



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월22일

(11) 등록번호 10-1354345

(24) 등록일자 2014년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61K 8/81 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)

C08F 226/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7009828

(22) 출원일자(국제) 2005년10월26일

심사청구일자 2010년08월26일

(85) 번역문제출일자 2007년04월30일

(65) 공개번호 10-2007-0083873

(43) 공개일자 2007년08월24일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/011458

(87) 국제공개번호 WO 2006/048159

국제공개일자 2006년05월11일

(30) 우선권주장

04025930.1 2004년11월02일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

US04233430 A

US06123928 A

WO2003068183 A1

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김병숙

(54) 발명의 명칭 자외선-차단제용 첨가제

**(57) 요약**

본 발명은 자외선-차단 조성물 중의 자외선 필터의 자외선 흡수를 증폭시키기 위한 중합체 입자의 용도에 관한 것으로, 중합체 입자는 275nm 이상의  $\lambda_{\text{최대}}$ 에서 자외선 흡수 최대를 보이는, 공유결합된 하나 이상의 발색단을 포함하는 하나 이상의 중합체 입자를 포함한다.

(72) 발명자  
**셀만 폴커**  
독일 79650 솔하임 알티그베그 16

**스프렌거 다니엘**  
스위스 체하-4058 바젤 슈바르츠발달리 225

---

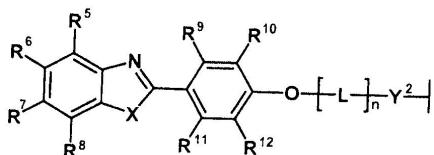
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 IV에 의해 표시되는 에틸렌성 불포화 단량체 및 상기 에틸렌성 불포화 단량체와 반응할 수 있는, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬에스터 및 스타이렌으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 공 단량체의 유화중합으로부터 수득된 중합체 입자를 자외선-차단 조성물에 첨가하는 단계를 포함하는, 상기 자외선-차단 조성물에서 자외선 필터의 자외선 흡수를 증폭시키는 방법으로서,

상기 중합체 입자가, 275nm 이상의  $\lambda_{\text{최대}}$ 에서 자외선 흡수 최대를 보이는, 공유결합된 하나 이상의 발색단을 포함하는 하나 이상의 중합체 입자를 포함하고, 상기 발색단이 하기 화학식 III의 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

### 화학식 III



상기 식에서,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>은 독립적으로 -H, -F, -Cl, -CN, -CF<sub>3</sub>, -N<sub>3</sub>, -NO, -NO<sub>2</sub>, -OH, -OCO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -CO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -CO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -S(O)<sub>k</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -CO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -NH<sub>2</sub>, -NH-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬)<sub>2</sub>, -NHCO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, -C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-사이클로알킬, 메테닐, -C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알케닐, -C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알키닐, -C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴, N 및 O로부터 독립적으로 선택되는 1 또는 2개의 헤테로 원자를 포함하는 -C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-헤테로아릴, -C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아릴, -CO-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴 및 N 및 O로부터 독립적으로 선택되는 1 또는 2개의 헤테로 원자를 포함하는 -C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-알킬헤테로아릴로부터 선택되고, 이때, k는 0, 1 또는 2이고, 상기 -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 및 -C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아릴에서 1, 2 또는 3개의 메틸렌 기는 -O-로 치환되거나 비치환되고, 상기 메테닐은 -Cl, -CN, -CO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 및 -O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬로부터 독립적으로 선택된 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>로 치환되거나 비치환되며,

X는 -S-, -O- 또는 -NR'-*o*이고, 이때 R'*o*은 -H 또는 -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬이며,

L은 화학식 -(B)<sub>b</sub>(C)<sub>c</sub>(D)<sub>d</sub>(E)<sub>e</sub>-의 연결기이되, 이때 B는 -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌-으로서, 각각의 탄소원자는 부가적으로 하이드록시 치환체를 포함할 수 있고; C는 -O-, -S- 또는 -NH-이고; D는 -CONH-*o*이고; E는 -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌- 또는 -C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알케닐렌-이고; b, c, d 및 e는 독립적으로 0 또는 1이고; 이때 상기 각각의 알킬렌 기는 1, 2 또는 3개의 하이드록시 기로 치환되거나 비치환될 수 있고; b + c + d + e는 0이 아니고,

Y<sup>2</sup>는 독립적으로 -O-, -CO-, -CO<sub>2</sub>-, -OCO-, -NR'CO-, -C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌-, 또는 R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>로 치환된 -페닐렌-이고, 이때 R'*o*는 -H 또는 -C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬이며,

n은 0 내지 10의 정수이고;

### 화학식 IV



상기 식에서,

R<sup>13</sup>은 -H 또는 -C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬이고,

A는 상기 화학식 III으로 표시되는 기이다.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

$\lambda_{\text{최대}}$ 가 290nm 이상임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

중합체 입자의 평균 입자 크기가 0.01 내지 5 $\mu\text{m}$ 임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

n이 1 또는 2이고, L이  $-C_2-C_6-\text{알킬렌}-O-$  또는  $-C_2-C_6-\text{알킬렌}-NH-$ 이며, 이때 각각의 알킬렌 기의 탄소 원자가 1, 2 또는 3개의 하이드록시 기로 치환되거나 비치환될 수 있음을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

n이 0임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 10

하기 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체, 및 상기 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체와 반응할 수 있는, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산  $C_1-C_{20}-\text{알킬에스터}$  및 스타이レン으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 공단량체가 유화 중합되는, 제 1 항에 정의된 중합체 입자의 제조 방법:

화학식 IV



상기 식에서,

$R^{13}$ 은 -H 또는  $-C_1-C_6-\text{알킬}$ 이고;

A는 제 1 항에서 정의된 화학식 III의 기이다.

### 청구항 11

삭제

### 청구항 12

제 10 항에 있어서,

화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 및 하나 이상의 공단량체가 1:4 내지 3:2의 중량비로 중합됨을 특징으로 하는 제조 방법.

### 청구항 13

제 10 항에 있어서,

하나 이상의 공단량체가 (메트)아크릴산을 포함하고, 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 및 하나 이상의 공단량체의 총량 중 (메트)아크릴산의 함량이 1 내지 10중량%임을 특징으로 하는 제조 방법.

### 청구항 14

제 10 항에 있어서,

중합 반응이 시작되기 전, 중합 반응 동안, 또는 중합 반응이 끝난 후, 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 글라이콜 및 사이클로덱스트린으로 구성된 군으로부터 선택된 친수성 화합물을 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 및 하나 이상의 공단량체에 첨가하는 추가의 단계를 포함함을 특징으로 하는 제조 방법.

### 청구항 15

제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 중합체 입자.

### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

평균 입자 크기가 0.01 내지 5 $\mu\text{m}$ 임을 특징으로 하는 중합체 입자.

### 청구항 17

제 15 항에 따른 중합체 입자를 포함하는 라텍스.

### 청구항 18

제 17 항에 있어서,

중합체 입자의 함량이 20 내지 60중량%임을 특징으로 하는 라텍스.

### 청구항 19

제 15 항에 따른 중합체 입자를 포함하는 화장료 조성물.

### 청구항 20

제 19 항에 있어서,

중합체 입자 이외에 아크릴레이트; p-아미노벤조에이트; 4-메틸 벤질리덴 캄포, 3-벤질리덴 캄포, 캄포 벤즈알코늄 메토설페이트, 폴리아크릴아미도메틸 벤질리덴 캄포, 설포 벤질리덴 캄포, 설포메틸 벤질리덴 캄포 및 테레프탈리덴 다이캄포 설피온산으로 구성된 군에서 선택되는 캄포 유도체; 신나메이트; 벤조페논; 벤잘말론산 에스터; 2-(4-에톡시 아닐리노메틸렌)프로판다이온산 에스터; 2-페닐 벤즈이미다졸 설피온산 및 이것의 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염, 몰폴린염 및 1급, 2급 및 3급 아민염으로 구성된 군에서 선택되는 이미다졸 유도체; 살리실레이트; 옥틸 트라이아존 및 다이옥틸 뷰트아미도 트라이아존으로 구성된 군에서 선택되는 트라이아존 유도체; 2-(2-하이드록시-5-메틸파닐)벤조트라이아졸 및 2,2'-메틸렌-비스-(6-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라-메틸뷰틸)-페놀)으로 구성된 군에서 선택되는 트라이아졸 유도체; 다이벤조일메탄; 2-(4-다이에틸아미노-2-하이드록시-벤조일)-벤조산 헥실 에스터; 페닐-벤즈이미다졸; 안트라닐레이트; 페닐-벤족사졸; 및 1,4-다이하이드로피란으로 구성된 군으로부터 선택된 자외선 필터를 포함함을 특징으로 하는 화장료 조성물.

## 청구항 21

삭제

## 청구항 22

하기 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체:

화학식 IV



상기 식에서,

$R^{13}$  및 A는 제 10 항에서 정의된 바와 같다.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 자외선-차단제, 즉 태양광의 해로운 영향에 대해 사람 피부 및/또는 모발을 보호하기 위한 조성물용 첨가제로서 유용한 중합체 입자에 관한 것이다. 중합체 입자는 자외선-차단제로서 작용하는 자외선 필터의 흡광을 증폭시킨다.

### 배경 기술

[0002]

해로운 많은 태양광에 노출된 사람들 사이에서 자외선-차단제에 대한 요구가 계속 증가하여 왔다. 태양에의 반복적인 노출은 광노화된(photoaged) 피부라고 알려진 피부 변화를 초래할 수 있다. 광노화된 피부에서 관찰되는 임상적 변화는 신체의 자외선-차단된 부위에서 정상적으로 노화된 피부의 변화와는 다르다. 피부가 태양에 과도하게 노출됨으로써 발생하는 손상 중에는 증가된 주름, 탄력섬유증, 색소변화, 전암적 및 암적 피부 병변이 있다.

[0003]

UV-A(320 내지 400nm) 및/또는 UV-B(290 내지 320nm) 파장 및 심지어 더욱 짧은 파장(UV-C)의 해로운 영향으로부터 보호하기 위해 많은 자외선-차단 화학물질이 과거로부터 개발되어 왔다. 이러한 자외선 필터는 널리 주제되고 사용되는 화장료 또는 의약 제제의 제조에 단독으로 또는 서로 조합되어 혼입된다.

[0004]

그러나, 종래 기술에 공지된 자외선-차단 제제의 특성은 모든 면에서 만족스럽지 않았다.

[0005]

예를 들면, 피부에 도포될 때, 종래 기술의 많은 자외선-차단 제제는 외관상 번쩍거렸으며, 피부에 적당하게 진정되고 평활함을 제공하지 못했다. 일부 자외선-차단 제제는 열등한 유동성을 가지며, 따라서 점증제 또는 점도 조절 성분의 첨가를 요구하였다. 다른 일부 자외선-차단 제제만이 모발 및 피부에 대한 한정된 밀착성을 보여 주었다. 경우에 따라, 상기 차단 제제에 함유된 방향제가 빠르게 방출되어 방향제가 지속적으로 방출되지 못하였다.

[0006]

일반적으로, 자외선-차단 제제의 효율은, 광선 차단 지수(Sun Protection Factor: SPF)의 용어로서 피부의 보호 정도에 의해 평가되는데, 상기 SPF는 일광 차단 피부에 대한 최소 홍반을 형성하는데 필요한 에너지 양 대 차단되지 않은 피부 상에서 동일 수준의 홍반을 형성하는데 필요한 에너지의 양의 비로서 정의된다.

[0007]

우수한 자외선 흡수 발색단은, 높은 SPF 이외에, 우수한 광안정성, 독성학적 및 피부병리학적 허용성, 우수한 열안정성, 화장료 용매(특히, 오일 또는 물) 중의 매우 우수한 용해도, 화장료 베이스와의 부합성, 4 내지 9의 pH 범위에서의 안정성, 화장료 제제로의 가공성, 화장료 제제의 다른 성분과의 부합성, 및 포장 물질과의 부합성이 우수하여야 하고, 직물을 오염시키지 않아야 하고, 색상이 없어야 하고, 천연 또는 유쾌한 향기가 있어야 하고, 끈적거림이 없어야 하고, 낮은 휘발성을 가져야 한다.

[0008]

높은 SPF 값은 이론적으로 자외선-차단 제제에서 발색단의 양을 증가시키거나 또는 SPF 값이 큰 발색단을 사용

함으로써 달성할 수 있다. 그러나, 양자 모두 문제가 있다.

[0009] 예를 들면, 전형적으로 자외선-차단 제제에 사용되는 많은 자외선 흡수 물질은 불리한 독성학적 또는 자극 효과를 갖는다. 안전성의 이유 때문에, 상기 물질들의 농도는 가능한 낮게 유지되어야 한다. 발색단의 양을 증가시키면, 자외선-차단 물질의 안정성 문제를 유발시키며, 조성물을 안정화시키는데 사용될 수 있는 적당한 보조제의 수를 제한하게 된다.

[0010] 자외선-차단 제제에서의 자외선 흡수 물질의 수준을 감소시키기 위한 하나의 시도가 미국 특허 제 5,663,213 호에 기술되어 있고, 상기 특허에서는 입자 크기가 일정한 공극 함유 라텍스 입자가 하나 이상의 자외선 흡수 물질을 함유한 조성물에서 자외선 흡수를 증가시킨다고 기술하고 있다. 상기 공극 함유 라텍스 입자는 자외선-차단 조성물에 존재하는 자외선 필터 화합물의 증폭제(booster)로서 작용한다.

[0011] 종합체에 공유결합된 자외선 흡수 발색단(자외선 필터)을 갖는 종합체 라텍스 및 이것의 화장료 조성물에의 용도는 종래 기술에 공지되어 있다. 이러한 점과 관련하여, 일본 특허공개(JP-A) 제 02 091109 호, 일본 특허공개 제 03 220213 호, 일본 특허공개 제 05 039327 호, 일본 특허공개 제 05 065316 호 및 일본 특허공개 제 05 255655 호를 참조할 수 있다. 종합체 입자는, 자외선-발색단을 갖는 단량체가 상기 발색단없이 공단량체에 공유결합되는 종합체로 구성된다.

### 발명의 상세한 설명

[0012] 본 발명의 목적은 사용하기 안전하지만, 그럼에도 불구하고 높은 광선 차단 지수가 높은 종래 자외선-차단 제제의 문제를 갖지 않는 자외선-차단 제제의 제공에 관한 것이다.

