄이, 주석의 부재 하에, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르를 함유하는 이소시아네이트-종결된 예비중합체 또는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 기를 함유하지 않는 이소시아네이트들과 하이드록시기-함유 (메트)아크릴레이트 모노머의 반응에 의해 제조된다.

[0014] 주석이 적어도 부분적으로나마 이와 같은 조성물의 불안정성 및 그로 인한 경시적 점도 손실에 책임이 있고, 따라서 방사선 경화성 손발톱 코팅 겔 조성물 중의 중래의 주석 촉매의 최소화 또는 제거가 아주 중요함이 발견된 바 있다.

[0015] 주석 촉매가 폴리에테르계 폴리우레탄 또는 지방족 또는 방향족 우레탄을 포함하는 방사선 경화성 겔 조성물 중의 폴리에스테르계 폴리우레탄의 안정성에 특히 해로운 한편, 상기 주석은 하이드록시기-함유 모노머, 기타 모노머, 또는 에스테르 작용성을 함유하는 첨가물의 원치않는 분해를 야기한다.

[0016] 하이드록시-함유 모노머를 포함하는 방사선 경화성 손발톱 겔 조성물 구현예에서, 상기 모노머 및 우레탄은 각각, 이와 같은 구현예의 조성물이 모노머 및 올리고머의 에틸렌성 불포화를 통한 공중합에 의해 경화되기 때문에, 에틸렌성으로 불포화된다. 우레탄의 에틸렌성 불포화는 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 단위의 비닐 기에 의해 제공된다. 하이드록시 작용성 모노머 또는 올리고머의 에틸렌성 불포화는 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 단위에 의해 제공되는데, 예를 들면 하이드록시 알킬 (메트)아크릴레이트가 적당하다.

[0017] 비닐 작용성 우레탄은 바람직하게는, 비스무트, 아연, 하프늄, 지르코늄, 구리, 철, 크로뮴, 알루미늄, 세륨, 티타늄, 망간, 니켈, 칼슘, 및 코발트로 이루어진 군의 염 또는 복합체에서 선택된 촉매의 존재 하에, 하이드록시기-함유 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 하이드록시기-함유 (메트)아크릴레이트 모노머 및 이소시아네이트의 반응에 의해 제조된다. 아민 촉매 또한 사용될 수 있다. 이와 같은 촉매의 예에는 금속 기반 촉매, 예컨대 Bi, Zn, Ce, Co, K, 및 Pb의 카복실레이트 복합체 및 염(2-에틸헥산산, 네오데카노산, 아세트산, 나프탄산, n-옥탄산, 부티르산, 피발산, 및 기타 카복실산과의 복합체를 비롯) 및, Zr, Ti, Zn, Mn, Ni, Fe, Cu 및 Cr의 디온 복합체(2,4-펜타디온, 6-메틸-2,4-헵타디온, 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디온, 1-벤조일 아세톤, 에틸 아세토아세테이트, 3-에틸-2,4-펜타디온, 1,1,1-트리플루오로-2,4-펜타디온, 트리아세틸 메탄 및 기타 베타 카

보닐 디케톤과의 복합체를 비롯)가 포함된다. 아민 기반 촉매는, 사용될 때, 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄과 같은 3차 아민에서 선택될 수 있다. 아민 기반 촉매의 기타 예에는 비스-(2-디메틸아미노에틸)에테르, 벤질디메틸아민, N,N-디메틸사이클로헥실아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, N,N,N'-트리메틸-N'-하이드록시에틸비스아미노에틸에테르, 1,3-프로판디아민, N'-(3-(디메틸아미노)프로필)-N,N-디메틸, N-에틸모폴린, N-메틸모폴린, 2,2'-디모폴리노디에틸에테르, Huntsman Corporation에서 구입가능한 1,3,5-트리스(3-(디메틸아미노)프로필)-헥사하이드로-s-트리아진뿐만 아니라, 1,8 디아자바이사이클로헥-7-엔과 같은 Air Products에서 구입가능한 촉매 및 DABCO® 상표명으로 판매되는 기타 촉매들이 포함된다. 촉매들의 혼합물 또한 사용될 수 있다.

[0018]

우레탄은 하나 이상의 에스테르 기를 함유할 수 있다.

[0019]

비스무트, 아연 및 아민-기반 촉매가 바람직하고, 비스무트 기반 촉매가 가장 바람직하다.

[0020]

일부 구현예에서, 비닐 작용성 우레탄은, 촉매의 부재 하에, 하이드록시기-함유 모노머, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르와 이소시아네이트의 반응에 의해 제조된다.

[0021]

본 발명에 유용한 하이드록시기-함유 폴리에스테르는 종래의 당해분야에서 공지된 방법, 예컨대 축합 중합, 개환 중합, 무수물과의 반응 기타 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게는, 하이드록시기-함유 폴리에스테르는 주석 촉매의 부재 하에 제조된다.

[0022]

비닐 함유 폴리에스테르는 (A) 디올, 폴리올, 또는 폴리에테르 폴리올과 (B) 비닐 기를 갖는 이산-, 무수물-, 다중산-, 및/또는 산-, 무수물-, 또는 에스테르-함유 모노머의 반응에 의해 제조될 수 있는데, (A):(B)의 비율은 원하는 분자량을 획득하기 위해 조정된다. 기타 비닐 함유 폴리에스테르는, 예를 들면, 카프로락톤의 개환 중합에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게는, 비닐 함유 폴리에스테르는 모든 주석 촉매의 부재 하에 제조된다.

