

명세서

발명의 명칭: 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 복합 제형을 포함하는 자외선 차단용 조성물

기술분야

- [1] 본 명세서는 자외선 차단 효율이 우수한 조성물에 관하여 기술한다.
- [2] 관련 출원에 대한 상호 참조
- [3] 본 출원은 2019년 5월 15일자로 출원된 대한민국 특허출원 제10-2019-0057115호 및 2020년 5월 11일자로 출원된 대한민국 특허출원 제10-2020-0055952호에 대한 우선권을 주장하며, 그 출원 내용 전체가 본 출원에 참조로서 통합된다.

배경기술

- [4] 자외선(Ultraviolet, UV)은 피부에 홍반, 부종, 주근깨 등을 일으키고 극히는 피부암을 일으키는 주요한 원인으로 확인되어, 자외선에 기인한 여러 가지 피부 질병들에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 자외선은 그 파장에 따라, 240 내지 280nm의 UV-C 파장, 280 내지 320nm의 UV-B 파장, 320 내지 400nm의 UV-A 파장으로 분류된다. 이중 UV-C는 오존층을 통과하면서 지표면에 도달하지 못하고 소실되며, UV-B는 피부의 표피까지 침투되어 홍반과 주근깨, 부종 등을 일으키며, UV-A는 피부의 진피까지 침투하여 주름, 멜라닌 형성을 촉진하는 등 피부 노화 및 피부 자극을 유발하거나 피부암을 유발하는 것으로 알려져 있다.
- [5] 최근 오존층 파괴로 인한 지표의 자외선 조사량이 증가됨에 따라, 자외선 차단을 주목적으로 하는 제품의 시장이 매년 크게 성장하고 있으며, 파장전 영역에 걸친 자외선 차단을 위한 조성물에 대한 소비자의 니즈가 증가하는 추세이다.
- [6] 일반적으로 자외선 차단을 위한 조성물은 오일을 외상으로 하는 W/O(Water in Oil)형 또는 수상을 외상으로 하는 O/W(Oil in Water)형이 제안되어 왔다. O/W형의 경우, 피부에 도포 시 사용감은 W/O형의 제품에 비하여 산뜻한 장점은 있으나, 내수성을 향상시키는 연구를 계속해서 진행함에도 불구하고 여전히 땀이나 물에 쉽게 씻겨 나가는 단점을 가지고 있어, 자외선 차단 효과의 지속성이 현저하게 떨어진다는 단점을 가진다. 반면 W/O형의 경우, O/W형의 제품에 비해 지속성은 뛰어나지만 사용감이 무겁고 끈적이는 단점을 가지고 있으며, 이는 일반적인 W/O형의 제품이 고점도인 것과 무관하지 않다. 또한 W/O형 제품은 사용감을 가볍게 조절하기 위해 내상인 수상의 비를 높이게 되어 고점도로 제조되기 때문에, O/W형에 비해 유화 안정성이 떨어지는 단점을 가진다. 이와 반대로, 저점도를 갖는 W/O형의 제품은 유통 중 용기 내에서 장기간 보관시 내상인 수상과 외상인 유상(오일상)의 분리가 발생하여 제품의

안정성이 떨어지는 문제점을 가진다. 따라서, 안정도를 높이기 위해서 점도를 높이게 되고 점도를 높이게 되면 사용감이 무겁고 끈적하게 되는 단점이 나타내게 되는 것이다.

- [7] 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진(Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine)은 UVA와 UVB를 동시에 효과적으로 차단할 수 있는 효과적인 유기자외선 차단제이나, 용제에 대한 용해도가 좋지 않아 BEMT를 용해시켜줄 수 있는 다른 유기자외선 차단제 내지는 높은 극성을 가지는 오일 등에 용해하여 오일상에 적용해야만 했다. 따라서 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 다양한 제형의 제품에 적용하기 어렵다는 제약이 있었다. 또한 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 조성물에 적용시 사용감이 매우 번들거리고 끈적여서, 소비자가 요구하는 가볍고 산뜻하게 도포할 수 있는 제품을 제공하기 어렵다는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 일 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 소량 포함하면서도 자외선 차단 효능이 우수하고 산뜻하고 가벼운 사용감을 가지는 조성물을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 일 측면에서, 본 발명은 수상부 및 유상부를 포함하고, 상기 유상부에, 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진(Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine)이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 포함하는, W/O(Water in Oil)형 자외선 차단용 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [10] 일 관점에서, 본 발명은 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자와 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 함께 포함하여, 피부에 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 마이크로 입자 형태와 오일에 용해된 형태로 혼재되어 도포됨으로써 피부 상에 보다 고르게 분포된다. 따라서 본 발명은 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자, 또는 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 단독으로 포함하는 조성물보다 소량의 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 포함하면서도 더 향상된 자외선 차단 효과를 나타내며, 끈적이지 않고 산뜻한 사용감을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 보울-형태의 마이크로 입자의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 이미지이다.

- [12] 도 1b는 도 1a과 동일한 샘플의 고배율의 이미지이다.
- [13] 도 2는 왼쪽에서부터 순차적으로 실시예2/실시예5/실시예3/실시예4/비교예2의 4주차(냉온보관) 관찰결과를 나타낸 도이다.
- [14] 도 3은 왼쪽에서부터 순차적으로 실시예2/실시예5/실시예3/비교예2/실시예4의 4주차(상온보관) 관찰결과를 나타낸 도이다.
- [15] 도 4는 왼쪽에서부터 순차적으로 비교예2/실시예5/실시예4/실시예2/실시예3의 8주차(4주 냉온 이후 냉동보관) 관찰결과를 나타낸 도이다.
- [16] 도 5는 왼쪽에서부터 순차적으로 비교예2/실시예5/실시예4/실시예2/실시예3의 8주차(상온보관) 관찰결과를 나타낸 도이다.
- [17] 도 6은 왼쪽에서부터 순차적으로 비교예2/실시예5/실시예4/실시예2/실시예3의 9주차(4주 냉온+4주 냉동+상온 보관) 관찰결과를 나타낸 도이다.
- [18] 도 7은 왼쪽에서부터 순차적으로 비교예2/실시예5/실시예4/실시예2/실시예3의 장기 보관시(4주 냉온+4주 냉동+1년 상온 보관) 관찰결과를 나타낸 도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 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. 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.
- [20]
- [21] 일 실시예에서, 본 발명은 수상부 및 유상부를 포함하는 W/O(Water in Oil)형 자외선 차단용 조성물에 관한 것이다. 일 실시예에서 상기 유상부는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진(Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine)이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 포함할 수 있다.
- [22] 다른 일 실시예는 자외선 차단용 조성물의 제조에 사용하기 위한 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진(Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine)이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진의 용도를 제공할 수 있으며, 여기서 상기 조성물은 수상부 및 유상부를 포함하는 W/O(Water in Oil)형 조성물이고, 상기 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진은 상기 유상부에 포함될 수 있다. 다른 일 실시예는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이

