(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
A61K 7/00

(45) 공고일자 2004년12월03일
(11) 등록번호 10-0459637
(24) 등록일자 2004년11월23일

(21) 출원번호 10-2002-7000853
(22) 출원일자 2002년01월21일
번역문 제출일자 2002년01월21일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2001/001525
(86) 국제출원출원일자 2001년05월18일
(65) 공개번호 10-2002-0015386
(43) 공개일자 2002년02월27일
(87) 국제공개번호 WO 2001/89470
(87) 국제공개일자 2001년11월29일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 가나, 감비아, 그레나다, 인도, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 크로아티아, 콜롬비아, 에쿠아도르,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 00/06534 2000년05월23일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 로레알
프랑스공화국, 파리 F-75008, 뤼 르와이얄 14

(72) 발명자 무젱나탈리
프랑스에프-75011파리뤼티통18

(74) 대리인 유미특허법인

심사관 : 정진욱

(54) 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 화장품 용도 및 이를함유하는 조성물

요약

20℃ 이상의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 적어도 하나의 경성 블록 및 20℃ 미만의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 적어도 하나의 가요성 블록을 포함하며, 5 내지 100%의 순간 회복률을 가지는 필름을 제공할 수 있는 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 화장품 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 탄성의 에틸렌계 블록 폴리머를 함유하는 화장품 조성물에 관한 것이다.

색인어

탄성, 순간 회복률, 유리 전이 온도, 에틸렌계 블록 코폴리머, 모발 화장품, 정발력, 유연성, 스타일링 무스, 가요성 블록, 경성 블록

명세서

기술분야

본 발명은 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 화장품 용도 및 이 코폴리머를 함유하는 화장품 조성물에 관한 것이다.

배경기술

경화된 고무의 탄성을 고온 가소성 및 고온 용융성과 결합한 특정 블록 코폴리머를 열가소성 탄성 고분자라 한다(Thermoplastic Elastomers: Comprehensive Review, Legge N.R., Holden G., Hense Munich 출판, 1987).
이러한 유형의 폴리머의 탄성은 탄성을 제공하는 적어도 하나의 '가요성(flexible)' 블록 및 자기 회합에 의해 거대분자 사슬에 가역적인 물리적 가교결합을 제공하는 적어도 하나의 '경성(rigid)' 블록의 조합으로 유래된 것이다.
국제특허 공보 WO 98/38981호에는 열가소성 탄성고분자, 구체적으로 Shell Chemical Company사에서 상품명 Kraton (R) 으로 시판되는 스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌 및 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌의 블록 코폴리머를 함유한 탄화수소계 용매 겔이 기재되어 있다. 이들 탄화수소계 매질에서 코폴리머는 증점제 및 겔화제로 작용하는 데, 이는 이들이 고함량으로 제형화되지 못하도록 한다.
이들 폴리머는 알콜, 에테르, 에스테르 및/또는 물과 같은 화장품에 사용되는 대부분의 용매에 불용성이라는 단점이 있다. 또한 이들 블록 코폴리머는 실행하기 어려운 음이온 중합에 의해 합성된다.
조절된 중합('New Method of Polymer Synthesis', Blackie Academic amp; Professional, London, 1995, volume 2, page 1 또는 *Trends Polym. Sci.* 4, Page 183 (1996) by C.J. Hawker) 및 특히 원자 전달 자유 라디칼 중합(*JACS* , 117, page 5614(1995), by Matyjasezwski *et al* .)과 같은 새로운 자유 라디칼 중합법이 최근 개발된 바 있다.
이들 기술은 음이온 또는 양이온 중합의 경우보다 산업적 이용이 보다 용이하고 가공 조건하에서 '주문에 따라' 매우 다양한 블록 코폴리머의 자유 라디칼 합성을 실시할 수 있고, 따라서 의도된 용도에 따라 폴리머의 물리화학적 특성을 조정하도록 한다.
이들 새로운 블록 코폴리머를 화장품 조성물에 혼입시킴으로써 본 출원인은 이하에 보다 상세하게 기재된 특정한 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머가 바람직한 화장품 특성을 가진다는 것을 알게되었다. 일반적으로, 이들은 비점질 시스템을 생성한다. 모발용 래커에 사용되는 경우, 모발용 래커의 정발력 및 유연성을 모두 향상시킨다. 또한 손톱 광택제의 내충격 강도를 증가시키고 사용자에게 어떠한 부작용도 일으키지 않고 광범위한 메이크업 조성물의 지속력을 개선시킨다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 대상은
(a) 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어진 20℃ 이상의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 적어도 하나의 경성 블록 및
(b) 하나 이상의 에틸렌계 모노머로부터 유래된 단위체로 이루어진 20℃ 미만의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 적어도 하나의 가요성 블록을 포함하는 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 화장품 용도에 관한 것으로,
상기 코폴리머는 배타적으로 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 부타디엔 및/또는 이소프렌 단위체로 이루어진 가요성 블록을 가지는 블록 코폴리머를 제외하고 5% 내지 100%의 순간 회복률을 가지는 필름을 생성하도록 한다.
본 발명의 대상은 또한 이들 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머를 포함하는 화장품 조성물에 관한 것이다.
본 발명의 다른 대상은 20℃ 이상의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 적어도 하나의 경성 블록 및 20℃ 미만의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 적어도 하나의 가요성 블록을 포함하는 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 모발용 래커의 정발력 및 유연성을 향상시키고, 손톱 광택제의 내충격 강도를 증가시키고 메이크업 조성물의 지속력을 증가시키는 용도에 관한 것이다.
다른 대상은 다음의 설명 및 실시예를 읽고 명확하게 이해할 수 있을 것이다.

