

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 12월 19일 (19.12.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/257963 A1

(51) 국제특허분류:

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

C11D 17/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/017550

(22) 국제출원일:

2023년 11월 3일 (03.11.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0075835 2023년 6월 13일 (13.06.2023) KR

10-2023-0135383 2023년 10월 11일 (11.10.2023) KR

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

(72) 발명자: 오경훈 (OH, Kyung-Hoon); 07795 서울특별시 강서구 마곡중앙10로 70, Seoul (KR).

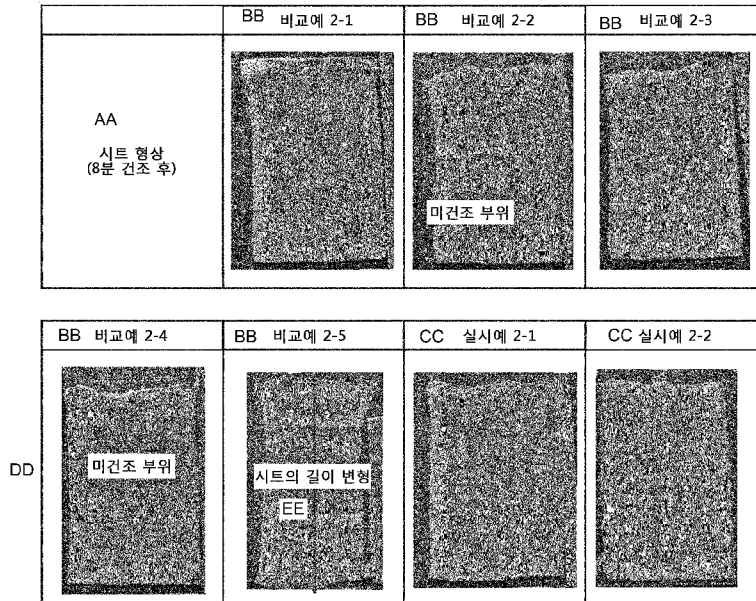
(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

(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, 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,

(54) Title: SHEET TYPE BLEACH

(54) 발명의 명칭: 시트형 표백제



AA ... Sheet shape (after drying for 8 minutes)
BB ... Comparative example
CC ... Example
DD ... Undried part
EE ... Length variation of sheet

(57) Abstract: The present disclosure relates to sheet-type bleach. The sheet-type bleach of the present disclosure comprises an organic acid and an organic acid salt together with a water-soluble polymer, and thus not only has excellent bleaching power, but also has excellent formulation stability and excellent drying efficiency because the tensile strength of the sheet is appropriately formed.

(57) 요약서: 본 개시는 시트형 표백제에 관한 것이다. 본 개시의 시트형 표백제는 수용성 고분자와 함께 유기산 및 유기산염을 포함함으로써 표백력이 우수할 뿐만 아니라, 시트의 인장 강도가 적절하게 형성되어 제형 안정성이 우수하며 건조 효율도 우수하다.

[다음 쪽 계속]



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,
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: 시트형 표백제

기술분야

- [1] 본 출원은 2023년 6월 13일 출원된 대한민국출원 제10-2023-0075835호 및 2023년 10월 11일 출원된 대한민국출원 제10-2023-0135383호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [2] 본 개시는 시트형 표백제에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 기존의 섬유용 세제들은 주로 가루 형태와 액체 형태, 두 가지 형태로 판매되고 있다. 액체 형태의 경우 소비자들은 세제가 담겨있는 용기로부터 용법에 따라 적절한 양을 계량하여 사용하는데, 계량 시 흘러서 주변을 오염시키는 문제가 있고, 분말 형태의 경우에는 가루날림 등의 불편함이 발생한다.
- [4] 이러한 단점을 개선하기 위해, 단일 포장에 적용된 세제 제형으로 시트형 세제가 개발되고 있다. 이러한 시트형 세제는 보관이 용이하고 사용이 편리할 뿐만 아니라, 넓은 표면적으로 인해 세탁 과정에서 유효성분의 수용해성 및 수분산성이 우수하다.
- [5] 섬유용 세제는 세탁 세제와 표백제로 구분될 수 있다. 세탁 세제는 일반적인 오염, 예를 들어 입자 오염, 유성 오염, 또는 인체 유래 오염 등을 제거 대상으로 하나, 표백제는 세탁 세제로 제거하기 어려운 색소를 제거 대상으로 하는 차이가 있다.
- [6] 통상적으로 표백제의 유효성분으로는 과산화수소, 과탄산소다, 또는 염소계 표백제 등과 같은 일반적인 표백 성분이 사용될 수 있다. 그러나, 시트형 세제는 제조 과정에서 슬러리를 건조시키는 단계에서 일반적으로 100~150°C 고온을 거친다. 시트형 세제의 제조 시, 상기 일반적인 표백 성분들은 물에 포함될 때 가수분해될 가능성이 있으며, 특히 고온이 가해졌을 때 가수분해가 가속화된다. 이에 따라, 건조 과정을 거친 표백 성분들은 기능을 잃게 되므로, 기존의 시트 제형 내에 표백 성분을 포함시키기 어려운 문제점이 있다. 또한, 시트형 세제의 충전제로써 활석과 같은 무기 화합물을 과량 사용하기도 하지만, 물에 용해 시 활석이 잔류하여 세탁물이 오염되는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 개시가 해결하고자 하는 과제는 상기와 같은 기존의 시트형 표백제가 갖는 문제점을 해소하기 위하여, 열에 안정한 표백 성분을 제형 내에 안정하게 포함하는 시트형 표백제를 제공하는 것이다.

