

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08F 220/18  
A61K 7/50

(45) 공고일자 1995년 10월 04일  
(11) 공고번호 특 1995-0011449

(21) 출원번호	특 1987-0011752	(65) 공개번호	특 1988-0005157
(22) 출원일자	1987년 10월 22일	(43) 공개일자	1988년 06월 28일
(30) 우선권주장	61-253,071 1986년 10월 23일 일본(JP) 61-253,072 1986년 10월 23일 일본(JP)		
(71) 출원인	시오노기세이야꾸 가부시끼가이샤 요시또시 가즈오 일본국 오오사카후 오오사카시 쥬오구 도쇼오마찌 3쵸메 1방 8고닛신가 가꾸고오교 가부시끼가이샤 요시가와 요시오 일본국 후쿠이켄 다케후시 기따고후 2쵸메 17방 33교		

(72) 발명자	사이토 이즈미 일본국 효오고켄 니시노미야시 가미꼬시엔 1-2-23-601 기도 시게루 일본국 오오사카후 오오사카시 히가시구 미시마 327-20 사사키 요시오 일본국 후쿠이켄 다케후시 반다이쵸 10-17 닛신-시아다꾸-기따 2 시노하라 사우이짜로 일본국 후쿠이켄 다케후시 반다이쵸 10-17 닛신-시아다꾸-기따 8
(74) 대리인	이준구

심사관 : 노재철 (책자공보 제4151호)

(54) 아크릴계 공중합체 및 피부보호제

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

아크릴계 공중합체 및 피부보호제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 매우 소량의 물질을 갖는 아크릴계 공중합체 및 그의 조성물에 관한 것이다. 아크릴계 공중합체의 조성물은 피부 표면에 적용 가능하며 매우 얇지만 강력한 필름을 형성한다. 피부 보호제 조성물에는 계면 활성제가 없으므로 피부에 대해 보다 덜 자극적이다. 일단 형성된 얇은 필름은 산성 또는 중성의 환경에 대해 내성을 갖고 있으나 약 알칼리성 환경에서는 쉽게 용해된다. 환원하면, 필름은 확장 비누 및 물로 사용시 쉽게 씻겨버린다.

화학물질 및 다른 자극제에 의한 해로부터 피부를 보호하는 피복 조성물이 공지되어 있다. 상기 조성물은 피부상에 형성된 얇은 필름에 의해서 피부를 보호하도록 고안되어 있다.

전통적으로, 아세톤 및 에틸 아세테이트와 같은 강유기용매에 용해된 셀룰로오스 유도체류를 사용하는데, 상기의 화합물을 사용하는 데에는 유기용매가 피부 또는 점막을 자극하고, 형성하고 피막치 피부로부터 쉽게 제거될 수 없다는 문제점이 있다.

최근에, n-부틸폴리에스테르/말레산 및 가소화된 엘릴셀룰로오스를 주성분으로 하여 구성된 피부보호제(이후, 때때로 종래기술에 의한 보호제라 칭한다.)가 미국에서 시판중이나, 아직도 일본에서는 실제 사용하는 것이 허용되지 않고 있는데, 그 이유는 사용시 안전성이 증명되지 않는 것과 같은 몇 가지 문제점이 있기 때문이다.

종래 기술에 의한 상기 보호제는 피부 및 체외 카테터, 조정테이프, 플라스터, 다이에퍼등 사이에서 보호 필름을 형성한다. 또는 기름으로 인한 오염으로부터 손을 보호하는 것과 사용법이 제시되고 있다.

본 발명자들은 중성세제를 사용하는 주부 및 음식점, 병원 및 미용원의 기구 세정자들의 보호할 수 있는 중합체에 대해 특별히 연구하였다. 아크릴계 공중합체가 의약적인 용도에서 실질적으로 오랫동안

안 사용되어 왔으며 안전성이 높은 것으로 공지되어 있다. 그러나 모든 현존하는 아크릴계 공중합체는 용액 중합법 및 유화중합법과 같은 재래식 중합법에 의해서 제조되므로 상기 공중합체에는 음이온성 계면활성제, 연쇄 이동제 및 잔류 단량체가 많이 남아 있다. 따라서 피부에 대해서 자극적인 그의 피막은 깨지기가 쉬워 내수성이 약화될 뿐만 아니라, 및 따라서 중성 세제의 불투과성에 주목적 을 두고 있는 본 발명에는 적합하지가 못하다.

한편, 계면활성제 또는 그에 상당하는 물질과 같은 수용성 화제를 사용하지 않고 공중합체 에멀션을 합성하는 방법에 관하여 연구가 계속되었으나, 에틸 아크릴레이트 및 아크릴산 사이의 중화학에 있어서 상기의 방법을 사용하는 경우에 있어, 예를들어, 아크릴산의 양이 2내지 3몰%를 초과할 때는, 형성된 공중합체 에멀션이 기계적으로 불안정화되어 겔화를 유발하는 경향이 있다고 보고되었다(마쓰모토 등 : Kobunshi Ronbunshu.vol.32,9. 1975).

