

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 1일 (01.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/090972 A1

(51) 국제특허분류:

A61K 8/34 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)
A61K 8/36 (2006.01) A61K 8/89 (2006.01)
A61K 8/42 (2006.01) A61K 8/06 (2006.01)
A61K 8/72 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/013535

(22) 국제출원일: 2016년 11월 23일 (23.11.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0167597 2015년 11월 27일 (27.11.2015) KR

(71) 출원인: (주)아모레퍼시픽 (AMOREPACIFIC CORPORATION) [KR/KR]; 04386 서울시 용산구 한강대로 106, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김영선 (KIM, Youngsun); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR). 남진 (NAM, Jin); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR). 피봉수 (PI, Bong Soo); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR). 진유진 (JIN, Yu Jin); 17074 경

기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR). 안순애 (AN, Soon Ae); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR). 강병영 (KANG, Byungyoung); 17074 경기도 용인시 기흥구 용구대로 1920 아모레퍼시픽기술연구원, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 김순영 (KIM, Sun-young); 03151 서울시 종로구 종로 5길 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, DJ, 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, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: EMULSION COSMETIC COMPOSITION COMPRISING POLAR ORGANIC SOLVENT AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 극성 유기용매를 포함하는 유화 화장료 조성물 및 그 제조방법

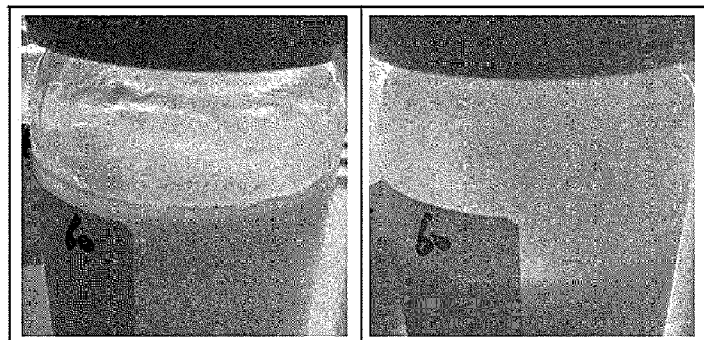
[도2]

AA

비교예 1

BB

실시예 1



AA ... Comparative example 1
BB ... Example 1

(57) Abstract: The present description relates to an emulsion cosmetic composition comprising amphiphilic anisotropic powder and a polar organic solvent. The amphiphilic anisotropic powder comprises first polymer spheroids, which are hydrophilic, and second polymer spheroids which are hydrophobic. The first polymer spheroids and second polymer spheroids bond in a structure in which the first and second polymer spheroids penetrate each other at least partly. The first polymer spheroids have a core-shell structure, and the shell comprises a functional group.

(57) 요약서: 본 명세서는 양친매성 이방성 분체 및 극성 유기용매를 포함하는 유화 화장료 조성물이고, 상기 양친매성 이방성 분체는, 친수성인 제 1 고분자 스페로이드 및 소수성인 제 2 고분자 스페로이드를 포함하고, 상기 제 1 고분자 스페로이드 및 제 2 고분자 스페로이드는 적어도 부분적으로 상대 고분자 스페로이드를 침투하는 구조로 결합하고, 상기 제 1 고분자 스페로이드는 코어-셸 구조를 갖고, 상기 셸은 관능기를 포함하는, 유화 화장료 조성물에 관하여 기술한다.



WO 2017/090972 A1



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 극성 유기용매를 포함하는 유화 화장료 조성물 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 명세서는 극성 유기용매를 포함하는 유화 화장료 조성물 및 그 제조방법에 관한다.

배경기술

- [2] 에탄올을 고함량으로 함유하는 화장품 제형은 청량한 사용감과 쿨링감을 부여할 수 있어 산뜻함을 추구하는 소비자를 대상으로 하는 화장품에 사용된다. 이와 같은 에탄올을 고함량으로 함유하는 화장품은 스킨 제형으로 제조되는 것이 일반적이며, 스킨 제형의 특성상 피부 보습력이 충분하지 않을 수 있다.
- [3] 유화 화장료 제형은 유연한 사용감과 함께 피부에 보습력을 부여할 수 있다. 통상 유화를 위하여 사용되는 계면활성제는 유화 형성 후 유화 입자의 유화 계면을 순환하는 동적 유화 상태를 나타낸다. 유화 화장료에 첨가되는 경우 에탄올은 온도 상승에 따른 부피 팽창도가 크며, 계면활성제의 유화 계면에 영향을 주어 유화 안정성을 저해할 수 있다.
- [4] 고분자로 이루어진 구형 미세 입자는 그 제조방법에 따라서 사이즈와 형태가 조절됨에 따라 응용 가능성이 확대되고 있다. 그 응용 예들 중에 하나로 미세 구형 입자를 이용하여 안정화된 거대 유화 입자를 형성할 수 있는 피커링 에멀전이 있다. 구형 입자의 친수성/소수성 정도에 따라서 수상과 유상 사이에 접촉각(θ)이 차이가 나고 접촉각 90° 이상에서는 O/W 유화 입자를 형성하고 90° 이하에서는 W/O 유화 입자를 형성한다.
- [5] 미세 구형 입자에 친수성과 소수성을 동시에 가지는 양친매성을 부여함으로써 새로운 이방성 분체를 제조하려는 시도가 있어 왔다. 그 예로 야누스 구형입자를 들 수 있다. 하지만 이러한 구형의 형태학적 제한 때문에 화학적인 이방성에는 한계가 있다. 즉, 형태학적으로는 이방성일지라도 전체적으로 소수성이거나 친수성이어서 화학적 이방성에 한계가 있었다.
- [6] 이에 기하학적인 형태 조절과 함께 화학적인 이방성을 부여함으로써 계면활성력을 가지는 이방성 분체의 제조가 시도되어 왔으나, 양친매성 이방성 분체의 그 응용가능성이 크다는 장점에도 불구하고 현재까지는 그 대량 생산이 가능한 제조방법이 구체적으로 개발되지 못하였고, 산업적으로 균일하게 대량 생산하기 어렵다는 문제점이 있어 실질적인 산업적인 응용이 이루어지지 않았다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 일 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 에탄올을 포함하는 유화

안정성이 우수한 유화 화장료를 제공하는 것이다.

- [8] 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 고함량의 에탄올을 포함하면서도 유화 안정성이 우수한 유화 화장료를 제공하는 것이다.
- [9] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 가벼운 사용감의 유화 화장료를 제공하는 것이다.
- [10] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 유연한 사용감과 청량한 사용감을 동시에 부여할 수 있는 유화 화장료를 제공하는 것이다.
- [11] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 보습력이 우수하면서 쿨링감을 부여할 수 있는 유화 화장료를 제공하는 것이다.
- [12] 또 다른 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 저점도의 흐름성이 있으면서도 안정성이 우수한 유화 화장료를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 일 관점에서, 본 발명은 양친매성 이방성 분체 및 극성 유기용매를 포함하는 유화 화장료 조성물이고,
- [14] 상기 양친매성 이방성 분체는,
- [15] 친수성인 제1고분자 스펜로이드 및 소수성인 제2고분자 스펜로이드를 포함하고,
- [16] 상기 제1고분자 스펜로이드 및 제2고분자 스펜로이드는 적어도 부분적으로 상대 고분자 스펜로이드를 침투하는 구조로 결합하고,
- [17] 상기 제1고분자 스펜로이드는 코어-셸 구조를 갖고, 상기 셸은 관능기를 포함하는, 유화 화장료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [18] 일 관점에서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 극성 유기용매를 포함하는 유화 안정성이 우수한 유화 화장료를 제공하는 것이다.
- [19] 다른 관점에서, 본 발명은 고함량의 극성 유기용매를 포함하면서도 유화 안정성이 우수한 유화 화장료를 제공할 수 있다.
- [20] 또 다른 관점에서, 본 발명은 가벼운 사용감의 유화 화장료를 제공할 수 있다.
- [21] 또 다른 관점에서, 본 발명은 유연한 사용감과 청량한 사용감을 동시에 부여할 수 있는 유화 화장료를 제공할 수 있다.
- [22] 또 다른 관점에서, 본 발명은 보습력이 우수하면서 쿨링감을 부여할 수 있는 유화 화장료를 제공할 수 있다.
- [23] 또 다른 관점에서, 본 발명은 저점도의 흐름성이 있으면서도 안정성이 우수한 유화 화장료를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양친매성 이방성 분체를 형성하는 모식도이다.
- [25] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 조성물을 60°C에서 14일 보관한 후 제형 외관을

관찰한 사진이다.

[26] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 조성물의 30°C에서 4주 동안의 점도 변화를 나타낸 그래프이다.

