(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 6 월 19 일 (19.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/092328 A1

(51) 국제특허분류:
D04H 1/425 (2012.01) *D04H 1/44* (2006.01)
D04H 1/72 (2012.01) *A61F 13/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/009471

(22) 국제출원일: 2013 년 10 월 23 일 (23.10.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0143109 2012 년 12 월 10 일 (10.12.2012) KR

(71) 출원인: **한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 331-825 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: **임정남 (IM, Jung Nam)**; 331-825 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3 한국생산기술연구원, Chungcheongnam-do (KR). **도성준 (DOH, Song Jun)**; 440-710 경기도 수원시 장안구 천천동 천천푸르지오아파트 113 동 2401 호, Gyeonggi-do (KR). **임대영 (LIM, Dae Young)**; 446-750 경기도 용인시 기흥구 중동 어은목마을 한라비발디아파트 4001 동 2004 호, Gyeonggi-do (KR). **이지연 (LEE, Ji Yun)**; 402-874 인천시 남구 학익 1 동 학익풍림아이원아파트 124 동 504 호, Incheon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 세원 (SEWON PATENT LAW FIRM)**; 137-876 서울시 서초구 사임당로 26, 12 층(서초동, 신영빌딩), Seoul (KR).

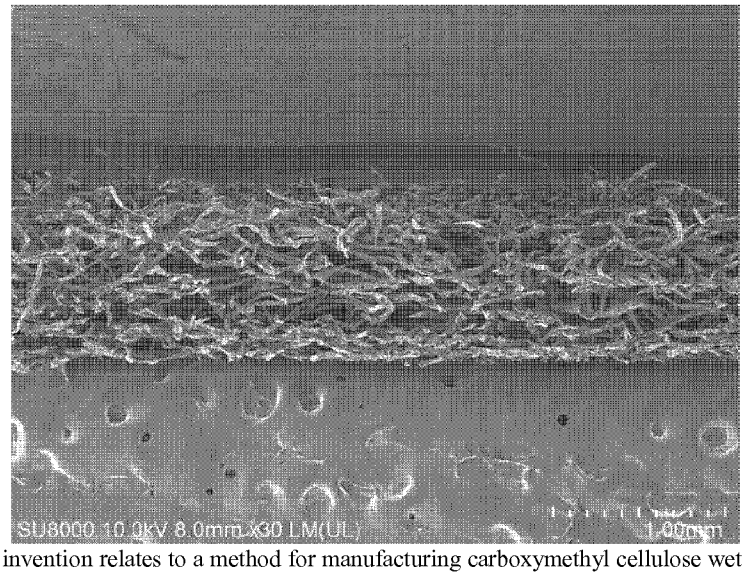
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING CARBOXYMETHYL CELLULOSE WET NONWOVEN FABRICS AND USE OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE WET NONWOVEN FABRICS MANUFACTURED THEREFROM

(54) **발명의 명칭** : 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법 및 그로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 용도



(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for manufacturing carboxymethyl cellulose wet nonwoven fabrics and a use of carboxymethyl cellulose wet nonwoven fabrics manufactured therefrom. The manufacturing method is a method for manufacturing carboxymethyl cellulose wet nonwoven fabrics by first performing carboxymethylation of cellulose fibers and then performing a paper making process, and enables mass-production due to the convenience and ease of carrying out a process compared with conventional nonwoven fabric carboxymethylation. Additionally, gelation occurs when the carboxymethyl cellulose wet nonwoven fabric manufactured by the manufacturing method above comes in contact with body fluid or water, and thus the carboxymethyl cellulose wet nonwoven fabric manufactured by the manufacturing method of the present invention is useful as medical nonwoven fabrics or mask packs.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/092328 A1

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))

본 발명은 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법 및 그로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 제조방법은 셀룰로오스 섬유를 카복시메틸화를 선 수행한 후, 초지법에 의해 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포를 제조하는 방법으로서, 종래 부직포를 카복시메틸화한 경우보다 공정의 편의성 및 공정 수행의 용이성으로 인하여 대량생산이 가능하다. 또한, 이상의 제조방법으로 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 체액 또는 물과의 접촉시 젤화가 일어나므로, 본 발명의 제조방법으로 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포는 의료용 부직포 또는 마스크 팩으로서 유용하다.

명세서

발명의 명칭: 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법 및 그로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 용도

기술분야

[1] 본 발명은 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법 및 그로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 용도에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 셀룰로오스 섬유를 카복시메틸화 한 후, 초지법에 의해 습식 부직포를 제조하는 방법으로서, 종래 셀룰로오스 섬유를 이용해 부직포를 제조하여 카복시메틸화한 경우보다 균제도(uniformity)가 우수하고, 공정의 편의성 및 공정수행의 용이성으로 인하여 대량생산이 가능하며, 상기 제조방법으로 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 체액 또는 물과의 접촉시 젤화로 인해 의료용 부직포 또는 마스크 팩의 용도로서 유용한, 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법 및 그로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[2] 부직포는 천연섬유, 화학섬유, 유리섬유, 금속섬유 등 각종 섬유를 상호간의 특성에 따라, 엉키게 하는 시트 모양의 웹(Web)을 형성하고, 이를 기계적 또는 물리적 방법으로 결합시켜 만든 평면구조의 섬유구조체로 정의할 수 있다.

