

## 자외선차단제품의 방부력 확보를 위한 방부제와 자외선 차단제, 제품 포장재의 상관성 연구

박 태 훈 · 광 일 영 · 전 기 봉 · 김 현 희 · 김 한 곤 · 신 계 호<sup>†</sup>

(주)아모레퍼시픽 기술연구원 피부과학연구소  
(2010년 9월 13일 접수, 2010년 9월 28일 수정, 2010년 10월 1일 채택)

### A Study on the Interaction with Preservatives and UV-Filters, Packaging Materials for Sunscreen Preservation

Taehun Park, Il Young Kwack, Gi Boong Jeon, Hyun Hee Kim, Hankon Kim, and Kyeho Shin<sup>†</sup>

Amorepacific Corporation R&D Center, 314-1 Bora-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 446-729, Korea

(Received September 13, 2010; Revised September 28, 2010; Accepted October 1, 2010)

**요 약:** 화장품에서 일반적으로 사용되고 있는 대표적인 자외선차단 원료들과 방부제인 phenoxyethanol (PE), 항균효과가 있는 ethylhexylglyceirn (EG)의 분배계수와 흡착도를 측정하여 비교하였고, 제품의 포장재 재질에 따라 PE가 흡착되는 정도를 비교하였다. PE, EG에 대한 11개 자외선 차단제의 분배계수는 EG가 상대적으로 높게 나타났으며 그중 Tinsorb M, Solaveil CT434가 높은 분배계수를 보였다. 40 % 이상의 EG 흡착을 보인 자외선 차단 원료는 Gransil PSQ, UV Titan M 160, Micro TiO<sub>2</sub> MT 100 TV였고, Gransil PSQ와 Scadder는 40 % 이상의 PE를 흡착하였다. 또한 PE는 포장재 원료인 polyoxymethylene에 의해 1개월 후 7 ~ 8 % 흡착됨을 확인하였다. 자외선차단제품의 방부처방을 설계할 때 사용되는 자외선 차단제와 방부제와의 상관성을 고려하여 적절한 방부제 및 차단제를 선정해야 적은 방부제로도 최적의 방부력을 갖는 제품 설계가 가능함을 보여준다. 또한 포장재의 종류에 따라 시간이 경과하면서 방부제가 포장재에 흡착되어 방부력이 저하될 수 있음을 확인하였다.

**Abstract:** We measured and compared the partition coefficients and absorption levels of preservative phenoxyethanol (PE), antimicrobial ethylhexylglycerin (EG) and UV-filters widely used in cosmetic products and more specifically evaluated the relative absorption level of PE depending on various packaging materials. The resulting partition coefficients of 11 UV filters in relation to PE and EG displayed EG with a relatively higher partition coefficients. The partition coefficients of Tinsorb M and Solaveil CT434 were also high. Among the UV-filter ingredients with EG absorption levels exceeding 40 % were Gransil PSQ, UV Titan M 160 and Micro TiO<sub>2</sub> MT 100 TV, whereas Gransil PSQ and Scadder showed PE absorption levels above 40 %. In addition, we confirmed that PE had displayed an absorption level of 7 ~ 8 % as a result of 1 month-long exposure to packaging material polyoxymethylene. This extensive research illustrates the possibility of producing the most potent preservative contents based on studying the relative compatibility between UV-filters and preservatives and selecting the adequate preservatives to be used. Furthermore, preservative level can also decline with passage of time depending on the type of packaging material used.

**Keywords:** UV filter, phenoxyethanol, ethylhexylglycerin, partition coefficient, absorption

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: rsj001@amorepacific.com)

## 1. 서 론

Emulsion에서 방부력은 수상에 존재하는 방부제의 함량이 높을수록 증가한다. 그러나 oil solubility가 높은 방부제들의 경우 특정 오일이나 왁스에 의해 수상에 존재하는 방부제의 양이 줄어들고 특정 파우더 원료에 흡착하게 되어 방부제의 효과를 떨어뜨리는 원인이 된다 [1,2]. 원료와 방부제의 상관성 연구는 주로 paraben을 중심으로 이뤄졌는데 일반적으로 ester oil의 분배계수가 높은 것으로 알려져 있고, Octyl *p*-dimethylaminobenzoate같은 자외선 차단제의 경우도 ester oil 보다 높은 분배계수를 보여 paraben을 사용한 제품에서 방부력이 저하될 수 있음을 확인하였다[3]. 화장품 원료뿐만 아니라 포장재에 의해서도 paraben, benzoic acid, sorbic acid, benzyl alcohol이 흡착되어 제품의 방부력에 영향을 줄 수 있다[4]. 방부제에 대한 분배계수는 solvent, polyvalent alcohol에 의해 변화될 수 있기 때문에[3,6] 본 연구에서는 자외선 차단제, 분산제, 안정제 등이 혼합된 원료에 대해 PE, EG의 분배계수와 흡착도를 측정하였다.

