

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 6월 6일 (06.06.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/081217 A1

(51) 국제특허분류:

A61K 8/89 (2006.01) *A61K 8/02* (2006.01)
A61K 47/30 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
A61K 9/16 (2006.01) *A61Q 1/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009272

(22) 국제출원일: 2011년 12월 1일 (01.12.2011)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 케이씨아이 (KCI CO.,LTD)** [KR/KR]; 153-803 서울특별시 금천구 가산동 371-13 IT 캐슬 2 차 9 층, Seoul (KR).

(72) 발명자: **김**

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **유원우 (YU, Won Woo)** [KR/KR]; 151-803 서울특별시 관악구 청림동 8-2 2 층, Seoul (KR). **박정호 (PARK, Jung Ho)** [KR/KR]; 446-567 경기도 용인시 기흥구 보정동 현대아이파크 1 차 아파트 214-1403, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **유성우 (YOU, Sung Woo)**; 135-936 서울특별시 강남구 역삼동 832-41 현죽빌딩 13 층, Seoul (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SURFACE-MODIFIED ULTRAVIOLET BLOCKING POWDER AND ULTRAVIOLET BLOCKING COMPOSITION INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭 : 표면 개질된 자외선 차단 분말 및 이를 포함한 자외선 차단 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a surface-modified ultraviolet blocking powder obtained by reacting an ultraviolet blocking powder including a chloroacetyl group, a phospholipid monomer including an unsaturated bonding, and a catalyst inducing the reaction of the chloroacetyl group and the unsaturated bonding. According to the surface-modified ultraviolet blocking powder of the present invention, the surface may be modified using an effective method, and through chemical bonding (covalent bonding) and as a result of surface modification, the stability of the powder is high. In addition, since the surface modification is performed by using a biocompatible component, the ultraviolet blocking composition including the surface-modified ultraviolet blocking powder may provide ultraviolet blocking properties and biocompatibility at the same time.

(57) 요약서: 본 발명은 클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말, 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체, 및 클로로아세틸기와 불포화 결합의 반응을 유도하는 촉매를 포함하여 반응시켜 얻어지는 표면 개질된 자외선 차단 분말을 제공한다. 본 발명에 따른 표면 개질된 자외선 차단 분말은 효과적인 방법을 이용하여 표면 개질되고, 화학적 결합(공유결합)을 통하여 표면 개질함으로써 안정성이 높다. 또한, 생체 적합성이 뛰어난 성분으로 표면개질함으로써 표면 개질된 자외선 차단 분말이 함유된 자외선 차단용 조성물 등은 자외선 차단 특성과 생체 적합성을 동시에 만족시킬 수 있다.

WO 2013/081217 A1

명세서

발명의 명칭: 표면 개질된 자외선 차단 분말 및 이를 포함한 자외선 차단 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 표면 개질된 자외선 차단 분말 및 이를 포함한 자외선 차단 조성물 등에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 자외선으로 피부를 보호하기 위한 통상적인 자외선 차단제는 (i) 이산화티탄 (titanium dioxide) 및 산화아연 (Zinc oxide) 등의 무기 자외선 차단제와 (ii) 옥틸 메톡시신나메이트 (Ethylhexyl Methoxycinnamate), 부틸 메톡시디벤조일메탄 (ButylMethoxydibenzoylmethane), 옥틸 트리아존 (Ethylhexyl Triazone), 글리세릴 파바 (Glycery PABA), 드로메트리졸 (Drometizole), 벤조페논-3 (Benzophenone-3), 벤조페논-4 (Benzophenone-4), 벤조페논-8 (Benzophenone-8), 시녹세이트 (Cinoxate), 옥토크릴렌 (Octocrylene), 옥틸 디메칠 파바 (Ethylhexyl Dimethyl PABA), 2-페닐벤즈이미다졸-5-설폰산 (Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid), 옥틸 살리실레이트 (Ethylhexyl Salicylate) 및 호모살레이트 (Homosalate) 등의 유기 자외선 차단제로 분류된다.
- [4] 그 중에서도 이산화티탄은 UVB 영역을 효과적으로 차단하고, 선케어 제품이 메이크업베이스 대용으로도 사용됨에 따라 널리 사용되어 왔다. 무기계 자외선 차단제로는 이산화티탄, 산화아연 및 산화세륨과 같은 금속산화물이 있으며, 이의 탁월한 자외선 차단력 및 안전성이 우수하여 널리 이용되어 왔다. 이 중에서 이산화티탄은 가격이 저렴하고, 커버력이 높아 자외선 차단 제품뿐만 아니라, 메이크업 화장품에도 널리 이용되고 있다.
- [5] 그러나, 이산화티탄 등의 무기계 자외선 차단제는 광활성이 높아 피부에 자극을 주고, 피부에 도포시 허열게 되는 백부현상을 야기하고, 특성의 유기 자외선 물질과 혼용시 콤플렉스를 형성하여 역가를 저하시키고, 또한 그 구조 (Morphology)가 사면체 (Tetrahedral)라 사용성이 거칠은 단점이 있다.
- [6] 따라서, 상기 문제를 해소하기 위해, 최소의 배합량으로 효과적으로 자외선을 차단하기 위해 이산화티탄의 입자에 대한 연구 (미합중국 특허 제6,123,927호), 탈크 위에 이산화티탄을 입히는 복합화 방법, 무기 분체와 이산화티탄 또는 유기수지와 이산화티탄을 단순 혼합하여 분체를 제조하는 방법, 졸-겔 법으로 티타늄 알콕사이드를 가수분해하여 기재 표면 또는 내부에 함침하는 방법, 이산화티탄을 함침하는 방법 등이 연구 개발되고 있다. 또한, 기 형성된 이산화티탄 입자를 수지에 함침 및 하이브리드시키는 방법 (일본특허 공개 제2001-00280147호) 등이 연구되고 있으나, 단순 혼합이나 단순 코팅의 형태여서

불안정하고, 생체 적합성을 향상시키는 데 있어서 부족함을 드러낸다.

[7]

[8] 한편, 포스포릴콜린 유사기 함유 중합체는 생체막에 유래하는 인지질 유사구조에 기인하는 것으로서, 혈액성분 불활성화, 생체물질 비흡착성 등의 생체 적합성, 방오성, 보습성 등에 있어서 우수한 성질을 가지는 것이 알려져 있다. 그리고, 이들의 기능을 살린 생체관련재료의 개발을 목적으로 한 포스포릴콜린 유사기 함유 중합체의 합성 및 그 용도에 관한 연구개발이 활발히 행하여지고 있다. 이러한 포스포릴콜린 유사기 함유 중합체에는 포스포릴콜린 유사기 함유 단량체가 포함되는데, 이 중 2-(메타크릴로일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트[2-(methacryloyloxy)ethyl-2'-(trimethylammonio)ethylphosphate, 2-메타크릴로일옥시에틸포스폴린콜린이라고도 함, 이하, MPC로 약칭함]에는 세포벽 구성 성분인 포스파티딜콜린(Phosphatidyl choline)과 구조적으로 유사한 포스포릴콜린 유사기가 존재하여 우수한 생체 적합성과 뛰어난 보습성을 부여하는 것으로 알려져 있다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명은 상기와 같은 배경하에서 도출된 것으로서, 본 발명의 일 목적은 자외선 차단 특성을 나타내면서 우수한 생체 적합성 등의 특성을 가지는 표면 개질된 자외선 차단 분말을 제공하는 데에 있다.

[11] 또한, 본 발명의 다른 목적은 효과적인 방법으로 표면 개질된 자외선 차단 분말을 제공하는 데에 있다.

