

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 9월 1일 (01.09.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/137292 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 7/14 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/001963
- (22) 국제출원일: 2016년 2월 26일 (26.02.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0028140 2015년 2월 27일 (27.02.2015) KR
- (71) 출원인: 경북대학교 산학협력단 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 41566 대구시 북구 대학로 80, Daegu (KR).
- (72) 발명자: 염정현 (YEUM, Jeong Hyun); 42112 대구시 수성구 청수로 213, 1104 동 302 호, Daegu (KR). 양성백 (YANG, Seong Beak); 38153 경상북도 경주시 동성로 142-2, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 06302 서울시 강남구 양재천로 163 6층 한일국제특허사무소, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

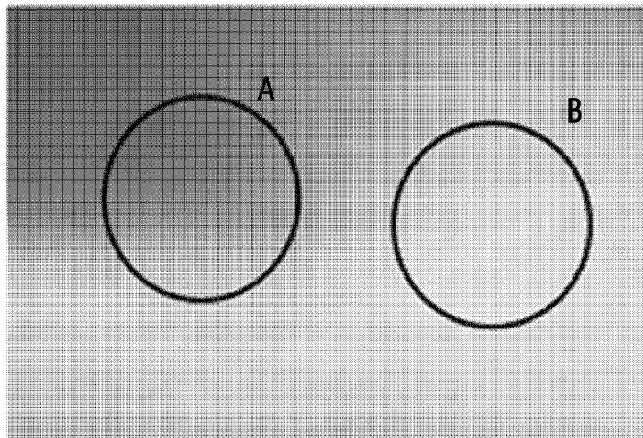
공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING FUNCTIONAL EXTRACT-CONTAINING POLYVINYLALCOHOL FILM BY HETEROGENEOUS SAPONIFICATION OF POLYVINYLACETATE FILM

(54) 발명의 명칭 : 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화에 의한 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조 방법

Sample	Expression
A	+
B	-



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a functional extract-containing polyvinylalcohol film, which has an improved specific surface area by having a creased form and, specifically, to a method for preparing a functional extract-containing polyvinylalcohol film having creases formed on a surface thereof, the method comprising a step of, while immersing a functional extract-containing polyvinylacetate film in a first solvent capable of maintaining the film form of the functional extract-containing polyvinylacetate film, saponifying the functional extract-containing polyvinylacetate film to convert the functional extract-containing polyvinylacetate film into a functional extract-containing polyvinyl alcohol film.

(57) 요약서: 본 발명은 주름진 형태를 가짐으로써 비표면적이 향상된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법에 관한 것으로, 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름이 필름 형태를 유지시킬 수 있는 제 1 용매에 함침시킨 상태에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 비누화하여 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름으로 전환시키는 단계를 포함하는, 표면 상에 주름이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화에 의한 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 주름진 형태를 가짐으로써 비표면적이 향상된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법에 관한 것으로, 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름이 필름 형태를 유지시킬 수 있는 제1용매에 함침시킨 상태에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 비누화하여 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름으로 전환시키는 단계를 포함하는, 표면 상에 주름이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 복령(茯)의 학명은 *포리아 코커스(Poria cocos)*로서 분류학적으로 진정담자균강, 동담자균아강(모균아강), 민주름버섯목, 구멍장이버섯과에 속한다. 주로 소나무 뿌리에서 자란 균핵으로, 내부의 색깔에 따라서 백색이면 백복령, 담홍색이면 적복령이라 한다. 예로부터, 지라를 건강하게 하고, 안정제로 쓰이며, 태열안정의 효과가 있을 뿐만 아니라 몸을 따뜻하게 한다고 전해지고 있다. 소화성 제양, 근육경련, 갈증, 현훈, 정신불안, 실면증에 효과적이며, 한약제로 강장, 이뇨, 진정 등에 효능이 있어, 신장병, 방광염, 요도염에 이용되었다. 또한 접촉성 피부염 억제작용 효과가 밝혀져 있다.
- [3] 복령 추출물은 위기능 장애를 완화시키는 효과뿐만 아니라 강장 효과를 가진다. 한방의학에서 복령 추출물은 진정제 및 이뇨제로 분류된다. 또한, 복령 추출물은 기력 회복을 위한 한방조제의 중요한 성분중의 하나로서 사용된다. 최근 몇 년 동안의 복령 추출물의 약제학적 효능과 관련된 연구 및 실험에 따르면, 복령 추출물은 종양억제에 탁월한 효능이 있으며, 만성질환으로 고통받는 사람의 면역력을 향상시키고 위와 장을 보호하는 효과가 있는 것으로 밝혀졌다.
- [4] 수수(sorghum, *Sorghum bicolor* L. Moench)는 화본과의 한해살이풀로 중요한 잡곡의 하나이며, 우리나라에서는 주로 식용으로 소비되고 있다. 수수는 식이섬유, 페놀화합물 등의 기능성 성분을 다량 함유하고 있으며 페놀화합물은 플라보노이드, 탄닌, 페놀산 등으로 구성되어 있고 대부분 플라보노이드로 알려져 있으며, 최근 수수의 생리적 기능성에 관한 연구들이 많이 보고되고 있다. 수수 추출물은 강력한 항산화 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으며 수수의 기능성에 대한 연구로는 25종의 수수를 메탄올 추출하여 순차적으로 용매 분획한 후 항산화 및 항균활성을 검정한 연구, 수수 안토시아닌의 항산화 활성을 측정한 연구, 수수에 함유되어 있는 페놀산, 플라보노이드, 탄닌 등의

페놀성분에 대한 보고가 있다.

- [5] 고분자 소재는 의식주와 같은 일상생활로부터 전자/생명/나노/환경과 같은 첨단 공학 영역까지 널리 사용되는 신소재이다. 이러한 소재를 이용하여 인간이 필요로 하는 최종 제품을 만들기 위해서는 고분자 가공(Polymer processing)이라는 과정이 필연적이다. 현재 고분자의 생산량은 한국, 일본은 물론 세계적으로 철강의 생산량보다 많다. 고분자의 사용량이 증가함에 따라 고분자제품을 성형하는 방법 또한 중요한 역할을 하고 있다. 고분자성형에서의 주안점은 경쟁력 있는 가격으로 품질의 만족을 꾀할 수 있도록 하기 위한 소재의 선택과 제품 설계, 금형 설계 그리고 성형 기계의 운전이라고 할 수 있다. 여기서 품질의 만족은 표면의 상태나 치수가 요구에 만족할 뿐만 아니라 기계적 물성, 분자의 배향, 최소의 잔류응력 그리고 소재의 내부에서 적절한 구조를 갖는 것이라 말할 수 있다. 고분자 제품을 성형하기 위한 수지의 선택 시, 유변학적 성질 외에도 수지가 결정성인지, 비결정성인지 그리고 최대 결정화도가 얼마인지도 역시 중요하다. 이것은 성형 작업을 통해 성형된 제품의 설계는 성형공정과 소재에 부합하도록 해야 하기 때문에 고분자 성형법을 충분히 이해하는 것이 최적의 제품을 설계하는데 필수적이라 할 수 있다.
- [6] 고분자 가공 중에서 필름은 직물과 종이가 사용되는 모든 용도에 대하여 사용이 가능하며, 우주항공 및 전자, 디스플레이 분야에서 식품 포장 및 농업용까지 전 산업의 영역에서 사용되고 있다.
- [7] 고분자로 필름을 제조하는 방법에는 고분자를 용매에 용해시켜 얻게 되는 높은 점성의 고분자 용액을 접착성이 없는 넓은 평활한 면에 전개시켜 용매를 휘발시키고 필름을 얻는 용액 캐스팅법, 열과 압력을 이용하여 고분자 물질을 용융온도 또는 연화온도 이상으로 가열 및 응융가공하여 필름을 얻는 용융 가공법 등이 있다. 용융 가공법은 필름두께가 매우 정밀하게 조정되지 않아 필름 상에 세선(소위, 다이라인)이 형성되는 경우가 있기 때문에 광학 기능성 필름과 같은 고품질 필름에 적합하지 않다는 단점이 있다. 반면에, 용액 캐스팅법은 용융 가공법보다 양호한 광학 등방성과 두께 균일성을 갖고, 이물질이 적은 필름을 생성할 수 있으며, 실험적으로도 사용방법 및 설치장비가 매우 간단하여 다양한 고분자소재에 대한 무기재료의 함량에 따라 뛰어난 특성을 나타내는 필름을 손쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [8] 한편, 비누화된 폴리비닐알코올은 타 고분자와 비교하여 상대적으로 점도가 낮으며, 비독성이며 생분해성과 같은 특유의 성질을 가진다. 또한 다른 고분자와의 블렌드(blend) 시 혼화성이 매우 우수하여 의료용 소재, 포장용 소재, 이형 필름, 수용성 필름 등과 같은 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나 지금까지 보고된 폴리비닐알코올 필름의 제조방법들은 폴리비닐알코올 필름의 표면을 변화시키는 것과는 관련이 없었으며, 특히, 폴리비닐알코올 필름의 표면의 거칠기를 제어하는 방법에 대해서는 보고된 바가 없었다.
- [9] 이에, 본 발명자들은 폴리비닐알코올 필름의 비표면적을 극대화시키기 위해

