



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월16일  
(11) 등록번호 10-1116596  
(24) 등록일자 2012년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
A61K 8/29 (2006.01) A61K 8/27 (2006.01)  
A61K 8/19 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0096896  
(22) 출원일자 2011년09월26일  
심사청구일자 2011년09월26일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020090034620 A

(73) 특허권자  
한국지질자원연구원  
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
(72) 발명자  
서용재  
대전광역시 유성구 배울2로 114 우림필유아파트  
1103동 1002호  
주명은  
대전광역시 유성구 유성대로822번길 22, 유광아트  
402호 (장대동)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김순웅

전체 청구항 수 : 총 5 항

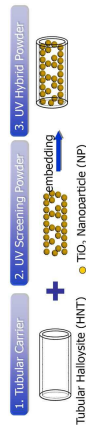
심사관 : 송건형

(54) 발명의 명칭 **할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말, 이의 제조방법 및 이를 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장품 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말, 이의 제조방법 및 이를 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장품 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말은 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자를 적재시킴으로써, 광 산란 나노입자가 피부에 침투하는 것을 방지하여 부작용을 최소화시킬 수 있으며 자외선 차단 효과가 우수하다. 따라서, 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말은 자외선 차단용 화장품 조성물에 유용하게 사용될 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**길대섭**

대전광역시 서구 청사로 65, 112동 702호 (월평동,  
황실타운)

**조성욱**

대전광역시 유성구 엑스포로 501, 청구 104동 100  
6호 (전민동, 나래아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2009-018

부처명 지식경제부

연구사업명 기본사업

연구과제명 전략금속 산업원료화 기술개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009.01.01 ~ 2011.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

광 산란 나노입자인 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>)을 할로이사이트 나노튜브 내에 적제시킨 것을 특징으로 하는, 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

1-1) 광 산란 나노입자인 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>)을 증류수에 넣고 초음파로 분산시켜 콜로이드 용액을 제조하는 단계, 및

1-2) 상기 1-1)단계에서 제조한 콜로이드 용액에 할로이사이트 나노튜브 분말을 첨가하고 진공 풀링(vacuum pulling)한 다음, 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하고, 세척 및 건조하는 단계를 포함하는, 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말의 제조방법.

**청구항 4**

2-1) 광 산란 나노입자 전구물질인 TTIP(titanium tetraisopropoxide) 용액에 할로이사이트 나노튜브 분말을 첨가하거나 또는 염산 용액에 광 산란 나노입자 전구물질인 TTIP(titanium tetraisopropoxide) 용액과 할로이사이트 나노튜브 분말을 첨가하여 진공 풀링한 다음, 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하는 단계, 및

2-2) 상기 2-1)단계에서 회수한 하이브리드 분말을 염산 용액에 분산시키고 40~90℃에서 0.5~5시간 동안 교반한 후 반응 용액을 실온으로 식힌 다음 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하고, 세척 및 건조하는 단계를 포함하는, 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말의 제조방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 1항의 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말을 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장료 조성물.

**청구항 8**

제 7항에 있어서, 상기 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말의 함량은 화장료 조성물 총 중량에 대하여 0.01~25 중량%인 것을 특징으로 하는, 자외선 차단용 화장료 조성물.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말, 이의 제조방법 및 이를 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장료 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 현재 자외선 차단제의 주원료로 사용되고 있는 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 나노입자는 그 크기가 작을수록(30nm 이하) 자

외선 차단 효과가 크다고 알려져 있다. 시중에 유통되고 있는 피부보호용 크림이나 로션뿐만 아니라, 메이크업용 파운데이션, BB 크림, 심지어 입술보호제에도 자외선 차단성분이 함유되어 있다. 그러나, 햇볕에 타거나 여드름 등에 의해 상처 난 피부에 이산화티탄 나노입자를 함유하는 로션 등을 문질러 바를 경우 피부를 통하여 체내에 침투할 가능성이 있어 인체에 유해한 영향을 미칠 수 있다. 또한, 이산화티탄 나노입자는 동물 실험 연구를 통해 인체에 유독한 물질로 이미 밝혀졌으며, 미국 국립 직업 안전 건강연구소(NIOSH)에서는 복용 허용치(0.1mg/m<sup>3</sup>)를 제안하고 있다.

[0003] 따라서, 이산화티탄 나노입자를 자외선 차단제의 유효성분으로 사용할 시 나타나는 부작용을 감소시킬 수 있는 방법에 대하여 관심이 증대되고 있다.

