



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0052685  
(43) 공개일자 2020년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
A61K 8/02 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)  
A61Q 17/04 (2006.01) A61Q 19/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
A61K 8/0245 (2013.01)  
A61K 8/0279 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0135982  
(22) 출원일자 2018년11월07일  
심사청구일자 2018년11월07일

(71) 출원인  
(주)삼지테크인  
충청북도 충주시 주덕읍 중원산업로 258 ( )

(72) 발명자  
정상문  
세종특별자치시 바른8길 14-5(아름동)  
김승범  
서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 10동 1108호  
(서초동, 삼풍아파트)  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인아이피매그나

전체 청구항 수 : 총 16 항

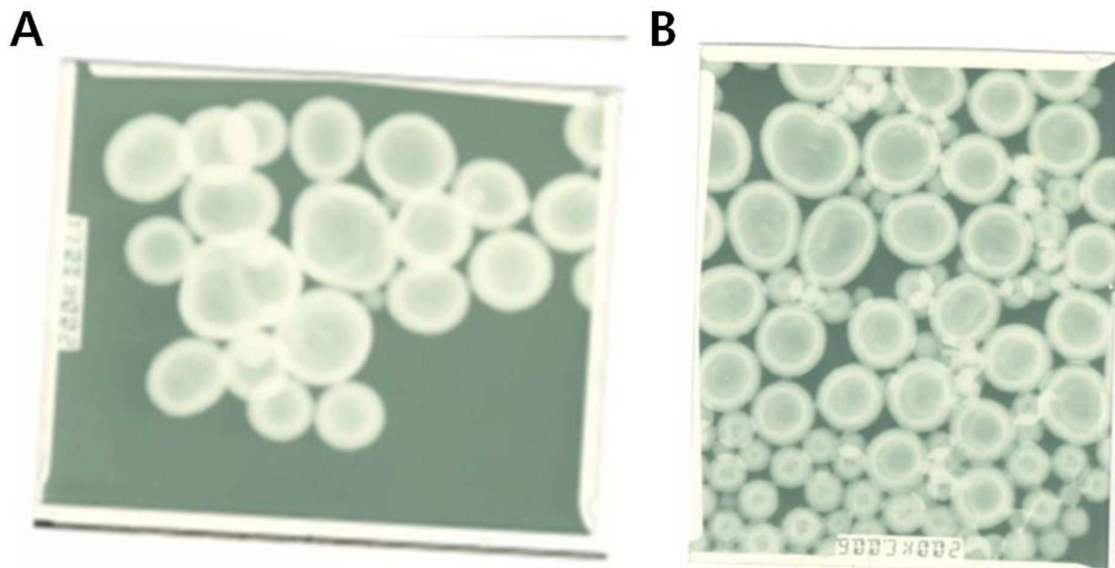
(54) 발명의 명칭 중공 코어셀 입자의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 중공 코어셀 입자 및 이를 포함하는 화장품 조성물

(57) 요약

본 발명은 중공 코어셀 입자의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 중공 코어셀 입자 및 이를 포함하는 화장품 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 중공 코어셀 구조에 의해 백색도가 증가되고, 소프트 포커싱 기능이 향상되어 향노화, 미백 효과를 위해 화장품 조성물에 첨가되는 중공 코어셀 입자의 제조 방법, 이에 의하여 제조된

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



중공 코어셀 입자 및 이를 포함하는 화장품 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 의한 중공 코어셀 입자의 제조 방법은 유기 합성법에 의해 제조되어 공정이 경제적이면서도, 제조된 복합체에서 피부에 문제가 되는 성분인 단량체가 제조 공정 및 공용매에 의한 세정 과정에서 완전히 제거될 수 있으며, 이에 따라 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중공 코어셀 입자는 중공 속의 공기와 이를 둘러싼 외피(shell)와의 굴절률 차이로 인하여 입사광을 효과적으로 산란시켜 우수한 미백 효과를 나타내어 및 이를 포함하는 화장품 조성물은 우수한 미백 효과 및 자외선 차단 효과를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

