

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

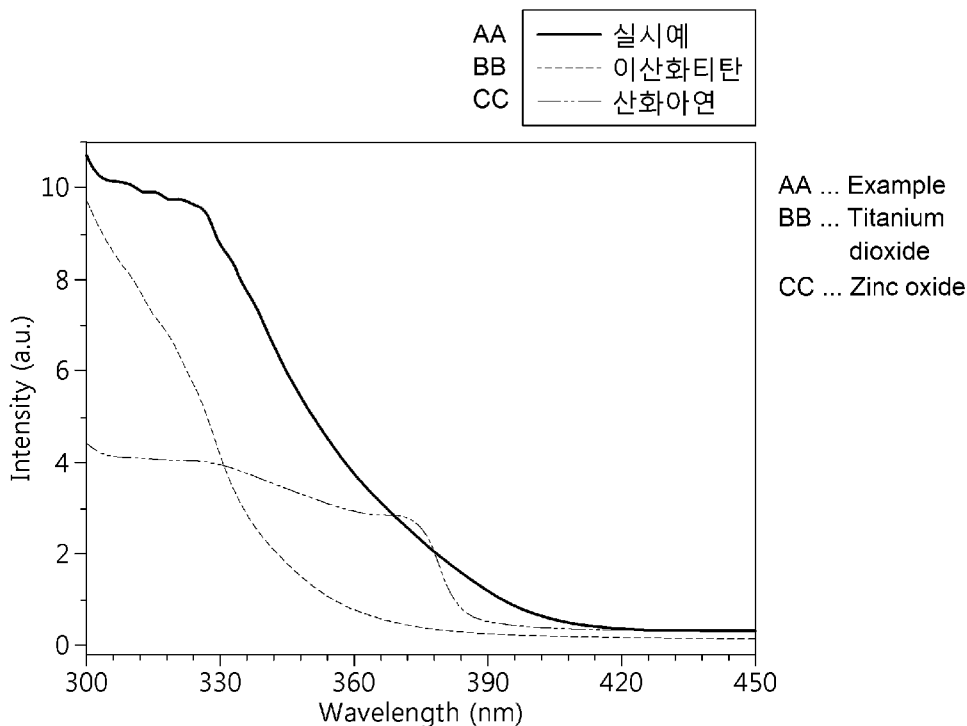
(43) 국제공개일
2020년 12월 10일 (10.12.2020) WIPO | PCT

WO 2020/246715 A1

- (51) 국제특허분류: *A61K 8/49* (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01) san (KR). 변우진 (BYUN, Woo Jin); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/005969 (74) 대리인: 특허법인 무한 (MUHANN PATENT & LAW FIRM); 06144 서울시 강남구 언주로 560, 8층, Seoul (KR).
- (22) 국제출원일: 2020년 5월 6일 (06.05.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0066104 2019년 6월 4일 (04.06.2019) KR
- (71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (72) 발명자: 장지욱 (JANG, Ji Wook); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 이재성 (LEE, Jae Sung); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: ULTRAVIOLET ABSORBER, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ULTRAVIOLET SCREENING PRODUCT CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭: 자외선 흡수제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 차단용품



(57) Abstract: The present invention relates to an ultraviolet absorber, a preparation method therefor, and an ultraviolet screening product containing same and, more specifically, to: an ultraviolet absorber, which comprises polymeric carbon nitrides having a heterocyclic structure comprising C and N; a preparation method therefor; and an ultraviolet screening product containing same.

(57) 요약서: 본 발명은 자외선 흡수제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 차단용품에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 C 및 N를 포함하는 헤테로사이클 구조를 가지는 폴리머 카본나이트라이드;를 포함하는, 자외선 흡수제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 차단용품에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 자외선 흡수제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 차단용품

