



(51) 국제특허분류:

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/06 (2006.01)

A61K 8/84 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

A61K 8/25 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2016/005487

(22) 국제출원일:

2016년 5월 24일 (24.05.2016)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(71) 출원인: (주)아모레퍼시픽 (AMOREPACIFIC CORPORATION) [KR/KR]; 140-777 서울시 용산구 한강대로 106, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이현석 (LEE, Hyunsuk); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR). 이연 (LI, Yan); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR). 김용진 (KIM, Yongjin); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR). 이존환 (LEE, Johnhwan); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR). 최경호 (CHOI,

KyungHo); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR). 김진웅 (KIM, Jinwoong); 13599 경기도 성남시 분당구 내정로 152, 130동 702호, Gyeonggi-do (KR).

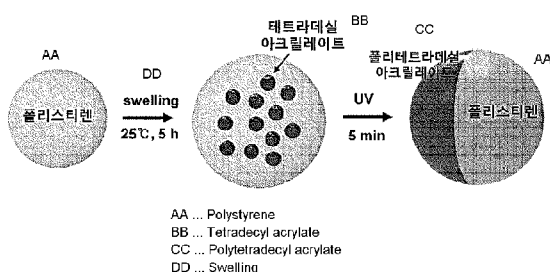
(74) 대리인: 김순영 (KIM, Sun-young); 110-727 서울시 중구 종로5길 58 석탄회관빌딩 10층, Seoul (KR).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), 유

(54) Title: SELF-ASSEMBLY TYPE JANUS MICROPARTICLE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 자기회합형 야누스 마이크로 입자 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to self-assembly type Janus microparticles and a preparation method therefor. The present invention can be used for preparing Janus microparticles in which a degree of phase separation is precisely controlled, for realizing stable interfacial orientation by selectively coating only one side of particles with a metal oxide, and for mass-producing Janus microparticles which have a degree of phase separation precisely controlled and exhibit extreme amphiphilicity in an anisotropic structure. Therefore, the Janus microparticles and the preparation method therefor according to the present invention can be widely used in various fields, thus contributing to industrial development.

(57) 요약서: 본 발명은 자기회합형 야누스 마이크로 입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명을 이용하여 상분리 정도가 정확하게 제어된 야누스 마이크로 입자를 제조할 수 있고, 한쪽 표면에만 선택적으로 금속 산화물 등을 코팅시켜 안정적인 계면 배향성을 구현할 수 있으며, 본 발명을 이용하여 상분리 정도가 정밀하게 제어되고 극명한 양친매성을 가지는 비등방성 구조의 야누스 마이크로 입자를 대량생산할 수 있으므로, 본 발명의 야누스 마이크로 입자 및 이의 제조방법은 다양한 분야에서 널리 활용되어 산업발전에 기여할 수 있을 것이다.



럼 (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).

규칙 4.17에 의한 선언서:

- 신규성을 헤치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예
외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 자기회합형 야누스 마이크로 입자 및 이의 제조방법 기술분야

[1] 본 명세서에는 자기회합형 야누스 마이크로 입자 및 이의 제조방법에 관한 기술이 개시된다.

[2]

배경기술

[3] 화장품 및 의약품 분야에서는 피부에 효능이 있는 각종 물질을 피부에 효과적으로 작용시키기 위해 그 물질을 제형 내에 안정하게 포집하여 피부의 상태를 개선시킬 수 있는 제형의 개발이 요구되어 왔다. 그러나 많은 생리활성 효능 물질들이 수상에 난용성이거나 불안정하여 전체 계를 불안정하게 하는 경우가 많았다.

[4] 이를 극복하기 위하여 효능 물질을 제형 내에 보다 안정하고 용이하게 포집하는 기술들이 그 가치를 인정받아 왔다. 대표적인 예로서, 특정한 친수-소수성 비 값을 갖는 계면활성제를 사용하여 반제형을 제조한 후에 이를 고압유화기 등으로 처리하여 형성시킨 유화 입자, 식물 혹은 동물에서 유래된 인지질 원료를 사용하여 단일 혹은 다중 막을 형성시켜 효능 물질을 포집시킨 리포솜 등이 있다.

[5] 또한, 미세 크기의 입자를 활용하여 안정화된 거대 유화 입자를 형성할 수 있는 피커링 에멀전(Pickering emulsion) 기술에 대해서도 연구가 진행되고 있다. 피커링 에멀전 내의 미세 입자는 그 특성에 따라서 수상과 유상 사이에 표면 접촉각이 차이가 나고, 접촉각에 따라 Oil/Water 또는 Water/Oil 거대 유화 입자가 형성된다.

[6] 피커링 에멀전 등에 다양하게 활용할 수 있는 미세 입자에 대해 연구가 진행되고 있으나, 미세 입자의 형태적 조절의 한계, 양친매성의 불명확함, 거대 유화 입자의 유지능력 제한 및 균일한 대량 생산 불가 등의 문제점이 있어 실질적인 응용이 어려웠다.

[7] [선행기술문헌]

[8] [특허문헌]

[9] 대한민국 공개특허 제10-1997-0025588호(공개일: 1997.06.24)

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 일 측면에서, 본 명세서는 명확하게 상분리가 이루어진 자기회합형 야누스 마이크로 입자 및 이의 제조방법을 제공함으로써, 야누스 마이크로 입자의 형태를 자유롭게 제어하고, 유화 입자(emulsion drop)의 유지시간을 개선하며,

야누스 입자를 균일하게 대량 생산하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위해 본 명세서에 개시된 기술은, 일 측면에서, 야누스 마이크로 입자로서, 상기 입자는 폴리스티렌을 포함하는 제1도메인; 및 폴리테트라데실 아크릴레이트를 포함하는 제2도메인을 포함하는 야누스 마이크로 입자를 제공한다.
- [13] 다른 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 상기 야누스 마이크로 입자를 포함하는 에멀전 조성물을 제공하고, 상기 에멀전 조성물을 포함하는 화장료 조성물을 제공한다.
- [14] 또 다른 측면에서, 본 명세서에 개시된 기술은 상기 야누스 마이크로 입자를 제조하는 방법을 제공하고, 양친매성 마이크로 입자 구조 조절 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명은 일 측면에서, 상분리가 명확하게 이루어진 야누스 마이크로 입자를 제공함으로써 극명한 양친매성 야누스 마이크로 입자가 다양한 분야에 활용될 수 있도록 하고, 그러한 입자의 제조방법을 제공하여 대량생산을 실현할 수 있으며, 입자의 구조 조절 방법을 제공함으로써 야누스 마이크로 입자의 상분리 정도를 정밀하게 조절하여 목적 및 용도에 따른 다양한 입자를 제조할 수 있도록 해준다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 야누스 마이크로 입자의 제조과정의 개요를 나타낸 도이다.
- [17] 도 2는 본 발명의 일 측면에 따라 중합된 폴리스티렌, 테트라데실 아크릴레이트 단량체가 상기 폴리스티렌 내에 포함되어 팽윤된 상태, 광중합에 의해 폴리테트라데실 아크릴레이트가 형성되어 상분리가 된 야누스 마이크로 입자를 차례로 나타낸 도이다.
- [18] 도 3은 본 발명의 일 측면에 따른 야누스 마이크로 입자에 실리카 나노입자를 코팅시키는 과정을 나타낸 도이다.
- [19] 도 4는 본 발명의 일 측면에 따라, 직경 100nm인 실리카 입자, 직경 300nm인 실리카 입자를 각각 코팅시킨 야누스 마이크로 입자를 나타낸 도이다.
- [20] 도 5는 본 발명의 일 측면에 따른 양친매성 야누스 입자가 양립 액체상에서 효과적으로 젖음성을 발휘하는 것을 나타낸 도이다.
- [21] 도 6은 본 발명의 일 측면에 따른 야누스 마이크로 입자에서, 폴리스티렌 부분과 폴리테트라데실 아크릴레이트 부분을 나타낸 형광현미경 이미지와 야누스 마이크로 입자가 구형임을 나타낸 전자현미경 이미지이다.
- [22] 도 7은 본 발명의 일 측면에 따라, 폴리스티렌과 야누스 마이크로 입자의 크기를 비교한 도이다.
- [23] 도 8은 본 발명의 일 측면에 따른 폴리비닐피롤리돈이 폴리스티렌 표면에

- 공유결합되어 있음을 나타낸 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석도이다.
- [24] 도 9a, 도 9b, 도 9c, 및 도 9d는 본 발명의 일 측면에 따라 알킬아크릴레이트의 알킬기를 변화시킨 경우를 나타낸 것이고, 도 9e, 도 9f, 도 9g, 및 도 9h는 에탄올/물 혼합용매에서 에탄올/물의 부피비율을 변화시킨 경우의 결과를 나타낸 도이다.
- [25] 도 10a, 도 10b, 및 도 10c는 본 발명의 일 측면에 따라 팽윤비율을 조절하여 비등방성도가 달라진 야누스 마이크로 입자를 나타낸 것이다.
- [26] 도 11a 및 도 11b는 본 발명의 일 측면에 따른 피커링 에멀전의 현미경 이미지를 나타낸 것이다.
- [27] 도 12는 본 발명의 일 측면에 따라, 비등방성도와 야누스 마이크로 입자의 계면 접촉각과의 관계를 나타낸 도이다.
- [28] 도 13은 본 발명의 일 측면에 따라, 비등방성도와 피커링 에멀전 드랍의 유지시간과의 관계를 나타낸 도이다.

[29]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [30] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[31]

- [32] 본 명세서에 개시된 야누스 마이크로 입자(Janus microparticle)란, 마이크로 크기의 입자 하나에 2개의 다른 구조나 성질이 함께 포함된 입자를 포함한다. 좁게는 구형 입자의 일부 부분과 다른 부분 각각이 별도의 구조나 성질을 갖는 경우를 의미하고 상기 구조나 특성은 일반적으로 내부 또는 표면상의 구조, 결합물, 또는 물리화학적 특성이 달라서 차이가 발생하는 것을 포함한다.

- [33] 본 명세서에 개시된 친수성 물질 유도기란, 폴리스티렌(polystyrene)의 표면에 결합(공유결합을 포함한다)할 수 있는 화합물로서 친수성 물질을 자기자신에 결합(수소결합을 포함한다)시킴으로써, 폴리스티렌의 외곽에 상기 친수성 물질이 코팅될 수 있도록 유도하는 화합물을 포함한다.

- [34] 본 명세서에서 개시되는 직경이란, 입자들의 평균 직경을 의미하는 것으로서, 입자는 3차원 물체이므로 완전한 구형이 아닌 경우 직경을 측정하기 위해서 등가구형(equivalent sphere) 개념을 이용하여 산출되는 직경을 포함하는 것이다. 예컨대, 동일한 최대 길이의 구형, 동일한 최소길이의 구형, 동일 질량의 구형, 동일 부피의 구형, 동일 표면적의 구형, 동일한 시브(sieve aperture)를 통과하는 구형, 동일한 침강속도를 갖는 구형 등 실제 입자와 동일한 특성을 갖는 등가구형으로 환산하여 그 등가구형의 직경을 산출할 수 있고, 이러한 직경에 대해 평균값을 산출하여 사용할 수 있다.

