

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025년 1월 2일 (02.01.2025)



(10) 국제공개번호
WO 2025/005535 A1

(51) 국제특허분류:

C11B 9/00 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/007881

(22) 국제출원일:

2024년 6월 10일 (10.06.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0084746 2023년 6월 30일 (30.06.2023) KR

(71) 출원인: 인제대학교 산학협력단 (INJE UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 50834 경상남도 김해시 인제로 197, Gyeongsangnam-do (KR). 연세대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 03722 서울특별시 서대문구 연세로 50, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김성태 (KIM, Sung Tae); 50819 경상남도 김해시 활천로 233, Gyeongsangnam-do (KR). 허진영 (HEO, Jin Young); 50818 경상남도 김해시 활천로 267번길 37-16, Gyeongsangnam-do (KR). 이시영 (LEE, Si Yeong); 44225 울산광역시 북구 호계매곡1로 32, Ulsan (KR).

san (KR). 김성보 (KIM, Seong Bo); 13518 경기도 성남시 분당구 야탑로 162, Gyeonggi-do (KR).

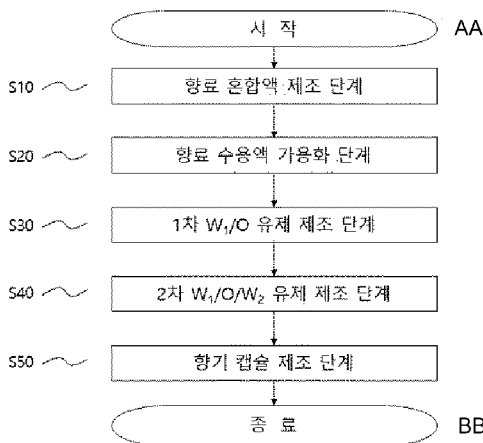
(74) 대리인: 김종석 (KIM, Jong Seok); 48058 부산광역시 해운대구 센텀서로30, 1502, Busan (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR EUGENOL-INCORPORATED FRAGRANCE MICROCAPSULE COMPOSED OF POLYHYDROALKANOATES

(54) 발명의 명칭: 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a manufacturing method for a eugenol-incorporated fragrance microcapsule composed of polyhydroalkanoates and, more specifically, to a manufacturing method for manufacturing a polyhydroxyalkanoate fragrance microcapsule by using water-in-oil-in-water (W₁/O/W₂) multiple emulsion.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리하이드록시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate)를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법에 관한 것으로, W₁/O/W₂(Water-in-oil-in-water) 다중유제(Multiple emulsion) 법을 이용하여 폴리하이드록시알카노에이트 향기 캡슐을 제조하는 방법에 관한 것이다.

S10 ... Step of manufacturing fragrance mixture solution

S20 ... Step of solubilizing fragrance aqueous solution

S30 ... Step of manufacturing first W₁/O emulsion

S40 ... Step of manufacturing second W₁/O/W₂ emulsion

S50 ... Step of manufacturing fragrance microcapsule

AA ... Start

BB ... End

WO 2025/005535 A1

[다음 쪽 계속]

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리하이드록시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate)를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법에 관한 것으로, $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 다중유제(Multiple emulsion)법을 이용하여 폴리하이드록시알카노에이트 향기 캡슐을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 향기캡슐이란, 향기나 물질질을 내포한 캡슐로서 그 적용 목적에 따라 각기 다르지만 일반적으로 활성물질질을 외부 환경으로부터 물리적, 화학적으로 보호, 격리하여 맛, 냄새 등을 차단 혹은 은폐하거나, 방출특성을 제어하여 서방화하거나 활성 물질질의 성상을 변화하여 취급하기 좋게 하는 목적으로 사용되고 있다.
- [4] 이러한 향기 캡슐 생산을 위해 다양한 벽체 재료가 사용되고 있는데, 그 예로 펠라민 폼알데히드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등이 일반적으로 사용될 수 있다. 그러나 이러한 향기 캡슐 제조 및 사용의 특성상 미세 플라스틱을 환경에 도입하여 문제를 일으킬 수 있다고 알려져 있다. 미세 플라스틱이 환경에 미치는 영향이 알려짐에 따라 생분해성 향기캡슐에 대한 수요가 증가하고 있기 때문에, 환경에서 미세 플라스틱의 감소를 위한 생분해성 고분자들의 향기 캡슐에 대한 연구를 수행되고 있다. 대표적인 생분해성 고분자의 예로 열가소성 전분(Thermoplastic Starch), PLA(Polylacticacid) 등이 있다.
- [5] 본 발명에서 사용한 폴리하이드록시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate, 이하 PHA)는 탄소 및 에너지 저장을 위해 미생물 내부에서 합성되는 대표적인 생분해성 고분자로 정의된다. 널리 사용되는 생분해 플라스틱인 폴리 젯산(PLA)이 특정한 공정을 거쳐야만 분해가 이루어지는 점에 반해 PHA는 대부분의 환경에서 분해되는 특성이 있고, 또한 바다에서도 생분해되는 유일한 소재로 각광받고 있다. 이러한 배경에 의해 생분해성 고분자의 일종인 폴리하이드록시알카노에이트를 캡슐소재로 활용한 향기캡슐 연구를 수행하였다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 일반적으로 향기 생분해 플라스틱인 폴리 젯산(PLA)를 대신하여 생분해 고분자인 PHA를 향기 캡슐로 적용한 유제놀 향기 캡슐을 제공하는 것이다.

- [8] 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[9]

과제 해결 수단

- [10] 본 발명에 따른 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조 방법은,
- [11] HP- β -CD(2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin) 수용액을 제조한 후, 상기 제조된 HP- β -CD 수용액에 향료를 첨가하는 향료 혼합액 제조 단계;
- [12] 상기 향료 혼합액을 초음파 처리하여 난용성인 상기 유제놀을 상기 HP- β -CD 수용액을 이용해 포접하여 가용화하는 향료 수용액 가용화 단계;
- [13] 폴리하이드록시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate, PHA)를 다이클로로메테인(Dichloromethane, DCM)에 녹여 제조한 후, 상기 가용화 단계에서 제조한 가용화된 향료 수용액과 혼합하는 1차 W₁/O(Water-in-oil) 유제 제조 단계;
- [14] 상기 1차 W₁/O(Water-in-oil) 유제와 폴리바이닐 알코올(Polyvinyl alcohol, PVA) 수용액을 혼합한 후, 균질화하는 2차 W₁/O/W₂(Water-in-oil-in-water) 유제 제조 단계;
- [15] 상기 제조된 2차 W₁/O/W₂(Water-in-oil-in-water) 유제를 교반하고 용매를 증발시켜 향기 성분을 포함하는 마이크로스피어(microsphere) 현탁액으로 제조하는 향기 캡슐 제조 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [16] 또한, 본 발명에 따른 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법에 의해 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[17]

발명의 효과

- [18] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 특정한 공정을 거쳐야 하는 폴리 젯산(PLA)을 향기 캡슐로 사용하는 대신 PHA를 향기 캡슐로 적용하여 대부분의 환경에서 분해되고 바다에서도 생분해되는 향기 캡슐을 제조할 수 있다.

