

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 265/02

(11) 공개번호 특2001-0050896
(43) 공개일자 2001년06월25일

(21) 출원번호	10-2000-0058830
(22) 출원일자	2000년 10월 06일
(30) 우선권주장	60/159,356 1999년 10월 14일 미국(US)
(71) 출원인	룸 앤드 하스 캄파니 마크 에스. 아들러
(72) 발명자	미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜덴스 몰 웨스트 100 창칭-젠 미국, 펜실바니아 19002, 앰블러, 켄드라이브 105 존스찰스엘우드 미국, 펜실바니아 19067-3422, 야들레이, 스프링데일테라스 299 웨인스테인배리 미국, 펜실바니아 19025, 드레셔, 블루버드레인 419
(74) 대리인	손원, 전준향

심사청구 : 없음

(54) 자외선-흡수 조성물의 제조방법

요약

자외(UV)선-흡수제(선스크린제)를 함유하는 인체 보호 배합물의 저장 안정성을 향상시키는 방법이 개시된다. 입자의 핵부내에 50~1000nm의 입자 크기를 갖고 중합 교차결합제 단량체 유닛을 최소 4%를 갖고 공극(void)을 함유하는 라텍스 중합체 입자는 최소 하나의 선스크린제를 함유하는 인체 보호 조성물에 첨가되는 경우 특히 선스크린 배합물의 저장 안정성 및 효율면에서 효과적이다.

색인어

자외(UV)선-흡수제, 선스크린, 중합체 입자, 폴리에틸렌계 불포화 단량체

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 선스크린 조성물과 같은 인체 보호 배합물의 자외(UV) 방사선 흡수를 증진시키는 공지된 방법의 개선에 관한 것으로, 공극이 형성된(voided) 라텍스 중합체 입자가 최소 하나의 UV 방사선-흡수제를 함유하는 인체 보호 조성물에 첨가된다. 상기 개선은 저장 및 사용 조건하에서 SPF(Sun Protection Factor) 증진 및 효율의 유지로서 측정되는 개선된 안정성을 나타내는 라텍스 중합체 입자용으로 선택된 중합체 조성물의 사용을 포함한다.

지구 표면에 도달하는 태양 에너지의 6%는 290-400nm의 파장을 갖는 자외(UV) 방사선이다. 이 방사선은 두가지 성분을 갖는다: 320-400nm의 파장을 갖는 UVA 5.5% 및 290-320nm의 파장을 갖는 UVB 0.5%. 태양 에너지의 UV 부분은 상대적으로 적은 반면, 이것은 태양광선에 의한 모든 부작용의 거의 99%를 유도한다. 예를 들어, UVB 방사선은 햇볕으로 인한 햇볕에 타(sunburn), 노화 및 피부암을 유발한다. 예를 들어, UVA 방사선은 직접 태닝(direct tanning) 및 홍반(erythema)(비정상적인 홍점) 및 피부의 노화에 기여한다.

태양광선에 노출을 피함으로써, 사람들은 UV 방사선으로 인한 심각한 영향을 피할 수 있다. 그러나, 근무 여건상 일부 사람들은 태양에 노출을 피할 수 없다. 더욱이, 다른 사람들은 자발적으로 이들의 피부를 그을리기위해 때로는 심하게 태양에 노출시킨다. 따라서, 태양의 유해한 영향으로 부터의 보호는 중요하다.

UV 방사선 노출의 이러한 위험한 영향으로 부터 보호는 최소 하나의 물리적 차단제, 또는 최소 하나의 화학적 흡수제, 또는 이들의 결합을 포함하는 일반적으로 적용되는 배합물의 형태로 이용가능하다. 물리적 차단제는 붉은 바셀린(petrolatum), 티타늄 디옥사이드 및 아연 옥사이드와 같은 활성 성분을 포함한다. 화학적 흡수제는 적용시 일반적으로 투명하고 그리고 UV 방사선 흡수에 의해 특정 UV 파장 밴드에

대해 선택적인 보호를 제공하는 작용을 하는 파라-아미노벤조산(PABA로 통상적으로 알려져 있음)과 같은 활성 성분을 포함한다.

선스크린 배합물의 효과는 일반적으로 선스크린으로 보호된 피부상에 최소의 홍반을 생성하는데 필요한 에너지의 양대 보호되지 않은 피부상에 동일한 수준의 홍반을 생성하는데 필요한 에너지의 양의 비율로서 정의되는 SPF(Sun Protection Factor)로 나타내는 피부 보호 정도에 의해 평가된다.

선스크린 배합물에 전형적으로 사용되는 다수의 화학적 흡수제 및 물리적 차단제(IGK, "UV 방사선-흡수제"라 한다.)는 유해한 독물 효과를 갖는다. 따라서, 보호 수준을 감소시키지 않으면서 선스크린 배합물에 존재하는 UV 방사선-흡수제의 수준을 감소시키는 것이 바람직하다.

유럽 특허 출원 EP 669,124 과 EP 761,201 및 U.S. 특허 제 5,663,213에는 하나 또는 그 이상의 UV 방사선-흡수제를 함유하는 조성물에서 UV 방사선의 흡수를 향상시키기 위해 선택된 입자 크기를 갖는 공극이 형성된 라텍스 중합체 입자의 사용이 개시되어 있다. U.S. 특허 제4,427,836에는 코팅 조성물에 불투명제로서 사용하기에 적절한 공극(void)을 갖는 코어-셸 중합체를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

인체 보호 배합물내의 UV 방사선-흡수제의 수준을 감소시키는 선행 방법들이 초기의 SPF 성능을 증진시킴에도 불구하고, 증진 효과의 연장된 수명 및 영속성을 갖는 향상된 배합물을 필요로 한다. 본 발명에서 지적된 문제는 상기 입자 및 UV 활성 성분을 함유하는 인체 보호 배합물에 대해 저장 및 사용 조건하에서 상기 SPF(Sun Protection Factor) 증진 및 효력의 유지도 측정시 증가된 안정성을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은,

조성물의 UV 방사선 흡수를 증가시키기위해 총 중량의 비휘발성물질을 기준으로 라텍스 중합체 입자 5~70%를 조성물에 첨가하는 단계를 포함하며,

여기서 (a) 상기 조성물은 최소 하나의 UV 방사선-흡수제를 포함하며;

(b) 상기 라텍스 중합체 입자는 공극을 함유하며 그리고 50~1000의 입자크기를 갖으며; 그리고

(c) 상기 라텍스 중합체 입자는,

(i) 쉘부의 총 중량을 기준으로 하나 또는 그 이상의 폴리에틸렌계 불포화 단량체 4~80% 단량체 유닛을 편입하는 중합; 및

(ii) 쉘부의 총 중량을 기준으로 비닐 공중합이 가능한 최소 하나의 작용기 및 후-중합 교차결합을 형성하기에 효과적인 반응성 분자와 반응이 가능한 최소 하나의 작용기를 갖는 하나 또는 그 이상의 다작용성 단량체를 4~80% 단량체 유닛으로 편입하는 중합;

으로 부터 선택된

하나 또는 그 이상의 단계에 의해 제조된 쉘부를 포함하는,

UV 방사선-흡수 조성물의 저장 안정성을 제공하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 나아가

(a) 최소 하나의 UV 방사선-흡수제; 및

(b) 쉘부의 총 중량을 기준으로 비닐 공중합 가능한 최소 하나의 작용기 및 후-중합 교차결합을 형성하기에 효과적인 반응성 분자와 반응이 가능한 최소 하나의 작용기를 갖는 하나 또는 그 이상의 다작용성 단량체를 4~80% 단량체 유닛으로 편입하는 중합에 의해 제조된 쉘부를 포함하는 총 중량 비휘발성물질을 기준으로 라텍스 중합체 입자 5~70%;

를 포함하며

최소 40의 SPF Enhancement Retention 값을 갖는 인체 보호 조성물을 제공한다.

본 발명의 조성물은 최소 하나의 UV 방사선-흡수제 및 라텍스 중합체 입자를 함유하는 인체 보호 배합물의 저장 안정성을 향상시키는데 유용하다.

본 발명자들은 라텍스 중합체 입자의 쉘부에 사용되는 선택된 교차결합제 수준이 특히 본 발명의 목적에 효과적이며 그리고 중합체 입자의 쉘부에 교차결합이 거의 없거나 혹은 없는 선행기술의 라텍스 중합체 입자를 사용하는 것에 비하여 놀랍게도 인체 보호 배합물의 저장 안정성(SPF 증진 유지도 측정시) 및 효율을 향상시키는 것을 발견하였다.

이러한 선택된 교차결합된 쉘 조성물들은 (1) 폴리에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 단량체 조성물, (2) 비닐 공중합이 가능한 최소 하나의 작용기 및 후-중합 교차결합을 형성하기에 적절한 반응성 분자와 반응이 가능한 최소 하나의 작용기를 갖는 다작용성 단량체들을 함유하는 단량체 조성물, 또는 (3) 이들의 혼합물에 기초한다.

본 명세서에서 사용된, 용어 "(메트)아크릴"은 상응하는 아크릴 또는 메타크릴산 및 이들의 유도체를 칭한다; 이와 마찬가지로, 용어 "알킬 (메트)아크릴레이트"는 이에 상응하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르를 칭한다. 본 명세서에 사용된, 모든 퍼센트는 달리 표기하지 않는한, 관련되는 중합체

또는 조성물의 총 중량을 기준으로한 중량 퍼센트(%)이다. 본 명세서에서 사용된, 용어 "공중합체" 또는 "공중합체 물질"은 둘 또는 그 이상의 다른 단량체 유닛들을 포함하는 중합체 조성물을 칭한다. 본 명세서에서 사용된, 용어 "비휘발성"은 이들의 증기압(중합체 입자, UV 방사선-흡수제 및 통상의 보조제와 같이)으로 인하여 대기 온도에서 쉽게 증발하지 않는 인체 보호 배합물의 고형 또는 액체 성분을 칭한다.