[0004] 한편, 할로이사이트(halloysite)는  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ 로 표시되는 물질로서, 알루미늄과 실리콘의 비가 1:1인 규산알루미늄 점토광물이다. 할로이사이트는 나노 크기의 판상 형태로, 서로 다른 층이 1:1로 번갈아가며 적층된 층상 구조를 이루고 있으며, 알루미늄실리케이트에 천연으로 존재한다. 할로이사이트의 외부 표면은 실리케이트( $SiO_2(-)$ ) 층으로 이루어지고, 내부 표면은 알루미늄( $Al_2O_3(+)$ ) 층으로 이루어진다. 할로이사이트는 속이 비어있는 나노튜브 구조로서, 튜브의 내부 직경은 30~250nm이고 길이는 0.2~0.4 $\mu$ m 정도로 우수한 담체 특성을 나타낸다. 또한, 할로이사이트는 인체에 무해한 천연광물이므로, 적용시에 환경오염 문제나 인체 유해성에서 전혀 문제가 없으므로 담체로서의 그 활용성이 매우 우수한 특징을 갖는다. 따라서, 나노 크기의 튜브형 할로이사이트는 활성물질을 적재할 수 있는 컨테이너로서 방향제, 화장품, 약물 전달을 위한 담체로 활용되고 있다.

[0005] 그러나, 아직까지 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자를 적재한 하이브리드 분말에 대한 개발 및 연구는 전무한 상태이다.

[0006] 따라서, 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자를 적재시켜 자외선 차단제로 사용한다면 피부에 나타나는 부작용을 감소시키거나 없앨 수 있을 것으로 생각된다. 따라서, 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자를 적재시킨 하이브리드 분말에 대한 개발의 필요성이 절실히 요구되고 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 피부에 부작용을 최소화시키면서 자외선 차단 효과가 우수한 물질에 대해 연구하던 중, 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자를 적재하여 하이브리드 분말을 제조하였으며, 상기 제조된 하이브리드 분말의 자외선 차단율이 순수 할로이사이트보다 우수하게 나타남을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0008] 따라서, 본 발명은 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말, 이의 제조방법 및 이를 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장품 조성물을 제공하고자 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자를 적재시킨 것을 특징으로 하는, 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은

[0011] 1-1) 광 산란 나노입자를 증류수에 넣고 초음파로 분산시켜 콜로이드 용액을 제조하는 단계, 및

[0012] 1-2) 상기 1-1)단계에서 제조한 콜로이드 용액에 할로이사이트 나노튜브 분말을 첨가하고 진공 풀링(vacuum pulling)한 다음, 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하고, 세척 및 건조하는 단계를 포함하는, 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은

[0014] 2-1) 광 산란 나노입자 전구물질 용액에 할로이사이트 나노튜브 분말을 첨가하거나 또는 염산 용액에 광 산란 나노입자 전구물질 용액과 할로이사이트 나노튜브 분말을 첨가하여 진공 풀링한 다음, 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하는 단계, 및

[0015] 2-2) 상기 2-1)단계에서 회수한 하이브리드 분말을 염산 용액에 분산시키고 40~90℃에서 0.5~5시간 동안 교반한 후 반응 용액을 실온으로 식힌 다음 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하고, 세척 및 건조하는 단계를 포함

하는, 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말의 제조방법을 제공한다.