*A61K 8/8141* (2013.01)

*A61Q 17/04* (2013.01)

*A61Q 19/02* (2013.01)

*A61K 2800/26* (2013.01)

(72) 발명자

**김중현**

서울특별시 종로구 사직로8길 4, 104동 401호(사직동, 광화문 풍림스페이스본)

**박문수**

경기도 오산시 경기대로 78-7, 103동 1501호 (원동, 오산 원동 힐스테이트)

**길유성**

서울특별시 서초구 서운로 200, 113동 902호 (서초동, 롯데캐슬클래식아파트)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

코어 형성용 단량체 혼합 용액을 70 내지 90℃의 증류수에 적하하여 중합 반응에 의해 코어를 제조하는 단계;  
상기 코어가 형성된 증류수에 셸 형성용 단량체 용액을 적하하여 코어셸 구조의 입자를 제조하는 단계;  
상기 코어셸 구조 내의 코어 분자를 팽윤시켜서 중공 구조를 형성하는 단계;  
공용매를 이용하여 제조된 코어셸 구조의 입자를 세척하는 단계; 및  
진공 건조시키는 단계; 를 포함하는  
중공 코어셸 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
상기 코어 형성용 단량체 혼합 용액의 Tg가 70 내지 90℃ 인 것인,  
중공 코어셸 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,  
상기 코어 형성용 단량체 혼합 용액의 Tg가 상기 코어가 형성된 증류수에 셸 형성용 단량체 용액을 적하하여 코어셸 구조의 입자를 제조하는 단계에서의 반응 온도보다 낮은 것인,  
중공 코어셸 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 4

제 2 항에 있어서,  
상기 중합 반응시의 온도는 코어 형성용 중합체 혼합물의 유리 전이 온도와 온도차가 10℃ 내외인 것인,  
중공 코어셸 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  
상기 코어 형성용 단량체 혼합 용액은 vinylidene chloride, lauryl methacrylate, methyl methacrylate 및 acrylic acid(AA)로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 혼합 용액인 것인.  
중공 코어셸 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,  
상기 코어 형성용 중합 반응은 촉매로서 Sodium Persulfate(SPS)를 포함하는 것인,  
중공 코어셀 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,  
상기 셀 형성용 단량체 용액은 아크릴계 단량체를 포함하는 것인,  
중공 코어셀 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,  
상기 셀 형성용 단량체 용액은 상기 코어 형성용 단량체 용액 100 중량부당 300 내지 900 중량부의 비율로 적하되는 것인,  
중공 코어셀 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,  
상기 코어셀 구조 내의 코어 분자를 팽윤시키는 단계에서는 염기성 용액을 첨가하는 것인,  
중공 코어셀 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서,  
상기 염기성 용액은 암모니아인 것인,  
중공 코어셀 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 11

제 1항에 있어서,  
상기 상기 코어 셀 구조 내의 코어 분자를 팽윤시켜서 중공 구조를 형성하는 단계는 알칼리 용액, 코어 중합체 용 용매 및 셀 중합체용 용매를 첨가하여 pH 6 내지 12가 되도록하고 60 내지 100℃의 온도에서 0.5 내지 4시간 동안 팽윤시키는 것으로 이루어지는 것을 특징으로 하는,  
중공 코어셀 구조의 입자를 제조하는 방법.

#### 청구항 12

제 1 항에 있어서,  
상기 공용매를 이용하여 제조된 코어셀 구조의 입자를 세척하는 단계에서의 공용매는 증류수와 에탄올의 공용매인 것인,

중공 코어셀 구조의 입자를 제조하는 방법.

### 청구항 13

제 1 항에 있어서,  
상기 입자 크기는 0.5 내지 1.5  $\mu\text{m}$  인 것인,  
중공 코어셀 구조의 입자를 제조하는 방법.

### 청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의하여 제조된 중공 코어셀 구조의 입자.

### 청구항 15

제 14 항에 의한 중공 코어셀 구조의 입자를 포함하는 화장품 조성물.

