(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0021938
(43) 공개일자 2018년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 8/11 (2006.01) *A61K 8/368* (2006.01)
A61K 8/67 (2006.01) *A61K 8/88* (2006.01)
A61Q 1/00 (2006.01) *A61Q 19/00* (2006.01)
A61Q 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61K 8/11 (2013.01)
A61K 8/368 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0105881
(22) 출원일자 2016년08월22일
심사청구일자 2016년08월22일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
이창연
대전광역시 유성구 배울2로 78 602동 901호 (관평동,운암네오미아)
지홍근
경기도 부천시 원미구 장말로 137 상동 사랑마을 청구아파트 1620동 1604호
김혜련
충청남도 천안시 서북구 쌍용17길 52 404동 1205호 (쌍용동,현대4차아파트)
(74) 대리인
차준용

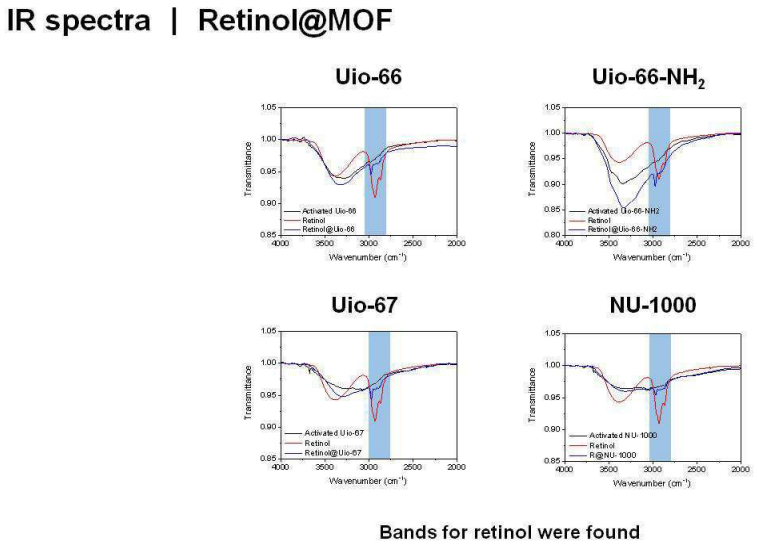
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 높은 표면적 및 공극률과 더불어 안정성이 뛰어난 Zr-함유 금속-유기 골격체(MOF)를 화장품 성분의 담지체로 사용함으로써, 비타민 등 빛·공기에 불안정한 화장품용 활성 성분을 캡슐화하여 그 안정성을 크게 높일 수 있는 금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
A61K 8/671 (2013.01)
A61K 8/676 (2013.01)
A61K 8/88 (2013.01)
A61Q 1/00 (2013.01)
A61Q 19/00 (2013.01)
A61Q 5/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 C0297290
부처명 중소기업청
연구관리전문기관 경기지방중소기업청
연구사업명 산학연 협력기술 개발사업 도약기술개발사업
연구과제명 금속-유기 골격체 나노입자를 활용한 화장품 성분의 안정화 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 인천대학교 산학협력단
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속-유기 골격체 나노입자를 담지체로 활용한 화장품 성분의 안정화 방법으로서,

S1) 지르코늄(Zr)을 포함하는 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF)로서 Uio-66, Uio-66-NH_2, Uio-67 또는 NU-1000을 진공 하에서 가열하여 액티베이션(Activation)시키는 단계;

S2) 화장품용 활성 성분으로서 비타민 또는 카르복실산-함유 물질을 용매에 녹인 후, 그 용액을 교반 조건 하에서 상기 액티베이션된 금속-유기 골격체(MOF)에 첨가하는 단계;

S3) 얻어진 혼합물을 1일~3일 동안 교반하는 단계; 및

S4) 생성된 혼합물을 필터링하고 에탄올로 세척하여, 화장품용 활성 성분이 금속-유기 골격체(MOF)에 담지 및 캡슐화된 고상의 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체(MOF)는 Uio-66, Uio-66-NH_2, Uio-67 또는 NU-1000이고,

상기 화장품용 활성 성분은 레티놀(비타민 A)이며,

상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

레티놀/에탄올 용액의 농도는 0.4 mg/ml이고,

레티놀 : MOF의 질량 비율은 1 : 42이며,

레티놀/에탄올 용액 : MOF의 비율은 1 ml : 17 mg인 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

총 48시간 교반 후 첨가된 레티놀의 88.6%가 Uio-66에 담지되어,

담지 효율(Encapsulation efficiency)이 88.6%에 이르는 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체(MOF)는 Uio-66, Uio-66-NH_2, Uio-67 또는 NU-1000이고,

상기 화장품용 활성 성분은 비타민 C이며,

상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

비타민 C/에탄올 용액의 농도는 2 mg/ml이고,

비타민 C : MOF의 질량 비율은 1 : 7.5이며,

비타민 C/에탄올 용액 : MOF의 비율은 1 ml : 15 mg인 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체(MOF)는 NU-1000이고,

상기 화장품용 활성 성분은 폴리글루탐산(PGA)이며,

상기 용매는 물인 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

PGA/물 용액의 농도는 1 mg/ml이고,

PGA : MOF의 질량 비율은 1 : 16.7이며,

PGA/물 용액 : MOF의 비율은 1 ml : 16.7 mg인 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

총 48시간 교반 후 첨가된 PGA 전량이 NU-1000에 담지되어,

담지 효율(Encapsulation efficiency)이 100%에 이르는 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체(MOF)는 NU-1000이고,

상기 화장품용 활성 성분은 살리실산(SA)이며,

상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

SA/에탄올 용액의 농도는 10 mg/ml이고,

SA : MOF의 질량 비율은 1 : 1.67이며,

SA/에탄올 용액 : MOF의 비율은 1 ml : 16.7 mg인 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

총 48시간 교반 후 담지된 SA의 양이 NU-1000 중량 기준 10.8 wt%에 이르는 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따라 금속-유기 골격체(MOF)로 안정화된 화장품 성분을 포함하는,

스킨케어 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따라 금속-유기 골격체(MOF)로 안정화된 화장품 성분을 포함하는,

바디케어 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따라 금속-유기 골격체(MOF)로 안정화된 화장품 성분을 포함하는,

헤어케어 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따라 금속-유기 골격체(MOF)로 안정화된 화장품 성분을 포함하는,

메이크업 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따라 금속-유기 골격체(MOF)로 안정화된 화장품 성분을 포함하는,

파우더제품 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따라 금속-유기 골격체(MOF)로 안정화된 화장품 성분을 포함하는,

에멀젼 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 높은 표면적 및 공극률과 더불어 안정성이 뛰어난 Zr-함유 금속-유기 골격체(MOF)를 화장품 성분의 담지체로 사용함으로써, 비타민 등 빛·공기에 불안정한 화장품용 활성 성분을 캡슐화하여 그 안정성을 크게 높일 수 있는 금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF)는 PCPs(Porous Coordination Polymers)라고도 불리는 것으로, 유기-무기 혼성(Hybrid)의 결정성 고체 화합물이다. 이러한 MOF는 마치 유기 고분자처럼 화학적인 결합에 의한 SBUs(Secondary Building Units)의 연속적인 연결로 이루어져 있다.