- [0016] 또한, 본 발명은 상기 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말을 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장료 조성물을 제공한다.
- [0017] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0018] 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말은, 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자를 적재시킨 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 광 산란 나노입자는 이산화티탄( $TiO_2$ ), 산화아연( $ZnO$ ),  $Fe_2O_3$  및  $Fe_3O_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0020] 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말의 제조방법은 크게 두 가지 방법으로 제조될 수 있다.
- [0021] 첫 번째 방법은, 광 산란 나노입자를 직접 할로이사이트 나노튜브 내에 담지하는 콜로이드법이다. 구체적으로는, 광 산란 나노입자를 증류수에 넣고 초음파로 분산시켜 콜로이드 용액을 제조한 다음, 여기에 할로이사이트 나노튜브 분말을 첨가하고 진공 폴링한 후 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하고, pH 1 수용액과 증류수로 세척하고 건조한다.
- [0022] 두 번째 방법은, 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자 전구물질을 먼저 담지하여 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자를 생성시키는 방법이다. 구체적으로는, 광 산란 나노입자 전구물질 용액에 할로이사이트 나노튜브 분말을 첨가하거나 또는 염산 용액에 광 산란 나노입자 전구물질 용액과 할로이사이트 나노튜브 분말을 첨가하여 진공 폴링한 다음, 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하고 무수 에탄올로 세척한다. 회수한 하이브리드 분말을 염산 용액에 분산시키고 40~90℃에서 0.5~5시간 동안, 바람직하게는 60℃에서 3시간 동안 교반한 후 반응 용액을 실온으로 식힌 다음 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하고, pH 1 수용액과 증류수로 세척하고 건조한다.
- [0023] 상기 광 산란 나노입자 전구물질로는 TTIP(titanium tetraisopropoxide), 염화아연( $ZnCl_2$ ),  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$  등이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0024] 상기 방법으로 제조된 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말은, 순수 할로이사이트 나노튜브보다 높은 자외선 차단율을 나타낸다. 특히, 콜로이드법을 이용하여 제조한 하이브리드 분말의 경우 자외선 차단율이 가장 높게 나타나는데, 이는 할로이사이트 나노튜브의 내부뿐만 아니라 외부 표면에도 광 산란 나노입자들이 흡착되어 있기 때문이라고 판단된다. 또한, 할로이사이트 나노튜브의 크기에 상관없이 하이브리드 분말의 자외선 차단율은 거의 동일하게 나타난다.
- [0025] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말은 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자를 적재시킴으로써, 광 산란 나노입자가 피부에 침투하는 것을 방지하여 부작용을 최소화시킬 수 있으며 자외선 차단 효과가 우수하다. 따라서, 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말은 자외선 차단용 화장료 조성물에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 화장료 조성물은 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말과 함께 자외선 차단 활성을 갖는 공지의 유효성분을 1종 이상 함유할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명의 화장료 조성물은 상기 기재한 유효성분 이외에 추가로 화장품학적으로 허용가능한 담체를 1종 이상 포함하여 당업계에서 통상적으로 제조되는 화장료 제형으로 제조될 수 있다. 구체적으로는, 지방 물질, 유기 용매, 용해제, 농축제, 겔화제, 연화제, 향산화제, 현탁화제, 안정화제, 발포제, 방향제, 계면활성제, 물, 이온형 또는 비이온형 유화제, 충전제, 금속이온 봉쇄제 및 킬레이트화제, 보존제, 비타민, 차단제, 습윤화제, 필수 오일, 염료, 안료, 친수성 또는 친유성 활성제, 지질 소나방 또는 화장품에 통상적으로 사용되는 임의의 다른 성분과, 화장품 분야에서 통상적으로 사용되는 보조제를 함유하여, 용액, 현탁액, 유탁액, 페이스트, 겔, 크림, 로션, 파우더, 비누, 계면활성제-함유 클렌징 오일, 분말 파운데이션, 유탁액 파운데이션, 왁스 파운데이션 및 스프레이 등으로 제형화될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 상세하게는, 유연 화장수, 영양 화장수, 밀크로션, 영양 크림, 마사지 크림, 에센스, 아이 크림, 클렌징 크림, 클렌징 폼, 클렌징 워터, 팩, 스프레이 또는 파우더의 제형으로 제조될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 화장료 조성물에서 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말의 함량은 화장료 조

성물 총 중량에 대하여 0.01~25 중량%, 바람직하게는 0.1~5 중량%를 포함할 수 있다. 만일, 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말의 함량이 0.01 중량% 미만이면 자외선 차단 효과가 나타나기 어렵고, 25 중량%를 초과하면 피부에 자극을 유발할 가능성이 높고, 제형의 안정화에도 크게 영향을 미칠 수 있다.

**발명의 효과**

[0029] 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말은 할로이사이트 나노튜브 내에 광 산란 나노입자를 적재시킴으로써, 광 산란 나노입자가 피부에 침투하는 것을 방지하여 부작용을 최소화시킬 수 있으며 자외선 차단 효과가 우수하다.

**도면의 간단한 설명**

[0030] 도 1은 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말을 나타낸 모식도이다.  
 도 2는 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-광 산란 나노입자의 하이브리드 분말의 제조과정을 간략히 나타낸 도이다.  
 도 3은 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율을 나타낸 도이다.  
 도 4는 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 주사전자현미경(SEM) 관찰 결과를 나타낸 도이다.  
 도 5는 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율을 자외선(UV-B, UV-A) 과장 영역에서 적분하여 얻은 전체 자외선 차단율을 나타낸 도이다.  
 도 6은 할로이사이트 나노튜브의 크기 분포에 따른 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율을 나타낸 도이다.  
 도 7은 할로이사이트 나노튜브의 크기 분포에 따른 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 주사전자현미경(SEM) 관찰 결과를 나타낸 도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0031] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

**[0032] 실시예 1 : 콜로이드법을 이용한 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 제조**

[0033] 콜로이드법은 별도로 제조한 이산화티탄 나노입자를 직접 할로이사이트 나노튜브 내에 담지하는 방법이다.

