

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2016년 9월 22일 (22.09.2016)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2016/148375 A1

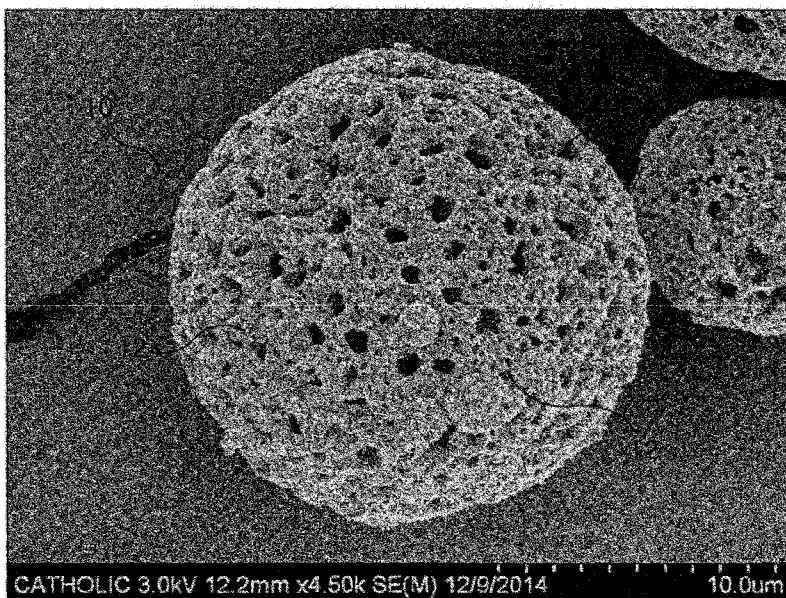
- (51) 국제특허분류:
 A61K 8/29 (2006.01) A61K 8/02 (2006.01)
 A61K 8/27 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
 A61K 8/19 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)
 A61K 8/72 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR20 15/0 12663
- (22) 국제출원일: 2015년 11월 24일 (24. 11.2015)
- (25) 출원언어: 한국어 (74)
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
 10-2015-0035097 2015년 3월 13일 (13.03.2015) KR
 10-2015-0102194 2015년 7월 20일 ^20.07.2015^ KR
- (71) 출원인: (주) 아모레 퍼시픽 (AMOREPACIFIC COR -
 PORATION) [KR/KR]; 04542 서울시 중구 청계천로
 100 (수표동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이현석 (LEE, Hyun Suk); 17074 경기도 용인
 시 기흥구 용구대로 1920 (보라동), Gyeonggi-do (KR).
 김용진 (KIM, Yong Jin); 17074 경기도 용인시 기흥구
 용구대로 1920 (보라동), Gyeonggi-do (KR). 이준환
 (LEE, Jon Hwan); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대
 로 1920 (보라동), Gyeonggi-do (KR). 박세준 (PARK^ Se
 Jun); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 (보
 라동), Gyeonggi-do (KR). 최경호 (CHOI, Kyung Ho);
 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 (보라동),
 Gyeonggi-do (KR). 최영진 (CHOI, Yeong Jin); 17074 경
 기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 (보라동), Gyeong -
 gi-do (KR). 최성욱 (CHOI, Sung-Wook); 14613 경기도
 부천시 원미구 중동로 108, 112 동 1102 호 (중동, 팰리
 스퀘어 티), Gyeonggi-do (KR). 백동현 (PAI 동현, Dong-Hy-
 un); 14914 경기도 시흥시 은행로 243-17, 102 동 1702
 호 (대야동, 청구아파트), Gyeonggi-do (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
 AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
 CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
 HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
 LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MW, MX,
 MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
 PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
 SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
 US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
 KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: COMPOSITE POWDER HAVING INORGANIC POWDER IMPREGNATED WITH POROUS POLYMER, COS -
 METIC COMPOSITION CONTAINING SAME, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 다공성 고분자에 무기분체가 함침된 복합분체, 이를 함유하는 화장료 조성물 및 이의 제조방법

[도2]



(57) Abstract: The present invention relates to composite powder having enhanced water repellency and oil absorbency by means of even impregnation of inorganic powder particles with a super-water-repellent porous polymer. The composite powder prepared by means of a one-step spraying procedure of electro-spraying or spray drying, according to the present invention, shows super water repellency and maximized oil absorbency by means of increased porosity of porous poly-methyl methacrylate (PMMA) and even im-pregnation with titanium dioxide (TiO2) nanoparticles.

(57) 요약서: 본 발명은 초발수성 다공성 고분자에 무기분체 입자를 고르게 함침시켜 발수성과 흡유성이 향상된 복합분체에 관한 것으로, 본 발명의 분무건조 (Spray Drying) 또는 전기분무 (Elec-tro-Spraying) 의 one-step 분무공정으로 제조된 복합분체는 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 의 공극률을 증대시키고, 이산화티탄 (TiO2) 나노입자가 고르게 함침됨으로써, 초발수성을 구현하고, 흡유 성능을 극대화하는 효과를 나타낸다.



WO 2016/148375 A1

ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 공개:
- 국제조사보고서 와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 다공성 고분자에 무기분체가 함침된 복합분체, 이를 함유하는 화장료 조성물 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2015년 3월 13일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0035097 호 및 2015년 7월 20일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0102194 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 다공성 고분자와 무기분체 입자의 복합분체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다공성 고분자를 용해시킨 용액에 무기분체를 분산시킨 후, 분산액을 분무건조 (Spray Drying) 또는 전기분무 (Electro-Spraying) 의 one-step 분무공정으로 다공성 고분자에 무기분체를 함침 (Impregnation) 시킨 복합분체를 제조함으로써, 다공성 고분자의 기공을 유지하며 무기분체가 다공성 고분자에 고르게 분산되어 피부커버력, 발수성 및 흡유성이 모두 향상된 복합분체, 이를 함유하는 화장료 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

[3]

배경기술

- [4] 메이크업 화장은 피부의 결점을 보완해주고 눈과 입술을 강조하여 외모를 아름답게 표현해주는 중요한 역할을 한다. 메이크업 화장료에 혼합된 성분 중에서 색료물질 (Coloring material) 들은 기미나 흔적을 감추어 피부를 건강하게 보이게 하고 매혹적인 색조를 갖게 하는데 이들 화장료에 사용되는 색료물질은 유기합성 착색제 (Organic synthetic coloring agent) 와 천연 색소 (Natural color) 및 무기안료 (Inorganic pigment) 로 구분된다.
- [5] 유기합성 착색제는 염료 (Dye), 레이크 (Lake) 및 유기안료 (Organic pigment) 로 분류된다. 염료는 물과 오일 및 알코올에 용해되는 화합물로서 발색단기 (Chromophore group) 로 아조기 (Azo group) 등을 가지고 있으며, 레이크는 수용성 염료에 불용성 금속염이 결합된 유형이다. 천연 색소는 식물과 동물 및 미생물에서 추출되는데 이들 물질은 합성 착색제보다 색의 발현이 약해서 식료품에 첨가물질로 오랜 기간 사용되어 왔으나, 최근에 안전성이 요구되는 의약품에 사용되면서 재조명되고 있다.
- [6] 무기안료는 착색안료 (Coloring pigment), 백색안료 (White pigment), 체질안료 (Extender pigment) 및 진주광택안료 (Pearlescent pigment) 등으로 분류된다. 착색안료는 화장료에 색상을 부여하고 백색안료는 피부의 커버력 (Covering power) 을 조절한다. 체질안료는 착색안료의 희석제로서 색조를 조정하고 제품의 전연성 (Spreadability), 밀착성 (Adhesion) 등 사용 감촉과 제품의 제형화에 큰 역할을 한다. 또한, 진주광택 안료는 색상에 진주광택을 주며,

홍채색 또는 금속 광채를 부여하기 위해서 사용되는 특수한 광학적 효과를 갖고 있는 안료이다.

