

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 3월 29일 (29.03.2018) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2018/056745 A1

(51) 국제특허분류:

A61K 8/42 (2006.01) A61K 8/04 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
A61K 8/46 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/010461

(22) 국제출원일: 2017년 9월 22일 (22.09.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0121549 2016년 9월 22일 (22.09.2016) KR
10-2016-0153646 2016년 11월 17일 (17.11.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지생활건강 (LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD.) [KR/KR]; 03184 서울시 종로구 새문안로 58, Seoul (KR).

(72) 발명자: 염준석 (YEOM, Jun Seok); 34114 대전시 유성구 가정로 175, Daejeon (KR). 김서연 (KIM, Seo Yeon); 34114 대전시 유성구 가정로 175, Daejeon (KR). 이철훈 (LEE, Seol Hoon); 34114 대전시 유성구 가정로 175, Daejeon (KR). 강내규 (KANG, Nae Gyu); 34114 대전시 유성구 가정로 175, Daejeon (KR).

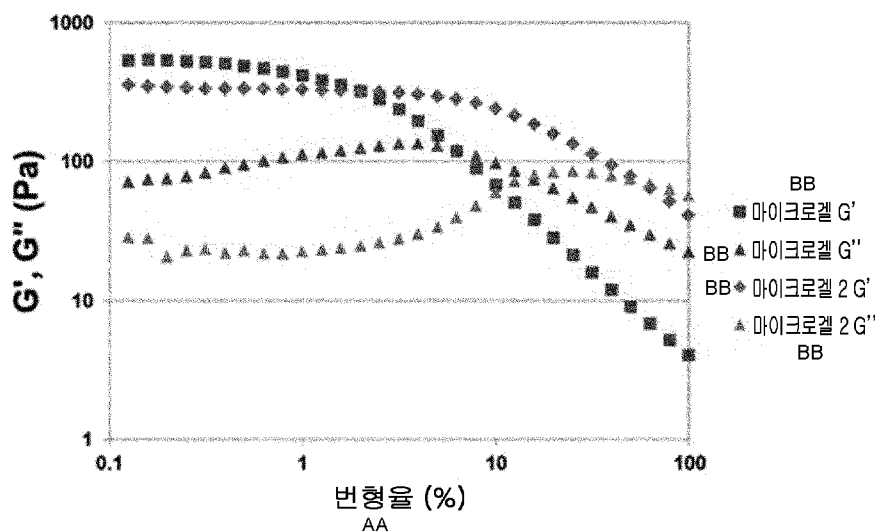
(74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).

(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, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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).

(54) Title: WATER-SOLUBLE THICKENER

(54) 발명의 명칭: 수용성 증점제



AA ... Strain rate (%)
BB ... Microgel

(57) Abstract: The present invention relates to a water-soluble thickener used in a cosmetic product and to a method for preparing the same. The water-soluble thickener according to the present invention is non-sticky and can impart a light feeling and excellent moisturizing.

(57) 요약서: 본 발명은 화장품에 사용되는 수용성 증점제 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 수용성 증점제는 끈적임이 없으며, 가벼운 사용감 및 우수한 수분감을 부여할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 수용성 증점제

기술분야

- [1] 본 발명은 화장품에 사용되는 수용성 증점제 및 그의 제조방법에 관한 것이다.
[2]

배경기술

- [3] 화장료, 의약품, 식품안정제 및 윤활제 등의 분야에서 사용할 수 있는 수용성 증점제로는, 다양한 다당류, 젤라틴 등의 천연고분자, 폴리옥시에틸렌, 가교 폴리(메타)아크릴산 등의 합성 고분자 및 몬모릴로나이트, 실리카 등의 무기광물 등을 들 수 있다.
- [4] 이 중에서, 가교 폴리(메타)아크릴산은 저렴하고 증점효과가 높으며, 소량으로 겔화하기 때문에, 전술한 업계에서 수용성 증점제 혹은 안정화제로서 많이 사용되고 있다.
- [5] 그러나, 상기 가교 폴리(메타)아크릴산은 pH 5 이하의 산성이나 염이 존재하는 수용액 중에서 카르복실기의 해리가 억제되어, 점도가 극단적으로 저하되어 겔화하지 않는다. 이 때문에, 산성조건이나 염 공존계가 요구되는 처방에서는 사용할 수 없는 문제가 있다.
- [6] 특히, 사용성이 중요한 포인트를 차지하는 화장료용의 증점제로서는 이러한 특징이 치명적인 결점이 될 수 있다. 예를들어, pH 5 이하의 산성조건 또는 염류의 존재하에서 증점효과를 유지하기 위하여 상기 성분의 배합량을 대폭 증량하면, 사용성을 현저하게 손상시키게 된다. 즉, 피부에 도포했을 때에 끈적거림이 생기게 되고, 이 끈적거림은 화장료의 사용성 상, 지극히 심각한 문제가 된다.
- [7] 이러한 문제를 해결하기 위해서, 아크릴아미드 알킬 설펜산과 (메타)아크릴산과의 공중합체(특허문헌 1), 아크릴아미드 알킬 설펜산과 알킬기 함유 불포화 단량체와의 공중합체(특허문헌 2), 또는, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판 설펜산의 호모 폴리머(특허문헌 3) 등이 화장료에 증점제로 사용되고 있다.
- [8] 상기의 아크릴아미드 알킬 설펜산을 골격으로 갖는 폴리머는 내산성이 향상되어 산성조건이 요구되는 처방에서 사용할 수 있다. 그러나, 아크릴산에 유래한다고 생각되는 건조시의 끈적거림이 생겨, 증점 화장료로서 충분하게 만족할 수 있는 사용성에 달하고 있다고는 말할 수는 없다.
- [9] 따라서, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 새로운 수용성 증점제가 요구되고 있다.
- [10]
- [11] 특허문헌 1. 일본 특개평 9-157130호

[12] 특허문헌 2. 일본 특개평 10-279636호

[13] 특허문헌 3. 일본 특개평 10-67640호

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본 발명은 화장품 등에 사용가능한 수용성 증점제에 관한 것으로, 끈적임이 없고 가벼운 사용감을 가지며, 우수한 수분감을 부여하는 수용성 증점제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[16]

과제 해결 수단

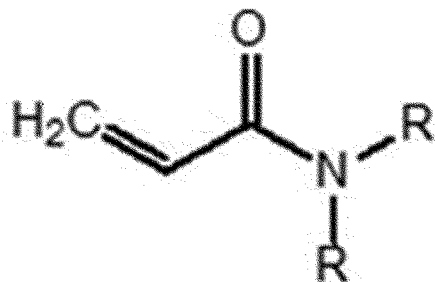
[17] 본 발명의 발명자들은 가교 결합을 통해 제조된 점증제(이하, 가교 점증제)의 입자 간의 마찰력, 경도, 입자 모양 등에 의해서도 점증성 및 끈적임이 조절되는 점에 착안하여, 가교 점증제의 표면 경도를 조절하여 점증제의 점증성 및 끈적임을 조절할 수 있는 새로운 점증제를 개발하고자 하였다.

[18] 이에, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물, 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 가교성 단량체를 공중합하여 제조된 공중합체를 포함하는 수용성 증점제를 제공한다.

[19]

[20] [화학식 1]

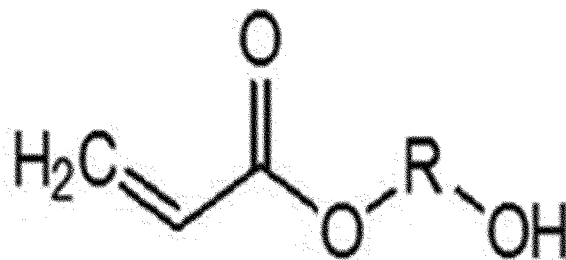
[21]



[22]

[23] [화학식 2]

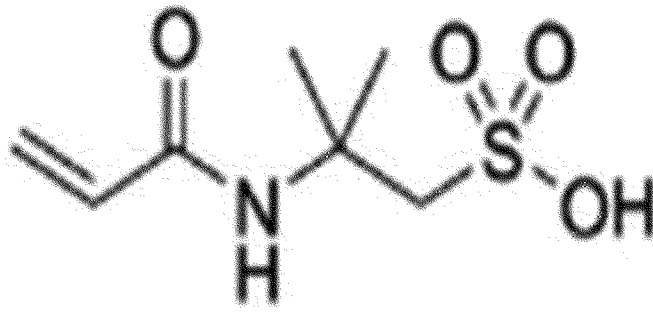
[24]



[25]

[26] [화학식 3]

[27]



[28]

[29] 또한, 본 발명에서는 전술한 수용성 증점제를 포함하는 조성물을 제공한다.