[0034] 구체적으로는, 250ml 비이커에 1M HCl(80ml)을 넣고 마그네틱 바를 사용하여 교반하면서 TTIP(titanium tetraisopropoxide) (20ml)를 천천히 첨가하고, 60℃에서 3시간 동안 교반하였다. 이산화티탄 나노입자가 생성 되면 용액의 온도를 실온으로 낮추고 원심분리(10000rpm, 3분)하여 입자를 회수하였다. 회수한 이산화티탄 나노입자를 증류수(20ml)에 넣고 초음파로 30분간 분산시켜 콜로이드 상태로 만들었다. 그 다음, 여기에 할로이사이트 나노튜브 분말(3g)을 첨가하여 진공 풀링 (vacuum pulling)하였다. 그 다음, 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하고, pH 1의 수용액으로 2회, 증류수로 1회 세척한 후 60℃에서 건조하였다.

**[0035] 실시예 2 : TTIP 용액법을 이용한 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 제조**

[0036] TTIP 용액법은 할로이사이트 나노튜브 내에 TTIP 용액을 먼저 담지한 후, 이 분말을 HCl 용액에 넣어 이산화티탄 나노입자를 할로이사이트 나노튜브 내에 생성시키는 방법이다.

[0037] 구체적으로는, TTIP 용액(20ml)에 할로이사이트 나노튜브 분말(3g)을 넣고 진공 풀링하였다. 그 다음, 원심분리하여 분말을 회수하고 무수 에탄올로 1회 세척하였다. 회수한 분말을 1M HCl 용액(80ml)에 분산시키고 60℃에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 실온으로 식힌 후 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하고, pH 1 수용액으로 1회, 증류수로 1회 세척한 후 60℃에서 건조하였다.

[0038] **실시예 3 : TTIP-HCl 용액법을 이용한 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 제조**

[0039] TTIP-HCl 용액법은 이산화티탄 나노입자를 합성하는 중간에 할로이사이트 나노튜브를 첨가하여, 이산화티탄 나노입자를 할로이사이트 나노튜브 내에 생성시키는 방법이다.

[0040] 구체적으로는, 1M HCl 용액(80ml)에 TTIP 용액(20ml)을 넣고 60℃에서 교반하다가 30분 후에 할로이사이트 나노튜브 분말(3g)을 첨가하고 진공 풀링하였다. 그 다음, 원심분리하여 분말을 회수하고 무수 에탄올로 1회 세척하였다. 회수한 분말을 1M HCl 용액(80ml)에 분산시키고 60℃에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 실온으로 식힌 후 원심분리하여 하이브리드 분말을 회수하고, pH 1 수용액으로 1회, 증류수로 1회 세척한 후 60℃에서 건조하였다.

[0041] **실험예 1 : 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율 측정**

[0042] 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율을 산정하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0043] 구체적으로는, 상기 실시예 1~3에서 제조한 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말을 증류수에 가하고 0.0025 중량%로 희석하여 측정시료를 준비하였다. 상기 측정시료를 1cm 경로거리 석영 큐벳에 주입한 후 분광기에 설치하였다. 그 다음, UV/Vis 분광기(UV-vis Spectrometer, Scinco, Korea, Model S3100)를 이용하여 측정시료의 빛 투과도를 250~500nm 파장 영역에서 측정하였다. 측정된 빛 투과도를 이용하여 측정시료의 흡수율을 Beer-Lambert 법에 의해 하기 수학적 1로 계산하였다. 나노입자의 농도와 경로거리가 일정한 경우 흡수율 ( $A$ )과 흡광도 ( $\epsilon$ )가 비례하므로 시료 간 흡광도를 정량적으로 비교할 수 있다.

[0044] 또한, 상기 실시예 1~3에서 제조한 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율을 자외선(UV-B, UV-A) 파장 영역에서 적분하여 전체 자외선 차단율을 얻었다.

**수학적 1**

[0045] 
$$A = \epsilon cl = -\log(I/I_0)$$

[0046] ※  $A$ : 흡수율(absorbance),  $\epsilon$ : 흡광도(extinction coefficient),

[0047]  $c$ : 나노입자의 농도,  $l$ : 빛이 시료를 통과하는 경로거리(path length),

[0048]  $I_0$ : 빛의 초기 광도,  $I$ : 시료를 통과한 후 빛의 광도,

[0049]  $I/I_0$ : 투과도.