분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 이들 필요로 하는 대상에 유효량으로 도포하는 것을 포함하는 피부의 자외선 차단 방법을 제공할 수 있으며, 여기서 상기 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진은 수상부 및 유상부를 포함하는 W/O형 조성물의 유상부에 포함되어 도포될 수 있다. 다른 일 실시예는 자외선 차단용 조성물에 사용하기 위한 유효성분으로서 상기 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 제공할 수 있으며, 여기서 상기 조성물은 수상부 및 유상부를 포함하는 W/O형 조성물이고, 상기 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진은 상기 유상부에 포함될 수 있다. 일 실시예로서 상기 용도는 비치료적 용도일 수 있다.

- [23] 본 발명에 포함되는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진(Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine)의 다른 화학명은 2,4-비스[4-(2-에틸헥실옥시)-2-히드록시페닐]-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진으로, 베모트리니놀이라고도 하며, CAS 등록번호는 187393-00-6이다. 일 실시예로서 상기 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진은 BASF에서 Tinosorb S®로 판매되는 것일 수 있다. 상기 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진은 UVA와 UVB를 동시에 차단할 수 있는 유기 자외선 차단제로 알려져 있으나, 용해도가 낮아 극성 오일에 용해된 상태로 제공하거나, 마이크로 입자 형태로 제조하여 제공되어 왔다. 그러나 극성 오일에 용해된 상태로 제공할 경우 무겁고 끈적이는 사용감으로 인해 조성물에 다량 포함하기가 어려워 만족할만한 자외선 차단효과를 나타낼 수 없다는 문제가 있다. 마이크로 입자 형태로 제공할 경우에도 석출문제로 소량만 함유할 수 밖에 없어, 피부에 도포시 피부에 균일하게 도포하더라도 입자가 도포되지 않은 부분이 발생하므로, 만족할만한 자외선 차단 효과를 얻을 수 없다는 문제가 있다. 반면 본 발명은 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 고분자 마이크로 입자에 안정화시킨 원료와 극성 오일에 용해시킨 소량의 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 함께 포함함으로써 여러 형태의 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 피부에 혼재되어 피부에 빈틈없이 도포됨으로써 자외선 차단력을 극대화시킬 수 있다.

- [24] 일 실시예로서 상기 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진의 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진은 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 2 중량%로 포함될 수 있다. 상기 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 조성물 총 중량에 대하여 0.01 중량% 미만으로 포함될

경우 자외선 차단 효과가 미미하며, 2 중량%를 초과할 경우 극성 오일 함량의 함량도 높아지므로 끈적이고 무거운 사용감이 나타나, W/S형과 같은 가벼운 사용감을 갖는 조성물 제조시에 적합하지 않다는 문제가 있다. 구체적으로, 상기 조성물은 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진의 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 조성물 총 중량에 대하여 0.01 중량% 이상, 0.05 중량% 이상, 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.3 중량% 이상, 0.4 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 0.6 중량% 이상, 0.7 중량% 이상, 0.8 중량% 이상, 0.9 중량% 이상, 1.0 중량% 이상, 1.1 중량% 이상, 1.2 중량% 이상, 1.3 중량% 이상, 1.4 중량% 이상, 1.5 중량% 이상, 1.6 중량% 이상, 1.7 중량% 이상, 1.8 중량% 이상 또는 1.9 중량% 이상으로 포함할 수 있다. 또한 상기 조성물은 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 조성물 총 중량에 대하여, 2.0 중량% 이하, 1.9 중량% 이하, 1.8 중량% 이하, 1.7 중량% 이하, 1.6 중량% 이하, 1.5 중량% 이하, 1.4 중량% 이하, 1.3 중량% 이하, 1.2 중량% 이하, 1.1 중량% 이하, 1.0 중량% 이하, 0.9 중량% 이하, 0.8 중량% 이하, 0.7 중량% 이하, 0.6 중량% 이하, 0.5 중량% 이하, 0.4 중량% 이하, 0.3 중량% 이하, 0.2 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하 또는 0.02 중량% 이하로 포함할 수 있다.

- [25] 일 실시예로서 상기 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 용해되는 극성오일은 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 장기간 보관시에도 석출되지 않고 안정적으로 용해된 상태로 제공될 수 있는 것이라면 그 종류에 제한되지 않고 모두 포함될 수 있다. 오일의 극성은 각각의 오일이 가지고 있는 관능기(functional group)의 유무, 종류, 개수 또는 그 물질의 구조에 따라 정해지며, 통상적으로 친수성 관능기를 갖는 직선구조(linear structure)의 알코올, 에스테르, 식물성 오일등이 비교적 극성이 높은 오일류로 분류된다. 예를 들어 상기 극성 오일은 카르복시기(-COO), 케톤기(-CO) 및 하이드록시기(-OH) 중 하나 이상의 극성 작용기를 포함하는 오일을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 극성오일은 부틸렌글리콜 디카프릴레이트*디카프리에이트, 에틸헥실 살리실레이트, 에틸헥실 메톡시신나메이트, 호모살레이트, C12-15 알킬 벤조에이트, 디부틸 아디페이트, 디카프릴릴 카보네이트, 카프릴릴-카프릴레이트, 코코 카프릴레이트, 옥토크릴렌, 프로필헵틸 카프릴레이트, 이소프로필팔미테이트, 카프릴릭/카프릭 트리글리세라이드 및 코코 글리세라이드 중 하나일 수 있다. 보다 구체적으로, 극성 오일은 부틸렌글리콜 디카프릴레이트*디카프리에이트, C12-15 알킬벤조에이트 및 디카프릴릴 카보네이트 중 하나 이상의 오일을 포함할 수 있으며, 상기 오일은 사용감이 다른 극성 오일보다 덜 무거우면서도 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진에 대한 높은 용해도를 나타낸다.