[3] 최근에 와서는 우리산업과 생활주변에 부직포가 광범위하게 소비되고 있으며, 부직포 용도와 특성 및 기능이 실수요자에게 알려지기 시작하면서 부직포를 이용한 다양한 용도가 창출되고 있다.

[4] 특히, 천연 섬유 중에서도 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 생물자원으로 자연계의 법칙에 의해 생성, 분해, 이용 및 생성의 순환을 반복하는 무한정 자원에 해당되어 수 천년 동안 인류에게 기능성, 저비용 재생물질로 제공되어 왔다. 이러한 셀룰로오스는 에너지, 식량 등의 자원으로서 식물체의 셀룰로오스 성분을 활용하려고 하는 기술 개발이 활발하게 이루어지고 있으며, 최근에는 환경친화적인 고분자 재료의 필요성이 증가하면서 셀룰로오스를 각종 기능성 고분자 재료 및 산업분야에 사용되는 고분자 자원으로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[5] 상기 셀룰로오스 분자의 제 3 하이드록실 그룹은 1가 및 2가 알코올 그룹과 모두 반응하여 에스테르화, 질화, 에테르화, 산화와 같은 화학적 반응을 할 수 있어 생체 적합 물질로서 다양한 생의학적 적용에 따라 여러 넓은 범위로 변환될 수 있다.

[6] 이에, 이러한 셀룰로오스를 산화처리한 산화 셀룰로오스(Oxydized cellulose)를 이용한 편물형태의 제품이 굴곡이 심한 장기나 조직에 대한 밀착성이 좋아 현재 유착방지제로서 시판되고 있다. 그러나, 공극의 크기가 너무 크기 때문에 여러

가지 세포, 혈액 단백질 등의 투과가 쉽게 일어날 수 있으므로 분리막으로서 효율성이 낮은 문제점이 지적되고 있다. 또한 셀룰로오스를 카복시메틸화한 카복시메틸 셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose, CMC)를 이용한 필름 형태의 제품이 시판되고 있다. 필름형태는 미세 기공이 존재하지 않아 밀착성이 떨어지고 뻣뻣하여 취급이 용이하지 않은 문제점이 지적되고 있다.

[7] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 전기방사를 이용한 나노 섬유 부직포를 제조하는 방법이 시도되었으나, 셀룰로오스를 직접 전기 방사하는 대표적인 방법으로 NMMO(4-메틸모르포라인 N-옥사이드)를 이용하여 방사하는 방법이 알려져 있으나 상기 방법은 나노 크기의 섬유를 만들기 어렵고 나노 크기가 되더라도 80℃ 이하에서 고화가 되는 NMMO 용액 특성 때문에 부직포 적층이 어려운 단점이 있다.

[8] 이러한 단점을 보완하기 위해서 대한민국 공개특허 제2008-0075627호에서는 셀룰로오스 아세테이트를 전기방사하고 이를 수산화 칼륨과 에탄올의 혼합용액으로 탈아세틸화시켜 셀룰로오스 나노 섬유를 제조하는 방법에 대해서 개시되어 있다. 그러나 상기 특허에서는 산화 셀룰로오스로서 생분해성이 우수한 지혈제, 유착방지제 등으로 활용되는 부직포의 언급이 없었다.

[9] 따라서 여러 가지 세포, 혈액 단백질 등의 투과가 쉽게 일어날 수 없는 분리막으로서의 역할을 하며 생분해성이 우수한 지혈제, 유착방지제 등의 의료용에 적용 가능한 나노 섬유로 구성된 카복시메틸 셀룰로오스 부직포의 제조가 요구되고 있다.

[10] 반면에, 셀룰로오스 부직포를 제조하는 다른 방법으로는 초지법에 의해 습식 부직포를 제조한 후, 카복시메틸화하여 수득하는 방법이 사용되고 있다.

[11] **도 1**은 초지법(paper making process)을 이용한 습식 부직포의 제조공정을 도시한 것으로서, 분쇄공정(1)을 거쳐 얻은 펄프화된 섬유를 물을 초조용매로 하여 분산시키는 공정(2)을 필요에 따라 반복 수행하고, 제지용 와이어 또는 스크린(31) 위에 물을 제거하고 진공펌프(32)를 이용하여 시트 형태로 부착시킨 후(3), 압착롤에 의해 시트상으로 제조되는데(4), 상기 제조과정으로부터 제조된 습식 부직포를 권취하는 공정(5)으로 얻어진 시트는 섬유의 균일 분산을 보장하기 위하여 극히 짧은 길이, 예를 들면 1 내지 10 mm의 섬유들을 물에 분산시켜 형성되기 때문에, 건식 부직포보다 우수한 균일성을 가진다. 이렇게 얻어진 습식 부직포를 카복시메틸화하면, 산화처리 효율이 낮아 공정의 까다로움이 수반된다.

[12] 이에, 본 발명자들은 초지법에 의해 제조되는 습식 부직포를 의료용도에 적용하기 위하여 부단히 노력한 결과, 셀룰로오스 섬유를 카복시메틸화를 선 수행한 후, 초지법에 의해 습식 부직포를 제조하는 방법을 안출하고, 상기 제조방법으로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 균제도가 우수하고, 기존 제품화된 셀룰로오스 섬유를 그대로 사용하는 공정의 편의성 및 공정수행의 용이성을 제공함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명의 목적은 균제도가 우수한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법을 제공하는 것이다.

[14] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포를 이용한 의료용 부직포를 제공하는 것이다.