본 발명에서 사용되는 바와 같은 '모노머로부터 유래된 단위체(units derived from a monomer)'라는 표현은 이 모노머의 중합으로 얻어진 폴리머의 구성 단위체를 의미한다.
본 발명에 따라 화장품에 사용되는 에틸렌계 블록 코폴리머는 상이한 유리 전이 온도를 가지는 적어도 2개의 모노머 블록을 포함하는 코폴리머로서, 하나는 실온(20℃) 이상의 유리 전이 온도를 가지고 다른 것은 실온 미만의 유리 전이 온도를 가진다. 첫 번째 유형의 블록은 이 부분의 폴리머가 실온에서 유리질 상태(glassy state)이기 때문에 '경성'이라 칭하고, 두 번째의 유형의 블록은 실온에서 가소성 상태이므로 '가요성'이라 칭한다.
앞에서 기재한 바와 같이, 이들 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머는 앞에서 기재된 조절된 자유 라디칼 중합('New Method of Polymer Synthesis', Blackie Academic amp; Professional, London, 1995, volume 2, page 1 또는 *Trends Polym. Sci.* 4, page 183 (1996) by C.J. Hawker)에 의해 얻어지는 것이 바람직하다.
조절된 자유 라디칼 중합은 성장하는 자유 라디칼 종, 구체적으로 종결 단계의 비활성화 반응을 감소시키는 것으로, 표준 자유 라디칼 중합에서 비가역적이고 비제어적인 방식으로 폴리머 사슬의 성장을 억제하는 반응이다.
종결 반응의 가능성을 감소시키기 위해, 해리 에너지가 낮은 결합 형태를 가진 '휴면(dormant)' 활성종을 형성함으로서 성장하는 자유 라디칼종을 일시적이고 가역적으로 차단시키는 것이 제안된 바 있다.
따라서, 중합은 원자 전달법 또는 나이트록사이드와의 반응에 따라 실시할 수도 있고 또는 대안으로 '가역 부가 분열 연쇄 전달(reversible addition- fragmentation chain transfer)'법에 따라 실시할 수도 있다.
원자 전달 자유 라디칼 중합법은 약어인 ATRP로도 알려진 것으로 (금속/리간드 착물의 존재 하에서) C-할라이드 유형의 결합 형태를 가진 성장 자유 라디칼종을 차단하는 단계로 이루어진다. 이러한 유형의 중합은 형성된 폴리머의 질량을 조절하고 다분산률이 낮다.
일반적으로, 원자 전달 자유 라디칼 중합은
- 적어도 하나의 전달성 할로겐 원자를 가지는 프라이머,
- 환원 단계에서 이 프라이머 및 '휴면의' 폴리머 사슬과의 반응 단계에 관여할 수 있는 전이 금속을 포함하는 화합물, 및
- 전이 금속을 포함하는 상기 화합물에 δ결합을 통해 배위결합할 수 있는 질소(N), 산소(O), 인(P) 또는 유황(S) 원자를 포함하는 화합물로부터 선택될 수 있는 리간드
의 존재 하에서 하나 이상의 자유-라디칼 중합성 모노머를 중합시켜 실시되는 것으로, 이러한 중합에서는 전이 금속을 포함하는 상기 화합물과 폴리머 사이의 직접적인 결합의 형성이 방지된다.
할로겐 원자는 염소 원자 또는 브롬 원자가 바람직하다.
이 방법은 국제 특허 출원 공보 WO97/18247호 및 Matyjasezwski *et al*., *JACS*, 117, page 5614 (1995)의 논문에 구체적으로 기재되어 있다.
니트록사이드와의 반응에 의한 자유-라디칼 중합법은 C-ONR$_1$R$_2$ 유형의 결합 형태의 성장하는 자유 라디칼종을 차단하는 단계로 이루어진다. 상기 식에서, R$_1$ 및 R$_2$ 는 서로 독립적으로 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 라디칼 또는 질소 원자와 함께 4 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 고리, 예를 들면 2,2,6,6-테트라메틸피페리딜 고리를 형성할 수 있는 것이다. 이 중합법은 *Macromolecules* 1997, volume 30, pages 4238-4242에 공지된 'Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator', *Macromol. Chem. Phys.* 1998, vol. 199, pages 923-935에 기재된 'Macromolecular engineering via living free radical polymerizations' 또는 국제 특허 출원 공보 WO 99/03894 호에 구체적으로 기재되어 있다.
RAFT(가역적 부가-절단 사슬 전달) 중합법은 C-S 유형의 결합을 가진 성장하는 자유 라디칼종을 차단하는 단계로 이루어진다. 티오벤조에이트, 디티오카바메이트 또는 잔탄 디설파이드와 같은 디티오 화합물을 사용할 수도 있다. 이 방법은 국제 특허 출원 공보 WO 98/58974호 및 *Macromolecules*, 1999, volume 32, pages 2071-2074에 기재된 'A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: the RAFT process'의 논문에 구체적으로 기재되어 있다.
당업자라면 원하는 결과를 위해 모노머, 프라이머, 전이금속을 포함하는 화합물 및 리간드(들)의 상태 및 품질을 원하는 결과에 따라 일반적 상식에 따라 결 정할 수 있을 것이다.
본 발명에서 사용되는 코폴리머의 경성 및 가요성 블록의 유리 전이 온도는 ASTM 표준 D3418-97에 따라 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정한다.
상기에 정의된 블록 코폴리머가 화장품 용도에 바람직한 탄성을 가지도록 하기 위해, 경성 블록 및 가요성 블록은 혼합불가능, 즉, 서로 혼화불가능하여야 한다. 이러한 열역학적 불혼화성은 폴리머 네트워크의 물리적 가교결합을 위한 지점으로 작용하는 경성 블록 마이크로도메인의 형성에 절대적인 필수 조건이다. 이들 물리적 가교결합 지점은 거대분자계에 적어도 부분적으로 신장 후 초기 상태를 회복하려는 탄성을 제공한다.
상기 탄성의 블록 코폴리머의 탄성을 특정하는 물리적 인자는 그들의 인장 회복률(tensile recovery)이다. 이 회복률은 소정의 신장도까지 시편을 빠르게 신장시키는 단계 및 응력을 이완시켜 시편의 길이를 측정하는 단계로 이루어진 인장 크리프 테스트(tensile creep test)에 의해 결정된다.
본 발명의 탄성의 블록 코폴리머의 특징을 측정하는 데 사용되는 크리프 테스트는 다음의 방식으로 실시된다:
사용된 시편은 80 ㎜ ×15 ㎜의 스트립으로 절단된 500 ±50 ㎛ 두께의 코폴리머 필름이다. 이 코폴리머 필름을 22 ±2℃의 온도 및 50 ±5%의 상대 습도에서 건조하여 물 또는 에탄올 내의 상기 코폴리머 농도가 6 중량%인 용액 또는 분산액을 얻었다.
각기 스트립을 50 ±1 ㎜ 떨어진 2개의 집게 사이에 고정하고 (상기의 온도 및 상대 습도 조건 하에서) 신장율 50%(ε_{max})까지, 즉 이의 초기 길이의 1.5배까지 20 ㎜/분의 속도로 신장시킨다. 이후 응력을 인장 속도와 동일한 회복 속도 즉 20 ㎜/분을 부가하여 이완시키고 0의 부하(ε_i)로 회복한 직후의 시편의 신장률(초기의 길이에 대한 백분율

