



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0094529
 (43) 공개일자 2017년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/02 (2006.01) *A61K 8/19* (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01) *A61K 8/29* (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01) *C09C 3/06* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09C 1/027 (2013.01)
A61K 8/19 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0099471(분할)
 (22) 출원일자 2017년08월07일
 심사청구일자 2017년08월07일

(62) 원출원 특허 10-2016-0141228
 원출원일자 2016년10월27일
 심사청구일자 2016년11월25일

(30) 우선권주장
 07024443.9 2007년12월17일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자
슈미츠 크리스토프
 독일 65830 크리프텔 베토벤스트라세 3

쇼엔 사빈
 독일 45701 헤르텐 아우구스트-슈미츠-스트라세 35

노구치 다미오
 일본 후쿠시마켄 이와키시 가미 유나가야마치 조 반 유다이도 135-77

(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **충전제 안료**

(57) 요약

BaSO₄ 및 둘 이상의 금속 산화물 및/또는 금속 수산화물로 코팅된 소관형 지지체를 기재로 한 충전제 안료는 특히 미용 제제용 충전제 안료로서 매우 적합하다.

(52) CPC특허분류

A61K 8/25 (2013.01)

A61K 8/29 (2013.01)

A61Q 19/00 (2013.01)

C09C 3/063 (2013.01)

C09C 2200/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

소판형 지지체(substrate)가 BaSO₄ 및 둘 이상의 금속 산화물 및/또는 금속 수산화물로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 충전제 안료로서, 상기 충전제 안료가 광-분산 안료이고, 소판형 지지체의 표면에 코팅을 가지며, BaSO₄의 양이 지지체를 기준으로 10 내지 50 중량%이며, 하기 층 구조를 갖되 하기 산화물 층들은 동일하거나 상이할 수 있는, 충전제 안료:

지지체, 제1층: BaSO₄, 제2층: 금속 산화물 1, 제3층: 금속 산화물 2;

지지체, 제1층: 금속 산화물 1, 제2층: BaSO₄, 제3층: 금속 산화물 2;

지지체, 제1층: 금속 산화물 1, 제2층: 금속 산화물 2, 제3층: BaSO₄;

지지체, 제1층: BaSO₄과 금속 산화물 1의 혼합물, 제2층: 금속 산화물 2;

지지체, 제1층: 금속 산화물 1, 제2층: BaSO₄과 금속 산화물 2의 혼합물; 또는

지지체, 층: BaSO₄, 금속 산화물 1 및 금속 산화물 2의 혼합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

BaSO₄과 금속 산화물의 중량 비는 1:10 내지 5:1인, 충전제 안료.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

지지체가 천연 또는 합성 운모, 도핑되거나(doped) 도핑되지 않은 Al₂O₃ 플레이트, 도핑되거나 도핑되지 않은 SiO₂ 플레이트, 활석, 고령토, 도핑되거나 도핑되지 않은 유리 플레이트 또는 이들의 혼합물인, 충전제 안료.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

금속 산화물 및/또는 금속 수산화물이 TiO₂, SnO₂, ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂, Al₂O₃ 및 ZrO₂로 구성된 군으로부터 선택되는, 충전제 안료.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

지지체가 2 내지 2000의 중횡비를 갖는 충전제 안료.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

충전제 안료의 표면이 SiO₂ 층으로 코팅되어 있는, 충전제 안료.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

소판형 지지체의 표면 상에 하기 코팅을 갖는 충전제 안료:

- 지지체 + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄;
- 지지체 + SnO₂, TiO₂ 및 BaSO₄의 혼합물;
- 지지체 + SnO₂, TiO₂ 및 BaSO₄의 혼합물 + 상부 SiO₂ 층;
- 지지체 + SiO₂ + TiO₂ + BaSO₄;
- 지지체 + SiO₂ + SnO₂ + BaSO₄;
- 지지체 + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + 카민 레드(Carmine Red);
- 지지체 + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + 프루시안 블루(Prussian Blue);
- 지지체 + SnO₂ + BaSO₄/TiO₂;
- 지지체 + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + SiO₂;
- 지지체 + BaSO₄ + SnO₂ + TiO₂ + SiO₂;
- 지지체 + Al₂O₃ + BaSO₄ + SnO₂ + SiO₂;
- 지지체 + ZnO + Al₂O₃ + BaSO₄ + SiO₂;
- 지지체 + Al₂O₃ + BaSO₄ + SnO₂; 또는
- 지지체 + ZnO + Al₂O₃ + BaSO₄.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 충전제 안료의 제조 방법으로서, 지지체를 수용액 중에 현탁시키는 단계; 및 가수분해에 적합하고 BaSO₄ 및 금속 산화물 및/또는 금속 수산화물이 지지체 상에 직접 침전되도록 선택된 pH에서 바륨 염 및 둘 이상의 금속 염 용액을 첨가하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 충전제 안료를 페인트, 락커, 잉크, 인쇄 잉크, 플라스틱 또는 화장품용 제제를 제조하는데 사용하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 충전제 안료를 95 중량% 이하로 함유하는 화장품용 제제.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

흡수제, 수렴제, 향균제, 항산화제, 지한제, 소포제, 비듬 방지 활성 성분, 정전기 방지제, 결합제, 생물학적 첨가제, 표백제, 킬레이팅제, 테오도란트, 연화제, 유화제, 에멀전 안정화제, 염료, 습윤제, 필름 형성제, 충전제, 방향제, 향료, 방충제, 보존제, 향부식제, 화장품용 오일, 용매, 산화제, 식물성 성분, 완충제 물질, 환원제, 계면활성제, 추진제 기체, 불투명화제, UV 필터, UV 흡수제, 변성제, 점도 조절제, 향수 및 비타민으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는, 화장품용 제제.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 BaSO₄ 및 둘 이상의 금속 산화물 및/또는 금속 수산화물을 함유하는 층으로 코팅된 소판형(platelet) 지지체를 기재로 한 충전제 안료에 관한 것이다. 이 충전제 안료는 미용 분야에 특히 적합하다.

