(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월14일
(11) 등록번호 10-1007768
(24) 등록일자 2011년01월05일

(51) Int. Cl.
C07C 69/736 (2006.01) *C07C 67/14* (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) *C09D 5/32* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7007183
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년04월02일
심사청구일자 2010년05월28일
(85) 번역문제출일자 2010년04월01일
(65) 공개번호 10-2010-0069662
(43) 공개일자 2010년06월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/056589
(87) 국제공개번호 WO 2009/041098
국제공개일자 2009년04월02일
(30) 우선권주장
PCT/JP2007/068836 2007년09월27일 세계지적재산권기구(WIPO)(WO)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004175778 A
WO2004041771 A1
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
리도 케미칼 가부시키가이샤
일본국 도야마켄 도야마시 히마타 77-3
(72) 발명자
모리, 마사오
일본 930-0912, 토야마, 토야마-시, 히마타, 77-3, 리도 케미칼 가부시키가이샤 내
사이토, 하루오
일본 930-0912, 토야마, 토야마-시, 히마타, 77-3, 리도 케미칼 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
청운특허법인

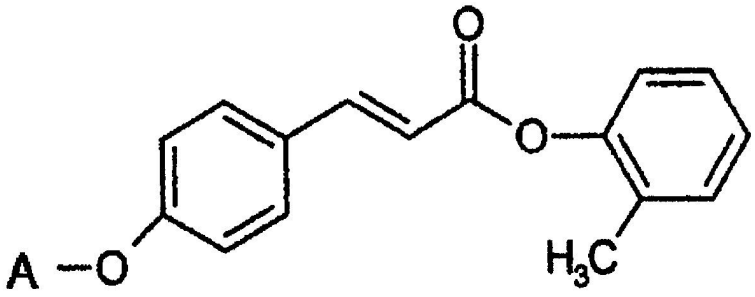
심사관 : 김란

(54) 자외선 흡수제

(57) 요 약

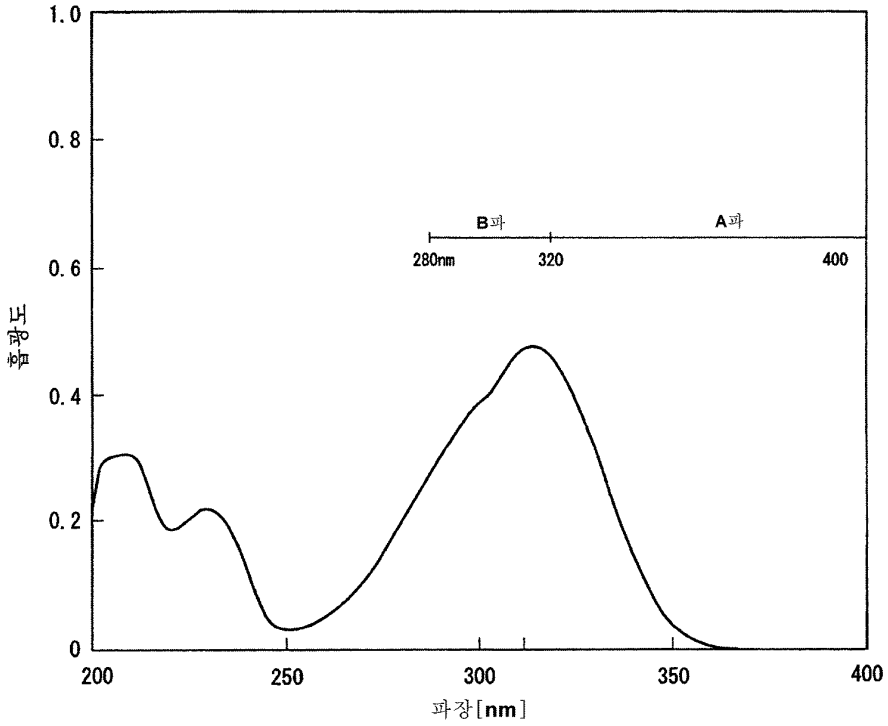
UVA영역에 강한 흡수능력을 가지며, UVB영역에도 흡수능력을 갖는 광범위한 파장에서 자외선 억제 작용을 가지며, UVA 및 UVB영역에서 자외선 흡수능력이 자외선 조사 시간의 누적과 함께 증대하는, 용해성에도 뛰어난 하기 화학식 3으로 표시되는 신규 자외선 흡수 화합물을 유효 성분으로서 포함한 높은 자외선 A파 흡수능력을 갖는 자외선 흡수제를 제공하는 것이다.

(화학식 3)



식중, -OA는 알콕시기이다.

대 표 도

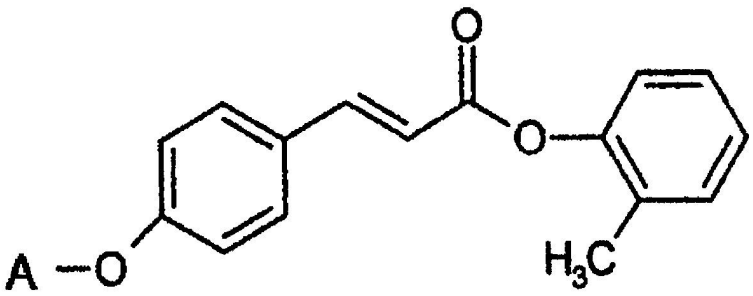


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 유효 성분으로서 포함한, 경시적으로 증대하는 자외선 A파 흡수능력을 발휘하고, 아울러 자외선 B파 흡수능력를 갖는 자외선 흡수제,

(화학식 4)



식 중, -OA는 메톡시기 또는 에톡시기를 나타냄.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

청구항 1에 기재된 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 화장품 조성물.

청구항 9

청구항 1에 기재된 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 도료 조성물.

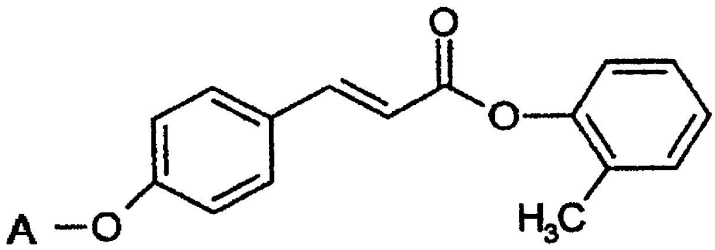
청구항 10

청구항 1에 기재된 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 조성물.

청구항 11

하기 화학식 4로 표시되는 화합물.

(화학식 4)



식중, -OA는 메톡시기 또는 에톡시기를 나타냄.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자외선을 제어하기 위한 자외선 흡수제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양광선은 파장에 의해 자외선, 가시광선, 적외선으로 구분된다. 그 중 자외선은 체내에서 비타민 D를 만드는 등 좋은 면도 있어, 오랫동안 일광욕이 장려되어 왔다. 그러나 성층권에 있어서의 오존층의 파괴에 따라 지표에 도달하는 자외선량이 증가하여 자외선에 의한 건강 피해가 문제시되고 있다. 그 건강피해란, 그을림 등 급성의 것과, 오랜 세월에 걸치는 축적에 의해 피부암 등의 병에 걸리는 리스크를 높이는 만성의 것이 있다. 따라서, 인체에 유해한 자외선을 효과적으로 방어하는 대책이 필요해졌다.

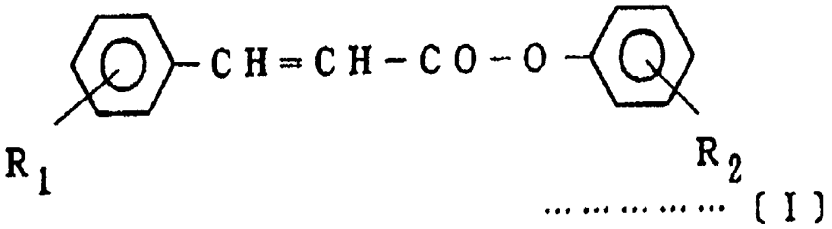
[0003] 자외선은, 장파장의 UVA(320 내지 400㎚), 중파장의 UVB(280 내지 320㎚), 단파장의 UVC(200 내지 280㎚)의 3개로 나눌 수 있지만, UVC 및 UVB의 일부(290㎚ 이하)는, 오존층에 의해 흡수되기 때문에, 대부분 지상에 도달하는 것은 없다. 지상에 도달하는 태양광선 중 자외선의 비율은 6% 정도이고, 그 중 UVA가 90 내지 95% 정도이며, 나머지는 UVB이다. UVA는 진피 깊숙히 영향을 미치기 때문에, 주름, 탄력저하의 원인이 되며, 또 표피에 있는 멜라닌을 변화시켜서, 흑화(썬텐)시키는 한편, UVB는 단시간에 피부에 염증을 일으켜서(선번; sunburn), 며칠 후에 색소 침착을 일으키는 작용이 있다.

