



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0085477
(43) 공개일자 2018년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 33/24 (2006.01) A61K 33/32 (2006.01)
A61K 9/06 (2006.01) A61K 9/70 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61K 33/24 (2013.01)
A61K 33/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0009054
(22) 출원일자 2017년01월19일
심사청구일자 2017년01월19일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
육성화학주식회사
부산광역시 금정구 개좌로 174 (회동동)
(72) 발명자
권기영
경상남도 진주시 내동로348번길 10, 115동 501호
(가좌동, 가좌그린빌주공아파트)
최우근
부산광역시 해운대구 선수촌로 122, 116동 403호
(반여동, 아시아선수촌아파트)
김영용
경상남도 김해시 주촌면 서부로 1721
(74) 대리인
특허법인충현

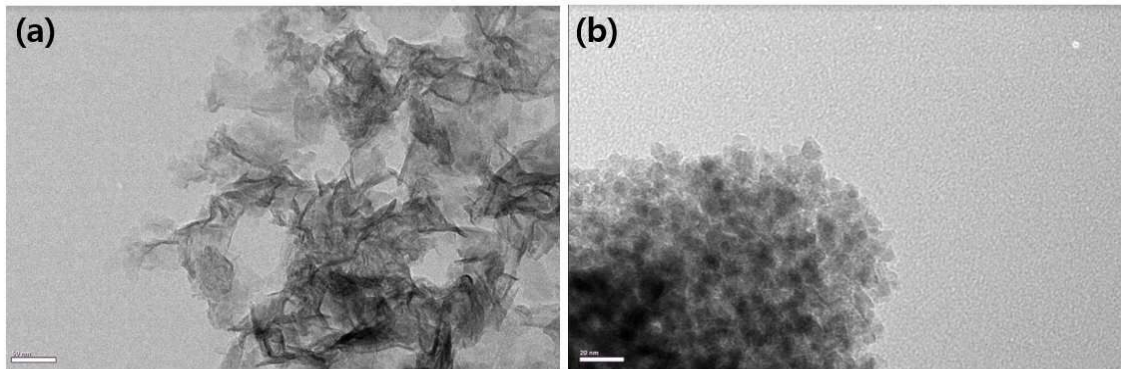
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 판상형 이산화티타늄-망간 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 및 가시광선 차단 재료

(57) 요약

본 발명은 판상형 이산화티타늄-망간 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 및 가시광선 차단재료에 관한 것으로, 보다 상세하게는 수산화나트륨의 농도를 조절하여 자외선 및 가시광선 차단율, 및 색상이 조절된 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 제조하고, 이를 이용하여 자외선 및 가시광선 차단효과가 우수할 뿐만 아니라, 광독성 또한 저하된 자외선 및 가시광선 차단 재료로 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61K 9/06 (2013.01)

A61K 9/70 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016-0684

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신창의인력양성사업

연구과제명 표면처리를 통한 고부가가치 TiO₂ 기반 유/무기 하이브리드 자외선 차단 재료 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

판상형 이산화티타늄-망간 복합체로서,

상기 망간이 상기 이산화티타늄의 표면에 도핑된 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 직경은 20 내지 100 nm이며, 두께는 1 내지 5 nm인 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 망간은 상기 이산화티타늄 대비 0.1 내지 10 중량% 포함된 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 포함하는 자외선 및 가시광선 차단 재료.

청구항 5

제4항에 따른 자외선 및 가시광선 차단재료를 포함하는 피부 외용제로서,

상기 외용제는 크림, 젤, 패취, 연고제, 경고제, 로션제, 리니먼트제, 파스타제 및 카타플라스마제 중에서 선택되는 어느 하나의 제형인 것을 특징으로 하는 피부 외용제.