### 청구항 16

제 15 항에 있어서,  
상기 조성물은 상기 중공 코어셀 구조의 입자를 1 내지 10 중량% 함유하는 것인,  
화장품 조성물.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 중공 코어셀 입자의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 중공 코어셀 입자 및 이를 포함하는 화장품 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 중공 코어셀 구조에 의해 백색도가 증가되고, 소프트 포커싱 기능이 향상되어 항노화, 미백 효과를 위해 화장품 조성물에 첨가되는 중공 코어셀 입자의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 중공 코어셀 입자 및 이를 포함하는 화장품 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 현대 사회가 점차 고령화 사회로 변모하면서 고령화는 선진국뿐만 아니라 전 세계적인 현상으로 확산되고 있다. 이러한 전 세계적인 고령화 추세로 항노화에 대한 수요가 급격히 증가함에 따라 피부노화 방지를 위한 화장품의 시장은 지속적으로 확대되고 있다.

[0004] 국내 기능성 화장품 시장규모는 매년 증가하고 있으며, 특히 항노화 화장품의 세계 시장규모는 성장가능성이 큰 분야로 각광받고 있다. 또한, 경제적 수준이 향상되고 건강 및 외모에 대한 관심이 높아지면서 젊은 층에서도 항노화 산업에 대한 수요가 증가하고 있다. 이러한 추세에 따라 열노화를 일으키는 적외선을 차단 가능한 화장품에 대한 개발이 요구된다.

[0005] 기존의 적외선 차단 가능한 화장품은 자연에서 추출하여 천연 추출물을 이용한 적외선 차단 원료와 무기계 기반으로 자외선 및 적외선을 동시에 차단가능한 화장료 조성물을 개발하였다. 먼저 천연추출물을 이용한 적외선 차단원료는 국내 도입이 힘들 뿐만 아니라 외부 환경에 따라 쉽게 변질되어 유효 기간이 짧다는 단점을 갖는다.

[0006] 무기계 기반 적외선 차단제의 경우 제조 공정이 보다 복잡하고 원료 단가가 비싸며 소비자가 사용하기에 사용감이 무겁고 백탁현상이 일어난다는 단점이 있다.