[15] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법으로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포를 이용한 마스크 팩을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[16] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 셀룰로오스 섬유를 용매처리에 의해 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 준비하고, 상기 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 알코올 용매로 이루어진 초조용액에 풀어 혼련하고 용매를 제거하는 것으로 이루어진 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법을 제공한다.

[17] 본 발명의 제조방법은 상기 용매제거 후, 캘린더링법에 의한 압착공정을 더 수행할 수 있다.

[18] 또한, 본 발명의 제조방법에서, 셀룰로오스 섬유는 비스코스 레이온 섬유, 면 섬유, 라이오셀 섬유로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 섬유를 사용한다.

[19] 본 발명의 제조방법에서 얻은 카복시메틸 처리된 셀룰로오스 섬유의 길이는 0.1~10mm인 것이 바람직하다.

[20] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 알코올 용매는 에탄올, 메탄올 및 프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합 형태를 사용하는 것이다.

[21] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 체액과 접촉시 겔화되는 성질로 인하여 흡습 재료로 유용한 의료용 부직포 용도를 제공한다. 이때, 상기 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 용도는 유착방지제, 창상피복재 및 지혈재로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나에 적용될 수 있다.

[22] 또한, 본 발명의 의료용 부직포는 상기 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포에 생체적합성 염료 또는 안료로 착색되도록 하여 시술편의성 또는 사용시 시인성을 향상시킬 수 있으며, 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포에 항균 물질을 더 부착시킬 수 있다.

[23] 나아가, 본 발명은 상기 제조방법으로부터 제조된 균제도가 우수한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포를 이용한 마스크 팩을 제공한다.

발명의 효과

[24] 본 발명은 셀룰로오스 섬유를 카복시메틸화한 후, 초지법에 의해 습식 부직포를 제조하는 방법을 제공함으로써, 종래 셀룰로오스 섬유를 이용해 부직포를 제조하여 카복시메틸화한 경우보다 균제도가 우수하고, 기존

제품화된 셀룰로오스 섬유를 그대로 사용하는 공정의 편의성 및 공정수행의 용이성으로 인하여 대량생산이 가능하다.

[25] 본 발명의 제조방법으로 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 체액 또는 물과의 접촉시 젤화가 일어나므로, 이를 이용한 의료용 부직포 또는 마스크 팩으로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

[26] **도 1**은 종래 초지법을 이용한 습식 부직포의 제조공정도를 도시한 것이고,

[27] **도 2**는 본 발명의 실시예 1에 따른 비스코스 레이온 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 단면사진이고,

[28] **도 3**은 도 2의 비스코스 레이온 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 표면사진이고,

[29] **도 4**는 본 발명의 실시예 1에서 캘린더링처리 이후의 비스코스 레이온 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 표면사진이고,

[30] **도 5**는 본 발명의 실시예 2에 따른 면 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 광학 사진이고,

[31] **도 6**은 도 5의 면 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 물에 접촉시 광학 사진이고,

[32] **도 7**은 본 발명의 비교예 1에 따른 면 섬유 부직포를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 부직포가 물에 접촉시 광학 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[33] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[34] 본 발명은 셀룰로오스 섬유를 카복시메틸화한 후, 초지법에 의해 습식 부직포를 제조하는 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법을 제공한다.

[35] 더욱 구체적으로, 본 발명은

[36] 1) 셀룰로오스 섬유를 화학 처리하여 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 준비하고,

[37] 2) 상기 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 알코올 용매로 이루어진 초조용액에 풀어 혼련하고 용매를 제거하는 것으로 이루어진 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법을 제공한다.

[38] 종래 셀룰로오스 부직포는 도 1의 초지법(paper making process)에 의해 습식 부직포를 제조한 후, 산화처리를 후속공정으로 수행하여, 셀룰로오스 습식 부직포의 최종제품을 수득한다. 이렇게 얻어진 습식 부직포를 카복시메틸화할 때 부직포 형태를 유지하는 공정의 까다로움이 수반되며 부직포 사이의 공간이 작아 용매 침투가 용이하지 않고 산화처리효율이 낮고 균제도가 떨어지기 쉽다.

[39] 또한, 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 이용하여 니들펀칭법으로 부직포를 제조할 경우 카복시메틸 셀룰로오스 섬유가 부스러지기 쉬워 공정이 까다로우며 생산 속도도 낮고 박막의 부직포를 제조하기가 어렵다.

[40] 이에, 본 발명에서 수행된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법은 셀룰로오스 섬유를 용매에 분산시켜 카복시메틸화하므로 카복시메틸화가 균일하게 일어나며 산화처리 효율이 우수하다. 통상의 습식 부직포는 물을 초조용매로 사용하지만, 카복시메틸 셀룰로오스 섬유가 물에 접촉했을 때 젤화가 일어나므로 통상의 초지법으로는 제조하기가 어렵다. 따라서, 본 발명의 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포는 알코올을 초조용매로 하여 제조됨으로써 균제도가 우수하며 공정 효율개선으로 대량 생산이 가능하다.

[41] 본 발명의 제조방법의 단계 1)에서 카복시메틸화 대상인 셀룰로오스 섬유는 비스코스 레이온 섬유, 면 섬유 및 라이오셀 섬유 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 섬유를 사용할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 비스코스 레이온 섬유 또는 면 섬유를 이용하여 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법을 구체적으로 설명하고 있으나, 셀룰로오스 섬유는 이에 한정되지 아니한다.