[19]

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명의 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법을 보여주는 순서도이다.
- [21] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 W₁/O/W₂(Water-in-oil-in-water) 다중유제법(Multiple emulsion) 유제놀 표준물질의 HPLC 결과 검량선이다.
- [22] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 유제놀 표준물질 유제놀 HPLC 크로마토그램이다.

- [23] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 향기 성분을 포함하는 향기캡슐 입도분석 결과이다.
- [24] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 향기 성분을 미포함하는 향기캡슐 입도분석 결과이다.
- [25] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 향기 성분을 포함하는 향기캡슐 주사 전자현미경 사진이다.
- [26] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 향기 성분을 미포함하는 향기캡슐 주사 전자현미경 사진이다.
- [27] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른, (A) : PHA, (B) : HP- β -CD, (C) : 유제놀, (D) : 유제놀-HP- β -CD 복합체 (E) : 향기 성분을 포함하는 향기캡슐, (F) : 향기 성분을 미포함하는 향기캡슐의 FT-IR 스펙트럼이다.

[28]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 본 명세서에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 본 발명에 대해 구체적으로 설명하기로 한다.
- [30] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [31] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [32] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [33] 본 발명에 대한 해결하고자 하는 과제, 과제의 해결 수단, 발명의 효과를 포함한 구체적인 사항들은 다음에 기재할 실시예 및 도면들에 포함되어 있다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [34] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [35]
- [36] 본 발명에 따른 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조 방법은, 도 1에 나타난 바와 같이 아래 단계에 의해 수행된다.

- [37] 먼저, 제1단계(S10)는 향료 혼합액 제조 단계이다. 상기 제1단계(S10)는 HP- β -CD(2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin) 수용액을 제조한 후, 상기 제조된 HP- β -CD 수용액에 향료를 첨가한다.
- [38] 상기 제1단계(S10)에서 상기 HP- β -CD(2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin) 수용액은 200 내지 300 mM 농도로 제조한다. 상기 HP- β -CD(2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin) 수용액을 200 mM 미만의 농도로 제조하는 경우 난용성인 유제놀을 포접하기 어려울 수 있고, 상기 HP- β -CD(2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin) 수용액을 300 mM 농도를 초과하여 제조하는 경우 상기 유제놀과의 물농도 비율이 맞지 않아 초음파 처리 시간이 증가될 수 있으므로 상기 조건으로 수행하는 것이 바람직하다.
- [39] 상기 제1단계(S10)에서 상기 HP- β -CD(2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin) 수용액과 향료는 3 : 2의 물농도 비율로 첨가한다. 상기 물농도 비율을 벗어나서 첨가하는 경우 유제놀의 포접이 어려울 수 있고, 초음파 처리 시간 및 온도가 변경되어 효율성이 떨어질 우려가 있으므로 상기 조건으로 수행하는 것이 바람직하다.
- [40]
- [41] 다음으로, 제2단계(S20)는 향료 수용액 가용화 단계이다. 상기 제2단계(S20)는 상기 향료 혼합액을 초음파 처리하여 난용성인 상기 유제놀을 상기 HP- β -CD 수용액을 이용해 포접하여 가용화한다.
- [42] 상기 제2단계(S20)에서 상기 향료 수용액 가용화 단계에서 상기 초음파 처리는 45 내지 55 °C에서 55 내지 65 분 동안 수행한다. 보다 바람직하게는 50 °C에서 60 분 동안 수행한다. 상기 초음파 처리를 45 °C 미만 또는 55 분 미만으로 수행하는 경우 상기 유제놀의 가용화 효과가 미미하고, 상기 초음파 처리를 55 °C 초과하거나 65 분을 초과하여 수행하는 경우 상기 유제놀 및 HP- β -CD 수용액이 변질될 우려가 있으므로 상기 조건으로 수행하는 것이 바람직하다.
- [43] 다음으로, 제3단계(S30)는 1차 W_1/O (Water-in-oil) 유제 제조 단계이다. 상기 제3단계(S30)는 폴리하이드록시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate, PHA)를 다이클로로메테인(Dichloromethane, DCM)에 녹여 제조한 후, 상기 가용화 단계에서 제조한 가용화된 향료 수용액과 혼합한다.
- [44] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate, PHA) 160 mg (밀도 1.25 g/cm³)을 다이클로로메테인(Dichloromethane, DCM) 4 mL (밀도 1.33 g/cm³)에 녹여 제조한다.
- [45] 상기 제3단계(S30)에서 상기 혼합은 1 내지 3 분 동안 프로브 초음파처리기(probe sonicator)를 이용하여 수행한다. 보다 구체적으로, 상기 가용화 단계에서 제조한 가용화된 향료 수용액과 혼합은 2 분 동안 120 W 프로브 초음파처리기(probe sonicator)로 혼합한다.
- [46]
- [47] 다음으로, 제4단계(S40)는 2차 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 유제 제조 단계이다. 상기 제4단계(S40)는 상기 1차 W_1/O (Water-in-oil) 유제와 폴리바이닐 알코올

(Polyvinyl alcohol, PVA) 수용액을 혼합한 후, 균질화하여 2차 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 유제 제조한다.

[48] 상기 제4단계(S40)에서 상기 균질화는 13,000 내지 14,000 rpm으로 3 내지 8 분 동안 균질화기(homogenizer)를 이용해 수행한다. 보다 구체적으로, 상기 1차 W_1/O (Water-in-oil) 유제와 5 % (W/V) 폴리비닐 알코올(Polyvinyl alcohol, PVA) 수용액을 혼합한 후, 13,500 rpm으로 5 분 동안 균질화기(homogenizer)를 이용해 균질화하여 2차 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 유제를 제조한다.

[49]

[50] 다음으로, 제5단계(S50)는 향기 캡슐 제조 단계이다. 상기 제5단계(S50)는 상기 제조된 2차 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 유제를 교반하고 용매를 증발시켜 향기 성분을 포함하는 마이크로스피어(microsphere) 현탁액으로 제조한다.

[51] 상기 제5단계(S50)에서 상기 제조된 2차 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 유제는 2 내지 4 시간 동안 400 내지 600 rpm으로 교반한다. 보다 구체적으로, 상기 제조된 2차 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 유제를 흡 후드(Fume hood) 하에서 3 시간 동안 500 rpm으로 교반하여 향기 성분을 포함하는 마이크로스피어(microsphere) 현탁액을 제조한다.

