(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월27일
(11) 등록번호 10-2734777
(24) 등록일자 2024년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 8/02 (2006.01) *A61K 8/19* (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01) *A61K 8/26* (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01) *A61K 8/29* (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01) *A61Q 19/02* (2006.01)
A61Q 19/08 (2006.01) *C01G 1/02* (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61K 8/0279 (2013.01)
A61K 8/19 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7002052(분할)
(22) 출원일자(국제) 2018년06월26일
심사청구일자 2023년02월15일
(85) 번역문제출일자 2023년01월17일
(65) 공개번호 10-2023-0016252
(43) 공개일자 2023년02월01일
(62) 원출원 특허 10-2020-7001872
원출원일자(국제) 2018년06월26일
심사청구일자 2020년01월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/067083
(87) 국제공개번호 WO 2019/002275
국제공개일자 2019년01월03일
(30) 우선권주장
17305792.8 2017년06월26일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2016198537 A1
US06680013 A

(73) 특허권자
로레알
프랑스공화국, 파리 F-75008, 뤼 르와이얄 14
(72) 발명자
비달 로랑
프랑스 93600 올네 수 부아 아브뉘 외젠 슈엘러 1 로레알
베스나디에르 쥘리
프랑스 93600 올네 수 부아 아브뉘 외젠 슈엘러 1 로레알
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 변진석

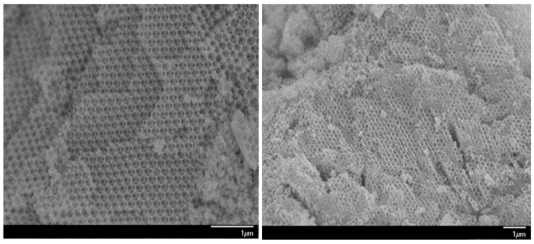
(54) 발명의 명칭 **피부의 가시적 및/또는 촉감적 불균일성 감소를 위한 정렬된 다공성 물질을 포함하는 미용 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 요철부를 갖는 피부, 반점 또는 노화 관련 불균일성을 갖는 피부의 표면 외관을 개선시키기 위한 미용 방법에 관한 것으로서, 이러한 방법을 필요로 하는 인간 피부에 타원형 다공을 포함하는 3차원 정렬된 다공성 구조의 입자를 포함하는 조성물을 도포하는 단계를 포함하고, - 상기 다공은 50 nm 내지 500 nm 범위의 평균 다공

(뒷면에 계속)

대 표 도



직경을 갖고, - 다공 직경은 15% 이하로 가변적이며, - 상기 입자는 1 내지 50 ㎛ 범위의 평균 최대 치수를 갖고, 여기서 상기 무기 물질은 (a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속의 금속 산화물, (b) 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함) 또는 (c) (a) 및 (b)의 금속 산화물 및 메탈로이드인, 공유적으로 결합된 금속 산화물 및 메탈로이드의 망상체로부터 수득되는 연속상을 포함한다. 본 발명은 또한 특정한 유기 물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
A61K 8/25 (2013.01)
A61K 8/26 (2013.01)
A61K 8/27 (2013.01)
A61K 8/29 (2013.01)
A61Q 19/00 (2013.01)
A61Q 19/02 (2013.01)
A61Q 19/08 (2013.01)
C01G 1/02 (2013.01)
C01G 23/053 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

요철부를 갖는 피부, 반점 또는 노화 관련 불균일성을 갖는 피부의 표면 외관을 개선시키기 위한 미용 방법으로서, 이러한 방법을 필요로 하는 인간 피부에 타원형 다공을 포함하는 3차원 정렬된 다공성 구조를 갖는 입자로 제조된 무기 물질을 포함하는 조성물을 도포하는 단계를 포함하고,

- 상기 다공은 50 nm 내지 500 nm 범위의 평균 다공 직경을 갖고,

- 다공 직경은 15% 이하로 가변적이며,

- 상기 입자는 1 내지 50 ㎛ 범위의 평균 최대 치수를 갖고,

- 상기 입자는 적어도 소수성 성분으로 코팅되지 않고,

상기 무기 물질은 공유적으로 결합된 금속 산화물 및 메탈로이드의 망상체로 제조된 연속상을 포함하며, 금속 산화물 및 메탈로이드는

(a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속의 금속 산화물, 및

(b) 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함)이고,

상기 무기 물질은 색상을 제공하지 않고, 무기 물질의 입자의 금속 산화물은 ZnO, TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 미용 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방법은 피부의 가시적 및/또는 촉감적 불균일성의 감소를 위한 방법으로서, 이러한 방법을 필요로 하는 인간 피부에 상기 조성물을 도포하는 단계를 포함하는 것인 미용 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 무기 물질의 평균 다공 직경은 120 nm 내지 380 nm 범위인 미용 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 무기 물질의 평균 다공 직경은 150 nm 내지 280 nm 범위인 미용 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 무기 물질의 다공 직경은 10% 이하로 가변적인 것인 미용 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 무기 물질의 입자의 평균 최대 치수는 1 내지 20 ㎛ 범위인 미용 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 무기 물질의 입자의 평균 최대 치수는 5 내지 10 ㎛ 범위인 미용 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 연속상은 (a) TiO_2 및 (b) SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함) 의 혼합물로부터 수득되는 것인 미용 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 연속상은 무기 물질의 총 부피에 대해 1 내지 26% 범위의 양으로 무기 물질에 존재하는 것인 미용 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 무기 물질은 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 30 중량% 범위의 양으로 조성물에 존재하는 것인 미용 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 조성물은 항노화 활성제 및/또는 지성 피부에 작용하는 활성제, UV 여과제, 탈색 활성제 또는 보습제를 더 포함하는 것인 미용 방법.

청구항 13

타원형 다공을 포함하는 3차원 정렬 거대다공성 구조를 갖는 입자를 포함하는 무기 물질로서,

- 상기 다공은 280 nm 초과 및 500 nm 미만의 평균 다공 직경을 갖고,

- 다공 직경은 15% 이하로 가변적이고,

- 상기 입자는 1 내지 50 ㎛ 범위의 평균 최대 치수를 갖고,

- 상기 입자는 적어도 소수성 성분으로 코팅되지 않고,

상기 무기 물질은 공유적으로 결합된 금속 산화물 및 메탈로이드의 망상체로 제조된 연속상을 포함하며, 금속 산화물 및 메탈로이드는

(a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속 (M)의 금속 산화물, 및

(b) 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함)

이고, Si 및 (a)에서 언급된 M 간 (a)/(b) 몰 비율은 5/95 내지 80/20를 포함하고,

상기 무기 물질은 색상을 제공하지 않고, 상기 금속 산화물은 ZnO, TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것인 무기 물질.

청구항 14

제13항에 있어서, 무기 물질의 평균 다공 직경은 280 nm 초과 및 380 nm 미만인 무기 물질.

청구항 15

제13항에 있어서, 무기 물질의 다공 직경은 10% 이하로 가변적인 것인 무기 물질.

청구항 16

삭제

청구항 17

제13항에 있어서, 연속상은 무기 물질의 총 부피에 대해 1 내지 26% 범위의 양으로 무기 물질에 존재하는 것인 무기 물질.

청구항 18

고체 연속상 및 타원형 다공을 포함하는 3차원 정렬된 다공성 구조를 갖는 입자를 포함하는 무기 물질을 제조하기 위한 방법으로서,

상기 입자는 적어도 소수성 성분으로 코팅되지 않고,

(i) 주형으로서 단분산 유기 중합체 입자의 규칙 배열로 형성된 콜로이드 결정을 제공하는 단계로서, 상기 유기

중합체 입자의 직경은 65 nm 내지 650 nm로 가변적인 것인 단계,

(ii) 콜로이드 결정의 단분산 입자 사이 간극에 비정질 고체를 생성시키고 상기 고체 연속상 및 이의 복합 콜로이드 결정을 형성시키도록, 연속상의 전구체를 첨가하는 단계, 및

(iii) 상기 고체 연속상에 다공의 규칙 배열을 형성하도록 단분산 입자를 제거하는 단계를 포함하고,

상기 연속상의 상기 전구체는

(a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속 (M) 의 금속 산화물의 전구체, 및

(b) 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함)의 전구체

의 혼합물이고, Si 및 (a)에서 언급된 M 간 (a)/(b) 몰 비율은 5/95 내지 80/20을 포함하고,

상기 무기 물질은 색상을 제공하지 않고,

상기 금속 산화물은 ZnO, TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것인 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 요철부, 피부색 불균일성 또는 노화 관련 불균일성 또는 결함, 및 보다 특히 가시적 및/또는 촉감적 불균일성을 갖는 피부의 표면 외관을 개선시키기 위한 미용 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한 타원형 다공을 포함하는 3-차원 정렬된 다공성 구조의 입자를 포함하는 신규 무기 물질에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이들 입자를 포함하는 미용 조성물에 관한 것이다. 이들 조성물은 개선된 소프트 포커스 (soft focus) 효과 속성을 갖는 조성물이라고 한다.

배 경 기 술

[0003] 헬리오더마 (helioderma), 여드름 흉터 또는 노화와 관련된 피부 결점 및 불균일성, 예컨대 주름, 잔주름, 팽창 모공, 과다각질화를 가진 사람들은 이들 결함을 가리고 싶어하고 이러한 목적을 위해 미용 또는 피부학적 조성물 또는 항노화 프로토콜을 사용하고 싶어한다는 것이 공통으로 관찰된다.

[0004] 따라서 이러한 사람들은 모공을 통한 피지의 과다분비 결과를 감소시키는 것을 가능하게 하거나, 또는 표피의 죽은 세포를 박피시키거나 또는 손상된 표피 또는 진피의 표면층을 제어된 방식으로 파괴하고자 의도되는 필링 효과를 유도시키는 것을 가능하게 하는 미용 조성물을 사용할 수 있다. 이러한 사람들은 파괴된 층의 재생 및 피부를 치밀화시키기 위한 기저층의 탄성 섬유 및 콜라겐의 재생산을 기다린다. 예를 들어, 이들 조성물은 AHA의 유도체 예컨대 글리콜산 또는 트로클로르아세트산을 함유한다.

[0005] 불행하게도, 얻어진 효과는 즉각적이지 않고 그들 효능은 상대적으로 부족하며 일부 경우에는 바람직하지 않은 피부 과민 반응이 발생된다.

[0006] 다른 해법은 알려진 근육 고긴장에 대항하기 위한 보툴리늄 독소 (보톡스) 또는 체적 손실의 보상을 위한 히알루론산의 주사와 같은 프로토콜을 사용하는 것으로 이루어진다. 이들 주사는 전문가가 수행하고 불균일성의 자각에 분명하게 가시적인 효과를 유도한다. 다른 한편으로, 이들 프로토콜은 장기간, 침습적이고, 즉각적인 효과가 불가능하며 환자 스스로 적용불가능하다.

[0007] 다른 해법은 콜라겐의 생산을 열적으로 자극시키고 엘라스틴 섬유의 팽팽해짐을 촉진시키기 위해 고주파를 사용하는 프로토콜인 써마팅 (thermating)을 사용하는 것이다. 역시, 이것은 의료 감독하에 수행되고, 즉각적이고 자가-실행적인 효과는 가능하지 않다.