기술분야

- [1] 본 발명은 자외선 흡수제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 차단용품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 태양으로부터 나오는 자외선(UV) 방사선에 과도하게 노출되면 피부암이 발생할 수 있다고 한다. 따라서 생명을 위협하는 질병과 피부 주름을 예방하기 위해선 자외선 차단제를 사용해야 한다. 대부분의 자외선 차단제는 유기물 자외선 차단제로 구성되어 있으나, 최근 유기물 자외선 차단제는 2021년부터 하와이에서 사용을 금지하는 등 친환경성의 결여로 인해 주로 무기물 자외선 차단제로 구성된 제품이 관심을 얻고 있다. 그러나 무기물 자외선 차단제도 약간의 부작용이 있다. 자주 사용되는 두 가지 무기물 자외선 차단제는 산화아연(ZnO)과 이산화티탄(TiO_2)이지만 이러한 무기물 자외선 차단제의 사용은 심각한 건강 문제를 야기한다. 이러한 광활성이 있는 금속 산화물 반도체 선크림은 완전 UV 스펙트럼 차단제지만 이 과정에서 수산화기($\cdot\text{OH}$)와 과산화기($\text{O}_2\cdot^-$)를 생성한다. 이러한 고반응성 산소종(ROS)의 생성은 자외선 차단제의 유기성 첨가물을 분해했을 뿐만 아니라 피부 조직에 산화 스트레스를 유발하여 세포 수준에서 손상을 일으키고 DNA 변형과 염증 반응을 촉진한다. 결국 피부를 보호하려는 과정 동안 또 다른 발암 물질을 생성하는 것이다. 게다가, 자외선 차단제에서 마이크로 사이즈의 ZnO 와 TiO_2 의 사용은 자외선 차단 효율을 떨어뜨리고, 화장품에서 좋지 않은 백탁현상을 야기하기도 한다. 그러나 미적인 부분의 향상을 위해 나노입자를 사용하게 되면 ROS를 더 많이 발생시키고, 나노입자가 피부세포에 침투할 가능성이 높아짐으로써 건강상의 위험이 더 커진다.
- [3] 유기물 자외선 차단제는 무기물 자외선 차단제보다 훨씬 더 심각하다. 아보벤존, 옥시벤존, 옥실메톡스, 옥틸메톡시네마네이트 등 유기물 자외선 차단제는 피부 깊숙이 쉽게 침투해 모낭에 축적돼 혈류나 기타 체액으로 유입되어 호르몬 교란과 세포 손상을 유발한다. 게다가, 몇몇 최근의 연구들은 이러한 유기물 자외선 차단제들이 남성의 생식, 정자의 질, 그리고 정자의 기능에 미치는 부정적인 영향을 강조한다. 그들의 말에 따르면, 이런 화장품의 축적은 남성 생식력에 손상을 줄 수 있다고 한다. 그들은 또한 여성 호르몬 프로게스테론에 대한 유기물 자외선 차단제의 해로운 영향을 강조한다. 유기물 자외선 차단제는 인체에 나쁜 영향을 줄 뿐만 아니라 생태계에 긴 그림자를 드리운다. 이러한 많은 자외선 차단제 첨가제들은 UV 아래에서 염소 처리된

물이나 해수와 접촉시 해로운 화학물질로 분해된다.

- [4] 최근에 위 무기물과 유기물을 감싸는 방법으로 발암성의 ROS를 제거하는 시도를 하는 연구가 늘고 있긴 하지만 아직 이들이 상업화되기에는 그 가능성이 입증되지 않은 상황이다. 이러한 생명을 위협하는 문제를 해결할 수 있는 유일한 방법은 전체 UV 스펙트럼을 모두 흡수하며, 매우 안정하며, 광촉매적 활성이 낮으며, 생체 적합성을 가지고, 피부에 잘 붙어 있는, 독성이 없는 UV 필터를 합성하는 것이다. 그러나, 자외선 차단제를 사용하기 위한 고효율 통합 소재를 찾는 것은 어려운 일이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 값 싸고 안정적이며 친환경적이고 생체 적합성이 있으며, 전체 자외선 스펙트럼(320-400nm UVA + 290-320nm UVB 파장)에 대한 피부보호를 가능하게 하는 고분자 카본나이트라이드(PCN) 기반 자외선 흡수제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 차단용품을 제공하는 것이다.
- [6] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 흡수제는, C 및 N를 포함하는 헤테로사이클 구조를 가지는 폴리머 카본나이트라이드;를 포함한다.
- [8] 일 측면에 따르면, 상기 C 및 N을 포함하는 헤테로사이클 구조는, 트리아진(triazine) 구조, 헵타진(Heptazine) 링 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [9] 일 측면에 따르면, 상기 자외선 흡수제의 자외선 차단 지수 SPF는, 3.5 이상이고, 상기 자외선 흡수제의 자외선 차단 지수 SFA는, 3.0 이상인 것일 수 있다.
- [10] 일 측면에 따르면, 상기 자외선 흡수제를 이용하여 로다민 B 분해반응 시, 하기 수학적 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [11] [수학적 식 1]
- [12] $C/C_0 > 0.8$
- [13] (단, 상기 C_0 는 로다민 B의 초기농도이고, 상기 C는 분해반응 후 남아있는 로다민 B의 농도이다.)
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 흡수제의 제조방법은, 멜라민(Melamine), 디시안디아미드(Dicyandiamide), 사이안아마이드(Cyanamide), 우레아(Urea), 시아누르산(Cyanuric Acid) 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전구체를 준비하는 단계; 상기 전구체를 가열하는 단계; 상기

가열이 완료된 전구체를 건조시키는 단계; 상기 건조된 전구체를 산처리, 열처리 또는 초음파 처리하는 단계; 및 상기 산처리, 열처리 또는 초음파 처리된 전구체를 건조하는 단계;를 포함한다.