[35]

- [36] 본 발명은 일 측면에 있어서, 야누스 마이크로 입자로서, 상기 입자는 폴리스티렌을 포함하는 제1도메인; 및 폴리테트라데실

아크릴레이트(polytetradecylacrylate)를 포함하는 제2도메인을 포함하는 야누스 마이크로 입자를 제공한다.

- [37] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 제1도메인의 폴리스티렌은 표면에 친수성 물질 유도기가 공유결합된 것일 수 있다.
- [38] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 제1도메인은, 폴리스티렌을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 코팅된 친수성 물질 코팅층을 포함하는 것일 수 있다.
- [39] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 친수성 물질 코팅층은 폴리스티렌의 표면에 공유결합된 친수성 물질 유도기에 친수성 물질이 결합된 것일 수 있다.
- [40] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 친수성 물질 유도기는 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine) 및 폴록사머(poloxamer)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈일 수 있다. 상기 폴록사머는 폴록사머407 또는 poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO)인 삼중 공중합체일 수 있다.
- [41] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 친수성 물질은 실리카 나노입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [42] 본 명세서에 있어서, 비등방성도(the degree of Janusity)는 D/D_0 로 정의되는데, 여기서 D 는 야누스 마이크로 입자 중 제2도메인의 짧은 직경이고, D_0 는 입자 전체의 직경을 의미한다(도 10c 참조). 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 야누스 마이크로 입자는 입자 전체에 대한 제2도메인의 비등방성도가 0.25 내지 0.75일 수 있다. 다른 측면에서, 상기 비등방성도는 0.25이상, 0.3이상, 0.35이상, 0.37이상, 0.4이상, 0.45이상, 0.5이상, 0.55이상, 0.6이상, 또는 0.7이상이거나 0.75이하, 0.7이하, 0.6이하, 0.55이하, 0.5이하, 0.45이하, 0.4이하, 0.37이하, 0.35이하, 또는 0.3이하일 수 있고, 바람직하게는 0.45 내지 0.55일 수 있다.
- [43] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 야누스 마이크로 입자는 등가구형으로 환산했을 때의 직경이 1마이크로미터(μm) 내지 100마이크로미터일 수 있다. 다른 측면에서, 상기 직경은 1 μm 이상, 3 μm 이상, 5 μm 이상, 7 μm 이상, 10 μm 이상, 15 μm 이상, 20 μm 이상, 30 μm 이상, 60 μm 이상, 또는 80 μm 이상이거나 100 μm 이하, 80 μm 이하, 60 μm 이하, 30 μm 이하, 20 μm 이하, 15 μm 이하, 10 μm 이하, 7 μm 이하, 5 μm 이하, 또는 3 μm 이하일 수 있으며, 바람직하게는 3 μm 내지 10 μm 일 수 있다.
- [44]
- [45] 상기 야누스 마이크로 입자는 상분리가 극명한 상태(도 2, 도 3, 및 도 4 참조)이므로, 양친매성 부여 등 명확한 상분리를 요하는 분야에서 다양하게 활용이 가능할 것이다. 특히 실리카 나노입자를 코팅하여 친수성을 부여하면 소수성 부분과 친수성 부분이 명확하게 구별되므로(도 4 및 도 5 참조), 상분리가 어려웠던 종래의 입자에 비해 현저하게 우수한 성질을 가진다 할 수 있다. 또한, 이러한 극명한 양친매성을 통해 피커링 에멀전 등 다양한 용도에 널리 활용될 수

있을 것이다.

[46]

[47] 본 발명은 다른 측면에 있어서, 상기 야누스 마이크로 입자를 포함하는 에멀전 조성물을 제공한다.

[48] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 에멀전은 피커링 에멀전일 수 있다.

[49] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 에멀전은 상기 야누스 마이크로 입자의 전체에 대한 제2도메인의 비등방성도가 0.25이상 0.37미만인 경우 유중수형(w/o), 0.37이상 0.75미만인 경우 수중유형(o/w)인 것일 수 있다.

[50]

[51] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 에멀전 조성물은 에멀전 드랍의 유지시간이 향상된 것일 수 있다. 다른 측면에서, 상기 유지시간은 20시간 이상, 40시간 이상, 60시간 이상, 80시간 이상, 또는 100시간 이상일 수 있고, 바람직하게는 60시간 이상일 수 있다.

[52]

[53] 종래기술은 에멀전 드랍의 유지시간이 짧아 제품의 품질 유지에 어려움이 있었고 이를 개선할 방안이 거의 없었는데, 본 발명에 일 측면에 따른 에멀전 조성물은 비등방성도를 0.5 또는 이에 가깝게 조절하여 에멀전 드랍(emulsion drop)의 유지시간이 현저히 향상시킨 것이다(도 13 참조).

[54]

[55] 본 발명은 다른 측면에 있어서, 상기 에멀전 조성물을 포함하는 화장료 조성물을 제공한다.

[56] 본 발명의 일 구현예에 따른, 화장료 조성물은 제형에 있어서 특별히 한정되는 바가 없으며, 헤어토닉, 스칼프트리트먼트, 헤어크림, 일반 연고제, 유연화장수, 수렴화장수, 영양화장수, 아이크림, 영양크림, 마사지크림, 클렌징 크림, 클렌징폼, 클렌징 워터, 파우더, 에센스, 팩, 바디로션, 바디크림, 바디오일, 바디에센스, 메이크업베이스, 파운데이션, 옴모제, 샴푸, 린스, 바디세정제, 치약, 구강청정제, 로션, 젤, 패치 또는 분무제 등으로 제형화될 수 있다.

[57]

[58] 또한, 본 발명은 또 다른 일측면에 있어서, 상기 야누스 마이크로 입자를 제조하는 방법으로서,

[59] (1) 분산중합에 의해 폴리스티렌 입자를 합성하는 과정;

[60] (2) 알코올과 물의 혼합용매에 상기 폴리스티렌 입자를 분산시키는 과정;

[61] (3) 테트라데실아크릴레이트 단량체를 상기 혼합용매에 투입하여 폴리스티렌 입자 내부에 상기 테트라데실아크릴레이트 단량체를 흡수시켜 폴리스티렌 입자를 팽윤시키는 과정; 및

[62] (4) 광중합을 통해 테트라아크릴레이트를 중합시키며 상분리를 일으키는 과정을 포함하는, 야누스 마이크로 입자를 제조하는 방법을 제공한다.

[63]

- [64] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 과정 (1)의 분산중합은 폴리스티렌 입자 표면에 친수성 물질 유도기를 생성시키기 위한 화합물의 존재 하에 수행되는 것일 수 있다.
- [65] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 친수성 물질 유도기를 생성시키기 위한 화합물은 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌이민 또는 폴록사머로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 폴록사머는 폴록사머407 또는 poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO)인 삼중 공중합체일 수 있다.
- [66] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 방법은 상기 과정 (4) 후 실리카 나노입자를 친수성 물질 유도기에 결합시켜 친수성 물질 코팅층을 형성하는 과정 (5)를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [67] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 과정 (2)의 혼합용매는 C1-C6의 알코올:물이 4:1 내지 1:4의 부피비율로 혼합된 용액일 수 있다. 다른 측면에서, 상기 C1-C6의 알코올은 에탄올인 것이 바람직할 수 있다. 또 다른 측면에서, 상기 부피비율은 1 내지 4 : 1 내지 4 일 수 있으며, 바람직하게는 3:2일 수 있다.
- [68] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 과정 (3)은 가교제 및 광중합 개시제 중 어느 하나 이상을 투입하여 수행하는 것일 수 있다. 상기 가교제는 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)를 포함할 수 있으며, 상기 광중합 개시제는 1-히드록시시클로헥실페닐케톤(1-hydroxycyclohexyl phenylketone)을 포함할 수 있다.
- [69]
- [70] 상기 제조방법에 따라, 상분리가 극명하게 이루어진 야누스 마이크로 입자를 대량으로 제조할 수 있었다. 기존의 야누스 입자는 상분리 정도가 불명확하고 대량생산이 어려운 문제가 있었으나, 본 발명은 일 구현예에 의해 상분리가 극명한 야누스 마이크로 입자(도 2, 도 4 참조)를 대량으로 생산해낼 수 있는 방법을 확인한 것이다.
- [71]
- [72] 본 발명은 또 다른 일측면에 있어서,
- [73] 양친매성 마이크로 입자 구조 조절 방법으로서,
- [74] 상기 양친매성 마이크로 입자는
- [75] (1) 분산중합에 의해 폴리스티렌 입자를 합성하는 과정;
- [76] (2) 알코올과 물의 혼합용매에 상기 폴리스티렌 입자를 분산시키는 과정;
- [77] (3) 알킬아크릴레이트 단량체를 상기 혼합용매에 투입하여 폴리스티렌 입자 내부에 상기 알킬아크릴레이트 단량체를 흡수시켜 팽윤시키는 과정; 및
- [78] (4) 광중합을 통해 알킬아크릴레이트를 중합시키며 상분리를 일으키는 과정을 포함하는 방법으로 제조되고,
- [79] 상기 마이크로 입자 구조 조절은