[0004] 자외선에 노출에 의해 유래하는 건강 피해를 방지하기 위해, 일반적으로, 자외선을 방지하는 성분이 배합된 화장품(예를 들면, 그을림 방지 크림 등)이 사용된다. 이런 종류의 화장품에 배합되는 자외선 방지 성분은 자외선을 흡수하는 유기계의 자외선 흡수제와 자외선을 반사, 산란시킴으로써 피부에 닫는 자외선의 양을 줄이는 무기계의 자외선 산란제가 있다. 대부분 경우, 이들 화장품은 자외선 흡수제 및 자외선 산란제의 각각의 특징을 살려 몇 개를 조합하여 구성된다.

[0005] 상기 자외선 흡수제는, 물질의 화학 구조에 의해 흡수 파장이 정해져 있으며, UVB 흡수제로서는 p-메톡시 계피산-2-에틸헥실이 범용되고 있다(특허 문헌 1 참조). 한편, 현재 시판되고 있는 자외선 방지 화장품에는, UVA 파장역에 높은 흡수능력을 갖는 유기 자외선 흡수제는 적고, 또 현재 UVA 흡수제로서 사용되고 있는 4-제3부틸-4-메톡시-벤조일메탄(특허 문헌 2 참조)은, UVA에 대한 흡수능력을 갖지만 화장품에 일반적으로 사용되는 용제에 대한 용해성이 나쁘고, 인체에 영향이 없는 화장품의 조합에 맞추어 크게 제한된다.

[0006] 또 p-알콕시 계피산 에스테르 화합물에 관한 발명으로서 특허 문헌 3에는, 감열 발색층이 하기 화학식 1

[0007] (화학식 1)



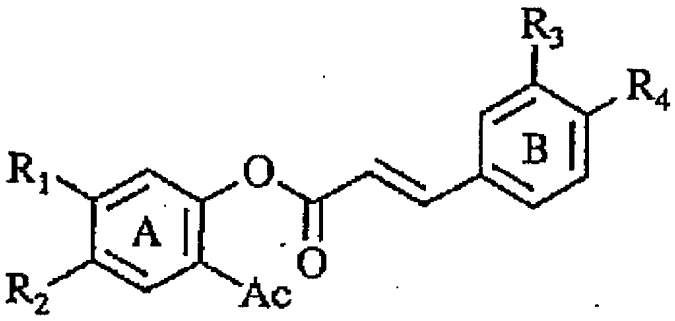
[0008]

[0009] 단, 식 중 R_1은 알킬기, 아랄킬기, 알콕시기, 시클로헥실기, 또는 할로겐 원자를 나타내며, R_2는 알킬기, 아랄킬기, 알콕시기, 아실기, 시클로 헥실기, 수소 원자, 또는 할로겐 원자를 나타낸다.

[0010] 로 표시되는 계피산 에스테르 화합물의 적어도 1종을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 감열 기록체가 기재되고, 또한 상기 계피산 에스테르 화합물의 구체적인 예로서 p-메톡시 계피산p-에틸페닐에스테르를 들 수 있다. 그러나 특허 문헌 3에는, 그곳에 기재된 계피산 에스테르 화합물을 자외선 흡수제로서 사용하는 점이 시사되어 있지 않다.

[0011] 또한, 특허 문헌 4에는 디페닐 불포화 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 자외선 흡수제가 기재되며, 상기 디페닐 불포화 화합물로서 예를 들면 하기 화학식 2

[0012] (화학식 2)



[0013]

[0014] (식 중, R_1, R_2, R_3, R_4는 H 또는 알콕실기를 나타낸다.)

[0015] 로 표시되는 화합물(청구항 3)이 기재되어 있다. 여기서 주목해야 할 것은, 이 일반식으로 나타내는 디페닐 불포화 화합물은 2개의 페닐기 중 한쪽의 페닐기 (A)에 Ac(아세틸기)를 갖는 점이다

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 공보 제2001-49233호

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 공보 제2004-51567호

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 공보 평3-297685호

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 공보 평7-26247호

발명의 내용

해결하려는 과제

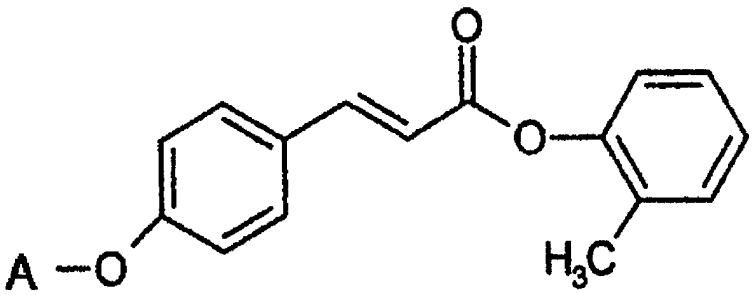
[0017] 그러나 상술한 종래 범용의 자외선 흡수제(p-메톡시 계피산-2-에틸헥실)는 UVA영역에 충분한 흡수능력을 갖는 것은 아니었다. 또 그 범용의 자외선 흡수제를 포함한 그을림 방지 화장품은 자외선 조사의 시간 경과와 함께 그 자외선 흡수능력이 유의적으로 향상하는 것이 아니므로 햇볕에 그을린 피부에 대해서 일정 시간마다 세세하게 다시 바르지 않으면 안 되는 등의 자외선 흡수능력의 지속에 대해서 사용자의 요구를 충분히 만족하는 것은 아니었다. 또, UVA 흡수능력이 있는 자외선 흡수제 4-제3부틸-4-메톡시-벤조일메탄은, 자외선 조사의 시간과 함께 그 자외선 흡수능력이 저하되는 것이 확인되었고, 상술한 바와 같이 용해성가 떨어지는 점도 있어, 화장품 등의 실용 용도에 반드시 적절한 것은 아니었다.

[0018] 그런 까닭에, 본 발명은 UVA영역에 강한 흡수능력을 가지며, 자외선 조사의 시간 경과와 함께 자외선 흡수능력이 저하되지 않으며, 또한, 용해성도 뛰어난 자외선 흡수 화합물을 유효 성분으로서 포함한 높은 자외선 A파 흡수능력을 갖는 신규 자외선 흡수제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또 본 발명의 목적은, 지속하는 자외선 A흡수 작용이 요구되는 용도에 사용할 수 있는 자외선 흡수제의 사용 방법, 및 자외선 흡수제를 함유하는 화장품 조성물, 도료 조성물 또는 유기 폴리머 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은, 자외선 흡수제의 유효 성분인 자외선 흡수 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명은, 제1 관점으로서 하기 화학식 3 :

[0020] (화학식 3)

[0021] 

[0022] (식중,-OA는 알콕시기를 나타낸다.)으로 표시되는 화합물을 유효 성분으로서 포함한, 경시적으로 증대하는 자외선 A파 흡수능력을 발휘하고, 아울러 자외선 B파 흡수능력을 갖는 자외선 흡수제,

[0023] 본 발명은 제2 관점으로서 상기 -OA가 메톡시기인 자외선 흡수제,

[0024] 본 발명은 제3 관점으로서 상기 -OA가 에톡시기인 자외선 흡수제,

[0025] 본 발명은 제4 관점으로서 상술한 자외선 흡수제를, 지속하는 자외선 A흡수 작용이 요구되는 용도의 재료에 적용하는 것을 특징으로 하는 자외선 흡수제의 사용 방법,

[0026] 본 발명은 제5 관점으로서 상기 재료가 화장품 조성물인 사용 방법,

[0027] 본 발명은 제6 관점으로서 상기 재료가 도료 조성물인 사용 방법,

[0028] 본 발명은 제7 관점으로서 상기 재료가 자외선 열화를 받기 쉬운 유기 폴리머인 사용 방법,

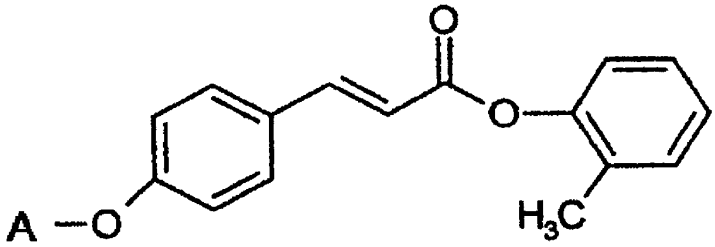
[0029] 본 발명은 제8 관점으로서 상술한 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 화장품 조성물,

[0030] 본 발명은 제9 관점으로서 상술한 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 도료 조성물,

[0031] 본 발명은 제10 관점으로서 상술한 자외선 흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 조성물,

[0032] 본 발명은 제11 관점으로서 하기 화학식 4 :

[0033] (화학식 4)



[0034]

[0035] (식중, -OA는 메톡시기 또는 에톡시기를 나타낸다.)로 표시되는 화합물에 관한 것이다.