[12] 또한, 본 발명의 다른 목적은 표면 개질된 자외선 차단 분말이 함유된 자외선 차단용 조성물, 색조 조성물, 화장료 조성물 등을 제공하는 데에 있다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 상기의 목적을 달성하기 위한 수단으로서,

[15] 본 발명은 클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말, 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체, 및 클로로아세틸기와 불포화 결합의 반응을 유도하는 촉매를 포함하여 반응시켜 얻어지는 표면 개질된 자외선 차단 분말을 제공한다.

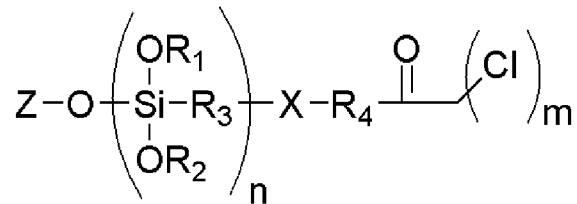
[16]

[17] 상기 클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말은 하기의 화학식 1로 표현될 수 있다.

[18]

[19] <화학식 1>

[20]



- [21] (화학식 1에서, Z는 자외선 차단 분말이며, R₁, R₂은 독립적으로, Z이거나 수소이거나 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소이며, R₃는 산소이거나, 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소로서 주사슬내에 또는 말단에 카르보닐기, 히드록시기, 에테르기, 아민기, 아마이드기, 또는 우레탄기가 존재할 수 있으며, R₄는 없거나, 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소로서 주사슬내에 또는 말단에 카르보닐기, 히드록시기, 에테르기, 아민기, 아마이드기, 또는 우레탄기가 존재할 수 있으며, X는 없거나, -OCONH-, -CONH-, -NH-, -CO-, -O-, 또는 -S-이거나, 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소로서, 주사슬내에 또는 말단에 카르보닐기, 히드록시기, 에테르기, 아민기, 아마이드기, 또는 우레탄기가 존재할 수 있으며, n은 0 또는 1이며, m은 1~3의 정수이다.)

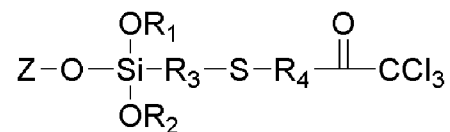
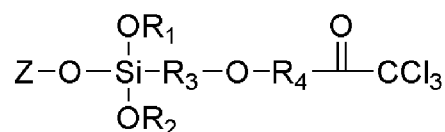
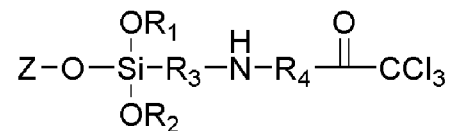
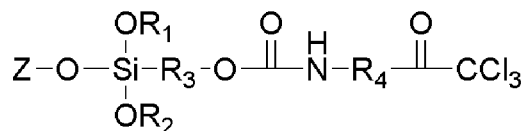
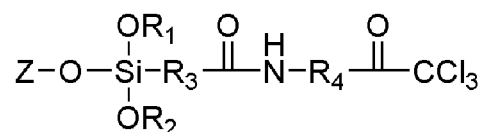
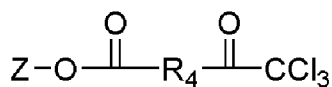
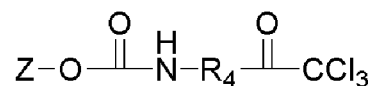
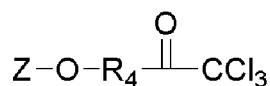
[22]

- [23] 상기 자외선 차단 분말은 이산화티탄, 산화아연, mica, 또는 Sericite, talc를 포함할 수 있으며, 상기 촉매는 Mo(CO)₆일 수 있다.

[24]

- [25] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식으로 표현되는 화합물 중에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[26]



[27]

[28] 상기 화학식 1에서 R_1, R_2 , 또는 R_1, R_2 모두가 Z인 경우 화학식에서 표현하는 Z는 모두 동일한 자외선 차단 분말일 수 있다

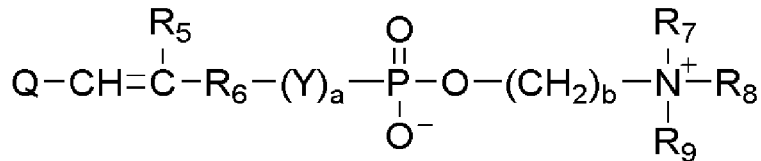
[29]

[30] 상기 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체는 불포화 결합이 존재하는 포스포릴콜린 유사기 함유 단량체일 수 있으며, 하기 화학식 2로 표현되는 포스포릴콜린 유사기 함유 단량체일 수 있다.

[31]

[32] <화학식 2>

[33]



[34] (화학식 2에서, R_6 는 2가의 유기잔기를 나타내고, Y는 탄소수 1~6의 알킬렌옥시기를 나타내고, Q는 수소원자 또는 $R_{10}-O-CO-$ (여기서, R_{10} 은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 1~10의 히드록시알킬기를 나타낸다)를 나타내고, R_5 는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R_7, R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 탄화수소기 또는 히드록시 탄화수소기를 나타내고, a는 0 또는 1이고, b는 2~4의 정수이다.)

[35]

[36] 상기 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체는

- 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 3-((메타)아크릴로일옥시)프로필-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 4-((메타)아크릴로일옥시)부틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 5-((메타)아크릴로일옥시)펜틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 6-((메타)아크릴로일옥시)헥실-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리에틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리프로필암모니오)에틸포스페이트,
- 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리부틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-((메타)아크릴로일옥시)프로틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-((메타)아크릴로일옥시)부틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-((메타)아크릴로일옥시)펜틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-((메타)아크릴로일옥시)헥실-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-(비닐옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-(알릴옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-(p-비닐벤질옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-(p-비닐벤조일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-(스티릴옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
- 2-(p-비닐벤질)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(비닐옥시카르보닐)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(알릴옥시카르보닐)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(아크릴로일아미노)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(비닐카르보닐아미노)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(알릴옥시카르보닐아미노)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(부테로일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(크로토노일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 에틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 부틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 히드록시에틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 에틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 부틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 히드록시에틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트 중에서
 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[37]

[38] 표면 개질될 자외선 차단 분말은 인(P) 평균 함량이 0.01~0.5 중량% 범위내일 수 있으며, 표면 개질된 자외선 차단 분말은 자외선 차단용 분말, 화장품용 분말, 또는 색조용 분말일 수 있다.

[39]

[40] 본 발명은 또한, 상기 표면 개질된 자외선 차단 분말이 포함되어 이루어진 자외선 차단 조성물, 화장품 조성물, 색조 조성물을 제공한다.

[41]

발명의 효과

[42] 본 발명에 따른 표면 개질된 자외선 차단 분말은 효과적인 방법을 이용하여 표면 개질되고, 화학적 결합(공유결합)을 통하여 표면 개질함으로써 안정성이 높다. 또한, 생체 적합성이 뛰어난 성분으로 표면개질함으로써 표면 개질된 자외선 차단 분말이 함유된 자외선 차단용 조성물 등은 자외선 차단 특성과 생체 적합성을 동시에 만족시킬 수 있다.

[43]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[44] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 보다 명확히 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 보호범위를 한정하는 것은 아니다.

[45] 본 명세서에서 “클로로아세틸”이란 용어에는 염소가 1 내지 3개 존재하는 것을 모두 포함하는 것으로 정의한다. 일례로, 트리클로로아세틸, 다이클로로아세틸, 클로로아세틸 등을 모두 포함한다.