[0001]

배경 기술

[0002] 플레이크 파우더, 예컨대, 운모, 예를 들어, 백운모 또는 견운모, 또는 점토 물질, 예컨대, 고령토 또는 활석을 사용하는 것은 공지되어 있는데, 이는 이들이 화장품에 특히 유용한 충전제 파우더의 제조용 출발 물질이기 때문이다. 이 충전제 파우더들은 그 자체가 얼굴 파우더, 메이크-업 등과 같은 다양한 종류의 화장품에 사용되기에 필수적인 성질, 즉 접착력 및 퍼짐성을 갖지 않는다. 따라서, 이 충전제 파우더들은 통상적으로 TiO₂, 금속 비누 및/또는 탄산칼슘과 같은 첨가제와 혼합된다.

[0003] 유럽 특허 제0142695B1호는 BaSO₄으로 코팅된 운모를 기재로 한 안료를 개시한다. 이 안료는 이의 촉각적 및 시각적 성질로 인해 얼굴 파우더 등과 같은 파운데이션에서 사용되기에 적합하다. 그러나, 이 충전제 안료는 광활성 및 약간 흰 외관과 같은 특정 단점을 가진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 광택을 나타내지 않고 우수한 피부-감촉 및 자연스런 외관을 제공하는 소관형 지지체를 기재로 한 광안정성 충전제 안료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 놀랍게도, 본 발명자들은 광활성이 보다 적거나 전혀 없으며 현저히 부드러운 피부 감촉 외에 도포에 있어서의 우수한 퍼짐성을 갖고 피부의 자연스런 외관을 지지하는 숨은 특성을 보이는 충전제 안료를 발견하였다.

발명의 효과

[0006] 본 발명에 따른 충전제 안료는 다양한 용도로 사용될 수 있고 많은 분야에서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 충전제 안료는 색조 화장품 및 케어 화장품 둘다에서 유리하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 또한, 본 발명은 플레이크 충전제 안료의 제조에 관한 것이다. 본 발명에 따른 충전제 안료는 그의 유리한 성질 때문에 다수의 매우 다양한 분야에 보편적으로 적합하다. 따라서, 본 발명은 화장품, 페인트, 코팅물, 플라스틱, 필름, 자유-유동 제제 및 무수 제제, 예컨대, 과립, 펠렛 등에 있어서 본 발명에 따른 충전제 안료의 용도에 관한 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 충전제 안료를 포함하는 미용 제제, 예를 들어, 메이크-업, 콤팩트-파우더, 가루(loose) 파우더, 립스틱 등에 관한 것이다. 상기 충전제 안료는 광-분산 안료로서 특히 적합한데, 이는 상기 안료가 투명성, 산란성 및 반사성의 균형잡힌 관계를 가짐을 의미한다. 본 발명의 충전제 안료는 광을 산란시켜 주름을 최소화시키기 때문에 메이크-업, 주름방지 제품 및 피부 보정제에 특히 유용하다.

[0009] 본 발명에 따른 충전제 안료는 플레이크형 지지체를 기재로 한다. 적합한 지지체는 천연 또는 합성 운모, 필로 실리케이트, SiO₂, SnO₂, ZrO₂, 유리, Al₂O₃, TiO₂, 불화마그네슘 및/또는 철 산화물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 플레이크이다. 본 발명에 따른 충전제 안료의 지지체는 바람직하게는, 운모(합성 및 천연) 플레이크, Al₂O₃ 플레이크, 유리 플레이크, 활석, 고령토 또는 SiO₂ 플레이크로 구성되고, 가장 바람직하게는 운모 플레이크로 구성된다.

[0010] 바람직한 SiO₂ 플레이크는 균일한 층 두께를 가지며 바람직하게는 물-유리 용액의 고체화 및 가수분해에 의해 연속 벨트 상에서 국제특허출원 공개 제W093/08237호에 따라 제조된다. 여기서, "균일한 층 두께"는 입자의 충전조 층 두께의 3 내지 10%, 바람직하게는 3 내지 6%의 층 두께 내성을 의미한다. 플레이크형 SiO₂ 입자는 일반적으로 비결정질 형태이다.

[0011] 바람직한 기재 지지체는 유리 플레이크인데, 이는 유리 플레이크가 매끄러운 표면 및 높은 투명성을 갖기 때문이다. 기재 지지체의 크기는 그 자체가 중요하지는 않고 특정 용도에 적합하게 조절될 수 있다. 평균 두께가 2 μm 미만인 유리 플레이크가 특히 바람직하다. 더 두꺼운 플레이크는 일반적으로 통상의 인쇄 공정 및 큰 노력이 요구되는 페인트 마감에서 사용될 수 없다. 이 유리 플레이크는 두께가 1 μm를 초과하는 두꺼운 플레이크

에 비해 더 우수한 피부 감촉을 제공한다. 따라서, 유리 플레이크의 두께는 바람직하게는 1 μm 미만, 특히 0.9 μm 미만, 매우 특히 바람직하게는 0.7 μm 미만이다. 두께가 0.25 내지 0.7 μm 인 유리 플레이크가 특히 바람직하다. 유리 플레이크의 직경은 바람직하게는 20 내지 200 μm , 특히 바람직하게는 10 내지 60 μm , 가장 바람직하게는 40 μm 이하이다. 이 치수를 가진 유리 플레이크는 시판되고 있고/있으며 공지된 방법, 예컨대, 튜브 블로잉(tube blowing)(니폰 시트 글래스(Nippon Sheet Glass)), 스피닝(spinning) 방법(글래스플레이크 리미티드(Glassflake Ltd.))에 의해 제조될 수 있다.