[0050] 본 발명에 따른 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율과 주사전자현미경(SEM) 관찰 결과를 각각 도 3 및 도 4에 나타내었으며, 상기 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율을 자외선(UV-B, UV-A) 파장 영역에서 적분하여 얻은 전체 자외선 차단율을 도 5에 나타내었다.

[0051] 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이, 콜로이드법을 이용하여 이산화티탄 나노입자를 할로이사이트 나노튜브 내에 직접 담지한 경우(실시예 1) 순수 할로이사이트 나노튜브에 비해 가장 높은 자외선 차단율을 나타내었으며, 그 다음 TTIP-HCl 용액법을 이용하여 TTIP와 염산을 함께 담지하여 할로이사이트 나노튜브 내부에서 나노입자를 생성한 경우(실시예 3)와 TTIP 법(실시예 2) 순으로 나타났다. 이는 콜로이드법을 이용한 경우 할로이사이트의 내부뿐만 아니라 외부 표면에도 이산화티탄 나노입자들이 흡착되어 있기 때문이며, TTIP-HCl 용액법을 이용한 경우 TTIP 용액법에 비해 가수분해반응이 더욱 효율적으로 진행되었기 때문이라고 판단된다.

[0052] 또한 도 5에 나타난 바와 같이, 콜로이드법을 이용하여 이산화티탄 나노입자를 할로이사이트 나노튜브 내에 직접 담지한 경우(실시예 1) 순수 할로이사이트 나노튜브에 비해 전체 자외선 영역에서 17.2% 향상된 자외선 차단

율(A=17.6)을 나타내었다. 이는 하이브리드 콜로이드의 농도를 3.2배 증가시키면(0.008 중량%) 이산화티탄 나노입자 단독으로 이루어진 콜로이드(0.0025 중량%)와 동일한 자외선 차단율(A=56.1)을 얻을 수 있음을 의미한다.

[0053] **실험예 2 : 할로이사이트 나노튜브의 크기 분포에 따른 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율 측정**

[0054] 상기 실시예 1에서 할로이사이트 나노튜브를 ① 크기별로 분류하지 않은 할로이사이트(mixed halloysite), ② 서브마이크론 크기 분포를 갖는 할로이사이트 (fine halloysite, 0.2~1.0 μm), ③ 마이크론 이상 크기 분포를 갖는 할로이사이트 (coarse halloysite, 1.0~8.0 μm)로 사용하여 콜로이드법을 이용하여 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말을 제조하였다. 상기 제조된 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율을 상기 실험예 1의 방법과 동일하게 하여 측정하였다.

[0055] 할로이사이트 나노튜브의 크기 분포에 따른 할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말의 자외선 차단율과 주사전자현미경(SEM) 관찰 결과를 각각 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0056] 도 6 및 도 7에 나타난 바와 같이, 할로이사이트 나노튜브의 크기에 상관없이 하이브리드 분말의 자외선 차단율이 거의 동일하게 나타났다. 이는 마이크론 이상 크기 분포를 갖는 할로이사이트의 경우 이산화티탄 나노입자가 할로이사이트 나노튜브 내에 담지된 후 세척과정에서 이산화티탄 나노입자가 외부로 다시 빠져나와 할로이사이트 외부 표면에 흡착되기 때문이라고 생각된다.

[0057] 하기에 본 발명의 화장료 조성물을 위한 제제예를 예시한다.

[0058] **제제예 1 : 유연 화장수의 제조**

**표 1**

성분	함량(중량%)
할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말	0.5
1,3-부틸렌글리콜	5.2
올레일알콜	1.5
에탄올	3.2
폴리소르베이트 20	3.2
벤조페논-9	2.0
카복실비닐폴리머	1.0
글리세린	3.5
향	미량
방부제	미량
정제수	잔량
계	100

[0060] 상기의 성분을 혼합한 후, 통상의 유연 화장수의 제조방법에 따라 제조하였다.

[0061] **제제예 2 : 밀크로션의 제조**

**표 2**

성분	함량(중량%)
할로이사이트 나노튜브-이산화티탄 나노입자의 하이브리드 분말	0.6
글리세린	5.1
프로필렌글리콜	4.2
토코페릴아세테이트	3.0
유동과라핀	4.6
트리에탄올아민	1.0
스쿠알란	3.1
마카다미아너트오일	2.5



폴리소르베이트60	1.6
소르비탄세스퀴올리에이트	1.6
프로필파라벤	0.6
카복실비닐폴리머	1.5
향	미량
방부제	미량
정제수	잔량
계	100

[0063] 상기의 성분을 혼합한 후, 통상의 밀크로션의 제조방법에 따라 제조하였다.