[0013] 본 기술학적 문제는 본원의 청구범위의 청구 내용에 의해 해결된다.

[0014] 자외선-차단 조성물에 함유된 자외선 필터의 자외선 흡수는 에틸렌성 불포화 단량체 및 이 에틸렌성 불포화 단량체와 반응할 수 있는 하나 이상의 공단량체의 유화 중합으로부터 수득된 종합체 입자에 의해 증폭(즉, 향상)될 수 있다는 것을 놀랍게 알게 되었다. 유화 중합으로 종합성 입자를 함유한 라텍스가 제공된다.

[0015] 본 발명의 라텍스 및 종합체 입자는 화장료 조성물에 첨가제로서 포함될 수 있다. 형성된 자외선-차단 조성물은 종래 기술의 자외선-차단 조성물에 비해 수 개의 이점을 갖는다. 예를 들면, 종합체 입자는 태양 광선을 산란시킴으로써 자외선-차단 조성물을 통해 태양 광선의 광도를 증가시켜 조성물에 함유된 자외선-차단 물질의 효율을 증가시킨다. 이와 관련하여, 본 발명의 종합체 입자는 자외선-차단에 대한 증폭제로서 작용한다. 종합체 입자는 태양 광선을 산란 및 반사시킴으로써 피부에 도달하는 태양 광선의 양을 감소시킨다. 상기 입자들은 번쩍거림을 감소시킬 수 있고, 피부에 벨벳(velvet)과 같은 외관을 제공할 수 있고, 피부를 진정시키고 평활하게 한다. 상기 입자들은 점증 효과를 제공할 수 있고 점도 조절 물질로서 유용하다. 상기 입자들은 조성물의 모발 및 피부에의 밀착성을 개선시킬 수 있다. 기대치 않게도, 종합체 입자는 피부를 아름답게 하고/하거나 피부의 노화 방지를 위한 자외선-차단 조성물에 사용될 수 있다.

[0016] 종합체 입자는 또한 유통 조절제, 피부 개선을 위한 부드러움 집중 증진제 및 피부 비전달 캡슐로서 사용될 수 있다.

[0017] 본 발명은 자외선-차단 조성물에서 자외선 필터의 자외선 흡수를 증폭시키기 위한 종합체 입자의 용도에 관한 것으로, 종합체 입자가 275nm 이상의  $\lambda_{최대}$ 에서 자외선 흡수 최대를 보이는, 공유결합된 하나 이상의 발색단을 포함하는 하나 이상의 종합체 입자를 포함한다.

[0018] 바람직하게는, 각 종합체 입자는 발색단에 공유결합되지 않은 종합체 입자가 없도록 하나 이상의 발색단에 공유결합된다.

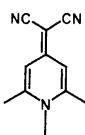
[0019] 바람직하게는  $\lambda_{최대}$ 가 280nm 이상, 더욱 바람직하게는  $\lambda_{최대}$ 가 285nm 이상, 더욱 더 바람직하게는  $\lambda_{최대}$ 가 290nm 이상, 여전히 더욱 바람직하게는  $\lambda_{최대}$ 가 295nm 이상, 가장 바람직하게는  $\lambda_{최대}$ 가 300nm 이상, 특히  $\lambda_{최대}$ 가 305nm 이상이다.

[0020] 본 명세서에서, "자외선 흡수 최대"는 275nm 내지 400nm에서 국소 흡수 최대를 의미한다. 발색단이 상기 범위에서 하나 이상의 흡수 최대를 나타내는 경우, 바람직하게는 가장 높은 소광 계수를 갖는 흡수 최대가 상기 정의와 관련된다.

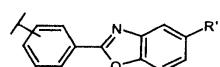
[0021] 바람직하게는, 발색단의 자외선 흡수 최대는 THF 또는 다이옥산 또는 또 다른 적당한 용매에서 측정된다.

[0022] 본 발명에 따른 중합체 입자에서, 발색단은 400nm 내지 320nm(UV-A) 및 320nm 내지 290nm(UV-B)의 파장 범위 또는 더욱 짧은 파장(UV-C)이지만 275nm 이상에서 광을 흡수하는 임의의 기로 바람직하게 나타낼 수 있다. 이러한 기들은 예를 들면 아크릴레이트, p-아미노벤조에이트, 캄포 유도체, 신나메이트, 벤조페논, 벤잘말론산 에스터, 2-(4-에톡시 아닐리노메틸렌)-프로판다이온산 에스터, 이미다졸 유도체, 살리실레이트, 트라이아존 유도체, 벤조트라이아졸 유도체, 다이벤조일메탄, 아미노 치환된 하이드록시벤조페논, 페닐-벤즈이미다졸, 안트라닐레이트, 페닐-벤족사졸, 1,4-다이하이드로페란 및 1,4-다이하이드로페리딘 유도체 및 당해 기술의 숙련가에게 고활성으로 공지되고 당해 기술에 전형적인 기타 물질의 군에 속하는 화합물의 잔기이다.

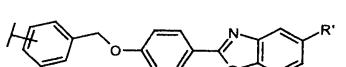
[0023] 바람직한 자외선 흡수 발색단은 다음과 같다:



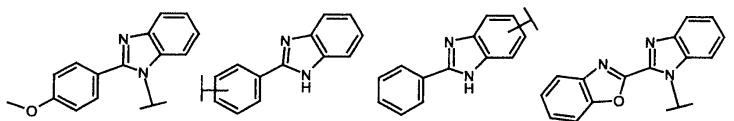
[0024] (a) 다이하이드로페리딘 유도체, 예컨대 ;



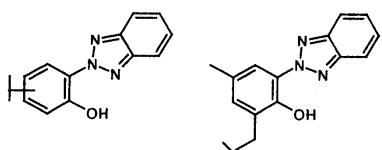
[0025] (b) 벤족사졸 유도체, 예컨대 ;



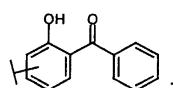
[0026] (c) 벤즈이미다졸 유도체, 예컨대 ;



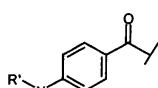
[0027]



[0028] (d) 벤조트라이아졸 유도체, 예컨대 ;



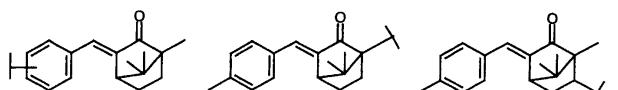
[0029] (e) 벤조페논 유도체, 예컨대 ;



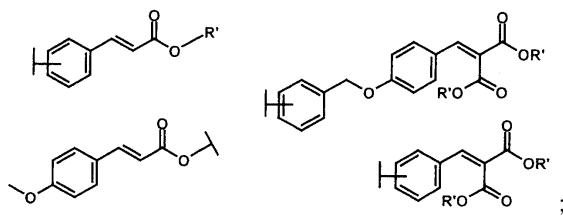
[0030] (f) p-아미노벤조산 유도체, 예컨대 ;



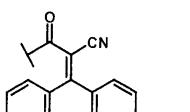
[0031] (g) 캄포 유도체, 예컨대 ;



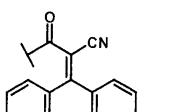
[0032] (h) 신남산 또는 벤잘말로네이트 유도체, 예컨대 ;

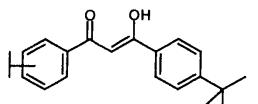


[0033]



[0034] (i) 옥토크릴렌 유도체, 예컨대 ; 및 ;





[0035] (j) 3급-뷰틸다이벤조일메탄 유도체, 예컨대 :

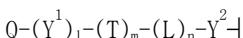
[0036] 상기 식에서,

[0037] R'는 -H, -OH, -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시 또는 -C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알케닐이고;

[0038] "–"는 중합체 입자에의 결합을 나타낸다.

[0039] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 발색단은 하기 화학식 I의 기를 포함한다:

### 화학식 I



[0041] 상기 식에서,

[0042] Q는 N, O 및 S로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 포함하는 5- 또는 6-원 헤테로사이클 고리이고, 이때 상기 헤테로사이클 고리는 (i) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>로 정의되는 1, 2, 3 또는 4개의 잔기로 선택적으로 치환되고/치환되거나, (ii) R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>로 치환된 폐닐 고리에 선택적으로 어닐링되고;

[0043] Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 독립적으로 -O-; -CO-; -CO<sub>2</sub>-; -OCO-; -NR'CO-(이때, R'는 -H 또는 -C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬임); -C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌-; 또는 R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>로 치환된 -페닐렌-이고;

[0044] T는 -O-; -S-; 또는 -NR"--(이때, R"는 -H 또는 -C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬임)이고;

[0045] L은 연결기 단위(linker unit)이고;

[0046] 이때, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 독립적으로 -H, -F, -Cl, -CN, -CF<sub>3</sub>, -N<sub>3</sub>, -NO, -NO<sub>2</sub>, -OH, -OCO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -CO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -CO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -S(O)<sub>k</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬(이때, k는 0, 1 또는 2임), -CO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -NH<sub>2</sub>, -NH-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬)<sub>2</sub>, -NHCO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬(이때, 1, 2 또는 3개의 메틸렌기가 -O-에 의해 선택적으로 치환됨), -C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-사이클로알킬, 메테닐(-Cl, -CN, -CO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 및 -O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬로부터 독립적으로 선택된 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>로 선택적으로 치환됨), -C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알케닐, -C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알키닐, -C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴, -C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-헤테로아릴, -C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아릴(이때, 1, 2 또는 3개의 메틸렌기가 -O-에 의해 선택적으로 치환됨), -CO-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴 및 -C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-알킬헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고;

[0047] 1은 0 또는 1이고;

[0048] m은 0 또는 1이고;

[0049] n은 0 내지 10의 정수, 바람직하게는 0, 1 또는 2이고;

[0050] – 은 중합체 입자에의 공유 결합을 나타낸다.

[0051] 바람직하게는, Q는 방향족 고리이다.

[0052] 바람직하게는, Q는 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>로 정의되는 1, 2, 3 또는 4개의 잔기로 선택적으로 치환되고/치환되거나, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>로 치환된 폐닐 고리에 선택적으로 어닐링된, N 및 O로부터 독립적으로 선택된 1 또는 2개의 헤테로원자를 포함하는 5- 또는 6-원 헤테로사이클 고리이다.

[0053] R<sup>1</sup> 내지 R<sup>12</sup>중 어느 하나가 메테닐(-Cl, -CN, -CO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 및 -O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬로부터 독립적으로 선택된 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>로 선택적으로 치환됨)인 경우, 메테닐 기의 탄소원자와 5- 또는 6-원 헤테로사이클 고리(R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>), 어닐링

된 페닐 고리( $R^5$  내지  $R^8$ ) 및 치환된 페닐렌 고리( $R^9$  내지  $R^{12}$ ) 사이 각각에는 이중 결합이 존재한다. 이로인해, 혼테로사이클 고리, 페닐 고리 및 페닐렌 고리는 카노이드(chinoid) 방향족 시스템을 형성할 수 있다. 예를 들면, 혼테로사이클 고리가 피리딘으로부터 유도되고, 4-위치에서의 치환체가 두 개의 사이아노 잔기( $R^a$  및  $R^b$ )로 치환된 메테닐 기인 경우,  $\pi$ -결합 중 두 개는 각각 2,3- 및 5,6-위치이고, 3개의 이중 결합은 메테닐 기의 탄소 원자에 고리외부(exocyclic) 결합한다. 바람직하게는,  $R^1$  내지  $R^{12}$  중 단지 하나 만이 메테닐기 일 수 있다.

[0054] 연결기 단위 L은 특별하게 한정되지 않으며, 임의의 적당한 연결기 단위가 사용될 수 있다. 바람직하게는, L은 화학식  $-(B)_b(C)_c(D)_d(E)_e-$ 의 기이되, 이때 B는  $-C_1-C_{20}-$ 알킬렌-, 바람직하게는  $-C_1-C_{12}-$ 알킬렌-, 가장 바람직하게는  $-C_3-C_{12}-$ 알킬렌-으로서, 각각의 탄소원자는 부가적으로 하이드록시 치환체를 포함할 수 있고; C는  $-O-$ ,  $-S-$  또는  $-NH-$ 이고; D는  $-CONH-$ 이고; E는  $-C_1-C_{20}-$ 알킬렌- 또는  $-C_2-C_{20}-$ 알케닐렌-, 바람직하게는  $-C_1-C_{12}-$ 알킬렌- 또는  $-C_2-C_{12}-$ 알케닐렌-, 가장 바람직하게는  $-C_3-C_{12}-$ 알킬렌- 또는  $-C_3-C_{12}-$ 알케닐렌-이고, b, c, d 및 e는 독립적으로 0 또는 1이고; 이때 상기 각각의 알킬렌 기는 비치환되거나, 바람직하게는 1 또는 2 치환체, 바람직하게는  $-OH$ 로 치환되고,  $b + c + d + e$ 는 0이 아니다.

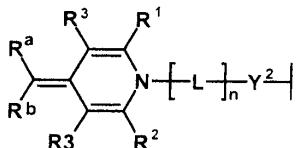
[0055] 전체 연결기 단위는 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소원자 및 선택적으로 1 내지 3개의 혼테로원자(예, 질소 또는 산소원자)를 가지며, 바람직하게는 상술된  $-(B)_b(C)_c(D)_d(E)_e-$ 의 구조를 갖는다.

[0056] 바람직하게는, n은 1 또는 2이고, L은  $-C_2-C_6-$ 알킬렌- $O-$  또는  $-C_2-C_6-$ 알킬렌- $NH-$ 이고, 이때 알킬렌 기 각각의 탄소 원자는 1, 2 또는 3개의 하이드록시 기로 선택적으로 치환될 수 있다. 다른 바람직한 구체예에서, n은 0이다.

[0057] n이 0이 아닌 경우, 연결기 단위 L은 가장 바람직하게는  $-C_2-C_6-$ 알킬렌- $O-$  또는  $-C_2-C_6-$ 알킬렌- $NH-$ 이고, 이때 알킬렌 쇄의 탄소 원자는 1, 2 또는 3개의 하이드록시 기로 선택적으로 치환될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 연결기 단위 L은  $-CH_2CH_2-O-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2-O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)-O-$ ,  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$  및  $-CH_2CH_2-NH-$ 로 구성된 군으로부터 선택된다. n은 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4이다. 또한, n이 0인 것이 바람직하다.