- [7] 통상 화장료에 포함되는 체질안료는 탈크(Talc), 카올린 (Kaolin), 실리카(Silica), 활석, 세리사이트(Sericite), 탄산칼슘 (Calcium carbonate), 탄산마그네슘 (Magnesium carbonate), 무수규산 (Silicic acid anhydride) 등이 있으며, 색의 농도 조절 및 제형의 퍼짐성, 감촉 등을 조절한다. 백색안료는 이산화티탄(Titanium dioxide), 산화아연 (Zinc oxide) 등이 있다. 일반적으로 카올린, 탈크, 실리카, 이산화 티탄은 백색을 띠면서 발림성과 밀착성 및 피부 커버력을 유지시키는 분체(Powder)로서 화장료의 기본 구성성분이다.
- [8] 메이크업 화장료에 사용되는 분체는 밀착력, 은폐력, 발림성, 퍼짐성, 흡습성, 흡유성 및 피부 친화성 등이 요구되며, 2종 이상의 분체를 혼합 또는 피복함으로써 얻어질 수 있다. 예컨대, 이산화 티탄과 같은 무기계 안료는 밀착력, 은폐력 등은 우수한 반면, 발림성과 퍼짐성 등의 사용감이 부족하므로, 이를 보완하고자 이산화 티탄을 실리카로 소정 비율 피복하여 무기 복합분체를 제조함으로써 양호한 은폐력 및 광굴절을 차이 등을 이용하여 화장료를 제조하는 기술이 공지되어 있다.
- [9] 그러나 상기한 바와 같은 종래의 피복 무기 복합분체는 실제로 피부 도포시 피부 및 외부 조건에 대한 안정성, 밀착력, 사용감 및 지속성 등에 있어서 만족할 만한 수준의 특성을 나타내지 못하였다.
- [10] 이러한 단점을 개선하기 위하여 종래에는, 실리콘 화합물, 불소 화합물, 금속 비누, 고급 알코올, 지방산, 아미노산의 금속염, 레시틴 등의 표면 처리제를 이용하여 발수 처리하는 방법이 제안되었으며, 이 중에서도 실리콘 화합물 또는 아미노산 금속염을 이용한 표면 처리법이 일반적이고, 최근에는 이 두 가지 방법을 병용하는 표면처리법이 제안되어 있다.
- [11] 한편, 지방산, 금속 비누 및, 금속염 등에 의한 표면 처리 피복 분체는 피부에 대한 부착력과 촉촉한 사용감은 양호하지만, 실리콘계 화합물로 표면 처리된 분체에 비해 내수성이 떨어지고 피부 도포시 다소 거친 느낌이 드는 등 전연성 (Spreadability) 이 부족하며, 또한 금속염이 미세 입자 상태로 분체 표면에 흡착되어 있으므로 표면 개질 상태의 안정성이 열등하여 금속염의 분리 현상이 발생한다. 뿐만 아니라 다른 실리콘계 원료와의 병용 시 색상 표현력이 저하되는 문제점이 여전히 남아 있다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 메이크업 화장료는 피부로부터 배출되는 피지, 즉 유분에 의해 화장 지속력이 저하되는 것을 방지하기 위한 목적으로 흡유성을 가지는 분체를 포함하고 있다. 예컨대 흡유성을 가지는 분체로서, 다공성 실리카 또는 구형상의 다공성

폴리메틸메타크릴 레이트(PMMA) 등의 수지 분체가 이용되고 있으나, 다공성 실리카의 경우에는 피부의 유분뿐만 아니라 수분까지 흡수하기 때문에 피부의 건조함이 불가피 하며, 다공성 폴리메틸메타크릴 레이트는 작은 기공 사이즈로 인해 흡유 성능이 만족스럽지 못한 문제점이 있다.

[14] 또한 메이크업 화장료의 성분 중 무기분체로서, 피부의 색상 또는 은폐력(Hiding power)을 조절하는 착색안료 또는 백색안료가 상기 다공성 원료와 각각 별도로 함유되므로, 피부에 적용시 상기 안료가 피지에 그대로 노출되어 화장료의 뭉침 현상이 발생하며, 이에 따라 화장 지속력이 크게 저하되는 문제점이 있다.

[15]

과제 해결 수단

[16] 본 발명은 상기의 과제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 다공성 고분자에 무기분체 입자를 고르게 함침(Impregnation) 시키기 위하여, 다공성 고분자를 용해시킨 용액에 무기분체를 분산시킨 후, 분산액을 분무건조(Spray Drying) 또는 전기분무(Electro-Spraying)의 one-step 분무공정으로 다공성 고분자에 무기분체를 함침시킨 복합분체를 제조한다.

[17] 본 발명의 피지 흡유능이 있는 다공성 고분자는 폴리메틸메타크릴 레이트(PMMA: poly-(methyl methacrylate)), 폴리비닐피롤리돈(PVP: poly-(vinyl pyrrolidone)), 폴리카프로락톤(PCL: poly-(caprolactone)) 및 폴리-L-락틱산(PLLA: Poly-(L-Lactic Acid)) 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 가능하며, 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트를 적용한다.

[18] 또한 본 발명의 무기분체는 이산화티탄(TiO_2 : Titanium dioxide), 산화아연(Zinc oxide), 세리사이트(Sericite) 및 산화철(iron oxide) 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 가능하며, 바람직하게는 이산화 티탄을 적용한다.

[19]

발명의 효과

[20] 첫째, 본 발명의 복합분체 및 메이크업 화장료는 다공성 고분자에 무기분체 나노입자를 고르게 함침시켜 다공성 고분자의 기공 사이즈 및 공극률을 유지 내지 증대시킴으로써, 종래의 다공성 고분자 분체 단독으로 적용시 만족스럽지 못했던 흡유 성능이 향상된다.

