

명세서

발명의 명칭: 다공성 무기입자의 제조방법 및 다공성 무기입자를 포함하는 광반사용 조성물

기술분야

- [1] 본 명세서는 다공성 무기입자의 제조방법 및 다공성 무기입자를 포함하는 광반사용 조성물에 관하여 기술한다.

배경기술

- [2] 자외선(Ultraviolet radiation)은 200nm~400nm의 파장에 존재하는 태양광으로, 노출 강도 및 시간에 따라 잠재적으로 유해한 영향을 미칠 수 있다. 파장에 따라 UVC(200~290nm), UVB(290~320nm), UVA(320~400nm)로 구분된다. UVC는 피부에 직접 노출 될 경우, 생명에 치명적인 영향을 미치지만, 오존층에 흡수되기 때문에 지표면에 도달하지 않는다. 하지만 UVB에 노출될 경우, 화상을 입을 수 있으며 UVA는 피부의 진피 층에 침투하여 피부암 및 노화를 유발할 수 있다. 광노화는 실제로 피부노화의 70~80% 이상을 차지하는 것으로 알려져 있어, 현대인들에게 자외선 차단제는 필수 제품이 되었다. 이에 맞춰, 다양한 종류의 자외선 차단 및 흡수 기능을 가진 화장품에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.
- [3] 자외선 차단제는 크게 화학적 차단제와 물리적 차단제로 분류된다. 화학적 차단제는 자외선을 흡수하여 피부를 자외선으로부터 보호한다. 아보벤존(Avobenzene)또는 옥시벤존(Oxybenzone)과 같은 방향족 물질들이 주로 사용된다. 화학적 차단제는 투명하다는 장점이 있지만, 광 안정성이 떨어지고 알러지와 같은 피부 부작용을 유발한다는 단점이 있다. 물리적 차단제는 굴절률에 의한 자외선 반사 및 산란에 통해 자외선을 차단한다. 물리적 차단제로서 티타늄디옥사이드(Titanium Dioxide), 징크옥사이드(Zinc Oxide) 등이 사용되며, 피부 안정성이 높고 UVA와 UVB를 효과적으로 차단하지만, 피부 도포시 백탁현상이 발생할 수 있다.
- [4] 이에 피부 안정성이 높으면서 백탁현상이 적거나 투명하고, 반사 파장대를 조절 할 수 있는 자외선 차단제에 대한 요구가 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 일 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 기공 크기 및 기공 간 거리가 균일하고 규칙적인 다공성 무기 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [6] 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 기공 크기 및 기공 간 거리를 조절할 수 있는 다공성 무기 입자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [7] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 투과 또는 산란시키는 빛의 파장 영역을 조절할 수 있는 다공성 무기 입자의 제조방법을 제공하는

것이다.

- [8] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 기공의 크기 및 셸 두께의 조절을 통하여 투과 또는 산란시키는 빛의 파장 영역을 조절할 수 있는 다공성 무기 입자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [9] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 기공의 크기 및 셸 두께의 조절을 통하여 특정 파장 영역의 빛을 선택적으로 투과 또는 산란시킬 수 있는 다공성 무기 입자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [10] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 자외선을 효과적으로 반사시킬 수 있는 다공성 무기 입자를 제공하는 것이다.
- [11] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 입자의 내부까지 기공이 균일하게 분포된 다공성 무기 입자를 제공하는 것이다.
- [12] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 입자의 내부까지 균일하게 기공이 분포되어 광학 특성이 우수한 다공성 무기 입자를 제공하는 것이다.
- [13] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 원하는 파장의 빛을 투과 또는 산란하는 다공성 무기 입자를 제공하는 것이다.
- [14] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 특정 영역의 파장만을 강하게 투과 또는 산란하는 다공성 무기 입자를 제공하는 것이다.
- [15] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 다공성 무기 입자의 유효굴절률을 매질의 굴절률에 매칭시켜 투명한 광 반사용 조성물을 제공하는 것이다.
- [16] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 다중산란을 방지하는 광 반사용 조성물을 제공하는 것이다.
- [17] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 백탁현상이 없는 자외선 차단용 조성물을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 일 실시예에서, 본 발명은
- [19] a) 가교된 고분자 입자를 형성하는 단계;
- [20] b) 무기 전구체를 이용하여 상기 a)의 입자에 셸을 형성시켜 코어-셸(Core-shell) 입자를 형성하는 단계;
- [21] c) 상기 코어-셸 입자 및 유기용매를 내상에 포함하는 에멀전을 형성하는 단계;
- [22] d) 상기 에멀전으로부터 유기용매를 제거하는 단계; 및
- [23] e) 상기 d)의 결과물을 소성하여 다공성 무기 입자를 형성하는 단계를 포함하는 다공성 무기 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [24] 다른 일 실시예에서, 본 발명 일 실시예에 따른 다공성 무기 입자의 제조 방법에 의하여 제조된 다공성 무기입자의 유효굴절률을 산출하는 단계, 및
- [25] 상기 다공성 무기입자의 유효굴절률과 상기 매질의 굴절률 차이가 0.03 이하인

매질에 상기 다공성 무기입자를 분산하는 단계를 포함하는, 광반사성 조성물의 제조방법을 제공한다.

