

## 장래 기능성화장품 원료로서의 할로이사이트 활용에 관한 연구동향

### Research Trends of Utilization of Halloysite as a Prospective Ingredient of Cosmeceuticals

서 용 재(Yong Jae Suh)\* · 장 영 남(Young-Nam Jang) · 길 대 섭(Dae Sup Kil) ·  
정 강 섭(Kang-Sup Chung) · 이 수 정(Sujeong Lee)

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부  
(Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,  
Daejeon 305-350, Korea)

#### 할로이사이트 나노튜브 활용기술 개발의 중요성

카올린광물에 속하는 1:1 층상구조의 수산화알루미늄규산염 광물인 할로이사이트(Halloysite,  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ ,  $n = 0, 2$ )는 내경 30~250 nm, 길이 0.2~40  $\mu m$ 로 나노크기의 물질을 내부에 적재할 수 있는 튜브 형태의 천연 나노소재이다. 예를 들어, 방향제 · 화장품 · 약물 · 농약 등을 할로이사이트 튜브 내부에 담지하여 이 활성물질의 방출속도를 늦추면 그 효과를 장시간 지속시킬 수 있다.

할로이사이트를 나노소재로 활용하기 위해서는 할로이사이트 분리 · 선별기술과 기능성 활성물질의 적재 · 방출 제어 기술이 필요하다. 최근 나노기술이 활발히 연구 개발되고 있으나 나노크기의 물질을 추출 · 분리 · 정제 · 선별하는 기술은 세계적으로도 아직 초보적인 수준에 머물러 있다. 그리고 활성물질 적재 · 방출 제어 기술은 나노튜브에 유기물질 · 나노입자 · 고분자 등을 결합하는 융합기술 영역으로 아직 상용화에 이르지 못하고 있다.

할로이사이트를 나노물질의 캐리어 또는 컨테

이너로 활용하는 기술은 화장품 · 약물 · 농약 등 여러 산업분야에 공통으로 활용할 수 있으므로 그 기술적 파급효과가 지대하다. 국내에서는 이 기술에 대한 기초연구조차 제대로 이루어져 있지 않아 민간에서 상품화 기술을 개발하기 힘들다. 미국에서는 1997년 할로이사이트를 이용한 활성물질 방출 제어 기술을 특허 등록한 이래, 2006년에는 천연 점토 할로이사이트로부터 튜브형 할로이사이트를 분리 정제해내는 기술을 특허 출원하였다. 최근 미국의 벤처기업인 NaturalNano사는 천연 나노물질을 추출 · 정제하여 상품화하는 기술을 개발하고 있으며, 의학기술 개발 회사인 Biophan Technologies사와 공동으로 약물전달시스템을 개발하고 있다.

할로이사이트 활용 기술의 대표적 응용분야인 화장품의 시장규모만 살펴보다라도 그 경제적 파급효과가 지대함을 알 수 있다(유신주, 2007; 한국보건산업진흥원, 2007). 세계 화장품산업 시장규모는 2006년에 2,697억 달러 규모로 추산되며 전년도에 비해 4.7% 증가하였다. 2001년부터 2006년까지의 연평균 성장률은 9.1%로 최근 세계 화장품 시장규모가 성장하고 있음을 보여준다. 국내 화장품 시장규모는 2006년 약 4조2천억 원으로 추산되며 전년대비 8.1% 성장하였다. 화장품 유형별 국내 생산규모로는 2005년도에 점유율 3위