[0003] MOF는 다공성의 결정 구조를 가진다는 점에서 제올라이트(Zeolite)와 유사하지만 금속 클러스터(Metal cluster)와 유기 다리 리간드(Organic bridging ligand)의 조합으로 무한대의 다양한 구조와 물성을 지닌 결정을 만들 수 있다는 점에서 제올라이트보다 그 응용 분야가 매우 넓다. 또한 MOF는 제올라이트의 약 10배에 이를 정도의 넓은 표면적을 지닌다.

[0004] 구체적으로, MOF는 구조의 다양성이라는 큰 장점을 지니는데, 금속의 종류에 따라, 같은 금속이라 하더라도 Building unit이 되는 클러스터가 어떤 형태이냐에 따라 구조가 달라지며, 유기 리간드의 모양이나 길이에 따라서도 만들어질 수 있는 구조가 천차만별이다.

[0005] 이러한 구조의 다양성은 부수적으로 넓은 표면적(m^2/g), 다양하면서도 일정한 기공 크기를 구현케 하며, 대부분 이를 조절하여 필요한 곳에 응용을 하게 된다.

[0006] 또한, MOF는 진공 상태에서 반영구적으로 안정하여, 충전지가 500회 이상의 수많은 충방전을 반복하듯 수소나 메탄 같은 연료가 되는 기체를 수백 회 저장 및 방출할 수 있다.

[0007] 아울러, MOF는 다른 다공성 물질보다 부피 대비 가벼운 중량을 지니며, 적당한 조건만 적용하면 One step으로 쉽게 합성해낼 수 있는 장점도 지닌다.

[0008] MOF는 전술한 장점들로 인해 다양한 분야에 응용될 수 있다. 대표적으로, MOF는 기체 저장의 용도로 사용될 수 있는바, H_2, CO_2, CH_4, SF_6, O_2 등의 혼합기체를 그 어떤 다공성 물질보다도 선택적으로 대량 저장할 수 있다. 특히 MOF는 대체 에너지로서 주목 받고 있는 H_2에 대한 저장 물질로 큰 관심을 받고 있다.

[0009] 또한, MOF는 기체 분리의 용도로 사용될 수 있는바, MOF가 보유한 기공의 채널(Channel) 크기를 조절함으로써 H_2/CO_2, H_2/CH_4, CO_2/NO_x,SO_x 등의 기체를 효율적으로 분리해낼 수 있다. 특히 지구온난화의 원인인 CO_2 문제가 커

지면서 이러한 CO_2의 포집 및 분리 용도로서 MOF에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0010] 그 외에, MOF는 촉매, 센서, 흡착, 약물 전달(Drug delivery) 및 프로톤 전도체(Proton conductor) 등의 다양한 분야에 응용성을 가질 수 있다.

[0011] 한편, 레티놀(Retinol)과 같은 비타민류 내지 카르복실산-함유 화합물들은 화장품의 기능성 성분으로 널리 사용되고 있는데, 이들(특히, 레티놀)은 빛 또는 공기에 대한 안정성이 매우 떨어져 쉽게 그 활성을 상실하는 문제가 있다.

[0012] 이와 관련하여, 화장품용 활성 성분을 리포좀 등에 담지하여 그 불안정성을 해소하려는 시도가 있었으나 만족할 만한 보호 효과를 부여하지는 못하고 있다.

[0013] 이에, 금속-유기 골격체(MOF)를 화장품용 활성 성분의 담지체로 접목하여 그 안정성을 유의적으로 개선할 수 있는 새로운 기술에 대한 개발이 필요한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2014-0087964호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 화장품 성분을 담지(안정화)하기 위한 지지체로서 금속-유기 골격체(MOF)의 새로운 용도와 그 구체적인 담지 방법을 제공함을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은

[0017] 금속-유기 골격체 나노입자를 담지체로 활용한 화장품 성분의 안정화 방법으로서,

[0018] S1) 지르코늄(Zr)을 포함하는 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF)로서 Uio-66, Uio-66-NH_2, Uio-67 또는 NU-1000을 진공 하에서 가열하여 액티베이션(Activation)시키는 단계;

[0019] S2) 화장품용 활성 성분으로서 비타민 또는 카르복실산-함유 화장품 성분을 용매에 녹인 후, 그 용액을 교반 조건 하에서 상기 액티베이션된 금속-유기 골격체(Activated MOF)에 첨가하는 단계;

[0020] S3) 얻어진 혼합물을 1일~3일 동안 교반하는 단계; 및

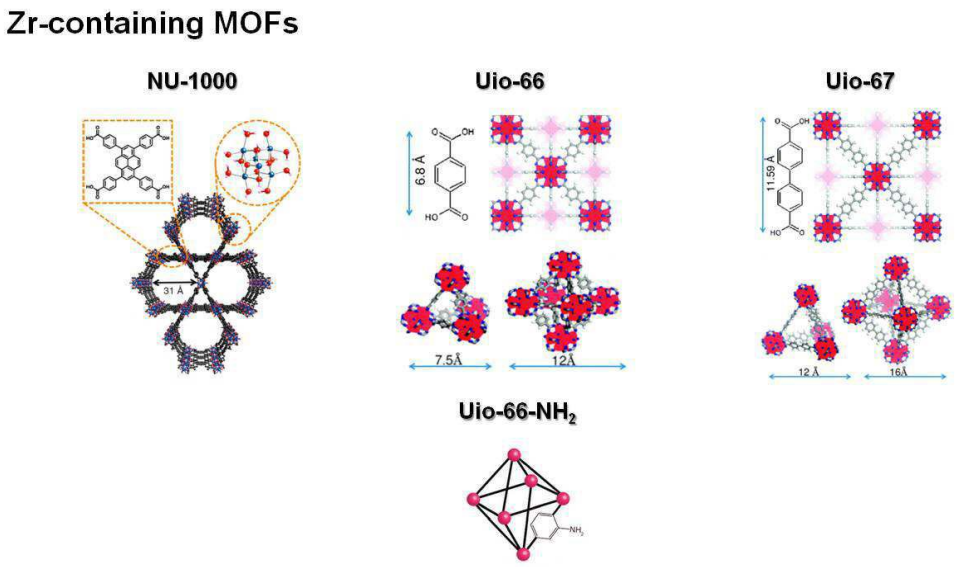
[0021] S4) 생성된 혼합물을 필터링하고 에탄올로 세척하여, 화장품용 활성 성분이 금속-유기 골격체(MOF)에 담지 및 캡슐화된 고상의 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는,