- [0012] 도핑된(doped) 또는 도핑되지 않은 Al_2O_3 플레이크가 특히 바람직하다. 적절한 Al_2O_3 플레이크는 예를 들어, 일본 특허 제3242561B호에 개시된 것들이다.
- [0013] 지지체의 직경은 통상 100 μm 미만, 바람직하게는 50 μm 미만, 가장 바람직하게는 40 μm 이하이다. 두께는 50 내지 2000 nm, 바람직하게는 50 내지 1000 nm, 특히 바람직하게는 50 내지 500 nm이다.
- [0014] 여기서, 플레이크형 지지체의 평균 종횡 비, 즉 평균 두께 측정 값에 대한 평균 직경에 상응하는 평균 길이 측정 값의 비는 통상 2 내지 2000, 바람직하게는 2 내지 1000, 특히 바람직하게는 2 내지 200이다.
- [0015] 지지체에 BaSO_4 층 및/또는 금속 산화물 층을 도포하기 전에, 굴절 지수인 n이 1.4보다 크고 2.7보다 작은 얇은 유전체 층도 경우에 따라 적층될 수 있다. 예를 들어, 유리 플레이크 상의 이러한 종류의 코팅물은 예를 들어, SiO_2 층 또는 ZnO 층으로 구성될 수 있고, 바람직하게는 두께가 2 내지 20 nm인 SiO_2 층으로 구성될 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 충전제 안료는 지지체를 기준으로 5 내지 200 중량%, 바람직하게는 5 내지 100 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 BaSO_4 을 함유한다.
- [0017] BaSO_4 층은 적어도 2종의 금속 산화물과 조합된다. BaSO_4 과 금속 산화물의 중량 비는 충전제 파우더의 원하는 성질, 예를 들어, 습은 성질 및 색상에 따라 1:10 내지 5:1일 수 있다.
- [0018] BaSO_4 층이 TiO_2 을 함유하는 경우, TiO_2 은 예추석 또는 금홍석 변형에 사용될 수 있다. 금홍석이 바람직한 변형이다. 금홍석 층은 유럽 특허 출원 제0271767호에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0019] 바람직한 금속 산화물/수산화물은 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 및 이들의 상응하는 수산화물 및 조합물로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0020] 또한, BaSO_4 층은 탄소 블랙 및/또는 유기 또는 무기 착색제로 도핑될 수도 있는데, 이때 도핑의 비율은 BaSO_4 층을 기준으로 10 중량%를 초과하지 않아야 한다.
- [0021] 바람직한 실시양태에서, 충전제 안료는 카민 레드(Carmine red); 프루시안 블루(Prussian blue); 인단쓰렌 브릴리언트 로사(indanthrene brilliant rosa); 1,4-디케토-피롤로피롤 유도체; 티오인디고, 인디고, 트라이페닐 메탄, 아조, 안쓰라키논, 프탈로시아닌 또는 인단쓰렌의 유도체; Fe_2O_3 ; Cr_2O_3 ; BiVO_4 ; CoAl_2O_4 ; 및 Fe_3O_4 로 구성된 군으로부터 선택된 착색제로 추가로 코팅될 수 있다.
- [0022] TiO_2 층이 본질적으로 금홍석으로 이루어진 경우, SnO_2 핵을 사용한 전체-면적 또는 부분 코팅은 바람직하게는 TiO_2 을 사용한 코팅 전에 수행한다. 이 매우 얇은 SnO_2 층의 최대 두께는 20 nm이고, 바람직하게는 10 nm 이하, 가장 바람직하게는 5 nm 이하이다. SnO_2 층은 단순 도트로서 표면 또는 지지체 상에 분포될 수도 있다.
- [0023] 충전제 안료의 광안정성은 최종 충전제 안료의 표면 상의 SiO_2 층으로 증가시킬 수 있다. 이 안료는 자가-탠닝(tanning) 화장품에서 종종 사용되는 다이하이드록시 아세톤(DHA)과의 반응성을 전혀 보이지 않거나 보다 적은 반응성을 보인다는 추가 이점을 가진다.
- [0024] 기재 지지체는 BaSO_4 및 둘 이상의 금속 산화물을 함유하는 혼합된 층으로 코팅될 수 있다. 나아가, 먼저 기재 지지체 상에 금속 산화물 층을 도포하고 BaSO_4 층을 도포하거나 기재 지지체 상에 BaSO_4 층을 먼저 도포하고 금속 산화물 층을 도포할 수 있다. 금속 산화물 층은 1종 이상의 금속 산화물로 구성된다. 금속 산화물 층은 2종의 상이한 금속 산화물로 구성된 혼합된 금속 산화물 층일 수 있거나 다양한 금속 산화물로 구성된 2층일 수 있다. 일반적으로, 상기 산화물 층 및 BaSO_4 층의 어떠한 순서도 가능하다.