또한, 유드라지트<sup>®</sup> (Rohm pharma 사제품, 독일연방공화국)로 대표되는, 약학적 용도에 사용되는 것으로 이미 공지된 아크릴계 공중합체에는, 신장 및 인장 강도로 나타내어지는, 본 발명의 목적을 위한 사용에 있어서 불만족한 점이 다수 존재하는 것이 분명하다.

본 발명은 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴산의 피부 보호 아크릴계 공중합체를 제공하는데, 메타크릴산에 대한 에틸 아크릴레이트의 중량비는 75 : 25 및 95 : 5 사이의 범위내이고, 잔류 단량체는 50ppm 이하로 함유되어 있으며 계면 활성제는 실질적으로 포함되어 있지 않다. 또한 필수적으로 이하의 성분으로 구성된 피부 보호 조성물을 제공한다.

a. 계면 활성제는 실질적으로 함유되어 있지 않고 50ppm이하의 잔류 단량체가 함유되어 있으며, 메타크릴산에 대한 에틸아크릴레이트의 중량비가 75 : 25 및 95 : 5 사이의 범위 내인, 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴산의 아크릴계 공중합체...약 32내지 10% b. 셀룰로오스 유도체...약 0.2내지 2% 및 c. 필요량의 수성 알코올을 가해 전체를 100%로 한다.

본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 이하의 조건을 양호하게 만족시키는 것이 필요하지만, 이하의 조건을 동시에 만족시킬 수 있는 공중합체는 아직 개발되지 않았다. 본 발명의 목적인, 피부 보호제용 공중합체의 목적하는 성질을 이하와 같다.

- (1) 얇은 피막이 형성될 수 있다.
- (2) 내수성을 갖고 있으며 알칼리에 가용성이다.
- (3) 신축 가능하며 유연한 필름이 형성될 수 있고, 피부에 밀착된다.
- (4) 잔류 단량체와 같은 불순물질을 거의 함유하고 있지 않으며, 및 향고 자극성을 갖지 않는다.
- (5) 중성 세제가 투과될 수 없다.
- (6) 알코올 또는 함수 알코올에 가용성이다.
- (7) 통기성 및 투습성을 갖고 있으며, 피복시 통풍이 안되거나 끈적거리지 않는다.

상기의 사항을 고려하여, 본 발명자들은 본 발명에 적합한 바람직한 공중합체를, 에틸아크릴레이트(이후 때때로 EA로 약칭한다.) 75내지 95중량부 및 메타크릴산(이후 때때로 MAA로 약칭한다.) 25내지 5중량부로 구성된 단량체를 사용하여 탈염수 내에서 가열하면서 중합 개시제로서 과황산염을 사용하고, 및 원한다면 또한 산화환원촉매를 단독으로 사용하거나 과산화수소, 황산제일철 및 L-아스코르빈산을 조합사용하고, 후 처리를 하여 본 발명을 완결함으로써 합성할 수가 있었다. 본 발명내에서 사용된 공중합체의 단량체 단위는 이후 상세히 설명한다.

에틸 아크릴레이트는, 공중합체 내에서 75내지 95중량부의 범위, 바람직하게는 80내지 90중량부의 범위 내가 되도록 사용된다. EA가 선택되는 이유는, 합성된 공중합체가 알코올 및 함수 알코올과 같은 용매 내에 쉽게 용해되도록 할 수 있기 때문이다.

메타크릴산은, 공중합체내에서 25내지 5중량부의 범위 내, 바람직하게는 20내지 10중량부의 범위 내가 되도록 사용된다. MAA의 함량이 상기 하한선 이하일 때는, 알칼리에 대한 용해도가 불충분한 수준까지 저하되며, 및 반대로, MAA의 함량이 상기 상한선 이상일 때는, 신장 또는 유연성의 저하로 인해 바람직하지 못하다. MAA의 함량이 35중량부를 초과할 때, 공중합체가 불안정해지므로, 인장화시키기 위해서, 유화제 또는 현탁화제가 필요하게 된다. 본 발명의 백분율 성분내에서 수득된 필름의 내수성은 종래 기술에 의한 보호제의 내수성에 비해서 월등하다.

MAA가 아크릴산 대신 선택되는 이유는, MAA가 보다 높은 안전성을 갖는다는 것은 제쳐놓고, 내수성 및 잔류 단량체의 저하에 있어서 보다 우수하므로 분명해진다. MAA선택의 다른 중요 요인은, 유화제를 사용하지 않고 EA로 공중합체를 제조할 때, 불포화 카르복실산 단량체가, 중합체성분으로서 아크릴산을 사용할 때 보다 중합체 성분으로서 MAA를 사용할 때에 보다 높은 비율로 사용될 수 있다는 것이 발견되었기 때문이다. 결과로, 불순 물질이 보다 덜 함유되어 있으며 보다 안전한 아크릴계 공중합체가 수득될 수가 있다. 종래의 기술에 의한 피부 보호제와 비교하여, 본 발명의 아크릴계 공중합체는 위화감이나 경련 없이 보다 부드럽게 접촉하는 보호제필름을 형성할 수가 있다.