청구항 6

(a) 이산화티타늄 전구체, 망간 전구체 및 수산화나트륨 수용액을 혼합하는 단계; 및

(b) 상기 혼합된 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법로서,

상기 망간이 상기 이산화티타늄의 표면에 도핑된 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

(c) 상기 열처리된 혼합물을 상온 냉각, 증류수 세척 및 상온 건조하는 단계;를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 망간 전구체는 상기 이산화티타늄 전구체의 티타늄 대비 0.1 내지 10 중량%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 (a) 단계의 혼합물 내에서 수산화나트륨의 농도는 0.5 내지 20 M인 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 수산화나트륨의 농도를 조절함으로써 자외선 및 가시광선 차단율을 조절하는 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 수산화나트륨의 농도를 조절함으로써 상기 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 색상을 조절하는 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 열처리온도는 100 내지 300 °C에서 10 내지 30 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 판상형 이산화티타늄-망간 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 및 가시광선 차단재료에 관한 것으로, 보다 상세하게는 수산화나트륨의 농도를 조절하여 자외선 및 가시광선 차단율, 및 색상이 조절된 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 제조하고, 이를 자외선 및 가시광선 차단 재료로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광범위한 자연 태양광 중, 자외선에 대한 노출은 피부에 해롭고, 피부암을 포함하는 다양한 피부병의 원인이 된다. 자외선은 일반적으로 파장 길이에 따라 세 종류로 나뉘어 있다: UVA (315~400 nm), UVB (280~315 nm) 및 UVC (100~280 nm). UVC는 오존층 내에 강하게 흡수되기 때문에 지구 표면에 거의 도달하지 못하는 반면, 피부 표면의 UVC 및 UVB 복사는 활성산소종을 유발하여, 광산화 반응을 통해 단백질, 지질 및 핵산을 파괴한다고 알려져 있다.

[0003] 자외선 차단제는 UVA 및 UVB와 관련된 손상을 방지하기 위해 널리 사용되고 있다. UV-스펙트럼의 광범위한 흡광도를 갖는 징크 옥사이드 및 티타늄 옥사이드 나노입자가 상업용 자외선 차단제 재료의 무기 성분으로써 주로 사용된다. 이러한 재료들의 한 가지 단점은 자외선 및 가시광선 복사 하에 광촉매 반응에서 유래되는 광독성이다. 두 성분 모두 일반적으로 사람 피부를 잠재적으로 손상시키는 자유라디칼과 관련된 활성산소종을 발생시킬 수 있다.

[0004] 한편, 무기 성분으로 이산화티타늄(titanium dioxide)은, 유기계에 비해 자극이 적고, 자외선을 받아도 성분이 변하지 않고 자외선 차단 효과가 지속되는 특징을 가지므로, 민감성 피부나 어린이용 자외선 차단제에 많이 사용된다. 이러한 이산화티타늄의 장점 때문에 오래 전부터 유기물질 필터와 무기 자외선 차단제인 이산화티타늄을 결합시켜 사용되어 오고 있으나, 자외선 및 가시광선 모두의 차단효과는 불충분한 한계가 있다.

