



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0071647
(43) 공개일자 2015년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 8/34 (2006.01) *C08G 65/48* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0179488
(22) 출원일자 2014년12월12일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
14/132,290 2013년12월18일 미국(US)

(71) 출원인
존슨 앤드 존슨 컨수어 캠퍼니즈, 인코포레이티드
미국 뉴저지주 08558 스클맨 그랜드뷰 로드 199
(72) 발명자
데일리 수잔
미국 뉴저지주 07920 배스킹 럿지 클락 코트 9
페블라 마이클 제이.
미국 뉴저지주 08502 벨 미드 타운십 라인 로드 409
토크고-앙그랑 셀강
프랑스 파리 75005 르 몽쥬 36
(74) 대리인
장훈

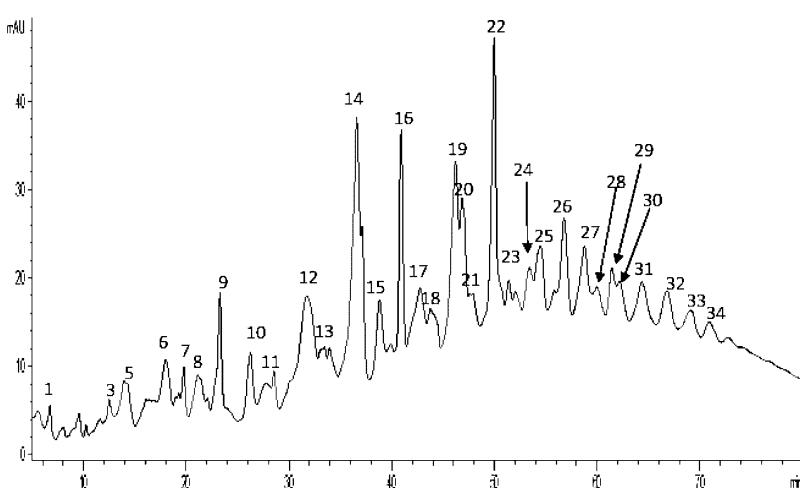
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 자외 방사선-흡수 중합체를 함유하는 썬스크린 조성물

(57) 요약

낮은 분율의 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들을 가지며 화학 결합된 UV-발색단을 포함하는 자외 방사선 흡수 폴리글리세롤을 함유하는 중합체 조성물뿐만 아니라, 글리세롤을 중합하여 폴리글리세롤 중간체를 제조하는 단계; 폴리글리세롤 중간체로부터 저분자량 분획들 및 잔류 글리세롤을 제거하여, 낮은 분율의 다이글리세롤을 갖는 풍부화된 폴리글리세롤 중간체를 형성하는 단계; 및 풍부화된 폴리글리세롤 중간체를 상보적 작용기를 갖는 UV-발색단과 반응시켜 중합체 조성물을 형성하는 단계를 포함하는, 그러한 중합체 조성물의 제조 방법, 및 자외 방사선 흡수 폴리글리세롤을 사용하는 조성물이 제공된다.

대 표 도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

자외 방사선 흡수 폴리글리세롤을 포함하는 중합체 조성물로서, 상기 폴리글리세롤은 당해 폴리글리세롤에 화학적으로 결합된 UV-발색단을 포함하고, 상기 자외 방사선 흡수 폴리글리세롤 중의 다이글리세롤 발색단 콘주케이트(conjugate)들에 할당 가능한 크로마토그램 피크들의 벨리-투-밸리(valley-to-valley) 피크 면적이, 모든 크로마토그램 피크들의 총 벨리-투-밸리 피크 면적의 약 1% 이하를 차지하는, 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들에 할당 가능한 상기 크로마토그램 피크들의 상기 벨리-투-밸리 피크 면적은, 상기 모든 크로마토그램 피크들의 상기 총 피크 면적의 약 0.5% 이하인, 중합체 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들에 할당 가능한 상기 크로마토그램 피크들의 상기 벨리-투-밸리 피크 면적은, 상기 모든 크로마토그램 피크들의 상기 총 피크 면적의 약 0.2% 이하인, 중합체 조성물.

청구항 4

자외 방사선 흡수 폴리글리세롤을 포함하는 중합체 조성물을 형성하는 방법으로서,
글리세롤과 다가 무기 염기를 반응시켜 폴리글리세롤 중간체를 제조하는 단계; 및
상기 폴리글리세롤 중간체를 상보적 작용기를 갖는 UV-발색단과 반응시켜 상기 중합체 조성물을 형성하는 단계
를 포함하는, 자외 방사선 흡수 폴리글리세롤을 포함하는 중합체 조성물의 형성 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 폴리글리세롤 중간체로부터 저분자량 분획들 및 잔류 글리세롤을 제거하여, 풍부화된 폴리글리세롤 중간체를 형성하는 단계, 및 상기 풍부화된 폴리글리세롤 중간체를 상기 상보적 작용기를 갖는 UV-발색단과 반응시켜 상기 중합체 조성물을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 중합체 조성물의 형성 방법.

청구항 6

자외 방사선 흡수 폴리글리세롤을 포함하는 중합체 조성물로서, 상기 폴리글리세롤은 당해 폴리글리세롤에 화학적으로 결합된 UV-발색단을 포함하고, 상기 자외 방사선 흡수 폴리글리세롤 중의 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들에 할당 가능한 크로마토그램 피크들의 벨리-투-밸리 피크 면적은, 모든 크로마토그램 피크들의 총 벨리-투-밸리 피크 면적의 약 1% 이하를 차지하는, 상기 중합체 조성물; 및
화장품용으로 허용 가능한 국소 담체
를 포함하는, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 UV-흡수 폴리글리세롤을 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양으로부터의 것과 같은 자외(UV) 방사선에의 장기간 노출은 광 피부병 및 홍반의 형성을 야기할 수 있을 뿐만 아니라 피부암, 예를 들어 흑색종의 위험을 증가시키고 피부 노화, 예를 들어, 피부 탄력 상실 및 주름을 촉진할 수 있다.

[0003] 신체를 자외광으로부터 차폐하는 다양한 능력을 갖는 다수의 썬스크린 조성물이 구매 가능하다. 그러나, 강력한 UV 방사선 보호를 제공하는 썬스크린 조성물을 제공하는 데에는 수많은 난제가 여전히 존재한다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 자외 방사선 흡수 폴리글리세롤을 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다. 자외 방사선 흡수 폴리글리세롤은 그에 화학 결합된 UV-발색단(chromophore)을 포함한다. 중합체 조성물은 낮은 분율의 다이글리세롤 발색단 콘주게이트(conjugate)들을 갖는다. 또한, 본 발명은 글리세롤과 다가 무기 염기를 반응시켜 폴리글리세롤 중간체를 제조하는 단계; 및 폴리글리세롤 중간체를 상보적 작용기를 갖는 UV-발색단과 반응시켜 중합체 조성물을 형성하는 단계를 포함하는, 자외 방사선 흡수 폴리글리세롤의 제조 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0005] <도 1>

도 1은 본 발명의 중합체 조성물의 크로마토그램.

<도 2>

도 2는 비교용 중합체 조성물의 크로마토그램.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 달리 정의되지 않는다면, 본 명세서에서 사용된 모든 기술 용어 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 숙련자가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 달리 표시되지 않는다면, 모든 탄화수소 기(예를 들어, 알킬 기, 알케닐 기)는 적쇄 또는 분지쇄 기일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 달리 표시되지 않는다면, 용어 "분자량"은 중량평균 분자량(M_w)을 말한다.

[0007] 달리 정의되지 않는다면, 모든 농도는 조성물의 중량을 기준으로 한 농도를 말한다. 또한, 명확하게 달리 정의되지 않는다면, 한 부류의 성분들과 관련하여, 용어 "본질적으로 부재하는"은 특정 성분이 효과 또는 특성을 제공하는 데 효과적이기에 필요로 하는 것보다 적은 농도로 특정 성분(들)이 존재함을 말하는데, 이를 위해 이는 달리 예를 들어 약 1% 이하 또는 약 0.5% 이하로 사용될 것이다.

[0008] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "UV-흡수"는 자외선 스펙트럼 (290 nm 내지 400 nm)의 일부 부분에서 방사선을 흡수하는 재료 또는 화합물, 예를 들어, 중합체성 또는 비-중합체성 썬스크린제 또는 화학적 부분(moiety), 예를 들어, 상기에 정의된 자외선 스펙트럼 내의 적어도 하나의 광장에 대해 약 $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이상의 흡광 계수를 갖는 것을 말한다. 본 명세서에 개시 및 청구된 SPF 값은 하기에서 본 명세서에 기재된 시험관 내(in-vitro) 방법을 사용하여 결정된다.