피부 보호제용 공중합체로서 요구되는 상기의 성질은, 아크릴계 공중합체에 있어 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴산 단량체의 함량 비율을 변화시킴으로써 조절할 수가 있다. 예를 들어, 특별히 높은 내수성을 갖는 필름을 원할 때는, MAA의 함량이 보다 낮아야만 하며, 알칼리에 대한 용해도가 높은 필름을 원할 때는, MAA의 함량이 보다 높아야만 한다.

본 발명의 아크릴계 공중합체를 제조하는 일반적인 방법은 이하에서 설명된다. 탈염수를 질소로 치환된 밀폐된 반응용기 내에서 가열된다. 탈염수를 질소로 치환된 밀폐된 반응 용기내에서 가열한다. 미리 탈염수에 용해시킨 과황산염을 중합 개시제로서 가하고, EA 및 MAA의 단량체를 교반하면서 원

하는 시간내에 가한다. 중합화가 진행되며 및 단량체부가가 끝나는 때에 중합화도 거의 끝나게 된다. 나아가 잔류 단량체 농도를 감소시키기 위해서, 교반하면서 반응 온도를 유지하거나 보다 올려주어야 한다.(이후, 본 공정을 후처리라고 부른다.) 반응용액을 냉각시킴으로써, 목적하는 분산액으로서 수득된다.

과황산염으로는, 암모늄 퍼술페이트, 소듐 퍼술페이트 및 포타슘 퍼술페이트를 예시할 수 있으며, 한번에 전체량을 가할 수 있으며, 또는 나누어서 또는 계속해서 가할 수가 있다. 과황산염의 양은 중합체 농도, 중합온도, 중합지속등에 따라서 가장 적절한 값으로 결정해야만 하지만, 일반적으로 단량체 100중량부에 대해 약 0.2내지 4중량부이고, 바람직하게는 약 0.4내지 3중량부이다. 하한선 이하일 때는, 공중합체 분산액의 안정성을 얻기가 어려울 수 있으며 잔류 단량체가 증가될 수도 있고, 및 반대로, 상한선을 초과할 때는, 피막의 내수성이 저하한다.

후처리에 요구되는 시간을 단축하기 위해서, 후처리시의 온도를 올려주거나, 과황산염을 후처리시 부가하며, 또는 과산화수소, 황산제일철 및 L-아스코르비산의 조합 형태와 같은 소량의 산화 환원 촉매를 가해야 한다. 목적이 단순히 중합의 완결 및 잔류 단량체의 감소에 있다면, 상기 언급된 다른 중합개시제 및 산화환원 촉매를 사용할 수도 있으나, 본 발명의 목적인 피부에 대한 적용을 고려해 볼 때, 상기 화합물은 바람직하지 못하다. 단량체, EA 및 MAA를 분리해서 가할 수도 있으나 혼합 후 가하는 것이 보다 용이하다. 부가속력을 변화시킬 수도 있으나, 조립 입자의 형성을 막을 수가 있으며 온도를 용이하게 조절할 수 있기 때문에, 일정한 속력으로 가하는 것이 바람직하다.

중합온도는 약 45내지 98℃의 범위 내에서, 바람직하게는 약 65 내지 95℃로 조절되어야 한다. 하한선 이하일때는, 조립 입자가 형성되는 경향이 있다.

분산액 내의 공중합체 농도는 특별히 바람직하게는 15내지 65%, 및 보다 바람직하게는 25내지 55%이다. 농도가 하한선 이하일 때는, 단량체에 필요한 과황산염의 양이 증가할 수도 있으며 또는 잔류 단량체의 상대 양이 많아질 수도 있다. 한편, 상한선 이상일 때는, 조립입자 및 용기의 벽에 부착된 물질의 양이 증가하는 데, 그 이유는 공중합체 분산액이 불안정해지기 때문이다.

상기 설명한 방법에 의해서, 다양한 중합도의 공중합체가 수득될 수가 있다. 평균 분자량은 한정할 필요는 없으나, 본 발명의 목적을 위해서는, 약 100,000내지 2,000,000, 또는 바람직하게는 100,000 내지 1,300,000일 수도 있다. 형성된 공중합체의 분자량은, 과황산염의 양, 중합 온도 및 공중합체 농도를 조절함으로써 자유롭게 선택할 수가 있다. 또는 연쇄 이동제로서 에탄올 및 이소프로판올과 같은 알코올을 사용한다면, 분자량은 감소시킬 수가 있다. 유기황 화합물로 나타내는, 통상 사용되는 연쇄 이동제를 사용하는 것은 피부의 안정성이라는 관점에서는 바람직하지 못하다.