[21] 둘째, 본 발명의 메이크업 화장료는 유화제 사용을 배제하는 분무건조 또는 전기분무 방법으로 제조된 복합분체를 함유하므로, 종래 유화제의 불완전한 제거로 인하여 발수성이 저해되는 문제점을 해결하고 초발수성을 구현함으로써, 피부에 수분은 발수하고 피지만을 선택적으로 흡유하는 특성을 나타낸다.

[22] 셋째, 본 발명의 복합분체 제조방법인 분무건조 또는 전기분무 방법은 공정

[23] 조건에 따라 다공성 고분자의 비표면적 및 평균 기공 사이즈의 제어가 용이하다. 넷째, 본 발명의 복합분체 제조방법인 분무건조 또는 전기분무 방법에 의하여 결정상 구조의 무기분체가 구상의 다공성 고분자 분체에 고르게 함침됨으로써, 롤링효과에 의해 부드럽게 발리는 사용감의 개선 효과가 있다.

[24]

도면의 간단한 설명

[25] 도 1은 본 발명의 다공성 고분자에 무기분체가 함침된 복합분체를 제조하는 분무건조기의 모식도이다.

[26] 도 2는 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체의 표면 SEM 이미지이다.

[27] 도 3은 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체의 절단면 SEM 이미지이다.

[28] 도 4는 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체에 포함된 Ti 원소를 에너지 분산형 X선(EDX: Energy Dispersive X-ray) 분석장치로 정량 및 정성분석한 이미지이다.

[29] 도 5는 종래의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 분체(PMMA only)와 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체(PMMA+TiO₂)를 비교한 이미지이다.

[30] 도 6은 종래의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 분체(PMMA only)와 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체(PMMA+TiO₂)의 수분에 대한 접촉각을 비교한 이미지이다.

[31] 도 7은 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체의 흡유량 측정결과이다.

[32]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[33] 본 발명은 다공성 고분자에 무기분체가 고르게 분산되어 함침된 형상의 복합분체로서, 다공성 고분자인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA: poly-(methyl methacrylate))에 무기분체인 이산화티탄(TiO₂) 나노입자를 함침(Impregnation)시켜 복합화한 발수성과 흡유성이 향상된 복합분체, 이를 함유하는 화장료 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[34] 메이크업 화장료에 함유되는 분체 중에서, 이산화티탄은 그 목적에 따라 자외선 차단용 이산화티탄과 피부 커버용 이산화티탄으로 구분되며, 자외선 차단용으로 사용되는 이산화티탄은 자외선 차단 효과를 가지기 위해 평균 입도가 10 ~ 200nm로 비교적 작은 편이다. 반면 피부 커버용 이산화티탄은 평균 입도가 200 ~ 350nm이며, 자외선 차단 효과는 거의 없으나, 가시광선을 산란시키고 은폐력이 뛰어나 피부의 기미, 주근깨, 홍반, 잡티 등을 커버하기 위한 안료(Pigment) 목적으로 사용한다.

- [35] 본 발명은 상술한 이산화티탄 중에서 피부 커버용 일반 이산화티탄에 관한 것으로, 직경이 200 ~ 300nm 인 이산화티탄 나노입자가 피지에 대해 흡유능을 가지는 다공성 고분자인 폴리메틸메타크릴레이트에 함침된 복합분체를 제공한다.
- [36] 본 발명은 자외선 차단용 이산화티탄 나노입자가 다공성 고분자인 폴리메틸메타크릴레이트에 함침된 복합분체에도 적용 가능하다.
- [37] 본 발명의 피지 흡유능이 있는 다공성 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA: poly-(methyl methacrylate)), 폴리비닐피롤리돈(PVP: poly-(vinyl pyrrolidone)), 폴리카프로락톤(PCL: poly-(caprolactone)) 및 폴리-L-락틱산(PLLA: Poly-(L-Lactic Acid)) 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 가능하며, 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트를 적용한다.
- [38] 본 발명의 무기분체는 이산화티탄(TiO_2 : Titanium dioxide), 산화아연(Zinc oxide), 세리사이트(Sericite) 및 산화철(iron oxide) 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 가능하며, 바람직하게는 이산화티탄을 적용한다.
- [39] 또한 본 발명은 복합분체의 발수성을 극대화하여 피지에 대한 선택적 흡유를 도모하기 위해 유화제의 사용을 배제하는 분무건조법(Spray Drying) 또는 전기분무법(Electro-Spraying)으로 무기분체가 다공성 고분자에 고르게 분산되어 함침된 형상의 복합분체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [40] 본 발명의 화장료 조성물은 보다 구체적으로 메이크업 화장료 조성물일 수 있으며, 통상 메이크업 화장료는 사용 목적에 따라 구성비 및 제형을 구분하여 파우더, 파우더 팩트, 투웨이케익, 파우더 파운데이션, 리퀴드 파운데이션, 크림 파운데이션, 컨실러, BB 크림, CC 크림, 메이크업 베이스, 프라이머, 아이섀도우, 블러셔 등으로 제조 가능하나, 이에 한정하지 않음은 물론이다.
- [41] 이하, 본 발명을 도면 및 실시예에 의해 보다 상세히 설명하고자 한다. 하지만, 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술 사상 범위 내에서 여러 가지 변형 또는 수정할 수 있음은 이 분야에 통상의 지식을 가진 자에게는 명백한 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 따라서, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [42] 도 1은 본 발명의 다공성 고분자에 무기분체가 함침된 복합분체를 제조하는 공정으로서, 분무건조기를 이용한 분무건조법의 개략적 공정 과정을 나타내고 있다. 분무건조법을 이용한 본 발명의 일 실시예로서, 피지에 대해 흡유능을 가지는 다공성 고분자인 폴리메틸메타크릴레이트와 피부에 커버력을 부여하는 이산화티탄 나노입자를 혼합한 분산 용액을 제조한 후, 도 1에 도시된 바와 같은 분무건조 장치에 투입하여 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체를 제조할 수 있다. 이때 다공성 고분자인

폴리메틸메타크릴레이트의 초발수성 구현을 위해 유화제의 사용은 배제하는 것이 바람직하다.

