



등록특허 10-2412540



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월23일  
(11) 등록번호 10-2412540  
(24) 등록일자 2022년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 5/18* (2006.01) *A61K 47/38* (2006.01)  
*A61K 8/73* (2006.01) *A61L 27/20* (2006.01)  
*A61Q 19/00* (2006.01) *B32B 23/00* (2006.01)  
*C08J 7/12* (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08J 5/18* (2021.05)  
*A61K 47/38* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7033223
- (22) 출원일자(국제) 2017년08월04일  
심사청구일자 2020년06월03일
- (85) 번역문제출일자 2018년11월16일
- (65) 공개번호 10-2019-0083980
- (43) 공개일자 2019년07월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/028393
- (87) 국제공개번호 WO 2018/092362  
국제공개일자 2018년05월24일

## (30) 우선권주장

JP-P-2016-225001 2016년11월18일 일본(JP)

## (56) 선행기술조사문헌

JP2014227389 A\*

JP2012025704 A\*

JP3964465 B2\*

JP2010527772 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

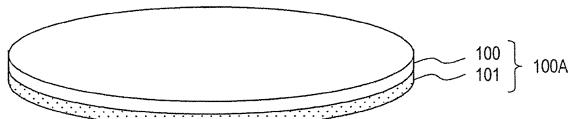
전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 안국현

## (54) 발명의 명칭 생체 부착용 막 및 그 제조 방법

**(57) 요약**

본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막은, 중량 평균 분자량이 150,000 이상인 재생 셀룰로오스로 구성된, 20nm 이상 1300nm 이하의 두께를 갖는 자기 지지형 셀룰로오스막이다.

**대 표 도** - 도4

(52) CPC특허분류

*A61K 8/731* (2013.01)  
*A61L 27/20* (2013.01)  
*A61Q 19/00* (2013.01)  
*B32B 23/00* (2013.01)  
*C08J 7/12* (2013.01)  
*C08L 1/02* (2013.01)  
*C08J 2301/02* (2013.01)  
*C08L 2203/02* (2013.01)  
*Y02P 20/54* (2020.08)

(72) 발명자

아오카 다카히로

일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006반  
치 파나소닉 주식회사 내

다니이케 유코

일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006반  
치 파나소닉 주식회사 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

자기 지지형, 또한 생체에 부착하기 위한 막으로서,

중량 평균 분자량이 150,000 이상인 재생 셀룰로오스로 구성된, 20nm 이상 1300nm 이하의 두께를 갖는, 생체 부착용 막.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

$7\text{mm}^2$  이상의 면적을 갖는, 생체 부착용 막.

#### 청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

23MPa 이상의 인장 강도를 갖는, 생체 부착용 막.

#### 청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

$1 \times 10^4 \text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$  이상의 수증기 투과도를 갖는, 생체 부착용 막.

#### 청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

물에 대한 접촉각이  $30^\circ$  이하인, 생체 부착용 막.

#### 청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

0% 이상 12% 이하의 결정화도를 갖는, 생체 부착용 막.

#### 청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

$0.3\text{g/cm}^3$  이상  $1.5\text{g/cm}^3$  이하의 부피 밀도를 갖는, 생체 부착용 막.

#### 청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

생체에 작용하는 성분 또는 생체를 보호하는 성분이 막 내의 적어도 일부에 보유되어 있는, 생체 부착용 막.

#### 청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

착색 성분이 막 내의 적어도 일부에 보유되고, 화장료 또는 의료용품으로서 이용되는, 생체 부착용 막.

#### 청구항 10

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 생체 부착용 막과,

상기 생체 부착용 막의 한쪽의 주면 상에 배치된 제1 보호층이며, 상기 한쪽의 주면으로부터 떼어낼 수 있는 제1 보호층을 구비하는, 적층 시트.

### 청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 생체 부착용 막의 다른쪽의 주면 상에 배치된 제2 보호층을 더 구비하는, 적층 시트.

### 청구항 12

적어도 이온 액체를 함유하는 제1 용매, 및, 중량 평균 분자량 150,000 이상의 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 용액을 조제하는 공정 (A)와,