본 발명의 피부 보호제는, 적당한 매질 내에 아크릴계 공중합체를 용해시켜 제조할 수가 있다. 알코올성 용매가 매질로서 바람직하다. 에탄올 및 함수 에탄올은 안전성의 관점에서 볼 때 피부 보호제로서 가장 적당한 용해 매질이지만, 에탄올의 함량이 높으면, 증발이 빨리 일어나서 외상이 있는 피부에 자극을 주는 것과 같은 문제점이 있다. 반대로, 물 함량이 높으면, 공중합체의 용해도가 낮아 지거나 증발속력이 떨어진다. 이소프로판올을 에탄올 대신 사용할 수가 있다. 알코올/물의 바람직한 혼합 비율은 60/40내지 80/20이다.

아크릴계 중합체를 매질 내에 약 2내지 10%, 바람직하게는 약 4내지 7%로 용해시키는 것이 바람직하다. 상한선을 넘게 되면, 신축감이 생기거나 또는 피막 형성시 피부에 대한 접착성이 저하한다. 하한선 이하이면, 형성된 피막이 얇으면서 깨지기 쉬워, 바람직하지 않다. 본 발명에서 사용된 셀룰로오스 유도체로는, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스 및 히드록시프로필 셀룰로오스를 예시할 수 있다. 상기의 물질 가운데서, 에틸셀룰로오스가 바람직하게 사용된다. 상기 셀룰로오스류의 첨가량은 약 0.3내지 3%, 바람직하게는 약 0.7내지 1.5%이다. 상한선 비율일 때, 형성된 피막은 깨지기 쉽고 바람직하지 않다. 또한 하한선 이하일 때는 건조시의 접착성으로 인해서 바람직하지 못하다. 도포시의 접착성 및 건조후의 신축성은 혼합에 의해서 현저하게 개선된다.

본 발명의 피부 보호제용으로는, 원한다면 적당한 연화제, 폴리비닐 피롤리돈과같은 첨가제, 방부제, 착색제 또는 약학 활성 성분을 혼합하는 것이 허용될 수 있다. 본 발명의 피부보호제는 무색 투명한 얇은 피막을 형성하므로, 미용상의 관점에서 볼 때 매우 바람직하다. 그러나 사용목적에 따라서, 적당한 착색제를 가하여 피막의 존재를 확인할 수 있도록 설계하는 것도 허용된다.

피부 보호제의 포장 형태는, 본 발명에 있어서, 특별히 제한되지는 않는다. 보호제는 알코올성 용액이므로, 알코올의 휘발을 방지할 수 있는 밀폐용기가 바람직하다. 유리 또는 플라스틱으로 된 병뿐만 아니라 스프레이 용기도 가능하다.

본 발명의 아크릴계 공중합체의 이점 및 공중합체를 제조하는 데 있어서의 장점에는 이하의 사항이 포함된다.

(1) 중성 세제가 거의 투과할 수 없으며, 약 알칼리성 비누에 의해서 쉽게 씻겨질 수 있는 필름을 형성한다.

(2) 신축성이 좋고 유연성이 우수한 얇은 필름을 형성한다.

(3) 잔류 단량체가 50ppm 이하일 때 향 및 자극이 거의 없다. 통상이 유화중화법에 있어서, 잔류 단량체가 많이 남아 있어서 향이 진하다. 그리고 잔류 단량체를 감소시키기 위해서는 중합 시간의 연장으로 인해 후처리에 오랜 시간이 필요하게 된다. 그러나 본 발명의 중합 방법에서는 잔류 단량체가 거의 없기 때문에 후처리가 용이하다.

(4) 상온에서 안정하므로, 유화제 또는 현탁화제를 사용하지 않고 장기간 보존 가능하다. 이하의 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명하게 되는 데, 본 발명의 영역이 그에 한정되는 것은 아니다.

[공중합체의 제조]

[실시예 1]

질소 치환된 교반기를 부착한 밀폐형 반응 용기에, 탈염수 236.1 중량부를 채우고, 반응 용기 내의 온도를 80℃로 맞춘 후, 암모늄 퍼슬페이트 1.2중량부를 가하고 계속하고 다음의 단량체 혼합물을 8 시간 내에 가한다.

EA	85중량부
MAA	15중량부

반응 용기 내의 온도를 80℃로 유지하면 다시 8시간 동안 교반을 계속하여 반응을 완결한다. 에멀션의 고체 함량은 30%인데, 가스 크로마토 그래피에 의해 잔류 단량체를 분석한 결과, EA는 37ppm, MAA는 10ppm 이하가 함유되어 있다. 상기 공단량체의 평균 분자량은 약 840,000이다.

[실시예 2]

질소 치환된 교반기를 부착한 밀폐형 반응 용기 내에, 탈염수 237.3 중량부 및 이소프로판올 0.5중량부를 채우고 반응 용기 내의 온도를 80℃로 맞춘 후, 암모늄 퍼슬페이트 1.7중량부를 가하고 계속해서 다음의 단량체 혼합물을 5시간 내에 가한다.