[27] 도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 조성물의 30°C에서의 유화 입자를 관찰한 광학 현미경 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 출원의 실시예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 본 출원에 개시된 기술은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 출원의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면에서 각 구성요소를 명확하게 표현하기 위하여 구성요소의 폭이나 두께 등의 크기를 다소 확대하여 나타내었다. 또한, 설명의 편의를 위하여 구성요소의 일부만을 도시하기도 하였으나, 당업자라면 구성요소의 나머지 부분에 대하여도 용이하게 파악할 수 있을 것이다. 또한, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 출원의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원의 사상을 다양한 다른 형태로 구현할 수 있을 것이다.

[29] 본 명세서에서 “치환된”은 별도의 정의가 없는 한, 본 발명의 작용기 중 하나 이상의 수소 원자가 할로젠 (F, Cl, Br 또는 I), 히드록시기, 니트로기, 이미노기(=NH, =NR, R은 탄소수 1-10의 알킬기이다), 아미디노기, 히드라진 또는 히드라존기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로시클로알킬기로 치환되는 것을 의미할 수 있다.

[30] 본 명세서에서 본 명세서에서 “(메트)아크릴”은 아크릴(acryl) 및/또는 메타크릴(methacryl)을 의미할 수 있다.

[31] 본 명세서에서 양친매성 이방성 분체의 입자 크기는 분체 입자의 가장 긴 길이인 최장경(maximum length)을 측정한 것이다. 본 명세서에서 양친매성 분체의 입자 크기 범위는 조성물 내에 존재하는 양친매성 이방성 분체의 95% 이상이 상기 범위 내에 속함을 의미한다.

[32] 본 명세서에서 유화 입자의 평균 입경이란 단일 입자의 지름의 평균값을 의미한다. 본 명세서에서 유화 입자의 평균 입경 범위는 조성물 내에 존재하는 유화 입자의 95% 이상이 상기 범위 내에 속함을 의미한다.

[33]

[34] 본 발명 일 실시예에 따르면, 양친매성 이방성 분체 및 극성 유기용매를 포함하는 유화 화장료 조성물을 제공한다.

[35] 본 실시예에서, 상기 극성 유기용매는 조성물에 청량감, 쿨링감을 부여할 수 있으며, 예를 들어 에탄올, 아세트산 및 디메틸아미드 등을 사용할 수 있으나

- 이에 제한되지 않는다. 일예에서, 상기 극성 유기용매는 에탄올일 수 있다.
- [36] 상기 극성 유기용매는 조성물 총 중량에 대하여 0.0001 중량% 내지 70중량%, 예를 들어 10중량% 내지 50중량%로 포함될 수 있다. 예를 들어 상기 극성 유기용매는 조성물 총 중량에 대하여 0.0001중량% 이상, 0.001중량% 이상, 0.01중량% 이상, 0.05중량% 이상, 0.1중량% 이상, 0.2중량% 이상, 0.3중량% 이상, 0.4중량% 이상, 0.5중량% 이상, 0.6중량% 이상, 0.7중량% 이상, 0.8중량% 이상, 0.9중량% 이상, 1중량% 이상, 2중량% 이상, 3중량% 이상, 4중량% 이상, 5중량% 이상, 6중량% 이상, 7중량% 이상, 8중량% 이상, 9중량% 이상, 10중량% 이상, 11중량% 이상, 12중량% 이상, 13중량% 이상, 14중량% 이상, 15중량% 이상, 16중량% 이상, 17중량% 이상, 18중량% 이상, 19중량% 이상, 20중량% 이상, 21중량% 이상, 22중량% 이상, 23중량% 이상, 24중량% 이상, 25중량% 이상, 26중량% 이상, 27중량% 이상, 28중량% 이상, 29중량% 이상, 또는 30중량% 이상이고, 70중량% 이하, 69 중량% 이하, 68 중량% 이하, 67 중량% 이하, 66 중량% 이하, 65 중량% 이하, 64 중량% 이하, 63 중량% 이하, 62 중량% 이하, 61 중량% 이하, 60 중량% 이하, 59 중량% 이하, 58 중량% 이하, 57 중량% 이하, 56 중량% 이하, 55 중량% 이하, 54 중량% 이하, 53 중량% 이하, 52 중량% 이하, 51 중량% 이하, 50중량% 이하, 49중량% 이하, 48중량% 이하, 47중량% 이하, 46중량% 이하, 45중량% 이하, 44중량% 이하, 43중량% 이하, 42중량% 이하, 41중량% 이하, 40중량% 이하, 39중량% 이하, 38중량% 이하, 37중량% 이하, 36중량% 이하, 35중량% 이하, 34중량% 이하, 33중량% 이하, 32중량% 이하, 31중량% 이하, 또는 30중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 범위 내에서 피부 안전성이 우수하면서 청량감과 쿨링감을 부여할 수 있다.
- [37] 본 실시예에 따르면 극성 유기용매를 10중량% 이상, 15중량% 이상 또는 20중량% 이상의 고함량으로 포함하면서도 유화 안전성을 유지할 수 있는 유화 조성물을 제공할 수 있다.
- [38] 본 실시예에서, 상기 양친매성 이방성 분체는 친수성인 제1고분자 스페로이드 및 소수성인 제2고분자 스페로이드를 포함하고, 상기 제1고분자 스페로이드 및 제2고분자 스페로이드는 적어도 부분적으로 상대 고분자 스페로이드를 침투하는 구조로 결합하고, 상기 제1고분자 스페로이드는 코어-셸 구조를 갖고, 상기 셸은 관능기를 포함할 수 있다.
- [39] 본 실시예에서 스페로이드는 고분자로 구성된 하나의 몸체로서, 예를 들어 구형체(sphere), 구상체(globoid) 또는 타원형체(oval shape)일 수 있으며, 몸체 단면에서 가장 긴 길이를 기준으로 마이크로 단위 또는 나노 단위의 장축 길이를 가질 수 있다.
- [40] 일예에서, 상기 제1 고분자 스페로이드의 코어와 제2 고분자 스페로이드는 비닐 고분자를 포함하며, 상기 제1 고분자 스페로이드의 셸은 비닐 모노머와 관능기를 함유하는 모노머의 공중합체를 포함할 수 있다.
- [41] 일예에서, 상기 비닐 고분자는 비닐 방향족계 고분자일 수 있으며, 일례로,

- 폴리스티렌일 수 있다.
- [42] 일예에서, 상기 비닐 모노머는 비닐 방향족계일 수 있다. 일례로, 상기 비닐 모노머는 치환 또는 비치환된 스티렌일 수 있다.
- [43] 일예에서, 상기 관능기는 실록산일 수 있다.
- [44] 일예에서, 상기 관능기를 함유하는 모노머는 실록산 함유 (메트)아크릴레이트일 수 있으며, 구체적으로, 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [45] 일예에서, 상기 제1 고분자 스페로이드의 셸은 친수성 관능기가 추가적으로 도입될 수 있다.
- [46] 일예에서, 상기 친수성 관능기는 음전하 또는 양전하를 가진 관능기 또는 PEG(Polyethylene glycol) 계열일 수 있으며, 카르복실산기, 설펜기, 포스페이트기, 아미노기, 알콕시기, 에스테르기, 아세테이트기, 폴리에틸렌글리콜기 및 하이드록실기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상일 수 있다.
- [47] 일예에서, 상기 제1고분자스페로이드의 셸은 당을 함유하는 관능기가 추가적으로 도입될 수 있다.
- [48] 일예에서, 상기 당을 함유하는 관능기는 N-{N-(3-트리에톡시실릴프로필)아미노에틸}글루콘아미드, N-(3-트리에톡시실릴프로필)글루콘아미드 및 N-{N-(3-트리에톡시실릴프로필)아미노에틸}-올리고-히아루론아미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래된 것일 수 있다.
- [49] 일예에서, 상기 양친매성 이방성 분체는 제1 고분자 스페로이드 및 제2 고분자 스페로이드가 결합된 결합부를 기준으로 대칭 형상, 비대칭 스노우맨(snowman) 형상 또는 비대칭 역스노우맨 형상을 가질 수 있다. 상기 스노우맨 형상은 결합되는 서로 크기가 상이한 제1 및 제2 고분자 스페로이드가 결합된 것을 의미한다.
- [50] 일예에서, 상기 양친매성 이방성 분체는 입자 크기가 100 내지 2500 nm일 수 있다. 다른 측면에서, 상기 양친매성 이방성 분체는 입자 크기가 100 내지 1500 nm, 100 내지 500 nm, 또는 200 내지 300 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 양친매성 이방성 분체는 입자 크기가 100 nm 이상, 200 nm 이상, 300 nm 이상, 400 nm 이상, 500 nm 이상, 600 nm 이상, 700 nm 이상, 800 nm 이상, 900 nm 이상, 1000 nm 이상, 1100 nm 이상, 1200 nm 이상, 1300 nm 이상, 1400 nm 이상 또는 1500 nm 이상일 수 있으며, 2500 nm 이하, 2400 nm 이하, 2300 nm 이하, 2200 nm 이하, 2100 nm 이하, 2000 nm 이하, 1900 nm 이하, 1800 nm 이하, 1700 nm 이하, 1600 nm 이하, 1500 nm 이하, 1400 nm 이하, 1300 nm 이하, 1200 nm 이하, 1100 nm 이하, 1000 nm 이하, 900 nm 이하, 800 nm 이하, 700 nm 이하, 600 nm 이하, 500 nm 이하, 400 nm 이하, 300 nm 이하 또는 200 nm 이하일 수 있다.