UV-흡수 폴리글리세롤

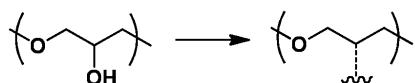
[0010] 본 발명의 실시 형태들은 자외 방사선 흡수 폴리글리세롤 (즉, "UV-흡수 폴리글리세롤")을 포함하는 조성물에 관한 것이다. UV-흡수 폴리글리세롤은, 자외선 스펙트럼 (290 nm 내지 400 nm 사이의 광장)의 일부 부분에서 방사선을 흡수하는 폴리글리세롤을 의미한다. UV-흡수 폴리글리세롤은 발색단이 피부를 통해 흡수되는 것을 감소시키거나 방지하기에 적합할 수 있는 중량평균 분자량 (M_w)을 갖는다. 일 실시 형태에 따르면, UV-흡수 폴리글리세롤의 적합한 분자량은 500 초과의 M_w 이다. 일 실시 형태에서, M_w 는 약 500 내지 약 50,000의 범위이다. 다른 실시 형태에서, M_w 는 약 500 내지 약 5,000의 범위이다. 다른 실시 형태에서, M_w 는 약 1,000 내지 약 20,000, 예를 들어, 약 1,000 내지 약 10,000의 범위이다.

[0011] UV-흡수 폴리글리세롤을 포함하는 조성물이 본 명세서에 기재된다. 당업자가 인지하는 바와 같이, "폴리글리세롤"은 UV-흡수 중합체가, 서로 공유 결합된 복수의 글리세릴 반복 단위를 포함함을 나타낸다. UV-흡수 폴리글리세롤의 "골격"은 공유 결합된 글리세릴 반복 단위들의 가장 긴 연속적인 배열을 말한다. 공유 결합 원자들의 다른 더 작은 군은 골격으로부터 분지되는 웨던트 기로 간주된다.

[0012] "글리세릴 반복 단위" (본 명세서에서는 "글리세릴 잔류부 단위"(glyceryl remnant unit)로도 지칭됨)는, 하이드록실 기와 같은 친핵성 기를 제외한 글리세롤 단위를 의미한다. 글리세릴 잔류부 단위는 에테르 작용기를 포함하며, 선형 및 수지상(dendritic) 잔류부의 경우 일반적으로 C_3H_5O 로서 나타내어질 수 있다 (문헌[Rokicki et al., 1998]).

al. Green Chemistry., 2005, 7, 52]. 적합한 글리세릴 잔류부 단위에는 하기 글리세릴 단위: 선형-1,4 ($L_{1,4}$) 글리세릴 단위; 선형-1,3 ($L_{1,3}$) 글리세릴 반복 단위; 수지상 (D) 글리세릴 단위; 말단-1,2 ($T_{1,2}$) 단위; 및 말단-1,3 ($T_{1,3}$) 단위의 탈수 형태(즉, 1 몰의 물이 제거됨)가 포함된다. 선형 글리세릴 잔류부 단위 및 말단 단위의 예가 하기에 (화살표의 오른쪽에) 나타나 있다. 탈수 전의 상응하는 글리세릴 단위 (화살표의 왼쪽에 나타나 있음; 하이드록실을 포함함)가 또한 나타나 있다:

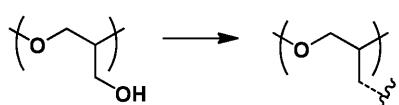
[0013] 선형-1,4 ($L_{1,4}$) 글리세릴 반복 단위



[0014] 선형 1,4

선형 1,4 잔류부

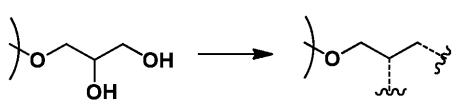
[0015] 선형-1,3 ($L_{1,3}$) 글리세릴 반복 단위



[0016] 선형 1,3

선형 1,3 잔류부

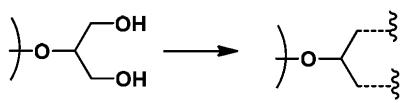
[0017] 말단-1,2 ($T_{1,2}$) 단위



[0018] 말단 1,2

말단 1,2 잔류부

[0019] 및 말단-1,3 ($T_{1,3}$) 단위



[0020] 말단 1,3

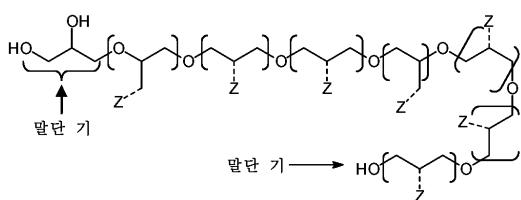
말단 1,3 잔류부

[0021] 중합체 화학 분야의 당업자는 폴리글리세롤이, 임의의 전형적인 중합체와 마찬가지로, 반복 단위 및 말단 기로 구성됨을 알 것이다. 중합체가 단량체 단위들의 축합 (중합 중에 물이 제거됨)에 의해 형성되는 단순한 경우에, 말단 기는 모(parent) 분자로 구성되는 반면, 반복 단위는 모 단량체에서 물 분자를 뺀 것으로부터 유도된다. 단량체 글리세롤을 사용하여 합성될 수 있는 폴리글리세롤의 경우가 그러하다.

[0022] 이는 하기 화학식 I에 추가로 나타나 있으며, 여기서, 반복 단위 이성체 (총 7개의 글리세릴 반복 단위)는 소괄호로 구분되고 말단 글리세릴 잔류부 (1개의 말단 글리세릴 잔류부)는 중괄호로 구분되어, 총 중합도(DP)가 8이다. 화학식 I에서의 "Z"는 UV-발색단, 소수성 부분, 또는 미반응 하이드록실 기로부터 선택된다.

[0023] [화학식 I]

[0024] UV-흡수 폴리글리세롤



[0025] [0026] 상기에 기재된 바와 같이, 폴리글리세롤은 하나 이상의 소수성 부분을 포함할 수 있다. 적합한 소수성 부분에는, 예를 들어, 하기 중 적어도 하나를 함유하는 비극성 부분이 포함된다: (a) 6개 이상의 탄소의 탄소-탄소 사

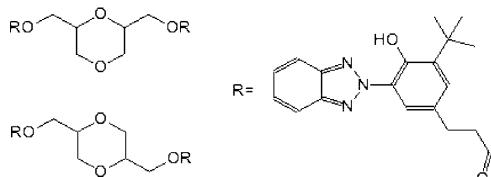
슬 - 6개의 탄소 중 어느 것도 카르보닐 탄소가 아니며 그에 직접 결합된 친수성 부분을 갖지 않음 -; (b) 3개 이상의 알킬 실록시 기 ($-[Si(R)_2O]-$) 및/또는 (c) 연속하여 3개 이상의 옥시프로필렌 기. 소수성 부분은 선형, 환형, 방향족, 포화 또는 불포화 기일 수 있거나, 또는 이를 포함할 수 있다. 바람직한 소수성 부분은 6개 이상의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 8 내지 30개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 10 내지 26개의 탄소 원자, 그리고 가장 바람직하게는 12 내지 24개의 탄소 원자를 포함한다. 소수성 부분의 예에는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬 부분, 예를 들어, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_8-C_{30} 알킬, 예를 들어, 테실, 운데실, 도데실 (라우릴), 트라이데실, 테트라데실 (미리스틸), 펜타데실, 헥사데실 (세틸, 팔미틸), 헵타데실, 헵타데세닐, 헵타-8-데세닐, 헵타-8,11-데세닐, 옥타데실 (스테아릴), 노나데실, 에이코사닐, 헤니코센-12-일, 헤니코사닐, 도코사닐 (베헤닐) 등뿐만 아니라 벤질이 포함된다. 소정의 바람직한 소수성 부분에는 헵타데실, 헵타데세닐, 헵타-8-데세닐, 헵타-8,11-데세닐 등이 포함된다. 소수성 부분의 다른 예에는 6개 이상의 탄소의 탄소 사슬 (6개의 탄소 중 어느 것도 그에 직접 결합된 친수성 부분을 갖지 않음)을 함유하는, 폴리(옥시프로필렌), 폴리(옥시부틸렌), 폴리(다이메틸실록산), 및 플루오르화 탄화수소 기 등과 같은 기가 포함된다.

[0027]

소정 실시 형태들에 따르면, 본 발명의 중합체 조성물은 낮은 분율의 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들을 포함한다. "다이글리세롤 발색단 콘주케이트들"은, 2개의 글리세릴 반복 단위 및 적어도 하나의 화학 결합된 UV-발색단을 갖는 폴리글리세롤을 의미한다. 예시적인 구조가 하기에 화학식 II에 나타나있다.