EA	85중량부
MAA	15중량부

반응기 내의 온도를 85℃로 유지하면서, 과산화수소, 황산 제일철, 및 L-아스코르빈산 0.1중량부를 가하고 다시 5시간 동안 교반을 계속하여 반응을 완결한다. 상기 에멀션의 고체함량은 30%이며, 가스 크로마토그래피에 의해 잔류 단량체의 분석결과, EA는 12ppm, MAA는 10ppm 이하가 함유되어 있다. 상기 공중합체의 평균 분자량은 약 180,000이다.

[실시예 3]

질소 치환된 교반기를 부착한 밀폐형 반응 용기 내에, 탈염수 237.3 중량부 및 이소프로판올 2.0중량부를 채우고 반응 용기 내의 온도를 80℃로 맞춘 후, 퍼슬페이트 1.7중량부를 가하고 계속해서 다음의 단량체 혼합물을 8시간 내에 가한다.

EA	80중량부
MAA	20중량부

반응 용기 내의 온도를 85℃로 유지하면서, 과산화수소, 황산제일철 및 L-아스코르빈산 0.1부를 가하고 다시 5시간 동안 교반을 계속하여 반응을 완결한다. 상기 에멀션의 고체함량은 30%이며, 가스 크로마토그래피에 의해 잔류 단량체의 분석결과, EA는 20ppm, MAA는 10ppm 이하가 함유되어 있다. 상기 공단량체의 평균 분자량은 약 130,000이다.

[실시예 4]

질소 치환된 교반기를 부착한 밀폐형 반응 용기 내에, 탈염수 238.0중량부 및 이소프로판올 3.0중량부를 채우고 반응 용기내의 온도를 80℃로 맞춘 후, 암모늄 퍼슬페이트 2.0중량부를 가하고 계속해서 다음의 단량체 혼합물을 5시간 내에 가한다.

EA	75중량부
MAA	25중량부

반응 용기 내의 온도를 85℃로 유지하면서, 과산화수소, 황산제일철 및 L-아스코르빈산 0.1중량부를 가하고 다시 5시간 동안 교반을 계속하여 반응을 완결한다. 상기 에멀션의 고체함량은 30%이며, 가스 크로마토그래피에 의해 잔류 단량체의 분석결과, EA는 18ppm, MAA는 10ppm 이하가 함유되어 있다.

상기 공중합체의 평균 분자량은 약 110,000이다.

[실시예 5]

질소 치환된 교반기를 부착한 밀폐형 반응 용기 내에, 탈염수 237.3 중량부를 채우고 반응 용기내의 온도를 80℃로 맞춘후, 포타슘 퍼슬페이트 1.7중량부를 가하고 계속해서 다음의 단량체 혼합물을 8 시간내에 가한다.

EA	85중량부
MAA	15중량부

반응 용기 내의 온도를 80℃로 유지하면서, 과산화수소, 황산제일철 및 L-아스코르빈산 0.1중량부를 가하고 다시 5시간 동안 교반을 계속하여 반응을 완결한다. 상기 에멀션의 고체함량은 30%이며, 가스 크로마토그래피에 의해 잔류 단량체의 분석결과, EA는 15ppm, MAA는 10ppm이하가 함유되어 있다. 상기 공중합체의 평균 분자량은 약 750,000이다.

[실시예 6]

질소 치환된 교반기를 부착한 밀폐형 반응 용기 내에, 탈염수 87.8중량부를 채우고 반응 용기 내의 온도를 75℃로 맞춘 후, 암모늄 퍼슬페이트 1.1중량부를 가하고 계속해서 다음의 단량체 혼합물을 5 시간 내에 가한다.

EA	80중량부
----	-------

MAA

20중량부

반응 용기 내의 온도를 88℃로 유지하면서, 과산화수소, 황산제일철 및 L-아스코르빈산 0.1중량부를 가하고 다시 5시간 동안 교반을 계속해서 반응을 완결한다. 상기 에멀션의 고체함량은 35%이며, 가스 크로마토그래피에 의해 잔류 단량체의 분석 결과, EA는 15ppm, MAA는 10ppm이하가 함유되어 있다. 상기 공중합체의 평균 분자량은 약 800,000이다.

[실시예 7]

질소 치환된 교반기를 부착한 밀폐형 반응 용기 내에, 탈염수 151.7중량부를 채우고 반응 용기 내의 온도를 70℃로 맞춘 후, 암모늄 퍼솔페이트 1.1중량부를 가하고 계속해서 다음의 단량에 혼합물을 8시간 내에 가한다.