- [80] 상기 알킬아크릴레이트 단량체의 알킬 탄소수 변화;
- [81] 상기 혼합용매의 변화; 및
- [82] 상기 폴리스티렌 입자의 팽윤 비율 변화 중
- [83] 어느 하나 이상을 통해 수행되는, 양친매성 마이크로 입자 구조 조절 방법을 제공한다.
- [84] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 알킬 탄소수 변화는 5 내지 20 범위 내에서 변화하는 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 알킬 탄소수는 6, 12, 14, 또는 16일 수 있고, 보다 바람직하게는 14일 수 있다. 또한, 상기 알킬아크릴레이트는 라우릴 메타크릴레이트(Lauryl methacrylate)를 포함하는 것일 수 있다.
- [85]
- [86] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 혼합용매의 변화는 C1-C6의 알코올:물의 부피비율이 4:1 내지 1:4의 범위 내에서 변화하는 것일 수 있다. 다른 측면에서, 상기 C1-C6의 알코올은 에탄올인 것이 바람직할 수 있다. 또 다른 측면에서, 상기 부피비율은 1 내지 4: 1 내지 4 일 수 있으며, 바람직하게는 3:2일 수 있다.
- [87] 본 명세서에 있어서 팽윤비율이란, 상기 마이크로 입자에 있어서 제2도메인/제1도메인(w/w)을 말하며, 폴리스티렌 중합 이후 알킬아크릴레이트 단량체를 폴리스티렌 내에 내포시켜 입자를 팽윤시킬 때 단량체의 양, 용매, 온도, 시간 등 여러 조건 등의 조절을 통해 변화시킬 수 있다.
- [88] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 팽윤비율 변화는 비등방성도가 0.25 내지 0.75가 되도록 변화하는 것일 수 있다. 다른 측면에서, 상기 팽윤 비율은 상기 비등방성도가 0.25이상, 0.3이상, 0.35이상, 0.37이상, 0.4이상, 0.45이상, 0.5이상, 0.55이상, 0.6이상, 또는 0.7이상이거나 0.75이하, 0.7이하, 0.6이하, 0.55이하, 0.5이하, 0.45이하, 0.4이하, 0.37이하, 0.35이하, 또는 0.3이하가 되도록 변화시키는 것일 수 있고, 바람직하게는 0.45 내지 0.55가 되도록 변화시키는 것일 수 있다.
- [89]
- [90] 본 발명은 일 구현예에 의해, 알킬아크릴레이트 단량체의 알킬기 탄소수를 변화시키거나, 혼합용매의 알코올:물의 부피비율을 변화시킴으로써 상분리 정도를 정밀하게 조절할 수 있음을 확인하였다(도 9a 내지 도 9h 참조).
- [91] 한편, 팽윤비율을 변화시킴으로써 비등방성도를 정교하게 조절할 수 있게 되어(도 10a 내지 도 10c 참조), 이를 통해 계면 배향시의 접촉각 조절(도 12) 및 피커링 에멀전의 유지시간(도 13)도 현저히 향상시킬 수 있음을 확인하였다.
- [92]
- [93] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예, 실험예 및 비교예를 제시한다. 그러나 하기의 예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기의 예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [94]
- [95] <실시예1> 야누스 마이크로 입자의 제조

[96] 본 발명의 야누스 마이크로 입자를 제조하기 위해, 스티렌, 폴리비닐피롤리돈(PVP, $M_n=40,000 \text{ g mol}^{-1}$), 무수에탄올, 폴리비닐알코올(PVA, $M_w=13,000\text{-}23,000 \text{ g mol}^{-1}$, 87-89% 가수분해된 것), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA, 98%), 1-히드록시클로헥실페닐케톤(1-hydroxycyclohexyl phenylketone, Irgacure 184, 99%), 헥실아크릴레이트(98%), 도데실아크릴레이트(96%), 9-비닐안트라센(9-vinylanthracene, VA), 폴록사머 407(Poloxamer 407, Pluronic F-127)를 Sigma Aldrich (USA)사에서 입수하였고, 2, 2'-아조비스(2, 2'-Azobis, isobutyronitrile, AIBN, 98%)는 Junsei (Japan)사에서 입수하였으며, 테트라데실아크릴레이트(TA), 헥사데실아크릴레이트는 TCI (Japan)사에서 입수하였고, 실리카 나노입자(KE-P10, KE-P30)는 Nippon Shokubai (Japan)사에서 입수하였다. 물은 탈이온화된 증류수를 사용하였다.

[97]

[98] 또한, 각각의 입자의 기본적인 이미지를 확인하기 위해 명시야 현미경(bright field microscope, Axio Vert. A1, Carl Zeiss, Germany)를 사용하였다. 입자의 야누스 상(Janus phase)은 형광현미경(Axio Vert. A1, Carl Zeiss, Germany)으로 평가하였는데, 형광프로브로서 9-비닐안트라센(9-vinylanthracene, 0.1 wt%, Aldrich)을 폴리스티렌 중합체와 함께 공중합시켰다. 각각 입자의 구체적인 형태는 전자현미경(SEM, S-4800, Hitachi, Japan)으로 관찰하였고, 직경은 전자현미경 이미지로 분석하였다. 100개 이상의 입자를 분석하여 평균하는 방식을 이용하였다. 입자 표면의 화학적 성질은 X-선 광전자 스펙트로미터(XPS, Theta Probe, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하였다.

[99]

[100] 본 발명의 일 실시예에 따른 야누스 마이크로 입자의 제조순서는 도 1과 같다.

[101] 우선 분산중합에 의해 등가구형 환산 직경 3마이크로미터 크기의 폴리스티렌 입자를 합성하였다.

[102] 구체적으로, 100 ml 용량의 둥근바닥 플라스크 내에서 스티렌 5ml, 폴리비닐피롤리돈(PVP) 1.0 g, AIBN 0.05 g을 무수에탄올(50 ml, 200 proofs)에 용해시켰다. 반응과정에서 산소를 제거하기 위해 5분간 질소퍼지를 시켰다. 이후, 48시간 동안 60 rpm으로 교반하며 70 °C에서 중탕하여 중합을 일으켰다. 중합 이후, 잔류 단량체와 남은 물질을 제거하기 위해, 폴리스티렌 입자를 에탄올 및 에탄올/물 혼합액(1:1 비율, v/v)으로 각각 반복하여 씻어내렸다. 이는 원심분리를 이용하여 수행하였다. 이후 에탄올/물 혼합용액(2/1, v/v)에 상기 폴리스티렌 입자를 저장하였다. 입자의 농도는 10 wt%로 조정하였다.

[103] 상기 폴리스티렌 입자의 명시야 현미경(bright field microscope) 이미지는 도 2의 첫번째 도면과 같다. 또한, 폴리스티렌 표면에 공유결합된 폴리비닐피롤리돈은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석으로 확인하였다(도 8).

폴리스티렌(PS)를 분산중합할 때, 폴리비닐피롤리돈(PVP)가 폴리스티렌 표면에

그래프팅(grafting)되고, 이 때문에 폴리스티렌 시드(seed)에는 원소N의 인텐시티(intensity)가 높게 나왔다(도 8의 a). 한편, 폴리스티렌/폴리테트라데실아크릴레이트 야누스입자 제조 후에는 전체 입자대비 폴리스티렌 부분(portion)이 상대적으로 줄게 되어 표면에 있는 폴리비닐피롤리돈의 원소N의 인텐시티가 낮아졌다(도 8의 b). 즉, 이를 통해 폴리스티렌 표면에 폴리비닐피롤리돈이 그래프팅되었음을 확인한 것이다.

[104]

[105] 이후, 단분산성 야누스 마이크로 입자를 제조하기 위해 테트라데실 아크릴레이트 단량체를 이용하여 팽윤 및 광중합을 실시하였다.

[106] 구체적으로, 상기 방법으로 합성된 폴리스티렌 입자 0.1g를 에탄올/물(5ml, 3/2, v/v) 혼합 용매에 분산시켰다. 응집 방지를 위해 실온에서 30분 동안 초음파 처리를 하였다. 입자의 안정화를 위하여, 폴록사머 407(Poloxamer 407, Pluronic F-127, 2 wt%) 및 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA, 2 wt%)을 첨가하였다. 그 후, 테트라데실 아크릴레이트 단량체(65 wt%), 가교제인 EDGMA(ethylene glycol dimethacrylate, 20 wt%), 광중합 개시제인 1-hydroxycyclohexyl phenylketone(Irgacure 184, 15 wt%)의 혼합물을 폴리스티렌 입자 분산액에 첨가하였다. 이후 실온에서 50 rpm으로 회전시키며 6시간 동안 팽윤 과정이 수행되었다. 팽윤된 입자의 명시야 현미경 이미지는 도 2의 두번째 도면과 같다.

[107] 팽윤 과정이 끝난 후 자외선 조사($\lambda=365$ nm, JHC1-051S-V2, A&D, 대한민국)를 5분 동안 실시하여 상분리를 수행하였다. 제조된 야누스 마이크로 입자는 잔류물질을 제거하기 위해 에탄올/물(1/1, v/v)으로 씻어내렸다.

[108] 상분리가 끝난 입자의 명시야 현미경 이미지는 도 2의 세번째 도면과 같다. 또한, 전자현미경 이미지를 통해 입자가 구형임을 확인하였고(도 6의 두번째 도면), 형광현미경 이미지를 통해 폴리스티렌 부분과 폴리테트라데실 아크릴레이트 부분이 하나의 구형 입자 내에서 명확히 상분리가 되어 있음을 확인하였다(도 6의 첫번째 도면, 밝은 반구형 부분이 폴리스티렌 부분이고 어두운 부분이 폴리테트라데실 아크릴레이트 부분). 또한, 폴리스티렌 입자와 상기 야누스 마이크로 입자의 크기를 비교한 결과는 도 7과 같다.

[109]

[110] <실시예2> 실리카 나노입자의 결합

[111] 상기 야누스 마이크로 입자에 양친매성을 부여하기 위해, 폴리스티렌 표면에 공유결합된 폴리비닐피롤리돈에 실리카 나노입자를 수소결합시켰다(도 3).

[112] 구체적으로, 폴리스티렌/폴리테트라데실 아크릴레이트 야누스 입자 0.015g 및 실리카 나노입자 0.01 g 각각을 에탄올/물 혼합 용매(2.5 ml, 1/1, v/v)에 잘 분산시켰다. 이후 실리카 나노입자 분산액을 야누스 입자 분산액에 한 방울씩 30분에 걸쳐 첨가하였고, 그동안 실온에서 약한 음파처리(sonicating)를 하였다. 그 후, 그 혼합물을 실온에서 24시간 동안 50 rpm으로 회전시켰다. 잔류 실리카 나노입자의 제거를 위해, 에탄올/물 혼합용액(1/1, v/v)을 사용하여 혼합물을

반복적으로 원심분리하였다. 상기 양친매성 야누스 입자는 물 속에 담아 실온에 보관하였다.

[113] 상기 실리카 나노입자는 직경 100nm 및 직경 300nm에 대해 각각 따로 결합시켰고, 그 전자현미경 이미지는 도 4와 같다.

[114]

[115] <실시예3> 피커링 에멀전(Pickering emulsion) 제조

[116] 상기 실리카 입자가 코팅된 양친매성 야누스 마이크로 입자를 이용하여 피커링 에멀전(Pickering emulsion)을 제조하였다.

[117] 구체적으로, 실리카 입자가 코팅된 양친매성 야누스 마이크로 입자 1 wt%를 물에 담아 실온에서 5분간 음파처리하여 잘 분산시켰다. 그 후, 10 vol% 헥사데칸(hexadecane)을 야누스 입자 분산액과 동일한 부피로, 그 분산액에 첨가하였다. 그 후 10 초간 회오리운동을 일으켰고, 이를 통해 야누스 입자가 안정화된 피커링 에멀전을 제조하였다. 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 경우 양립 액체상에서 즉시 효과적으로 젖음성을 발휘하였다(도 5).

[118]

[119] <실험예1> 마이크로 입자의 형태 제어

[120] 상기 실시예에서 사용된 단량체의 종류를 바꾸어 팽윤 및 광중합을 실시할 경우, 다양한 형태의 입자를 제조할 수 있다.