각각의 필름 표면에 주름 생성 또는 거칠기를 제어하고, 복령 추출물 및 수수 추출물과 같은 기능성 추출물의 항산화성 또는 접촉성 피부염 억제 효과를 부여하기 위하여 다양한 방법으로 접근한 결과, 기능성 천연추출물과 폴리아세트산비닐을 출발물질로 사용하여 용액 캐스팅법으로 폴리아세트산비닐 필름을 제조한 후, 불균일계 비누화공정을 거쳐 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올로 전환시키면 표면에 주름이 형성되면서 비표면적이 향상되는 현상이 일어나며 동시에 기능성 추출물이 함유되어 있어 이로 인한 기능성도 부여될 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명의 목적은 표면 상에 주름이 형성되어 비표면적이 향상되며 동시에 기능성 추출물의 기능성이 부여된 폴리비닐알코올 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름이 필름 형태를 유지시킬 수 있는 제1용매에 함침시킨 상태에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 비누화하여 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름으로 전환시키는 단계를 포함하는, 표면 상에 주름이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법을 제공한다.
- [12] 폴리비닐알코올(PVA)은 수소결합을 형성할 수 있는 히드록시기를 가지는 반결정성 합성고분자로서, 비닐알콜 단량체의 직접중합에 의해서는 합성할 수 없고, 비닐아세트산 계의 단량체를 이용하여 폴리아세트산비닐 (PVAc)을 합성하고 이들을 알칼리나 산으로 가수분해하는 방법으로 제조한다. 폴리아세트산비닐과 폴리비닐알코올은 용해될 수 있는 용매의 종류가 상이하다. 구체적으로, 폴리아세트산비닐은 메탄올, 에탄올, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 에틸 아세테이트, 메틸렌 클로라이드, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트 등에 용해될 수 있으나 물에 용해되기 어렵다. 또한, 폴리비닐알코올은 물에 용해 가능하나 유기 용매에는 용해되기 어렵다. 기능성 천연추출물은 다양한 추출용매로부터 얻을 수 있으며, 기능성 성분의 종류에 따라 추출용매가 달라질 수 있다. 이에 따라, 폴리비닐알코올을 용매 중에 용해시켜 고분자 용액을 제조한 뒤 이를 성형하는 방식으로 필름을 제조할 경우, 유기 용매를 추출용매로 하는 기능성 천연추출물은 폴리비닐알코올과 함께 균일한 고분자 용액으로 제조하기 어려울 수 있다.
- [13] 본 발명에서는 기능성 추출물을 폴리아세트산비닐과 함께 용해시켜 필름으로 제조한 후, 이를 불균일 비누화시키는 방식을 통해 기능성 추출물 함유

폴리비닐알코올 필름을 제조함으로써, 유기 용매를 추출용매로 하는 기능성 추출물이 보다 균일하게 함유된 폴리비닐알코올 필름을 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 물을 추출용매로 하는 기능성 추출물의 경우에도 메탄올, 에탄올 등의 알코올에 용해 가능한 폴리아세트산비닐과 함께 고분자 용액으로 제조가 가능하다. 따라서, 본 발명은 다양한 추출용매로부터 얻어지는 기능성 추출물이 균일하게 함유된 폴리비닐알코올 필름을 제조할 수 있다.

- [14] 더 나아가, 본 발명에 따른 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법은 표면에 주름진 형태를 가짐으로써, 기존의 매끈한 표면을 가진 폴리비닐알코올 필름에 비해 비표면적이 향상된 새로운 구조의 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 제조할 수 있고, 이러한 필름을 이식체, 합성섬유, 포장재, 코팅제, 접착제, 편광필름 등에 응용하여 보다 향상된 효과를 낼 수 있다.
- [15] 본 발명에서, 상기 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름은 기능성 추출물 및 폴리아세트산비닐을 제2용매에 용해한 고분자 용액을 성형시킨 후 건조하여 제조하는 것일 수 있다. 구체적으로, 기능성 추출물 및 폴리아세트산비닐을 제2용매에 용해시켜 얻게 되는 높은 점성의 고분자 용액을, 접착성이 없는 넓은 평활한 면에 전개시킨 후 제2용매를 휘발시켜 필름을 제조하는 용액 캐스팅법(용매 캐스팅법)에 의해 제조될 수 있다.
- [16] 본 발명에서 사용되는 용어, "기능성 추출물"은 1종 이상의 천연물 또는 상기 1종 이상의 천연물 성분을 합성한 합성물의 추출처리에 의하여 얻어지는 기능성 물질을 의미한다. 상기 기능성 추출물은, 추출처리에 의하여 얻어지는 추출액, 상기 추출액의 회석액이나 농축액, 상기 추출액을 건조하여 얻어지는 건조물, 상기 추출액의 조정제물이나 정제물, 또는 이들의 혼합물 등, 추출액 자체 및 추출액을 이용하여 형성 가능한 모든 제형의 추출물을 포함한다.
- [17] 본 발명에서, 기능성 천연추출물의 추출 원료로는 복령, 수수, 어성초, 도인, 도인피, 판람근, 리기다, 상황, 망태버섯, 운지버섯, 영지버섯, 신이화, 포공영, 울피, 동백유, 피톤치드, 버드나무, 자작나무, 소나무, 느릅나무, 조팝나무, 자귀나무, 감자, 감초, 고삼, 갈조, 구아검, 굴, 그레이프씨드, 꿀, 녹차, 당근, 당약, 동백유, 들국화, 딸기, 로즈마리, 로커스트빈검, 마카데미아넛 오일, 마트리카리아, 전분, 비피두스, 사플로워오일, 상백피, 세이지, 수세미, 식물성 스쿠알렌, 실크, 아카시아, 쌀, 쌀, 아몬드, 아보카도, 아이비, 알로에, 옥수수, 올리브, 우유단백질, 울금, 유용성 감초, 인삼, 작약, 장미, 창포, 천궁, 치자, 코코넛, 파슬리, 헨나, 호스테일, 호호바, 황토, 천연유기유허, 포도씨, 석류, 베타 카로틴, 비타민, 허브, 생강, 지부자, 지골피, 판람근, 자초, 및 연잎 추출물 및 이들의 합성물, 또는 이들 하나 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일 제조예, 실시예 및 실험예에서는 복령 메탄올 추출물과 수수 메탄올 추출물의 혼합물(1:1, w/w)을 사용하였고, 상기 제조예, 실시예 및 실험예에 한정하여 복령 메탄올 추출물과 수수 메탄올 추출물의 혼합물을 기능성 천연추출물 또는 기능성 추출물로 칭한다.