[0058] 바람직한 구체예에서, 발색단은 하기 화학식 II의 기를 포함한다:

## 화학식 II



[0059]

상기 식에서,

[0061]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $L$ ,  $Y^2$  및 n은 상기에서 정의된 바와 같다.

[0062]

화학식 II의 기에서 있어서,

[0063]

$R^a$  및  $R^b$ 는 바람직하게는  $-CN$ 이고;

[0064]

$R^1$  및  $R^2$ 는 바람직하게는  $-C_1-C_6-$ 알킬이고, 더욱 바람직하게는  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  및  $-C(CH_3)_3$ 으로부터 독립적으로 선택되고, 가장 바람직하게는  $-CH_3$ 이고;

[0065]

$R^3$ 는 바람직하게는  $-H$ 이고;

[0066]

L은 말단의 탄소 원자가 피리딘의 질소 원자에 결합되고 말단 산소 원자가  $Y^2$ 에 결합되는  $-CH_2CH_2O$ 이고;

[0067]

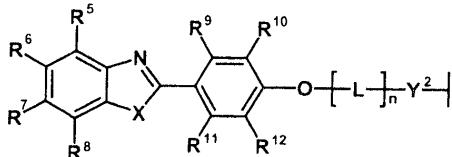
n은 1 또는 2이고;

[0068]

$Y^2$ 는  $-CO-$ 이다.

[0069] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 발색단은 하기 화학식 III의 기를 포함한다:

### 화학식 III



[0070]

상기 식에서,

[0072]  $\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{L}, \text{Y}^2$  및  $n$ 은 전술된 바와 같고;

[0073] X는  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-$  또는  $-\text{NR}'^{\text{--}}$ -(이 때  $\text{R}'^{\text{--}}$ 은  $-\text{H}$  또는  $-\text{C}_1\text{--C}_{20}\text{-알킬임}$ )이다.

[0074] 바람직하게는, 화학식 III의 기에 있어서,

[0075] X는  $-\text{O}-$  또는  $-\text{NR}'^{\text{--}}$ -(이 때,  $\text{R}'^{\text{--}}$ 은  $-\text{H}$  또는  $-\text{C}_1\text{--C}_{20}\text{-알킬임}$ )이고;

[0076]  $\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  및  $\text{R}^8$ 은 독립적으로  $-\text{H}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH-C}_1\text{--C}_6\text{-알킬}$ ,  $-\text{N}(\text{C}_1\text{--C}_6\text{-알킬})_2$ ,  $-\text{C}_5\text{--C}_{10}\text{-아릴}$  또는  $-\text{C}_1\text{--C}_{20}\text{-알킬}$ (이 때, 선택적으로 1, 2 또는 3개의 메틸렌 기는  $-\text{O}-$ 에 의해 치환됨)이고, 더욱 바람직하게는  $-\text{H}$  또는  $-\text{C}_1\text{--C}_6\text{-알킬}$ 이다.

[0077] 바람직하게는, 잔기  $\text{R}^5$  내지  $\text{R}^8$  중 단지 1 또는 2개, 더욱 바람직하게는 상기 잔기 중 단지 1개만이  $-\text{H}$ 와 다르다. 가장 바람직하게는,  $\text{R}^5$  및  $\text{R}^8$ , 더욱 더 바람직하게는  $\text{R}^5, \text{R}^7$  및  $\text{R}^8$ 은  $-\text{H}$ 이다.

[0078] 바람직하게는,  $\text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}$  및  $\text{R}^{12}$ 는  $-\text{H}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}_1\text{--C}_6\text{-알킬}$  및  $-\text{C}_1\text{--C}_6\text{-알콕시}$ 로부터 독립적으로 선택되고, 가장 바람직하게는  $\text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}$  및  $\text{R}^{12}$ 는  $-\text{H}$ 이다.

[0079] 더욱 바람직하게는, 화학식 III의 기에서,

[0080] X는  $-\text{O-}$ 이고;

[0081]  $\text{R}^5, \text{R}^7$  및  $\text{R}^8$ 은  $-\text{H}$ 이고;

[0082]  $\text{R}^6$ 는  $-\text{H}$  또는  $-\text{C}_1\text{--C}_6\text{-알킬}$ 이고, 가장 바람직하게는  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  및  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0083]  $\text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}$  및  $\text{R}^{12}$ 는  $-\text{H}$ 이고;

[0084] L은 잔기  $-\text{OH}$ 로 선택적으로 치환된  $-\text{C}_1\text{--C}_6\text{-알킬렌}$ -이고, 가장 바람직하게는  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  및  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 로부터 선택되고;

[0085] n은 0, 1 또는 2이고;

[0086]  $\text{Y}^2$ 는  $-\text{CO-}$ ,  $-\text{OCO-}$  또는  $-\text{페닐렌-}$ 이다.

[0087] 본 명세서에서,

[0088] (메트)아크릴은 메타크릴 또는 아크릴을 의미하고;

[0089]  $-\text{C}_1\text{--C}_6\text{-알킬}$ 은 메틸 또는  $-\text{C}_2\text{--C}_6\text{-알킬}$ 을 의미하고;

[0090]  $-\text{C}_2\text{--C}_6\text{-알킬}$ 는 선형 또는 분지형 알킬, 예컨대 에틸, n-프로필, 아이소-프로필, n-뷰틸, 아이소-뷰틸, 2급-뷰틸, 3급-뷰틸, n-펜틸, 아이소-펜틸, neo-펜틸, n-헥실 또는 아이소-헥실을 의미하고;

- [0091]  $-C_1-C_6-$ 알킬렌은 선형 또는 분지형 알킬렌, 예컨대  $-CH_2-$ ,  $CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)-$  및  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 를 의미하고;
- [0092]  $-OCO-C_1-C_6-$ 알킬은 바람직하게는  $-OCO-CH_3$  또는  $-OCO-CH_2CH_3$ 이고;
- [0093]  $-CO_2-C_1-C_6-$ 알킬은 바람직하게는  $-CO_2-CH_3$  또는  $-CO_2-CH_2CH_3$ 이고;
- [0094]  $-S(O)_n-C_1-C_6-$ 알킬(이때, n은 0, 1 또는 2임)은 바람직하게는  $-S-CH_3$ ,  $-S-CH_2CH_3$ ,  $-SO_2-CH_3$  또는  $-SO_2-CH_2CH_3$ 이고;
- [0095]  $-CO-C_1-C_6-$ 알킬은 바람직하게는  $-CO-CH_3$  또는  $-CO-CH_2CH_3$ 이고;
- [0096]  $-NH-C_1-C_6-$ 알킬은 바람직하게는  $-NH-CH_3$  또는  $-NH-CH_2CH_3$ 이고;
- [0097]  $-N(C_1-C_6-$ 알킬)<sub>2</sub>는 바람직하게는  $-N(CH_3)_2$  또는  $-N(CH_2CH_3)_2$ 이고;
- [0098]  $-NHCO-C_1-C_6-$ 알킬은 바람직하게는  $-NHCO-CH_3$  또는  $-NHCO-CH_2CH_3$ 이고;
- [0099]  $-C_1-C_{20}-$ 알킬(이때, 선택적으로 3개 이하의 메틸렌 기(즉 1, 2 또는 3개의 메틸렌 기)는 -0-에 의해 치환됨)은 선형 또는 분지형 알킬, 예컨대  $-C_1-C_6-$ 알킬, 햅틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트라이데실, 테트라데실, 웬타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 및 에이코실; 선형 또는 분지형  $-C_1-C_{19}-$ 알콕시, 예컨대  $-O-C_1-C_6-$ 알킬; 또는 다양한 선형 또는 분지된 알킬에터, 예컨대  $-C_2-C_6-$ 알킬- $O-C_1-C_6-$ 알킬,  $-O-C_2-C_6-$ 알킬- $O-C_1-C_6-$ 알킬,  $-C_2-C_6-$ 알킬- $O-C_2-C_6-$ 알킬- $O-C_1-C_5-$ 알킬을 의미하고;
- [0100]  $-C_3-C_7-$ 사이클로알킬은 바람직하게는 사이클로프로필, 사이클로뷰틸, 사이클로펜틸 또는 사이클로헵틸이고;
- [0101]  $-C_2-C_{20}-$ 알케닐은 선형 또는 분지형 알케닐, 예컨대  $-CH=CH_2$  또는  $-CH_2CH=CH_2$ 를 의미하고;
- [0102]  $-C_2-C_{20}-$ 알키닐은 선형 또는 분지형 알키닐, 예컨대  $-C\equiv CH$  또는  $-CH_2C\equiv CH$ 를 의미하고;
- [0103]  $-C_5-C_{10}-$ 아릴은 바람직하게는 페닐 또는 나프틸이고;
- [0104]  $-C_3-C_9-$ 헵테로아릴은 N, O 및 S로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헵테로원자를 가지며, N, O 및 S로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헵테로원자를 선택적으로 갖는 또 다른 5- 내지 7원 방향족 또는 지방족 고리로 선택적으로 어닐링된 5- 내지 7-원 방향족 고리, 예컨대 피리딜, 피롤릴, 푸릴, 티에닐 및 인돌릴을 의미하고;
- [0105]  $-C_6-C_{20}-$ 알킬아릴(이때, 선택적으로 3개 이하의 메틸렌기는 -0-에 의해 치환됨)은 바람직하게는  $-C_1-C_6-$ 알킬- $C_5-C_{10}-$ 아릴, 예컨대  $-CH_2-C_6H_5$ ,  $-CH_2CH_2-C_6H_5$ ,  $-O-CH_2-C_6H_5$  및  $-CH_2CH_2-O-C_6H_5$ 이고;
- [0106]  $-CO-C_5-C_{10}-$ 아릴은 바람직하게는  $-CO-C_6H_5$ 이고;
- [0107]  $-C_5-C_{20}-$ 알킬헵테로아릴은 바람직하게는  $-C_1-C_6-$ 알킬- $C_3-C_9-$ 헵테로아릴이다.
- [0108] 본 발명은 하기 화학식 IV에 의해 표시된 에틸렌성 불포화 단량체 및 하기 화학식 IV에 의해 표시된 에틸렌성 불포화 단량체와 반응할 수 있는 하나 이상의 공단량체를 유화 중합시키는 단계를 포함하는, 상술된 중합체 임자의 제조 방법에 관한 것이다:

#### 화학식 IV



[0109]

상기 식에서,

- [0111]  $R^{13}$ 은 -H 또는  $-C_1-C_6$ -알킬이고, 바람직하게는 -H 또는  $-CH_3$ 이고;
- [0112] A는 상기 화학식 (I), (II) 및 (III) 중 어느 하나로 표시되는 기이다.
- [0113] 바람직하게는, A는 상기 화학식 II 또는 화학식 III에 의해 표시된 기이다.
- [0114] 본 발명에 따른 제조 방법의 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 공단량체는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산  $C_1-C_{20}$ -알킬에스터 및 스타이렌으로 구성된 군으로부터 선택된 공단량체를 포함한다.
- [0115] 바람직하게는, 상기 제조 방법은, 중합 반응이 시작되기 전, 또는 중합 반응 동안, 또는 중합 반응이 끝난 후 친수성 화합물을 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 및 하나 이상의 공단량체에 첨가하는 추가의 단계를 포함하고, 이때 친수성 화합물은 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 글라이콜, 에틸렌 글라이콜, 글라이세롤, DMF 및 사이클로덱스트린으로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0116] 본 발명에 따른 제조 방법의 중합 단계는 유화액에서 실시된다. 다른 통상의 중합 공정과 다르게, 유화 중합은 비균질 반응 공정이다. 단량체의 물 불용성 혼합물이 유화제의 도움 하에 수성 상(연속상)에서 유화된다. 개시제를 사용하여 중합 반응이 시작되고, 중합으로 콜로이드 분산("라텍스"라고 불리움)이 형성된다. 라텍스의 입자는 기본적으로 구형이고, 입자의 직경은 일반적으로 0.01 내지  $5\mu m$ , 바람직하게는 0.1 내지  $3\mu m$ 이고, 입자의 평균 크기에 따라 입자는 또한 각각 "나노입자" 및 "마이크로입자"라고 지칭된다. 중합체 입자의 직경은 일반적으로 라텍스를 형성하는 원래의 유화 소적의 직경보다 훨씬 작다.
- [0117] 바람직하게는, 하나 이상의 유화제가 반응 혼합물에 첨가된다. 숙련가들은 적당한 유화제를 알고 있다. 바람직한 유화제는 나트륨 도데실설페이트(SDS), 나트륨 라우릴설페이트(SLS), 트윈(Tween) 80(폴리옥시에틸렌 소비탄 모노올레이트), 폴리에틸렌 글라이콜 400 및 이들의 혼합물이다.
- [0118] 바람직하게는, 하나 이상의 공단량체가 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체의 용매로서 작용한다. 바람직하게는, 용액은 바람직하게는 하나 이상의 유화제의 존재하에서 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체를 30중량% 이하, 또는 심지어 상기 중량% 초과로 함유한다.
- [0119] 매우 높은 소광 계수를 갖는 특정 발색단을 갖는 공단량체가 발색단을 함유하지 않는 공중합성 공단량체에 적절하게 용해되고, 놀랍게도 중합체에 충분히 혼입되어 매우 높은 소광 계수를 갖는 라텍스 및 중합체 입자를 제공한다는 것을 놀랍게도 알게 되었다. 따라서, 발색단을 갖는 상기 특정 공단량체는 높은 소광 계수, 공단량체 중의 우수한 가용성 및 단량체 중에 혼입되는 우수한 능력(즉, 중합체에 공유결합되는 능력) 사이에 우수한 조화를 제공한다.
- [0120] 바람직하게는, 단량체는 종합 반응이 개시되기 전에 미리 유화된다.
- [0121] 바람직하게는, 중합 반응은 라디칼 개시제에 의해 개시되는 라디칼 반응이다. 적당한 라디칼 개시제는 당해 기술의 숙련가에게 공지되어 있다. 바람직하게는, 라디칼 개시제는 물에 용해된다. 나트륨 퍼옥시다이설페이트( $Na_2S_2O_8$ )가 가장 바람직하다. 개시제는 반응 혼합물에 연속적으로, 적하식으로, 단계식 등으로 첨가될 수 있다.
- [0122] 바람직하게는, 유화 중합은 10 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 20 내지 95°C, 가장 바람직하게는 30 내지 90°C, 특히 50 내지 90°C의 온도에서 실시된다.
- [0123] 본 발명에 따른 제조 방법의 바람직한 구체예에서, 유화 중합은 하기 성분들을 혼합함으로써 실시된다:
- 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 및 하나 이상의 공단량체의 혼합물을 함유한 액상 유화액;
  - 수성 상; 및
  - 하나 이상의 개시제.
- [0124] 바람직하게는, 본 발명에 따른 제조 방법은 하기 단계를 포함한다:
- 하나 이상의 공단량체에 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체를 용해시키는 단계;
  - 생성된 용액을, 용액의 부피를 기준으로 50 내지 300부피%의 물로 유화시키는 단계; 및
  - 개시제를 첨가함으로써 중합을 개시하는 단계.