본 발명에서, 용어, "쉬스(sheath)" 및 "셸(shell)"은 동의어로 간주되며 단일 또는 다단계 중합으로 제조된 총 셸 중합체 조성물(코어부는 포함하지 않음)을 칭한다.

본 발명에서, "SPF Enhancement Retention"(SER)은 %value로 표현된 라텍스 입자를 포함하지않는 기준 배합물에 비해 라텍스 입자를 포함하는 시료의 표현 %SPF 증진도(SPF enhancement)(%SE)의 유지도(저장 기간에 관한 함수)를 칭한다.

본 발명의 방법은 인체 보호 조성물내의 총 중량 비휘발성물질을 기준으로 5~70% 바람직하게는 10~50% 및 보다 바람직하게 20~40%의 라텍스 중합체 입자를 최소 하나의 자외(UV)선-흡수제를 포함하는 조성물 내에 편입시키는 단계를 포함하며; 여기서 라텍스 중합체 입자의 수준은 상기 인체 보호 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5~10%, 바람직하게는 1~7% 및 보다 바람직하게는 2~5%이다. 본 명세서에서 사용된, 용어 "UV 방사선"은 UVA 및 UVB 방사선을 모두 포함한다.

본 발명의 방법에 유용한 라텍스 중합체 입자들은 Brookhaven BI-90 광자 대비 스펙트로미터로 측정시 50~1000나노미터(nm)(또는 0.05~1미크론, μ), 전형적으로 100~600nm(0.1~0.6 μ), 바람직하게 200~500nm(0.2~0.5 μ) 및 보다 바람직하게 300~400nm(0.3~0.4 μ)의 입자 크기를 갖는다.

주어진 입자 크기에 대해, 현재의 공정 기술 및 입자 보존이 허용되는 한 최대 공극 분획(void fraction)을 갖는 라텍스 중합체 입자들을 형성하는 것이 바람직하다. 전형적으로, 상기 라텍스 중합체 입자들은 공극분획이 1~70%, 바람직하게 5~50%, 보다 바람직하게 10~40% 및 가장 바람직하게 20~35%인 공극 또는 공극들을 함유한다. 상기 공극 분획들은 이들이 원심분리기에서 회석 분산물로 부터 동일한 조성의 비-공극 입자 체적으로 조밀되어진후 상기 라텍스 중합체 입자들에 의해 차지된 체적을 비교하여 결정된다.

본 발명에 유용한 라텍스 중합체 입자들은 U.S. 특허 제 4,427,836; 4,469,825; 4,594,363; 4,677,003; 4,920,160; 및 4,970,241에 개시된 방법들을 포함하는, 연속 에멀전 중합과 같은 통상의 중합법에 의해 제조될 수 있다. 상기 라텍스 중합체 입자들은 또한 예를 들어, 유럽 특허 출원 EP 267,726, EP 331,421 및 EP 915,108 또는 미국특허 제 4,910,229 및 5,157,084에 개시된 중합법에 의해 제조될 수 있다.

본 발명의 방법에 유용한 라텍스 중합체 입자들은 최소 하나의 코어 중합체 및 최소 하나의 셸 중합체를 포함하는 다단계 입자로 부터 형성될 수 있다. 상기 코어 중합체 및 셸 중합체들은 각각 단일 중합 단계로 또는 연속적인 중합 단계로 제조될 수 있다. 상기 코어는 연속 중합의 단일 스테이지(또는 단계)로 제조될 수 있으며 상기 셸은 상기 코어 스테이지에 후속하는 단일한 연속 단계의 생성물일 수 있으며, 상기 코어 성분의 제조는 또한 일련의 연속적인 단계를 포함할 수 있는 셸 제조가 후속되는 다수의 연속적 단계들을 포함할 수 있다.

셸부 또는 셸 중합체를 형성하기위해 부착되는 중합체의 양은 일반적으로 완료된 다단계 중합체 입자의 전반적인 크기가 0.05~1미크론이 되도록한다. 총 중합체 입자 중량에 대한 상기 코어 중량의 비율은 전형적으로 1/4(25%코어)~1/100(1%코어) 및 바람직하게는 1/8(12%코어)~1/50(2%코어)이다.

상기 라텍스 중합체 입자들의 "코어"(또는 "시드(seed)")중합체의 에멀전 중합에 사용되는 단량체들은 바람직하게 상기 코어의 총 단량체 중량을 기준으로 최소 하나의 카르복실산기를 함유하는 하나 또는 그 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체들을 최소 5% 포함한다. 상기 코어 중합체는 예를 들어, 최소 하나의 카르복실산기를 함유하는 모노에틸렌계 불포화 단량체의 에멀전 단일중합에 의해 또는 최소 하나의 카르복실산기를 함유하는 두개 또는 그 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체들의 공중합에 의해 얻어질 수 있다. 바람직하게, 최소 하나의 카르복실산기를 함유하는 상기 모노에틸렌계 불포화 단량체는 하나 또는 그 이상의 비-이온성(즉, 이온화가능한 기를 갖지않는) 에틸렌계 불포화 단량체들과 함께 공중합된다. 이온화가능한 산기의 존재는 산성의 코어 중합체를 부분적으로 중화시키고 수화에 의해 팽창되도록 하는 염기를 함유하는 수성 매체 또는 가스성 매체와 같은 팽윤제의 작용에 의해 코어를 팽창가능하도록 한다.

코어 중합체는 임의로 상기 코어의 총 단량체 중량을 기준으로 예를 들어, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 및 디비닐벤젠과 같은 폴리에틸렌계 불포화 단량체들 1~20% 그리고 바람직하게는 2~10%를 함유할 수 있다. 또한, 상기 코어 중합체는 임의로 상기 코어의 총 단량체 중량을 기준으로 부타디엔을 0.1~60% 포함할 수 있다.

상기 "코어" 중합체의 제조에 유용한 최소 하나의 카르복실산기를 함유하는 적절한 모노에틸렌계 불포화 단량체들은 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴옥시프로피온산, (메트)아크릴옥시프로피온산, 이타콘산, 아코니트산, 말레산 혹은 말레산 무수물, 푸마르산, 크로톤산, 모노에틸 말레이트, 모노에틸 푸마레이트 및 모노에틸 이타코네이트를 포함한다. 아크릴산 및 메타크릴산은 카르복실산기-함유 단량체들이 바람직하다.

상기 "코어" 중합체의 제조에 유용한 적절한 비-이온성 에틸렌계 불포화 단량체들은 예를 들어, 스티렌, 비닐톨루엔, 에틸렌, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 올레일 (메트)아크릴레이트, 팔미틸 (메트)아크릴레이트 및 스테아릴 (메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴산의 (C_1 - C_{22})알

킬 에스테르 및 (C_3-C_{20})알케닐 에스테르를 포함한다.

상기 라텍스 중합체 입자들의 "셀"(또는 "쉬스") 중합체의 에멀전 중합에 사용되는 단량체들은 바람직하게 하나 또는 그 이상의 비-이온성 에틸렌계 불포화 단량체들을 포함한다. 임의로, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴옥시프로피온산, 메타크릴옥시프로피온산, 아코니트산, 크로톤산, 말레산(및 이에 상응하는 무수물, 아마이드 및 에스테르와 같은 유도체), 푸마르산(및 이에 상응하는 무수물, 아마이드 및 에스테르와 같은 유도체), 이타콘산 및 시트라콘산(및 이에 상응하는 무수물, 아마이드 및 에스테르와 같은 유도체)과 같은 최소 하나의 카르복실산기를 함유하는 하나 또는 그 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체들이 셀로 중합될 수 있으며; 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직한 카르복실산기-함유 단량체이다. 셀 중합체내에 존재하는 경우, 카르복실산기-함유 단량체 유닛의 양은 중합체 입자의 셀부의 총 중량을 기준으로 0.1~10% 그리고 보다 바람직하게 0.5~5%이다.

임의로, 예를 들어, 알릴술포산, 알릴포스포산, 알릴옥시벤젠술포산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산(이 단량체에 대한 약어 "AMPS"는 Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio, USA의 상표이다.), 2-히드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로판술포산, 2-메틸-2-프로펜-1-술포산, 2-메타크릴아미도-2-메틸-1-프로판-술포산, 3-메타크릴아미도-2-히드록시-1-프로판술포산, 3-술포프로필 아크릴레이트, 3-술포프로필 메타크릴레이트, 이소프로페닐포스포산, 비닐-포스포산, 포스포에틸 메타크릴레이트, 스티렌술포산, 비닐술포산 및 이들의 알칼리 금속 및 암모늄염과 같은 최소 하나의 "비-카르복실"산기를 함유하는 하나 또는 그 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체들이 셀로 중합될 수 있다. 바람직한 불포화 "비-카르복실"산 단량체는 2-아크릴아미도-2-메틸-프로판술포산 및 스티렌술포산이다. 셀 중합체내에 존재하는 경우, 불포화 "비-카르복실"산 단량체 유닛들의 양은 중합체 입자 셀부의 총 중량을 기준으로 0.5~10%이며 그리고 보다 바람직하게는 1~5%이다.

상기 셀 중합체 제조에 유용한 적절한 비-이온성 에틸렌계 불포화 단량체들은 예를 들어, 비닐 아세테이트, 아크롤로니트릴, 메타크롤로니트릴, 질소-함유 고리 화합물 불포화 단량체들, 비닐방향족 단량체들, 에틸렌계 단량체들 및 선택된 (메트)아크릴산 유도체들을 포함한다. 바람직하게 상기 라텍스 중합체 입자들의 셀부는 중합 유닛들로서 셀부의 총 중량을 기준으로 (메트)아크릴산 유도 단량체 0~95% 및 비닐방향족 단량체 0~80%를 포함한다.