발명의 효과

[0036] 따라서, 본 발명에 의하면, UVA영역에 강한 흡수능력을 가지고, UVB영역에도 흡수능력을 갖는 광범위한 파장에 있어서, 자외선 억제 작용을 가지고, 또한 자외선 조사 시간의 경과와 함께 UVA 및 UVB영역에 있어서 자외선 흡수능력이 증대하는 종래에는 볼 수 없었던 특성을 가지며, 또한 용해성도 뛰어난 자외선 흡수제가 얻어진다. 또, 본 발명에 따른 자외선 흡수제의 적용에 의해, 지속하는 자외선 A흡수 작용이 요구되는 용도, 예를 들면 자외선을 방어하기 위해서 사람의 피부에 직접 적용하는 화장품, 의약 부외품 등의 각종 제재를 비롯하여 자외선을 흡수 또는 방어의 필요성이 있는 재료, 예를 들면 직포, 부직포, 플라스틱의 필름이나 시트 등의 플라스틱 제품, 고무 제품, 도료 등의 재료에서 자외선 억제의 면에서 매우 유효하게 사용할 수가 있다. 즉, 이와 같은 효과, 이점을 갖는 자외선 흡수제의 사용 방법이 제안된다. 나아가 본 발명에 따르면, 이들 용도용의 제품에서 매우 유리, 유용한 자외선 흡수제를 함유하는 조성물이 제공된다. 또한, 본 발명에 따르면, 이와 같은 자외선 흡수제의 유효 성분인 자외선 흡수 화합물이 제공된다.

[0037] 예를 들면, 본 발명의 자외선 흡수제를 그을림 방지용 화장품의 성분으로서 사용한 경우, 종래의 자외선 흡수제는 그 자외선 억제 작용이 자외선 조사 시간 경과와 함께 저하되거나 또는 향상되지 않기 때문에, 이들을 함유하는 그을림 방지용 화장품은 세세하게 다시 바르는 것이 당연했지만, 본 발명의 자외선 흡수제는 자외선 조사의 조사 시간의 경과와 함께 자외선 흡수능력이 증대하므로, 이들을 함유하는 그을림 방지용 화장품은, 종래와 같이 세세하게 다시 바르지 않아도, 그 자외선 억제 작용이 장시간에 걸쳐서 고수준으로 지속된다. 또 도료 조성물에 본 발명의 자외선 흡수제를 사용한 경우, 상기 자외선 흡수제는 광범위한 파장 스펙트럼에 걸쳐서 자외선 억제 작용을 가지며, 또 자외선 조사에 의해 자외선 흡수능력이 증대하는 특성이 있기 때문에, 그 도료 조성물로부터 형성된 도료류는 장기간에 걸쳐 유해한 자외선의 흡수를 억제하고, 도료막의 장기 내후성, 안정성을 더욱 개량할 수가 있으며, 또 상기 자외선 흡수제는 유기 폴리머 중에 혼련하거나 또는 폴리머 표면에 도포함으로써, 유기 폴리머의 안정화제로서도 유효하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 실시예 1에서 얻은 O-톨릴-4-메톡시신나메이트 화합물의 자외 흡수 스펙트럼도이다.

도 2는 실시예 2에서 얻은 O-톨릴-4-에톡시신나메이트 화합물의 자외 흡수 스펙트럼도이다.

도 3은 참고예 1의 4-메톡시 계피산-2-에틸헥실의 자외 흡수 스펙트럼도이다.

도 4는 다른 자외선 조사 시간에 있어서 측정된 실시예 1의 상기 화합물의 자외 흡수 스펙트럼도이다.

도 5는 다른 자외선 조사 시간에 있어서 측정된 실시예 2의 상기 화합물의 자외 흡수 스펙트럼도이다.

도 6은 다른 자외선 조사 시간에 있어서 측정된 참고예 1에 따른 화합물의 자외 흡수 스펙트럼도이다.

도 7은 다른 자외선 조사 시간에 있어서 측정된 참고예 2에 따른 화합물의 자외 흡수 스펙트럼도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명의 자외선 흡수제에 관해서 더욱 상세하게 설명한다.

[0040] 본 발명의 자외선 흡수제는, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 유효 성분으로서 포함하는 것을 특징으로 하고 있다. 상기 화합물의 구체적인 예로서 상기 화학식 3에 있어서의 -OA가 메톡시기를 나타내는 O-톨릴-4-

메톡시신나메이트 및-OA가 에톡시기를 나타내는 O-톨릴-4-에톡시신나메이트를 들 수 있다.

[0041] 또 본 발명의 자외선 흡수제는, 상기 일반식 I로 나타내는 화합물 외에, 종래의 자외선 흡수 화합물을 조합하여 사용할 수 있다. 그 예로서 구체적으로는 2- [4-(2-히드록시-3-도데실록시프로필)옥시-2-히드록시페닐] -4,6-[비스(2, 4-디메틸페닐)-1, 3, 5-트리아진 및 2- [4-(2-히드록시-3-트리데실록시-프로필)옥시-2-히드록시페닐] -4, 6- [비스(2, 4-디메틸페닐)-1, 3, 5-트리아진의 혼합물 {상품명 「치누빈 400」(치바·스페셜리티 케미칼즈(주))} , 2- [4-(옥틸-2-메틸에타노에이트)옥시-2-히드록시페닐] -4, 6- [비스(2, 4-디메틸페닐)] -1,3,5-트리아진 {상품명 : 「치누빈 479」(치바·스페셜리티 케미칼즈(주))} , 트리스 [2,4,6- [2- {4-(옥틸-2-메틸에탄올에이트)옥시-2-히드록시페닐}] -1, 3, 5-트리아진 {상품명 : 「치누빈 777」(치바·스페셜리티 케미칼즈(주))} , 2-히드록시벤조페논, 5-클로로-2-히드록시벤조페논, 2, 4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-옥타데실록시벤조페논, 4-도데실록시-2-히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-옥티록시벤조페논, 2, 2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2, 2'-디히드록시-4, 4'-디메톡시벤조페논, 페닐샬리실레이트, p-tert-부틸페닐샬리실레이트, p-(1, 1, 3, 3-테트라메틸부틸)페닐샬리실레이트, 3-히드록시페닐벤조에이트, 페닐렌-1, 3-디벤조에이트, 2-(2-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3, 5-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-4-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크리록시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸 등을 들 수 있다. 이들 자외선 흡수 화합물은 각각 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다. 또, 본 발명의 자외선 흡수제는 자외선 A에 대해서 특히 강한 흡수능력을 갖기 때문에, 자외선 B에 대해서 강한 흡수능력을 갖는 자외선 흡수제와 조합함으로써 광범위한 파장역의 자외선을 억제할 수가 있다.

[0042] 본 발명의 자외선 흡수제는, 지속하는 자외선 A흡수 작용이 요구되는 용도이면 어떠한 재료에도 사용할 수 있고, 예를 들면, 화장품 조성물과 같은 피부 외용제, 도료, 염료, 안료, 각종 수지, 합성고무, 라텍스, 필름, 섬유 등에 배합하는 것이 가능하다. 그 배합량은, 목적으로 하는 자외선 흡수능력에 따라 적절히 결정하면 좋다.