[0008] 그들 주름의 가시성을 제한하고 싶은 이들은 또한 콜라겐의 생산을 자극하기 위해 레티놀과 같은 레티노이드 함유 미용 조성물의 사용을 고려할 수 있다. 다른 미용 조성물은 성장 인자 또는 그외 비타민 C에 대해 작용하는 작용제를 함유한다. 그러나 그 효과는 오직 6주 내지 9주 후에나 얻어진다.

[0009] 신속하게 인지되는 효과를 제공하는 미용 조성물 분야에서, 그 작용 방식이 모공 및 잔주름으로 패인 구역을 매우는 것으로 이루어지는 실리콘 유도체가 이미 사용되고 있다. 따라서 요철부의 불균일성의 감지는, 그러나

중대하며 투명한 마스킹 제공없이, 감소된다.

[0010] 피부에 매우 칙칙한 외관을 부여하고 그에 따라 인위적으로 노화된 피부 자각의 원인이 되는 미용 조성물의 사용을 피하기 위해서, 보습제를 함유하는 미용 조성물은 피부 건조로 인한 주름의 과도한 가시성을 방지 가능하게 한다.

[0011] 다른 해법은 미세 주름 커버력을 부여하는 파운데이션과 같은 미용 조성물의 사용으로 이루어진다. 그 효과가 즉각적이지만 이렇게 제공되는 커버력은 그들 얼굴 또는 보다 일반적으로 그들 피부의 자연스러운 외관을 보존하려고 하는 사람에게 그 얼굴에 부자연스러운 외관 및 원하지 않는 마스크 효과를 부여한다.

[0012] 많은 미용 조성물들이 피부 결함 또는 결점 예컨대, 예를 들어 주름, 잔주름, 모공, 거칠기 등을 숨기려는 시도의 목적으로 개발되었다. 이러한 시도는 미세 입자 형태 하에서 결함 및 결점을 덜 강조하도록 빛을 반사 및/또는 발산시키는 성분을 조성물에 유입시키는 것을 포함하였다. [Emmert, "Quantification of the Soft-Focus Effect", Cosmetics and Toiletries, 111, 57-61 (1996)]은 이러한 광-발산/산란 성분을 사용하여 소프트-포커스 효과를 생성시키려는 시도를 논의하고 있다. 소프트 포커스 지수가 높을 경우, 조성물은 큰 소프트-포커스 효과를 일으켜서, 요철부의 감지를 변화시킴으로써 결함을 가리는 결과를 낳는다.

[0013] 입자는 (1) 가시적 영역에서 최소의 빛 흡수성, (2) 피부의 자연스러운 외관을 생성시키지 않기 위해 높은 총 투과성, (3) 피부에 의한 광선의 반사로 생성된 후방 산란이 고르게 분산되는 것으로 보이도록 발산되는 이러한 투과성, (4) 주름외관을 증가시키는 광택을 최소화하도록 최소의 정반사, 및 (5) 기저 주름과 무관한 영역 상에 고른 배광성을 갖도록 고산란에 의한 반사성을 가져야만 한다.

[0014] 일반적으로, 이러한 미용 조성물은 소프트-포커스 효과를 획득하려는 시도로 붕소 나이트라이드 입자 또는 나일론 입자, 중합체-코팅된 알루미늄 플레이트, 구형 실리카 입자, 실리콘 엘라스토머, 평면형 분말, 구형 분말 예컨대 PMMA, 바륨 술페이트 등, 및/또는 고굴절률 분말 예컨대 티타늄 이산화물, 아연 산화물 및 철 산화물을 함유한다. 그러나, 이러한 제품들은 예를 들어 고도의 불투명 물질의 사용으로 인한 피부의 부자연스러운 모습 및 평면형 물질의 사용으로 인한 피부 결함의 강조와 같은 문제점을 가졌다. 게다가, 이러한 제품들은 일반적으로 최적 또는 바람직한 소프트-포커스 효과 속성을 갖지 않는다.

[0015] 그러므로, 결과적으로 커버링 마크없이 피부의 매우 자연스러운 외관을 유지하면서, 잔주름 및 보다 가시적인 주름 예컨대 표정선 수준을 포함하는, 요철부, 피부색 불균일성, 예를 들어 반점 또는 노화 관련 불균일성을 갖는 피부의 불균일성의 마스킹을, 즉각적이고, 영속적인 방식으로, 부여하는 새로운 미용 방법을 제공할 필요가 있다.

[0016] 특히, 예컨대 요철부, 피부색 불균일성, 예컨대 피부 반점 또는 노화 관련 불균일성을 갖는 피부에 도포시 자연스럽거나, 불투명하지 않거나 또는 커버링된 외관을 보장하기 위해, 가시적으로 투명하거나, 무색이거나 또는 채색되는 것을 또한 포함하여, 영속적인 방식으로, 그들이 매우 흐릿한 외관을 부여하고 실제로 요철부, 피부색 불균일성 또는 노화 관련 불균일성을 갖는 피부의 가시성을 감소시키는, 미용 조성물에 함유되는 물질에 대한 실제적인 요구가 존재한다.

[0017] 또한 가시 범위에서 완벽하게 투명하거나 또는 투명하면서 천연 색상을 부여할 수 있는, 이러한 불균일성 결함 또는 결점을 갖는 피부 상의 미용 필름을 수득하려는 요구가 존재한다.

[0018] 또한 개선된 소프트 포커스 효과 속성을 갖는 미용 조성물을 시행하는 적합한 미용 방법에 대한 요구가 남아있다.

[0019] 본 말명의 목적은, 정확하게, 상기 언급된 문제점을 극복하여 요구의 일부 또는 전부를 충족시키는 것이다.

발명의 내용

[0020] **발명의 개요**

[0021] 예상치 않게, 유리하게, 본 출원의 발명자는 이들 단점이 타원형 다공을 포함하는 3차원적으로 정렬된 다공성 구조의 입자를 포함하는 무기 물질 및 그들을 함유하는 조성물을 통해서 극복될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0022] 본 발명자는 특히, 실시예에 예시된 바와 같이 청구된 물질이 그들의 투명성을 통해서, 요철부, 피부 반점 또는 노화 관련 불균일성을 갖는 피부의 표면 외관을 개선시키는 능력을 나타낸다는 것을 입증하였다.

[0023] 보다 특별히, 본 발명자는 놀랍게도 (a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속의 금속 산화물, (b) 적어도

SiO_2 또는 Si_xO_y (x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함), 또는 (c) 공유적으로 결합된 금속 산화물 및 메탈로이드의 망상체로부터 수득되는 연속상을 포함하는 무기 물질이, 피부 상에 도포되는 미용 조성물에서 시행되는 경우에, 특히 광학 현상을 통한 대비를 감소시켜서, 피부 상에 자연스러운 효과를 생성시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 이러한 무기 물질은, 상기 환경에서, 최소량의 가시광의 후방-산란, 및 이의 적당량의 투과가 이러한 위장 효과를 일으킬 수 있게 한다.

[0024] 이의 제1 양상 중 하나에 따라서, 본 발명의 일 주제는 요철부를 갖는 피부, 반점 또는 노화 관련 불균일성을 갖는 피부의 표면 외관을 개선시키기 위한 미용 방법에 관한 것으로서, 이 방법은 이를 필요로 하는 인간 피부에 타원형 다공을 포함하는 3차원 정렬된 다공성 구조를 갖는 입자로 제조된 무기 물질을 포함하는 조성물을 도포하는 단계를 포함하고,

[0025] - 상기 다공은 50 nm 내지 500 nm 범위의 평균 다공 직경을 갖고,

[0026] - 다공 직경은 15% 이하로 가변적이며,

[0027] - 상기 입자는 1 내지 50 ㎛ 범위의 평균 최대 치수를 갖고, 여기서 상기 무기 물질은

[0028] (a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속의 금속 산화물, 또는

[0029] (b) 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함), 또는

[0030] (c) (a) 및 (b)의 금속 산화물 및 메탈로이드인, 공유적으로 결합된 금속 산화물 및 메탈로이드의 망상체

[0031] 로부터 수득된 연속상을 포함한다.

[0032] 특히, 본 발명은 상기 기술된 바와 같이, 바람직하게 개선된 소프트 포커스 효과 속성을 갖는 조성물을 이를 필요로 하는 인간 피부에 도포하는 단계를 통해, 요철부를 갖는 피부의 표면 외관을 개선시키기 위한 미용 방법에 관한 것이다.

[0033] 특히, 본 발명은 헬리오더마, 여드름 흉터 또는 노화와 관련된 적어도 하나의 피부 요철부 결점 또는 불균일성, 예컨대 미세 주름, 잔주름, 팽창 모공, 과다각질화를 갖는 피부의 표면 외관을 개선시키는 것에 관한 것이다.

[0034] 본 발명에 따른 미용 방법은 헬리오더마, 여드름 흉터 또는 노화와 관련된 피부 결점 및 불균일성, 예컨대 미세 주름, 잔주름, 팽창 모공, 과다각질화를 갖는, 이들 결함을 마스킹하고 싶어하는 개체의 인간 피부에 도포를 위해 특히 적합하다.

[0035] 본 발명의 또 다른 주제는 타원형 다공을 포함하는 3차원 정렬 거대다공성 구조를 갖는 입자를 포함하는 무기 물질이고,

[0036] - 상기 다공은 280 nm 초과이고 500 nm 미만인 평균 다공 직경을 갖고,

[0037] - 다공 직경은 15% 이하로 가변적이며,

[0038] - 상기 입자는 1 내지 50 ㎛ 범위의 평균 최대 치수를 갖고, 여기서

[0039] 상기 무기 물질은 공유적으로 결합된 금속 산화물 및 메탈로이드의 망상체로 제조된 연속상을 포함하고, 금속 산화물 및 메탈로이드는

[0040] (a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속 (M)의 금속 산화물,

[0041] (b) 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함)이고, 중량비로 Si 및 (a)에 언급된 바와 같은 M 간 (a)/(b) 몰 비율은 5/95 내지 80/20을 포함한다.

[0042] 따라서, 상기 무기 물질은 본 발명의 일부를 형성하는, 상기 정의된 바와 같은 보다 특별한 무기 물질이다.

[0043] 이의 또 다른 양상에 따라서, 본 발명의 주제는 고체 연속상 및 타원형 다공을 포함하는 3차원 정렬된 다공성 구조를 갖는 입자를 포함하는 무기 물질을 제조하기 위한 방법이고, 이 방법은

[0044] (i) 주형으로서 단분산 유기 중합체 입자의 규칙 배열로 형성된 콜로이드 결정을 제공하는 단계로서, 상기 유기 중합체 입자의 직경은 65 내지 650 nm로 가변적인 것인 단계,

[0045] (ii) 콜로이드 결정의 단분산 입자 사이 간극에 비정질 고체를 생성시키고, 상기 고체 연속상 및 이의 복합 콜

로이드 결정을 형성시키도록 연속상의 전구체를 첨가하는 단계, 및

[0046] (iii) 상기 고체 연속상에 다공의 규칙 배열이 형성되도록 단분산 입자를 제거하는 단계를 포함하고,

[0047] 상기 연속상의 상기 전구체는

[0048] (a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속의 금속 산화물의 전구체, 및

[0049] (b) 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함)의 전구체

[0050] 의 혼합물을 포함하고, 중량비로 Si 및 (a)에서 언급된 M 간 (a)/(b) 몰 비율은 5/95 내지 80/20을 포함한다.