- [0025] 바람직한 충전제 안료는 하기 층 구조를 가진다:
- [0026] 지지체, 제1층: BaSO₄, 제2층: 금속 산화물 1, 제3층: 금속 산화물 2;
- [0027] 지지체, 제1층: 금속 산화물 1, 제2층: BaSO₄, 제3층: 금속 산화물 2;
- [0028] 지지체, 제1층: 금속 산화물 1, 제2층: 금속 산화물 2, 제3층: BaSO₄;
- [0029] 지지체, 제1층: BaSO₄과 금속 산화물 1의 혼합물, 제2층: 금속 산화물 2;
- [0030] 지지체, 제1층: 금속 산화물 1, 제2층: BaSO₄과 금속 산화물 2의 혼합물; 또는
- [0031] 지지체, 제1층: BaSO₄, 금속 산화물 1 및 금속 산화물 2의 혼합물.
- [0032] 금속 산화물 1 및 금속 산화물 2는 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 금속 산화물 1 및 금속 산화물 2는 상이하다.
- [0033] 특히 바람직한 충전제 안료는 하기 층 구조를 가진다:
- [0034] 지지체 + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄;
- [0035] 지지체 + SnO₂, TiO₂ 및 BaSO₄의 혼합물;
- [0036] 지지체 + SnO₂, TiO₂, BaSO₄ 및 SiO₂의 혼합물;
- [0037] 지지체 + SiO₂ + TiO₂ + BaSO₄;
- [0038] 지지체 + SiO₂ + SnO₂ + BaSO₄;
- [0039] 지지체 + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + 카민 레드;
- [0040] 지지체 + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + 프루시안 블루;
- [0041] 지지체 + SnO₂ + BaSO₄/TiO₂;
- [0042] 지지체 + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + SiO₂;
- [0043] 지지체 + BaSO₄ + SnO₂ + TiO₂ + SiO₂;
- [0044] 지지체 + Al₂O₃ + BaSO₄ + SnO₂ + SiO₂;
- [0045] 지지체 + ZnO + Al₂O₃ + BaSO₄ + SiO₂;
- [0046] 지지체 + Al₂O₃ + BaSO₄ + SnO₂; 또는
- [0047] 지지체 + ZnO + Al₂O₃ + BaSO₄.
- [0048] 충전제 안료는 지지체 입자 또는 지지체 입자의 혼합물을 물에 현탁하고, 가수분해에 적합하며 이차적 침전이 일어나지 않으면서 BaSO₄ 및 금속 산화물 또는 금속 산화물 수산화물이 지지체 상에 직접 침전되는 방식으로 선택된 pH에서 둘 이상의 상이한 금속 염 용액 또는 금속 염 및 규산염 용액, 바람직하게는 규산나트륨 용액을 첨가하는 방식으로 제조한다. pH는 통상적으로 염기 및/또는 산의 동시적 계량 첨가에 의해 일정하게 유지된다. 그 후, 안료를 분리하여 세척하고 일반적으로 50 내지 150℃에서 6 내지 18시간 동안 건조하고 경우에 따라 5 내지 120분 동안 하소하는데, 이때 하소 온도는 각각의 경우에 존재하는 코팅에 대해 최적화될 수 있다. 일반적으로, 하소 온도는 500 내지 1000℃, 바람직하게는 600 내지 900℃이다. 원하는 경우, 안료를 분리하고 건조하고 경우에 따라 BaSO₄ 코팅물의 도포 후 하소한 후, 추가 금속 산화물 층의 침전을 위해 재현탁시킨다.
- [0049] BaSO₄ 층을 위한 바륨 이온 함유 용액을 제조하기 위해, 바륨 이온, 모든 수용성 바륨 염, 예컨대, 염화바륨, 수산화바륨, 질산바륨을 함유하는 용액을 사용할 수 있다. 염화바륨이 바람직한데, 이는 염화바륨의 유리한 가

격, 용이한 입수가능성 및 높은 순도 때문이다. 황산 이온 함유 용액을 제조하기 위해, 모든 가용성 황산 염, 예를 들어, 옥시황산티타늄, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 중황산나트륨 또는 중황산칼륨 및 황산을 사용할 수 있다.