- [0007] 이러한 기존 제조 방법의 단점을 개선하기 위하여 물에 분산된 입자상의 유기계 기반 제조 방법을 통한 자외선 차단 화장품 조성물을 제공하려고 하는 기술이 개발되고 있다. 그 중의 하나로서 폴리메틸메타크릴레이트는 주로 색조화장품의 사용감 개선용 원료, 자외선 차단용 크립, 기능성 화장품 등의 분체로 사용되어 왔다.
- [0008] 일반적으로 폴리메틸메타크릴레이트는 메틸메타크릴레이트 단량체, 가교제, 및 개시제를 혼합하여 중합시킨 후, 탈수건조하여 분쇄하는 방법으로 제조된다. 그러나 상기와 같은 방법으로 제조된 폴리메틸메타크릴레이트는 단량체인 메틸메타크릴레이트를 다량 함유하고 있어 피부에 접촉시 알러지 등 자극을 일으키며, 심할 경우 발진, 화상을 일으킬 수 있고, 흡입하거나 섭취하게 되면 구토, 혼수상태 등을 일으킬 수 있다는 문제점이 있었다. 또한, 메틸메타크릴레이트는 이취를 발생시켜 폴리메틸메타크릴레이트를 단독으로 사용하거나, 다른 원료와 혼합하여 사용할 경우 이취를 발생시킨다는 문제점이 있다.
- [0009] 따라서, 피부와 직접 접촉하는 화장품 원료인 폴리메틸메타크릴레이트에서 메틸메타크릴레이트 단량체를 완전히 제거하여 인체에 유해하며 이취의 발생을 방지할 수 있는 폴리메틸메타크릴레이트의 제조방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 복합체에서 단량체가 완전히 제거될 수 있는 새로운 중공 코어셀 입자의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 중공 코어셀을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 본 발명은 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중공 코어셀 입자를 포함하는 화장품 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위해,
- [0015] 코어 형성용 단량체 혼합 용액을 70 내지 90℃의 증류수에 적하하여 중합 반응에 의해 코어를 제조하는 단계;
- [0016] 상기 코어가 형성된 증류수에 셀 형성용 단량체 용액을 적하하여 코어 셀 구조의 입자를 제조하는 단계;
- [0017] 상기 코어 셀 구조 내의 코어 분자를 팽윤시켜서 중공 구조를 형성하는 단계;
- [0018] 공용매를 이용하여 제조된 코어셀 구조의 입자를 세척하는 단계; 및
- [0019] 진공 건조 시키는 단계; 를 포함하는 중공 코어셀 구조의 입자를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명에 의한 제조 방법은 코어-셀 구조의 중공 유기 안료를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 알칼리 팽윤성인 친수성 코어를 합성한 후 소수성인 셀구조의 유화 중합체를 합성하여, 알칼리에 의해 코어 중합체를 팽윤시켜 중공 구조를 갖는 유화 중합체를 합성한다.
- [0021] 중공(hollow) 유기 입자는 건조된 상태에서 단단한 외피에 의해 둘러싸인 공기-충전된 빈 공간으로 구성된 특수한 종류의 코어-셀 입자이다. 이 입자는 이 구성으로 인해 그가 페인트, 종이 코팅제 및 화장품 조성물, 예를 들면, 선크림에서 백색 안료로서 사용될 수 있게 하는 특수한 광 산란 성질을 가진다. 상기 물질들에서 사용될 때, 상기 입자는 무기 백색 안료인 티타늄 다이옥사이드의 일부를 대체하고 잔존 TiO<sub>2</sub>의 효과도 증강시킨다.
- [0022] C. J. McDonald and M. J. Devon, in Advances in Colloid and Interface Science 2002, 99, 181-213에는 이 중공 입자를 형성하는 다양한 방식들, 예컨대, 특히 유기 용매 또는 추진제를 사용한 팽윤, 탄화수소의 캡슐화 또는 W/O/W 에멀전에 기초한 방식이 기재되어 있다. 그러나, 생태학적 및 경제적 이유로 바람직한 절차는 특정 코어-셀 입자를 삼투압으로 팽윤시키는 절차이다.
- [0023] 본 발명에 의한 제조 방법은 팽윤 방식에 의해 제조되는 방법으로서, 제조된 입자가 액상으로 존재할 때는 물이 찬 속(core) 부분을 둘러싼 막의 상태로 있다가 건조되면서 도막을 형성할 때는 속 부분의 물이 증발되어 중공(void) 구조를 갖게 된다. 이러한 중공 유기 안료가 무기를 대체가 가능한 이유는 중공 속의 공기와 이를 둘러

싼 외피(shell)와의 굴절률 차이로 인하여 입사광을 효과적으로 산란시켜 무기질 안료와 같은 불투명성(opacity)을 부여할 수 있기 때문이다.