[30]

발명의 효과

[31] 본 발명에 따른 수용성 증점제는 끈적임이 없으며, 가벼운 사용감 및 우수한 수분감을 부여할 수 있다.

[32]

도면의 간단한 설명

[33] 도 1은 화학식 1 내지 3의 화합물의 함량에 따른 팽윤성의 변화를 나타내는 그래프이다.

[34] 도 2는 화학식 1 내지 3의 화합물의 함량에 따른 경도의 변화를 나타내는 그래프이다.

[35] 도 3은 실시예에서 제조된 DMA/AMPS/HEA crosspolymer(microgel)의 농도에 대한 점도의 변화를 나타내는 그래프이다.

[36] 도 4는 실시예에서 제조된 DMA/AMPS/HEA crosspolymer(microgel)의 전단속도에 대한 전단유동화를 나타내는 그래프이다.

[37] 도 5는 실시예에서 제조된 DMA/AMPS/HEA crosspolymer(microgel)의 pH에 대한 점도의 변화를 나타내는 그래프이다.

[38] 도 6은 실시예에서 제조된 Microgel과 Microgel 2의 농도에 따른 점도변화를 나타내는 그래프이다.

[39] 도 7은 실시예에서 제조된 Microgel과 Microgel 2의 유변학적 물성을 나타내는 그래프이다

[40] 도 8은 실시예에서 제조된 스킨제 조성물의 사진이다.

[41]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[42] 이하, 본 발명에 수용성 증점제를 보다 상세하게 설명한다.

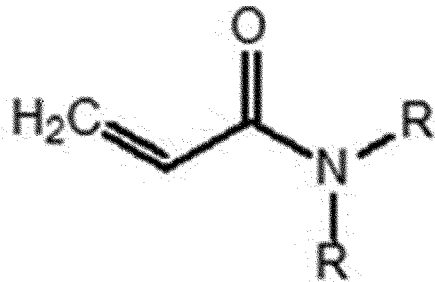
[43] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물(이하, 화학식 1의 화합물), 화학식 2로 표시되는 화합물(이하, 화학식 2의 화합물), 화학식 3으로 표시되는 화합물(이하, 화학식 3의 화합물) 및 가교성 단량체를 공중합하여 제조된

공중합체를 포함하는 수용성 증점제에 관한 것이다.

[44]

[45] [화학식 1]

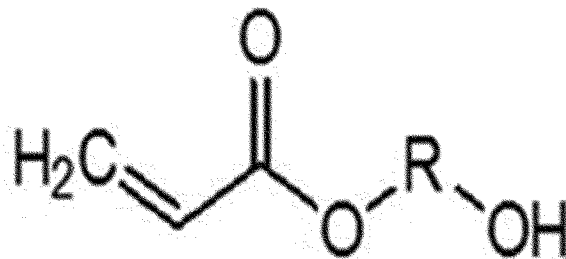
[46]



[47]

[48] [화학식 2]

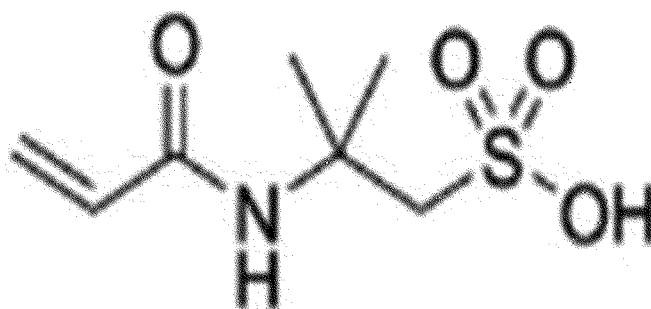
[49]



[50]

[51] [화학식 3]

[52]



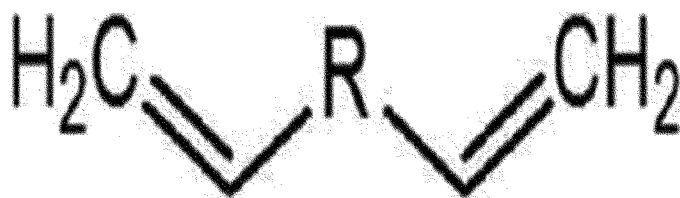
[53]

[54] 화학식 1의 화합물에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬 또는 탄소수 2 내지 5의 알케닐일 수 있으며, 구체적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬, 또는 메틸기일 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물은 비이온성 모노머인 N,N-디알킬아크릴아미드일 수 있으며, 구체적으로 N,N-디메틸아크릴아미드(DMA) 및 N,N-디에틸아크릴아미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[55] 상기 화학식 1의 화합물의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 화학식 1 내지 3의 화합물과 가교제의 총 중량(100 중량부)에 대하여 50 내지 95 중량부, 60 내지 90 중량부 또는 70 내지 80 중량부일 수 있다. 상기 함량이 95 중량부를 초과하면

화학식 2 및 3의 화합물과의 가교 결합율이 저하되며, 상기 화학식 2 및 3의 화합물에 따른 효과를 얻을 수 없다.

- [56] 화학식 2의 화합물에서 R은 탄소수 2 내지 4의 알킬 또는 알케닐일 수 있으며, 구체적으로 에틸기일 수 있다. 상기 화학식 2의 화합물은 히드록시알킬아크릴레이트일 수 있으며, 구체적으로 2-하이드록시에틸아크릴레이트(HEA), 2-하이드록시프로필아크릴레이트 및 2-하이드록시부틸아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상 일 수 있다. 본 발명에서는 히드록시알킬아크릴레이트를 사용함으로써, 제조되는 증점제의 경도를 높이며, 상기 화합물을 사용하지 않은 증점제에 비해 가벼운 사용감 및 우수한 수분감을 부여할 수 있다. 또한, 히드록시알킬아크릴레이트와 디알킬아크릴아미드를 함께 사용하여 상기 화합물의 비율을 통한 친유성 조절로 인해 유화 안정성을 개선할 수 있다.
- [57] 상기 화학식 2의 화합물의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 화학식 1 내지 3의 화합물과 가교제의 총 중량(100 중량부)에 대하여 1 내지 30 중량부 또는 5 내지 15 중량부일 수 있다. 상기 함량이 1 중량부 미만이면 증점제의 물성에 영향을 미치기 어려우며, 30 중량부를 초과하면 증점제로서의 역할을 수행하기 어렵다.
- [58] 화학식 3의 화합물은 아크릴아미도메틸프로판설폰산(AMPS)일 수 있다.
- [59] 상기 화학식 3의 화합물의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 화학식 1 내지 3의 화합물과 가교제의 총 중량(100 중량부)에 대하여 1 내지 30 중량부 또는 5 내지 15 중량부일 수 있다. 상기 함량이 1 중량부 미만이면 증점 효과가 저하되며, 30 중량부를 초과하면 유화 안정성이 저하될 우려가 있다.
- [60] 또한, 가교성 단량체는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물(화학식 4의 화합물)과 같이 비닐기가 2개 이상 포함된 화합물일 수 있다.
- [61]
- [62] [화학식 4]
- [63]



- [64]
- [65] 상기 화학식 4의 화합물은 메틸렌비스아크릴아미드, 디비닐설폰, 디비닐벤젠, 디비닐에테르, 디비닐아세틸렌, 폴리글리콜디아크릴레이트, 폴리글리콜트리아크릴레이트 및 4-arm-폴리글리콜테트라아크릴레이트로

이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[66] 본 발명에서 상기 화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물, 화학식 3의 화합물 및 가교제의 중량비는 5 내지 9 : 0.5 내지 3 : 0.5 내지 3 : 0.001 내지 0.1일 수 있다. 상기 비율에서 가교율이 우수하고, 끈적임 및 유화 안정성의 문제가 발생하지 않으며, 우수한 증점 효과를 가질 수 있다.