- [0131] 바람직하게는, 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 및 하나 이상의 공단량체의 혼합물은 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 1 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 60중량%을 함유한다. 바람직하게는, 30 내지 90°C, 더욱 바람직하게는 50 내지 90°C의 온도에서 유화액이 수성 상에 첨가된다.
- [0132] 바람직하게는, 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 및 하나 이상의 공단량체의 중합으로부터 수득된 중합체의 중량 평균 분자량  $M_w$ 는 5,000 내지 500,000g $\text{mol}^{-1}$ , 더욱 바람직하게는 10,000 내지 250,000g $\text{mol}^{-1}$ , 가장 바람직하게는 15,000 내지 150,000g $\text{mol}^{-1}$ 이다.
- [0133] 쇄 전달제가 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 적당한 쇄 전달제는 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지되어 있다.
- [0134] 본 발명에 따른 제조 방법에서, 하나 이상의 공단량체가 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체와 반응할 수 있다. 즉, 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체와 함께 하나 이상의 공단량체가 중합되어 공중합체를 형성할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 공단량체는 독립적으로 하나 이상의 에틸렌성 불포화 기를 포함하고, 이것은  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  및  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_1-\text{C}_6-$ 알킬로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0135] 본 발명에 따른 제조 방법의 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 공단량체는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -알킬에스터, (메트)아크릴 아마이드, 에틸렌, 프로필렌, 염화 바이닐, 바이닐 아세테이트, 바이닐- $\text{C}_1-\text{C}_6$ -알킬-에터, 바이닐 피롤리돈, 메틸스타이렌,  $\alpha$ -메틸스타이렌 및 스타이렌로 구성된 군으로부터 선택된 공단량체를 포함한다. (메트)아크릴산, (메트)아크릴산  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -알킬에스터, 스타이렌 및 이들의 혼합물(특히, 스타이렌)이 가장 바람직하다.
- [0136] 본 발명에 따른 제조 방법의 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 공단량체는 가교성 공단량체, 즉 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체의 에틸렌성 불포화 기와 반응할 수 있는 2이상의 작용성 기를 갖는 공단량체를 포함한다. 당해 기술 분야의 숙련가에게는 적당한 가교 단량체가 공지되어 있다. 바람직한 가교 단량체는 다이바이닐벤젠, 1,4-다이아이소프로페닐-벤젠, 2-메틸-아크릴산 2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에틸 에스터, 2-메틸-아크릴산 2-[2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에톡시]-에틸 에스터 및 더 긴 동족체 및 2-메틸-아크릴산 2-[2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-프로포시]-프로필 에스터 및 더 긴 동족체 및 1,3,5-트라이바이닐-[1,3,5]트라이아지네인-2,4,6-트라이온이다.
- [0137] 그러나, 또 다른 바람직한 구체예에서, 공단량체는 가교 공단량체를 포함하지 않는다.
- [0138] 본 발명에 따른 제조 방법의 바람직한 구체예에서, 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 및 하나 이상의 공단량체는 1:4 내지 3:2의 중량비로 중합된다; 즉, 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체의 양은 모든 단량체의 총량(즉, 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체의 총량 + 하나 이상의 공단량체의 총량)을 기준으로 20 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 50중량%이다.
- [0139] 바람직하게는, 하나 이상의 공단량체는 (메트)아크릴산을 포함하고, 모든 단량체의 총량 중의 (메트)아크릴산의 함량은 1 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 6중량%이다.
- [0140] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 본 발명의 제조 방법은 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체의 부재하에서 하나 이상의 공단량체를 중합하여 코어를 형성하는 단계, 및 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 및 하나 이상의 공단량체를 중합하여 코어 상에 쉘을 형성하는 후속 단계를 포함한다. 바람직하게는, 코어는 스타이렌을 중합함으로써 형성되고, 쉘은 스타이렌, (메트)아크릴산 및 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체의 혼합물을 중합함으로써 형성된다.
- [0141] 본 발명에 따른 제조 방법의 바람직한 구체예에서, 본 발명의 제조 방법은 친수성 화합물을 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체 및 하나 이상의 공단량체에 첨가하는 추가의 단계를 포함한다. 바람직하게는, 친수성 화합물은 폴리에틸렌 글라이콜(예, 폴리에틸렌 글라이콜 P 200 내지 P 6000), 폴리프로필렌 글라이콜(예, 폴리프로필렌 글라이콜 P 200 내지 P 6000), 아세톤, 에틸 메틸 케톤, THF, 다이옥산, DMF, 수용성 전분, 수용성 셀룰로즈 및 모든 유형의 사이클로텍스트린(예, 카바졸(Cavasol; 등록상표) W7 M와 같은 메틸화 사이클로텍스트린) 및 이러한 모든 제품의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0142] 본 발명은 또한 전술된 제조 방법에 의해 수득할 수 있는 자외선 흡수 중합체 입자에 관한 것이다.
- [0143] 바람직하게는, 중합체 입자는 0.01 내지 5 $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 0.05 내지 1 $\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는 0.1 내지

1.0 또는 0.1 내지  $0.5\mu\text{m}$ , 특히 0.15 내지  $0.4\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0144] 본 발명에 따른 중합체 입자는 자외선-차단 조성물에 함유된 자외선 필터의 흡광을 증폭시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 중합체 입자가 통상의 자외선 필터와 조합되는 경우, 조성물의 전체 자외선 흡수는 유리된 중합체 입자의 흡광 및 단리된 종래의 자외선 필터의 흡광의 합보다 큰 것이 바람직하고(상승작용), 또한 광의 일부가 산란 또는 반사되어 자외선-차단 흡광층을 한번 이상 지나간다. 증폭 효과는 예를 들면 자외선-차단 제제의 박막을 통해 자외선을 투과하는 것을 측정함으로써 알 수 있고, 증폭된 제제는 기준물 보다 더욱 작은 투과값을 보여 준다. 또한, 이것은 실험실 내 또는 생체 내의 SPF(광선 차단 지수) 측정법에 의해 측정될 수 있다.

[0145] 또한, 본 발명은 전술된 중합체 입자를 포함하는 라텍스에 관한 것이다. "라텍스"는 유화 중합에 의해 형성된 중합체의 콜로이드 분산액으로서 정의된다. 본 발명에 따른 중합체 입자는 라텍스로부터 건조시킴으로써, 즉 라텍스로부터 용매를 증발시킴으로써 수득될 수 있다. 바람직하게는, 라텍스는 동결건조 또는 스프레이 건조되어 중합체 입자를 제공한다.

[0146] 바람직하게는, 본 발명에 따른 라텍스의 고체 함량은 20 내지 60중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 50중량%이다.

[0147] 바람직하게는, 본 발명에 따른 라텍스는 10 내지 5,000nm, 바람직하게는 100 내지 1,000nm, 특히 0.1 내지  $0.4\mu\text{m}$ (예, 0.15 내지  $0.4\mu\text{m}$ )의 평균 입자 크기를 갖는 중합체 입자의 수성 혼탁액을 포함한다. 상기 입자는 바람직하게는 유기 및 수성 상의 유화/예비가열된 유화액을 중합함으로써 수득된다. 바람직하게는, 유화액의 유기 상은 다음을 함유한다:

- 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체;

- 하나 이상의 공단량체, 예컨대 스타이렌, (메트)아크릴산 및 (메트)아크릴산 에스터; 및

- 선택적으로 하나 이상의 가교 결합제(추가의 공단량체로서).

[0151] 바람직하게는, 수성 상은 다음을 함유한다:

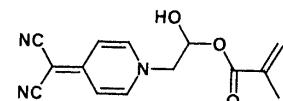
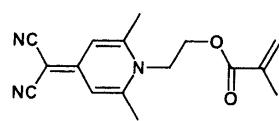
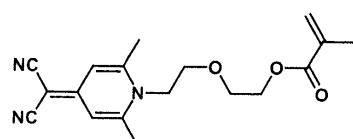
- 하나 이상의 개시제;

[0153] - 하나 이상의 유화제; 및

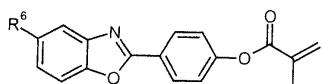
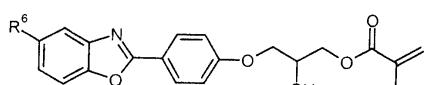
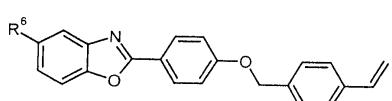
[0154] - 선택적으로, 인산염, 시트르산염 또는 중탄산염 완충액과 같은, pH를 조절하기 위한 완충액.

[0155] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 중합체 입자에 유리하게 혼입될 수 있는 화학식 IV의 특정 에틸렌성 불포화 단량체를 함유하는 것에 관한 것이다.

[0156] 바람직하게는, 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체는 하기 화합물 중 하나이다:



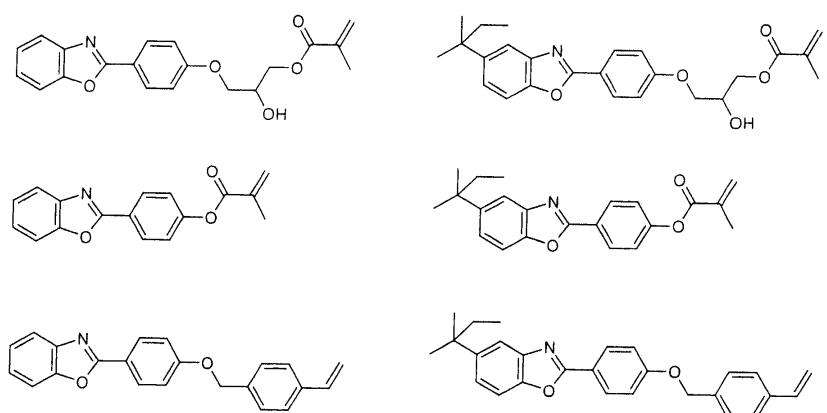
[0157] 또 다른 바람직한 구체예에서, 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체는 하기 화학식 IVA 내지 IVC의 화합물 중 어느 하나에 의해 표시되는 화합물이다:

**화학식 IVA****화학식 IVB****화학식 IVC**

[0162] 상기 식에서,

[0163]  $R^6$ 은 상술된 바와 같고, 더욱 바람직하게는 -H 또는  $-C_1-C_6$ -알킬이다.

[0164] 가장 바람직하게는, 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 단량체는 하기 화합물 중 하나이다:



[0165]

[0166] 본 발명에 따른 중합체 입자 및 라텍스는 자외선-차단제에서 첨가제로서 유용하다.

[0167] 본 발명은 또한 자외선 필터를 함유한 자외선-차단 조성물에 본 발명에 따른 중합체 입자를 첨가하는 단계를 포함하는, 자외선-차단 조성물에서 자외선 필터의 자외선 흡수를 증폭시키는 방법에 관한 것이다.

[0168] 본 발명은 전술된 중합체 입자 또는 라텍스를 자외선 증폭제로서 포함하는 화장료 조성물에 관한 것이다. 바람직하게는,  $1.2\text{mg/cm}^2$ 를 사용하는 옵토메트릭스(Optometrix 290) 분석기의 수단에 의해, 또는 화장료 조성물의 당해 기술에 공지된 기타 적당한 방법에 의해 측정될 수 있는 PMMA 지지체 상에서의 "생체 외" 광선 차단 지수(SPF)가 3.0 이상, 더욱 바람직하게는 5.0 이상, 가장 바람직하게는 7.0 이상, 특히 7.5 이상이다.

[0169] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 화장료 조성물 또는 화장료 제제이지만, 이것들은 약학 조성물일 수 있다.

[0170] 본 발명에 사용된 용어 "화장료 제제" 또는 "화장료 조성물"은 문헌[Rompp Lexikon Chemie, 10th edition 1997, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York]의 표제 "Kosmetika"에서 정의된 화장료 조성물에 관한 것이다.

[0171] 본 발명의 조성물은 화장료적으로 또는 약학적으로 허용되는 부형제 또는 희석제와 함께 화장료 제제에 중합체 입자 또는 라텍스 자외선 증폭제를 함유한다. 달리 명시하지 않은 한, 하기에서 언급되는 부형제, 첨가제, 희석제 등은 약학적 및 화장료 조성물 둘 다에 적합하다.

[0172] 달리 명시하지 않은 한, 본 출원에서 부 및 백분율은 중량에 의한 것이고, 조성물의 중량을 기준으로 한 것이다.