- [0050] 반응물이 사용되는 양은 그 자체가 특별히 중요하지는 않다. 구체적으로, 지지체 또는 금속 산화물 층 상에 침전된 BaSO₄의 양은 피부 상에서의 접촉 강도, 퍼짐성 및 투명성에 대한 원하는 성질에 따라 광범위한 한계 내에서 달라질 수 있다.
- [0051] 바람직하게는, 출발 현탁액은 약 5 내지 10 중량%의 플레이크 지지체를 함유하고, 황산 염 용액 및 바륨 염 용액은 약 5 내지 25 중량%의 개개의 염을 함유하는 수성 용액으로서 상기 현탁액에 첨가된다. 바람직하게는, 바륨 염은 황산 염 1 몰 당 0.8 내지 0.98 몰의 바륨 이온의 양으로 사용된다. BaSO₄으로 코팅한 후, 통상적으로 안료를 분리하여 물로 세척하고 건조한다.
- [0052] 다음 단계에서, BaSO₄ 층 이외에 금속 산화물 또는 금속 수산화물도 침전시킨다. 금속 산화물 층은 바람직하게는 진주색 안료의 제제를 위해 개발된 습식-화학적 방법에 의해 도포된다. 이러한 종류의 방법은 예를 들어, 독일 특허 제1467468호, 제1959988호, 제2009566호, 제2214545호, 제2215191호, 제2244298호, 제2313331호, 제1522572호, 제3137808호, 제3137809호, 제3151343호, 제3151354호, 제3151355호, 제3211602호 및 제3235017호, 및 당업자에게 공지된 추가 특허 문헌 및 다른 공개 문헌에 기재되어 있다.
- [0053] 진술한 단계식 제조 방법에 대한 별법으로서 원-포트-공정(one-pot-process)에서 BaSO₄ 및 금속 염을 동시에 또는 연속적으로 침전시켜 충전제 파우더를 제조할 수도 있다.
- [0054] 원하는 경우, 형성된 안료를 착색제로 착색시킬 수도 있고, 상기 안료는 얼굴 파우더 및 유사한 제조에 있어서 이러한 착색 목적에 통상적으로 사용되는 첨가제와 함께 매우 유리하게 사용될 수 있다.
- [0055] 상기 방법들 또는 등가의 방법을 이용함에 의해 원하는 단단히 접촉되는 코팅이 달성된다. 즉, 코팅물이 안료의 통상적인 사용 수명 전체에 걸쳐 지지체 상에 남아있을 것이다. 소량의 착색된 금속 산화물에 의해 특별한 용도에 특히 유리한 색 음영이 안료에 부여될 수 있다.
- [0056] 광 안정성, 수 안정성 및 기후 안정성을 증가시키기 위해, 사용 분야에 따라 마감처리된 충전제 안료를 후-코팅 또는 후-처리로 처리하는 것이 종종 바람직하다. 적합한 후-코팅 또는 후-처리하는 예를 들어, 독일 특허 제2215191호, 독일 특허 출원 제3151354호, 독일 특허 출원 제3235017호 또는 독일 특허 출원 제3334598호에 기재된 공정이다. 이 후-코팅은 화학적 및 광화학적 안정성을 더 증가시키거나 안료의 취급, 특히 다양한 매질 내로의 혼입을 단순화시킨다. 습윤성, 분산성 및/또는 사용자 매질과의 상용성을 개선하기 위해, 예를 들어, Al₂O₃, ZrO₂ 또는 이들의 혼합물의 기능성 코팅물을 안료 표면에 도포할 수 있다. 예를 들어, 유럽 특허 제0090259호 및 제0634459호, 국제특허출원 공개 제W099/57204호, 제W096/32446호 및 제W099/57204호, 미국 특허 제5,759,255호 및 제5,571,851호, 국제특허출원 공개 제W001/92425호, 또는 문헌(J.J. Ponjee, Philips Technical Review, Vol. 44, No. 3, 81 ff. and P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11 No.4, pp. 471-493)에 기재된 바와 같이 예를 들어, 실란을 사용한 유기 후-코팅도 가능하다.
- [0057] 본 발명에 따른 충전제 안료는 다양한 용도로 사용될 수 있고 많은 분야에서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 화장품, 페인트, 잉크, 인쇄 잉크, 코팅물, 플라스틱, 필름, 자유-유동 안료 제제, 및 과립, 펠렛 등과 같은 무수 제제의 제조에 있어서 본 발명에 따른 충전제 안료의 용도에 관한 것이다.
- [0058] 화장품의 경우, 본 발명에 따른 충전제 안료는 스킨 케어 제품 및 주름 방지 제품, 예컨대, 메이크-업, 파우더, 가루 파우더 등에 있어서 제품 및 제제에 특히 적합하다.
- [0059] 착색될 도포 시스템에 있어서 충전제 안료의 농도는 일반적으로 0.5 내지 95 중량%, 바람직하게는 1 내지 80 중량%, 특히 5 내지 70 중량%이다. 상기 농도는 일반적으로 구체적인 용도에 달려 있고 가루 분말의 경우 90% 이하일 수 있다. 제제에 있어서 본 발명에 따른 충전제 안료의 농도에 대한 한계는 설정되어 있지 않다.
- [0060] 바람직하게는, 에멀전은 제제 전체를 기준으로 0.1 내지 30 중량%, 특히 1 내지 15 중량%의 본 발명에 따른 안료를 함유하고, 안료-함유 에멀전은 구성에 따라 제제 전체를 기준으로 0.1 내지 50 중량%, 특히 1 내지 15 중량%의 본 발명에 따른 안료를 함유하고, 치약은 제제 전체를 기준으로 0.1 내지 60 중량%, 특히 1 내지 50 중량%의 본 발명에 따른 안료를 함유하고, 수-무함유 오일/왁스-기재 제품은 제제 전체를 기준으로 0.1 내지 75 중량%, 특히 0.5 내지 65 중량%의 본 발명에 따른 안료를 함유하고, 파우더 제품은 제제 전체를 기준으로 0.1 내

지 95 중량%, 특히 1 내지 75 중량%의 본 발명에 따른 안료를 함유한다.