(메트)아크릴산 유도체의 바람직한 부류는 (C_1-C_{22})알킬 (메트)아크릴레이트, 치환된 (메트)아크릴레이트 및 치환된 (메트)아크릴아미드 단량체들이 대표적이다. 상기 각 단량체들은 단일한 단량체이거나 혹은 상기 알킬부내에 다른 수의 탄소 원자들을 갖는 혼합물일 수 있다. 바람직하게, 상기 단량체들은 하나 또는 그 이상의 (C_1-C_4)알킬 (메트)아크릴레이트, 히드록시(C_2-C_4)알킬 (메트)아크릴레이트(히드록시에틸 메타크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트와 같은), 디알킬아미노(C_2-C_4)알킬 (메트)아크릴레이트(디메틸아미노에틸 메타크릴레이트와 같은) 및 디알킬아미노(C_2-C_4)알킬 (메트)아크릴아미드(디메틸아미노프로필 메타크릴아미드와 같은)로부터 선택된다. 각 단량체의 알킬부는 선형 또는 분지형일 수 있다.

상기 알킬기가 1~4개의 탄소 원자들을 함유하는 알킬 (메트)아크릴레이트의 예로는 메틸 메타크릴레이트(MMA), 메틸 아크릴레이트 및 에틸 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트(BMA), 부틸 아크릴레이트(BA), 이소부틸 메타크릴레이트(IBMA) 및 이들의 혼합물을 포함한다.

알킬기가 10개이상의 탄소 원자들을 함유하는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체들의 예로는 데실 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트(라우릴 메타크릴레이트로도 알려짐), 테트라데실 메타크릴레이트(미리스틸 메타크릴레이트로도 알려짐), 펜타데실 메타크릴레이트, 헥사데실 메타크릴레이트(세틸 메타크릴레이트로도 알려짐), 옥타데실 메타크릴레이트(스테아릴 메타크릴레이트로도 알려짐), 에이코실 메타크릴레이트, 베헤닐 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

바람직하게 상기 라텍스 중합체 입자들의 셀부는 중합 유닛들로서, 상기 셀부의 총 중량을 기준으로 하나 또는 그 이상의 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드로부터 선택된 (메트)아크릴산 유도 단량체 5~95%, 보다 바람직하게 10~80% 및 가장 바람직하게 20~70%를 포함한다.

적절한 비닐방향족 단량체들로는 예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 알킬-치환된 스티렌(t -부틸스티렌 및 에틸비닐벤젠과 같은), 할로겐화된 스티렌(클로로스티렌 및 3,5-비스(트리플루오로메틸)스티렌)을 포함하며; 스티렌, 에틸비닐벤젠 및 t -부틸스티렌이 바람직한 비닐방향족 단량체들이다. 셀 중합체내에 존재하는 경우, 비닐방향족 단량체 유닛들의 양은 상기 중합체 입자 셀부의 총 중량을 기준으로 1~80%, 바람직하게는 5~70% 및 보다 바람직하게는 10~50%이다.

질소-함유 불포화 고리 화합물 단량체들의 예로는 비닐피리딘, 2-메틸-5-비닐피리딘, 2-에틸-5-비닐피리딘, 3-메틸-5-비닐피리딘, 2,3-디메틸-5-비닐피리딘, 2-메틸-3-에틸-5-비닐피리딘, 메틸-치환된 퀴놀린 및 메틸-치환된 이소퀴놀린, 1-비닐이미다졸, 2-메틸-1-비닐이미다졸, N-비닐카프로락탐, N-비닐부티로락탐 및 N-비닐피롤리돈을 포함한다.

부가적인 적절한 단량체로는 에틸렌계 단량체(예들 들어, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 긴사슬 알킬 α -올레핀($C_{10}-C_{20}$)알킬 α -올레핀과 같은), 비닐 할라이드(비닐 클로라이드, 비닐 플루라이드, 비닐 브로마이드와 같은), 비닐리덴 할라이드(비닐리덴 클로라이드 및 비닐리덴 플루라이드와 같은), 부분적으로 할로겐화된 (메트)아크릴레이트(2-(퍼플루오로오데실)에틸 아크릴레이트, 2-(퍼플루오로오데실)메틸 메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로-헥실)에틸 아크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)메틸 메타크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 아크릴레이트 및 2,2,2-트리플루오

로에틸 메타크릴레이트), 및 부분적으로 할로겐화된 알켄(1,1,1-트리플루오로-2,2-(트리플루오로메틸)-부텐과 같은)을 포함한다.

상기 셀을 포함하는 단량체들은 최소 하나의 셀에 상기 라텍스 입자내의 공극을 지지하기에 충분히 높은 유리전이온도(Tg)를 제공하도록 선택된다. 바람직하게 최소 하나의 셀의 Tg는 차등 주사 열량계(DSC)로 측정시 50℃ 이상, 보다 바람직하게는 60℃ 이상 및 가장 바람직하게는 70℃ 이상이다.

상기 라텍스 중합체 입자의 셀부가 상기 코어 중합체상에서 단일 스테이지 중합 공정에 의해 제공되는 경우, 생성된 모든 셀부는 쉬스, 셀 또는 "최외부(outermost)"셀로 칭하여질 수 있다. 그러나, 상기 셀부가 다단계 중합법에 의해 제공되는 경우, 상기 "최외부" 셀은 상기 라텍스 입자 제조에 사용된 최종의 구별되는 중합 스테이지의 조성물로 정의된다. 다단계 중합법에 의해 제공되는 경우, 전형적으로 상기 "최외부" 셀은 상기 라텍스 중합체 입자의 총 셀부를 최소 약 25%, 바람직하게는 최소 50% 및 보다 바람직하게 최소 75% 포함할 것이다. 바람직하게, 본 발명의 유용한 효과를 달성하기 위해 사용되는 교차결합 수준들은 라텍스 입자들의 "최외부" 셀내로 대부분 편입된다.

달리 나타내지 않는한, 교차결합체 수준들은 상기 라텍스 입자들 제조에 사용되는 스테이지의 수에 관계없이, 상기 라텍스 중합체 입자의 총 셀부에 기초한다.

라텍스 중합체 입자들의 공극은 바람직하게 셀을 투과하고 코어를 팽창시키는 수성 염기성 팽윤제로 산성 코어를 팽윤시킴으로써 생성된다. 이러한 팽창은 코어의 외부 주변이 셀 내부 주변의 공극으로 부분 함유되도록 할 뿐만 아니라 또한 셀 및 전체 입자 전반의 부분 확장 또는 부분 팽창을 포함할 수 있다.

팽윤제가 건조에 의해 제거되는 경우, 코어의 수축은 미세공극(microvoid)을 발달시키며 그 정도는 이전 크기로의 복원에 대한 셀의 저항성에 의존한다. 상기 코어에 대한 적절한 팽윤제로는, 예를 들어, 암모니아, 암모늄 히드록사이드, 알칼리 금속 히드록사이드(소듐 히드록사이드와 같은) 및 휘발성 저 지방족 아민(트리메틸아민 및 트리에틸아민과 같은)을 포함한다. 팽창 단계는 어떠한 다단계 셀 중합 단계, 어떠한 상기 스테이지 중합 단계들 사이 또는 상기 다단계 중합법의 마지막에 일어날 수 있다.

상기 라텍스 입자들 셀부의 교차결합은 상기 UV 방사선-흡수 조성물의 증대된 저장 안정성을 달성하기 위해 필요하다. 교차결합 수준은 상기 라텍스 입자들의 셀 중합체부의 총 중량을 기준으로 4~80%, 바람직하게는 5~70%, 보다 바람직하게는 10~60% 및 가장 바람직하게는 20~50%이다. 다단계 중합을 기초한 라텍스 입자들에 대해 교차결합은 대부분 라텍스 입자의 "최외부" 셀에서 일어나는 것이 바람직하며; 전형적으로, 교차결합 수준은 상기 라텍스 입자들의 "최외부" 셀 중합체부의 중량을 기준으로 10~100%, 바람직하게는 15~70% 및 보다 바람직하게는 20~60%이며, 여기서 상기 교차결합은 하나 또는 그 이상의 폴리에틸렌계 불포화 단량체들 및 다작용성 단량체들의 중합 단량체 유니트들에 기초한다. 총 교차결합 수준들이 약 4%미만인 경우, 그 교차결합 수준이 상기 라텍스 입자들을 함유하는 배합된 인체 보호 배합물의 만족스러운 SPF Enhancement Retention(증진 보유도)을 제공하기에 충분하지 않다.

상기 셀내의 교차결합은 하나 또는 그 이상의 폴리에틸렌계 불포화 단량체들의 사용으로 부터 유도될 수 있다. 적절한 폴리에틸렌계 불포화 교차결합체로는 예를 들어, 디(메트)아크릴레이트, 트리(메트)아크릴레이트, 테트라(메트)아크릴레이트, 폴리아크릴 단량체들, 폴리비닐 단량체들 및 혼합된 에틸렌 작용기를 갖는 (메트)아크릴 단량체들을 포함한다.