- [15] 일 측면에 따르면, 상기 전구체를 가열하는 단계는, 400 °C 내지 600 °C의 온도 조건으로 1 시간 내지 10 시간동안 수행되는 것일 수 있다.
- [16] 일 측면에 따르면, 상기 가열이 완료된 전구체를 건조시키는 단계는, 60 °C 내지 80 °C의 온도 조건의 오븐에서 8 시간 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [17] 일 측면에 따르면, 상기 건조된 전구체를 산처리하는 단계는, 상기 건조된 전구체에 H_2SO_4 (98%), HNO_3 (70%) 또는 HCl (35%)을 부어 산처리를 진행한 후, 증류수를 부어 열을 발생시키는 것일 수 있다.
- [18] 일 측면에 따르면, 상기 건조된 전구체를 열처리하는 단계는, 400 °C 내지 600 °C의 온도 조건으로 1 시간 내지 2 시간동안 수행되는 것일 수 있다.
- [19] 일 측면에 따르면, 상기 건조된 전구체를 초음파 처리하는 단계는, 상기 건조된 전구체에 IPA(Iso-propyl alcohol)를 부어 1 시간 내지 6 시간 동안 초음파 처리를 진행하는 것일 수 있다.
- [20] 일 측면에 따르면, 상기 산처리, 열처리 또는 초음파 처리된 전구체를 건조하는 단계는, 60 °C 내지 80 °C의 온도 조건의 오븐에서 8 시간 내지 16 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [21] 일 측면에 따르면, 상기 자외선 흡수제는 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 흡수제인 것일 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 차단용품은, 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 흡수제; 또는 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 흡수제의 제조방법을 통해 제조된 자외선 흡수제;를 포함한다.
- [23] 일 측면에 따르면, 상기 자외선 차단용품은, 자외선 차단용 화장품 또는 자외선 차단 필터인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따른 고분자 카본나이트라이드(PCN) 기반 자외선 흡수제는, 높은 광학적, 화학적 안정성, 그리고 비 알레르기 특성을 포함한 많은 유망한 특징을 가지고 있으며, 생물학적으로 호환되는 C, H, N만을 화학적 구성요소로 포함하고 있어, 값 싸고 안정적이며 친환경적이고 생체 적합성이 있으며, 전체 자외선 스펙트럼(320-400nm UVA + 290-320nm UVB 파장)에 대한 피부보호를 구현할 수 있다.
- [25] 본 발명에 따른 고분자 카본나이트라이드(PCN) 기반 자외선 흡수제를 적용한 자외선 차단 화장품은 비싼데다 광안정성도 낮아 비교적 자주 다시 발라야만 했던 기존 유기 자외선 차단제와는 다르게, 값이 싸고 간단하게 만들 수 있으며 안정적이기까지 하므로 경제성에 있어서 매우 효과적이다.
- [26] 또한, 본 발명에 따른 고분자 카본나이트라이드(PCN) 기반 자외선 흡수제를

적용한 자외선 차단 화장료는 광촉매적 활성이 높았던 기존 무기 자외선 차단제와는 달리 광촉매적 활성이 낮아 고반응성 산소종을 적게 만들면서도, UV-A와 UV-B 두 영역에서의 우수한 광흡수 능력을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리머 카본나이트라이드의 UV-Vis 흡광 스펙트럼이다.
- [28] 도 2은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리머 카본나이트라이드와 기존의 이산화티탄, 산화아연의 광촉매적 활성을 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [30] 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [31] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [32] 이하, 본 발명의 자외선 흡수제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 차단용품에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 흡수제는, C 및 N를 포함하는 헤테로사이클 구조를 가지는 폴리머 카본나이트라이드;를 포함한다.
- [34] 폴리머 카본나이트라이드는 값이 싸고 안정하기 때문에 기존의 값비싸고 불안정한 유기물 자외선 차단제 (Oxybenzone 등)들의 사용을 대체하여 그로부터 오는 환경적인 문제를 해결할 수 있으며, 광촉매적 활성이 뛰어난 무기물 자외선 차단제 (이산화티탄 및 산화아연 등)에 비해 발생시키는 고반응성 산소종(ROS)의 양이 적어 이로 인한 피부의 트러블 또한 해결할 수 있다. 게다가, 폴리머 카본나이트라이드는 UV-A(320-400nm)와 UV-B(290-320nm) 두 영역에 대한 흡수가 모두 뛰어나며 얇은 판상의 이차원 구조를 가지기 때문에 발림성도 좋아 자외선 차단제로 적용하기 용이하다.