EA

85중량부

MAA

15중량부

반응 용기 내의 온도를 80℃로 유지하면서, 과산화수소, 황산제일철 및 L-아스코르빈산 0.1중량부를 가하고 다시 5시간 동안 교반을 계속하여 반응을 완결한다. 상기 에멀션의 고체함량은 40%이며, 가스 크로마토그래피에 의해 잔류 단량체의 분석 결과, EA는 20ppm, MAA는 10ppm이하가 함유되어 있다. 상기 공중합체의 평균 분자량은 약 1,180,000이다.

(피부 보호제의 제조)

[실시예 8]

실시예1에서 제조된 에멀션을 적당한 용기에 넣는데, 에멀션 내의 공중합체 함량은 50g이다. 이소프로판올(이후 때때로 IP라고 약칭한다.)을 658g을 가하고 중합체가 완전하게 용해될 때까지 혼합물을 교반한다. 중합체의 용액에, 에틸 셀룰로오스(이후 때때로 EC라고 약칭한다.)를 10g를 서서히 가하여 용액을 제조하고, 물을 가하여 전체를 1kg으로 만든다. 상기 조성물에는 IP수용액 내에 실시예1의 중합체가 5.0% 및 EC가 1.0% 함유되어 있다.

[실시예 9]

실시예2에서 제조된 공중합체를 사용하여, 실시예 8의 제조 방법에 따라서, 공중합체가 5.0% 그리고 EC가 1.0% 함유되어 있는 IP수용액을 제조한다.

[실시예 10]

실시예3에서 제조된 공중합체를 사용하여, 실시예8의 제조 방법에 따라서, 공중합체가 5.0% 그리고 EC가 1.0% 함유되어 있는 IP수용액을 제조한다.

[실시예 11]

실시예4에서 제조된 공중합체를 사용하여, 실시예8의 제조 방법에 따라서, 공중합체가 5.0% 그리고 EC가 1.0% 함유되어 있는 IP 수용액을 제조한다.

[실시예 12]

실시예1에서 제조된 공중합체를 사용하여, 실시예8의 제조 방법에 따라서, 공중합체가 3.5% 그리고 EC가 1.0% 함유되어 있는 IP 수용액을 제조한다.

[실시예 13]

실시예1에서 제조된 공중합체를 사용하여, 실시예8의 제조 방법에 따라서, 공중합체가 7.0% 그리고 EC가 1.0% 함유되어 있는 IP수용액을 제조한다.

[실시예 14]

실시예1에서 제조된 공중합체를 사용하여, 실시예8의 제조 방법에 따라서, 공중합체가 10.0% 그리고 EC가 1.0% 함유되어 있는 IP수용액을 제조한다.

[실시예 15]

실시예2에서 제조된 공중합체를 사용하여, 실시예8의 제조 방법에 따라서, 공중합체가 7.0% 그리고 EC가 1.0% 함유되어 있는 IP수용액을 제조한다.

[실험 1]

본 발명의 아크릴계 공중합체의 성질을, 사람 손등에 다음의 조성물을 도포하여 조사한다. 결과는 하기 표1에 있다.

[시험 공중합체]

조성물 1(발명) :

실시예1에서 제조된 에멀션 26.4 중량부에 이소프로판올 65.4중량부를 가하고, 정제수 9.2중량부를 가하여 피부 보호제용 용액을 제조한다.

조성물 2(발명) :

실시예4에서 제조된 에멀션 26.4중량부에, 이소프로판올 65.4중량부를 가하고, 정제수 9.2중량부를 가하여 피부 보호제용 용액을 제조한다.

조성물 3(발명) :

실시예6에서 제조된 에멀션 22.8중량부에, 에탄올 64.4중량부를 가하고 정제수 12.8중량부를 가하여 피부 보호제용 용액을 제조한다.

참고 조성물 1(종래기술) :

유드라지트 L300-55(Riohn pharma사 제품, 독일연방공화국, 고체함량농도-30%)를 이소프로판올 64.4중량부에 26.4중량부로 용해시키고, 정제수 9.2중량부를 가하여 피부 보호제용 용액을 제조한다.

[표 1]

시험항목 검체	점착성	투명성	신도	수축성 (경직감)	내수성	알칼리에 대한 용해도	수분의 투과성	종합 판정
조성물 1	○	○	○	○	○	○	○	○
조성물 2	○	○	○	○	○	○	○	○
조성물 3	○	○	○	○	○	○	○	○
참고 조성물1	×	○	×	○	○	○	○	×

주) ○ : 양호, × : 불량

[실험 2]

본 발명의 조성물의 성질을, 사람 손등에 다음의 조성물을 도포하여 조사한다. 참고로, 본 발명의 중합체의 EC무첨가 조성물, 공지된 아크릴계 중합체를 갖는 조성물 및 시판되는 액상의 점착 플라스틱을 사용한다. 결과는 하기 표2에 있다.

[시험 조성물]

시험 조성물(본 발명) : 실시예8내지 14에서 제조된 조성물

조성물(종래 기술 포함)

[조성물 4]

다음의 성분이 IP수용액에 함유되어 있다.