[0005] 따라서, 본 발명자는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 제조할 수 있으면, 이를 이용하여 광독성이 저하된, 자외선 및 가시광선 차단 재료로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 공개특허 공보 제10-2010-0111423호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국 등록특허 공보 제10-1006343호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 판상형 이산화티타늄-망간 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 및 가시광선 차단 재료를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 판상형 이산화티타늄-망간 복합체로서, 상기 망간이 상기 이산화티타늄의 표면에 도핑된 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 제공한다.
- [0009] 상기 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 직경은 20 내지 100 nm이며, 두께는 1 내지 5 nm일 수 있다.
- [0010] 상기 망간은 상기 이산화티타늄 대비 0.1 내지 10 중량% 포함될 수 있다.
- [0011] 또한 본 발명은, 본 발명에 따른 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 포함하는 자외선 및 가시광선 차단재료를 제공한다.
- [0012] 또한 본 발명은, 본 발명에 따른 자외선 및 가시광선 차단재료를 포함하는 피부 외용제로서, 상기 외용제는 크림, 젤, 패취, 연고제, 경고제, 로션제, 리니먼트제, 파스타제 및 카타플라스마제 중에서 선택되는 어느 하나의 제형인 것을 특징으로 하는 피부 외용제를 제공한다.
- [0013] 또한 본 발명은, (a) 이산화티타늄 전구체, 망간 전구체 및 수산화나트륨 수용액을 혼합하는 단계; 및 (b) 상기 혼합된 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법으로서, 상기 망간이 상기 이산화티타늄의 표면에 도핑된 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 상기 제조방법은 (c) 상기 열처리된 혼합물을 상온 냉각, 증류수 세척 및 상온 건조하는 단계;를 더욱 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 망간 전구체는 상기 이산화티타늄 전구체의 티타늄 대비 0.1 내지 10 중량%로 혼합될 수 있다.
- [0016] 상기 (a) 단계의 혼합물 내에서 수산화나트륨의 농도는 0.5 내지 20 M일 수 있다.
- [0017] 상기 수산화나트륨의 농도를 조절함으로써 자외선 및 가시광선 차단율을 조절할 수 있다.
- [0018] 상기 수산화나트륨의 농도를 조절함으로써 상기 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 색상을 조절할 수 있다.
- [0019] 상기 열처리는 100 내지 300 °C에서 10 내지 30 시간 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따르면, 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 제조하고, 이를 이용하여 자외선 및 가시광선의 차단효과가 우수할 뿐만 아니라, 광독성 또한 저하된 자외선 및 가시광선 차단 재료를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 (a) 실시예 1로부터 합성된 판상형 이산화티타늄-망간 복합체 및 (b) 비교예 1의 상용 이산화티타늄 입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다[(a) scale bar: 50 nm, (b) scale bar: 20 nm].