- [8] 또한, 본 개시가 해결하고자 하는 과제는 표백력이 우수할 뿐만 아니라, 생산에 적절한 인장 강도를 형성하여 제형화가 가능하며, 건조 효율도 우수한 시트형 표백제를 제공하는 것이다.
- [9] 또한, 본 개시가 해결하고자 하는 과제는 활석을 포함하지 않아 세탁물에 활석이 잔류하지 않으면서, 인장 강도가 적절하게 형성되어 제형 안정성이 우수한 시트형 표백제를 제공하는 것이다.
- [10] 또한, 본 개시가 해결하고자 하는 과제는 표백력 및 제형 안정성이 우수한 시트형 표백제의 표백 용도, 및 이러한 시트형 표백제의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 시트형 표백제의 표백 성분으로 유기산을 사용할 경우 열에 안정하면서도 표백력이 우수한 것을 발견하였다. 단, 시트형 표백제 제조시 유기산을 과량으로 포함하면 시트의 제형화 및 건조 효율이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다. 이에, 본 발명자들은 수용성 고분자를 이용하여 시트형 표백제를 제형화할 때 유기산 및 유기산염을 함께 포함하면, 표백력이 우수할 뿐만 아니라 제형화를 위한 인장 강도가 적절하게 형성되고 건조 효율도 우수해지는 것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [12] 본 개시는 유기산, 유기산염, 및 수용성 고분자를 포함하는 시트형 표백제를 제공한다.
- [13] 본 개시의 한 측면에서, 상기 '시트'는 수용성 고분자가 납작한 시트 형태로 고형화된 제형을 의미할 수 있으며, 예를 들어 필름과 같은 제형일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 시트는 예를 들어 납작한 사각형 형태일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [14] 본 개시의 한 측면에서, 상기 '표백제'는 일상적인 생활공간에서 의류 등에 묻은 때를 제거하고, 변색된 상태를 회색 하거나 원색을 선명하게 하기 위하여 사용하는 제품을 의미할 수 있다. 상기 표백제는 일반적인 세탁세제로 제거가 어려운 오염을 제거하는데 사용될 수 있다.
- [15] 본 개시의 한 측면에서, 상기 유기산은 시트르산, 젖산, 아세트산, 폼산, 및 옥살산 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게 상기 유기산은 시트르산일 수 있으며, 시트르산은 시트형 표백제 제조 시 열에 안정하면서도 표백력이 우수하다.
- [16] 본 개시의 한 측면에서, 상기 유기산염은 상응하는 상기 유기산의 통상적인 염일 수 있으며, 예를 들어, 상기 유기산염은 상기 유기산의 무기염 및 유기염 중 어느 하나 이상을 포함하며, 상기 무기염은 나트륨염, 칼륨염, 칼슘염, 마그네슘염, 알루미늄염, 및 아연염 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며, 상기 유기염은 유기 아민염 및 염기성 아미노산염 등으로 이루어진 군에서

선택된 어느 하나 이상을 포함하며, 상기 유기 아민염은 암모늄염, 모노에탄올아민염, 디에탄올아민염, 및 트리에탄올아민염 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하며, 상기 염기성 아미노산염은 아르기닌염 및 리신염 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

- [17] 본 개시의 한 측면에서, 상기 유기산 및 유기산염의 중량비는 10:1 내지 1:1, 바람직하게 7:1 내지 1:1, 더욱 바람직하게 5:1 내지 1:1(유기산:유기산염)일 수 있다. 본 개시의 시트형 표백제에 상기 유기산 및 유기산염이 상기와 같은 중량비로 포함되는 경우, 표백력이 우수할 뿐만 아니라 제형화를 위한 인장 강도 및 건조 효율이 현저하게 향상된다.
- [18] 본 개시의 한 측면에서, 상기 유기산 및 유기산염은 시트형 표백제의 총 중량 대비 3 내지 40 중량%, 바람직하게 7 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게 10 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 상기 유기산 및 유기산염의 함량이 상기 범위 이내일 경우, 표백력이 우수할 뿐만 아니라 제형화를 위한 인장 강도 및 건조 효율이 현저하게 향상된다.
- [19] 본 개시의 한 측면에서, 상기 '시트형 표백제의 총 중량'은 '시트형 표백제의 건조 중량'과 실질적으로 동일하다. 시트형 표백제는 배합액을 얇게 도포한 후 건조시켜 제조될 수 있으므로, 완성된 시트형 표백제의 총 중량은 건조 중량과 실질적으로 동일하다.
- [20] 본 개시의 한 측면에서, 상기 수용성 고분자는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐알코올계 공중합체, 젤라틴, 펙틴, 덱스트란, 히알루론산, 콜라겐, 한천, 아라비아고무, 아카시아고무, 알긴산, 알긴산소듐, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스소듐, 전분, 덱스트린, 카르복시메틸전분, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메타아크릴레이트, 폴리아크릴산, 및 폴리에틸렌옥사이드 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [21] 바람직하게, 상기 수용성 고분자는 폴리비닐알코올(PVA)을 포함할 수 있다. 본 개시의 시트형 표백제 제조시 상기 유기산 및 유기산염과 함께 폴리비닐알코올을 사용하여 시트 형태로 고형화하면, 시트의 인장 강도가 적절하게 형성되어 제형화에 용이하고 건조 효율도 개선된다.
- [22] 본 개시의 한 측면에서, 상기 폴리비닐알코올은 검화도(degree of saponification)가 75 mol% 이상, 바람직하게 77 mol% 이상, 더욱 바람직하게 80 mol% 이상인 폴리비닐알코올이 사용될 수 있다. 상기 폴리비닐알코올의 검화도의 상한은 100 mol% 이하, 바람직하게 99 mol% 이하일 수 있다. 본 개시의 시트형 표백제는 유기산 및 유기산염과 함께 상기 특정한 검화도를 갖는 폴리비닐알코올을 포함함으로써, 시트의 인장 강도가 적절하게 형성되어 제형화가 가능하고 건조 효율도 현저하게 개선된다.
- [23] 본 개시의 한 측면에서, 상기 수용성 고분자는 시트형 표백제의 총 중량 대비 15 내지 60 중량%, 바람직하게 20 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게 25 내지 45 중

- 량%일 수 있다. 수용성 고분자, 바람직하게 폴리비닐알코올이 상기와 같은 중량 범위 내로 포함될 경우, 시트형 표백제의 제형 안정성 및 건조 효율이 우수하다.
- [24] 본 개시의 한 측면에서, 상기 수용성 고분자의 분자량은 10,000 내지 50,000 MW, 바람직하게 20,000 내지 30,000 MW일 수 있다. 수용성 고분자, 바람직하게 폴리비닐알코올의 분자량이 상기 범위 이내일 경우, 시트형 표백제의 제형 안정성 및 건조 효율이 우수하다.
- [25] 본 개시의 한 측면에서, 상기 시트형 표백제에 포함되는 유기산 및 유기산염:수용성 고분자의 중량비는 1:1 내지 1:10, 바람직하게 1:1 내지 1:5 (유기산 및 유기산염:수용성 고분자)일 수 있다. 바람직하게, 상기 중량비에서 수용성 고분자는 폴리비닐알코올일 수 있다. 상기 성분들이 상기 중량비 범위 내로 포함되는 경우, 표백력이 우수할 뿐만 아니라, 적절한 인장 강도가 형성되어 제형 안정성이 우수하며 건조 효율도 상승한다.
- [26] 본 개시의 한 측면에서, 상기 시트형 표백제는 무기화합물을 실질적으로 포함하지 않을 수 있다. 상기 무기화합물은 활석, 제올라이트, 이산화규소, 또는 콜로이드성 실리카 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 무기화합물은 시트형 표백제에 실질적으로 포함되지 않을 수 있으며, 시트형 표백제의 총 중량 대비 1 중량% 미만, 바람직하게 0.5 중량% 미만으로 포함될 수 있거나, 또는 전혀 포함되지 않을 수 있다. 본 개시의 시트형 표백제는 무기화합물에 의한 세탁물의 오염을 방지할 수 있고, 무기화합물을 실질적으로 포함하지 않더라도 인장 강도가 적절하게 형성되어 제형 안정성이 우수하다.
- [27] 본 개시의 한 측면에서, 상기 시트형 표백제는 추가로 가소제를 포함함으로써 적절한 인장 강도를 형성하여 제형 안정성 및 건조 효율을 향상시킬 수 있다. 상기 가소제는 시트형 표백제의 배합액 제조 시 뭉침 현상을 방지할 수 있으며, 가소제의 포함으로 인해 물을 추가적으로 투입할 필요가 없으므로 건조 효율을 향상시킬 수 있다. 상기 가소제는 솔비톨, 만니톨, 글리세린, 글리콜, 펜타에리트리톨, 및 폴리올 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 가소제는 시트형 표백제의 총 중량 대비 3 내지 8 중량%, 바람직하게 3 내지 6 중량%로 포함될 수 있다.
- [28] 본 개시의 한 측면에서, 상기 시트형 표백제의 pH는 6 이하, 바람직하게 5.9 이하일 수 있으며, 또는 상기 pH는 4 내지 6일 수 있다. 이와 같이, 본 개시의 시트형 표백제는 상기 범위의 pH를 가짐에 따라 표백력이 현저하게 우수하다.
- [29] 또한, 본 개시의 한 측면에서, 상기 시트형 표백제의 시트의 두께는 0.05 내지 0.5 cm, 바람직하게 0.1 내지 0.3 cm일 수 있다. 상기 시트의 두께가 상기 범위 이내일 경우, 유효성분을 충분히 담지할 수 있고 시트의 강도가 높아지며, 용해 속도가 적절하여 표백 성능이 향상된다.
- [30] 본 개시의 한 측면에서, 상기 시트형 표백제는 선택적으로 안정화제, 실리콘 오일, 라디칼 스캐빈저, 킬레이팅제, pH조절제, 비이온 계면활성제, 음이온 계면활