- [18] 복령(茯)의 학명은 포리아 코커스(*Poria cocos*)로서 분류학적으로 진정담자균강, 동담자균아강(모균아강), 민주름버섯목, 구멍장이버섯과에 속한다. 주로 소나무 뿌리에서 자란 균핵으로, 내부의 색깔에 따라서 백색이면 백복령, 담홍색이면 적복령이라 한다. 예로부터, 지라를 건강하게 하고, 안정제로 쓰이며, 태열안정의 효과가 있을 뿐만 아니라 몸을 따뜻하게 한다고 전해지고 있다. 소화성 궤양, 근육경련, 갈증, 현훈, 정신불안, 실면증에 효과적이며, 한약제로 강장, 이노, 진정 등에 효능이 있어, 신장병, 방광염, 요도염에 이용되었다. 또한 접촉성 피부염 억제작용 효과가 밝혀져 있다.
- [19] 복령 추출물은 위기능 장애를 완화시키는 효과뿐만 아니라 강장 효과를 가진다. 한방의학에서 복령 추출물은 진정제 및 이노제로 분류된다. 또한, 복령 추출물은 기력 회복을 위한 한방조제의 중요한 성분중의 하나로서 사용된다. 최근 몇 년 동안의 복령 추출물의 약제학적 효능과 관련된 연구 및 실험에 따르면, 복령 추출물은 중앙억제에 탁월한 효능이 있으며, 만성질환으로 고통받는 사람의 면역력을 향상시키고 위와 장을 보호하는 효과가 있는 것으로 밝혀졌다.
- [20] 수수(sorghum, *Sorghum bicolor* L. Moench)는 화본과의 한해살이풀로 중요한 잡곡의 하나이며, 우리나라에서는 주로 식용으로 소비되고 있다. 수수는 식이섬유, 페놀화합물 등의 기능성 성분을 다량 함유하고 있으며 페놀화합물은 플라보노이드, 탄닌, 페놀산 등으로 구성되어 있고 대부분 플라보노이드로 알려져 있으며, 최근 수수의 생리적 기능성에 관한 연구들이 많이 보고되고 있다. 수수 추출물은 강력한 항산화 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으며 수수의 기능성에 대한 연구로는 25종의 수수를 메탄올 추출하여 순차적으로 용매 분획한 후 항산화 및 항균활성을 검정한 연구, 수수 안토시아닌의 항산화 활성을 측정한 연구, 수수에 함유되어 있는 페놀산, 플라보노이드, 탄닌 등의 페놀성분에 대한 보고가 있다.
- [21] 본 발명의 상기 기능성 추출물은, 상기 각각의 해당 식물의 천연, 잡종 또는 변종 식물로부터 추출될 수 있고, 식물 조직 배양물 및 이의 합성물로부터도 추출이 가능하다.
- [22] 본 발명의 기능성 추출물의 추출에 있어서, 상기 추출하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법에 따라 추출할 수 있다. 상기 추출 방법의 비제한적인 예로는, 열수 추출법, 초음파 추출법, 여과법, 환류 추출법 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 수행되거나 2종 이상의 방법을 병용하여 수행될 수 있다.
- [23] 본 발명에서 상기 기능성 추출물의 추출에 사용되는 추출용매의 종류는 상기한 바와 같이 물과 유기용매를 포함하여 다양하게 선택될 수 있으며, 바람직하게는 폴리아세트산비닐을 용해시킬 수 있는 용매, 즉 제2용매와 동일하거나 이에 용해 및/또는 혼화 가능한 것일 수 있다. 상기 추출 용매의 비제한적인 예로는 물; 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올 등의 C₁ 내지 C₄의 저급 알코올;

글리세린, 부틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 다가 알코올; 및 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 벤젠, 헥산, 디에틸에테르, 디클로로메탄 등의 탄화수소계 용매; 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게, 물, 저급알코올, 다가 알코올, 탄화수소계 용매를 단독으로 사용하거나 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 추출 용매는 상기 제2용매와 동일할 수 있다. 상기 추출 용매와 상기 제2용매가 동일한 경우에는 상기 기능성 추출물에 함유된 추출 용매를 별도의 처리없이 그대로 사용할 수 있고, 또한 상기 추출 용매로 사용된 용매를 이용하여 상기 폴리아세트산비닐을 용해시킬 수 있으므로 상기 제2용매를 절감할 수 있고, 또한 추출 용매와 제2용매 사이의 불필요한 상호작용이 발생하지 않으므로 반응효율을 향상시킬 수 있다.

- [24] 본 발명에서 열 추출 또는 냉침 추출한 추출물은 부유하는 고체 입자를 제거하기 위해 여과, 예를 들어 나일론 등을 이용해 입자를 걸러내거나 냉동여과법 등을 이용해 여과한 후, 그대로 사용하거나 이를 동결건조, 열풍건조, 분무건조 등을 이용해 건조시켜 사용할 수 있다.
- [25] 본 발명에서 고분자 용액 내 기능성 추출물의 농도는 0.05 wt.% 내지 10 wt.%일 수 있다. 0.05 wt.% 미만의 농도에서는 기능성 추출물의 기능성 발휘가 어려울 수 있고, 10 wt.% 초과시에는 상기 기능성 추출물의 양이 너무 많아 고분자 용액의 점도 및 상기 기능성 추출물의 분산 제어가 어려워 필름을 형성하기가 어렵고, 또한 제조된 필름에서도 상기 기능성 추출물이 불균일하게 분포된다는 문제점이 있다.
- [26] 본 발명에서 폴리아세트산비닐은 벌크중합, 용액중합, 유화중합 및 현탁중합의 방법에 의해서 제조하여 사용할 수 있다. 특히 벌크중합은 중합계 내에 단량체만 존재하기 때문에 연쇄이동이 발생할 확률이 다른 중합법에 비해 낮으므로 상대적으로 고분자량의 폴리아세트산비닐을 얻어낼 수 있다는 장점이 있다.
- [27] 본 발명에서 제2용매는 폴리아세트산비닐을 용해시킬 수 있는 용매라면 제한되지 않으나, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 에틸 아세테이트, 메틸렌 클로라이드, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트 또는 이들의 혼합용매일 수 있다.
- [28] 상기 고분자 용액 내 폴리아세트산비닐의 농도는 고분자 용액의 점성과 관련된 인자로서, 1 wt.% 내지 30 wt.%일 수 있다. 상기 폴리아세트산비닐이 1 wt.% 미만의 농도에서는 용액이 너무 묽어서 필름을 형성하기가 쉽지 않고, 30 wt.% 초과시에는 높은 점도로 인해 필름을 형성하기가 어려운 문제점이 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 고분자 용액 내 폴리아세트산비닐의 농도가 6 wt.% 내지 15 wt.%, 가장 바람직하게는 8 wt.% 내지 10 wt.%일 경우에 고분자 용액의 적절한 점도로 인해 필름 형성이 용이할 수 있다.
- [29] 상기 기능성 추출물 및 폴리아세트산비닐은 30°C 내지 50°C의 온도에서 0.1 시간 내지 5시간 중탕으로 교반하면서 용해시킬 수 있다. 바람직하게는 40°C의

온도에서 30분 동안 교반할 수 있다. 상기 온도의 범위를 벗어나 사용하게 되면 기능성 천연추출물 및/또는 폴리아세트산비닐이 완전히 용해되지 않아 균일한 필름이 형성되지 않을 수 있는 문제가 야기될 수 있다.