- [26] 본 발명은 일 실시예로서 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자를 조성물 총 중량에 대하여

0.1 내지 30 중량%로 포함할 수 있다. 상기 마이크로 입자가 조성물 총 중량에 대하여 0.1 중량% 미만으로 포함될 경우 자외선 차단 효과가 미미하며, 30 중량%를 초과할 경우 마이크로 입자, 즉 파우더 제형이 과도하게 포함됨으로 인해 답답한 사용감을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 조성물은 상기 마이크로 조성물을 조성물 총 중량에 대하여 0.1 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1.0 중량% 이상, 2.0 중량% 이상, 3.0 중량% 이상, 4.0 중량% 이상, 5.0 중량% 이상, 6.0 중량% 이상, 7.0 중량% 이상, 8.0 중량% 이상, 9.0 중량% 이상, 10 중량% 이상, 11 중량% 이상, 12 중량% 이상, 13 중량% 이상, 14 중량% 이상, 15 중량% 이상, 16 중량% 이상, 17 중량% 이상, 18 중량% 이상, 19 중량% 이상, 20 중량% 이상, 21 중량% 이상, 22 중량% 이상, 23 중량% 이상, 24 중량% 이상, 25 중량% 이상, 26 중량% 이상, 27 중량% 이상, 28 중량% 이상 또는 29 중량% 이상으로 포함할 수 있다. 또한, 상기 조성물은 상기 마이크로 조성물을 조성물 총 중량에 대하여 30 중량% 이하, 29 중량% 이하, 28 중량% 이하, 27 중량% 이하, 26 중량% 이하, 25 중량% 이하, 24 중량% 이하, 23 중량% 이하, 22 중량% 이하, 21 중량% 이하, 20 중량% 이하, 19 중량% 이하, 18 중량% 이하, 17 중량% 이하, 16 중량% 이하, 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 13 중량% 이하, 12 중량% 이하, 11 중량% 이하, 10 중량% 이하, 9 중량% 이하, 8 중량% 이하, 7 중량% 이하, 6 중량% 이하, 5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하 또는 0.5 중량% 이하로 포함할 수 있다.

[27] 일 실시예로서 상기 마이크로 입자는 비다공성 및 다공성 중 하나 이상일 수 있다. 본 명세서에서 상기 "비다공성"은 상기 입자의 내부에 기공 또는 공극을 포함하지 않는 것을 의미하며, 표면 공극률(porosity)이 0 또는 0에 근접한 것일 수 있다. 일 실시예로서 상기 마이크로 입자의 형태는 구형 또는 반구형일 수 있으며, 보울(bowl)-형태일 수 있다. 또는 상기 마이크로 입자는 구형, 반구형 및 보울(bowl)-형태 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 본 명세서에서 상기 "보울(bowl)-형태"는 우묵한 그릇 또는 통 형태로, 내부가 움푹 파인 형태라면 내부가 움푹 파인 정도나 보울의 모양에 제한되지 않고 모두 포함될 수 있다. 예를 들어 상기 보울-형태는 내부가 움푹 파인 둥근 그릇 형태, 보다 구체적으로는 내부가 움푹 파인 반 구형의 형태일 수 있다. 일 실시예로서 본 발명에 포함되는 상기 마이크로 입자는 보울(bowl)-형태의 비다공성 마이크로 입자를 포함할 수 있다. 일 실시예에서 본 발명의 상기 보울-형태의 마이크로 입자는 비다공성일 수 있다. 상기 보울-형태의 비다공성 마이크로 입자는 기존의 다공성의 마이크로 입자보다 입자 내구성이 뛰어나며, 난용성인 상기 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 매우 안정적으로 제형내에 분산시킬 수 있다.

[28] 일 실시예에서 상기 마이크로 입자의 크기는 1 내지 10 μ m의 평균 직경을 갖는 것일 수 있으나, 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 내부에 고함량으로 포함하면서 조성물 제형내에 안정적으로 분산될 수 있는 크기라면

이에 제한되지 않는다. 상기 마이크로 입자의 평균 직경은 조성물에 포함되는 입자들의 평균값으로, 입경의 평균값은 분산상에서 입자가 구형이라는 가정하에 유체역학 용량(hydrodynamic volume)을 측정한 것이다. 구체적으로, 동중성자핵 용액(isotone, Beckman Coulter) 30ml를 100ml 용기에 넣고, 소량의 마이크로 입자 및 분산제 용액(10% of Triton X-100)을 상기 용기에 첨가한 다음, 150W 소니케이터로 상기 용액을 분산시킨 다음, Multisizer 4(Beckman Coulter)를 사용하여 입자 크기를 분석하였다. 상기 분석 결과를 Median(d(50) 3.5-5.5 μ m)로 소수점 이하 한자리수 단위로 나타내었다. 보다 구체적인 일 구현예로서 상기 마이크로 입자의 평균 직경은 1 μ m 이상, 2 μ m 이상, 3 μ m 이상, 4 μ m 이상, 5 μ m 이상, 6 μ m 이상, 7 μ m 이상, 8 μ m 이상, 9 μ m 이상 또는 9.9 μ m 이상일 수 있으며, 10 μ m 이하, 9 μ m 이하, 8 μ m 이하, 7 μ m 이하, 6 μ m 이하, 5 μ m 이하, 4 μ m 이하, 3 μ m 이하, 2 μ m 이하 또는 1.1 μ m 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 마이크로 입자의 평균 직경은 1 내지 8 μ m, 보다 구체적으로는 2 내지 6 μ m일 수 있다.

[29] 일 실시예로서 상기 마이크로 입자에 포함되는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진은 고분자 매트릭스, 구체적으로 고분자 가교구조체 내부에 가교되지 않고 분자단위에 가까운 형태로 고르게 분산되어 있을 수 있다. 구체적으로, 상기 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진은 고분자 매트릭스의 고분자 가교구조체 내부에 상기 고분자 가교구조체와 가교되지 않고 가교 구조체가 형성하는 그물 구조내에 분자단위에 가까운 형태로 균질하게 혼합, 분산되어 포함된 것일 수 있으며, 고분자 매트릭스에 포함되는 다른 성분들은 마이크로 입자를 제조할 수 있는 것이라면 제한되지 않고 모두 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 보울-형태의 비다공성 마이크로 입자에 포함되는 고분자 매트릭스는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진, 및 중합성 단량체와 다관능성 가교제의 중합물을 포함하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 마이크로입자는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진, 중합성 단량체 및 다관능성 가교제를 모두 포함하는 유상을 이용하여 분산중합하여 제조된 것일 수 있다.