\*교신저자: aumsuh@kigam.re.kr

**Table 1.** List of important patents on halloysite applications

Country	Patent No.	Date	Title	Assignee
US	5049382	91-9-17	Coating and composition containing lipid microstructure toxin dispensers	USA Navy
US	5492696	96-2-20	Controlled release microstructures	USA Navy & Geo-Centers, Inc.
US	5651976	97-7-29	Controlled release of active agents using inorganic tubules	USA Navy
US	5705191	98-1-6	Sustained delivery of active compounds from tubules, with rational control	USA Navy
US	5719197	98-2-17	Compositions and methods for topical administration of pharmaceutically active agents	Noven Pharmaceuticals, Inc.
US	5846555	98-12-8	Organic/inorganic gels for delivering controlled quantities of active compounds in aqueous solutions	Eastman Kodak Company
US	5932204	99-8-3	Controlled release of substances	Ceramatec, Inc.
US	5989586	99-11-23	Two-phase matrix for sustained release drug delivery device	Cygnus, Inc.
US	6280759	01-8-28	Method of controlled release and controlled release microstructures	USA Navy
US	6401816	02-6-11	Efficient method for subsurface treatments, including squeeze treatments	USA Navy
US	6452564	02-9-17	RF surface wave attenuating dielectric coatings composed of conducting, high aspect ratio biologically-derived particles in a polymer matrix	USA Navy
US	20060163160	05-1-25	Halloysite microtubule processes, structures, and compositions	Weiner, Michael L
US	7125476	06-10-24	Microwave-attenuating composite materials, methods for preparing the same, intermediates for preparing the same, devices containing the same, methods of preparing such a device, and methods of attenuating microwaves	USA Navy
US	20070106006	07-5-10	Polymeric composite including nanoparticle filler	NaturalNano, Inc.
US	20070148457	07-6-28	Radiation absorptive composites and methods for production	NaturalNano, Inc.
US	20070202061	07-8-30	Cosmetic skincare applications employing mineral-derived tubules for controlled release	NaturalNano, Inc.
KR	1997-7006726	97-12-1	활성물질을 식물에 투여하기 위한 매립식 성형품	엘테에스 로만 테라피-시스템 게엠바하
JP	1990-131402	90-5-21	Water-base liquid bioactive composition	Mikasa Kagaku Kogyo KK
JP	1996-048613	96-2-20	Powdery cosmetic	Kanebo Ltd.
JP	1996-048614	96-2-20	Make-up cosmetic	Kanebo Ltd.
JP	2000-256087	00-9-19	Slow releasing fertilizer	Toyobo Co Ltd.
EP	0542977	93-5-26	Oral composition based on an antibiotic material and clay	Union Metropolitaine pharmaceutique

있던 기능성화장품이 2006년에는 크게 상승하여 약 19%의 비중으로 2위로 올라섰다. 기능성화장품의 세부유형별로 미백 · 주름개선 · 자외선차단

등이 모두 증가하였으며 특히 복합유형은 2002 ~ 2006년 동안 연평균 성장률 90.3%에 달하는 큰 폭으로 성장하여 전체 기능성 제품군의 성장

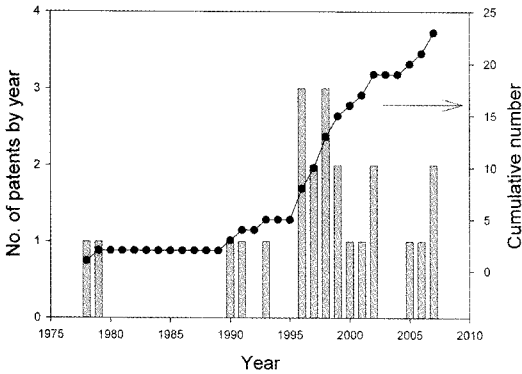


Fig. 1. The number of patents on halloysite applications per year.

을 주도하였다.

한편, 2008년 KOTRA에서 보고한 바에 따르면 미국에서는 2007년부터 미네랄 화장품의 인기가 급상승하고 있으며 월마트를 비롯한 대형 유통업체에서 판매된 미네랄 성분 화장품은 1억 4,900만 달러를 기록했다. 이는 전년도인 2006년도 판매액인 6,900만 달러의 두 배가 넘는 규모이다. 미국 화장품시장은 건강과 천연 재료에 대한 관심이 고조되고 있어 미네랄 외에도 천연소재를 이용한 제품에 대한 전망이 매우 밝다.

저가의 천연 광물 소재로부터 나노 기능성 화장품 생산 기술을 확보하는 것은 나노기술 발전에 큰 걸림돌인 생산성과 제조경비를 감안할 때 그 경제적 가치가 아주 크다. 할로이사이트는 대량 공급이 가능한 천연광물일 뿐만 아니라 가격이 1 파운드(450 g)당 3.5~20 달러 정도로 합성 탄소 나노튜브 가격 1 g당 3~1,500 달러에 비해 훨씬 낮으므로 생산단가를 획기적으로 절감할 수 있다.

### 할로이사이트 활용 기술의 개발 현황

#### 특허 출원 동향 분석

할로이사이트 분쇄·선별·정제기술, 할로이사이트를 활성물질 적재 방출에 활용한 기술, 할로이사이트 합성에 관한 기술 등의 특허 출원 현황을 분석하였다. 연도별 특허출원 건수를 살펴보면 1996년부터 특허 건수가 증가하기 시작하여 그 경향을 꾸준히 유지하고 있다(그림 1). 그러나 매년 등록되는 특허는 1~2건 정도로 이 분야에 대한 특허 등록은 그다지 활발하지 않다.