- [51] 일예에서, 상기 양친매성 이방성 분체는 2 내지 200 μm 의 거대 유화 입자를 형성할 수 있다. 다른 측면에서, 상기 양친매성 이방성 분체는 5 내지 200 μm , 10 내지 100 μm , 10 내지 50 μm , 또는 25 μm 의 거대 유화 입자를 형성하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 양친매성 이방성 분체는 2 μm 이상, 5 μm 이상, 10 μm 이상, 15 μm 이상, 20 μm 이상, 25 μm 이상, 30 μm 이상, 40 μm 이상, 50 μm 이상, 80 μm 이상, 100 μm 이상, 130 μm 이상, 150 μm 이상 또는 180 μm 이상이면서, 200 μm 이하, 180 μm 이하, 150 μm 이하, 130 μm 이하, 100 μm 이하, 80 μm 이하, 50 μm 이하, 40 μm 이하, 30 μm 이하, 25 μm 이하, 20 μm 이하, 15 μm 이하, 10 μm 이하 또는 5 μm 이하의 유화 입자를 형성할 수 있다.
- [52] 상기 양친매성 이방성 분체의 소수성 부분 및 친수성 부분이 계면에 대한 상이한 방향성을 가짐으로써 거대 유화 입자를 형성할 수 있다. 상기와 같은 거대 유화 입자에 의하여 낮은 점도를 가지는 유연한 사용감의 유화 제형을 제공할 수 있다.
- [53] 일반적인 분자 수준의 계면활성제에 의하여 형성되는 계면막이 동적 유화 상태를 이루는 반면 상기 양친매성 이방성 분체에 의하여 형성되는 유화 입자는 계면막의 두께가 수백 nm로 증가하며, 분체 간의 강한 결합을 통하여 견고한 계면막을 형성하게 된다. 이와 같은 계면막 형성을 통하여 유화 안정도가 향상되며, 극성 유기용매에 의하여 영향받지 않고 안정한 유화상태를 유지할 수 있다.
- [54] 일예에서, 상기 조성물은 상기 양친매성 이방성 분체를 조성물 총 중량에 대하여, 예를 들어 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.3 중량% 이상, 0.4 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 0.6 중량% 이상, 0.7 중량% 이상, 0.8 중량% 이상, 0.9 중량% 이상, 또는 1.0 중량% 이상이고, 20 중량% 이하, 19 중량% 이하, 18 중량% 이하, 17 중량% 이하, 16 중량% 이하, 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 13 중량% 이하, 12 중량% 이하, 11 중량% 이하, 10 중량% 이하, 9 중량% 이하, 8 중량% 이하, 7 중량% 이하, 6 중량% 이하, 5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 또는 3 중량% 이하로 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 조성물은 상기 양친매성 이방성 분체를 조성물 총 중량에 대하여 0.5% 내지 10중량%, 예를 들어 1% 내지 3%로 포함할 수 있다. 상기 범위 내에서 안정한 유화 입자 형성이 가능하며, 적절한 크기의 유화 입자를 형성할 수 있다.
- [55] 일예에서, 상기 조성물은 극성 유기용매와 양친매성 이방성 분체는 극성 유기용매:양친매성 이방성 분체의 중량비로 1~9:9~1, 예를 들어 1~9:1, 예를 들어 3:1의 비율로 포함할 수 있다. 상기 범위 내에서 극성 유기용매에 의한 영향 없이 안정한 유화상태를 유지할 수 있다.
- [56] 본 발명 일 실시예에 따른 화장료 조성물의 제조방법은 상기 양친매성 이방성 분체를 제조하고, 상기 제조된 양친매성 이방성 분체를 이용하여 유상부 및 수상부를 유화하는 것을 포함할 수 있다.
- [57] 본 발명 일 실시예에서, 상기 양친매성 이방성 분체는 제1모노머를 중합하여

제1고분자 스페로이드의 코어를 제조하고, 상기 제1고분자 스페로이드의 코어를 코팅하여 코어-셸 구조의 제1고분자 스페로이드를 제조하고, 상기 코어-셸 구조의 제1고분자 스페로이드와 제1모노머를 반응시켜 제2고분자 스페로이드가 형성된 양친매성 이방성 분체를 제조하는 것을 포함하여 제조될 수 있다.

[58] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양친매성 이방성 분체의 형성 원리를 나타낸 모식도이다. 상기 제조 방법에 의하여 제1 고분자 스페로이드의 코어가 제1고분자 스페로이드의 셸을 뚫고 외부로 성장하여 분체화되어 제2고분자 스페로이드를 형성할 수 있다.

[59] 일예에서, 상기 양친매성 이방성 분체는 (1) 제1 모노머 및 중합 개시제를 교반하여 제1 고분자 스페로이드의 코어를 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 제1 고분자 스페로이드의 코어를, 제1 모노머, 중합 개시제 및 관능기를 함유하는 모노머와 교반하여 코팅된 코어-셸 구조의 제1 고분자 스페로이드를 제조하는 단계; (3) 상기 제조된 코어-셸 구조의 제1 고분자 스페로이드를, 제2 모노머 및 중합 개시제와 교반하여 제2 고분자 스페로이드가 형성된 양친매성 이방성 분체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[60] 상기 (1), (2) 및 (3)단계에서 교반은 회전 교반일 수 있다. 균일한 입자 생성을 위하여 화학적인 개질과 더불어 균일한 기계적 혼합이 필요하기 때문에 회전 교반하는 것이 바람직하다. 상기 회전 교반은 원통형 회전 반응기에서 회전 교반할 수 있으나, 회전 교반 방법을 이에 한정하는 것은 아니다.

[61] 이때, 반응기 내부 디자인은 분체 형성에 큰 영향을 미친다. 원통형 회전 반응기 내 날개(baffles)의 크기와 위치, 및 임펠러(impeller)와의 간격 정도는 생성되는 입자의 균일성에 큰 영향을 미친다. 내부 날개와 임펠러의 블레이드(blade) 간격을 최소화하여 대류 흐름과 그 세기를 균일화하고, 분체 반응액은 날개 길이 이하로 투입되며 임펠러 회전속도는 고속을 유지하는 것이 바람직하다. 200 rpm 이상의 고속도로 회전될 수 있고, 반응기의 지름과 높이의 길이 비율은 1 내지 3 : 1 내지 5, 더욱 구체적으로 지름 10 내지 30 cm 및 높이 10 내지 50 cm일 수 있다. 반응기 크기는 반응 용량에 비례하여 변화가 가능하다. 또한, 원통형 회전 반응기의 재질은 세라믹, 유리 등일 수 있고, 교반시 온도는 50 내지 90 °C인 것이 바람직하다.

[62] 원통형 회전 반응기에서 단순 회전법은 균일한 입자의 생성을 가능하게 하고 에너지가 적게 소요되는 저에너지 방법이면서 반응 효율이 극대화되어 대량 생산을 가능하게 하는 특징이 있다. 종래 사용되었던 반응기 자체가 회전하는 텀블링 방식은 반응기 전체를 일정한 각도로 기울여서 고속으로 회전시켜야 하므로 고에너지가 필요하고 반응기의 크기가 제한적이었다. 반응기 크기의 한계 때문에 생성되는 양 또한 약 수백 mg 내지 수 g 정도의 소량으로 제한적이어서 대량 생산에 부적합하였다.

[63] 일예에서, 상기 제1 모노머와 제2 모노머는 동일 또는 상이할 수 있으며,

구체적으로 비닐 모노머일 수 있다. 또한, 상기 (2)단계에서 첨가되는 제1 모노머는 상기 (1)단계에서 사용된 제1 모노머와 동일하며, 각 단계에서 사용되는 중합 개시제는 동일 또는 상이할 수 있다.