- [0173] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 중합체 입자 또는 라텍스를 0.001 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 35중량%, 가장 바람직하게는 4 내지 30중량%의 농도로 함유한다.
- [0174] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 자외선 흡수 발색단(자외선 필터)을 함유한다. 이러한 자외선 필터는 중합체에 공유결합할 수 있지만, 바람직하게는 조성물에서 별도의 화합물로서 함유된다. 특히, 본 발명에 따른 중합체 입자의 중폭 효과는 이러한 자외선 필터의 자외선 흡수에 관한 것이다. 바람직한 자외선 필터는 예를 들면 아크릴레이트, p-아미노벤조에이트, 캄포 유도체(예, 벤질리덴 캄포 유형), 신나메이트, 벤조페논, 벤잘말론산 에스터, 2-(4-에톡시 아닐리노메틸렌) 프로판다이온산 에스터, 이미다졸 유도체, 살리실레이트, 트라이아존 유도체, 벤조트라이아졸 유도체, 다이벤조일메탄, 아미노 치환 하이드록시벤조페논, 페닐-벤즈이미다졸, 안트라닐레이트, 페닐-벤족사졸, 1,4-다이하이드로피란 및 1,4-다이하이드로피리딘 유도체, 및 당해 기술의 숙련가에게 높은 활성인 것으로 공지되고 본 기술에서 전형적인 기타 물질의 군에 속하는 화합물이다.
- [0175] 아크릴레이트의 예는 2-에틸헥실 2-사이아노-3,3-다이페닐아크릴레이트(옥토크릴렌, 파르졸(PARSOL; 등록상표) 340) 및 에틸 2-사이아노-3,3-다이페닐아크릴레이트를 포함한다.
- [0176] p-아미노벤조에이트의 예는 4-아미노 벤조산, 4-아미노벤조산-2,3-다이하이드록시프로필에스터, 4-(비스(2-하이드록시프로필)아미노)벤조산 에틸 에스터, 4-(다이메틸-아미노)벤조산-2-에틸헥실에스터(예, 유솔렉스(Eusolex; 등록상표) 6007) 및 에톡실화 4-아미노벤조산 에틸 에스터(예, 유비눌(Uvinul; 등록상표) P25)를 포함한다.
- [0177] 캄포 유도체의 예는 4-메틸 벤질리덴 캄포(파르졸(등록상표) 5000), 3-벤질리덴 캄포, 캄포 벤즈알코늄 메토설레이트, 폴리아크릴아미도메틸 벤질리덴 캄포, 설포 벤질리덴 캄포, 설포메틸 벤질리덴 캄포 및 테레프탈리덴다이캄포 설폰산을 포함한다.
- [0178] 신나메이트의 예는 옥틸 메톡시신나메이트 (파르졸(등록상표) MCX), 메톡시에틸 메톡시신나메이트, 다이에탄올아민 메톡시신나메이트(파르졸(등록상표) 하이드로) 및 아이소아밀 메톡시신나메이트를 포함한다.
- [0179] 벤조페논의 예는 벤조페논-3, 벤조페논-4,2,2',4,4'-테트라-하이드록시-벤조페논 및 2,2'-다이하이드록시-4,4'-다이메톡시벤조페논을 포함한다.
- [0180] 벤잘말론산 에스터의 예는 다이(2-에틸헥실) 4-메톡시 벤잘말로네이트를 포함한다.
- [0181] 2-(4-에톡시 아닐리노메틸렌)프로판다이온산 에스터의 예는 유럽 특허공개 제 0 895 776 호에 기술된 2-(4-에톡시 아닐리노메틸렌)프로판다이온산 다이에틸 에스터를 포함한다.
- [0182] 이미다졸 유도체의 예는 2-페닐 벤즈이미다졸 설폰산 및 이것의 염(파르졸(등록상표)HS)을 포함한다. 2-페닐 벤즈이미다졸 설폰산의 염은 예를 들면 나트륨염 또는 칼륨염과 같은 알칼리염, 암모늄염, 몰폴린염, 1급, 2급 및 3급 아민(예, 모노에탄올아민염 및 다이에탄올아민염)을 포함한다.
- [0183] 살리실레이트 유도체의 예는 아이소프로필벤질 살리실레이트, 벤질 살리실레이트, 뷰틸 살리실레이트, 옥틸 살리실레이트(NEO HELIOPAN OS), 아이소옥틸 살리실레이트 또는 호모멘틸 살리실레이트(호모살레이트(homosalate), HELIOPAN)를 포함한다.
- [0184] 트라이아존 유도체의 예는 옥틸 트라이아존(유비눌 T-150), 다이옥틸 뷰트아미도 트라이아존(UVASORB HEB)을 포함한다.
- [0185] 트라이아졸 유도체의 예는 벤조트라이아졸, 예컨대 2-(2-하이드록시-5-메틸파닐)벤조트라이아졸, 2,2'-메틸렌-비스-(6-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-(1,1',3,3-테트라-메틸뷰틸)-페놀(TINOSORB M) 및 유럽 특허공개 제 0 893 119 호에 기술된 트라이아졸을 포함한다.
- [0186] 다이벤조일메탄 유도체의 예는 4-3급-뷰틸-4'-메톡시다이벤조일-메탄(파르졸(등록상표) 1789), 다이메톡시다이벤조일메탄 및 아이소프로필다이벤조일메탄과 같은 화합물을 포함한다.
- [0187] 아미노 치환된 하이드록시벤조페논의 예는 유럽 특허공개 제 1 046 391 호에 기술된 2-(4-다이에틸아미노-2-하이드록시-벤조일)-벤조산 헥실 에스터와 같은 화합물을 포함한다.
- [0188] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 액체 또는 고체 수중유 유화액, 유중수 유화액, 다중 유화액, 마이크로유화액, PET-유화액, 비커링(bickering) 유화액, 하이드로겔, 알콜성 젤, 리포젤, 하나의 상 또는 다상 용액, 밸포체, 연고, 고약, 혼탁액, 분말, 크렘(creme), 세정제, 비누 및 다른 유용한 조성물과 같은 국소 조성물을 포함

하고, 이들은 또한 마스크 또는 스프레이로서 팬에 의해 사용될 수 있다.

[0189] 본 발명의 조성물은 또한 통상적인 화장료 또는 의약 보조제 및 첨가제, 예컨대 보존제/항산화제, 지방 물질/오일, 물, 유기 용매, 실리콘, 점증제, 연화제, 유화제, 자외선-차단제, 소포제, 보습제, 방향제, 계면활성제, 충전제, 격리제, 음이온, 양이온, 비이온 또는 양쪽성 중합체 또는 이들의 혼합물, 추진제, 산성화제 또는 염기화제, 염료, 착색제, 색소 또는 나노색소, 예컨대 자외선을 물리적으로 차단시켜 광선 차단 효과를 제공하는데 적합한 것, 또는 화장료 또는 제약에 통상적으로 제제화되는 임의의 다른 성분을 함유할 수 있다.

[0190] 부가량의 항산화제/보존제가 일반적으로 바람직하다. 본 발명에 기초하여 화장료 또는 의약 내에 통상적으로 제제화되는 모든 공지된 항산화제가 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 아미노산(예를 들어, 글라이신, 히스티딘, 티로신, 트립토판) 및 그 유도체, 이미다졸(예를 들어, 유로칸산) 및 그 유도체, 웹타이드(예를 들어, D,L-카르노신, D-카르노신, L-카르노신) 및 그 유도체(예를 들어, 안세린), 카로티노이드, 카로텐(예를 들어,  $\alpha$ -카로텐,  $\beta$ -카로텐, 리코펜) 및 그 유도체, 클로로겐산 및 그 유도체, 리포산 및 그 유도체(예를 들어, 다이하이드로리포산), 아우로티오클루코스, 프로필티오우라실 및 기타 티올(예를 들어, 티오레독신, 글루타치온, 시스테인, 시스틴, 시스타민 및 그의 글리코실-, N-아세틸-, 메틸-, 에틸-, 프로필-, 아밀-, 뷰틸- 및 라우릴-, 팔미토일-, 올레일-,  $\gamma$ -리놀레일-, 콜레스테릴- 및 글라이세릴에스터) 및 그의 염, 다이라우릴티오다이프로피오네이트, 다이스테아릴티오다이프로피오네이트, 티오다이프로피온산 및 그 유도체(에스터, 에터, 웹타이드, 지질, 뉴클레오타이드, 뉴클레오사이드 및 염) 뿐만 아니라 설폭시민 화합물(예컨대, 뷰티오닌 설폭시민, 호모시스테인 설폭시민, 부티오닌 설플론, 펜타-, 헥사-, 헵타티오닌 설폭시민)(매우 낮은 상용성 투여량(예를 들어, pmol/kg 내지  $\mu$ mol/kg)), 또한 (메탈)-킬레이터(예컨대  $\alpha$ -하이드록시방산, 팜산, 피틴산, 락토페린),  $\beta$ -하이드록시산(예컨대 시트르산, 락트산, 말산), 휴민산, 갈산, 갈럭 추출물, 빌리루빈, 빌리베르딘, EDTA, EGTA 및 그의 염, 불포화 지방산 및 그 유도체(예컨대,  $\gamma$ -리놀레산, 리놀산, 올레산), 엽산 및 그 유도체, 유비퀴논 및 유비퀴놀 및 그 유도체, 바이타민 C 및 그 유도체(예컨대, 아스코르빌팔미테이트 및 아스코르빌테트라아이소팔미테이트, Mg-아스코르빌포스페이트, Na-아스코르빌포스페이트, 아스코르빌아세테이트), 토코페롤 및 그 유도체(예컨대, 바이타민-E-아세테이트), 천연 바이타민 E의 혼합물, 바이타민 A 및 그 유도체(바이타민 A 팔미테이트 및 -아세테이트) 뿐만 아니라 코니페릴벤조에이트, 루틴산 및 그 유도체,  $\alpha$ -글리코실루틴, 폐를산, 푸르푸릴리덴글루시톨, 카르노신, 뷰틸하이드록시톨루엔, 뷰틸 하이드록시아니솔, 트라이하이드록시부티로페논, 유래아 및 그 유도체, 만노스 및 그 유도체, 아연 및 그 유도체(예를 들어, ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), 셀렌 및 그 유도체(예를 들어, 셀레노메티오닌), 스틸벤 및 그 유도체(예컨대, 스틸벤옥사이드, 트랜스-스틸벤옥사이드) 및 언급된 활성 성분의 적당한 유도체(염, 에스터, 에터, 당, 뉴클레오타이드, 뉴클레오사이드, 웹타이드 및 지질)로 구성된 군으로부터 선택된 항산화제이다. 하나 이상의 보존제/항산화제가 본 발명의 조성물의 총 중량의 약 0.01중량% 내지 약 10중량%의 양으로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 보존제/항산화제가 약 0.1 내지 약 1중량%의 양으로 존재한다.

[0191] 전형적으로, 국소 제제는 또한 유화제, 가용화제 등과 같이 표면 활성 성분을 함유한다. 유화제는 둘 이상의 비혼화성 성분을 균일하게 조합시킨다. 더욱이 유화제는 조성물을 안정화시키는 작용을 한다. O/W, W/O, O/W/O 또는 W/O/W 유화제/마이크로유화제를 형성하기 위해서 본 발명에서 사용될 수 있는 유화제는 솔비탄 올레이트, 솔비탄 세스퀴놀레이트, 솔비탄 아이소스테아레이트, 솔비탄 트라이올레이트, 폴리글라이세릴-3-다이아이소스테아레이트, 올레산/아이소스테아르산의 폴리글리세롤 에스터, 폴리글라이세릴-6 헥사리시놀레이트, 폴리글라이세릴-4-올레이트, 폴리글라이세릴-4 올레이트/PEG-8 프로필렌 글라이콜 코코에이트, 올레아미드 DEA, TEA 미리스테이트, TEA 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 나트륨 스테아레이트, 칼륨 라우레이트, 칼륨 리시놀레이트, 나트륨 코코에이트, 나트륨 탈로우에이트, 칼륨 카스톨레이트, 나트륨 올레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 추가로 적당한 유화제는 포스페이트 에스터 및 그의 염, 예컨대 세틸 포스페이트(암피졸(Amphisol, 등록상표) A), 다이에탄올아민 세틸 포스페이트(암피졸(등록상표)), 칼륨 세틸 포스페이트(암피졸(등록상표) K), 나트륨 글라이세릴 올레이트 포스페이트, 수소화된 식물성 글라이세라이드 포스페이트 및 이들의 혼합물이다. 게다가, 하나 이상의 합성 중합체가 유화제로서 사용될 수 있다. 예를 들어, PVP 에이코센 공중합체, 아크릴레이트/C<sub>10-30</sub> 알킬 아크릴레이트 가교중합체, 아크릴레이트/스테아레이트-20 메트아크릴레이트 공중합체, PEG-22/도데실 글라이콜 공중합체, PEG-45/도데실 글라이콜 공중합체 및 이들의 혼합물이 있다. 바람직한 유화제는 세틸 포스페이트(암피졸 A(등록상표)), 다이에탄올아민 세틸 포스페이트(암피졸(등록상표)), 칼륨 세틸 포스페이트(암피졸 K(등록상표)), PVP 에이코센 공중합체, 아크릴레이트/C<sub>10-30</sub> 알킬 아크릴레이트 가교 중합체, PEG-20 솔비탄 아이소스테아레이트, 솔비탄 아이소스테아레이트 및 이들의 혼합물이다. 하나 이상의 유화제가 본 발명의 조성물의 총중량의 약 0.01중량% 내지 약 20중량%로 존재한다. 바람직하게는, 약 0.1중량% 내지 약 10중량%의

유화제가 사용된다.

[0192] 국소 조성물 중의 지질 상은 하기로부터 선택되는 것이 유리할 수 있다:

- 미네랄 오일 및 미네랄 왁스;

- 오일, 예컨대 카프린산 또는 카프릴산의 트라이글라이세라이드, 바람직하게는 피마자유;

- 오일 또는 왁스 및 다른 천연 또는 합성 오일, 바람직한 구체예에서는, 알콜, 예를 들어 아이소프로판올, 프로필렌글라이콜, 글라이세린과 지방산의 에스터 또는 카본산 또는 지방산과 지방 알콜의 에스터;

- 알킬벤조에이트;

- 실리콘 오일, 예컨대 다이메틸폴리실록산, 다이에틸폴리실록산, 다이페닐폴리실록산, 사이클로메티콘; 및

- 상기 물질들의 혼합물.

[0199] 본 발명의 유화제, 마이크로유화제, 올레오 젤, 수분산액 또는 지분산액의 오일 상 내로 혼입될 수 있는 지방 물질의 예는 탄소수 3 내지 30의 포화된 및/또는 불포화된 선형 또는 분지형 알킬 카복실산 및 탄소수 3 내지 30의 포화된 및/또는 불포화된 선형 및/또는 분지형 알콜의 에스터뿐만 아니라 방향족 카복실산과 탄소수 3 내지 30의 포화된 및/또는 불포화된 선형 또는 분지형 알콜의 에스터로부터 유리하게 선택된다. 이러한 에스터는 옥틸팔미테이트, 옥틸코코에이트, 옥틸아이소스테아레이트, 옥틸도데실미리스테이트, 세테아릴아이소노나노에이트, 아이소프로필미리스테이트, 아이소프로필팔미테이트, 아이소프로필스테아레이트, 아이소프로필올레이트, n-뷰틸스테아레이트, n-헥실라우레이트, n-데실올레이트, 아이소옥틸스테아레이트, 아이소노닐스테아레이트, 아이소노닐아이소노나노에이트, 2-에틸 헥실팔미테이트, 2-에틸헥실라우레이트, 2-헥실헤실스테아레이트, 2-옥틸도데실팔미테이트, 스테아릴헵타노에이트, 올레일올레이트, 올레일에루케이트, 에루실올레이트, 에루실에루케이트, 트라이데실스테아레이트, 트라이데실트라이멜리테이트 및 이러한 에스터의 합성, 반합성 또는 천연 혼합물, 예를 들어 호호바 오일로부터 유리하게 선택될 수 있다.