실시예1의 공중합체 3.5%

[조성물 5]

다음의 성분이 IP수용액에 함유되어 있다.

실시예1의 공중합체 5.0%

[조성물 6]

다음의 성분이 IP수용액에 함유되어 있다.

실시예1의 공중합체 7.0%

[조성물 7]

다음의 성분이 IP수용액에 함유되어 있다.

실시예1의 공중합체 10.0%

종래기술 조성물 1

다음의 성분이 IP수용액에 함유되어 있다.

유드라지트

5.0%

EC

1.0%

[종래기술 조성물 2]

다음의 성분이 IP수용액에 함유되어 있다.

유드라지트

10.0%

EC

1.0%

[종래기술 조성물 3]

다음의 성분이 IP수용액에 함유되어 있다.

유드라지트

10.0%

EC

1.0%

[종래기술 조성물 4]

시판 중인 필름 형성 조성물(에어로졸 형태)

[종래기술 조성물 5]

시판중인 액상의 점착 플라스틱

[결과]

본 발명의 피부 보호제는, 공지된 아크릴계 공중합체를 사용하는 피부보호제 및 시판중인 액상의 점착 플라스틱과 비교하여, 현저하게 높은 관능 특성을 나타낸다. 또한, 셀룰로오스의 첨가에 의해서 도포시의 점착성 및 건조 후의 신도가 개선된다.

[표 2]

시험항목 체계		도포시		건조후				종합판정
		점착성	점착성	점착성	투명성	신축성	경직성	
본발명	실시예 8	○	○	○	○	○	○	○
	실시예 9	○	○	○	○	○	○	○
	실시예 10	○	○	○	○	○	○	○
	실시예 11	○	○	○	○	○	○	○
	실시예 12	○	○	○	○	○	○	○
	실시예 13	○	○	○	○	○	○	○
	실시예 14	○	○	○	○	○	○	○
FC-무첨가	조성물 4	△	△	△	○	○	○	△
	조성물 5	○	△	○	○	△	○	○
	조성물 6	○	△	○	○	△	○	○
	조성물 7	△	△	○	○	△	△	△
종래기술	종래기술조성물1	○	△	○	○	△	○	○
	종래기술조성물2	○	×	○	○	△	△	△
	종래기술조성물3	×	○	△	○	×	○	×
	종래기술조성물4	○	△	○	△	×	×	×
	종래기술조성물5	○	○	○	△	×	×	×

주)○ : 양호, △ : 보통, × : 불량

[실험 3]

건강한 성인 7명에 대하여, 피부 보호제 사용시의 관능시험을 수행한다. 시험방법은 이하에 기재되어 있다.

[시험 조성물의 적용]

다음의 기준에 따라서, 조성물을 오른손손에, 시험 조성물을 왼손손에 도포한다.

1. 오른쪽 손등에 조성물 5적(약 100mg)을 떨어뜨린다.
2. 왼쪽 손가락 끝을 사용하여, 오른쪽 손등 중앙부에서부터 네 손가락의 이 제 이관절까지 균등히 도포한다.
3. 왼쪽 손등에 시험 조성물 5적(약 100mg)을 떨어뜨린다.
4. 오른쪽 손가락 끝을 사용하여 왼쪽 손등 중앙에서부터 네 손가락의 제 관절까지 균등히 도포한다.
5. 도포 후 즉시 상태를 평가한다.
6. 조성물의 건조 상태를 적하 10분 후에 평가한다.
7. 계속해서, 물 사용 후의 상태를 평가한다.
8. 70% 에탄올로 조성물을 제거한다.
9. 상기 항목 1~8을 일 과정으로 하여, 하루에 상기과정을 3회 실시하여 평가한다. 단, 1회 평가 후 다음 평가까지의 각 간격은 3시간 이상이 되도록 하여야 한다.

[평가항목 및 평가기준]

[평가항목]

적용 직후(도포 직후)

1. 확산이 용이함
2. 점착성
3. 건조가 용이함
4. 도포 직후의 종합 평가 건조 후
5. 형성된 필름의 광택
6. 필름의 평활성
7. 박리에 대한 내성
8. 피부에 대한 연촉감
9. 건조 후의 종합 평가 물 사용시
10. 박리에 대한 내성

11. 점액성

12. 물 사용시의 종합평가 총 평가

13. 이상의 전체 항목을 통한 전체 평가기준

이상의 각 항목 마다에 이하 기재된 평점을 주고, 균형 불완비 블록 디자인에 의해서 분석한다.

평점

불량 : -2, 약간불량 : -1, 동일 : 0, 약간 양호 : +1, 양호 : +2

상기 설명된 시험 방법에 따라서, 이하 조성물에 대해 관능성을 비교한다. 결과는 하기 표3에 있으며, 이하의 표에 나타난 평가 수치는, 0보다 클 때는, 참고 조성물에 비해서 평가 수치가 더 높다는 것이고 반대로, 0보다 작을 때는, 평가수치가 더 낮다는 것을 가리킨다.