- [64] 일예에서, 상기 비닐 모노머는 비닐 방향족계일 수 있다. 일례로, 상기 비닐 모노머는 치환되거나 또는 비치환된 스티렌일 수 있다.
- [65] 일예에서, 상기 중합 개시제는 라디칼 중합 개시제일 수 있으며, 구체적으로, 퍼옥사이드계, 아조계 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 또한, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨도 사용 가능하다.
- [66] 일예에서, 상기 (1)단계에서 제1 모노머 및 중합 개시제는 100 내지 1000 : 1의 중량비로 혼합할 수 있다. 다른 측면에서, 상기 제1 모노머 및 중합 개시제는 100 내지 750 : 1, 또는 100 내지 500 : 1, 또는 100 내지 250 : 1의 중량비로 혼합할 수 있다.
- [67] 다른 측면에서, 상기 (1)단계에서 제1 모노머, 중합 개시제와 함께 안정화제를 첨가하여 제1 모노머, 중합 개시제 및 안정화제를 100 내지 1000 : 1 : 0.001 내지 5의 중량비로 혼합할 수 있다. 분체 사이즈 및 형태는 초기 (1)단계의 제1 고분자 스페로이드 사이즈 조절에 따라 결정되고, 제1 고분자 스페로이드 사이즈는 제1 모노머, 중합 개시제 및 안정화제의 중량비에 따라 조절될 수 있다. 또한, 상기 범위의 중량비로 혼합함으로써, 이방성 분체의 균일도를 높일 수 있는 효과가 있다.
- [68] 일예에서, 상기 안정화제는 이온성 비닐 모노머일 수 있으며, 구체적으로 소듐 4-비닐벤젠설포네이트를 이용할 수 있다. 안정화제는 생성되는 입자의 팽윤을 막아주고 분체 표면에 양 또는 음 전하를 부여함으로써 입자 생성 중에 상호 합일(결합)을 정전기적으로 방지한다.
- [69] 양친매성 이방성 분체가 200 내지 250 nm의 크기를 가질 경우, 제 1모노머, 중합 개시제 및 안정화제의 중량비가 110 내지 130 : 1 : 1 내지 5, 구체적으로 115 내지 125 : 1 : 2 내지 4인 제1 고분자 스페로이드로부터 제조될 수 있다.
- [70] 또한, 양친매성 이방성 분체가 400 내지 450 nm의 크기를 가질 경우, 제 1모노머, 중합 개시제 및 안정화제의 중량비가 225 내지 240 : 1 : 1 내지 3, 구체적으로 230 내지 235 : 1 : 1 내지 3인 제1 고분자 스페로이드로부터 제조될 수 있다.
- [71] 또한, 양친매성 이방성 분체가 1100 내지 2500 nm의 크기를 가질 경우, 제 1모노머, 중합 개시제 및 안정화제의 중량비가 110 내지 130 : 1 : 0, 구체적으로 115 내지 125 : 1 : 0인 제1 고분자 스페로이드로부터 제조될 수 있다.
- [72] 또한, 비대칭 스노우맨 형상의 양친매성 이방성 분체는 제1 모노머, 중합 개시제 및 안정화제의 중량비가 100 내지 140 : 1 : 8 내지 12, 구체적으로 110 내지 130 : 1 : 9 내지 11 로 제조된 제1 고분자 스페로이드로부터 제조될 수 있다.
- [73] 또한, 비대칭 역스노우맨 형상의 양친매성 이방성 분체는 제1 모노머, 중합 개시제 및 안정화제의 중량비가 100 내지 140 : 1 : 1 내지 5, 구체적으로 110 내지

- 130 : 1 : 2 내지 4로 제조된 제1 고분자 스페로이드로부터 제조될 수 있다.
- [74] 일예에서, 상기 (2)단계에서 관능기를 함유하는 모노머는 실록산 함유 (메트)아크릴레이트일 수 있으며, 구체적으로, 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [75] 일예에서, 상기 (2)단계에서 제1 모노머, 중합 개시제 및 관능기를 함유하는 모노머는 80 내지 98 : 0.2 내지 1.0 : 1 내지 20의 중량비로 혼합할 수 있다. 다른 측면에서, 상기 제1 모노머, 중합 개시제 및 관능기를 함유하는 모노머는 160 내지 200 : 1 : 6 내지 40 중량비로 혼합할 수 있다. 중량비에 따라 코팅 정도를 조절할 수 있고 코팅 정도에 따라서 이후 양친매성 이방성 분체의 형상이 결정되며, 상기 중량비로 반응시킬 경우 처음 두께 대비 약 10 내지 30%, 구체적으로 20% 내외로 코팅 두께가 증가하게 되며, 코팅이 너무 두꺼워 분체화가 진행되지 않거나 너무 얇아 다방향으로 분체화되는 문제 없이 분체화가 잘 진행하게 된다. 또한, 상기 범위의 중량비로 혼합함으로써, 이방성 분체의 균일도를 높일 수 있는 효과가 있다.
- [76] 상기 (3)단계에 의하여, 코어-셸 구조의 제1고분자 스페로이드의 일방향으로부터 제1고분자 스페로이드의 코어의 일부가 셸을 투과하여 돌출되면서 돌출부가 제2모노머의 중합체에 의해 성장하여 이방성 분체의 형태를 형성할 수 있다.
- [77] 일예에서, 상기 (3)단계에서 제2 모노머 및 중합 개시제는 150 내지 250 : 1의 중량비로 혼합할 수 있다. 다른 측면에서, 상기 제2 모노머 및 중합 개시제는 160 내지 250 : 1, 또는 170 내지 250 : 1, 또는 180 내지 250 : 1, 또는 190 내지 250 : 1, 또는 200 내지 250 : 1, 또는 210 내지 250 : 1, 또는 220 내지 250 : 1, 또는 230 내지 250 : 1, 또는 240 내지 250 : 1의 중량비로 혼합할 수 있다.
- [78] 다른 측면에서, 상기 (3)단계에서 제2 모노머, 중합 개시제와 함께 안정화제를 첨가하여 제2 모노머, 중합 개시제 및 안정화제를 150 내지 250 : 1 : 0.001 내지 5의 중량비로 혼합할 수 있다. 안정화제의 구체적인 종류는 상술한 바와 같다. 상기 범위의 중량비로 혼합함으로써, 이방성 분체의 균일도를 높일 수 있는 효과가 있다.
- [79] 일예에서, 상기 (3)단계에서 제2 모노머 함량은 코어-셸 구조의 제1 고분자 스페로이드 중량이 100 중량부일 때 40 내지 300 중량부로 혼합할 수 있다. 구체적으로, 제2 모노머 함량이 코어-셸 구조의 제1 고분자 스페로이드 중량이 100 중량부일 때 40 내지 100 중량부일 경우 비대칭 스노우맨 타입의 분체가 얻어지고, 100 내지 150 중량부, 또는 110 내지 150 중량부일 경우 대칭 형상의 분체가 얻어지고, 150 내지 300 중량부, 또는 160 내지 300 중량부일 경우 비대칭 역스노우맨 타입의 분체가 얻어진다. 또한, 상기 범위의 중량비로 혼합함으로써, 이방성 분체의 균일도를 높일 수 있는 효과가 있다.
- [80]

- [81] 본 발명 다른 실시예에서, 본 발명 일실시예에 따른 양친매성 이방성 분체를 제조할 때에, 상기 (3) 단계 이후에 (4) 상기 제조된 이방성 분체에 친수성 관능기를 도입하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [82] 일예에서, 상기 (4)단계에서 친수성 관능기는 이에 제한하는 것은 아니나, 실란 커플링제와 반응 조절제를 이용하여 도입할 수 있다.
- [83] 일예에서, 상기 실란 커플링제는 (3-아미노프로필)트리메톡시실란, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민모늄 클로라이드, (N-숙시닐-3-아미노프로필)트리메톡시실란, 1-[3-(트리메톡시실릴)프로필]우레아 및 3-[3-(트리메톡시실릴)프로필옥시]-1,2-프로판디올로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상일 수 있으며, 구체적으로 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민일 수 있다.
- [84] 일예에서, 상기 실란 커플링제는 상기 (3)단계에서 제조된 이방성 분체 100중량부에 대하여 35중량부 내지 65중량부, 예를 들어 40중량부 내지 60중량부로 혼합할 수 있다. 상기 범위 내에서 친수화가 적절하게 이루어질 수 있다.
- [85] 일예에서, 상기 반응 조절제는 암모늄 하이드록사이드일 수 있다.
- [86] 일예에서, 상기 반응 조절제는 상기 (3)단계에서 제조된 이방성 분체 100중량부에 대하여 85중량부 내지 115중량부, 예를 들어 90중량부 내지 110중량부로 혼합할 수 있다. 상기 범위 내에서 친수화가 적절하게 이루어질 수 있다.
- [87]
- [88] 본 발명 또 다른 실시예에서, 본 발명 일실시예에 따른 양친매성 이방성 분체를 제조할 때에, 상기 (3) 단계 이후에 (4) 상기 제조된 이방성 분체에 당을 함유하는 관능기를 도입하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [89] 상기 (4)단계에서 당을 포함하는 관능기는 이에 제한하는 것은 아니나, 당 함유 실란커플링제와 반응 조절제를 이용하여 도입할 수 있다.
- [90] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 당 함유 실란커플링제는 N-{N-(3-트리에톡시실릴프로필)아미노에틸}글루콘아미드, N-(3-트리에톡시실릴프로필)글루콘아미드 및 N-{N-(3-트리에톡시실릴프로필)아미노에틸}-올리고-히아루론아미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [91] 예시적인 일 구현예에 따르면, 상기 반응 조절제는 암모늄 하이드록사이드일 수 있다.
- [92] 일예에서, 상기 반응 조절제는 상기 (3)단계에서 제조된 이방성 분체 100중량부에 대하여 85중량부 내지 115중량부, 예를 들어 90중량부 내지 110중량부로 혼합할 수 있다. 상기 범위 내에서 당을 함유하는 관능기의 도입이

적절하게 이루어질 수 있다.