본 발명에 유용한 디(메트)아크릴레이트는 예를 들어, 비스(1-아크릴옥시-2-히드록시프로필)프탈레이트, 비스(1-메타크릴옥시-2-히드록시프로필)-프탈레이트, 비스(2-아크릴옥시에틸)포스페이트, 비스(2-메타크릴옥시에틸)포스페이트, 비스(아크릴옥시-2-히드록시프로필옥시)디에틸렌 글리콜, 비스(메타크릴옥시-2-히드록시-프로필옥시)디에틸렌 글리콜, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 비스페놀 A 디-(3-아크릴옥시에틸) 에테르, 비스페놀 A 디-(3-메타크릴옥시에틸) 에테르, 비스페놀 A 디-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로필) 에테르, 비스페놀 A 디-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필) 에테르, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로필) 에테르, 1,4-부탄디올 디-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필) 에테르, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 비스(아크릴옥시프로피오네이트), 1,3-부탄디올 비스(메타크릴옥시프로피오네이트), 1,4-부탄디올 비스(아크릴옥시프로피오네이트), 1,4-부탄디올 비스(메타크릴옥시프로피오네이트), 2-부텐-1,4-디올 디아크릴레이트, 2-부텐-1,4-디올 디메타크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디메타크릴레이트, 1,10-데칸디올 디아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 디아크릴레이트, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 에테르 아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 에테르 메타크릴레이트, 디페놀산 디-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로필) 에테르, 디페놀산 디-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필) 에테르, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 7,7,9-트리메틸-3,13-디옥소-3,14-디옥사-5,12-디아자헥사데칸-1,16-디올 디아크릴레이트, 7,7,9-트리메틸-3,13-디옥소-3,14-디옥사-5,12-디아자헥사데칸-1,16-디올 디메타크릴레이트, 1,12-도데칸디올 디아크릴레이트, 1,12-도데칸디올 디메타크릴레이트, 1,2-에탄디올 디아크릴레이트, 1,2-에탄디올 디메타크릴레이트, 1,2-에탄디올 비스(아크릴옥시프로피오네이트), 1,2-에탄디올 비스(메타크릴옥시-프로피오네이트), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1,9-노난디올 디아크릴레이트, 1,9-노난디올 디메타크릴레이트, 1,5-펜탄디올 디아크릴레이트, 1,5-펜탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-페닐렌디아크릴레이트, 1,4-페닐렌디메타크릴레이트, 1-페닐-1,2-에탄디올 디아크릴레이트, 1-페닐-1,2-에탄디올 디메타크릴레이트, 폴리옥시에틸-2,2-디(p-히드록시페닐)프로판 디아크릴레이트, 폴리옥시에틸-2,2-디(p-히드록시페닐)프로판 디메타크릴레이트, 1,2-프로판디올 디아크릴레이트, 1,2-프로판디올 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 프로폭실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트, 프로폭실레이티드 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로필) 에테르, 테트라클로로비스페놀 A 디-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로필) 에테르, 테트라클로로비스페놀 A 디-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필) 에테르, 테트라클로로비스페놀 A 디-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로필) 에테르, 테트라클로로비스페놀 A 디-(3-메타크릴옥시-

2-히드록시프로필) 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디아크릴레이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 및 트리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트를 포함한다.

부가적인 적절한 디(메타크릴레이트)로는 예를 들어, 방향족 플루오르화 디아크릴레이트(보다 일반적이고 상세한 내용을 U.S. 특허 제 5,380,901 참조), $R_f=C_1-C_{30}$ 인 구조 1,3- $[CH_2=CHCO_2CH_2CHOHCH_2OC(CF_3)_2]_2C_6H_3R_f$ 를 갖는 플루오르화 디아크릴레이트(보다 일반적이고 상세한 내용은 U.S. 특허 제 4,914,171 참조), 플루오로화 디아크릴레이트(보다 일반적이고 상세한 내용은 유럽 특허 출원 EP 529,895 참조), 1,3-비스(2-히드록시헥사플루오로-2-프로필)벤젠 디아크릴레이트, 1,3-비스(2-히드록시헥사플루오로-2-프로필)벤젠 디메타크릴레이트, 1,3-비스(히드록시퍼플루오로알킬)벤젠 디아크릴레이트 및 비스페놀 A (메트)아크릴레이트의 트리플루오로메틸 유사체를 포함한다.

본 발명에 유용한 트리(메트)아크릴레이트는 예를 들어, 1,2,4-부탄트리올 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 글리세롤 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 폴리옥시프로필트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 폴리옥시프로필트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 실리콘 트리아크릴레이트, 실리콘 트리메타크릴레이트, 1,3,5-트리아크릴로일헥사히드록-s-트리아진, 1,3,5-트리메타크릴로일헥사히드록-s-트리아진, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 1,1,1-트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 1,1,1-트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트, 1,2,3-트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 1,2,3-트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트, 1,1,1-트리메틸올 프로판 트리스(아크릴옥시프로피오네이트), 1,1,1-트리메틸올 프로판 트리스(메타크릴옥시프로피오네이트), 1,2,3-트리메틸올 프로판 트리스(아크릴옥시프로피오네이트), 1,2,3-트리메틸올 프로판 트리스(메타크릴옥시프로피오네이트), 트리스-(2-아크릴옥시에틸) 이소시아누레이트, 트리스-(2-메타크릴옥시에틸) 이소시아누레이트를 포함한다.

본 발명에 유용한 테트라(메트)아크릴레이트는 예를 들어, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라키스(아크릴옥시프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(메타크릴옥시프로피오네이트)를 포함한다.

본 발명에 유용한 폴리알릴(polyallic) 단량체들은 예를 들어, 디알릴 카보네이트, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 글루타레이트, 디알릴 이타코네이트, 디알릴 말레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 숙시네이트, 디이소프로페닐벤젠, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 포스페이트 및 1,3,5-트리이소프로페닐벤젠을 포함한다.

본 발명에 유용한 폴리비닐 단량체들은 예를 들어, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 디비닐벤젠, 디비닐 케톤, 디비닐피리딘, 디비닐 술파이드, 디비닐 술폰, 디비닐톨루엔, 디비닐크살렌, 글리세롤 트리비닐 에테르, 트리비닐벤젠 및 1,2,4-트리비닐시클로헥산, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, $CF_2=CF(CF_2CF_2CH_2CH=CH_2)$ 와 같은 부분적으로 플루오르화된 α, ω -디엔(보다 일반적이고 상세한 내용에 대하여는 PCT 특허 출원 WO 96/10047 참조), 트리플루오로알카디엔(보다 일반적이고 상세한 내용에 대하여는 U.S. 특허 제 5,043,490 참조), 트리플루오로디비닐벤젠(보다 일반적이고 상세한 내용에 대하여는 U.S. 특허 제 5,043,490 참조) 및 플루오르화 1,2-에탄디올의 플루오로화 디비닐 에테르(보다 일반적이고 상세한 내용에 대하여는 U.S. 특허 제 5,589,557 참조)를 포함한다. 바람직한 폴리비닐 단량체는 디비닐벤젠이다.

본 발명에서 교차결합제로 유용한 혼합된 에틸렌계 작용기를 갖는 (매트)아크릴 단량체들은 예를 들어, 네오펜틸 글리콜 모노디시클로펜틸 에테르의 아크릴레이트 에스테르, 알릴 아크릴옥시프로피오네이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 크로틸 아크릴레이트, 크로틸 메타크릴레이트, 3-시클로헥세닐메틸렌옥시에틸 아크릴레이트, 3-시클로헥세닐메틸렌옥시에틸 메타크릴레이트, 디시클로펜타디에닐옥시에틸 아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐옥시에틸 메타크릴레이트, 디시클로펜타디에닐 아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐 메타크릴레이트, 디시클로펜타디에닐옥시에틸 아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐옥시에틸 메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 모노디시클로펜타디에닐 에스테르의 아크릴레이트 에스테르, 메트알릴 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디알릴 에테르 모노-아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디알릴 에테르 모노-메타크릴레이트 및 N-알릴 아크릴아미드를 포함한다. 바람직하게 혼합된 에틸렌계 작용기를 갖는 (매트)아크릴 단량체는 알릴 메타크릴레이트이다.

상기 라텍스 중합체들의 셀부를 교차결합하는데 유용한 또 다른 경로는 쉬스의 후-중합 교차결합 및 강화를 제공하는 하나 또는 그 이상의 다작용성 단량체들(MFM)에 기초한다. 상기 MFM은 비닐 공중합가능한 최소 하나의 작용기 및 적절한 반응성 분자들과 반응가능한 최소 하나의 작용기를 포함한다. 중합체 쉬스의 후-중합 교차결합에 적절한 작용기 및 반응성 분자들은 예를 들어, 쉬스내의 반응성 폴리올 작용기와 산 및 알데히드(포름알데히드와 같은) 반응성 분자들의 반응; 쉬스내의 반응성 실록산 작용기와 일차 아민 또는 아미드 반응성 분자의 반응; 쉬스내의 폴리산 작용기에 제2 아연(Zn(II))의 첨가; 방사; 부가적인 개시제를 갖거나 혹은 갖지않는 쉬스내의 작용기의 열경화; 및 쉬스 매트릭스를 형성하는 아민, 알콜 및 카르복실레이트 작용기에 무수물, 이소시아네이트, 에폭시실록산, 디에폭사이드(비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 같은) 및 히드록시 산 반응성 분자들의 첨가를 포함한다.

후-중합 교차결합에 적절한 MFM은 예를 들어, 비닐실록산, 아크릴로일실록산, 메타크릴로일실록산, 아세토아세톡시알킬 (메트)아크릴레이트(아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 또는 AAEM), N-알킬올 (메트)아크릴아미드, 에폭시 (메트)아크릴레이트(글리시딜 메타크릴레이트와 같은), 아크릴로일이소시아네이트 및 메타크릴로일이소시아네이트를 포함한다. 적절한 비닐실록산은 예를 들어, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리옥시프로필실란, 아크릴아미도프로필트리메톡시실란, 메타크릴아미도프로필트리메톡시실란, 스티릴에틸트리메톡시실란 및 SilquestTM 실란(Whitco Corp., Tarrytown, NY, USA)로 알려진 단량체들을 포함한다. 적절한 아크릴로일실록산 및 메타크릴로일실록산은 예를 들어, 3-아크릴옥시프로

필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, (3-아크릴옥시프로필)메틸디알콕시실란 및 SilquestTM 실란을 포함한다. 적절한 N-알킬올 (메트)아크릴아미드는 예를 들어, N-메틸올 아크릴아미드, N-메틸올 메타크릴아미드, N-부톡시메틸아크릴아미드, 이소부톡시메틸 아크릴아미드 및 메틸 아크릴아미도글리콜레이트 메틸에테르를 포함한다. 바람직하게 상기 MFM은 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트, N-메틸올 메타크릴아미드 및 글리시딜 메타크릴레이트로부터 선택된다.

