

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 12월 8일 (08.12.2022)



(10) 국제공개번호
WO 2022/255653 A1

(51) 국제특허분류:

A61K 8/06 (2006.01)

A61K 8/19 (2006.01)

A61K 8/24 (2006.01)

A61K 8/73 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/006234

(22) 국제출원일:

2022년 5월 2일 (02.05.2022)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0072089 2021년 6월 3일 (03.06.2021) KR

(71) 출원인: 한국콜마주식회사 (**KOLMAR KOREA CO., LTD.**) [KR/KR]; 30004 세종시 전의면 덕고개길 12-11, Sejong (KR).

(72) 발명자: 정은숙 (**JEONG, Eun Sook**); 06800 서울시 서초구 헌릉로8길 61, Seoul (KR). 배형진 (**BAE, Hyung Jin**); 06800 서울시 서초구 헌릉로8길 61, Seoul (KR). 김진모 (**KIM, Jin Mo**); 06800 서울시 서초구 헌릉로8길 61, Seoul (KR). 홍인기 (**HONG, In Ki**); 06800 서울시 서초구 헌릉로8길 61, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 성암 (**SUNGAM SUH INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM**); 06252 서울특별시 강남구 역삼로 114, 9층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

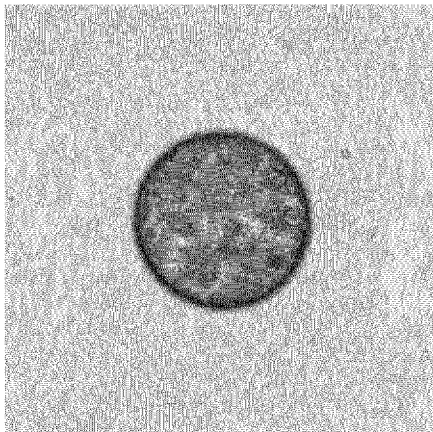
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: MULTILAYER EMULSION COSMETIC COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 다층 에멀전 화장품 조성물



(57) Abstract: The present invention relates to a multilayer emulsion cosmetic composition which does not contain a surfactant and which exhibits excellent stability.

(57) 요약서: 본 발명은 계면활성제를 함유하지 않고 우수한 안정성을 나타내는 다층 에멀전 화장품 조성물에 관한 것이다.

WO 2022/255653 A1

명세서

발명의 명칭: 다층 에멀전 화장품 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 화장품 조성물, 구체적으로 하이드로겔(hydrogel)층의 내상, 오가노겔(organogel)층의 중간상 및 수(water)층의 외상을 포함하는 다층 에멀전 화장품 조성물에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 피부에 각종 효능 성분을 제공하기 위한 다양한 종류의 유화형 화장품이 사용되고 있고, 유화형 화장품은 일반적으로 수중유(oil-in-water, O/W)형과 유중수(water-in-oil, W/O)형 제형으로 분류된다. 이들은 모두 유상과 수상을 포함하고 있어 유연 효과 및 보습 효과를 제공할 수 있다. 그러나, 수중유 제형은 외상이 물이어서 바를 때 시원하고 발림성이 우수하나, 화장 지속성과 내수성이 떨어지는 단점이 있다. 반면, 유중수 제형은 화장 지속성과 내수성은 우수하나, 끈적임, 유분감 등으로 인하여 산뜻한 느낌을 주지 못하고, 발림성, 퍼짐성 등의 사용감이 불량하다는 단점이 있다. 또한, 각종 효능 성분들 중 불안정한 성분들의 경우 종래의 유화형 화장품 내에 안정적으로 담지시키기 어려워, 효능 성분이 제형 내에서 석출되거나 분리되는 등의 문제가 있다.
- [4] 이러한 종래 유화형 화장품의 대안으로 O/W형 화장품과 W/O형 화장품의 장점을 동시에 갖는 수중유중수(W/O/W)형의 다층 에멀전 화장품에 대한 연구가 진행되고 있다. 다만 W/O/W형은 내수상과 외수상 사이에 유상이 존재하는 형태로 외수상과 내수상의 전해도 농도 차에 기인한 삼투압 현상 등으로 계면막이 파괴되거나 상전환 현상이 일어나기 쉬워, 안정성을 확보하는 데 어려움이 있다. 수상과 유상의 비율을 적절히 조절하여 우수한 사용감 및 계면막의 안정성을 구현하기 위해 통상 계면활성제가 사용되나, 이는 피부 및 환경에 안전한 성분을 선호하는 최근 소비자의 취향에 반하는 문제가 있다. 따라서, 계면활성제를 함유하지 않으면서도 수상과 유상 사이의 계면막 안정도가 우수한 다층 에멀전 화장품 조성물에 대한 개발이 요구되고 있다.

[5]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 계면활성제를 함유하지 않고 우수한 안정성을 나타내는 다층 에멀전 화장품 조성물을 제공한다.

[7]

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 다층 에멀전 화장품 조성물은 하이드로겔(hydrogel)층의 내상,

오가노겔(organogel)층의 중간상 및 수(water)층의 외상을 포함한다.

[9]

발명의 효과

[10] 본 발명은 계면활성제를 함유하지 않고도 수상과 유상 사이의 계면막 안정도가 높아 우수한 안정성을 나타내는 다층 에멀전 화장료 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 화장료 조성물은 계면활성제를 포함하지 않아 피부 자극이 적고 환경 친화적이며, 다층 에멀전 제형으로 발림성, 퍼짐성, 사용감이 우수한 동시에 화장 지속성과 내수성도 우수하다. 또한, 본 발명의 화장료 조성물은 다층 에멀전이 가지는 구조적인 특성 상 중간상과 내상이 공기와 접촉하지 않기 때문에, 유용성 및 수용성으로 이루어진 유효 성분을 하나의 제형으로 동시에 안정화시키기에 적합하다.

[11]

도면의 간단한 설명

[12] 도 1은 실시예 1의 중간상의 현미경 사진이다.
 [13] 도 2는 비교예 1의 중간상의 현미경 사진이다.
 [14] 도 3은 비교예 3의 중간상의 현미경 사진이다.
 [15] 도 4은 실시예 4의 W/O 제형의 현미경 사진이다.
 [16] 도 5는 실시예 5의 W/O 제형의 현미경 사진이다.
 [17] 도 6은 실시예 6의 W/O 제형의 현미경 사진이다.
 [18] 도 7은 실시예 7의 W/O/W 제형의 현미경 사진이다.