[0051] 본 발명은 또한 특히 본 발명에서 기술되거나 또는 청구되는 무기 물질을 포함하는 조성물의 피부 결점 위장 및/또는 변장 유효량을 이러한 위장 또는 변장을 필요로 하는 피부에 도포하는 단계를 포함하는, 피부 결점을 위장 및/또는 변장하는 방법에 관한 것이다.

[0052] 본 발명은 또한 본 발명에서 기술되거나 또는 청구되는 바와 같은 무기 물질을 포함하는 조성물을 케라틴 물질에, 특히 케라틴 물질의 외관을 향상시키기에 충분한 양으로 도포하는 단계에 의한, 노화된 피부 또는 요철부 또는 피부 반점, 특히 헬리오더마, 여드름 흉터, 잔주름, 팽창 모공 또는 과다각질화와 관련된 불균일성을 갖는 피부의 외관을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0053] - 도 1은 실시예 1에서 제조된 바와 같이 5% TiO_2 - 95% SiO_2 로 제조된 연속상을 갖는 물질 M1의 SEM 이미지를 도시한다.

- 도 2는 실시예 1에서 제조된 바와 같이 25% TiO_2 - 75% SiO_2 로 제조된 연속상을 갖는 물질 M2의 SEM 이미지를 도시한다.

- 도 3은 실시예 1에서 제조된 바와 같이 50% TiO_2 - 50% SiO_2 로 제조된 연속상을 갖는 물질 M3의 SEM 이미지를 도시한다.

- 도 4는 실시예 1에 제조된 바와 같이 75% TiO_2 -25% SiO_2 로 제조된 연속상을 갖는 물질 M3의 SEM 이미지를 도시한다.

- 도 5는 100% SiO_2 로 제조된 연속상을 갖는 물질 M5의 SEM 이미지를 도시한다.

- 도 6은 실시예 1에서 제조된 바와 같이 100% TiO_2 로 제조된 연속상을 갖는 물질 M6의 SEM 이미지를 도시한다.

- 도 7은 실시예 1에서 제조된 바와 같이 100% TiO_2 로 제조된 연속상을 갖는 물질 M7의 SEM 이미지를 도시한다.

-도 8은 다공/연속상 배열의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] **바람직한 실시형태의 설명**

[0055] 본 발명의 구성에서 다음의 용어들은 하기의 의미를 갖는다.

[0056] - "3차원으로 정렬된 다공성 구조"는 다공이 고체 연속상 내에서 규칙적인 주기적 배열을 형성하거나 또는 정렬된 구조를 의미한다.

[0057] - 본 발명의 목적을 위해서 용어 "피부"는 입술을 포함한, 신체의 모든 피부, 바람직하게, 얼굴, 목 및 목선의 피부, 및 또한 입술을 의미하고자 한다.

[0058] - 용어 "노화된 피부"는 노화의 징후, 예컨대 주름을 보이는 피부를 의미하고자 한다.

[0059] - "요철부 또는 피부색 불균일성을 갖는 피부"는 헬리오더마, 여드름 흉터, 잔주름, 팽창 모공 또는 과다각질화와 관련된 불균일성 또는 피부 반점을 갖는 피부를 의미하는 것과 관련된다.

[0060] - 용어 "실온"은 약 25℃의 온도를 의미하고자 한다. 이것은 대기압 (즉, 1.013 ×10^5 Pa의 압력)에서 설정된다,

[0061] - "굴절률"은 물질과 그 물질 내 전파 방사선 간 상호작용에 관한 것이다. 상기 굴절률은 직접적으로 측정될 수 없다. 이것은 [A. Stein and al., Materials Views, 2010, 20, 2565-2578]의 공개물에 기술된 식에 따라 계산할 수 있다.

[0062] - 탁도 (haze)는 30분 동안 실온 (25℃)에서 건조된 50 ㎛ 두께층을 도포하기 위해 타이어-필름 도포기를 사용하여 society BYK의 기준 100045425 하에 판매된 폴리에스테르 필름 상에 본 발명에 따른 조성물을 침착하는 단계로 이루어진 방법으로 측정하였다. 수득된 건조층 상에서 탁도 및 투명도 측정은 BYC Additive & Instruments의 Hazegard plus 장비를 사용해 수행하였다.

[0063] **입자**

[0064] 본 발명에 따른 무기 물질은 타원형 다공을 갖는 고체상을 포함하는 3차원적으로 정렬된 거대다공 구조의 입자를 포함한다.

[0065] 입자는 하기에 보다 특히 상술된다.

[0066] 첫번째 내용으로서, 본 발명의 무기 물질은 색상을 제공하기 위한 것이라기 보다는 약간 백색 색상이다.

[0067] 미용 방법으로 시행되는 무기 물질로서, 본 발명의 대상은 연속상을 포함하고, 상기 무기 물질은 (a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속의 금속 산화물, 또는 (b) 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함) 또는 (c) (a) 및 (b)의 금속 산화물 및 메탈로이드인, 공유적으로 결합된 금속 산화물 및 메탈로이드의 망상체로부터 수득되는 연속상을 포함한다. 특히, 상기 무기 물질의 연속상은 (c) (a) 및 (b)의 금속 산화물 및 메탈로이드인, 공유적으로 결합된 금속 산화물 및 메탈로이드의 망상체를 포함한다. 상기 무기 물질은 하기 설명에서 "*제1 실시형태*"에 속하는 것으로 간주될 것이다.

[0068] 뿐만 아니라, 본 발명의 무기 물질 대상은 공유적으로 결합된 금속 산화물 및 메탈로이드의 망상체로 제조된 연속상을 포함하고, 금속 산화물 및 메탈로이드는

[0069] (a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속의 금속 산화물, 및

[0070] (b) 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함)

[0071] 이고, Si 및 (a)에서 언급된 M 간 몰 비율은 5/95 내지 80/20을 포함한다. 상기 무기 물질은 하기 설명에서 "*제2 실시형태*"에 속하는 것으로 간주될 것이다.

[0072] 달리 말해서, 상기 제2 실시형태의 상기 신규 물질은 Si-O-M의 얽혀진 무기 망상체로 이루어지고, 여기서 M은 이러한 타원형 다공을 포함하는 3차원 정렬 거대다공성 구조에서 1 내지 6의 원자가의 금속이다.

[0073] 바람직하게, 제1 및 제2 실시형태에 따라서, 특히 제2 실시형태에 따른 무기 물질은 색상을 제공하지 않는다.

[0074] 입자 크기

[0075] 상기 입자는 상기 기술된 바와 같은 양쪽 실시형태에 대해, 본 발명에서 또한 크기라고도 하는, 1 내지 50 ㎛ 범위의 평균 최대 치수를 갖는다.

[0076] 상기 크기는 유리하게는 1 내지 20 ㎛ 범위, 특히 5 내지 10 ㎛ 범위이다.

[0077] 본 발명에 따른 입자는 다형성 형상을 가지며, 바람직하게는 소판의 형태이다.

[0078] 다공

[0079] 입자의 무기 물질의 화학 성질에 따라서, 다공 직경 (**d**)는 입자가 반사하게 되는 가시광 또는 UV 파장의 범위를 사전 결정하기 위해 문헌 ("Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals" Schroden and *al*, Chem. Mater. 2002, 14, 3305-3315)에 규명된 물리 법칙에 따라서 계산된다. 하기 본 명세서의 설명을 통해 보다 명확해지는 바와 같이, 주형을 형성시키는데 유용한 다양한 단분산 유기 중합체 구체는 이 기준으로부터 상이한 직경을 갖는 것으로 정의되고, 이들 직경은 간격 [**d**; 1,3.**d**] 내이다.

[0080] 무기 물질의 다공은 타원형 형상으로 존재한다. 다공은 그들 사이에 실질적으로 규칙적이거나 또는 일정한

간격을 갖도록 무기 구조체에 배열된다. 그러나, 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이, 거대다공성 구조 내 일부 결함은 불가피하다.

[0081] "평균 다공 직경"은 중간의 다공 직경을 의미한다. 이것은 예를 들어 주사 전자 현미경 (SEM)으로 측정될 수 있다.

[0082] 상기 기술된 바와 같이 제1 실시형태의 경우 평균 다공 직경은 50 내지 500 nm, 특히 120 nm 내지 380 nm, 보다 특히 150 nm 내지 280 nm 범위이다.

[0083] 상기 기술된 바와 같이 제2 실시형태의 경우 평균 다공 직경은 280 내지 500 nm, 특히 280 nm 내지 380 nm 범위이다.

[0084] 본 발명의 구성에서, 용어 "초과"는 하한치 값을 포괄하지 않는다.

[0085] 달리 말해서, 본 발명은 "균일한" 다공성 구조, 즉 실질적으로 동일한 직경을 갖는 다공을 포괄하는 것에 관한 것이다. 이것은 본 발명의 구성에서 다공 직경이 바람직하게 단분산이거나 또는 그외에 다공 직경이 15% 이하로, 바람직하게 10% 이하, 및 보다 더 바람직하게 5% 이하로 가변적이라는 것을 의미한다. 또한 이것은 본 발명에 따른 전체 입자로부터 선택된 임의의 2개 입자의 다공 직경 값 사이의 편차가 상기 2개 입자의 최대 다공 직경에 대해서 15%를 초과하지 않는다는 것을 의미한다.

[0086] 무기 물질 / 연속상

[0087] 하기 설명은 상기 기술된 바와 같은 양쪽 실시형태에 관한 것이다.

[0088] 본 발명에 따른 무기 물질의 금속 산화물은 ZnO, TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, 또는 이의 혼합물로부터 선택되고, 보다 특히 TiO_2 이다.

[0089] 특정 실시형태에 따라서, 연속상은 (a) TiO_2, (b) SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함) 또는 (c) 이의 혼합물로부터 수득된다.

[0090] 바람직한 실시형태에 따라서, 연속상은 TiO_2 (a) 및 SiO_2 또는 Si_xO_y (b) (여기서 x 및 y는 상기 언급된 바와 같음)의 혼합물 (c)로부터 수득된다. 특히 바람직한 실시형태에 따라서, 연속상은 5/95 내지 95/5, 바람직하게 25/75 내지 75/25의 중량비의 TiO_2 및 SiO_2 또는 Si_xO_y 의 혼합물로부터 수득된다.

[0091] 임의의 이론에 국한됨이 없이, 발명자는 금속 산화물 (a) 및 SiO_2 또는 Si_xO_y 의 혼합물 (c)로 수득된 연속상을 갖는 무기 물질을 포함하는 조성물이 특히 양호한 소프트-효과 속성을 나타낸다는 것을 주목하였다. 실제로, 하기 실시예에서 입증된 바와 같이, 이러한 입자는 우수한 투명도 및 우수한 탁도력을 부여한다.

[0092] 양쪽 실시형태 경우에서 고체 연속상은 물질의 총 부피에 대해서 1 내지 26%의 양으로, 바람직하게 3 내지 10%의 양으로 존재할 수 있다.

[0093] 다공은 바람직하게 공기를 함유한다.

[0094] 도 8은 본 발명의 구성 내에 그 모두가 포괄되는 2가지 특정한 배열 경우를 예시한다. 본 발명에 따라서 다공은 물질 내에서 완벽하게 조직화되고 그 안의 규칙적인 주기적 배열을 따른다. 도 6에서 매개변수 (e)로 표시된 각 다공 사이의 거리는 일정하고 2 내지 100 nm, 바람직하게 2 내지 20 nm, 보다 더 바람직하게 5 내지 10 nm로 가변적이다.