- [26] 또 다른 일 실시예에서, 본 발명 일실시예에 따른 상기 다공성 무기 입자의 제조 방법에 의하여 의하여 제조된 다공성 무기입자, 및
- [27] 상기 다공성 무기입자의 유효굴절률과 굴절률 차이가 0.03 이하인 매질을 포함하는, 광반사성 조성물을 제공한다.
- [28] 또 다른 일 실시예에서, 본 발명 일실시예에 따른 상기 다공성 무기 입자의 제조 방법에 의하여 의하여 제조된 다공성 무기입자, 및
- [29] 상기 다공성 무기입자의 유효굴절률과 굴절률 차이가 0.03 이하인 매질을 포함하는 조성물의 광반사 용도를 제공한다.
- [30] 또 다른 일 실시예에서, 본 발명 일실시예에 따른 상기 다공성 무기 입자의 제조 방법에 의하여 의하여 제조된 다공성 무기입자, 및
- [31] 상기 다공성 무기입자의 유효굴절률과 굴절률 차이가 0.03 이하인 매질을 포함하는 조성물의 자외선 차단 용도를 제공한다.

발명의 효과

- [32] 일 관점에서, 본 발명은 기공 크기 및 기공 간 거리가 균일하고 규칙적인 다공성 무기 입자를 제조할 수 있다.
- [33] 다른 관점에서, 본 발명은 기공 크기 및 기공 간 거리를 조절할 수 있는 다공성 무기 입자를 제조방법을 제공할 수 있다.
- [34] 또 다른 관점에서, 본 발명은 투과 또는 산란시키는 빛의 파장 영역을 조절할 수 있는 다공성 무기 입자의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [35] 또 다른 관점에서, 본 발명은 기공의 크기 및 셀 두께의 조절을 통하여 투과 또는 산란시키는 빛의 파장 영역을 조절할 수 있는 다공성 무기 입자의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [36] 또 다른 관점에서, 본 발명은 기공의 크기 및 셀 두께의 조절을 통하여 특정 파장 영역의 빛을 선택적으로 투과 또는 산란시킬 수 있는 다공성 무기 입자의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [37] 또 다른 관점에서, 본 발명은 다양한 파장 영역의 빛을 효과적으로 투과 또는 산란시킬 수 있는 다공성 무기 입자를 제공할 수 있다.
- [38] 또 다른 관점에서, 본 발명은 자외선을 효과적으로 반사시킬 수 있는 다공성 무기 입자를 제공할 수 있다.
- [39] 또 다른 관점에서, 본 발명은 입자의 내부까지 기공이 균일하게 분포된 다공성 무기 입자를 제공할 수 있다.
- [40] 또 다른 관점에서, 본 발명은 입자의 내부까지 균일하게 기공이 분포되어 광학 특성이 우수한 다공성 무기 입자를 제공할 수 있다.
- [41] 또 다른 관점에서, 본 발명은 원하는 파장의 빛을 투과 또는 산란하는 다공성 무기 입자를 제공할 수 있다.

- [42] 또 다른 관점에서, 본 발명은 특정 영역의 파장만을 강하게 투과 또는 산란하는 다공성 무기 입자를 제공할 수 있다.
- [43] 또 다른 관점에서, 본 발명은 다공성 무기 입자의 유효굴절률을 매질의 굴절률에 매칭시켜 투명한 광 반사용 조성물을 제공할 수 있다.
- [44] 또 다른 관점에서, 본 발명은 다중산란을 방지하는 광 반사용 조성물을 제공할 수 있다.
- [45] 또 다른 관점에서, 본 발명은 유효굴절률의 매칭을 통해 백택현상이 없는 차외선 차단용 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [46] 도 1은 본 발명에서 일실시예에 따른 다공성 무기 입자의 제조 방법의 모식도이다.
- [47] 도 2a는 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자의 주사전자현미경 사진이다(배율 10k).
- [48] 도 2b는 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자의 주사전자현미경 사진이다(배율 1k).
- [49] 도 3은 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자를 집속이온빔시스템으로 밀링하여 얻은 단면의 주사전자현미경 사진이다.
- [50] 도 4는 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자의 투과전자현미경 사진이다.
- [51] 도 5a는 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자의 광학현미경 사진이다 (배율 x100).
- [52] 도 5b는 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기입자를 물에 분산 시킨 상태의 광학현미경 사진(배율:x100)이다.
- [53] 도 6a는 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자의 투명도를 확인한 사진이다.
- [54] 도 6b는 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자를 물에 분산시킨 조성물의 실제 사진이다.
- [55] 도 7은 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자를 물에 분산하여 반사도를 측정한 데이터이다.
- [56] 도 8a는 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자를 에탄올에 분산시킨 상태의 광학현미경 사진(배율 x100)이다.
- [57] 도 8b는 본 발명 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자를 프로필렌 글라이콜 분산시킨 상태의 광학현미경 사진 (배율:x100)이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [58] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 출원의 실시예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 본 출원에 개시된 기술은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 여기서 소개되는