성제, 양이온 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 향료, 방부제, 또는 색소 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[31] 또한, 본 개시는 유기산, 유기산염, 및 수용성 고분자를 포함하는 시트형 표백제의 표백 용도를 제공한다. 상기 표백 용도는 상기 시트형 표백제를 사용함으로써 시트형 표백제의 제형 안정성 및 건조 효율이 우수할 뿐만 아니라 표백력이 현저하게 우수하다.

[32] 또한, 본 개시는 (s1) 유기산, 유기산염, 및 수용성 고분자를 물에 용해시키는 단계; 및 (s2) 상기 용해된 혼합물을 일정 두께의 시트로 제조한 후 건조시키는 단계를 포함하는 시트형 표백제의 제조 방법을 제공한다. 본 개시의 한 측면에서, 상기 제조 방법의 (s1) 단계는 물에 추가적으로 가소제를 용해시킬 수 있다. 바람직하게, 상기 (s1) 단계는 물에 수용성 고분자를 용해시킨 후, 가소제를 용해시키고, 그 다음 유기산 및 유기산염을 용해시킬 수 있다. 상기 시트형 표백제에 대한 전반적인 내용은 상기 제조 방법에도 동일하게 적용될 수 있다.

발명의 효과

[33] 본 개시의 시트형 표백제는 유기산 및 유기산염과 함께 수용성 고분자를 포함함으로써 표백력이 우수할 뿐만 아니라, 시트의 인장 강도가 적절하게 형성되어 제형 안정성이 우수하며 건조 효율도 우수하다.

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 실험예 2에서 제조된 비교예 2-1 내지 2-5 및 실시예 2-1 내지 2-2 시트형 표백제의 건조된 시트 형상을 촬영한 사진이다.

[35] 도 2는 비교예 2-1 및 2-5, 실시예 2-1 및 2-2의 시트형 표백제를 광학 현미경으로 촬영한 사진이며, 이에 형성된 기포를 관찰한 결과를 나타낸다.

[36] 도 3은 실험예 5에서 제조된 비교예 4-1의 시트형 표백제의 건조된 시트 형상을 촬영한 사진이다.

[37] 도 4는 실험예 5에서 비교예 4-1의 시트를 물에 용해시켜 용해도를 평가한 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[38] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예 등을 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 본 발명이 속한 분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[39]

[40] **실험예 1: 시트형 표백제의 제형화 및 표백력 평가**

[41] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 실시예 및 비교예의 시트형 표백제를 제조하였다. 하기 표 1에서 각 성분의 함량은 시트 건조 중량 대비 중량%를 나타낸다. 각각의 시트형 표백제는 아래 제조 방법을 통해 제조되었다.

[42] 제조 방법:

[43] (1) 각각의 성분을 하기 표 1에 기재된 중량비에 따라 60°C의 물에 녹여, 최종적으로 물의 함량이 48 중량%인 배합액을 제조하였다.

[44] (2) 콤팩터터를 이용하여 1.5 mm 두께로 배합액을 이형지 위에 도포하였다.

[45] (3) 125°C 오븐에 10.5분 건조 후, 시트의 제조를 완료하였다.

[46] [표1]

	비 교예 1-1	비 교예 1-2	비 교예 1-3	비 교예 1-4	비 교예 1-5	실 시예 1-1	실 시예 1-2	실 시예 1-3	실 시예 1-4	실 시예 1-5	실 시예 1-6
PVA (MW 2,000, 검화도 88 mol%)	38.81	44.39	44.39	44.39	31.89	43.39	39.39	41.89	39.39	34.39	32.39
SLS	52.08	53.61	50.06	45.61	45.61	45.61	45.61	45.61	45.61	45.61	45.61
sodium carbonate	9.11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
citric acid	0	2	5.5	10	10	5.5	7.5	10	10	10	15
sodium citrate	0	0	0	0	12.5	5.5	7.5	2.5	5	10	7.5
합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
citric acid : sodium citrate 비율	-	-	-	-	1 : 1.25	1 : 1	1 : 1	4 : 1	2 : 1	1 : 1	2 : 1
pH	6.86	6.91	5.60	5.02	5.40	5.82	5.42	5.18	5.22	5.26	4.95
시트 제형화	4	3	2	2	1	4	4	3	4	4	4
표백력 - 1 (C-BC_02)	0.42	0.5	0.61	0.75	0.75	0.63	0.68	0.73	0.78	0.77	0.84

표백력 - 2 (C- BC-03)	0.28	0.36	0.82	2.21	2.22	0.80	1.29	2.26	2.24	2.18	2.59
--------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

[47] 또한, 상기 실시예 및 비교예들의 pH를 측정하고, 시트 제형화 및 표백력을 평가하여 상기 표 1의 아래 부분에 나타내었다. 상기 비교예 1-1은 sodium carbonate를 포함하는 일반적인 시트형 세탁 세제이다. 염기성인 세탁 세제의 경우 제형화는 가능하나 표백력이 좋지 않아 표백제로 사용하기에 적절하지 않은 것을 확인하였다. 구연산을 포함할 경우 표백력이 증가하는 것을 확인하였으나(비교예 1-2 내지 비교예 1-4) 시트 제형화가 불가능한 것을 확인하였다. 상기 실험 결과를 볼 때, 실시예 1-1 내지 1-6의 시트형 표백제는 표백력이 우수하였으며, 시트의 제형화도 안정적인 것을 확인하였다.