상기한 바와 같이 MFM에 기초한 셀 중합체는 아민, 디아민, 아미노산 및 아미노알킬트리알콕시실란으로부터 선택된 반응성 분자들과 반응할 수 있으며; 임의로 다른 반응성 분자들: 알데히드(포름알데히드와 같은), 디알데히드(글루타르산 디알데히드와 같은), 히드라지드 및 디히드라지드(숙신산 디히드라지드와 같은)의 첨가를 후속하여 후-중합 교차결합된 졸-겔(sol-gels)을 형성할 수 있다.

상기 라텍스 중합체 입자 뿐만아니라, 본 발명의 방법에 의해 개선된 배합 조성물들은 최소 하나의 UV 방사선-흡수제를 포함한다. UV 방사선-흡수제는 원하는 태양광선 보호인자를 형성하는 수준으로 배합 조성물내에 편입될 수 있다. 예를 들어, UV 방사선-흡수제는 조성물중 비휘발성물질의 총 중량을 기준으로 일반적으로 1~50%, 바람직하게는 10~40% 그리고 보다 바람직하게는 20~35%의 수준으로 배합 조성물에 첨가될 수 있다. 배합 조성물의 총 중량을 기준으로, UV 방사선-흡수제의 수준은 일반적으로 0.5~25%, 바람직하게는 2~20% 그리고 보다 바람직하게는 5~15%이다.

본 발명의 방법에 사용되는 UV 방사선-흡수제들은 통상의 물질들이다. 적절한 UV 방사선-흡수제들은 예를 들어, 옥시벤존, 디옥시벤존, 술포벤존, 멘틸 안트라날레이트, 파라-아미노벤존산, 아릴 파라-디메틸아미노벤젠산, 옥틸 파라-디메틸아미노벤조에이트, 에틸 4-비스(히드록시프로필) 파라-아미노벤조에이트, 폴리에틸렌 글리콜(PEG-25) 파라-아미노벤조에이트, 에틸 4-비스(히드록시프로필) 아미노벤조에이트, 디에탄올아민 파라-메톡시신나메이트, 2-에톡시에틸 파라-메톡시신나메이트, 에틸헥실 파라-메톡시신나메이트, 옥틸 파라-메톡시신나메이트, 이소아밀 파라-메톡시신나메이트, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3-디페닐-아크릴레이트, 2-에틸헥실 살리실레이트, 호모메틸 살리실레이트, 글리세릴 아미노벤조에이트, 트리에탄올아민 살리실레이트, 디칼로일 트리올레이트, 디히드록시아세톤을 갖는 로손(lawsone), 2-페닐벤즈이미다졸-5-술포산, 4-메틸벤질리딘 캄포어(camphor), 아보벤존(avobenzene), 티타늄 디옥사이드 및 아연 옥사이드를 포함한다. 또한, 트리아진, 벤조트리아졸, 비닐기-함유 아미드, 신남산 아미드 및 술포화 벤즈이미다졸과 같은 UV 흡수제가 또한 사용될 수 있으며; 유럽 특허 출원 EP 893,119에는 이러한 UV 흡수제의 보다 일반적이며 상세한 내용이 기술되어 있다.

본 발명의 방법에 의해 개선된 조성물들은 UV 흡수 조성물에 사용되는 다른 통상의 보조제를 포함할 수 있다(이들은 임의로 상기 배합 조성물에 첨가될 수 있음에도 불구하고, 물과 휘발성 알콜 및 탄화수소 성분들은 이러한 부류에 포함되지 않는다). 예를 들어, 만일 상기 조성물이 선크린으로 사용되는 경우, 이것은 부가적으로 필름 형성 물질, 에멀전화제, 에몰리언트(emollients), 방수 가공제(waterproofing agents), 오일, 안정화제, 농화제, 보존제, 향수, 착색제, 방충제, 자가-탠닝제(self-tanning agents), 보습제 및 이들의 혼합물을 포함한다. 만일 상기 조성물이 화장품으로 사용되는 경우, 이것은 부가적으로, 예를 들어, 필름 형성 물질, 에멀전화제, 유연제, 자가-탠닝제, 보습제, 에몰리언트, 오일, 안정화제, 농화제, 보존제, 향수, 착색제, 안료 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 전형적으로, 통상의 보조제의 수준은(사용되는 경우) 일반적으로 조성물중 비휘발성물질의 총 중량을 기준으로 1~70%, 바람직하게는 5~50% 및 보다 바람직하게는 10~40%이며; 배합 조성물의 총 중량을 기준으로 통상의 보조제의 수준은 일반적으로 0~25%, 바람직하게는 1~15% 그리고 보다 바람직하게 3~12%이다.

본 발명의 방법에 의한 개선된 조성물들은 UV 방사선으로 부터 보호하는 것이 유용한 어떠한 적용처에 사용될 수 있다. 예를 들어, 개선된 조성물은 예를 들어, 화장품, 선크린 및 모발 보호 제품을 포함하는 인체 보호 제품과 같이 인체 피부 및 모발에 사용될 수 있다. 부가적으로, 본 발명의 방법은 또한 예를 들어 투명한 바니쉬(vernish)의 형태의 식물, 플라스틱, 목재용 코팅제에 대한 조성물의 UV 방사선-흡수 저장 안정성을 향상시키는데 또한 유용하다.

본 발명의 방법은 투명하거나 또는 착색된 배합물의 UV 방사선-흡수 저장 안정성을 향상시키는데 사용될 수 있다. 본 방법은 500nm미만, 바람직하게 450nm미만 그리고 보다 바람직하게 350nm미만의 입자 크기를 갖는 라텍스 중합체 입자들의 첨가는 유백도(whiteness)에 현저하게 기여하지 않기때문에, 만일 선크린 배합물과 같은 투명한 배합물을 원하는 경우에 특히 유용하다. 본 발명의 방법은 연장된 기간동안에 주어진 UV 방사선-흡수를 유지하는 한편, 배합자가 주어진 배합물의 UV 방사선-흡수를 증가시키거나 혹은 배합물내에 존재하는 UV 방사선-흡수제의 수준을 감소시킬 수 있다.

이론에 한정하는 것이 아니라 본 발명의 경우, 라텍스 중합체 입자 셀의 교차결합된 특성은 배합된 조성물에 존재하는 오일 용해성 첨가제의 셀의 침투, 셀에의한 흡수 또는 이들 모두를 억제함으로써 UV 방사선-흡수 조성물의 저장 안정성을 향상시킨다(개선된 내화학적). 라텍스 중합체 입자들이 입자들의 셀부가 교차결합되지않거나 혹은 약하게 교차결합되는 선크린 배합물내에 포함되는 경우에, 초기 SPF 증대 효과(%SE)가 나타나지만; 그러나, 그 증진 효과의 내구성성은 입자들의 결합력을 약하게하는 통상의 보조제(예를들어, 오일, 에몰리언트 또는 인체 보호 배합물내에 존재하는 UV 방사선-흡수제)와 라텍스 중합체 입자들과의 상호작용때문에 시간이 지남에 따라 급속히 감소된다. 그러나, 셀이 셀 중합체의 총 중량을 기준으로 최소 4% 그리고 바람직하게는 최소 10%의 수준으로(본 발명에서와 같이) 교차결합되는 경우, 본 발명자들은 UV 방사선-흡수 증대의 지속기간동안에 인체 보호 조성물 첨가제에 의한 유해한 영향은 현저히 감소된다.

본 발명의 방법에 의한 개선된 조성물들은 예를 들어, 약 0.5~4 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ 의 코팅 체적으로 피부에 적용될 수 있다.

본 발명의 몇몇 예들을 하기 실시예를 통해 상세히 설명한다. 모든 비율, 부 및 퍼센트는 달리 표기하지 않는 한 중량으로 표기되며, 그리고 사용된 모든 시약은 달리 표기하지 않는 한 우수한 상업용 등급의

것을 사용하였다. 하기 약어들을 실시예에서 사용하였다:

MMA = 메틸 메타크릴레이트

BMA = 부틸 메타크릴레이트

ALMA = 알릴 메타크릴레이트

MAA = 메타크릴산

DVB = 디비닐벤젠(80%활성, 20%에틸비닐벤젠)

Sty = 스티렌

SSS = 소디움 스티렌 술포네이트

AAEM = 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트

SDBS = 소디움 도데실벤젠술포네이트

TMPTA = 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트

TEGDA = 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트

PBW = 중량부

XL = 교차결합제

NA = 분석되지 않음

MFM = 다작용성 단량체

실시예 1 및 2에 기술된 라텍스 중합체 입자들 및 코어 중합체 분산물들(및 이에 상응하는 중합체들 #1-37)이 미국특허 제 4,427,836에 기술된 방법과 유사하게 제조되었으며; 코어 중합체들은 전형적으로 90~150nm(또는 0.09~0.15 μ)의 평균 입자 직경을 가졌다. 중합체 #1은 대조군(비교예) 중합체이며 그리고 미국특허 제 5,663,213에 개시된 중합체 입자들을 대표하는 것이다. 하기에 열거된 모든 중합체 입자 조성물들은 폴리(MMA/MAA//60/40)에 상응하는 1pbw 코어 중합체에 기초한 것이다. 중합체 #1-24 및 #33-37은 실시예 1에 기술된 일반적 방법으로 제조되었으며; 중합체 #25-32는 실시예 2에 기술된 일반적 방법으로 제조되었다.