실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 출원의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면에서 각 구성요소를 명확하게 표현하기 위하여 구성요소의 폭이나 두께 등의 크기를 다소 확대하여 나타내었다. 또한, 설명의 편의를 위하여 구성요소의 일부만을 도시하기도 하였으나, 당업자라면 구성요소의 나머지 부분에 대하여도 용이하게 파악할 수 있을 것이다. 또한, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 출원의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원의 사상을 다양한 다른 형태로 구현할 수 있을 것이다.

- [59]
- [60] 본 발명 일 실시예에 따른 다공성 무기 입자의 제조방법은,
- [61] a) 가교된 고분자 입자를 형성하는 단계;
- [62] b) 무기 전구체를 이용하여 상기 a)의 입자에 셸을 형성시켜 코어-셸(Core-shell) 입자를 형성하는 단계;
- [63] c) 상기 코어-셸 입자 및 유기용매를 내상에 포함하는 에멀전을 형성하는 단계;
- [64] d) 상기 에멀전으로부터 유기용매를 제거하는 단계; 및
- [65] e) 상기 d)의 결과물을 소성하여 다공성 무기 입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [66] 본 실시예에 따르면, 균일한 두께의 셸을 포함하는 균일한 크기의 코어-셸 입자를 형성하고, 복수의 코어-셸 입자가 조립된 구체에서 코어를 제거하여 코어가 비어 있는 셸 입자가 조립된 구체로서의 다공성 무기 입자를 형성하기 때문에, 균일한 기공 크기 및 배열을 갖는 다공성 무기 입자의 제공이 가능하다. 또한 개별 코어-셸 입자의 형성 과정에서 입자의 크기 및 셸 두께를 조정할 수 있기 때문에 다공성 무기 입자가 원하는 기공 크기 및 기공 간격을 갖도록 조절할 수 있다.
- [67] 이하에서, 상기 다공성 무기 입자의 제조 방법을 상술한다.
- [68] (a) 가교된 고분자 입자를 형성하는 단계
- [69] 상기 가교된 고분자 입자는 표면에 음전하를 가질 수 있다.
- [70] 일 예에서, 상기 가교된 고분자 입자는 무유화제중합법, 분산중합법, 유화중합법, 현탁중합법 등에 의해 제조할 수 있으며, 입자 균일성의 관점에서 무유화제 중합법 또는 분산중합법에 의해 제조할 수 있다.
- [71] 일 구체예에서, 상기 가교된 고분자 입자는 무유화제 중합법에 의해 제조할 수 있으며, 구체적인 방법은 당업계에 통상적으로 알려진 방법에 의해 수행할 수 있다. 일 예에서, 상기 무유화제 중합은 모노머, 가교제 및 개시제를 사용하여 반응시킬 수 있다. 상기 중합은 분자량 조절제, 전해질, 이온성 모노머 등을 더 포함하여 수행할 수 있다.
- [72] 상기 가교된 고분자 입자는 표면에 음전하를 가질 수 있다.
- [73] 일 예에서, 상기 가교된 고분자는 균일한 입자로 제조될 수 있으며, 외부에 셸을 부여하고 소성제거가 가능한 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어

상기 고분자는 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리1-메틸시클로헥실메타크릴레이트, 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리1-페닐시클로헥실메타크릴레이트, 폴리1-페닐에틸메타크릴레이트, 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리1,2-디페닐에틸메타크릴레이트, 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트, 및 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로 이루어진 단일 중합체 또는 이들로부터 구성되는 공중합체로서 메틸메타크릴레이트-벤질메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, MMA-TFEMA(2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트)공중합체, MMA-PFPMA(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필메타크릴레이트)공중합체, MMA-HFIPMA(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소메타크릴레이트)공중합체, MMA-HFBMA(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸메타크릴레이트)공중합체, TFEMA-PFPMA 공중합체, TFEMA-HFIPMA 공중합체, 스티렌-메틸메타크릴레이트(SM) 공중합체, 및 TFEMA-HFBMA 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다. 예를 들어 상기 고분자는 폴리스티렌일 수 있다.