[42] 단계 1)의 카복시메틸화는 셀룰로오스 섬유를 알칼리 처리한 후 모노클로로아세트산을 반응시켜 치환도가 0.3이상인 카복시메틸 셀룰로오스를 제조하는 공정이다.

[43] 본 발명의 제조방법의 단계 2)는 초지법에 의한 습식 부직포를 제조하는 공정으로서, 상기 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 알코올 용매로 이루어진 초조용액에 풀어 혼련하고 용매를 제거하여 건조하는 것으로 이루어진다.

[44] 본 발명의 단계 2)에서 초조용액은 카복시메틸 셀룰로오스는 물과 접촉했을 때 겔화가 일어나므로 알코올 용매를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[45] 본 발명의 실시예에서는 초조용액으로서 에탄올이 사용되고 있으나, 이에 한정되지 아니하며, 더욱 바람직하게는 에탄올 및 메탄올, 프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합 형태를 사용하는 것이다.

[46] 본 발명의 제조방법에서 제조된 카복시메틸 처리된 셀룰로오스 섬유의 길이는 0.1~10 mm로 제조되는 것이 바람직하다. 이때, 섬유길이가 0.1mm 미만이면, 섬유 사이의 결합력이 떨어져 부직포의 형태 안정성이 저하되고, 반면에, 10mm를 초과하면, 습식 부직포 제조 시 초조용매에 섬유를 고르게 분산시키는 것이 어려운 문제가 있다.

[47] 이상의 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법으로부터 제조된 본 발명의 바람직한 제1실시형태는 실시예 1에서 제조된 비스코스 레이온 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포; 및 제2실시형태로서 실시예 2에서 제조된 면 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포를 제공한다.

[48] 이에, **도 2** 및 **도 3**은 실시예 1에서 제조된 비스코스 레이온 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 단면 및 표면사진을 나타낸 것이다. 그 결과, 비스코스 레이온 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포는 미세공을 가지는 다공성 박막형 부직포이며, 카복시메틸 셀룰로오스 섬유가 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 상기 미세공에 의한

모세관현상을 유도하여 젤화 속도를 보다 빠르게 제어할 수 있다.

[49] 나아가, 본 발명의 제조방법은 상기 단계 2)의 용매제거 이후, 캘린더링법에 의한 압착공정을 더 수행할 수 있다.

[50] 이에, **도 4**는 본 발명의 실시예 1에서 캘린더링처리 이후의 비스코스 레이온 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 표면을 관찰한 사진으로서, 캘린더링 공정이전의 부직포의 평균기공크기(도 3)보다 캘린더 공정 이후 부직포의 평균기공크기가 감소한 결과를 확인할 수 있다.

[51] 이에, 본 발명의 제조방법에 의해 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 평균기공크기를 조절할 수 있으며, 캘린더공정을 더 수행할 경우 부직포의 지력을 개선할 수 있고 두께를 얇게 할 수 있다.

[52] 나아가, 본 발명은 이상의 제조방법으로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포는 부직포의 지력이 확보되고, 카복시메틸화가 균일하게 수행되어 균제도가 우수하고, 더욱이, 상기의 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 체액과 접촉시 젤화되는 성질로 인하여 흡습 재료로서 의료용 부직포로 유용하다.

[53] 이에, 본 발명의 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포는 유착방지제, 창상피복재 및 지혈재로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나에 적용되는 의료용 부직포로서 유용하다.

[54] 이하, 본 발명의 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 유착방지제로 적용된 경우에 대하여 설명할 것이나, 이에 한정되지 아니할 것이다.

[55] 종래에는 니트(knit)형태 또는 필름(film)형태의 유착방지막이 시판되고 있는데, 니트형태의 경우, 섬유간 공극이 지나치게 커서 젤화에 의해 차단되지 않는 영역이 발생할 수 있다. 또한, 이러한 니트형태의 유착방지막은 장섬유(長纖維, Filament)를 사용하여야 니트형태로 제조할 수 있다.

[56] 반면에, 본 발명의 제조방법으로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포를 이용한 유착방지막은 지력이 확보되면서도 종래 니트형태보다 미세기공크기를 제어할 수 있다. 즉, 본 발명의 의료용 부직포로 사용되는 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포는 1 내지 500㎛의 미세공을 가지도록 설계되는 것이 바람직하며, 이때, 1㎛ 미만이면, 섬유간의 미세공의 기능이 떨어져 흡액/흡수속도가 느려지고 반면에, 미세공의 기공크기가 500㎛를 초과하면, 수분에 의한 소재의 젤화가 일어나더라도 섬유간 공극이 지나치게 커져 차단 특성이 떨어지기 쉽다.

[57] 또한, 본 발명은 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포에 생체적합성 염료 또는 안료를 착색함으로써, 이를 이용한 의료용 부직포의 시술편의성 또는 사용시 시인성을 향상시킬 수 있다.

[58] 이때, 염료 또는 안료는 당해 분야에 공지된 인체 무해한 물질 중에서 선택가능하며, 시술 후, 의료용 부직포의 기관 내 부착여부 및 부착위치를 용이하게 파악할 수 있도록 혈액과 보색관계의 색상을 선택 사용하는 것이

바람직하다.