[0023]

폴리에테르 폴리올의 예에는 모든 하이드록시기-함유 폴리에테르가 포함된다. 일부 구현예에서, 폴리에테르는 에폭사이드의 개환을 통해 제조된다.

[0024]

비닐 함유 에스테르를 함유하는 폴리에테르는 공지된 방법, 예컨대 하이드록시기-함유 폴리에테르와 산-, 무수물-, 또는 에스테르 함유-모노머, 비닐 함유 무수물과의 반응에 의해 제조될 수 있고, 기타 당해분야에서 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 비닐 함유 에스테르를 함유하는 폴리에테르는 하나 이상의 에스테르 기를 함유할 수 있다.

[0025]

기타 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머 및 용매의 예에는 폴리머에 하이드록시기-함유 모노머를 병합시켜 제조된 폴리아크릴레이트가 포함된다. 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머 또는 용매가 에스테르와 반응하여 분해를 야기할 때, 부반응을 초래함이 발견된 바 있다.

[0026]

본 발명에 유용한 이소시아네이트의 예에는 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌 디사이클로헥실 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 폴리머 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 트리아이소시아누레이드, 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트, 이소포론 디이소시아네이트 삼량체, 헥사메틸렌디이소시아네이트 삼량체, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 뷰렛, 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트 유렛디온이 포함된다. 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 기타 하이드록시기 작용성 물질에서 제조된 이소시아네이트 종결된 예비중합체 또한 사용될 수 있다. 이소시아네이트 기를 함유하는 물질들의 혼합물 또한 사용될 수 있다.

[0027]

천연 또는 인조 손톱의 코팅을 위해 조정된 방사선 경화성 겔 조성물의 구현예에서, 상기 겔은 초기 점도가 5 내지 2500 poise인 것이 바람직하다. 빌더 용 겔(builder gel)로 사용하기 위해 조정된 구현예에서는, 초기 점도가 바람직하게는 약 250 내지 2500 poise이다. 탑코트(topcoat)용 손발톱 겔로 사용하기 위해 조정된 구현예에서, 바람직하게는 초기 점도가 약 5-25 poise이다. 안료 함유 광택용 겔로 사용하기 위해 조정된 조성물의 구현예에서는, 바람직하게는 초기 점도가 약 10-40 poise이다. 일반적으로 이와 같은 점도 차이는 폴리우레탄 또는 올리고머 및 하이드록시기-함유 모노머 및 기타 모노머의 비율을 다양하게 함으로써 달성된다. 대안적으로 이들 점도 차이는 요변성(thixotropic) 첨가물의 사용에 의해 달성될 수 있다.

[0028]

겔 조성물의 개선된 안전성은 저장 1년 후 초기 점도의 적어도 85%의 유지를 초래하고, 더 바람직한 조성물은 1년에 걸친 초기 점도의 손실이 10% 이하이다. 가장 바람직한 조성물은 1년에 걸쳐 초기 점도의 5% 이하가 손실



된다. 초기 점도를 조절하기 위해 요변성 첨가물이 사용된 경우, 저장 시 점도의 손실은 도포 상황에서 맞게되는 전단속도에 상응하는 높은 전단속도에서 관찰된다. 따라서 저장 시 2 초<sup>-1</sup> 내지 적어도 70 초<sup>-1</sup>의 전체 전단 상황에 걸쳐 점도의 안정성 유지가 필요하다.

[0029] 겔 조성물의 개선된 안정성은 또한 에스테르 함유 모노머의 분해 및 부산물 예컨대 가교결합제의 형성을 저수준으로 낮춘다. 예를 들어, 하이드록시에틸 메타크릴레이트의 분해는 원치않는 부산물인 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 형성을 초래하는데, 이것은 최종 경화된 물질의 특성들의 균형에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 1년에 걸쳐 에스테르 함유 모노머의 10% 미만이 분해되는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 5% 미만 및 가장 바람직하게는 1% 미만이 분해되는 것이다.

[0030] 하이드록시기-함유 모노머의 예에는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 글리세롤 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 디(메트)아크릴레이트, 소르비톨 (메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴레이트 및 트리(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필 아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 펜타에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 및 디프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타 아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타 메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 폴리카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌옥사이드 (메트)아크릴레이트, 디트리메틸올 프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 탄수화물계 (메트)아크릴 모노머, 및 하이드록시기 알킬 (메트)아크릴아미드 예컨대 n-메틸올 아크릴아미드가 포함된다. 가장 바람직한 하이드록시기-함유 모노머는 하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA) 및 하이드록시프로필 메타크릴레이트(HPMA)이다. 둘 이상의 하이드록시기-함유 모노머로 이루어진 혼합물이 사용될 수 있다. 하이드록시기 작용성 모노머가 제형의 5%를 초과해 존재하는 것이 바람직하다.

[0031] 하이드록시 작용성 폴리우레탄, 폴리에스테르, 및/또는 폴리에테르 올리고머 또한 사용될 수 있다.

[0032] 상기 조성물은 하이드록시기 함유 용매, 에스테르 함유 용매, 및/또는 하이드록시기와 에스테르 둘 다 함유하지 않는 용매를 포함할 수 있다. 전형적인 용매는 부틸 아세테이트 및 에틸 아세테이트이다. 이와 같은 기타 용매의 예는 이소프로판올, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 자일렌, 프로필 아세테이트, 부탄올, 및 디아세톤 알코올, 프로필렌 글리콜 및 부틸 카르비톨이다.