- [0024] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 코어 형성용 단량체 혼합 용액은 vinylidene chloride, lauryl methacrylate, methyl methacrylate 및 acrylic acid(AA)로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 혼합 용액인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 코어 형성용 단량체 혼합 용액의 Tg 가 70 내지 90℃인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법은 코어 형성용 단량체 혼합 용액이 적하될 때의 온도와 코어 형성용 단량체 혼합 용액의 유리전이온도(Tg)를 동일하게 되도록 코어 형성용 단량체의 조성을 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자 제조방법은 코어부가 되는 영역을 형성할 때의 코어 형성용 중합체 혼합물의 유리전이온도(Tg)를 중합 반응 온도와 일정 관계를 나타내도록 제어함으로써 코어부가 되는 영역에서의 기포 및 마이크로 공극의 발생을 억제하여 생산성을 향상시키는 것을 특징으로 한다. 코어 형성용 중합체 혼합물의 유리전이온도(Tg)가 낮으면 생성되는 입자의 경도 및 부착성, 오염성, 점착성, 내마모성, 건조시간이 떨어지고 유리전이온도(Tg)가 높으면 도막의 경도, 크랙, 유연성(신축성) 등이 떨어지기 때문에, 본 발명에서는 코어 형성용 중합체 혼합물의 유리전이 온도(Tg)가 70~90℃이고 중합 반응시의 온도는 코어 형성용 중합체 혼합물의 유리 전이 온도보다 높으며, 온도차가 10℃ 내외가 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 유리전이온도(Tg)는 당업자에게 자명한 방법을 사용하는 것이 가능하며, 유리전이온도 조절제를 사용하여 조절하는 것이 가능하며, 구체적으로는 가소제, 코플리머 배합비율을 조절하는 것이 가능하다.
- [0029] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 코어 형성용 중합 반응은 개시제로서 열분해형 개시제인 소듐 퍼설페이트(Sodium persulfate), 포타슘 퍼설페이트(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 및 암모늄 퍼설페이트((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 셀 형성용 단량체 용액은 아크릴계 단량체를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 셀 형성용 단량체 용액은 상기 코어 형성용 단량체 용액 100 중량부당 300 내지 900 중량부의 비율로 적하되는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 코어 셀 구조 내의 코어 분자를 팽윤시키는 단계에서는 염기성 용액을 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 1.0 μm 이상의 중공 유기 안료를 합성하기 위해서는 적어도 코어 크기가 200 nm 이상이어야 한다. 중공 입자를 백색 안료로 사용하기 위해서는 크고 균일한 입자 크기와 얇은 셀 두께가 요구되는데, 이를 위해서는 코어의 팽창이 극대화 되어야 한다. 그러나, 코어 크기가 증가되는 경우 이후 단계에서 알칼리에 의해 코어를 충분히 팽윤시켜 높은 은폐율을 갖기 위해서는 알칼리가 코어에 충분히 확산되도록 중화 시간을 충분히 해주거나, 사용한 코어의 분자량을 조절해 주어야 한다. 또한, 코어 크기가 증가되면 입자내 중공의 크기도 증가하게 되는데, 이 경우 알칼리에 의해 팽윤시 셀에 가해지는 압력 때문에 셀이 찌그러지는 현상 이 발생하게 되므로, 입자간 충돌을 완화시키기 위해 교반 속도를 적절히 조절해 주어야 한다.
- [0034] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 염기성 용액은 암모니아인 것을 특징으로 한다.
- [0035] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 코어 셀 구조 내의 코어 분자를 팽윤시켜서 중공 구조를 형성하는 단계는 알칼리 용액, 코어 팽윤용 용매 및 셀 강도 중합용 용매를 첨가하여 pH 6 내지 12가 되도록 하고 60 내지 100℃의 온도에서 0.5 내지 4시간 동안 팽윤시키는 것으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법은 팽윤 단계에서 알칼리 용액 외에 코어 중합체의 팽윤 단계에서 알칼리 용액만을 사용할 경우 중공 형성으로 인한 셀의 파괴를 방지하거나 얇고 균일한 두께의 셀을

갖는 중합체를 제공하는데 불충분하여, 알칼리 용액과 함께 코어 팽윤의 극대화를 위한 코어 팽윤 용 용매, 셀의 강도 조절을 용이하게 하는 셀 강도 중합용 용매를 함께 사용하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로 설명하면, 코어 팽윤용 용매를 알칼리 팽윤시 첨가하게 되면 코어 팽윤용 용매에 의해 용해되므로 알칼리와의 반응이 더욱 더 용이해져서 코어를 최대한 팽윤시키게 되고, 셀 강도 중합용 용매를 알칼리 팽윤시 첨가하게 되면 셀이 가소화되어 알칼리 수용액의 코어 쪽으로의 이동을 용이하게 함과 동시에 코어와 함께 셀도 팽창하고, 건조 후에는 셀 용매가 제거되므로 원래의 셀 강도를 유지할 수 있게 되어 얇으면서도 셀이 찌그러지지 않는 중공입자 제조가 가능하다. .