[19]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[20] 이하, 본 발명에 대하여 설명한다. 그러나, 하기 내용에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 구성요소가 다양하게 변형되거나 선택적으로 혼용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[21] 본 발명은 다층 에멀전 화장료 조성물에 관한 것으로, 하이드로겔(hydrogel)층의 내상, 오가노겔(organogel)층의 중간상 및 수(water)층의 외상을 포함한다.

[22]

내상

[24] 본 발명에 따른 다층 에멀전 화장료 조성물의 내상은 하이드로겔(hydrogel)층으로, 정제수, 하이드로겔 형성 물질 및 염을 포함한다.

[25] 상기 하이드로겔 형성 물질로는 해당 기술분야에서 하이드로겔 구조를 형성하는 것으로 알려진 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 하이드로겔 형성 물질에는 겔란 검(Gellan Gum), 아가(Agar), 카라기난(Carrageenan), 알지네이트(Alginate), 펙틴(Pectin), 젤라틴(Gelatin), 잔탄검(Xanthan gum),

로커스트 빈 검(LBG), 구아 검(Guar Gum), 전분(Starch), 키토산(Chitosan), 셀룰로오스(Cellulose), 콜라겐(Collagen) 등이 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[26] 상기 하이드로겔 형성 물질은 내상 총 중량을 기준으로 0.05 내지 10 중량%, 예를 들어 0.1 내지 5 중량% 포함될 수 있다. 하이드로겔 형성 물질의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 하이드로겔이 형성되지 않을 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 경도 상승으로 인해 하이드로겔이 피부 위에서 깨지지 않을 수 있다.

[27] 상기 염은 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염 중 1종 이상의 염과 포스페이트염을 포함한다. 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염은 하이드로겔을 경화하는 역할을 하며, 포스페이트염은 경화 속도를 지연시키는 역할을 한다. 따라서, 상기 2종의 염을 혼용함으로써 다층 에멀전의 하이드로겔 상을 안정적으로 형성할 수 있다.

[28] 상기 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염으로는 칼슘염, 베릴륨염, 마그네슘염, 스트론튬염, 바륨염, 라듐염, 포타슘염, 소듐염, 리튬염 등을 사용할 수 있다. 일례로, 칼슘 클로라이드(Calcium Chloride), 칼슘 설페이트(Calcium Sulfate), 칼슘 카보네이트(Calcium Carbonate), 포타슘 클로라이드(Potassium Chloride), 포타슘 바이카보네이트(Potassium Bicarbonate), 포타슘 하이드록사이드(Potassium hydroxide), 소듐 하이드록사이드(Sodium hydroxide), 리튬 하이드록사이드(Lithium hydroxide) 등을 사용할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[29] 상기 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염 중 1종 이상의 염은 내상 총 중량을 기준으로 0.005 내지 0.5 중량%, 예를 들어 0.01 내지 0.25 중량% 포함될 수 있다. 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염 중 1종 이상의 염의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 하이드로겔을 경화시키는 정도가 불충분할 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 반응성이 너무 높아져 균일하게 하이드로겔을 경화하기 어려워질 수 있다.

[30] 상기 포스페이트염으로는 테트라소듐 파이로포스페이트(Tetrasodium Pyrophosphate), 트리소듐 포스페이트(Trisodium Phosphate), 소듐 테트라포스페이트(Sodium Tetrphosphate), 소듐 트리폴리포스페이트(Sodium Tripolyphosphate), 소듐 포스페이트(Sodium Phosphate), 디소듐 파이로포스페이트(Disodium Pyrophosphate) 등을 사용할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[31] 상기 포스페이트염은 내상 총 중량을 기준으로 0.0025 내지 0.25 중량%, 예를 들어 0.005 내지 0.125 중량% 포함될 수 있다. 포스페이트염의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 경화 속도를 지연시키는 효과가 불충분하여 경화 속도가 너무 빨라 입자 크기의 균일성에 영향을 줄 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 경화 속도 지연 효과가 지나쳐 경화 속도가 너무 느려 겔 형성을 방해하고, 구형

입자의 형성을 어렵게 할 수 있다.

- [32] 상기 내상은 유효 성분을 포함할 수 있다. 일례로, 나이아신아마이드(niacinamide), 아데노신(adenosine), 히알루로닉 애씨드(hyaluronic acid), 아젤라익 애씨드(Azelaic acid), 아스코르빅 애씨드(Ascorbic acid), 코직 애씨드(Kojic acid), 글라이콜릭 애씨드(Glycolic acid), 알부틴(Arbutin), 펩타이드(peptides) 등을 포함할 수 있다.
- [33] 정제수는 내상 총 중량(100 중량%)을 만족시키는 양으로 포함될 수 있다.

[34]

[35] 중간상

- [36] 본 발명에 따른 다층 에멀전 화장품 조성물의 중간상은 오가노겔(organogel)층으로, 오일 및 오가노겔 형성 물질을 포함한다.

- [37] 상기 오가노겔 형성 물질은 친유성 용매로 이루어지는 3차원 네트워크 구조인 오가노겔 구조를 형성하는 역할을 한다. 중간상에 오가노겔을 형성시키면 오일 및 점증제와 함께 네트워크 구조를 유지하고, 그 결과 유화제(계면활성제)를 사용하지 않고도 계면막의 파괴나 상전환이 없는 안정적인 다층 에멀전을 형성할 수 있다.