로 표현)를 측정한다.
순간 회복률(R_i)은 다음의 식에 의해 산출된다:
$R_i(\%) = ((\varepsilon_{max} - \varepsilon_i)/\varepsilon_{max}) \times 100$
순간 회복률은 경성 및 가요성 블록의 상태, 개수, 배열 및 상대적 비율 또는 폴리머의 몰질량과 같은 많은 인자에 따라 좌우된다. 본 발명에 따르는 탄성의 블록 코폴리머는 일반적으로 상기에 기재된 조건하에서 5% 내지 100%, 바람직하게 5% 내지 95%, 더욱 바람직하게 10% 내지 90%, 더욱 더 바람직하게 20% 내지 80%, 이상적으로 55% 내지 78%의 순간 회복률(R_i)을 가진다.
본 발명에 따르면, 각 블록은 하나 이상의 상이한 유형의 모노머, 즉 단일 폴리머 유형의 블록 또는 랜덤 블록 또는 교호적인 코폴리머 유형의 블록으로 이루어질 수 있다. 각 블록은 여러 가지 상이한 모노머로 이루어질 수도 있지만 하나의 유리 전이 온도만을 가진다.
본 발명에서, 2가지 유형의 블록, 즉 경성 블록 및 가요성 블록의 유리 전이 온도 사이의 차이는 적어도 20℃ 이상, 특히 20 내지 160℃가 바람직하고, 50 ℃ 이상, 특히 50 내지 160℃가 더욱 바람직하고, 100℃ 이상, 특히 100 내지 160℃가 이상적이다.
본 발명의 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머는
- 일반식 AB의 디블록 코폴리머,
- 일반식 ABA 또는 BAB의 트리블록 코폴리머, 및
- 일반식 $(AB)_n$, $B(AB)_n$ 또는 $(AB)_nA$의 폴리블록 코폴리머
중에서 선택할 수 있다. 상기 식에서, A는 상기 정의된 바와 같은 경성 블록이고, B는 상기 정의된 바와 같은 가요성 블록이고, n은 적어도 2 이상, 바람직하게는 2 또는 3 이고, 동일한 폴리머에서 블록 A는 동일하거나 상이할 수 있고, 동일한 폴리머에서 블록 B는 동일하거나 상이할 수 있다.
본 발명에서는 ABA의 구조를 가진 트리블록 코폴리머, 즉 A 각각은 20℃ 이상의 유리 전이 온도를 가지는 주변의 2개의 동일하거나 상이한 경성 블록이고 B는 20℃ 미만의 유리 전이 온도를 가지는 중심의 가요성 블록으로 이루어진 코폴리머이다.
블록 A(경성)는 최종 블록 코폴리머를 기준으로 10 내지 60 중량%, 특히 15 내지 50 중량%로 선택되는 것이 바람직하고, 블록 B(가요성)는 최종 블록 코폴리머를 기준으로 40 내지 90 중량%, 특히 50 내지 85 중량%가 바람직하다.
본 발명에 따르면 화장품용으로 사용되는 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머는 20℃ 이상의 유리 전이 온도를 가진 적어도 하나의 경성 블록 및 20℃ 미만의 유리 전이 온도를 가진 적어도 하나의 가요성 블록을 포함하며, 다음 식에서 선택되는 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어진다:
(I) $R^1R^2C{=}CR^3R^4$
상기 식에서,
R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로
- 수소 또는 할로겐 원자,
- 하나 이상의 할로겐 원자 또는 하나 이상의 OH기로 치환될 수 있는 C_{1-20} 알킬기,
- 하나 이상의 할로겐 원자로 탄소원자가 치환될 수 있는 2 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 선상 또는 분지상 α, β-불포화 알케닐 또는 알키닐기,
- 하나 이상의 할로겐 원자로 치환될 수도 있는 C_{3-8} 사이클로알킬기,
- 시아노기
- 아릴기,
- 하나 이상의 N, O, S 및 P 원자를 함유하는 4원 내지 12원 이종원자 고리기
- $-C(=Y)R^5$, $-CH_2C(=Y)R^5$, $-C(=Y)NR^6R^7$, $-YC(=Y)R^5$, $-NR^6C(=Y)R^5$, $-SOR^5$, $-SO_2R^5$, $-OSO_2R^5$, $-NR^8SO_2R^5$, $-PR^5{}_2$, $-P(=Y)R^5{}_2$, $-YPR^5{}_2$, $-YP(=Y)R^5{}_2$ 또는 부가적인 R^8로 선택적으로 4급화된 $-NR^8{}_2$ 기
상기 식에서,
Y는 NR^8, S 또는 O,
R^5 는 수산화된 C_{1-20} 알킬, 알콕시 또는 알킬티오, 선택적으로 에스테르화된 모노- 또는 폴리(알킬렌옥시), 하이드록시, -OM(M = 알칼리 금속), 아릴옥시 또는 헤테로사이클릴옥시기,
R^6 및 R^7 은 독립적으로 각각 수소 원자 또는 C_{1-20} 알킬기 또는 질소원자와 함께 3원 내지 8원 고리를 형성하며,
R^8 은 수소 원자 또는 C_{1-20} 알킬 또는 아릴기임,
- $-C(=O)-X-R^9-Z$ 또는 $-R^9-Z$ 기,
상기 식에서,
R^9 는 하나 이상의 이종원자를 포함할 수 있는 포화 또는 불포화 선상, 분지상 또는 환상 사슬의 선택적으로 할로겐화된 C_{1-20} 탄화수소계 2가 라디칼,
X는 NR^{10} 기 또는 산소 원자,
Z는 $-N(R^{10})_2$, $-S-R^{10}$ 또는 $P(R^{10})_2$ 기로서, 각 R^{10} 은 독립적으로 하나 이상의 이종원 자를 포함할 수 있는 포화 또는 불포화 선상, 분지상, 또는 환상 사슬의 선택적으로 할로겐화된 C_{1-20} 탄화수소계 기,
X 및 Z의 질소 원자는 C_{1-20} 알킬 라디칼에 의해 양자화되거나 또는 4급화될 수 있음,
- $-R^9-NR^{10}$-산 또는 $-C(=O)-X-R^9-NR^{10}$-산의 기
상기 식에서,
산은 카르복시기, 술폰산 또는 인산 작용기 및