[52]

[53] 또한, 본 발명에 따른 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법에 의해 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[54] 상기 향기 캡슐의 향료 봉입률은 9 내지 11 % 이다.

[55] 결과적으로, 본 발명은 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 이중 유화(double emulsification)를 이용하고, HP- β -CD(2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin)를 이용하여 봉입율을 획기적으로 증가시킬 수 있다. 종래의 경우 향료 봉입률은 0.19 % 미만이었으나, 본 발명은 향기 캡슐의 향료 봉입률은 9 내지 11 %로 향상할 수 있다.

[56] 종래 기술인 O/W 단일 유제법(single emulsion)으로는 용매 증발법(solvent evaporation method)를 이용해서 향기성분(volatil chemicals)을 포접하는 것이 매우 어려웠다. 향기성분이 제조과정에서 증발하여버리거나, 수상에도 용해되지 않는 문제점이 발생하기도 했다. 본 발명인 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐은 앞서 기재한 방법에 의해 봉입률을 증가시키는 효과가 있다.

[57] 또한, 상기 향기 캡슐의 평균 직경은 3.0 내지 3.5 μm 이다. 상기 향기 캡슐의 평균 직경은 아래 실험예에서 확인할 수 있다.

[58]

[59] 이하, 기존의 방법으로 제조된 비교예와 실시예를 비교하고 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지

않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[60]

[61] 실시예 1 : 향료 혼합액 제조 및 향료 수용액 가용화

[62] HP-β-CD(2-Hydroxypropyl-β-cyclodextrin) 수용액을 250 mM 농도로 제조한 후, HP-β-CD:향료(3:2)의 몰농도 비율로 첨가한다(유제놀 : 27.37 mg). 이후 상기 용액을 50 °C에서 60 분간 Sonication bath(Powersonic420, Korea, 화신테크)를 이용해 초음파 처리하여 난용성인 유제놀을 HP-β-CD를 이용해 포접하여 수용액상에 가용화한다.

[63]

[64] 실시예 2 : 1차 W₁/O(Water-in-oil) 유제 제조[65] PHA(Polyhydroxyalkanoate) 160 mg을 DCM(Dichloromethane) 4 mL에 녹여 제조한 후, 앞서 제조한 용액과 혼합하여 120 W 2 분간 Probe sonicator(Scientz-iid, NingBoScientz Biotechnology, China)를 이용해 1차 W₁/O(Water-in-oil) 유제를 제조한다.

[66]

[67] 실시예 3 : 2차 W₁/O/W₂(Water-in-oil-in-water) 유제 제조[68] 앞서 제조한 1차 W₁/O 유제와 5 %(W/V) PVA(Polyvinyl alcohol) 수용액을 혼합한 후, 13,500 rpm으로 5분간 Homogenizer(HG-15G, DAIHAN Scientific, Korea)를 이용해 균질화하여 2차 W₁/O/W₂(Water-in-oil-in-water) 유제를 제조를 제조한다.

[69]

[70] 실시예 4 : 향기 캡슐 제조[71] 용매를 증발시키기 위해 제조된 W₁/O/W₂ 유제를 Fume hood 하에서 3 시간동안 500 rpm으로 교반하여 향기 성분을 포함하는 Microsphere 현탁액을 제조하였다.

[72]

[73] [실험예 1] 향기 캡슐의 봉입률 측정

[74] 향기 캡슐 현탁액은 High-speed Centrifuge(1580R, Labogene, Denmark)를 이용하여 2000 xg에서 30분 동안 원심분리하고, 침전된 pellet을 Dimethyl sulfoxide(DMSO)에 녹인 후 여과하여 준비하였다.

[75]

향기 캡슐의 향료 함량은 다음의 조건으로 UV DAD(Ultraviolet Diode Array Detector)가 장착되어 있는 고성능 액체 크로마토그래피 (High performance liquid chromatography, HPLC)(agilent 1100 series, Agilent, USA)를 이용하여 정량하였다.

[76]

컬럼은 ODS(Octa-decyl Silica) column (150 mm x 4.6 mm, 5 μm)를 사용하였다. 컬럼 오븐의 온도는 40 °C, 시료 주입량은 20 μL로 설정하였고 280 nm에서 분석하였다. 이동상은 3차 증류수와 HPLC 등급의 ACN(Acetonitrile)을 유속 1 mL/min

으로 50:50 비율로 사용하였다. 표준 물질로는 유제놀을 사용하였다. 분석 자료는 Agilent OpenLab ChemStation 을 통하여 수집되었다. 향료의 봉입률은 아래의 수식을 이용하여 계산하였다.

[77]

[78] [식 1]

[79] 봉입률(Encapsulation Efficiency%, EE%) = A/B X 100

[80] (여기서, A는 봉입된 물질의 총량이고 B는 제조시 투입된 물질의 총량 임)

[81]

[82] 도 2는 W₁/O/W₂ 다중유제법 유제놀 표준물질의 HPLC 결과 검량선이고, 도 3은 유제놀 표준물질 유제놀 HPLC 크로마토그램이다.[83] 표 1은 W₁/O/W₂ 다중유제법 향기캡슐 유제놀 HPLC 결과 정량분석 결과이고, 표 2는 O/W 유제법 향기캡슐 유제놀 HPLC 결과 정량분석 결과이다.

[84] [표1]

Sample Name	Area (mAU*S)	농도 (µg/mL)
유제놀 표준물질 1	9.69E+03	500
유제놀 표준물질 2	4874.39	250
유제놀 표준물질 3	2447.794	125
유제놀 표준물질 4	1229.842	62.5
유제놀 표준물질 5	616.8729	31.25
유제놀 표준물질 6	317.1123	15.625
유제놀 표준물질 7	164.0787	7.8125
유제놀 표준물질 8	80.9165	3.90625
Standard Curve	y = 19.36473x+16.14676 (R ² = 0.9999)	
Sample Name	Area (mAU*S)	계산된 농도 (µg/mL)
시료 1	1087.683	55.334
시료 2	1098.093	55.872
시료 3	1053.056	53.546
시료 평균	1079.611 (±23.579)	54.918 (±1.217)
향기캡슐 향료 봉입률	10.0 (±0.22) %	

[85] [표2]

Sample Name	Area (mAU*S)	농도 (µg/mL)
유제놀 표준물질 1	5232.7	250

유제놀 표준물질 2	2622.3	125
유제놀 표준물질 3	1323.3	62.5
유제놀 표준물질 4	660.8	31.25
유제놀 표준물질 5	301.7	15.625
유제놀 표준물질 6	124.7	7.8125
유제놀 표준물질 7	61.4	3.90625
유제놀 표준물질 8	31.8	1.953125
유제놀 표준물질 9	17.5	0.976563
Standard Curve	$y = 21.019x - 12.533$ ($R^2 = 0.9999$)	
Sample Name	Area (mAU*S)	계산된 농도 ($\mu\text{g/mL}$)
시료 1	50.5	0.158
시료 2	34.6	0.118
시료 3	53.2	0.165
시료 평균	46.1 (± 10.050)	0.147 (± 0.025)
향기캡슐 향료 봉입률	0.19 (± 0.025)%	