[0043] 본 발명의 자외선 흡수제를 화장품 조성물에 배합하는 경우, 상기 화장품 조성물의 형태는 본 발명의 효과가 발휘되는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 연고, 크림, 유액, 로션 등의 제품 형태에 있는 그을림 방지용 화장품 조성물을 들 수 있다. 화장품 조성물에서 본 발명의 자외선 흡수제는, 화장품 조성물에 일반적으로 사용되는 각종 성분, 예를 들면 안료, 유제, 계면활성제, 불소 화합물, 수지, 점제, 방부제, 향료, 보습제, 염류, 용매, 산화 방지제, 킬레이트제, 중화제, pH조정제, 곤충 기피제, 중합 개시제, 가소제, 생리 활성 성분, 촉매 또는 증점제 등의 성분과 조합하여 사용할 수가 있다. 본 발명의 자외선 흡수제를 화장품 조성물에 배합하는 경우, 그 배합량은 목적으로 하는 자외선 흡수능력에 따라 적절히 결정하면 좋지만, 통상 조성물 중 0.001 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%이다.

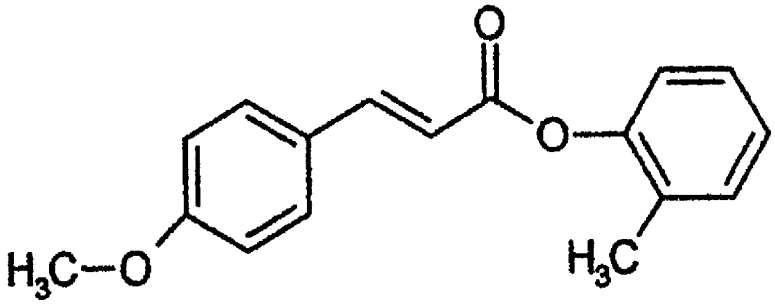
[0044] 또, 본 발명의 자외선 흡수제는 식품 등의 자외선에 의한 품질 열화, 착색, 선도 저하 등을 방지하는 목적으로, 본 발명의 자외선 흡수제를 식품 등의 포장재, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 나일론, 폴리에스테르, 폴리비닐 알코올 등의 수지 필름에 첨가, 분산 또는 도포함으로써 사용할 수 있다.

[0045] 또, 본 발명의 자외선 흡수제는 도료 조성물에 대해 자외선에 의한 열화를 방지하고, 내후성(耐候性)을 개선하기 위한 첨가제로서 사용되며, 그 배합량은 상기 도료 조성물의 총 중량에 근거하여, 1 내지 30 중량%의 범위가 바람직하다. 또, 본 발명의 자외선 흡수제는, 도료 조성물에 있어서 종래 사용되는 다른 첨가제와 조합하여 사용할 수도 있다. 그때 사용하는 용제는 특별히 제한은 없고, 도료 조성물의 도포 작업성, 피복의 균일성, 평활성, 피막의 기재에 대한 밀착성 향상의 점에서 적절한 유기용제를 선택할 수 있다.

[0046] 실시예

[0047] 실시예 1 : O-톨릴-4-메톡시신나메이트 화합물의 합성

[0048] (화학식 5)



[0049]

[0050] ＜합성＞

[0051] O－크레졸 16.67g(0.154㏖, 1.1 당량)을 디메틸포름아미드 28㎖에 첨가하여 용해한 후, 트리에틸아민 16.25g(0.161㏖, 1.15 당량)을 첨가하였다. 이어서, 4－메톡시신나모일클로리드 27.6g(0.140㏖, 1 당량)[통상의 방법에 의해 4－메톡시 계피산에 염화 티오닐을 반응시켜서 합성]을 40℃ 이하로 유지하면서 서서히 첨가하여 반응시켰다. 반응 후, 50 내지 60℃로 가온하고, 물 34㎖를 서서히 첨가하여 10℃ 이하로 냉각하였다. 결정을 여과하여 이소프로필 알코올을 뿌려 세정하고, 감압 건조를 실시하여 결점 생성물 31.6g를 얻었다. 이어서, 이소프로필 알코올로 재결정을 실시하여 백색 형상의 O－톨릴-4－메톡시신나메이트 30.2g를 얻었다(수율 80.23%).

[0052] ＜물성값 및 스펙트럼 데이터＞

[0053] 융점: 93 내지 94℃

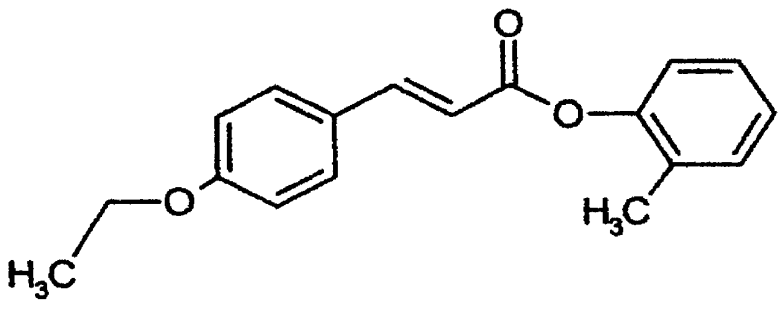
[0054] 스펙트럼 데이터 : IR(γ cm^{-1})(KBr법) : 1713, 1628, 1600, 1510, 1448, 1464, 1335, 1327, 1312, 1260, 1220, 1175, 1146, 1110, 1030, 839, 745, 532

[0055] ^{1}H－nmR(300 MHz/$CDCl_3$) δ ppm : 2.20(s, 3H, Ph－CH_3), 3.85(s, 3H, Ph－OCH_3), 6. 53(d, 1H, J=16Hz, Ph－CH=CH－COO), 7.84(d, 1 H, J=16Hz, Ph－CH=CH－COO), 6. 7～7.7(m, 8H, Ar)

[0056] 실시예 1에서 얻어지는 화합물의 자외 흡수스펙트럼을 측정한바, 도 1에 나타내는 것 같은 결과가 얻어졌다.

[0057] 실시예 2 : O－톨릴-4－에톡시신나메이트 화합물의 합성

[0058] (화학식 6)



[0059]

[0060] ＜합성＞

[0061] 디메틸포름아미드 14.75㎖에 O－크레졸 8.16g(0.075㏖, 1.1 당량), 트리에틸아민 7.86g(0.078㏖, 1.15 당량)을 첨가하였다. 이어서 40 내지 45℃로 유지하면서 4－에톡시신나모일클로리드 14.3g(0.0676 ㏖, 1 당량)[통상의 방법에 의해 4－에톡시 계피산에 염화 티오닐을 반응시켜서 합성]을 서서히 첨가하여 반응시켰다. 반응 후, 50 내지 60℃로 가온하여, 메탄올 36㎖를 서서히 첨가하여 10℃이하로 냉각하였다. 결정을 여과하여 이소프로필 알코올을 뿌려 세정하고, 감압 건조를 실시하여 결점 생성물 16.4g를 얻었다. 이어서 이소프로필 알코올로 재결정을 실시하여, 백색 형상의 O－톨릴-4－에톡시신나메이트 13.2g를 얻었다(수율 69.1%).

[0062] <물성값 및 스펙트럼 데이터>

[0063] 융점 : 108 내지 109℃

[0064] 스펙트럼 데이터 : IR(γcm^{-1})(KBr법) : 1719, 1629, 1601, 1512, 1489, 1471, 1326, 1312, 1260, 1221, 1207, 1174, 1145, 1042, 999, 838, 751 ^{1}H-nmR(300 MHz/$CDCl_3$) δ ppm : 1.44(t, 3H, J=6.6 Hz, CH_3, CH_2O), 2.22(s, 3H, Ph-CH_3), 4. 09(q, 2H, J=6.6 Hz, CH_3CH_2O), 6. 52(d, 1H, J=16 Hz, Ph-CH=CH-COO), 7.83(d, 1H, J=16 Hz, Ph-CH=CH-COO), 6.7~7.7(m, 8H, Ar)

[0065] 실시예 2에서 얻어지는 화합물의 자외 흡수스펙트럼을 측정한바, 도 2에 나타내는 것 같은 결과가 얻어졌다.

[0066] 참고예 1 : 4-메톡시 계피산-2-에틸헥실(와코 쥰야쿠 고교(주)사 제조)

[0067] 참고예 1의 자외 흡수스펙트럼을 측정한바, 도 3에 나타내는 것 같은 결과가 얻어졌다.