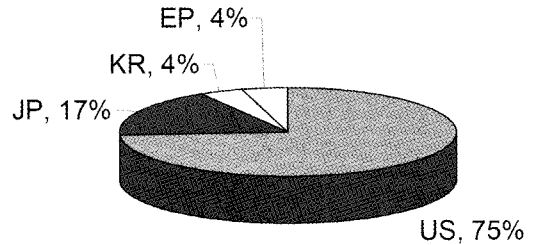


Fig. 2. The number of patents on halloysite applications by country.

국가별 특허 등록건수(그림 2)에서 미국 특허가 17건(75%)으로 다른 국가에 비해 큰 비중을 차지하고 있으며, 그 다음으로 일본 특허가 4건(17%)을 차지하고 있다. 국내에서는 2008년 8월까지 할로이사이트를 활성물질의 담지에 활용하고 있는 특허가 등록되지 않고 있다.

각국의 주요 특허를 표 1에 나열하였다. 무기튜브를 이용하여 활성물질을 적재하고 방출을 제어하는 기술은 미국 Navy Research Laboratory에 의해 1997년 최초로 등록(US5651976)되었다. 이 특허는 할로이사이트 내강(lumen)에 활성물질을 담지하고 이의 방출을 제어하는 기술에 대해 구체적으로 청구하고 있다. 이 특허를 시작으로 미국 Navy Research Laboratory에서는 5건의 특허를 최근 2007년까지 꾸준히 등록해 오고 있다. 이 특허의 주 발명자 Ronald R. Price 박사는 할로이사이트 활용 기술에 대해 가장 많은 특허를 등록하였다. Price 박사가 발명자로 출원인이 NaturalNano사인 특허가 2007년 미국 특허 공개공보(US20070148457)에 공개되었다. 따라서 총 7건에 달하는 특허를 출원한 Price 박사를 할로이사이트 활용에 관한 기술에 있어서 원천 핵심기술 보유자로 볼 수 있다.

미국 Noven Pharmaceutical사에서 1998년 등록한 특허(US5719197)가 52회에 걸쳐 다른 특허에서 인용되었다. 이 특허에서 약리작용을 갖는 활성물질을 체내에 투입하기 위한 제형을 제조하는데 할로이사이트를 점토와 혼합하여 사용하였으나 활성물질을 적재 방출하는 목적으로 사용되지는 않았다. Cygnus사는 1999년 등록한 특허(US5989586)에서 점토를 물에 분산하여 친수성 약물을 용해하는데 매트릭스로 사용하였으며, 친수성과 소수성 매트릭스를 혼합하여 약물의 방출속도를 제어하였다. 그러나 할로이사이트 내강에

**Table 2.** List of important articles on halloysite applications

Author	Title	Journal	Year
Price, RR; Gaber, BP; Lvov, Y	In-vitro release characteristics of tetracycline HCl, khellin and nicotinamide adenine dinucleotide from halloysite; a cylindrical mineral	Journal of Microencapsulation	2001
Lvov, Y; Price, R; Gaber, B; Ichinose, I	Thin film nanofabrication via layer-by-layer adsorption of tubule halloysite, spherical silica, proteins and polycations	Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects	2002
Shchukin, DG; Sukhorukov, GB; Price, RR; Lvov, YM	Halloysite nanotubes as biomimetic nanoreactors	Small	2005
Veerabadran, NG, Price, R., Lvov, Y.	Clay nanotubes for encapsulation and sustained release of drugs	NANO: Brief Reports and Reviews	2006
Lu, Z., Eadula, S., Zheng, Z., Xu, K., Grozdits, G., Lvov, Y.	Layer-by-layer nanoparticle coatings on lignocellulose wood microfibrils	Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	2007
Shchukin, D.G., Mohwald, H.	Surface-engineered nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitors	Advanced Functional Materials	2007
Levis, SR; Deasy, PB	Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system	International Journal of Pharmaceutics	2002
Levis, SR; Deasy, PB	Use of coated microtubular halloysite for the sustained release of diltiazem hydrochloride and propranolol hydrochloride	International Journal of Pharmaceutics	2003
Kelly, HM; Deasy, PB; Ziaka, E; Claffey, N	Formulation and preliminary in vivo dog studies of a novel drug delivery system for the treatment of periodontitis	International Journal of Pharmaceutics	2004
Byrne, RS; Deasy, PB	Use of porous aluminosilicate pellets for drug delivery	Journal of Microencapsulation	2005

약물을 담지하는 기술은 기술하지 않았다. Ceramtec사는 1999년 등록된 특허(US5932204)에서 점토를 사용하여 휘발성 약물이거나 향수, 방향제 등을 효과적으로 보관하면서 장시간 사용할 수 있는 용기를 제조하였다. 역시 할로이사이트 내강에 물질을 적재하는 기술은 전혀 언급하지 않았다.