[0064] **제제예 3 : 영양크림의 제조**

**표 3**

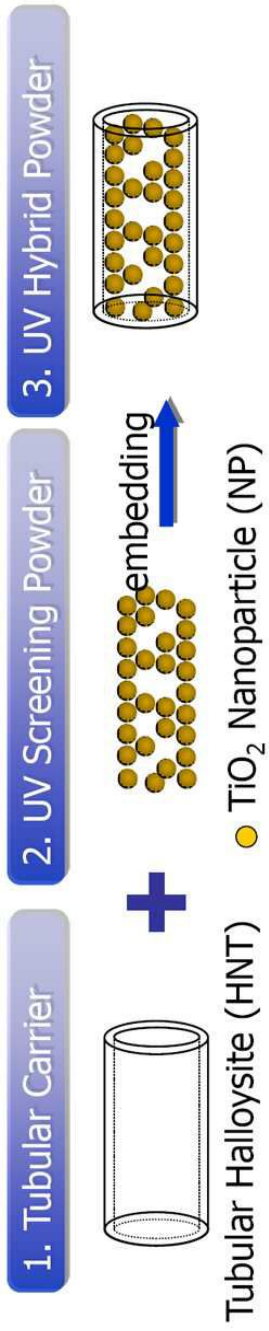
[0065]

성분	합량(중량%)
할로이사이트 나노튜브-이산화탄 나노입자의 하이브리드 분말	1.0
글리세린	4.0
바셀린	3.5
트리에탄올아민	2.1
유동파라핀	5.3
스쿠알란	3.0
밀납	2.6
코토펜틸아세테이트	5.4
폴리소르베이트60	3.2
카복실비닐폴리머	1.0
소르비탄세스퀴올리에이트	3.1
향	미량
방부제	미량
정제수	잔량
계	100

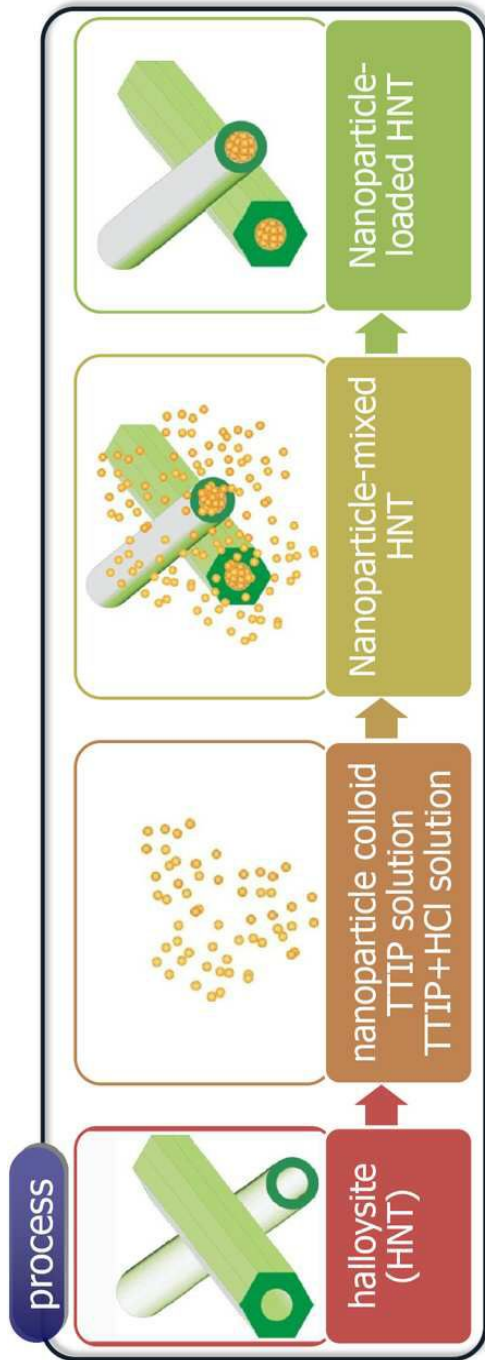
[0066] 상기의 성분을 혼합한 후, 통상의 영양크림의 제조방법에 따라 제조하였다.