- [35] 일 측면에 따르면, 상기 C 및 N을 포함하는 헥테로사이클 구조는, 트리아진(triazine) 구조, 헵타진(Heptazine) 링 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 즉, 생물학적으로 호환되는 C, H, N만을 화학적 구성요소로 포함하고 있으며, 값 싸고 안정적이며 친환경적이고 생체 적합성이 있으며, 얇은 판상의 이차원 구조를 가지기 때문에 발립성도 좋아 자외선 차단제로 적용이 용이하다.
- [36] 일 측면에 따르면, 상기 폴리머 카본나이트라이드는 상기 자외선 흡수제(또는, 화장료 조성물) 중 0.01 내지 50 wt%, 더 바람직하게는 0.1 내지 25 wt%로 포함될 수 있다.
- [37] 일 측면에 따르면, 상기 자외선 흡수제의 자외선 차단 지수 SPF는, 3.5 이상이고, 상기 자외선 흡수제의 자외선 차단 지수 SFA는, 3.0 이상인 것일 수 있다.
- [38] 대표적인 자외선 차단제인 이산화티탄이 UV-B 영역만을 집중적으로 흡수하는 반면, 본 발명에 따른 폴리머 카본나이트라이드 기반의 자외선 흡수제는 UV-A, UV-B영역에 걸쳐 넓은 영역에서 높은 자외선 차단 효능을 가진다.
- [39] 이를 비교하는 방법으로는 SPF(UV-B)와 PFA(UV-A)값을 비교하는 것이 가장 일반적이며, 바람직하게, 10wt%의 폴리머 카본나이트라이드를 포함하는 크림 조성물을 사용하였을 경우 자외선 차단지수는 각각 SPF=4, PFA=3.23 이다.
- [40] 즉, 전체 자외선 스펙트럼(320-400nm UV-A + 290-320nm UV-B 파장)에 대한 흡수가 뛰어나 다양한 기능성 자외선 차단 용품에 적용할 수 있다.
- [41] 일 측면에 따르면, 상기 자외선 흡수제를 이용하여 로다민 B 분해반응 시, 하기 수학적 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [42] [수학적 1]
- [43] $C/C_0 > 0.8$
- [44] (단, 상기 C_0 는 로다민 B의 초기농도이고, 상기 C는 분해반응 후 남아있는 로다민 B의 농도이다.)
- [45] 즉, 본 발명에 따른 폴리머 카본나이트라이드 기반 자외선 흡수제는, 광촉매적 활성이 매우 낮으며, 광촉매적 활성이 뛰어난 무기물 자외선 차단제 (이산화티탄 및 산화아연 등)에 비해 발생시키는 고반응성 산소종(ROS)의 양이 적어 ROS에 의해 발생할 수 있는 문제점을 해결할 수 있다.
- [46] 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 흡수제의 제조방법은, 멜라민(Melamine), 디시안디아미드(Dicyandiamide), 사이안아마이드(Cyanamide), 우레아(Urea), 시아누르산(Cyanuric Acid) 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전구체를 준비하는 단계; 상기 전구체를 가열하는 단계; 상기 가열이 완료된 전구체를 건조시키는 단계; 상기 건조된 전구체를 산처리, 열처리 또는 초음파 처리하는 단계; 및 상기 산처리, 열처리 또는 초음파 처리된 전구체를 건조하는 단계;를 포함한다.
- [47] 일 측면에 따르면, 상기 전구체를 가열하는 단계는, 400 °C 내지 600 °C의 온도

- 조건으로 1 시간 내지 10 시간동안 수행되는 것일 수 있다. 바람직하게는 전구체를 가열로(Chamber Furnace UAF, Lenton)에 넣어 400 °C 내지 600 °C의 온도 조건으로 2 시간 내지 5시간 동안 가열하여 반응을 완료하는 것일 수 있다.
- [48] 400 °C 미만의 온도 조건으로 상기 전구체를 가열하는 단계를 수행할 경우, 차단능력이 심각하게 결여되는 문제점이 발생할 수 있고, 600 °C를 초과하는 온도 조건으로 상기 전구체를 가열하는 단계를 수행할 경우, 연소되어 가열 후 얻을 수 있는 양이 거의 없는 문제점이 발생할 수 있다.
- [49] 일 측면에 따르면, 상기 전구체를 가열하는 단계를 수행하고, 이를 식히고 난 후 증류수로 세척하여 잔류물을 제거하는 단계를 수행하는 것일 수 있다.
- [50] 일 측면에 따르면, 상기 가열이 완료된 전구체를 건조시키는 단계는, 60 °C 내지 80 °C의 온도 조건의 오븐에서 8 시간 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 바람직하게는 80 °C의 온도 조건의 오븐에서 8 시간 이상 건조하는 것일 수 있다.
- [51] 60 °C 미만의 온도 조건으로 상기 가열이 완료된 전구체를 건조시키는 단계를 수행할 경우, 건조가 완벽하게 되지 않아 정확한 중량체크가 힘든 문제점이 발생할 수 있고, 80 °C를 초과하는 온도 조건으로 상기 가열이 완료된 전구체를 건조시키는 단계를 수행할 경우, 샘플에 손상이 갈 수도 있으며 물이 갑자기 끓으면서 샘플 손실의 가능성이 있다.
- [52] 일 측면에 따르면, 상기 건조된 전구체를 산처리하는 단계는, 상기 건조된 전구체에 H_2SO_4 (98%), HNO_3 (70%) 또는 HCl (35%)을 부어 산처리를 진행한 후, 증류수를 부어 열을 발생시키는 것일 수 있다.
- [53] 일 측면에 따르면, 상기 건조된 전구체를 열처리하는 단계는, 400 °C 내지 600 °C의 온도 조건으로 1 시간 내지 2 시간동안 수행되는 것일 수 있다. 바람직하게는 500 °C의 온도 조건에서 1 시간 내지 2 시간동안 다시 한번 가열하는 것일 수 있다.
- [54] 일 측면에 따르면, 상기 건조된 전구체를 초음파 처리하는 단계는, 상기 건조된 전구체에 IPA(Iso-propyl alcohol)를 부어 1 시간 내지 6 시간동안 초음파 처리를 진행하는 것일 수 있다.
- [55] 일 측면에 따르면, 상기 산처리, 열처리 또는 초음파 처리된 전구체를 건조하는 단계는, 60 °C 내지 80 °C의 온도 조건의 오븐에서 8 시간 내지 16 시간동안 수행되는 것일 수 있다. 바람직하게는 80 °C의 온도 조건의 오븐에서 8 시간 이상 건조하는 것일 수 있다.
- [56] 60 °C 미만의 온도 조건으로 상기 건조하는 단계를 수행할 경우, 건조가 완벽하게 되지 않으며, 이는 잔존수로 인한 샘플의 중량증가를 야기할 수 있다/
- [57] 일 측면에 따르면, 상기 자외선 흡수제는 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 흡수제인 것일 수 있다.
- [58] 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 차단용품은, 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 흡수제; 또는 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 흡수제의 제조방법을 통해 제조된 자외선 흡수제;를 포함한다.