- [86] 표 1에 나타난 바와 같이, $W_1/O/W_2$ 다중유제법을 이용하여 제조한 향기캡슐의 향료 봉입률은 $10.0 \pm 0.22\%$ 로 나타났다. 반면에, 표 2에 나타난 바와 같이, 1차 O/W 유제법을 이용하여 향기캡슐을 제조하였을 경우 제형의 향료 봉입률은 $0.19 \pm 0.025\%$ 로 나타났으며, 이를 통해 휘발성을 가지는 향료가 제형화를 위해 유기용매를 증발시키는 과정에서 증발하여 최종 산물에는 극소량의 향료만이 존재함을 알 수 있다. 따라서 $W_1/O/W_2$ 다중유제법이 제형화를 위해 유기용매를 증발시키는 과정에서 향료의 증발을 효과적으로 방지할 수 있음을 알 수 있다.

[87]

[88] **[실험예 2] 향기캡슐의 입도 분포 분석**

- [89] 향기캡슐 현탁액은 High-speed Centrifuge를 이용하여 2000 xg에서 30 분 동안 원심분리하고, 침전된 pellet을 정제수 5 mL에 재현탁하여 시료를 준비하였다.

- [90] 준비된 시료를 입도분석기(PSA 990, Anton Parr, Austria)의 습식 측정을 이용하여 물에 분산된 상태로 초음파 처리 하에서 입자크기와 분포를 측정하였다.

- [91] 도 4는 향기 성분을 포함하는 향기캡슐 입도분석 결과이고, 도 5는 향기 성분을 미포함하는 향기캡슐 입도분석 결과이다.

[92]

- [93] 그 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 향기 성분을 포함하는 향기캡슐의 평균 직경은 $3.17 \pm 0.11 \mu\text{m}$ 이며 대부분의 입자가 $1.19 \pm 0.02 \mu\text{m}$ 에서 $5.14 \pm 0.31 \mu\text{m}$ 크기 이내

로 분포함을 확인했다. 또한, 도 5에 나타난 바와 같이, 향기 성분을 제외하고 제조한 향기캡슐의 평균 직경은 $3.17 \pm 0.11 \mu\text{m}$ 이며 대부분의 입자가 $1.22 \pm 0.02 \mu\text{m}$ 에서 $5.14 \pm 0.31 \mu\text{m}$ 크기 이내로 분포함을 확인할 수 있었다.

[94]

[95] **[실험예 3] 향기캡슐 외형 분석**

[96] 향기캡슐 현탁액은 동결건조기(TFD5503, ilShinBioBase, Korea)를 이용하여 분말상으로 준비한 시료를 PtPd로 코팅하여 전계방사형주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FT-SEM)(S-4300SE, HITACHI, Japan)으로 관찰하였다. 도 6은 향기 성분을 포함하는 향기캡슐 주사 전자현미경 사진이고, 도 7은 향기 성분을 미포함하는 향기캡슐 주사 전자현미경 사진이다.

[97] 그 결과, 향료의 유무와 관계없이 구형의 향기캡슐이 형성되었음을 확인하였고, 그 입자의 크기가 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 임을 확인하였다.

[98]

[99] **[실험예 4] 향기캡슐 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분석**

[100] 동결건조기를 이용하여 분말상으로 준비한 시료를 FT-IR 분광기(ALPHA II, Bruker, USA)를 이용해 반사모드(ATR, Attenuated total reflection)모드로 분석하였다.

[101] 도 8을 참고하면 (C)에서 C=C Stretching 피크(1510.14 cm^{-1})가 관찰되었다. 이는 유제놀의 aromatic ring에 기인하였으며, (B)와 (A)에서는 해당 피크가 관찰되지 않았다.

[102] (D)에서 1514.62 cm^{-1} 피크를 통해 유제놀과 HP- β -CD 포접복합체가 형성되어 C=C Stretching 피크가 1510.14 cm^{-1} 에서 1514.62 cm^{-1} 이동하였음을 알 수 있다.

[103] (F)와 (E)에서 향기 성분을 함유한 향기캡슐의 FT-IR 스펙트럼에서만 C=C Stretching 피크(1513.87 cm^{-1})가 관찰되어 제조한 향기성분을 함유한 향기캡슐에 HP- β -CD에 포접된 향기성분이 함유되어 있음을 알 수 있다.

[104]

[105] 상기 과제에 해결 수단에 의해, 본 발명은 특정한 공정을 거쳐야 하는 폴리 젯산(PLA)을 향기 캡슐로 사용하는 대신 PHA를 향기 캡슐로 적용하여 대부분의 환경에서 분해되고 바다에서도 생분해되는 향기 캡슐을 제조할 수 있다.

[106]

[107] 이와 같이, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[108] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리