일본 Kanebo사에서는 점토를 화장품 제조에 활용하고 있으며, Toyobo사에서는 서방성 화학 비료 제조에 활용하고 있다. 할로이사이트는 막대 형상을 가지므로 화장품 제조 시 다른 형상의 분말과 혼합하여 균일한 방향성을 얻거나 covering power를 높이기 위한 목적으로 사용하였다. 서방성 비료의 경우 팽윤성을 부여하기 위하여 첨가되는 충전제인 여러 점토 광물 중 하나의 후보로 언급되어 있으며 내강에 적재 방출하는 개념은 기술되어 있지 않았다. 유럽 특허와 한국

특허에서도 할로이사이트 내강을 활용하는 기술은 전혀 청구되지 않았다.

튜브 형상의 할로이사이트를 분리·정제하는 기술이 2007년 Weiner에 의해 공개되었다. 이 특허는 판상의 점토 광물로부터 튜브형상을 분리하는 기술과 일부 불순물을 제거하는 기술을 청구하고 있다. 그러나 할로이사이트의 크기를 수십~수백 나노미터 수준으로 줄이는 초미분쇄 기술과 선별 기술에 관해서는 언급이 없다.

최근 2007년에 공개된 특허 3건으로부터 NaturalNano사가 할로이사이트 활용 기술을 적극적으로 개발하고 있음을 확인할 수 있었다. 이 분야의 최고 권위자로 볼 수 있는 Price 박사와 공동으로 기술 개발에 박차를 가하고 있음도 주목된다. 할로이사이트를 활용한 활성물질 적재 방출 기술을 제품화 한 사례는 2008년 9월까지 보고되지 않았다.

## 할로이사이트 주요 연구 그룹간 기술 비교 분석

특히에 공개된 기술 외에 과학기술 논문집에 발표된 주요 논문들을 표 2에 정리하였다. 할로이사이트 활용 기술을 연구한 그룹은 Y. M. Lvov와 R. R. Price 그룹, P. B. Deasy 그룹, B. C. Guo 그룹 및 Y. B. Fu 그룹이 있다.

Louisiana Technology University의 Institute for Micromanufacturing에 재직하고 있는 Lvov 교수는 Price 박사와 독일 Potsdam에 소재한 Max-Planck Institute for Colloids and Interfaces의 D. G. Shchukin 박사와 공동으로 연구를 수행해 오고 있다. 2005년에는 Small지에 할로이사이트를 나노반응기로 이용하여 무기물 복합체를 합성하는 연구에 관한 논문을 함께 발표하였다. Lvov 교수는 약물의 적재 방출 조절을 위해 할로이사이트 내부에 약물을 담지한 후 그 주위에 전해질 고분자를 Layer-by-Layer 어셈블리 기술로 코팅하는 응용기술을 개발하고 있다. 이 그룹이 할로이사이트를 활용한 기술 개발에 세계적으로 가장 앞선 기술력을 보유하고 있는 것으로 판단된다.

아일랜드 Dublin 소재 University of Dublin, Trinity College의 Deasy 교수 그룹에서는 2002년부터 할로이사이트를 약물전달시스템에 활용하는 기술을 꾸준히 연구해 오고 있다. 2002년 International Journal of Pharmaceutics에 발표된 논문에서 약물전달시스템에 적용하기 위해 할로이사이트의 물리, 화학적 특성을 면밀히 고찰하였다. 그 후 할로이사이트를 약물의 담지, 방출 제어에 이용한 연구내용을 발표하였다.

중국 Guangzhou에 소재한 South China University of Technology의 고분자 재료공학과 Bao-chun Guo 교수는 할로이사이트를 이용한 고분자 복합체 제조에 관한 논문을 최근 2년간 5편 발표하였다. 이 논문에서는 주로 polypropylene, polyvinyl alcohol에 할로이사이트를 충전제로 첨가하여 고분자의 난연성, 기계적 물성 등을 향상시키는 기술에 대하여 보고하였다.