[30] 일 실시예로서 상기 마이크로 입자는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 내부에 포함되는 비율에 따라 그 형태가 다르게 제조될 수 있다. 상기 관점에서 일 실시예에 따른 보울-형태의 마이크로 입자는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 마이크로 입자 총 중량에 대하여 20 중량% 내지 30 중량%로 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 입자는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 마이크로 입자 총 중량에 대하여 20 중량% 이상, 21 중량% 이상, 22 중량% 이상, 23 중량% 이상, 24 중량% 이상, 25 중량% 이상, 26 중량% 이상, 27 중량% 이상, 28 중량% 이상, 29 중량% 이상, 또는 29.9 중량% 이상으로 포함할 수 있으며, 30 중량% 이하, 29 중량% 이하, 28 중량% 이하, 27 중량% 이하, 26 중량% 이하, 25 중량% 이하, 24 중량% 이하, 23 중량% 이하, 22 중량% 이하, 21 중량% 이하, 또는 20.1 중량%

이하로 포함할 수 있다.

- [31] 일 실시예에서 상기 중합성 단량체는 라디칼 중합성 단량체로, 다관능성 가교 단량체와 공중합이 가능한 것이라면 제한되지 않으며, 구체적으로는 하나의 에틸렌기를 포함하는 라디칼 중합성 단량체일 수 있다. 예를 들어 스티렌, 메틸스티렌, 에틸스티렌, 플로로스티렌, 클로로스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 방향족 비닐 단량체; 및 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 및 글리시딜(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 아크릴계 비닐 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 라디칼 중합성 단량체를 포함할 수 있다. 일 실시예로서 상기 다관능성 가교제는 상기 중합성 단량체를 가교시킬 수 있는 단량체라면 제한되지 않으며, 구체적으로는 둘 이상의 에틸렌기를 포함하는 가교제일 수 있다. 예를 들어, 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리메틸렌프로판트리메타아크릴레이트, 1,3-부탄디올디메타아크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타아크릴레이트 및 트리(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 가교제를 포함할 수 있다.
- [32] 일 실시예로서 상기 중합물은 메틸메타아크릴레이트와 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트 사이의 라디칼 중합반응으로 형성된 메틸메타아크릴레이트 크로스폴리머일 수 있으며, 랜덤한 형태의 그물구조를 가질 수 있다.
- [33] 일 실시예로서 상기 중합성 단량체와 다관능성 가교제의 중량비는 목적하는 가교도에 따라 제한없이 변경될 수 있다. 예를 들어 중합성 단량체 100중량%를 기준으로, 상기 다관능성 가교제를 0.1 내지 100중량%로 배합할 수 있으며, 구체적으로 1 내지 50중량%, 보다 구체적으로는 1 내지 25중량%로 배합할 수 있다.
- [34] 일 실시예로서 상기 조성물은 W/O(Water in Oil)형일 수 있다. 구체적으로 상기 조성물은 W/S(Water in Silicon oil)형일 수 있다. 본 명세서에서 상기 "W/S형"은 실리콘 오일을 주요 성분으로 하는 오일을 연속상으로 하여, 그 안에 물을 포함하는 분산상을 가지는 유화물을 의미한다. 즉, W/S형 조성물은 실리콘 오일을 포함하는 외유상에 물을 포함하는 내수상을 분산시킨 상태의 유화물을 의미한다. W/S형 조성물은 산뜻한 사용감으로 인해 선호도가 높아지는 추세임에도 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 자체의 실리콘계 오일에 대한 매우 낮은 용해도로 인해 이를 W/S형 조성물에 적용할 수 없다는 단점이 있었다. 이에 본 발명은 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 마이크로 입자 형태와, 극성 오일에 용해시킨 형태로 제공함으로써 상기 문제를 해결하였다. 본 발명은 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 상기

- 같은 W/O형 또는 W/S형의 외상에 기존보다 높은 함량으로 적용할 수 있다.
- [35] 본 발명의 일 실시예에 따른 W/S형 조성물은 디메치콘, 사이클로메치콘, 페닐트리메치콘, 폴리디메틸실록산, 메틸페닐폴리실록산, 메틸사이클로폴리실록산, 옥타메틸사이클로테트라실록산, 데카메틸사이클로펜타실록산, 도데카메틸사이클로헥사실록산, 테트라데카메틸헥사실록산, 옥타메틸트리실록산 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 실리콘계 오일을 포함할 수 있다. 일 실시예로서 상기 실리콘계 오일은 상기 조성물 총 중량을 기준으로, 15 내지 60 중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 15 내지 50중량%, 보다 구체적으로는 20 내지 40중량%로 포함될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 일 실시예로서 상기 조성물은 잔량의 물을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 W/S형 조성물에 있어서, 상기 조성물은 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol, PPG) 및 폴리글리세릴기 중 하나 이상이 포함된 실리콘계 계면활성제를 더 포함하는 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 조성물은 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 포함하는 마이크로입자를 안정적으로 분산시킴과 동시에 계면상에 결정으로 석출된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 발생시키지 않는 측면에서, 구체적으로 PEG 첨가 실리콘계 계면활성제를 사용할 수 있다. PEG 첨가 실리콘계 계면활성제의 일 예로는 PEG/PPG-18/18 디메치콘(Cyclopentasiloxane and PEG/PPG-18/18 Dimethicone), PEG-30 디폴리히드록시스테아레이트(PEG-30Dipolyhydroxystearate), PEG-7 디메치콘(PEG-7 Dimethicone), PEG-10 디메치콘(PEG-10 Dimethicone), 사이클로펜타실록산/ PEG.PPG-19.19 디메치콘(Cyclopentasiloxane/PEG.PPG-19.19 Dimethicone), 소르비탄 이소스테아레이트(Sorbitan Isostearate), 라우릴 PEG.PPG-18.18 메치콘(Lauryl PEG.PPG-18.18 Methicone), 세틸 PEG.PPG-10.1 디메치콘(Cetyl PEG.PPG-10.1 Dimethicone), 라우릴 PEG-9 폴리디메틸실록시에틸 디메치콘(Lauryl PEG-9 Polydimethylsiloxylethyl Dimethicone) 등을 들 수 있다. 또한 본 발명에서는 예시된 하나 또는 둘 이상의 PEG 첨가 실리콘계 계면활성제를 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 구체적으로, 상기 PEG 첨가 실리콘계 계면활성제는 친수성-친유성기 밸런스(HLB)가 1 내지 6의 비이온성 계면활성제일 수 있다. 일 실시예로서 상기 계면활성제는 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 10중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 8 중량%, 보다 구체적으로는 3 내지 6 중량%로 포함될 수 있다. 0.01 중량% 미만이면 마이크로 입자의 분산성이 저하되며, 10 중량% 초과이면 끈적임이 유발되어 산뜻한 사용감을 저해할 수 있다.
- [36] 본 발명의 일 실시예에 따른 W/S형 조성물의 수상부는 물 및 에탄올 중 하나 이상을 포함할 수 있으며, 이외 통상적으로 수상부에 포함가능한 성분들을 모두

포함할 수 있다.