[67] 본 발명에 따른 공중합체는 마이크로젤(microgel)의 형상을 가질 수 있다. 상기 마이크로젤은 역마이크로 에멀션 중합법으로 제조된 합성 고분자 전해질의 미립자를 의미한다. 마이크로젤로 이루어지는 증점제는 물, 에탄올 또는 물-에탄올 혼합용액 중에서 팽윤하여, 외관상 육안적으로 균일한 고점도 용액을 제공할 수 있다. 또한, 마이크로젤은 세정, 건조되지만 분쇄할 필요 없이 그대로 화장품용 증점제로서 배합 될 수 있다. 본 발명에서는 공중합체를 마이크로젤(microgel) 또는 crosspolymer이라 명명할 수 있다.

[68] 본 발명에서 수용성 증점제는 0.5% 수분산액에서 25°C의 겔보기 점도가 500 내지 1500 cps일 수 있으며, 1%의 수분산액에서 25°C의 겔보기 점도가 14000 내지 18000 cps일 수 있다.

[69]

[70] 또한, 본 발명은 전술한 수용성 증점제의 제조 방법에 관한 것이다.

[71] 상기 수용성 증점제는 전술한 화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물, 화학식 3의 화합물 및 가교성 단량체를 연속상에 포함하는 수중유(O/W) 에멀전을 전상하여 유중수(W/O) 에멀전으로 제조하고, 가교시키는 단계를 통해 제조할 수 있다.

[72] 수중유(O/W) 에멀전에서 연속상인 수상은 화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물, 화학식 3의 화합물 및 가교성 단량체를 포함한다. 상기 각 성분은 전술한 화합물 및 함량을 사용할 수 있다.

[73] 분산상인 유상에 포함되는 용매로는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸 등의 알칸류; 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 사이클로옥탄 등의 사이클로알칸류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 데카린, 나프탈렌 등의 방향족 및 고리형 탄화수소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[74] 또한, 계면활성제로는 당업계에서 사용되는 계면활성제를 제한없이 사용할 수 있다.

[75] 본 발명에서는 상기 수중유(O/W) 에멀전이 유중수(W/O) 에멀전으로 전상하여 역마이크로 에멀전이 제조된다. 본 발명에서는 역마이크로 에멀전을 제조함으로써, 전단유동화를 나타내는 마이크로크기의 젤(마이크로젤)을 제조할 수 있다. 또한 전단유동화를 통해 피부에 도포시 가벼운 사용감을 가지는 화장품 등의 원료를 제조할 수 있다.

[76] 상기 전상은 수중유(O/W) 에멀전을 40 내지 70°C에서 1 내지 12 시간 동안 가열하여 수행할 수 있다.

[77] 상기 역마이크로 에멀전에서 화학식 1 내지 3의 화합물은 분산상인 물에

- 용해되어 있다. 본 발명에서 가교는 중합 개시제를 첨가하여 수행될 수 있다.
- [78] 이때, 가교는 60 내지 70°C에서 3 내지 6 시간 동안 수행할 수 있다.
- [79] 상기 중합 개시제의 종류는 라디칼 중합을 시작하는 능력을 가지는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 과산화 벤조일 및 아조비스 이소부티로니트릴 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [80]
- [81] 또한, 본 발명은 전술한 수용성 증점제를 포함하는 화장료 조성물을 제공한다.
- [82] 수용성 증점제의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 목적하는 화장료에 따라 적당하게 결정될 수 있다. 사용성 관점에서, 상기 수용성 증점제는 0.01 내지 10 중량%, 또는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [83] 화장료는 제형에 따라 유성기제, 계면활성제, 분체, 보습제, 자외선 흡수제, 알콜류, 킬레이트제, pH조정제, 방부제, 산화방지제, 증점제, 약제, 염료, 안료, 향료, 물 등을 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 적당하게 배합하여 제조할 수 있다.
- [84] 본 발명의 화장료의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 기초 화장료, 메이크업 화장료, 팩 화장료, 모발 화장료 등에 응용할 수 있다.
- [85] 또한, 본 발명에 따른 수용성 증점제는 의약품, 식품안정제 또는 윤활제 조성물에 사용될 수 있다. 이때, 수용성 증점제의 함량은 그 사용 목적에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 공지의 추가의 성분을 포함할 수 있다.

[86]

발명의 실시를 위한 형태

- [87] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [88]
- [89] 실시예
- [90] 실험예 1. 하이드로젤의 경도 조절을 위한 구성 성분의 조절
- [91] DMA, AMPS 및 HEA의 함량에 따른 하이드로젤의 팽윤성과 경도를 평가하였다.
- [92] 전체 중량 대비 DMA 50 내지 100 중량부, HEA 0 내지 40 중량부, AMPS 0 내지 40 중량부 및 MBA 0.1 중량부를 사용하고, 10% Ammonium persulfate를 100 ul 넣고 60°C로 가열하여 하이드로젤을 합성하였다.
- [93] 상기 합성된 하이드로젤을 충분한 양의 증류수에 넣고 40°C 챔버에 일주일 동안 충분히 팽윤시켰다. 팽윤 전후의 무게를 측정하여 하이드로젤의 팽윤성을 측정하였고, Fudoh Rheometer(Rheotech, 일본) 기기를 이용하여 하이드로젤의 경도를 측정하였다.
- [94] 도 1은 화학식 1 내지 3의 화합물의 함량에 따른 하이드로젤의 팽윤성의 변화를 나타내는 그래프이다. 또한, 도 2는 화학식 1 내지 3의 화합물의 함량에 따른

하이드로겔의 경도의 변화를 나타내는 그래프이다.

- [95] 제조된 하이드로겔에서 물질의 베이스로 사용되는 화합물(monomer)는 DMA이다. 상기 도 1 및 2에서는 작용 화합물인 HEA 및/또는 AMP의 함량을 x에 기재하였다.
- [96] 상기 도에서 AMPS는 하이드로겔의 제조시 HEA를 사용하지 않고 AMPS의 함량을 조절한 경우를 나타낸다. 일례로 AMPS에서 x축의 10은 DMA 89.9 중량부, AMPS 10 중량부 및 MBA 0.1 중량부를 사용하여 제조된 하이드로겔을 나타낸다.
- [97] 또한, HEA는 하이드로겔의 제조시 AMPS를 사용하지 않고 HEA의 함량을 조절한 경우를 나타낸다. 일례로 HEA에서 x축의 10은 DMA 89.9 중량부, HEA 10 중량부 및 MBA 0.1 중량부를 사용하여 제조된 하이드로겔이다.
- [98] 또한, AMPS(10%)/HEA는 하이드로겔의 제조시 AMPS를 10 중량부 사용하고 HEA의 함량을 조절한 경우를 나타낸다. 일례로 AMPS(10%)/HEA에서 x축의 10은 DMA 79.9 중량부, HEA 10 중량부, AMPS 10 중량부 및 MBA 0.1 중량부를 사용하여 제조된 하이드로겔이다.
- [99] 상기 도 1 및 2에 나타난 바와 같이, AMPS의 함량이 증가할수록 팽윤성은 증가하고 경도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. HEA의 경우 함량이 증가할수록 팽윤성은 유지 또는 감소되고, 경도는 증가하는 것이 확인되었다.
- [100] 즉, 본 실험을 통해 HEA의 함량이 증가할수록 하이드로겔의 경도가 증가하는 것을 확인하였다.
- [101]
- [102] **제조예 1. 수용성 증점제(DMA/AMPS/HEA crosspolymer(microgel)) 제조**
- [103] 하기 방법에 따라 DMA/AMPS/HEA crosspolymer(microgel)를 제조하였다.
- [104] 먼저, 전체 중량 대비 DMA 79.9 중량부, HEA 10 중량부, AMPS 10 중량부 및 가교제인 MBA 0.1 중량부를 포함하는 수용액(수상)을 제조하였다.
- [105] 헥산과 비이온성 유화제인 Oleth-3 및 Oleth-6을 포함하는 혼합액(유상)을 제조하였다. 상기 유상의 HLB 값은 7.4이고, 총 유화제의 함량은 8 중량%였다.
- [106] 수상과 유상을 섞어준 다음, 온도를 60°C로 맞추어 주었다. 온도가 올라가면 투명한 역상 마이크로에멀전이 형성되는데, 전기전도계로 유중수형(W/O)이 되었는지 확인하고, 수용성 개시제인 Ammonium persulfate를 0.4% 넣어주었다. 3시간 후, 상온으로 냉각시킨 후 과량의 아세톤으로 침전법을 이용하여 잔류 모노머 및 유화제 등을 제거하였다. 에탄올을 이용하여 재팽윤시킨 뒤 아세톤으로 다시 침전을 시켜 불순물을 깨끗하게 제거해준 뒤, 60°C에서 진공감압장치로 건조시켜 파우더를 얻었다.
- [107]
- [108] **비교-제조예. 수용성 증점제(DMA/AMPS crosspolymer(microgel 2)) 제조**
- [109] 하기 방법에 따라 DMA/AMPS crosspolymer(microgel 2)를 제조하였다.
- [110] 수상의 제조시 DMA 89.9 중량부, AMPS 10 중량부 및 가교제인 MBA 0.1