- [43] 도 2 및 도 3은 상술한 분무건조법을 통해 제조된 복합분체로서, 구상의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자를 전체 중량 대비 50 중량% 함침시킨 복합분체의 표면 및 절단면 SEM 이미지이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 폴리메틸메타크릴레이트(10)의 표면에 형성된 기공(11) 및 내부에 형성된 중공(12)을 확인할 수 있다. 이로 인해 본 발명의 복합분체는 폴리메틸메타크릴레이트(10)의 표면뿐만 아니라 내부에도 다양한 형상의 기공(11) 및 중공(12)이 형성되어 있으며, 이것은 피부에 대한 흡유량 증대 효과를 야기한다.
- [44] 도 4는 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체에 포함된 Ti 원소를 에너지 분산형 X선(EDX: Energy Dispersive X-ray) 분석장치로 정량 및 정성분석한 이미지로서, 본 발명의 복합분체에 이산화티탄 나노입자가 폴리메틸메타크릴레이트 전체에 고르게 함침되어 분포되었음을 확인할 수 있다.
- [45] 상기 이산화티탄 나노입자는 복합분체 전체 중량 대비 30 ~ 70 중량% 함침되는 것이 바람직하다. 이산화티탄 나노입자가 30 중량% 미만으로 함침되는 경우, 피부 커버력의 효과가 미비하며, 이산화티탄 나노입자가 70 중량%를 초과하여 함침되는 경우, 공극률과 기공사이즈가 작아져서 흡유능이 저하된다. 이산화티탄 나노입자의 함량은 그 목적에 따라 상기 범위 내에서 적용 가능하나, 가장 바람직하게는 이산화티탄 나노입자가 복합분체 전체 중량 대비 50 중량%로 함침된 것으로, 이는 피부 커버력은 물론 공극률 및 기공사이즈 면에서도 화장료로 사용하기에 적절하다.
- [46] 또한 상기 이산화티탄 나노입자는 피부 보정 및 커버를 위한 백색안료로서, 평균 입자사이즈가 200 ~ 300nm 인 것이 바람직하다. 평균 입자사이즈가 200nm 미만일 경우에는 가시광선을 산란시키는 정도가 감소하여 커버력이 현저하게 저하되며, 평균 입자사이즈가 300nm 를 초과할 경우에는 폴리메틸메타크릴레이트 내부에 복합화시키기 어려워 사용감이 거칠어지기 때문에 화장료로 사용하기에 적절하지 않다.
- [47] 도 5는 종래의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 분체(PMMA only)와 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체(PMMA+TiO₂)를 비교한 이미지이다. 도시된 바와 같이 기존의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 분체(PMMA only, Sunpmma-cocol70)는 비표면적(Specific Surface Area)이 70.397m²/g, 평균 기공 사이즈(Average Pore Diameter)는 23.5nm, 공극률(Porosity)은 53.8% 수준이며, 이산화티탄 나노입자를 50 중량% 함유한 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 복합분체(PMMA+TiO₂)는 비표면적이 36.134m²/g, 평균 기공 사이즈는 323.7nm, 공극률은 69.1% 정도인 것으로 나타났다. 특히 본 발명의 분무건조법 또는 전기분무법으로 제조되는

복합분체는 공정 조건에 따라 비표면적은 10 ~ 200m²/g, 평균 기공 사이즈는 15 ~ 500nm, 공극률은 50 ~ 70% 범위까지 제어가 가능하다. 기존의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 분체(PMMA only, Sunpmma-cocol70)는 단일크기의 메조포러스(Meso-Porous) 한 구조로 인해 비표면적은 상대적으로 크나 평균 기공 사이즈와 공극률이 낮은 반면에, 본 발명의 복합분체 (PMMA+TiO₂)의 경우는 멀티포러스(Multi-Porous, Micro+Meso+Macro) 구조로 인해 포어채널(Pore Channel)이 형성되어 모세관 현상에 의해 오일을 흡유하는 데에 훨씬 유리하다.

[48] 도 6은 종래의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 분체(PMMA only, Sunpmma-cocol70, 선진화학)와 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체 (PMMA+TiO₂)의 수분에 대한 접촉각을 비교한 이미지로서, 본 발명의 복합분체는 종래의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA only, Sunpmma-cocol70, 선진화학)에 비해 발수성이 우수한 것으로 나타난다. 이러한 발수성은 메이크업 적용시, 피부의 수분은 발수하고 피지만을 선택적으로 흡유하게 한다.

[49] 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체 (PMMA+TiO₂)의 발수성은 제조공정에서 발수성을 저하시키는 유화제의 사용을 배제함으로써 발생하는 특성으로, 이를 위해 본 발명의 복합분체 (PMMA+TiO₂)는 분무건조법 또는 전기분무법으로 제조하는 것이 바람직하다. 종래의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, Sunpmma-cocol70, 선진화학)는 유화제 혼합으로 생산되기 때문에 유화제의 사용이 불가피하며, 상기 유화제의 완전한 제거가 불가능하기 때문에 분체의 발수성이 저하되는 문제점이 있었다. 따라서 본 발명은 피지의 선택적 흡유를 위한 방법으로 분체의 발수성을 저해하는 유화제의 사용을 배제하고자 분무건조법 또는 전기분무법으로 제조함으로써 발수성을 극대화할 수 있다. 이는 도 6의 수분 접촉각 테스트로 확인 가능하다.

[50] 도 7은 본 발명의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 복합분체 (PMMA+TiO₂)의 흡유량 테스트 결과이다. 도시된 바와 같이, 종래의 무기분체(TiO₂ CR50 AS)에 비해 최대 10배 정도 흡유량이 증가한 것으로 나타났다. 또한 종래의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA only)에 비해서도 흡유량이 2배 가량 증가한 것으로 나타났다. 이는 본 발명의 복합분체가 이산화티탄을 50 중량%로 함유하고 있음에도 불구하고, 종래의 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 보다 큰 기공 사이즈 및 공극률을 유지함으로써 발생하는 효과이다.

[51] 본 발명의 화장료 조성물에는 상기 다공성 고분자에 무기분체가 함침된 복합분체 이외에 기능성 첨가물 및 일반적인 화장료 조성물에 포함되는 성분이 추가로 포함될 수 있다. 상기 기능성 첨가물로는 수용성 비타민, 유용성 비타민, 고분자 펩티드, 고분자 다당, 스펅고 지질 및 해초 엑기스로 이루어진 군에서 선택된 성분을 포함할 수 있다. 또한, 상기 기능성 첨가물과 더불어 필요에 따라

일반적인 화장료 조성물에 포함되는 성분을 배합할 수 있다. 이외에 포함되는 배합 성분으로서 는 유지 성분, 보습제, 에몰리엔트제, 계면 활성제, 유기 및 무기 안료, 유기 분체, 자외선 흡수제, 방부제, 살균제, 산화 방지제, 식물 추출물, pH 조정제, 알콜, 색소, 향료, 혈행 촉진제, 냉감제, 제한제, 정제수 등을 들 수 있다.

[52] 본 발명을 첨부된 도면과 함께 설명하였으나, 이는 본 발명의 요지를 포함하는 다양한 실시 형태 중의 하나의 실시예에 불과하며, 당업계에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 하는 데에 그 목적이 있는 것으로, 본 발명은 상기 실시예에만 국한되는 것이 아님은 명확하다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 하기의 청구범위에 의해 해석되어야 하며, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서의 변경, 치환, 대체 등에 의해 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함될 것이다. 또한, 도면의 일부 구성은 구성을 보다 명확하게 설명하기 위한 것임을 명확히 한다.

[53]

발명의 실시를 위한 형태

[54] 이하에서는 본 발명의 다공성 고분자에 무기분체가 함침된 복합분체를 구현하기 위한 제조 실시예에 대하여 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되지 않음은 물론이고, 본 발명의 또 다른 적용 및 변형 등도 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하다 할 것이다.