[0028]

[화학식 II]



[0029]

"낮은 분율"의 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들은, 하기 실시예에 기술된 바와 같이, 크로마토그램 분석에 의해 결정할 때, 자외 방사선 흡수 폴리글리세롤 중의 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들에 할당 가능한 피크들의 밸리-투-밸리 피크 면적(valley-to-valley peak area)이 스펙트로그램의 모든 피크들의 총 밸리-투-밸리 피크 면적, 즉 "총 피크 면적"의 약 1% 이하, 예를 들어, 총 피크 면적의 약 0.5% 이하, 예를 들어, 총 피크 면적의 약 0.2% 이하를 차지함을 의미한다.

[0031]

당업자가 쉽게 인지하는 바와 같이, 중합체 조성물 중의 화학 구조체들의 상대적인 존재율을 결정하기 위한 크로마토그램을 생성하는 한 가지 특히 적합한 방법은 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC), 자외선/가시선(UV-VIS) 및 질량 분석법(MS)을 사용하는 것을 포함한다. 예를 들어, 성분 분석을 위해 HPLC를 사용하여 성분들을 분리함으로써 중합체 조성물을 시험할 수 있다. 자외선/가시선(UV-VIS) 및 질량 분석법(MS)을 사용하여 특정 체류 시간에 피크들의 크로마토그램을 생성하고 이러한 피크들을 개별 성분들에 할당시킴으로써 검출을 수행한다. 본 발명의 소정 실시 형태들에 따르면, 그러한 분석은 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들에 할당 가능한 피크들을 전혀 나타내지 않는다. 소정의 다른 실시 형태들에 따르면, 그러한 피크들이 존재하는 경우, 당업자가 쉽게 인지하는 바와 같이, 크로마토그램 상의 인접한 최소점들을 연결하고 각각의 다양한 피크들에 대해 곡선 아래 면적을 계산(적분)함으로써 총 피크 면적을 확인할 수 있다. 다이글리세롤 콘주케이트들의 존재를 판단하기 위한 특정의 적합한 HPLC 방법이 하기에 제공된다.

[0032]

본 명세서에 기재된 폴리글리세롤은 다양한 합성 경로를 통해 얻어질 수 있다. 한 가지 특히 적합한 경로는, 예를 들어, 글리세롤과 적합한 반응물, 예를 들어, 무기 염기 (알칼리)를 반응기 내에서 배합하고 글리세롤의 중합을 촉진하도록 진공, 교반 및 열을 가함으로써 글리세롤을 중합하여 폴리글리세롤 중간체를 제조하는 것을 포함한다. 이러한 방법을 이용하여, 제어된 방식으로 글리세롤을 중합하는데, 이러한 방식은 고도의 선형도 (더 낮은 환형도)를 갖는 고 폴리글리세롤 중간체를 생성하는 경향이 있다. 한 가지 특정 실시 형태에 따르면, 반응물은 다가 무기 염기, 예를 들어, 칼슘-함유 화합물, 예를 들어, 수산화칼슘이다. 반응기의 온도는, 예를 들어, 200°C 내지 240°C, 예를 들어, 220°C 내지 240°C로 유지될 수 있다. 적합한 압력은 약 10 mmHg 내지 약 400 mmHg, 예를 들어, 약 100 mmHg 내지 약 400 mmHg, 예를 들어, 약 150 mmHg일 수 있다. 글리세롤 대 칼슘-함유 화합물의 적합한 몰 비는 약 1:0.0002 내지 약 1:0.005의 범위이다.

[0033]

소정 실시 형태들에 따르면, 폴리글리세롤 중간체를 소수성 반응물과 반응시킨다. 적합한 소수성 반응물은 폴리글리세롤 중간체의 하이드록실 기를 대체하여 그에 공유 결합할 수 있어서, 궁극적으로는 UV-흡수 폴리글리세

롤에 결합된 소수성 부분 (상기에 기재됨)을 제공하는 것들이다. 당업자가 쉽게 인지하는 바와 같이, 소수성 반응물의 적합한 예에는 폴리글리세롤 중간체 상의 하이드록실과 반응할 수 있으며 에스테르 결합을 통해 폴리글리세롤에 부착될 수 있는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₈-C₃₀ 지방산, 우레탄 결합을 통해 하이드록실과 반응할 수 있는 C₈-C₃₀ 아이소시아네이트가 포함된다. 다른 적합한 소수성 반응물에는 C₈-C₃₀ 에폭사이드, C₈-C₃₀ 할로하이드린, C₈-C₃₀ 알킬 할라이드, 특히 폴리글리세롤 중간체 상의 펜던트 하이드록실과 축합 반응할 수 있는 소수성 반응물이 포함된다. 이러한 실시 형태에서는, 소수성으로-개질된 폴리글리세롤 중간체가 형성된다.

[0034] 소정 실시 형태들에 따르면, 폴리글리세롤 중간체 (또는 소수성으로-개질된 폴리글리세롤 중간체)는 풍부화되며 (enriched), 즉 폴리글리세롤의 저분자량 (저 DP) 분획들 및 잔류 글리세롤을 폴리글리세롤 중간체로부터 제거하여 풍부화된 폴리글리세롤 중간체를 형성한다. 잔류 글리세롤은, 예를 들어, 열 및 진공을 가하는 것에 의해 제거될 수 있다. 미반응 글리세롤을 제거하기에 적합한 조건은 약 200°C의 온도 및 약 4 mmHg의 압력을 수 있다. 반응기의 하부를 통해 스텁을 도입함으로써 추가로 글리세롤을 제거할 수 있다.

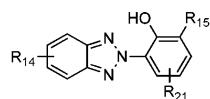
[0035] 글리세롤뿐만 아니라 저 DP 성분들, 예를 들어, 다이글리세롤을 제거하는 한 가지 특히 적합한 방법은 폴리글리세롤 중간체를 박막으로 드로잉하는 중에 폴리글리세롤 중간체에 열 및 진공을 가하는 것을 포함한다. 이러한 소위 "와이프드 필름 증발"(wiped film evaporation)은 가열된 표면을 갖는 챔버에 폴리글리세롤 중간체를 제공하고, 진공을 가하고, 가열된 표면을 가로질러 폴리글리세롤 중간체의 박막을 스프레딩(spread)하여 폴리글리세롤 중간체의 저분자량 분획들을 선별적으로 증발시키는 것을 포함한다. 기계적으로, 예를 들어, 챔버 내에서 측에 대해 회전하는 가요성 블레이드에 의해 폴리글리세롤 중간체를 스프레딩하는 것을 수행하여, 유체 폴리글리세롤 중간체를 필름으로 드로잉하고, 제거하는 것이 바람직한 분획들의 증발 및 제거를 촉진하여 풍부화된 폴리글리세롤 중간체를 형성할 수 있다. 온도는 약 260°C에서 유지될 수 있으며, 압력은 약 10 내지 50 밀리토르에서 유지될 수 있다.

[0036] 본 발명의 UV-흡수 폴리글리세롤에 화학 결합될 수 있는 적합한 UV-발색단에는 UV-흡수 트라이아졸 (2개의 탄소 원자 및 3개의 질소 원자를 갖는 5원 헤테로사이클릭 고리를 함유하는 부분), 예를 들어, 벤조트라이아졸이 포함된다. 다른 실시 형태에서, 화학식 I 및 화학식 II의 UV-흡수 발색단에는 펜던트 UV-흡수 트라이아진 (3개의 질소 원자 및 3개의 탄소 원자를 함유하는 6원 헤테로사이클)이 포함된다. 적합한 UV-발색단에는 UVA 방사선에 대한 흡수성을 갖는 것들이 포함된다. 다른 적합한 UV-발색단은 UVB 영역에서 흡수성을 갖는 것들이다. 일 실시 형태에서, UV-발색단은 UVA 및 UVB 영역 둘 모두에서 흡수한다. 일 실시 형태에서, UV-흡수 폴리글리세롤이 필름으로 캐스팅되는 경우, 이러한 파장 범위 내의 적어도 하나의 파장에 대해 측정할 때, 약 1000 mol⁻¹ cm⁻¹ 이상, 바람직하게는 약 2000 mol⁻¹ cm⁻¹ 이상, 더욱 바람직하게는 약 4000 mol⁻¹ cm⁻¹ 이상의 몰 흡광 계수를 생성하는 것이 가능하다. 일 실시 형태에서, 스펙트럼의 이러한 부분 내의 40% 이상의 파장에 걸쳐 몰 흡광 계수는 약 1000 mol⁻¹ cm⁻¹ 이상이다. UVA를 흡수하는 UV-발색단의 예에는 트라이아졸, 예를 들어, 벤조트라이아졸, 예를 들어, 하이드록시페닐-벤조트라이아졸; 캄포르(camphor), 예를 들어, 벤질리덴 캄포르 및 그 유도체 (예를 들어, 테레프탈릴리멘 다이캄포르 셀폰산); 다이벤조일메탄 및 그 유도체가 포함된다.