[0022] 금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법을 제공한다.

[0023] 본 발명에서는 화장품 성분의 지지체로 지르코늄(Zirconium)을 포함하고 있는 특정 MOF 종류인 Uio-66, Uio-66-NH_2, Uio-67 및 NU-1000을 사용하며, 이러한 MOF들은 매우 높은 표면적 및 다수의 기공과 더불어 안정성이 뛰어나다는 장점이 있다. 상기 Uio-66-NH_2는 Uio-66의 리간드에 $-NH_2$ 그룹이 결합된 구조, 상기 Uio-67은 Uio-66의

리간드에 벤젠이 하나 추가된 리간드를 지닌 구조이다.

[0024] [그림 1] 본 발명에 사용되는 MOFs의 구조

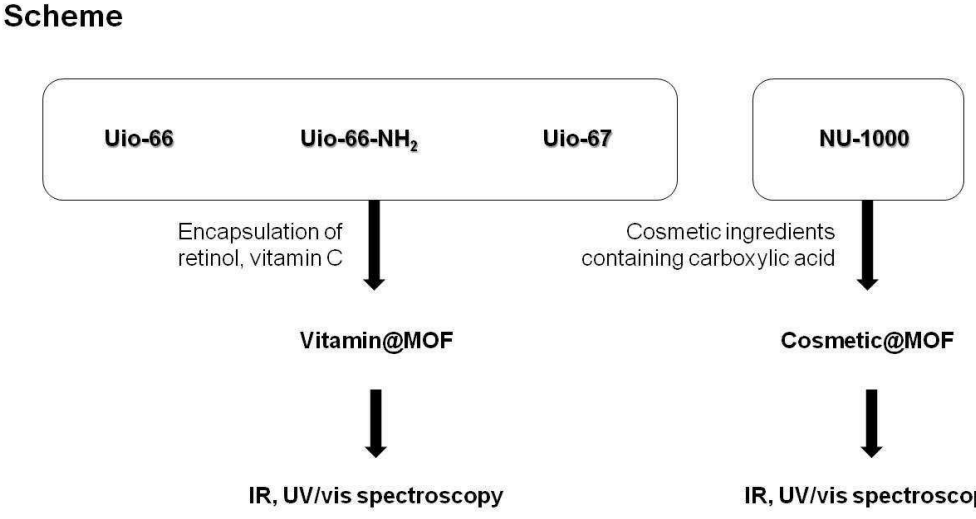


[0025]

[0026] 또한, 본 발명에서는 MOF에 화장품 성분을 담지하기 위한 사전 절차로서 MOF를 액티베이션하는 과정을 거친다. 이러한 액티베이션은 MOF의 기공 내에 존재하는 유기용매 등 게스트 분자를 제거하는 과정으로서, 화장품 성분이 MOF 내에 높은 효율로 담지되도록 하는 필수적 절차이다.

[0027] 본 발명에서는 Uio-66, Uio-66-NH_2 및 Uio-67에는 레티놀(비타민 A) 및 비타민 C를 담지하여 Vitamin@MOF 복합체를 합성하고, NU-1000에는 폴리글루탐산(PGA), 살리실산(SA) 등 카르복실산-함유 화장품 성분을 담지하여 Cosmetic@MOF 복합체를 합성한 다음, IR 분석과 UV/vis 분광 분석을 통해 각 성분들의 담지 여부를 구체적으로 확인하였다.

[0028] [그림 2] 본 발명에 따른 화장품 성분 담지의 개요도



[0029]

[0030] 또한, 본 발명은 MOF를 화장품 성분의 담지체로 적용하는 점 외에, 캡슐화 과정에서 사용되는 용매의 종류, 화

장품 성분/에탄올 용액의 농도, 화장품 성분과 MOF의 질량 비율, 화장품 성분/에탄올 용액과 MOF의 비율, 교반 기간 등의 공정변수들을 특별히 설정하여 최적의 로딩(Loading)이 이루어지도록 하였다.

[0031] 예를 들어, 화장품 성분과 MOF(액티베이션 된 MOF)의 질량 비율은 각 화장품 성분 + MOF의 조합에 따라 다르게 적용되는바, 구체적으로 레티놀 : MOF의 질량 비율은 1 : 42, 비타민 C : MOF의 질량 비율은 1 : 7.5, PGA : MOF의 질량 비율은 1 : 16.7, SA : MOF의 질량 비율은 1 : 1.67 정도가 가장 적절하다. 화장품 성분과 MOF를 상기와 같은 질량 비율로 사용할 때, 화장품 성분의 안정화 및 그 본연의 기능성 발휘라는 효과를 조화롭게 구현할 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 제1 구체예로, 상기 금속-유기 골격체(MOF)는 Uio-66, Uio-66-NH_2, Uio-67(또는 NU-1000)이고, 상기 화장품용 활성 성분은 레티놀(비타민 A)이며, 상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법이 제공된다.

[0033] 본 구체예에서, 레티놀/에탄올 용액의 농도는 0.4 mg/ml, 레티놀 : MOF의 질량 비율은 1 : 42, 레티놀/에탄올 용액 : MOF의 비율은 1 ml : 17 mg일 수 있으며, 이 경우 (총 48시간 교반 후에) 첨가된 레티놀의 88.6%나 Uio-66에 담지되어, 담지 효율(Encapsulation efficiency)이 88.6%에 이르게 된다.