[55] 제조 실시예

[56] 본 발명의 이산화 티탄 이 함침된 폴리메틸메타크릴 레이트 복합분체 (PMMA+TiO₂)를 제조하기 위하여 다음을 준비한다.

[57] 이산화티 탄(TiO₂, Daito Kase 제조, OTS-2 TiO₂ CR-50)

[58] 폴리메틸메타크릴 레이트(PMMA, poly(methyl methacrylate), LG PMMA 제조, IH830B)

[59] 디클로로메 탄(DCM, Dichloromethane anhydrous, Sigma- Aldrich 제조, 순도 > 99.8%)

[60] 헥산올(Hexanol, 1-hexanol, Sigma- Aldrich 제조, 순도 > 99%)

[61] 1. 분무 건조 iSpray-Drving

[62] 1) PMMA 40g 을 용매(DCM :Hexanol = 9 : 1, wt%) 1L 에 용해시킨다.

[63] 2) TiO₂ 40g 을 PMMA 용액에 넣은 후 균질기(Homogenizer) 를 사용하여 분산시킨다.[64] 3) TiO₂ 가 분산된 PMMA 용액을 분무 건조 한다.

[65] 4) 분무 건조기의 내부 습도는 30% 이상으로 유지시키며 내부 온도는 실온을 유지한다.

[66] 5) Feed rate: 20%, Aspirator: 70%, 20atm 의 조건으로 분무 건조 한다. TiO₂ 가 분산된 PMMA 용액은 분무 건조 중에 지속적으로 교반기를 통하여 교반시킨다.[67] 6) 분무 건조된 TiO₂/PMMA 복합분체 입자를 충분히 세척한 후, 동결 건조하여

잔존 용매를 완전히 제거한 후 수득한다.

[68] 2. 저기분무 (Electro_Spraying) .

[69] 1) PMMA 0.4g 을 용매 (DCM :Hexanol = 9 : 1, wt%) 10mL 에 용해시킨다.

[70] 2) TiO_2 0.4g 을 PMMA 용액에 넣은 후 초음파 분쇄기 (Sonicator) 를 사용하여 분산시킨다.

[71] 3) TiO_2 가 분산된 PMMA 용액을 전기분무 한다.

[72] 4) 전기분무 Cage 의 내부 습도는 30% 이상으로 유지시키며 내부 온도는 실온을 유지한다.

[73] 5) Feed rate: 0.01mL/min, Voltage: 10kV, Distance: 15cm 의 조건으로 전기분무 한다.

[74] 6) 전기분무된 TiO_2 /PMMA 복합분체 입자를 충분히 세척한 후, 동결건 조하여 잔존 용매를 완전히 제거한 후 수득한다.

[75]

산업상 이용 가능성

[76] 본 발명의 다공성 고분자에 무기분체가 함침된 복합분체를 포함하는 화장품 조성물은 파우더, 파우더 팩트, 투웨이케익, 파우더 파운데이션, 리퀴드 파운데이션, 크림 파운데이션, 컨실러, BB 크림, CC 크림, 메이크업 베이스, 프라이머, 아이섀도우, 블러셔와 같은 메이크업 화장품으로 제형화되는 것이 가능하나, 제형에 있어서 특별히 한정되지 않으며, 목적하는 바에 따라 적절히 선택하여 변경할 수 있다.

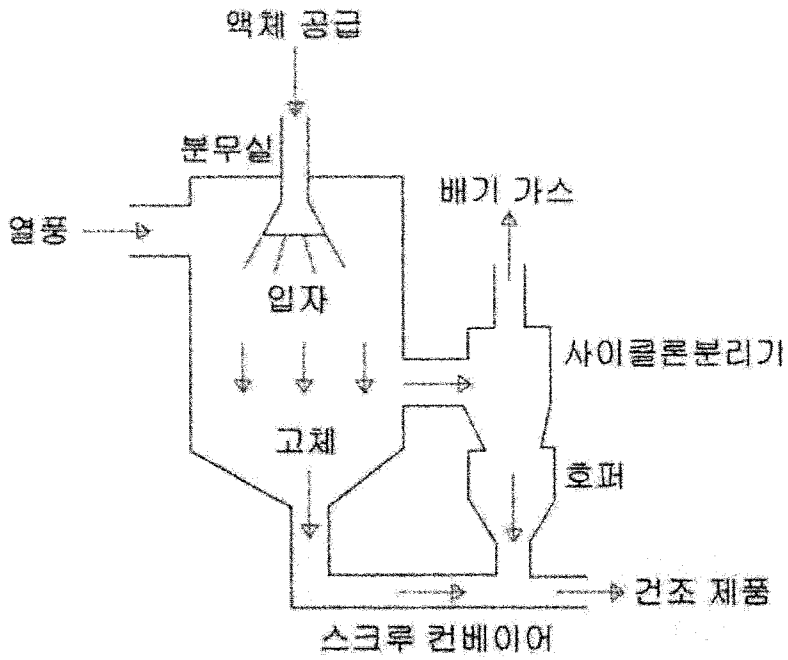
[77]