[0200] 본 발명의 국소 조성물 내에 사용되기에 적합한 다른 지방 성분으로는 극성 오일, 예컨대 레시틴 및 지방산 트라이글라이세라이드, 즉 탄소수 8 내지 24, 바람직하게는 탄소수 12 내지 18의 포화된 및/또는 불포화된 선형 또는 분지형 카복실산의 트라이글리세롤에스터(이때, 지방산 트라이글라이세라이드는 바람직하게는 합성, 반합성 또는 천연 오일(예를 들어 코코글라이세라이드, 올리브 오일, 해바라기 오일, 콩기름, 땅콩 기름, 평지씨 오일, 스위트 아몬드 오일, 야자유, 코코넛 오일, 피마자유, 수소화된 피마자유, 밀오일, 포도씨 오일, 마카다미아넛 오일 등)로부터 선택된다); 비극성 오일, 예컨대 선형 및/또는 분지형 탄화수소 및 왁스, 예를 들어 미네랄 오일, 바셀린(광유); 파라핀, 스쿠알란 및 스쿠알렌, 폴리올레핀, 수소화된 폴리아이소뷰텐 및 아이소헥사데칸, 향미된 폴리올레핀인 폴리데센; 다이알킬 에터, 예컨대 다이카프릴일에터; 선형 또는 환형 실리콘 오일, 예컨대 바람직하게는 사이클로메티콘(옥타메틸사이클로테트라실록산), 세틸다이메티콘, 헥사메틸사이클로트라이실록산, 폴리다이메틸실록산, 폴리(메틸페닐실록산) 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0201] 본 발명의 국소 조성물에 유리하게 혼입될 수 있는 다른 지방 성분으로는 아이소에이코세인; 네오펜틸글라이콜다이헵타노에이트; 프로필렌글라이콜다이카프릴레이트/다이카프레이트; 카프릴릭/카프릭/다이글라이세릴석시네이트; 뷰틸렌글라이콜카프릴레이트/카프레이트; C<sub>12-13</sub> 알킬락테이트; 다이-C<sub>12-13</sub> 알킬타르트레이트; 트라이아이소스테아린; 다이펜타에리트리틸헥사카프릴레이트/헥사카프레이트; 프로필렌글라이콜모노아이소스테아레이트; 트라이카프릴린; 다이메틸아이소솔비드가 포함된다. 특히 유용한 것은 C<sub>12-15</sub> 알킬벤조에이트 및 2-에틸헥실아이소스테아레이트의 혼합물, C<sub>12-15</sub> 알킬벤조에이트 및 아이소트라이데실아이소노나노에이트의 혼합물 뿐만 아니라 C<sub>12-15</sub> 알킬벤조에이트, 2-에틸헥실아이소스테아레이트 및 아이소트라이데실아이소노나노에이트의 혼합물을 사용하는 것이다.

[0202] 본 발명의 조성물의 오일 상은 천연 식물성 또는 동물성 왁스, 예컨대 밀랍, 중국 왁스, 땅벌 왁스 및 곤충의 다른 왁스뿐만 아니라, 시어 버터 및 코코아 버터를 또한 포함할 수 있다.

[0203] 보습제는 피부의 수화 또는 재수화를 유지하기 위해 본 발명의 국소 조성물내에 혼입될 수 있다. 보호 코팅을 제공함으로써 피부로부터 수분 증발을 막는 보습제는 연화제라고 불린다. 부가적으로, 연화제는 피부 표면을 부드럽게하거나 진정시키는 효과를 제공하고, 일반적으로 국소 용도로 안전하게 고려된다. 바람직한 연화제는 미네랄 오일, 라놀린, 광유, 카프릭/카프릴릭 트라이글라이세르알데하이드, 콜레스테롤, 실리콘, 예컨대 다이메티콘, 사이클로메티콘, 아몬드 오일, 호호바 오일, 아보카도 오일, 피마자유, 참기름, 해바라기 오일, 코코넛

오일 및 포도씨 오일, 코코아 버터, 올리브 오일, 알로에 추출물, 지방산, 예컨대 올레산 및 스테아르산, 지방알콜, 예컨대 세틸 및 헥사데실알콜(ENJAY), 다이아이소프로필 아디페이트, 하이드록시벤조에이트 에스터, C<sub>9-15</sub>-알콜의 벤조산 에스터, 아이소노닐 아이소-노나노에이트, 에터, 예컨대 폴리옥시프로필렌 뷰틸 에터 및 폴리옥시프로필렌 세틸 에터 및 C<sub>12-15</sub> 알킬 벤조에이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 가장 바람직한 연화제는 하이드록시벤조에이트 에스터, 알로에 베라, C<sub>12-15</sub> 알킬 벤조에이트 및 이들의 혼합물이다. 연화제는 조성물의 총 중량의 약 1중량% 내지 약 20중량%의 양으로 존재할 수 있다. 연화제의 바람직한 양은 약 2중량% 내지 약 15중량%이고, 가장 바람직하게는 약 4중량% 내지 약 10중량%이다.

[0204] 물과 결합하여서 피부 표면에 유지되는 보습제는 습윤제로 지칭된다. 적당한 습윤제는 글라이세린, 폴리프로필렌 글라이콜, 폴리에틸렌 글라이콜, 락트산, 피롤리돈 카복실산, 우레아, 포스포리피드, 콜라겐, 엘라스틴, 세라마이드, 레시틴, 솔비톨, PEG-4 및 이들의 혼합물로서 본 발명의 조성물 내에 혼입될 수 있다. 부가적으로 적당한 보습제는 물-가용성 및/또는 팽윤성 및/또는 물-겔화 폴리사카라이드, 예컨대 히알루론산, 키토산 및/또는 솔라비아 에스(SOLABIA S)에서 제조한 푸코겔(Fucogel: 등록상표) 1000(CAS-Nr. 178463-23-5)으로서 이용 가능한 푸코스 풍부 폴리사카라이드 계열의 중합성 보습제이다. 하나 이상의 습윤제는 선택적으로 본 발명의 조성물내에 약 0.5중량% 내지 약 8중량%, 바람직하게는 약 1중량% 내지 약 5중량%로 존재할 수 있다.

[0205] 본 발명의 바람직한 국소 조성물의 수성 상은 통상적인 화장료 또는 의약 첨가제, 예컨대 알콜, 특히 저급 알콜, 바람직하게는 에탄올 및/또는 아이소프로판올, 저급 다이올 또는 폴리올 및 이들의 에터, 바람직하게는 프로필렌글라이콜, 글라이세린, 에틸렌글라이콜, 에틸렌글라이콜 모노에틸- 또는 모노뷰틸-에터, 프로필렌글라이콜 모노메틸-, 모노에틸- 또는 모노뷰틸-에터, 다이에틸렌글라이콜 모노메틸- 또는 모노에틸-에터 및 유사 생성물, 중합체, 발포 안정제; 전해질 및 특히 하나 이상의 중점제를 함유할 수 있다. 생성물에 적당한 점조도를 부여하는 것을 돋기 위해 본 발명의 제제 내에 사용될 수 있는 중점제는 카보머, 실리슘다이옥사이드, 마그네슘 및/또는 알루미늄 실리케이트, 밀랍, 스테아르산, 스테아릴알콜 폴리사카라이드 및 이들의 유도체, 예컨대 잔탄검, 하이드록시프로필 셀룰로스, 폴리아크릴아미드, 아크릴레이트 가교중합체, 바람직하게는 카보머, 예컨대 카보폴(등록상표; carbopole)의 유형 980, 981, 1382, 2984, 5984 단독 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예를 들어 유화제 또는 발포 형성제/안정제와 같은 성분을 중화하기 위해 본 발명의 조성물내에 포함될 수 있는 적당한 중화제는 알칼리 수산화물, 예컨대 수산화 나트륨 및 수산화 칼륨; 유기 염기, 예컨대 다이에탄올아민(DEA), 트라이에탄올아민(TEA), 아미노메틸 프로판올 및 이들의 혼합물; 아미노산, 예컨대 아르기닌 및 라이신; 및 이들의 임의의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 중화제가 본 발명의 조성물 내에 약 0.01중량% 내지 약 8중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 약 5중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0206] 전해질을 본 발명의 조성물에 첨가하는 것이 소수성 유화제의 거동을 변화시키는데 필수적일 수 있다. 따라서, 본 발명의 유화제/마이크로유화제는 바람직하게는 음이온을 포함하는 하나 또는 수 개의 염, 예컨대 염화물, 황산염, 탄산염, 봉산염 또는 알루미네이트의 전해질을 함유할 수 있으나, 상기에서 열거된 것으로 한정되는 것은 아니다. 다른 적당한 전해질은 유기 음이온, 예컨대 락테이트, 아세테이트, 벤조에이트, 프로페오네이트, 타르트레이트 및 시트레이트에 기초할 수 있지만, 상기에서 열거된 것으로 한정되는 것은 아니다. 양이온으로서 바람직하게는 암모늄, 알킬암모늄, 알칼리 또는 알칼리토금속, 마그네슘-, 철- 또는 아연-이온이 선택될 수 있다. 특히 바람직한 염은 염화 칼륨, 염화 나트륨, 황산 마그네슘, 황산 아연 및 이들의 혼합물이다. 전해질은 본 발명의 조성물 내에 약 0.01중량% 내지 약 8중량%의 양으로 존재한다.

[0207] 본 발명의 국소 조성물은 바람직하게는 로션, 중점된 로션, 젤, 크림, 밀크, 연고, 분말 또는 고체 투브 스틱의 형태로 제공될 수 있고, 선택적으로 에어로졸로 포장될 수 있고, 무스, 발포 또는 스프레이의 형태로 제공될 수 있다. 본 발명에 따른 화장료 조성물은 용매 또는 지방 물질 중의 혼탁액 또는 분산액 형태, 또는 다르게는 유화제 또는 마이크로유화제(특히 O/W 또는 W/O 형, O/W/O 또는 W/O/W 형), 예컨대 크림 또는 밀크, 소포성 분산액의 형태, 연고, 젤, 고체 투브 스틱 또는 에어로졸 무스의 형태일 수 있다. 유화제는 또한 음이온, 비이온, 양이온 또는 양쪽성 계면활성제를 포함할 수 있다.

[0208] 국소 도포는 바람직하게는 하루에 일회 이상, 예를 들면 하루에 2회 또는 3회이다. 일반적으로, 원하는 효과가 달성될 때까지는 2일 이상이 걸린다. 그러나, 원하는 효과가 달성되기까지는 수 주일 또는 심지어 몇 개월이 걸릴 수 있다.

[0209] 피부에 도포되는 국소 조성물의 양은 조성물의 활성성분의 농도 및 원하는 화장 또는 약학 효과에 따라 다르다. 예를 들면, 크림이 피부에 도포되도록 도포가 실시될 수 있다. 크림은 일반적으로 2mg 크림/cm<sup>2</sup> 피부의 양으로

도포된다. 그러나, 피부에 도포되는 조성물의 양이 결정적으로 중요하지 않지만, 특정량의 도포된 조성물을 사용하여 원하는 효과를 달성할 수 없다면, 예를 들면 조성물을 더 많이 도포함으로써 또는 활성 성분을 더 많이 함유하는 조성물을 적용함으로써 더 높은 농도의 활성 성분을 사용할 수 있다.

[0210] 국소 제제의 종류 및 국소 제제의 제조뿐만 아니라 추가의 적당한 첨가제와 관련하여, 예를 들면 문헌[Novak G. A., Die kosmetischen Praparate - Band 2, Die kosmetischen Praparate - Rezeptur, Rohstoffe, wissenschaftliche Grundlagen (Verlag fur Chem. Industrie H. Ziolkowski KG, Augsburg)]과 같은 관련된 문헌을 참조할 수 있다.

[0211] 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것이지만, 이러한 실시예들은 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 해석해서는 않된다.

### 실시예

[0212] 실시예 1

4-(5-(1,1-다이메틸-프로필)-2-벤족사조일)-페닐 메타크릴산 에스터

[0214] (a) 2-아미노-4-(1,1-다이메틸-프로필)-페놀

자기 교반기, 온도계,  $\text{CO}_2$  냉각 배스, 환류 콘덴서 및 오일 배스를 구비한 350ml 3목 반응 플라스크에, 질소 대기하에서 32.6g(300mmol)의 2-클로로-2-메틸 뷰탄에 혼탁된 27.8g(250mmol)의 2-아미노 페놀(플루카; Fluka)을 충전시켰다.  $-5^{\circ}\text{C}$  내지  $-2^{\circ}\text{C}$ 로 강하게 냉각하면서 적하 깔때기에 의해 87.5ml의 진한  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 천천히 첨가하였다. 형성된  $\text{HCl}$ 를 묽은  $\text{NaOH}$ 가 충전된 플라스크에 넣었다. 4시간 동안 교반시킨 후, 혼합물을 500g의 얼음에 붓고,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 로 pH 9로 중성화시킨 후, 3 x 500ml의 MTBE로 추출하였다. 조합된 유기 상을  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 건조시킨 후 농축시켜 37.1g의 고체 물질을 수득하고, 이것을 75ml의 다이아이소프로필 에터에서 세정하여 26.1g(58%)의 백색 결정을 수득하였다; 용점: 112 내지 115°C.

(b) 4-[5-(1,1-다이메틸-프로필)-벤조옥사졸-2-일]-페놀

기계적 교반기, 온도계, "우드 금속" 가열 배스 및 물 분리기가 조합된 환류 콘덴서를 구비한 350ml 3목 반응 플라스크에 질소 대기하에서 140ml의 1,2-다이클로로벤젠에 혼탁된 25.1g(140 mmol)의 2-아미노-4-(1,1-다이메틸-프로필)-페놀(상기 참조), 19.3g(140 mmol)의 4-하이드록시 벤조산 및 1.5g의 봉산을 충전시켰다. 두 개의 동일 부피의 물이 분리될 때까지 상기 혼합물을 환류시켰다(약 4시간). 냉각되었을 때, 50ml의 다이아이소프로필에터를 첨가하고, 상기 혼합물을 냉각시킨 후, 결정질 생성물을 다이아이소프로필에터 및 펜tan으로 세정하고 건조시켰다. 32.1g(81%)의 생성물을 수득하였다; 용점: 236 내지 237°C.