[0034] 제2 구체예로, 상기 금속-유기 골격체(MOF)는 Uio-66, Uio-66-NH_2, Uio-67(또는 NU-1000)이고, 상기 화장품용 활성 성분은 비타민 C이며, 상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법이 제공된다.

[0035] 본 구체예에서, 비타민 C/에탄올 용액의 농도는 2 mg/ml, 비타민 C : MOF의 질량 비율은 1 : 7.5, 비타민 C/에탄올 용액 : MOF의 비율은 1 ml : 15 mg일 수 있다.

[0036] 제3 구체예로, 상기 금속-유기 골격체(MOF)는 NU-1000이고, 상기 화장품용 활성 성분은 폴리글루탐산(PGA)이며, 상기 용매는 물인 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법이 제공된다.

[0037] 상기 PGA는 보습제로 사용되는 물질로서, 에탄올에 대한 용해도가 낮기 때문에 본 발명에서는 담지 용매로 물을 사용한다.

[0038] 본 구체예에서, PGA/물 용액의 농도는 1 mg/ml, PGA : MOF의 질량 비율은 1 : 16.7, PGA/물 용액 : MOF의 비율은 1 ml : 16.7 mg일 수 있으며, 이 경우 (총 48시간 교반 후에) 첨가된 PGA 전량이 NU-1000에 담지되어, 담지 효율(Encapsulation efficiency)이 100%에 이르게 된다.

[0039] 제4 구체예로, 상기 금속-유기 골격체(MOF)는 NU-1000이고, 상기 화장품용 활성 성분은 살리실산(SA)이며, 상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체를 이용한 화장품 성분의 안정화 방법이 제공된다.

[0040] 상기 살리실산(Salicylic acid; SA)은 피부컨디셔닝제로 작용하는 성분이며, 여기서 피부컨디셔닝제란 피부에 특별한 효과를 주기 위한 것으로 건조하거나 손상된 피부를 개선하고, 피부탈락을 감소시키며, 유연성을 회복시키기 위해 사용하는 화장품용 물질이다.

[0041] 본 구체예에서, SA/에탄올 용액의 농도는 10 mg/ml, SA : MOF의 질량 비율은 1 : 1.67, SA/에탄올 용액 : MOF의 비율은 1 ml : 16.7 mg일 수 있으며, 이 경우 (총 48시간 교반 후에) NU-1000 중량 기준 10.8 wt%에 이르는 높은 함량으로 SA가 담지될 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명의 다른 측면으로, 상기와 같은 방법에 따라 금속-유기 골격체(MOF)로 안정화된 화장품 성분을 포함하는, 스킨케어 조성물, 바디케어 조성물, 헤어케어 조성물, 메이크업 조성물, 파우더제품 조성물, 및 (임의의 모든) 에멀젼 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0043] 본 발명은 매우 높은 표면적 및 공극률과 더불어 안정성이 뛰어난 Zr-함유 금속-유기 골격체(MOF)를 담지체로 사용함으로써, 비타민 등 빛·공기에 불안정한 다양한 화장품용 활성 성분들의 불안정성 문제를 효과적으로 해결할 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명에 따른 MOF는 화장품용 활성 성분의 담지에 있어 우수한 재현성을 나타낸다.

[0045] 그 결과, 본 발명은 다양한 화장품들이 변화하는 외부 조건에서도 그 고유의 기능성을 온전히 보유하도록 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 각 Retinol@MOF의 IR 스펙트럼 결과이다.

도 2는 Retinol@Uio-66의 UV/vis 스펙트럼 및 시간에 따른 레티놀의 로딩 특성을 보여주는 도면이다.

도 3 및 도 4는 Retinol@Uio-67의 UV/vis 스펙트럼 및 시간에 따른 레티놀의 로딩 특성을 보여주는 도면이다.

도 5는 Retinol@Uio-67의 재현성을 보여주는 도면이다.

도 6은 각 Vitamin C@MOF의 IR 스펙트럼 결과이다.

도 7은 PGA@NU-1000의 UV/vis 스펙트럼 및 PGA의 로딩 특성을 보여주는 도면이다.

도 8은 PGA@NU-1000의 IR 스펙트럼 결과이다.

도 9는 NU-1000, PGA 및 PGA@NU-1000의 NMR 비교 결과이다.

도 10은 SA@NU-1000의 UV/vis 스펙트럼 및 SA의 로딩 특성을 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0048] 실시예 1: MOF에의 레티놀 담지(Retinol@MOF)

[0049] MOF에 진공 하에서 열을 가하여 액티베이션(기공의 게스트 분자를 제거)을 하였다(* 90℃에서 1시간 가열 후 150℃에서 3시간 가열).

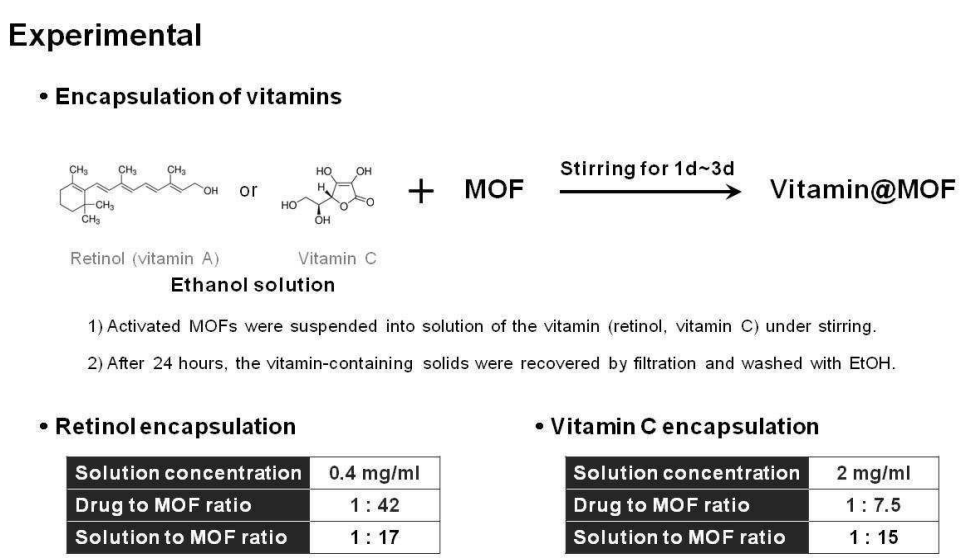
[0050] 레티놀을 에탄올에 녹인 후, 그 용액을 Activated MOF에 추가하였다.