- [74] 일 구체예에서, 상기 가교된 고분자는 폴리스티렌일 수 있으며, 이중자켓 반응기에 증류수에 스티렌, 디비닐벤젠, 소듐 스티렌 설포네이트와 탄산수소나트륨을 넣은 후, 질소 분위기에서 포타슘퍼설페이트 개시제를 투입하고 70°C에서 24시간 동안 교반하여 균일한 크기의 음전하를 띄는 고분자를 제조할 수 있다.
- [75] 상기 가교된 고분자 입자의 크기 조절을 통하여 최종 형성되는 다공성 무기 입자의 기공 크기를 조절할 수 있다. 일 예에서, 상기 가교된 고분자 입자는 평균 입경 30nm 내지 200nm, 예를 들어 50nm 내지 150nm일 수 있다. 상기 평균 입경은 단일 입자에서의 직경의 평균값을 나타낸다. 상기 범위 내에서 원하는 파장의 빛을 반사시키는 크기의 기공을 형성할 수 있다.
- [76]
- [77] (b) 무기 전구체를 이용하여 코어-셸(Core-shell) 입자를 형성하는 단계
- [78] 상기 (a)에서 제조한 가교된 고분자 입자에 무기 전구체를 이용하여 셸을 형성하여 코어-셸 입자를 제조할 수 있다.
- [79] 상기 셸은 균일한 두께를 가질 수 있으며, 다공성 무기 입자의 기공을 규정하는 중공 입자의 셸을 형성할 수 있다. 이하에서 설명하는 바와 같이 코어는 제거되고 셸 부분만이 남아 다공성 무기 입자를 형성하므로 상기 무기 전구체는 원하는 굴절률 및 입자 성질에 따라 적절한 것을 사용할 수 있다.
- [80] 일 예에서, 상기 무기 전구체는 실리카(SiO_2) 전구체일 수 있다. 예를 들어 실리카 전구체는 실리콘 알콕사이드(silicon alkoxide) 화합물일 수 있으며,

구체로서, 비닐 트리메톡시 실란(VTMS), 테트라 에틸 오르토 실리케이트(TEOS) 등을 사용할 수 있다.

- [81] 일 예에서, 코어-셸 입자는 Stober process 원리를 이용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 우선 증류수에 무기 전구체를 혼합하여 전구체를 가수분해한다. 그리고 코어 입자를 물에 분산하고 촉매제를 넣어 반응시킨다. 이 용액에 가수분해된 전구체를 함께 혼합하면 코어에 균일하게 셸을 형성할 수 있다.
- [82] 일 구현예에서, 상기 코어-셸 입자의 표면을 개질하는 단계를 더 포함할 수 있다. 복수의 코어-셸 입자를 구체로 조립하기 위하여 제조된 코어-셸 입자에 에멀전에 분산하여야 하므로 분산될 에멀전의 내상 친수/소수성에 따라 코어-셸 입자의 표면을 개질할 수 있다.
- [83] 일 예에서, 상기 표면이 친수성인 코어-셸 입자의 표면을 소수성으로 개질할 수 있다. 예를 들어 수중유(O/W) 에멀전에 포함시키기 위하여 코어-셸 입자의 표면을 소수성 개질할 수 있다. 일 예에서, 상기 표면 개질은 실리카 커플링제를 사용하여 수행할 수 있다. 상기 커플링제는 코어-셸 입자의 표면을 소수성으로 개질하기 위한 커플링제로써, 옥타데실트리메톡시실란(OTMS), 옥타데실에톡시실란(OTES), 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란(GPTMS), 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔(HMDS), 올렉세이드(OA) 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [84]
- [85] (c) 복수의 코어-셸 입자를 포함하는 에멀전을 형성하는 단계
- [86] 코어-셸 입자를 조립하여 구체를 형성하기 위하여 상기 (b)에서 제조된 복수의 코어-셸 입자를 포함하는 에멀전을 형성할 수 있다.
- [87] 일 예에서, 코어-셸 입자를 유기용매에 분산시킨 분산상과 극성용매에 계면활성제가 용해되어 있는 연속상에 분산시켜 에멀전을 형성할 수 있다.
- [88] 일 예에서, 상기 에멀전은 수중유(O/W) 에멀전일 수 있으며, 코어-셸 입자를 유기용매에 분산시킨 있는 내상(분산상, 이 경우 오일상)을 계면활성제가 용해되어 있는 외상(연속상, 이 경우 수상)에 분산시켜 에멀전을 형성할 수 있다.
- [89] 일 예에서, 상기 유기용매는 톨루엔, 데칸, 옥탄올, 헥산, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 시클로헥사논 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 예를 들어 유기용매 제거 용이성의 측면에서 끓는점이 낮은 것이 바람직할 수 있다. 일 구체예에서, 상기 유기용매는 외상의 극성 용매 보다 낮은 끓는 점을 가지는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어 상기 유기용매는 톨루엔, 헥사데칸, 시클로헥사논 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [90] 일 예에서, 상기 극성용매는 물(증류수), 에탄올, 메탄올, 포름알데히드, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [91] 일 예에서, 상기 계면활성제는 예를 들어 전하를 띠지 않는 비이온성 계면활성제를 사용할 수 있다. 일예에서 소수성기 및 친수성기를 모두 갖는