(c) 4-(5-(1,1-다이메틸-프로필)-2-벤족사조일)-페닐 메타크릴산 에스터

온도계, 자기 교반기, 적하 깔때기 및 냉각 배스를 구비한 0.5l의 3목 반응 플라스크에, 질소 대기 하에서 125 ml의  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  중의 28.1g(100mmol)의 4-[5-(1,1-다이메틸-프로필)-벤조옥사졸-2-일]-페놀(상기 참조), 14.6g(140mmol)의 트라이에틸아민 및 0.15g의 DMAP를 충전시켰다. 용해 후, 상기 혼합물을 0 내지  $4^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시키고, 25ml의  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 용해된 10.55g(98mmol)의 메타크릴산 클로라이드 용액을 상기 온도에서 30분 동안 천천히 첨가하였다.  $0^{\circ}\text{C}$ 에서 다시 30분 동안 및 주변 온도에서 30분 동안 교반시킨 후에는 TLC(박층 크로마토그래피)에 의해 출발 물질이 더 이상 관측되지 않았다. 상기 혼합물을 100ml의  $\text{NaHCO}_3$ 의 포화 수용액, 2 x 100ml의 5% 수성 시트르산 및 포화  $\text{NaCl}$  용액으로 연속하여 세정하고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  상에서 건조시키고 농축시켜 붉은 색 결정을 수득하였다. 이것을 먼저 다이아이소프로필 에터 및 미량의 BHT에서 다시 결정화시키고,  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 흡입시킨 후, 건조시켜 22.0g(63%)의 붉은 황갈색 결정을 수득하였다; 용점: 96 내지 97°C, 자외선(THF) 308nm (27'623).

실시예 2

[0221] 자외선-발색단을 함유한 중합체 입자의 제조:

[0222] 물(8.37g)에 계면활성제 SDS(0.06g)을 분산시켜 제조된 수성 상을, 스타이렌(10.45g), 메타크릴산(0.67g) 및 자

외선-발색단(4.48g)인 4-(5-(1,1-다이메틸-프로필)-2-벤족사조일)-페닐 메타크릴산 에스터를 함유한 유기 상과 혼합하여 예비-유화액을 제조하였다. 수성 상 및 유기 상을 혼합하고, 와동시키고, 균질화(울트라투랙스(Ultraturrax; 등록상표) 균질기)시킨 후 질소로 풀려시하였다. 예비-유화액은 24시간 초과의 시간 동안 안정하였다.

[0223] 교반기, 환류 콘덴서, 온도계 및 정량 펌프로부터의 전달을 위한 주입튜브를 구비한 100mℓ의 반응 플라스크를 75℃의 물 배스에 놓았다. 질소 세정 후, 제 1 개시제(I-1)(0.92mℓ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 1몰)을, 물(1.9mℓ), 완충액(0.39g, NaHCO<sub>3</sub>), SDS(0.019 g) 및 소량의 철(II) 설페이트를 함유한 반응 플라스크에 적하하였다. 30분 후, 반응 플라스크에 예비-유화액 및 제 2 개시제(I-2)(0.44mℓ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/1몰)를 정량 펌프를 사용하여 약 105분에 걸쳐 420rpm으로 교반하면서 별도로 적하하였다. 첨가가 종료된 후, 반응 혼합물을 다시 150분 동안 교반시키고, 배스 온도를 88℃로 상승시켰다. 이어서, 제 3 개시제(I-3)(1.11mℓ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/0.1몰)를 45분에 걸쳐 적하하였다. 180분 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 최종적으로, 입자들을 50 마이크로미터 시브를 통해 여과시켰다.

#### 실시예 3

[0225] 자외선-발색단을 함유한 코어-쉘 중합체 입자의 제조:

[0226] 물(6.62g)에 계면활성제 SDS(0.04g)를 분산시킴으로써 제조된 수성 상을 스타이렌(10.4g)과 혼합하여 예비-유화액을 제조하였다. 수성 상 및 유기 상을 혼합하고, 와동시키고, 균질화(울트라투렉스(등록상표) 균질기)시킨 후 질소로 풀려쉬하였다. 예비-유화액은 24시간 초과의 시간 동안 안정하였다.

[0227] 교반기, 환류 콘덴서, 온도계 및 정량 펌프로부터의 전달을 위한 주입튜브를 구비한 100mℓ의 반응 플라스크를 75℃의 오일 배스에 놓았다. 질소 세정 후, 물(1.9mℓ), 완충액(0.39g, NaHCO<sub>3</sub>), SDS(0.019g) 및 소량의 철(II) 설페이트를 함유한 반응 플라스크에 제 1 개시제(I-1)(0.92mℓ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/1몰)를 첨가하였다. 30분 후, 반응 플라스크에 정량 펌프를 사용하여 약 105분에 걸쳐 교반하면서 예비-유화액 및 제 2 개시제(I-2)(0.44mℓ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/1몰)를 별도로 적하하였다. 첨가를 종료시킨 후, 반응 혼합물을 다시 150분 동안 교반시켰다. 이어서, 반응 플라스크에 85분에 걸쳐 스타이렌(2.5g), 메타크릴산(0.82g) 및 자외선-발색단인 4-(5-(1,1-다이메틸-프로필)-2-벤족사조일)-페닐 메타크릴산 에스터(3.54g)의 혼합물을 첨가함으로써 쉘을 형성하였다. 동시에, 제 3 개시제(I-3)(1.1mℓ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/1몰)를 적하하고, 반응 혼합물을 다시 180분 동안 교반시킨 후, 실온으로 냉각시켰다. 최종적으로, 라텍스 입자들을 50 마이크로미터 시브를 통해 여과시켰다.

#### 실시예 4

[0229] 자외선-발색단을 함유한 종합체 입자의 제조:

[0230] (a) 4-(2-벤족사조일)-페닐 메타크릴산 에스터

[0231] 온도계, 자기 교반기, 적하 깔때기 및 냉각 배스를 구비한 1ℓ의 3목 반응 플라스크에 질소 대기 하에서 350mℓ의 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 중의 42.2g(200mmol)의 4-벤조옥사졸-2-일-페놀(파세리니(Passerini)의 문헌[J. Chem. Soc; 1954; 2256-7]의 방법에 의해 제조됨), 29.2g(280mmol)의 트라이에틸아민 및 0.3g의 DMAP를 충전시켰다. 용해 후, 상기 혼합물을 0 내지 4℃로 냉각시키고, 50mℓ의 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 용해된 21.1g(196mmol)의 메타크릴산 클로라이드 용액을 상기 온도에서 50분 동안 천천히 첨가하였다. 0℃에서 다시 30분 동안 및 주변 온도에서 30분 동안 교반시킨 후에는 TLC(박층 크로마토그래피)에 의해 출발 물질이 더 이상 관측되지 않았다. 혼합물을 200mℓ의 NaHCO<sub>3</sub>의 포화 수용액, 2 x 100mℓ의 5% 수성 시트르산 및 포화 NaCl 용액으로 연속하여 세정하고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고 농축시켜 53.6g의 적색 물질을 수득하였다. 이것을 먼저 MeOH 및 미량의 BHT 및 이어서 EtOAc에서 다시 결정화시켜 36.3g(66%)의 엷은 황갈색 결정을 수득하였다;(HPLC 100% 순도) 융점 133 내지 134℃, 자외선(THF) 302nm(34'885).

[0232] (b) 예비-유화액

[0233] 물(30g)에 계면활성제인 나트륨 라우릴설페이트(0.44g)을 분산시킴으로써 제조된 수성 상을, 스타이렌(23.5mℓ), 메타크릴산(1.97mℓ), 트윈(Tween) 80(폴리옥시에틸렌 소비탄 모노올레이트/0.88g), 폴리에틸렌 글라이콜 400(0.46mℓ) 및 상기 자외선-발색단(즉, 4-(2-벤족사조일)-페닐 메타크릴산 에스터/10.38g)을 함유한 유기 상과 혼합하여 예비-유화액을 제조하였다. 65℃의 온도에서 교반 및 이어서 "바이브로 혼합기(vibro mixer)"의 도움

에 의해 수성 상 및 유기 상을 혼합하고, 질소로 플러시하였다. 예비-유화액을 현미경으로 검사하고, 유화 중합을 위해 65 내지 70°C의 온도에서 즉시 사용하였다.

[0234] (c) 유화 중합

자기 교반기, 용량 미세 조정 설비를 갖는 250ml 용량의 가열된 적하 깔때기, 온도계 및 정량 펌프로부터 전달을 위한 주입튜브를 구비한 오일 배스 중의 4목 200ml 반응 플라스크에, 아르곤 대기하에서 5ml 물 중의 33mg의 NaHCO<sub>3</sub>, 57 mg의 트윈 80, 1결정의 FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O, 0.035ml의 폴리에틸렌 글라이콜 400, 0.1ml의 메타크릴산을 충전시키고, 65°C에서 가열시켰다. 상술된 유화액 및 10ml 물 중의 1g의 나트륨 페옥시 다이실페이트 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)의 별도의 용액을 60분간의 일정한 침가 동안 동시에 적하하였다. 적하 깔때기로부터 나오는 유화액을 65°C에서 유지시킨 후, 과황산염 용액을 정량 펌프를 사용하여 가요성 튜브를 통해 펌핑하였다. 반응 온도가 71°C가 되었으며, 이후에 약 67°C가 되었다. 다시 90분 후, 1ml의 물 중의 0.076g의 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 용액을 적하한 후, 반응 온도를 반시간 동안 65°C로 유지시켰다. 조질의 생성물을 유리솜을 통해 여과시켜 라텍스의 약간 점성의 백색 여액을 수득하였다: 자외선(pH 5.6에서의 THF) 350nm(E=112). 평균 입자 크기가 250nm로서 측정되었다(pH 5.6에서의 말번(Malvern)). 동일 pH에서의 유리점(열중량) 107°C.

[0236] 수성 NaCl 및 THF를 첨가하여 라텍스 샘플을 침전시키고 건조시켜 라텍스 중 42% 고체 함량을 얻었다; M<sub>w</sub>(기준으로서 폴리스타이렌을 사용하는 GPC) 42'500 달톤.

[0237] 실시예 5

[0238] (a) 2-메틸-아크릴산-3-(4-벤족사졸-2-일-페녹시)-2-하이드록시-프로필 에스터

환류 콘덴서, 기계적 교반기 및 오일 배스를 구비한 150ml의 2목 반응 플라스크에, 질소 대기 하에서 18.8g(89mmol)의 4-벤족사졸-2-일-페놀(파세리니의 문헌[J. Chem. Soc; 1954; 2256-7]의 방법에 의해 제조됨), 31.6g(222mmol)의 글라이시딜 메타크릴레이트, 0.2g의 벤질 트라이에틸암모늄 클로라이드 및 2결정의 2-3급-뷰틸-4-메틸페놀(BHT)을 충전시켰다. 붉은 색 혼탁액이 암적색 용액으로 완전히 용해될 때까지 2일 동안 교반 하에 상기 혼합물을 75°C로 가열시켰다. 출발물질(Rf=0.65)이 사라질 때까지 TLC(헥산/에틸아세테이트=1:1)에 의해 반응을 검사하였다. 4개의 새로운 생성물을 TLC 플레이트 상에서 볼 수 있었으며, 이것은 용매 전방에서는 비스-메타크릴 에스터(Rf=0.86), 중간에서는 생성물(Rf=0.51), 2급 에스터 2-메틸-아크릴산-2-(4-벤족사졸-2-일-페녹시)-1-하이드록시메틸-에틸 에스터(Rf=0.44)의 희미한 점 및 출발에 가까운 곳에서는 3-(4-벤족사졸-2-일-페녹시)-프로판-1,2-다이올(Rf=0.075)로서 확인되었다.

[0240] 생성물 혼합물을 로타배(rotavap)에서 농축시키고, 실리카 상에서 헥산/에틸아세테이트(3:1)를 사용하여 크로마토그래피하였다. 조합된 농축 생성물 분액은 오렌지색 결정 물질을 형성하였으며, 이것을 차가운 디아아이소프로필-에터/에틸아세테이트(9:1)에서 세정하여 14.6g(처음 수득물에서는 이론치의 46.6%)의 무색 결정을 수득하였다; 용점: 116.5 내지 117°C. 자외선 (THF) 308 nm (34'138). 4.86g 모액(부가적으로 약 15%)은 두 개의 모노-메타크릴 에스터(Rf=0.51 및 0.44)의 혼합물이었다. 이러한 분액의 일부에서, 약 18%의 비스-메타크릴 에스터(Rf=0.86)가 유리되었다.

[0241] 벤질 트라이에틸암모늄 클로라이드 및 단지 1.3 당량의 글라이시딜 메타크릴레이트 대신에 10몰%의 트라이페닐 포스핀 헥실브로마이드 결정을 사용하여 동일한 생성물을 크로마토그래피의 사용없이 50%의 수율로 수득하고, 8 시간 동안 톨루엔 중에서 환류시켜 헵탄의 도움 하에 생성물을 침전시켰다.

[0242] (b) 예비-유화액

[0243] 물(180g)에 계면활성제인 나트륨 라우릴설페이트(2.6g)를 분산시켜 제조된 수성 상을, 스타이렌(127.8g)(10mg의 BHT에 의해 안정화됨), 메타크릴산(12g), 트윈80(폴리옥시에틸렌 소비탄 모노올레이트/5.3g), 폴리에틸렌 글라이콜 400(3.12g) 및 상기 자외선-발색단(2-메틸-아크릴산-3-(4-벤족사졸-2-일-페녹시)-2-하이드록시-프로필 에스터/62.2g)를 함유한 유기 상과 혼합하여 예비-유화액을 제조하였다. 65°C의 온도에서 교반 및 이어서 "바이브로 혼합기"의 도움에 의해 수성 상 및 유기 상을 혼합하고, 질소로 플러시하였다. 예비-유화액을 현미경으로 검사하고, 유화 중합을 위해 65 내지 70°C의 온도에서 즉시 사용하였다.