중합체 #1

셀 I: 5pbw(88.5MMA/8.5BMA/3MAA)

셀 II: 18pbw(99.75Sty/0.25ALMA)

중합체 #2

셀 I: 5pbw(88.5MMA/8.5BMA/3MAA)

셀 II: 18.2pbw(87.8Sty/12.2DVB)

중합체 #3

셀 I: 5pbw(88.5MMA/8.5BMA/3MAA)

셀 II: 18.2pbw(85.4Sty/14.6DVB)

중합체 #4

셀 I: 5pbw(88.5MMA/8.5BMA/3MAA)

셀 II: 22.6pbw(78.5Sty/21.5DVB)

중합체 #5

셀 I: 5pbw(88.5MMA/8.5BMA/3MAA)

셀 II: 29.7pbw(59.8Sty/40.2DVB)

중합체 #6

셀 I: 5pbw(88.5MMA/8.5BMA/3MAA)

셀 II: 5.9pbw(94.4Sty/5.6DVB)

셀 III: 10.6pbw(60.7Sty/39.3DVB)

중합체 #7, #33, #36 및 #37

셀 I: 5pbw(88.5MMA/8.5BMA/3MAA)

셀 II: 5.9pbw(94.4Sty/5.6DVB)

셀 III: 10.6pbw(48.8Sty/51.2DVB)

중합체 #8

셀 I: 5pbw(88.5MMA/8.5BMA/3.0MAA)
 셀 II: 5.9pbw(94.4Sty/5.6DVB)
 셀 III: 10.6pbw(29.5Sty/2.8SSS/67.7DVB)
 중합체 #9
 셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 18pbw(99MMA/1ALMA)
 중합체 #10
 셀 I: 3pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 10pbw(99MMA/1ALMA)
 중합체 #11
 셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 18pbw(97MMA/3ALMA)
 중합체 #12
 셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 9pbw(99MMA/1ALMA)
 셀 III: 9pbw(99MMA/4ALMA)
 중합체 #13
 셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 18pbw(95MMA/5ALMA)
 중합체 #14
 셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 9pbw(99MMA/1ALMA)
 셀 III: 9pbw(90MMA/10ALMA)
 중합체 #15
 셀 I: 3pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 11pbw(90MMA/10ALMA)
 중합체 #16 및 #17
 셀 I: 3pbw(83.5MMA/8.5BMA/3MAA/5ALMA)
 셀 II: 11pbw(90MMA/10ALMA)
 중합체 #18
 셀 I: 3pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 11pbw(80MMA/20ALMA)
 중합체 #19
 셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 18pbw(99MMA/1TEGDA)
 중합체 #20
 셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 9pbw(99MMA/1ALMA)
 셀 III: 9pbw(96MMA/1ALMA/3TEGDA)
 중합체 #21
 셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)
 셀 II: 9pbw(99MMA/1ALMA)
 셀 III: 9pbw(96MMA/4TEGDA)
 중합체 #22

셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)

셀 II: 9pbw(99MMA/1ALMA)

셀 III: 9pbw(96MMA/4TMPTA)

중합체 #23

셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)

셀 II: 9pbw(99MMA/1ALMA)

셀 III: 9pbw(90MMA/10TEGDA)

중합체 #24

셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)

셀 II: 9pbw(99MMA/1ALMA)

셀 III: 9pbw(90MMA/10TMPTA)

중합체 #25

셀 I: 5pbw(87.2MMA/8.7BMA/3.1MAA/1ALMA)

셀 II: 17.8pbw(94MMA/1ALMA/5AAEM)

중합체 #26

셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)

셀 II: 20.4pbw(86MMA/1ALMA/13AAEM)

중합체 #27

셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)

셀 II: 17.8pbw(84MMA/1ALMA/15AAEM)

중합체 #28

셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)

셀 II: 17.9pbw(74MMA/1ALMA/25AAEM)

중합체 #29

셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)

셀 II: 17.9pbw(64MMA/1ALMA/35AAEM)

중합체 #30

셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)

셀 II: 17.8pbw(59MMA/1ALMA/40AAEM)

중합체 #31

셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)

셀 II: 17.8pbw(49MMA/1ALMA/50AAEM)

중합체 #32

셀 I: 5pbw(87.5MMA/8.5BMA/3MAA/1ALMA)

셀 II: 17.8pbw(39MMA/1ALMA/60AAEM)

중합체 #34

셀 I: 5pbw(88.5MMA/8.5BMA/3MAA)

셀 II: 5.9pbw(94.4Sty/5.6DVB)

셀 III: 10.6pbw(46Sty/2.8SSS/51.2DVB)

중합체 #35

셀 I: 5pbw(89MMA/9BMA/3MAA)

셀 II: 5.9pbw(94.4Sty/5.6DVB)

셀 III: 10.6pbw(46.1Sty/2.7SSS/51.2DVB)

실시에 1(폴리에틸렌계 불포화 단량체와의 교차결합)

오버헤드 교반기, 열전쌍, 가열 맨틀, 어댑터 유입구, 물 콘텐서 및 질소 유입구가 장착된 Claisen 헤드

및 유입구 어댑터가 장착된 3리터, 4구경의 둥근바닥 플라스크에 탈이온수 630.50그램(g)을 첨가하고 질소하에서 86℃로 가열하였다. 가열된 물에 탈이온수 6.88g에 용해된 소듐 퍼슬페이트 0.96을 첨가한 다음 약 110~150nm의 평균 입자 직경을 갖는 31% 폴리(MMA/MAA//60/40) 아크릴 시드(코어) 중합체의 수성 분산물을 첨가하였다. 82℃에서 상기 가열된 혼합물에 탈이온수 23.75g, 23%SDBS 수용액 1.62g, MMA 66.72g, BMA 6.34g 및 MAA 2.20g을 함유하는 단량체 에멀전을 90분에 걸쳐 칭량한 다음 탈이온수로 세정하였다. 그 다음, 탈이온수 18.51g에 용해된 소듐 퍼슬페이트 0.51g의 용액을 90분에 걸쳐 첨가하고 반응온도를 90℃로 상승시키면서 탈이온수 37.12g, 23%SDBS 수용액 1.02g, Sty 83.30g, DVB(80%) 4.99g 및 아마인유 지방산 0.48g을 함유하는 제2 단량체 에멀전을 30분에 걸쳐 첨가하였다. 제2 단량체 에멀전의 첨가완료시 28% 암모늄 히드록사이드 7.06g을 첨가하였다. 90℃에서 상기 반응 혼합물에 탈이온수 66.03g, 23%SDBS 수용액 3.43g, Sty 77.44g 및 DVB(80%) 81.13g을 함유하는 제3 단량체 에멀전을 60분에 걸쳐 첨가한 다음 탈이온수로 세정하였다. 반응기 내용물을 30분동안 90℃로 유지시켰으며, 탈이온수 8.14g에 용해된 소듐 퍼슬페이트 0.24g을 첨가한 다음, 상기 반응 혼합물을 추가로 30분동안 90℃로 유지시킨 다음, 85℃로 냉각시켰다. 그 다음, 1% 베르센(versene) 용액 0.25g을 함유하는 0.15%FeSO₄ · 7H₂O 수용액 2.45g을 첨가한 다음, 탈이온수 14.51g에 용해된 t-부틸히드로겐 퍼옥사이드(70%) 2.41g 및 탈이온수 14.73g에 용해된 이소아스코르브산 1.22g을 80℃로 유지되는 반응기에 60분에 걸쳐 동시에 첨가하였다. 상기 라텍스를 냉각한 다음 여과하였다. 상기 기재는 중합체 #7의 제조에 상응하는 것이다.

실시예 2(MFM과의 후-중합 교차결합)

상기 실시예에 기재된 장치를 사용하여, 탈이온수 630.80g을 반응기에 장입하고 질소하에서 86℃로 가열하였다. 가열된 물에 탈이온수 6.86g에 용해된 소듐 퍼슬페이트 0.96g을 첨가한 다음, 약 110~150nm의 평균 입자직경을 갖는 31% 폴리(MMA/MAA//60/40) 아크릴 시드(코어) 중합체의 수성 분산물을 첨가하였다. 상기 가열된 혼합물에 82℃에서 탈이온수 23.66g, 23%SDBS 수용액 1.98g, MMA 65.12g, BMA 6.33g, MAA 2.21g 및 ALMA 0.77g을 함유하는 단량체 에멀전을 90분에 걸쳐 칭량한 다음 탈이온수로 세정하였다. 그 다음, 탈이온수 20.07g에 용해된 소듐 퍼슬페이트 0.52g 용액을 90분에 걸쳐 첨가하고 반응 온도를 88℃로 상승시키면서 탈이온수 112.11g, 23%SDBS 수용액 11.32g, MMA 156.39g, ALMA 2.72g, AAEM 105.93g 및 아마인유 지방산 1.32g을 함유하는 제2 단량체 에멀전을 90분에 걸쳐 첨가한 다음 수세하였다. 제2 단량체 에멀전 첨가의 중간 지점에서 28% 수성 암모늄 히드록사이드 40.00g을 5분에 걸쳐 첨가하였다. 제2 단량체 에멀전 첨가 완료후, 반응기 내용물을 10분동안 88℃로 유지시킨 다음 85℃로 냉각하였다. 그 다음, 1% 베르센 용액 0.24g을 함유하는 0.15%FeSO₄ · 7H₂O 수용액 2.42g을 첨가한 다음, 탈이온수 14.59g에 용해된 t-부틸히드로겐 퍼옥사이드(70%) 2.41g 및 탈이온수 14.65g에 용해된 이소아스코르브산 1.22g을 80℃로 유지되는 반응기에 60분에 걸쳐 동시에 첨가하였다. 그 다음 탈이온수 103.82g에 용해된 37%포름알데히드 42.00g 수용액을 30분에 걸쳐 첨가하였다. 이러한 첨가후, 반응 혼합물을 30분동안 75~80℃로 유지시킨 다음 실온으로 냉각하고 여과하였다. 상기 기재는 중합체 #30의 제조에 상응하는 것이다.