[93]

[94] 상기 방법에 따른 양친매성 이방성 분체의 제조는 가교제를 사용하지 않아 제조상 영검이 없어 수율이 높고 균일하며, 단순 교반 방법을 이용하여 텀블링 방법에 비해 대량 생산이 용이하다. 특히, 300 nm 이하 크기의 나노 사이즈를 수십 g 내지 수십 kg 단위로 대량 생산할 수 있는 이점이 있다.

[95] 본 실시예에 따른 조성물은 수중유형 또는 유중수형 유화 조성물일 수 있으며, 예를 들어 수중유형일 수 있다.

[96] 본 실시예에 따른 조성물은 점도가 조성물은 점도가 예를 들어 1000 cps 이상, 1100 cps 이상, 1200 cps 이상, 1300 cps 이상, 1400 cps 이상, 1500 cps 이상, 1600 cps 이상, 1700 cps 이상, 1800 cps 이상, 1900 cps 이상, 2000 cps 이상, 2100 cps 이상, 2200 cps 이상, 2300 cps 이상, 2400 cps 이상, 또는 2500 cps 이상이고, 20000 cps 이하, 19000 cps 이하, 18000 cps 이하, 17000 cps 이하, 16000 cps 이하, 15000 cps 이하, 14000 cps 이하, 13000 cps 이하, 12000 cps 이하, 11000 cps 이하, 10000 cps 이하, 9000 cps 이하, 8800 cps 이하, 8700 cps 이하, 8600 cps 이하, 8500 cps 이하, 8400 cps 이하, 8300 cps 이하, 8200 cps 이하, 8100 cps 이하, 8000 cps 이하, 7900 cps 이하, 7800 cps 이하, 7700 cps 이하, 7600 cps 이하, 7500 cps 이하, 7400 cps 이하, 7300 cps 이하, 7200 cps 이하, 7100 cps 이하, 7000 cps 이하, 6900 cps 이하, 6800 cps 이하, 6700 cps 이하, 6600 cps 이하, 6500 cps 이하, 6400 cps 이하, 6300 cps 이하, 6200 cps 이하, 6100 cps 이하, 또는 6000 cps 이하일 수 있다. 예를 들어 상기 점도는 1,000 내지 20,000cps, 1,000 cps 내지 10,000 cps, 1,500 cps 내지 7,000 cps, 또는 2,000 cps 내지 6,000 cps 일 수 있다.

[97] 본 실시예에 따른 조성물은 극성 유기용매를 고함량으로 함유하는 경우에도 별도의 점증제나 왁스 등을 포함하지 않고도 유화 제형의 안정성을 유지할 수 있기 때문에 과량의 점증제 함유 없이 상술한 넓은 범위의 점도의 조성물을 제공할 수 있다. 고형 버터가 고함량으로 포함되는 경우에도 저점도, 예를 들어 1,000 cps 내지 10,000 cps, 2,000 cps 내지 8,000 cps, 또는 4,000 cps 내지 7,000 cps 범위의 저점도의 조성물 제조가 가능하다. 상기 범위 내에서 흐름성 있는 유연한 제형을 제공할 수 있어 끈적임 없는 산뜻한 사용감을 나타낼 수 있다.

[98] 본 실시예에 따른 조성물은 극성 유기용매를 포함하여 청량하며 쿨링감을 부여하는 사용감을 제공할 수 있는 유화 조성물을 제공할 수 있다.

[99] 본 실시예에 따른 조성물은 극성 유기용매를 포함하면서도 유화 제형에서의 유화 안정성이 우수하여, 유화 조성물로서의 유연한 사용감과 스킨 제형에서와 같은 청량한 사용감을 동시에 부여할 수 있다. 특히, 고함량의 극성 유기용매의 존재 하에서도 안정성에 영향이 없으며 상술한 효과를 나타낼 수 있다.

[100] 본 실시예에 따른 조성물은 넓은 온도 범위에서 경시 유화 안정성을 나타낼 수 있으며, 상기 온도는 예를 들어 -10°C 내지 60°C 일 수 있다.

[101] 본 실시예에 따른 조성물은 거대 유화입자를 포함하여 유연하고 부드러운

사용감을 제공할 수 있다.

[102] 본 실시예에 따른 조성물은 청량감 및 쿨링감과 동시에 종래 스킨 제형에서 부족할 수 있는 수분감 및 보습력이 우수한 조성물을 제공할 수 있다.

[103] 본 실시예에 따른 조성물은 로션, 에멀전, 크림 등의 다양한 제형으로 제형화될 수 있다. 예를 들어 청량감과 수분감을 제공할 수 있는 남성용 애프터셰이브 등에 사용될 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[104]

[105] 본 발명의 실시예들에 따른 화장료 조성물은 화장품학 또는 피부과학적으로 허용가능한 매질 또는 기제를 함유하여 제형화될 수 있다. 이는 국소적용에 적합한 모든 제형으로서, 현탁액, 마이크로에멀전, 마이크로캡슐, 미세과립구 또는 이온형(리포솜) 및 비이온형의 소낭 분산제의 형태로, 또는 크림, 스킨, 로션, 파우더, 연고, 스프레이 또는 콘실 스틱의 형태로 제공될 수 있다. 또한 포말(foam)의 형태로 또는 압축된 추진제를 더 함유한 에어로졸 조성물의 형태로도 사용될 수 있다. 이들 조성물은 당해 분야의 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다.

[106] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 화장료 조성물은 분체, 지방 물질, 유기용매, 용해제, 농축제, 겔화제, 연화제, 향산화제, 현탁화제, 안정화제, 발포제(foaming agent), 방향제, 계면활성제, 물, 이온형 또는 비이온형 유화제, 충전제, 금속이온봉쇄제, 킬레이트화제, 보존제, 비타민, 차단제, 습윤화제, 필수 오일, 염료, 안료, 친수성 또는 친유성 활성제, 지질 소낭 또는 화장품에 통상적으로 사용되는 임의의 다른 성분과 같은 화장품학 또는 피부과학 분야에서 통상적으로 사용되는 보조제를 함유할 수 있다. 상기 보조제는 화장품학 또는 피부과학 분야에서 일반적으로 사용되는 양으로 도입된다. 본 발명의 실시예들에 따른 화장료 조성물은 피부 개선 효과를 증가시키기 위하여 피부 흡수 촉진 물질을 더 함유할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[107] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[108]

[109] [제조예 1~4]

[110] 하기 표 1의 조성에 따라 제조예 1~4를 제조하였다. 구체적인 방법은 아래에 분술한다

[111] 하기 제조예에서 사용한 성분은 아래와 같다.

[112] [표1]

PS(1L 진탕형 반응조)		CS		DB	
Water	300	PS	300	CS	240
MeOH	40	Water	250	Water	350
Styrene	50	TMSPA	6	AIBN	0.2
KPS	0.5	Styrene	50	Styrene	40
SVBS	1.0	AIBN	0.2	SVBS	0.35

[113] MeOH: Methanol 공용매(cosolvent)

[114] KPS: Potassium persulfate (개시제)

[115] SVBS: Sodium vinyl benzene sulfonate (안정화제)

[116] PS: Polystyrene (고분자비드)

[117] CS: 코어-셸 구조의 코팅된 제1고분자 스페로이드

[118] DB: 양친매성 이방성 분체

[119] TMSPA: Trimethoxysilyl propylacrylate (관능기)

[120] AIBN : Azobisisobutyronitrile (중합 개시제)

[121]

[122] 제조예 1. 폴리스티렌(Polystyrene, PS) 제1 고분자 스페로이드 제조

[123] 수상에 모노머로서 스티렌(Styrene) 50g, 안정화제로서 소듐

4-비닐벤젠설포네이트(Sodium 4-vinylbenzenesulfonate) 1.0g, 중합 개시제로서

아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.5g을 혼합하여

75°C에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응은 원통형 회전 반응기에서 교반하였으며, 원통형 회전 반응기는 지름 11cm, 높이 17cm, 유리재질이고, 200 rpm의 속도로 회전시켰다.

[124]

[125] 제조예 2. 코어-셸(Core-Shell, CS) 구조의 코팅된 제1 고분자 스페로이드 제조

[126] 상기 얻어진 폴리스티렌(Polystyrene, PS) 제1 고분자 스페로이드 300g에,

모노머로서 스티렌(Styrene) 50g, TMSPA(3-(trimethoxysilyl) propylacrylate) 6g,

중합 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴 0.2g(Azobisisobutyronitrile,

AIBN)을 혼합하여 75°C에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응은 원통형 회전 반응기에서 교반하였다.