[46] 본 발명의 일실시예에 따른 표면 개질된 자외선 차단 분말은 클로로아세틸기가

존재하는 자외선 차단 분말, 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체, 및 클로로아세틸기와 불포화 결합의 반응을 유도하는 촉매를 포함하여 반응시켜 얻어지는 것을 특징으로 한다. 즉, 자외선 차단 효과가 있는 자외선 차단 분말을 그대로 사용하는 경우 피부 트러블을 야기할 수 있기 때문에 생체 적합성이 우수한 인지질 단량체로 표면 개질한다. 표면 개질함에 있어, 단순 코팅의 경우에 비하여 안정성, 균일도 등을 우수하게 하기 위해 화학적 반응을 통해 표면 개질한다.

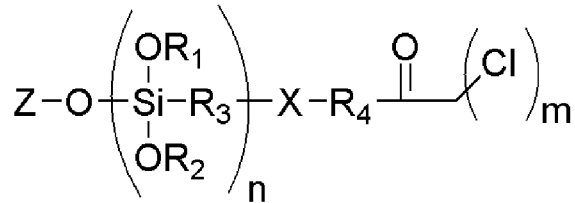
- [47] 여기서, MPC 등의 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체를 자외선 차단 분말과 반응시키기 위해서, 자외선 차단 분말에 불포화 결합(이중결합)을 도입한 후, 개시제를 이용하여 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체와 공중합시키는 방법을 고려할 수 있다. 그러나, 이 경우에는 자외선 차단 분말에 존재하는 불포화 결합과의 반응도 일어나지만 자외선 차단 분말에 존재하는 불포화 결합과는 무관하게 인지질 단량체에 존재하는 불포화 결합간의 반응이 경쟁적으로 일어나게 된다. 따라서, 과량의 인지질 단량체가 필요하게 되며, 그만큼 불필요하게 인지질 단량체가 소모되게 된다. MPC 등의 경우에는 상당히 고가에 속하는 원재료이기 때문에 이 방법은 좋은 표면 개질 방법이라 할 수 없다.
- [48] 본 발명자는 자외선 차단 분말에 존재하는 불포화 결합에서부터 반응이 출발한다면, MPC 등의 인지질 단량체가 불필요하게 소모되는 것을 방지할 수 있게 된다는 생각에 착안하여 연구하던 중, 자외선 차단 분말에 존재하는 불포화 결합이 마치 개시제의 역할을 하면서 인지질 단량체의 불포화 결합과 반응하도록 하여 효과적으로 표면 개질할 수 있는 방법을 발명하였다.
- [49] 본 발명의 일실시예에서, 자외선 차단 분말에 클로로아세틸기를 도입하고 이를 Mo(CO)_6 등의 촉매로 처리하게 되면 $-\text{CCl}_2\cdot$ 라디칼이 생성되어 반응의 개시가 자외선 차단 분말의 클로로아세틸기에서 일어나게 되며 발생한 라디칼은 마치 개시제의 역할을 수행하여 인지질 단량체의 불포화 결합과 반응하게 된다. 이러한 부가 반응은 일회 일어나거나 다수회 일어나면서 올리고머나 고분자의 형태가 될 수 있다.
- [50] 상기 자외선 차단 분말은 자외선 차단 효과가 있는 분말이라면 제한되지 않는다. 여기서 자외선 차단 분말은 무기 분말일 수 있고, 다종의 무기재료 또는 유기-무기재료가 복합되어 형성된 복합체도 포함된다. 일례로, 코어(core)에 하나 또는 둘 이상의 코팅층이 형성된 복합 분말도 포함된다. 또한, 비록 코어가 유기재료이지만 표면이 무기재료로 코팅된 복합체 형태의 무기 분말이나, 반대로 유기재료로 코팅된 무기 분말, 일부 유기층이 존재하는 무기 분말 등도 포함된다. 바람직하기로는 표면에 $-\text{OH}$ 기가 존재하는 것이 좋으며, 일례로 이산화티탄, 산화아연, mica, talc 등일 수 있다. 자외선 차단 분말의 평균 입도는 제한되지 않으나 50~5000nm범위내가 좋다

[51]

[52] 상기 클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말은 하기의 화학식 1로 표현될 수 있다.

[53] <화학식 1>

[54]



[55] 상기 화학식 1에서, Z는 전술한 자외선 차단 분말이다. Z에는 클로로아세틸기가 존재하지 않거나 하나 이상 존재할 수 있으며, 화학식 1과 같은 구조로 하나 이상 존재할 수 있다.

[56] 상기 R₁ 및 R₂는 독립적으로, Z이거나 수소이거나 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소이며, R₃는 산소이거나, 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소로서 주사슬내에 또는 말단에 카르보닐기, 히드록시기, 에테르기, 아민기, 아마이드기, 또는 우레탄기가 존재할 수 있다.

[57] R₁ 및 R₂가 모두 Z인 경우에는 하나의 자외선 차단 분말에 존재하는 인접한 3개의 -O-가 Si과 결합된 형태일 수 있다.

[58] R₄는 없거나(이 경우에는 X와 클로로아세틸기가 바로 결합됨), 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소로서 주사슬내에 또는 말단에 카르보닐기, 히드록시기, 에테르기, 아민기, 아마이드기, 또는 우레탄기가 존재할 수 있다.

[59] X는 없거나, -OCONH-, -CONH-, -NH-, -CO-, -O-, 또는 -S-이거나, 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소로서, 주사슬내에 또는 말단에 카르보닐기, 히드록시기, 에테르기, 아민기, 아마이드기, 또는 우레탄기가 존재할 수 있다.

[60] n은 0 또는 1일 수 있다.

[61] n이 0인 경우에는 자외선 차단 분말에 클로로아세틸 화합물을 바로 반응시킨다. 반응시키는 클로로아세틸 화합물로는 클로로아세틸기가 존재하고 자외선 차단 분말이나 실란 화합물과 결합되는 반응기가 존재하는 화합물이라면 제한되지 않으며, 일레로, 트리클로로아세틸 이소시아네이트, 다이클로로아세틸 이소시아네이트, 클로로아세틸 이소시아네이트, 트리클로로아세틸알킬이소시아네이트 등이 사용될 수 있다.

[62] n이 1인 경우에는 실란 화합물이 링커 역할을 한다. 이렇게 실란 화합물을 중간에 결합시켜 링커 역할을 부여함으로써, 자외선 차단 분말과 클로로아세틸 화합물을 직접 반응시키는 것에 비하여 클로로아세틸 화합물의 반응 수율을 높일 수 있고 다양한 클로로아세틸 화합물을 본 발명에 적용할 수 있다. 실란 화합물의 예로는 제한되지 않으며 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로필실란 등의 테트라알콕시실란, 트리알콕시하이드록시알킬실란,

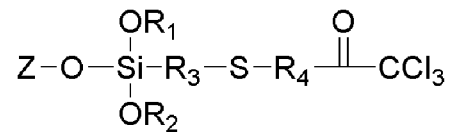
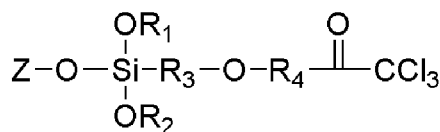
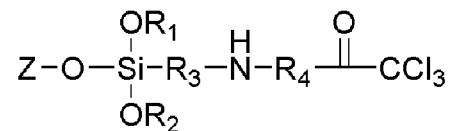
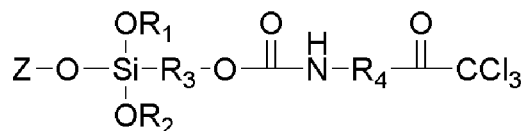
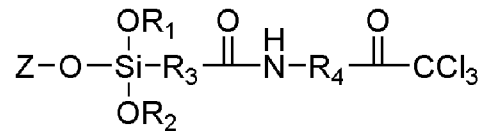
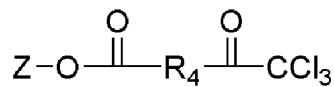
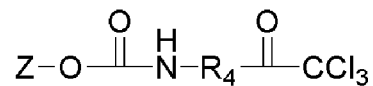
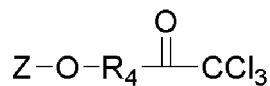
트리알콕시아미노알킬아민 등이 사용될 수 있다.