실시예 3(라텍스 입자들의 저장 안정성 평가)

본 발명에 유용한 라텍스 중합체 입자들을 함유하는 조성물들을 인체 피부상에 다른 선스크린 수준으로 자극하여 UV 방사선 흡수의 효율에 대해 평가하였다. 배합된 조성물들을 선스크린 에멀전 배합물에 배합 조성물의 총 중량을 기준으로 5%(고형 중합체)의 수준으로 라텍스 입자들을 첨가하여 제조하였다. 에멀전 배합물은 표 1에 나타난 하기 성분을 함유하였으며 다음과 같이 제조되었다.

[표 1]

상(phase)	성분	중량부(pbw)
A	탈이온수	잔부(총 100pbw까지)
A	아크릴레이트 공중합체	3.33
A	글리세린	1.00
A	테트라소디움 EDTA	0.10
B	옥틸메톡시신남메이트	6.00
B	벤조페논-3	2.00
B	(C ₁₂ -C ₁₅)알킬 락테이트	2.00
B	PVP/에이코센 공중합체	1.50
B	시클로메티콘	2.00
B	스테아르산	1.50
C	트리에탄올아민 99%	0.85
D	라텍스 중합체 입자	5.00(고형)

상 A 성분들을 함께 혼합하여 75℃로 가열하였다. 분리 용기에서 상 B 성분들을 함께 혼합하여 75℃로 가열하였다. 적절한 교반과 함께, 상 B를 상 A내로 혼합하였다. 혼합 완료후, 상 C를 A/B혼합물에 첨가하고 교반을 유지하면서 혼합물을 40℃로 냉각하였다. 상기 혼합물이 40℃ 또는 그 미만으로 된 경우, 상 D(라텍스 입자)를 에멀전 중합에 의해 제조된 분산물로서 첨가하였다.

또한 기준 조성물(이하 "기준(control)"이라 한다)을 라텍스 중합체 입자가 첨가된 것을 제외하고 표 1에 나타난 조성에 따라 제조하였다. 아크릴레이트 공중합체(Rohm & Haas Company(Philadelphia, PA)의

Aculyn™ 33 농화제)를 농화하기 위해 상기 조성물에 첨가하였으며; 글리세린을 보습제로서 첨가하였으며; 테트라소디움 EDTA(에틸렌디아민 테트라아세트 아세테이트)를 미네랄 이온 조절을 위해 첨가하였으며; 옥틸메톡시신남메이트 및 벤조페논-3(각각, International Specialty Products(ISP)의 Escalol™ 557 및 Escalol™ 567)을 UV-방사선-흡수제로서 첨가하였으며; (C₁₂-C₁₅)알킬 락테이트(ISP의 Ceraphyl™ 41)를 에멀리언트 및 부형제로서 첨가하였으며; PVP/에코센 공중합체(ISP의 Ganex™ V-220)를 방수제 및 필름 형성제로서 첨가하였으며; 시클로메티콘(Dow Corning의 Dow Corning 345 Fluid)을 에멀리언트 및 부형제로서 첨가하였으며; 스테아르산을 에멀전화제로서 첨가하였으며; 그리고 트리에탄올아민을 스테아르산 및 아크릴레이트 공중합체에 대한 중화제로서 첨가하였다.

시험 조성물의 UV 방사선 흡수 능력을 시험 조성물의 태양광선 보호 인자(SPF)를 측정하여 평가하였다. 상기 SPF는 The Optometrics Group(Ayer, Massachusetts, USA)에 의해 공급되는 인테그레이팅 구형(integrating sphere)인 SPF 290 Analyzer 및 SPF Operating Software를 사용하여 측정되었다. 상기 SPF 290 Analyzer는 UV 방사선 파장(각 시료에 대해 290-400nm)에 걸쳐 시료의 UV 흡수도를 측정하여 이러한 UV 흡수 스펙트럼에 기초한 SPF 값을 계산한다. SPF 측정을 위해 하기 방법이 사용되었다.

제조된 조성물을 보정된 버드(bird)를 사용하여 석영 플레이트상에서 0.038밀리미터(mm) 또는 1.5밀의 수준으로 코팅하였다. 이것은 FDA의 시험 프로토콜(64 Federal Register, 21 CFR, parts 310, 352, 700, 740; pages 27666-27693(1999, 5, 21))에 따른 인체 피부상에서의 SPF 값 측정에 대하여 대체로 동일한 필름 두께를 갖는 매우 균일한 필름으로 제공하였다.

SPF 값을 처음에 배합 시료를 45°C(±1°C)에서 1주동안 저장한 후 그리고 상기 배합 시료를 45°C에서 2주동안 저장한 후에 측정하였으며; 일부 시료들을 또한 4주후 그리고 3개월후에 평가하였다. 상기 "대조군"을 또한 측정하였으며 같은 방법으로 저장하였다. SER 값을 다음과 같이 계산하였다:

$$[SPFs \text{ 시간경과시}] - [SPFc \text{ 초기}] = \Delta SPFs \text{ 시간경과시}^*$$

$$[SPFs \text{ 초기}] - [SPFc \text{ 초기}] = \Delta SPFs \text{ 초기}$$

$$SER = 100 \times [\Delta SPFs \text{ 시간경과시}^* / \Delta SPFs \text{ 초기}]$$

여기서 Δ SPF=라텍스 입자를 함유하지않은 대조군 배합물에 대한 SPF의 %증진도; SPFs, Δ SPFs, SPFc, Δ SPFc=각각 "시료" 및 "기준"에 대한 값; *저장 시간(예를 들어, 1주, 2주, 4주).

본 명세서에 기술된 노화 촉진 시험(accelerated aging tests)은 주위 온도에서 저장된 시판용 배합물(본 발명의 라텍스 입자를 함유하는)에 대해 대략적으로 기대되는 저장 수명으로 여겨진다: 예를 들어, 45°C에서 2주는 3개월후의 저장 수명으로 산정되며; 45°C에서 4주는 1년후의 저장 수명으로 산정되며; 그리고 45°C에서 3개월은 3년후의 저장 수명으로 산정된다.

본 발명에서, 교차결합된 셀 중합체 조성물에 의해 제공되는 SPF Enhancement Retention(SER)의 향상은 45°C에서 2주후 측정시 최소 40, 바람직하게 최소 50, 보다 바람직하게 최소 75 그리고 가장 바람직하게 최소 90의 SER 값을 의미한다. 바람직하게, 배합 조성물들은 또한 45°C에서 4주후 측정시 상기한 바와 같은 SER 값을 갖는다. 표 2,3,4 및 5는 저장 시간의 함수로서 SER 값상의 라텍스 중합체 입자의 셀 부내의 교차결합제 수준의 효과를 요약한 것이다. 부가적인 데이터: 표 2에서, 중합체 #7은 45°C에서 3개월후 SER 값 114를 가졌으며; 표 5에서, 중합체 #31은 45°C에서 3개월후 SER 값 100을 가졌다.

[표 2]

(DVB 교차결합제)

중합체 #	%I*	SER@45°C(2주)	SER@45°C(4주)
1	0.2(0.25)	0	0
2	7.7(9.8)	53	33
3	9.2(12)	67	4
4	14(17)	77	73
5	28(32)	98	104**
6	15.5(34)	109**	115**
7	21.5(43.5)	114**	110**
8	28(57)	119**	NA

*총 셀부내의 %교차결합제(가장 바깥의 셀내면에서의 %교차결합제).

** > 100%의 SER 값은 노화된 시료에서의 UV 흡수제대 초기 기준의 UV 흡수제의 보다 단일형태의 분포로부터(라텍스 입자의 효과에 부가적으로) 기인한 것으로 여겨진다.

[표 3]

(ALMA 교차결합제)

중합체 #	%XL*	SFR@45℃ (2주)	SFR@45℃ (4주)
1	0.2(0.25)	0	0
9	1(1)	0	0
10	1(1)	0	0
11	2.6(3)	0	0
12	2.2(4)	0	0
13	4.1(5)	14	0
14	4.5(10)	57	28
15	8.1(10)	100	30
16	8.9(10)	71	0
17	8.9(10)	91	72
18	16(20)	74	91

* 및 ** (표2 각주 참조)

[표 4]

(이종혼합의 아크릴레이트 교차결합제들)

중합체 #	%XL*	SFR@45℃ (1주)	SFR@45℃ (2주)
1	ALMA 0.2(0.25)	0	0
19	TEGDA 1(1)	0	0
20	TEGDA 2.2(4)	18	0
21	TEGDA 2.2(4)	14	0
22	TMPTA 2.2(4)	11	0
23	TEGDA 4.5(10)	44	45
24	TMPTA 4.5(10)	104**	60

* 및 ** (표2 각주 참조); 총 셀부내의 %XL 값은 중합체 #20-24에 대한 0.6-1%ALMA 및 중합체 #19에 대한 0.2%ALMA를 포함한다.

[표 5]

(후-중합 교차결합, AAEM)

중합체 #	%XL*	SFR@45℃ (2주)	SFR@45℃ (4주)
1	0.2(0.25)	0	0
25	4.9(6)	0	0
26	11(14)	11	0
27	13(16)	77	37
28	21(26)	112**	112**
29	28(36)	131**	133**
30	32(41)	138**	138**
31	40(51)	100	100
32	48(61)	100	100

* 및 ** (표2 각주 참조); 총 셀부내의 %XL 값은 중합체 #25-32에 대한 1%ALMA를 포함한다.

실시에 4(SPF 증진도 및 불투명도에 대한 입자 크기 효과)

본 발명에 유용한 라텍스 중합체 입자를 함유하는 조성물들을 UV 방사선 흡수에 대한 효과를 평가하였다. 배합 조성물들을 선스크린 에멀전 배합물에 배합 조성물의 총 중량을 기준으로 2-5%(고형 중합체)의 수준으로 라텍스 중합체 입자를 첨가하여 제조하였다. 에멀전 배합물은 표 6에 나타난 하기 성분을 함유하였으며 그리고 실시예 3에 기술된 방법과 같이 제조하였다.