[0244] (c) 유화 중합

[0245] 가열 맨틀, 기계적 교반기, 용량 미세 조정 설비를 갖는 500ml 용량의 가열된 적하 깔때기, 온도계 및 정량 펌프로부터 전달을 위한 주입 튜브를 구비한 5목 1ℓ 반응 플라스크에, 아르곤 대기하에서 30ml 물 중의 0.2g의

$\text{NaHCO}_3$ , 0.34g의 트윈 80, 0.02g의  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ , 0.21g의 폴리에틸렌 글라이콜 400, 0.6mℓ의 메타크릴산, 반응시키기 전의 유사물의 1.5mℓ의 라텍스 생성물(pH=1.2)을 충전시키고, 70°C에서 가열시켰다. 상술된 유화액 및 60mℓ 물 중의 6g의 나트륨 퍼옥시 다이설페이트( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )의 별도의 용액을 5시간의 일정한 첨가 동안 동시에 적하하였다. 적하 깔때기로부터 나오는 유화액을 65°C에서 유지시킨 후, 과황산염 용액을 정량 펌프를 사용하여 가요성 투브를 통해 펌핑하였다. 다시 45분 후, 6mℓ의 물 중의 0.43g의  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  용액을 30분에 걸쳐 적하하고, 동시에 반응 온도를 1시간 동안 85°C로 상승시켰다. 조질의 생성물을 유리솜을 통해 여과시켜 라텍스의 약간 점성의 백색 여액 400g을 수득하였다; 자외선(pH 5.6에서의 THF) 350nm(E=132). pH 5.6에서 평균 입자 크기가 250nm로서 측정되었다(말번). pH 5.6에서 물질의 유리점(열중량) 102°C. 액체 상으로서 추가의 용해없이 라텍스를 사용하여 베세트(Berset) 등의 문헌[*Int. J. Cosmetic Science* 18:167-177 (1996)]에 따라 상기 생성물의 광안정성을 측정하였다. 생성물은 광안정하다는 것을 알게 되었다.

[0246] 수성  $\text{NaCl}$  및 THF를 첨가하여 라텍스 샘플을 침전시키고 건조시켜 라텍스 중 39.4% 고체 함량을 얻었다; 자외선 (THF) 350nm(E=267).  $M_w$ (기준으로서 폴리스타이렌을 사용하는 GPC) 37'000 달톤.

[0247] 상기 라텍스의 추가의 샘플을 동결건조하여 자유 유동 백색 분말을 수득하였으며, 이것은 또한 화장 크림의 제조에 사용할 수 있다

#### [0248] 실시예 6

##### (a) 예비-유화액

[0250] 물(35g)에 계면활성제인 나트륨 라우릴설페이트(0.44g)를 분산시켜 제조된 수성 상을, 스타이렌(23.5mℓ), 메타크릴산(2.73mℓ), 1,4-다이바이닐 벤젠(0.46mℓ), 트윈 80(폴리옥시에틸렌 소비탄 모노올레이트/0.88g), 폴리에틸렌 글라이콜 400(0.46mℓ) 및 실시예 4a로부터 상기 자외선-발색단(즉, 4-(2-벤족사조일)-페닐 메타크릴산 에스터/10.38g)를 함유한 유기 상과 혼합하여 예비-유화액을 제조하였다. 65°C의 온도에서 교반 및 이어서 "바이브로 혼합기"의 도움에 의해 수성 상 및 유기 상을 혼합하고, 질소로 풀러시하였다. 예비-유화액을 현미경으로 검사하고, 유화 중합을 위해 65 내지 70°C의 온도에서 즉시 사용하였다.

##### (b) 유화 중합

[0252] 자기 교반기, 용량 미세 조정 설비를 갖는 250mℓ 용량의 가열된 적하 깔때기, 온도계 및 정량 펌프로부터 전달을 위한 두 개의 주입 투브를 구비한 오일 배스 중의 4목 200mℓ 반응 플라스크에, 아르곤 대기하에서 10mℓ 물 중의 0.2mℓ의 2N  $\text{NaOH}$ , 60mg의 트윈 80, 1결정의  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ , 0.04mℓ의 폴리에틸렌 글라이콜 400, 0.1mℓ의 메타크릴산을 충전시키고, 65°C에서 가열시켰다. 상술된 유화액, 9.45mℓ의 2N  $\text{NaOH}$ 의 별도의 용액 및 10mℓ 물 중의 1g의 나트륨 퍼옥시 다이설페이트( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )의 별도의 제 2 용액을, 세 용액의 첨가가 동시에 완결되는 방식으로 60분간의 일정한 첨가 동안 동시에 적하하였다. 적하 깔때기로부터 나오는 유화액을 65°C에서 유지시켰다. 과황산염 용액 및  $\text{NaOH}$  용액을 유사하게 정량 펌프를 사용하여 각각 가요성 투브를 통해 펌핑하였다. 반응 온도가 71°C가 되었으며, 이후에 약 67°C가 되었다. 다시 90분 후, 1mℓ의 물 중의 0.076g의  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  용액을 적하한 후, 반응 온도를 반시간 동안 65°C로 유지시켰다. 조질의 생성물을 유리솜을 통해 여과시켜 라텍스의 약간 점성의 백색 여액을 수득하였다(pH는 5.6임). 평균 입자 크기는 300nm으로서 측정되었다(pH 5.6에서의 말번).

[0253] 상기 라텍스 물질을 동결건조하여 자유 유동 백색 분말을 수득하였다.

#### [0254] 실시예 7

[0255] O/W 자외선-차단제로서 라텍스의 10% 고체 물질을 함유한 암피졸(Amphisol) 제제의 제조

증량%	화합물	화학명
<b>A 부</b>		
2	암피졸 K(지보당; Givaudan)	칼륨 세틸포스페이트
2	세틸 알콜	
3	에스톨(Estol) GGM 3650	글라이세릴 미리스테이트
10	미리톨(Myritol) 318	카프릴릭/카프릭 트라이글라이세라이드
7	테가소프트(Tegasoft) TN	C <sub>10-15</sub> 알킬 벤조에이트
0.1	BHT	뷰틸 하이드록시 틀루엔
<b>B 부</b>		
42.37	탈이온수	
5	프로필렌 글라이콜	
0.1	에데타(Edeta) BD	EDTA
27.03	실시 예 4의 라텍스 용액	
<b>C 부</b>		
0.2	NaOH(30%)	
<b>D 부</b>		
1	페노님	페녹시에탄올, 알킬-파라벤 혼합물

[0256]

[0257] 각 부에서의 성분들을 조합하고, 교반시키고, C 부를 사용하여 원하는 pH로 조정하였다. A 및 B 부를 별도로 80°C로 가열시켰다. A 부를 교반 하에 B 부에 첨가하고, 30초 동안 9500rpm에서 균질화시켰다. 혼합물을 교반 하에 40°C로 냉각시키고 D 부에 첨가하였다. pH를 모니터하였다.

[0258] "생제외" 광선 차단 지수(SPF)를 PMMA 지지체 상에서 옵토메트릭스 290 분석기, 1.2mg/cm<sup>2</sup>의 상기 제제를 사용하여 측정하였다. SPF는 7.9임을 알게 되었다.

[0259] 실시예 8

[0260] O/W 자외선-차단제로서 라텍스의 10% 고체 물질을 함유한 브리즈(Brij) 제제의 제조

증량%	화합물	화학명
<b>A 부</b>		
2	브리지 721	스테아레트-21
2	브리지 21	스테아레트-2
1	라네트(Lanette) 18	스테아릴 알콜
1	라네트 22	베헤닐 알콜
1	세틸 알콜	
13	미글라이올(Miglyol) 812 N	카프릴릭/카프릭 트라이글라이세라이드
3	아르라몰(Arlamol) HD	아이소헥사데칸
0.05	BHT	뷰틸 하이드록시 틀루엔
1	페노님	페녹시에탄올, 알킬-파라벤 혼합물
<b>B 부</b>		
46.77	탈이온수	
2	글라이세린	
0.1	에데타 BD	EDTA
0.05	KOH(10% 용액)	
27.03	실시 예 4의 라텍스 용액	

[0261]

[0262] B 부의 성분들을 교반하에 조합하였다. A 및 B 부를 별도로 80°C로 가열시켰다. A 부를 교반 하에 B 부에 첨가하고, 30초 동안 9500rpm에서 균질화시켰다. 혼합물을 주변온도로 냉각시키고 pH를 모니터하였다.

[0263] 실시예 9

[0264] 동결건조된 라텍스의 5%의 고체 물질을 함유한 브리즈 제제의 제조

증량%	화합물	화학명
<b>A 부</b>		
2	브리지 721	스테아레트-21
2	브리지 21	스테아레트-2
1	라네트 18	스테아릴 알콜
1	라네트 22	베헤닐 알콜
1	세틸 알콜	
13	미글라이올 812 N	카프릴릭/카프릭 트라이글라이세라이드
3	아르라몰 HD	아이소헥사데칸
0.05	BHT	뷰틸 하이드록시 틀루엔
1	페노님	페녹시에탄올, 알킬-파라벤 혼합물
<b>B 부</b>		
68.51	탈이온수	
2	글라이세린	
0.1	에데타 BD	EDTA
0.34	KOH(10% 용액)	
5	실시 예 4의 동결건조된 라텍스 분말	

[0265]

[0266] B 부의 성분들을 교반하에 조합하였다. A 및 B 부를 별도로 80°C로 가열시켰다. A 부를 교반 하에 B 부에 첨가하고, 30초 동안 9500rpm에서 균질화시켰다. 혼합물을 주변온도로 냉각시키고 pH를 모니터하였다.

[0267] 실시예 10

[0268] 증폭 효과:

기준 제제(32)의 (a) 5% 라텍스를 함유한 동일 제제(30), (b) 2%의 라텍스를 함유한 동일 제제(31), (c) 6% 선스피어(Sunspheres) PGL을 함유한 동일 제제(33), (d) 2% 유비눌(Uvinul) TiO<sub>2</sub>를 함유한 동일 제제(34), (e) 2% 추가 파르졸 MCX를 함유한 동일 제제(35), (f) 5% 추가 파르졸 MCX를 함유한 동일 제제(36)와의 비교

	제제 번호	30(%)	31(%)	32(%)	33(%)	34(%)	35(%)	36(%)
A	아파졸 A	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	세틸 알콜	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	에스톨 GMM 3650(글라이세릴 미리스테이트)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	파르졸 1789	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	파르졸 MCX	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	파르졸 MCX					2.00	5.00	
	파르졸 340	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	유비눌 TiO <sub>2</sub>				2.00			
	미리톨 318	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	핀솔브 TN	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
B	비타민 BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	페노닐	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	물	29.73	32.65	64.55	58.73	62.81	62.73	59.81
	프로필렌 글라이콜	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
C	에베타 BD	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	카보폴 울터즈(Ulterz) 21	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	트로메타민 25% 풀	5.02	5.10	5.20	5.02	4.94	5.02	4.94
D	물	30.00	30.00					
	실시예 6의 라텍스 분말	5.00	2.00					
	선스피어 PGL			6.0				
		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0270]

제제(30) 및 (31): C): 1시간 동안 60°C에서 교반 하에 물 중에서 리오플리새트(Lyophilisat)를 분산시켰다. A 부 및 B 부를 별도로 80°C로 가열시켰다. A 부를 B 부에 첨가하고 13000rpm에서 25초간 균질화하였다. C 부를 60°C에서 교반 하에 A 및 B 부에 첨가하고, 13000rpm에서 45초 동안 균질화시키고, 교반하에 냉각시켰다. 제제(32): A 부 및 B 부를 별도로 80°C로 가열시키고 교반하에 혼합한 후, 교반 하에 냉각시키고, 13000rpm에서 45초 동안 균질화하였다. 제제(33): A 부 및 B 부를 별도로 80°C로 가열시키고, 교반 하에 냉각시킨 후, 교반 하에 D 부를 첨가하고 13000rpm에서 45초 동안 균질화시켰다. 제제(34): A 부(유비눌 없음) 및 B 부를 별도로 80°C로 가열시켰다. 유비눌을 A 부에 첨가하고 13000rpm에서 20초간 균질화시킨 후, B 부를 첨가하고 교반하에 냉각시켰다. 13000rpm에서 45초 동안 균질화시켰다. 제제(35) 및 (36): 제제 32의 과정에 따랐다.

[0272]

제제(30) 내지 (36)의 자외선 투과는 8마이크로미터 큐벳을 통해 퍼킨 엘머 람다 (Perkin Elmer Lambda) 650S 자외선/가시광선 분광계를 사용하여 측정하였다.

[0273]

하기 표는 300nm 및 350nm에서 3개의 측정치의 평균 투과율 및 기준 제제(32)와 비교한 각각의 증폭 계수를 보여준다.

%	300nm에서 투과율	350nm에서 투과율
기준 제제 32	24.1	34.3
	18.3	28.9
	25.5	36.5
평균값	22.6	33.2
2% 라텍스 제제 31	5.8	11.6
	7.5	12.8
	6.6	9.7
평균값 증폭 계수	6.6	11.4
	3.41	2.92
5% 라텍스 제제 30	0.51	0.7
	1.7	2.6
	2	3
평균값 증폭 계수	1.4	2.1
	16.13	15.83
부가 2% 파르졸 MCX 제제 35	8.6	14.8
	10.3	17.2
	8.9	16.2
평균값 증폭 계수	9.3	16.1
	2.44	2.07
부가 5% 파르졸 MCX 제제 36	6.1	11.1
	5.9	10.9
	4.1	8.3
평균값 증폭 계수	5.4	10.1
	4.22	3.29
6% 선스피어 제제	8.8	13.6
	10.3	14.9
	7.7	12.2
평균값 증폭 계수	8.9	13.6
	2.53	2.45
2% TiO <sub>2</sub> 제제 34	6.2	11.4
	5.7	9.7
	3.7	6.8
평균값 증폭 계수	5.2	9.3
	4.35	3.57

[0274]

[0275] 실시예 11

[0276]

실시예 10의 기준 제제(32) 및 2% 라텍스를 함유한 동일 제제(31)의 샘플을 사람의 팔뚝의 피부에 도포하였다. 기준 제제(32)는 번쩍거리는 피부 외관을 보이지만, 2% 라텍스를 함유한 제제(31)는 벨벳과 같은 외관을 가지며 피부를 진정시키고 평활하게 한다.