- [38] 상기 오가노겔 형성 물질로는 N-라우로일-L글루탐산, α, γ -디-n-부틸아민 등과 같은 아미노산 유도체, 텍스트린 팔미테이트, 텍스트린 스테아레이트, 텍스트린 팔미테이트/에틸헥사노에이트, 텍스트린 미리스테이트 등과 같은 텍스트린 지방산 에스테르, 수크로즈 팔미테이트, 수크로즈 스테아레이트 등과 같은 수크로즈 지방산 에스테르, 이눌린 스테아레이트, 프룩토올리고사카라이드 2-에틸헥사노에이트 등과 같은 프룩토올리고사카라이드 지방산 에스테르, 모노벤질리덴 소르비톨, 디벤질리덴 소르비톨 등과 같은 소르비톨 벤질리덴 유도체, 폴리우레탄-79(Polyurethane-79), 폴리에틸렌(Polyethylene), 글리세릴 베헤네이트(Glyceryl Behenate), 글리세릴 베헤네이트/아이코사디오에이트(Glyceryl Behenate/Eicosadioate), 스테아로일 이눌린(Stearoyl Inulin), 트리하이드록시스테아린(Trihydroxystearin), 폴리부텐(Polybutene), 폴리아마이드-2(Polyamide-2), 폴리아마이드-3(Polyamide-3), 폴리아마이드-5(Polyamide-5), 폴리아마이드-8(Polyamide-8), 하이드로지네이티드 베지터블 오일(Hydrogenated vegetable oil), 이소포론 디이소시아네이트 공중합체(IPDI Copolymer) 등을 사용할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [39] 상기 오가노겔 형성 물질은 중간상 총 중량을 기준으로 5 내지 40 중량%, 예를 들어 10 내지 20 중량% 포함될 수 있다. 오가노겔 형성 물질의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 오가노겔이 형성되지 않거나, 형성되더라도 약하게 형성되어 입자 유지력 및 안정도가 저하될 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 점도 및 경도가 높아져 사용감을 해칠 뿐만 아니라 다층 에멀전을 제조하기 어려워질 수 있다.

- [40] 상기 중간상은 안정화제를 포함할 수 있다. 상기 안정화제는 점증 효과 및 오일 스웨팅을 막아주는 효과를 발휘함으로써 오가노겔의 안정화를 증진시켜 안정적인 다층 에멀전을 유지시킨다.
- [41] 상기 안정화제로는 디스테아르디모늄 헥토라이트(Disteardimonium Hectorite), 스테아르알코늄 헥토라이트(Stearalkonium Hectorite), 퀴테르늄-18 헥토라이트(Quaternium-18 Hectorite), 디하이드로지네이티드 탈로우 벤질모늄 헥토라이트(Dihydrogenated Tallow Benzylmonium Hectorite), 몬모릴로나이트(Montmorillonite), 벤토나이트(Bentonite), 아타풀자이트(Attapulgit), 세피올라이트(Sepiolite), 칼슘 실리케이트(Calcium Silicate), 실리카(Silica), 실리카 실릴레이트(Silica Silylate), 실리카 디메틸 실릴레이트(Silica Dimethyl Silylate), 폴리메틸실세스퀴옥산/실리카 크로스 폴리머(Polymethylsilsesquioxane/Silica Crosspolymer), 마이카(Mica), 폴리메틸 메타크릴레이트(Polymethyl Methacrylate), 나일론-6(Nylon-6), 아이런 옥사이드(Iron Oxides), 틴 옥사이드(Tin Oxide), 메틸 메타크릴레이트 크로스 폴리머(Methyl Methacrylate Crosspolymer), 티타늄 디옥사이드(Titanium Dioxide), 합성 플루오르플로고파이트(Synthetic Fluorophlogopite), 폴리메틸실세스퀴옥산(Polymethylsilsesquioxane) 등을 사용할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [42] 상기 안정화제는 중간상 총 중량을 기준으로 5 내지 40 중량%, 예를 들어 10 내지 20 중량% 포함될 수 있다. 안정화제의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 형성된 오가노겔의 고온 및 장기 안정도 강화 효과가 미비할 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 점도 및 경도가 높아져 사용감을 해칠 뿐만 아니라 다층 에멀전을 제조하기 어려워질 수 있다.
- [43] 상기 오일로는 해당 기술분야에서 사용되는 오일을 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 오일로는 미네랄 오일, 이소헥사데칸, 이소스테아릴 이소스테아레이트, 이소프로필 미리스테이트, 카프릴릭/카프릭 트리글리세라이드, 디이소프로필 아디페이트, 이소노닐 이소노나노에이트, 이소데실 네오펀타노에이트, 세틸에틸 헥사노에이트, 옥틸도데실 미리스테이트, 디-C12-13 알킬 말레이트, 펜타에리스리틸 테트라이소스테아레이트, 펜타에리스리틸 테트라에틸 헥사노에이트, 디이소스테아릴 말레이트, 이소프로필 팔미테이트, C12-15 알킬 벤조에이트, 디카프릴릭 카보네이트, 디카프릴릭 에테르, 2-옥틸도데카놀, 디메치콘, 라우릴 디메치콘, 사이클로 펜타실록산, 사이클로 헥사실록산, 트리실록산, 메틸 트리메치콘, 아모 디메치콘, 페닐 트리메치콘, 페닐 메치콘, 디메치콘 코폴리올, 디메치콘 코폴리올 아세테이트, 실리콘 글리콜 코폴리올, 디메치콘올, 메틸 폴리실록산, 메틸페닐 폴리실록산, 디메치콘 코폴리올 메틸에테르, 메틸사이클로 폴리실록산, 디메틸 폴리실록산, 헥사메틸 디실록산, 아미노프로필 디메치콘, 카프릴릴메틸 폴리실록산, 시메치콘(simethicone) 등을

사용할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [44] 상기 중간상은 유효 성분을 포함할 수 있다. 일례로, 레티닐 팔미테이트(Retinyl Palmitate), 레티놀(Retinol), 레티날(Retinal), 트레티노인(Tretinoin), 레티노익 애씨드(Retinoic Acid), 아다팔렌(Adapalene), 타자로텐(Tazarotene), 이소트레티노인(Isotretinoin), 칼시페롤(Calciferol), 토크페롤(Tocopherol), 파이토나디온(Phytonadione) 등을 포함할 수 있다.

- [45] 상기 오일은 중간상 총 중량(100 중량%)을 만족시키는 양으로 포함될 수 있다.

- [46] 상기 중간상의 오가노젤은 경도가 5 내지 60 Dyne/cm², 예를 들어 10 내지 30 Dyne/cm²일 수 있다. 오가노젤의 경도가 전술한 범위 미만인 경우 젤링이 진행되지 않아 입자 형태를 유지하기 어려워지고, 그 결과 다층 에멀전 구조를 유지하지 못할 수 있다. 반면, 전술한 범위를 초과하는 경우 굳는 속도가 빨라 다층 에멀전 형성에 적합하지 않고 피부에서 퍼짐성이 열세해 질 수 있다.