고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

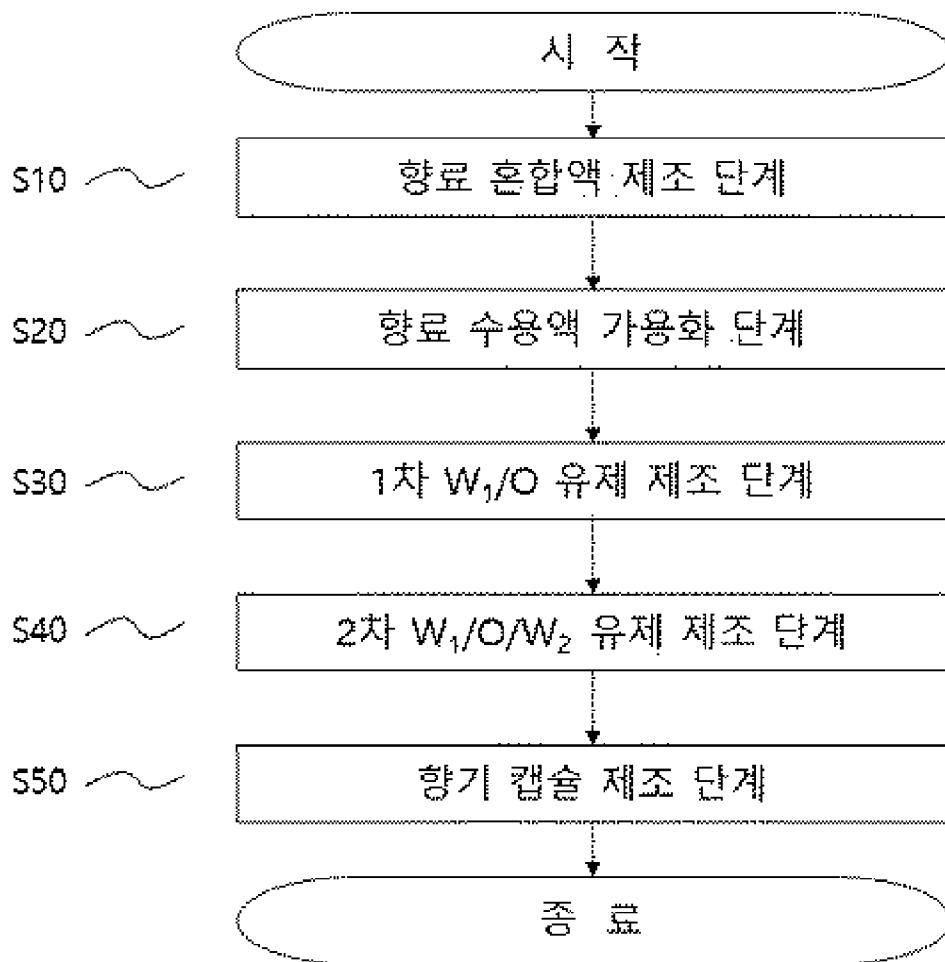
청구범위

- [청구항 1] HP- β -CD(2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin) 수용액을 제조한 후, 상기 제조된 HP- β -CD 수용액에 향료를 첨가하는 향료 혼합액 제조 단계;
상기 향료 혼합액을 초음파 처리하여 난용성인 상기 유제놀을 상기 HP- β -CD 수용액을 이용해 포접하여 가용화하는 향료 수용액 가용화 단계;
폴리하이드록시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate, PHA)를 다이클로로메테인(Dichloromethane, DCM)에 녹여 제조한 후, 상기 가용화 단계에서 제조한 가용화된 향료 수용액과 혼합하는 1차 W_1/O (Water-in-oil) 유제 제조 단계;
상기 1차 W_1/O (Water-in-oil) 유제와 폴리바이닐 알코올(Polyvinyl alcohol, PVA) 수용액을 혼합한 후, 균질화하는 2차 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 유제 제조 단계;
상기 제조된 2차 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 유제를 교반하고 용매를 증발시켜 향기 성분을 포함하는 마이크로스피어(microsphere) 현탁액으로 제조하는 향기 캡슐 제조 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 향료 혼합액 제조 단계에서 상기 HP- β -CD(2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin) 수용액은 200 내지 300 mM 농도로 제조하는 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 향료 혼합액 제조 단계에서 상기 HP- β -CD(2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin) 수용액과 향료는 3 : 2의 몰농도 비율로 첨가하는 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 향료 수용액 가용화 단계에서 상기 초음파 처리는 45 내지 55 °C에서 55 내지 65 분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 1차 W_1/O (Water-in-oil) 유제 제조 단계에서 상기 혼합은 1 내지 3 분 동안 프로브 초음파처리기(probe sonicator)를 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,

상기 2차 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 유제 제조 단계에서 상기 균질화는 13,000 내지 14,000 rpm으로 3 내지 8 분 동안 균질화기(homogenizer)를 이용해 수행하는 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법.

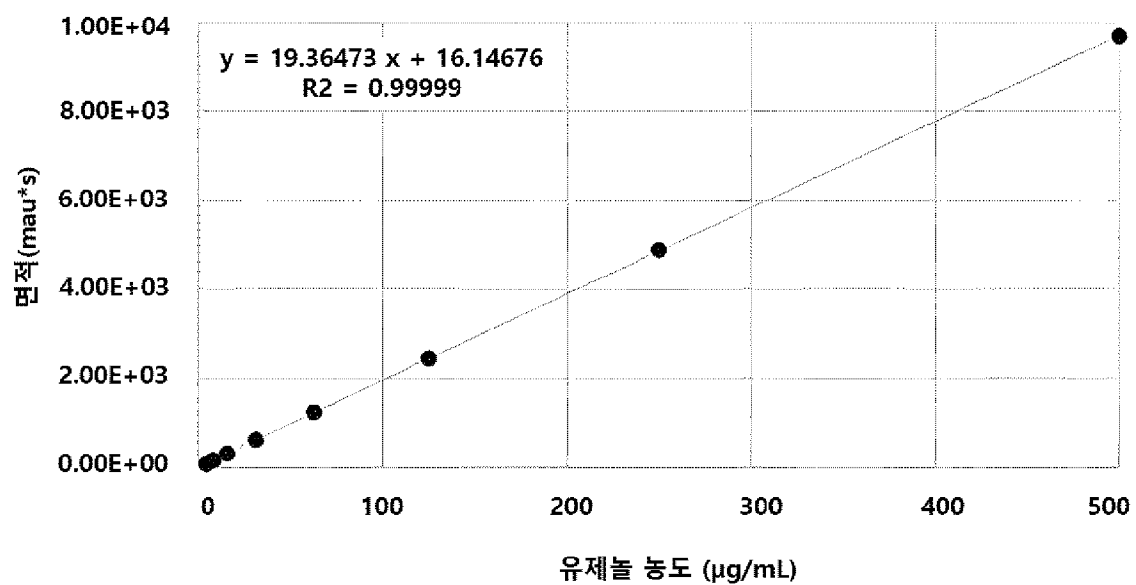
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 향기 캡슐 제조 단계에서 상기 제조된 2차 $W_1/O/W_2$ (Water-in-oil-in-water) 유제는 2 내지 4 시간 동안 400 내지 600 rpm으로 교반하는 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐 제조방법.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 향기 캡슐의 향료 봉입률은 9 내지 11 % 인 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 향기 캡슐의 평균 직경은 3.0 내지 3.5 μm 인 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시알카노에이트를 이용한 유제놀 향기 캡슐.

[도1]