- [59] 폴리머 카본나이트라이드는 값이 싸고 안정하기 때문에 기존의 값비싸고 불안정한 유기물 자외선 차단제 (Oxybenzone 등)들의 사용을 대체하여 그로부터 오는 환경적인 문제를 해결할 수 있으며, 광촉매적 활성이 뛰어난 무기물 자외선 차단제 (이산화티탄 및 산화아연 등)에 비해 발생시키는 고반응성 산소종(ROS)의 양이 적어 이로 인한 피부의 트러블 또한 해결할 수 있다. 게다가, 폴리머 카본나이트라이드는 UV-A(320-400nm)와 UV-B(290-320nm) 두 영역에 대한 흡수가 모두 뛰어나며 얇은 판상의 이차원 구조를 가지기 때문에 발림성도 좋아 자외선 차단제로 사용이 가능하다.
- [60] 일 측면에 따르면, 상기 자외선 차단용품은, 자외선 차단용 화장품 또는 자외선 차단 필터인 것일 수 있다.
- [61] 폴리머 카본나이트라이드 기반 자외선 차단제는 높은 광학적, 화학적 안정성, 그리고 비 알레르기 특성을 포함한 많은 유망한 특징을 가지고 있다. 심지어 폴리머 카본나이트라이드 UV 필터의 나노시트는 표피상층(기질 각질)을 통해 더 나은 도포, 좋은 접착성을 가지며 피부 속으로 쉽게 침투하지 않는다. 게다가 생물학적으로 호환되는 C, H, N만을 화학적 구성요소로 포함한다.
- [62] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [63] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [64] 자외선 차단 화장제로서 폴리머 카본나이트라이드(PCN)의 제조
- [65] 폴리머 카본나이트라이드(PCN)는 공기중에서의 열처리에 의해 합성되었다. 전구체로는 멜라민(Melamine), 디시아나디아미드(Dicyandiamide), 사이안아마이드(Cyanamide), 우레아(Urea) 등을 사용하였으며 전구체를 가열로(Chamber Furnace UAF, Lenton)에 넣어 400 °C 내지 600 °C의 온도 조건으로 2 시간 내지 5시간 동안 가열하여 반응을 완료하였다. 식히고 난 후 가루를 증류수로 세척하여 잔류물을 제거한 후 80 °C 오븐에서 밤새도록 건조시켰다.
- [66] 건조하고 난 후 잘 갈아서 (1) H_2SO_4 (98%), HNO_3 (70%) 또는 HCl(35%)을 부어 산처리를 진행한 다음, 그곳에 증류수를 부어 열을 발생시키거나, (2) 500 °C에서 1~2시간 동안 다시 한번 가열하거나, (3) IPA를 부어 sonication을 1~6시간 동안 진행하였다. 그 후 원심분리를 통해 샘플을 회수하고 증류수로 세척 및 필터링을 진행한다. 그 결과물을 80 °C 오븐에서 밤새도록 건조시켜 PCN을 얻었다.
- [67] 위와 같이 얻은 PCN은 C와 N의 헤테로사이클로 이루어진 트리아진(triazine) 또는 헵타진(Heptazine) 링이 반복되는 2차원 구조를 가진다.
- [68] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리머 카본나이트라이드의 UV-Vis 흡광 스펙트럼이다.
- [69] 도 1을 참조하면, 기존에 사용되고 있는 이산화티탄 및 산화아연과 비교하였을 때 UV-A(320-400nm)와 UV-B(290-320nm) 두 영역에 대한 흡수가 모두 뛰어난 것을 알 수 있다.

[70] Rhodamine B(RhB) 분해 반응실험

[71] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리머 카본나이트라이드와 기존에 사용되는 TiO_2 및 ZnO 를 이용하여 Rhodamine B(RhB) 분해 반응실험을 진행하였다.

[72] 광촉매적 RhB 분해 반응은 Pyrex 반응기에서 수행되었고, 1Sun 필터(Oriel)가 장착된 300 W Xe 램프(Xe Arc lamp source, Oriel)를 광원으로 사용하였다. 광도는 실리콘 검출기를 사용하여 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 측정되었다(Peccell Technologies, Japan).

[73] 증류수 100 mL에 1 mg의 RhB를 함유한 RhB용액에 광촉매 10 mg을 첨가한 후 초음파진동기에서 10 분간 분산시켰다. 흡착/탈착 평형을 확인하기 위해, 연속 교반 아래 어둠 속에서 24시간 동안 정지를 유지하였다.