[47]

[48] 외상

- [49] 본 발명에 따른 다층 에멀전 화장품 조성물의 외상은 수(water)층으로, 정제수를 포함한다.

- [50] 상기 외상은 수용성 점증제를 포함할 수 있다. 외상에 존재하는 수용성 점증제는 상기 중간상과 상기 내상 내 입자 안정도(가라앉음/위로뜸)를 유지하는 역할을 한다.

- [51] 상기 수용성 점증제로는 카보머(Carbomer), 소듐 폴리아크릴로일디메틸 타우레이트(Sodium Polyacryloyldimethyl Taurate), 폴리아크릴레이트 크로스폴리머-11(Polyacrylate Crosspolymer-11), 아크릴레이트 코폴리머(Acrylates Copolymer), 아크릴레이트/C10-30 알킬 아크릴레이트 가교중합체(Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer), 카보머 암모늄 아크릴로일디메틸타우레이트/비닐피롤리돈 공중합체(Carbomer Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP Copolymer), 소듐 폴리아크릴레이트(Sodium Polyacrylate), 셀룰로오스 검(cellulose Gum), 하이드록시에틸셀룰로오스(hydroxyethylcellulose), 에틸셀룰로오스(ethylcellulose), 카복시메틸 하이드록시프로필 구아(Carboxymethyl Hydroxypropyl Guar), 잔탄 검(Xanthan Gum), 아라비아 검(Gum Arabic), 구아 검(Guar Gum) 등을 사용할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [52] 상기 수용성 점증제는 외상 총 중량을 기준으로 0.05 내지 10 중량%, 예를 들어 0.1 내지 5 중량% 포함될 수 있다. 수용성 점증제의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 점도가 낮아 입자 안정도가 열세해질 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 점도가 높아 퍼짐성, 끈적임 등 사용감이 나빠질 수 있으며, 다층 에멀전을 제조하기 어려울 수 있다.

- [53] 상기 외상은 폴리올을 포함할 수 있다. 상기 폴리올로는 글리세린(Glycerin),

1,3-부틸렌글리콜(Butylene Glycol), 프로필렌글리콜(Propylene Glycol), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene Glycol), 솔비톨(Sorbitol), 펜틸렌글리콜(pentylene Glycol), 메틸프로판디올(Methylpropanediol) 등을 사용할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[54] 상기 폴리올은 외상 총 중량을 기준으로 0.5 내지 40 중량%, 예를 들어 1 내지 20 중량% 포함될 수 있다.

[55] 상기 외상은 킬레이팅제, pH 조절제, 용매, 피막 형성제, 보습제, 방부안정제, 피부 컨디셔닝제 및 기능성 화장품 주성분 등을 포함할 수 있다. 방부제로는 1,2-헥산디올, 에틸헥실글리세린, 하이드록시아세토페논, 글리세릴카프릴레이트, 카프릴릴글라이콜, 페녹시에탄올 등을 사용할 수 있다. 킬레이팅제로는 디소듐 EDTA, 트리소듐 EDTA, 테트라소듐 EDTA 등을 사용할 수 있다. pH 조절제로는 트로메타민, 트리에탄올아민, 이미다졸리디닐우레아 등을 사용할 수 있다.

[56]

[57] 본 발명의 다층 에멀전 화장료 조성물은 로션, 에센스, 크림, 세럼, 마스크액, 앰플 또는 팩 제형 중 어느 하나의 제형일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[58] 본 발명의 다층 에멀전 화장료 조성물은 해당 기술분야에 공지된 다양한 방법에 따라 제조될 수 있다. 일례로 하기 방법으로 제조될 수 있다.

[59] 정제수, 하이드로겔 형성 물질 및 염을 포함하는 하이드로겔상과 오일, 오가노겔 형성 물질 및 필요에 따라 안정화제를 포함하는 오가노겔상을 각각 제조한다. 상기 제조된 하이드로겔상을 오가노겔상에 투입하며 교반하여 W(하이드로겔)/O(오가노겔) 유화 제형을 제조한다. 상기 제조된 W/O 유화 제형을 외상에 투입하며 교반하여 W/O/W 다중 유화 제형을 제조할 수 있다.

[60]

발명의 실시를 위한 형태

[61] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[62]

[실시예 1-3: 중간상 제조]

[64] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 각 실시예의 중간상을 제조한 후, 하기 방법으로 물성을 측정하였다.

[65]

[비교예 1-3: 중간상 제조]

[67] 하기 표 1에 기재된 조성에 따른 것을 제외하고는, 실시예 1-3과 동일한 방법으로 중간상을 제조하고, 물성을 측정하였다.

[68]

[69] O/W 제형 제조

[70] 카보머 0.2 중량%, 트로메타민 0.2 중량%, 폴리올 10 중량%, 1,2-헥산디올 1.5 중량%, 에틸헥실 글리세린 0.05 중량%, 물 잔량(to 100)으로 이루어진 외상을 제조하고, 각 실시예 및 비교예의 중간상을 상기 외상에 투입하여 O/W 제형을 제조하였다. 내상의 관여를 배제하고, 외상이 존재하는 상태에서의 중간상의 안정성을 확인하기 위하여, O/W 제형 내 중간상의 물성을 평가하였다.

[71]

[72] 오가노겔 형성 여부

[73] 각 실시예 및 비교예의 O/W 제형 내 중간상에서 오가노겔이 형성되었는지 여부를 육안 또는 현미경으로 관찰하였다.

[74]

[75] 오가노겔 입자 형태

[76] 현미경으로 각 실시예 및 비교예의 O/W 제형 내 오가노겔의 입자 형태를 관찰하였다.

[77] [평가 기준]

[78] ○: 입자의 계면이 안정적인 동그란 형태

[79] X: 입자의 계면이 불안정하여 찌그러진 형태

[80]

[81] 경도

[82] 휴도레오미터(FUDOH rheo meter)를 사용하여, 각 실시예 및 비교예의 중간상의 경도를 측정하였다(1 mmΦ, 30 cm/mim, 10 mm Depth 조건).

[83]

[84] 고온 안정도

[85] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 O/W 제형을 40 내지 60 °C 온도 하에 한달동안 방치한 후, 오일이 베어나오는지 여부를 현미경으로 확인하여, 고온 안정도를 평가하였다.