[121] 구체적으로, 상기 단량체를 헥실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 테트라데실 아크릴레이트, 및 헥사데실 아크릴레이트로 하여 각각 따로 상기 실시예의 절차를 진행하였고, 명시야 현미경을 이용하여 형태를 확인한 결과 각각 도 9a(헥실 아크릴레이트), 도 9b(도데실 아크릴레이트), 도 9c(테트라데실 아크릴레이트), 도 9d(헥사데실 아크릴레이트)와 같이 다양한 형태의 입자를 제조할 수 있었다. 이를 통해 C14보다 긴 알킬사슬을 단량체로 사용할 경우 샌드위치 모양의 입자를 생성할 수 있음을 확인하였다.

[122] 한편, 단량체를 테트라데실 아크릴레이트로 고정하고 에탄올/물 혼합용매의 부피비율을 변경하여 팽윤 및 광중합을 실시할 경우에도 다양한 형태의 입자를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

[123] 구체적으로, 테트라데실 아크릴레이트 단량체를 이용하되, 에탄올/물 혼합용매의 부피비율을 각각 4/1, 3/2, 2/3, 1/4로 하여 팽윤 및 광중합을 실시한 경우의 입자 형태는 각각 도 9e(4/1), 도 9f(3/2), 도 9g(2/3), 도 9h(1/4)와 같다.

[124]

[125] <실험예2> 야누스 마이크로 입자의 비등방성도(degree of Janusity) 제어

[126] 본 발명의 일 실시예에 의한 야누스 마이크로 입자의 비등방성도는 입자의 팽윤비를 조절하여 정교하게 제어할 수 있음을 확인하였다.

[127] 구체적으로, 비등방성도(the degree of Janusity)는 D/D_0 로 정의되는데, 여기서 D 는 입자 중 폴리스티렌(PS) 부분을 제외한 폴리테트라데실 아크릴레이트(PTA) 부분의 짧은 직경이고, D_0 는 입자 전체의 직경을 의미한다(도 10c 참조). D/D_0 가

0.25일 때는 야누스 입자의 형태는 도 10a와 같이 나타났고, D/D_0 가 0.5일 때 야누스 입자의 형태는 도 10b와 같이 나타났으며, 도 10c와 같이 팽윤비(PTA/PS, w/w)를 조절할 경우 비등방성도가 0.25 내지 0.5 범위 내에서 제어가 가능함을 알 수 있었다. D/D_0 가 0.25 미만일 경우 상분리가 불규칙하였고, D/D_0 가 0.5를 넘으면 단량체 팽윤이 균일하게 이루어지지 않았다.

[128]

[129] <실험예3> 야누스 입자의 계면배향 성능 평가

[130] 상기 피커링 에멀전을 통해 물과 오일 계면에서의 자기회합 성능을 확인하기 위해 계면배향 성능을 평가하였다.

[131] 구체적으로, 상기 실시예에 따른 피커링 에멀전의 현미경 이미지를 확인한 결과, 도 11a 및 도 11b와 같이, 친수성 실리카로 코팅된 면은 물 계면과 접촉하고 소수성인 PTA 면은 오일 계면과 접촉하여 피커링 에멀전(수중유형, O/W)을 형성함을 확인할 수 있었다. 야누스 마이크로 입자 전체에 대한 제2도메인의 비등방성도 D/D_0 에 따라서 계면배향시의 접촉각이 결정된다는 것도 확인할 수 있었고(도 12), 그에 따라 입자의 W/O 또는 O/W 여부도 변화시킬 수 있음을 알 수 있었다. 확인 결과, 비등방성도가 0.25이상 0.37미만인 경우 유중수형(w/o), 0.37이상 0.75미만인 경우 수중유형(o/w)일 수 있음을 알 수 있었다(도 12).

[132] 양친성 야누스 입자의 이러한 독특한 젖음성은 피커링 에멀전의 구조적인 안정도에도 결정적인 영향을 미치게 되는데, 피커링 에멀전의 접촉에너지(adhesion energy) E 는 $E = \pi a^2 \gamma (1 \pm \cos \theta)^2$ 와 같이 표현할 수 있고(a 는 입자의 반경, γ 는 계면장력, θ 는 접촉각), 입자의 반경과 계면장력이 동일할 경우 접촉각이 작을수록 접촉에너지가 증가하게 되므로, 비등방성도 D/D_0 가 0.5에 가까울수록 견고한 피커링 에멀전 시스템을 안정적으로 구현할 수 있는 가능성이 커지게 됨을 확인하였다.

[133] 실제로, 비등방성도 $D/D_0=0.5$ 인 경우(도 13의 동그란 점)에 $D/D_0=0.25$ 인 경우(도 13의 네모난 점)보다 시간에 따른 피커링 에멀전 드랍의 생존능력이 현격하게 개선된다는 결과를 확인할 수 있었다(도 13).

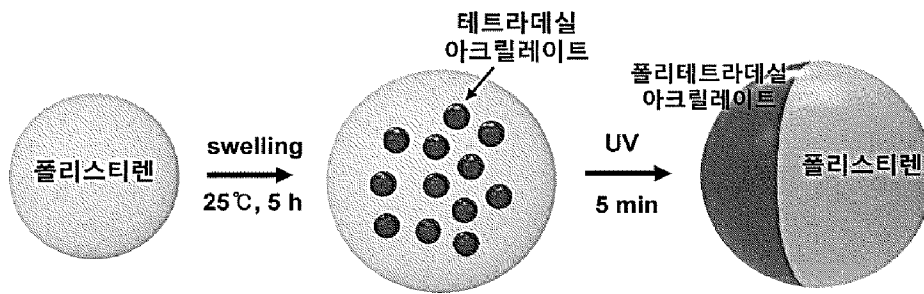
[134] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

청구범위

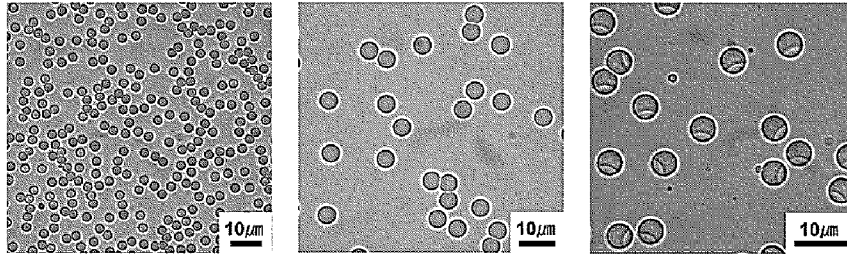
- [청구항 1] 야누스 마이크로 입자로서, 상기 입자는 폴리스티렌을 포함하는 제1도메인; 및 폴리에테트라데실 아크릴레이트를 포함하는 제2도메인을 포함하는 야누스 마이크로 입자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 제1도메인의 폴리스티렌은 표면에 친수성 물질 유도기가 공유결합된 것인, 야누스 마이크로 입자.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 제1도메인은, 폴리스티렌을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 코팅된 친수성 물질 코팅층을 포함하는 것인, 야누스 마이크로 입자.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 친수성 물질 코팅층은 폴리스티렌의 표면에 공유결합된 친수성 물질 유도기에 친수성 물질이 결합된 것인, 야누스 마이크로 입자.
- [청구항 5] 제2항에 있어서, 상기 친수성 물질 유도기는 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 및 폴록사머로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 야누스 마이크로입자.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 친수성 물질은 실리카 나노입자를 포함하는 것인, 야누스 마이크로 입자.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 야누스 마이크로 입자는 입자 전체에 대한 제2도메인의 비등방성도가 0.25 내지 0.75인, 야누스 마이크로 입자.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 야누스 마이크로 입자는 등가구형으로 환산했을 때의 직경이 1마이크로미터 내지 100마이크로미터인, 야누스 마이크로 입자.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 야누스 마이크로 입자를 포함하는 에멀전 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 에멀전은 피커링 에멀전인, 에멀전 조성물.
- [청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 에멀전은 상기 야누스 마이크로 입자의 전체에 대한 제2도메인의 비등방성도가 0.25이상 0.37미만인 경우 유중수형(w/o), 0.37이상 0.75미만인 경우 수중유형(o/w)인 것인, 에멀전 조성물.
- [청구항 12] 제9항의 에멀전 조성물을 포함하는 화장료 조성물.
- [청구항 13] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 야누스 마이크로 입자를 제조하는 방법으로서,
 (1) 분산중합에 의해 폴리스티렌 입자를 합성하는 과정;
 (2) 알코올과 물의 혼합용매에 상기 폴리스티렌 입자를 분산시키는 과정;
 (3) 테트라데실아크릴레이트 단량체를 상기 혼합용매에 투입하여

- 폴리스티렌 입자 내부에 상기 테트라테실아크릴레이트 단량체를 흡수시켜 폴리스티렌 입자를 팽윤시키는 과정; 및
- (4) 광중합을 통해 테트라아크릴레이트를 중합시키며 상분리를 일으키는 과정을 포함하는, 야누스 마이크로 입자를 제조하는 방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 상기 과정 (1)의 분산중합은 폴리스티렌 입자 표면에 친수성 물질 유도기를 생성시키기 위한 화합물의 존재 하에 수행되는 것인, 야누스 마이크로 입자를 제조하는 방법.
- [청구항 15] 제13항에 있어서, 상기 방법은 상기 과정 (4) 후 실리카 나노입자를 친수성 물질 유도기에 결합시켜 친수성 물질 코팅층을 형성하는 과정 (5)를 더 포함하는 것인, 야누스 마이크로 입자를 제조하는 방법.
- [청구항 16] 제13항에 있어서, 상기 과정 (2)의 혼합용매는 C1-C6의 알코올:물이 4:1 내지 1:4의 부피비율로 혼합된 용액인, 야누스 마이크로 입자를 제조하는 방법.
- [청구항 17] 제13항에 있어서, 상기 과정 (3)은 가교제 및 광중합 개시제 중 어느 하나 이상을 투입하여 수행하는 것인, 야누스 마이크로 입자를 제조하는 방법.
- [청구항 18] 양친매성 마이크로 입자 구조 조절 방법으로서,
상기 양친매성 마이크로 입자는
(1) 분산중합에 의해 폴리스티렌 입자를 합성하는 과정;
(2) 알코올과 물의 혼합용매에 상기 폴리스티렌 입자를 분산시키는 과정;
(3) 알킬아크릴레이트 단량체를 상기 혼합용매에 투입하여 폴리스티렌 입자 내부에 상기 알킬아크릴레이트 단량체를 흡수시켜 팽윤시키는 과정; 및
(4) 광중합을 통해 알킬아크릴레이트를 중합시키며 상분리를 일으키는 과정을 포함하는 방법으로 제조되고,
상기 마이크로 입자 구조 조절은
상기 알킬아크릴레이트 단량체의 알킬 탄소수 변화;
상기 혼합용매의 변화; 및
상기 폴리스티렌 입자의 팽윤 비율 변화 중
어느 하나 이상을 통해 수행되는,
양친매성 마이크로 입자 구조 조절 방법.
- [청구항 19] 제18항에 있어서, 상기 알킬 탄소수 변화는 5 내지 20 범위 내에서 변화하는 것인, 양친매성 마이크로 입자 구조 조절 방법.
- [청구항 20] 제18항에 있어서, 상기 혼합용매의 변화는 C1-C6의 알코올:물의 부피비율이 4:1 내지 1:4의 범위 내에서 변화하는 것인, 양친매성 마이크로 입자 구조 조절 방법.
- [청구항 21] 제18항에 있어서, 상기 팽윤 비율 변화는 야누스 마이크로 입자의 전체에 대한 제2도메인의 비등방성도가 0.25 내지 0.75가 되도록 변화하는 것인, 양친매성 마이크로 입자 구조 조절 방법.