[74] 24시간 후, 빛을 켜면서 폴리머 카본나이트라이드, TiO_2 및 ZnO 를 이용한 RhB 분해를 시작하였다. 평형점을 포함하여 1시간 동안 10분 간격으로 5 mL씩 추출하였다. 그리고 추출된 시료는 20분 동안 원심분리 하여 가루들을 가라앉혔다. 원심분리 한 용액은 UV-3600 (Shimadzu) 등을 이용하여 흡광도를 수집하였다. 그리고 552nm의 흡수 피크 강도를 통해 광촉매적 활성을 비교할 수 있었다.

[75] 도 2은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리머 카본나이트라이드와 기존의 이산화티탄, 산화아연의 광촉매적 활성을 비교한 그래프이다.

[76] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리머 카본나이트라이드는 광촉매적 활성이 매우 낮은 것을 알 수 있다.

[77] 이러한 결과를 통해 본 발명에 따라 제조된 폴리머 카본나이트라이드를 적용한 자외선 차단 화장료는 비싼데다 광안정성도 낮아 비교적 자주 다시 발라야만 했던 기존 유기 자외선 차단제와는 다르게, 값이 싸고 간단하게 만들 수 있으며 안정적이기까지 하므로 경제성에 있어서 매우 효과적인 것을 알 수 있다.

[78] 또한, 통해 본 발명에 따라 제조된 폴리머 카본나이트라이드를 적용한 자외선 차단 화장료는 광촉매적 활성이 높았던 기존 무기 자외선 차단제와는 달리 광촉매적 활성이 낮아 고반응성 산소종을 적게 만들면서도, UV-A와 UV-B 두 영역에서의 우수한 광흡수 능력을 구현할 수 있음을 알 수 있다.

[79] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

청구범위

- [청구항 1] C 및 N를 포함하는 헤테로사이클 구조를 가지는 폴리머 카본나이트라이드;를 포함하는, 자외선 흡수제.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 C 및 N을 포함하는 헤테로사이클 구조는, 트리아진(triazine) 구조, 헵타진(Heptazine) 링 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 자외선 흡수제.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 자외선 흡수제의 자외선 차단 지수 SPF는, 3.5 이상이고, 상기 자외선 흡수제의 자외선 차단 지수 SFA는, 3.0 이상인 것인, 자외선 흡수제.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 자외선 흡수제를 이용하여 로다민 B 분해반응 시, 하기 수학적 식 1을 만족하는 것인, 자외선 흡수제.
[수학적 식 1]
 $C/C_0 > 0.8$
(단, 상기 C_0 는 로다민 B의 초기농도이고, 상기 C는 분해반응 후 남아있는 로다민 B의 농도이다.)
- [청구항 5] 멜라민(Melamine), 디시안디아미드(Dicyandiamide), 사이안아마이드(Cyanamide), 우레아(Urea), 시아누르산(Cyanuric Acid) 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전구체를 준비하는 단계;
상기 전구체를 가열하는 단계;
상기 가열이 완료된 전구체를 건조시키는 단계;
상기 건조된 전구체를 산처리, 열처리 또는 초음파 처리하는 단계; 및
상기 산처리, 열처리 또는 초음파 처리된 전구체를 건조하는 단계;를 포함하는, 자외선 흡수제의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 전구체를 가열하는 단계는, 400 °C 내지 600 °C의 온도 조건으로 1 시간 내지 10 시간동안 수행되는 것인, 자외선 흡수제의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,

상기 가열이 완료된 전구체를 건조시키는 단계는,
 60 °C 내지 80 °C의 온도 조건의 오븐에서 8 시간 내지 24 시간 동안
 수행되는 것인,
 자외선 흡수제의 제조방법.

[청구항 8] 제5항에 있어서,
 상기 건조된 전구체를 산처리하는 단계는,
 상기 건조된 전구체에 H_2SO_4 (98%), HNO_3 (70%) 또는 HCl (35%)을 부어
 산처리를 진행한 후, 증류수를 부어 열을 발생시키는 것인,
 자외선 흡수제의 제조방법.

[청구항 9] 제5항에 있어서,
 상기 건조된 전구체를 열처리하는 단계는,
 400 °C 내지 600 °C의 온도 조건으로 1 시간 내지 2 시간동안 수행되는
 것인,
 자외선 흡수제의 제조방법.

[청구항 10] 제5항에 있어서,
 상기 건조된 전구체를 초음파 처리하는 단계는,
 상기 건조된 전구체에 IPA(Iso-propyl alcohol)를 부어 1 시간 내지 6
 시간동안 초음파 처리를 진행하는 것인,
 자외선 흡수제의 제조방법.