[59] 또한, 본 발명은 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포에 항균물질을 첨가함으로써, 이를 이용한 의료용 부직포의 감염방지능을 향상시킬 수 있다. 이때, 항균물질은 당해 분야에 공지된 인체 무해한 항균 물질 중에서 선택가능하며, 은, 은계 화합물, 트리클로산, 바이구아나이드계 화합물, 메틸렌 블루 등을 들 수 있다.

[60] 나아가, 본 발명은 이상의 제조방법으로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포를 이용한 마스크 팩을 제공한다.

[61] **도 5**는 본 발명의 실시예 2에 따른 면 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 광학 사진이고, **도 6**은 도 5의 면 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 물에 접촉시 광학 사진으로서, 상기의 결과로부터 물에 접촉시 젤화되는 형태를 확인할 수 있다. 반면에, 도 **7**은 비교예 1에서 제조된 면 섬유 부직포를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 부직포에 관한 것으로, 즉, 종래 제조방법인 부직포를 먼저 제조한 후, 카복시메틸화하여 얻은 카복시메틸 셀룰로오스 부직포가 물에 접촉했을 경우, 부분적으로 젤화되지 않는 영역이 관찰된다.

발명의 실시를 위한 형태

[62] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[63] 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[64] **<실시예 1> 비스코스 레이온 섬유를 이용한 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포 제조**

[65] 단계 1: 2-프로판올 1,350㎖ 및 에탄올 1,350㎖을 혼합 조제한 혼합용액에, 25% 수산화나트륨 용액 400g을 첨가하고 교반하여 알칼리화 용액을 제조하였다. 상기 알칼리화 용액에 비스코스 레이온 섬유 30g을 넣고 20분간 교반하여 알칼리 처리된 비스코스 레이온 섬유를 제조하였다.

[66] 이후, 70℃로 유지된 2-프로판올 1,350㎖ 및 에탄올 1,350㎖로 이루어진 혼합용액에 MCA(Mono chloroacetic acid) 26.3g을 녹여 에테르화 용액을 준비한 후, 상기 알칼리 처리된 비스코스 레이온 섬유를 넣고 30분간 교반하였다.

[67] 반응완료 후, 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 99.5% 메탄올에 넣어 수세한 후, 다시 아세트산을 이용하여 중화하고 10분간 교반하였다. 다시 95% 에탄올로 10분간 수세한 후, 99.5% 메탄올과 95% 에탄올로 각각 10분씩 순차적으로 수세하였다. 수세한 카복시메틸 셀룰로오스(CMC) 섬유를 50℃에서 건조하였다.

[68] 단계 2: 95% 에탄올 5 L에 상기 단계 1에서 제조된 카복시메틸 셀룰로오스(CMC) 섬유 2.25g을 사용하여 에탄올을 초조용매로 하여 초조용액을 제조하여 충분히 혼련한 후, 수동제지기(hand sheet former)를 이용하여 초조용매인 에탄올을 제거하여 100g/m^{2}의 카복시메틸 셀룰로오스 습식

부직포를 제조하였다. 이후, 제조된 부직포를 50℃에서 건조하였다.

[69] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 부직포를 90℃에서 200 psi의 압력으로 캘린더링하였다.

[70] **<실시예 2> 면 섬유를 이용한 카복시메틸셀룰로오스 습식 부직포의 제조**

[71] 단계 1: 2-프로판올 1,350㎖ 및 에탄올 1,350㎖을 혼합 조제한 혼합용액에, 25% 수산화나트륨 용액 400g을 첨가하고 교반하여 알칼리화 용액을 제조하였다. 상기 알칼리화 용액에 면 섬유 30g을 넣고 20분간 교반하여 알칼리 처리된 면 섬유를 제조하였다.

[72] 이후, 70℃로 유지된 2-프로판올 1,350㎖ 및 에탄올 1,350㎖으로 이루어진 혼합용액에 모노클로로 아세트산 87g을 녹여 에테르화 용액을 준비한 후, 상기 알칼리 처리된 비스코스 레이온 섬유를 넣고 30분간 교반하였다.

[73] 반응완료 후, 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 99.5% 메탄올에 넣어 수세한 후, 다시 아세트산을 이용하여 중화하고 10분간 교반하였다. 다시 95% 에탄올로 10분간 수세한 후, 99.5% 메탄올과 95% 에탄올로 각각 10분씩 순차적으로 수세하였다. 수세한 카복시메틸 셀룰로오스(CMC) 섬유를 50℃에서 건조하였다.

[74] 단계 2: 95% 에탄올 5 L에 상기 단계에서 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 섬유 6.75g을 사용하여 에탄올을 초조용매로 하여 초조용액을 제조하여 충분히 혼련한 후, 수동제지기(hand sheet former)를 이용하여 초조용매인 에탄올을 제거하여 300g/m^{2}의 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포를 제조하였다. 이후, 제조된 부직포를 50℃에서 건조하였다.

[75] **<비교예 1> 면 섬유 부직포를 이용한 카복시메틸셀룰로오스 부직포의 제조**

[76] 50g/m^2 의 부직포를 제조한 후 실시예 2의 카복시메틸화 조건으로 카복시메틸 셀룰로오스 부직포를 제조하였다. 먼저, 2-프로판올 1,350㎖ 및 에탄올 1,350㎖을 혼합 조제한 혼합용액에, 25% 수산화나트륨 용액 400g을 첨가하고 교반하여 알칼리화 용액을 제조하였다. 상기 알칼리화 용액에 면 섬유 부직포 30g을 넣고 20분간 교반하여 알칼리 처리된 면 섬유를 제조하였다.