## 2. 재료 및 실험

### 2.1. 자외선 차단제

화장품 원료에 많이 사용되는 유기, 무기 자외선 차단제 혼합 원료를 선정하여 실험에 사용하였다(Tables 1, 2).

### 2.2. 용기 유형별 소재

화장품 용기에 사용되고 있는 대표적인 재질 8가지를 선정하여 실험에 사용하였다. 내용은 다음과 같다. Polyoxymethylene (코오롱, Korea), polypropylene 60 (호남석유화학, Korea), acrylonitrile butadiene styrene 558, acrylonitrile butadiene styrene 0660 (제일모직, Korea), polypropylene 4017, acrylonitrile styrene 82TR, low density polyethylene (LG화학, Korea), polyethylene terephthalate (SK, Korea).

### 2.3. 화장품 각 oil원료들에 대한 방부제(PE, EG)의 분배계수 측정

0.3 % PE, 0.05 % EG의 수용액을 제조한 후 10 mL을 취하여 측정하고자 하는 oil 10 mL과 혼합한다. 각각의 혼합액은 실온에서 rotary shaker를 이용하여 30 min 동안 잘 섞은 후 층 분리를 위해 24 h 동안 32 °C에서 정지한다. 이때, 완전한 층 분리가 일어나지 않은 시료는 거름종이를 이용하여 잔류 oil을 제거하였다. 수상부분의 적당량을 취하여 PVDF 0.2 um filter (Pall corporation, USA)로 거른 후 PE은 high performance liquid chromatography (HPLC) 분석, EG은 gas chromatography (GC)를 통해 정량 분석하였다. 이때, GC는 methanol로 1/2로 희석한 후 HP-1GC colums (Agilent, USA) 사용, 3회 분석을 통한 평균값으로 나타내었다.

### 2.4. 방부제에 대한 화장품 파우더 원료의 흡착도 측정

0.3 % PE (Nanogen, USA), 0.05 % EG (Nanogen,

**Table 1.** Materials for Partition Coefficients

Materials	Brand	INCI name
Sunclear Z40	Sunjin Chem., Korea	Cyclopentasiloxane / Zinc oxide / PEG10 dimethicone
Sunclear T-30	Sunjin Chem., Korea	Cyclomethicone / TiO <sub>2</sub> / PEG-10 dimethicone / Stearic acid / Aluminium hydroxide
Zin clear	APT,	Zinc oxide / ZC12 ~ 15 Alkyl beninc oxide
Solaveil CT434	UNIQUEMA, UK	Titanium Oxide / Cyclopentasiloxane / P ropylene glycol isostearate / Aluminium stearate / Polyhydroxystearic acid / Alumina
Escalol 587	ISP, USA	Ethylhexyl salicylate (Octyl salicylate)
Tinsorb M	BASF, Germany	Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol
Solaveil CT 100	UNIQUEMA, UK	C12~15 Alkyl benzoate / titanium oxide / aluminium stearate / polyhydroxy stearic acid / alumina
Parsol MCX	DSM, Switzerland	Octyl methocinnamate
EA 3105	Elementis, UK	Cyclopentasiloxane / Triethyl citrate / Disteardimonium hectorite
Eusolex UV	Merck, USA	Water / Ethylhexyl methoxycinnamate / poly vinyl pyrrolidone
Neo Heliopan E1000	Symrise, Germany	Isoamyl p-Methoxycinnamate

**Table 2.** Materials for Absorbtion

Materials	Brand	INCI name
UV Titan M 160	KEMIRA, Germany	Titanium Dioxide /Stearic acid / alumina
Tinsorb S	BASF, Germany	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine
Micro TiO <sub>2</sub> MT 100 TV	TAYCA, Japan	Microparticle titanium dioxide / Aluminium hydroxide / Stearic acid
Silnos 3M	ABC nanotech, Korea	Silica
TiO <sub>2</sub> MT-500 SA	TAYCA, Japan	Microparticle titanium dioxide / Hydrated silica / Stearic acid
Spherica Microbeads P 1500 V	CATALYSTS & CHEMICALS IND. CO., LTD, Japan	Silica
Z-cote HP-1	BASF, Germany	Zinc oxide / Dimethicone
KSP 101	Shin Etsu, Japan	Vinyl dimethicone / Methicone silsesquioxane crosspolymer
Scadder	ATC Co., LTD, Korea	Polymethyl methacrylate / TiO <sub>2</sub> /Zinc oxide
Gransil PSQ	Grant inderstries Inc. USA	Polymethylsilsesquioxane