[127]

[128] 제조예 3. 양친매성 이방성 분체 (DB) 제조

[129] 상기 반응 결과 얻어진 폴리스티렌-코어셸(PS-CS) 수분산 용액 240g에,

모노머로서 스티렌(Styrene) 40g, 안정화제로서 소듐

4-비닐벤젠설포네이트(Sodium 4-vinylbenzenesulfonate) 0.35g, 중합 개시제로서

아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.2g을 혼합하고

75°C로 가열하여 8시간 동안 반응을 진행하였다. 반응은 원통형 회전 반응기에서 교반하여 양친매성 이방성 분체를 제조하였다.

[130] 제조예 4. 친수화된 양친매성 이방성 분체 제조

[131] 상기 얻어진 이방성 분체의 수분산 용액 600g에 실란 커플링제로서 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine) 30g과 반응 조절제로서 암모늄 하이드록사이드(Ammmonium hydroxide) 60g을 혼합하여 25°C에서 24시간 동안 반응시켜 친수성 관능기를 도입하였다. 반응은 원통형 회전 반응기에서 교반하여 친수화된 양친매성 이방성 분체를 제조하였다.

[132] [실시에 1] 유화 조성물의 제조

[133] 하기 표 2의 구성에 따라 실시예 1 및 비교예 1의 수중유형 유화 조성물을 제조하였다. 실시예 1은 상기 제조예 3에 따라 제조한 양친매성 이방성 분체를 사용하여 제조한 유화 조성물이고, 비교예 1은 일반 계면활성제를 사용한 유화 조성물이다.

[134] 하기 실시예 및 비교예에서 사용한 구체 성분은 아래와 같다.

[135] (a) 오일:

[136] 부틸렌글리콜/디카프릴레이트디카프레이트 (butylene glycol/dicaprylate dicaprat, Dermofeel BGC, SASOL)

[137] 세틸옥타노에이트(cetyl octanoate, SALACOS 816T, Nisshin OilIO)

[138] 디에톡시에틸석시네이트(diethoxyethyl succinate, CRODAMOL DES-LQ-(JP), Croda)

[139] 코코스 누시페라 오일(Cocos Nicifera oil, RBD Coconut Oil K, Fuji (Singapore) Pte., Ltd.)

[140] (b) 계면활성제: 글리세릴스테아레이트/피이지-100 스테아레이트

[141] (c) 수분산 양친매성 이방성 분체: 제조예 3의 양친매성 이방성 분체 10중량%를 정제수 55 중량% 및 부틸렌 글리콜 35중량%에 용해시켜 제조한 용액

[142] (d) 실리콘 오일: 데카메틸사이클로펜타실록산(decamethyl cyclopentasiloxane, DC 345, Dow Corning)

[143] (e) 이온 조절제: 디소듐에틸렌디아민아세트산(disodium EDTA, E.D.T.A.-2NA, (주)네오드)

[144] (f) 극성 유기용매: 에탄올

[145] (g) 향료: Deep stones, Fermenich

[146] (e) 점증제: 폴리아크릴레이트-13 & 폴리이소부텐 & 폴리소르베이트 20 (Sepiplus 400, SEPPIC)

[147] [표2]

성분명	비교예1	실시예1
부틸렌글리콜/디카프릴레이트디카프레이트	0.5	0.5
세틸옥타노에이트	1	1
디에톡시에틸석시네이트	1	1
코코스 누시페라 오일	1.5	1.5
글리세릴스테아레이트/피이지-100 스테아레이트	4	0
수분산 양친매성 이방성 분체 (10%)	0	10
데카메틸사이클로펜타실록산	6	6
탈이온수	54.25	48.25
디소듐에틸렌디아민아세트산	0.05	0.05
에탄올	30	30
향료	0.7	0.7
폴리아크릴레이트-13 & 폴리아이소부텐 & 폴리소르베이트 20	1	1

[148] [시험예 1] 시간 및 온도에 따른 제형 안정성 평가

[149] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 에 따른 조성물을 각각 -5°C, 30°C, 37°C, 45°C 및 60°C에서 4주간 제형 안정성을 관찰하여 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[150] [표3]

		비교예1	실시예1	비교예1	실시예1	비교예1	실시예1	비교예1	실시예1
기간		3일		7일		14일		4주	
온도	30℃	이상 없음							
	37℃	이상 없음							
	45℃	층간 줄무늬 및 도트발 생	이상없 음	층간 줄무늬 및 도트발 생	이상없 음	약간상 분리	이상없 음	상분리 상부굳 음	이상없 음
	60℃	층간 줄무늬 및 도트발 생	이상없 음	층간 줄무늬 및 도트발 생	이상없 음	상분리	이상없 음	상분리 상부굳 음	이상없 음
	-5℃	이상 없음							

[151]

[152] 상기 표 3의 결과에서, 일반 계면활성제를 사용한 비교예 1의 경우, 45℃, 60℃에서 3일~7일 보관시 층간 줄무늬 및 도트가 발생하고, 14일 보관시 상분리가 관찰되며, 4주 경과시에는 상부가 굳는 것을 확인할 수 있는 반면, 실시예 1의 경우 넓은 온도 범위에서 4주간 유화 안정성을 유지하는 것을 알 수 있다.

[153] 도 2은 비교예 1 및 실시예 1의 조성물을 60℃에서 14일 보관한 후의 제형 외관 사진으로, 비교예 1에서 상분리가 일어난 반면 실시예 1에서 안정된 조성물 외관을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[154]

[155] [시험예 2] 시간에 따른 점도 변화 평가

[156] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 에 따른 조성물을 30℃에서 4주간 유지하면서 Viscometer(LVDV-II+PRO, BROOKFIELD, USA)를 사용하여 시간 경과에 따른 조성물의 점도 변화를 측정하고, 결과를 도 3에 나타내었다.

[157] 도 3의 결과에서, 비교예 1의 경우 초기 점도가 매우 높으며, 1주일째에 현저하게 하락하고 이후 시간 경과에 따라 점도가 상승하는 큰 변화를 나타내는 반면, 실시예 1의 경우 낮은 점도에서 시간 경과에 따라 점도 변화가 거의 없이 안정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[158]

[159] [시험예 3] 시간에 따른 유화 입자 안정성 평가

[160] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 에 따른 조성물을 30°C에서 4주간 유지하여 제조 직후 및 4주 경과 후에 광학 현미경으로 유화 입자를 관찰하여 시간 경과에 따른 변화를 확인하였다. 결과는 도 4에 나타내었다.

[161] 도 4의 결과에서, 비교예 1의 경우 제조 직후 미세한 크기의 유화입자가 형성되나, 4주 후 유화 입자가 서로 뭉쳐 유화 상태가 무너진 반면, 실시예 1의 경우 제조 직후 형성된 거대 유화 입자가 4주 후에도 큰 변동 없이 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[162]

[163] [시험예 4] 관능 평가

[164] 30~50세의 남성 45명을 대상으로 상기 비교예 1 및 실시예 1의 조성물을 사용하게 하고, 청량감, 쿨링 효과, 수분감에 대하여 5점 척도(1점: 매우 열악, 2점: 열악, 3점: 보통, 4점: 우수, 5점: 매우 우수)로 평가하여 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[165] [표4]

	청량감	쿨링	수분감
비교예 1	3.8	4.2	3.9
실시예 1	4.7	4.9	4.1

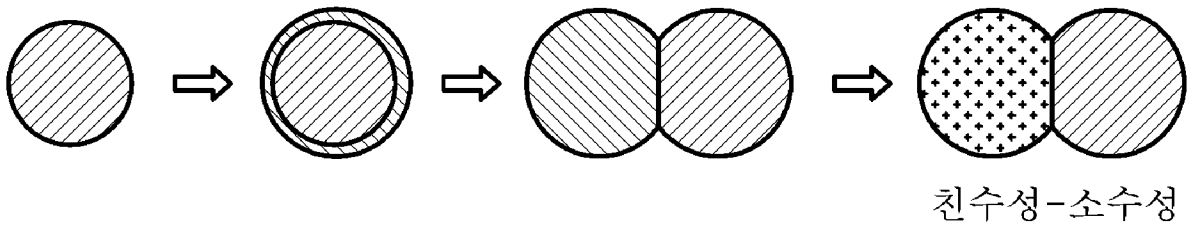
[166] 상기 표 4의 결과에서, 비교예 1은 제형 안정도가 불안정하여 제형 자체가 유지되기 어려우며, 실시예 1은 청량감, 쿨링감 및 수분감이 우수하면서도 안정한 제형을 유지할 수 있음을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 양친매성 이방성 분체 및 극성 유기용매를 포함하는 유화 화장료 조성물이고,
 상기 양친매성 이방성 분체는,
 친수성인 제1고분자 스페로이드 및 소수성인 제2고분자 스페로이드를 포함하고,
 상기 제1고분자 스페로이드 및 제2고분자 스페로이드는 적어도 부분적으로 상대 고분자 스페로이드를 침투하는 구조로 결합하고,
 상기 제1고분자 스페로이드는 코어-셸 구조를 갖고, 상기 셸은 관능기를 포함하는, 유화 화장료 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 극성 유기용매는 조성물 총 중량에 대하여 10 중량% 이상으로 포함되는 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 극성 유기용매는 조성물 총 중량에 대하여 20 중량% 이상으로 포함되는 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 극성 유기용매는 조성물 총 중량에 대하여 20 중량% 내지 70중량%로 포함되는 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 극성 유기용매는 에탄올, 아세트산 및 디메틸아세트아미드 중에서 선택되는 1종 이상인 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 조성물은 상기 양친매성 이방성 분체를 조성물 총 중량에 대하여 1중량% 내지 10중량%로 포함하는 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 조성물은 수중유형인 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 조성물의 점도는 1000 내지 20000 cps인, 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 관능기는 실록산인, 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 제1고분자 스페로이드의 코어와 제2고분자 스페로이드는 비닐 고분자를 포함하고,
 상기 제1고분자 스페로이드의 셸은 비닐 모노머; 및 관능기를 함유하는 모노머;의 공중합체를 포함하는, 조성물.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,