중량부를 사용한 것을 제외하고는 제조예와 동일한 방법으로 microgel을 제조하였다.

[111]

[112] 실험예 2. 수용성 증점제의 농도 및 pH에 의한 점도의 변화

[113] 제조예 1에서 제조된 DMA/AMPS/HEA crosspolymer(microgel)의 농도 및 pH에 대한 점도의 변화를 Brookefield LVT (Brookefield, MA) 로 측정하였다.

[114] 대조군으로는 Linear한 폴리머인 폴리아크릴 산(Polyacrylic acid)을 사용하였다.

[115] 도 3은 제조예 1에서 제조된 DMA/AMPS/HEA crosspolymer(microgel)의 농도에 대한 점도의 변화를 나타내는 그래프이다.

[116] 도 3에 나타난 바와 같이, DMA/AMPS/HEA crosspolymer는 Microgel의 구조(structure)로 인해 농도가 낮을때는 점성의 변화가 없지만, 0.5% 농도부터 점도가 급격하게 증가함을 확인할 수 있다.

[117] 대조군인 폴리아크릴 산의 경우, 농도에 비례하여 점도가 급격하게 증가한다.

[118] 상기 결과로부터, 점도 있는 로션, 크림 제형에 마이크로젤(Microgel)만으로 증점의 목적으로 사용하기 위해서는 0.5% 이상의 농도로 적용이 필요할 것을 예측할 수 있다. 또한, 타 폴리머와 동시 사용을 통해 증점이 가능하다.

[119]

[120] 도 4는 제조예 1에서 제조된 DMA/AMPS/HEA crosspolymer(microgel)의 전단속도에 따른 점도의 변화를 나타내는 그래프이다. 상기 표에서 0.5%, 1% 및 1.5%는 상기 농도를 가지는 micorgle의 수분산액을 의미한다.

[121] 상기 도 4를 통해, 증점제는 microgel 형태로 전단속도에 따라 점도가 감소하기 때문에 전단유동화 효과가 있음을 확인할 수 있다.

[122]

[123] 한편, 도 5는 제조예 1에서 제조된 DMA/AMPS/HEA crosspolymer(microgel)의 pH에 대한 점도의 변화를 나타내는 그래프이다.

[124] 증점제에 사용된 화합물은 음이온인 설폰산(sulfonic acid)을 포함한다. 상기 설폰산은 pKa가 -0.86의 강산이므로, pH 3 이상에서 계속 음전하를 띠고 있으므로 점도변화가 없는 것을 확인할 수 있다.

[125]

[126] 실험예 3. 수용성 증점제의 경도에 따른 점증제의 유변학적 변화

[127] 제조예 1 및 비교-제조예 1에서 제조된 Microgel과 Microgel 2의 농도의 변화에 따른 점도의 변화는 Brookefield LVT(Brookefield, MA)로, 유변학적 변화는 Ares G2 Rheometer(TA Instruments)를 이용하여 측정하였다.

[128] 도 6은 상기 Microgel과 Microgel 2의 농도에 따른 점도변화를 나타내는 그래프이다.

[129] 도 6에 나타난 바와 같이, HEA가 함유되어 상대적으로 경도가 높은 Microgel은 부드러운 Microgel 2에 비해 낮은 농도에서 점도가 급격하게 증가하였다. 이는 microgel이 변형이 덜 일어나기 때문에 입자간 closed packing될 수 있는 농도가

낮아서 일어난 현상으로 추정된다.

[130] 도 7은 상기 Microgel과 Microgel 2의 유변학적 물성을 나타내는 그래프이다.

[131] 도 7은 도 6에서 점도가 급격하게 증가하는 지점에서 Microgel과 Microgel 2의 Storage modulus와 Loss modulus를 측정하여 실제 유동적으로 변하는 지점을 확인하였다. HEA가 함유되어 상대적으로 경도가 높은 Microgel은 부드러운 Microgel 2에 비해 더 낮은 strain 에서도 유동적으로 변하는 것을 확인하였다. 이는 microgel의 변형이 덜 일어나기 때문에 입자간 변형으로 인한 energy loss가 줄어서 일어난 현상으로 추정된다.

[132]

[133] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 4

[134] 하기 표 1의 조성 및 함량(중량%)을 가지는 크림제 조성물(100 g)을 제조하였다.

[135]

[136] [표1]

		비교예 1	비교예 2	실시예 1
유성분	세로스테아릴알코올	6.0	6.0	6.0
	스테아린산	2.0	2.0	2.0
	라놀린	4.0	4.0	4.0
	스쿠알란	9.0	9.0	9.0
	옥틸도데카놀	10.0	10.0	10.0
보습제	1,3-부틸렌글리콜	3.0	3.0	3.0
	글리세린	2.0	2.0	2.0
유화제	POE(25)세틸알코올에테르	2.0	2.0	2.0
	모노스테아린산글리세린	2.0	2.0	2.0
향 및 방부제		적당량	적당량	적당량
수성분	Tris buffer	0.03	-	-
	Poly acrylate	0.2	-	-
	HEA/AMPS copolymer	-	1	-
	DMA/AMPS/HEA crosspolymer	-	-	1
	정제수	To 100	To 100	To 100

[137]

[138] 또한, 하기 표 2의 조성 및 함량(중량%)을 가지는 스킨제 조성물(100 g)을

제조하였다.

[139]

[140] [표2]

		비교예 3	비교예 4	실시예 2
유성분	TIO	3.0	3.0	3.0
	Macadamia oil	0.001	0.001	0.001
보습제	1,2-Hexanediol	2.0	2.0	2.0
	1,3-Butyleneglycol	2.0	2.0	2.0
	Glycerin	2.0	2.0	2.0
유화제	PEG-40 Hydrogenated castor oil	2.0	2.0	2.0
향 및 방부제		적당량	적당량	적당량
수성분	Xanthan Gum	0.05	0.05	0.05
	Hyaluronic acid	0.1	0.1	0.1
	Poly acrylate	0.05	-	-
	Tris buffer	0.006		
	HEA/AMPS copolymer	-	0.1	-
	DMA/AMPS/HEA crosspolymer	-	-	0.1
	정제수	To 100	To 100	To 100

[141]

[142] 실험예 4. 사용감 평가

[143] 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 크림제 조성물에 대하여 사용감을 평가하였다.

[144] 상기 사용감은 5명의 사용자를 대상으로 사용자 만족도 평가를 수행했으며, 그 기준은 하기와 같다.

[145] 1: 사용감이 매우 좋지 않다.

[146] 2: 사용감이 좋지 않다.