- 도 2는 비교예 1의 상용 이산화티타늄 입자, 및 본 발명의 실시예 1 내지 3로부터 합성된 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 분말 형태 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 비교예 1의 상용 이산화티타늄 입자 및 실시예 1 내지 3으로부터 합성된 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 자외선 및 가시광선 흡수율을 나타낸 그래프이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0022] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0023] 본 발명은 판상형 이산화티타늄-망간 복합체로서, 상기 망간이 상기 이산화티타늄의 표면에 도핑된 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체에 관한 것이다.
- [0024] 종래 자외선 차단제는 UV-스펙트럼의 광범위한 흡광도를 갖는 징크 옥사이드 및 티타늄 옥사이드 나노입자를 상업용 자외선 차단제 재료의 무기 성분으로써 주로 사용하였다. 그러나 이러한 재료들은 자외선 및 가시광선 복사 하에 광촉매 반응에서 광독성을 발생시키며, 사람 피부를 잠재적으로 손상시키는 자유라디칼과 관련된 활성 산소종을 발생시키는 문제가 존재하였다.
- [0025] 본 발명에서는 무독성의 이산화티타늄 표면에 망간을 미량 도입함으로써, 종래의 자외선 차단 재료 및 순수한 이산화티타늄에 비해 월등히 우수한 자외선 차단 효과를 보이면서도, 광독성이 현저히 저하된 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 제공하고자 한다.
- [0026] 상기 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 직경은 20 내지 100 nm이며, 두께는 1 내지 5 nm일 수 있다. 상기 직경 및 두께가 상기 수치범위를 벗어나는 경우에는 자외선 차단효과의 균일성을 저하시키는 문제가 발생할 수 있다.
- [0027] 상기 망간은 상기 이산화티타늄 대비 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 망간이 0.1 중량% 미만으로 포함될 경우에는 자외선 및 가시광선 차단효과가 미미할 수 있으며, 상기 망간이 10 중량% 초과로 포함될 경우에는 불필요하게 많은 양을 사용하게 되어 경제성이 저하될 수 있다.
- [0028] 또한 본 발명은, 본 발명에 따른 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 포함하는 자외선 및 가시광선 차단재료를 제공한다. 자외선(UVA, UVB 및 UVC) 및 가시광선의 전 영역에 걸쳐서 우수한 흡수력을 보이는 바, 자외선 및 가시광선 차단재료로 응용하기에 매우 적합할 것이다.
- [0029] 또한 본 발명은, 본 발명에 따른 자외선 및 가시광선 차단재료를 포함하는 피부 외용제로서, 상기 외용제는 크림, 젤, 패취, 연고제, 경고제, 로션제, 리니먼트제, 파스타제 및 카타플라스마제 중에서 선택되는 어느 하나의 제형인 것을 특징으로 하는 피부 외용제를 제공하며, 상기 제형에만 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 크림 형태일 수 있다.
- [0030] 또한 본 발명은, (a) 이산화티타늄 전구체, 망간 전구체 및 수산화나트륨 수용액을 혼합하는 단계; 및 (b) 상기 혼합된 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법으로서, 상기 망간이 상기 이산화티타늄의 표면에 도핑된 것을 특징으로 하는 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 상기 제조방법은 (c) 상기 열처리된 혼합물을 상온 냉각, 증류수 세척 및 상온 건조하는 단계;를 더욱 포함할 수 있으며, 상기 건조는 진공상태에서 수행될 수 있다.
- [0032] 상기 망간 전구체는 상기 이산화티타늄 전구체의 티타늄 대비 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%로 혼합될 수 있다.
- [0033] 상기 (a) 단계의 혼합물 내에서 수산화나트륨의 농도는 0.5 내지 20 M, 바람직하게는 1 내지 10 M일 수 있다. 상기 수산화나트륨의 농도가 상기 수치범위를 벗어나는 경우에는 생성되는 이산화티타늄-망간 복합체의 형태가 판상형이 아니라, 둥근 입자 형상을 가지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0034] 상기 수산화나트륨의 농도 범위 내에서 농도를 조절함으로써 자외선 및 가시광선 차단율을 조절할 수 있다. 상기 수산화나트륨의 농도를 낮추는 경우 자외선 및 가시광선 차단율이 저하되고, 농도를 높이는 경우 자외선 및