[86] [평가 기준]

[87] ●: 전 온도 구간에서 오일이 전혀 베어나오지 않음

[88] ○: 60 °C에서 오일이 미세하게 베어나옴

[89] X: 60 °C 미만에서 오일이 베어나옴

[90]

[91] [표 1]

성분 (중량%)	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
오일(옥틸도데카놀)	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100
오가노겔 형성 물질(폴리아마이드-8)	10	20	10	2.5	50	
안정화제(헥토라이트)	10					10
오가노겔 형성 여부	○	○	○	○	○	X
오가노겔 입자 형태	○	○	○	X	X	
경도	22	20	10	2	65	1
고온 안정도	●	○	○	X	X	

[92]

[93] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1-3의 중간상은 입자의 계면이 안정적인 동그란 형태를 갖는 오가노겔을 형성하였고, 우수한 경도 및 고온 안정도를 나타내었다. 특히, 안정화제를 더 포함하는 실시예 1의 중간상은 입자의 계면이 안정적인 동그란 형태를 갖는 오가노겔을 형성하였고(도 1). 고온 안정도가 매우 우수하게 나타났다.

[94] 반면, 오가노겔 형성 물질을 본 발명의 범위 미만의 양으로 포함하는 비교예 1의 경우, 중간상의 경도가 매우 낮게 나타났고, 그 결과 고온에서 입자가 유지되지 않고 찌그러지다가 결국 입자가 터지는 현상, 즉, 유화가 깨지는 현상이 발생하였다(도 2). 오가노겔 형성 물질을 본 발명의 범위를 초과하는 양으로 포함하는 비교예 2의 중간상은 오가노겔을 형성하기는 하였으나, 입자의 계면이 불안정하여 찌그러진 형태로 형성되었다. 비교예 2와 같이 경도가 지나치게 높으면 온도에 민감하여 금방 굳기 때문에 다층 에멀전을 만드는 도중 입자가 굳어 동그란 형태로 형성되기 어렵고, 단단하여 피부 위에서 깨지지 않아도포가 어려워지고, 고온에서 오일이 베어나오는 현상이 증가된다. 한편, 오가노겔 형성 물질을 포함하지 않고 안정화제만 포함하는 비교예 3의 중간상은 오가노겔을 형성하지 못하였다(도 3).

[95]

[96] [실시예 4-6: W/O 제형 제조]

[97] 하기 표 2에 기재된 구성에 따라 각 실시예의 내상을 제조한 후, 실시예 1에서 제조된 중간상(오가노겔)에 실시예 4-6의 내상(하이드로겔)을 투입하며 호모믹서로 교반하여 W(하이드로겔)/O(오가노겔) 유화 제형을 제조하였다. 제조된 각 실시예의 W/O 제형에 대하여 하기 방법으로 물성을 측정하였다.

[98]

[99] [비교예 4-5: W/O 제형 제조]

[100] 하기 표 2에 기재된 구성에 따른 것을 제외하고는, 실시예 4-6과 동일한 방법으로 W/O 제형을 제조하고, 물성을 측정하였다.

[101]

[102] 하이드로겔 형성 여부

[103] 각 실시예 및 비교예의 W/O 제형 내 내상에서 하이드로겔이 형성되었는지 여부를 육안 또는 현미경으로 관찰하였다.

[104]

[105] 하이드로겔 입자 형태/입자 균일성

[106] 광학 현미경으로 각 실시예 및 비교예의 하이드로겔의 입자 형태 및 내상의 입자가 중간상에 균일하게 분포되어 있는지 여부를 관찰하였다.

[107]

[108] [표2]

성분 (중량%)	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 4	비교예 5
물	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100
하이드로겔 형성 물질(Gellan Gum)	1	1	1	1	1
염 1(칼슘클로라이드)	0.1	0.1	0.1	0.2	
염 2(테트라소듐파이로포스페이트)	0.1	0.001	1		0.2
하이드로겔 형성 여부	O	O	O	O	X
하이드로겔의 입자 형태	구형	구형	로드형	구형	
하이드로겔 입자 크기 균일성	균일	비균일	균일	비균일	

[109]

[110] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 4-6의 W/O 제형 내 내상은 하이드로겔을 형성하였다(도 4-6). 특히, 포스페이트염을 0.1 중량% 포함하는 실시예 4의 W/O 제형 내 내상은 입자 크기가 균일한 구형의 하이드로겔을 형성하였다(도 4).

[111] 반면, 본 발명에 따른 2종의 염 중에서 칼슘염만 포함하는 비교예 4의 W/O 제형 내 내상은 하이드로겔을 형성하기는 하였으나, 즉시 겔화되어 입자가 균일하게 형성되지 못하였다. 한편, 본 발명에 따른 2종의 염 중에서 포스페이트염만 포함하는 비교예 5의 W/O 제형 내 내상은 하이드로겔을 형성하지 못하였다. 따라서, 비교예 4, 5의 W/O 제형은 다층 에멀전 제조에 사용되지 못하였다.

[112]

[113] **[실시예 7-9: 다층 에멀전(W/O/W) 제조]**

[114] 카보머 0.2 중량%, 트로메타민 0.2 중량%, 폴리올 10 중량%, 1,2-헥산디올 1.5 중량%, 에틸헥실 글리세린 0.05 중량%, 물 잔량(to 100))으로 이루어진 외상을 제조하였다. 제조된 외상에 실시예 4-6의 W/O 유화 제형을 투입하며 아지믹서로 교반하여 실시예 7-9의 W/O/W 다층 에멀전을 제조하였다.

[115] 광학 현미경을 이용하여 각 실시예의 W/O/W 다층 에멀전을 관찰한 결과, 실시예 7-9의 에멀전 모두에서 중간상의 입자가 내상을 포함한 채 외상에 고르게 분포되어 있었고(도 7), 이로서 안정적인 다층 에멀전이 형성되었음을 확인하였다.