USA)의 수용액을 제조한 후 50 mL씩 삼각플라스크에 분주한다. 측정하고자 파우더 원료 2.5 g을 넣어준 후 32 °C shaking incubator (VISON SCIENTIFIC, Korea)에서 잘 섞어준다. 시간별로(10 min, 1 d, 3 d, 7 d) 수용액을 적당량을 취한 후 PVDF 0.2 um filter (Pall coporation, USA)로 거른 후 PE은 HPLC로 분석, EG은 GC를 통해 정량 분석하였다. 이때, GC는 methanol로 1/2로 희석한 후 HP-1GC columns (Agilent, USA)사용, 3회 분석을 통한 평균값으로 나타내었다.

2.5. Bean’s Equation and Kurup’s Equation

화장품에 사용되는 oil 원료에 대한 PE, EG의 분배계수는 Bean’s equation과 Kurup’s equation 식에 의해 계산하였다[7].

$$C_w = C_e \frac{f + 1}{Pr f + 1}$$

- C<sub>w</sub> : Aqueous phase에서의 방부제의 농도
- C<sub>e</sub> : Formulated 농도
- f : (Oil phase)/(Aqueous phase)의 부피 비율
- Pr : Oil phase의 분배계수값

$$\sqrt{Pr} = V_1 \sqrt{(P_1)} + V_2 \sqrt{(P_2)} + \dots + V_n \sqrt{(P_n)}$$

2.6. 화장품 용기 소재에 대한 방부제의 흡착 실험

0.2 % PE 수용액을 제조한 후 100 mL씩 삼각플라스크에 분주한다. 측정하고자 하는 용기 재질 bead를 5 g씩

넣어준 후 22.5 °C shaking incubator에서 잘 섞어준다. 시간별로(10 min, 1 h, 6 h, 1 day, 3 day, 4 day, 7 day, 1 month) 수용액을 적당량을 취하여 PVDF 0.2 um filter (Pall coporation, USA)로 거른 후 HPLC 분석하였다. 이때, 처음 제조한 0.2 % PE은 분석 값을(0.2104 %) 100으로 하여 상대적인 함량(%)을 결과값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PE와 EG에 대한 분배계수 측정결과

실험원료에 대한 PE, EG의 분배계수 측정결과 PE는 실험에 사용된 자외선 차단제에 대해 모두 10 이하의 분배계수를 보였으며, EG은 Sunclear Z40, Zinclear, EA3105를 제외하고 모두 10 이상의 분배계수를 보였다. 그중 Tinsorb M에서의 분배계수가 평균 26.78로 시험 원료 중 가장 높은 값을 보였다. PE에 대해 가장 높은 분배계수를 나타내게 한 자외선 차단제는 Eusolex UV로 평균 6.38의 분배계수를 보였다. Octyl p-dimethylaminobenzoate의 methyl paraben과 propyl paraben에 대한 분배계수는 각각 56, 320인데 비해[3], PE에 대해서는 동일 원료인 neo heliopan E100의 분배계수가 0.008로 거의 영향을 받지 않음을 확인하였다. EG에 대한 자외선 차단제들의 분배계수는 PE보다 상대적으로 높게 나타났는데, Tinosorb M, Solaveil CT100, Sunclear T-30의 경우 PE에 대한 분배계수가 각각 3.74, 6.57, 1.28인데 비해, EG에 대해서는 26.78, 19.47, 14.56으로 높게 나타났다. Eusolex UV에 대해서는 PE와 EG에 대한 분배계수가 각각 9.38, 18.45으로 실험원료를 가운데서 PE, EG 두 물