청구 범위

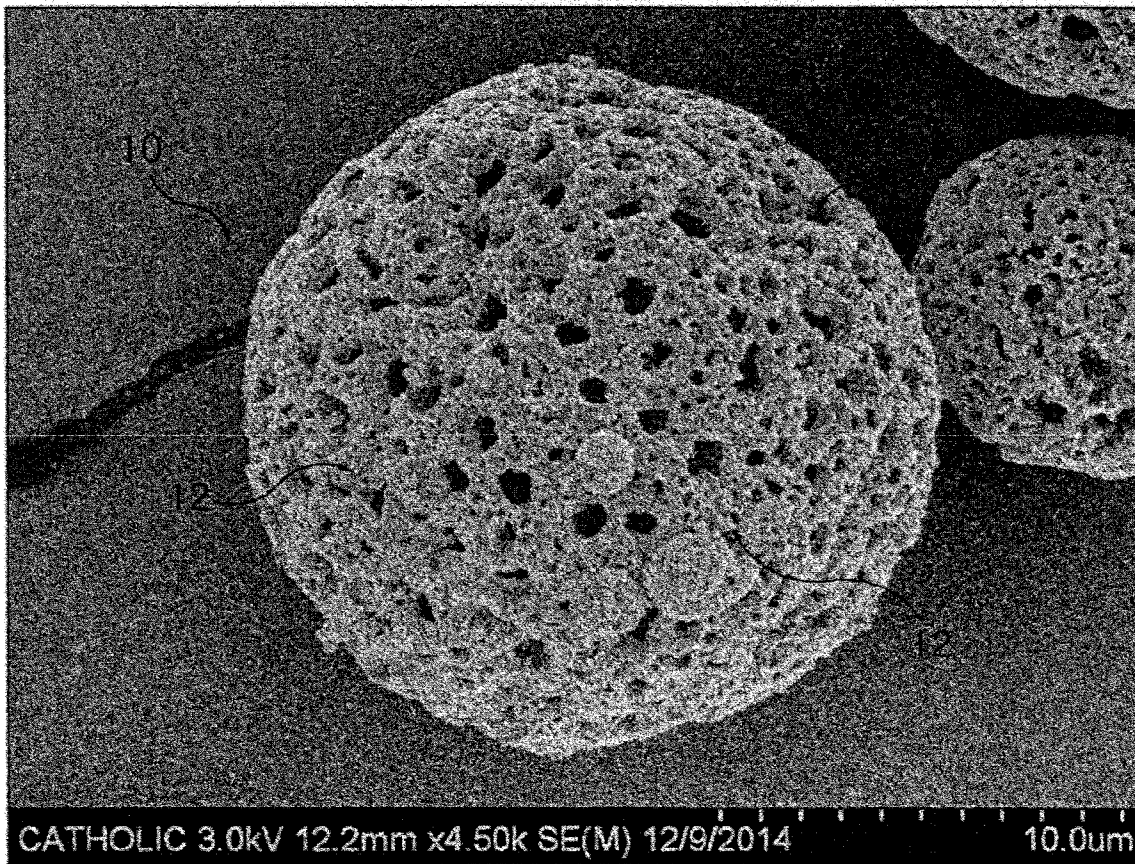
- [청구항 1] 다공성 고분자에 무기분체가 함침(Impregnation)된 복합분체에 있어서, 상기 다공성 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA: poly-(methyl methacrylate)), 폴리비닐피롤리돈(PVP: poly-(vinyl pyrrolidone)), 폴리카프로락톤(PCL: poly-(caprolactone)) 및 폴리-L-락틱산(PLLA: Poly-(L-Lactic Acid)) 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 상기 무기분체는 이산화티탄(TiO_2 : Titanium dioxide), 산화아연(Zinc oxide), 세리사이트(Sericite) 및 산화철(iron oxide) 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 복합분체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 복합분체는 다공성 폴리메틸메타크릴레이트에 이산화티탄 나노입자가 함침된 것을 특징으로 하는 복합분체.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 이산화티탄은 전체 복합분체 중량 대비 30 ~ 70 중량%로 함침되는 것을 특징으로 하는 복합분체.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 이산화티탄은 전체 복합분체 중량 대비 50 중량%로 함침되는 것을 특징으로 하는 복합분체.
- [청구항 5] 제2항에 있어서, 상기 이산화티탄의 평균 입자사이즈는 200 ~ 300nm 인 것을 특징으로 하는 복합분체.
- [청구항 6] 제2항에 있어서, 상기 다공성 폴리메틸메타크릴레이트의 비표면적(Specific Surface Area)은 10 ~ 200m²/g인 것을 특징으로 하는 복합분체.
- [청구항 7] 제2항에 있어서, 상기 다공성 폴리메틸메타크릴레이트의 평균기공사이즈(Average Pore Diameter)는 15 ~ 500nm 인 것을 특징으로 하는 복합분체.
- [청구항 8] 제2항에 있어서, 상기 다공성 폴리메틸메타크릴레이트의 공극률(Porosity)은 50 ~ 70%인 것을 특징으로 하는 복합분체.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 복합분체를 함유하는 화장료 조성물.
- [청구항 10] 다공성 고분자 용액에 무기분체를 분산시킨 후 분산된 다공성 고분자 용액을 분무건조(Spray Drying)하여 제조하는 것을 특징으로 하는 다공성 고분자에 무기분체가 함침된 복합분체의 제조방법.
- [청구항 11] 다공성 고분자 용액에 무기분체를 분산시킨 후 분산된 다공성 고분자 용액을 전기분무(Electro-Spraying)하여 제조하는 것을 특징으로 하는 다공성 고분자에 무기분체가 함침된 복합분체의 제조방법.

[청구항 12] 다공성 고분자에 무기분체가 함침된 복합분체에 있어서,
제 10항 또는 제 11항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 다공성
고분자에 무기분체가 함침된 복합분체.

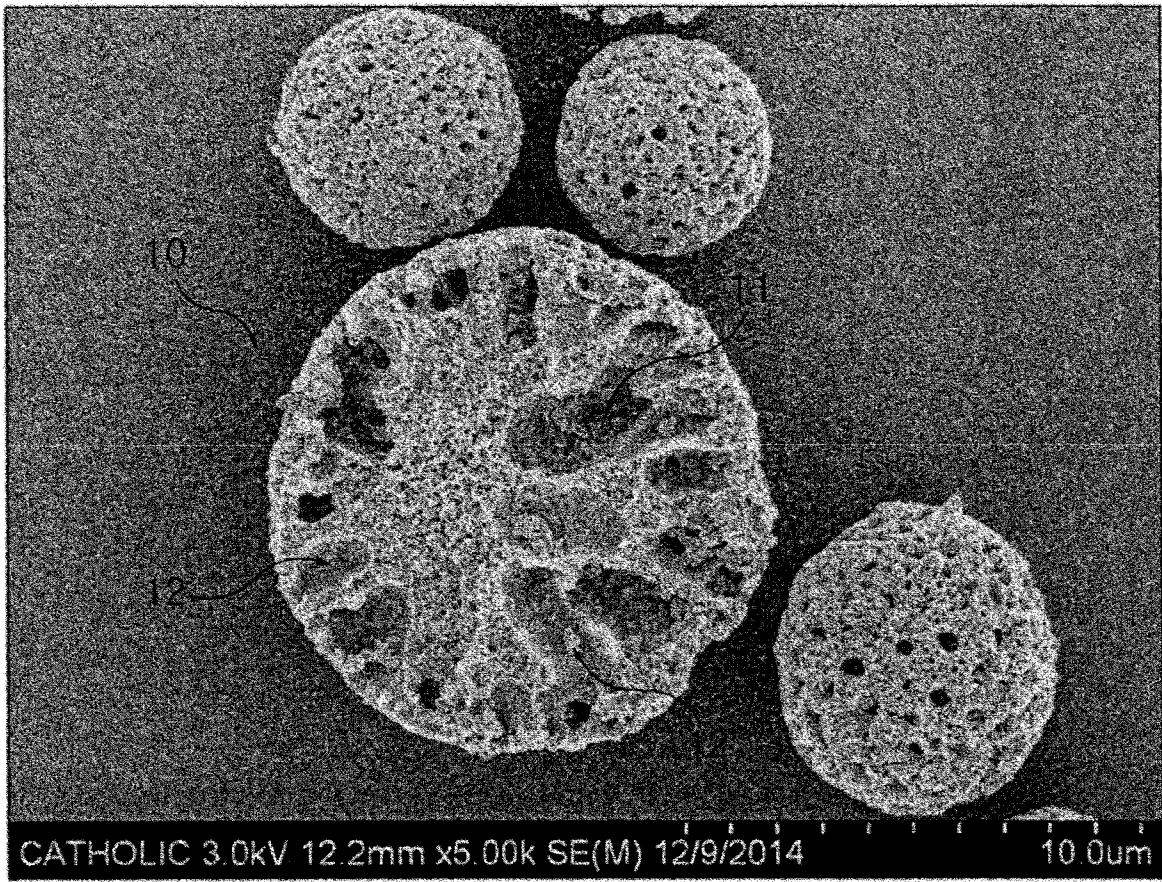
[도1]