- 상기 비닐 고분자는 비닐 방향족계 고분자인, 조성물.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 비닐 모노머는 비닐 방향족계 모노머인, 조성물.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 관능기를 함유하는 모노머는 실록산 함유 (메트)아크릴레이트인,
조성물.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 양친매성 이방성 분체는 제1고분자 스페로이드 및 제2고분자
스페로이드가 결합된 결합부를 기준으로 대칭 형상, 비대칭
스노우맨(snowman) 형상 또는 비대칭 역스노우맨 형상을 갖는, 조성물.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 양친매성 이방성 분체는 입자 크기가 100 내지 2500nm인, 조성물.
- [청구항 16] 제1항에 있어서,
상기 양친매성 이방성 분체는 평균 입경 2 내지 200 μm 의 거대 유화 입자를
형성하는, 조성물.
- [청구항 17] 제1항에 있어서,
상기 제1고분자 스페로이드의 셸은 친수성 관능기가 추가적으로 도입된
것인, 조성물.
- [청구항 18] 제16항에 있어서,
상기 친수성 관능기는 카르복실산기, 설펜기, 포스페이트기, 아미노기,
알콕시기, 에스테르기, 아세테이트기, 폴리에틸렌글리콜기 및
하이드록실기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상인, 조성물.
- [청구항 19] 제1항에 있어서,
상기 제1고분자 스페로이드의 셸은 당을 함유하는 관능기가 추가적으로
도입된 것인, 조성물.
- [청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 당을 함유하는 관능기는
N-{N-(3-트리에톡시실릴프로필)아미노에틸}글루콘아미드,
N-(3-트리에톡시실릴프로필)글루콘아미드 및
N-{N-(3-트리에톡시실릴프로필)아미노에틸}-올리고-히아루론아미드로
이루어진 군에서 선택되는 1 이상으로부터 유래된 것인, 조성물.

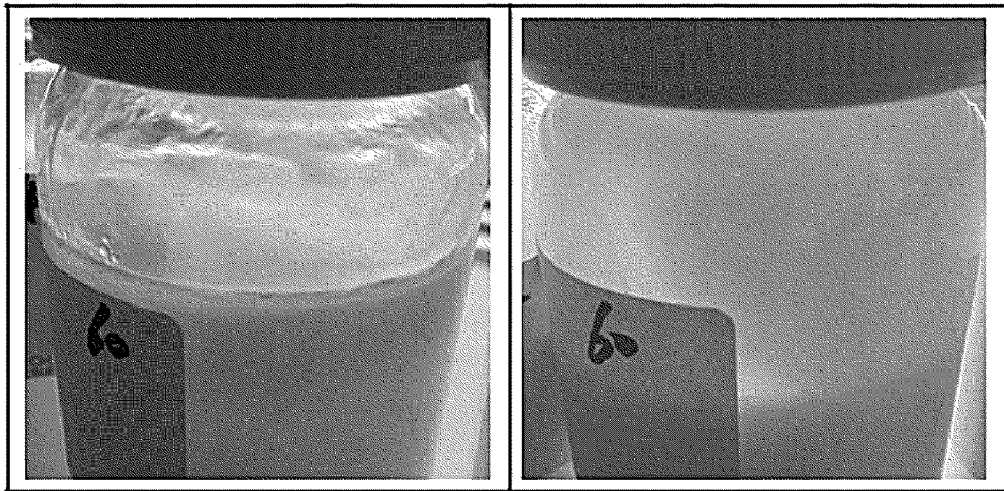
[도1]



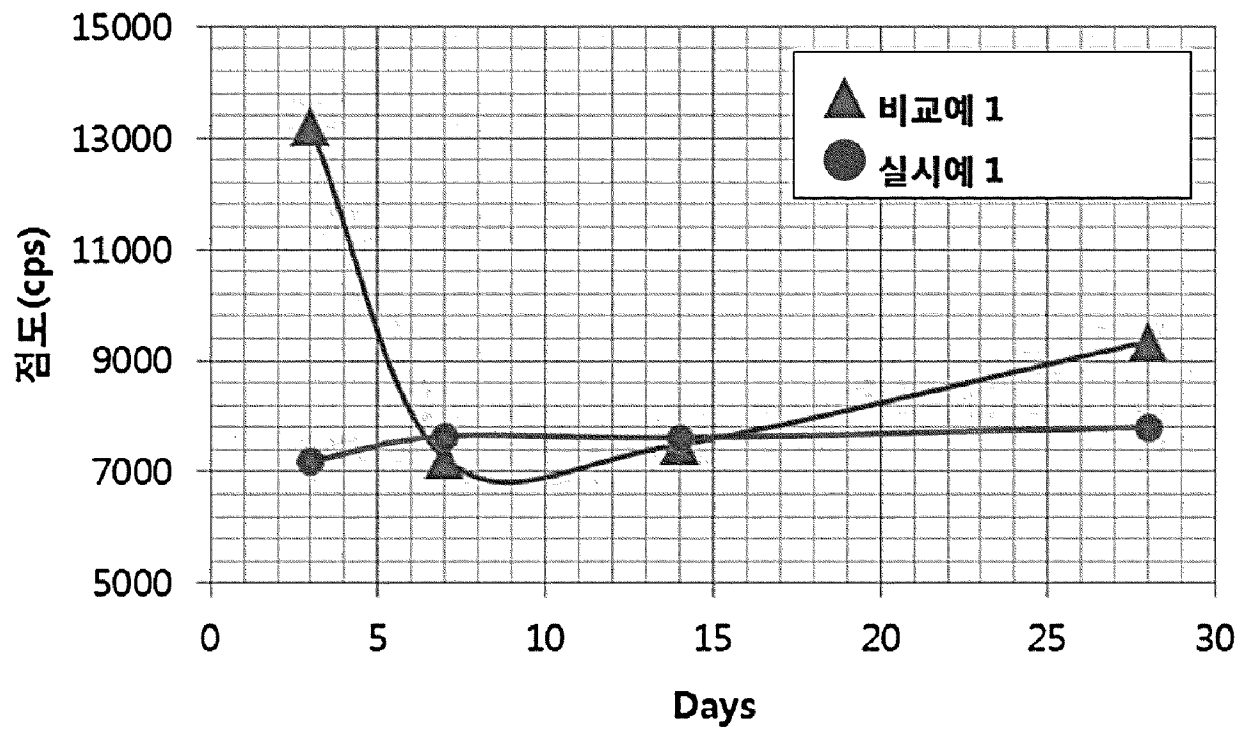
[도2]