[77] 이후, 70℃로 유지된 2-프로판올 1,350㎖ 및 에탄올 1,350㎖으로 이루어진 혼합용액에 모노클로로 아세트산 87g을 녹여 에테르화 용액을 준비한 후, 상기 알칼리 처리된 비스코스 레이온 섬유를 넣고 30분간 교반하였다.

[78] 반응완료 후, 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 99.5% 메탄올에 넣어 수세한 후 다시 아세트산을 이용하여 중화하고 10분간 교반하였다. 다시 95% 에탄올로 10분간 수세한 후, 99.5% 메탄올과 95% 에탄올로 각각 10분씩 순차적으로 수세하였다. 수세한 카복시메틸 셀룰로오스(CMC) 섬유를 50℃에서 건조하였다.

산업상 이용가능성

[79] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 셀룰로오스 섬유에 카복시메틸화를 선수행한 후, 초지법에 의해 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포를 제조하는 방법을 제공하였다.

[80] 본 발명의 제조방법은 셀룰로오스 섬유를 용매처리에 의해 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 준비하고, 상기 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 알코올 용매로 이루어진 초조용액에 풀어 혼련하고 용매를 제거하는 공정에 의해 수행함으로써, 균제도가 우수하고, 기존의 제품화된 셀룰로오스 섬유를 그대로 사용하는 공정의 편의성 및 공정수행의 용이성으로 인하여 대량생산이 가능하다.

[81] 또한 본 발명의 제조방법으로 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 체액 또는 물과의 접촉시 젤화가 일어나므로, 이를 이용한 의료용 부직포 또는 마스크 팩으로서 유용한 그 용도를 제공하였다.

[82] 이상에서 본 발명은 기재된 구체에에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

[83] 부호의 설명

[84] 1: 분쇄공정 2: 분산공정

[85] 3: 시트형태로 부착공정 4: 시트성형공정

[86] 31: 제지용 와이어 또는 스크린 32: 진공펌프

[87] 5: 권취공정

청구범위

[청구항 1] 셀룰로오스 섬유를 용매처리에 의해 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 준비하고, 상기 카복시메틸 셀룰로오스 섬유를 알코올 용매로 이루어진 초조용액에 풀어 혼련하고 용매를 제거하는 것으로 이루어진 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 용매제거 후, 캘린더링법에 의한 압착공정이 더 수행되는 것을 특징으로 하는 상기 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 섬유가 비스코스 레이온 섬유, 면 섬유, 라이오셀 섬유로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 카복시메틸 셀룰로오스 섬유의 길이가 0.1~10mm인 것을 특징으로 하는 상기 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 알코올 용매가 에탄올, 메탄올 및 프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 그 혼합 형태를 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포의 제조방법.

[청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 제조방법으로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 체액과 접촉시 젤화가 일어나는 흡습재료로 유용한 의료용 부직포.

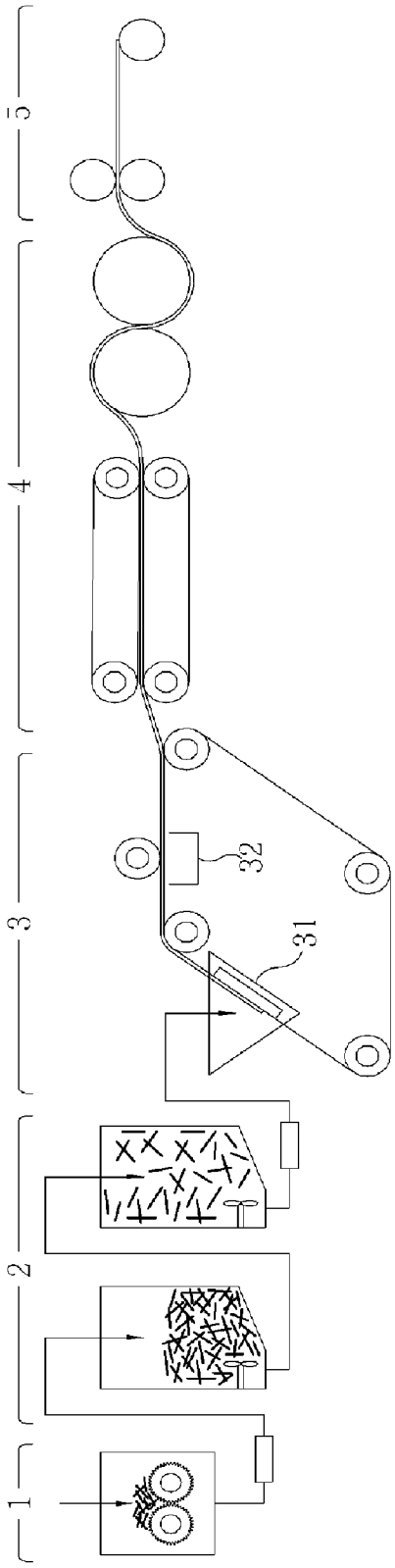
[청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포가 유착방지제, 창상피복재 및 지혈재로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나에 적용된 것을 특징으로 하는 상기 의료용 부직포.

[청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포에 생체적합성 염료 또는 안료가 착색된 특징으로 하는 상기 의료용 부직포.