[0068] 참고예 2 : 4-제3부틸-4 ' -메톡시-디벤조일메탄(와코 쥰야쿠 고교(주)사 제조)

[0069] 도 1 및 도 2에 나타내는 본 발명의 화합물의 자외 흡수스펙트럼과 도 3에 나타내는 종래의 UVB파 흡수 화합물의 자외 흡수스펙트럼을 비교하면, 본 발명의 화합물의 극대 흡수는 종래의 UVB 흡수 화합물의 것보다 장파장측에 위치하고, UVA파역에 의해 많은 흡수대를 갖기 때문에, 본 발명의 화합물은 UVA파 흡수능력이 뛰어난 자외선 흡수 효과를 가지며, 또한 UVB영역에도 흡수능력을 갖기 때문에 광범위한 파장에서 자외선 억제 작용을 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0070] 시험예 1 : 자외선 억제 효과

[0071] [시료]

[0072] 연고 기제(산쿄사 제 프라스치베이스)를 사용하고, 상기 기제만(시료 A), 실시예 1의 화합물을 5% 함유하는 연고(시료 B), 실시예 2의 화합물을 5% 함유하는 연고(시료 C), 참고예 1의 화합물을 5% 함유하는 연고(시료 D) 및 참고예 2(시료 E)의 화합물을 5% 함유하는 연고를 제작하였다.

[0073] [시험 방법]

[0074] 생후 5 내지 6주령의 하틀리(Hartley)계 숫컷 모르모트(mormotte)의 복부를 시험 전날에 전기 바리캉으로 제모하고, 다시 전기 면도기로 체모하였다. 펜트바르비탈 Na(30 ㎎/Kg)를 모르모트의 복강 내에 투여하여 마취하고, 기제만 또는 각 피검체 100㎎을 모르모트의 복부에 폭 1.5㎝, 길이 6 내지 7㎝의 띠 모양으로 얇게 퍼지게 도포하였다. 도포 5분 후에 직경 1㎝의 원형의 구멍 6개(3×2)를 뚫은 펠트로 도포부의 피부를 가리고, 3000 Lux의 자외선을 90 초간 조사(자외선 홍반 제작 장치 : 유니콤사 제조 TK-151)하였다. 조사 24시간 후에 생긴 원형 붉은 반점의 강도를 점수화하여 억제 효과를 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타냈다. 피검체를 도포한 3곳의 완전 억제 점수는 12점이다.

[0075] 점수 ; 0(전혀 억제하지 않았다), 1(약간 억제하였다), 2(분명하게 억제하였다), 3(거의 완전하게 억제하였다), 4(완전하게 억제하였다)

표 1

[0076] 자외선 제어 스코어

시료	자외선 제어 스코어
시료 A	0
시료 B	10
시료 C	11
시료 D	11
시료 E	9

[0077] 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 및 2의 화합물을 5% 함유하는 연고는, 양성 대조로서 사용한 참고예 1 및 2의 화합물을 5% 함유하는 연고의 자외선 억제 효과와 동등하거나 그 이상의 효과가 인정되었다.

[0078] 시험예 2 : 용해성 시험

[0079] [시료]

[0080] 시료 a : 실시예 1에서 합성한 O-톨릴-4-메톡시신나메이트 화합물

[0081] 시료 b : 참고예 2의 화합물

[0082] [측정]

[0083] 각 시료 100㎎이 실온(23 내지 25℃)에서 용해하는 각종 유기용매의 양을 측정하였다. 용해에는 50㎖의 폴리프로필렌제 원심관(CORNING Inc. 제조)를 사용하여 쉐이커(shaker) Scientific Ind. Inc. 제 VortexG-56)로 1분간 교반하였다.

[0084] [결과]

[0085] 각 시료 100㎎을 용해하는 용매량[㎖](농도)를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

[0086]

용매	시료 a	시료 b
에탄올	10(1)	17.5(0.57)
메탄올	7.5(1.3)	12.5(0.8)
에테르	3(3.3)	1(10)
아세톤	1>(>10)	1>(>10)
아세트산에틸	1>(>10)	1>(>10)
이소프로필알코올	15(0.67)	20(0.5)
N-메틸피롤리돈	1>(>10)	1>(>10)

[0087] 이 결과로부터 실시예 1의 화합물 쪽이 참고예 2의 것과 비교하여 대부분의 유기용매에 대해서 뛰어난 용해성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0088] 시험예 3 : 자외선 조사 시험

[0089] [시료]

[0090] 시험예 1에서 제작한 연고(시료 B, C, D 및 E)를 2매의 합성 석영판에 끼워 측정 시료로 하였다.

[0091] [시험 방법]

[0092] 500W 초고압 수은등(우시오덴키, USH-500 D)으로부터의 광을 5㎝의 물필터 및 자외선 투과 가시 흡수 필터(아사히 테크노 글래스, UV-D33S)를 통해 가시광선을 제거한 후, 주로 UVA 및 UVB영역의 자외선을 각각의 시료에 조사하였다. 자외선 조사 시간은, 0, 5, 10, 15, 20, 25 및 30분간으로 하였다. 시험의 결과를 도 4 내지 도 7의 자외선 흡수스펙트럼도에 나타낸다.

[0093] [결과]

[0094] 시료 B 및 C는, 자외선 조사 시간이 길어지는 것에 따라, UVB영역의 흡수 강도가 증가됨과 함께, UVA영역의 광도 새롭게 흡수하도록 되고, 그 흡수 강도도 조사 시간과 함께 증가하였다. 시료 D는, UVB영역에 흡수능력을 갖지만, 그 흡수 강도는 자외선 조사 시간의 경과와 함께 대부분 변화하지 않는 것이었다. 또, 시료 E는 자외선 조사 시간이 길어짐에 따라, UVB영역의 흡수 강도가 약간 증가하지만, UVA영역의 흡수 강도가 현저하게 감소하는 것이었다.

[0095] 이상의 결과로부터, 참고예 1 및 참고예 2의 화합물은, 자외선 조사에 의해 본래 기대되는 자외선 영역, UVA 및 UVB영역에서 흡수 강도가 감소하거나 변화되지 않고, 자외선 흡수능력의 향상이 되지 않았음을 확인하였다. 한편, 실시예 1 및 실시예 2의 화합물은, 자외선 조사에 의해 UVA 및 UVB영역에서 자외선 흡수능력이 더욱 증대한다고 하는, 다른 많은 자외선 흡수제와는 다른 특색을 갖는 것이며, UVA 및 UVB영역에 걸치는 자외선 흡수제로서 크게 기대된다.

[0096] 실시예 3 및 4, 비교예 1 : 화장품 조성물

[0097] 하기 표 3의 성분 1내지 11을 균일하게 혼합하고(a), 이어서, 성분 12 내지 15를 균일하게 혼합한 후, 이것을 (a)에 첨가하여 유화 혼합하고, 그을림 방지 유액을 조제하였다.

표 3

[0098]

No.	성분	실시예 3	실시예 4	비교예 1
1	0-톨릴-4-메톡시신나메이트(실시예1)	20		
2	0-톨릴-4-에톡시신나메이트(실시예 1)		20	
3	4-메톡시 계피산-2-에테르헥실(참고예 1)			10
4	4-제3부틸-4'-메톡시-디벤조일메탄(참고예 2)			10
5	데카메틸시클로펜타실록산	15	15	15
6	트리메틸실록시규산	5	5	5
7	라우릴PEG-9폴리디메틸실록시에틸디메티콘	1.5	1.5	1.5
8	옥타메틸시클로테트라실록산	8.5	8.5	8.5
9	이소노난산 이소노닐	5	5	5
10	실리콘소수화처리 이산화에탄	5	5	5
11	실리콘소수화 처리산화아연	8	8	8
12	정제수	25	25	25
13	페녹시에탄올	0.5	0.5	0.5
14	1,3-부틸렌글리콜	3	3	3
15	에탄올	3.5	3.5	3.5

[0099] 실시예 5 내지 실시예 8 : 화장품 조성물

[0100] 또, 이하의 배합예에 따라 화장품 조성물을 조제하였다.