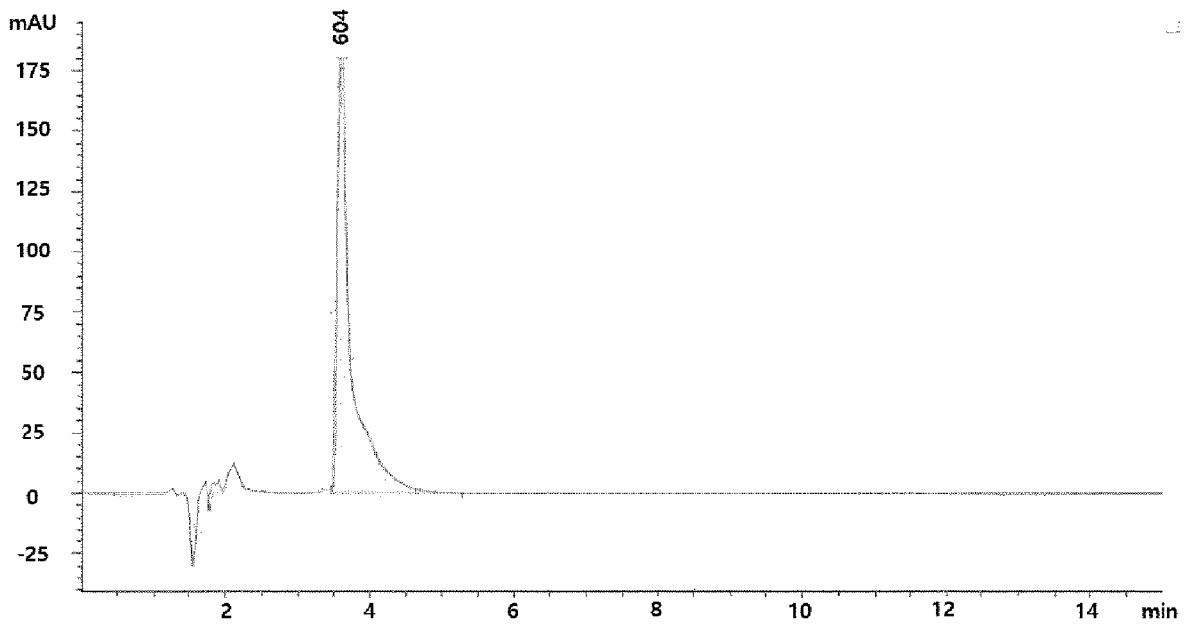


[도2]

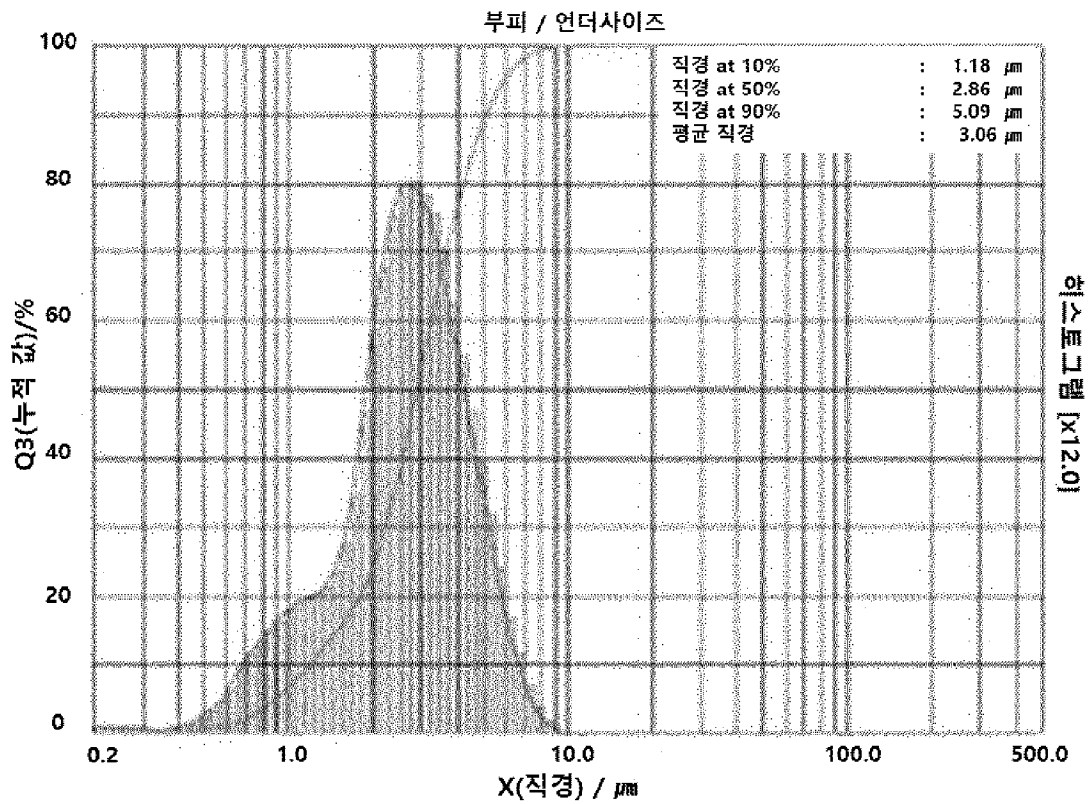
유제농 HPLC 표준 곡선



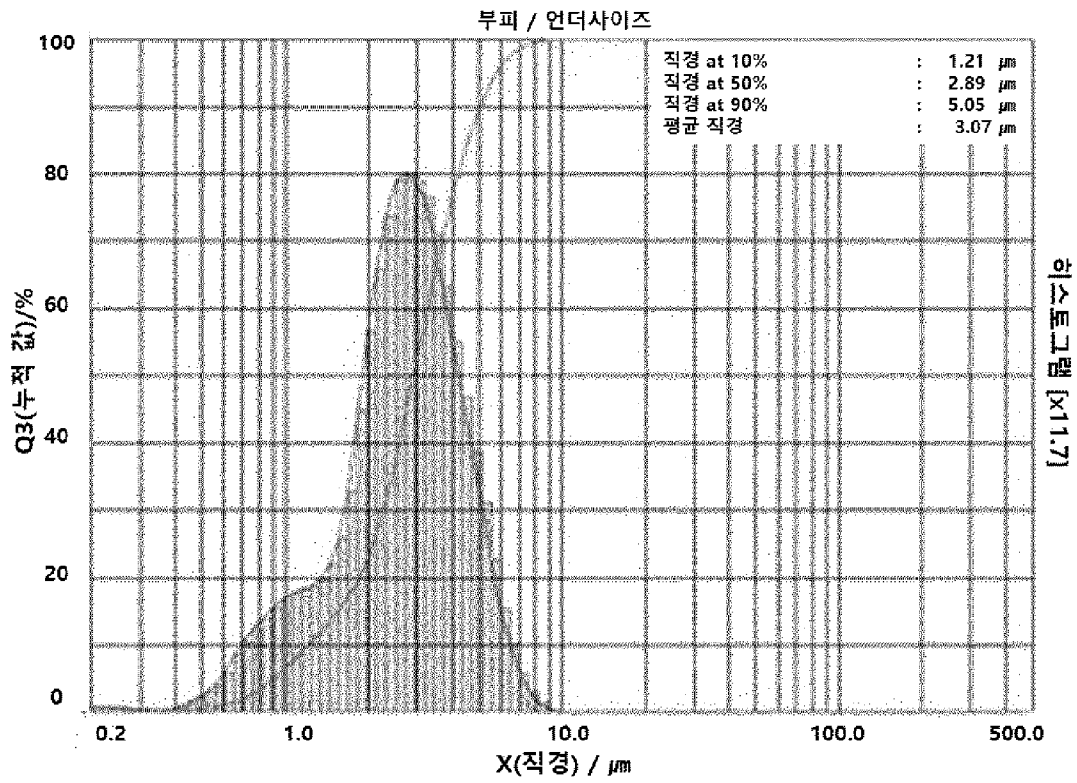
[도3]