[63] m은 1~3의 정수이다. 즉, 염소가 하나, 둘 또는 세개가 존재할 수 있다.

[64]

[65] 제한되지 않으나 화학식 1의 바람직한 화합물로는 다음의 예를 들 수 있으며, 이 중에서 적어도 하나 이상 포함되어 사용될 수 있다. 하기 화합물은 염소가 3개 존재하는 것만 표현되어 있으나, 염소가 하나 또는 두개인 경우의 구조도 충분히 이해될 것이다.

[66]



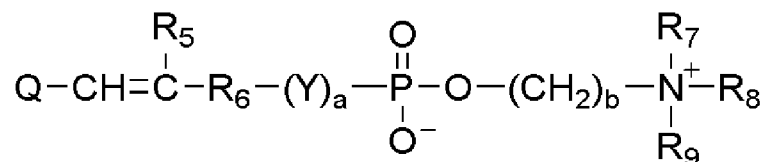
[67]

[68] 상기 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체는 제한되지 않으나 불포화 결합이 존재하는 포스포릴콜린 유사기 함유 단량체일 수 있다. 바람직하기로는 다음의 화학식 2로 표현될 수 있다.

[69]

[70] <화학식 2>

[71]



[72]

상기 화학식 2에서, R₆는 2가의 유기잔기를 나타내고, Y는 탄소수 1~6의 알킬렌옥시기를 나타내고, Q는 수소원자 또는 R₁₀-O-CO-(여기서, R₁₀은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 1~10의 히드록시알킬기를 나타낸다)를 나타내고, R₅는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R₇, R₈ 및 R₉는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 탄화수소기 또는 히드록시 탄화수소기를 나타내고, a는 0 또는 1이고, b는 2~4의 정수이다.

[73]

[74]

구체적으로, 상기 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체는,
 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 3-((메타)아크릴로일옥시)프로필-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 4-((메타)아크릴로일옥시)부틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 5-((메타)아크릴로일옥시)펜틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 6-((메타)아크릴로일옥시)헥실-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리에틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리프로필암모니오)에틸포스페이트,
 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리부틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-((메타)아크릴로일옥시)프로틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-((메타)아크릴로일옥시)부틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-((메타)아크릴로일옥시)펜틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-((메타)아크릴로일옥시)헥실-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(비닐옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(알릴옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(p-비닐벤질옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(p-비닐벤조일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(스티릴옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(p-비닐벤질)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(비닐옥시카르보닐)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(알릴옥시카르보닐)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(아크릴로일아미노)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(비닐카르보닐아미노)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(알릴옥시카르보닐아미노)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(부테로일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(크로토노일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 에틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 부틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 히드록시에틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 에틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 부틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 히드록시에틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트 중에서
 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[75]

상기의 포스포릴콜린 유사기 함유 화합물 중에서 "(메타)아크릴" 등은
 아크릴과 메타크릴 등을 모두 의미한다.

[76]

[77]

상기 클로로아세틸기와 불포화 결합의 반응을 유도하는 촉매는

클로로아세틸기에 라디칼을 생성시키는 촉매라면 제한되지 않으며 Mo(CO)₆를 예로 들 수 있다.

[78]

[79] 한편, 선택적으로 라디칼 중합이 가능한 단량체를 더 포함시켜 공중합시킬 수도 있다. 공중합을 위한 단량체로서는 α 및 β 에 위치하는 탄소가 불포화 이중 결합, 즉 에틸렌 결합을 갖는 α,β -에틸렌계 불포화 호합물이 바람직하며, α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산, 비이온성 α,β -에틸렌계 불포화 물질 등이 있다. α,β -에틸렌계 불포화 카르복실산에는 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 크로톤산(crotonic), 아실옥시피로피온산(acyloxypropionic acid) 등의 1염기산 또는 말레산(maleic acid), 푸마르산(fumaric acid), 이타콘산(itaconic acid)의 2염기산 등이 있으며, 이들 각각을 단독으로 사용할 수도 있고, 이들을 혼합하여 사용할 수도 있다. 비이온성 α,β -에틸렌계 불포화 물질에는 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 프로필 아크릴레이트(propyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate), 2-에틸 헥실 아크릴레이트(2-ethyl hexyl acrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 에틸 메타크릴레이트(ethyl methacrylate), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate), 2-하이드록시부틸 아크릴레이트(2-hydroxybutyl acrylate), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate), 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트(2-hydroxypropyl methacrylate), 스티렌(styrene), 부타디엔(butadiene), 이소프렌(isoprene), 염화비닐(vinyl chloride), 염화비닐리덴(vinylidene chloride), 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 메타크릴로니트릴(methacrylonitrile), 비닐 아세테이트(vinyl acetate), 비닐 부티레이트(vinyl butyrate), 비닐 카프로레이트(vinyl caprolate), p-클로로 스티렌(p-chloro styrene), 이소프로필 스티렌(isopropyl styrene), 또는 비닐 톨루엔(vinyl toluene) 등이 있으며, 이들 각각을 단독으로 사용할 수도 있고, 이들을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[80] 라디칼 중합이 가능한 단량체와 함께 공중합하는 경우, 함량은 제한되지 않으나, MPC 100몰 대비 0.5~99.5몰 범위내로 공중합 될 수 있다. 좋기로는 20~90몰 범위내로 공중합될 수 있다. 상기 20몰 범위 이상에서 공중합 효과가 나타날 수 있으며, 90몰 범위를 초과하는 경우에는 제형시 사용감면에서 좋지 않다.

[81]

[82] 상기와 같이 표면개질된 자외선 차단 분말은 인(P) 평균 함량이 0.01~0.5 중량% 범위내인 것이 좋다. 인 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 입자의 분산성이 떨어져서 자외선 차단능 향상의 효과가 나타나지 않으며, 상기 범위를 초과하는 경우에는 제형시 끈적임 현상이 발생할 수 있다.

[83] 표면개질된 자외선 차단 분말은 MPC의 함량으로 볼 때 0.1~10 중량% 범위내인

것이 좋다.

[84]

[85] 본 발명의 다른 측면은 전술한 표면 개질된 자외선 차단 분말이 포함되어 이루어진 자외선 차단 조성물, 색조 조성물, 화장료 조성물 등을 제공한다. 본 발명에서 자외선 차단 조성물은 자외선 차단을 주요 목적으로 하는 조성물이며, 색조 조성물은 특수 색상을 나타내기 위한 조성물로서 자외선 차단 효과를 추가로 겸비할 수 있으며, 화장료 조성물은 인체를 청결, 미화하여 매력을 더하고 용모를 밝게 변화시키거나 피부, 모발의 건강을 유지 또는 증진하기 위하여 인체에 사용되는 물품으로서, 세정제, 목욕 용제와 같은 개인 위생 관리 물품을 포함하는 광의의 개념이다.