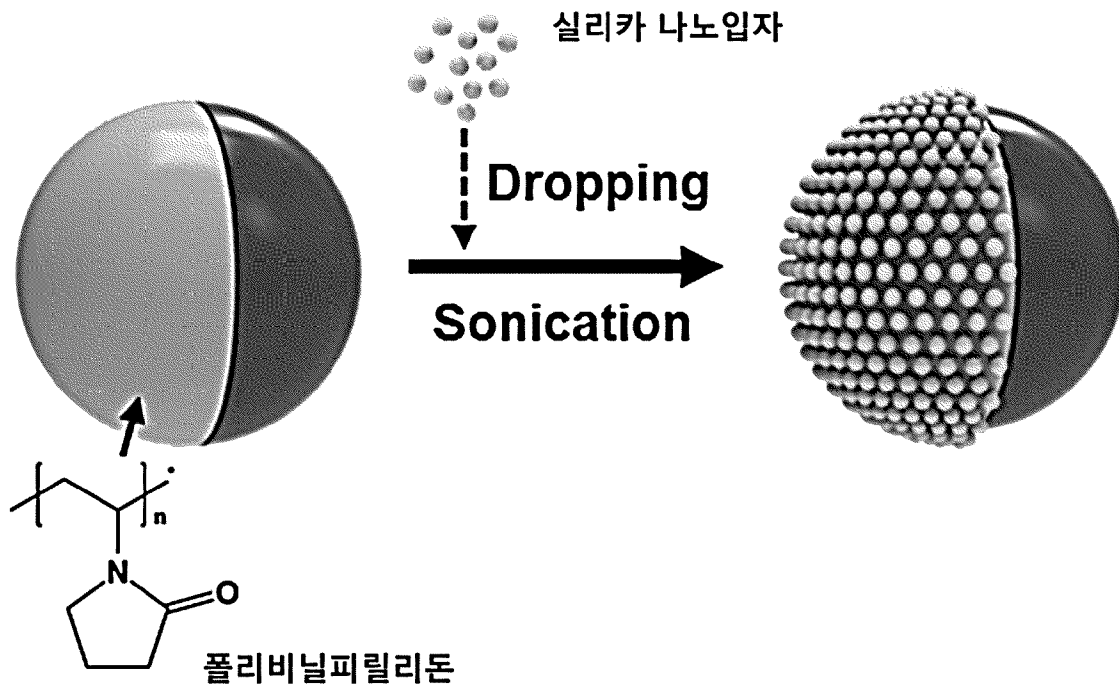
[도1]



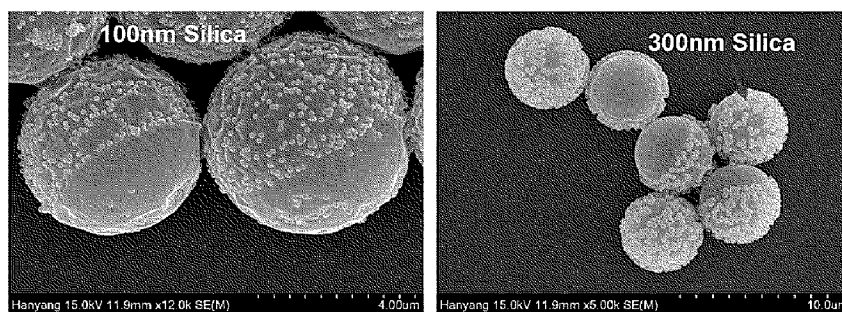
[도2]



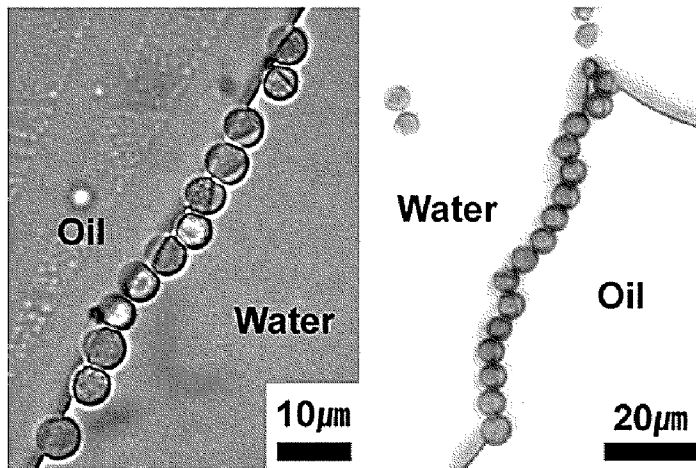
[도3]



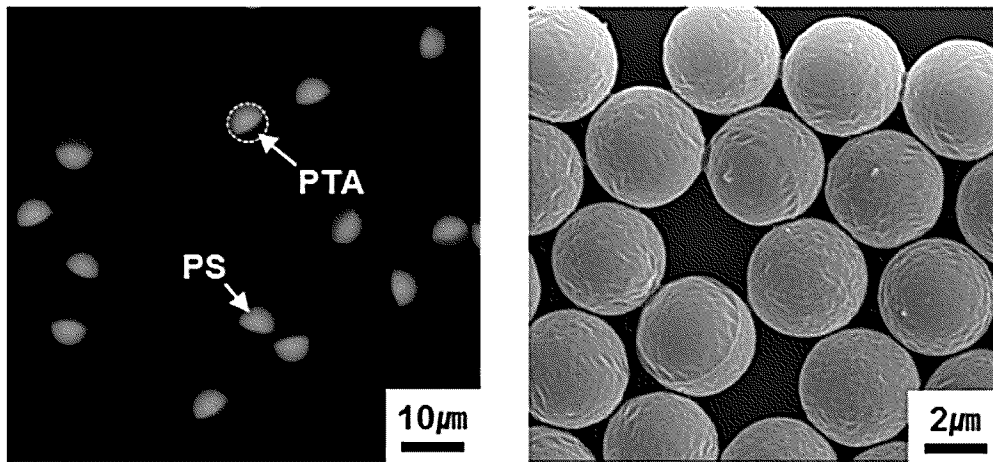
[도4]



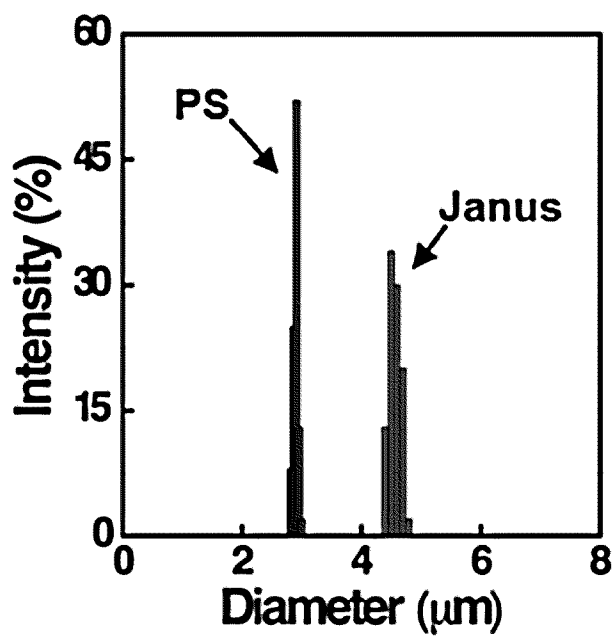
[도5]



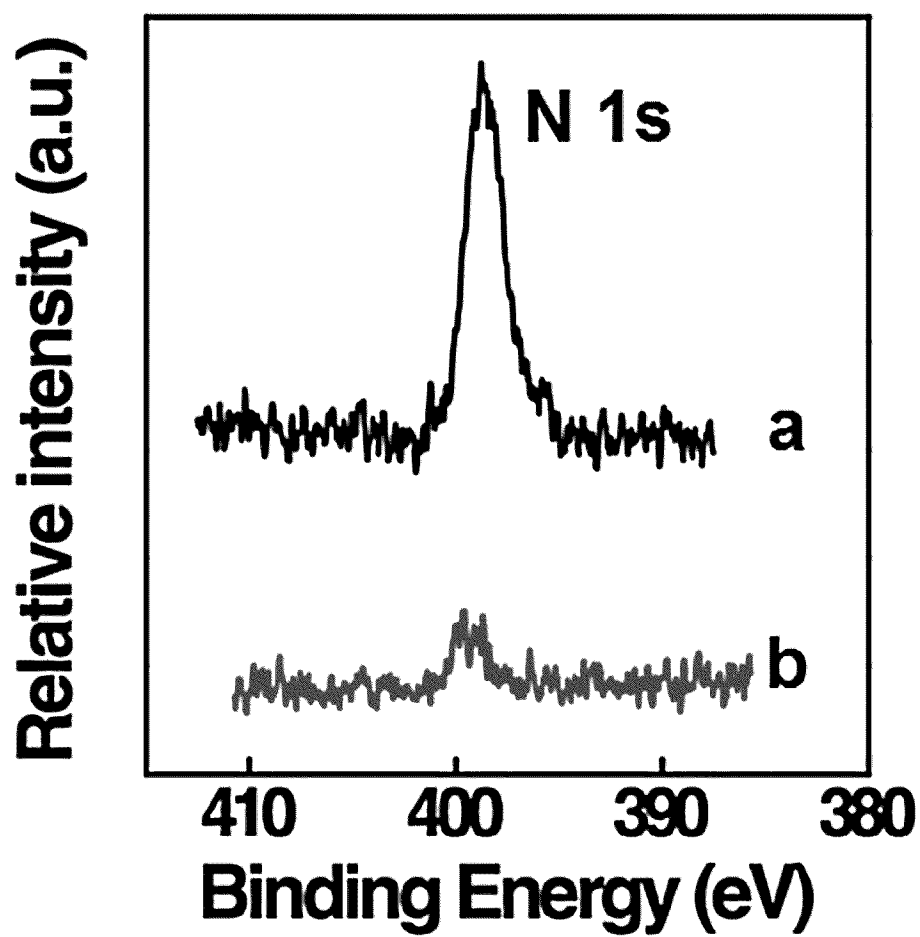
[도6]