[116]

산업상 이용가능성

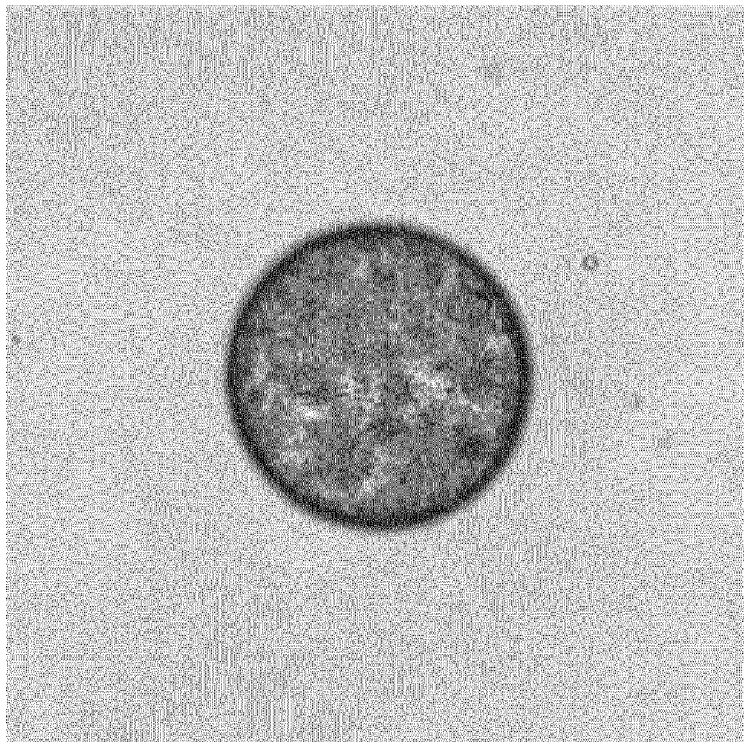
[117] 본 발명은 계면활성제를 함유하지 않고도 수상과 유상 사이의 계면막 안정도가 높아 우수한 안정성을 나타내는 다층 에멀전 화장료 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 화장료 조성물은 계면활성제를 포함하지 않아 피부 자극이 적고 환경 친화적이며, 다층 에멀전 제형으로 발림성, 퍼짐성, 사용감이 우수한 동시에 화장 지속성과 내수성도 우수하다. 또한, 본 발명의 화장료 조성물은 다층 에멀전이 가지는 구조적인 특성 상 중간상과 내상이 공기와 접촉하지 않기 때문에, 유용성 및 수용성으로 이루어진 유효 성분을 하나의 제형으로 동시에 안정화시키기에 적합하다.

청구범위

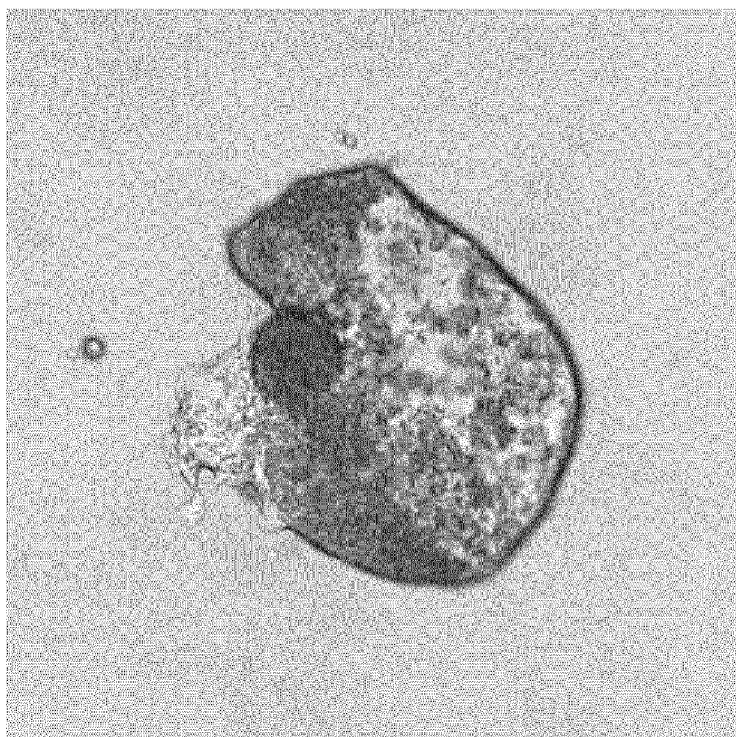
- [청구항 1] 하이드로겔(hydrogel)층의 내상, 오가노겔(organogel)층의 중간상 및 수(water)층의 외상을 포함하는 다층 에멀전 화장료 조성물로서, 상기 내상이 정제수, 하이드로겔 형성 물질 및 염을 포함하고, 상기 염이 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염 중 1종 이상의 염과 포스페이트염을 포함하고, 상기 중간상이 오일 및 오가노겔 형성 물질을 포함하고, 중간상 총 중량을 기준으로, 상기 오가노겔 형성 물질 5 내지 40 중량%를 포함하는 다층 에멀전 화장료 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 하이드로겔 형성 물질은 겐란 검(Gellan Gum), 아가(Agar), 카라기난(Carrageenan), 알지네이트(Alginate), 펙틴(Pectin), 젤라틴(Gelatin), 잔탄검(Xanthan gum), 로커스트 빈 검(LBG), 구아 검(Guar Gum), 전분(Starch), 키토산(Chitosan), 셀룰로오스(Cellulose) 및 콜라겐(Collagen)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 다층 에멀전 화장료 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염이 칼슘염, 베릴륨염, 마그네슘염, 스트론튬염, 바륨염, 라듐염, 포타슘염, 소듐염 및 리튬염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 다층 에멀전 화장료 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 오가노겔 형성 물질은 N-라우로일-L글루탐산, α, γ -디-n-부틸아민, 텍스트린 팔미테이트, 텍스트린 스테아레이트, 텍스트린 팔미테이트/에틸헥사노에이트, 텍스트린 미리스테이트, 수크로즈 팔미테이트, 수크로즈 스테아레이트, 이눌린 스테아레이트, 프록토올리고사카라이드 2-에틸헥사노에이트, 모노벤질리덴 소르비톨, 디벤질리덴 소르비톨, 폴리우레탄-79(Polyurethane-79), 폴리에틸렌(Polyethylene), 글리세릴 베헤네이트(Glyceryl Behenate), 글리세릴 베헤네이트/아이코사디오에이트(Glyceryl Behenate/Eicosadioate), 스테아로일 이눌린(Stearoyl Inulin), 트리하이드록시스테아린(Trihydroxystearin), 폴리부텐(Polybutene), 폴리아마이드-2(Polyamide-2), 폴리아마이드-3(Polyamide-3), 폴리아마이드-5(Polyamide-5), 폴리아마이드-8(Polyamide-8), 하이드로지네이티드 베지터블 오일(Hydrogenated vegetable oil) 및 이소포론 디이소시아네이트 공중합체(IPDI Copolymer)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 다층 에멀전 화장료 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 내상 총 중량을 기준으로, 상기 하이드로겔 형성 물질 0.05 내지 10 중량%, 상기 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염 중 1종 이상의 염 0.005 내지 0.5 중량% 및 상기 포스페이트염 0.0025 내지 0.25