[0033] 상기 조성물은 또한 상업적 매니큐어에서 발견되는 전형적인 성분, 예컨대 셀룰로오스 및 그의 유도체, 예를 들면 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 및 니트로셀룰로오스, 및/또는 폴리에스테르 수지, 폴리머 함유 산 그룹, 지방족 용매, 방향족 용매, 상업적 매니큐어, 매니큐어 농축물 등을 포함할 수 있다.

[0034] 상기 조성물은 코팅제로 인간 손톱 또는 발톱에 도포될 수 있고, 또는 인조 손발톱에 도포될 수도 있다. 방사선 경화 단계는 손발톱 코팅 산업에서의 사용을 위해 공지된 종래의 모든 자외선 (UV) 경화 장치 및 경화 조건을 사용하여, 수행된다. 비닐 작용성 우레탄의 제조를 위해 종래의 것이 아닌 촉매, 즉, 주석 이외의 촉매를 사용하는 것은 UV 경화 속도 또는 조건에 유의미한 영향을 미치지 않는다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명은 일 측면에서 (a) 하기 중 하나 이상: 비닐 작용성 우레탄; 비닐 함유 폴리에스테르; 및/또는 하이드록시기를 함유하지 않은 에스테르 작용성을 함유하는 화합물; (b) 적어도 하나의 하이드록시기-함유 모노머, 올리고머 또는 용매; 및 (c) 광 개시제를 포함하는 방사선-경화성 겔 손발톱 코팅 조성물을 포함하는데; 상기 방사선-경화성 겔 손발톱 코팅 조성물은 10 ppm 미만의 주석을, 바람직하게는 5 ppm 미만의 주석을, 가장 바람직하게는 1 ppm 미만의 주석을 포함한다. 상기 조성물의 구성성분들은, 바람직하게는 촉매 없이 또는 주석 이외의 촉매의 존재 하에, 제조된다.

[0036] 주석이 방사선 경화성 손발톱 코팅 겔 조성물의 경시적 불안정성 및 이로 인한 점도 손실에 적어도 일부분 책임이 있음이 발견된 바 있다. 이와 같은 조성물은 이들이 사용되기 전 몇 개월 동안 보관되고는 한다. 따라서, 주석이 없는, 그리고 주석함량이 낮은 주석 겔 조성물은, 종래의 주석-촉매된 올리고머 대비, 개선된 점도 유지(retention) 및 개선된 안정성을 갖는다.

[0037] 일부 구현예에서, 상기 비닐 작용성 우레탄은 적어도 하나의, 바람직하게는 둘 이상의 아크릴로일, 또는 메타크



릴로일 기 및 우레탄 기를 가질 수 있다. 상기의 예에는 지방족, 방향족, 폴리에스테르, 및 폴리에테르 폴리올 및 지방족, 방향족, 폴리에스테르, 및 (메트)아크릴레이트 말단기로 캡핑된 폴리에테르 디이소시아네이트, 및 지방족 또는 방향족 이소시아네이트와 하이드록시기-함유 (메트)아크릴 모노머 또는 올리고머의 반응으로 제조된 우레탄 (메트)아크릴레이트를 기반으로 하는 우레탄이 포함된다. 본 발명에 유용한 에폭시 우레탄 (메트)아크릴레이트는 적어도 하나의, 바람직하게는 둘 이상의 아크릴로일 또는 메타크릴로일 기 및 우레탄 기를 갖는다. 상기의 예에는 우레탄 (메트)아크릴레이트 말단기로 캡핑된 지방족 또는 방향족 에폭시 예비중합체를 기반으로 하는 에폭시 (메트)아크릴레이트가 포함된다. 지방족 또는 방향족 우레탄 스페이서가 임의로 에폭시와 (메트)아크릴레이트 말단 기(들) 사이에 삽입될 수 있다. 본 발명에 유용한 (메트)아크릴화된 폴리에스테르 올리고머는 적어도 하나의, 바람직하게는 둘 이상의 아크릴로일 또는 메타크릴로일기 및 폴리에스테르 코어를 갖는다. 본 발명에 유용한 (메트)아크릴화된 아크릴레이트 올리고머는 적어도 둘 이상의 아크릴로일 또는 메타크릴로일기 및 폴리아크릴 코어를 갖는다. 이들 물질은 당해기술에서 잘 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 폴리에스테르, 폴리에테르, 에폭시, 지방족 또는 방향족 화합물을 비롯하여, 하이드록시기-함유 화합물은 디이소시아네이트와 반응하여 이소시아네이트 예비중합체를 형성하고, 이것은 차후에 하이드록시기-함유 (메트)아크릴레이트와 반응할 수 있다. 대안적으로, 이소시아네이트 기를 함유하는 (메트)아크릴 모노머는 하이드록시기 기를 함유하는 화합물과 반응할 수 있다. 기타 비닐 함유 이소시아네이트, 예컨대 3-이소프로페닐-알파, 알파 디메티벤질 이소시아네이트가 또한 사용될 수 있다. 하이드록시기-함유 (메트)아크릴 모노머 또한 이소시아네이트와 반응하여 우레탄을 형성할 수 있다. 이와 같은 후자의 작용기의 예에는 우레탄 디메타크릴레이트, 비스 하이드록시에틸 메타크릴레이트 이소포론 디우레탄(비스-HEMA IPDI) 및, 이소포론 디이소시아네이트 및 하이드록시에틸 아크릴레이트의 반응 생성물이 포함된다.