[48]

[49] <pH 측정 방법>

[50] pH는 상온에서 표준 사용량 농도 0.089g/L를 기준으로 측정하였다.

[51]

[52] <제형화 평가 방법>

[53] 제형화 평가는 시트 제조 후 이형지에서 분리 시 힘을 주는 방향을 기준으로 평가하였다. 평가 점수는 아래 기준으로 1 내지 4점으로 평가하였다.

[54] 1점: 시트가 찢어짐

[55] 2점: 시트의 길이 30% 초과 변형

[56] 3점: 시트의 길이 10% 초과 ~ 30% 이하 변형

[57] 4점: 시트의 길이 10% 이하 변형

[58]

[59] <표백력 평가 방법>

[60] 표백력 평가는 아래와 같이 수행하였다.

[61] 1. 표준 오염포(C-BC-02, C-BC-03, 제조원: center for test materials)의 세탁 전 색차 측정 (L^* , a^* , b^*)

[62] 2. 시트형 표백제의 0.09g/L의 표준 사용량으로 Terg-O-Tometer에서 표백(10분, 20°C, 경도 50ppm, 속도 100rpm)

[63] 3. 헹굼 2회 후 12시간 이상 건조

[64] 4. 건조된 표준 오염포의 세탁 후 색차 측정

[65] 5. 표백력 계산 $\sqrt{(\Delta L^* + \Delta a^* + \Delta b^*)}$

[66] (참고로 C-BC_02에 대한 일반 액체 세제 표백력은 0.67이며, C-BC-03에 대한 일반 액체 세제 표백력은 0.88임)

[67]

[68] 실험예 2: 시트형 표백제의 물성 평가

[69] 아래 제조 방법에 따라, 아래 표 2와 같이 폴리비닐알코올의 검화도를 달리하여 비교예 2-1 내지 2-5 및 실시예 2-1 내지 2-2를 제조하였다.

[70] 제조 방법:

[71] (1) 각각의 성분을 하기 표 2에 기재된 중량비에 따라 60°C의 물에 녹여, 최종적으로 물의 함량이 48 중량%인 배합액을 제조하였다.

[72] (2) 콤팩터터를 이용하여 1.5 mm 두께로 배합액을 이형지 위에 도포하였다.

[73] (3) 125°C 오븐에 8분 건조 후, 시트의 제조를 완료하였다.

[74] [표2]

		비교 예 2-1	비교 예 2-2	비교 예 2-3	비교 예 2-4	비교 예 2-5	실시 예 2-1	실시 예 2-2
PVA(MW 22,000)) 검화도 (mol%)		72	72	82	88	72	82	88
조성 (시트 건조 중 량 대비 wt%)	PVA	25	27	27	27	25	25	25
	SLS	46	49	49	49	48	48	48
	laureth-7	8	9	9	9	6	6	6
	sodium c arbonate	7	0	0	0	0	0	0
	citric acid	0	0	0	0	10	10	10
	sodium citrate	0	0	0	0	7	7	7
	sorbitol (가소제)	14	15	15	15	0	0	0
	glycerin (가소제)	0	0	0	0	4	4	4
	합계	100	100	100	100	100	100	100

[75] 상기 실시예 및 비교예 각각의 물성을 평가하여 하기 표 3에 나타내었다.

[76] [표3]

실험 결과	pH	가로(cm)	세로(cm)	두께(cm)	두께 증 감율(%)	시트 제 형화	건조 효율
비교 예 2-1	6.86	2.5	6	0.183	22	4	⊙
비교 예 2-2	7.01	2.5	6	0.190	29	4	○

비교 예 2-3	6.90	2.5	6	0.177	18	4	⊙
비교 예 2-4	6.96	2.5	6	0.143	-5	4	○
비교 예 2-5	5.42	2.5	6	0.128	-14.7	2	△
실시 예 2-1	5.37	2.5	6	0.146	-2.7	4	○
실시 예 2-2	5.43	2.5	6	0.201	34	4	⊙

[77] 또한, 비교예 2-1, 2-5 및 실시예 2-1, 2-2의 건조 전 배합액의 점도, 시트의 무게, 시트의 밀도, 및 시트의 인장 강도를 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.

[78] [표4]

실험 결과	건조 전 배합 액의 점도 (cP)	무게 (g)	밀도 (g/cm ³)	인장 강도 (N/m ²)
비교예 2-1	-	0.51	0.186	72,131.15
비교예 2-5	13,997	0.32	0.168	56,250.00
실시예 2-1	15,797	0.34	0.155	60,273.97
실시예 2-2	28,394	0.37	0.124	68,325.04

[79] 상기 비교예 2-1은 sodium carbonate를 포함하는 일반적인 시트형 세탁 세제이다. 상기 비교예 2-5 및 실시예 2-1 내지 2-2을 볼 때, PVA 검화도가 증가할 수록 건조 전 배합액의 점도가 높아지는 것을 알 수 있다. 배합액의 점도가 높을 수록 건조 시 배합액 내 기포가 잘 유지되어 두께가 증가하고 밀도가 감소하여 건조 효율이 우수하고, 이에 따라 인장 강도가 증가하는 것을 확인하였다. 상기 실시예 2-1 및 2-2는 건조 효율이 현저하게 우수하여 제형화 및 인장 강도가 우수한 것을 확인하였다.

[80] 상기 실시예 및 비교예들의 건조 후 시트 형상을 사진 촬영하여 도 1에 나타내었다. 도 1을 볼 때, 실시예 2-1 및 2-2는 건조 후 시트 변형이 없어 제형 안정성이 우수하며 건조 효율도 우수함을 확인할 수 있다.

[81]

[82] <배합액의 점도 측정 방법>

[83] 표 2의 성분을 60°C의 물에 녹여 총 수분량이 48%인 배합액을 제조하였다. 제조 직후, 원심분리기를 이용하여 배합액의 거품을 제거하였다. 배합액을 실내 방치하여 온도를 25°C까지 낮춘 후, Brookfield viscometer를 통해 점도를 측정하였다. 측정 조건: 25°C, 3.0rpm, spindle s64, 1분

[84]

[85] <pH 측정 방법>

[86] pH는 상온에서 표준 사용량 농도 0.089g/L를 기준으로 측정하였다.

[87]

[88] <인장 강도 측정 방법>

[89] 건조된 시트의 하부 1cm를 제거하고, 그 위 6cm 샘플을 채취하였다. 가로 2.5cm로 시료 3개를 제작하고, 평균 두께 및 평균 무게 측정하였다. Zwick Roell 기계를 사용하여, 500 mm/min의 속도로 시료를 잡아당겼다. 시료가 파괴되는 최대 힘(N)을 측정하고, 면적(가로X세로)으로 나누어 인장 강도를 측정하였다.