[0037] 일 실시 형태에서, UV-발색단은, 하기 화학식 III으로 나타내어지는 구조를 갖는, 광안정성 및 강한 UVA 흡수성을 모두를 제공하는 벤조트라이아졸이다.

[화학식 III]

[0039] 벤조트라이아졸 UV-흡수 발색단



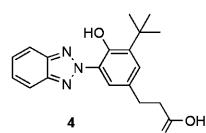
[0040] [0041] 상기 식에서, 각각의 R₁₄는 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬, 알콕시, 아실, 알킬옥시, 알킬아미노, 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 선택되고; R₁₅는 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬, 알콕시, 아실, 알킬옥시, 및 알킬아미노로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₂₁은 C₁-C₂₀ 알킬, 알콕시, 아실, 알킬옥시, 및 알킬아미노로부터 선택된다. R₁₅ 기 또는 R₂₁ 기 중 어느 하나는 UV-발색단과 풍부화된 폴리글리세롤 중간체 사이의 반응 후의 작용기의 잔류부를

포함할 수 있다. 화학식 III의 구조와 유사한 화합물이 미국 특허 제5,869,030호에 기재되어 있으며, 메틸렌 비스-벤조트라이아졸릴 테트라메틸부틸페놀 (미국 미시간주 와이언도트 소재의巴斯프 코포레이션(BASF Corporation)에 의해 상표명 틴소르브(TINSORB) M으로 판매되는 화합물)이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, UV-흡수 트라이아졸은,巴斯프로부터 또한 입수 가능한 티누빈(TINUVIN) 213으로 구매 가능 한, 3-(3-(2H-벤조[d][1,2,3]트라이아졸-2-일)-5-(tert-부틸)-4-하이드록시페닐) 프로판산과 폴리에틸렌 글리콜 300의 에스테르 교환반응 생성물로부터 유도된다. 다른 실시 형태에서, UV 흡수-트라이아졸은,巴斯프로부터 또한 입수 가능한 티누빈 99로 구매 가능한, 벤젠프로판산, 3-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-5-(1, 1-다이메틸에틸)-4-하이드록시-, C₇₋₉-분지형 및 선형 알킬 에스테르이다. 다른 실시 형태에서, UV-흡수 기는 트라이아진 부분을 함유한다. 예시적인 트라이아진은 6-옥틸-2-(4-(4,6-다이([1,1'-바이페닐]-4-일)-1,3,5-트라이아진-2-일)-3-하이드록시페녹시) 프로파노에이트 (미국 미시간주 와이언도트 소재의巴斯프 코포레이션에 의해 상표명 티누빈 479로 판매되는 화합물)이다.

[0042] 다른 실시 형태에서, UV-발색단은 UVB 흡수 부분이다. UVB-흡수 발색단은 자외선 스펙트럼의 UVB 부분 (290 내지 320 nm)에서 흡수성을 갖는 UV-발색단을 의미한다. 일 실시 형태에서, UVB-흡수 발색단으로서 간주하는 것에 대한 기준은, 파장 범위가 290 nm 내지 320 nm인 것을 제외하고는, UVA-흡수 발색단에 대해 상기에 기재된 것과 유사하다. 적합한 UVB-흡수 발색단의 예에는 4-아미노벤조산 및 그의 알칸 에스테르; 안트라닐산 및 그의 알칸 에스테르; 살리실산 및 그의 알칸 에스테르; 하이드록시신남산 및 그의 알칸 에스테르; 다이하이드록시-, 다이카르복시-, 및 하이드록시카르복시벤조페논 및 그의 알칸 에스테르 또는 산 할라이드 유도체; 다이하이드록시-, 다이카르복시-, 및 하이드록시카르복시칼콘 및 그의 알칸 에스테르 또는 산 할라이드 유도체; 다이하이드록시-, 다이카르복시-, 및 하이드록시카르복시쿠마린 및 그의 알칸 에스테르 또는 산 할라이드 유도체; 벤잘말로네이트 (벤질리텐 말로네이트); 벤즈이미다졸 유도체 (예를 들어, 페닐 벤즈이미다졸 세로판, PBSA), 벤즈옥사졸 유도체, 및 중합체 사슬 내에 공유 결합될 수 있는 다른 적합하게 작용화된 화학종이 포함된다. 다른 실시 형태에서, UV-흡수 폴리글리세롤은 하나를 초과하는 UV-발색단, 또는 하나를 초과하는 화학적 부류의 UV-발색단을 포함한다.

[0043] 본 발명의 소정 실시 형태들에 따르면, 본 발명의 중합체 조성물에 존재하는 UV-흡수 폴리글리세롤 상에 화학 결합된 UV-발색단을 제공하기 위하여, "중합-후 부착"(post-polymerization attachment) 기술이 이용될 수 있다. 폴리글리세롤 중간체에 존재하는 미반응, 펜던트 하이드록실 기와, 상보적 작용기를 함유하는 UV-발색단을 반응시켜 UV-흡수 폴리글리세롤을 얻는다. UV-발색단 상의 적합한 상보적 작용기에는 카르복실레이트, 아이소시아네이트, 에폭사이드, 에스테르, 알킬 에스테르, 산 할라이드 등이 포함된다. 상보적 작용기를 갖는 UV-발색단의 일례는, 하기 화학식 IV로 표시되는, 벤조트라이아졸 카르복실레이트 UV-발색단, 3-(3-(2H-벤조[d][1,2,3]트라이아졸-2-일)-5-(tert-부틸)-4-하이드록시페닐) 프로판산이다.

[화학식 IV]



[0045]

[0046] 이러한 실시 형태에서, 풍부화된 폴리글리세롤 중간체 상의 펜던트 하이드록실은 축합을 통해 UV-발색단 상의 상보적 카르복실레이트 작용기와 반응한다. 카르복실레이트 또는 다른 상보적 작용기를 갖는 벤조트라이아졸은, 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2012/0058974호, "살충제 및 벤조트라이아졸 UV 흡수제를 포함하는 조성물(Composition Comprising Pesticide and Benzotriazole UV Absorbers)"에 기재된 것들과 같은, 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

[0047] 따라서, 이러한 방법을 통해 형성되는 중합체 조성물은 풍부화된 폴리글리세롤 중간체 또는, 대안적으로, 소수성으로 개질된 폴리글리세롤, 예를 들어, 폴리글리세롤 에스테르와, 폴리글리세롤 중간체에 대한 공유 부착을 위해 적합한 작용기를 갖는 UV-발색단과의 반응 생성물이다.

[0048] 한 가지 특정 실시 형태에 따르면, 폴리글리세롤 중간체는 글리세롤과 수산화칼슘을 반응시켜 글리세롤을 중합함으로써 형성된다. 반응기의 온도는 200°C 내지 240°C에서 유지되며, 압력은 약 400 mmHg에서 유지되고, 약 1:0.0002 내지 약 1:0.005의 글리세롤 대 수산화칼슘의 몰 비가 사용된다. 약 260°C의 배럴 온도 및 약 10 내지 50 밀리토르의 압력을 갖는 와이프드 필름 증발기를 사용하여 잔류 글리세롤 및 저분자량 폴리글리세롤을 제

거하고, 그에 의해 풍부화된 폴리글리세롤 중간체를 형성한다. 선택적으로, 풍부화된 폴리글리세롤 중간체를 투명해질 때까지 수 시간 동안 승온 (약 250°C)에서 스테아르산을 사용해 에스테르화시켜, 소수성으로-개질된 폴리글리세롤 중간체를 형성한다. 여분의 수산화물은 인산을 사용하여 중화시킨다.

[0049] 벤조트라이아졸 카르복실레이트는 3-[3-(2H-1,2,3-벤조트라이아졸-2-일)-5-tert-부틸-4-하이드록시페닐]프로파노에이트의 폴리에틸렌 글리콜 에스테르 (미국 미시간주 와이언도트 소재의 바스크 코포레이션에 의해 상표명 티누빈 213으로 판매되는 발색단)를 첨가하여 제조된다. 81.0 g를 자석 교반 막대가 담긴 2 L 둥근바닥 플라스크에 첨가한다. 에탄올(600 mL)을 깔때기로 플라스크에 첨가하고, 혼합물을 균질해질 때까지 교반한다. 수산화나트륨(NaOH, 30.8 g)을 H₂O (400 mL)에 용해하고; 염기성 용액을 2L 플라스크 위의 첨가 깔때기로 옮긴다. 교반되는 혼합물에 NaOH 용액을 천천히 첨가한다. 첨가가 완료되었을 때, 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반한다. 회전 증발에 의해 용액을 농축하여 에탄올의 대부분을 제거한다. 생성된 주황색 오일을, H₂O를 사용하여 1400 mL로 희석한다. 혼합물을 기계적으로 교반하고 1 M HCl 수용액 (약 700 mL)을 첨가하여 약 pH 1로 산성화시킨다. 생성된 백색 침전물을 여과하고 압착하여 물을 제거하고, 이어서 에탄올로부터 재결정화한다. 상청액을 제거하고 회전 증발에 의해 농축하고; 두 번째 수화물 물질을 백색, 무정형 고체로서 단리한다. 두 수화물을 합하고 전공 오븐에서 하룻밤 건조하여 벤조트라이아졸 카르복실레이트를 형성한다.