[147] 3: 사용감이 보통이다.

[148] 4: 사용감이 좋다.

[149] 5: 사용감이 매우 좋다.

[150]

[151] 상기 사용감 평가 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[152]

[153] [표3]

사용자	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 1 조성물 사용감 의견
1	3.7	4.2	4.5	롤링감이 있다
2	3.8	4.3	4.6	끈적이지 않는다
3	4.1	4.5	4.3	미끈거리지 않는다
4	4.0	4.6	4.5	사용후 느낌이 산뜻하다
5	4.1	3.8	4.5	피부가 답답하지않다

[154]

[155] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 수용성 증점제를 사용한 실시예의 조성물의 사용감이 비교예 대비 우수한 것을 확인할 수 있다.

[156] 이는 디메틸아크릴아미드(Dimethylacrylamide, DMA)와 하이드록시에틸 아크릴레이트(Hydroxethyl acrylate, AMPS) 및 아크릴아미도메틸프로판 설펜산(Acrylamidomethylpropane sulfonic acid, HEA)의 조합에 의해 수분과의 attraction에 영향을 미쳐, 사용 후 느낌과 피부에 두껍게 도포되는 현상이 조절되기 때문이다.

[157]

[158] 실험예 5. 유화 안정도 평가

[159] 실시예 2 및 비교예 3 내지 4에서 제조된 스킨제 조성물에 대하여 유화 안정도를 평가하였다.

[160] 상기 유화 안정도는 상이 분리되는 시간을 하기 기준으로 평가하였다.

[161] 1: 넣자마자 분리

[162] 2: 1일 후 분리

[163] 3: 3일 후 분리

[164] 4: 1주일 후 분리

[165] 5: 2주 이상 안정

[166]

[167] 상기 유화 안정도 평가 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[168]

[169] [표4]

조건	비교예 3	비교예 4	실시예 2
-10 °C	2	3	4
상온	5	5	5
80 °C	3	3	5
형광	3	4	5
싸이클챔버	4	3	5

[170]

[171] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 수용성 증점제를 사용한 실시예 2의 조성물은 다양한 조건(-10°C, 상온, 80°C, 형광, 싸이클챔버)에서 비교예 대비 유화 안정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[172] 이는 디메틸아크릴아미드(Dimethylacrylamide, DMA)와 하이드록시에틸 아크릴레이트(Hydroxethyl acrylate, AMPS) 및 아크릴아미도메틸프로판 설펜산(Acrylamidomethylpropane sulfonic acid, HEA)의 조합에 의해 유상과의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)에 영향을 미쳐 유화 안정성이 향상된 것으로 판단된다.

[173]

[174] 실험예 6. 투명도 평가

[175] 실시예 2 및 비교예 3 내지 4에서 제조된 스킨제 조성물의 투명도를 평가하였다.

[176] 도 8은 실시예 및 비교예에서 제조된 스킨제 조성물의 사진이다.

[177] 도 8에 나타난 바와 같이, 육안으로 측정 결과 실시예의 조성물은 Crosspolymer를 사용하였음에도 불구하고 폴리 아크릴레이트(Poly acrylate)를 사용한 것과 비슷하게 투명도가 높아 투명한 스킨 제형에도 사용가능한 것을 확인할 수 있다.

[178] 이는 디메틸아크릴아미드(Dimethylacrylamide, DMA)와 하이드록시에틸 아크릴레이트(Hydroxethyl acrylate, AMPS) 및 아크릴아미도메틸프로판 설펜산(Acrylamidomethylpropane sulfonic acid, HEA)의 조합에 의해 수분과의 attraction에 영향을 미쳐 굴절률(Refractive index)이 제형과 비슷하게 조절되어서 제형이 투명하게 나타난 것으로 판단된다.

[179]

산업상 이용가능성

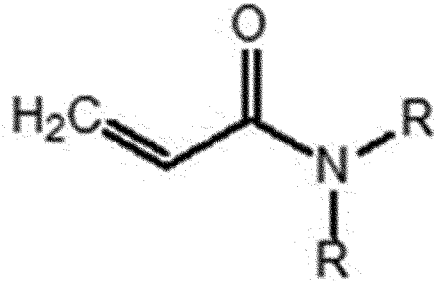
[180] 본 발명에 따른 수용성 증점제는 끈적임이 없으며, 가벼운 사용감 및 우수한 수분감을 부여할 수 있어, 화장품, 의약품, 식품안정제 또는 윤활제 제조에 사용될 수 있다.

[181]

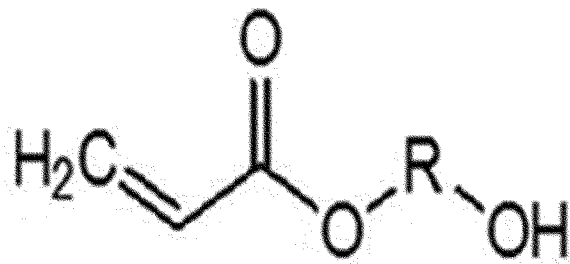
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물, 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 가교성 단량체를 공중합하여 제조된 공중합체를 포함하는 수용성 증점제:

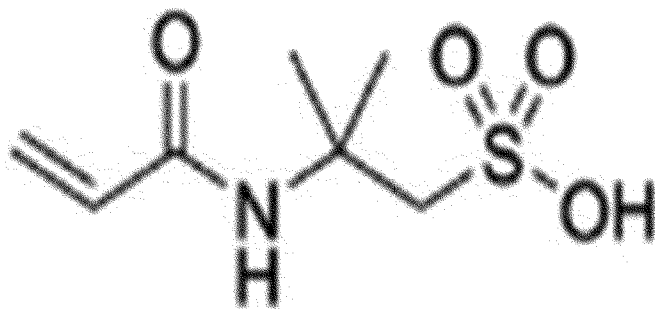
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬 또는 탄소수 2 내지 5의 알케닐이고, 화학식 2에서 R은 탄소수 2 내지 4의 알킬 또는 알케닐이다.

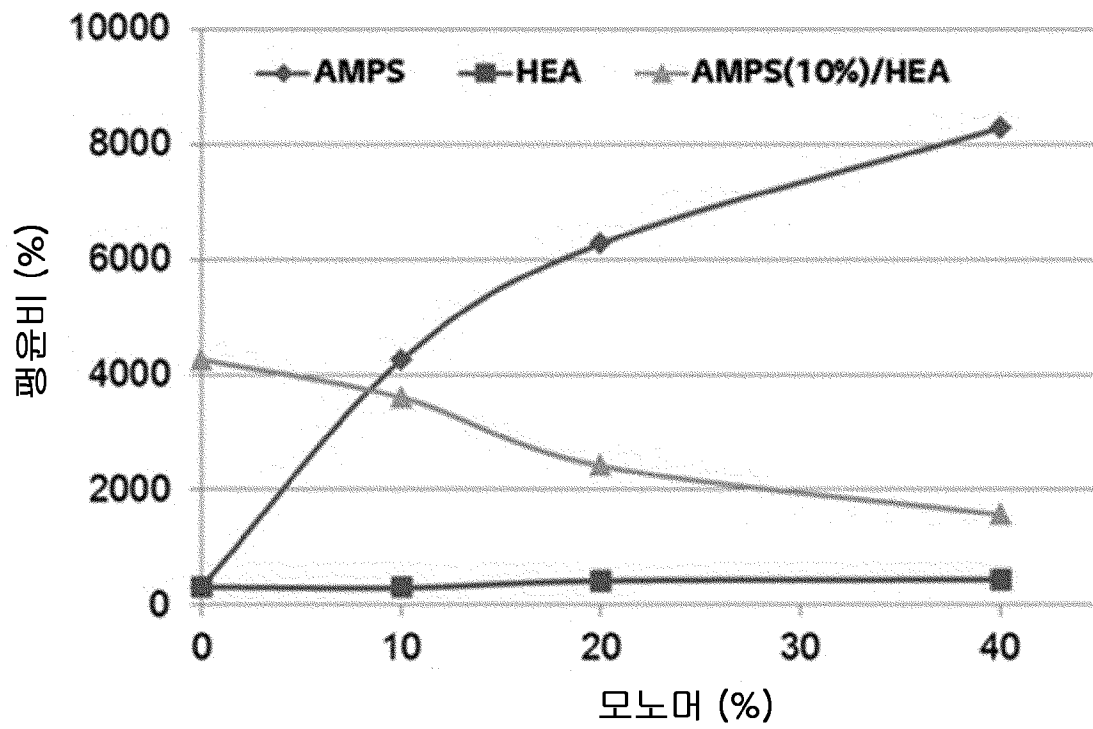
[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
화학식 1로 표시되는 화합물은 N,N-디메틸아크릴아미드 및 N,N-디에틸아크릴아미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 수용성 증점제.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,