[0101] 실시예 5

[0102] 중량 %

[0103] 시클로메티콘 5.0

[0104] 산화아연 9.0

[0105] 디메티콘 3.5

[0106] 글리세린 5.0

[0107] 에탄올 5.0

[0108] 0-톨릴-4-메톡시신나메이트(실시예 1) 3.0

[0109] 퍼플루오로헥실에틸디메틸부틸 6.0

[0110] 스쿠와렌 2.0

[0111] 디메티콘코폴리올 3.0

[0112] 산화티탄 3.0

[0113] 세라미드2 2.5

[0114] 물 잔여분

[0115] 계 100.0

[0116] 실시예 6

[0117] 중량%

[0118] 옥틸시릴화산화티탄 1.0

[0119] 산화아연 3.0

[0120] 이소스테아린산솔비탄 1.0

[0121] 트리플루오로알킬디메틸트리메틸실록시규산 3.0

[0122] 퍼플루오로알킬디메틸콘코폴리올 2.0

[0123] 메틸트리메티콘 5.0

[0124] 시클로메티콘 10.0

[0125] 디메티콘 20.0

[0126] O-톨릴-4-메톡시신나메이트(실시예 1) 2.0

[0127] 에탄올 5.0

[0128] 팔라벤 0.1

[0129] 물 잔여분

[0130] 계 100.0

[0131] 실시예 7

[0132] 중량%

[0133] 시클로메티콘 25.0

[0134] 디메티콘 1.0

[0135] O-톨릴-4-에톡시신나메이트(실시예 2) 5.0

[0136] 트리메틸실록시 계피산 5.0

[0137] 글루타티온 1.0

[0138] BG(1, 3-부틸렌글리콜) 5.0

[0139] 이소스테아린산 1.0

[0140] 산화아연 5.0

[0141] 산화티탄 2.0

[0142] 폴리부틸렌글리콜/PPG-9/1코폴리머 1.0

[0143] 디메티콘코폴리올 0.5

[0144] 물 잔여분

[0145] 계 100.0

[0146] 실시예 8

[0147] 중량%

[0148] 시클로메티콘 15.0

[0149] 메티콘 5.0

[0150] 산화아연 7.0

[0151] O-톨릴-4-메톡시신나메이트(실시예 1) 3.0

[0152] O-톨릴-4-에톡시신나메이트(실시예 2) 3.0

[0153] BG(1, 3-부틸렌글리콜) 3.0

[0154] 폴리메탄크릴산메틸 1.0

[0155] 옥시벤존-3 5.0

[0156] 트리메틸실록시 규산 5.0

[0157] 디메티콘코폴리올 3.0

[0158] 팔미틴산옥틸 2.0

[0159] 변성 알코올 2.5

[0160] 물 잔여분

[0161] 계 100.0

[0162] 시험예 4 :

[0163] 실시예 3 내지 실시예 8, 및 비교예 1에서 얻어지는 그을림 방지 유액의 자외선 흡수 효과를 평가하였다.

[0164] [시험 방법]

[0165] 생후 5 내지 6주령의 하트레이계 숫컷 모르모트의 복부를 시험 전날에 전기 바리캉으로 제모하고, 다시 전기 면도기로 체모하였다. 펜트바르비탈 Na(30㎎/Kg)를 모르모트의 복강 내에 투여해 마취하고, 기제만 또는 각 피검체 100㎎을 모르모트의 복부에 폭 1.5㎝, 길이 6 내지 7㎝의 띠 모양으로 얇게 펴서 도포하였다. 도포 5 분후에 직경 1㎝의 원형의 구멍 6개(3×2)를 뚫은 펠트로 도포부의 피부를 가리고, 3000 Lux의 자외선을 90 초간 조사(자외선 붉은 반점 제작 장치 : 유니콤사 제조 TK-151)하였다. 자외선을 그을림 방지 유액의 조사 직후, 30분후, 1시간 후, 2시간 후에 생긴 원형 홍반의 강도를 점수화하여 억제 효과를 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타냈다. 피검사대상 물체를 도포한 3 곳의 완전 억제 점수는 12점이다.

[0166] 점수 ; 0(전혀 억제하지 않았다), 1(약간 억제하였다), 2(분명하게 억제하였다), 3(거의 완전하게 억제하였다), 4(완전하게 억제하였다)

표 4

[0167] 조사시간에 의한 자외선 제어 점수

시료	0분	30분 후	1시간 후	2시간 후
실시예 3의 그을림 방지용 유액	12	11	12	12
실시예 4의 그을림 방지용 유액	12	12	12	11
실시예 5의 그을림 방지용 유액	12	11	12	12
실시예 6의 그을림 방지용 유액	11	12	11	11
실시예 7의 그을림 방지용 유액	12	12	12	11
실시예 8의 그을림 방지용 유액	11	11	12	12
비교예 1의 그을림 방지용 유액	12	11	9	8

[0168] 실시예 3 내지 실시예 8의 그을림 멈춤 유액의 자외선 억제 점수는, 자외선 조사 시간이 길어져도 대부분 그 효과에는 차이가 없이 뛰어난 자외선 억제 효과를 나타낸 것에 대해, 비교예 1의 그을림 방지 유액은 자외선 조사 시간이 길어짐에 따라 자외선 억제 점수가 내려갔다.

[0169] 이상의 결과로부터, 비교예 1의 그을림 방지 유액은 자외선 조사 시간의 경과와 함께 그 자외선 흡수능력가 저하하는 한편, 실시예 3 내지 실시예 8의 그을림 방지 유액은 자외선을 긴 시간 조사하여도 그 자외선 흡수능력이 저하되지 않고, 장시간에 걸쳐, UVA 및 UVB영역에 걸쳐 높은 자외선 흡수능력을 나타냈다.

[0170] 실시예 9 및 10, 비교예 2 및 3 : 도료 조성물

[0171] 하기표 5에 나타내는 배합비로 도료 조성물을 조제하고, 두께 3㎜의 폴리카보네이트 수지판(GE사제, 상품명 : 「레키산 LS-2」)에, 경화 후의 피막이 8㎛이 되도록 스프레이 도장하였다. 오븐 중에서 80℃, 3분간 가열 처리함으로써 유기용제분을 휘발시킨 후, 공기 중에서 고압 수은 램프를 사용하여 파장 340㎚내지 380㎚의 적산 광량이 3000 mJ/㎠ {(주) 오크 세이사쿠쇼 제조 자외선 광량계 UV-351(SN형)에서의 측정값} 의 에너지를 조사하여 경화 피막을 얻었다.

표 5

[0172]

성분	실시예 9	실시예 10	비교예 2	비교예 3
디펜타에리스티롤헥사아크릴레이트	9.4	9.4	9.4	9.4
우레탄아크릴레이트	7.5	7.5	7.5	7.5
트리스(2-아크릴로일옥시에틸)이소시아네이트	10.0	10.0	10.0	10.0
벤조페논	0.9	0.9	0.9	0.9
실시예 1의 화합물	3.1			
실시예 2의 화합물		3.1		
비교예 1의 화합물			3.1	
비교예 2의 화합물				3.1
비스(2,2,6,6,-테트라메틸-4-피페리딜)세바게이트	0.3	0.3	0.3	0.3
이소부탄올	15.6	15.6	15.6	15.6
아세트산노르말부틸	18.8	18.8	18.8	18.8
프로필렌글리콜모노메틸에테르	21.9	21.9	21.9	21.9
디메틸이소부틸케톤	12.5	12.5	12.5	12.5
내후성	○	○	△	△

[0173] 시험예 5 : 도료 조성물의 내후성 시험

[0174] 선샤인 카본 아크등식 촉진 내후성 시험기(JIS K-5400(1990) 9. 8. 1)을 사용하여 표면에 도막을 형성한 시험판을 3000시간 폭로 후, 도막의 상태를 눈으로 판정하였다. 시험기로부터 시험편을 꺼내어, 도막의 부유, 박리 등을 검사하였다. 부유, 박리 등이 생기고 있지 않은 시험편을 ○, 잘라낸 것으로부터 폭 0.5㎜ 이하의 부유가 검출된 시험편을 △, 폭 0.5㎜ 이상의 부유가 검출된 시험편을 ×로서 내후성을 평가하고, 그 결과를 상기 표 5에 나타냈다.