중국 Hefei에 소재한 China Academy of Sciences의 고체물리학부 Yubin Fu 교수는 할로이사이트를 템플릿으로 사용하여 Ni, Pd 나노입자 또는 나노와이어를 증착하여 금속화 세라믹 미세구조를 제조하는 연구에 관하여 2004년, 2005년 2년간 4편의 논문을 발표하였다.

## 기능성 화장품 기재에 대한 기술트리

세정과 미용 목적 외의 특수 기능이 부여된 화장품은 기능성화장품이라고 하며, 화장품(Cosmetics)과 의약품(Pharmaceuticals)에 해당하는 두 용어를 합성한 코스메슈티컬스(Cosmeceuticals)로도 불린다. 기능성화장품은 구체적으로 피부의 미백에 도움을 주는 제품, 피부의 주름개선에 도움을 주는 제품, 피부를 곱게 태워주거나 자외선으로부터 피부를 보호하는데 도움을 주는 제품으로 정의되어 있다. 기능성화장품의 성분을 분류하면 다음과 같다.

- 화장품 기재: 화장품의 형태를 만드는 성분으로 크림이나 립스틱 등 제형의 구성 성분인 유지, 물, 유화제, 고분자, 분체 등
- 화장품 기능효과제: 세정제, 보습제, 색재, 향료, 자외선차단제 등
- 화장품 약리적 효과제: 세포에 온화한 약리효과를 주는 성분인 미백제, 세포부활제, 항염증제 등
- 화장품 안정화제: 화장품의 품질을 유지하기 위한 성분으로 방부살균제, 산화방지제 등

점토광물의 일종인 할로이사이트는 화장품의 성분 분류에서 화장품 기재인 분체에 속한다. 최근 연구동향을 살펴보면 단순한 기재로서의 역할뿐만 아니라 기능효과제 또는 약리효과제의 특성을 조절하는 기능성을 분체에 부여하고 있다. 기능성 화장품이 가지는 목적기능을 달성하기 위하여 기능효과제와 약리효과제 개발에 많은 연구가 집중되고 있다. 특히 보습, 자외선차단, 노화방지, 주름방지, 항산화 기능을 발휘하는 효과제에 대한 기술이 집중적으로 개발되고 있다.

그림 3의 기술트리에서는 기능성화장품의 목적기능을 달성하기 위하여 화장품 기재가 가져야 할 기본기능을 기본 요구기능과 부가적 기능으로 나누었다(고종성과 강박광, 2006). 기본 요구기능은 기재로서 갖추어야 할 기본적인 기능이며 부가적 기능은 기능·약리 효과제와 안정화제를 분산 담지하여 화장품에 기능성을 효과적으로 부여해주는 기능을 말한다. 기본기능을 달성하기 위해 필요한 세부기능을 자연어로 작성하였으며 이를 만족하기 위한 물리·화학적 해결방안을 1차 대응방안에 나열하였다. 이러한 1차 대응방안을 만족하기 위하여 현재 연구가 활발히 진행되고 있으며 그 연구개발동향을 2차 대응방안에 나열

Aims	Basic Function	Specific Function	First Level Solution	Second Level Solution
To develop carriers (powder) for manufacturing products that help whiten skin, conceal blemishes, protect skin from UV light	To fulfill basic functions of cosmetic carriers	+Smooth	+Reduce friction	+Laminate
		+Naturally glossy +Concealing skin unevenness, pores, and wrinkles	+Apply soft focus effect by scattering reflected light	+Form fine projections +Form mesospheres +Structure fine, complex surface +Microencapsulate +Coat different refractive materials
		+Easy to spread	+Uniform particle size	+Laminate
		+Easy to disperse	+Improve dispersibility of insoluble organics +Prevent coagulation of fine particles	+Structure fine, complex surface +Microencapsulate +Coat hydrophilic polymer
To provide cosmetic products with quality functions by loading functional, pharmaceutical, and stabilizing agents into cosmetic carriers	To provide cosmetic products with quality functions by loading functional, pharmaceutical, and stabilizing agents into cosmetic carriers	+Long-lasting +Mat	+Raise absorbing power of peroxide, oils and sebum	+Treat surface with lipophilic materials
		+Biocompatible +Safe	+Use biocompatible materials	+Coat biocompatible materials
		+Showing specific function in response to environment	+Use functional agents	+Microencapsulate
		+Not irritating skin	+Use inorganic UV protector +Use UV absorbing organic materials	+Coat surface with silica +Nano-encapsulate
+No side effects by penetration of skin +Suppressing cytotoxicity and inflammation	+No side effects by penetration of skin +Suppressing cytotoxicity and inflammation	+Controlling penetration of whitening, anti-aging, concealing agents into skin	+Raise molecular weight +Modify molecular structure +Extract natural ingredients +Form a complex +Microencapsulate +Form a film on skin	
		+Long-lasting	+Release continuously	+Microencapsulate +Load in nano-carriers
		+Preservative for a long time	+Delay oxidation	+Microencapsulate +Coat surface with silica