가시광선 차단율이 증가됨을 확인하였다.

[0035] 또한, 상기 수산화나트륨의 농도 범위 내에서 농도를 조절함으로써 상기 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 색상을 조절할 수 있다. 상기 수산화나트륨의 농도를 낮추는 경우 복합체의 명도가 높아지고, 농도를 높이는 경우 복합체의 명도가 낮아지므로, 색상을 조절할 수 있음을 확인하였다.

[0036] 상기 열처리는 100 내지 300 ℃, 바람직하게는 140 내지 180 ℃에서 10 내지 30 시간, 바람직하게는 22 내지 26 시간 동안 수행될 수 있는데, 특히, 상기 수산화나트륨 농도 범위를 만족함과 동시에, 상기 온도 및 시간 조건에서 열처리를 수행할 경우에는 이산화티타늄-망간 복합체의 형태가 균일한 판상형으로 형성될 수 있음을 확인하였다. 그렇지 않고, 만일 상기 수산화나트륨의 농도 범위를 벗어나거나, 열처리 온도 및 시간을 벗어나는 경우에는 이산화티타늄-망간 복합체의 형태가 균일한 판상형으로 형성되지 못하여, 자외선 차단효과의 균일성이 저하됨을 확인하였다.

[0037] 이하에서는 본 발명에 따른 제조에 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0038] 실시예 1 내지 3: 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 합성

[0039] 60 mL 증류수에 10 M 수산화나트륨을 첨가한 후 이 용액에 15 mL 티타늄황산 (Titanium sulfate) 0.020401 mol을 교반하면서 적가하였다. 그리고 티타늄 대비 1% 양의 과염소산망간($Mn(ClO_4)_2$)을 첨가하였다. 그 후, 오토클레이브(Autoclave) 내부의 테프론 용기(Teflon vessel)에 전체 혼합액을 넣고 밀봉시킨 후, 전기로 내부에서 160 ℃에서 24 시간 동안 가열하였다. 가열이 종료되고 실온에서 오토클레이브를 냉각시킨 후, 4 개의 50 mL 원심분리용 튜브(Conical Tube 50150, SPL)에 혼합액을 넣고 원심분리기(4500 rpm, 3 분)를 이용하여 증류수로 3 번 세척하였다. 마지막으로 하루 동안 상온 조건으로 진공하에 건조하여 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 합성하였다.

[0040] 상기 수산화나트륨을 3 mL, 5 mL 및 10 mL로 첨가하여 각각 실시예 1 내지 3으로 하였다.

[0041] 비교예 1

[0042] 상용의 이산화티타늄(Degussa P25)를 준비하였다.

[0043] 도 1은 본 발명의 (a) 실시예 1로부터 합성된 판상형 이산화티타늄-망간 복합체 및 (b) 비교예 1의 상용 이산화티타늄 입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다[(a) scale bar: 50 nm, (b) scale bar: 20 nm]. 도 1을 참조하면, 비교예 1의 상용 이산화티타늄은 수십 나노미터 크기의 구형 입자 형태이나, 본 발명에 따른 판상형 이산화티타늄-망간 복합체는 직경이 약 20 내지 100 nm이며, 두께는 약 1 내지 5 nm인 판상형임을 확인할 수 있다.

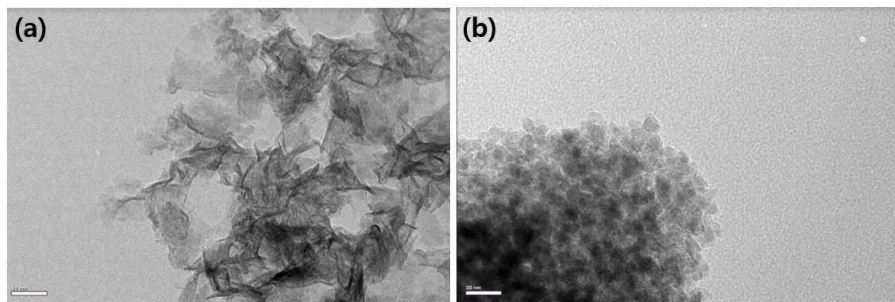
[0044] 또한, 도 2는 비교예 1의 상용 이산화티타늄 입자, 및 본 발명의 실시예 1 내지 3로부터 합성된 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 분말 형태 이미지이다. 도 2를 참조하면, 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 명도가 낮아지므로, 수산화나트륨의 농도를 조절함으로써 생성되는 복합체의 색상을 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0045] 한편, 도 3은 본 발명의 비교예 1의 상용 이산화티타늄 입자 및 실시예 1 내지 3으로부터 합성된 판상형 이산화티타늄-망간 복합체의 자외선 및 가시광선 흡수율을 나타낸 그래프이다. 도 3을 참조하면, 비교예 1의 상용 이산화티타늄에 비하여 자외선 및 가시광선 흡수 능력이 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다. 또한, 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 자외선 및 가시광선 흡수 능력이 향상됨을 확인할 수 있다.

[0046] 아울러, 본 발명에서는 자외선차단제의 잠재적 무기 재료로서, 판상형 이산화티타늄-망간 복합체를 제조하였다. 판상형 이산화티타늄-망간 복합체는 순수한 이산화티타늄과 비교하여, 자외선 흡수가 월등히 향상됨을 확인하였으며, 게다가 가시역에서 강한 흡수 성질을 보였다. 이를 통하여, 본 발명에 따른 판상형 이산화티타늄-망간 복합체는 자외선 및 가시광선 모두에 대한 우수한 차단 재료로 활용될 수 있음을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