- [30] 또한, 본 발명에 따른 제조방법은 상기 고분자 용액을 안정화시키기 위하여 20°C 내지 35°C의 상온에서 0.5시간 내지 5시간 동안 용액을 방치하여 안정화시킬 수 있다. 바람직하게는 20°C의 온도에서 1시간 동안 안정화할 수 있다.
- [31] 이후, 상기 고분자 용액을 접착성이 없는 평활한 기재 표면에 전개시킨 후 용매를 휘발시킴으로써 필름을 제조할 수 있다. 용매를 휘발시키기 위하여 진공건조기를 사용할 수 있으며, 외부 증기압을 10cmHg 내지 76cmHg으로 하고, 약 30°C 내지 50°C의 온도에서 24시간 내지 60시간 동안 용매를 휘발시킴으로써 편평한 면 상에 놓여진 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 수득할 수 있다. 보다 바람직하게는 외부 증기압 35cmHg, 건조시간 48시간의 조건에서 실시할 수 있다.
- [32] 상기 외부 증기압이 10cmHg 미만일 때는, 용매를 휘발시키기 위한 외부 증기압의 적어 용매의 휘발속도가 낮은 문제점이 있고, 76cmHg 초과 시에는, 용매의 휘발속도가 빠르나, 필름 표면에 구멍이 생기는 문제점이 있다.
- [33] 건조시간이 24시간 미만일 경우, 용매가 충분히 휘발할 수 있는 시간이 부족하여 필름이 제대로 생성되지 않는 문제점이 있다.
- [34] 이때, 통상의 용액 캐스팅 장치로 필름을 제조함으로써 2차원의 구조를 갖는 필름의 형태로 포집한다.
- [35] 구체적으로 통상의 용액 캐스팅 장치는 도 1에 도시된 바와 같이 진공건조기, 증기압 투입장치, 냉각장치(Cold Trap)들로 구성되어 있다.
- [36] 상기 제조된 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 필름 형태를 유지시킬 수 있는 용매, 즉 제1용매에 함침시킨 상태에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 비누화하여 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름으로 전환시킴으로써, 표면 상에 주름이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 제조할 수 있다.
- [37] 본 발명의 제조방법은 기능성 추출물 및 폴리아세트산비닐을 제2용매에 용해시킨 상태에서 비누화시키는 것이 아니라 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 제조한 후 필름 형태를 유지한 채로 비누화시킨 것으로, 놀랍게도 필름 표면에 주름이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리알코올비닐 필름이 형성된다. 따라서 비누화시 상기 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름 형태를 유지할 수 있도록 하는 용매, 즉 제1용매를 사용하는 것이 중요하다.
- [38] 구체적으로, 상기 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 제1용매에 함침시켜 불균일계 비누화에 의해 폴리아세트산비닐 필름의 $-OCOCH_3$ 기를 $-OH$ 기로 변환시켜 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 제조할 수 있다.

- [39] 본 발명에서, 상기 제1용매는 분산제 및 팽윤제를 포함하는, 산 용액 또는 알칼리 용액일 수 있다. 상기 분산제 및 팽윤제는 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름이 필름 형태를 그대로 유지하면서 표면만이 비누화됨으로써 불균일 표면 비누화가 일어날 수 있도록 촉매 역할을 한다.
- [40] 상기 비누화를 위한 산 용액 중 산은 염산, 질산, 황산 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 상기 비누화를 위한 알칼리 용액 중 알칼리는 염화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 브롬화 나트륨, 요오드화 나트륨 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [41] 상기 분산제는 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [42] 또한, 상기 팽윤제는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는 취득이 용이하고, 가격이 저렴하며, 비점이 낮고, 취급의 용이한 메탄올을 사용할 수 있다.
- [43] 상기 산 용액은 염산, 질산, 황산, 또는 이들의 혼합물; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제; 및 물, 바람직하게는 증류수를 혼합하여 용해시킨 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [44] 더욱 바람직하게는, 상기 산 용액은, 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름 1 g 기준으로, 염산, 질산, 황산 또는 이들의 혼합물 1 g 내지 30 g; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제 1 g 내지 30 g; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제 1 g 내지 30 g; 및 물 10 ml 내지 500 ml를 혼합하여 용해시킨 것일 수 있다.
- [45] 상기 알칼리 용액은 염화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 브롬화 나트륨, 요오드화 나트륨 또는 이들의 혼합물; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제; 및 물, 바람직하게는 증류수를 혼합하여 용해시킨 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [46] 더욱 바람직하게는, 상기 알칼리 용액은, 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름 1 g 기준으로, 염화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 브롬화 나트륨, 요오드화 나트륨 또는 이들의 혼합물 1 g 내지 30 g; 황산나트륨,

아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제 1 g 내지 30 g; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제 1 g 내지 30 g; 및 물 10 ml 내지 500 ml를 혼합하여 용해시킨 것일 수 있다.

- [47] 보다 구체적으로, 상기 알칼리 용액은 염화나트륨; 황산나트륨; 메탄올; 및 물, 바람직하게는 증류수를 혼합하여 용해시킨 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [48] 상기 산 용액 또는 알칼리 용액의 산 또는 염기 종류 및 함량의 범위를 만족하지 않을 경우 $-\text{OCOCH}_3$ 기가 $-\text{OH}$ 기로 변환되면서 필름 표면에 주름이 형성되는 것이 용이하지 않을 수 있다.
- [49] 본 발명의 비누화도는 60% 내지 99.9%인 것이 바람직하다. 여기서 "비누화도"는 비누화에 의해 비닐알코올 단위로 변환되어 얻어지는 단위 중에서 실제로 비닐알코올 단위로 비누화되어 있는 단위의 비율을 나타내며, JIS 기재의 방법에 의해 측정될 수 있다. 구체적으로, 전체 $-\text{OCOCH}_3$ 기를 가진 화합물의 몰 수에 대한 $-\text{OH}$ 기로 변환된 화합물의 몰 수의 비율로 나타낼 수 있다.
- [50] 본 발명에서 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 비누화는 5°C 내지 80°C의 온도에서 10시간 내지 300시간 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는 40 내지 50°C의 온도에서 30 내지 150시간 동안 비누화할 수 있으며, 가장 바람직하게는 50°C의 온도에서 150시간 동안 비누화할 수 있다.
- [51] 상기 비누화 단계에서 5°C 내지 80°C의 온도범위에서 수행하는 것은 촉매 역할을 하는 팽윤제로서 예를 들어 메탄올의 활성화를 극대화시키기 위함이다. 메탄올의 끓는점은 약 64.7°C로서 그 이상 온도를 높이게 되면 메탄올은 증발하게 된다. 상기 비누화 단계의 온도가 5°C 미만일 경우 비누화도는 약 50% 정도이며, 50°C에서 비누화도가 99.9%로 나타날 수 있다. 본 발명에서는 팽윤제의 끓는점을 넘지 않는 한, 80°C까지 온도를 올려주어도 99.9%의 비누화도를 가지는 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름이 형성된다.
- [52] 또한, 비누화 단계에서 비누화를 10시간 내지 300시간 동안 수행하는 것은 60% 내지 99.9%의 비누화도를 가지는 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 제조하기 위함이다. 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 제1용매에 투입하는 시간이 길어질수록 $-\text{OCOCH}_3$ 기가 $-\text{OH}$ 기로 변환되는 비율이 커질 수 있다. 만일 비누화 시간이 10시간 미만일 경우 비누화도는 30% 정도로서, 60% 내지 99.9%의 비누화도를 달성하기에 비누화 반응시간이 부족하다. 또한, 150시간 이상 비누화 반응을 수행할 시, 비누화도가 99.9%에 달하는 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름이 제조될 수 있으므로 그 이상의 비누화 반응시간에서도 역시 99.9%의 비누화도를 가지는 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름이 제조될 수 있다. 다만, 300시간을 초과하여 반응을 수행하는 것은 경제적이지 못하다.