[0051] 위 혼합물을 1일에서 3일 사이의 기간 동안 교반하였다(* 교반하는 기간에 따라 담지되는 양이 변화함).

[0052] 교반 후 생성된 혼합물을 필터 및 에탄올 세척(Ethanol washing) 과정을 거쳐 고체(Retinol@MOF)를 수득하였다.

[0053] 이러한 레티놀 캡슐화 과정에서, 레티놀/에탄올 용액은 0.4 mg/ml의 농도로 제조하고, 레티놀 : MOF의 질량 비율은 1 : 42로 설정하고, 레티놀/에탄올 용액 : MOF의 비율은 1 ml : 17 mg으로 설정하였다.

[0054] [그림 3] 비타민의 캡슐화 과정 및 조건



[0055]

[0056] 담지 여부 및 담지량 확인 방법: UV/vis 분광 및 IR 분광 분석

[0057] 레티놀을 비롯한 비타민의 담지 여부는 UV/vis 분광법과 IR 분광법을 통하여 확인하였다.

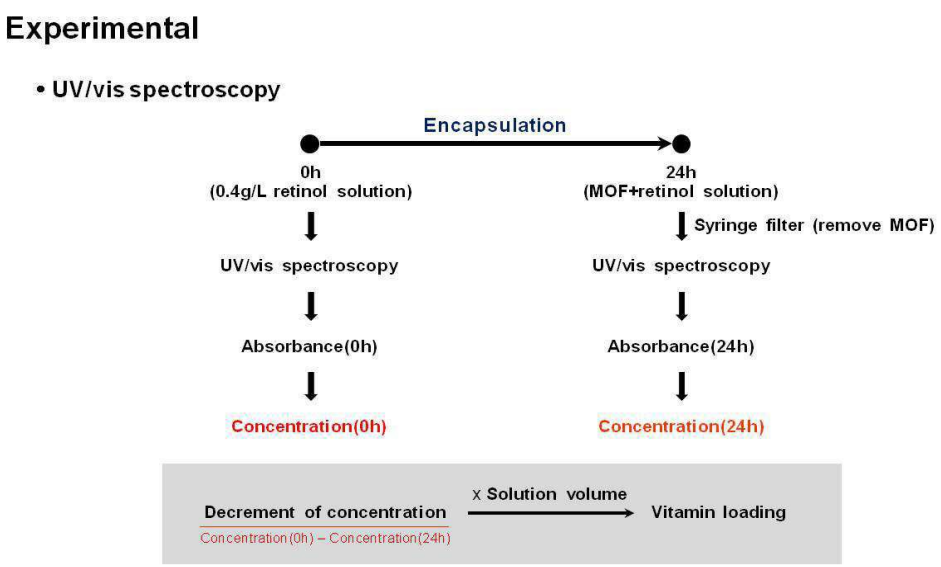
[0058] UV/vis 분석의 경우에는 UV/vis 분광법을 통하여 담지 전, 후의 비타민 용액 농도를 알아내고, 그 차이를 통하여 MOF에 담지된 비타민의 양을 간접적으로 추정하였다.

[0059] 구체적으로, MOF에 첨가하기 전의 레티놀/에탄올 용액에서 용액을 추출하여 희석한 후 UV/vis 분광법을 통하여 흡광도를 측정하였으며, 이 흡광도에 레티놀 교정(Retinol calibration) 결과를 적용하여 레티놀의 초기 농도를 알아내었다.

[0060] 그리고, 하루 동안 교반한 용액을 추출하여 희석 및 Vitamin@MOF 고체를 걸러내기 위한 필터 과정을 거친 후, UV/vis 분광법을 통하여 흡광도를 측정하였으며, 이 흡광도에 레티놀 교정(Retinol calibration) 결과를 적용하여 레티놀의 최종 농도를 알아내었다.

[0061] 마지막으로, 앞에서 구한 담지 전, 후의 레티놀 용액 농도의 차이를 구한 후, 그 값에 용액의 부피를 곱하여 MOF에 담지된 비타민의 양을 추정하였다.

[0062] [그림 4] UV/vis 분광법을 통한 화장품 성분 담지량 측정 방법



[0063]

[0064] IR 분석의 경우에는 담지 전, 후의 IR 스펙트럼을 비교하여 Vitamin@MOF의 스펙트럼에서 비타민에 해당하는 피크가 나타나는지를 관찰하여 비타민 담지 여부를 확인하였다.

[0065] 구체적으로, 담지 후 세척 및 여과하여 얻은 Vitamin@MOF 파우더를 IR 측정하고, 이를 비타민의 스펙트럼과 비교하여 비타민 담지 여부를 확인하였다.

[0066] 담지 전 MOF와 순수한 레티놀, 그리고 Retinol@MOF(레티놀이 담지된 MOF)의 스펙트럼을 비교하였다.

[0067] 도 1은 각 MOF 종류별 Retinol@MOF의 IR 스펙트럼 결과이다.

[0068] 담지 전 MOF와는 다르게 Retinol@Uio-66과 Retinol@Uio-66-NH_2, Retinol@Uio-67, Retinol@NU-1000 스펙트럼의 경우 2800~3000 cm^{-1}의 파수에서 레티놀에 해당하는 특징적인 피크를 확인할 수 있었다.

[0069] UV/vis 분광법을 통하여 Retinol@Uio-66의 담지 과정을 확인하였다.

[0070] 도 2는 Retinol@Uio-66의 UV/vis 스펙트럼 및 시간에 따른 레티놀의 로딩 특성을 보여주는 도면이다.

[0071] 담지 시간 0시간부터 146시간까지 해당 시간에서 용액을 추출 및 희석한 후 UV/vis 분광 분석을 하였다. 담지 시간의 경과에 따라서 담지 용액의 흡광도가 점점 감소하였다. 즉 담지 용액의 농도가 낮아졌다.

[0072] 흡광도에 레티놀 교정(Retinol calibration) 결과를 적용하여 도 2의 오른쪽 그래프를 도시하였다. 담지 시간 경과에 따라 레티놀 로딩(%)이 점점 증가하면서 48시간 후에는 담지 효율이 88.6%, 146시간 후에는 98%에 이르렀다. 여기에서 담지 효율이란 첨가해 준 레티놀 대비 MOF에 담지된 레티놀의 양을 %로 나타낸 수치이다.

[0073] UV/vis 분광법을 통하여 Retinol@Uio-67의 담지 과정을 확인하였다.