[90]

[91] <제형화 평가 방법>

[92] 제형화 평가는 상기 실험에 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

[93]

[94] <건조 효율 평가 방법>

[95] 육안으로 건조된 시트의 형상을 확인하였다.

[96] X: 시트가 이형지와 분리 과정에서 찢어짐

[97] △: 시트가 이형지에서 찢어짐 없이 분리되나, 그 과정에서 시트의 길이가 변형됨

[98] ○: 시트가 이형지에서 찢어짐 없이 분리되고, 그 과정에서 시트의 길이가 변형되지 않으나, 시트 일부분에서 건조 상태가 다름

[99] ◎: 시트가 이형지에서 찢어짐 없이 분리되고, 그 과정에서 시트의 길이가 변형되지 않고, 시트 모든 부분에서의 건조 상태가 동일함

[100]

[101] 실험예 3: 광학 현미경 관찰

[102] 광학현미경(Olympus DSX-CB)을 사용하여 비교예 2-1, 2-5 및 실시예 2-1 및 2-2를 관찰하였으며, 해당 사진을 도 2에 나타내었다.

[103] 비교예 2-1의 시트는 기포(기공)의 크기가 상대적으로 작고 균일하게 형성되었으며, 이러한 작고 균일한 기포는 표면적을 넓혀 건조 효율을 높일 수 있다.

[104] 비교예 2-5의 시트의 세로 단면(72X)을 볼 때, 기포의 크기가 상대적으로 크고 불균일하게 형성되었다. 또한, 비교예 2-5의 시트의 세로 단면(241X)을 볼 때, 기포가 크고 깊으며 표면이 험하게 형성되었으며, 이는 낮은 인장 강도의 원인이 된다.

[105] 실시예 2-1 및 2-2의 시트에는 비교예에 비해 기포가 상대적으로 작고 균일하게 형성되었으며, 이를 통해 시트 내 표면적을 넓혀 건조 효율을 높일 수 있음을 확인하였다.

[106]

[107] 실험예 4: 가소제의 함량에 따른 시트형 표백제의 물성 평가

[108] 아래 제조 방법에 따라, 아래 표 5와 같이 가소제의 함량을 달리하여 비교예 3-1 내지 3-3을 제조하였다.

[109] 제조 방법:

[110] (1) 각각의 성분을 하기 표 5에 기재된 중량비에 따라 60°C의 물에 녹여, 최종적으로 물의 함량이 48 중량%인 배합액을 제조하였다.

[111] (2) 콤팩터터를 이용하여 1.5 mm 두께로 배합액을 이형지 위에 도포하였다.

[112] (3) 125°C 오븐에 10분 건조 후, 시트의 제조를 완료하였다.

[113] [표5]

		실시 예 2-2	비교 예 3-1	비교 예 3-2	비교 예 3-3
PVA(MW 22,000) 검화도 (mol%)		88	88	88	88
조성 (시트 건조 중 량 대비 wt%)	PVA	25	26.0	25.4	23.7
	SLS	48	50.0	48.8	45.8
	laureth-7	6	6.3	6.1	5.8
	citric acid	10	10.4	10.1	9.5
	sodium citrate	7	7.3	7.1	6.7
	glycerin (가소제)	4	0	2.5	8.5
	합계	100	100	100	100
시트 제형화		O	X	△	△

[114] 상기 비교예 3-1은 제조 시 뭉침 현상이 발생하여 배합액 제조에 어려움이 있었다. 또한, 상기 비교예 3-2을 볼 때, 가소제의 함량이 시트형 표백제의 건조 중량 대비 3 중량% 미만일 경우에는 시트의 유연성이 떨어지고 부서졌다. 또한, 상기 비교예 3-3을 볼 때, 가소제의 함량이 시트형 표백제의 건조 중량 대비 8 중량% 초과일 경우에는 쉽게 휘어지고 습기에 취약하며 끈적거리 제형화가 적절하게 이루어지지 않았다. 반면, 상기 실시예 1은 이형지에서 분리 시 시트가 찢어지지 않으며 물성이 양호하게 유지되었다.

[115]

[116] <시트 제형화 평가 방법>

[117] 시트 제형화 평가는 시트를 건조한 직후 이형지에서 분리되는 정도 및 일정 시간(실온에서 1일 방치) 경과 후, 시트의 물성 변화를 기준으로 평가하였다.

[118] X: 이형지에서 분리 시 시트가 찢어짐

[119] △: 이형지에서 분리 시 시트가 찢어지지 않으나 일정 시간 경과 후 시트가 변형됨, 예를 들어 일정 시간(1day RT 방치) 경과 후 유연성이 급격히 떨어져 부서지거나(가소제가 적을 때), 유연성이 급격히 증가하여 쉽게 휘어지고 끈적거림(가소제가 많을 때)

[120] ○: 이형지에서 분리 시 시트가 찢어지지 않으며 물성이 유지됨

[121]

[122] 실험 예 5: 시트형 표백제에 무기화합물 포함 시 물성 평가

[123] 상기 실험 예 2에서와 동일하게, 하기 표 6에 기재된 조성으로 추가로 활석을 포함하는 비교예 4-1의 시트형 표백제를 제조하였다. 또한, 상기 실험 예 2에서와 동일하게 비교예 4-1의 물성을 평가하여 하기 표 6에 나타내었다.

[124] [표6]

		비교예 4-1
PVA(MW 22,000) 검화도 (mol%)		88
조성 (시트 건조 중량 대비 wt%)	PVA	25
	SLS	37
	laureth-7	6
	citric acid	10
	sodium citrate	7
	활석	15
	합계	100

[125] 상기 활석은 Micro Talc ACE P-3(제조사: NIPPON TALC) 제품을 사용하였으며, 이의 CAS 번호는: 14807-96-6이다.

[126] [표7]