[0038] 이들 우레탄의 혼합물 및 이들 우레탄과 (메트)아크릴화된 폴리에스테르와의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0039] 에스테르 작용성을 함유하고 하이드록시기 기를 함유하지 않는 적당한 화합물은 예를 들면, 용매 예컨대 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 모노머 예컨대 에틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 부톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시 프로필 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸퓨릴 (메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4 부탄 디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6 헥사난디올 디(메트)아크릴레이트, 1,9 노난디올 디(메트)아크릴레이트, 1,10 데칸디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄 디올 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 및 하이드록시기 기를 함유하지 않는 (메트)아크릴 모노머에서 제조된 올리고머 및 폴리머를 포함한다.

[0040] 이들 물질 중 어떤 것이라도 사용하려면 그것의 사용 농도가 수득한 조성물의 불안정성이 발생되도록 조성물 중의 주석 농도를 증가시키지 않아야 한다. 바람직하게는 이들 물질은 주석 촉매의 부재 하에 제조된다.

[0041] 상기 (메트)아크릴레이트-기반 중합성 물질뿐만 아니라, 기타 중합성 모노머, 분자 내 적어도 하나의 유리 라디칼 중합성 작용기를 함유하는 모노머의 올리고머 또는 폴리머가 경화성 겔에 어떤 한계 없이 사용될 수 있는데, 단 전제조건은 이들의 사용으로 조성물 중의 주석의 농도가 10 ppm 이하로, 바람직하게는 5 ppm 이하로, 그리고 가장 바람직하게는 1 ppm 이하로 증가해야 한다는 것이다. 전형적인 예에는 아크릴 및 메타크릴산의 에스테르 (본원에서 (메트)아크릴 에스테르라 일컬음)가 포함된다. 모노(메트)아크릴로일 에스테르의 구체적인, 그러나 비제한적인 예에는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시 에틸 (메트)아크릴레이트, 부톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노 에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 포스포에틸 (메트)아크릴레이트, 메톡시 프로필 (메트)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴옥시에틸석신산, 2-(메트)아크릴로일에틸프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필프탈산, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸퓨릴 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드 및 알릴 모노머가 포함된다. 2작용성 (메트)아크릴로일 에스테르의 구체적인 그러나 비제한적인 예에는 1,4 부탄 디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6 헥사난디올 디(메트)아크릴레이트, 1,9 노난디올 디(메트)아크릴레이트, 1,10 데칸디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)

아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄 디올 디(메트)아크릴레이트, 글리세린 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에톡시프로폭시 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 글리시딜 메타크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올 디(메트)아크릴레이트, 글리세린 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 글리세린 디(메트)아크릴레이트, 비스 아크릴아미드, 비스 알릴 에테르 및 알릴 (메트)아크릴레이트가 포함된다. 트리- 및 또는 고급(higher) (메트)아크릴로일 에스테르의 예에는 트리메틸롤 프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 글리세린 트리(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸롤 프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 및 에톡실화된 이소시아누르산 트리(메트)아크릴레이트가 포함된다. 이들 모노머는 산성 작용기를 함유하여 부착을 개선시킬 수 있다. 이들의 예에는 Sartomer Company에서 구입가능한 Sarbox® 모노머가 포함된다.

[0042] 적어도 하나의 유리 라디칼 중합성 작용기를 갖는 화합물은 단일 구성성분뿐만 아니라 중합성 모노머들의 혼합물 또한 포함한다. 따라서 유리 라디칼 중합성 작용기를 함유하는 둘 이상의 물질의 조합이 사용될 수 있다.

[0043] 상기 겔은 또한 광 개시제를 함유한다. 이들의 예에는 벤질 케톤, 모노머 하이드록실 케톤, 폴리머 하이드록실 케톤, 알파-아미노 케톤, 아실 포스핀 옥사이드, 포스피네이트, 메탈로센, 벤조페논, 벤조페논 유도체 등이 포함된다. 구체적인 예에는 1-하이드록시-사이클로헥실페닐케톤, 벤조페논, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-(4-모폴리닐)페닐)-1-부탄, 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-(4-모폴리닐)-1-프로판, 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일) 포스핀 옥사이드, 페닐 비스(2,4,6-트리메틸벤조일) 포스핀 옥사이드, 벤질-디메틸케탈, 이소프로필티오크산톤, 에틸 (2,4,6-트리메틸 벤조일) 페닐 포스피네이트 및 페닐 (2,4,6-트리메틸 벤조일) 페닐 포스피네이트 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0044] 충전제, 억제제, 가소제 및 부착 프로모터뿐만 아니라, 지방족 또는 방향족 아민과 같은 광 가속제가 또한 겔에 포함될 수 있다. 이와 같은 구성성분들 중 일부는 에스테르 또는 하이드록시기를 함유할 수 있다.

[0045] 용어 "겔"은 광 개시제, 에틸렌성으로 불포화된 모노머 및/또는 올리고머를 포함하고, 코팅 천연 또는 인조 손발톱을 코팅하기에 적당한 점도를 갖고, 또는 인조 손발톱 및 연장부위를 형성할뿐만 아니라, 이와 같은 손발톱을 장식하는 방사선-경화성 조성물을 의미한다.

[0046] 안료 및 염료가 사용되어 겔에 색을 입힐 수 있다. 이들은 제형에 직접 첨가될 수 있다.