[0074] 도 3 및 도 4는 Retinol@Uio-67의 UV/vis 스펙트럼 및 시간에 따른 레티놀의 로딩 특성을 보여주는 도면이다.

[0075] 즉, Retinol@Uio-67의 경우에는 재현성 확인을 위하여 두 번 실험을 하였다(* 실험 과정은 Retinol@Uio-66의 경우와 동일).

[0076] 첫번째 실험 결과, 담지 시간 경과에 따라 레티놀 로딩(%)이 점점 증가하면서 48시간 후에는 담지 효율이 70%에 이르렀다. 또한 MOF 당 레티놀 1.2 wt%가 담지되었다.

[0077] 두번째 실험 결과, 담지 시간 경과에 따라 레티놀 로딩(%)이 점점 증가하면서 48시간 후에는 담지 효율이 78%에

이르렀다. 또한 MOF 당 레티놀 1.3wt%가 담지되었다.

[0078] Retinol@Uio-67 담지 과정의 재현성을 확인한 첫번째 실험 결과와 두번째 실험 결과를 비교하였다.

[0079] 도 5는 Retinol@Uio-67의 재현성을 보여주는 도면이다.

[0080] 즉, 담지 48시간 경과 후 담지 효율이 각각 70%와 78%로서 크게 다르지 않았다.

[0081] 실시예 2: MOF에의 비타민 C 담지(Vitamin C@MOF)

[0082] 화장품용 활성 성분으로서 레티놀 대신 비타민 C를 사용한 것으로 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 담지 과정을 수행하여 고체(Vitamin C@MOF)를 수득하였다.

[0083] 이러한 비타민 C 캡슐화 과정에서, 비타민 C/에탄올 용액은 2 mg/ml의 농도로 제조하고, 비타민 C : MOF의 질량 비율은 1 : 7.5로 설정하고, 비타민 C/에탄올 용액 : MOF의 비율은 1 ml : 15 mg으로 설정하였다.

[0084] MOF와 순수한 비타민 C, 그리고 Vitamin C@MOF(비타민 C가 담지된 MOF)의 스펙트럼을 비교하였다.

[0085] 도 6은 각 MOF 종류별 Vitamin C@MOF의 IR 스펙트럼 결과이다.

[0086] 담지 전 MOF와는 다르게 Vitamin C@Uio-66과 Vitamin C@Uio-66-NH_2, Vitamin C@Uio-67, Vitamin C@NU-1000 스펙트럼의 경우 3000 cm^{-1} 부근의 파수에서 비타민 C에 해당하는 피크를 확인할 수 있었다.

[0087] 실시예 3: NU-1000에의 PGA 담지(PGA@NU-1000)

[0088] MOF로서 NU-1000만을 사용하고, 화장품용 활성 성분으로서 레티놀 대신 폴리글루탐산(Polyglutamic acid; PGA)을 사용하고, 담지 용매로서 에탄올 대신 물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 담지 과정을 수행하여 PGA@NU-1000을 수득하였다.

[0089] 이러한 PGA 캡슐화 과정에서, PGA/물 용액은 1 mg/ml의 농도로 제조하고, PGA : MOF의 질량 비율은 1.8 : 30으로 설정하고, PGA/물 용액 : MOF의 비율은 1.8 ml : 30 mg으로 설정하였다.

[0090] UV/vis 분광법을 통하여 PGA@NU-1000의 담지 과정을 확인하였다.

[0091] 도 7은 PGA@NU-1000의 UV/vis 스펙트럼 및 PGA의 로딩 특성을 보여주는 도면이다.

[0092] 담지 48시간 경과 후 250~300 nm에서 나타나는 PGA에 해당하는 피크가 사라졌다. 따라서 MOF에 PGA가 담지된 것으로 추정되었다.

[0093] 담지 효율은 100%, MOF에 담지된 PGA는 6 wt%로 추정되었다.

[0094] NU-1000과 순수한 PGA, 그리고 PGA@NU-1000(폴리글루탐산이 담지된 NU-1000)의 IR 스펙트럼을 비교하여 도 8에 나타내었다.

[0095] IR 결과로 PGA 담지 여부를 확인하기는 어려웠다.

[0096] 따라서, Destroyed NMR 분석을 수행하였다. Destroyed NMR이란 MOF 또는 PGA가 담지된 MOF 구조체를 산성 용매로 그 구조를 무너뜨린 후 분석하는 NMR을 말하며, 이처럼 구조를 무너뜨림으로써 MOF에 담지된 PGA를 확인할 수 있다.

[0097] 도 9는 NU-1000, PGA 및 PGA@NU-1000의 NMR 비교 결과이다.

[0098] 담지 전의 NU-1000, 순수한 PGA, 그리고 PGA@NU-1000의 Destroyed NMR을 각각 분석해보았을 때, NU-1000에서는 나타나지 않던 4 ppm 부근의 PGA 피크가 PGA@NU-1000 샘플에서 나타났다. 따라서 NU-1000에 PGA가 담지되었음을 확인할 수 있었다.

[0099] 실시예 4: NU-1000에의 SA 담지(Salicylic acid@NU-1000)

[0100] MOF로서 NU-1000만을 사용하고, 화장품용 활성 성분으로서 레티놀 대신 살리실산(Salicylic acid; SA)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 담지 과정을 수행하여 SA@NU-1000을 수득하였다.

[0101] 이러한 SA 캡슐화 과정에서, SA/에탄올 용액은 10 mg/ml의 농도로 제조하고, SA : MOF의 질량 비율은 18 : 30으로 설정하고, SA/에탄올 용액 : MOF의 비율은 1.8 ml : 30 mg으로 설정하였다.

[0102] UV/vis 분광법을 통하여 SA@NU-1000의 담지 과정을 확인하였다.

[0103] 도 10은 SA@NU-1000의 UV/vis 스펙트럼 및 SA의 로딩 특성을 보여주는 도면이다.

[0104] 담지 48시간 경과 후 300 nm 부근에서 나타나는 살리실산에 해당하는 피크의 세기가 감소하였다. 따라서 MOF에 SA가 담지된 것으로 추정되었다.

[0105] 담지 효율은 18%, MOF에 담지된 SA는 10.8 wt%로 추정되었다.