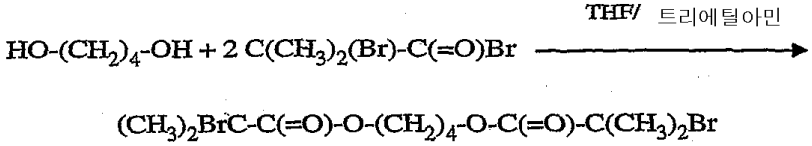
R^9 및 R^{10} 각각은 앞에서 주어진 의미를 가지며,
- 적어도 하나 이상의 규소 원자를 포함하는 라디칼, 특히 -R-실록산, -CONHR-실록산, -COOR-실록산 또는 -OCO-R-실록산 라디칼로서,
상기 식에서,
R은 C_{1-20} 알킬, 알킬티오 또는 알콕시, 아릴옥시 또는 헤테로사이클릴옥시 라디칼임.
그러나 배타적으로 에틸렌, 프로필렌, 부티렌, 부타디엔, 및/또는 이소프렌 단위체로 이루어진 가요성 블록을 가진 블록 코폴리머는 본 발명에서 제외된다.
바람직하게, 본 발명의 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 경성 블록은 다음에서 선택되는 하나 이상의 에틸렌계 모노머 단위체로 이루어진다:
- 아크릴산 또는 메타크릴산,
- 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트 및 사이클로헥실 메타크릴레이트와 같은 선상, 분지상, 또는 환상 사슬을 함유하는 C_{1-20} 알킬 메타크릴레이트,
- 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 및 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트와 같은 C_{1-4} 하이드록시알킬 메타크릴레이트,
- 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 벤조에이트 및 비닐 tert-부틸벤조에이트와 같은 특정 비닐 에스테르,
- N-비닐피롤리돈, 비닐카프롤락탐, 비닐-N-(C_{1-6} 알킬)피롤, 비닐옥사졸, 비닐티아졸, 비닐피리미딘 및 비닐이미다졸과 같은 이종원자 고리계 모노머,
- (메트)아크릴아미드,
- tert-부틸아크릴아미드 및 디(C_{1-4} 알킬)메타크릴아미드와 같은 특정 지방족, 지환족 또는 방향족 메타크릴아미드,
- 스티렌,
- 특정 치환 스티렌,
- 퍼플루오로옥틸에틸 메타크릴레이트와 같은 플루오로기 또는 퍼플루오로기를 함유한 (메트)아크릴 또는 비닐 모노머 또는 플루오로기 또는 퍼플루오로기를 함유한 (메트)아크릴아미드,
- 메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란, 또는 실리콘 (메트)아크 릴아미드와 같은 (메트)아크릴산 또는 비닐 실리콘 모노머
- 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴아미드, 비닐아민, 비닐피리딘 및 디알릴디메틸암모늄 클로라이드와 같은 선택적으로 중화되거나 4급화된 아민 작용기를 포함한 아크릴 또는 비닐 모노머
- 예를 들면, 아민 작용기를 포함한 에틸렌계 불포화기를 함유한 모노머를 불안정한 할로겐을 함유한 카르복시산의 나트륨염(예를 들면 소듐 클로로아세테이트) 또는 환상 술폰(예를 들면 프로판술톤)으로 4급화하여 얻어진 에틸렌계 카르복시베타인 또는 술포베타인.
바람직한 경성 블록의 예로는 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리스티렌 및 폴리(퍼플루오로옥틸에틸 메타크릴레이트) 블록을 언급할 수 있다.
바람직하게, 본 발명의 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 가요성 블록은 다음에서 선택되는 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어진다:
- 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트와 같은 선상, 분지상, 또는 환상 사슬을 함유하는 C_{1-20} 알킬 아크릴레이트,
- C_{6-20} 아릴 아크릴레이트,
- 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 및 2-하이드록시프로필 아크릴레이트와 같은 C_{1-4} 하이드록시알킬 아크릴레이트,
- 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 또는 폴리에틸렌 글리콜의 (메트)아크릴 레이트와 같은 선택적으로 에테르화된 하이드록시 말단을 함유하는 모노-, 디- 또는 폴리(에틸렌 글리콜)(메트)아크릴레이트,
- 운데실아크릴아미드 또는 N-옥틸아크릴아미드와 같은 특정 지방족, 지환족 또는 방향족 (메트)아크릴아미드,
- 비닐 이소부틸 에테르와 같은 특정 비닐 에테르,
- 특정 치환 스티렌,
- 퍼플루오로옥틸에틸 아크릴레이트와 같은 퍼플루오로알킬쇄를 함유한 아크릴 에스테르와 같은 플루오로 또는 퍼플루오로기를 함유한 아크릴 또는 비닐 모노머,
- 아크릴옥시프로필폴리디메틸실록산과 같은 아크릴 또는 비닐 실리콘 모노머.
바람직한 가요성 블록의 예로는 폴리(부틸 아크릴레이트) 및 폴리(2-에틸헥실 아크릴레이트) 블록을 언급할 수 있다.
본 발명에 따른 화장품 용도로 특히 바람직한 폴리머로는
- 폴리(메틸 메타크릴레이트-b-부틸 아크릴레이트-b-메틸 메타크릴레이트) 트리블록 코폴리머,
- 폴리(메틸 메타크릴레이트-b-이소부틸 아크릴레이트-b-메틸 메타크릴레이트) 트리블록 코폴리머, 및
- 폴리(메틸 메타크릴레이트-b-부틸 아크릴레이트-b-스티렌) 트리블록 코폴리머를 언급할 수 있다.
본 발명의 목적은 상기에 기재된 탄성의 천연 블록 에틸렌계 코폴리머를 함유한 화장품 조성물을 제공하고자 하는 것이다.
이러한 화장품 조성물은 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머가 생리학적으로 수용가능한 적합한 용매 매질에 용해되거나 분산된 형태로 함유한다.