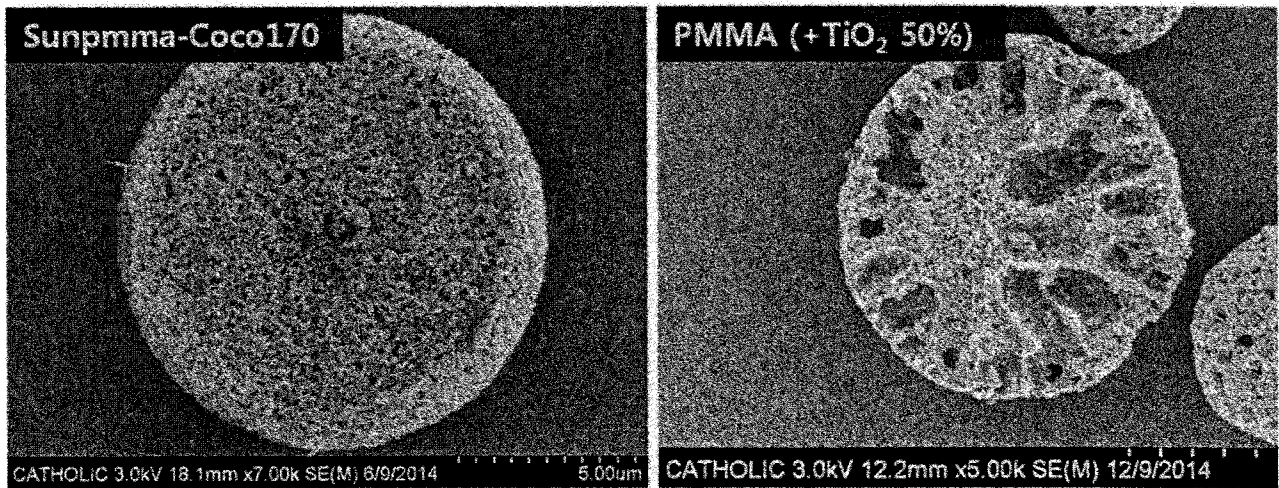
[도2]



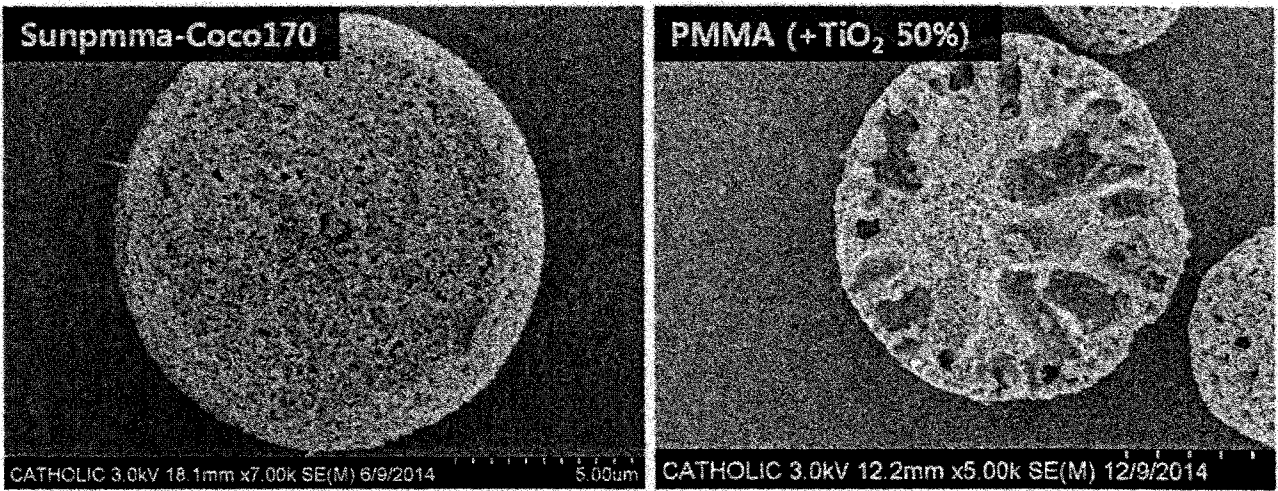
[도3]



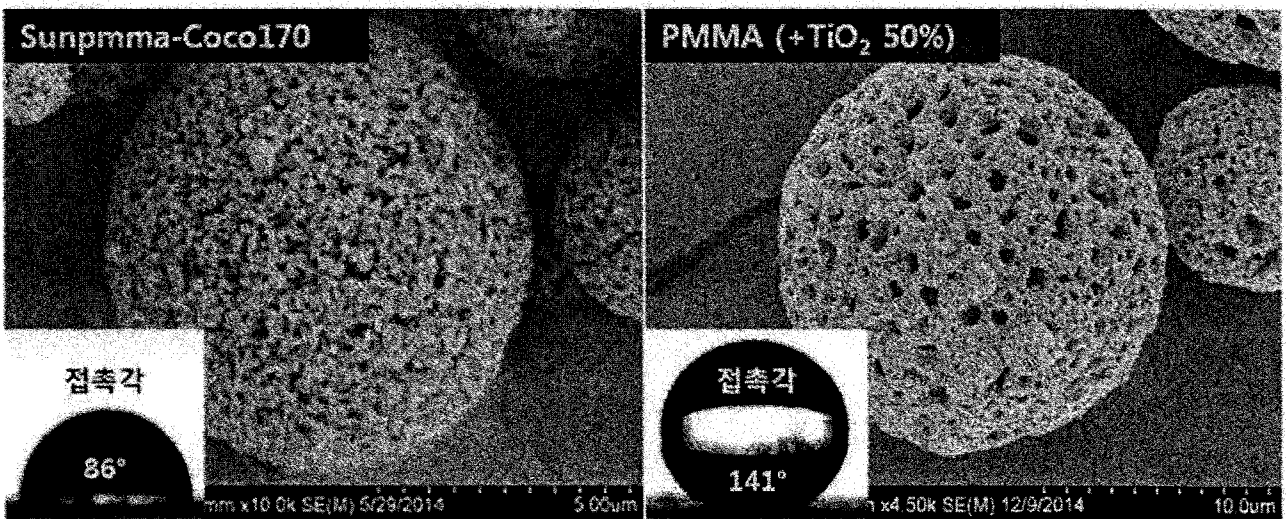
[도4]