[0106] 그래프 상으로는 담지 후 흡광도가 비교적 적게 감소하였지만, 담지 용액의 초기 농도가 10 mg/ml로 높았던 것을 고려하면 상당한 양이 담지된 것을 알 수 있다. PGA와 비교해보았을 때 PGA는 담지 효율 100%로 6 wt% 담지되었지만, SA의 경우에는 담지 효율이 18%임에도 10.8 wt%로 더 많은 양이 담지되었다.

[0107] 한편, PGA의 경우와 같은 방식으로 Destroyed NMR 분석을 수행한 결과, NU-1000에 SA가 담지되었음을 확인할 수 있었다.

[0108] 또한, 상기 실시예 1 내지 4에 의해 제조된, 화장품용 활성 성분이 담지된 MOF(예컨대, Retinol@Uio-66)를 이용하여 아래와 같이 화장료 조성물(함량 단위 = 중량%)을 제조하였다.

[0109] 실시예 5: MOF를 함유한 스킨 제조

[0110]	MOF	0.01~10.00%
[0111]	정제수	잔량
[0112]	부칠렌글리콜	7.00%
[0113]	피이지-1500	3.00%
[0114]	히아루론산	1.00%
[0115]	폴리글루타믹애씨드	2.00%
[0116]	합계	100.00%

[0117] 실시예 6: MOF를 함유한 로션 제조

[0118]	포화레시친	3.00%
[0119]	쎄테아릴알콜	0.50%
[0120]	옥틸팔미테이트	3.00%
[0121]	카프릭/카프릴릭 트리글리세라이드	4.00%
[0122]	실리콘오일	4.00%
[0123]	글리세린	5.00%
[0124]	정제수	잔량

[0125] 카보폴 0.20%

[0126] MOF 3.00%

[0127] 합계 100.00%

[0128] 실시예 7: MOF를 함유한 바디 로션 제조

[0129] 폴리글리세릴-3 메틸글루코스 디스테아레이트 3.00%

[0130] 수쿠알란 3.00%

[0131] 카프릭/카프릴릭 트리글리세라이드 2.00%

[0132] 해바라기씨오일 5.00%

[0133] 옥틸팔미테이트 4.00%

[0134] 글리세린 8.00%

[0135] 정제수 잔량

[0136] MOF 1.00%

[0137] 합계 100.00%

[0138] 실시예 8: MOF를 함유한 크림 제조

[0139] 포화레시친 5.00%

[0140] 쎄테아릴알콜 1.50%

[0141] 수쿠알란 6.00%

[0142] 올리브오일 3.00%

[0143] 디메치콘오일 2.00%

[0144] 글리세린 8.00%

[0145] 정제수 잔량

[0146] 카보폴 0.36%

[0147] MOF 0.01~20.00%

[0148] 합계 100.00%

[0149] 실시예 9: MOF를 함유한 에센스 제조

[0150] 카보폴 0.40%

[0151] 폴리글루타믹애씨드 1.00%

[0152] 알란토인 0.10%

[0153] 소듐 이디티에이 0.05%

[0154] 수산화칼슘 0.03%

[0155] 피이지-1500 3.00%

[0156] 글리세린 7.00%

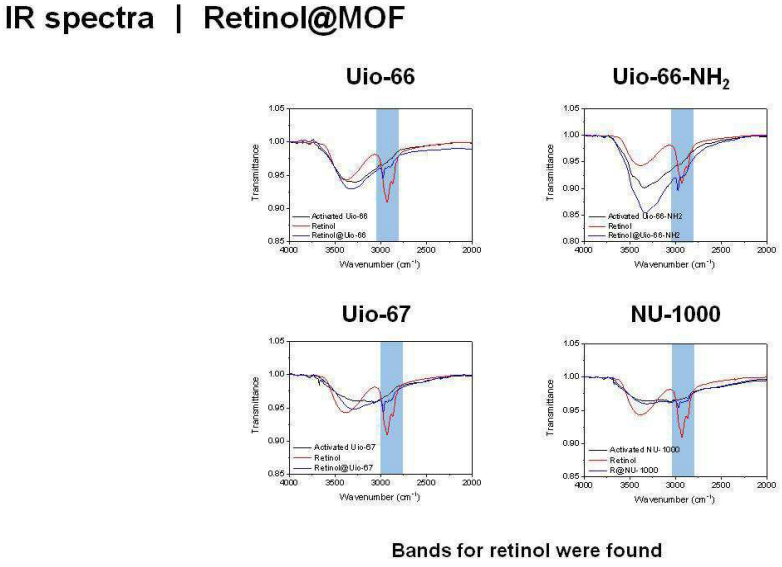
[0157] 정제수 잔량

[0158] MOF 1.00~40.00%

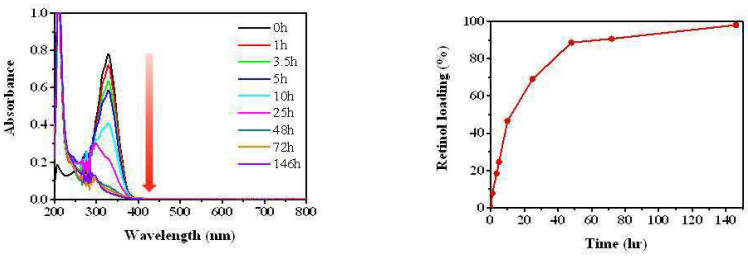
[0159] 합계 100.00%

도면

도면1



도면2

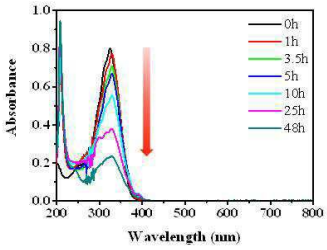


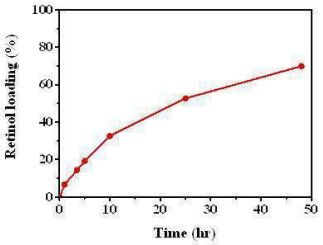
Loading time(h)	Retinol loading (mg)	Activated MOF (mg)	Retinol loading per MOF (wt%)	Encapsulation efficiency (%)
48	0.70	50	1.4	88.6
146	0.77	50	1.54	98

도면3

UV/vis spectra | Retinol encapsulation process (1st)