- [0037] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 코어 팽윤용 용매는 테트라히드로푸란; 벤젠, 톨루엔을 포함한 방향족 화합물; 디클로로메탄, 사염화탄소를 포함한 염소화된 탄화수소; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 벤조에이트를 포함한 에스테르류; 3-펜탄온, 3-시클로헥산온, 메틸에틸케톤을 포함한 케톤류; 메탄올, 에탄올, 프로판올을 포함한 탄소수 1 내지 6의 알코올류; 및 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜을 포함한 디올류로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상 일 수 있다.
- [0038] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 셀 강도 중합용 용매는 시클로헥산, 벤젠, 에틸벤젠, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 에틸 아세테이트, 테트라히드로푸란, 아세톤 및 시클로헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0039] 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자의 제조 방법에 있어서, 상기 공용매를 이용하여 제조된 코어셀 구조의 입자를 세척하는 단계에서의 공용매는 증류수와 에탄올의 공용매인 것을 특징으로 한다.
- [0040] 본 발명은 또한, 본 발명에 의하여 제조된 중공 코어셀 입자를 제공한다. 본 발명에 의한 중공 코어셀 구조의 입자 크기는 0.5 내지 1.5  $\mu\text{m}$  인 것을 특징으로 한다.
- [0041] 본 발명에 의한 화장료 조성물은 필요에 따라서 화장품 원료를 혼합함에 의해서, 선스크린제 등의 적외선 차단제; 파운데이션 등의 베이스 메이크 화장료; 입술연지 등의 포인트 메이크 화장료 등으로 적용이 가능하다.
- [0042] 상기 화장료 조성물은, 유성 화장료, 수성 화장료, O/W형 화장료, W/O형 화장료의 임의의 형태로 제조할 수 있다.
- [0043] 상기 화장료는, 화장품 분야에 있어서 사용할 수 있는 임의의 수성 성분, 유성 성분을 병용하는 것이어도 된다.
- [0044] 상기 수성 성분 및 유성 성분으로서는 특히 한정되지 않으며, 예를 들면, 유제, 계면활성제, 보습제, 고급 알코올, 금속 이온 봉쇄제, 천연 및 합성 고분자, 수용성 및 유용성 고분자, 자외선차폐제, 유기 염료 등의 색제, 방부제, 산화방지제, 색소, 증점제, pH 조정제, 향료, 냉감제, 제한제, 살균제, 피부부활제, 각종 분체 등의 성분을 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 유제는 특히 한정은 없지만, 예를 들면, 천연 동식물 유지(예를 들면, 올리브유, 밍크유, 피마자유, 팜유, 우지, 월견초유, 야자유, 피마자유, 카카오유, 마카데미아넛유 등); 랍(蠟)(예를 들면, 호호바 오일, 밀랍, 라놀린, 카나우바랍, 칸텔릴라랍 등); 고급 알코올(예를 들면, 라우릴알코올, 스테아릴알코올, 세틸알코올, 올레일알코올 등); 고급 지방산(예를 들면, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 베헨산, 라놀린 지방산 등); 고급 지방족 탄화수소 예를 들면, 유동 파라핀, 고정 파라핀, 스쿠알란, 바셀린, 세레신, 마이크로크리스탈린 왁스 등); 합성 에스테르류(예를 들면, 부틸스테아레이트, 헥실라우레이트, 디이소프로필아디페이트, 디이소프로필세바케이트, 미리스트산옥틸도데실, 이소프로필미리스테이트, 이소프로필팔미테이트이소프로필미리스테이트, 세틸이소옥타노에이트, 디카프르산네오펜틸글리콜); 실리콘 유도체(예를 들면, 메틸실리콘, 메틸페닐실리콘 등의 실리코뉴) 등을 예시할 수 있다. 또한, 유용성의 비타민, 방부제, 미백제 등을 배합할 수도 있다.
- [0046] 상기 계면활성제로서는, 친유성 비이온 계면활성제, 친수성 비이온 계면활성제 등을 들 수 있다. 상기 친유성 비이온 계면활성제로서는 특히 한정되지 않으며, 예를 들면, 소르비탄모노올레이트, 소르비탄모노이소스테아레이트, 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄세스퀴올레이트, 소르비탄트리올레이트, 펜타-2-에틸헥실산디글리세롤소르비탄, 테트라-2-에틸헥실산디글리세롤소르비탄 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 모노 면실유 지방산 글리세린, 모노에루크산글리세린, 세스퀴올레산글리세린, 모노스테아르산글리세린,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -올레산피로글루탐산글리세린, 모노스테아르산글리세린 말산 등의 글리세린폴리글리세린 지방산류, 모노스테아르산프로필렌글리콜 등의 프로필렌글리콜 지방산 에스테르류, 경화 피마자유 유도체, 글리세린알킬에테르 등을 들 수 있다.