- [0061] 본 발명에 따른 충전제 안료는 색조 화장품 및 케어 화장품 둘다에서 유리하게 사용될 수 있다.
- [0062] 나아가, 상기 충전제 안료는 시판되고 있는 당업계에서 충전제와 혼합될 수 있다. 언급될 수 있는 충전제는 예를 들어, 천연 및 합성 운모, 유리 비드 또는 유리 파우더, 나일론 파우더, 폴리메틸메타크릴레이트 파우더, 순수한 또는 충전된 벨라민 수지, 활석, 유리, 고령토, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘 또는 아연의 산화물 또는 수산화물, BiOCl, BaSO₄, CaSO₄, CaCO₃, MgCO₃, 탄소, 질화붕소, 및 이들의 물리적 또는 화학적 조합물이다. 충전제의 입자 형태에 대한 제한은 없다. 필요에 따라, 충전제의 입자 형태는 예를 들어, 플레이크 형태, 구 형태, 바늘 형태, 결정질 형태 또는 비결정질 형태일 수 있다.
- [0063] 본 발명에 따른 충전제 안료는 제제 중에서 물론 미용 원료 및 임의의 종류의 보조제와 조합될 수도 있다. 이들은 예를 들어, 오일, 지방, 왁스, 필름 형성제, 계면활성제, 항산화제, 예컨대, 비타민 C 또는 비타민 E, 안정화제, 향 강화제, 실리콘 오일, 유화제, 용매, 예컨대, 에탄올, 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트, 보존제, 및 일반적으로 도포 성질을 결정하는 보조제, 예컨대, 비후제 및 유동학적 첨가제, 예컨대, 벤토나이트, 헥타라이트, SiO₂, 규산칼슘, 젤라틴, 고분자량 탄수화물 및/또는 표면-활성 보조제 등을 포함한다.
- [0064] 본 발명에 따른 안료 혼합물을 포함하는 제제는 친지성, 친수성 및 소수성 유형에 속할 수 있다. 분리된 수성 층과 비-수성 층을 가진 불균질 제제의 경우, 본 발명에 따른 안료 혼합물은 각각의 경우 상기 2개의 층 중 하나에만 존재할 수 있거나 상기 2개의 층 모두에 분포되어 있을 수 있다.
- [0065] 상기 제제의 pH는 1 내지 14, 바람직하게는 2 내지 11, 특히 바람직하게는 5 내지 8이다.
- [0066] 더욱이, 본 발명에 따른 안료는 화장품 활성 성분과 조합될 수도 있다. 적절한 활성 성분은 예를 들어, 방충제, 캡슐화된 형태의 무기 UV 필터, 예컨대, TiO₂, UV A/BC 보호 필터(예를 들어, OMC, B3 및 MBC), 노화 방지 활성 성분, 비타민 및 이의 유도체(예를 들어, 비타민 A, C, E 등), 자가-탠닝제(예를 들어, DHA, 특히 에리쓰룰로스(erythrulose)), 및 추가 미용 활성 성분들, 예컨대, 비스아볼롤(bisabolol), LPO, VTA, 엑토인(ectoine), 엠블리카(emblica), 알란토인(allantoin), 바이오플라보노이드 및 이의 유도체이다.
- [0067] 유기 UV 필터는 일반적으로 0.5 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 8 중량%의 양으로 미용 제제 내로 혼입되고, 무기 충전제는 0.1 내지 30 중량%의 양으로 미용 제제 내로 혼입된다.
- [0068] 본 발명에 따른 제제는 통상적인 피부-보호 또는 피부-케어 활성 성분을 추가로 포함할 수 있다. 상기 활성 성분은 원칙적으로 당업자에게 공지된 임의의 활성 성분일 수 있다.
- [0069] 특히 바람직한 활성 성분은 피리미딘 카복실산 및/또는 아릴 옥심이다.
- [0070] 미용 용도 중에서 특히 노화된 피부, 건조한 피부 또는 자극된 피부의 케어를 위한 엑토인 및 엑토인 유도체의 용도가 언급되어야 한다. 따라서, 유럽 특허 출원 제0671161호에는 구체적으로 엑토인 및 하이드록시엑토인이 미용 제제, 예컨대, 파우더, 비누, 계면활성제 함유 세정 제품, 립스틱, 루즈, 메이크-업, 케어 크림 및 선크림 조성물에 사용됨이 기재되어 있다.
- [0071] 언급될 수 있는 미용 제제의 도포 형태는 예를 들어, 용액, 현탁액, 에멀전, PIT 에멀전, 페이스트, 연고, 젤, 크림, 로션, 파우더, 비누, 계면활성제 함유 세정 조성물, 오일, 에어로졸 및 스프레이이다. 다른 도포 형태의 예는 스틱, 샴푸 및 샤워 제제이다. 임의의 원하는 통상의 부형제, 보조제, 및 원하는 경우 추가 활성 성분이 상기 제제에 첨가될 수 있다.
- [0072] 연고, 페이스트, 크림 및 젤은 통상의 부형제, 예를 들어, 동물 및 식물 지방, 왁스, 파라핀, 전분, 트라가칸스, 셀룰로스 유도체, 폴리에틸렌 글리콜, 실리콘, 벤토나이트, 실리카, 활석 및 ZnO, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 파우더 및 스프레이는 통상의 부형제, 예를 들어, 락토스, 활석, 실리카, Al(OH)₃, 규산칼슘 및 폴리아미드 파우더, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 스프레이는 통상의 추진제, 예를 들어, 클로로플루오로카본, 프로판/부탄 또는 다이메틸 에터를 추가로 포함할 수 있다.