• Retinol@Uio-67



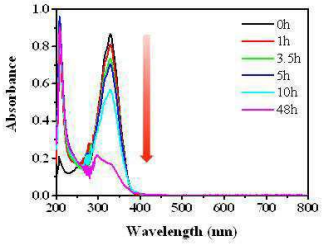


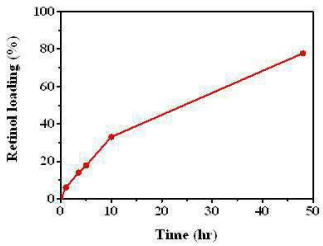
Retinol loading after 48h				
	Retinol loading (mg)	Activated MOF (mg)	Retinol loading per MOF (wt%)	Encapsulation efficiency (%)
1st	0.58	50	1.2	70

도면4

UV/vis spectra | Retinol encapsulation process (2nd)

• Retinol@Uio-67



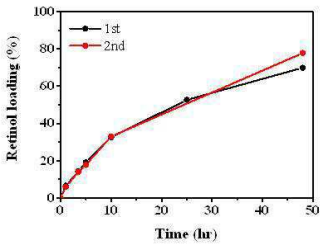


Retinol loading after 48h				
	Retinol loading (mg)	Activated MOF (mg)	Retinol loading per MOF (wt%)	Encapsulation efficiency (%)
2nd	0.67	50	1.3	78

도면5

Reproducibility of retinol encapsulation

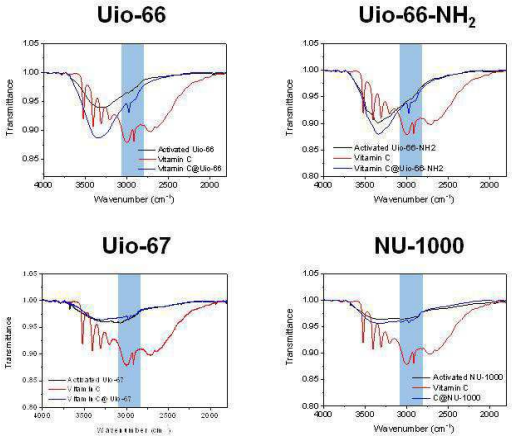
• **Retinol@Uio-67**



Retinol loading after 48h				
	Retinol loading (mg)	Activated MOF (mg)	Retinol loading per MOF (wt%)	Encapsulation efficiency (%)
1st	0.58	50	1.2	70
2nd	0.67	50	1.3	78

도면6

IR spectra | Vitamin C@MOF

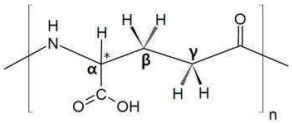


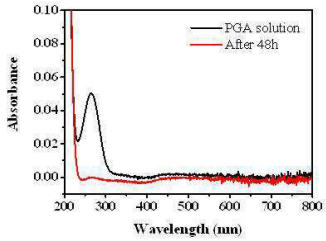
Bands for vitamin C were found

도면7

UV/vis spectra | PGA@NU-1000

Activated NU-1000(30mg)+PGA/water solution(1mg/ml, 1.8ml) → Stirring for 48h





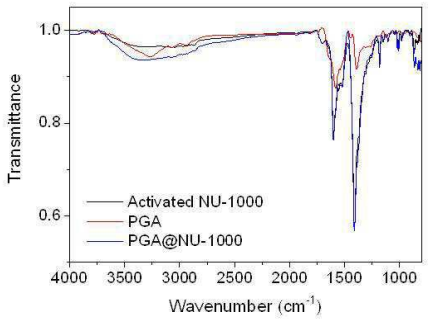
Polyglutamic acid

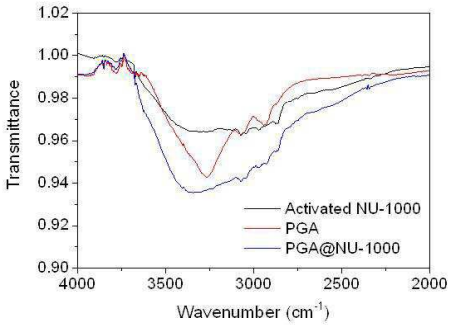
Moisturizer

PGA loading after 24h			
PGA loading (mg)	Activated MOF (mg)	PGA loading per MOF (wt%)	Encapsulation efficiency (%)
1.8	30	6	100

도면8

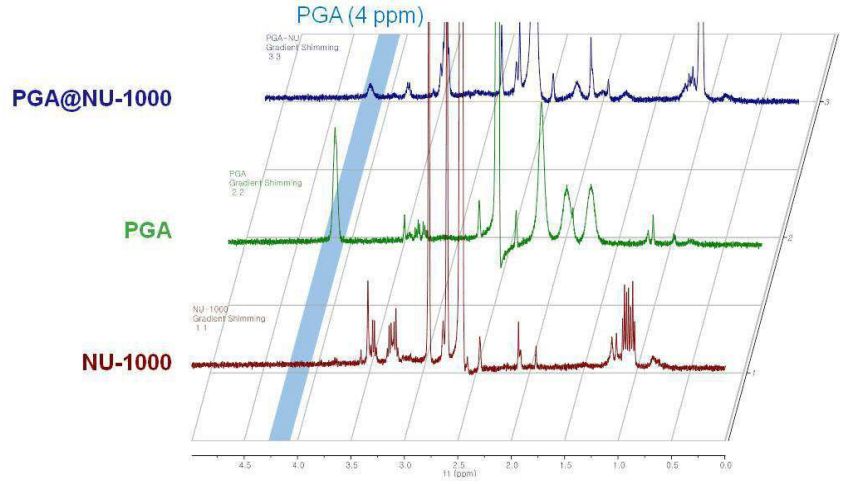
IR spectra | PGA@NU-1000





도면9

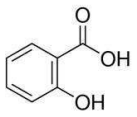
NMR | 비교



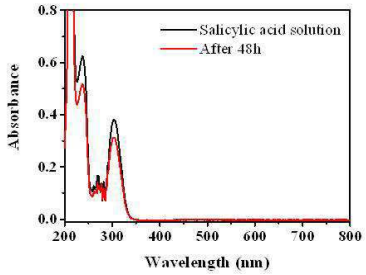
도면10

UV spectra (Salicylic acid@NU-1000)

Activated NU-1000(30mg)+Salicylic acid/EtOH solution(10mg/ml, 1.8ml) → Stirring for 48h



Salicylic acid
(피부컨디셔닝제)



SA loading after 48h			
SA loading (mg)	Activated MOF (mg)	SA loading per MOF (wt%)	Encapsulation efficiency (%)
3.24	30	10.8	18