- [53] 또 하나의 양태로서, 본 발명은 필름 표면 상에 주름이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 제공한다.
- [54] 상기 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 주름의 깊이는 10 nm 내지 10 μ m로 형성된 것일 수 있다. 상기 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 주름의 깊이는 10 nm 내지 10 μ m로 형성된 것일 수 있다. 상기 폴리비닐알코올 필름의 주름의 깊이가 10 nm 미만인 경우에는 표면 상에 형성되는 주름에 의한 상기 폴리비닐알코올 필름의 비표면적 증대 효과가 미미하고, 또한 상기 폴리비닐알코올 필름의 주름의 깊이가 10 μ m 초과인 경우에는 상기 폴리비닐알코올 필름에 균열이 발생하여 필름 형성에 제약이 있다는 단점이 있다.
- [55] 본 발명의 필름 표면 상에 주름이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름은 본 발명에 따른 제조방법에 의해서 제조될 수 있다. 기존의 폴리비닐알코올 필름은 매끈한 표면을 갖도록 제조된 것에 비해 본 발명에 따른 불균일계 비누화 반응을 통해 제조된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 경우 필름 표면상에 고르지 않은 주름이 방향성을 띄지 않고 다수 접혀 있는 모양을 띄고 있어서 필름의 비표면적을 극대화할 수 있다. 따라서, 상기 폴리비닐알코올 필름에 상기 기능성 추출물 함유량을 증가시킬 수 있고, 또한 상기 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름은 상기 필름과 접촉하는 물질과의 접촉면적을 증가시킬 수 있으므로, 접촉강도 및 물질전달 등의 상호작용에서도 유리한 효과를 갖을 수 있다.
- [56] 상기와 같이 필름 상에 주름이 형성된 신규한 형태의 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름은 비표면적이 향상되어 이식체, 합성섬유, 포장재, 코팅제, 접착제, 편광필름 등의 다양한 분야에 활용되어 더 우수한 성질을 기대할 수 있다.
- [57] 또한, 제조된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름은 항산화성, 접촉성 피부염 억제작용 효과 등 천연추출물의 기능성이 부여될 수 있다.

발명의 효과

- [58] 본 발명의 제조방법에 의하면, 기존의 폴리비닐알코올 필름에 비해 주름이 표면에 형성되어 비표면적이 향상되며 동시에 기능성 추출물의 기능성이 부여된 새로운 폴리비닐알코올 필름을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [59] 도 1은 본 발명의 용액 캐스팅 장치의 모식도를 나타낸 것이다.
- [60] 도 2는 알칼리 용액량에 따라 제조된 불균일계 비누화 폴리비닐알코올 필름의 광학 현미경 사진이다. 온도 50°C 비누화 시간 120시간으로 동일하다.
- [61] (a) NaOH(5g), Na₂SO₄(5g), MeOH(5g)
- [62] (b) NaOH(10g), Na₂SO₄(10g), MeOH(10g)
- [63] 도 3은 비누화 시간에 따라 제조된 불균일계 비누화 폴리비닐 알코올 필름의

광학 현미경 사진이다. 비누화에 필요한 알칼리용액은 NaOH(10g), Na₂SO₄(10g), MeOH(10g), 온도 50°C으로 동일하다.

[64] (a) 비누화 시간 90시간

[65] (b) 비누화 시간 150시간

[66] 도 4는 제조된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 피부에 적용하여 피부 안전성 평가에 대한 실험 사진이다.

[67] 도 5는 국제 접촉피부염 연구회의 판정에 대한 기준을 나타낸 표이다.

발명의 실시를 위한 형태

[68] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위해서 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다. 하기에서 사용되는 화합물 중 출발물질과 반응시약은 Aldrich사의 시약을 사용하였으며, 모든 용매는 순수하여 건조나 정제 없이 사용하였다.

[69] 하기 제조예 1 내지 4에서는 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 제조하기 위한 실험을 실시하였다. 메탄올에 용해된 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 용액을 용매회발법을 이용하여 최적 조건의 폴리아세트산비닐 필름을 제조하였다. 이때 기능성 추출물로서 복령 메탄올 추출물과 수수 메탄올 추출물의 혼합물(1:1, w/w)을 사용하였고, 제조예, 실시예 및 실험예에 한정하여 기능성 천연추출물로 칭한다.

[70] **제조예 1: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 제조**

[71] 폴리아세트산비닐 4 wt.%를 순도 99% 메탄올 용매(37.92 ml)에 넣고 40°C에서 30분 동안 교반한 다음 1시간 안정화시키고, 기능성 천연추출물 1 wt.%를 상기 용액에 넣고 40°C에서 30분 동안 교반한 후 제조된 폴리아세트산비닐 용액을 상온에서 한 시간 정도 건조시킨 다음, 10cm x 10cm 스테인레스 박스에 골고루 투여하여, 40°C 진공건조기에서 48시간 동안 용매를 휘발시킨 후 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 제조하였다.

[72] **제조예 2: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 제조**

[73] 폴리아세트산비닐의 농도를 6 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 제조하였다.

[74] **제조예 3: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 제조**

[75] 폴리아세트산비닐의 농도를 8 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 제조하였다.

[76] **제조예 4: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 제조**

[77] 폴리아세트산비닐의 농도를 10 wt.%로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을

제조하였다.

[78] 상기 제조예 1 내지 제조예 4의 조건 및 결과를 정리하여 하기의 표 1에 나타내었다.

[79] [표1]

구 분	사용된 고분자	고분자 농도	기능성 천연추출 물 농도	온도	증기 압	건조 시간	필름생 성
제조예 1	폴리아세트산 비닐(PVAc)	4 wt. %	1 wt. %	40°C	35cm Hg	48시 간	x
제조예 2	폴리아세트산 비닐(PVAc)	6 wt. %	1 wt. %	40°C	35cm Hg	48시 간	x
제조예 3	폴리아세트산 비닐(PVAc)	8 wt. %	1 wt. %	40°C	35cm Hg	48시 간	o
제조예 4	폴리아세트산 비닐(PVAc)	10 wt. %	1 wt. %	40°C	35cm Hg	48시 간	o

[80] 하기 실시예 1 내지 실시예 4에서는 상기 제조예 3에서 제조한 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 비누화하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 제조하기 위한 실험을 실시하였다. 제조예 3에서 제조한 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 알칼리 용액을 이용하여 비누화 공정을 수행한 다음 상기 비누화 공정을 수행한 필름을 증류수에 넣어 다시 교반시킨 다음, 상온에서 건조시켜 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 제조하였다.

[81] 실시예 1: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조

[82] 용액 캐스팅법을 사용해 제조된 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 비누화 공정을 위하여, 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름 1 g 기준으로, 증류수(100 mL), NaOH(10 g), Na₂SO₄(10 g), MeOH(10 g)을 부드럽게 교반시켜 알칼리 용액을 제조하였다. 제조된 알칼리 용액에 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 50°C에서 30시간 비누화 반응을 실시하였다. 비누화 반응 후 필름을 여러 번 증류수로 세척을 실시하고 세척된 필름을 12시간 동안 상온에서 건조시켜 비누화 된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 제조하였다.

[83] 하기 실시예 2 내지 15에서는 표 2에 따라 비누화 조건을 달리하여 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.