비이온성 계면활성제를 사용할 수 있다. 일례에서 상기 비이온성 계면활성제는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드 트리블록 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르(Polyoxyethylene alkyl ether)류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트(polyoxyethylene sorbitan monolaurate)류 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어 상기 비이온성 계면활성제는 Pluronic P-123(SigmaAldrich), Pluronic P-103(SigmaAldrich), Pluronic P-105(SigmaAldrich), Pluronic F-127(SigmaAldrich), Pluronic F-108(SigmaAldrich), Pluronic F-108(SigmaAldrich) 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

- [92] 일 구체예에서, 상기 에멀전은 수중유(O/W) 에멀전일 수 있으며, 코어-셀 입자를 유기용매에 분산시킨 있는 내상(분산상, 이 경우 오일상)을 계면활성제가 용해되어 있는 외상(연속상, 이 경우 수상)에 분산시켜 에멀전을 형성할 수 있다.
- [93] 상기 코어-셀 입자 제조를 통하여 원하는 파장대의 빛을 반사시키는 두께의 셀을 형성할 수 있다. 일 구체예에서, 상기 다공성 무기 입자의 셀의 두께는 10 내지 50nm 또는 20 내지 30nm일 수 있다. 상기 범위 내에서 원하는 파장의 빛을 반사시키는 크기의 기공을 형성할 수 있다.
- [94]
- [95] (d) 유기용매를 제거하는 단계
- [96] 상기 에멀전으로부터 유기용매를 제거하여 조립된 코어-셀 입자를 형성할 수 있다. 유기용매의 제거는 유기용매가 휘발할 수 있으면서 코어-셀 입자를 분해하지 않는 온도로 상기 에멀전을 가열 교반하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어 50 내지 90°C, 예를 들어 60°C 내지 90°C일 수 있다. 상기 범위 내에서 고분자 입자의 형태에 영향 없이 유기용매를 제거할 수 있다. 90°C를 초과할 경우 고분자 입자가 녹을 수 있다. 교반은 약 12시간 이상 수행할 수 있다.
- [97]
- [98] (e) 소성하여 다공성 무기 입자를 형성하는 단계
- [99] 상기 (d)의 결과물을 소성하여 코어-셀 입자의 코어를 제거할 수 있다. 코어를 제거하여 조립된 구체 중의 각각의 코어-셀 입자의 셀만이 남아 코어 부분에 기공이 형성된다.
- [100] 상기 소성은 예를 들어 600 내지 900°C의 온도에서 3 내지 10 시간 동안 수행할 수 있으며, 예를 들어 600°C 에서 3시간 동안 수행할 수 있다. 일례에서 상기 소성은 1°C/분의 승온속도로 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [101] 고분자 입자의 입자 크기에 따라 기공의 크기를 조절할 수 있다. 예를 들어 균일한 크기의 평균 직경 100nm 이하, 10nm 내지 100nm, 또는 30nm 내지 100nm의 기공을 형성할 수 있다. 상기 기공의 평균 직경이 100nm보다 큰 경우 빛의 산란만이 일어날 수 있다. 기공의 평균 직경은 단일 기공에서의 직경의 평균값을 의미한다.