[37]

[38] 상기 본 발명에 따른 조성물은 일 실시예로서 화장료 조성물이며, 일 실시예에서, 화장품학 또는 피부과학적으로 허용가능한 매질 또는 기제를 함유하여 제형화될 수 있다. 이는 국소적용에 적합한 모든 제형으로서, 예를 들면, 용액, 겔, 고체, 반죽 무수 생성물, 수상에 유상을 분산시켜 얻은 에멀전, 현탁액, 마이크로에멀전, 마이크로캡슐, 미세과립구 또는 이온형(리포솜) 및 비이온형의 소낭 분산제의 형태로, 또는 크림, 스킨, 로션, 파우더, 연고, 스프레이 또는 콘실 스틱의 형태로 제공될 수 있다. 또한 폼(foam)의 형태로 또는 압축된 추진제를 더 함유한 에어로졸 조성물의 형태로도 사용될 수 있다. 이들 조성물은 당해 분야의 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다.

[39] 본 발명의 일 실시예로서 상기 조성물의 자외선 차단지수(Sun Protection Factor, SPF)는 하기 식 1에 의해 계산하였을 때 10 내지 50, 또는 그 이상인 것일 수 있다. 자외선 A 차단등급(Protection grade of UVA, PA)은 PA+ 내지 PA++++일 수 있다.

[40] [식 1]

[41] 자외선 차단 지수 = (조성물을 도포한 피부 부위의 최소 홍반량) / (조성물을 도포하지 않은 피부 부위의 최소 홍반량)

[42] 일 실시예에서 상기 조성물은 목적에 따라 유기계 자외선 차단제, 무기계 자외선 차단제를 더 포함할 수 있다. 상기 유기계 자외선 차단제 또는 무기계 자외선 차단제는 조성물 총 중량에 대하여 각각 0.01 내지 20중량%로 포함될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로 유기계 자외선 차단제로는 옥틸메톡시신나메이트, 옥틸살리실레이트, 옥토크릴렌, 부틸메톡시디벤조일메탄, 옥시벤존, 옥틸트리아존, 멘틸안트라닐레이트, 3,4-메틸벤질리덴 캄페르, 이소아밀-P-메톡시신나메이트, 메틸렌비스벤조트리아졸리테트라메틸부틸페놀 등이 사용될 수 있으며, 무기계 자외선 차단제로는 이산화티탄, 산화아연, 산화철, 징크옥사이드 등의 분체가 사용될 수 있다.

[43] 일 실시예로서, 상기 본 발명에 따른 조성물은 상기 유효성분과 더불어 주 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 바람직하게는 주 효과에 상승 효과를 줄 수 있는 다른 성분들을 함유하는 것도 무방하며, 본 발명의 유효 성분 이외에 다른 성분을 기타 조성물의 제형 또는 사용 목적에 따라 당업자가 어려움 없이 적의 선정하여 배합할 수 있다. 또한, 일 실시예로서 본 발명의 조성물은 상기 성분과 더불어 필요에 따라 통상 화장료 조성물에 배합되는 다른 성분을 포함할 수 있다. 예컨대, 보습제, 에몰리언트제, 점증제, 유기 및 무기 안료, 유기 분체, 방부제, 살균제, 산화 방지제, 식물 추출물, pH 조절제, 알콜, 색소, 향료, 혈행 촉진제, 냉감제, 제한(制汗)제, 정제수 등을 들 수 있다. 본 발명의 조성물에 포함될 수 있는 기타 배합 성분은 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 성분의 배합량은 본 발명의 목적 및 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 가능하다.

발명의 실시를 위한 형태

- [44] 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.
- [45]
- [46] [제조예 1] 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 포함하는 마이크로 입자의 제조
- [47] 반응조에 폴리비닐알코올 9g을 투입하고, 증류수 2000 g에 용해시켜 수상을 제조하였다. 유화기에 메틸메타크릴레이트(MMA) 200g과 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트 25g을 투입하고, 5분간 교반한 후, 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진(BEMT) 75g을 추가 투입하여 30분간 용해시켜 유상을 제조하였다. 이에, 개시제 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴 3 g을 투입하여 혼합하였다. 이후 상기 유화기에 상기 수상을 넣은 후 유화기를 사용하여 30 분간 분산중합을 진행하고, 승온을 시작하여 50°C에서 15 시간 동안 반응하였다. 감압 필터를 이용하여 탈수한 후에 3회 물로 세척하고 진공 건조시켜, 최종 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 25중량%로 포함하는 보울-형태의 다분산성 마이크로 입자(도 1a 및 도 1b)를 수득하였다(수율=90%, 마이크로 입자의 평균직경=2 μ m).
- [48]
- [49] [시험예 1] 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 적용제형에 따른 자외선 차단 임상 결과 비교
- [50] 본 발명의 일 실시예로서 유상부에 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진(Tinosorb S®)을 포함하는 조성물을 다음의 조성으로 제조하였다. 구체적으로, 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진(Tinosorb S®)을 극성 오일인 C12-C15 알킬 벤조에이트*티타늄 옥사이드*알루미늄 스테아레이트*폴리하이드록시스테아릭에씨드*알루미나에 80°C로 가온하며 완전 용해한 후, 이를 냉각하였다. 상기 성분외 다른 유상부의 성분들을 순차적으로 용기에 넣어 혼합하고, 상기 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 상기 유상부 성분들이 포함된 용기에 넣고 균일하게 분산 및 용해하였다. 별도의 용기에서 수상부의 성분들을 혼합 및 용해시킨 후, 이를 상기 유상부의 성분들이 포함된 용기에 투입하면서 호모게나이저를 이용하여 유화시켜 선밀크 제형의 W/S형 자외선 차단용 조성물(실시예 1)을 제조하였다.
- [51] 비교예는 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐

트리아진(Tinosorb S®) 포함하지 않고, 실리콘 오일류에 나머지 유상성분들은 순차적으로 투입하면서 가온없이 용해 및 분산시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 선밀크 제형의 W/S형 자외선 차단용 조성물(실시예 1)을 제조하였다.