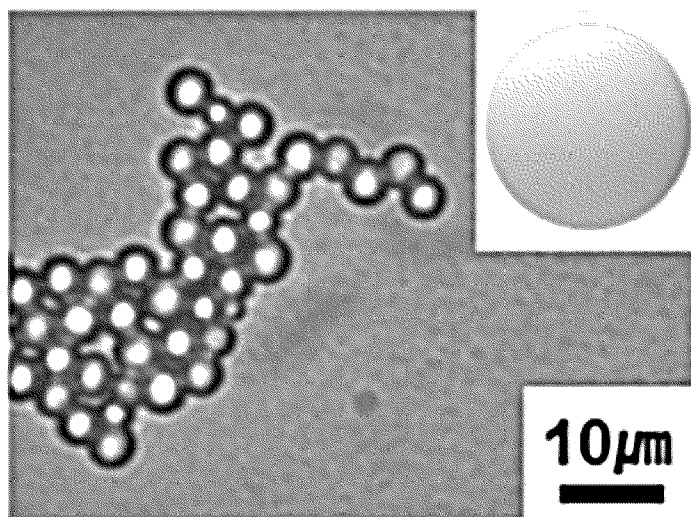
[도7]



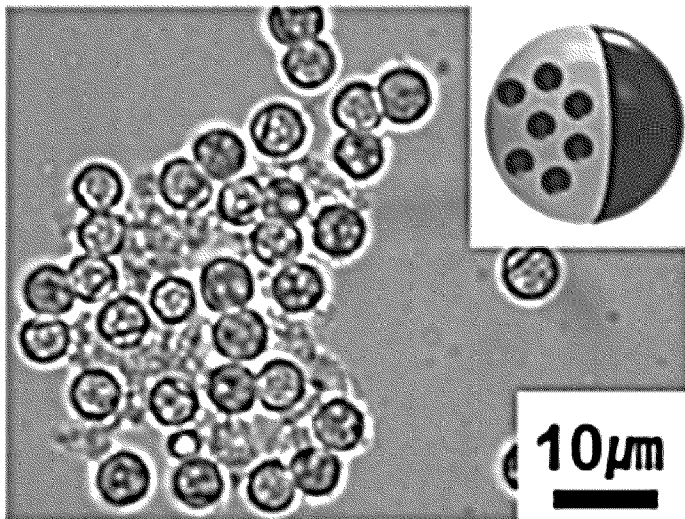
[도8]



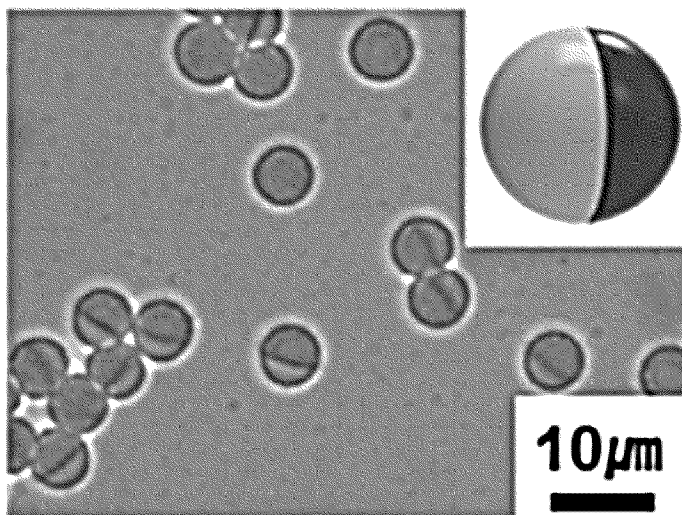
[도9a]



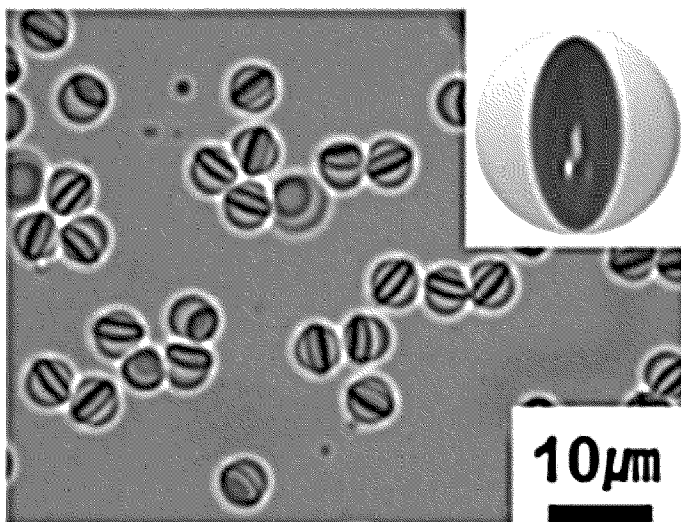
[도9b]



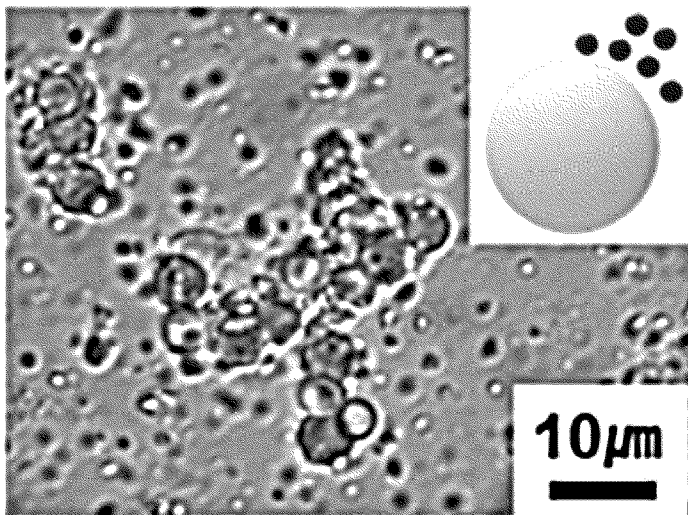
[도9c]



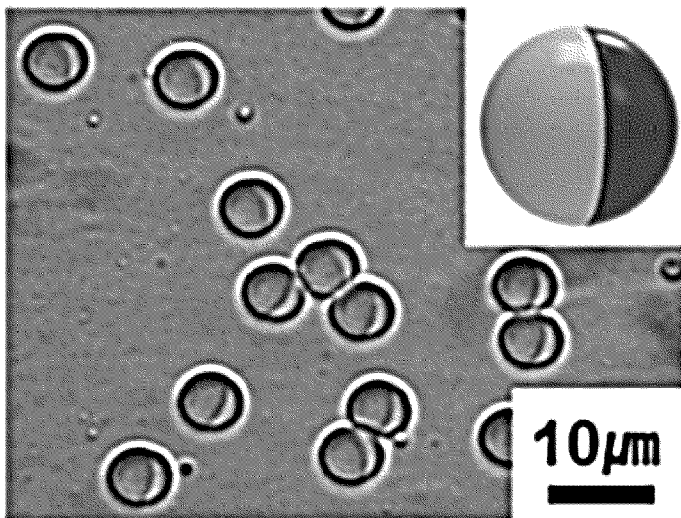
[도9d]



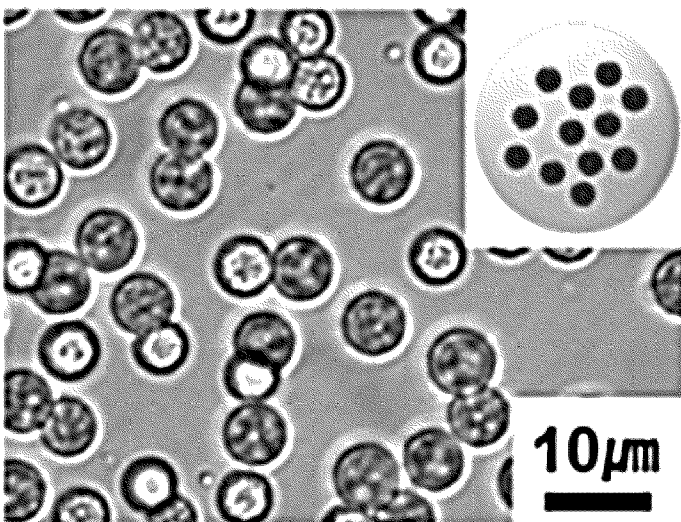
[도9e]



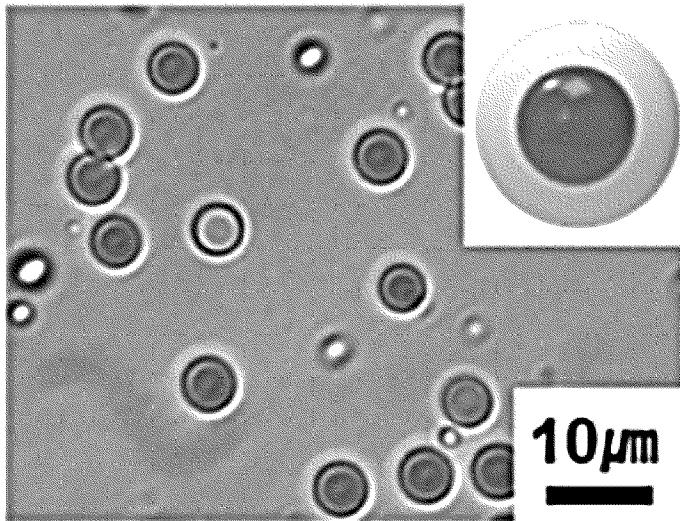
[도9f]