- 중량%를 포함하는 다층 에멀전 화장료 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 중간상 총 중량을 기준으로, 안정화제 5 내지 40 중량%를 더 포함하는 다층 에멀전 화장료 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 외상 총 중량을 기준으로, 수용성 점증제 0.05 내지 10 중량%를 더 포함하는 다층 에멀전 화장료 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 중간상의 오가노겔의 경도가 5 내지 60 Dyne/cm²인 다층 에멀전 화장료 조성물.

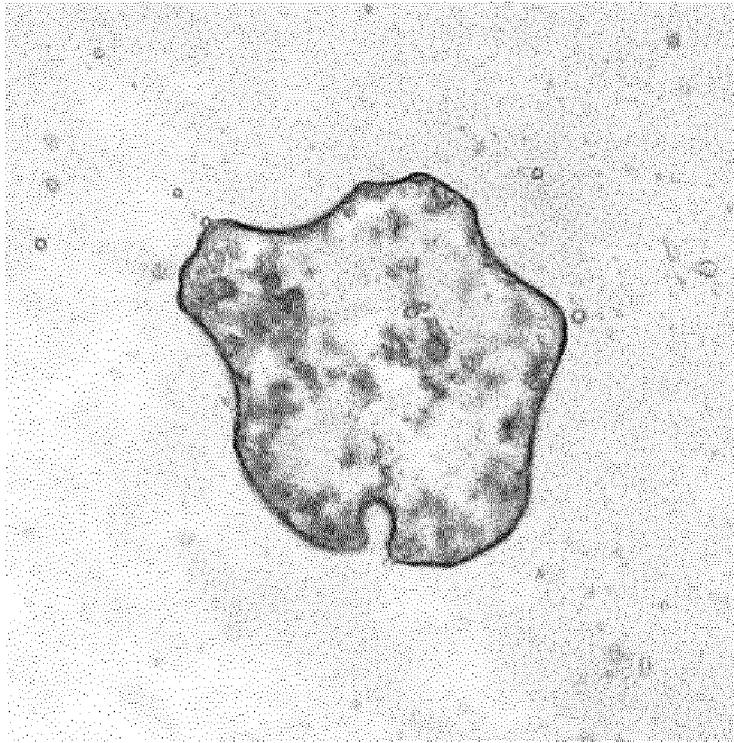
[도1]



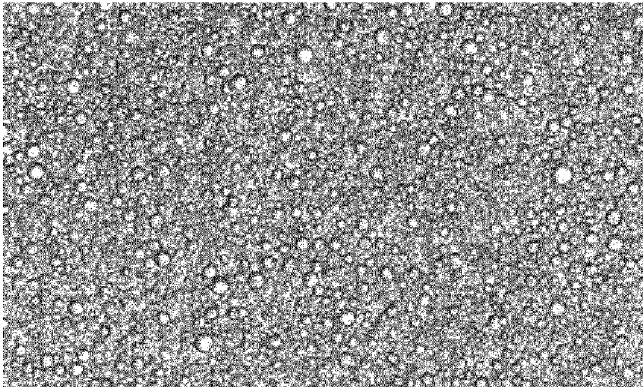
[도2]



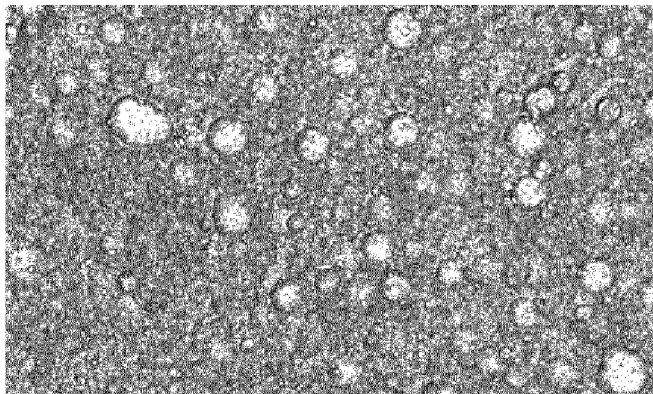
[도3]



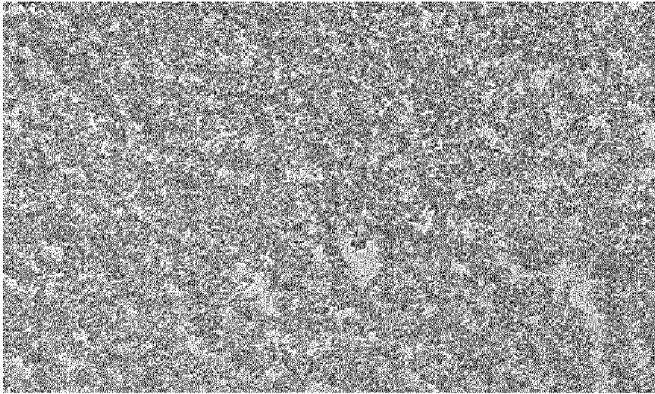
[도4]