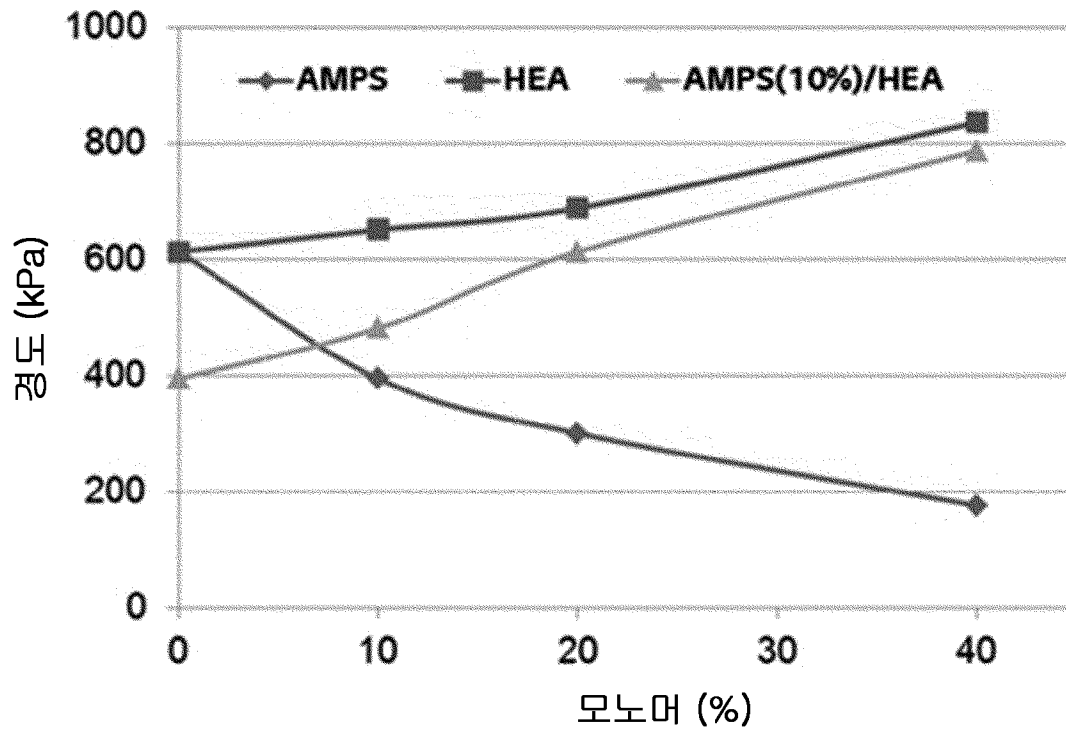
화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 및 가교제의 총 중량에 대하여 50 내지 95 중량부인 수용성 증점제.

- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
화학식 2로 표시되는 화합물은 2-하이드록시에틸아크릴레이트,
2-하이드록시프로필아크릴레이트 및 2-하이드록시부틸아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 수용성 증점제.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
화학식 2로 표시되는 화합물의 함량은 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 및 가교제의 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량부인 수용성 증점제.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
화학식 3으로 표시되는 화합물은 아크릴아미도메틸프로판설폰산인 수용성 증점제.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
화학식 3으로 표시되는 화합물의 함량은 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 및 가교제의 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량부인 수용성 증점제.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
가교성 단량체는 비닐기를 2개 이상 포함하는 화합물인 수용성 증점제.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
가교성 단량체는 메틸렌비스아크릴아미드, 디비닐설폰, 디비닐벤젠, 디비닐에테르, 디비닐아세틸렌, 폴리글리콜디아크릴레이트, 폴리글리콜트리아크릴레이트 및 4-arm-폴리글리콜테트라아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 수용성 증점제.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
화학식 1로 표시되는 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물, 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 가교성 단량체의 중량비는 5 내지 9 : 0.5 내지 3 : 0.5 내지 3 : 0.001 내지 0.1인 수용성 증점제.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
수용성 증점제의 0.5%의 25°C의 수분산액의 겔보기 점도는 500 내지 1500 cps이고, 1%의 25°C의 수분산액의 겔보기 점도는 14000 내지 18000 cps인 수용성 증점제.
- [청구항 12] 제 1 항에 따른 수용성 증점제를 포함하는 조성물.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
조성물은 화장품, 의약품, 식품안정제 또는 윤활제 제조를 위한 것인 조성물.

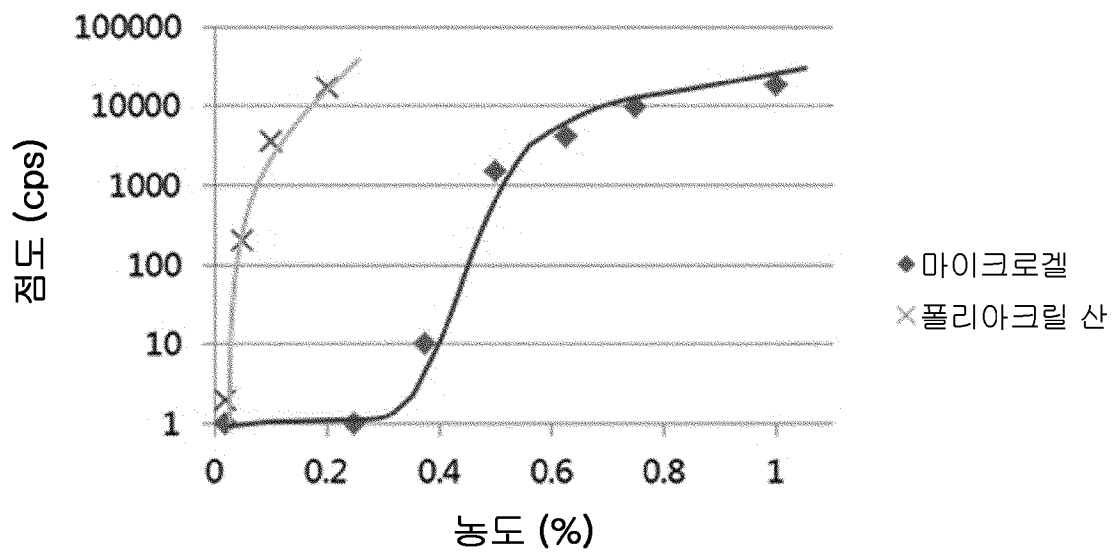
[도1]