- [0073] 용액 및 에멀전은 통상의 부형제, 예컨대, 용매, 가용화제 및 유화제, 예를 들어, 물, 에탄올, 아이소프로판올, 에틸 카보네이트, 에틸 아세테이트, 벤질 알코올, 벤질 벤조에이트, 프로필렌 글리콜, 1,3-부틸 글리콜, 오일, 특히 면실유, 땅콩유, 맥아유, 올리브유, 캐스터유 및 참깨유, 글리세롤 지방산 에스터, 폴리에틸렌 글리콜 및 소르비탄의 지방산 에스터, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0074] 현탁액은 통상의 부형제, 예컨대, 액체 희석제, 예를 들어, 물, 에탄올 또는 프로필렌 글리콜, 현탁화제, 예를 들어, 에톡실화된 아이소스테아릴 알코올, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 에스터 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 에스터, 미세결정질 셀룰로스, 알루미늄 메타하이드록사이드, 벤토나이트, 아가-아가 및 트라가칸쓰, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0075] 비누는 통상의 부형제, 예컨대, 지방산의 알칼리 금속 염, 지방산 모노에스터의 염, 지방산 단백질 가수분해물, 아이소티오네이트, 라놀린, 지방 알코올, 식물성 오일, 식물 추출물, 글리세롤, 당, 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0076] 계면활성제 함유 세정 제품은 통상의 부형제, 예컨대, 지방 알코올 설페이트, 지방 알코올 에터 설페이트, 설포석신산 모노에스터, 지방산 단백질 가수분해물, 아이소티오네이트, 이미다졸리늄 유도체, 메틸 타우레이트, 사르코시네이트, 지방산 아마이드 에터 설페이트, 알킬아미도베타인, 지방 알코올, 지방산 글리세라이드, 지방산 다이에탄올아미드, 식물성 오일, 합성 오일, 라놀린 유도체, 에톡실화된 글리세롤 지방산 에스터, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0077] 얼굴용 오일 및 신체용 오일은 통상의 부형제, 예컨대, 합성 오일, 예를 들어, 지방산 에스터, 지방 알코올, 실리콘 오일, 천연 오일, 예컨대, 식물성 오일 및 유성 식물 추출물, 파라핀 오일, 라놀린 오일, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0078] 미용 제제는 다양한 형태로 존재할 수 있다. 따라서, 이들은 예를 들어, 용액, 물-무함유 제제, 유중수(W/O) 또는 수중유(O/W) 유형의 에멀전 또는 마이크로에멀전, 겔, 고체 스틱, 연고 또는 에어로졸일 수 있다. 캡슐화된 형태, 예를 들어, 콜라겐 매트릭스 및 다른 통상의 캡슐화 물질, 예컨대, 셀룰로스, 젤라틴, 왁스 매트릭스 또는 리포솜으로 캡슐화된 형태로 액토인을 투여하는 것도 유리하다. 특히, 독일 특허 출원 제4308282호에 기재된 왁스 매트릭스가 유리한 것으로 입증되어 있다. 에멀전이 바람직하다. O/W 에멀전이 특히 바람직하다. 에멀전, W/O 에멀전 및 O/W 에멀전은 통상의 방법으로 수득될 수 있다.
- [0079] 추가 실시양태는 천연 또는 합성 오일 및 왁스, 라놀린, 지방산 에스터, 특히 지방산의 트라이글리세라이드를 기재로 한 유성 로션, 또는 저급 알코올, 예컨대, 에탄올 또는 글리세롤, 및 오일, 왁스 및 지방산 에스터, 예컨대, 지방산의 트라이글리세라이드를 기재로 한 유성-알코올성 로션이다.
- [0080] 고체 스틱은 천연 또는 합성 왁스 및 오일, 지방 알코올, 지방산, 지방산 에스터, 라놀린 및 다른 지방 물질로 구성된다.
- [0081] 제제가 에어로졸로서 제제화되는 경우, 통상의 추진제, 예컨대, 알칸, 플루오로알칸 및 클로로플루오로알칸이 일반적으로 사용된다.
- [0082] 광-보호성을 가진 미용 제제는 보조제, 예컨대, 계면활성제, 비후제, 중합체, 연화제, 보존제, 발포 안정화제, 전해질, 유기 용매, 실리콘 유도체, 오일, 왁스, 번들거림 방지제, 조성물 자체 또는 모발을 착색시키는 안료 및/또는 안료, 또는 미용 분야에서 통상적으로 사용되는 다른 성분들을 포함할 수 있다.
- [0083] 따라서, 본 발명은 흡수제, 수렴제, 향균제, 향산화제, 지한제, 소포제, 비듬 방지 활성 성분, 정전기 방지제, 결합제, 생물학적 첨가제, 표백제, 킬레이팅제, 데오도란트, 연화제, 유화제, 에멀전 안정화제, 염료, 습윤제, 필름 형성제, 충전제, 방향제, 향료, 방충제, 보존제, 향부식제, 미용 오일, 용매, 산화제, 식물성 성분, 완충제 물질, 환원제, 계면활성제, 추진제 기체, 불투명화제, UV 필터, UV 흡수제, 변성제, 점도 조절제, 향수 및 비타민으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분과 조합된 본 발명에 따른 충전제 안료를 포함하는 제제에 관한 것이다.
- [0084] 페인트 및 코팅물에 상기 충전제 안료를 사용하는 경우, 당업자에게 공지된 모든 적용 분야, 예를 들어, 파우더 코팅물, 그라비아(gravure), 오프셋(offset), 스크린 또는 플렉소그래픽 인쇄용 인쇄 잉크, 토너 및 현관문 분야에서의 코팅물이 가능하다. 여기서, 페인트 및 코팅물은 예를 들어, 방사선-경화, 물리적 건조 또는 화학적 경화될 수 있다. 다수의 결합제가 예를 들어, 특히 수용성 등급의 에이크리에이지(acreages), 메타크릴레이트, 폴리에스터, 폴리우레탄, 니트로셀룰로스, 에틸셀룰로스, 폴리아미드, 폴리비닐 부티레이트, 페놀성 수지, 말레산 수지, 진분 또는 폴리비닐 알코올, 아미노 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 불화물, 폴리비닐 염화물 또는 이들의 혼합물을 기재로 한 인쇄 잉크 또는 액체 표면 코팅물의 제조에 적합하다. 표면 코팅물은 파우더 코팅물 또는 물- 또는 용매-기재 코팅물일 수 있는데, 이때 코팅물 성분들의 선택은 당업자의 일반적인 지식의 일부이다. 파우더 코팅물을 위한 통상의 중합체성 결합제는 예를 들어,