[86] 상기 자외선 차단 조성물, 색조 조성물, 화장료 조성물 등의 조성물 내에 표면 개질된 자외선 차단 분말의 함량은 용도 및 제형에 따라 다양한 범위를 가질 수 있으며, 사용감(예를 들어 발림성), 보습감 등의 관점에서 조성물 전체 중량을 기준으로 1~40 중량%인 것이 바람직하다

[87] 본 발명에 따른 상기 조성물들은 수상 매질 및 상기의 표면 개질 자외선 차단 분말 외에 유상 매질로서 고급 지방산, 고급 알코올, 탄화 수소 등을 더 포함할 수 있고, 필요에 따라 에스테르, 실리콘, 음이온 계면활성제, 양이온 계면 활성제, 양성 계면 활성제, 비이온 계면 활성제, 수용성 고분자, 피막제, 자외선 흡수제, 금속 이온 봉쇄제, 저급 알코올, 다가 알코올, 당, 아미노산, 유기 아민, 고분자 에멀전, pH 조정제, 피부 영양제, 비타민, 산화 방지제, 산화 방지 조제, 향료 등을 적당히 배합하고, 공지의 방법에 의해 화장수, 에센스, 로션, 왁스 등 목적으로 하는 다양한 제형으로 제조될 수 있다.

[88]

[89] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 보다 명확히 설명하는 것일뿐, 본 발명의 보호범위를 한정하는 것은 아니다.

[90]

[91] <실시예 1>

[92] (1) 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말의 제조

[93] 이산화티탄(건조후) 20g, 톨루엔 600g, 트리클로로아세틸 이소시아네이트 2.0g 을 1L 플라스크에 투입한뒤 50~100°C에서 5~10시간 환류 교반한뒤 상온으로 냉각하였다. 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고 THF에 분산시킨후 다시 원심분리하였다. 미반응 트리클로로아세틸 이소시아네이트가 완전히 제거될 때까지 반복한 후 진공건조하여 잔류 THF 용매를 제거하고 진공 건조하여 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말을 얻었다.

[94]

[95] (2) 표면 개질된 자외선 차단 분말의 제조

[96] 앞서 얻어진 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말 20g,

MPC(Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 4g, Mo(CO)₆ 0.04g, 에탄올 200g을 500L 플라스크에 투입한 뒤, 50~90°C에서 1~4시간 동안 유지하여 중합반응하였다. 상온으로 냉각 및 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고, 에탄올을 투입, 교반하여 세정한뒤 원심분리하여 상층액을 분리 제거하였다. 이 입자를 진공건조하여 잔류 에탄올을 제거하여 이산화티탄에 MPC가 코팅된 표면 개질된 자외선 차단 분말을 얻었다.

[97] 이 코팅한 분체를 XRF, ICP를 분석하여, MPC가 5.0% 코팅되어 있음을 확인하였다.

[98]

[99] <실시예 2>

[100] (1) 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말의 제조

[101] 상기 실시예 1에서, 이산화티탄(건조후)과 트리클로로아세틸 이소시아네이트를 반응하기 전에 이산화티탄을 테트라에톡시실란(TEOS)과 반응시킨 후 트리클로로아세틸 이소시아네이트와 반응시킨 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[102] 이산화티탄(건조후) 20g, 톨루엔 600g, 테트라에톡시실란(TEOS) 30g 을 1L 플라스크에 투입한뒤 70~120°C에서 5~10시간 환류 교반한뒤 상온으로 냉각하였다. 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고 THF에 분산시킨 후 다시 원심분리 및 진공건조하여 이산화티탄에 테트라에톡시실란이 부가된 분말을 얻었다.

[103] 이산화티탄에 테트라에톡시실란이 부가된 분말 20g, 메탄올 200g, 0.01M HCl 20g을 1L 플라스크에 투입후 20~70°C에서 30분~1시간 교반한뒤 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고, 메탄올로 세정한뒤 원심분리하여 용매층을 제거하고, 진공건조하여 잔류 메탄올을 제거한다.

[104] 얻어진 자외선 차단 분말 20g, 톨루엔 600g, 트리클로로아세틸 이소시아네이트 2.0g을 1L 플라스크에 투입한뒤 50~100°C에서 5~10시간 환류 교반한뒤 상온으로 냉각하였다. 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고 THF에 분산시킨후 다시 원심분리하였다. 미반응 트리클로로아세틸 이소시아네이트가 완전히 제거될 때까지 반복한 후 진공건조하여 잔류 THF 용매를 제거하고 진공 건조하여 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말을 얻었다.

[105]

[106] (2)표면 개질된 자외선 차단 분말의 제조

[107] 앞서 얻어진 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말 20g, MPC(Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 4g, Mo(CO)₆ 0.04g, 에탄올 200g을 500L 플라스크에 투입한 뒤, 50~90°C에서 1~4시간 동안 유지하여 중합반응하였다. 상온으로 냉각 및 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고, 에탄올을 투입, 교반하여 세정한뒤 원심분리하여 상층액을 분리 제거하였다. 이

입자를 진공건조하여 잔류 에탄올을 제거하여 이산화티탄에 MPC가 코팅된 표면 개질된 자외선 차단 분말을 얻었다.

[108] 이 코팅한 분체를 XRF, ICP를 분석하여 MPC가 4.0% 코팅되어 있음을 확인하였다.

[109]

[110] <실시예 3>

[111] (1) 클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말의 제조

[112] 이산화티탄(건조후) 20g, 톨루엔 600g, 클로로아세틸 이소시아네이트 2.0g을 1L 플라스크에 투입한 뒤 50~100°C에서 5~10시간 환류 교반한 뒤 상온으로 냉각하였다. 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고 THF에 분산시킨 후 다시 원심분리하였다. 미반응 클로로아세틸 이소시아네이트가 완전히 제거될 때까지 반복한 후 진공건조하여 잔류 THF 용매를 제거하고 진공 건조하여 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말을 얻었다.

[113]

[114] (2) 표면 개질된 자외선 차단 분말의 제조

[115] 앞서 얻어진 클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말 20g, MPC(Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 4g, Mo(CO)₆ 0.04g, 에탄올 200g을 500L 플라스크에 투입한 뒤, 50~90°C에서 1~4시간 동안 유지하여 중합반응하였다. 상온으로 냉각 및 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고, 에탄올을 투입, 교반하여 세정한 뒤 원심분리하여 상층액을 분리 제거하였다. 이 입자를 진공건조하여 잔류 에탄올을 제거하여 이산화티탄에 MPC가 코팅된 표면 개질된 자외선 차단 분말을 얻었다.

[116] 이 코팅한 분체를 XRF, ICP를 분석하여 MPC가 1.0% 코팅되어 있음을 확인하였다.

[117]

[118] <실시예 4>

[119] (1) 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말의 제조

[120] 산화아연(건조후) 20g, 톨루엔 600g, 트리클로로아세틸 이소시아네이트 2.0g을 1L 플라스크에 투입한 뒤 50~100°C에서 5~10시간 환류 교반한 뒤 상온으로 냉각하였다. 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고 THF에 분산시킨 후 다시 원심분리하였다. 미반응 트리클로로아세틸 이소시아네이트가 완전히 제거될 때까지 반복한 후 진공건조하여 잔류 THF 용매를 제거하고 진공 건조하여 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말을 얻었다.

[121]

[122] (2) 표면 개질된 자외선 차단 분말의 제조

[123] 앞서 얻어진 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말 20g, MPC(Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 4g, Mo(CO)₆ 0.04g, 에탄올 200g을 500L 플라스크에 투입한 뒤, 50~90°C에서 1~4시간 동안 유지하여

중합반응하였다. 상온으로 냉각 및 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고, 에탄올을 투입, 교반하여 세정한뒤 원심분리하여 상층액을 분리 제거하였다. 이 입자를 진공건조하여 잔류 에탄올을 제거하여 산화아연에 MPC가 코팅된 표면 개질된 자외선 차단 분말을 얻었다.