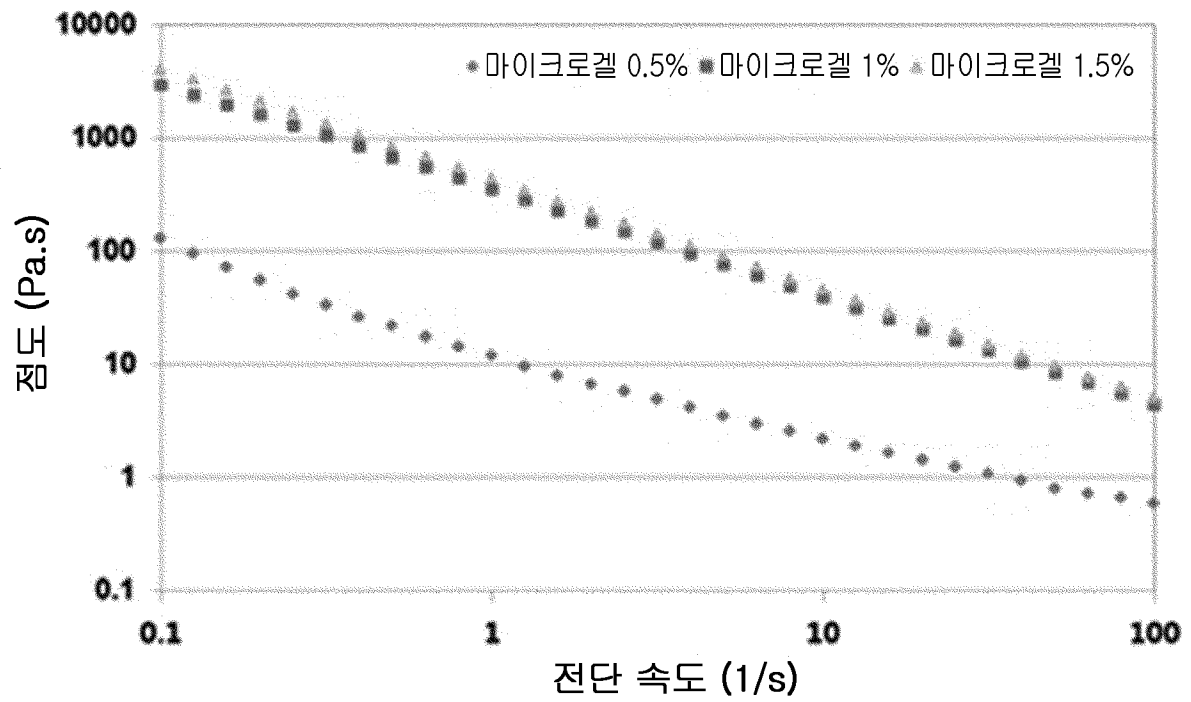
[도2]



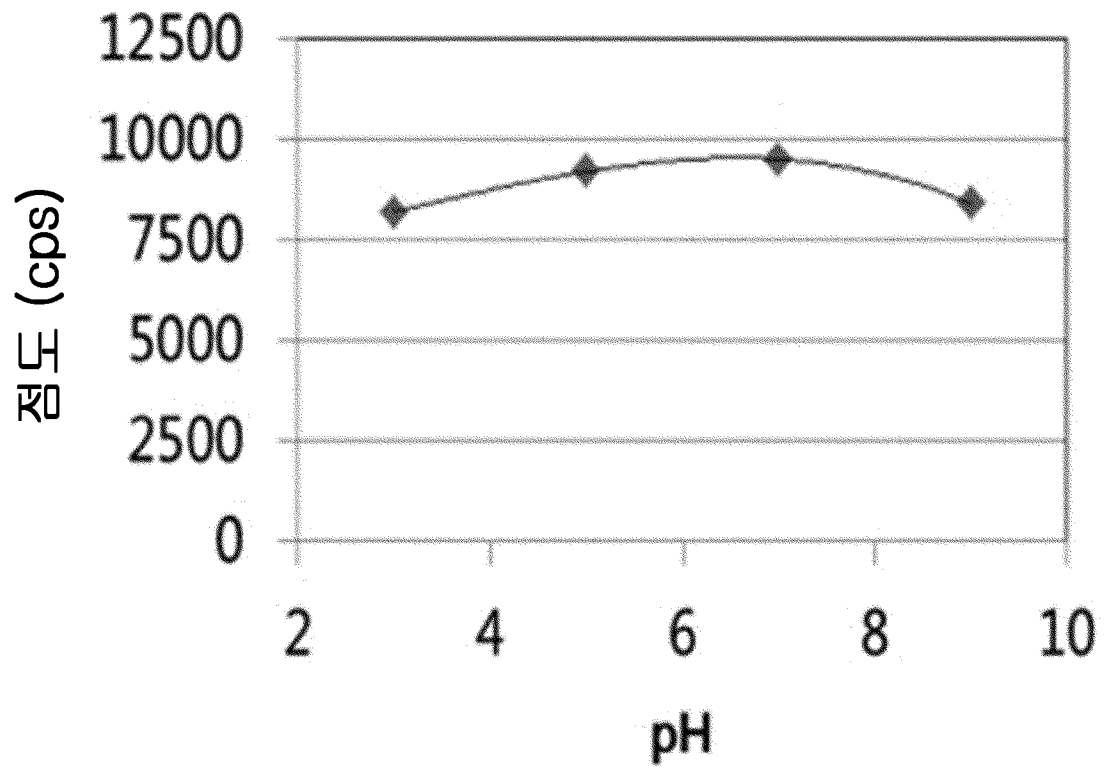
[도3]



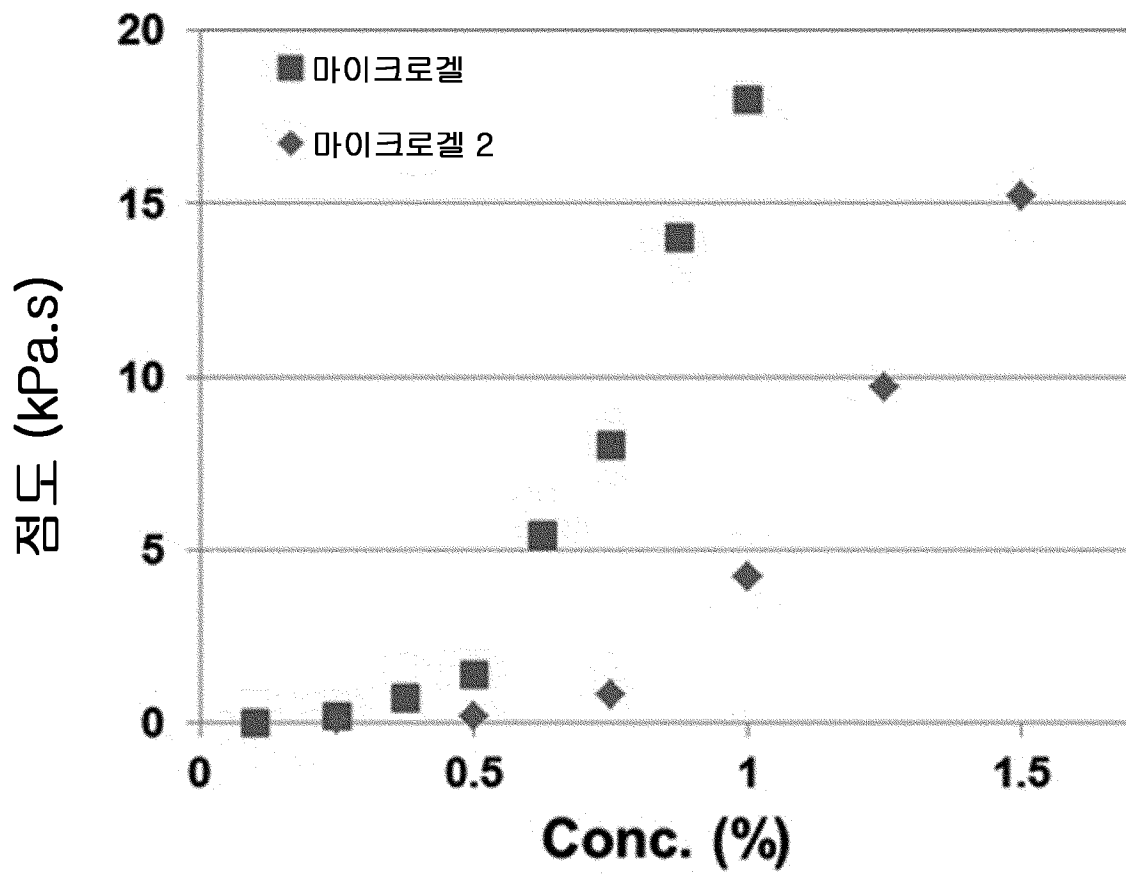
[도4]