이러한 용매의 예로는 물, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디이소부틸 케톤, 이소포론, 사이클로헥사논 또는 아세톤과 같은 케톤류, 에탄올, 이소프로판올, 디아세톤 알콜, 2-부톡시에탄올 또는 사이클로헥산올과 같은 저급 알콜류, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 펜틸렌 글리콜과 같은 알킬렌 글리콜류, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 또는 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르와 같은 알킬렌 글리콜 에테르류, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 또는 이소펜틸 아세테이트와 같은 C_{2-7} 알킬 아세테이트, 디에틸 에테르, 디메틸 에테르 또는 디클로로디에틸 에테르와 같은 에테르류, 데칸, 헵탄, 도데칸 또는 사이클로헥산과 같은 알칸류, 톨루엔 및 자일렌과 같은 방향족 탄화수소류, 환상 또는 선상의 휘발성 실리콘 오일과 같은 휘발성 오일류, 이소파라핀과 같은 탄화수소계 휘발성 오일류, 또는 플루오로 오일류를 언급할 수 있다.
탄성의 블록 에틸렌계 코폴리머는 그들의 화학 구조에 따라 좌우되는 농도로 화장품 조성물에 존재하지만, 모든 종류의 화장품 조성물에 존재할 수 있다. 일반적으로 탄성의 블록 코폴리머의 농도는 1 내지 99 중량%, 바람직하게 5 내지 50 중 량%, 더욱 바람직하게는 7 내지 40 중량%이다.
본 발명의 화장품 조성물은 오일, 검 및/또는 왁스로 이루어진 지질상을 포함할 수도 있다.
화장품학적으로 수용가능한 오일은 실온(25℃)에서 액상인 지질 물질로서, 탄화수소계 및/또는 실리콘 및/또는 플루오로 오일일 수 있다. 이것은 동물, 식물, 미네랄, 또는 합성 유래인 것이다.
이러한 오일로는 단독 또는 혼합물 형태의 다음과 같은 것들을 예로 들 수 있다:
· 퍼하이드로스쿠알렌과 같은 동물 유래의 탄화수소계 오일,
· 해바라기유, 옥수수유, 대두유, 골수유(marrow oil), 포도씨기름, 땅콩기름, 감편도유, 뷰티리프(beauty leaf) 오일, 야자유, 참기름, 헤이즐넛 오일, 아프리콧 오일, 마카다미아 오일, 파마자 오일, 아보카도 오일, 호호바 오일 및 카리트(karite) 버터와 같은 탄화수소계 식물성 기름, 예를 들면 헵탄 또는 옥탄산 트리글리세라이드, 카프릴/카프르산 트리글리세라이드과 같은 Stearineries Dubois사에서 시판되는 것 또는 Dynamit Nobel사에서 Miglyol (R) 810, 812 및 818의 상품명으로 시판되는 것과 같은 C_{4-10} 지방산의 액상 트리글리세라이드,
· 액상 파라핀 및 그의 유도체, 바셀린오일, 폴리데켄, 퍼셀린 오일 또는 팔림(parleam)과 같은 경화된 폴리이소부텐과 같은 미네랄 또는 합성 유래의 선상 또는 분지상 탄화수소,
· 합성 에스테르, 구체적으로,
· 식 R^3COOR^4 의 오일(식에서, R^3 은 7 내지 29개의 탄소원자를 가지는 고급 지방산 잔기, 및 R^4 는 3 내지 30개의 탄소원자를 가지는 탄화수소계 사슬로, 예를 들면 이소프로필 미리스테이트, 2-에틸헥실 팔미테이트, 2-옥틸도데실 스테아레이트, 2-옥틸도데실 에루케이트 및 이소스테아릴 이소스테아레이트임)과 같은 지방산 에스테르,
· 이소스테아릴 락테이트, 옥틸 하이드록시스테아레이트, 옥틸 도데실 하이드록시스테아레이트, 디이소스테아릴 말레이트, 및 트리이소세틸 시트레이트와 같은 하이드록시화 에스테르,
· 프로필렌 글리콜, 디옥타노에이트, 네오펜틸 글리콜 디헵타노에이트, 디에틸렌 글리콜 디이소노나노에이트, 및 펜타에리트리톨 에스테르와 같은 폴리올 에스테르,
· 예를 들면 옥틸도데칸올, 2-부틸옥탄올, 2-헥실데칸올, 2-운데실펜타데칸올, 및 올레일 알콜과 같은 12 내지 26개의 탄소 원자를 가진 지방산 알콜,
· 부분적으로 불소화된 및/또는 실리콘화된 탄화수소계 오일,
· 휘발성 또는 비휘발성, 선상 또는 환상 폴리디메틸실록산, 알킬디메티콘, 선택적으로 플루오르화된 지방족 및/또는 방향족기 또는 하이드록시기, 티올기, 및/또는 아민기와 같은 작용기로 변형된 실리콘, 및 폴리페닐메틸실록산 또는 페닐트리메티콘과 같은 페닐실리콘 오일.
사용된 오일은 휘발성 및/또는 비휘발성일 수 있다. '휘발성'이라는 용어는 실온에서 적용되어 있던 지지체로 부터 증발될 수 있는 오일을 의미하는 것으로, 달리 설명하면, 25℃, 1 기압에서 0 Pa 이상, 구체적으로 0.13 내지 40,000 Pa의 측정가능한 증기압을 가지는 오일을 의미한다. 구체적으로, 환상 또는 선상의 휘발성 실리콘 및 사이클로코폴리머와 같은 휘발성 실리콘 오일을 언급할 수 있다. 이소파라핀과 같은 탄화수소계 휘발성 오일 및 휘발성 플루오로 오일을 언급할 수 있다.
화장품학적으로 수용가능한 검류 및/또는 왁스류 중에서는 다음과 같은 것들을 예로 들 수 있다:
· 실리콘 검,
· 동물성, 식물성, 미네랄 또는 합성 유래의 왁스로, 미아크로결정상 왁스, 파라핀, 페트롤라튬, 바세린 오일, 아조케라이트(ozokerite), 리그나이트 왁스(lignite wax), 밀납, 라놀린 및 이의 유도체, 칸델릴라 왁스, 오우리쿠리 왁스, 카나우바 왁스, 목랍(japan wax), 코코아 버터, 코르크 화아버 왁스, 사탕수수 왁스, 25℃에서 고체인 경화유, 실온에서 고체인 지방산 에스테르 및 글리세라이드, 폴리에틸렌 왁스, Fischer-Tropsch 합성에 의해 얻어지는 왁스 및 라놀린,
· 실리콘 왁스, 및
· 플루오로 왁스.
본 발명에 따르는 화장품 조성물은 하나 이상의 증점제, 하나 이상의 필름 형성용 폴리머 및/또는 하나 이상의 가소제를 함유할 수도 있다.
안료 및/또는 진주층 및/또는 충전제로 이루어진 미립자상도 본 발명의 화장품 조성물에 존재할 수 있다.
'안료'라는 용어는 조성물을 착색하고 불투명하게 하는 백색 또는 착색된 미네랄 또는 유기 입자를 의미하는 것으로 이해해야 한다. 예를 들면 이산화티탄, 이산화지르코늄, 또는 이산화세륨, 산화아연, 산화철 또는 산화 크롬, 페릭 블루(ferric blue), 수산화크롬, 흑연, 울트라마린(알루미노실리케이트 폴리설파이드), 피로인산망간, 및 은 또는 알루미늄 분말과 같은 특정 금속 분말을 언급할 수 있다. 또한 칼슘, 바륨, 알루미늄, 또는 지르코늄 염과 같은 특정 래커를 언급할 수 있다. 이들 안료는 일반적으로 최종 조성물의 0 내지 15 중량% 및 바람직하게 8 내지 10 중량%로 비율로