도면

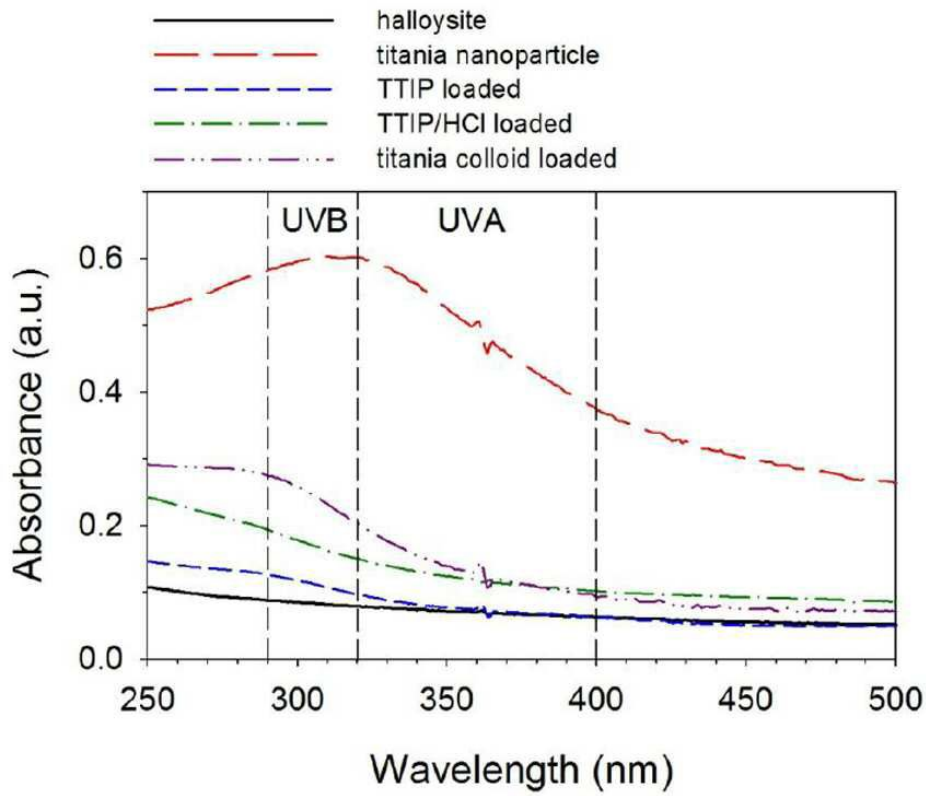
도면1



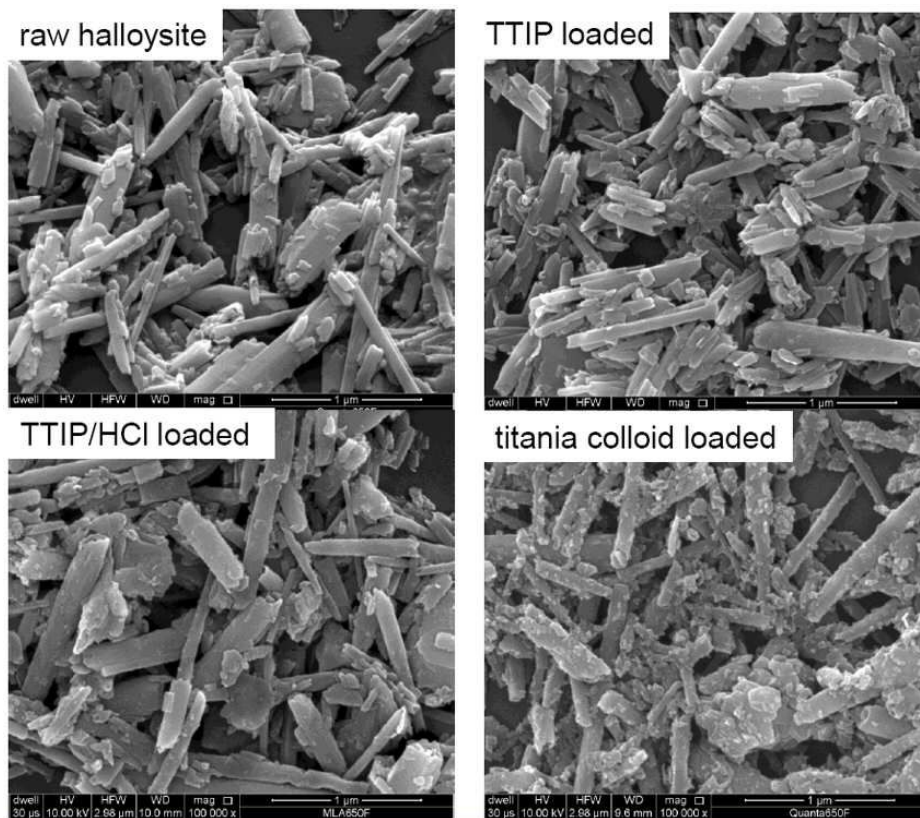
도면2