[124] 이 코팅한 분체를 XRF, ICP를 분석하여 MPC가 5.0% 코팅되어 있음을 확인하였다.

[125]

[126] <실시에 5>

[127] (1) 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말의 제조

[128] 이산화티탄(건조후) 20g, 톨루엔 600g, 테트라메톡시실란(TMOS) 30g 을 1L 플라스크에 투입한뒤 70~120°C에서 5~10시간 환류 교반한뒤 상온으로 냉각하였다. 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고 THF 에 분산시킨후 다시 원심분리 및 진공건조하여 이산화티탄에 테트라메톡시실란이 부가된 분말을 얻는다.

[129] 이산화티탄에 테트라메톡시실란이 부가된 분말 20g, 메탄올 200g, 0.01M HCl 20g을 1L 플라스크에 투입후 20~70°C에서 30분~1시간 교반한뒤 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고, 메탄올로 세정한뒤 원심분리하여 용매층을 제거하고, 진공건조하여 잔류 메탄올을 제거한다.

[130] 얻어진 자외선 차단 분말 20g, 톨루엔 600g, 트리클로로아세틸 이소시아네이트 2.0g 을 1L 플라스크에 투입한뒤 50~100°C에서 5~10시간 환류 교반한뒤 상온으로 냉각하였다. 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고 THF에 분산시킨후 다시 원심분리하였다. 미반응 트리클로로아세틸 이소시아네이트가 완전히 제거될 때까지 반복한 후 진공건조하여 잔류 THF 용매를 제거하고 진공 건조하여 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말을 얻었다.

[131]

[132] (2) 표면 개질된 자외선 차단 분말의 제조

[133] 앞서 얻어진 트리클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말 20g, MPC(Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 4g, Mo(CO)₆ 0.04g, 에탄올 200g을 500L 플라스크에 투입한 뒤, 50~90°C에서 1~4시간 동안 유지하여 중합반응하였다. 상온으로 냉각 및 원심분리하여 상층액(용매층)을 제거하고, 에탄올을 투입, 교반하여 세정한뒤 원심분리하여 상층액을 분리 제거하였다. 이 입자를 진공건조하여 잔류 에탄올을 제거하여 이산화티탄에 MPC가 코팅된 표면 개질된 자외선 차단 분말을 얻었다.

[134] 이 코팅한 분체를 XRF, ICP를 분석하여 MPC가 5.0% 코팅되어 있음을 확인하였다.

[135] 제조에 1~5 및 비교예 1

[136] 제조에 1~5는 자외선 차단 분말로서 전술한 실시예 1~5의 표면 개질된 자외선

차단 분말을 사용하여 다음 표 1의 조성으로 자외선 썬크림을 제조하였으며, 비교예 1은 자외선 차단 분말로서 표면 개질이 되지 않은 이산화 티탄 분말을 사용하여 자외선 썬크림을 제조하였다.

[137]

[138]

[139] 표 1

[Table 1]

구성성분	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	비교예 1
증류수	65	65	65	65	65	65
Dissolvine Na2-S	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Propylene Glycol	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Finsolv TN	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Protachem SMO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Escalol 557 Octinoxate	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Escalol 567 Oxybenzone	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Escalol 587	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Crodafos CES	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Ceterayl Alcohol 50/50	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Crodafos C320 Acid	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Liquid Germall Plus	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Frangrance	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TEA 99%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
자외선 차단 분말	6.0실시예1	6.0실시예2	6.0실시예3	6.0실시예4	6.0실시예5	6.0

[140] **구성성분의 단위는 모두 "g"임

[141]

[142] <실험예>

[143] (1) 도포감(발림성)

[144] 제조예 1~5 및 비교예 1에서 제조한 자외선 선크림을 얼굴에 도포하였을 때의 도포감(발림성)에 대하여 패넬 테스트를 수행하여 평가하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 그 결과 도포감(발림성)이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[145]

[146] 표 2

[Table 2]

패넬	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	비교예 1
PJY	10	8	10	10	10	5
MJL	10	10	8	5	10	3
LSS	10	10	5	10	5	1
LMI	10	10	5	8	10	5
SSM	10	10	5	10	8	5
PYS	10	10	8	10	10	3
HYA	10	10	8	10	10	5
KJH	10	8	8	5	10	3
YSS	10	10	5	10	5	3
KJK	10	10	8	5	5	1

[147] (10: 아주 좋음/ 8: 좋음/ 5: 보통/ 3: 나쁨/ 1: 아주 나쁨)

[148]

[149] (2) 밀착성

[150] 제조예 1~5 및 비교예 1에서 제조한 자외선 선크림을 얼굴에 도포하였을 때의 밀착성에 대하여 패넬 테스트를 수행하여 평가하였으며, 그 결과를 표 3에 나타내었다. 그 결과 밀착성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[151]

[152] 표 3

[Table 3]

패널	제조예1	제조예2	제조예3	제조예4	제조예5	비교예 1
PJY	10	10	8	10	10	3
MJL	10	8	8	3	8	3
LSS	9	10	5	5	10	1
LMI	10	10	5	8	3	3
SSM	10	10	5	10	10	5
PYS	10	10	8	8	8	1
HYA	8	10	5	8	10	3
KJH	10	10	8	10	5	3
YSS	10	10	10	5	5	3
KJK	10	10	8	5	5	1

[153] (10: 아주 좋음/ 8: 좋음/ 5: 보통/ 3: 나쁨/ 1: 아주 나쁨)

[154]

[155] (3) SPF(in vitro) 관찰

[156] 제조예 1~5 및 비교예 1에서 제조한 자외선 선크림에 대하여, SPF-290S Analyzer를 이용하여 통상적인 방법으로 자외선 차단 지수 SPF(in vitro)를 측정하였으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다. 자외선차단지수(SPF) 확인 결과, 본 발명에 따른 제조예 1~5의 자외선 선크림(MPC 중합체가 코팅된 분체)이 비교예 1(코팅되지 않은 분체)보다 15-30%정도 SPF 지수가 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[157]

[158] 표 4

[Table 4]

구분	제조예1	제조예2	제조예3	제조예4	제조예5	비교예 1
SPF	39.0	36.0	34.0	38.0	37.4	29.0

[159]

[160] 본 발명의 자외선 차단 분말에 MPC 중합체 등을 코팅한 제품을 구성성분으로 하여 자외선 차단 조성물을 제조하는 경우 MPC 중합체 등을 코팅하지 않은 자외선 차단 분말을 사용하는 것에 비하여 우수한 발림성, 밀착성을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 자외선 차단지수(SPF)가 15~30%가량 향상된다. 따라서, 본 발명의 표면개질된 자외선 차단분체가 화장품에 있어서 매우 우수한 특성을 나타내는 것임을 알 수 있다.

[161]

산업상 이용가능성

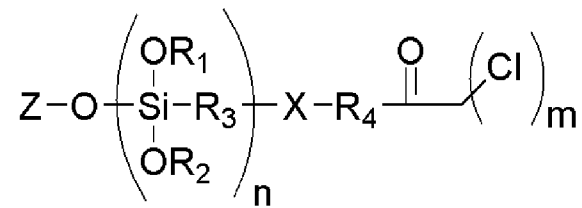
- [162] 본 발명에 따른 표면 개질된 자외선 차단 분말은 효과적인 방법을 이용하여 표면 개질되고, 화학적 결합(공유결합)을 통하여 표면 개질함으로써 안정성이 높다. 또한, 생체 적합성이 뛰어난 성분으로 표면개질함으로써 표면 개질된 자외선 차단 분말이 함유된 자외선 차단용 조성물 등은 자외선 차단 특성과 생체 적합성을 동시에 만족시킬 수 있어 산업적으로 유용하다.