존재한다.
본 발명에서, '충전제'라는 용어는 무색 또는 백색의 미네랄 또는 합성, 라멜라 또는 비라멜라 입자를 의미하는 것으로, 조성물에 바디감 또는 경성 및/또는 메이크업 유연성, 무광택 효과 및 균일성을 제공하고자 하는 것이다. 본 발명의 화장품 조성물에 사용되는 충전제는 예를 들면 탈크, 마이카, 실리카, 카올린, 나일론 분말, 폴리에틸렌 분말, Teflon(R), 전분, 질화보론, Nobel Industrie 사의 Expancel(R) 또는 Dow Corning 사의 Polytrap(R) 과 같은 폴리머 마이크로구형, Toshiba 사의 Tospearls(R) 과 같은 실리콘 수지 마이크로비드, 침전된 탄화칼슘, 탄화마그네슘, 탄화수소마그네슘, 및 C_{8-22} 카르복실산에서 유래된 금속염을 언급할 수 있다.
충전제는 일반적으로 화장품 조성물의 최종 중량에 대해 0 내지 80 중량% 및 바람직하게 5 내지 15 중량%의 비율로 사용된다.
'진주층(nacre)'이라는 용어는 빛을 반사하는 진주빛의 입자를 의미하는 것으로 이해해야 한다. 예를 들면 천연 모진주, 산화티탄, 산화철, 천연 안료, 또는 비스무스 옥시클로라이드로 코팅된 마이카, 및 착색된 티탄 마이카를 언급할 수 있다.
진주층은 일반적으로 최종 화장품 조성물 중량의 0 내지 20 중량%, 바람직하게 8 내지 15 중량%의 비율로 존재한다.
조성물은 항산화제, 향료, 방향유, 방부제, 친유성 또는 친수성 화장 활성제, 모이스춰라이져, 비타민, 착색제, 필수 지방산, 스핀고리피드, 셀프태닝제, 햇볕차단제, 소포제, 차폐제, 항산화제 또는 자유 라디칼 불순물 제거제와 같은 화장품에 통상 사용되는 특정 다수의 첨가제를 포함할 수도 있다.
언급할 필요도 없이, 당업자는 본 발명의 조성물의 바람직한 특성이 첨가에 의해 악영향을 받지 않거나 실질적으로 악영향을 받지 않도록 선택적인 부가의 화합물을 선택할 수 있을 것이다.
상기에 기재된 탄성의 블록 코폴리머를 함유하는 본 발명의 화장품 조성물은 화장품에서 통상 사용되는 형태, 즉 선택적으로 증점되거나 겔화된 로션, 현탁액, 분산액, 유기, 수계 또는 수계-알콜 용액, 무스, 스프레이, 수중 유적, 유중 수적 또는 다중 에멀젼, 유리, 콤팩트 또는 캐스트 파우더, 고상 또는 무수 페이스트일 수 있다.
구체적으로 관리용, 위생용 및/또는 메이크업 제품일 수 있다. 본 발명의 화장품 조성물의 바람직한 실시예로는 모발용 조성물, 특히 정발용 래커, 젤, 또는 샴푸와 같은 정발용 조성물, 손톱 광택제, 및 아이섀도우, 안면 파우더, 아이라이너, 마스카라, 유리 또는 콤팩트 파우더, 파운데이션, 색조 크림, 립스틱, 컨실러 스틱 등과 같은 안면, 바디, 또는 외피(손톱, 속눈썹, 눈썹, 또는 모발)용 메이크업 조성물이 있다.