Fig. 3. Technology tree: Functional cosmetics carriers (powder).

하였다. 2차 대응방안에 포함된 기술들 중 기재에 관련된 핵심기술은 크게 형태제어, 표면처리, 입경제어, 캡슐화 및 복합화로 세분화 할 수 있으며 다양한 세부기능을 동시에 만족시키기 위하여 점차 더 복잡한 형태의 기술로 진화하고 있다. 이러한 핵심기술 개발 동향을 다음 장에 상술하였다.

### 기능성 화장품 기술개발 동향

#### 화장품 기재 기술개발 동향

이 절에서는 고종성과 강박광(2006)이 발표한 화장품 기술개발 동향 중 기재에 관한 부분을 일부 포함하였다. Dumousseaux 등은 판상 필러와 쉽게 결합하는 반구형 실리콘계 다공질 분체로 필러의 분산성을 향상시키고 동마찰계수를 감소시켰다(Dumousseaux et al., 2006). 이 분체는 반구형이므로 반사광 산란에 의한 소프트 포커스 효과가 있으며, 흡유성이 커 땀이나 피지에 의한 번들거림을 장시간 방지한다. Motoki 등은 하이드록시아파타이트 분체 표면에 인편상 돌기물을 형성시켜 생체친화성, 안정성이 우수하며 과산화지질과 유지의 선택흡착성으로 화장지속성이 좋

은 기재를 개발하였다(Motoki et al., 2006). 표면의 인편상 돌기물은 광확산 효과를 증가시켜 광택을 자연스럽게 한다. 두께 2 μm, 입경 40 μm 로 중횡비가 큰 박편상 PMMA 분체는 구형에 비하여 매끄럽성, 퍼짐성, 밀착성, 자연스런 광택감, 화장막의 지속성이 우수하다고 화장품기술정보에 소개되었으며(Fragrance J., 2005a), 표면에 나노 크기의 황산바륨 소편상이 있는 적색 간섭계 필 분체는 빛의 반사를 여러 각도로 변화시켜 이완된 피부를 밝게 보정하여 젊어 보이도록 한다고 소개되었다(Fragrance J., 2004).

Kondo는 실리콘 고무입자에 실리카 나노입자를 피복하여 분산성을 향상시켰을 뿐만 아니라 이때 얻어진 표면의 미세구조에 의해 광확산 효과를 증가시켜 피부의 요철, 털구멍, 주름이 은폐 되도록 하였다(Kondo, 2006). Ueda 등은 티타니아를 실리카 마이크로 캡슐 내부에 담지하여 초미립자의 재응집을 방지하였다(Ueda et al., 2005). 이 구형캡슐은 주름의 요철부에 들어가기 쉽고 저 굴절률(n=1.5)의 실리카와 고 굴절률(n=2.6) 티타니아에 의해 높은 광산란 효과가 있어 주름 은폐 효과가 크다. 또한 Ueda 등은 중공다공성 실리카 진구를 이용하여 온도·습도·피부의 pH·일광 등 외부환경의 변화에 응답하여 특정한 기능을 발현하는 자극 응답성 마이크로 캡슐도 개발하고 있다(Ueda et al., 2005). Wollenweber 등은 직경 20 nm 정도의 티타니아 나노입자의 표면에 isolaureth-3 phosphate를 코팅하여 폴리옥시에틸렌의 친수성 부분과 소수성 도데실기에 의하여 소수성 환경에서도 티타니아의 분산을 안정시켜 재응집을 방지하였다(Wollenweber et al., 2003). Noguchi and Osawa는 티타니아를 탈크로 피복하여 매끄러운 감촉, 은폐력, 부드러운 간섭색을 확보하였다(Noguchi and Osawa, 2006). Hosomi는 세리사이트 분체 표면을 플루오로실리콘으로 처리하여 올레인산에 대한 친화성을 낮춤으로써 피지에 의한 번들거림을 방지하였다(Hosomi, 2004). 화장품기술정보에 굴절률이 다른 실리콘을 2층으로 피복한 입경 3 μm 실리카 분체는 광확산성이 높아 피부가 촉촉하게 보이게 한다고 소개되어 있다(Fragrance J., 2005b).