- [102] 일 구체예에서, 상기 다공성 무기 입자의 직경은 1 내지 10 μm 일 수 있다.
- [103] 일 구체예에서, 상기 다공성 무기 입자는 예를 들어 200nm 내지 700nm, 200nm 내지 400nm, 또는 250nm 내지 350nm 파장의 빛을 반사시킬 수 있다.
- [104] 본 발명 실시예에 따른 다공성 무기 입자의 제조방법에 따르면 기공 크기 및 셀 두께를 조정하여 사용될 매질의 굴절률과 유효굴절률 차이가 0.03 이하가 되도록 다공성 무기 입자의 유효굴절률을 정교하게 조절할 수 있다. 이와 같은 제조방법에 의하여 다공성 무기 입자를 광결정(photonic crystal)으로 형성할 수 있으며, 이하에서 설명하는 바와 같은 투명한 광반사성 조성물을 제공할 수 있다.
- [105]
- [106] 다른 일 실시예에서, 본 발명은 광반사성 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [107] 본 실시예에서, 광반사성 조성물은 본 발명 일 실시예에 따른 다공성 무기 입자의 제조방법에 의하여 제조된 다공성 무기 입자를 포함할 수 있다. 상기 광반사성 조성물은 원하는 파장대의 빛을 반사시키면서 투명한 광반사용 조성물일 수 있다.
- [108] 상술한 바와 같이 다공성 무기 입자를 코어-셀 입자의 코어 입자 크기 조절을 통해 기공 크기, 셀의 두께 조절을 통해 다공성 무기 입자의 기공 간격을 조절할 수 있어 원하는 파장의 빛을 반사 또는 흡수할 수 있는 광반사성 조성물을 제조할 수 있다.
- [109] 또한 본 실시예에 따르면 다공성 무기 입자의 유효굴절률을 산출할 수 있다.
- [110] 상기 다공성 무기 입자의 구조는 셀이 남아있고, 코어-셀 입자의 코어는 제거되어 기공이기 때문에 다공성 무기 입자의 굴절률은 셀을 구성하는 물질의 굴절률로 생각할 수 있으나, 본 발명자들은 다공성 무기 입자 전체의 유효굴절률을 산출하여 이에 정합된 매질에 분산하는 경우에 조성물이 투명하게 형성되는 것을 확인하였다.
- [111] 본 발명 실시예에 따르면 광반사성 조성물 제조시에 다공성 무기 입자 자체의 유효굴절률을 산출하여 이를 매질에 정합하여 사용하였다.
- [112] 상기 다공성 무기입자의 유효굴절률을 산출하는 방법은 구체적으로 아래와 같다.
- [113] (1) 코어-셀 입자 한 개의 유효 굴절률 ($n_{\text{eff}(p)}$) 식 (Wighted Average 공식)

[114]

$$n_{\text{eff}(p)} = \sqrt{n_c^2 f + n_s^2 (1 - f)}$$

[115] 여기에서 n_c 는 코어 굴절률, n_s 는 셀의 굴절률, f 는 부피 분율이다.

[116] (2) 다공성 무기 입자의 유효 굴절률 ($n_{\text{eff}(s)}$)식 (Maxwell-Garnet 공식)

[117]

$$n_{\text{eff}}(s) = \sqrt{\frac{2n_m^2 + n_{\text{eff}}(p)^2 + 2\phi(n_m^2 - n_{\text{eff}}(p)^2)}{2n_m^2 + n_{\text{eff}}(p)^2 - \phi(n_m^2 - n_{\text{eff}}(p)^2)}}$$

- [118] 여기에서 n_m 은 매질의 굴절률, ϕ 는 패킹분율이다.
- [119] 코어-셸 입자 한 개의 유효 굴절률을 계산한 뒤, 이 값을 다공성 무기 입자의 유효 굴절률 식에 대입하여 유효 굴절률을 구했다.
- [120] 일 예에서, 상기 유효굴절률은 다공성 무기 입자를 분산시키는 매질과의 정합의 관점에서, 1.33 내지 1.66 일 수 있다. 상기 범위 내에서 투명하면서 원하는 파장 대의 빛을 반사시킬 수 있다. 상기 파장은 250nm 내지 350nm일 수 있다.
- [121] 상기 광반사성 조성물은 다공성 무기입자의 유효굴절률과 정합된 굴절률을 갖는 매질에 다공성 무기입자를 분산시켜 다중산란을 방지하고 투명한 제형의 조성물을 제공할 수 있다.
- [122] 일 예에서, 상기 다공성 무기입자의 유효굴절률과 상기 매질의 굴절률 차이는 0.03 이하일 수 있다. 상기 굴절률 차이는 작을수록 바람직하며, 가장 바람직하게는 0일 수 있다. 상기 범위 내에서 투명한 조성물을 제공할 수 있다.
- [123] 상기 조성물은 자외선 차단용일 수 있다.
- 발명의 실시를 위한 형태**
- [124] 이하, 실시예, 비교예 및 시험예를 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들은 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이 실시예, 비교예 및 시험예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.
- [125]
- [126] [시험예 1] 다공성 무기 입자의 제조
- [127] 하기와 같은 방법으로 다공성 무기 입자를 제조하였다. 제조 방법의 모식도를 도 1에 나타낸다.
- [128] 1-1. 가교된 고분자 입자 형성(평균 입자 직경 : 120nm)
- [129] 증류수 645g, 스티렌 16g, 디비닐벤젠 0.28g, 소듐 스티렌 설퍼네이트 0.3g과 탄산수소나트륨 1.125g를 이중자켓 반응기 안에 넣은 후, 80°C에서 1시간 동안 혼합 시킨다. 이 후, 질소 분위기에서 증류수 10ml에 분산시킨 포타슘퍼설페이트 개시제를 주사기를 이용하여 투입하고 70°C에서 24 시간 이상 교반을 통하여 120nm의 균일한 평균 입자 직경을 갖는 음전하를 갖는 폴리스티렌 입자를 제조한다.
- [130]
- [131] 1-2. 코어-셸 입자의 합성
- [132] 무기 전구체를 이용하여 상기 1-1.에서 제조한 입자에 균일한 두께의 셸을