[0095] 본 발명에 따르고 하기에 더욱 기술되는 바와 같은 고체 연속상의 형성 동안, 물질에서 다공의 바람직한 크기를 더욱 수득하기 위해서 결정된 크기의 중합체 입자로 구성된 형성된 콜로이드 결정은 금속 산화물 전구체의 조합의 용액으로 피복된다.

[0096] 입자는 바람직하게 1% 내지 26%로 계산된 전체 체적 분율을 갖는다.

[0097] 전체 체적 분율의 계산 방법은 소논문 ["Tuning solvent-dependent color changes of three-Dimensionally ordered porous (3DOM) materials through compositional and geometric modifications" Blanford and *al*, *Advanced Materials*, 2001,13, 1, 26-29]에 개시되어 있다.

[0098] 제조 방법과 관련된 하기 문맥을 통해서 명확해지고, 상기에 이미 언급된 바와 같이, 다공의 형성은 주형으로서

유기 입자 덕분에 수행될 수 있다. 이러한 입자는 하소 공정을 통해서 추출될 수 있다.

[0099] 제조 방법

[0100] 본 발명에 따라서, 제조 방법은 무기 구조체 내에 다공의 형성을 위한 유기 중합체 주형을 시행한다.

[0101] 이러한 방법은 예를 들어, US 6,680,013 및 [J. Polym. Chem, 1992, 30, 137]에 기술되어 있다. 문헌 WO2016/198537은 또한 본 발명, 특히 상기 기술된 제1 실시형태에 적합한 일부 정렬된 거대다공성 물질의 제조 방법을 기술하였다.

[0102] 상기 방법은 상기 기술된 바와 같은 무기 물질/연속상, 즉 본 발명의 미용 방법 주제에서 시행되는 무기 물질 (상기 정의된 바와 같은 제1 실시형태) 및 본 발명의 추가 주제로서 신규한 유기 물질 (상기 정의된 바와 같은 제2 실시형태)의 형성에 관한 것이다.

[0103] 본 발명에 따른 무기 물질의 제조를 위한 방법은

[0104] (i) 주형으로서 단분산 유기 중합체 입자의 규칙 배열로 형성된 콜로이드 결정을 제공하는 단계로서, 상기 유기 중합체 입자의 직경은 65 내지 650 nm로 가변적인 것인 단계,

[0105] (ii) 콜로이드 결정의 단분산 입자 사이의 간극에 고체를 생성시키고, 상기 고체 연속상 및 이의 복합 콜로이드 결정을 형성하도록 연속상의 전구체를 첨가하는 단계, 및

[0106] (iii) 상기 고체 연속상에 다공의 규칙 배열을 형성하도록 단분산 입자를 제거하는 단계

[0107] 를 포함할 수 있다.

[0108] 각각의 상기 단계는 공지된 방법에 따라서 수행될 수 있다.

[0109] 단계 (i), (ii) 및 (iii)은 하기 본 명세서에서 보다 특히 상술되어 있다.

[0110] *단계 (i)*: 콜로이드 결정의 형성

[0111] 콜로이드 결정은 주형으로서 단분산 유기 입자로부터 형성될 수 있다.

[0112] 이러한 단분산 입자는 상업적으로 입수할 수 있거나 또는 당분야에 공지된 방법으로 제조될 수 있다.

[0113] 유기 중합체 입자로 제조된 단분산 입자는 에멀션, 분산 또는 현탁 중합을 사용해 분산액으로서 제조될 수 있다.

[0114] 적합한 소수성 단량체는 스티레닉스, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 메타크릴 아미드, 아크릴아미드, 말레이미드, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 모노알킬말레에이트, 디알킬 말레에이트, 플루오르화 아크릴레이트 및 플루오르화 메타크릴레이트를 포함한다.

[0115] 바람직한 유기 중합체 입자의 예는 폴리스티렌 구체, 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 구체 등을 포함한다. 이러한 입자는 Polysciences, Inc., Interfacial Dynamics Corp., 및 Duke Scientific Corp.과 같은 공급처로부터 상업적으로 입수가능하다.

[0116] 단분산된 폴리(메틸메타크릴레이트) 또는 PMMA가 특히 주형으로서 사용될 수 있다.

[0117] PMMA 콜로이드는 대안적으로 문헌 ("Model Filled Polymers. V. Synthesis of Crosslinked Monodisperse Polymethacrylate Beads", Zou and *al*, *J. Polym Sci Part A* Polym Chem 1992, 30, 137)에 기술된 프로토콜에 따라 단량체 메틸메타크릴레이트로부터 제조될 수 있다. 그들은 역시 메틸메타크릴레이트 단량체에 안정화제를 첨가하는 또 다른 방법에 따라서 제조될 수도 있다 ("Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer", Klein *et al.*, *Colloid Polym Sci* 2003, 282: 7-13).

[0118] 우수한 단분산성을 보장하기 위해서, 중합 온도는 45 내지 120℃, 특히 60 내지 100℃, 예를 들어 80℃로 설정될 수 있다. 단량체 농도는 1 내지 2 mol L^{-1}, 바람직하게 1.3 내지 1.8 mol L^{-1} 일 수 있다.

[0119] 제1 실시형태에 따라서, 유기 중합체 구체의 크기는 100 nm 내지 650 nm 범위이고, 특히 180 nm 내지 500 nm, 보다 바람직하게 180 nm 내지 380 nm 범위일 수 있다.

[0120] 제2 실시형태에 따라서, 유기 중합체 구체의 크기는 380 nm 내지 650 nm 범위이고, 특히 380 nm 내지 500 nm 범

위일 수 있다.

[0121] 이 단계 (i) 동안 형성된 콜로이드 결정 주형은 바람직하게 구체의 밀집-충진 (close-packed) 배열이다. 본 명세서에서 사용시 밀집-충진 배열은 구체 형상을 유의하게 왜곡시키지 않고 가능하게 구체가 가장 작은 부피로 충진된 배열이다. 콜로이드 결정 주형은 전형적으로 바람직하다면 비교적 작은 개수로, 결함 (예를 들어, 점, 선, 평면 결함)을 포함할 수 있다. 이러한 주형의 형성은 다양한 방법, 예컨대 원심분리, 침강, 스핀 코팅, 증발 방법, 층별 성장, 모세관 중 결정화, 리쏘그라피 패턴의 침착 등으로 수행할 수 있다.

[0122] 특정 실시형태에 따라서, 콜로이드 결정 주형은 원심분리를 통해 형성된다. 특히 이러한 기술은 구체 사이의 공간으로부터 용매를 제거 가능하게 하고 밀집-충진을 가능하게 하므로 효율적이다.

[0123] 특정 실시형태에 따라서, 단계 (i)은 PMMA 콜로이드 현탁액의 원심분리를 통한 콜로이드 결정의 형성을 포함한다. 원심분리 속도는 500 $tr.min^{-1}$ 내지 4000 $tr.min^{-1}$, 바람직하게 800 $tr.min^{-1}$ 내지 3000 $tr.min^{-1}$ 로 설정할 수 있다. 원심분리 시간은 1시간 내지 96시간, 바람직하게 6 내지 72시간으로 가변적일 수 있다. 그 다음으로 상청액을 제거할 수 있고 이렇게 수득된 콜로이드 결정은 30 내지 60℃의 온도의 오븐에 위치시켜서 PMMA 구체 정렬된 물질을 수득할 수 있다.

[0124] 그 다음으로 수득된 콜로이드 결정은 30℃ 내지 60℃, 전형적으로 40℃ 내지 50℃ 범위일 수 있는 온도에서, 1일 내지 2일 동안 건조될 수 있다.

[0125] *단계 (ii)*: 복합 콜로이드 결정의 형성

[0126] 본 발명에 따른 연속상의 전구체(들)는 입자, 바람직하게, 밀집-충진 구체 사이의 간극 공간을 전구체(들)가 침투할 수 있게 하는 방식으로 단계 (i)에서 수득된 바와 같은 콜로이드 결정에 첨가될 수 있다.

[0127] 상기 전구체(들)는 본 발명에서 사용되는 금속 산화물과 동일한 성질의 금속성 코어 및 이에 공유 부착된 알콕시 부분을 함유하는 액체 또는 고체일 수 있고 폴리알콕시메탈로이드, 예컨대 테트라에톡시실란 및 테트라이소프로폭시티탄 또는 금속 폴리알콕시로서 정의될 수 있다. 전형적으로, 전구체(들)는 하나 이상의 전구체가 가용성인 하나 이상의 용매에 용해된 고체 또는 액체이다.

[0128] 전구체는 간극 공간을 침투할 수 있게 충분히 낮은 점도의 액체인 경우에 용매없이 (즉, 니트) 사용될 수 있다. 액체 전구체의 경우 필요하다면, 용매는 점도 및 침투율을 조정하는데 사용될 수 있다. 용매가 전구체 조성물에 사용되면, 이것은 물, 알콜, 예를 들어 이소프로판올 또는 메탄올, 히드로알콜 용액 또는 유기 중합체 구체와 상용성인 다른 유기 용매일 수 있다. 이것은 용매가 입자를 용해시키지 않지만, 그들을 충분히 습윤시켜서 간극 공간 전반에서 침투를 가능하게 한다는 것을 의미한다. 전구체 조성물은 조성물에 주형을 침지시키고, 주형을 통해서 조성물을 여과시키는 등에 의해 주형에 첨가될 수 있다. 간극 공간의 침투는 단순히 중력류, 모세관 작용에 의해서, 또는 예를 들어 진공-보조 투수에서와 같은 압력차의 사용을 통해서 발생될 수 있다. 바람직하게, 용매 및 침투 방법은 무기 전구체 조성물이 주형을 침투할 수 있게 하고 비습윤 영역의 결과로서 최종 구조 내 결점을 실질적으로 제거할 수 있도록 선택된다.

[0129] 본 발명의 구성에서, "전구체 조성물"은 pH, 특히 1 내지 7, 바람직하게 2 내지 5의 pH로 조절하기 위해서 산 존재 또는 부재로, 용매 존재 또는 부재로, 무기 물질의 연속상을 형성하는데 적합한 전구체 또는 전구체의 혼합물을 포함하는 조성물을 의미하고, 산은 무기산 또는 유기산, 예를 들어 HCl, H_2SO_4, HCOOH, CH_3COOH, CH_3SO_3H 이다.

[0130] 그 다음으로 콜로이드 결정 주형에 함침된 전구체 조성물은 유기 중합체 입자 주변에서 경화된 무기 프레임워크로 전환될 수 있고, 그리하여 복합 물질이 형성된다. 이것은 전구체의 유형에 따라서, 몇몇 단계 및 몇몇 기계적 경로를 통해서 일어날 수 있다.

[0131] 이것은 가수분해 및 축합 반응을 겪게 되어서 산화물 및 물 (또는 알콜)을 생성시키게 되고, 이것은 건조 시에 더욱 제거될 수 있다. 본 명세서에서 이것을 "졸-겔" 공정이라고 하고, 임의로 무기 전구체 조성물에 산 또는 염기 촉매 (예를 들어, 염산, 테트라프로필 암모늄 히드록시드)의 도입을 포함할 수 있다.

[0132] 그 다음으로 이 물질은 적절한 처리 방법을 통해서 바람직한 최종 생성물로 전환시킬 수 있다.