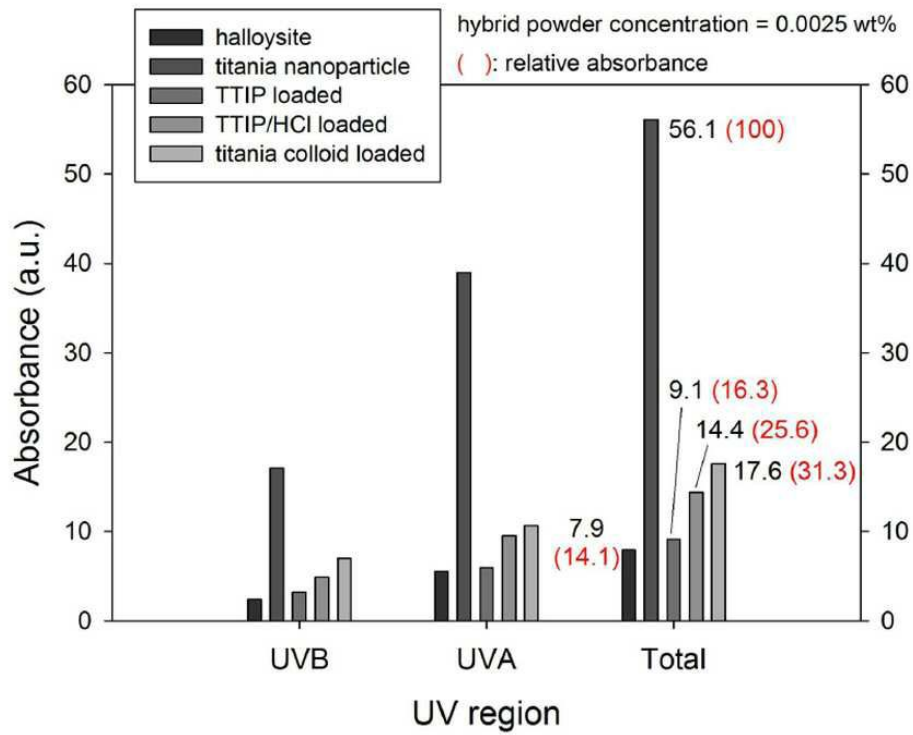
도면3



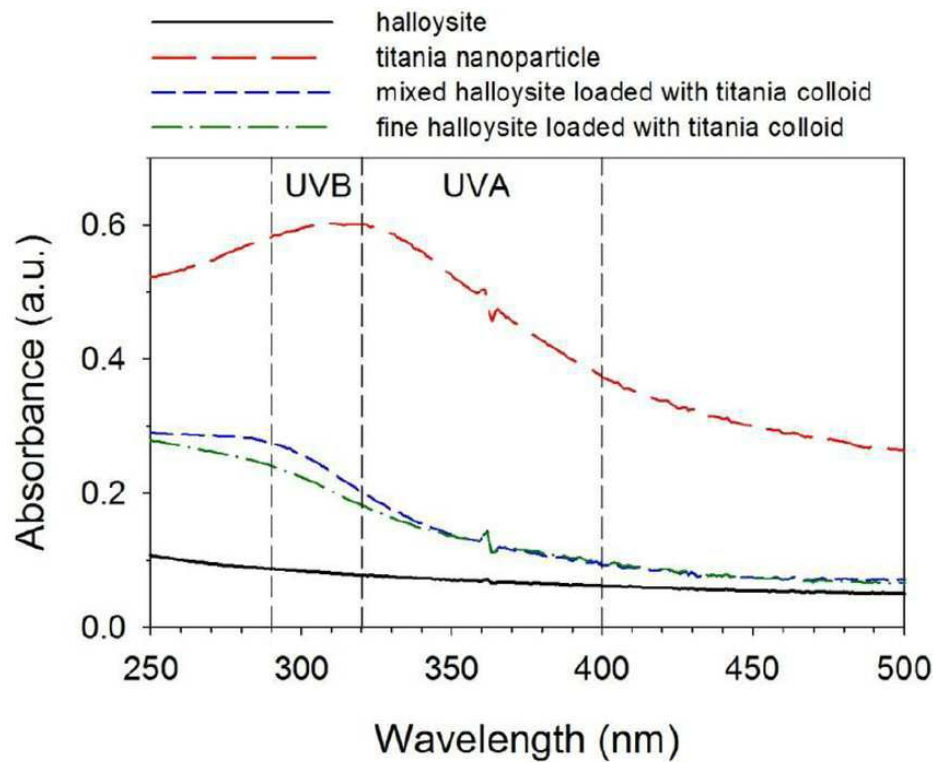
도면4



도면5



도면6



도면7