[시험 조성물]

본 발명 : 실시예8 및 9에서 제조된 피부 보호제

종래기술 :

종래기술 조성물 6

IP 수용액내에 다음의 성분이 함유되어 있음.

유드라지트 E30D 3.5%

EC 1.5%

종래기술 조성물 7

IP 수용액내에 다음의 성분이 함유되어 있음.

유드라지트 L30D-55 5.0%

프로필렌 글리콜 1.0%

[표 3]

시험항목	본 발명		종래기술	
	실시예 8	실시예 9	종래기술 6	종래기술 7
1	0.095	0.381	0.095	0.238
2	-0.143	0.714	-0.143	0.286
3	0.048	0.333	0.047	-0.381
5	-0.095	0.048	0.048	0.048
7	-0.048	-0.048	-0.333	-0.048
8	0.095	0.952	0.952	0.381
13	0.095	0.476	-0.095	0.048

[결과]

본 발명이 피부 보호제는, 공지된 아크릴계 공중합체를 사용한 피부 보호제와 비교하여 높은 관능 특성을 나타낸다.

[실험 4]

실험 3에 기재된 방법에 의해서, 피부 보호제 내의 공중합체의 바람직한 농도를 조사한다. 결과는 하기 표4에 있다.

[시험 조성물]

실시예 9 : 공중합체 5.0%

실시예 15 : 공중합체 7.0%



[표 4]

시험항목 \ 시험조성물	실시예 9	실시예 15
1	0.458	0.167
2	0.025	-0.267
3	0.000	0.125
4	0.300	-0.117
5	1.000	0.292
6	0.208	-0.167
7	0.008	-0.33
8	0.733	-0.07
9	0.442	-0.183
10	-0.192	-0.108
11	-0.158	-0.200
13	0.358	-0.100

## 결과

공중합체의 바람직한 농도는 5%이다.

## [발명의 효과]

아크릴계 공중합체로 주로 구성된 본 발명의 피부 보호제는, 종래 기술에 의한 다른 보호제들에 비해서 보다 안전하고 사용시의 느낌이 보다 좋은 것으로 판명된다. 본 발명의 피부 보호제는, 피부에 매우 소량만을 도포하여 매우 얇은 피막을 형성한다. 형성된 피막은 신축성이 있고 유연하며, 충분한 내수성을 갖고, 피부에 대해서 위화감이 없이 밀착된다. 이외에도, 실질적으로 계면 활성제가 함유되어 있지 않고 잔류 단량체의 양이 최소가 되도록 고안되어 있기 때문에, 보다 덜 자극적이고 중성 세제가 투과되는 것을 막을 수가 있으므로, 따라서 매우 안전하다. 동시에, 사용후 알코올 또는 비누와 같은 약 알칼리성 용액으로 쉽게 제거할 수가 있고, 주부 직업적인 기구 세정자, 화학 약품 사용자, 기계 취급자 등에 우수한 손 보호용 피막을 제공할 수가 있다.

또한, 본 발명의 피부 보호제를 사용하기 전에 적당한 외피제를 도포하면, ODT 처리에 있어 액상의 접착 플라스터 또는 보호 피막으로서 사용할 수가 있고, 특히 손, 팔꿈치, 목, 얼굴등을 포함하여 신축이 심한 부분에 적합하다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

잔류 단량체가 50ppm 이하로 함유되어 있으며 실질적으로 계면 활성제는 함유되어 있지 않고, 메타크릴산에 대한 에틸아크릴레이트의 중량비가 75 : 25 및 95 : 5 사이의 범위 내인, 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴산의 피부 보호제 아크릴계 공중합체.

### 청구항 2

잔류 단량체가 50ppm 이하로 함유되어 있으며 실질적으로 계면 활성제는 함유되어 있지 않고, 메타크릴산에 대한 에틸아크릴레이트의 중량비가 75 : 25 및 95 : 5사이의 범위 내인, 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴산의 아크릴계 공중합체의 유효량으로 구성된 피부 보호제.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 필수적으로 다음의 성분으로 구성된 피부 보호제 : a. 잔류 단량체가 50ppm 이하로 함유되어 있으며 실질적으로 계면 활성제는 함유되어 있지 않고, 메타크릴산에 대한 에틸 아크릴레이트의 중량비가 75 : 25 및 95 : 5사이의 범위 내인, 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴산의 아크릴계 공중합체...약 2내지 10%, b. 셀룰로오스 유도체...약 0.2내지 2%, 및 c. 필요량의 수성 알코올을 가해 전체를 100%로 한다.

### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체의 평균 분자량이 약 100,00 및 약 1,300,000사이인 피부 보호제.

### 청구항 5

제2항에 있어서, 상기 셀룰로오스 유도체가 에틸 셀룰로오스인 피부 보호제.

### 청구항 6

제2항에 있어서, 상기 알코올이 에탄올 또는 이소프로판올인 피부 보호제.