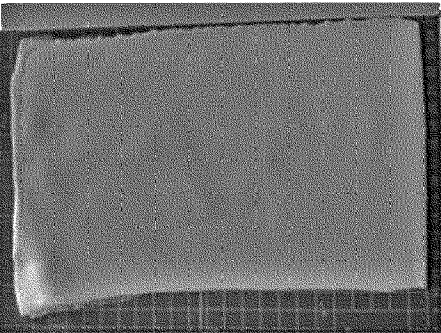
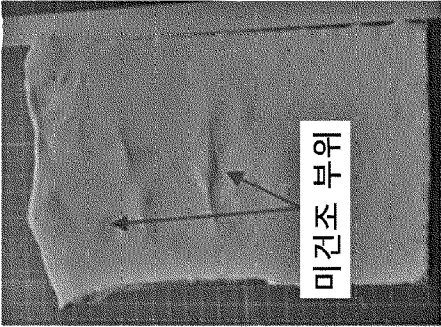
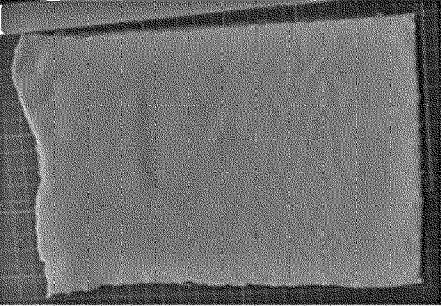
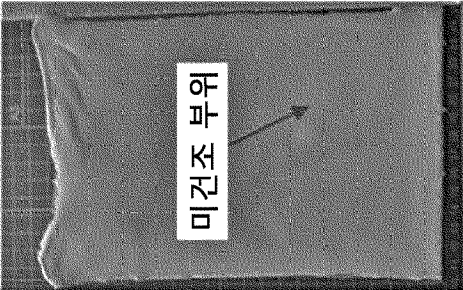
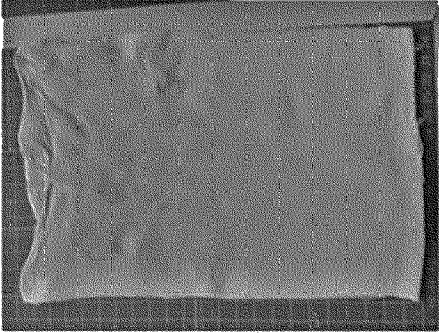
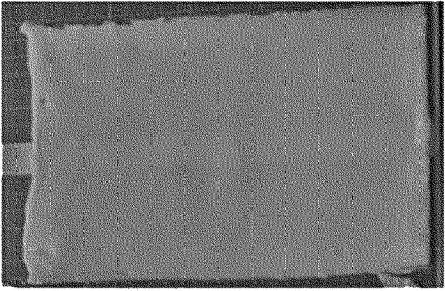
실험 결과	pH	가로 (cm)	세로 (cm)	두께 (cm)	두께 증감 율 (%)	무게 (g)	밀도 (g/cm ³)	인장 강도 (N/m ²)	시트 제 형화	건조 효율
비교 예 4-1	5.34	2.5	6	0.2	33	0.35	0.186	58,000	4	⊙

[127] 상기 비교예 4-1의 배합액으로 제조된 시트는 늘어나지 않고 미건조되는 부분이 없어서 시트 제형화 및 건조 효율이 우수하였다(도 3). 그러나, 비교예 4-1의 시트를 물에 1g/1000L의 농도로 용해시키면 활석에 의해 완전히 용해되지 않고 뿌옇게 남아 용해성이 좋지 않았다(도 4). 일반적인 세제 또는 표백제는 세탁 후 잔여물이 없어야 함을 고려할 때, 활석을 포함하는 비교예 4-1의 시트는 세탁용 제품으로는 적합하지 않았다.

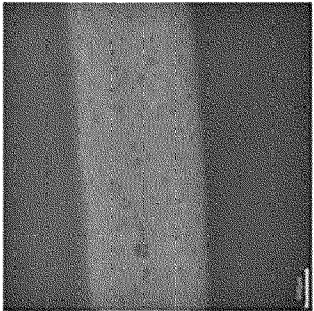
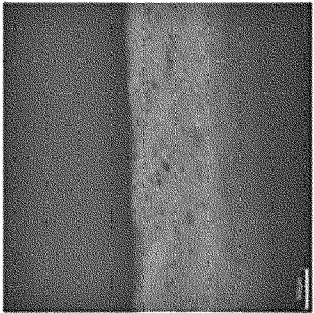
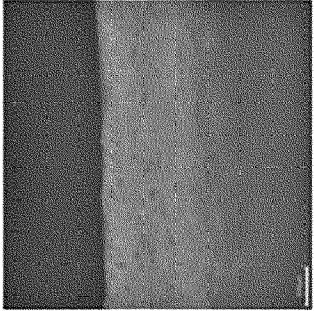
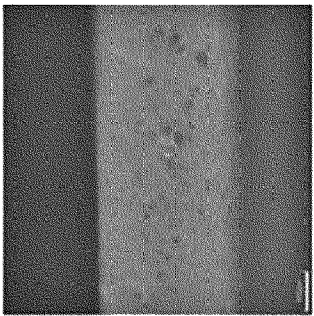
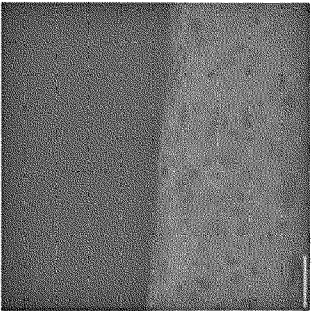
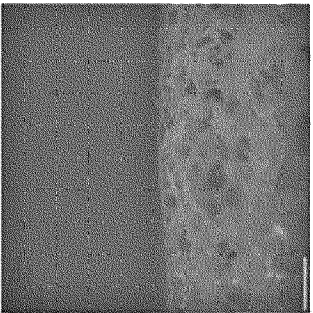
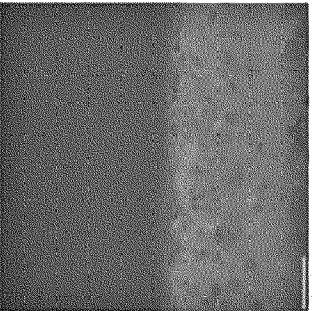
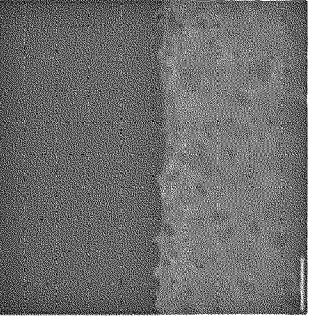
청구범위

- [청구항 1] 유기산, 유기산염, 및 수용성 고분자를 포함하는 시트형 표백제.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 유기산은 시트르산, 젖산, 아세트산, 폼산, 및 옥살산으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하며, 상기 유기산염은 상기 유기산의 무기염 및 유기염 중 어느 하나 이상을 포함하는 시트형 표백제.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기산 및 유기산염의 중량비는 10:1 내지 1:1(유기산:유기산염)인 시트형 표백제.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 유기산 및 유기산염은 시트형 표백제의 총 중량 대비 3 내지 40 중량%로 포함되는 시트형 표백제.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 수용성 고분자는 폴리비닐알코올, 폴리비닐알코올계 공중합체, 젤라틴, 펙틴, 덱스트란, 히알루론산, 콜라겐, 한천, 아라비아고무, 아카시아고무, 알긴산, 알긴산소듐, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스소듐, 전분, 덱스트린, 카르복시메틸전분, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메타아크릴레이트, 폴리아크릴산, 및 폴리에틸렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 시트형 표백제.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 수용성 고분자는 폴리비닐알코올을 포함하며, 상기 폴리비닐알코올은 검화도(degree of saponification)가 75 mol% 이상인 폴리비닐알코올을 포함하는 시트형 표백제.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 수용성 고분자는 시트형 표백제의 총 중량 대비 15 내지 60 중량%로 포함되는 시트형 표백제.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 유기산 및 유기산염:수용성 고분자의 중량비는 1:1 내지 1:10(유기산 및 유기산염:수용성 고분자)인 시트형 표백제.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 시트형 표백제는 무기화합물을 실질적으로 포함하지 않는 시트형 표백제.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 시트형 표백제는 가소제를 추가로 포함하는 시트형 표백제.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 가소제는 시트형 표백제의 총 중량 대비 3 내지 8 중량%로 포함되는 시트형 표백제.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 시트형 표백제의 pH는 6 이하인 시트형 표백제.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 시트형 표백제의 시트 두께는 0.05 내지 0.5 cm인 시트형 표백제.
- [청구항 14] (s1) 유기산, 유기산염, 및 수용성 고분자를 물에 용해시키는 단계; 및 (s2) 상기 용해된 혼합물을 일정 두께의 시트로 제조한 후 건조시키는 단계를 포함하는 시트형 표백제의 제조 방법.