#### 국내 화장품 관련 특허 출원 동향

미국 롬 앤드 하스 회사에서 국내 특허로 출

원(출원번호: 10-2004-0104263)한 “캡슐화된 활성 성분의 방출 시스템 및 방출방법”은 광범위한 활성물질 및 관능 마커(sensory marker)를 수분에 의해 감응하는 캡슐로 만들어 연장된 시간동안 피부로 방출시키는 기술이다. 이 시스템은 물 민감성 표면 활성 중합체로 코팅된 오일 흡수 중합체 나노구(sphere)로 이루어진다. 화장품 연구개발 전문기업 한국콜마는 세계 최초로 ‘나노복합캡슐(특허 0654846)’과 ‘친피부형 나노다중캡슐(특허 0654841)’에 대하여 특허를 취득했다. 나노복합캡슐 기술에서 천연 당고분자로 수용성 물질을 나노캡슐화하는 나노리포좀과 유용성 물질을 나노캡슐화하는 나노에멀전을 동시에 코팅·안정화하여 한 제품으로 캡슐화하였다. 이 기술로 주름개선성분과 미백성분 등 생리활성 성분들을 한 번에 나노캡슐화하여 이중기능성 제품을 만들 수 있다. 그리고 친피부형 나노다중캡슐은 세라미드, 콜레스테롤, 지방산, 인지질 등으로 이루어져 있어 인체 피부 구성성분과 아주 흡사하므로 활성성분의 피부침투를 극대화시킨다. 이 기술은 화장품 기재에 추가 기능을 부여하지 않고 기능성효과제와 함께 피부에 흡수될 수 있는 제형을 직접 적용하였다. 이로부터 기재를 사용했을 경우 발생하는 분산성, 매끄럼성 등의 기술적 부담이 줄어들었다.

### 화장품 기재로서 할로이사이트 활용 방안

할로이사이트는 고급 화장품 제조에 사용되는 재료가 가져야 할 무색·무취·무미 특성을 모두 갖추고 있다. 특히, 속이 빈 튜브 형상이므로 다른 분체에 비하여 밀도가 낮아 팩·크림·로션류의 화장품 소재로 사용하기에 적합하다. 판상 형태의 분체는 퍼짐성이 우수하여 사용감이 좋은 반면, 피부에 달라붙어 땀감 현상이 발생한다. 이를 보완하기 위해 구형이나 막대형의 분체를 함께 섞어주게 되는데 할로이사이트는 이러한 목적에 잘 부합하는 형상이다. 그러나 천연 할로이사이트는 비교적 폭넓은 입도분포를 보이므로 화장품 기재로 활용하는데 있어 제약이 있다. 화장품 기재의 입도가 균일해야 화장이 잘 먹기 때문이다.

할로이사이트를 기능성화장품 기재로 활용하기 위한 기술개발 개념도를 그림 4에 도시하였다. 우선 천연 카올린 광물로부터 할로이사이트

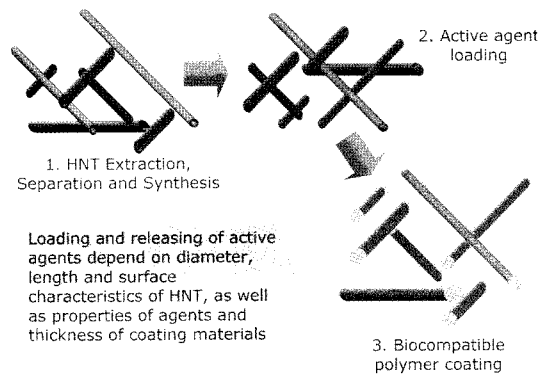


Fig. 4. Schematic of a manufacturing procedure for the controlled release of functional cosmetic agents.

나노튜브를 추출 선별하는 과정이 선행되어야 한다. 그 다음 단계에서는 활성물질이나 기능성 나노입자 등을 할로이사이트 내강에 적재(loading, encapsulation, or embedding)한다. 마지막 단계에서 적재된 물질이 서서히 방출될 수 있도록 생체 적합성 고분자로 코팅한다. 이때 고분자의 종류나 코팅 두께에 따라 적재된 물질이 내강에 머물고 있는 기간이 조절된다.