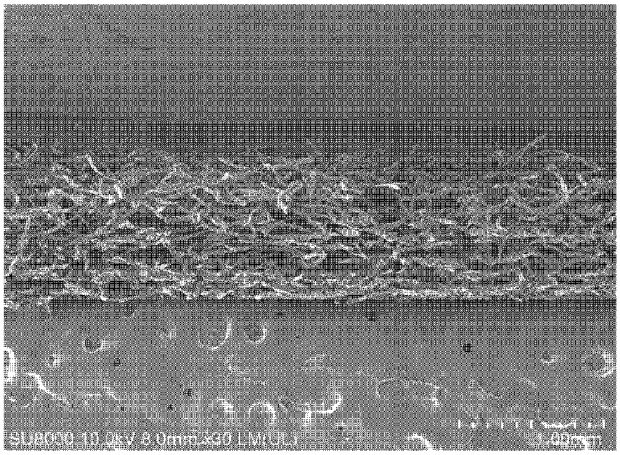
[청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포에 항균 물질이 더 부착된 것을 특징으로 하는 상기 의료용 부직포.

[청구항 10] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 제조방법으로부터 제조된 카복시메틸 셀룰로오스 습식 부직포를 이용한 마스크 팩.

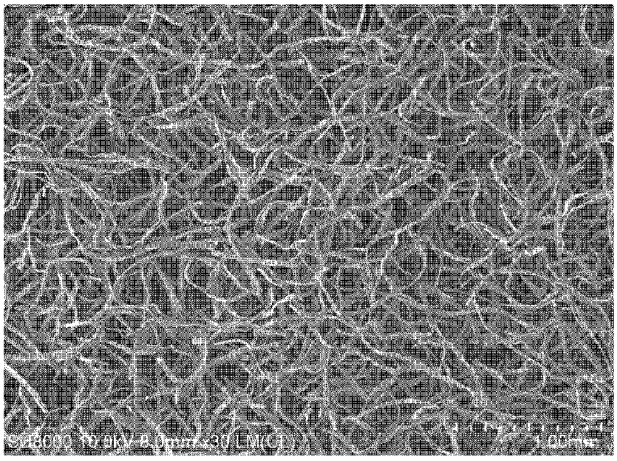
[Fig. 1]



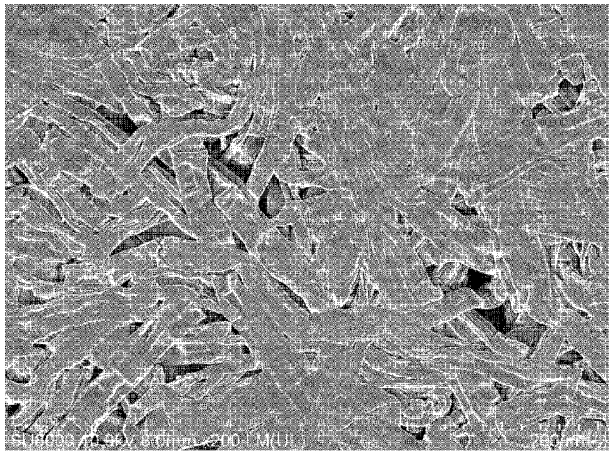
[Fig. 2]



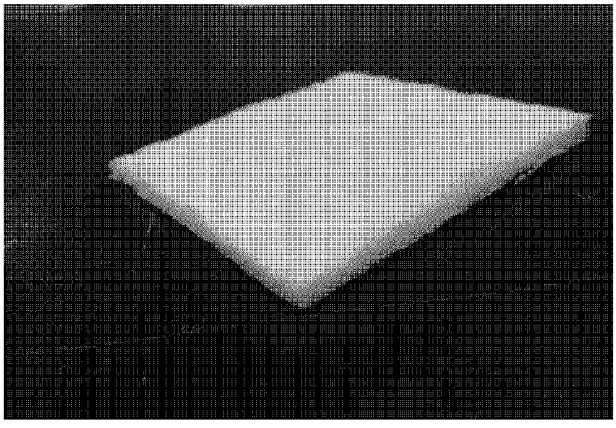
[Fig. 3]



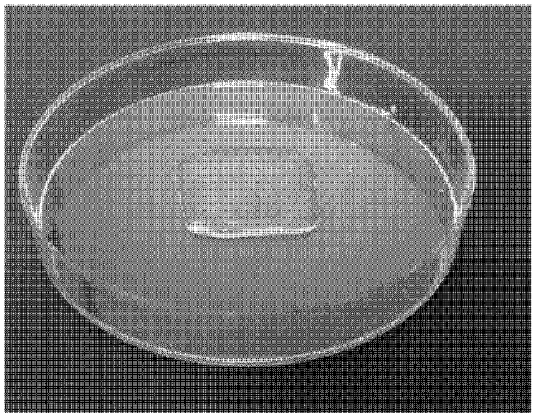
[Fig. 4]