[0047] 안료 농축물이 사용되어 상기 조성물에 색을 제공할 수 있고, 일반적으로 사용될 때 용매, 에틸렌성으로 불포화된 모노머, 및 에틸렌성으로 불포화된 올리고머에서 선택된 하나 이상의 화학물질로 구성된 유기 액체에 분산될 수 있는 10~50% 안료를 함유한다. 상기 유기 액체는 또한 비반응성 폴리머, 충전제 및 분산제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 유기 액체는 니트로셀룰로오스를 포함할 수 있다. 상기 유기 액체는 하나의 연속상을 갖는 반면, 상기 안료는 안료 농축물의 불연속상이다. 적당한 용매의 예는 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트이다. 에틸렌성으로 불포화된 모노머의 예는 (메트)아크릴 에스테르이고, 에틸렌성으로 불포화된 올리고머의 예는 우레탄 (메트)아크릴레이트이다. 상기 농축물은 임의의 수단, 예를 들면 유기 액체로의 안료의 직접적 전단 (shearing)에 의해 겔 제형에 사용될 때, 동일한 UV-경화성 모노머 및/또는 올리고머에 분산될 수 있다. 하나의 구현예에서, 상기 유기 액체는 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 니트로셀룰로오스를 포함한다.

[0048] 상기 농축물에 편입될 수 있는 적당한 안료는 바륨, 칼슘 및 알루미늄 레이크, 산화철, 크로메이트, 몰리브데이트, 카드뮴, 금속 또는 혼합된 산화금속, 탈크, 카민, 티타늄 디옥사이드, 크로뮴 하이드록사이드, 제이철 페로시아나이드, 울트라마린, 티타늄 디옥사이드 코팅된 운모, 혈소판 및/또는 비스무트 옥시클로라이드를 포함한다. 바람직한 안료는 D&C 블랙 번호 2, D&C 블랙 번호 3., FD&C 블루 번호 1, D&C 블루 번호 4, D&C 브라운 번호 1, FD&C 그린 번호 3, D&C 그린 번호 5, D&C 그린 번호 6, D&C 그린 번호 8, D&C 오렌지 번호 4, D&C 오렌지 번호 5, D&C 오렌지 번호 10, D&C 오렌지 번호 11, FD&C 레드 번호 4., D&C 레드 번호 6, D&C 레드 번호 7, D&C 레드 번호 17, D&C 레드 번호 21, D&C 레드 번호 22, D&C 레드 번호 27, D&C 레드 번호 28, D&C 레드 번호 30을 포함한다. D&C 레드 번호 31, D&C 레드 번호 33, D&C 레드 번호 34, D&C 레드 번호 36, FD&C 레드 번호

40, D&C 바이올렛 번호 2, Ext. D&C 바이올렛 번호 2, FD&C 황색 번호 5, FD&C 황색 번호 6, D&C 황색 번호 7, Ext. D&C 황색 번호 7, D&C 황색 번호 8, D&C 황색 번호 10, D&C 황색 번호 11뿐만 아니라, 그 밖에 FDA 색 첨가물 웹사이트, 및 화장품 지시문 76/768/EEC의 부록 IV, 화장품에 허용된 착색제에 열거된 기타의 것들을 포함한다.

[0049] 요변성 첨가물 또한 상기 조성물에 사용될 수 있다. 요변성 첨가물은 본원에서, 비교적 낮은 점도의 겔과 혼합될 때, 색소있는 겔에 저장 안정성을 제공하는 첨가물로 규정된다. 상기 안료는 겔에서 쉽게 빠져나와 딱딱한 팩(hard pack)을 형성하지 않는다. 요변성 첨가물은 또한 전단 유동화(shear thinning) 특성을 제공하여 1/2 초 내지 1/70 초의 전단 범위에 걸쳐 적어도 2배의 점도 감소가 발생하는데, 즉- 상기 겔은 정상적인 보관 상태에서 겔쥬하나(점성이 있음), 스트레스를 받을 경우, 예컨대 상기 겔을 손발톱에 도포할 경우, 흐른다(묶여져서 점성이 약해짐). 요변성 첨가물은 겔의 유동학적 특성을 변화시킨다.