[84] 실시예 2: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조

- [85] 제조된 알칼리 용액에 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 50°C에서 60시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [86] 실시예 3: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [87] 제조된 알칼리 용액에 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 50°C에서 90시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [88] 실시예 4: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [89] 제조된 알칼리 용액에 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 50°C에서 120시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [90] 실시예 5: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [91] 제조된 알칼리 용액에 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 50°C에서 150시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [92] 실시예 6: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [93] 증류수(50 mL), NaOH(5 g), Na₂SO₄(5 g), MeOH(5 g)로 제조된 알칼리 용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [94] 실시예 7: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [95] 제조된 알칼리 용액에 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 50°C에서 60시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [96] 실시예 8: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [97] 제조된 알칼리 용액에 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 50°C에서 90시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [98] 실시예 9: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누

- 화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [99] 제조된 알칼리 용액에 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 50°C에서 120시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [100] 실시예 10: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [101] 제조된 알칼리 용액에 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 50°C에서 150시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [102] 실시예 11: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [103] 제조된 알칼리 용액에 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 40°C에서 30시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [104] 실시예 12: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [105] 제조된 알칼리 용액에 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 40°C에서 60시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [106] 실시예 13: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [107] 제조된 알칼리 용액에 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 40°C에서 90시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [108] 실시예 14: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [109] 제조된 알칼리 용액에 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 40°C에서 120시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [110] 실시예 15: 기능성 천연추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 불균일계 비누화를 통한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조
- [111] 제조된 알칼리 용액에 폴리아세트산비닐 필름을 넣고 40°C에서 150시간 동안 비누화 반응을 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비누화된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐 알코올 필름을 제조하였다.
- [112] 상기 실시예 1 내지 실시예 15의 조건 및 결과를 정리하여 하기의 표 2에 나타내었다.

[113] [표2]

구 분	증류수	알칼리 용액			온도	비누화 반응시간
		NaOH	Na ₂ SO ₄	MeOH		
실시예 1	100 mL	10 g	10 g	10 g	50°C	30 시간
실시예 2	100 mL	10 g	10 g	10 g	50°C	60 시간
실시예 3	100 mL	10 g	10 g	10 g	50°C	90 시간
실시예 4	100 mL	10 g	10 g	10 g	50°C	120 시간
실시예 5	100 mL	10 g	10 g	10 g	50°C	150 시간
실시예 6	50 mL	5 g	5 g	5 g	50°C	30 시간
실시예 7	50 mL	5 g	5 g	5 g	50°C	60 시간
실시예 8	50 mL	5 g	5 g	5 g	50°C	90 시간
실시예 9	50 mL	5 g	5 g	5 g	50°C	120 시간
실시예 10	50 mL	5 g	5 g	5 g	50°C	150 시간
실시예 11	100 mL	10 g	10 g	10 g	40°C	30 시간
실시예 12	100 mL	10 g	10 g	10 g	40°C	60 시간
실시예 13	100 mL	10 g	10 g	10 g	40°C	90 시간
실시예 14	100 mL	10 g	10 g	10 g	40°C	120 시간
실시예 15	100 mL	10 g	10 g	10 g	40°C	150 시간

[114] 상기 실험을 통해, 증류수 50 내지 100 mL, NaOH 5 내지 10 g, Na₂SO₄ 5 내지 10 g, MeOH 5 내지 10 g을 포함하는 알칼리 용액에 투입하여 온도 40 내지 50°C, 비누화 시간 30시간 내지 150시간에 의해 불균일계 비누화 하는 단계에 의해 제조된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 경우 비누화도가 60% 내지 99.9%를 가지는 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름이 형성됨을 확인하였다. 특히, 증류수 100 mL, NaOH 10 g, Na₂SO₄ 10 g, MeOH 10 g을 포함하는 알칼리 혼합용액에 투입하여 온도 50°C, 비누화시간 150시간에 의해 불균일계 비누화 하는 단계에 의해 제조된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 경우 비누화도가 99.9%를 가지는 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름이 형성됨을 확인하였다.

[115] 본 발명의 효과를 뒷받침하기 위한 실험예로, 실험예 1은 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 표면 형태 분석에 관한 것이고, 실험예 2는 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 기능성 분석에 관한 것이다. 더 자세하게는 하기 실험예1 내지 2에 제시하였다.

[116]

- [117] 실험예 1: 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 표면 형태 분석
- [118] 알칼리 용액량 및 비누화 시간에 따른 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 표면 형태를 분석하였다. 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.
- [119] 도 2는 알칼리 용액량에 따라 제조된 불균일계 비누화 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 공초점 주사 현미경 사진이다. 온도 50°C 비누화 시간 120시간으로 동일하다.
- [120] (a) NaOH(5g), Na₂SO₄(5g), MeOH(5g)
- [121] (b) NaOH(10g), Na₂SO₄(10g), MeOH(10g)
- [122] 도 3은 비누화 시간에 따라 제조된 불균일계 비누화 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 공초점 주사 현미경 사진이다. 비누화에 필요한 알칼리용액은 NaOH(10g), Na₂SO₄(10g), MeOH(10g), 온도 50°C으로 동일하다.
- [123] (a) 비누화 시간 90시간
- [124] (b) 비누화 시간 150시간
- [125] 상기 도 2 및 도 3을 통해, 본 발명의 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름 표면상에 고르지 않은 주름이 방향성을 띄지 않고 다수 접혀 있는 모양을 띄고 있어서 필름의 비표면적이 극대화되었음을 확인할 수 있다.
- [126]
- [127] 실험예 2: 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 기능성 분석
- [128] 도 4는 제조된 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 피부에 적용하여 피부 안전성 평가에 대한 실험 사진이고, 도 5는 국제 접촉피부염 연구회의 판정에 대한 기준을 나타낸 표이다.
- [129] 상기 실시예 1에서 제조한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 피부에 적용하여 피부 안전성 평가인 첩포시험을 실시하였다. 상기 안전성 평가인 첩포시험은 상온에서 2주 보관한 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름(b)과 일반 폴리비닐알코올 필름(a)을 팔안쪽 부위의 피부에 Finn chamber on scanpor tape를 사용하여 24시간 동안 밀폐 첩포 한 후 피부의 반응을 육안으로 확인 하며, 판정 기준은 국제 접촉피부염 연구회의 판정을 기준으로 판정한다. 상기 기능성 천연추출물은 전술한 바와 같이 복령 및 수수 추출물을 이용하였다. 도 4 및 도 5를 참조하면, 제조된 복령 및 수수 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름을 제조한 후 피부에 적용하여 피부 안전성 평가인 첩포시험을 실시한 결과, 피부에 대한 트러블이 발생하지 않았으며 접촉성 피부염도 유발되지 않음을 확인할 수 있었다. 또한, 피부안정성에 대하여 첩포시험을 수행한 결과 자극성은 나타나지 않음을 확인하였다.
- [130] 24시간 동안 밀폐 제조된 필름인 일반 폴리비닐알코올 필름(a)을 첩포한 경우에는 공기가 순환되지 않고, 피부에 홍반이 나타난 반면, 복령 및 수수 추출물을 함유한 폴리비닐알코올 필름인 기능성 천연추출물 함유 폴리비닐알코올 필름(b)을 첩포한 경우에는 주름이 많아, 피부와 접촉하는 면에 복령 및 수수추출물에 의한 기능성(항균성 및 항산화성)이 부여되므로 홍반이

나타나지 않았다.