[0133] 전형적으로, 졸-겔 공정에서, 금속 알콕시드 $M-(OR)_n$ 는 종종 산- 또는 염기-촉매된, 가수분해 ($M(OH)_x(OR)_{n-x}$ 형성), 및 축합 (탈수 또는 탈알콜화를 통해 M-O-M 결합을 형성함)을 겪어서 이후에 겔로 전환되는 졸을 형성시킨

다. 졸은 개별 콜로이드 입자의 현탁액 또는 분산액인 한편, 겔은 고체 및 유체 성분 둘 모두가 고도로 분산되어 내부 망상체 구조를 갖는, 유체 성분 함유 중합체 고체이다. 그 다음으로 겔은 승온에서 건조 및 하소되어 프레임워크에 보다 조밀한 세라믹 물질을 형성시킬 수 있다. 전형적으로, 졸-겔 형성 및 건조를 포함한 전환은 실온에서 또는 열을 가하여, 예를 들어 25℃ 내지 1000℃의 온도에서 일어날 수 있지만 사용되는 전구체(들)에 따라 좌우될 수 있다. 전형적으로 하소는 400℃ 내지 1000℃의 온도에서 수행된다.

[0134] 본 발명에서 사용되는 TiO_2 의 전형적인 전구체는 티타늄 테트라이소프로폭시드 (TTIP), 티타늄 테트라클로라이드 (TTC), 티타늄 테트라부톡시드 (TTBu), 티타늄 디이소프로폭시드 비스아세틸아세토네이트 ($Ti(acac)_2OiPr_2$), 테트라에틸오르토티타네이트 (TEOT), 테트라메틸오르토티타네이트 (TMOT) 또는 테트라프로필오르토티타네이트 (TPOT)일 수 있다.

[0135] 본 발명에서 사용되는 SiO_2 의 전형적인 전구체는 테트라에틸 오르쏘실리케이트 (TEOS) 또는 테라메틸오르쏘 실리케이트 (TMOS)일 수 있다.

[0136] 전구체 조성물은 (a) 적어도, 1 내지 6의 원자가를 갖는 금속의 금속성 코어의 알콕시드 전구체, 및 (b) 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y (여기서 x 및 y는 서로 독립적으로 0.1 내지 2를 포함함)의 알콕시드 전구체의 혼합물을 포함할 수 있고, 본 발명에 따른 연속상의 상기 "졸-겔" 및 건조 공정 이후에 형성을 야기시킬 수 있다.

[0137] 연속상이 적어도, 금속 (M)을 갖는 금속 산화물 및 적어도 SiO_2 또는 Si_xO_y 의 혼합물로부터 수득될 때, 특히 제2 실시형태의 구성 내에서, 전구체 조성물은 2 내지 98 범위, 특히 5 내지 95, 및 보다 특히 25 내지 50 범위의 M/Si 몰 비율을 포함할 수 있다.

[0138] M이 Ti인 경우라면, 전구체 조성물은 2 내지 98, 특히 5 내지 95, 및 보다 특히 25 내지 50 범위의 Ti/Si 몰 비율을 포함할 수 있다.

[0139] 양쪽 실시형태의 경우에, pH는 6,5 내지 1, 특히 5 내지 2, 보다 특히 4 내지 2 범위일 수있다.

[0140] *단계 (iii)*: 광자 결정의 형성

[0141] 콜로이드 결정 주형의 유기 중합체 입자는 상기 또는 이후에 기술되는 바와 같은 전구체 전환 방법과 동시에 제거될 수 있다. 전형적으로, 주형은 프레임워크의 물질이 일부 수축은 허용하지만, 다공성 구조가 다공 크기 및 형상과 관련하여 붕괴되지 않거나 또는 유의하게 악화되지 않는 충분한 상태가 될 때까지 제거되어서는 안된다. 전형적으로 주형 제거는 하소 (또는 열분해) 또는 추출에 의해 달성된다.

[0142] 바람직하게, 유기 중합체 구체의 적어도 약 80 중량%, 보다 바람직하게, 적어도 약 95 중량%, 및 가장 바람직하게, 적어도 약 98 중량%가 복합 물질로부터 제거된다. 그러나, 상기에 설명된 바와 같이, 다공 내에 탄소 잔기가 남아있을 수 있다. 예를 들어, 15 중량% 정도의 탄소가 비산화성 분위기에서 주형 입자의 하소 이후에 남아있을 수 있다.

[0143] 그러나, 본 발명의 제2 실시형태에 따라서, 하소 후에 탄소가 적게 남는 것이 바람직하다. 실제로, 제2 실시형태의 바람직한 양상에 따라서, 물질은 색상을 제공하는 역 오팔과 관련되지 않지만, 높은 투명도를 갖는 광자 결정을 수득하는데 집중된다.

[0144] 양쪽 실시형태에서, 전형적으로 하소는 300℃ 내지 1000℃, 특히 300℃ 내지 700℃의 온도에서 수행될 수 있지만 주형으로서 사용되는 구체 및 형성되는 무기 프레임워크의 조성물에 따라 좌우된다. 가열이 예를 들어 오븐에서 일어날 수 있다. 또한 금속 산화물의 성질에 따라서 특별한 수준으로 수행될 수도 있다.

[0145] 양쪽 실시형태의 바람직한 양상에 따라서, 하소는 유기 중합체 구체를 제거하는데 사용된다.

[0146] 상기 정의된 바와 같은 제1 실시형태에 따라서, 하소는 불활성 또는 산화 분위기 하에서, 특히 공기 하에서 수행될 수 있다.

[0147] 상기 정의된 바와 같은 제2 실시형태에 따라서, 하소는 바람직하게 CO_2 생성물로서 유기 중합체 구체의 대부분을 제거하기 위해 산화 분위기 하에서 수행된다.

[0148] 산화 분위기는 기류 하에서 수득될 수 있다.

[0149] 실제로 하소가 산화 분위기, 예컨대 기류 하에서 수행될 때, 수득된 입자의 다공 내에 아주 적은 카본 블랙이

침착되고 대부분의 하소된 중합체는 이산화탄소로 전환된다는 것이 관찰되었다. 대조적으로, 불활성 분위기 예컨대 질소 또는 아르곤 하에서, 상당량의 카본 블랙이 다공 내부에 남아서, 약간 착색된 흰색이 생성된다.

[0150] 특히, 발명자는 온도 구배의 제어가 PMMA 구체의 직경에 대해서 다공의 직경 감소를 제어하는 것을 가능하게 한다는 것을 발견하였다. 특정 실시형태에 따라서, 하소 조건은 직경 감소율이 일정하도록 결정된다.

[0151] 수득된 입자, 또는 입자의 응집체는 0.8 내지 500 ㎛를 포함하는 크기로 존재한다. 그러므로, 높은 가시광 반사율을 제공하는, 청구된 범위에 따른 입자 크기, 즉 5 내지 10 ㎛를 수득하기 위해서, 하기 추가 단계를 수행할 수 있다. 다음으로, 수득된 입자는 용매, 예를 들어 에탄올 용액에 분산될 수 있고, 그 다음으로 분쇄 및 체질되어 20 마이크론보다 작은 크기의 입자를 단리할 수 있다.

[0152] 이후에, 수득된 입자는 용매, 예를 들어 에탄올 용액에, 0.01 $g.L^{-1}$ 내지 1 $g.L^{-1}$, 바람직하게 0.1 내지 0.20 $g\ L^{-1}$의 농도로 분산될 수 있다. 24 내지 48시간 후에, 상청액은 흡입 제거할 수 있고, 수득된 입자는 스피닝하고, 에탄올로 세척한 후에 40 내지 50℃ 범위 온도의 오븐에서 건조시킬 수 있다. 수득된 입자의 크기는 1 내지 20 마이크론, 및 심지어 5 내지 10 마이크론일 수 있다.

[0153] 피부의 표면 외관 개선을 위한 입자의 용도

[0154] 하기 실시예에 예시된 바와 같이, 발명자는 상기 본 명세서에 기술된 입자가 피부의 표면 외관의 개선에 특히 적합하다는 것을 입증하였다.

[0155] 본 발명에 따라 제조된 물질은 피부 상에 자연스러운 효과를 생성시키고 결함을 교정하기 위해서 최소량의 가시광의 후방-산란, 및 이의 적당량의 투과를 가능하게 한다.

[0156] 본 발명에 따라서, 소프트 포커스 효과 속성은 적어도 2개의 광학 매개변수: 투명도 및 탁도를 포함한다. 그 측정은 상기에 기술되었고 또한 실시예에도 기술된다.

[0157] 본 발명에 따른 양쪽 실시형태의 무기 물질은 특히 매우 흐릿한 외관을 가능하게 하고, 요철부, 피부색 불균일성 또는 노화 관련 불균일성을 갖는 피부에 도포시, 자연스러운, 불투명하지 않은 외관을 보장하기 위해서, 가시적으로 투명하거나, 무색이거나 또는 약간 색이 있으면서, 영속적인 방식으로, 잔주름 및 보다 두드러진 주름의 가시성을 실제로 감소시킨다. 따라서, 피부에 도포되는 미용 조성물에 본 발명에 따른 양쪽 실시형태의 무기 물질을 시행함으로써 위장 효과가 제공된다.

[0158] 실제로, 실시예 2 및 상응하는 표에서 분명하듯이, 본 발명에 따른 무기 물질은 비교적인 실리카 기반 Sunsphere H33 및 PMMA 기반 Covabeads LH85 물질과 비슷한 투명도 값을 보이지만, 이들 둘 보다 높은 탁도 값을 보이는 물질 M3 (TiO_2/SiO_2 50:50)에 대해 특히 흥미로운 투명도 및 탁도 값에 도달할 수 있는 것으로 확인된다. 3% 또는 5%의 물질을 함유하는 미용 필름에 대해 이와 동일하게 관찰되었다.

[0159] 본 발명에 따라서, 입자, 특히 이하의 실시예 2의 실리카 기반의 것인 M5-M7은 푸르스름하거나, 녹색을 띄거나, 또는 불그스름한 연한 색조를 보일 수 있다. 착색은 물질 상에 비춰지는 입사광의 회절을 야기하는 물질 내부의 공동의 공간적 배치와 상이한 물리적 인자에 기인한다. 이 현상은 또한 물질 내부의 다공 크기, 입자의 성질 (SiO_2 물질은 가시 범위에서 에너지 밴드갭의 존재로 인해 이러한 착색 효과를 일으키는 것이 당업자에게 공지되어 있음), 및 카본 블랙으로서 다공 내부에 첨가제의 존재와 연관된다.

[0160] 본 발명은 피부의 가시적 및/또는 촉감적 불균일성을 감소시키기 위한 상기 기술된 바와 같은 방법으로 확대되고, 이 방법은 이러한 방법을 필요로 하는 인간 피부에 상기 조성물을 도포하는 단계를 포함한다.

[0161] 미용 조성물

[0162] 이의 양상 중 하나에 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른, 즉 제1 또는 제2 실시형태에 따른 무기 물질을, 미용적으로 허용가능한 매질에, 특히 조성물의 총량에 대해 0.1 내지 30 중량% 범위의 양, 특히 0.1 내지 15 중량%, 및 바람직하게 0.5 내지 10 중량% 범위의 양으로 포함하는 미용 조성물에 대한 것이거나 또는 그를 기술한다.

[0163] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게 개선된 소프트 포커스 효과 속성을 갖는다.