실시예

다음의 실시예는 본 발명을 예시하고자 주어진 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.
실시예 1
<u>이작용성 중합 프라이머의 제조</u>
이작용성 프라이머는 다음의 반응식에 따라 제조된다:



1.4-부탄디올 18 g(0.2 mol)을 테트라하이드로푸란 100 g과 혼합하고 이 혼합물을 실온에서 10분간 평형 상태로 유지시킨다. 용액의 온도가 갑자기 상승하지 않도록 트리에틸아민 40.4 g(0.4 mol)을 30분에 걸쳐서 서서히 첨가한다. 2-브로모이소부티릴 브롬화물 92 g(0.4 mol)을 3시간에 걸쳐서 매우 서서히 첨가하고 5℃ 로 냉각한다. 이 첨가 기간 동안 반응 용액은 점차 노란색으로 변하는 것이 관찰된다. 25℃에서 하룻밤동안 교반을 계속하고 온도를 점차 실온으로 회복시켰다.
THF를 증발시켜 반응 용액을 농축시키고 잔류물을 물에서 침전시켰다. 수상을 에틸 에테르로 3회 추출하고 에테르상은 황산마그네슘에 의해 건조시켰다.
에테르를 증발시킨 후, 80%의 수율에 해당하는 63 g의 비스(n-부틸 1,4-브로모이소부티레이트)를 얻었다.
실시예 2
<u>폴리(메틸 메타크릴레이트 b-부틸 아크릴레이트-b-메틸 메타크릴레이트) 트리블럭 코폴리머의 제조</u>
1 단계: 부틸 아크릴레이트의 중합
실시예 1에서 제조된 이작용성 프라이머 0.078 g(2×10^{-4} mol), CuBr 2.9×10^{-4} mol, 2,2'-비피리딘 5.7×10^{-4} mol 및 부틸 아크릴레이트 30 g을 산소가 없고 질소 주입구를 포함한 밀봉된 반응기에서 혼합하였다. 이 혼합물을 120℃ 질소 분위기에서 가열하고, 질소 주입구를 닫고 이 온도를 5시간 동안 유지한다.
2 단계: 메틸메타크릴레이트의 중합
메틸 메타크릴레이트 12 g을 반응 혼합물에 첨가하고 혼합물을 120℃에서 3시간 동안 반응시키고 실온으로 냉각하였다. 점성의 녹색 액체 42 g을 얻고 디클롤로메탄 약 100 ㎖에 용해시켰다. 이 폴리머 용액을 중성의 알루미나상을 통과시켜 5 용량의 메탄올/물 혼합물(80/20)로부터 투명한 용액을 침전시켰다.
페이스트 상으로 폴리머 37 g을 90 중량%의 수율로 얻었다.
페이스트를 고온 헵탄으로 세척하여 존재하는 잔류 모노머를 모두 제거하였다.
겔 투과(THF 용매, 선상 폴리스티렌 표준물질로 예측된 보정 곡선) 에 의한 액체 크로마토그래피에 의해 중량 평균

및 수평균 몰량을 측정하였다. 수평균 몰량(M_n)은 51 900이고 중량-평균 몰량(M_p)은 114 500이었다.
코폴리머는 첫 번째는 폴리부틸 아크릴레이트 블록에 대해 -47℃에서 두 번째는 폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록에 대해 70℃에서 2개의 유리 전이 온도(T_g)를 나타내었다.
코폴리머의 순간 회복률은 75%였다.
실시예 3
래커의 제조
추진제 가스로 디메틸 에티르 75 g 및 에탄올에 실시예 2에서 제조된 폴리머 9 중량%를 함유한 용액 100 g으로 에어로졸을 제조하였다.
조성물을 18 ㎝ 길이의 밤색의 모발 다발에 조성물을 분무하여 모발의 스타일을 고정하고 모발 다발의 유연성을 5명의 패널에 의해 0(불량) 내지 5(우수)의 범위로 평가하도록 하였다. 모발 스타일 고정력에 대해 4점이 평가되었고 머리 다발의 유연성에 대해서는 4점이 평가되었다.
실시예 4
손톱 광택제의 제조
실시예 2에서 얻어진 폴리머를 에틸 아세테이트에 25 중량%의 비율로 용해시켰다.
용액을 통상의 방법으로 손톱에 적용하였다. 건조된 광택제는 에이징에 대해 우수한 내성을 보여주었다. 광택제는 닳지 않고 광택이 유지되었다. 표준 아세톤계 용매에 의해 쉽게 제거되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(a) 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어진 20℃ 이상의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 적어도 하나의 경성 블록(rigid block), 및
(b) 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어진 20℃ 미만의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 적어도 하나의 가요성 블록(flexible block)
을 포함하는 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 화장품 적용 방법으로서,
상기 코폴리머는 하기 식에 의해 산출되는 5 내지 100%의 순간 회복률을 가지는 필름을 형성하도록 하고:
(식)
$R_i(\%)=((\varepsilon_{max}-\varepsilon_i)/\varepsilon_{max})\times 100$
(상기 식에서, 상기 R_i는 순간 회복률이고, 상기 ε_{max}는 신장률 50%이고, 상기 ε_i는 0의 부하로 회복한 직후의 시편의 신장률임),
배타적으로 에틸렌 단위체, 프로필렌 단위체, 부틸렌 단위체, 부타디엔 단위체, 이소프렌 단위체 또는 이들의 혼합물로 이루어진 가요성 블록을 가지는 블록 코폴리머를 제외하는
탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 화장품 적용 방법.