[도5]

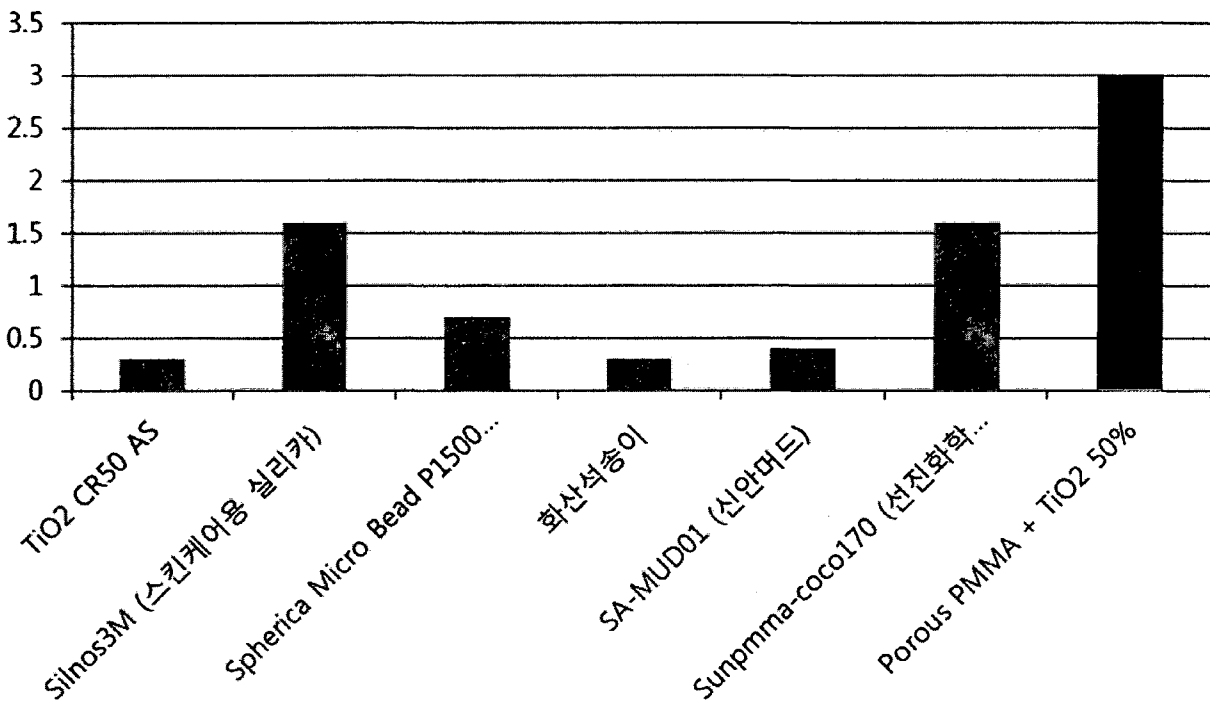


[도6]



[도7]

흡유량 테스트	
무기분체	흡유량
TiO ₂ CR50 AS	0.3
Silnos3M (스킨케어용 실리카)	1.6
Spherica Micro Bead P1500 (스킨케어용 실리카)	0.7
화산석송이	0.3
SA-MUD01 (신안머드)	0.4
Sunpmma-coco170 (선진화학 다공성PMMA)	1.6
Porous PMMA + TiO₂ 50%	3.0



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/012663

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 8/29(2006.01)i, A61K 8/27(2006.01)i, A61K 8/19(2006.01)i, A61K 8/72(2006.01)i, A61K 8/02(2006.01)i,
 A61Q 19/00(2006.01)1, A61K 8/81(2006M)i
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K 8/29; A61K 8/27; A61K 8/84; A61K 9/16; A61K 8/19; A61K 8/81; A61K 47/48; A61K 8/72; A61K 8/02; A61Q 19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
 Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords : porous polymer, inorganic powder; composite powder, polymethyl methacrylate, titanium dioxide, cosmetic composition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2003-0020515 A (TAEPYEONGYANG CORPORATION) 10 March 2003 See page 3, paragraph [9]; and page 6, paragraph [1].	1-9
A		10-12
X	JP 2011-201832 A (SHISEIDO CO., LTD.) 13 October 2011 See claim 1; paragraphs [000.1], [0014] and [0017].	3-9-12
A		2-8
X	KR 10-2013-0011584 A (AMOREPACIFIC CORPORATION) 30 January 2013 See claims 1, 5 and 9.	1-9
A		10-12
A	KR 10-1261784 B1 (KOLMAR KOREA) 09 May 2013 See claim 1; abstract.	1-12
A	WO 2010-114125 A1 (SHISEIDO COMPANY LTD.) 07 October 2010 See abstract.	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) of which is/are cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document relating to oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such as prior art being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

29 FEBRUARY 2016 (29.02.2016)

Date of Issuing of the international search report;

29 FEBRUARY 2016 (29.02.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 159 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea
 Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/012663

Patent document cited in search report o	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2 03-0 20515 A	10/03/2003	AT 430766 T EP 129 1370 A1 EP 1291370 B1 JP 2003-073407 A JP 42 10474 B2 KR 10-0437224 B1 US 2003-009 1824 A1 US 7247378 B2	15/05/2009 12/03/2003 06/05/2009 12/03/2003 21/01/2009 23/06/2004 15/05/2003 24/07/2007
JP 2011-201832 A	13/10/2011	NONE	
KR 10-2013-0011584 A	30/01/2013	NONE	
KR 10-1261784 B1	09/05/2013	KR 10-2011-0137157 A	22/12/2011
Wo 2010-114125 A1	07/10/2010	AU 2011-232221 A1 CN 102405038 A f.P 2415457 A1 EP 2415457 A4 KR 10-2012-0098974 A RU 2011141343 A US 2012-003428 1 A1	03/11/2011 04/04/2012 08/02/2012 25/03/2015 06/09/2012 10/05/2013 09/02/2012

국제조사보고 서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2003-0020515 A	2003/03/10	AT 430766 T EP 129137 A1 EP 129137 B1 JP 2003- 73407 A JP 4210474 B2 KR 10-04 ⁹ 7224 B1 US 2003- 91824 A1 US 724737 B2	2009/05/15 2003/03/12 2009/05/06 2003/03/12 2009/01/21 2004/06/23 2003/05/15 2007/07/24
JP 2011-201832 A	2011/10/13	없음	
KR 10-2013-0011584 A	2013/01/30	없음	
KR 10-1261784 B1	2013/05/09	KR 10-2011-0137157 A	2011/12/22
wo 2010-114125 A1	2010/10/07	AU 2011-232221 A1 CN 102405038 A EP 2415457 A1 EP 2415457 A4 KR 10-2012-0098974 A RU 2011141343 A US 2012-0 34281 A1	2011/11/03 2012/04/04 2012/02/08 2015/03/25 2012/09/06 2013/05/10 2012/02/09