[52]

[표1]

		실시예 1	비교예 1
유상부	에칠헥실메톡시신나메이트*BHT	7	7
	에틸헥실 살리실레이트 KSCI:옥틸 살리실레이트	4	4
	비스-에칠헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진(Tinosorb S®)	1	-
	디메치콘	15	15
	사이클로펜타실록산*사이클로헥사실록산	잔량	잔량
	C12-15 알킬 벤조에이트*C12-15 알코올스	6	6
	디스테아디모늄헥토라이트	0.3	0.3
	PEG-10 디메치콘	1.5	1.5
	토코페롤*라우릴 PEG-9 폴리디메틸실록시에틸 디메치콘	1.5	1.5
	제조예 1(비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 25중량%로 포함하는 보울-형태의 다분산성 마이크로 입자)	8	12
	C12-C15 알킬 벤조에이트*티타늄 옥사이드*알루미늄 스테아레이트*폴리하이드록시스테아릭 애씨드*알루미나	5	5
	징크옥사이드*하이드로젠디메치콘*피이지-10 디메치콘*사이클로펜타실록산	11	11
	징크 옥사이드*트리에톡시카프릴릴실란	2.5	2.5
수상부	중류수	15	15
	폴리올	5	5
	염화나트륨	1	1
	2Na EDTA	0.05	0.05
	방부제	1.15	1.15
	에탄올	5	5

총 중량 (중량%)	100	100
시험결과(n=3)	평균 SPF 41.1	평균 SPF 22.6
	평균 PFA 8.1	평균 PFA 7.7

[53] 자외선차단 지수(SPF)의 평가

[54] 솔라 시뮬레이터(Solar simulator) 램프로부터 시험 부위에 방사되는 자외선의 광량을 20~100mj/cm²로 조정하여 피시험자의 등 부위에 조사하였다. 자외선을 조사하고 24시간 후 최소 홍반량(Minimal Erythema Dose: MED)을 확인하였다.

[55] 각 시료(실시에 1 및 비교예 1)의 자외선 차단 효과를 확인하기 위하여 피험자의 등에 2μl/cm²의 두께로 시료 0.1g을 균일하게 도포하고, 15분간 방치하여 건조하였다. 자외선 조사창을 각각의 시료 도포 부위에 부착하여 고정시키고 조사창을 제외한 다른 부위를 피혁과 수건을 사용하여 자외선을 차단하며 자외선을 조사하였다.

[56] 피험자의 MED를 기준(SPF 50)으로, 자외선 조사량을 조사하였으며 점차적으로 자외선의 조사량을 늘려가며 시험을 진행하였다. 자외선 조사 24시간 후 최소 홍반량을 판정하고, 하기 식 2에 따라 자외선 차단 효과를 계산하고, 상기 표 1에 나타내었다.

[57] [식 2]

[58] 자외선 차단 지수 = (조성물을 도포한 피부 부위의 최소 홍반량)/(조성물을 도포하지 않은 피부 부위의 최소 홍반량, MED)

[59]

[60] 자외선차단 지수(PFA)의 평가

[61] 솔라 시뮬레이터(Solar simulator) 램프로부터 시험 부위에 방사되는 자외선 A (320~400nm)의 광량을 6.40~19.54 J/cm²으로 조정하여 피시험자의 등 부위에 조사하였다. 자외선 A를 조사하고 24시간 후 최소 지속 흑화량(Minimal Persistent pigment darkening dose: MPPDD)을 확인하였다.

[62] 각 시료(실시에 1 및 비교예 1)의 자외선 A 차단 효과를 확인하기 위하여 피험자의 등에 2μl/cm²의 두께로 시료 0.1g을 균일하게 도포하고, 15분간 방치하여 건조하였다. 자외선 조사창을 각각의 시료 도포 부위에 부착하여 고정시키고 조사창을 제외한 다른 부위를 피혁과 수건을 사용하여 자외선을 차단하며 자외선을 조사하였다.

[63] 피험자의 MPPDD를 기준(PFA 8)으로, 자외선 A 조사량을 조사하였으며 점차적으로 자외선 A의 조사량을 늘려가며 시험을 진행하였다. 자외선 A 조사 24시간 후 최소 지속 흑화량을 판정하고, 하기 식 3에 따라 자외선 A 차단 효과를 계산하고, 상기 표 1에 나타내었다.

[64] [식 3]

- [65] 자외선 A 차단 지수 = (조성물을 도포한 피부 부위의 최소 지속
흑화량)/(조성물을 도포하지 않은 피부 부위의 최소 지속 흑화량, MPPDD)
- [66]
- [67] 그 결과, 상기 표에 나타난 바와 같이 실시예 1이 비교예 1보다
비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 동일 함량으로 함유함에도
임상을 통해 확인한 SPF지수와 PA지수는 실시예 1의 자외선 차단력이 약 2배
이상 더 높게 나타나, 본 발명의 자외선 차단 효과가 우수함을 확인할 수 있다.
- [68]
- [69] [시험예 2] 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 안정도 비교
- [70] 본 발명의 조성물에 포함되는 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐
트리아진에서 극성 오일의 종류에 따른 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐
트리아진의 석출 유무를 다음의 실험을 통해 확인하였다.
비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 충분히 용해시켜줄 수 있는
극성 오일이 포함되지 않으면 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진의
석출이 발생하여 자외선 차단제로써의 역할을 할 수 없게 된다.
- [71] 실험을 진행하기 위하여 하기 표 2의 조성으로 W/S형 조성물의 유상부를
제조하였다. 이때 각 성분의 함량은 수상부와 유상부를 모두 포함하는 조성물 총
중량(100 중량%)를 기준으로 한 중량%로 기재하였다. 본 실험에서는
비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진의 용해도를 비교하기 위해서
투명한 오일상이 필요하기 때문에 조성물에서 탁도의 영향을 주는 무기자외선
차단제들을 포함하는 파우더류들은 모두 배제하였다. 따라서 아래 표의 총
중량은 58중량%가 된다. 구체적으로, 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐
트리아진(Tinosorb S®)을 에틸헥실 메톡시신나메이트*BHT와 에틸헥실
살리실레이트 KSCI:옥틸 살리실레이트에 80°C로 가온 용해한 후, 이를
냉각하였다. 상기 성분외 다른 유상부의 성분들을 용기에 넣어 혼합하고, 상기
극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 상기
유상부 성분들이 포함된 용기에 넣고 균일하게 분산 및 용해하였다. 본 발명의
비교예로서 비교예 2도 상기 방법과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [72]