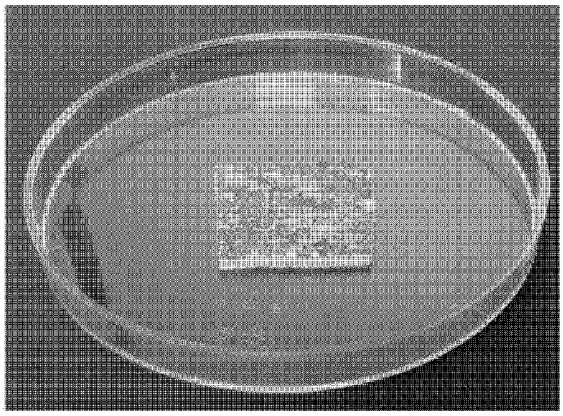
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/009471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D04H 1/425(2012.01)i, D04H 1/72(2006.01)i, D04H 1/44(2006.01)i, A61F 13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D04H 1/425; A61L 25/00; D04H 1/42; A61L 15/16; D06M 11/30; D04H 1/40; A61L 15/28; A61L 17/00; D04H 1/72; D04H 1/44; A61F 13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: carboxymethyl, cellulose, alcohol, wet type paper making, woven fabric

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0680344 B1 (COURTAULDS PLC.) 01 April 1998 See claims 1, 2, 16 and 15; column 7, lines 46-55.	6-10
A		1-5
A	JP 2007-197862 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 09 August 2007 See abstract, paragraphs [0002], [0006].	1-10
A	JP 2010-284216 A (HOGY MEDICAL CO., LTD.) 24 December 2010 See abstract, claim 1.	1-10
A	JP 2000-256958 A (HOGY MEDICAL CO., LTD.) 19 September 2000 See abstract, claims 1, 6.	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
"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	Date of mailing of the international search report
24 JANUARY 2014 (24.01.2014)	**24 JANUARY 2014 (24.01.2014)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

International application No.
PCT/KR2013/009471

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
EP 0680344 B1	01/04/1998	AT 164523 T	15/04/1998
		AU 5863394 A	15/08/1994
		AU 680863 B2	14/08/1997
		BR 9406261 A	30/01/1996
		CA 2154473 A1	04/08/1994
		CA 2154473 C	15/03/2005
		CZ 285908 B6	17/11/1999
		CZ 9501827 A3	17/01/1996
		DE 69409363 D1	07/05/1998
		DE 69409363 T2	08/10/1998
		DK 680344 T3	11/01/1999
		EP 0680344 A1	08/11/1995
		ES 2115929 T3	01/07/1998
		GB 9301258 D0	17/03/1993
		JP 03847778 B2	22/11/2006
		JP 04499669 B2	07/07/2010
		JP 08-505790 A	25/06/1996
		JP 2006-110393 A	27/04/2006
		KR 10-0320636 B1	27/07/2002
		NZ 259734 A	27/07/1997
		RU 2135212 C1	27/08/1999
		SK 280152 B6	10/09/1999
		SK 92695 A3	07/02/1996
		US 06075177 A	13/06/2000
		WO 94-16746 A1	04/08/1994
JP 2007-197862 A	09/08/2007	NONE	
JP 2010-284216 A	24/12/2010	NONE	
JP 2000-256958 A	19/09/2000	JP 03057446 B1	26/06/2000

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/009471

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D04H 1/425(2012.01)i, D04H 1/72(2006.01)i, D04H 1/44(2006.01)i, A61F 13/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D04H 1/425; A61L 25/00; D04H 1/42; A61L 15/16; D06M 11/30; D04H 1/40; A61L 15/28; A61L 17/00; D04H 1/72; D04H 1/44; A61F 13/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 카복시메틸, 셀룰로스, 알콜, 습식초지, 부직포

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	EP 0680344 B1 (COURTAULDS PLC.) 1998년 4월 1일 청구항 1, 2, 16, 15; 칼럼 7, 라인 46-55 참조.	6-10
A		1-5
A	JP 2007-197862 A (다이셀 화학공업 주식회사) 2007년 8월 9일 요약, 단락 [0002],[0006] 참조.	1-10
A	JP 2010-284216 A (주식회사 호기 메디컬) 2010년 12월 24일 요약, 청구항 1 참조.	1-10
A	JP 2000-256958 A (주식회사 호기 메디컬) 2000년 9월 19일 요약, 청구항 1, 6 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

"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	국제조사보고서 발송일
2014년 01월 24일 (24.01.2014)	2014년 01월 24일 (24.01.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
홍성란
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/009471

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
EP 0680344 B1	1998/04/01	AT 164523 T	1998/04/15
		AU 5863394 A	1994/08/15
		AU 680863 B2	1997/08/14
		BR 9406261 A	1996/01/30
		CA 2154473 A1	1994/08/04
		CA 2154473 C	2005/03/15
		CZ 285908 B6	1999/11/17
		CZ 9501827 A3	1996/01/17
		DE 69409363 D1	1998/05/07
		DE 69409363 T2	1998/10/08
		DK 680344 T3	1999/01/11
		EP 0680344 A1	1995/11/08
		ES 2115929 T3	1998/07/01
		GB 9301258 D0	1993/03/17
		JP 03847778 B2	2006/11/22
		JP 04499669 B2	2010/07/07
		JP 08-505790 A	1996/06/25
		JP 2006-110393 A	2006/04/27
		KR 10-0320636 B1	2002/07/27
		NZ 259734 A	1997/07/27
		RU 2135212 C1	1999/08/27
		SK 280152 B6	1999/09/10
		SK 92695 A3	1996/02/07
		US 06075177 A	2000/06/13
		WO 94-16746 A1	1994/08/04
JP 2007-197862 A	2007/08/09	없음	
JP 2010-284216 A	2010/12/24	없음	
JP 2000-256958 A	2000/09/19	JP 03057446 B1	2000/06/26