**발명의 효과**

[0048] 본 발명에 의한 중공 코어셀 입자의 제조 방법은 유기 합성법에 의해 제조되어 공정이 경제적이면서도, 제조된 복합체에서 피부에 문제가 되는 성분인 단량체가 완전히 제거될 수 있으며, 이에 따라 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중공 코어셀 입자는 중공 속의 공기와 이를 둘러싼 외피(shell)와의 굴절률 차이로 인하여 입사광을 효과적으로 산란시켜 우수한 미백 효과를 나타내어 및 이를 포함하는 화장품 조성물은 우수한 미백 효과 및 외선 차단 효과를 나타낸다.

**도면의 간단한 설명**

[0050] 도 1은 본 발명의 실시예 1(A) 및 비교예 2(B)에서 제조된 최종 중합체를 투과전자현미경으로 관찰한 결과 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0051] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0053] [실시예 1]

[0054] [실시예 1-1] 코어 합성

[0055] 교반기, 온도계, 환류 콘덴서, 적하기 및 질소 투입관이 부착되어 있는 1 L의 4구 플라스크에 이온교환수 340 g을 투입한 후, 질소 치환을 하면서 75℃로 승온하였다.

[0056] 승온한 후, 이온교환수 4.41 g에 중합 개시제인 과황산나트륨 0.09 g을 녹인 수용액을 투입하고, 이온교환수 8.82 g, 메틸메타크릴레이트 8.37 g, 카르복실기를 갖는 단량체인 메타크릴산 0.44 g 및 연쇄이동제인 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트) 0.13 g로 이루어진 혼합물을 투입한 후 180분동안 교반하여 씨드(seed) 입자를 제조하였다. 제조된 씨드(seed) 입자는 고형분이 2.5 중량%이고, 평균입경이 0.25 μm이며, 단분산성이었다.

[0057] 상기에서 제조된 씨드(seed) 입자가 채워진 반응기의 온도를 75℃로 유지한 후, 5.88 g의 이온교환수에 중합개시제인 과황산나트륨 0.12 g을 녹인 용액을 투입하고, 이온교환수 30.61 g, 코어 형성용 단량체 혼합 용액의 Tg가 90℃가 되도록 메틸메타크릴레이트 21.30 g와 부틸아크릴레이트 1.70 g, 카르복실기를 갖는 단량체인 메타크릴산 12.00 g, 가교성 단량체인 아릴 메타크릴레이트 0.26 g 및 친수성 비이온계 유화제인 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 황산 나트륨 수용액 0.77 g으로 이루어진 혼합물을 240분 동안 연속 투입하면서 교반한 후, 120분 동안 추가 교반하여 코어 중합체를 제조하였다.

[0058] 제조된 코어 중합체는 고형분이 10.2 중량%이고, 평균입경이 0.50 μm이며, 단분산성이었다.

[0060] [실시예 1-2] 코어셀 구조의 중합체의 제조

[0061] 상기 실시예 1-1 단계에서 제조된 코어 중합체 246.18 g이 투입된 1 L의 4구 플라스크에 이온교환수 157.6 g을 채우고 75℃까지 승온하였다.