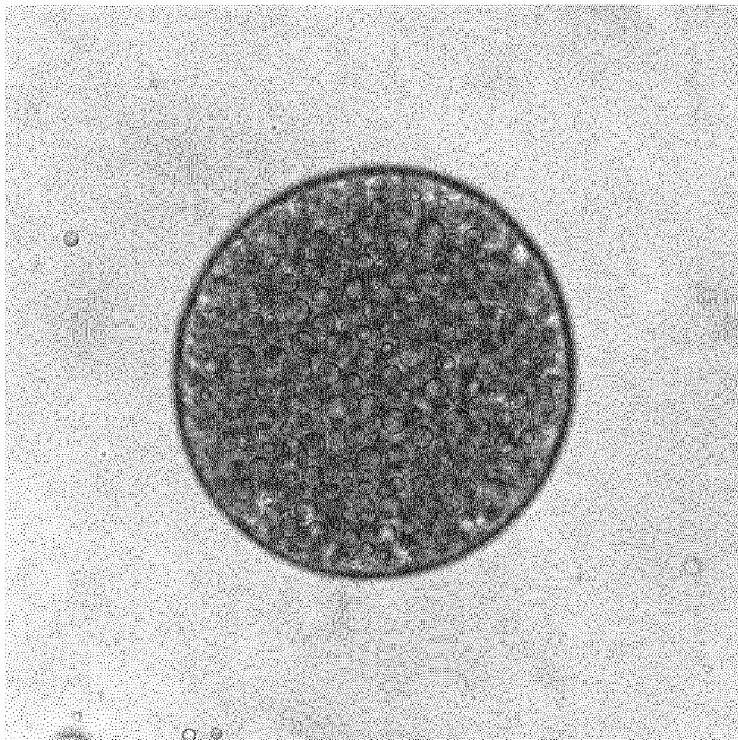
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/006234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 8/06(2006.01)i; A61K 8/19(2006.01)i; A61K 8/24(2006.01)i; A61K 8/73(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K 8/06(2006.01); A61K 47/30(2006.01); A61K 47/32(2006.01); A61K 8/04(2006.01); A61K 8/29(2006.01);
A61K 8/73(2006.01); A61K 8/81(2006.01); A61K 9/113(2006.01); A61K 9/16(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 하이드로 젤(hydrogel), 오가노 젤(organogel), 젤란 검(gellan gum)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-097292 A (TAISHO PHARMACEUT CO., LTD.) 14 April 2005 (2005-04-14) See abstract; claims 1-6; and paragraphs [0018], [0020]-[0021], [0023]-[0028], [0033] and [0053].	1-8
Y	KR 10-2015-0124978 A (L'OREAL) 06 November 2015 (2015-11-06) See abstract; claims 12 and 14; and paragraphs [0008], [0022]-[0024], [0029], [0031]-[0032], [0059], [0067]-[0076], [0518]-[0568] and [0625].	1-8
Y	KR 10-2002-0009938 A (ENPRANI CO., LTD.) 02 February 2002 (2002-02-02) See paragraphs [0026]-[0028].	6
A	KR 10-2009-0121848 A (LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD.) 26 November 2009 (2009-11-26) See entire document.	1-8
A	KR 10-2015-0070920 A (BLOBEAUTY CO., LTD.) 25 June 2015 (2015-06-25) See entire document.	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 August 2022

Date of mailing of the international search report

09 August 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/006234

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2005-097292	A	14 April 2005	JP	4822092	B2	24 November 2011
KR	10-2015-0124978	A	06 November 2015	BR	112015020372	A2	18 July 2017
				BR	112015020372	B1	07 April 2020
				CN	105163807	A	16 December 2015
				CN	105163807	B	10 July 2018
				EP	2958630	A1	30 December 2015
				EP	2958630	B1	27 March 2019
				ES	2731227	T3	14 November 2019
				FR	3002448	A1	29 August 2014
				FR	3002448	B1	03 April 2015
				JP	2016-510726	A	11 April 2016
				JP	6425666	B2	21 November 2018
				US	2016-0000662	A1	07 January 2016
				US	2020-0138680	A1	07 May 2020
				WO	2014-128678	A1	28 August 2014
KR	10-2002-0009938	A	02 February 2002	KR	10-0402485	B1	22 October 2003
KR	10-2009-0121848	A	26 November 2009	KR	10-1002866	B1	21 December 2010
KR	10-2015-0070920	A	25 June 2015	KR	10-1668911	B1	24 October 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) A61K 8/06(2006.01)j; A61K 8/19(2006.01)j; A61K 8/24(2006.01)j; A61K 8/73(2006.01)j; A61Q 19/00(2006.01)j		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) A61K 8/06(2006.01); A61K 47/30(2006.01); A61K 47/32(2006.01); A61K 8/04(2006.01); A61K 8/29(2006.01); A61K 8/73(2006.01); A61K 8/81(2006.01); A61K 9/113(2006.01); A61K 9/16(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 하이드로겔(hydrogel), 오가노겔(organogel), 젤란 검(gellan gum)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2005-097292 A (TAISHO PHARMACEUT CO LTD) 2005.04.14 요약; 청구항 1-6; 단락 [0018], [0020]-[0021], [0023]-[0028], [0033], [0053]	1-8
Y	KR 10-2015-0124978 A (로레알) 2015.11.06 요약; 청구항 12, 14; 단락 [0008], [0022]-[0024], [0029], [0031]-[0032], [0059], [0067]-[0076], [0518]-[0568], [0625]	1-8
Y	KR 10-2002-0009938 A (엔프라니 주식회사) 2002.02.02 단락 [0026]-[0028]	6
A	KR 10-2009-0121848 A (주식회사 엘지생활건강) 2009.11.26 전체 문헌	1-8
A	KR 10-2015-0070920 A (한솔바이오 주식회사) 2015.06.25 전체 문헌	1-8
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년08월09일(09.08.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년08월09일(09.08.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-097292 A	2005/04/14	JP 4822092 B2	2011/11/24
KR 10-2015-0124978 A	2015/11/06	BR 112015020372 A2	2017/07/18
		BR 112015020372 B1	2020/04/07
		CN 105163807 A	2015/12/16
		CN 105163807 B	2018/07/10
		EP 2958630 A1	2015/12/30
		EP 2958630 B1	2019/03/27
		ES 2731227 T3	2019/11/14
		FR 3002448 A1	2014/08/29
		FR 3002448 B1	2015/04/03
		JP 2016-510726 A	2016/04/11
		JP 6425666 B2	2018/11/21
		US 2016-0000662 A1	2016/01/07
		US 2020-0138680 A1	2020/05/07
		WO 2014-128678 A1	2014/08/28
KR 10-2002-0009938 A	2002/02/02	KR 10-0402485 B1	2003/10/22
KR 10-2009-0121848 A	2009/11/26	KR 10-1002866 B1	2010/12/21
KR 10-2015-0070920 A	2015/06/25	KR 10-1668911 B1	2016/10/24