[0164] 상기 미용 조성물은 생리적으로 허용가능한 매질, 즉 인간 케라틴 물질, 특히 피부, 및 보다 특히 얼굴 피부에 도포할 수 있고, 쾌적한 외관, 냄새 및 느낌의 것인 무독성 매질을 포함한다.

[0165] 특히, 상기 미용 조성물은 불균일성 또는 결점을 갖는 피부 또는 노화된 피부의 요철부의 그러한 불균일성 또는

결점의 마스킹을 부여하기 위해 제공된다.

[0166] 본 발명에 따른 상기 미용 조성물은 특히 노화된 피부에 도포될 수 있다.

[0167] 특히 상기 미용 조성물은 결점, 특히 헬리오더마, 여드름 흉터 잔주름, 팽창 모공 또는 과다각질화와 관련된 불균일성을 갖는 피부에 도포될 수 있다.

[0168] 상기 미용 조성물은 항노화 활성제 및/또는 지성 피부에 작용하는 활성제, UV 여과제, 탈색 활성제 또는 보습제를 더 포함할 수 있다.

[0169] 본 발명에 따른 미용 조성물은 본 발명에 따르는 무기 물질의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0170] 본 발명의 조성물은 임의 형태일 수 있다. 예를 들어, 이것은 페이스트, 고체, 겔, 또는 크림 또는 분말일 수 있다. 이것은 에멀션, 예컨대 수중유 또는 유중수 에멀션, 다중 에멀션, 예컨대 유중수중유 에멀션 또는 수중유중수 에멀션, 또는 무수 겔을 포함한 고체, 강성 또는 연성 겔일 수 있다.

[0171] 조성물은 또한 반투명 무수 겔 및 투명 무수 겔로부터 선택된 형태일 수 있다. 본 발명의 조성물은 예를 들어 외부 또는 연속 지방상을 포함할 수 있다. 조성물은 무수물일 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 본 발명의 조성물은 예를 들어, 안료없는 조성물을 포함하여, 투명할 수 있거나 또는 맑을 수 있다. 조성물은 또한 성형된 조성물일 수 있거나 또는 스틱 또는 디쉬로서 주조될 수 있다. 일 실시형태에서 조성물은 고체 예컨대 성형 스틱 또는 주입 스틱이다. 본 발명의 조성물은 또한 입술 조성물의 형태 예컨대 립스틱 또는 액상 립컬러, 파운데이션 또는 마스카라 제품일 수 있다.

[0172] 본 발명의 조성물은 또한 고려 중인 분야에서 일반적으로 사용되는 임의의 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 비캡슐화 안료, 필름 형성제, 구조화 중합체, 분산제, 항산화제, 정유, 보존제, 향미제, 왁스, 매질에 분산가능한 지용성 중합체, 충전제, 중화제, 미용 및 피부학적 활성제 예컨대, 예를 들어, 연화제, 보습제, 비타민, 주름 방지제, 필수 지방산, 썬크림, 및 이의 혼합물이 첨가될 수 있다. 이러한 성분의 비제한적인 목록은 2003년 12월 12일에 출원된 미국 특허 출원 일련 번호 10/733,467에서 확인할 수 있고, 이의 전체 내용을 참조로 본 명세서에 편입시킨다. 적합한 추가 성분의 추가 예는 제한없이 본 출원이 우선권을 청구하는 출원을 포함하여, 본 출원에서 참조로 편입시킨 다른 참조에서 확인할 수 있다. 이러한 추가 성분의 또 다른 추가 예는 [*International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* (9^{th} ed. 2002)]에서 확인할 수 있다.

[0173] 당업자는 본 발명에 따른 조성물의 유리한 속성이 고려되는 첨가에 의해 부정적으로 영향받지 않거나, 또는 실질적으로 부정적으로 영향받지 않도록 선택적인 추가 첨가제 및/또는 이의 양을 신중하게 선택할 것이다.

[0174] 이들 물질은 바람직한 속성, 예를 들어 조도 또는 감촉을 갖는 조성물을 제조하기 위해 당업자에 의해 다양하게 선택될 수 있다.

[0175] 이들 첨가제는 조성물의 총 중량에 대해서 0% 내지 99% (예컨대 0.01% 내지 90%)의 비율로, 또한 예컨대 0.1% 내지 50% (존재하면)의 비율로 조성물에 존재할 수 있다.

[0176] 바람직한 실시형태에 따라서, 조성물은 안료, 염료, 예컨대 지용성 염료, 진주광택 안료, 및 진주광택제로부터 선택된 적어도 하나의 비캡슐화 착색제를 포함한다.

[0177] 본 발명에 따라서 사용할 수 있는 대표적인 지용성 염료는 수단 레드, DC 레드 17, DC 그린 6, β-카로텐, 대두유, 수단 브라운, DC 옐로우 11, DC 바이올렛 2, DC 오렌지 5, 아나토, 및 퀴놀린 옐로우를 포함한다. 존재할 경우, 지용성 염료는 일반적으로 조성물의 총 중량의 최대 20 중량% 범위, 예컨대 0.0001 중량% 내지 6 중량% 범위의 농도를 갖는다.

[0178] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 조성물은 무수이다. "무수"란, 조성물이 실질적으로 물을 함유하지 않는다 (즉, 조성물의 약 0.1 중량% 미만의 물)는 것을 의미한다.

[0179] 다른 바람직한 실시형태에 따라서, 본 발명의 조성물은 물을 더 포함한다. 이러한 실시형태에서, 물은 바람직하게 조성물의 총 중량에 대해서 약 0.1 내지 약 70%, 바람직하게 약 0.5 내지 55%, 및 보다 바람직하게 약 1 내지 약 45% 범위의 양으로 존재한다. 바람직하게, 이러한 물-함유 미용 조성물은 입술 조성물 (예를 들어, 립스틱 또는 액상 립컬러), 파운데이션 또는 마스카라이고, 에멀션 또는 분산액이다.

[0180] 본 발명에 따른 조성물은 착색 또는 비착색 피부학적 조성물 또는 피부 및/또는 입술 관리 조성물의 형태, 일광방지 조성물의 형태, 또는 스틱 형태의 메이크업 제거 제품일 수 있다. 이는 특히 피부, 또는 입술을 위한

관리 베이스로서 사용될 수 있다 (추위 및/또는 일광 및/또는 바람으로부터 입술 보호를 위한 립밤, 또는 피부, 손발톱 또는 모발을 위한 관리 크림).

[0181] 본 발명의 조성물은 또한 임의로 관리 또는 처치 속성을 갖는, 피부용 채색 메이크업 제품의 형태, 특히 파운데이션, 블러셔, 페이스 파우더, 아이 쉐도우, 컨실러 제품, 아이라이너, 바디 메이크업 제품; 임의로 관리 또는 처치 속성을 갖는, 입술 메이크업 제품 예컨대 립스틱일 수 있다.

[0182] 말할 필요도 없이, 본 발명의 조성물은 미용적으로 또는 피부학적으로 허용가능해야 하고, 다시 말해서 무독성의 생리적으로 허용가능한 매질을 함유해야 하고 인간의 피부 또는 입술에 도포할 수 있어야 한다. 본 발명의 목적을 위해서, 표현 "미용적으로 허용가능한"은 쾌적한 외관, 냄새, 느낌 및/또는 맛의 조성물을 의미한다.

[0183] 다른 바람직한 실시형태에 따라서, 피부와 연관된 결함 예컨대 결점, 피부색 불균일성 또는 변색을 덮거나 또는 숨기는 방법으로서, 이러한 결함을 덮거나 또는 숨기기에 충분한 양으로 본 발명의 조성물을 피부에 도포하는 단계에 의한 것인 방법이 제공된다.

[0184] 선행된 3개의 바람직한 실시형태에 따라서, 본 발명의 조성물은 피부를 처치, 관리 및/또는 메이크업하거나, 피부, 피부 결점, 피부색 불균일성 또는 변색과 연관된 결함을 덮거나 또는 숨기기에 충분한 양으로 피부의 바람직한 영역에 국소적으로 도포된다. 조성물은 필요에 따라 바람직한 영역에 바람직하게 1일 1회 또는 2회, 보다 바람직하게 1일 1회 도포될 수 있고, 그런 다음 바람직하게 예컨대 의복 또는 다른 물체와 접촉되기 전에 건조시킨다. 조성물은 바람직하게 도포 전에 건조하거나 또는 건조된 바람직한 영역에 도포된다.

[0185] 실시예

[0186] **실시예 1: 다공성 입자 (M1 내지 M7)**

[0187] 7종의 상이한 물질을 제조하였다.

[0188] 7종의 물질은 본 발명의 제1 실시형태의 범주 내에 포괄되고, 다시 말해서, 소프트 포커스를 개선시키기 위한 미용 방법으로 시행하기에 적합하다.

[0189] **1.1. 모든 M1 내지 M4 물질의 제조를 위한 공통 과정**

[0190] 1.1.1. PMMA 구체의 제조

[0191] 4-구, 3-리터 플라스크에 테프론-블레이드 교반기, 컨덴서, 열전대 함유 NMR 튜브, 및 유리 파이펫 질소 버블러를 장착하였다. 필요한 경우에 고무 마개를 사용하여 플라스크에 모든 부착부를 부착시켰다. 플라스크는 가열 맨틀에 위치시켰고, 열전대는 온도 제어기에 접속시켰다.

[0192] M1 내지 M4에 사용되는 270-280 nm 구체의 경우에, 200 mL의 메틸 메타크릴레이트 (99%) (MMA) 및 1900 mL의 물을 플라스크에 첨가하였고, 혼합물을 기계적으로 350 RPM에서 교반하였다. 교반하면서, 질소를 서서히 용액에 버블링시켰고 플라스크는 안정할 때까지 80℃로 가열시켰다. 안정한 온도에 도달한 후에, 2,2'-아조비스(2메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (97%) 개시제를 18 mL의 물에 용해시켰고 MMA/물 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 질소 버블러를 제거하였고 유리 마개로 교체하였으며, 중합 혼합물을 ~3시간 동안 반응되도록 정치시켰다. 그 다음으로 구체 현탁액을 냉각시켰고 유리솜을 통해 여과시켜서 형성될 수 있는 임의의 대형 중합체 응집체를 제거하였다. 구체 합성은 전형적으로 ~2.1 L의 PMMA 구체의 16 wt% 현탁액을 산출하였다.

[0193] PMMA 구체는 Malvern hydro 2000 장비를 사용하여 SLS 레이저 회절 레이저를 통해 특징규명하였다.

[0194] 10 g의 PMMA 현탁물을 100 g의 물에 용해시켰고 수득된 용액은 3 내지 4를 포함하는 차폐성 수득이 얻어질 때까지 측정 셀에 도입시켰다.

[0195] 1.1.2. 콜로이드 결정 형성

[0196] 현탁액은 1300 RPM에서 3일 동안 원심분리하였다. 원심분리 후에, 현탁액을 물 부분은 정렬된 구체를 방해하지 않고 파이펫으로 조심스럽게 제거하였다. 남은 고체 부분은 ~3일 동안 건조되도록 두었다. 건조 후에, 주형은 손으로 쉽게 분쇄되었다. 분쇄가 힘든 주형 부분은 불완전한 건조를 의미하여 더 건조되도록 두었다.