청구항 2.
제1항에 있어서,
20℃ 이상의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 상기 경성 블록이 아크릴산 또는 메타크릴산, 선상, 분지상, 또는 환상 사슬을 함유하는 C_{1-20} 알킬 메타크릴레이트, C_{1-4} 하이드록시알킬 메타크릴레이트, 비닐 에스테르, 이종원자 고리계 모노머, (메트)아크릴아미드, 지방족, 지환족 또는 방향족 메타크릴아미드, 스티렌, 치환 스티렌, 플루오로기 또는 퍼플루오로기를 함유한 (메트)아크릴 또는 비닐 모노머 또는 플루오로기 또는 퍼플루오로기를 함유한 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴 또는 비닐 실리콘 모노머 또는 실리콘 (메트)아크릴아미드, 선택적으로 중화되거나 4급화된 아민 작용기를 포함한 아크릴 또는 비닐 모노머, 및 에틸렌계 카르복시베타인 또는 술포베타인으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어지는 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 화장품 적용 방법.

청구항 3.
제1항 또는 제2항에 있어서,
20℃ 미만의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 상기 가요성 블록이 선상, 분지상, 또는 환상 사슬을 함유하는 C_{1-20} 알킬 아크릴레이트, C_{6-20} 아릴 아크릴레이트, C_{1-4} 하이드록시알킬 아크릴레이트, 선택적으로 에테르화된 하이드록시 말단을 함유하는 모노-, 디- 또는 폴리(에틸렌 글리콜)(메트)아크릴레이트, 지방족, 지환족 또는 방향족 (메트)아크릴아미드, 비닐 에테르, 치환 스티렌, 플루오로기 또는 퍼플루오로기를 함유한 아크릴 또는 비닐 모노머, 및 아크릴 또는 비닐 실리콘 모노머로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어지는 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 화장품 적용 방법.

청구항 4.
제1항에 있어서,
상기 에틸렌계 코폴리머가 식 ABA의 트리블록 코폴리머로서, 각 A는 실온(20℃)이상의 유리 전이 온도를 가지는 경성 블록이고 B는 실온(20℃) 미만의 유리 전이 온도를 가지는 가요성 블록인 탄성의 에틸렌계 블록 코폴리머의 화장품 적용 방법.

청구항 5.
(a) 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어진 20℃ 이상의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 적어도

하나의 경성 블록, 및
(b) 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어진 20℃ 미만의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 적어도 하나의 가요성 블록
을 포함하는 적어도 하나의 에틸렌계 블록 코폴리머를 생리학적으로 수용가능한 매질에 포함하는 화장품 조성물로서,
상기 코폴리머는 배타적으로 에틸렌 단위체, 프로필렌 단위체, 부틸렌 단위체, 부타디엔 단위체, 이소프렌 단위체 또는 이들의 혼합물로 이루어진 가요성 블록을 가지는 블록 코폴리머를 제외하는
하기 식에 의해 산출되는 5 내지 100%의 순간 회복률을 가지는 필름을 형성할 수 있는 화장품 조성물:
(식)
$R_i(\%)=((\varepsilon_{max}-\varepsilon_i)/\varepsilon_{max})\times 100$
(상기 식에서, 상기 R_i는 순간 회복률이고, 상기 ε_{max}는 신장률 50%이고, 상기 ε_i는 0의 부하로 회복한 직후의 시편의 신장률임).

청구항 6.
제5항에 있어서,
20℃ 이상의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 상기 경성 블록이 아크릴산 또는 메타크릴산, 선상, 분지상, 또는 환상 사슬을 함유하는 C_{1-20} 알킬 메타크릴레이트, C_{1-4} 하이드록시알킬 메타크릴레이트, 비닐 에스테르, 이종원자 고리계 모노머, (메트)아크릴아미드, 지방족, 지환족 또는 방향족 메타크릴아미드, 스티렌, 치환 스티렌, 플루오로기 또는 퍼플루오로기를 함유한 (메트)아크릴 또는 비닐 모노머 또는 플루오로기 또는 퍼플루오로기를 함유한 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴 또는 비닐 실리콘 모노머 또는 실리콘 (메트)아크릴아미드, 선택적으로 중화되거나 4급화된 아민 작용기를 포함한 아크릴 또는 비닐 모노머, 및 에틸렌계 카르복시베타인 또는 술포베타인으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어지는 화장품 조성물.

청구항 7.
제5항 또는 제6항에 있어서,
20℃ 미만의 유리 전이 온도(T_g)를 가지는 상기 가요성 블록이 선상, 분지상, 또는 환상 사슬을 함유하는 C_{1-20} 알킬 아크릴레이트, C_{6-20} 아릴 아크릴레이트, C_{1-4} 하이드록시알킬 아크릴레이트, 선택적으로 에테르화된 하이드록시 말단을 함유하는 모노-, 디- 또는 폴리(에틸렌 글리콜)(메트)아크릴레이트, 지방족, 지환족 또는 방향족 (메트)아크릴아미드, 비닐 에테르, 치환된 스티렌, 플루오로기 또는 퍼플루오로기를 함유한 아크릴 또는 비닐 모노머, 및 아크릴 또는 비닐 실리콘 모노머로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 에틸렌계 모노머에서 유래된 단위체로 이루어지는 화장품 조성물.

청구항 8.
제5항에 있어서,
상기 에틸렌계 코폴리머가 식 ABA의 트리블록 코폴리머로서, 각 A는 실온(20℃)이상의 유리 전이 온도를 가지는 경성 블록이고 B는 실온(20℃)미만의 유리 전이 온도를 가지는 가요성 블록인 화장품 조성물.

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.
삭제

청구항 17.
삭제

청구항 18.
삭제

청구항 19.
삭제

청구항 20.
삭제

청구항 21.
삭제
청구항 22.
삭제
청구항 23.
삭제
청구항 24.
삭제
청구항 25.
삭제
청구항 26.
삭제
청구항 27.
삭제
청구항 28.
삭제
청구항 29.
삭제
청구항 30.
삭제
청구항 31.
삭제
청구항 32.
삭제
청구항 33.
삭제
청구항 34.
삭제
청구항 35.
삭제