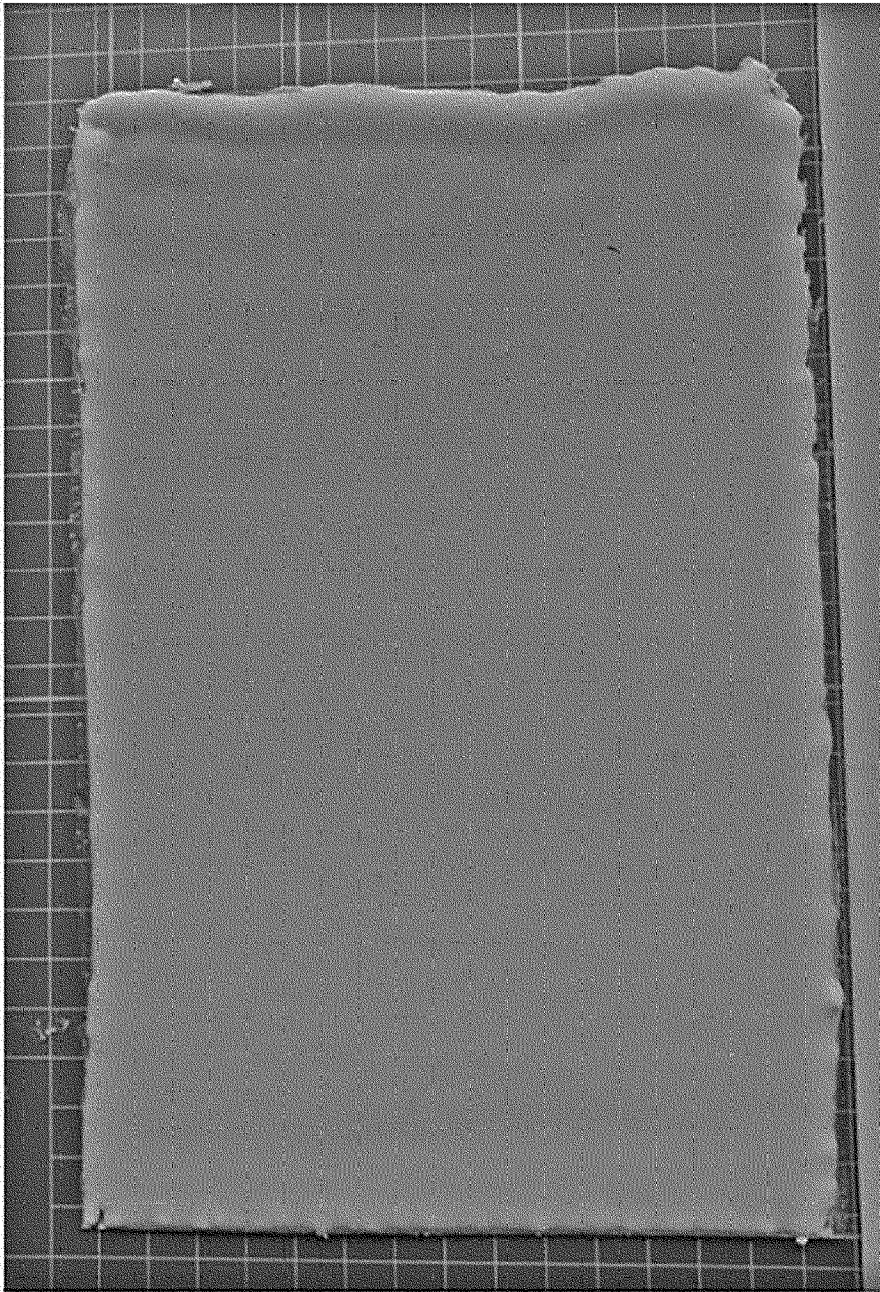
[도 1]

시트 형상 (8분 건조 후)	비교예 2-1		비교예 2-2		비교예 2-3	
	비교예 2-4		비교예 2-5		실시에 2-1	
					실시에 2-2	

[도2]

	비교예 2-1	비교예 2-5	실시예 2-1	실시예 2-2
시트의 세로 단면 (광학 현미경, olympus DSX-CB, 72X)				
시트의 세로 단면 (광학 현미경, olympus DSX-CB, 241X)				

[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/017550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C11D 3/395(2006.01)i; C11D 3/37(2006.01)i; C11D 17/04(2006.01)i; C11D 17/06(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) C11D 3/395(2006.01); C11D 17/06(2006.01); C11D 3/20(2006.01); C11D 3/39(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: 유기산(organic acid), 유기산염(organic acid salt), 수용성 고분자(water soluble polymer), 시트형 표백제(sheet type bleach)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0102458 A (LG H&H CO., LTD.) 22 August 2014 (2014-08-22) See claims 1-19; and paragraphs [0041]-[0052].	1-14
Y	EP 3409754 A1 (DALLI-WERKE GMBH & CO. KG) 05 December 2018 (2018-12-05) See claims 1-9; and paragraphs [0001]-[0027].	1-14
Y	US 4532063 A (GUELDENZOPF, T. D.) 30 July 1985 (1985-07-30) See claim 1; and column 5, lines 52-57.	10,11
A	KR 10-2010-0090122 A (LG H&H CO., LTD.) 13 August 2010 (2010-08-13) See entire document.	1-14
A	US 2006-0035801 A1 (PENNINGER, J.) 16 February 2006 (2006-02-16) See entire document.	1-14
☐ 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 08 March 2024		Date of mailing of the international search report 08 March 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/KR2023/017550