[0197] 수득된 콜로이드 결정은 콜로이드의 원구 직경 및 본 발명의 물질의 다공 직경을 측정하기 위해 주사 터널 현미

경 및 주사 전사 현미경을 통해 특징규명하였다.

[0198] 1.1.3. 복합 콜로이드 결정의 형성

[0199] SiO_2 에 대해 다양한 비율의 TiO_2 를 함유하는 액상 전구체를 합성하였다.

[0200] SiO_2 에 대해 고려된 비율로 TiO_2 를 함유하는 액상 전구체에 대한 전형적인 제조법은 테트라에틸 오르쏘실리케이트 (TEOS)의 해당량을 이소프로판올 및 HCl의 해당량에 첨가하는 것으로 이루어졌다.

[0201] 그 다음으로 혼합물은 자성 교반 막대를 사용하여 1분 동안 교반하였다. 1분 후에, 교반을 계속하면서 해당량의 티타늄 테트라이소프로폭시드 (TTIP)를 적가하였다. 용액은 색이 진한 노란색이 되었고 ~5분 동안 교반하여, 그 결과 연노란색 색상이 되었다.

[0202] 건조된 주형은 각 바이알에 ~1-2 g의 주형으로 18 mL의 유리 섬광 바이알에 분리하였다. 분쇄된 PMMA 주형 조각은 섬광 바이알의 바닥에 위치시켰고, 전구체는 전구체:주형의 3:4 질량비를 사용하여 바이알의 바닥에 파이펫팅해 넣었다. 물질은 24시간 동안 침투되도록 두었다. 침투 후에, 주형의 외부에 남은 임의의 액체는 파이펫으로 제거하였고, 바이알을 공기 중에 개방시켰으며, 주형이 24시간 동안 건조되도록 하였다.

[0203] 1.1.4. SiO_2-TiO_2 광자 결정의 형성

[0204] 건조된 전구체/주형 복합체를 20-mL 알루미나 보트에 위치시켰고 Lindberg/Blue M 800W 튜브 가열로 내 석영 튜브 내부에서 가열하였다. 가시 범위의 투과율을 증가시키도록 샘플로부터 탄소를 제거하기 위해 0.6 L/분의 공기 흐름 하에서 합성을 수행하였다. 물질은 5℃/분으로 550℃까지 가열하였고 대기 온도까지 냉각시키기 전에 2시간 동안 그 온도에 남겨두었다. 샘플량 및 층 두께에 대한 변화는 샘플 품질에 변동을 일으키지 않았다.

[0205] **1.2. M5 내지 M7 물질의 제조를 위한 공통 과정**

[0206] 1.2.1. PMMA 구체의 제조

[0207] 앵커형 교반기가 장착된 3L 자켓형 반응기 용기에, 285 g의 메틸 메타크릴레이트를 넣고, 1.7 L의 물을 넣었다. 반응 매질 중에 질소 스트림 하에서 교반을 시작한다. 자켓의 온도는 90℃로 상승시킨다. 반응 온도가 78℃에 도달하고 안정화되면, 촉매 (1.5 g)를 재빠르게 수중 용액에 유입시킨다. 질소 흐름을 중지시키고 나서 90℃에서 거의 6시간 후에 반응 혼합물은 실온으로 냉각시킨다. 그 다음으로 현탁액은 면을 통해 여과시키고 18%의 구체 PMMA를 함유하는 1.5 L의 현탁액을 수득한다.

[0208] 1.2.2. 콜로이드 결정 형성

[0209] PMMA 콜로이드 현탁액은 구체가 상층액 용액에서 더 이상 분산되지 않을 때까지 72시간의 기간 동안 1000 $tr.mn^{-1}$ 로 원심분리한다. 상청수를 제거하고 콜로이드 결정을 단리하고 30℃의 오븐에서 건조시켜 270 g의 결정을 얻는다.

[0210] 주사 현미경에 의한 특징규명: 수득된 이미지는 공동이 완벽하게 정렬된 것을 보여준다.

[0211] 1.2.3. 복합 콜로이드 결정의 형성

[0212] 6 g의 테트라에틸오르쏘실리케이트, 4 mL의 메탄올 및 3 mL의 탈이온수를 함유하는 용액을 온도계 및 자성 교반기가 장착된 100 mL 플라스크에 위치시킨다. 1 g의 농축 염산 36N을 실온에서 이 용액에 첨가한다. 발열 상 이후에, 반응 매질은 온도가 25℃에 도달할 때까지 교반시킨다.

[0213] 또한, 15 g의 콜로이드 결정은 부흐너 깔대기 상의 필터지에 배치시킨다. 실리카 전구체 용액을 서서히 콜로이드 결정에 분산시킨 후에, 과량의 용액은 제거시킨다. 침윤된 고체를 회수하고, 30℃의 오븐에 24시간 동안 옮겨두어서 그 동안 실리카 전구체의 중축합이 수행되어 17 g의 복합체가 산출된다.

[0214] 1.2.4. 역 오팔 실리카의 형성

[0215] 1.2.4.1. 분위기 제어기가 장착된 오븐에서, 선행 단계에서 수득된 3 g의 복합체를 질소 스트림이 흐르는 하소관에 위치시킨다. 0.6 L $.min^{-1}$ 의 질소 흐름 하에서, 온도를 500℃까지 5℃$.min^{-1}$ 로 500℃로 상승시킨 후 2시간 동안 700℃로 상승시킨다. 가열로를 냉각시킨 후에, 고체를 수집하여 가시적 색상을 갖는 0.46 g의 역 오팔을 산출한다. 그 다음으로 고체는 20 마이크론의 체에 펼쳐두고, 그 체를 통과시킨 후에, 에탄올에

분산시킨다. 역 오팔의 입자를 함유하는 에탄올 현탁액은 24시간 동안 실온에 정치시킨다. 상청액을 제거 후에, 다시 고체를 10 mL의 에탄올에 분산시키고 현탁액을 가라앉혀지게 둔다. 24시간 후에, 상청액을 제거하고 고체를 일정 중량까지 100℃ 오븐에 두어서 매우 강렬한 색상의 분말 0.4 g을 수득한다.

[0216] Integrating Sphere RT-060-SF LabSphere을 사용해 확산 반사율을 측정하여 일정 파장에서 최대 반사율을 수득한다.

[0217] 1.2.4.2. 오븐에서, 선행 단계에서 수득된 바와 같이 3 g의 복합체를 공기 스트림이 흐르는 하소관에 위치시킨다. 0.6 $L.min^{-1}$ 의 공기 흐름 하에서, 온도를 500℃까지 5℃.min^{-1} 로 500℃로 상승시킨다. 가열로를 냉각시킨 후에, 고체를 수집하여 옅은 가시적 색상을 갖는 역 오팔 0.42 g을 수득한다. 그 다음으로 5% w/w의 수크로스를 함유하는 용액으로 고체를 함침시킨 후에, 단계 1.2.4.1와 같이 질소 스트림이 흐르는 가열로에 위치시킨다. 하소된 고체의 수집 후에, 고체는 20 마이크론의 체 상에 펼쳐두고, 체를 통해 통과시킨 후 에탄올에 분산시킨다. 역 오팔의 입자를 함유하는 에탄올 현탁액은 24시간 동안 실온에 정치시킨다. 상청액 제거 후, 다시 고체는 10 mL의 에탄올에 분산시키고 현탁액을 가라앉혀지게 둔다. 24시간 후에, 상청액을 제거하고 고체는 일정한 중량까지 100℃의 오븐에 두어서 매우 강렬한 색상의 분말 0.38 g을 수득한다.

[0218] SEM 이미지는 완벽하게 정렬된 다공을 갖는 물질의 정렬된 구조의 입증을 가능하게 하고, 필요한 다공 직경 분포, 즉 균일한 다공 직경의 입증을 가능하게 한다.

[0219] **1.3. M1 내지 M7 물질의 제조에서 사용된 시약의 상세량.**

[0220] 반응물의 양은 하기 표 1에 함께 표시된다.

[0221] PMMA 구체의 직경은 +/- 5 nm로 가변적임을 이해한다.

[0222] 표 1: M1-M7 물질 제조에 사용된 시약의 양

	TiO_2/SiO_2 비율	TEOS 의 양 (g)	알코올의 양 (g)	HCl 의 양 (g)	TTIP 의 양 (g)	PMMA 구체의 직경 (nm)
M1 **(본 발명)**	5/95	3.05	2 (이소프로판올)	0.5	0.22	277
M2 **(본 발명)**	25/75	1.2	1 (이소프로판올)	0.5	0.58	277
M3 **(본 발명)**	50/50	1.6	2 (이소프로판올)	0.5	2.19	277
M4 **(본 발명)**	75/25	0.8	2 (이소프로판올)	0.5	3.27	277
M5 **(본 발명)**	0/100	6	3.2 (메탄올)	1 HCl 36 N		321
M6 **(본 발명)**	0/100	6	3.2 (메탄올)	1 HCl 36 N		410
M7 **(본 발명)**	0/100	6	3.2 (메탄올)	1 HCl 36 N		480

[0223]

[0224] **1.4. M1-M7 물질의 특징규명**

[0225] SEM 이미지는 완벽하게 정렬된 다공을 갖는 물질의 정렬된 구조의 입증을 가능하게 하고, 필요한 다공 직경 분포, 즉 균일한 다공 직경의 입증을 가능하게 한다 (도 1 내지 7 참조).

[0226] 또한 표 2는 수득된 M1-M7 물질에 대해 특징규명된 매개변수를 함께 표시한다.

[0227] 형성된 입자의 크기는 일정하고 5 내지 10 ㎛ 범위이다.

[0228] 다공의 직경은 +/- 5 nm로 가변적임을 이해한다.

[0229] 표 2: 수득한 물질의 특징규명

	다공의 직경 (nm)	다공 직경 편차	연속상의 전체 부피 분율 또는 중량%
M1 **(본 발명)**	227	5	0.18
M2 **(본 발명)**	229	3	0.14
M3 **(본 발명)**	223	9	0.14
M4 **(본 발명)**	209	2	0.14
M5 **(본 발명)**	288	5	0.045
M6 **(본 발명)**	336	7	0.021
M7 **(본 발명)**	360	7	0.12

[0230]

[0231] **실시예 2: 피부 외관 도포의 표면 외관 개선의 효능 측정**

[0232] 2.1. 프로토콜

[0233] 조성물은 표 3에 보고된 바와 같이 하기 베이스 조성물 B1과 물질을 혼합하여 3 중량%의 실시예 1의 각각의 물질 M1 내지 M7 (M4 제외)을 포함하는 것으로 제조하였다 (3%의 물질 및 97%의 베이스 B1):

[0234] 베이스 B1 (중량%) :

[0235] 표 3

세틸 알콜	1.25%
트리에탄올아민	0.375%
40 에틸렌 옥시드 단위 함유 폴리에틸렌 스테아레이트	3.125%
1,2-옥탄디올	0.625%
수첨 폴리이소부텐 (NOF Corporation 의 Parleam)	6.25%
이소헥사데칸	18.75%
글리세릴 스테아레이트 및 PEG-100 스테아레이트의 혼합물 (Croda 의 Arlacel® 165 FL)	3.125%
카르복시비닐 중합체 (Lubrizol 의 Carbopol 981 중합체)	0.375%
스테아릴 알콜	1.25%
보존제	qs
물	qs 100%

[0236]

[0237] 유사한 조성물이 또한 비교 조성물로서 미처리 실리카 Sunsphere H33 및 Sunsphere H51 Covabead를 사용해 제조되었다.