[표2]

		비교예 2	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
유상부	트리실록산*디메치콘	5	2	2	2	3
	부틸렌글리콜 디카프릴레이트*디카프 리에이트	-	6	-	-	3
	C12-C15 알킬 벤조에이트	-	-	6	-	-
	디카프릴릴 카보네이트	-	-	-	6	-
	카프릴릴 메치콘*페닐 트리메치콘	4	4	4	4	4
	디페닐실록시 페닐 트리메치콘	4	4	4	4	4
	디메치콘*트리실록산	6	3	3	3	5
	트리메틸실록시실리케이 트*사이클로펜타실록산	3	3	3	3	3
	에탄올	5	5	5	5	5
	피이지-10 디메치콘	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	토코페롤*라우릴 피이지-9 폴리디메칠실록시에틸 디메치콘	2	2	2	2	2
	사이클로펜타실록산*사 이클로헥사실록산	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량
	C12-C15 알킬 벤조에이트	4	4	4	4	4
	에틸헥실 메톡시신나메이트*BHT	7	7	7	7	7
	에틸헥실 살리실레이트 KSCI:옥틸 살리실레이트	4	4	4	4	4
	비스-에칠헥실옥시페놀 메톡시페닐트리아진(Tino sorb S®)	2	2	2	2	2

총 중량(중량%)	58	58	58	58	58
-----------	----	----	----	----	----

- [73] 상기 제조된 비교예 1 및 실시예 2 내지 5를 상온, 냉온(4°C 또는 냉동상태에서 보관하면서 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진이 석출되는지, 즉 안정적으로 유상부에 용해된 상태가 유지되는지를 관찰하였다. 제조 직후에는 실시예 2 및 실시예 3이 상대적으로 투명하고 나머지는 반투명한 상태를 나타내었다. 익일 상온에서는 실시예 2를 제외하고는 모두 반투명하였다. 상온에서 5일 경과시에는 실시예 2 및 실시예 3은 투명하였으나, 나머지는 반투명하였다. 3주 경과시(4주차)에는 상온에서 보관한 샘플들은 모두 투명한 상태를 나타내어 양호한 안정도를 보였다(도 3). 7주 경과시(8주차)에도 상온에서 보관한 샘플들은 모두 투명한 상태를 나타내어 양호한 안정도를 보였다(도 5). 익일부터 냉온에서 보관한 샘플 중에는 비교예 2에서는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 결정이 석출되었고, 나머지는 실시예 4 > 실시예 3 > 실시예 5 > 실시예 2 순서로 탁도가 형성되어, 실시예 2가 가장 안정도가 우수한 것으로 나타났다(도 2). 상기 4주 경과한 냉온 보관 샘플을 그 이후부터는 계속 냉동하여 5주차에 해동시킨 결과, 비교예 2에서는 다량의 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 결정이 석출되었으며, 실시예 5는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 결정이 소량 석출되었다. 나머지 실시예 2 내지 실시예 4의 탁도는 3주 경과시와 유사하였다. 8주(4주 냉온+4주 냉동) 경과한 냉동 보관 샘플의 경우에는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 결정 석출 정도가 비교예 2 >> 실시예 5 > 실시예 4 및 실시예 2 > 실시예 3 순으로 나타났다(도 4). 8주(4주 냉온+4주 냉동) 경과 후 해동시켜 상온 보관한 9주차 샘플의 경우 비교예 2에서 다량의 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 결정이 석출되었으며, 실시예 5에서도 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 결정이 소량 석출되었다(도 6). 도 7은 상기 8주(4주 냉온+4주 냉동) 경과 후 해동시킨 샘플을 1년간 상온 보관한 것으로, 비교예 2 및 실시예 5에서 다량의 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진 결정이 석출되었으나, 실시예 4, 실시예 2 및 실시예 3에서는 장기 보관시에도 석출이 나타나지 않았다.

- [74] 상기 결과를 종합하여보면, 초기 제조후 상온에서의 오일상에 용해된 BEMT의 안정도는 양호한 편이지만, 냉장/냉동 상태에서의 BEMT 용해도에서는 샘플간 차이가 발생함을 알 수 있다. 이는 초기 오일페이스에 용해시 사용한 에틸헥실 메톡시신나메이트와 에틸헥실 살리실레이트 외에 BEMT의 오일상 용해도를 높여줄 수 있는 일정량 이상의 극성오일이 추가되어야 다양한 조건에서 BEMT의 오일상에서의 용해도를 안전하게 확보할 수 있음을 의미한다.

[75]

[76] [시험예 3] 피부 안정성 평가

[77] 본 발명의 일 실시예에 따른 조성물의 피부 안정성을 확인하기 위하여 정상

피부를 가진 성인 여성 18명 및 남성 12명을 대상(평균 32.5세)으로 철포 시험(Patch Test)을 진행하였다. 구체적으로, 상기 시험예 1에서 제조된 실시예 1 및 비교예 1의 각 조성물을 철포(patch)를 통해 상기 시험대상의 피부에 직접 접촉시킨 뒤, 28시간 경과 후 철포를 제거하였다. 30분 후에 1차 판독을 시행하고 96시간이 경과한 후에 2차 판독을 시행하였다. 아래 표 3은 2차 판독 결과를 나타낸 것으로, 상기 실시예 1 및 비교예 1의 피부 자극의 강도를 알아보기 위해 피부의 양성반응의 정도에 따라 가중치를 부여하여 피부 평균 반응도를 구하고 시료의 피부 자극을 육안 판정하였다. 이때, 판정기준은 5점 척도로 하여, 1점 미만(등급 I)이면 무자극, 1점 이상 3점 미만(등급 II)이면 경자극, 3점 이상 5점 미만(등급 III)이면 중자극, 5점 이상(등급 IV)이면 강자극으로 판단하였다. 피부 평균 반응도는 하기 식에 따라 구하였다.

[78] [식 4]

$$[79] \quad \text{피부 평균 반응도} = \frac{\sum \text{등급} \times \text{반응인원수} \times 100}{4(\text{최대등급}) \times n(\text{전체인원수}) \times 2(\text{판정기준점수})}$$

[80] [표3]

	평균반응도	판정등급
실시예 1	0	무자극
비교예 1	0	무자극

[81] 그 결과, 상기 표에 나타난 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 조성물은 피부에 대한 안전성이 우수한 것으로 판정되었다.