형성시켜 균일한 크기의 코어-셸(Core-shell) 입자를 합성한다.

- [133] 구체적으로, 둥근 플라스크에 물 90ml와 비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxysilane, VTMS) 1.35ml를 넣고, 30분 동안 900rpm으로 교반하여 VTMS를 가수분해 시켜 VTMS 가수분해 용액을 제조한다. 다른 둥근 플라스크에서 0.5중량%가 되도록 폴리스티렌 입자를 물에 분산시켜 30ml 폴리스티렌 수분산용액을 제조하고, 여기에 암모니아 8ml를 첨가하여 5분 이상 600rpm으로 혼합하여 폴리스티렌 반응용액을 제조한다. 이후, 두 둥근 플라스크의 용액들을 혼합하고 24시간 동안 600rpm으로 교반하여 도 1에서 PS@SiO_2 로 나타내는 폴리스티렌/실리카 코어-셸 입자를 합성한다.
- [134]
- [135] 1-3. 코어-셸 입자의 표면 개질
- [136] 클로로포름 3.75ml와 옥타데실트리메톡시실란(Octadecyltrimethoxysilane, OTMOS) 0.75ml을 1시간 동안 400rpm으로 혼합하여 실란 커플링제 용액을 준비한다. 별도의 용기에 무수에탄올(Absolute ethanol) 10.5ml과 암모니아 2.5ml를 혼합하고, 여기에 1-2.에서 제조한 코어-셸 입자를 10중량%로 분산한 에탄올 용액 20ml를 첨가하여 혼합하여 코어-셸 분산 용액을 제조한다. 이후, 상기 실란 커플링제 용액과 코어-셸 분산 용액을 혼합하여 4시간 동안 교반하여 표면이 소수성으로 개질된 표면개질 코어-셸 입자를 형성한다. 상기 표면개질 코어-셸 입자를 무수에탄올로 3회 워싱한 후, 톨루엔과 무수에탄올의 혼합액으로 3회 이상 워싱한다. 마지막으로 톨루엔으로 표면개질 코어-셸 입자를 3회 이상 워싱한다.
- [137]
- [138] 1-4. 에멀전의 제조
- [139] 상기 1-3.에서 제조된 표면개질 코어-셸 입자를 톨루엔에 10중량%로 분산시켜 분산상 용액을 제조한다. 에멀전 제조를 위한 연속상 용액은 계면활성제인 Pluronic F-108(SigmaAldrich)을 물에 2중량%로 혼합하여 형성한다. 형성된 연속상 용액 10ml에 분산상 용액 0.5ml를 혼합하고 균질기(6,000rpm, 1분)를 사용하여 수중유(O/W) 에멀전을 형성한다.
- [140]
- [141] 1-5. 유기용매 제거 및 소성
- [142] 상기 1-4.에서 형성된 에멀전을 60°C에서 24시간 동안 가열하여 톨루엔을 제거한다. 반응 완료 후, 침전물은 에탄올에 분산시켜 원심분리를 통해 분리하며, 이때 원심분리는 6,000rpm, 5분 동안 수행한 후 물로 3회 이상 세척한다. 세척 후, 60°C 오븐에서 건조하여 에탄올을 제거하고 소성 한다. 소성은 600°C에서 가열하여 고분자 입자를 제거한다. 최종적으로 코어(기공)의 지름 94nm, 셸(SiO_2)의 두께 23nm를 갖는 중공 실리카(Hollow SiO_2)들이 조립된 지름 1 μm 내지 10 μm 의 다공성 무기 입자를 얻을 수 있다.
- [143] 도 2는 상기 시험예 1에 따라 제조된 다공성 무기 입자의 주사전자현미경

사진이다. 상기 다공성 무기 입자를 집속이온빔시스템으로 밀링하여 단면을 확인하였으며(도 3), 도 3 및 도 4의 투과현미경 사진에 나타나는 바와 같이 내부까지 균일한 크기의 기공이 배열된 구조를 가짐을 확인할 수 있다.