[0238] 각 조성물은 30분 동안 실온 (25℃)에서 건조된 50 ㎛ 두께 층에 도포하기 위해 타이어-필름 도포기를 사용하여, society BYK에 의한 기준 100045425 하에 시판되는 폴리에스테르 박막 상에 도포되었다. 수득된 건조층 상에서, BYC Additive & Instruments의 Hazegard plus 장비를 사용하여, 투명도, 탁도 및 선명도 측정을 수행하였다.

[0239] 비교 물질은 공동이 조직화되지 않은 조밀한 비다공성 PMMA Covabead 입자 및 H33 메조다공성 실리카 입자이다.

[0240] 형성된 필름의 두께는 일정하고 25 ㎛이다.

[0241] 2.2. 결과

[0242] 표 4는 투명도 및 탁도 결과를 제공한다.

[0243] 표 4: 본 발명에 따라 수득한 상이한 물질의 투명도 및 탁도 효율 측정

코드	중량 % w/w	투명도	탁도
베이스 Arlacel Myrj 베이스 단독 (**비교예**)		91.52	5.412
Sunsphere H33 공동이 조직되지 않은 메조다공성 실리카 (**비교예**)	3%	91.02	57.56
PMMA Covabeads LH85 (**비교예**)	3%	92.06	77.68
M1 (**본 발명**)	3 %	92.72	80.8
M2 (**본 발명**)	3 %	92.72	80.3
M3 (**본 발명**)	3%	92.72	82.28
M4 (**본 발명**)	5%	91.96	89.6
M5 (**본 발명**)	3%	72.08	90.78
M6 (**본 발명**)	3%	80.88	83.4
M7 (**본 발명**)	3%	77.22	89.2

[0244]

[0245] 2.3 결론

[0246] M1, M2 및 M3은 3중량% 및 5중량%의 미용 필름에 대해 가시 범위에서 우수한 투명도 (91 내지 93 포함) 및 우수한 탁도력 (80 이상)을 부여한다. 이러한 탁도력은 공동이 조직화되지 않고 소프트 포커스 속성에 통용되는 다공성 실리카 물질 (H = 57.56) 보다 훨씬 뛰어나다. 또한 크기가 10 mm에 집중되고 비다공성인 LH85 PMMA covabead (H = 77.68)에 비해 훨씬 더 효율적이다.

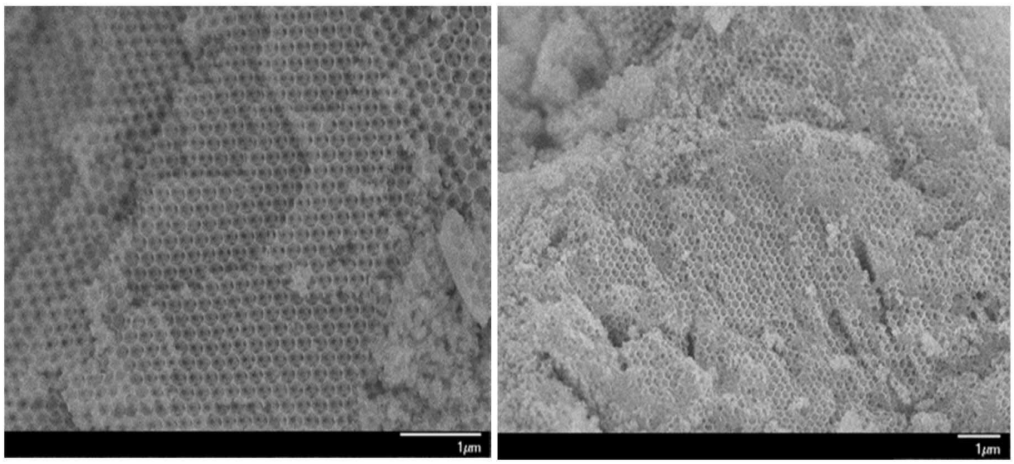
[0247] 물질 M5, M6 및 M7은 이들을 함유하는 필름에 파란색, 녹색 및 적색의 색상을 부여한다는 사실에 기인하여, 비교된 것들에 비해서 우수한 탁도력 및 약한 투명도를 보인다. 실제로, 이들 3종 물질은 광회절 현상을 생성시키는 공동의 공간적 배치에 기인하여 파란색, 녹색 및 적색 반사광을 보인다.

[0248] **실시예 3: 무기 입자 M1 내지 M4를 포함하는 미용 조성물**

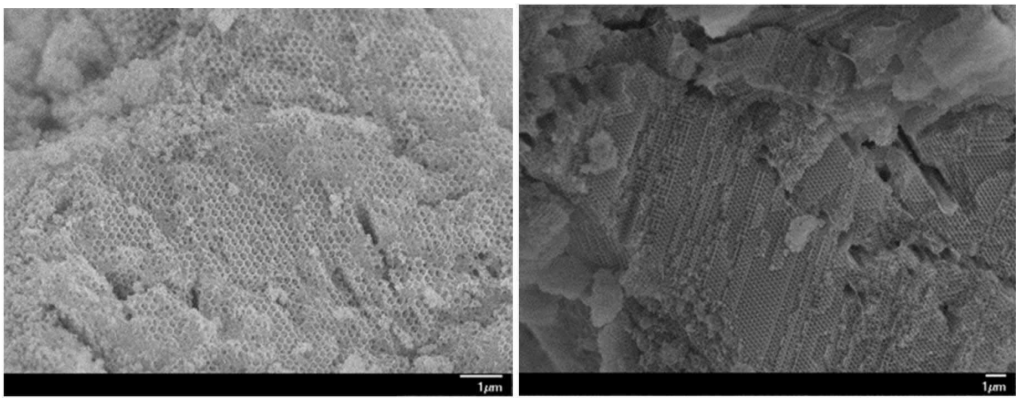
[0249] 상기 실시예 2에서 제조된 바와 같은 본 발명에 따른 조성물을 피부에 도포하였고 전체 검사된 피부에서 위장 효과가 관찰되었다. 달리 말하면, 피부의 표면 외관의 개선이, 결함의 요철부, 피부색 불균일성 또는 노화 관련 불균일성을 포함하는 피부에 상기 조성물을 도포한 이후에 분명하게 진술되었다.

도면

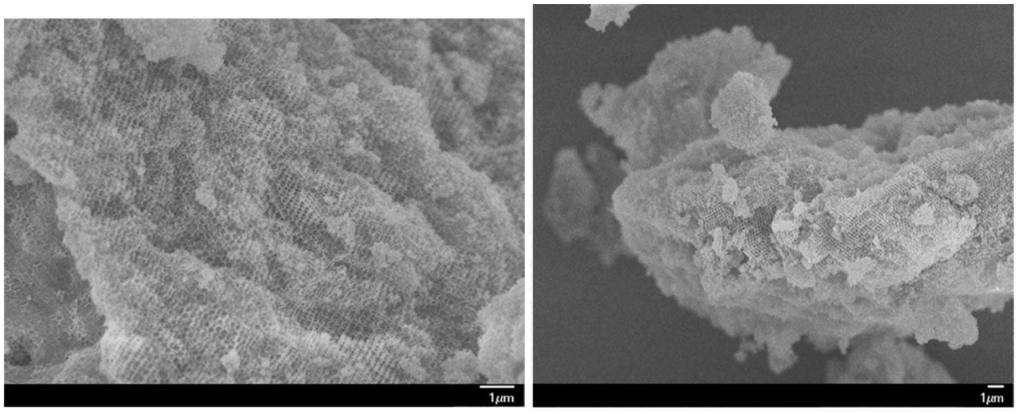
도면1



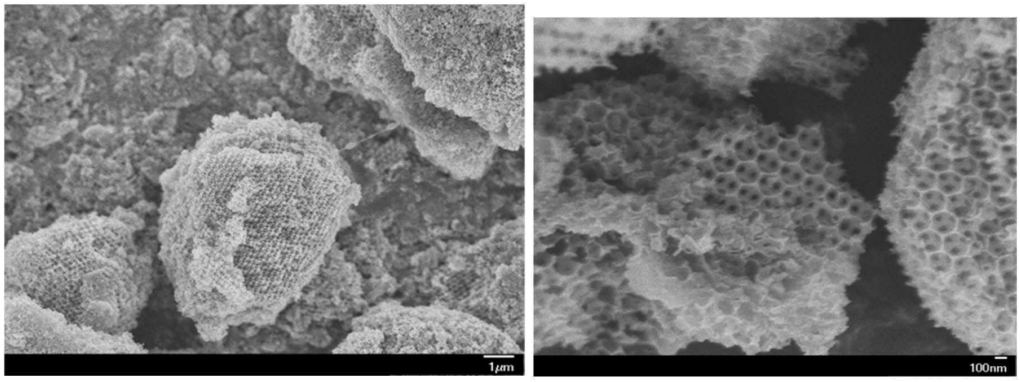
도면2



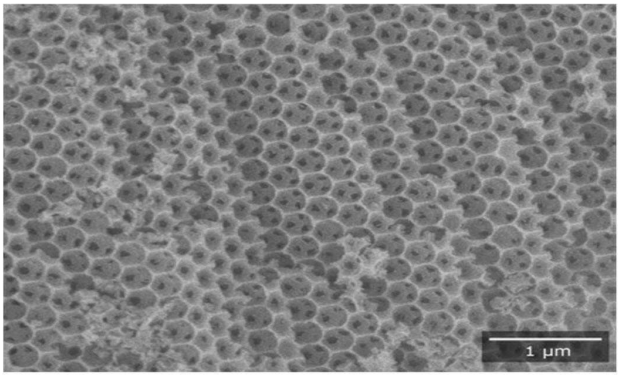
도면3



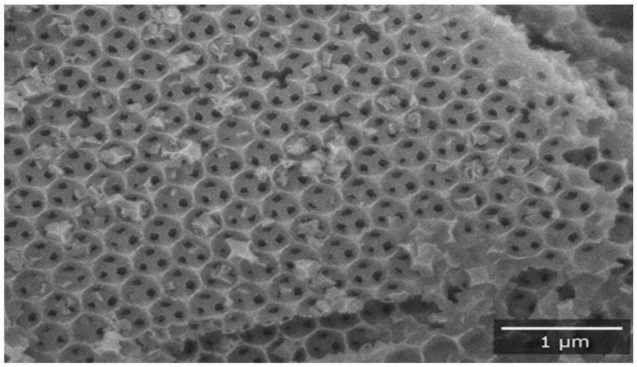
도면4



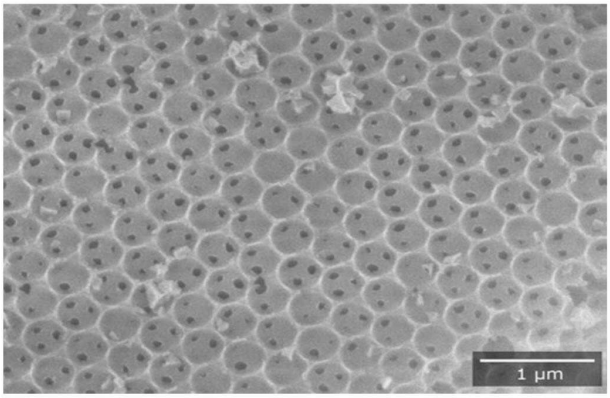
도면5



도면6



도면7



도면8