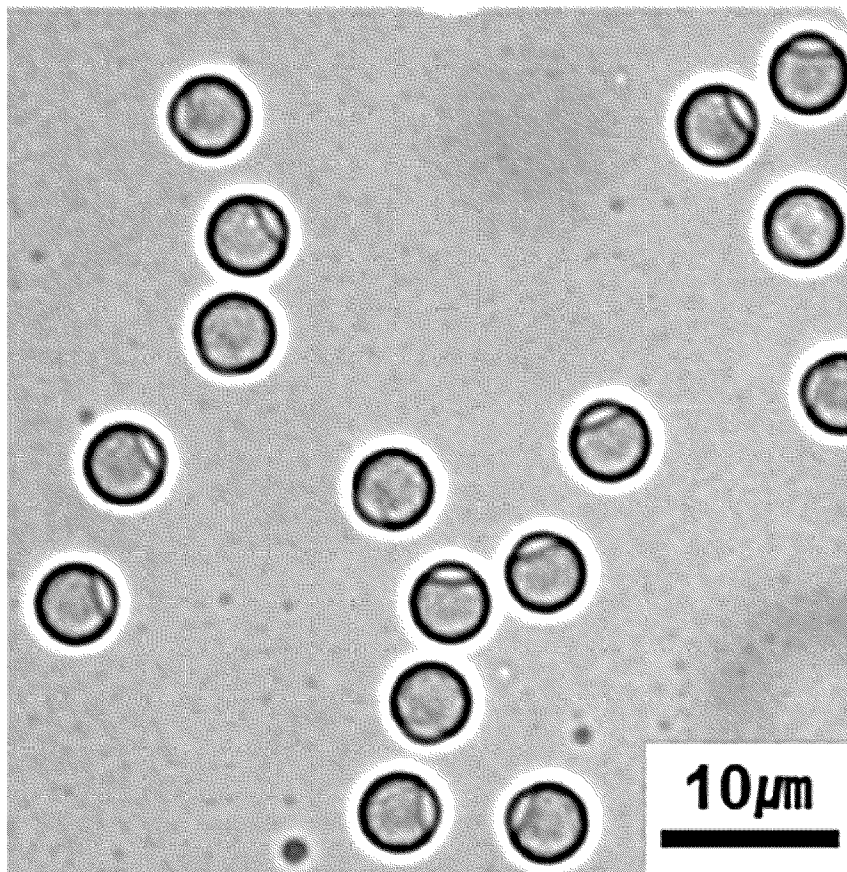
[도9g]



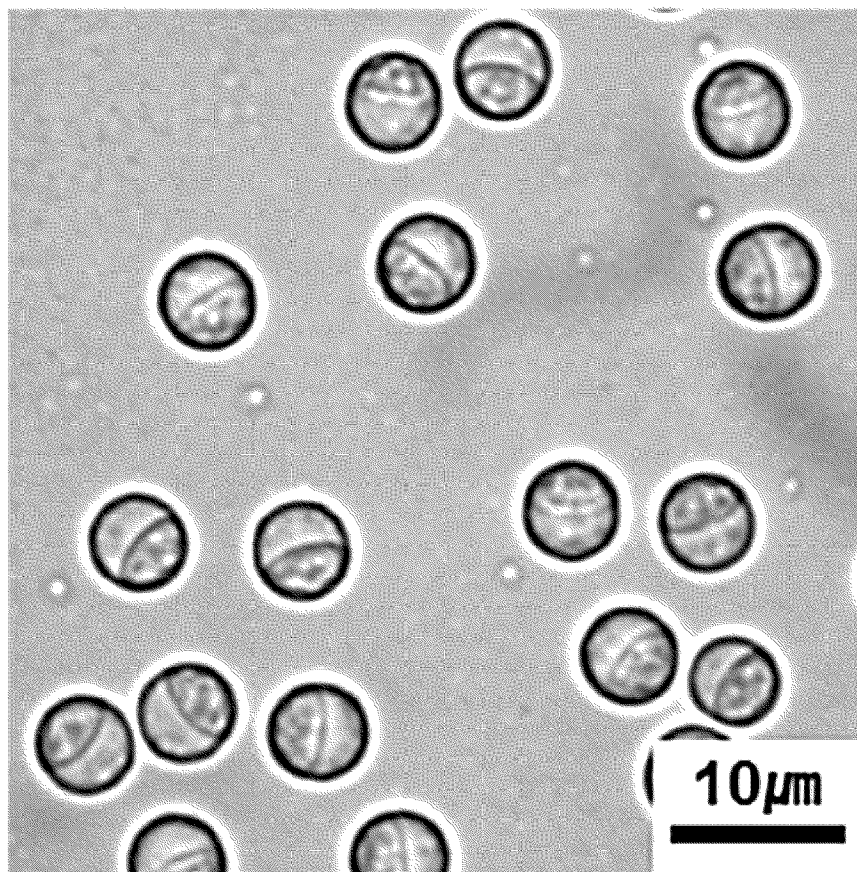
[도9h]



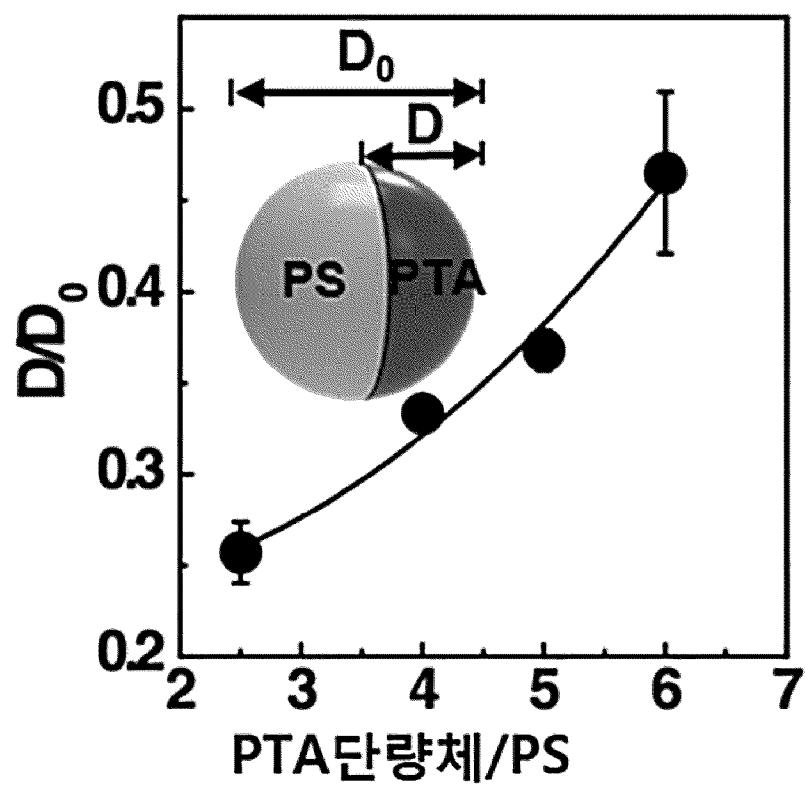
[도10a]



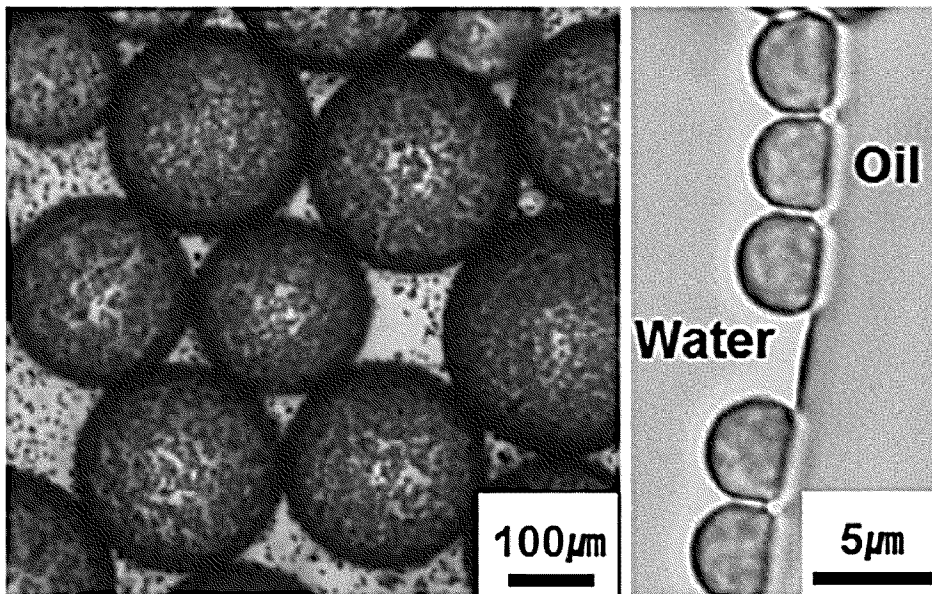
[도10b]



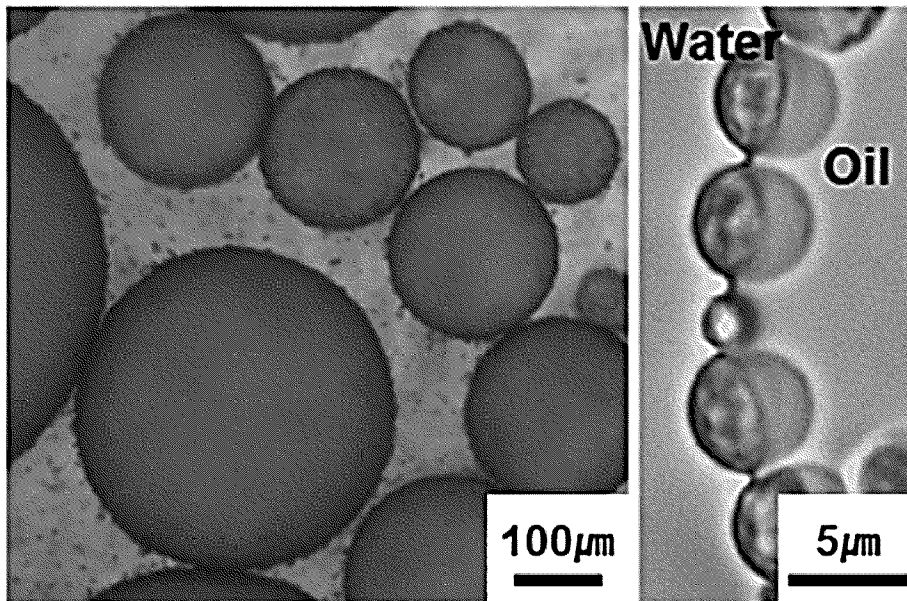
[도10c]