상기 셀룰로오스 용액을, 물에 대한 접촉각이 70° 이하인 기판의 표면에 부여함으로써, 상기 표면 상에 액막을 형성하는 공정 (B)와,

셀룰로오스를 용해시키지 않는 액체에 상기 액막을 침지하여 상기 이온 액체를 상기 액막으로부터 제거하는 공정 (C)와,

상기 공정 (C) 후에, 상기 제1 용매 및 상기 셀룰로오스를 용해시키지 않는 액체 중 상기 이온 액체 이외의 부분을 상기 액막으로부터 제거하는 공정 (D)를 포함하는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 공정 (B)는, 폴리머 재료에 표면 개질을 행함으로써, 상기 기판을 준비하는 공정 (B1)을 포함하는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 14

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 공정 (A)는, 상기 셀룰로오스 용액을 희석하는 공정 (Aa)를 더 포함하는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 공정 (Aa)는, 이온 액체, 또는, 상기 제1 용매와 중량 평균 분자량 150,000 이상의 상기 셀룰로오스의 혼합물을 제2 용매로 희석함으로써 실행되는 공정인, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 16

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 셀룰로오스 용액에 포함되는 용매 중 상기 이온 액체 이외의 부분은, 12 이상의 SP치를 갖는 비프로토성 극성 용매를 포함하는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 비프로토성 극성 용매는 디메틸슬록시드인, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 18

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 공정 (C) 전에, 상기 액막을 가열하는 공정 (E)를 더 포함하는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 공정 (E)에 있어서의 가열은, 상기 제1 용매 중의 이온 액체의 분해 온도보다 낮은 온도 하에서 실행되는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 20

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 공정 (B) 후에, 상기 액막을 겔화시키는 공정 (F)를 더 포함하는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 21

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 이온 액체에 포함되는 음이온은 아미노산인, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 아미노산은, 말단 카르복실기 및 말단 아미노기를 갖는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 23

청구항 21에 있어서,

상기 이온 액체에 포함되는 양이온은 제4급 암모늄 양이온인, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 24

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 공정 (C)는, 상기 액체에 전압이 인가된 상태에서 실행되는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 25

청구항 24에 있어서,

상기 전압은 상기 액체가 전기 분해되는 전압보다 낮은, 생체 부착용 막의 제조 방법.

### 청구항 26

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

생체에 작용하는 성분 또는 생체를 보호하는 성분을 포함하는 용액에 상기 공정 (D)에서 얻어진 막을 침지시키고, 그 후, 건조시키는 공정 (G)를 더 포함하는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시는, 재생 셀룰로오스로 구성된 생체 부착용 막에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 셀룰로오스는, 천연에 풍부하게 존재하는 유기 고분자이며, 저비용으로 입수 가능한 고분자 재료이다. 셀룰로오스는, 친수성이면서 물에 불용이고, 또, 생체 적합성을 갖는 등, 다양한 유용한 성질을 갖고 있다. 그로 인해, 셀룰로오스는, 예를 들면 의류용 섬유, 투석막 등의 분리막 등에 널리 이용되고 있으며, 또 다른 응용이 기대되고 있다.

[0003] 셀룰로오스를 가공하는 방법으로서, 셀룰로오스를 산 수용액 혹은 알칼리 수용액 또는 금속염을 포함하는 유기 용매에 용해시킨 후에 재생 셀룰로오스를 얻는 방법이 있다. 그러나, 셀룰로오스는, 문자 내 및 문자간에 수소

결합을 형성하므로 용해시키기 어렵고, 특히, 고분자량의 셀룰로오스의 용액을 얻는 것은 곤란했다.

[0004] 근년, 셀룰로오스를 보다 효율적으로 용해 가능한 용매로서 이온 액체가 주목되고 있다. 이온 액체는, 보다 많은 셀룰로오스를 보다 단시간에 용해 가능하다. 예를 들면 하기의 특허문헌 1은, 셀룰로오스를 이온 액체에 용해시킨 용액을 다공성 지지체 상에 코팅함으로써 분리막을 형성하는 기술을 개시하고 있다.

[0005] 또, 특허문헌 2는, 생체 적합성 및/또는 생분해성의 소수성 폴리머층을 포함하는, 피부용 자립성 미용 시트의 기술을 개시하고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 특허 공표 2010-527772호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허 공개 2014-227389호 공보

### 비특허문헌

[0007] (비)특허문헌 0001) Park et al. "Cellulose crystallinity index:measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance" Biotechnology for Biofuels 2010, 3 10

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 그러나, 두께가 수  $\mu\text{m}$  정도의 안정된 셀룰로오스의 자기 지지형 박막은 아직 얻어져 있지 않다. 특허문헌 1의 분리막에서는, 셀룰로오스를 포함하는 코팅층이 다공성 지지체 상에 형성되어 있고, 다공성 지지체로부터 셀룰로오스막을 단체(單體)로서 분리하는 것은 곤란하다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 개시의 예시적인 실시형태로서, 자기 지지형, 또한 생체에 부착하기 위한 막으로서, 중량 평균 분자량이 150,000(15만) 이상인 재생 셀룰로오스로 구성된, 20nm 이상 1300nm 이하의 두께를 갖는 생체 부착용 막이 제공된다.