[0050] 자석 교반 막대가 담긴 2구 100 mL 둥근 바닥 플라스크 내로 옮겨서, 풍부화된, 소수성으로-개질된 폴리글리세롤을 벤조트라이아졸 카르복실레이트 (8.8 g, 23.8 mmol)와 반응시킨다. 플라스크에 100 mL 수집 플라스크를 갖는 중류 어댑터 및 질소 주입구 어댑터를 장착한다. 장치를 진공 하에 1시간 동안 두고, 이어서 질소로 백필링(backfilling)한다. 중류 헤드를 제거하고, 주석(II) 에틸 헥사노에이트 (50 μL)를 질소 유동 하에서 주사기로 반응 플라스크에 첨가한다. 장치를 재조립하고, 이어서 3회 질소로 진공 하에서 펴징하고 백필링한다. 180°C로 가온된 오일조에 반응 플라스크를 담그고, 질소의 일정한 유동이 중류 어댑터를 통해 2구 플라스크 내로 들어가 진공 어댑터 밖으로 실내 분위기로 나오게 한다. 반응물을 3시간 동안 교반하고 이어서 질소 유동 하에서 실온으로 냉각하여, 생성물인 UV 흡수 폴리글리세롤을 포함하는 중합체 조성물을 황색 고체로서 수득한다.

[0051] 당업자가 인지하는 바와 같이, 본 발명의 국소 조성물에 유용한 UV-흡수 폴리글리세롤은 중합체 합성을 통해 제조된다. UV-흡수 폴리글리세롤의 합성은 일반적으로 다양한 분자량의 UV-흡수 폴리글리세롤의 혼합물인 반응 생성물을 얻는데, 이는 이하에서 "중합체 조성물"로 지칭된다. 글리세롤 및 저분자량 글리세롤 콘주케이트들의 제거/감소에도 불구하고, 중합체 조성물은 (UV-흡수 폴리글리세롤 조성물 외에) 소량의 결합되지 않은, 즉, 비공액, 재료, 예를 들어, 폴리글리세롤 골격에 공유 결합되지 않은 글리세롤, 발색단 또는 소수성 부분을 추가로 포함할 수 있다.

[0052] 소정 실시 형태들에 따르면, 본 발명의 국소 조성물에 포함될 중합체 조성물은 화학 결합된 UV-발색단을 포함하는 UV-흡수 폴리글리세롤을 약 90% 이상 포함한다. 소정의 다른 실시 형태들에 따르면, 중합체 조성물은 화학 결합된 UV-발색단을 포함하는 UV-흡수 폴리글리세롤을 약 95% 이상 포함한다. 소정의 다른 실시 형태들에 따르면, 중합체 조성물은 발색단이 화학 결합되어 있는 선형 UV-흡수 폴리글리세롤을 약 98% 이상, 예를 들어, 약 99% 이상 포함한다.

[0053] 본 명세서에 기재된 중합체 조성물은 UV 흡수가 요구되는 응용에서 유용하다. 예를 들어, 중합체 조성물은, 화장품 응용을 위해 적합한 화장품용으로 허용 가능한 담체와 배합하기에 유용할 수 있거나, 또는 중합체 조성물을 다른 재료와 배합하여 (즉, 재료를 중합체 조성물과 용융 블렌딩하거나 또는 재료를 UV-흡수 중합체로 코팅하여) 재료의 UV 열화를 감소시키는 데 유용할 수 있다. UV-흡수 폴리글리세롤을 본 발명의 그러한 조성물에 포함시키는 것은 SPF (주로 UVB 흡수성)의 증대, PFA (주로 UVA 흡수성)의 증대 또는 둘 모두의 증대를 제공할 수 있다. 화장품용으로 허용 가능한 국소 담체는 인간 피부에 대한 국소 도포를 위해 적합하며, 예를 들어, 물, 에탄올, 아이소프로판올과 같은 하나 이상의 비히클, 연화제(emollient), 습윤제(humectant), 및/또는 하나 이상의 계면활성제/유화제, 방향제, 방부제, 방수 중합체, 및 화장품 제형화에 보통 사용되는 유사한 성분들을 포함할 수 있다. 따라서, 중합체 조성물은 본 기술 분야에 공지된 성분들을 사용하여 스프레이, 로션, 젤, 스크림 또는 다른 제품 형태로 제형화될 수 있다. 유사하게, 소정 실시 형태들에 따르면, UV-흡수 폴리글리세롤을 함유하는 중합체 조성물을 포함하는 조성물을 국소 도포함으로써 UV 방사선으로부터 인간 피부를 보호할 수 있다.

[0054] 소정 실시 형태들에 따르면, 본 발명의 국소 조성물에 존재하는 썬스크린제는, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 발색단이 화학 결합되어 있는 UV-흡수 폴리글리세롤로 이루어질 수 있거나, 또는 그로 본질적으로 이루어질 수

있다. 소정의 다른 실시 형태들에 따르면, 썬스크린제는, 상기에 정의된 바와 같은, 그러한 UV-흡수 폴리글리세롤 이외에, 추가적인 UV-흡수 중합체, 및/또는 비-UV-흡수, 광-산란 입자를 포함할 수 있다. 추가적인 UV-흡수 중합체는 주기적으로, 예를 들어, 적어도 2회 반복하여 분자를 생성하는 하나 이상의 구조 단위를 갖는 것으로 나타내어질 수 있는 분자이며, 본 명세서에서 정의되고 청구된 바와 같은 것들 이외의 UV-흡수 폴리글리세롤 일 수 있다. 소정 실시 형태들에서, 조성물에는 UV-흡수 폴리글리세롤 이외의 UV-흡수 중합체가 실질적으로 부재할 수 있다. "UV-흡수 폴리글리세롤 이외의 UV-흡수 중합체가 실질적으로 부재하는"은, 조성물이, UV-흡수 폴리글리세롤 및 비-중합체성 UV-흡수 썬스크린제의 부재 하에 2 초과의 SPF를 갖는 조성물을 제공하기에 효과적인 양으로, UV-흡수 폴리글리세롤 이외의 UV-흡수 중합체를 함유하지는 않음을 의미한다. 또 다른 실시 형태들에서, 후술하는 바와 같이, 조성물에는 UV-흡수 폴리글리세롤 이외의 UV-흡수 중합체 및 비-중합체성 UV-흡수 썬스크린제 둘 모두가 실질적으로 부재할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 UV-흡수 폴리글리세롤 이외의 그러한 UV-흡수 중합체 및/또는 그러한 비-중합체성 UV-흡수 썬스크린제를 약 1% 이하, 또는 약 0.5% 이하로 함유할 것이다.

[0055] 추가적인 UV-흡수 중합체는 분자량이 약 1500 초과일 수 있다. 적합한 추가적인 UV-흡수 중합체의 예에는 베르나스코니(Bernasconi) 등의 미국 특허 제6,193,959호에 기재된 것들을 포함하는 벤질리텐 말로네이트 실리콘에 포함된다. 특히 적합한 벤질리텐 말로네이트에는 네덜란드 헤어렌 소재의 DSM (로얄 디에스엠 엔.브이.(Royal DSM N.V.))으로부터 구매 가능한 "파르솔(Parsol) SLX"가 포함된다. 다른 적합한 추가적인 UV-흡수 중합체는 미국 특허 제6,962,692호; 미국 특허 제6,899,866호; 및/또는 미국 특허 제6,800,274호에 개시되어 있으며; 미국 일리노이주 시카고 소재의 홀스타 컴퍼니(HallStar Company)로부터 구매 가능한 상표명 "폴리크릴렌(POLYCRYLENE)"으로 판매되는, 헥산이산과 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 3-[(-2-시아노-1-옥소-3,3-다이페닐-2-프로페닐)옥시]-2,2-다이메틸프로필 2-옥틸도데실 에스테르의 중합체가 포함된다. 이용되는 경우, 그러한 추가적인 UV-흡수 중합체는 약 1% 이상, 예를 들어, 약 3% 이상의 농도로 사용될 수 있다.