[0050] 본 발명에 유용한 요변성 첨가물은 무기 및 유기 물질을 포함한다. 본 발명에 유용한 무기 물질의 예에는, 비제한적으로, 칼슘, 아연 또는 알루미늄 스테아레이트, 실리카, 발연 실리카(예컨대 Evonik Industries 사의 Aerosil® 구입 가능 또는 Cabot Corporation 사의 Cab-O-Sil®구입 가능), 규조토, 벤토나이트 점토, 카올리나이트, 파이로필라이트, 세리사이트, 사포나이트, 스�멕틱/질석 (몬트모릴리나이트, 베이트일라이트, 논트로나이트, 헥토라이트 및 사포나이트), 유기 변형된 벤토나이트 및 헥토라이트 예컨대 스테아릴 알코늄 헥토라이트 및 상표명 Bentone® 으로 Elementis Specialties 사에서 구입가능한 다른 것들, 탈크, 마이카, 지르코늄 옥사이드, 아연 옥사이드, 및 마그네슘 옥사이드가 포함된다. 본 발명에 유용한 유기 물질의 예에는, 비제한적으로, 수소첨가된 피마자유, 수소첨가된 피마자유 왁스, 무기적으로 변형된 피마자유, 유기적으로 변형된 피마자유(예컨대 상표명Thixcin®으로 Elementis Specialties 사에서 판매하는 것들), 트리글리세라이드 예컨대 글리세릴 트리-12-하이드록시 스테아레이트, 폴리아미드 및 변형된 폴리아미드 예컨대 에틸렌 디아민의 12-하이드록시스테아르산 디아미드, 12-하이드록시스테아르산 디글리콜아미드, N-스테아릴 리시놀아미드, N-스테아릴 스테아르아미드 및 기타 폴리아미드 왁스가 포함된다. 상표명 Disparlon®으로 Kusumoto Chemicals Industries 사에서 판매하는 것들, 상표명 Luvotix®으로 Lehmann and Voss 사가 판매하는 것들, 상표명 Thixatrol®로 Elementis Specialties사가 판매하는 것들, 폴리에틸렌 옥사이드 왁스, 우레아 우레탄(Byk Incorporated 사에서 판매하는 것들, 예컨대 Byk-410, Byk-411 및 Byk-420에 의해 예시된다고 간주됨), 아크릴 수지, 폴리머 폴리에스테르의 아민 염, 선형 폴리아미노아미드 및 폴리머 폴리에스테르의 염, 폴리카복실산의 아미드 용액, 알킬 설포네이트, 알킬알릴 설포네이트, 콜로이드 에스테르, 폴리에스테르 수지(상표명 Thixatrol®로 Elementis Specialties사에서 판매하는 것), 페놀 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 스티렌 부타디엔 폴리머, 폴리이미드 수지, 및 폴리에스테르 아미드가 이들 폴리아미드 물질에 포함된다. 상표명 Anti-Terra® 및 Bykumen®으로 Byk사에서 판매하는 것과 같은 물질 또한 사용될 수 있다.

[0051] 요변성 첨가물은 0.1 내지 10 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 0.5 내지 5.0 중량%의 양을 사용하는 것이 바람직하고, 0.5 내지 3.0 중량%의 양을 사용하는 것이 더 바람직하다. 바람직한 요변성 첨가물은 폴리아미드, 우레아 우레탄 및 실리카, 또는 이들의 혼합물이다.

[0052] **실시예**

[0053] 달리 명시되지 않는 한, 파트(part) 및 백분율이 중량 기준인 하기의 비제한적인 실시예는 본 발명의 구현예들을 묘사하기 위해 제공되었고, 비교예(\* 표시)는 선행기술을 나타낸다.

[0054] 실시예 1 - 디부틸주석 디라우레이트(DBTDL)로 폴리에스테르 올리고머의 제조 (비교 \*)

[0055] 건조 공기 하에서, 교반기가 구비된 수지 주전자에 0.3 몰의 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 및 DBDTL 0.160g 및 부틸화된 하이드록시톨루엔(BHT) 0.8g을 충전하였다. 상기 혼합물을 교반하면서 50℃로 가열하고, 0.3 몰의 하이드록시에틸 아크릴레이트(HEA)를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 상기 첨가 후, 촉매 없이 제조된 0.15 몰의 1000 Mw 폴리에틸렌 아디페이트 디올(Fomrez 22-114U, Chemtura Co.)을 첨가하였다. 적외선 스펙트럼에 이소시아네이트 피크가 잔존하지 않을 때까지 상기 반응을 65℃에 고정시켰다.

[0056] 실시예 2 - 비스무트 네오데카노에이트로 폴리에스테르 올리고머의 제조

[0057] 실시예 1의 절차를 사용하였고, 단 DBTDL 대신 Bicac 8108(Shepherd Chemical) 0.34g을 사용하였다.

[0058] 실시예 3 - 디아조바이사이클로운데센으로 폴리에스테르 올리고머의 제조

[0059] 실시예 1의 절차를 따랐고, 단 DBTDL 대신 디아조바이사이클로운데센 0.16g을 사용하였다.

- [0060] 실시예 4 - 비스무트 네오테카노에이트/아연 네오테카노에이트로 폴리에스테르 올리고머의 제조
- [0061] 실시예 1의 절차를 따랐고, 단 DBTDL 대신 Bicat 8(Shepherd Chemical) 0.158g을 사용하였다.
- [0062] 실시예 5 - DBTDL을 사용한 폴리에스테르 올리고머의 제조(비교 \*)
- [0063] 건조 공기 하에서, 수지 주전자에 0.6 몰의 IPDI 및 0.3 몰의 1000 Mw 폴리부틸렌 아디페이트 디올(촉매 없이 제조, Fomrez 44-114U, Chemtura Co.)을 충전하였다. 상기 반응을 50℃로 가열하고, DBTDL 0.32g을 첨가하였다. 발열 후, 상기 반응을 60℃로 냉각되도록 허용하였고, BHT 0.8g을 첨가한 후, 35 분에 걸쳐 0.6 몰의 HEA를 첨가하였다. 적외선 스펙트럼에 이소시아네이트 피크가 잔존하지 않을 때까지 반응을 85℃에 고정시켰다.
- [0064] 실시예 6 - 비스무트 네오테카노에이트를 사용한 폴리에스테르 올리고머의 제조
- [0065] 실시예 5의 절차를 반복하였고, 단 DBTDL 대신 Bicat 8108(Shepherd Chemical) 0.5g을 사용하였다.
- [0066] 실시예 7 - 디아조바이사이클로운데센을 사용한 폴리에스테르 올리고머의 제조
- [0067] 건조 공기 하에서, 수지 주전자에 0.4 몰의 IPDI 및 0.2 몰의 1000 Mw 폴리부틸렌 아디페이트 디올(촉매 없이 제조, Fomrez 44-114U)을 충전하였다. 상기 반응을 50℃로 가열하고, 디아조바이사이클로운데센 0.19g을 첨가하였다. 발열 후, 상기 반응을 60℃로 냉각되도록 허용하고, BHT 0.8g을 첨가한 후, 35분에 걸쳐 0.4 몰의 HEA를 첨가하였다. 적외선 스펙트럼에 이소시아네이트 피크가 잔존하지 않을 때까지, 상기 반응을 70℃에 고정시켰다.
- [0068] 실시예 8 - 비스무트 네오테카노에이트/아연 네오테카노에이트로 폴리에스테르 올리고머의 제조
- [0069] 실시예 7의 절차를 반복하였고, 단 디아조바이사이클로운데센 대신 Bicat 8(Shepherd Chemical) 0.48g을 사용하였다.
- [0070] 실시예 9~12 - 폴리에스테르 올리고머에 대한 안정성 연구
- [0071] 표 1에 나타낸 바와 같이 경화성 손발톱 제형을 제조하였다. 모든 값은 중량%이다.
- [0072] 표 1 - 실시예 9~12에 사용된 제형