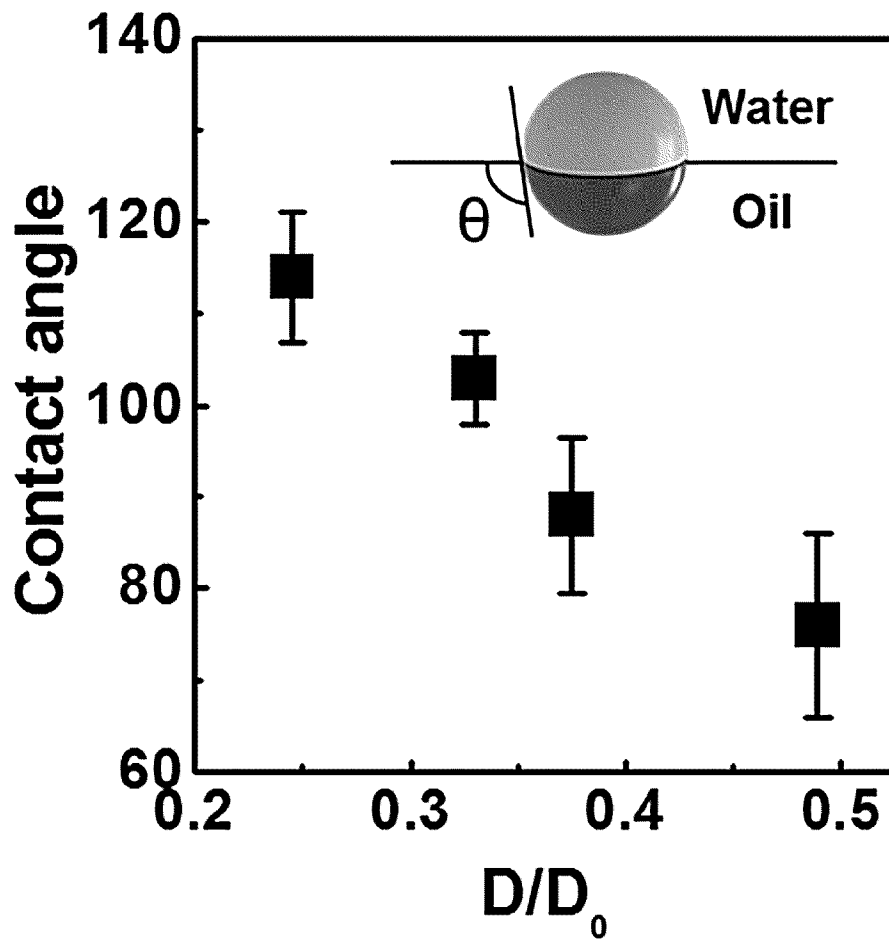
[도11a]



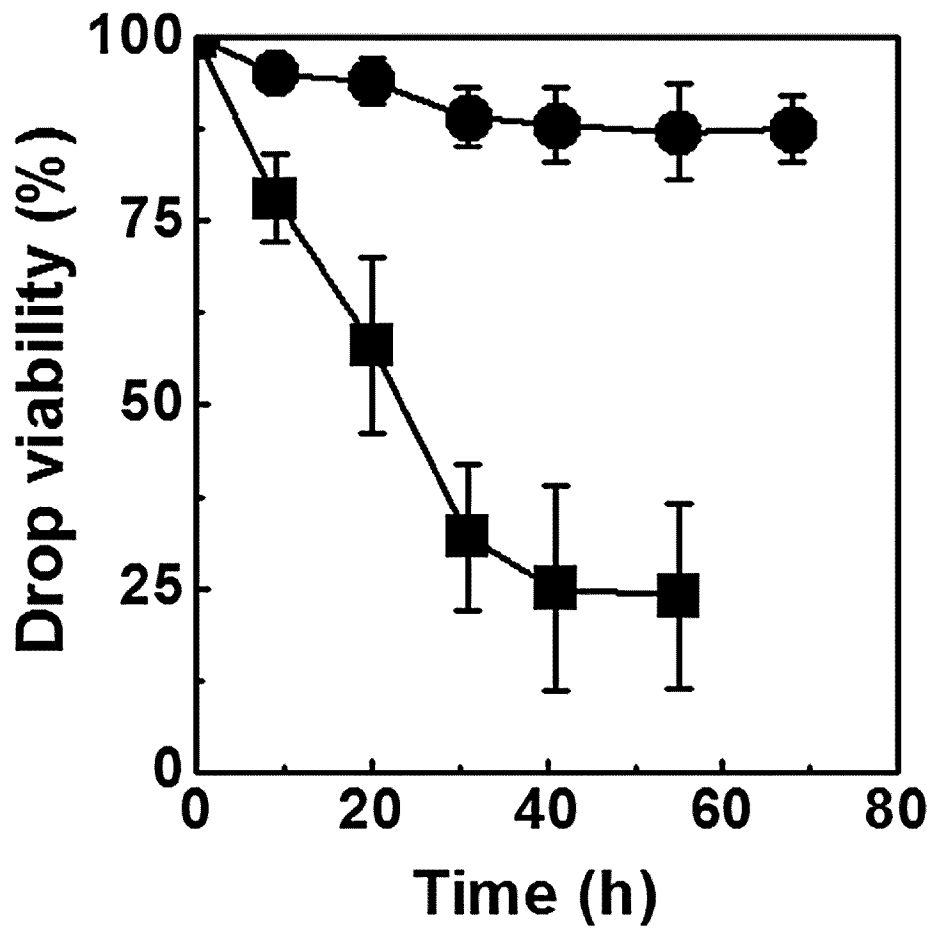
[도11b]



[도12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/005487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 8/81(2006.01)i, A61K 8/84(2006.01)i, A61K 8/25(2006.01)i, A61K 8/06(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 8/81; A61K 8/02; A61K 8/25; B01F 17/00; C08J 3/11; A61K 8/84; A61K 8/06; 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) & Keywords: janus micro particle, polystyrene, polytetradecylacrylate, silica nano-particle, the degree of Janusity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM, Jeong Won et al., "Fabrication and Assembly of Monodisperse Janus Microparticles with Controlled Phase and Chemical Anisotropies", Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry Conference, Busan BEXCO, 29 April 2015-01 May 2015, vol. 19, no. 1, abstract See abstract.	1,7,8,13,16-21
Y		2-6,9-12,14,15
Y	ONISHI, Shohei et al., "Preparation of Janus Particles with Different Stabilizers and Formation of One-dimensional Particle Arrays", Langmuir, 25 December 2014, vol. 31, no. 2, pages 674-678 See abstract; page 676, right column; and figure 4.	2-6,14,15
Y	US 2007-0231355 A1 (QUADIR, Murat et al.) 04 October 2007 See claims 1-2; paragraphs [0019], [0122], [0130]; and figure 1A.	9-12
A	US 2015-0291742 A1 (THE TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA) 15 October 2015 See abstract; claims 1-26; pages 3-5; and figures 2a-2d.	1-21
A	JP 2009-091289 A (SHISEIDO CO., LTD.) 30 April 2009 See abstract; claims 1-13; and figure 1.	1-21



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

23 FEBRUARY 2017 (23.02.2017)

Date of mailing of the international search report

23 FEBRUARY 2017 (23.02.2017)

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

International application No.

PCT/KR2016/005487

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHO, Jangwoo et al., "Fabrication of Uniform Janus Microspheres by Photopolymerization-driven Phase Separation and Their Asymmetric Functionalization with Nanoparticles", Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS), Japan Kyushu Nagasaki Prefecture Arkas Sasebo Center, 24 November 2015, Poster P-010 See the entire document. (The above document pertains to a document declaring "non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty" by the applicant.)	1-21
X	KIM, Jeong Won et al., "Synthesis of Monodisperse Bi-compartmentalized Amphiphilic Janus Microparticles for Tailored Assembly at the Oil-water Interface", Angewandte Chemie International Edition, March 2016, vol. 55, pages 4509-4513 See the entire document. (The above document pertains to a document declaring "non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty" by the applicant.)	1-21
X	CHO, Jangwoo et al., "Synthesis of Monodisperse Bi-compartmentalized Amphi-philic Janus Microparticles for Tailored Assembly at the Oil-water Interface", 2016 Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry Spring Meeting and International Conference, Yeosu Expo Convention Center, 02-04 May 2016, Poster 2P-518 See the entire document. (The above document pertains to a document declaring "non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty" by the applicant.)	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/005487

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2007-0231355 A1	04/10/2007	EP 1813253 A1	01/08/2007
US 2015-0291742 A1	15/10/2015	NONE	
JP 2009-091289 A	30/04/2009	JP 5038842 B2	03/10/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A61K 8/81(2006.01)i, A61K 8/84(2006.01)i, A61K 8/25(2006.01)i, A61K 8/06(2006.01)i, A61Q 19/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A61K 8/81; A61K 8/02; A61K 8/25; B01F 17/00; C08J 3/11; A61K 8/84; A61K 8/06; 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) & 키워드: 야누스 마이크로 입자, 폴리스티렌, 폴리테트라데실 아크릴레이트, 실리카 나노입자, 비등방성도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	김정원 등, 'Fabrication and assembly of monodisperse janus microparticles with controlled phase and chemical anisotropies', 한국공업화학회 학술대회, 부산 BEXCO, 2015.04.29~2015.05.01, 19권, 1호, 초록 초록 참조.	1, 7, 8, 13, 16-21
Y		2-6, 9-12, 14, 15
Y	ONISHI, SHOHEI 등, 'Preparation of janus particles with different stabilizers and formation of one-dimensional particle arrays', Langmuir, 2014.12.25., 31권, 2호, 페이지 674-678 요약; 페이지 676, 오른쪽 컬럼; 및 도면 4 참조.	2-6, 14, 15
Y	US 2007-0231355 A1 (QUADIR, MURAT 등) 2007.10.04 청구항 1-2; 문단 [0019], [0122], [0130]; 및 도면 1A 참조.	9-12
A	US 2015-0291742 A1 (THE TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA) 2015.10.15 요약; 청구항 1-26; 페이지 3-5; 및 도면 2a-2d 참조.	1-21
A	JP 2009-091289 A (SHISEIDO CO LTD) 2009.04.30 요약; 청구항 1-13; 및 도면 1 참조.	1-21

☒ 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

2017년 02월 23일 (23.02.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 02월 23일 (23.02.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



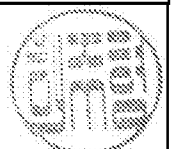
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CHO, JANGWOO 등, 'Fabrication of uniform janus microspheres by photopolymerization-driven phase separation and their asymmetric functionalization with nanoparticles', Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS), 일본 규슈 나가사키현 아루카스 사세보센터, 2015.11.24, 포스터 P-010 전체 문헌 참조. (본 문헌은 출원인에 의해 `신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외`가 선언된 문헌임)	1-21
X	KIM, JEONG WON 등, 'Synthesis of monodisperse bi-compartmentalized amphiphilic janus microparticles for tailored assembly at the oil-water interface', Angewandte Chemie International Edition, 2016.03, 55권, 페이지 4509-4513 전체 문헌 참조. (본 문헌은 출원인에 의해 `신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외`가 선언된 문헌임)	1-21
X	CHO, JANGWOO 등, 'Synthesis of monodisperse bi-compartmentalized amphiphilic janus microparticles for tailored assembly at the oil-water interface', 2016 한국공업화학회 춘계 총회 및 학술대회, 여수 엑스포 컨벤션 센터, 2016.05.02-04, 포스터 2P-518 전체 문헌 참조. (본 문헌은 출원인에 의해 `신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외`가 선언된 문헌임)	1-21

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 2007-0231355 A1

2007/10/04

EP 1813253 A1

2007/08/01

US 2015-0291742 A1

2015/10/15

없음

JP 2009-091289 A

2009/04/30

JP 5038842 B2

2012/10/03