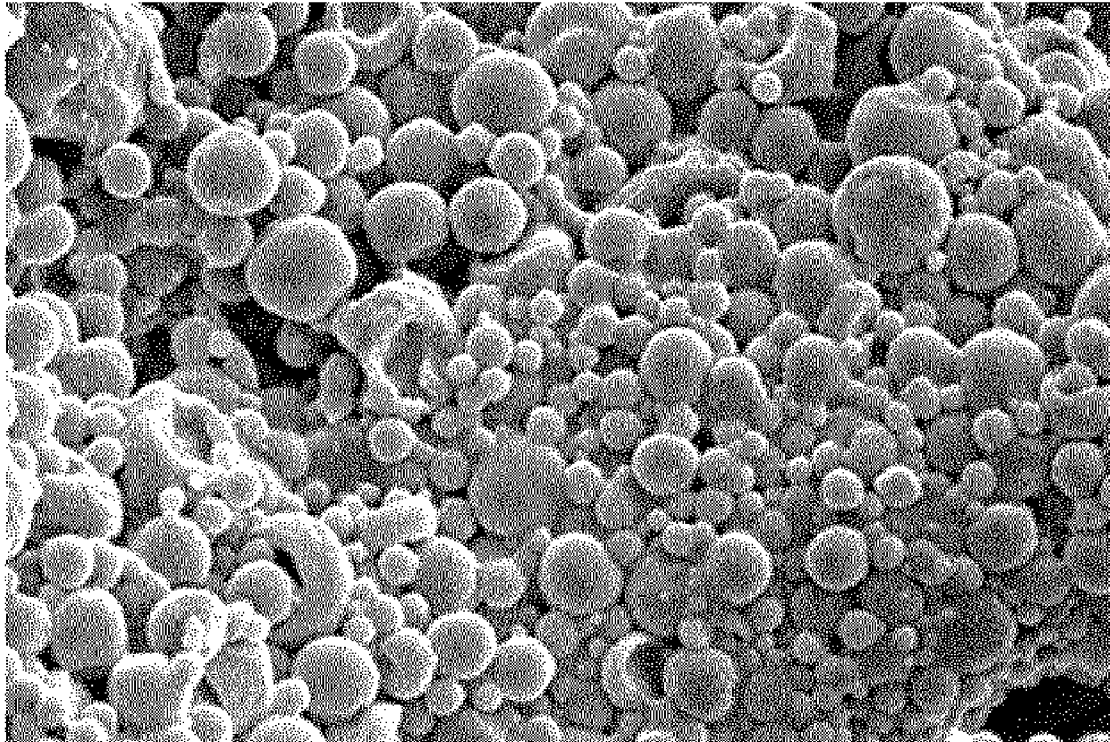
[도4]



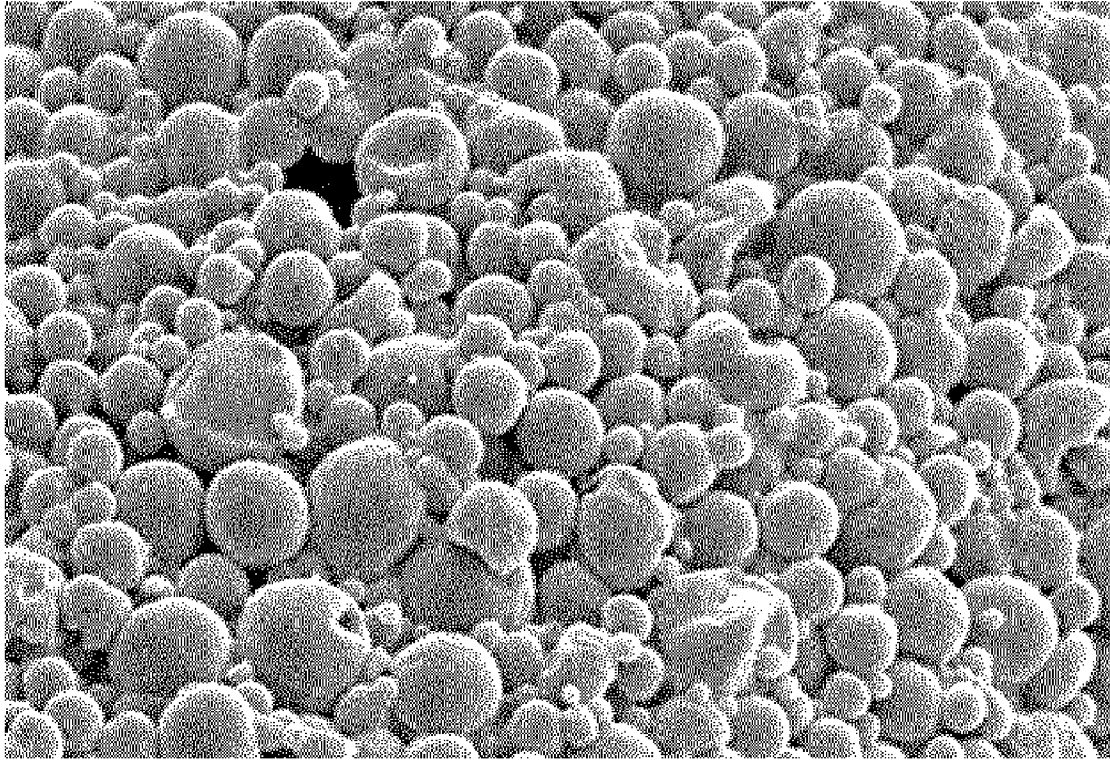
[도5]