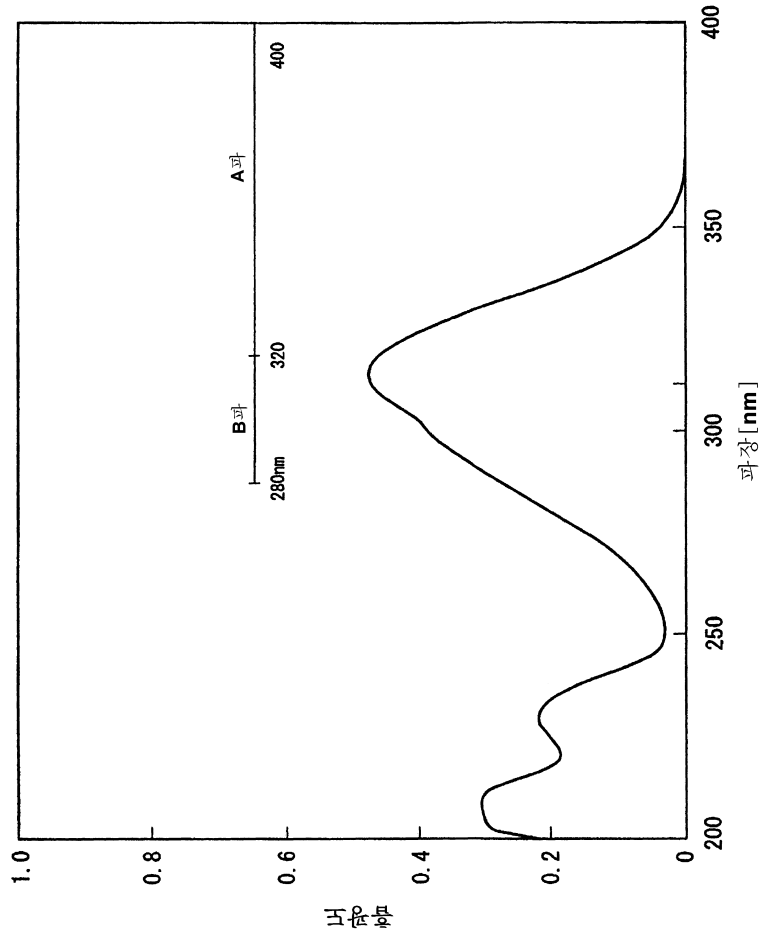
[0175] 이상의 결과로부터, 본 발명의 자외선 흡수제는 도료 조성물의 내후성을 개선하는데 유용하다라고 하는 것이 알았다.

[0176] (산업상의 사용 가능성)

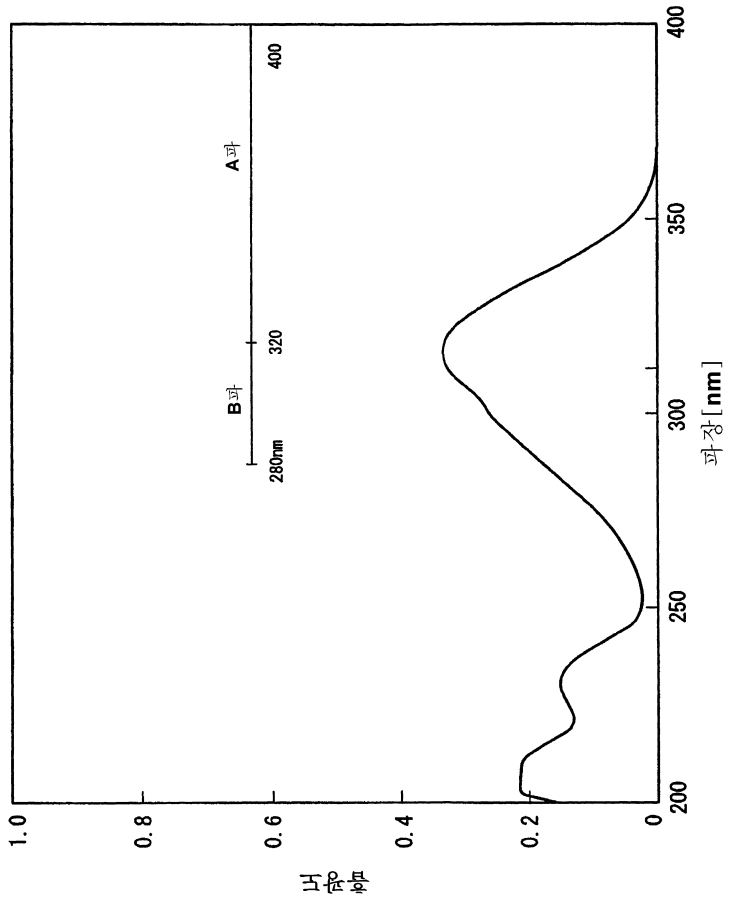
[0177] 본 발명은, 자외선을 방어하기 위해서 사람의 피부에 직접 적용하는 화장품, 의약 부외품 등의 각종 제재를 시작해 자외선을 흡수 또는 방어할 필요성이 있는, 직포, 부직포, 플라스틱의 필름이나 시트 등의 플라스틱 제품, 고무 제품, 도료 등 생활 용품으로부터 공업제품에 자외선 흡수제를 사용하는 분야에 있어 유용하다.