할로이사이트 활용 기술 분야 중 기능성 화장품은 특히 유망하다. 일반적으로 약물전달시스템의 경우 화장품에 비하여 훨씬 긴 연구개발 기간과 많은 경비가 소요되며, 비료나 농약 시스템의 경우에는 제품화 시 경제성이 적다고 판단되기 때문이다. 물론 화장품 활성물질을 다량 적재하고 방출을 제어할 수 있는 핵심기술을 확보하게 되면 서방성 약물전달체나 비료 제조에도 응용할 수 있다. 미국 NaturalNano사에서는 이미 2007년 8월에 출원한 미국특허(US20070202061)에서 비타민과 글리세린 등 광범위한 기능효과제를 포함한 기능성화장품 제조기술에 대하여 특허 청구하였다. 앞으로 천연 나노튜브 할로이사이트를 활용한 나노제품 제조기술은 막대한 시장규모를 가진 화장품·약물 산업 분야에서 폭넓게 활용되어 커다란 부가가치를 창출할 것으로 전망된다.

### 요 약

나노튜브 형상의 할로이사이트는 화장품·약물 등 활성물질의 방출시간을 연장하는데 응용할 수 있는 천연 나노광물이다. 할로이사이트를 이용한 활성물질 적재·방출 제어기술을 최초로 등

록한 1997년 미국 특허를 필두로 2007년에는 비타민과 글리세린 등의 기능효과제를 광범위하게 포함하는 기능성화장품 제조기술에 대한 특허가 출원되었다. 학술 논문으로서는 화장품 보다 서방형 약물전달 기술에 관한 연구가 주로 발표되고 있다. 최근 화장품용 분체에 단순한 기재로서의 역할 뿐만 아니라 기능성을 추가로 부여하고 있다. 특히, 할로이사이트는 기능성 화장성분의 전달 속도를 제어할 수 있으며 다른 분체보다 밀도가 낮아 팩 · 크림 · 로션류의 기재로 적합하다. 따라서 나노튜브형 할로이사이트를 활용한 나노캐리어 기술은 최근 화장품 유형별 시장점유율에서 2위로 부상한 기능성화장품 분야의 핵심기술로 성장할 것으로 기대된다.

### 사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘천연 나노광물 활용 기술 개발: 스마트 나노컨테이너 제조’과제의 일환으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

고종성, 강박광 (2006) 화장품 기능성 원료 개발동향. 기술동향 분석보고서, 한국과학기술정보연구원.  
 유선주 (2007) 화장품산업 동향. KHIDI 보건산업리포트, 2, 113-122.  
 한국보건산업진흥원 (2007) 2007년 화장품산업 분석보고서.

Dumousseaux, C., Kawamoto, M., Kani, T., Goto, T., and Suzuki, T. (2006) Development of aeropowder foundation. *Fragrance J.*, 34(6), 40-48.  
 Hosomi, K. (2004) The surface modification of a powder using novel fluorosilicone and application to cosmetics. *Fragrance J.*, 32(6), 46-50.  
 Kondo, H. (2006) Trend of silicones for foundation and new material examples. *Fragrance J.*, 34(6), 59-64.  
 Motoki, T., Satonaka, K., and Kaji, F. (2006) Application of hydroxyapatite for foundation. *Fragrance J.*, 34(6), 53-58.  
 Noguchi, Y. and Osawa, Y. (2006) Development of talc with interference color and application to cosmetics. *Fragrance J.*, 34(6), 71-76.  
 Ueda, M., Kuroki, O., Yumura, T., and Suzuki, K. (2005) High functional silica microcapsule and its application for cosmetics. *Fragrance J.*, 33(11), 68-73.  
 Wollenweber, U., Meyer, J., and Jenni, K. (2003) Facilitating formulation of innovative sun care products. *Fragrance J.*, 31(11), 127-136.  
 化粧品技術情報 (2004) *Fragrance J.*, 32(9), 70-71 (in Japanese).  
 化粧品技術情報 (2005a) *Fragrance J.*, 33(12), 84 (in Japanese).  
 化粧品技術情報 (2005b) *Fragrance J.*, 33(8), 96 (in Japanese).

접수일(2008년 9월 30일), 수정일(1차 : 2008년 12월 13일), 게재확정일(2008년 12월 15일)