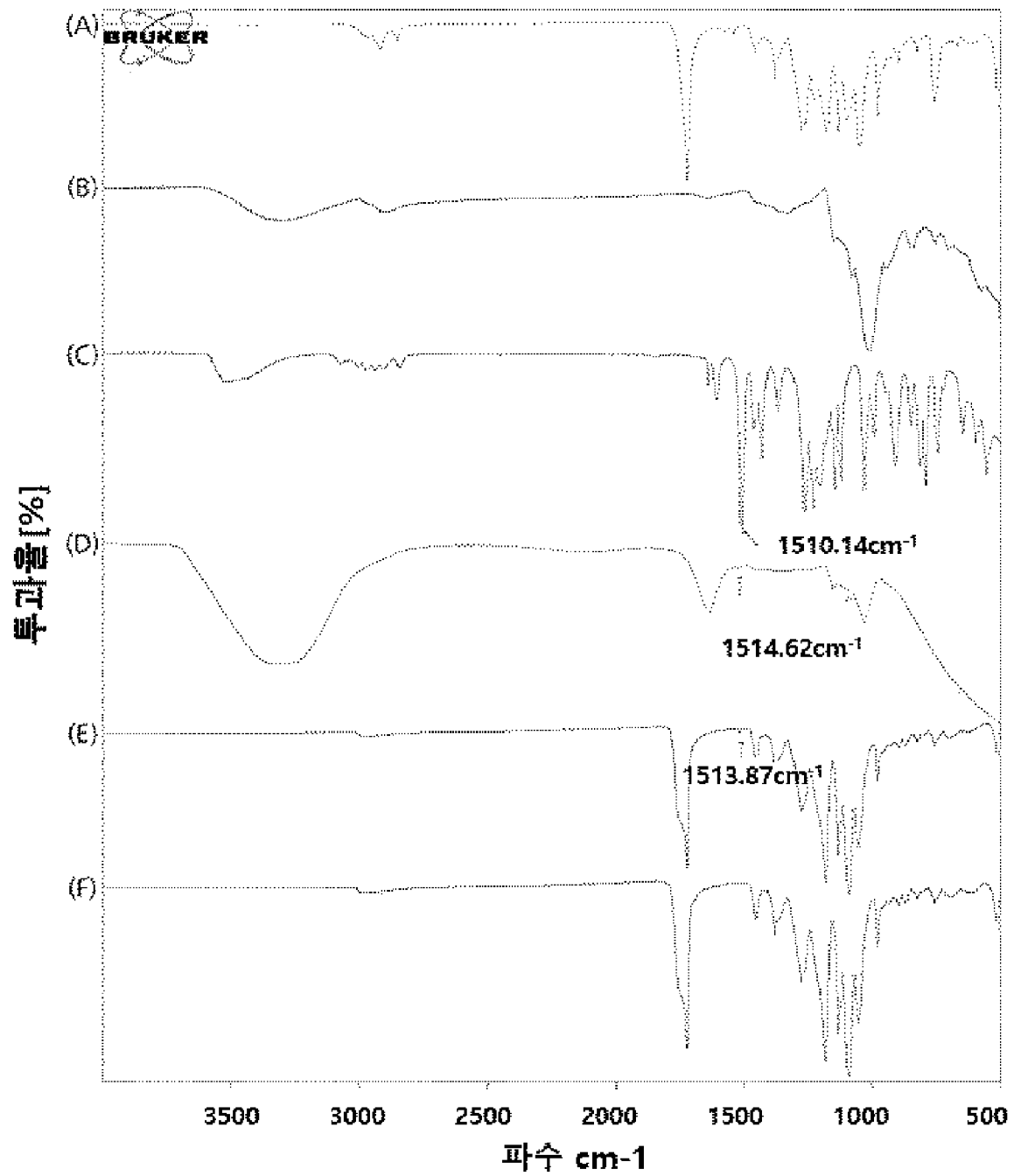
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/007881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11B 9/00(2006.01)i; B01J 13/02(2006.01)i; C08L 67/04(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)

C11B 9/00(2006.01); A61K 8/9761(2017.01); B01J 13/14(2006.01); B08B 3/00(2006.01); C08F 222/10(2006.01);
C08G 18/72(2006.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 향기 캡슐(fragrance capsule), 폴리하이드록시알카노에이트(polyhydroxyl kanoate), 사이클로덱스트린(cyclodextrin), 유제(emulsion)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2021-0101465 A (JAHTHYANGGIPUREUNSOOP AGRICULTURAL CO., LTD.) 19 August 2021 (2021-08-19) See paragraphs [0018], [0033], [0038], [0043] and [0046]-[0047].	1-10
Y	GONZÁLEZ, Erika et al. A polyhydroxyalkanoate-based encapsulating strategy for 'bioplasticizing' microorganisms. Microbial Biotechnology. 12 November 2019, vol. 13, pp. 185-198. See page 194; and figure 1.	1-10
A	US 2006-0243322 A1 (HELTOVICS, Gabor et al.) 02 November 2006 (2006-11-02) See entire document.	1-10
A	KR 10-2011-0136490 A (MICROPOL CO., LTD.) 21 December 2011 (2011-12-21) See entire document.	1-10
A	US 2020-0385503 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 10 December 2020 (2020-12-10) See entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2024

Date of mailing of the international search report

12 September 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/007881

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0101465	A	19 August 2021	None		
US	2006-0243322	A1	02 November 2006	EP	1289485 A2	12 March 2003
				EP	1289485 B1	26 September 2007
				US	2003-0211125 A1	13 November 2003
				US	7208464 B2	24 April 2007
				WO	01-93814 A2	13 December 2001
				WO	01-93814 A3	21 March 2002
KR	10-2011-0136490	A	21 December 2011	KR	10-1210232 B1	10 December 2012
US	2020-0385503	A1	10 December 2020	US	11254773 B2	22 February 2022
				WO	2018-209293 A2	15 November 2018
				WO	2018-209293 A3	04 April 2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C11B 9/00(2006.01)i; B01J 13/02(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C11B 9/00(2006.01); A61K 8/9761(2017.01); B01J 13/14(2006.01); B08B 3/00(2006.01); C08F 222/10(2006.01); C08G 18/72(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 향기 캡슐(fragrance capsule), 폴리하이드록시알카노에이트(polyhydroxyalkanoate), 사이클로덱스트린(cyclodextrin), 유제(emulsion)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2021-0101465 A (갯향기푸른농업회사법인(주)) 2021.08.19 단락 [0018], [0033], [0038], [0043], [0046]-[0047] 참조.	1-10
Y	GONZÁLEZ, ERIKA 등, 'A polyhydroxyalkanoate-based encapsulating strategy for 'bioplasticizing' microorganisms', microbial biotechnology, 2019.11.12, 13권, 페이지 185-198 페이지 194; 도면 1 참조.	1-10
A	US 2006-0243322 A1 (HELTOVICS, GABOR 등) 2006.11.02 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2011-0136490 A (주식회사 마이크로폴) 2011.12.21 전체 문헌 참조.	1-10
A	US 2020-0385503 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2020.12.10 전체 문헌 참조.	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년09월12일(12.09.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년09월12일(12.09.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0101465 A	2021/08/19	없음	
US 2006-0243322 A1	2006/11/02	EP 1289485 A2	2003/03/12
		EP 1289485 B1	2007/09/26
		US 2003-0211125 A1	2003/11/13
		US 7208464 B2	2007/04/24
		WO 01-93814 A2	2001/12/13
		WO 01-93814 A3	2002/03/21
KR 10-2011-0136490 A	2011/12/21	KR 10-1210232 B1	2012/12/10
US 2020-0385503 A1	2020/12/10	US 11254773 B2	2022/02/22
		WO 2018-209293 A2	2018/11/15
		WO 2018-209293 A3	2019/04/04