[82]

[83] 본 발명은 일 실시예로서 다음의 실시형태들을 제공할 수 있다.

[84] 제1실시형태는 수상부 및 유상부를 포함하고, 상기 유상부에, 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진(Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine)이 분산된 고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 포함하는, W/O(Water in Oil)형 자외선 차단용 조성물을 제공할 수 있다.

[85] 제2실시형태는, 제1실시형태에 있어서, 상기 마이크로 입자는 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 30 중량%로 포함되는, 조성물을 제공할 수 있다.

[86] 제3실시형태는, 제1실시형태 및 제2실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진의 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진은 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 2 중량%로 포함되는, 조성물을 제공할 수 있다.

[87] 제4실시형태는, 제1실시형태 내지 제3실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 극성 오일은 카르복시기(-COO), 케톤기(-CO) 및 하이드록시기(-OH) 중 하나

- 이상의 극성 작용기를 포함하는 오일을 포함하는, 조성물을 제공할 수 있다.
- [88] 제5 실시형태는, 제1 실시형태 내지 제4 실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 극성 오일은 부틸렌글리콜 디카프릴레이트*디카프리에이트, 에틸헥실 살리실레이트, 에틸헥실 메톡시신나메이트, 호모살레이트, C12-15 알킬 벤조에이트, 디부틸 아디페이트, 디카프릴릴 카보네이트, 카프릴릴-카프릴레이트, 코코카프릴레이트, 옥토크릴렌, 프로필헵틸 카프릴레이트, 이소프로필팔미테이트, 카프릴릭/카프릭 트리글리세라이드 및 코코글리세라이드 중 하나 이상의 오일을 포함하는, 조성물을 제공할 수 있다.
- [89] 제6 실시형태는, 제1 실시형태 내지 제5 실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 마이크로 입자는 보울(bowl)-형태의 비다공성 마이크로 입자인, 조성물을 제공할 수 있다.
- [90] 제7 실시형태는, 제1 실시형태 내지 제6 실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 마이크로 입자는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 마이크로 입자 총 중량에 대하여 20 중량% 내지 30 중량%로 포함하는, 조성물을 제공할 수 있다.
- [91] 제8 실시형태는, 제1 실시형태 내지 제7 실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 마이크로 입자의 평균 직경은 1 내지 10 μ m인, 조성물을 제공할 수 있다.
- [92] 제9 실시형태는, 제1 실시형태 내지 제8 실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 고분자 매트릭스는 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진, 및 중합성 단량체와 다관능성 가교제의 중합물을 포함하는, 조성물을 제공할 수 있다.
- [93] 제10 실시형태는, 제1 실시형태 내지 제9 실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 중합성 단량체는 스티렌, 메틸스티렌, 에틸스티렌, 플로로스티렌, 클로로스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 방향족 비닐 단량체; 및 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 및 글리시딜(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 아크릴계 비닐 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 조성물을 제공할 수 있다.
- [94] 제11 실시형태는, 제1 실시형태 내지 제10 실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 다관능성 가교제는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리메틸렌프로판트리메타아크릴레이트, 1,3-부탄디올디메타아크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타아크릴레이트 및 트리(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 조성물을 제공할 수 있다.
- [95] 제12 실시형태는, 제1 실시형태 내지 제11 실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 수상부는 물 및 에탄올 중 하나 이상을 포함하는, 조성물을 제공할 수 있다.
- [96] 제13 실시형태는, 제1 실시형태 내지 제12 실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 조성물은 W/S(Water in Silicon oil)형인, 조성물을 제공할 수 있다.

- [97] 제14실시형태는, 제1실시형태 내지 제13실시형태 중 하나 이상에 있어서, 상기 조성물은 자외선 차단지수(Sun Protection Factor, SPF)가 30 이상인, 조성물을 제공할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 수상부 및 유상부를 포함하고,
상기 유상부에, 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐
트리아진(Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine)이 분산된
고분자 매트릭스를 포함하는 마이크로 입자; 및 극성 오일에 용해된
비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진을 포함하는,
W/O(Water in Oil)형 자외선 차단용 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 마이크로 입자는 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지
30 중량%로 포함되는, 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 극성 오일에 용해된 비스-에틸헥실옥시페놀
메톡시페닐 트리아진의 비스-에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐 트리아진은
조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 2 중량%로 포함되는, 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 극성 오일은 카르복시기(-COO), 케톤기(-CO) 및
하이드록시기(-OH) 중 하나 이상의 극성 작용기를 포함하는 오일을
포함하는, 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 극성 오일은 부틸렌글리콜
디카프릴레이트*디카프리에이트, 에틸헥실 살리실레이트, 에틸헥실
메톡시신나메이트, 호모살레이트, C12-15 알킬 벤조에이트, 디부틸
아디페이트, 디카프릴릴 카보네이트, 카프릴릴-카프릴레이트,
코코카프릴레이트, 옥토크릴렌, 프로필헵틸 카프릴레이트,
이소프로필팔미테이트, 카프릴릭/카프릭 트리글리세라이드 및
코코글리세라이드 중 하나 이상의 오일을 포함하는, 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 마이크로 입자는 보울(bowl)-형태의 비다공성
마이크로 입자인, 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 마이크로 입자는 비스-에틸헥실옥시페놀
메톡시페닐 트리아진을 마이크로 입자 총 중량에 대하여 20 중량% 내지
30 중량%로 포함하는, 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 마이크로 입자의 평균 직경은 1 내지 10 μ m인,
조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 고분자 매트릭스는 비스-에틸헥실옥시페놀
메톡시페닐 트리아진, 및 중합성 단량체와 다관능성 가교제의 중합물을
포함하는, 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 중합성 단량체는 스티렌, 메틸스티렌, 에틸스티렌,
플로로스티렌, 클로로스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된
1종 이상의 방향족 비닐 단량체; 및 메틸(메타)아크릴레이트,
에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트,
옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트,

벤질(메타)아크릴레이트 및 글리시딜(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 아크릴계 비닐 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 조성물.

- [청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 다관능성 가교제는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리메틸렌프로판트리메타아크릴레이트, 1,3-부탄디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트 및 트리(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 조성물.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 수상부는 물 및 에탄올 중 하나 이상을 포함하는, 조성물.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 조성물은 W/S(Water in Silicon oil)형인, 조성물.
- [청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 조성물은 자외선 차단지수(Sun Protection Factor, SPF)가 30 이상인, 조성물.