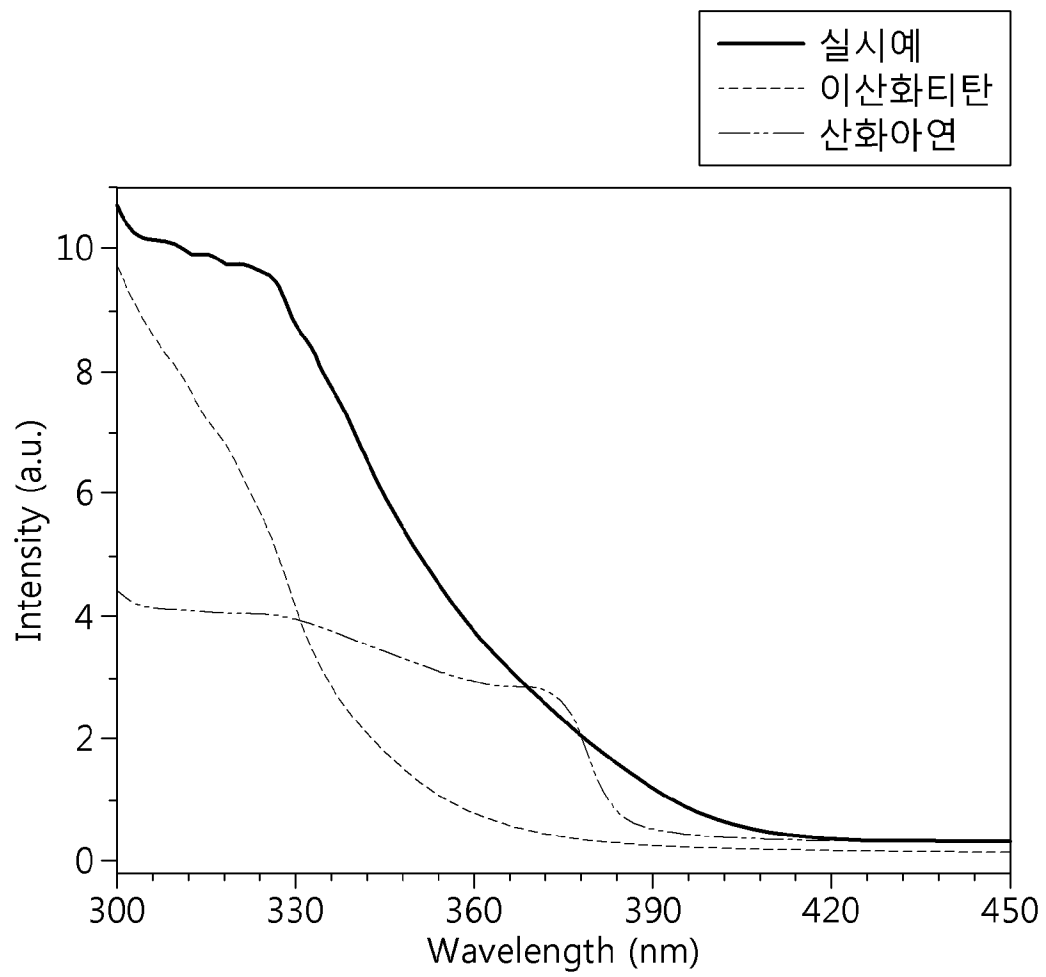
[청구항 11] 제5항에 있어서,
 상기 산처리, 열처리 또는 초음파 처리된 전구체를 건조하는 단계는,
 60 °C 내지 80 °C의 온도 조건의 오븐에서 8 시간 내지 16 시간동안
 수행되는 것인,
 자외선 흡수제의 제조방법.

[청구항 12] 제5항에 있어서,
 상기 자외선 흡수제는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 자외선 흡수제인
 것인,
 자외선 흡수제의 제조방법.

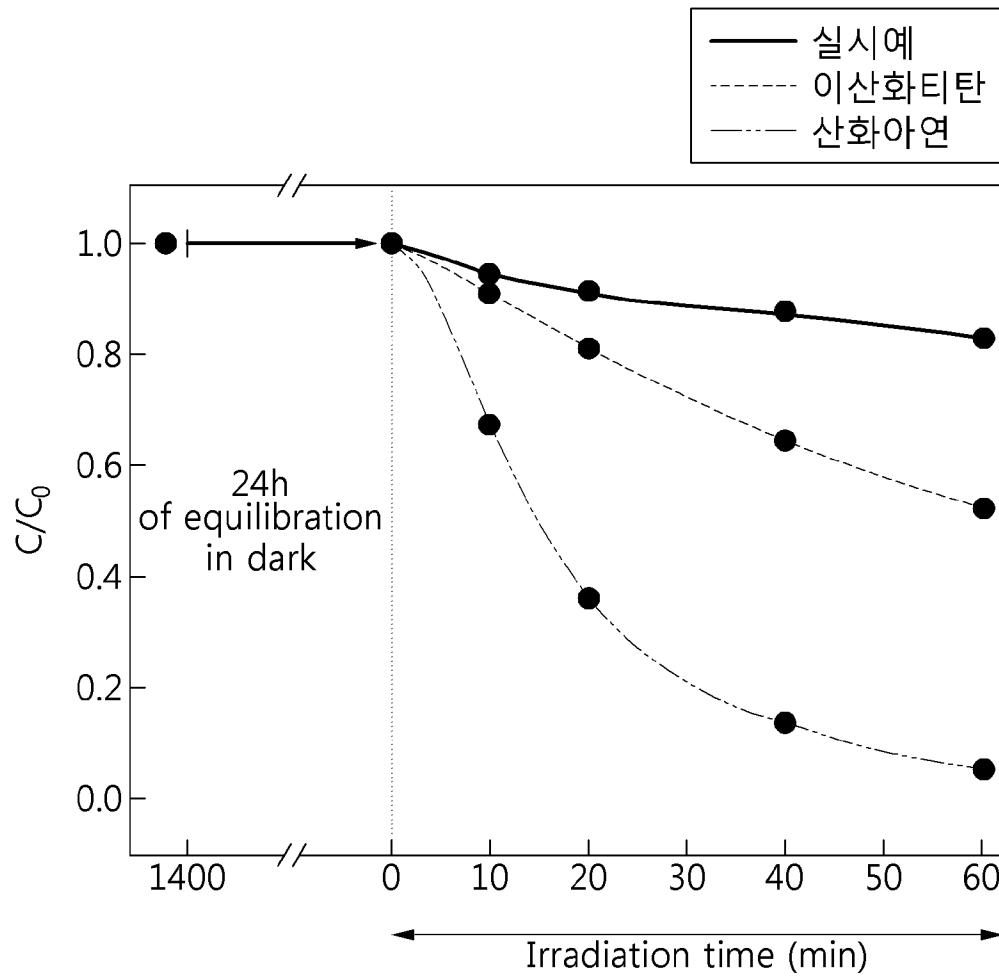
[청구항 13] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 자외선 흡수제; 또는 제5항 내지 제11항
 중 어느 한 항의 자외선 흡수제의 제조방법을 통해 제조된 자외선
 흡수제;를 포함하는,
 자외선 차단용품.