[표 6]

상	성분	중량부(pbw)
A	탈이온수	잔부(총100pbw까지)

A	아크릴레이트 공중합체	3.33
A	글리세린	1.00
A	테트라소디움 EDTA	0.10
B	옥틸메톡시신남메이트	3.00
B	벤조페논-3	1.00
B	(C12-C15)알킬 락테이트	2.00
B	PVP/에이코센 공중합체	1.50
B	시클로메티콘	2.00
B	스테아르산	1.50
C	트리에탄올아민 99%	0.85
D	라텍스 중합체 입자	2.00~5.00(고형)

실시에 3에 기술된 방법을 SPF 및 %SPF 증진도(%SE)를 측정하기위해 사용하였다.

$$\%SPF \text{ 증진도}(\%SE) = \{SPF(\text{시료}) - SPF(\text{기준})\} / SPF(\text{기준}) \times 100$$

[표 7]

(%SE 대 중합체 입자의 입자크기/적재 수준)

		%SE		
중합체 #	입자 크기(nm)	14% 중합체*	23%중합체*	30%중합체*
33	294	40	55	97
34	320	69	101	154
35	361	93	190	290
36	414	203	358	NA
37	478	319	NA	NA

* 배합물내의 비휘발성물질의 중량을 기준으로한 %중합체 입자(배합물의 총 중량을 기준으로 각각 2%,3.5% 및 5%에 상응함).

상기 데이터(표 7)는 주어진 라텍스 중합체 적재 수준에 대하여, 상기 입자 크기가 증가함에 따라 %SE가 증가하며 그리고 주어진 입자크기에 대하여, 건(dry) 중합체의 적재 수준이 증가함에 따라 %SE가 증가함을 나타낸다.

상기 시료들을 헬륨-네온 레이저를 이용하는 총 광 후방-산란 방법으로 또한 불투명도를 측정하였다.

상기 시료들을 티타늄 디옥사이드를 함유하는 표준 선스크린, Neutrogena™ Sensitive Skin Sunblock(Neutrogena Corp), SPF 17과 비교하였다. 이 제품에 대한 성분 리스트는 다음과 같다: 활성 성분(티타늄 디옥사이드); 불활성 성분(정제수, 옥틸 팔미테이트, 스테아릴 디메티콘, 디메티콘, 옥틸도데실 네오펜타노에이트, 시클로메티콘, 이소에이코세인, 폴리글리세릴-4 이소스테아레이트, 세틸 디메티콘 코폴리올, 헥실 라우레이트, 세틸 리시놀레이트, 이소도데칸, 가수분해된 콩 단백질, 비누화가 불가능한 시어(shea) 버터, 알루미늄 히드록사이드, 철 히드록사이드, 스테아르산, 소듐 클로라이드, 디아졸리디닐 우레아, 메틸파라벤, 에틸파라벤 및 프로필파라벤).

여러 적재 수준 대 표준(불투명도 1.0)에서의 각 중합체 시료의 불투명도를 표 8에 나타내었다.

[표 8]

(상대 불투명도 대 중합체 입자의 입자 크기/적재 수준)

		상대 불투명도		
중합체 #	입자 크기(nm)	14% 중합체*	23%중합체*	30%중합체*
33	294	0.4	0.4	0.5
34	320	0.4	0.5	0.7
35	361	0.6	0.8	1.1
36	414	0.9	1.4	NA
37	478	1.4	NA	NA

* 배합물내의 비휘발성물질의 중량을 기준으로한 %중합체 입자(배합물의 총 중량을 기준으로 각각 2%, 3.5% 및 5%에 상응함)

라텍스 입자들의 입자크기의 증가 또는 적재 수준의 증가는 표준치에 비해 배합물의 불투명도를 증가시

킨다. 전형적으로 인체 보호 배합물에 사용되기에 수용가능한 최대 상대 불투명도는 1.3미만이며; 맑거나 투명한 배합물에 대하여, 상대 불투명도의 바람직한 범위는 0.6미만이다. 만일 상대 불투명도가 약 1.0이하로 유지되고 그리고 %SE가 최대인 경우, 입자에 대한 최대 크기는 약 400nm(23%의 적재 수준)이며, 그리고 최소 50의 %SE를 제공하기위한 입자에 대한 최소 크기 범위는 약 300nm이다. "투명한" 배합물에 대하여, 즉 0.6미만의 상대 불투명도를 갖는 배합물에 대하여 최대 입자 크기는 14-30%의 적재 수준에 대하여 최고 약 320nm이다.

발명의 효과

최소 하나의 선스크린제를 함유하는 인체 보호 조성물에, 입자의 셀부내에 50~1000nm의 입자 크기를 갖고 중합 교차결합제 단량체 유니트 최소 4%를 갖는 공극(void)를 함유하는 라텍스 중합체 입자를 첨가함으로써 선스크린 배합물의 저장 안정성 및 효율이 향상된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

조성물의 UV 방사선 흡수를 증가시키기위해 비휘발성물질의 총 중량을 기준으로 라텍스 중합체 입자 5~70%를 조성물에 첨가하는 단계, 를 포함하며

여기서 (a) 상기 조성물은 최소 하나의 UV 방사선-흡수제를 포함하며;

(b) 상기 라텍스 중합체 입자는 공극(void)을 포함하며 그리고 50~1000nm의 입자크기를 갖고며;

(c) 상기 라텍스 중합체 입자는

(i) 셀부의 총 중량을 기준으로 하나 또는 그 이상의 폴리에틸렌계 불포화 단량체 4~80% 단량체 유니트를 편입하는 중합; 및

(ii) 셀부의 총 중량을 기준으로 비닐 공중합이 가능한 최소 하나의 작용기 및 후-중합 교차결합을 형성하기에 효과적인 반응성 분자와 반응이 가능한 최소 하나의 작용기를 갖는 하나 또는 그 이상의 다작용성 단량체를 4~80% 단량체 유니트를 편입하는 중합;으로 부터 선택된

하나 또는 그 이상의 단계에 의해 제조된 셀부를 포함하는,

UV 방사선-흡수 조성물의 저장 안정성을 제공하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단계 (c)(i)의 폴리에틸렌계 불포화 단량체는 디(메트)아크릴레이트, 트리(메트)아크릴레이트, 테트라(메트)아크릴레이트, 폴리알릴 단량체, 폴리비닐 단량체 및 혼합 에틸렌계 작용기를 갖는 (메트)아크릴 단량체로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 단계 (c)(ii)의 다작용성 단량체는 비닐살록산, 아크릴로일살록산, 메타크릴로일살록산, 아세토아세톡시알킬 (메트)아크릴레이트, N-알킬올 (메트)아크릴아미드, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 아크릴로일소시아네이트 및 메타크릴로일소시아네이트로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 단계 (c)(ii)에서 후-중합 교차결합을 제공하기에 효과적인 반응성 분자는 산, 알데히드, 일차 아민, 아미드, 무수물, 이소시아네이트, 에폭시알란, 디에폭사이드 및 히드록시산 반응성 분자로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 라텍스 중합체 입자의 셀부는 나아가 중합 유니트로서 셀부의 총 중량을 기준으로 하나 또는 그 이상의 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 디메틸아미노프로필 메타크릴레이트로 부터 선택되는 (메트)아크릴산 유도 단량체 5~95%를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 라텍스 중합체 입자의 셀부는 나아가 중합 유니트로서 중합체 입자의 셀부의 총 중량을 기준으로 비닐방향족 단량체 1~80%를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 라텍스 중합체 입자는 최외부 셀의 중량을 기준으로 하나 또는 그 이상의 단계 (c)(i)의 폴리에틸렌계 불포화 단량체 및 단계 (c)(ii)의 다작용성 단량체의 중합 단량체 유니트 10~100%를 포함하는 최외부 셀을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 라텍스 중합체 입자의 입자 크기는 100~600nm임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 UV 방사선-흡수제는 하나 또는 그 이상의 옥시벤존, 디옥시벤존, 술포벤존, 멘틸 안트라닐레이트, 파라-아미노벤조산, 아밀 파라-디메틸아미노벤조산, 옥틸 파라-디메틸아미노벤조에이트, 에틸 4-비스 (히드록시프로필) 파라-아미노벤조에이트, 폴리에틸렌 글리콜(PEG-25) 파라-아미노벤조에이트, 에틸 4-비스 (히드록시프로필) 아미노벤조에이트, 디에탄올아민 파라-메티옥시신나메이트, 2-에톡시에틸 파라-메톡시신나메이트, 에틸헥실 파라-메톡시신나메이트, 옥틸 파라-메톡시신나메이트, 이소아밀 파라-메톡시신나메이트, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3-디페닐-아크릴레이트, 2-에틸헥실 살리실레이트, 호모메틸 살리실레이트, 글리세릴 아미노벤조에이트, 트리에탄올아민 살리실레이트, 디칼로일 트리올레이트, 디히드록시아세톤을 갖는 로손(lawson), 2-페닐벤즈이미다졸-5-술포산, 4-메틸벤질리딘 캄포어(camphor), 아보벤존(avobenzon), 티타늄 디옥사이드 및 아연 옥사이드, 트리아진, 벤조트리아졸, 비닐기-함유 아미드, 신남산 아미드 및 술포화 벤즈이미다졸로 부터 선택된 화합물질을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

(a) 최소 하나의 UV 방사선-흡수제; 및

(b) 셀부의 총 중량을 기준으로 비닐 공중합이 가능한 최소 하나의 작용기 및 후-중합 교차결합을 형성하기에 효과적인 반응성 분자와 반응이 가능한 최소 하나의 작용기를 갖는 하나 또는 그 이상의 다작용성 단량체를 4~80% 단량체 유닛을 편입하는 중합으로 제조되는 셀부를 포함하는 라텍스 중합체 입자를 비휘발성물질 총 중량을 기준으로 5~70%;를 포함하며,

최소 40의 SPF Enhancement Retention 값을 갖는 인체 보호 조성물.