표 1

실시예	각 실시예의 올리고머										
	EGDMA <sup>1</sup>	HEMA <sup>2</sup>	PI <sup>3</sup>	실시예* 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예* 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
9 *	5	14	3	39				39			
10	5	14	3		39				39		
11	5	14	3			39				39	
12	5	14	3				39				39

- [0074] 1: 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트
- [0075] 2: 하이드록시에틸 메타크릴레이트
- [0076] 3: 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 광 개시제(PI)

[0077] 최초 제조 후 및 50℃에서 1 개월 노화 후, 25℃의 TA 기기 AR1500EX 유동계상에서, 전단속도 2, 19, 36, 53, 70 sec<sup>-1</sup>에서의 점도를 측정하였다. 50℃에서 1개월동안 가속화한 노화는 실온에서 6개월 동안의 정상적인 노화에 상응한다. 상기의 전단 범위에서, 점도의 최소(<1 단위) 변화를 관찰하였고, 총 5개 값의 평균을 사용하였다. Robertson Microlit Laboratories사의 유도 결합 플라즈마를 사용하여 주석 농도를 측정하였다. 표 2가 그 결과를 나타낸다.

[0078] 표 2 - 실시예 9~12에 대한 점도 결과(poise)

표 2

실시예	주석 농도	초기 점도	노화 후 점도	변화율%
9 *	87 ppm	126	94	25.4
10	<1 ppm	147	147	0
11	<1 ppm	169	162	4
12	<1 ppm	157	157	0

보여지는 바와 같이, 주석 함유 시료만이 노화 시 불안정성을 나타내었다.

실시예 13~15 - 폴리에스테르 올리고머에 대한 안정성 연구

표 3에 나타낸 바와 같이 경화성 손발톱 제형을 제조하였다. 모든 값은 중량%이다.

표 3 - 실시예 13~15에 사용된 제형

표 3

				각 실시예의 올리고머		
실시예	EGDMA <sup>1</sup>	HEMA <sup>2</sup>	PI <sup>3</sup>	실시예 2	실시예 5 *	실시예 6
13*	5	14	3	39	39	
14*	5	14	3	39	19.5	19.5
15	5	14	3	39		39

1: 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트

2: 하이드록시에틸 메타크릴레이트

3: 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온

최초 제조 후 및 50℃에서 2개월 노화 후, 25℃의 TA 기기 AR1500EX 유동계 상에서 2, 19, 36, 53, 70 sec<sup>-1</sup>의 전단속도에서 점도를 측정하였다. 50℃에서 2개월 가속화된 노화는 실온에서 1년 동안의 정상적 노화와 대략 상응한다. 상기 전단 범위에 걸쳐 점도의 최소(<1 단위) 변화가 나타났고, 5개값 모두의 평균을 사용하였다. Robertson Microlit Laboratories 사의 유도 결합 플라즈마를 사용하여 주석 농도를 측정하였다. 표 4가 결과를 나타낸다.

표 4 - 실시예 13~15에 대한 점도 결과(poise)

표 4

실시예	주석 농도	초기 점도	노화 후 점도	변화율%
13*	48 ppm	117	101	13.7
14*	23 ppm	130	117	10
15	<1 ppm	136	133	2.2

보여지는 바와 같이, 적은 농도의 주석조차 상기 시스템의 불안정성을 초래한다.

실시예 19~22 - 요변성 함유 폴리에스테르 올리고머 제형의 안정성 연구

표 5에 나타낸 바와 같이 경화성 손발톱 제형을 제조하였다.

표 5 - 실시예 16~19에 사용된 제형

표 5

			각 실시예의 제형			
실시예	실리카 <sup>1</sup>	Salcare S95 <sup>2</sup>	실시예 9 *	실시예 10	실시예 11	실시예 12



16*	4.5	5	90.5			
17	4.5	5		90.5		
18	4.5	5			90.5	
19	4.5	5				90.5

[0096] 1: Cab-O-Sil M-5(Cabot Corporation, Boston, MA에서 구입가능)

[0097] 2: 폴리쿼터늄 37(BASF Corporation, Ludwigschafen, Germany에서 구입가능)

[0098] 최초 제조 후 및 50℃에서 1 개월 노화 후, 25℃의 TA 기기 AR1500EX 유동계 상에서, 70 초<sup>-1</sup>의 전단속도에서 점도를 측정하였다. Robertson Microlit Laboratories 사의 유도 결합 플라즈마를 사용하여 주석 농도를 측정하였다. 표 6이 그 결과를 나타낸다.