[144]

[145] [시험예 2] 다공성 무기 입자의 유효굴절률의 산출 및 매질의 굴절률과 정합

[146] 상기 시험예 1에서 제조된 다공성 무기 입자의 유효굴절률을 아래와 같은 방법으로 산출하였다.

[147] (1) 코어-셸 입자 한 개의 유효 굴절률 ($n_{\text{eff}(p)}$) 식 (Wighted Average 공식)

[148]

$$n_{\text{eff}(p)} = \sqrt{n_c^2 f + n_s^2 (1 - f)}$$

[149] 여기에서 n_c 는 코어 굴절률, n_s 는 셸의 굴절률, f 는 부피 분율이다.[150] (2) 다공성 무기 입자의 유효 굴절률 ($n_{\text{eff}(s)}$)식 (Maxwell-Garnet 공식)

[151]

$$n_{\text{eff}(s)} = \sqrt{\frac{2n_m^2 + n_{\text{eff}(p)}^2 + 2\phi(n_m^2 - n_{\text{eff}(p)}^2)}{2n_m^2 + n_{\text{eff}(p)}^2 - \phi(n_m^2 - n_{\text{eff}(p)}^2)}}$$

[152] 여기에서 n_m 은 매질의 굴절률, ϕ 는 패킹분율이다.

[153] 코어-셸 입자 한 개의 유효 굴절률을 계산한 뒤, 이 값을 다공성 무기 입자의 유효 굴절률 식에 대입하여 유효 굴절률을 구했다.

[154] 산출된 유효굴절률은 1.324로, 셸을 구성하는 SiO_2 의 굴절률인 1.45와 차이가 있었다. 상기 다공성 무기 입자의 유효굴절률에 정합되는 매질로서 굴절률이 1.33인 물을 선택할 수 있었다.

[155] 도 5는 본 발명 시험예 1에서 제조된 다공성 무기 입자(a)와 물에 분산시킨 상태의 다공성 무기 입자(b)의 광학현미경 사진(배율:x100)을 나타낸다.

[156]

[157] [시험예 3] 광반사용 조성물의 제조

[158] 상기 시험예 2에서의 굴절률 정합을 확인하기 위하여 시험예 1의 다공성 무기 입자를 25중량% 농도로 물에 분산시킨 조성물을 제조하였다.

[159] 도 6은 물에 분산시킨 다공성 무기 입자 조성물(b)과 매질에 분산시키지 않은 다공성 무기입자(a)의 조성물의 투명도를 비교한 결과이다. 다공성 무기 입자를 매질에 분산시키지 않은 경우 불투명하게 형성되는 반면, 다공성 무기 입자의 유효굴절률에 정합시킨 물에 분산한 경우 투명한 것을 확인할 수 있다.

[160] 또한, Fiber-coupled spectrometer(Ocean Optics사)를 이용하여 매질에 분산되지 않은 다공성 무기 입자(검정선)와 매질(물)에 분산된 다공성 무기

입자(빨간선)의 반사파장을 측정하였으며, 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7의 결과에서, 두 경우 모두 250~350nm의 자외선 영역의 파장을 반사하는 것을 알 수 있다. 또한 매질에 분산되지 않은 다공성 무기 입자는, 다중산란(multiple scattering)으로 인해 가시광선 전영역대에서 반사율이 높은 반면(불투명), 물에 분산된 다공성 무기 입자 조성물은 다공성 무기입자의 유효 굴절률과 매질의 굴절률이 정합되어 가시광선 영역대의 반사율이 현저하게 낮아진 것(투명)을 확인할 수 있다.

[161]

[162] [시험예 4] 다양한 매질에 분산시킨 광반사용 조성물의 제조

[163] 상기 시험예 1의 다공성 무기 입자를 다양한 매질에 분산시켜 광반사용 조성물을 제조하였다. 조성물 중 다공성 무기 입자의 함량은 25중량%이며, 각각 에탄올(굴절률: 1.36) 및 프로필렌글라이콜(굴절률: 1.44)에 분산시켜 제조하였다.

[164] 도 8에 광반사용 조성물의 광학현미경 사진(배율:x100)을 나타내며, 에탄올(a)과 프로필렌 글라이콜(b)에 각각 분산시킨 상태이다. 다공성 무기 입자의 유효 굴절률에 정합되지 않는 굴절률을 가지므로 매질에 분산시킨 경우 조성물이 투명하게 형성되지 않음을 확인할 수 있으며, 특히 프로필렌글라이콜의 경우 셀을 구성하는 SiO_2 의 굴절률인 1.45와 굴절률이 유사하지만, 다공성 무기 입자 자체의 유효 굴절률에 정합되지 않기 때문에 조성물이 불투명하다.