청구범위

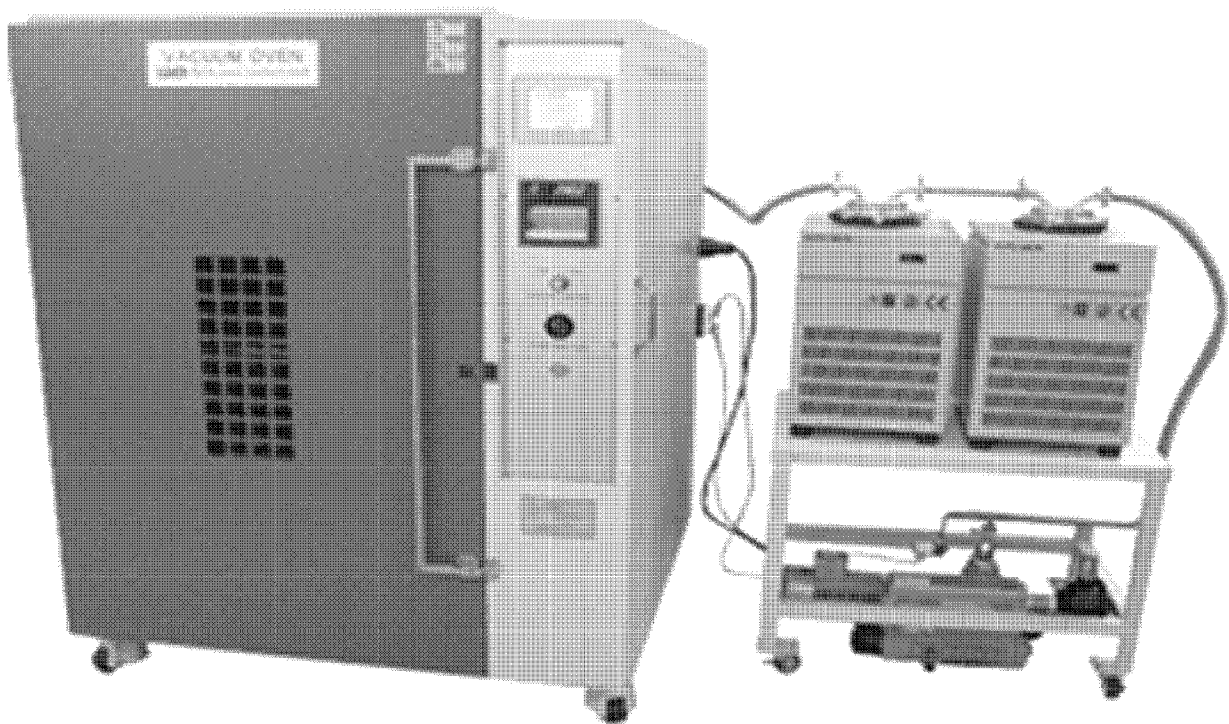
- [청구항 1] 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름이 필름 형태를 유지시킬 수 있는 제1용매에 함침시킨 상태에서 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름을 비누화하여 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름으로 전환시키는 단계를 포함하는, 표면 상에 주름이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름은 기능성 추출물 및 폴리아세트산비닐을 제2용매에 용해한 고분자 용액을 성형시킨 후 건조하여 제조하는 것임을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 기능성 추출물은 상기 제2용매와 동일한 용매를 추출 용매를 사용하는 것인, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 기능성 추출물은 복령, 수수, 어성초, 도인, 도인피, 판랍근, 리기다, 상황, 망태버섯, 운지버섯, 영지버섯, 신이화, 포공영, 율피, 동백유, 피톤치드, 버드나무, 자작나무, 소나무, 느릅나무, 조팝나무, 자귀나무, 감자, 감초, 고삼, 갈조, 구아검, 굴, 그레이프씨드, 꿀, 녹차, 당근, 당약, 동백유, 들국화, 딸기, 로즈마리, 로커스트빈검, 마카데미아넛 오일, 마트리카리아, 전분, 비피두스, 사플로워오일, 상백피, 세이지, 수세미, 식물성 스쿠알렌, 실크, 아카시아, 쌀, 쭉, 아몬드, 아보카도, 아이비, 알로에, 옥수수, 올리브, 우유단백질, 울금, 유용성 감초, 인삼, 작약, 장미, 창포, 천궁, 치자, 코코넛, 파슬리, 헨나, 호스테일, 호호바, 황토, 천연유기유향, 포도씨, 식료, 메타 카로틴, 비타민, 허브, 생강, 지부자, 지골피, 판랍근, 자초, 연잎 추출물 및 이의 합성물, 또는 이들 하나 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 5] 제2항에 있어서, 상기 제2용매는 메탄올, 에탄올, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 에틸 아세테이트, 메틸렌 클로라이드, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트 또는 이들의 혼합용매인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 6] 제2항에 있어서, 상기 고분자 용액 내 폴리아세트산비닐의 농도는 1 wt.% 내지 30 wt.%인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 7] 제2항에 있어서, 상기 기능성 추출물 함유 폴리아세트산비닐 필름의 성형은 용액 캐스팅법으로 수행하는 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.

- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제1용매는 분산제 및 팽윤제를 포함하는, 산 용액 또는 알칼리 용액인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 분산제는 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 팽윤제는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 산 용액은 염산, 질산, 황산 또는 이들의 혼합물; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제; 및 물을 혼합하여 제조된 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 12] 제8항에 있어서, 상기 알칼리 용액은 염화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 브롬화 나트륨, 요오드화 나트륨 또는 이들의 혼합물; 황산나트륨, 아황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 분산제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 아세톤, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 어느 하나의 팽윤제; 및 물을 혼합하여 제조된 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 13] 제8항에 있어서, 상기 제1용매는 염화나트륨; 황산나트륨; 메탄올; 및 물을 혼합하여 용해시킨 알칼리 용액인 것인, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 비누화 하는 단계는 5°C 내지 80°C의 온도범위에서 10시간 내지 300시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름의 제조방법.
- [청구항 15] 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된, 표면 상에 주름이 형성된 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 폴리비닐알코올 필름의 주름의 깊이는 10 nm 내지 10 μ m인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름.
- [청구항 17] 제15항에 있어서, 상기 기능성 추출물은 복령, 수수, 어성초, 도인, 도인피, 판랍근, 리기다, 상황, 망태버섯, 운지버섯, 영지버섯, 신이화, 포공영, 울피, 동백유, 피톤치드, 버드나무, 자작나무, 소나무, 느릅나무, 조팝나무,

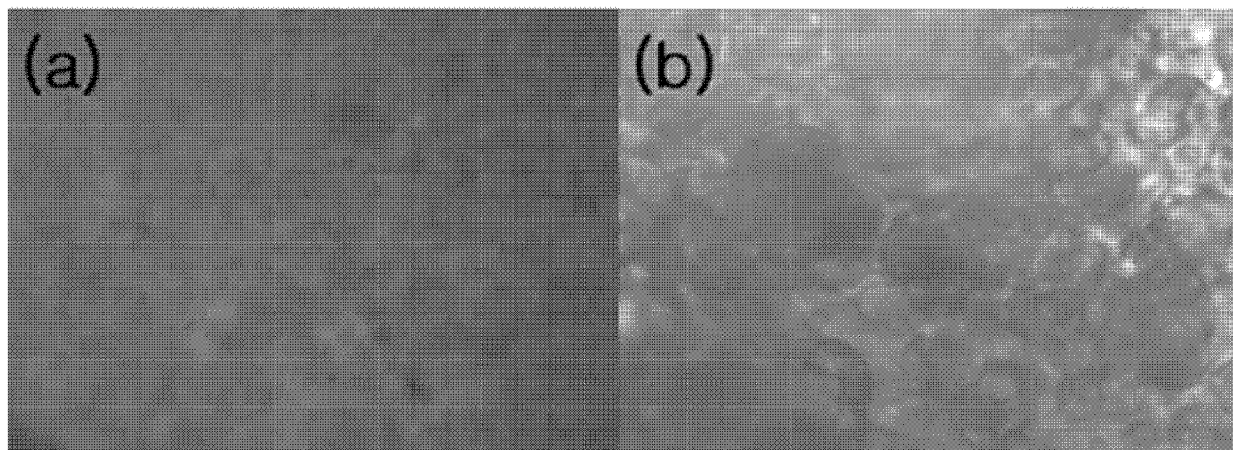
자귀나무, 감자, 감초, 고삼, 갈조, 구아검, 굴, 그레이프씨드, 꿀, 녹차, 당근, 당약, 동백유, 들국화, 딸기, 로즈마리, 로커스트빈검, 마카데미아넛 오일, 마트리카리아, 전분, 비피두스, 사플로워오일, 상백피, 세이지, 수세미, 식물성 스쿠알렌, 실크, 아카시아, 쌀, 쑥, 아몬드, 아보카도, 아이비, 알로에, 옥수수, 올리브, 우유단백질, 울금, 유용성 감초, 인삼, 작약, 장미, 창포, 천궁, 치자, 코코넛, 파슬리, 헨나, 호스테일, 호호바, 황토, 천연유기유허, 포도씨, 식료, 베타 카로틴, 비타민, 허브, 생강, 지부자, 지골피, 판람근, 자초, 연잎 추출물, 밋이의 합성물 또는 이들 하나 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름.