[0099] 표 6 - 실시예 16~19에 대한 점도 결과(poise)

표 6

실시예	주석 농도	초기 점도	노화 후 점도	변화율 %
16*	77 ppm	43	36	16.3
17	<1 ppm	57	56	1.8
18	<1 ppm	60	59	1.7
19	<1 ppm	54	53	1.9

[0101] 실시예 20 - 비스무트 네오데카노에이트로 폴리에테르 올리고머의 제조

[0102] 건조 공기 하에, 교반기가 구비된 수지 주전자에 0.3몰의 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 및 비스무트 네오데카노에이트(Bicat 8108) 0.4g 및 부틸화된 하이드록시톨루엔(BHT) 0.79g을 충전하였다. 그리고 나서, 30분에 걸쳐, 0.3 몰의 하이드록시에틸 아크릴레이트(HEA)를 첨가하였다. 첨가 후, 0.15 몰의 650 Mw 폴리부틸렌 글리콜 에테르 디올(Terathane 650, Invista Corporation)을 첨가하고, 적외선 스펙트럼에 이소시아네이트 피크가 잔존하지 않을 때까지 상기 반응을 75℃에 고정시켰다.

[0103] 실시예 21 - DBTDL로 폴리에테르 올리고머의 제조 (비교)

[0104] 실시예 20의 절차를 반복하였고, 단 비스무트 네오데카노에이트 대신 DBTDL 0.19g을 사용하였다.

[0105] 실시예 22 - 비스무트 네오데카노에이트로 폴리에테르 올리고머의 제조

[0106] 건조 공기 하에서, 교반기가 구비된 수지 주전자에 0.4몰의 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 및 0.2몰의 2000 Mw 폴리부틸렌 글리콜 디올(Terathane 2000, Invista Corporation)을 충전하였다. 상기 혼합물을 교반하면서 50℃로 가열하고, 비스무트 네오데카노에이트 0.82g을 첨가하였다. 상기 반응을 60℃로 발열시켰고, 부틸화된 하이드록시기 톨루엔 0.83g을 첨가하고, 50℃로 냉각시킨 후, 1시간에 걸쳐 0.4몰의 하이드록시에틸 아크릴레이트를 첨가하였다. 적외선 스펙트럼에서 이소시아네이트 피크가 잔존하지 않을 때까지, 상기 반응을 75℃에 고정시켰다.

[0107] 실시예 23 - DBTDL로 폴리에테르 올리고머의 제조(비교 \*)

[0108] 실시예 22의 절차를 반복하였고, 단 비스무트 네오데카노에이트 대신 DBTDL 0.36g을 사용하였다.

[0109] 실시예 24~27 - 모노머 안정성 연구

[0110] 표 7에 나타난 바와 같이 경화성 제형을 제조하였다. 기체 크로마토그래피를 사용하여 HEMA, SR268 및 TPO에 대해 분석하였다. 초기 크로마토그램은 어떠한 제형에서도 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트를 보이지 않았다. 50℃에서 2개월 노화 후, DBTDL로 만든 올리고머를 함유하는 실시예 21 및 실시예 23의 시료들은 모두 SR268과의 반응에 의한 것으로 여겨지는 또 다른 물질과 함께 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 형성을 나타내는 한편, 비스무트 촉매로 제조된 실시예 20 및 실시예 22의 시료는 이들 부산물 중 어느 것도 나타내지 않았다. 50℃에서 2개월동안 가속화된 노화는 실온에서 1년 동안의 정상 노화에 상응한다.

[0111] 표 7 - 실시예 24~27에 사용된 제형

표 7

				각 실시예의 올리고머			
실시예	SR268 <sup>1</sup>	HEMA <sup>2</sup>	PI <sup>3</sup>	실시예 21*	실시예 20	실시예 23*	실시예 22
24*	5	15	3	77			
25	5	15	3		77		
26*	5	15	3			77	
27	5	15	3				77

[0113] 1: 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트

[0114] 2: 하이드록시에틸 메타크릴레이트

[0115] 3: 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드

[0116] 본 발명은, 따라서, 상기 목적을 달성하고 본원에 고유한 것뿐만 아니라 상기의 목표 및 이점을 획득하기 위해 잘 조정된다. 본 발명이 묘사 및 기술되고, 본 발명의 특정한 바람직한 구현예의 참조로 인해 규정되지만, 이와 같은 참조는 본 발명의 한계를 암시하는 것이 아니며, 그와 같은 한계는 추론될 수 없다. 본 발명은 당해기술의 숙련자에게 발생할 수 있듯이, 형태 및 기능 상의 상당한 변형, 변경 및 등가가 가능하다. 본 발명의 묘사 및 기술된 바람직한 구현예는 단지 예시적인 것이고, 본 발명의 범위를 빠짐없이 반영한 것은 아니다. 결과적으로, 본 발명은 부가된 청구항들의 원칙 및 범위에 의해서만 제한되도록 의도되고, 이는 모든 측면에서 등가물에 대한 완전한 이해를 제공한다.