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2014-0102458	A	22 August 2014	None			
EP	3409754	A1	05 December 2018	None			
US	4532063	A	30 July 1985	None			
KR	10-2010-0090122	A	13 August 2010	KR	10-1222402	B1	16 January 2013
US	2006-0035801	A1	16 February 2006	AT	342953	T	15 November 2006
				AT	350447	T	15 January 2007
				AT	362511	T	15 June 2007
				AT	363525	T	15 June 2007
				AT	400635	T	15 July 2008
				AT	406429	T	15 September 2008
				DE	10351266	A1	26 August 2004
				DE	10351320	A1	02 September 2004
				DE	10351321	A1	26 August 2004
				DE	10351322	A1	26 August 2004
				DE	10351324	A1	26 August 2004
				DE	10351325	A1	26 August 2004
				DE	10351326	A1	26 August 2004
				EP	1592762	A1	09 November 2005
				EP	1592762	B1	27 August 2008
				EP	1592762	B2	18 September 2013
				EP	1592763	A1	09 November 2005
				EP	1592763	B1	18 October 2006
				EP	1592763	B2	31 August 2011
				EP	1592764	A1	09 November 2005
				EP	1592764	B1	03 January 2007
				EP	1592765	A1	09 November 2005
				EP	1592765	B1	30 May 2007
				EP	1592766	A2	09 November 2005
				EP	1592766	B1	09 July 2008
				EP	1592767	A1	09 November 2005
				EP	1592767	B1	16 May 2007
				EP	1592768	A2	09 November 2005
				ES	2275207	T3	01 June 2007
				ES	2279344	T3	16 August 2007
				ES	2285421	T3	16 November 2007
				ES	2286602	T3	01 December 2007
				ES	2308143	T3	01 December 2008
				ES	2310713	T3	16 January 2009
				JP	2006-517243	A	20 July 2006
				JP	2006-517244	A	20 July 2006
				JP	2006-517245	A	20 July 2006
				JP	2006-517246	A	20 July 2006
				JP	2006-517264	A	20 July 2006
				JP	2006-517265	A	20 July 2006
				JP	2007-517073	A	28 June 2007
				JP	4519122	B2	04 August 2010
				JP	4578465	B2	10 November 2010
				JP	4771936	B2	14 September 2011
				US	2006-0030504	A1	09 February 2006
				US	2006-0035804	A1	16 February 2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/017550

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
	US	2006-0035805 A1	16 February 2006
	US	2006-0035806 A1	16 February 2006
	US	2006-0046950 A1	02 March 2006
	US	2006-0046951 A1	02 March 2006
	US	7316995 B2	08 January 2008
	US	7375072 B2	20 May 2008
	WO	2004-069972 A1	19 August 2004
	WO	2004-069973 A1	19 August 2004
	WO	2004-069974 A2	19 August 2004
	WO	2004-069974 A3	28 October 2004
	WO	2004-069975 A1	19 August 2004
	WO	2004-069976 A2	19 August 2004
	WO	2004-069976 A3	21 October 2004
	WO	2004-069977 A1	19 August 2004
	WO	2004-069978 A1	19 August 2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C11D 3/395(2006.01)i; C11D 3/37(2006.01)i; C11D 17/04(2006.01)i; C11D 17/06(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C11D 3/395(2006.01); C11D 17/06(2006.01); C11D 3/20(2006.01); C11D 3/39(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: 유기산(organic acid), 유기산염(organic acid salt), 수용성 고분자(water soluble polymer), 시트형 표백제(sheet type bleach)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0102458 A (주식회사 엘지생활건강) 2014.08.22 청구항 1-19; 단락 [0041]-[0052]	1-14
Y	EP 3409754 A1 (DALLI-WERKE GMBH & CO. KG) 2018.12.05 청구항 1-9; 단락 [0001]-[0027]	1-14
Y	US 4532063 A (GUELDENZOPF, T. D.) 1985.07.30 청구항 1; 컬럼 5, 라인 52-57	10,11
A	KR 10-2010-0090122 A (주식회사 엘지생활건강) 2010.08.13 전문	1-14
A	US 2006-0035801 A1 (PENNINGER, J.) 2006.02.16 전문	1-14
☐ 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 2024년03월08일(08.03.2024)	국제조사보고서 발송일 2024년03월08일(08.03.2024)	
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 10-2014-0102458 A	2014/08/22	없음	
EP 3409754 A1	2018/12/05	없음	
US 4532063 A	1985/07/30	없음	
KR 10-2010-0090122 A	2010/08/13	KR 10-1222402 B1	2013/01/16
US 2006-0035801 A1	2006/02/16	AT 342953 T	2006/11/15
		AT 350447 T	2007/01/15
		AT 362511 T	2007/06/15
		AT 363525 T	2007/06/15
		AT 400635 T	2008/07/15
		AT 406429 T	2008/09/15
		DE 10351266 A1	2004/08/26
		DE 10351320 A1	2004/09/02
		DE 10351321 A1	2004/08/26
		DE 10351322 A1	2004/08/26
		DE 10351324 A1	2004/08/26
		DE 10351325 A1	2004/08/26
		DE 10351326 A1	2004/08/26
		EP 1592762 A1	2005/11/09
		EP 1592762 B1	2008/08/27
		EP 1592762 B2	2013/09/18
		EP 1592763 A1	2005/11/09
		EP 1592763 B1	2006/10/18
		EP 1592763 B2	2011/08/31
		EP 1592764 A1	2005/11/09
		EP 1592764 B1	2007/01/03
		EP 1592765 A1	2005/11/09
		EP 1592765 B1	2007/05/30
		EP 1592766 A2	2005/11/09
		EP 1592766 B1	2008/07/09
		EP 1592767 A1	2005/11/09
		EP 1592767 B1	2007/05/16
		EP 1592768 A2	2005/11/09
		ES 2275207 T3	2007/06/01
		ES 2279344 T3	2007/08/16
		ES 2285421 T3	2007/11/16
		ES 2286602 T3	2007/12/01
		ES 2308143 T3	2008/12/01
		ES 2310713 T3	2009/01/16
		JP 2006-517243 A	2006/07/20
		JP 2006-517244 A	2006/07/20
		JP 2006-517245 A	2006/07/20
		JP 2006-517246 A	2006/07/20
		JP 2006-517264 A	2006/07/20
		JP 2006-517265 A	2006/07/20
		JP 2007-517073 A	2007/06/28
		JP 4519122 B2	2010/08/04
		JP 4578465 B2	2010/11/10
		JP 4771936 B2	2011/09/14
		US 2006-0030504 A1	2006/02/09

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2006-0035804 A1	2006/02/16
		US 2006-0035805 A1	2006/02/16
		US 2006-0035806 A1	2006/02/16
		US 2006-0046950 A1	2006/03/02
		US 2006-0046951 A1	2006/03/02
		US 7316995 B2	2008/01/08
		US 7375072 B2	2008/05/20
		WO 2004-069972 A1	2004/08/19
		WO 2004-069973 A1	2004/08/19
		WO 2004-069974 A2	2004/08/19
		WO 2004-069974 A3	2004/10/28
		WO 2004-069975 A1	2004/08/19
		WO 2004-069976 A2	2004/08/19
		WO 2004-069976 A3	2004/10/21
		WO 2004-069977 A1	2004/08/19
		WO 2004-069978 A1	2004/08/19