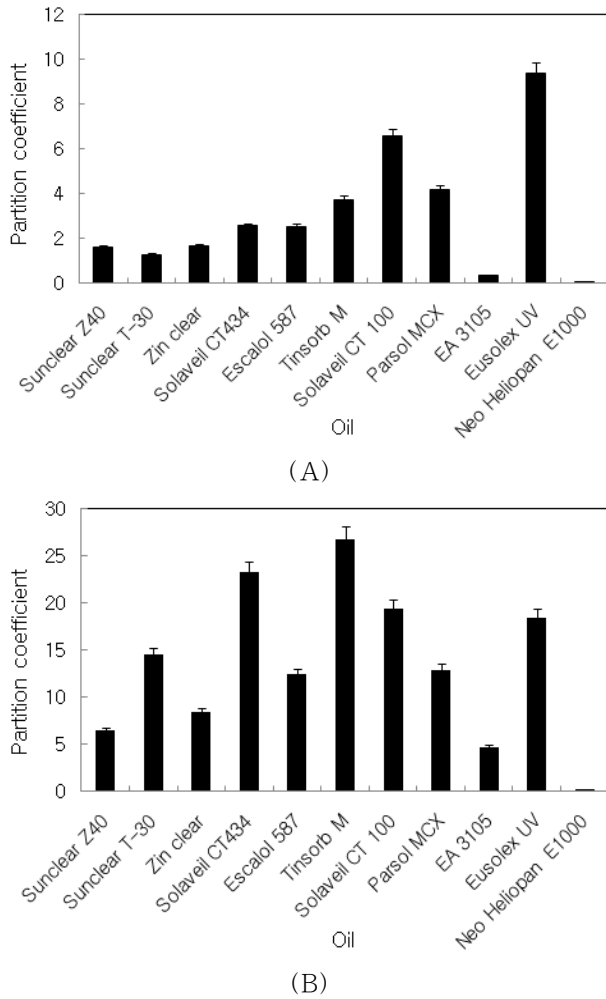


Figure 1. Partition coefficients of phenoxyethanol (A) and ethylhexylglycerin (B).

질에 대해 상대적으로 높은 분배계수를 보였다.

분배계수만을 고려했을 때 자외선 차단제품의 경우 EG로 방부력을 설계하는 것 보다 PE을 이용한 방부처방 설계가 효과적일 것을 판단된다.

3.2. PE와 EG에 대한 흡착도 결과

PE에 대해 10 % 이상의 자외선 차단제 흡착을 보인 원료는 Scadder와 Gransil PSQ로 각각 최고 43.22 %, 39.67 %의 흡착률을 보였다. Micro TiO<sub>2</sub> MT 100 TV와 UV Titan M 160이 최고 8 % 대의 흡착률을 보인 것을 제외하고는 나머지 원료들은 모두 4 % 미만의 흡착률로 미미한 영향력을 보였다.

EG에 대해서는 분배계수와 마찬가지로 PE에 비해 상대적으로 높은 흡착률을 보였는데, 가장 높은 흡착률을

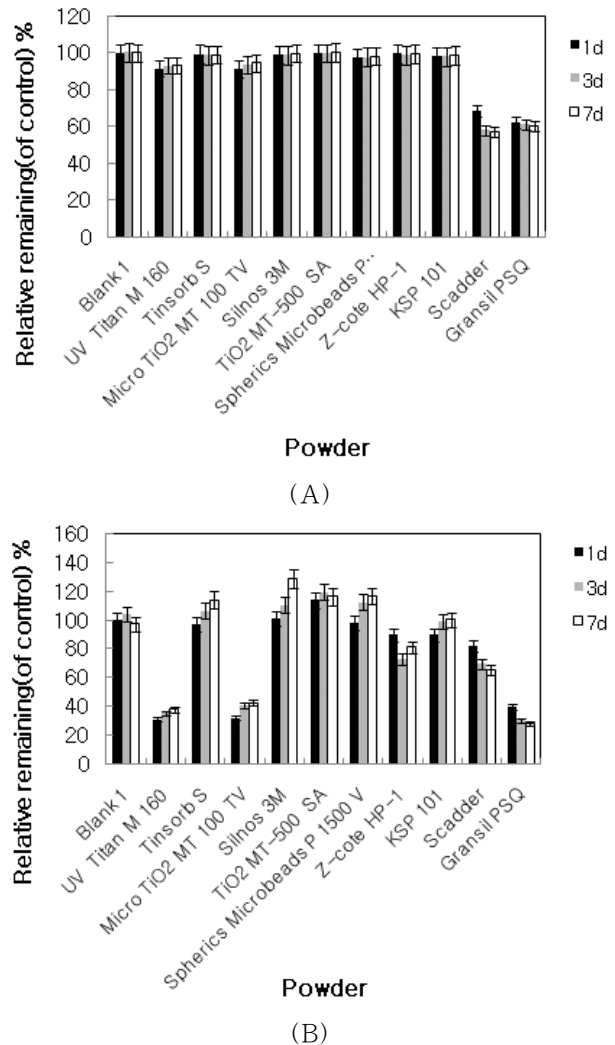
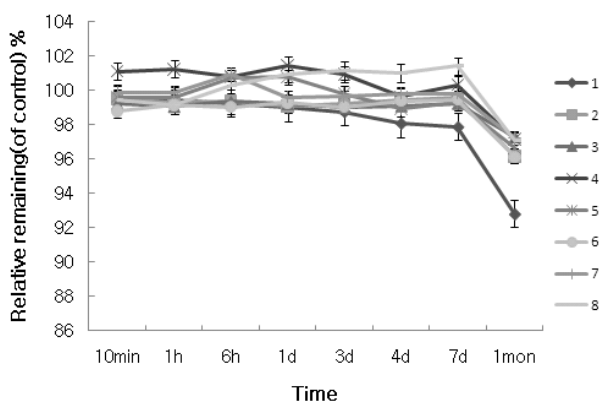


Figure 2. Relative remaining of phenoxyethanol (A) and ethylhexylglycerin (B) by UV-filters.