- [청구항 18] 제15항에 있어서, 상기 기능성 추출물의 농도는 0.05 wt.% 내지 10 wt.%인 것을 특징으로 하는, 기능성 추출물 함유 폴리비닐알코올 필름.

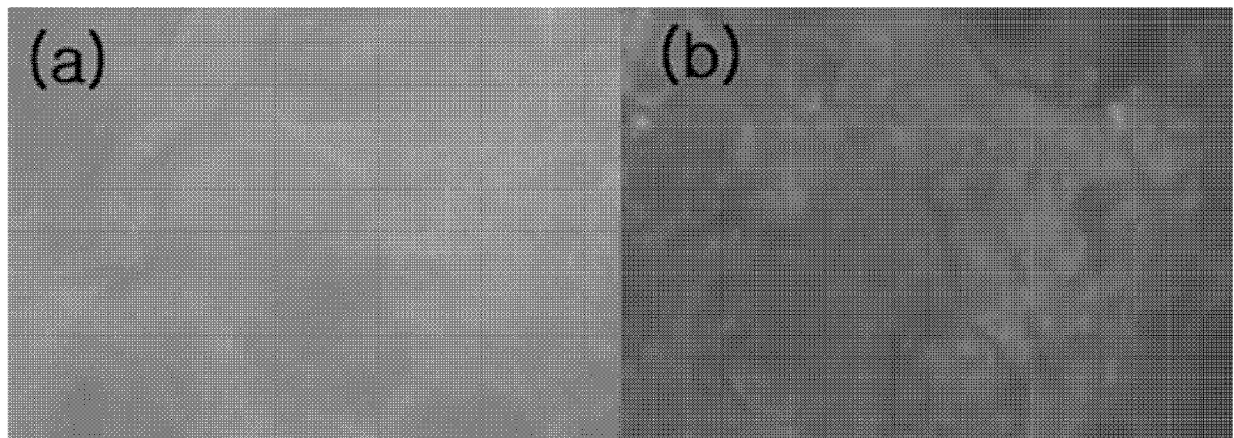
[도1]



[도2]

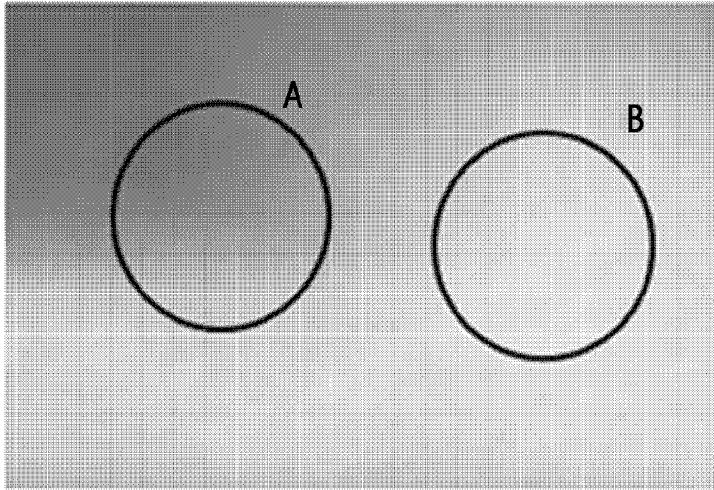


[도3]



[도4]

Sample	Expression
A	+
B	-



[도5]

Reaction	Expression
Negative	-
Imperfection erythema	±
Erythema	+
Small blister, Papule, Edema	++
Big blister, Necrosis	+++

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/001963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 7/14(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08L 29/04(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)

C08J 7/14; C08F 8/42; B65D 65/40; C08L 5/00; C08J 5/18; B65D 30/02; C08F 16/06; C08L 29/04

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: polyvinyl acetate film, polyvinyl alcohol film, functional extract, saponification, wrinkle

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0077528 A (UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY WONJU CAMPUS) 24 June 2014 See paragraphs [0004], [0015], [0075]; and claims 1, 5, 11.	1,15-18
Y		2-14
Y	KR 10-0440601 B1 (YEUNGNAM EDUCATIONAL FOUNDATION) 15 July 2004 See abstract; pages 3, 5; example 1; and claims 1-3.	2-14
A	KR 10-2007-0048405 A (KIM, Ji Hyun) 09 May 2007 See example 1; and claim 1.	1-18
A	KR 10-2011-0105803 A (KURARAY CO., LTD.) 27 September 2011 See claims 2, 4.	1-18
A	US 5691015 A (TSUKAMOTO, Yoshinori et al.) 25 November 1997 See abstract; and claim 1.	1-18



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

28 JUNE 2016 (28.06.2016)

Date of mailing of the international search report

01 JULY 2016 (01.07.2016)

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/KR2016/001963

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0077528 A	24/06/2014	NONE	
KR 10-0440601 B1	15/07/2004	KR 10-2002-0069054 A	29/08/2002
KR 10-2007-0048405 A	09/05/2007	KR 10-0744764 B1	01/08/2007
KR 10-2011-0105803 A	27/09/2011	CN 102257044 A	23/11/2011
		CN 102257044 B	02/12/2015
		CN 103992606 A	20/08/2014
		JP 05628025 B2	19/11/2014
		TW 201033273 A	16/09/2010
		TW 1468454 B	11/01/2015
		WO 2010-071094 A1	24/06/2010
US 5691015 A	25/11/1997	EP 0608801 A1	03/08/1994
		EP 0608801 B1	14/10/1998
		EP 0608801 B2	16/01/2002
		JP 02741564 B2	22/04/1998
		JP 06-219492 A	09/08/1994

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 7/14(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08L 29/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 7/14; C08F 8/42; B65D 65/40; C08L 5/00; C08J 5/18; B65D 30/02; C08F 16/06; C08L 29/04

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: 폴리아세트산비닐 필름, 폴리비닐알코올 필름, 기능성 추출물, 비누화, 주름

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0077528 A (연세대학교 원주산학협력단) 2014.06.24 단락 [0004], [0015], [0075]; 및 청구항 1, 5, 11 참조.	1, 15-18
Y		2-14
Y	KR 10-0440601 B1 (학교법인 영남학원) 2004.07.15 요약; 페이지 3, 5; 실시예 1; 및 청구항 1-3 참조.	2-14
A	KR 10-2007-0048405 A (김지현) 2007.05.09 실시예 1; 및 청구항 1 참조.	1-18
A	KR 10-2011-0105803 A (가부시키가이샤 구라레) 2011.09.27 청구항 2, 4 참조.	1-18
A	US 5691015 A (TSUKAMOTO, YOSHINORI 등) 1997.11.25 요약; 및 청구항 1 참조.	1-18

☐ 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

2016년 06월 28일 (28.06.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 01일 (01.07.2016)

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
KR 10-2014-0077528 A	2014/06/24	없음	
KR 10-0440601 B1	2004/07/15	KR 10-2002-0069054 A	2002/08/29
KR 10-2007-0048405 A	2007/05/09	KR 10-0744764 B1	2007/08/01
KR 10-2011-0105803 A	2011/09/27	CN 102257044 A	2011/11/23
		CN 102257044 B	2015/12/02
		CN 103992606 A	2014/08/20
		JP 05628025 B2	2014/11/19
		TW 201033273 A	2010/09/16
		TW I468454 B	2015/01/11
		WO 2010-071094 A1	2010/06/24
US 5691015 A	1997/11/25	EP 0608801 A1	1994/08/03
		EP 0608801 B1	1998/10/14
		EP 0608801 B2	2002/01/16
		JP 02741564 B2	1998/04/22
		JP 06-219492 A	1994/08/09