청구범위

[청구항 1] 클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말, 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체, 및 클로로아세틸기와 불포화 결합의 반응을 유도하는 촉매를 포함하여 반응시켜 얻어지는 표면 개질된 자외선 차단 분말.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 클로로아세틸기가 존재하는 자외선 차단 분말은 하기의 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 표면 개질된 자외선 차단 분말.

<화학식 1>



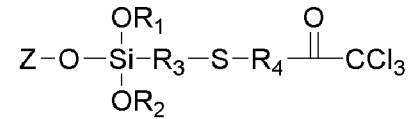
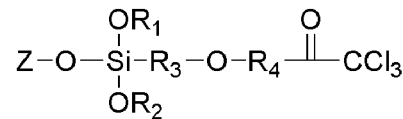
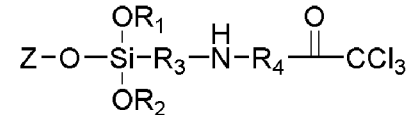
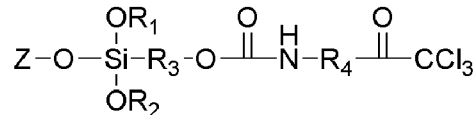
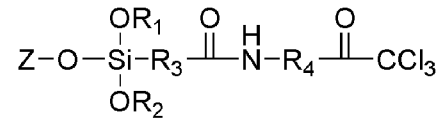
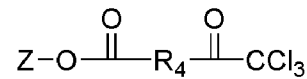
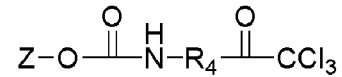
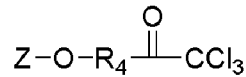
(화학식 1에서, Z는 자외선 차단 분말이며, R₁, R₂은 독립적으로, Z이거나 수소이거나 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소이며, R₃는 산소이거나, 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소로서 주사슬내에 또는 말단에 카르보닐기, 히드록시기, 에테르기, 아민기, 아마이드기, 또는 우레탄기가 존재할 수 있으며, R₄는 없거나, 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소로서 주사슬내에 또는 말단에 카르보닐기, 히드록시기, 에테르기, 아민기, 아마이드기, 또는 우레탄기가 존재할 수 있으며, X는 없거나, -OCONH-, -CONH-, -NH-, -CO-, -O-, 또는 -S-이거나, 치환기가 있거나 없는 C1~C20의 지방족 탄화수소로서, 주사슬내에 또는 말단에 카르보닐기, 히드록시기, 에테르기, 아민기, 아마이드기, 또는 우레탄기가 존재할 수 있으며, n은 0 또는 1이며, m은 1~3의 정수이다.)

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 자외선 차단 분말은 이산화티탄, 산화아연, mica, 또는 Sericite, talc를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면 개질된 자외선 차단 분말.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 촉매는 Mo(CO)₆인 것을 특징으로 하는 표면 개질된 자외선 차단 분말.

[청구항 5] 제2항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식으로 표현되는 화합물 중에서 적어도 하나 이상선택되는 것을 특징으로 하는 표면

개질된 자외선 차단 분말.



[청구항 6]

제2항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_1, R_2 , 또는 R_1, R_2 모두가 Z인 경우 화학식에서 표현하는 Z는 모두 동일한 자외선 차단 분말인 것을 특징으로 하는 표면 개질된 자외선 차단 분말.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

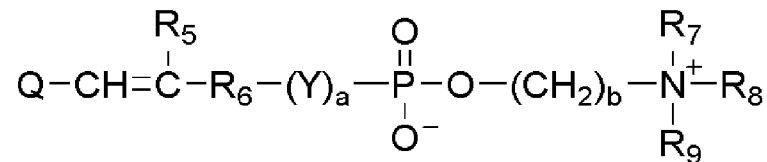
상기 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체는 불포화 결합이 존재하는 포스포릴콜린 유사기 함유 단량체인 것을 특징으로 하는 표면 개질된 자외선 차단 분말.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체는 하기 화학식 2로 표현되는 포스포릴콜린 유사기 함유 단량체인 것을 특징으로 하는 표면 개질된 자외선 차단 분말.

<화학식 2>



(화학식 2에서, R_6 는 2가의 유기잔기를 나타내고, Y는 탄소수 1~6의 알킬렌옥시기를 나타내고, Q는 수소원자 또는 R_{10} -O-CO-(여기서, R_{10} 은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 1~10의 히드록시알킬기를 나타낸다)를 나타내고, R_5 는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R_7, R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 탄화수소기 또는 히드록시 탄화수소기를 나타내고, a는 0 또는 1이고, b는 2~4의 정수이다.)

[청구항 9]

제1항에 있어서,

상기 불포화 결합이 존재하는 인지질 단량체는

2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

3-((메타)아크릴로일옥시)프로필-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

4-((메타)아크릴로일옥시)부틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

5-((메타)아크릴로일옥시)펜틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

6-((메타)아크릴로일옥시)헥실-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리에틸암모니오)에틸포스페이트,

2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리프로필암모니오)에틸포스페이트,

2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2'-(트리부틸암모니오)에틸포스페이트,

2-((메타)아크릴로일옥시)프로틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-((메타)아크릴로일옥시)부틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-((메타)아크릴로일옥시)펜틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-((메타)아크릴로일옥시)헥실-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트, 2-(비닐옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(알릴옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(p-비닐벤질옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(p-비닐벤조일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(스티릴옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(p-비닐벤질)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(비닐옥시카르보닐)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(알릴옥시카르보닐)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(아크릴로일아미노)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(비닐카르보닐아미노)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(알릴옥시카르보닐아미노)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,

2-(부테로일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 2-(크로토노일옥시)에틸-2'-(트리메틸암모니오)에틸포스페이트,
 에틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 부틸-(2'-트리메틸암모니오 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 히드록시에틸-(2'-트리메틸암모니오
 에틸포스포릴에틸)프말레이트, 에틸-(2'-트리메틸암모니오
 에틸포스포릴에틸)프말레이트, 부틸-(2'-트리메틸암모니오
 에틸포스포릴에틸)프말레이트,
 히드록시에틸-(2'-트리메틸암모니오
 에틸포스포릴에틸)프말레이트 중에서 적어도 하나 이상 선택되는
 것을 특징으로 하는 표면 개질된 자외선 차단 분말.

[청구항 10]

제2항에 있어서,
 표면개질된 자외선 차단 분말의 인(P) 평균 함량이 0.01~0.5 중량%
 범위내인 것을 특징으로 하는 표면 개질된 자외선 차단 분말.

[청구항 11]

제1항에 있어서,
 표면 개질된 자외선 차단 분말은 자외선 차단용 분말, 화장품용
 분말, 또는 색조용 분말인 것을 특징으로 하는 표면 개질된 자외선
 차단 분말.

[청구항 12]

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 표면 개질된 자외선 차단
 분말이 포함되어 이루어진 자외선 차단 조성물.

[청구항 13]

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 표면 개질된 자외선 차단
 분말이 포함되어 이루어진 화장품 조성물.