[0056] 비-UV-흡수, 광산란 입자는 UV 스펙트럼에서 흡수하지는 않지만, 입사 UV 방사선의 산란에 의해 SPF를 증대시킬 수 있다. 비-UV-흡수, 광산란 입자의 예에는 소정 치수, 예를 들어, 약 0.01 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터의 평균 직경을 갖는 고형 입자가 포함된다. 소정 실시 형태들에서, 비-UV-흡수, 광산란 입자는 유기 중합체 또는 유리를 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어지는 중공 입자이다. 적합한 유기 중합체에는, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)로부터 구매 가능한, 썬스퍼스(SUNSPHERES)로 공지된 것과 같은, 아크릴/스티렌 공중합체를 포함하는, 아크릴 중합체가 포함된다. 적합한 유리에는, 발명의 명칭이 "유리 미소구체를 포함하는 심미적으로 개선되고 SPF 개선된 UV-썬스크린"(AESTHETICALLY AND SPF IMPROVED UV-SUNSCREENS COMPRISING GLASS MICROSPHERES)인, 미국 특허 출원 공개 제20050036961A1호에 기재된 것들과 같은 보로실리케이트 유리가 포함된다.

국소 조성물

[0058] 일 실시 형태에서, 인체, 예를 들어, 피부, 모발, 입술, 또는 손발톱과 같은 캐라틴성 표면, 및 특히 피부에 도포하기 위한 국소용/화장품용으로 적합한 조성물이 제공된다. 본 조성물은 화학 결합된 UV-발색단을 포함하는 UV-흡수 폴리글리세롤을 포함하는 중합체 조성물을 포함한다.

[0059] 상기에 논의된 바와 같은, 국소 조성물 중, 화학 결합된 UV-발색단을 포함하는 UV-흡수 폴리글리세롤의 농도는, 특히 조성물에 추가적인 UV-흡수 중합체, 즉, 화학 결합된 UV-발색단을 포함하는 UV-흡수 폴리글리세롤 이외의 UV-흡수 중합체, 또는 본 명세서에 기재된 바와 같은 비-중합체성 UV-흡수 썬스크린제가 부재하거나 실질적으로 부재하는 경우에, 약 10 이상의 SPF를 제공하기에 충분할 수 있다. 따라서, UV-흡수 폴리글리세롤의 농도는, 조성물의 약 5% 내지 약 50%, 예를 들어, 약 7% 내지 약 40%, 예를 들어, 약 10% 내지 약 30%, 예를 들어, 약 15% 내지 약 30%로 다양할 수 있다. 소정 실시 형태들에서, UV-흡수 폴리글리세롤의 농도는 조성물의 약 10% 이상, 예를 들어, 약 15% 이상, 예를 들어, 약 25% 이상이다. 썬스크린제가 UV-흡수 폴리글리세롤로 본질적으로 이루어지는 소정 실시 형태들에 따르면, UV-흡수 폴리글리세롤의 농도는 약 15% 이상일 수 있다.

[0060] 존재하는 경우, 비-UV-흡수 광산란 입자의 농도는 약 1% 이상, 예를 들어, 약 1% 내지 약 10%, 예를 들어, 약 2% 내지 약 5%일 수 있다. UV-썬스크린제가 상기에 논의된 바와 같은 양으로 비-UV-흡수 썬스크린제를 추가로 포함하는 소정 실시 형태들에서, 본 발명의 조성물은 SPF가 약 20 이상일 수 있다.

[0061] 소정 실시 형태들에 따르면, 본 발명의 조성물에는 비-중합체성 UV-흡수 썬스크린제가 실질적으로 부재할 수 있다. "비-중합체성 UV-흡수 썬스크린제가 실질적으로 부재하는"은, 이러한 실시 형태에서, 조성물이, 하기로 본 명세서에 기재된 시험관 내 방법을 통해 결정할 때, 본 발명에 사용되는 UV-흡수 폴리글리세롤 및 UV-흡수 폴리

글리세롤 이외의 UV-흡수 중합체의 부재 하에 2 조과의 SPF를 갖는 중합체를 제공하기에 효과적인 양으로, 비-중합체성 UV-흡수 썬스크린제를 함유하지는 않음을 의미한다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 약 1% 이하, 또는 약 0.5% 이하의 그러한 비-중합체성 UV-흡수 썬스크린제를 함유할 것이다. 조성물에 실질적으로 부재하는 비-중합체성 UV-흡수 썬스크린제의 일례는 전형적으로 (탄소, 수소, 산소, 및 질소로부터 선택되는 원자들을 주로 또는 단독으로 포함하는) "유기"로서 특징지어질 수 있으며, 규정 가능한 반복 단위를 갖지 않고 전형적으로 분자량이 약 600 달톤 이하, 예를 들어, 약 500 달톤 이하, 예를 들어, 400 틸톤 이하이다. 때때로 "단량체성, 유기 UV-흡수제"로서 지칭되는, 그러한 화합물의 예에는, 메톡시신나메이트 유도체, 예를 들어, 옥틸 메톡시신나메이트 및 아이소아밀 메톡시신나메이트; 캄포르 유도체, 예를 들어, 4-메틸 벤질리덴 캄포르, 캄포르 벤잘코늄 메토설페이트, 및 테레프탈릴리텐 다이캄포르 살폰산; 살리실레이트 유도체, 예를 들어, 옥틸 살리실레이트, 트롤아민 살리실레이트, 및 호모살리레이트; 살폰산 유도체, 예를 들어, 페닐벤즈이미다졸 살폰산; 벤존 유도체, 예를 들어, 다이옥시벤존, 살리소벤존, 및 옥시벤존; 벤조산 유도체, 예를 들어, 아미노벤조산 및 옥틸다이메틸파라-아미노 벤조산; 옥토크릴렌 및 기타 β , β -다이페닐아크릴레이트; 다이옥틸 부타미도 트라이아존; 옥틸 트라이아존; 부틸 메톡시다이벤조일 메탄; 드로메트라이졸 트라이실록산; 및 멘틸 안트라닐레이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0062] 조성물에 실질적으로 부재할 수 있는 다른 비-중합체성 UV-흡수 썬스크린제에는 자외선-흡수 입자, 예를 들어, 이산화티타늄, 산화아연, 및 소정의 다른 전이 금속 산화물을 포함하는 소정 무기 산화물이 포함될 수 있다. 이러한 자외선 스크리닝 입자는 전형적으로 고형 입자이며, 이는 직경이 약 0.1 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터이다.

[0063] 본 발명의 조성물은 다양한 화장품 용도에, 특히 UV 방사선으로부터 피부를 보호하는 데에 사용될 수 있다. 따라서, 조성물은 매우 다양한 전달 형태로 만들어질 수 있다. 이러한 형태에는 혼탁액, 분산액, 용액, 또는 수용성 또는 수-불용성 기재(예를 들어, 유기 또는 무기 분말, 섬유 또는 필름과 같은 기재) 상의 코팅을 포함하지만, 이로 한정되지 않는다. 적합한 제품 형태에는 로션, 크림, 젤, 스틱, 스프레이, 연고, 무스 및 콤팩트/파우더가 포함된다. 레크리에이션(recreation) 또는 일상용(daily-use) 썬스크린, 보습제, 화장품/메이크업(make-up), 클렌저(cleanser)/토너(toner), 노화 방지 제품, 또는 이들의 조합과 같이 다양한 최종 용도를 위해 본 조성물이 이용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 화장품 제형 분야의 숙련자에 의해 잘 알려진 방법을 이용하여 제조될 수 있다.

국소 담체

[0064] 조성물 중의 하나 이상의 UV-흡수 중합체는 "화장품용으로 허용 가능한 국소 담체", 즉 그 안에 다른 성분들이 분산되거나 또는 용해될 수 있으며 국소적으로 사용하는 것을 안전하게 하는 허용 가능한 특성을 보유할 수 있는 국소 사용을 위한 담체와 배합될 수 있다. 따라서, 본 조성물은 화장품 화학 분야에 공지된 임의의 다양한 기능성 성분들, 예를 들어, 연화제(오일 및 왁스를 포함)뿐만 아니라, 개인 케어 조성물에 일반적으로 사용되는 다른 성분들, 예를 들어, 다른 기능성 성분들 중에서도 습윤제, 증점제, 유백제, 방향제, 염료, UV-흡수 폴리글리세롤을 위한 용매를 추가로 포함할 수 있다. UV-흡수 폴리글리세롤을 위한 용매의 적합한 예에는 미국 펜실베이니아주 앰블러 소재의 코그니스 코포레이션(Cognis Corporation)으로부터 세티올(CETIOL) CC로 입수 가능한 다이카프릴릴 카르보네이트가 포함된다. 기분 좋은 심미적 특성을 제공하기 위하여, 본 발명의 소정의 실시 형태들에서, 조성물에는 휘발성 용매, 그리고 특히 C₁-C₄ 알코올, 예를 들어 에탄올 및 아이소프로판올이 본질적으로 부재한다.