[0062] 승온한 후 이온교환수 39.2 g에 중합개시제인 과황산나트륨 1.0 g을 녹인 용액을 투입하고, 이온교환수 52.81 g, 스티렌 160.61 g과 부틸 아크릴레이트 9.73 g, 가교성 다관능 단량체인 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 4.66 g, 및 유화제인 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 황산 나트륨 1.88 g으로 이루어진 혼합물을 300분 동안 연속 투입하면서 교반하였다. 교반을 완료한 후, 동일한 온도에서 120분 동안 숙성하여 코어 중합체에 셀 중합체가 피복된 코어-셀 중합체를 제조하였다.

[0063] 제조된 코어-셀 중합체는 고형분이 28.76 중량%이고, 평균입경이 0.82 μm이며, 단분산성이었다.

- [0065] [실시예 1-3] 코어 중합체의 팽윤에 의한 중공 형성
- [0066] 상기 단계에서 코어셀 구조의 중합체의 숙성을 완료한 후 90℃로 승온하고, pH 조절제로서 암모니아수 8.5 g을 투입하여 pH가 10.8이 되도록 하고, 2시간동안 팽윤시켜 중공이 형성된 최종 중합체를 제조하였다.
- [0068] [실시예 1-4] 세정 및 건조
- [0069] 상기 실시예 1-3 에서 제조된 중합체를 물과 에탄올이 혼합된 공용매를 이용하여 세정하고 건조하여 중합체를 제조하였다.
- [0071] [실시예 2]
- [0072] 상기 코어 형성용 단량체 혼합 용액의 Tg가 80℃가 되도록 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종 중합체를 제조하였다.
- [0074] [실시예 3]
- [0075] 상기 코어 형성용 단량체 혼합 용액의 Tg가 90℃가 되도록 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종 중합체를 제조하였다.
- [0077] [비교예 1]
- [0078] 상기 코어 형성용 단량체 혼합 용액의 Tg가 50℃가 되도록 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종 중합체를 제조하였다.
- [0080] [비교예 2]
- [0081] 상기 코어 형성용 단량체 혼합 용액의 Tg가 120℃가 되도록 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종 중합체를 제조하였다.
- [0083] [실험예] TEM 측정
- [0084] 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 최종 중합체를 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 관찰한 후, 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0085] 도 1에서 보는 바와 같이 본 발명에 의하여 코어 형성용 중합체의 유리 전이 온도를 중합 반응 온도와 일정 범위로 조절한 경우 입자 크기가 균일하게 형성되는데 비해, 유리 전이 온도를 중합 반응 온도보다 높게 조절한 비교예 2의 경우 입자 외에 불순물이 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0087] [실험예] 백색도 측정
- [0088] 비교예로서 BB 크림용으로 사용되는 화장품 페이스트를 사용하고, 상기 실시예 1에서 제조된 입자를 시판 화장품에 5 중량% 혼합하여 혼합물을 균질화하였다.
- [0089] 200 μm의 나이프 코팅기를 이용하여 이 혼합물의 필름을 0.9 cm/초의 속도로 흑색 중합체 포일 위에서 형성한다. 샘플을 23℃ 및 40% 내지 50%의 상대습도에서 24시간 동안 건조하였다.
- [0090] 그 후, 코니카 미놀타(Minolta) CM-3600A 분광광도계를 이용하여 3개의 상이한 점들에서 백색도(11664-4:2012-06에 따른 L\* a\* b\* 유색 공간으로부터의 L 값)를 측정한 결과는 아래 표 1에서 보는 바와 같다.
- [0091] 아래 표 1에서 본 발명의 실시예 1에 의한 경우 L 값이 비교예의 L 값보다 높아 본원 발명에 의하여 제조된 입

자를 포함하는 조성물의 백색도가 증가되었음을 확인할 수 있다.

표 1

	Haze	L*	a*	b*
비교예	99.19	38.41	16.23	39.76
	99.19	38.27	16.18	39.64
실시예 1의 입자를 포함한 조성물	98.95	44.42	12.75	34.96
	98.95	44.21	12.73	34.97

도면

도면1