[청구항 14] 제12항에 있어서,
 상기 자외선 차단용품은,
 자외선 차단용 화장품 또는 자외선 차단 필터인 것인,
 자외선 차단용품.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/005969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**A61K 8/49**(2006.01)i; **A61Q 17/04**(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 8/49; B01J 27/24; B01J 35/10; C01B 21/082; C02F 1/30; C09D 7/12; A61Q 17/04

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: 고분자 카본나이트라이드(polymer carbon nitride), 자외선(UV), 멜라민(melamine), 디시안디아미드(dicyandiamide), 사이안아마이드(cyanamide), 우레아(urea), 시아누르산(cyanuric acid)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YUAN, B. et al. UV protection of wood surfaces by graphitic carbon nitride nanosheets. Applied Surface Science. Electronic publication on 30 October 2018. vols. 467-468, pp. 1070-1075. See abstract; pages 1070-1071; and figures 1-8.	1-14
A	CN 108940338 A (HUNAN UNIVERSITY) 07 December 2018. See claims 1-8.	1-14
A	CN 108380237 A (LIAONING UNIVERSITY) 10 August 2018. See entire document.	1-14
A	CN 103785434 A (FUZHOU UNIVERSITY) 14 May 2014. See entire document.	1-14
A	JP 2017-214235 A (INSTITUTE OF PHYSICAL & CHEMICAL RESEARCH) 07 December 2017. See entire document.	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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

26 October 2020

Date of mailing of the international search report

26 October 2020

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, Republic of Korea
35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/005969

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108940338	A	07 December 2018	CN	108940338	B	15 May 2020
CN	108380237	A	10 August 2018	None			
CN	103785434	A	14 May 2014	CN	103785434	B	12 August 2015
JP	2017-214235	A	07 December 2017	JP	6722937	B2	15 July 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A61K 8/49(2006.01)i, A61Q 17/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A61K 8/49; B01J 27/24; B01J 35/10; C01B 21/082; C02F 1/30; C09D 7/12; A61Q 17/04

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: 고분자 카본나이트라이드(polymer carbon nitride), 자외선(UV), 멜라민(melamine), 디시아나디아미드(dicyandiamide), 사이안아마이드(cyanamide), 우레아(urea), 시아누르산(cyanuric acid)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	YUAN, B. 등, 'UV protection of wood surfaces by graphitic carbon nitride nanosheets', Applied Surface Science, 전자공개 2018.10.30, 467-468권, 페이지 1070-1075 초록; 페이지 1070-1071; 도면 1-8	1-14
A	CN 108940338 A (HUNAN UNIVERSITY) 2018.12.07 청구항 1-8	1-14
A	CN 108380237 A (LIAONING UNIVERSITY) 2018.08.10 전체 문헌	1-14
A	CN 103785434 A (FUZHOU UNIVERSITY) 2014.05.14 전체 문헌	1-14
A	JP 2017-214235 A (INSTITUTE OF PHYSICAL & CHEMICAL RESEARCH) 2017.12.07 전체 문헌	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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2020년 10월 26일 (26.10.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 10월 26일 (26.10.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



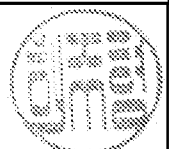
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 108940338 A	2018/12/07	CN 108940338 B	2020/05/15
CN 108380237 A	2018/08/10	없음	
CN 103785434 A	2014/05/14	CN 103785434 B	2015/08/12
JP 2017-214235 A	2017/12/07	JP 6722937 B2	2020/07/15