[0065] 더욱이, 본 조성물에는 조성물이 국소 사용에 부적당해지게 하는 성분들이 본질적으로 부재할 수 있다. 따라서, 본 조성물에는 용매, 예를 들어 휘발성 용매가 본질적으로 부재할 수 있으며, 특히 휘발성 유기 용매, 예를 들어 케톤, 자일렌, 톨루엔 등이 부재할 수 있다.

[0066] 하기 시험관 내 SPF 시험 방법(IN-VITRO SPF TEST METHOD)을 사용하여 자외선 차단 지수(sun protection factor; SPF)를 시험할 수 있다. 어떠한 시험 재료도 도포하지 않은 PMMA 플레이트(기재)의 기저선 투과율을 측정하였다. 시험 샘플은 중합체의 샘플을 제공함으로써 제조하였다. 블렌드를 이러한 방법으로 또한 시험할 수 있다. 어떠한 추가의 첨가제도 이용하지 않고서; 또는 용매 시스템을 이용하여, 또는 용매 및/또는 추가 성분들을 포함할 수 있는 개인 케어 조성물의 일부분으로서 중합체(들)를 시험할 수 있다.

[0067] 약 1.3 mg/cm²의 도포 밀도를 사용하여 각각의 샘플을 작업자의 손가락으로 균일한 얇은 층으로 발라서 PMMA 플레이트(프랑스 마르세유 소재의 헬리오사이언스(Helioscience)로부터 입수 가능함)에 개별적으로 도포하고, 건조되게 둔다. 샘플을 15분 동안 건조되게 둔 후에, 보정된 랩스피어(Labsphere)(등록상표) UV-1000S UV 투과율

분석기 또는 랙스피어(등록상표) UV-2000S UV 투과율 분석기 (미국 뉴햄프셔주 노스 서튼 소재의 랙스피어)를 사용하여 흡광도를 측정한다. 흡광도 측정치를 사용하여 SPF 및 PFA 지수를 계산한다.

[0069] SPF 및 PFA는 당업계에 공지된 방법을 사용하여 계산할 수 있으며, SPF 계산에 대해서는 하기 수학식 1을 참조하라:

[0070] [수학식 1]

$$\text{SPF}_{\text{시험광}} = \frac{\int_{\lambda=290nm}^{\lambda=400nm} E(\lambda) * I(\lambda) * d\lambda}{\int_{\lambda=290nm}^{\lambda=400nm} E(\lambda) * I(\lambda) * 10^{-A_o(\lambda)} * d\lambda}$$

[0071]

[0072] 여기서,

E(λ) = 홍반 작용 스펙트럼

I(λ) = UV 공급원으로부터 받은 스펙트럼 방사 조도

A₀(λ) = UV 노출 전 시험 제품 층의 평균 단일파장 흡광도

dλ = 파장 스텝(step) (1 nm)

[0077] 본 발명의 조성물은 당업자에 의해 잘 알려진 혼합 및 블렌딩 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 발명의 조성물을 제조하는 방법은 적어도 UV-흡수 폴리글리세롤과 선택적인 유용성(oil-soluble) 또는 유흔화성(oil-miscible) 성분들을 혼합하여 오일상을 제조하는 단계; 및 물과 선택적인 수용성 또는 수흔화성 성분들을 혼합하여 수상을 제조하는 단계를 포함한다. 이어서 오일상 및 수상을, 수상이 연속상으로 되고 오일상이 불연속상이 되도록 수상 중에 오일상을 균질하게 분산시키기에 충분한 방식으로 혼합할 수 있다.

[0078] 본 발명의 조성물은 포유류에 국소 투여함으로써, 예를 들어 인간의 피부 또는 모발 상에 조성물을 직접적으로 둘으로써, 와이핑함으로써 또는 펴 바름으로써 사용될 수 있다.

[0079] 하기 HPLC 시험을 본 발명의 방법 및 하기 실시예에 사용한다. 특히, 상기에 기재된 바와 같이, HPLC 시험 방법을 사용하여, 중합체 조성물이 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들을 포함하는지를 결정한다.

[0080] HPLC 시험:

[0081] 중합체 조성을 중의 다양한 성분들의 상태적인 농도를 결정하도록 HPLC (고성능 액체 크로마토그래피) 시험을 설계한다. 중합체 조성물의 성분들을 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)에 의해 분리하고, 자외선 가시선 (UV) 분광법 및 질량 분석법(MS)을 사용해 검출하여 크로마토그램을 생성하는데, 크로마토그램에서 특정 체류 시간에 서의 각각의 크로마토그래피 피크들은 중합체 조성을 내의 개별 성분에 상응한다. 더 높은 피크 응답 (이러한 문서에서의 HPLC-UV 피크 면적)은 특정 성분의 더 높은 농도를 나타낸다. HPLC-UV 피크 면적의 값은 적격의 (well-qualified) 데이터 처리 소프트웨어 (미국 19808-1610 델라웨어주 월밍턴 센터빌 로드 2850 소재의 애질런트 테크놀로지스, 인크.(Agilent Technologies, Inc.)의, LC/MSD 챔스테이션(ChemStation), Rev. B.0403-SP1 (87))를 사용하여 벨리-투-밸리 적분(valley-to-valley integration)을 통해 얻는다. 질량 분석법 검출을 사용하여 각각의 성분의 분자량을 얻는다. 질량 분석법은 이온화 후에 각각의 성분의 분자량을 직접적으로 측정 한다. 질량 분석기는, 공자의 분자량을 갖는 애질런트 ESI 터닝 믹스(Tuning Mix) (파트 # G2421A) 표준물을 사용해 보정하여, 기구의 정확성을 보장한다. 분자량 정보를 사용하여 상응하는 화학 구조를 제안한다.

[0082] 당업자가 쉽게 인지하는 바와 같이, 중합체 조성을 중 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들의 존재는, 그러한 화학 구조로부터 다이글리세롤 콘주케이트들의 분자량을 계산하고 분자량을 체류 시간과 매칭시킴으로써 결정할 수 있다. 예를 들어, 풍부화된 폴리글리세롤 에스테르 중간체와 벤조트라이아졸 카르복실레이트 UV-발색단, 3-(3-(2H-벤조[d][1,2,3]트라이아졸-2-일)-5-(tert-부틸)-4-하이드록시페닐) 프로판산을 반응 시켜 형성되는 중합체 조성물의 경우, 화학식 II에 나타낸 다이글리세롤 콘주케이트들은 분자량이 790.4이다.

[0083] 하기의 실시예는 본 발명의 원리 및 실시를 예시하지만, 이로 제한되지 않는다. 일단 이러한 개시 내용의 이점을 갖는다면 본 발명의 범주 및 사상 내에서 다수의 추가의 실시 형태가 당업자에게 명백해질 것이다.

[0084] 실시예[0085] 실시예 I

HPLC 방법을 사용하여, UV-흡수 폴리글리세롤을 포함하는 중합체 조성물 2가지를 분석하였다. 본 발명의 중합체 조성물 A는 낮은 분율의 다이글리세롤 발색단 콘주케이트들을 제공하도록 설계된 제어된 공정을 사용하여 제조한 반면, 비교용 중합체 조성물 B는 종래의 공정을 사용하여 제조하였다. 각각의 중합체 조성물에 대해, 100 mg의 중합체 조성물을 20 mL의 테트라하이드로푸란(THF) 중에 5,000 ppm의 농도로 용해시킨 후에 THF를 사용하여 1,000 ppm의 최종 농도까지 5회 흐석하였다. 애질런트 LC/MSD SL, ID# SK 1519 (미국 캘리포니아주 산타 클라라 소재의 애질런트 테크놀로지스(Agilent technologies))를 사용하여 HPLC 시험에 따라 용액을 분석하였다. 애질런트 조르박스 이클립스(Agilent Zorbax Eclipse) XDBC8 컬럼 (3.5 마이크로미터, 150 × 3 mm ID, S/N: USOX002084)을, 이동상 A (물 중 20 mM 암모늄 아세테이트: ACN (10:90)) 및 이동상 B (아이소프로판올: 에틸 아세테이트: 100 mM 암모늄 아세테이트 (50:50:2))와 함께 이용하였다. 용리 시간, 유량, 및 이동상의 상대적인 양이 하기 표 1에 제공되어 있다:

표 1

HPLC 시험: 이동상

2성분 구배 용리(Binary gradient elution): 시간(분)	유량 (mL/min)	이동상 A (%)	이동상 B (%)
0.00	0.30	100.0	0.0
5.00	0.30	90.0	10.0
40.00	0.30	60.0	40.0
80.00	0.30	30.0	70.0
90.00	0.30	5.0	95.0
95.00	0.30	5.0	95.0
100.00	0.30	100.0	0.0
110.00	0.30	100.0	0.0

[0087]

UV 검출은 305 nm로 설정하였다. 질량 분석법 검출은 정전 분무 이온화(ESI), 양이온 모드 [650 내지 3,000 amu의 스캔 설정; 프래그멘터(fragmentor): 400; 페인(fain): 1.0; 및 350°C의 건조 가스 온도를 사용함]로 설정하였다.