도면

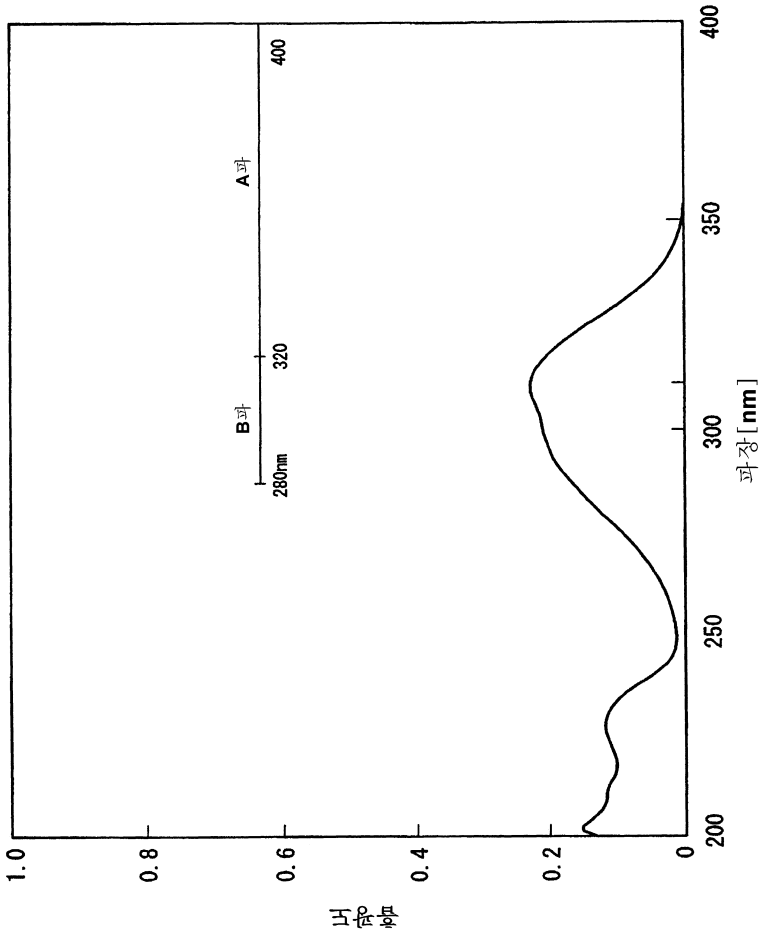
도면1



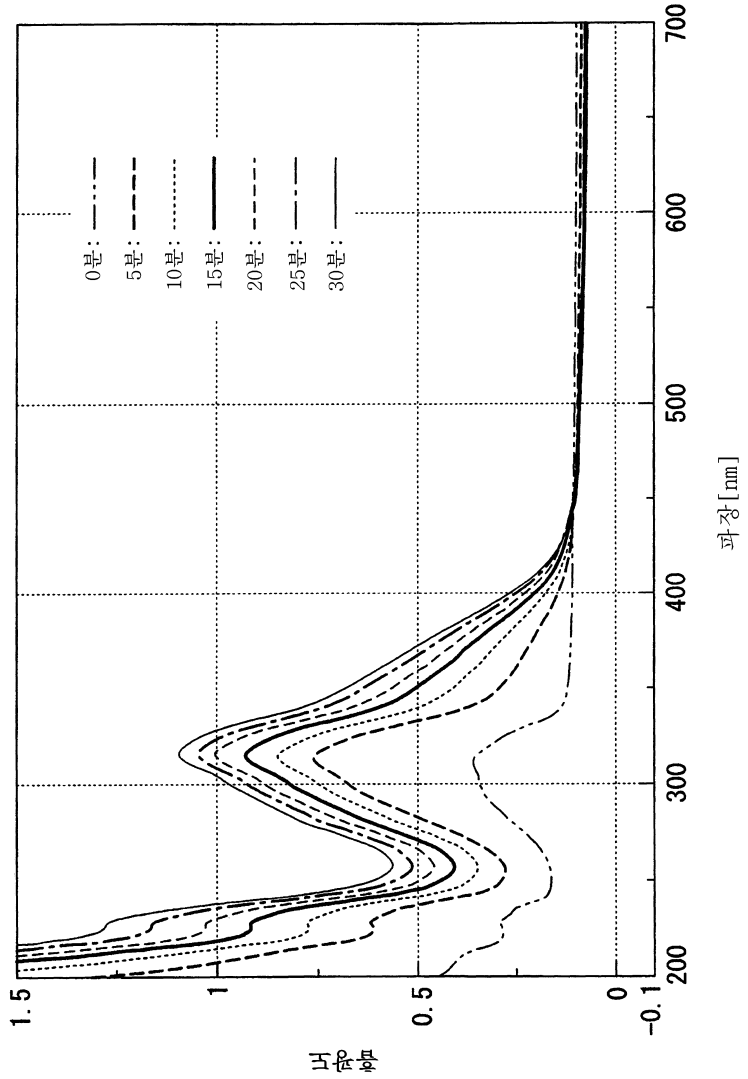
도면2



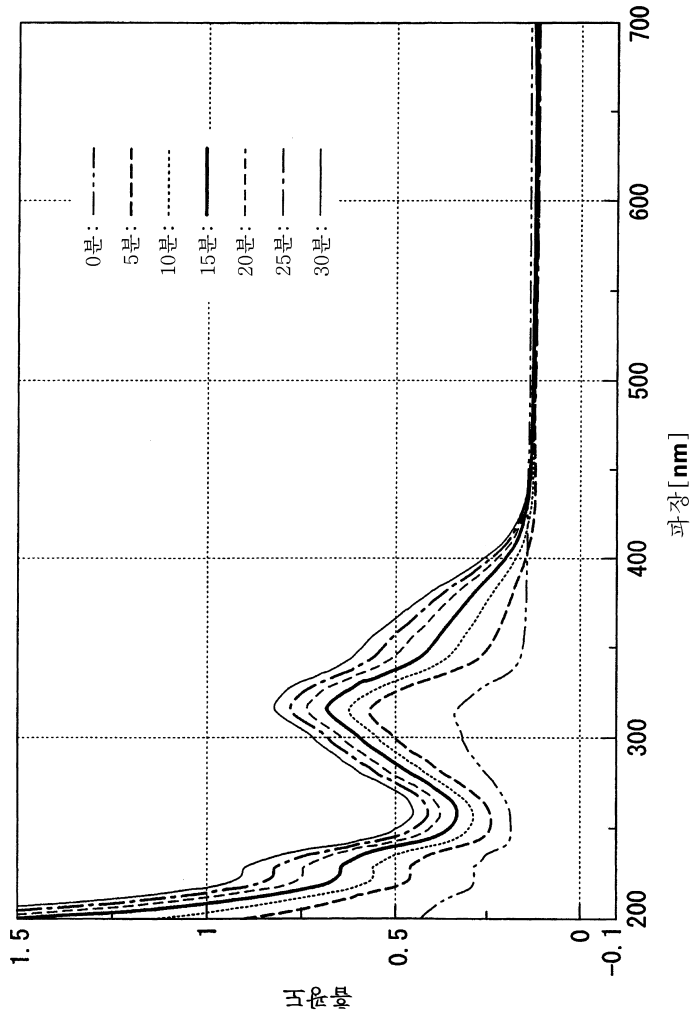
도면3



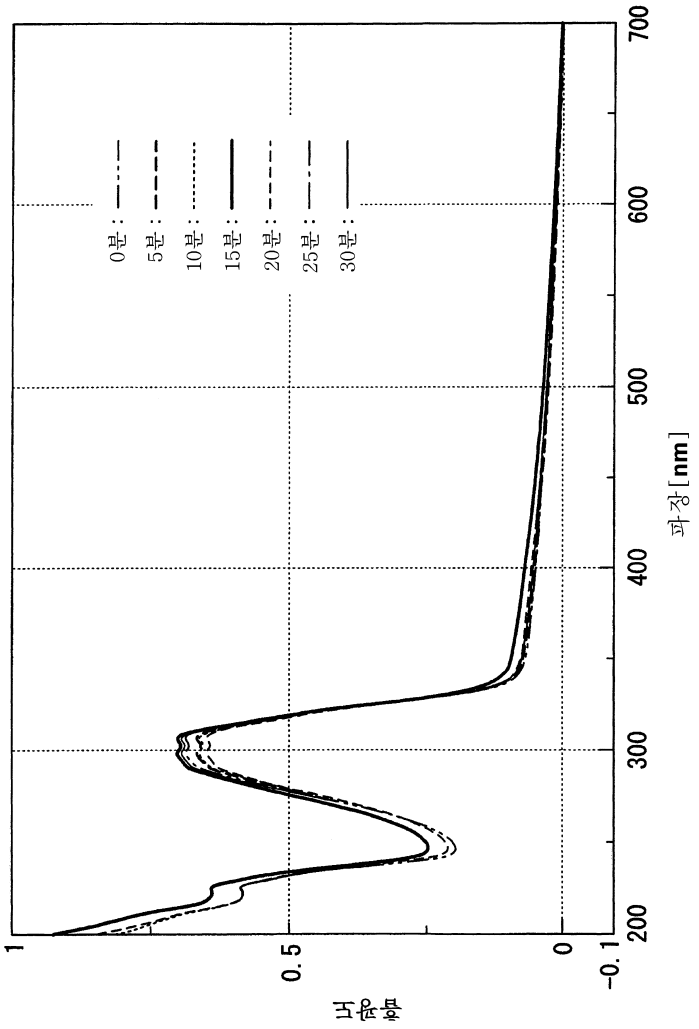
도면4


0분:
5분:
10분:
15분:
20분:
25분:
30분:
흡광도
1.5
1
0.5
0
-0.1
200
300
400
500
600
700
파장[nm]

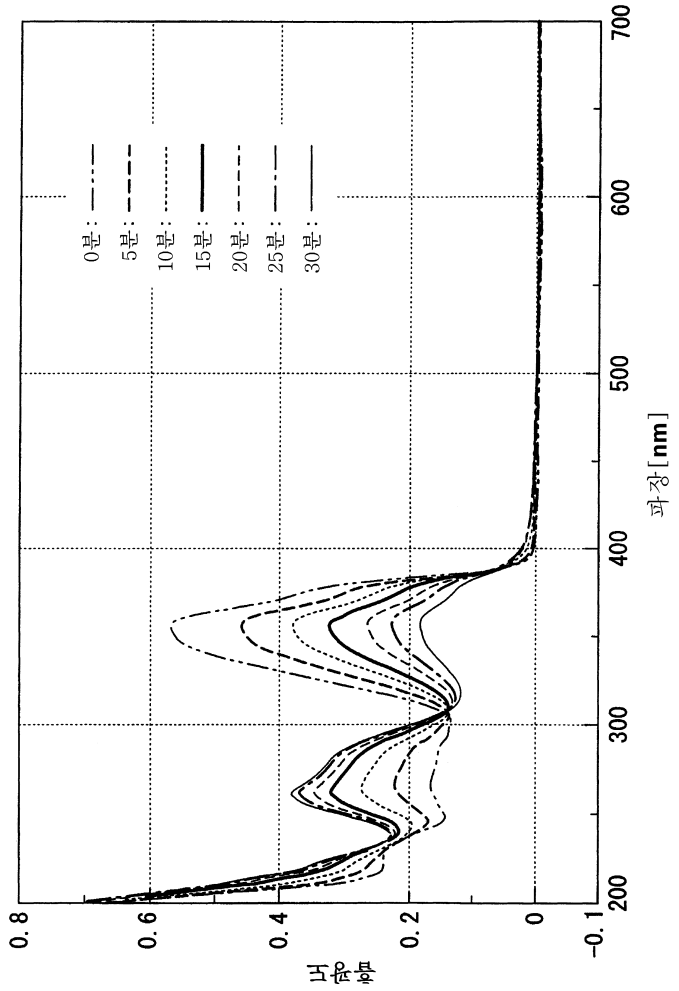
도면5


0분
5분
10분
15분
20분
25분
30분
흡광도
1.5
1
0.5
0
-0.1
200
300
400
500
600
700
파장[nm]

도면6


0분 :
5분 :
10분 :
15분 :
20분 :
25분 :
30분 :
흡광도
1
0.5
0
-0.1
200
300
400
500
600
700
파장[nm]

도면7


0분 :
5분 :
10분 :
15분 :
20분 :
25분 :
30분 :
흡광도
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.1
200
300
400
500
600
700
파장 [nm]