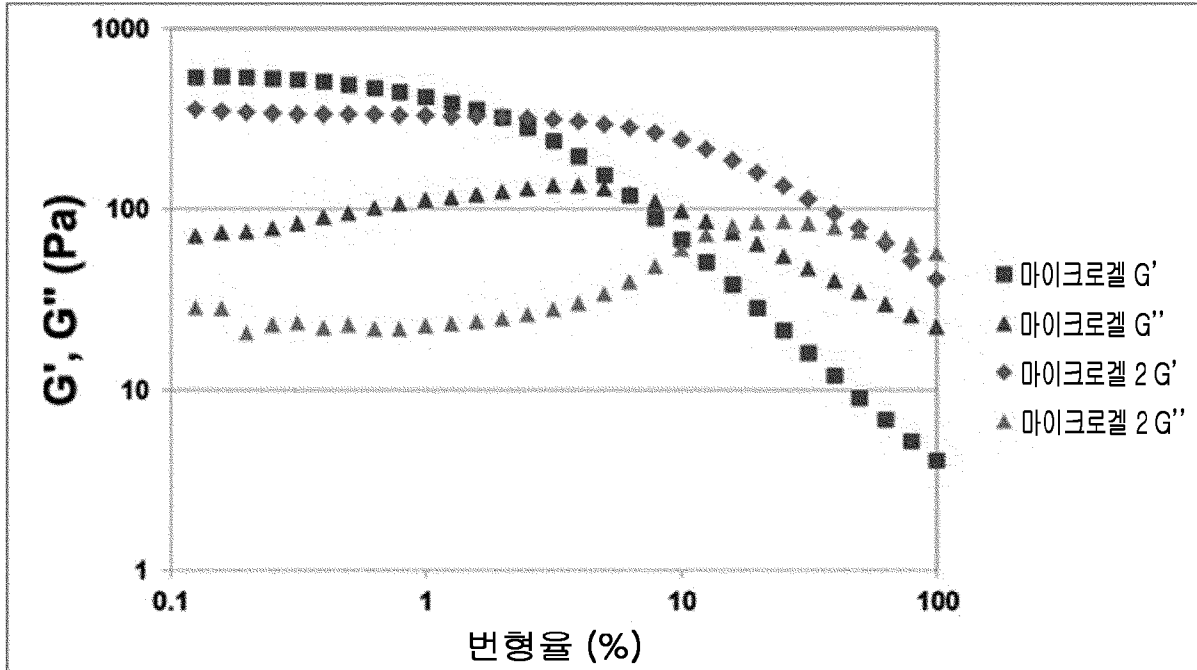
[도5]



[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/010461**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***A61K 8/42(2006.01)i, A61K 8/37(2006.01)i, A61K 8/46(2006.01)i, A61K 8/04(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 8/42; A61K 8/06; C08L 85/02; C08F 228/00; C09J 133/00; A61F 13/00; C08F 220/18; A61Q 5/00; C08L 33/04; C08F 230/02; A61K 8/37; A61K 8/46; A61K 8/04; A61Q 19/00

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), STN(Registry, CAplus) & Keywords: thickener, water solubility, cross-linking, copolymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001-0049419 A1 (MALLO, P. et al.) 06 December 2001 See claim 16; paragraphs [0001], [0003], [0006]; example 7.	1-13
X	US 2009-0074686 A1 (BRAUN, O. et al.) 19 March 2009 See claims 1, 5; paragraphs [0021], [0023].	1-13
A	KR 10-2012-0096711 A (KCI LIMITED) 31 August 2012 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2014-0088895 A (LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.) 11 July 2014 See the entire document.	1-13
A	JP 2005-097457 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 14 April 2005 See the entire document.	1-13



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

“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

31 JANUARY 2018 (31.01.2018)

Date of mailing of the international search report

31 JANUARY 2018 (31.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/010461

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2001-0049419 A1	06/12/2001	DE 60111988 T2	24/05/2006
		EP 1138703 A1	04/10/2001
		EP 1138703 B1	20/07/2005
		FR 2807046 A1	05/10/2001
		FR 2807046 B1	03/01/2003
		JP 2001-278921 A	10/10/2001
US 2009-0074686 A1	19/03/2009	AT 495199 T	15/01/2011
		CN 1869080 A	29/11/2006
		CN 1869080 B	14/08/2013
		EP 1726600 A1	29/11/2006
		EP 1726600 B1	12/01/2011
		FR 2886300 A1	01/12/2006
		FR 2886300 B1	29/06/2007
		JP 2006-328398 A	07/12/2006
		JP 5184758 B2	17/04/2013
		US 2006-0269490 A1	30/11/2006
		US 7462363 B2	09/12/2008
KR 10-2012-0096711 A	31/08/2012	KR 10-1249687 B1	05/04/2013
		KR 10-1266245 B1	22/05/2013
		KR 10-2012-0084503 A	30/07/2012
		WO 2012-099384 A2	26/07/2012
		WO 2012-099384 A3	11/10/2012
KR 10-2014-0088895 A	11/07/2014	BR 112014010547 A2	02/05/2017
		CN 103987745 A	13/08/2014
		EP 2773679 A1	10/09/2014
		JP 2014-534997 A	25/12/2014
		US 2014-0275460 A1	18/09/2014
		US 9303111 B2	05/04/2016
JP 2005-097457 A	14/04/2005	WO 2013-067109 A1	10/05/2013
		JP 4460253 B2	12/05/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A61K 8/42(2006.01)i, A61K 8/37(2006.01)i, A61K 8/46(2006.01)i, A61K 8/04(2006.01)i, A61Q 19/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A61K 8/42; A61K 8/06; C08L 85/02; C08F 228/00; C09J 133/00; A61F 13/00; C08F 220/18; A61Q 5/00; C08L 33/04; C08F 230/02; A61K 8/37; A61K 8/46; A61K 8/04; A61Q 19/00

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)STN(Registry, CAplus), Google & 키워드:증점제, 수용성, 가교, 공중합체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2001-0049419 A1 (MALLO, P. 등) 2001.12.06 청구항 16; 단락 [0001], [0003], [0006]; 실시예 7 참조.	1-13
X	US 2009-0074686 A1 (BRAUN, O. 등) 2009.03.19 청구항 1, 5; 단락 [0021], [0023] 참조.	1-13
A	KR 10-2012-0096711 A (주식회사 케이씨아이) 2012.08.31 전문 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0088895 A (루브리콜 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드) 2014.07.11 전문 참조.	1-13
A	JP 2005-097457 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 2005.04.14 전문 참조.	1-13

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 01월 31일 (31.01.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 01월 31일 (31.01.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



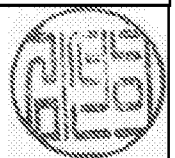
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2001-0049419 A1	2001/12/06	DE 60111988 T2 EP 1138703 A1 EP 1138703 B1 FR 2807046 A1 FR 2807046 B1 JP 2001-278921 A	2006/05/24 2001/10/04 2005/07/20 2001/10/05 2003/01/03 2001/10/10
US 2009-0074686 A1	2009/03/19	AT 495199 T CN 1869080 A CN 1869080 B EP 1726600 A1 EP 1726600 B1 FR 2886300 A1 FR 2886300 B1 JP 2006-328398 A JP 5184758 B2 US 2006-0269490 A1 US 7462363 B2	2011/01/15 2006/11/29 2013/08/14 2006/11/29 2011/01/12 2006/12/01 2007/06/29 2006/12/07 2013/04/17 2006/11/30 2008/12/09
KR 10-2012-0096711 A	2012/08/31	KR 10-1249687 B1 KR 10-1266245 B1 KR 10-2012-0084503 A WO 2012-099384 A2 WO 2012-099384 A3	2013/04/05 2013/05/22 2012/07/30 2012/07/26 2012/10/11
KR 10-2014-0088895 A	2014/07/11	BR 112014010547 A2 CN 103987745 A EP 2773679 A1 JP 2014-534997 A US 2014-0275460 A1 US 9303111 B2 WO 2013-067109 A1	2017/05/02 2014/08/13 2014/09/10 2014/12/25 2014/09/18 2016/04/05 2013/05/10
JP 2005-097457 A	2005/04/14	JP 4460253 B2	2010/05/12