[청구항 14]

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 표면 개질된 자외선 차단
 분말이 포함되어 이루어진 색조 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/009272**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****A61K 8/89(2006.01)i, A61K 47/30(2006.01)i, A61K 9/16(2006.01)i, A61K 8/02(2006.01)i, A61Q 17/04(2006.01)i, A61Q 1/00(2006.01)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 8/89; A61Q 1/02; A61Q 19/00; A61K 8/25; A61K 7/42; C09C 1/36; A61K 8/19

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: ultraviolet rays blocking, surface modification, coating, powder, powder, phospholipid, phosphate, chloroacetyl

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 90-06103 A1 (THE BOOTS COMPANY PLC et al.) 14 June 1990 See abstract, page 2 lines 4-18, all claims.	1-14
A	WO 93-11742 A1 (THE BOOTS COMPANY PLC et al.) 24 June 1993 See abstract, claim 16.	1-14
A	KR 10-2001-0080623 A (L'OREAL) 22 August 2001 See the detailed description of the invention pages 2-3.	1-14
A	KR 10-0951709 B1 (KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING AND TECHNOLOGY) 07 April 2010 See abstract, effect of the detailed description of the invention.	1-14
A	KR 10-0862403 B1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 October 2008 See abstract, all claims.	1-14



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) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" 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 combination 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

23 AUGUST 2012 (23.08.2012)

Date of mailing of the international search report

24 AUGUST 2012 (24.08.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 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/KR2011/009272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 90-06103 A1	14.06.1990	AU 4821690 A	26.06.1990
		AU 630406 B2	29.10.1992
		CA 2004283 A1	31.05.1990
		DK 102291 A	29.05.1991
		DK 102291 D0	29.05.1991
		EP 0446290 A1	18.09.1991
		EP 0446290 B1	16.06.1993
		ES 2057522 T3	16.10.1994
		FI 912564 D0	28.05.1991
		FI 97685 B	31.10.1996
		FI 97685 C	10.02.1997
		GB 8827968 D0	05.01.1989
		IE 61929 B1	30.11.1994
		IE 893783 L	30.05.1990
		JP 4502326 T	23.04.1992
		NO 178750 B	19.02.1996
		NO 178750 C	29.05.1996
		NO 912070 A	29.07.1991
		NO 912070 D0	29.05.1991
		US 05817298 A	06.10.1998
WO 93-11742 A1	24.06.1993	AU 3158493 A	19.07.1993
		DE 69211156 D1	04.07.1996
		DE 69211156 T2	02.10.1996
		EP 0616522 A1	28.09.1994
		EP 0616522 B1	29.05.1996
		ES 2087707 T3	16.07.1996
		GB 9126440 D0	12.02.1992
KR 10-2001-0080623 A	22.08.2001	AU 2000-76684 A1	10.05.2001
		AU 2000-76684 B2	30.01.2003
		CA 2353718 A1	12.04.2001
		CN 1327379 A0	19.12.2001
		EP 1135101 A2	26.09.2001
		JP 2003-510453 A	18.03.2003
		US 6607713 B1	19.08.2003
		WO 01-24762 A2	12.04.2001
		WO 01-24762 A3	12.04.2001
KR 10-0951709 B1	07.04.2010	NONE	
KR 10-0862403 B1	08.10.2008	EP 1405624 A1	07.04.2004
		EP 1405624 B1	01.02.2012
		JP 03-736848 B2	18.01.2006
		US 2004-0156809 A1	12.08.2004
		US 7722899 B2	25.05.2010
		WO 02-100356 A1	19.12.2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) A61K 8/89(2006.01)i, A61K 47/30(2006.01)i, A61K 9/16(2006.01)i, A61K 8/02(2006.01)i, A61Q 17/04(2006.01)i, A61Q 1/00(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) A61K 8/89; A61Q 1/02; A61Q 19/00; A61K 8/25; A61K 7/42; C09C 1/36; A61K 8/19 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 자외선 차단, 표면개질, 코팅, 분말, 분체, 인지질, 포스페이트, 클로로아세틸																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 90-06103 A1 (THE BOOTS COMPANY PLC 외 2명) 1990.06.14 요약, 제2쪽 4째줄~18째줄, 청구항 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 93-11742 A1 (THE BOOTS COMPANY PLC 외 3명) 1993.06.24 요약, 청구항 16 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2001-0080623 A (로레알) 2001.08.22 발명의 상세한 설명 제2쪽~제3쪽 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-0951709 B1 (한국세라믹기술원) 2010.04.07 요약, 발명의 상세한 설명 효과 부분 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-0862403 B1 (신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤) 2008.10.08 요약, 청구항 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	WO 90-06103 A1 (THE BOOTS COMPANY PLC 외 2명) 1990.06.14 요약, 제2쪽 4째줄~18째줄, 청구항 참조.	1-14	A	WO 93-11742 A1 (THE BOOTS COMPANY PLC 외 3명) 1993.06.24 요약, 청구항 16 참조.	1-14	A	KR 10-2001-0080623 A (로레알) 2001.08.22 발명의 상세한 설명 제2쪽~제3쪽 참조.	1-14	A	KR 10-0951709 B1 (한국세라믹기술원) 2010.04.07 요약, 발명의 상세한 설명 효과 부분 참조.	1-14	A	KR 10-0862403 B1 (신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤) 2008.10.08 요약, 청구항 참조.	1-14
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
A	WO 90-06103 A1 (THE BOOTS COMPANY PLC 외 2명) 1990.06.14 요약, 제2쪽 4째줄~18째줄, 청구항 참조.	1-14																		
A	WO 93-11742 A1 (THE BOOTS COMPANY PLC 외 3명) 1993.06.24 요약, 청구항 16 참조.	1-14																		
A	KR 10-2001-0080623 A (로레알) 2001.08.22 발명의 상세한 설명 제2쪽~제3쪽 참조.	1-14																		
A	KR 10-0951709 B1 (한국세라믹기술원) 2010.04.07 요약, 발명의 상세한 설명 효과 부분 참조.	1-14																		
A	KR 10-0862403 B1 (신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤) 2008.10.08 요약, 청구항 참조.	1-14																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2012년 08월 23일 (23.08.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 08월 24일 (24.08.2012)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 김은희 전화번호 82-42-481-5590 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 90-06103 A1	1990.06.14	AU 4821690 A AU 630406 B2 CA 2004283 A1 DK 102291 A DK 102291 D0 EP 0446290 A1 EP 0446290 B1 ES 2057522 T3 FI 912564 D0 FI 97685 B FI 97685 C GB 8827968 D0 IE 61929 B1 IE 893783 L JP 4502326 T NO 178750 B NO 178750 C NO 912070 A NO 912070 D0 US 05817298 A	1990.06.26 1992.10.29 1990.05.31 1991.05.29 1991.05.29 1991.09.18 1993.06.16 1994.10.16 1991.05.28 1996.10.31 1997.02.10 1989.01.05 1994.11.30 1990.05.30 1992.04.23 1996.02.19 1996.05.29 1991.07.29 1991.05.29 1998.10.06
WO 93-11742 A1	1993.06.24	AU 3158493 A DE 69211156 D1 DE 69211156 T2 EP 0616522 A1 EP 0616522 B1 ES 2087707 T3 GB 9126440 D0	1993.07.19 1996.07.04 1996.10.02 1994.09.28 1996.05.29 1996.07.16 1992.02.12
KR 10-2001-0080623 A	2001.08.22	AU 2000-76684 A1 AU 2000-76684 B2 CA 2353718 A1 CN 1327379 A0 EP 1135101 A2 JP 2003-510453 A US 6607713 B1 WO 01-24762 A2 WO 01-24762 A3	2001.05.10 2003.01.30 2001.04.12 2001.12.19 2001.09.26 2003.03.18 2003.08.19 2001.04.12 2001.04.12
KR 10-0951709 B1	2010.04.07	없음	
KR 10-0862403 B1	2008.10.08	EP 1405624 A1 EP 1405624 B1 JP 03-736848 B2 US 2004-0156809 A1 US 7722899 B2 WO 02-100356 A1	2004.04.07 2012.02.01 2006.01.18 2004.08.12 2010.05.25 2002.12.19