비교예 1

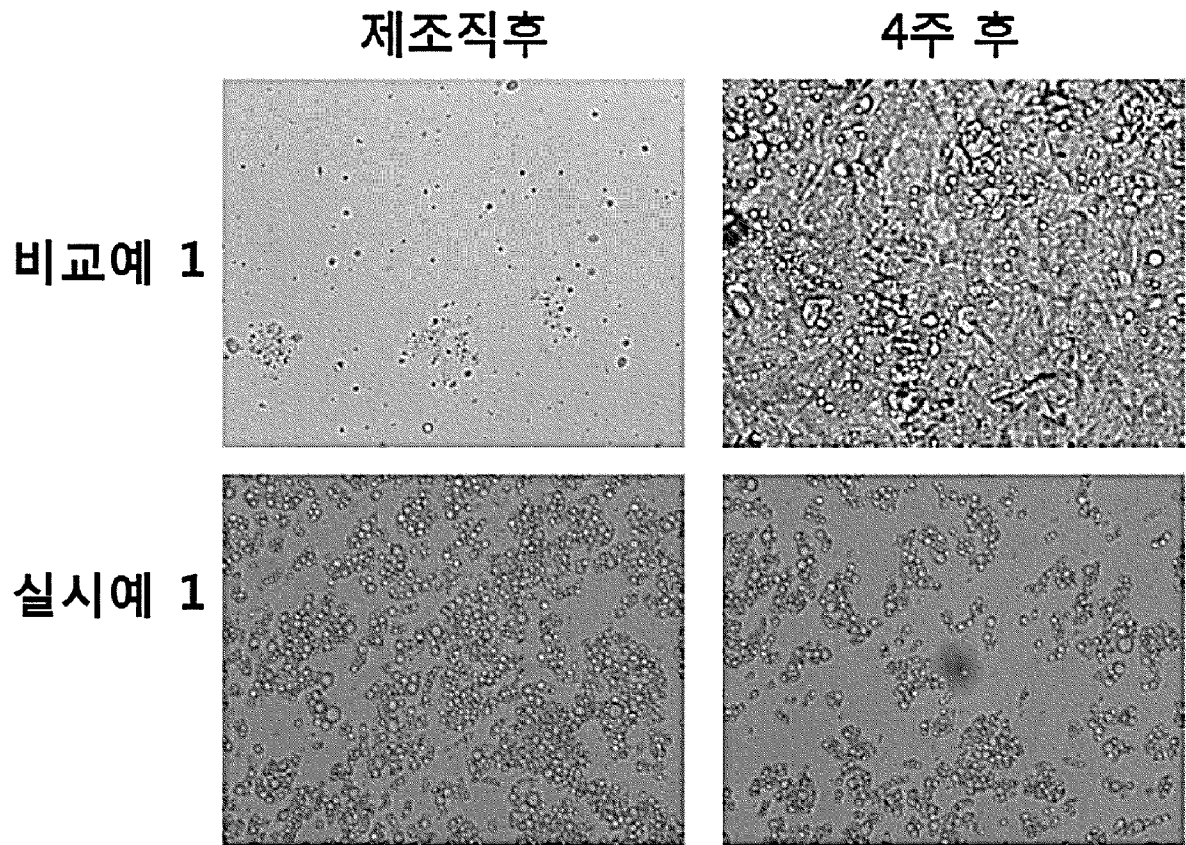
실시예 1



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/013535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 8/34(2006.01)i, A61K 8/36(2006.01)i, A61K 8/42(2006.01)i, A61K 8/72(2006.01)i, A61K 8/81(2006.01)i, A61K 8/89 (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 8/34; A61K 8/64; A61K 31/353; C08K 5/24; B05D 1/04; C09D 201/00; A61K 47/30; H05F 3/00; A61K 31/74; C08L 91/06; A61K 8/81; A61K 8/36; A61K 8/42; A61K 8/72; A61K 8/89; 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: amphipathic anisotropy powder, polar organic solvent, emulsified cosmetic composition, spheroid, functional group, core-shell structure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PARK, Jin-Gyu et al., "High-yield Synthesis of Monodisperse Dumbbell-shaped Polymer Nanoparticles", Journal of the American Chemical Society, 2010, vol. 132, no. 17, pages 5960-5961 See pages 5960-5961; figure 1.	1-20
A	US 8241651 B2 (LAHANN, Joerg) 14 August 2012 See the entire document.	1-20
A	US 6080394 A (LIN, Zuchen et al.) 27 June 2000 See the entire document.	1-20
A	KR 10-2014-0073211 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 16 June 2014 See the entire document.	1-20
A	KR 10-1299148 B1 (BIOGENICS, INC.) 22 August 2013 See the entire document.	1-20
A	KR 10-2014-0063627 A (SHISEIDO COMPANY, LTD.) 27 May 2014 See the entire document.	1-20



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

06 MARCH 2017 (06.03.2017)

Date of mailing of the international search report

06 MARCH 2017 (06.03.2017)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/013535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 8241651 B2	14/08/2012	EP 1809719 A2	25/07/2007
		EP 1809719 B1	16/01/2013
		EP 2285889 A1	23/02/2011
		JP 2008-520407 A	19/06/2008
		JP 4690418 B2	01/06/2011
		US 2006-0201390 A1	14/09/2006
		US 2007-0237800 A1	11/10/2007
		US 2008-0242774 A1	02/10/2008
		US 2010-0015447 A1	21/01/2010
		US 2010-0038830 A1	18/02/2010
		US 2011-0062608 A1	17/03/2011
		US 7767017 B2	03/08/2010
		US 7947772 B2	24/05/2011
		US 8043480 B2	25/10/2011
		US 8052849 B2	08/11/2011
		US 8187708 B2	29/05/2012
		WO 2006-137936 A2	28/12/2006
		WO 2006-137936 A3	21/06/2007
		WO 2007-149310 A2	27/12/2007
		WO 2007-149310 A3	25/09/2008
		WO 2009-055693 A2	30/04/2009
		WO 2009-055693 A3	17/09/2009
		WO 2009-151421 A1	17/12/2009
		WO 2010-011641 A2	28/01/2010
		WO 2010-011641 A3	22/04/2010
US 6080394 A	27/06/2000	EP 1097744 A1	09/05/2001
		EP 1097744 B1	11/05/2005
		JP 2001-192459 A	17/07/2001
		JP 4949549 B2	13/06/2012
		US 6177071 B1	23/01/2001
		US 6221927 B1	24/04/2001
KR 10-2014-0073211 A	16/06/2014	NONE	
KR 10-1299148 B1	22/08/2013	KR 10-2012-0009795 A	02/02/2012
KR 10-2014-0063627 A	27/05/2014	CN 103841947 A	04/06/2014
		CN 103841947 B	20/01/2016
		EP 2740462 A1	11/06/2014
		JP 2013-049668 A	14/03/2013
		JP 5295415 B2	18/09/2013
		US 2014-0134255 A1	15/05/2014
		WO 2013-018584 A1	07/02/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A61K 8/34(2006.01)i, A61K 8/36(2006.01)i, A61K 8/42(2006.01)i, A61K 8/72(2006.01)i, A61K 8/81(2006.01)i, A61K 8/89(2006.01)i, A61K 8/06(2006.01)i, A61Q 19/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A61K 8/34; A61K 8/64; A61K 31/353; C08K 5/24; B05D 1/04; C09D 201/00; A61K 47/30; H05F 3/00; A61K 31/74; C08L 91/06; A61K 8/81; A61K 8/36; A61K 8/42; A61K 8/72; A61K 8/89; 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: 양친매성 이방성 분체, 극성 유기용매, 유화 화장료, 스페로이드, 관능기, 코어-셸 구조

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	PARK, JIN-GYU 등, 'High-yield synthesis of monodisperse dumbbell-shaped polymer nanoparticles', Journal of the American Chemical Society, 2010, 132권, 17호, 페이지 5960-5961 페이지 5960-5961; 도면 1 참조.	1-20
A	US 8241651 B2 (LAHANN, JOERG) 2012.08.14 전체 문헌 참조.	1-20
A	US 6080394 A (LIN, ZUCHEN 등) 2000.06.27 전체 문헌 참조.	1-20
A	KR 10-2014-0073211 A (삼성정밀화학 주식회사) 2014.06.16 전체 문헌 참조.	1-20
A	KR 10-1299148 B1 ((주)바이오제닉스) 2013.08.22 전체 문헌 참조.	1-20
A	KR 10-2014-0063627 A (가부시키가이샤 시세이도) 2014.05.27 전체 문헌 참조.	1-20

☐ 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 03월 06일 (06.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 06일 (06.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 8241651 B2	2012/08/14	EP 1809719 A2 EP 1809719 B1 EP 2285889 A1 JP 2008-520407 A JP 4690418 B2 US 2006-0201390 A1 US 2007-0237800 A1 US 2008-0242774 A1 US 2010-0015447 A1 US 2010-0038830 A1 US 2011-0062608 A1 US 7767017 B2 US 7947772 B2 US 8043480 B2 US 8052849 B2 US 8187708 B2 WO 2006-137936 A2 WO 2006-137936 A3 WO 2007-149310 A2 WO 2007-149310 A3 WO 2009-055693 A2 WO 2009-055693 A3 WO 2009-151421 A1 WO 2010-011641 A2 WO 2010-011641 A3	2007/07/25 2013/01/16 2011/02/23 2008/06/19 2011/06/01 2006/09/14 2007/10/11 2008/10/02 2010/01/21 2010/02/18 2011/03/17 2010/08/03 2011/05/24 2011/10/25 2011/11/08 2012/05/29 2006/12/28 2007/06/21 2007/12/27 2008/09/25 2009/04/30 2009/09/17 2009/12/17 2010/01/28 2010/04/22
US 6080394 A	2000/06/27	EP 1097744 A1 EP 1097744 B1 JP 2001-192459 A JP 4949549 B2 US 6177071 B1 US 6221927 B1	2001/05/09 2005/05/11 2001/07/17 2012/06/13 2001/01/23 2001/04/24
KR 10-2014-0073211 A	2014/06/16	없음	
KR 10-1299148 B1	2013/08/22	KR 10-2012-0009795 A	2012/02/02
KR 10-2014-0063627 A	2014/05/27	CN 103841947 A CN 103841947 B EP 2740462 A1 JP 2013-049668 A JP 5295415 B2 US 2014-0134255 A1 WO 2013-018584 A1	2014/06/04 2016/01/20 2014/06/11 2013/03/14 2013/09/18 2014/05/15 2013/02/07