보인 것은 Micro TiO<sub>2</sub> MT 100 TV와 UV Titan M 160으로 두 원료 모두 최고 67 % 이상의 흡착률을 보였으며, Gransil PSQ와 Scadder는 각각 71 %, 34 %의 EG 흡착을 보였다. 두 물질을 비교했을 때 분배계수와 마찬가지로 흡착에 있어서도 PE중심의 방부처방 설계가 EG보다는 유리할 것으로 판단된다.

3.3. 포장재에 의한 PE흡착

실험에 사용한 포장재에 대해 1주일 동안은 PE에 대해 미미한 흡착을 보였으나 한달 후 측정할 실험에서는 polyoxymethylene이 7 %대의 흡착을 보였고, 나머지 포장재들은 5 % 미만의 흡착률을 보였다.



**Figure 3.** Relative remaining of phenoxyethanol by package materials for 1 month. 1: polyoxymethylene, 2: polypropylene 60, 3: acrylonitrile butadiene styrene 558, 4: acrylonitrile butadiene styrene 0660, 5: polypropylene 4017, 6: acrylonitrile styrene 82TR, 7: low density polyethylene, 8: polyethylene terephthalate.

#### 4. 결 론

최근 화장품 시장은 안전성 측면에서 사용할 수 있는 방부제의 종류가 적어지면서 대체할 수 있는 항균물질들이 많이 나오고 있다. 또한 단일 원료보다는 안정도, 사용의 편리성 측면에서 혼합원료들이 많이 나오고 있는 추세이다. 본 연구에서는 여러 가지 원료들이 혼합된 베이스 원료들의 분배계수와 흡착도 평가를 통해 실제 제품에 사용했을 때의 영향력을 평가하였고 PE가 EG보다 자외선 차단원료들에 대해 방부 효과적인 측면에서 유리한 물질임을 확인할 수 있었다. 그러나 여러 가지 방부제나 방부 보조제 중에 가장 효과적인 방부 물질임을 확인하기 위해서는 다양한 원료를 대상으로 원료들 간의 상관성 규명이 필요하다. 또한 solvent나 다가알코올류가 분배계수를 낮출 수 있다는 연구결과에서 보듯이 제형 내 원료에 따라 방부제나 방부보조제의 효과가 달라질

수 있으므로 기본적으로는 제품의 기본 방부력을 높여주고 최종 제품의 challenge test를 통해 방부력을 검증하는 작업이 반드시 필요하다. 또한 포장재에 의해서 장기보관 시 방부제가 불활성화 될 수 있으므로 포장재 선택 시에도 이에 대한 검증이 필요하다.

#### 참 고 문 헌

- H. Hibbot and J. Monk, Preservation of emulsions-*p*-hydroxybenzoic ester partition coefficient, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **12**, 2 (1961).
- N. R. Horn, T. J. McCarthy, and C. H. Price, Interactions between preservatives and suspension systems, *Am. Perfum. Cosmet.*, **86**, 37 (1971).
- K. Handa, B. Okabe, M. Suka, and T. Ogawa, Effect of polyvalent alcohols on partition coefficients of parabens between aqueous and oil phases in emulsion type cosmetics, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **29**(1), 34 (1994).
- S. M. Bahal and J. M. Romansky, Sorption of parabens by flexible tubings, *Pharm. Dev. Technol.*, **6**(3), 429 (2001).
- S. M. Bahal and J. M. Romansky, Sorption of benzoic acid, sorbic acid, benzyl alcohol, and benzalkonium chloride by flexible tubing, *Pharm. Dev. Technol.*, **7**(1), 49 (2002).
- R. M. Darwish and S. F. Bloomfield, Effect of co-solvent on the antibacterial activity of paraben preservatives, *Int. J. Pharm.*, **119**, 183 (1995).
- B. Okabe, K. Handa, M. Suka, and T. Ogawa, Calculation and application of the aqueous phase concentration of parabens in emulsion-type cosmetics, *J. Antibact. Antifung. Agents.*, **23**(6), 335 (1995).