폴리에스터, 에폭사이드, 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물이다.

- [0085] 또한, 본 발명에 따른 충전제 안료는 필름 및 플라스틱, 포장 호일, 플라스틱 용기 및 당업자에게 공지된 모든 적용을 위한 성형물에서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 충전제 안료의 혼입에 적합한 플라스틱은 모든 통상의 플라스틱, 예를 들어, 열경화성 또는 열가소성 플라스틱이다. 사용될 수 있는 모든 가능한 용도 및 플라스틱, 처리 방법 및 첨가제는 예를 들어, RD 472005 또는 그 개시내용이 본 명세서에 도입되는 문헌(R. Glausch, M. Kieser, R. Maisch, G. Pfaff, J. Weitzel, Perlglanzpigmente[Pearlescent Pigments], Curt R. Vincentz Verlag, 1996, 83 ff.)에 기재되어 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 충전제 안료는 전술한 적용 분야 중에서 유기 안료 및/또는 안료, 예를 들어, 투명한 흰색, 불투명한 흰색, 착색된 안료 및 흑색 안료를 갖는 블렌드; 및 플레이크형 철 산화물, BiOCl, 유기 안료, 홀로그래픽 안료, LCP(액정 중합체), 및 운모, 유리, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, 금속 플레이크 등을 기재로 한 금속 산화물로 코팅된 플레이크를 기재로 한 통상의 투명한 안료, 착색된 안료 및 흑색 광택 안료를 갖는 블렌드에서 사용되기에 적합하다.
- [0087] 나아가, 본 발명에 따른 충전제 안료는 본 발명에 따른 하나 이상의 입자, 결합제 및 경우에 따라 하나 이상의 첨가제를 포함하는 유동성 안료 조성물 제제 및 무수 제제에 적합하다. 무수 제제는 0 내지 8 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%, 특히 3 내지 6 중량%의 물 및/또는 용매 또는 용매 혼합물을 포함하는 제제를 의미한다. 무수 제제는 바람직하게는 펠렛, 과립, 칩, 소시지 또는 조개탄의 형태이고 무수 제제의 입자 크기는 0.2 내지 80 mm이다. 무수 제제는 특히 인쇄 잉크 제제 및 미용 제제에서 사용된다.
- [0088] 당업자는 추가 노력 없이 전술한 설명을 이용하여 본 발명을 최대한 활용할 수 있을 것으로 생각된다.
- [0089] 따라서, 하기 바람직한 구체적 실시양태는 단지 설명을 위해 제공된 것이지 본원의 범위를 어떠한 방식으로든 한정하기 위한 것이 아니다.
- [0090] 하기 실시예에서, 모든 온도는 섭씨 온도로 독립적으로 기재되어 있고, 달리 명시하지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0091] [실시예]
- [0092] **실시예 1: 운모 + BaSO₄ + SnO₂ + TiO₂**
- [0093] 41.9 g의 BaCl₂을 탈이온수 1400 g 중의 백운모(15 μm 미만) 100 g의 현탁액에 용해시키고 교반하면서 75°C로 가열하였다. 이어서, 280 g의 Na₂SO₄ 용액(10 중량%의 Na₂SO₄)을 5 ml/분의 첨가 속도로 첨가하였다. HCl 용액(10 중량%의 HCl)을 첨가하여 pH를 1.8로 조정 한 후, 탈이온수 296 g 중의 11.7 g의 HCl(37 중량%의 HCl) 용액 및 18 g의 SnCl₄ 용액(50 중량%의 SnCl₄)을 60분 동안 첨가하였다. 이어서, 371 g의 TiCl₄ 용액(32 중량%의 TiCl₄)을 1.5 ml/분의 첨가 속도로 첨가하였다. SnCl₄ 및 TiCl₄ 용액을 첨가하는 동안 pH는 NaOH 용액(32 중량%의 NaOH)의 동시적인 첨가에 의해 유지되었다. TiCl₄ 용액의 첨가 후, NaOH 용액으로 pH를 5.0으로 상승시키고 15분 동안 더 교반하였다.
- [0094] 마무리 처리 후, 생성물을 여과하고 10 ℓ의 탈이온수로 세척하고 110°C에서 12시간 동안 건조함으로써 단리하였다. 마지막으로, 생성물을 850°C에서 하소하고 40 μm 시브(sieve)를 통해 시빙하였다.
- [0095] 수득된 미용 충전제는 밝은 파우더 색 및 뛰어난 피부 감촉을 보였다.

[0096] 사용 실시예 : 얼굴 파우더

성분		INCI	%
A 층			
실크 운모	(1)	운모	8.00
실시예 1에 따른 충전제 안료	(1)		8.00
로나스피어(Ronasphere [®]) LDP	(1)	실리카, CI 77891 (TiO ₂), CI 77491(철 산화물)	5.00
유솔렉스(Eusolex [®]) T-S	(1)	TiO ₂ 알루미늄, 스테아르산	5.00
유니퓨어(Unipure) 옐로우 LC 182	(2)	CI 77492(철 산화물)	1.20
유니퓨어 레드 LC381	(2)	CI 77491(철 산화물)	0.20
유니퓨어 브라운 LC 889	(2)	CI 77491(철 산화물) CI 77499(철 산화물)	0.30
스테아르산마그네슘	(1)	스테아르산마그네슘	2.00
활석	(1)	활석	65.90
B 층			
로나케어(RonaCare [®]) 토크페롤 아세테이트	(1)	토크페릴 아세테이트	0.30
향수 200 529	(3)	파퓌(Parfum)	0.30
유탄놀(Eutanol) G	(4)	옥틸도데칸올	3.70
프로필-4-하이드록시벤조에이트	(1)	프로필파라벤	0.10
시판사: (1) 머크 KGaA/Rona [®] (2) 레스 칼러런츠 웨커허(Les Colorants Wackherr) (3) 프래그란스 리소스(Fragrance Resources) (3) 코그니스 게엠베하(Cognis GmbH)			

[0097]

[0098] 절차:

[0099] 블렌드가 형성될 때까지 A 층의 성분들을 분쇄한다. 이어서, 미리 용해시킨 B 층을 첨가하고 전체 A/B 층이 균일할 때까지 다시 분쇄한다. 덩어리를 팬 내로 충전시키고 원하는 압력을 이용하여 압착시킨다. 직경이 36 mm 인 팬에 대한 압력은 약 25 bar이다.

[0100] 수득된 얼굴 파우더는 밝고 투명한 제제이다. 실크 운모는 질감을 더 매끄럽게 하는 반면, 본 발명에 따른 충전제 안료 및 로나스피어[®] LDP는 미묘한 매트화 효과 및 광 반사 효과가 나타나게 한다.