[0089]

HPLC-UV 피크 및 그의 체류 시간(RT)이 표 2에 요약되어 있다. 중합체 조성물 B에서는 2개의 상대적으로 주된 피크, 피크 #2 (RT 8.88분) 및 피크 #4 (RT 12.45분)가 관찰되었지만, 중합체 조성물 A에서는 관찰되지 않았다.

[0090]

나타낸 바와 같이 질량 분석법 검출기를 사용하여, HPLC-UV (도 1)로부터 관찰된 화학종들을 분석하였다. 결과가 표 3에 요약되어 있다.

[0091]

질량 분석법 분석은 중합체 조성물 A가 체류 시간(RT) 8.88분 및 12.45분과 관련하여 저분자량 글리세롤 콘주케이트들, 구체적으로 다이글리세롤 콘주케이트들 (즉, "(G2-H2O)_T2"로 기록된 구조체)에 할당될 수 있는 피크들을 갖지 않음을 나타낸다. 대조적으로, 중합체 조성물 B는, 각각의 체류 시간 (RT 8.88 및 RT 12.45)에 대해 각각 4.93% (RT 8.88) 및 5.81% (RT 12.45)를 가져서, 합계 피크 면적이 10.74%이다. 이는, 중합체 조성물 B와 비교하여, 중합체 조성물 A에 존재하는 다이글리세롤 콘주케이트들의 퍼센트의 놀라운 감소를 나타낸다.

표 2

HPLC 시험: UV 분석

피크 번호	체류 시간 (분)	총 피크 면적에 대한 % 종합체 조성물 A	총 피크 면적에 대한 % 종합체 조성물 B
1	6.72	NA	0.54
2	8.88	4.93	NA
3	9.56	NA	0.78
4	12.45	5.81	NA
5	13.96	NA	2.20
6	18.02	NA	1.94
7	19.75	NA	0.72
8	21.06	3.76	2.81
9	23.60	1.07	4.37
10	26.19	3.73	2.48
11	28.52	1.66	2.65
12	31.71	NA	6.24
13	34.15	1.75	1.31
14	36.64	4.68	14.84
15	38.75	2.34	2.24
16	40.91	5.65	5.34
17	42.67	0.70	4.05
18	43.91	1.13	2.11
19	46.12	5.07	7.87
20	46.83	NA	6.36
21	47.83	1.51	NA
22	49.93	6.82	9.17
23	51.38	1.54	NA
24	53.32	4.16	1.67
25	54.63	2.95	2.94
26	56.76	5.87	4.39
27	58.98	5.42	2.40
28	60.06	NA	0.54
29	61.39	2.95	3.23
30	62.23	3.79	NA
31	64.26	4.73	2.55
32	66.68	5.07	1.95
33	69.02	2.91	1.36
34	70.65	3.66	0.96
35	72.48	0.65	NA
36	73.93	2.07	NA
37	75.19	0.57	NA
38	76.61	1.38	NA
39	78.71	0.67	NA

[0092]

표 3

HPLC 시험: 질량 분석법 (MS) 분석

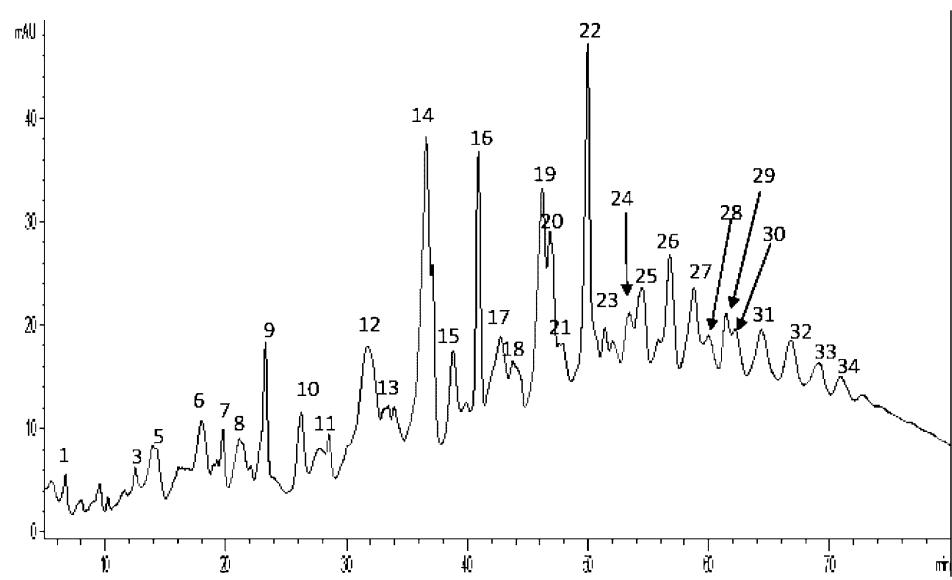
피크 #	RT (분)	Mw	공정 이온 (M+Na+)	공정 이온 (M+2Na+)	관찰된 이온 (M+Na+)	관찰된 이온 (M+2Na+)	제안된 구조
1	6.72	864.4	887.4		887.3		(G3-H2O)_T2
2	8.88	790.4	813.4		813.2		(G2-H2O)_T2
3	9.56	864.4	887.4		887.3		(G3-H2O)_T2
4	12.45	790.4	813.4		813.2		(G2-H2O)_T2
5	13.96	1204.7	1227.7		1227.8		C18-(G4-H2O)_T2
6	18.02	1130.7	1153.7		1153.3		C18-(G3-H2O)_T2
7	19.75	1130.7	1153.7		1153.3		C18-(G3-H2O)_T2
8	21.06	1186.7	1209.7		1209.3		C18-(G4-2H2O)_T2
9	23.60	1130.7	1153.7		1153.3		C18-(G3-H2O)_T2
10	26.19	1186.7	1209.7		1209.3		C18-(G4-2H2O)_T2
11	28.52	1599.9	1622.9		1622.4		C18-(G5-H2O)_T3
12	31.71	1525.9	1548.9		1548.4		C18-(G4-H2O)_T3
13	34.15	1599.9	1622.9		1622.4		C18-(G5-H2O)_T3
14	36.64	1525.9	1548.9		1548.4		C18-(G4-H2O)_T3
15	38.75	1581.9	1604.9		1604.4		C18-(G5-2H2O)_T3
16	40.91	1451.8	1474.8		1474.4		C18-(G3-H2O)_T3
17	42.67	1921.0	1944.0		1943.6		C18-(G5-H2O)_T4
18	43.91	1995.1	2018.1		2017.6		C18-(G6-H2O)_T4
19	46.12	1847.0	1870.0		1869.5		C18-(G4-H2O)_T4
20	46.83	1921.0	1944.0		1943.5		C18-(G5-H2O)_T4
21	47.83	1977.1	2000.1		1999.6		C18-(G6-2H2O)_T4
22	49.93	1847.0	1870.0		1869.5		C18-(G4-H2O)_T4
23	51.38	2372.2	2395.2		2394.6		C18-(G7-2H2O)_T5
24	53.32	2242.2	2265.2		2264.6		C18-(G5-H2O)_T5
25	54.63	2316.2	2339.2		2338.6		C18-(G6-H2O)_T5
26	56.76	2242.2	2265.2		2264.6		C18-(G5-H2O)_T5
27	58.98	2637.4	2660.4		2659.8		C18-(G6-H2O)_T6
28	60.06	2711.4		1378.7		1378.8	C18-(G7-H2O)_T6
29	61.39	2767.4		1406.7		1406.6	C18-(G8-2H2O)_T6
30	62.23	3162.6		1604.3		1603.9	C18-(G9-2H2O)_T7
31	64.26	3032.5		1539.3		1538.9	C18-(G7-H2O)_T7
32	66.68	NA				2209.8	NA
33	69.02	2711.4		1378.7		1378.8	C18-(G7-H2O)_T6
34	70.65	3427.7		1736.9		1736.4	C18-(G8-H2O)_T8
35	72.48	3106.6		1576.3		1576.4	C18-(G8-H2O)_T7
36	73.93	3822.9		1934.5		1933.9	C18-(G9-H2O)_T9
37	75.19	NA					NA
38	76.61	NA					NA
39	78.71	NA					NA
40	79.54	NA					NA

[0093]

[0094] 본 발명이 그의 상세한 설명과 함께 기재되었지만 전술한 설명은 예시하고자 하는 것이고, 본 발명의 범주를 제한하는 것이 아님이 이해된다.

도면

도면1



도면2