[0010] 포괄적 또는 구체적인 형태는, 막, 적층 시트 또는 방법으로 실현되어도 된다. 또, 포괄적 또는 구체적인 형태는, 막, 적층 시트 및 방법의 임의의 조합에 의해서 실현되어도 된다.

[0011] 개시된 실시형태의 추가적인 효과 및 이점은, 명세서 및 도면으로부터 명확해진다. 효과 및/또는 이점은, 명세서 및 도면에 개시된 다양한 실시형태 또는 특징에 의해서 개개로 제공되며, 이들 1개 이상을 얻기 위해서 전부를 필요로는 하지 않는다.

## 발명의 효과

[0012] 본 개시의 실시형태에 의하면, 자기 지지형의 생체 부착용 막이 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은, 셀룰로오스를 용해시키지 않는 액체(160)에, 기판(140) 상의 고분자 젤 시트(120)를 침지시킨 상태를 모식적으로 나타내는 도면이다.

도 2는, 셀룰로오스를 용해시키지 않는 액체(160) 중에 전극(E1, E2)을 배치한 구성을 모식적으로 나타내는 도면이다.

도 3은, 생체에 작용, 또는, 생체를 보호하는 성분을 보유한 셀룰로오스막의 예를 나타내는 모식적인 사시도이다.

도 4는, 셀룰로오스막(100)을 갖는 적층 시트(100A)를 나타내는 모식적인 사시도이다.

도 5는, 셀룰로오스막(100)의 한쪽의 주면으로부터 보호층(101)의 일부를 박리한 상태를 나타내는 모식적인 사시도이다.

도 6은, 셀룰로오스막(100)을 얼굴의 일부에 부착한 사용예를 나타내는 도면이다.

도 7은, 셀룰로오스막(100)과 피부(200) 사이에 액체(300) 및/또는 크림(302)을 개재시키는 예를 설명하기 위한 도면이다.

도 8은, 적층 시트(100A)를 피부(200)에 부착한 상태를 나타내는 도면이다.

도 9는, 피부(200) 상의 셀룰로오스막(100)으로부터 보호층(101)을 박리하는 도중의 상태를 나타내는 도면이다.

도 10은, 셀룰로오스막(100), 보호층(101) 및 제2 보호층(102)을 갖는 적층 시트(100B)를 나타내는 모식적인 사시도이다.

도 11은, 적층 시트(100B)의 셀룰로오스막(100)으로부터 보호층(101)의 일부를 박리한 상태를 나타내는 모식적인 사시도이다.

도 12는, 셀룰로오스막(100) 및 제2 보호층(102)의 적층체를 피부(200)에 부착한 상태를 나타내는 도면이다.

도 13은, 착색된 셀룰로오스막(100b)을 피부(200)에 붙인 상태를 모식적으로 나타내는 도면이다.

도 14는, 실시예 9, 12 및 비교예 5의 각 두께의 셀룰로오스막에 관한, 피부에 부착했을 때의 외관의 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 15는, 실시예 9, 12 및 비교예 5~7의 샘플에 관한, 밀착성의 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 16은, 실시예 13, 14 및 비교예 7의 샘플에 관한, 인장 강도의 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 17은, 천연 셀룰로오스의 XRD 패턴의 예를 나타내는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

본 개시의 일 양태의 개요는 이하와 같다.

[항목 1]

자기 지지형, 또한 생체에 부착하기 위한 막으로서,

[0017]

중량 평균 분자량이 150,000 이상인 재생 셀룰로오스로 구성된, 20nm 이상 1300nm 이하의 두께를 갖는 생체 부착용 막.

[0018]

[항목 2]

[0019]

$7\text{mm}^2$  이상의 면적을 갖는, 항목 1에 기재된 생체 부착용 막.

[0020]

[항목 3]

[0021]

23MPa 이상의 인장 강도를 갖는, 항목 1 또는 항목 2에 기재된 생체 부착용 막.

[0022]

[항목 4]

[0023]

$1 \times 10^4 \text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$  이상의 수증기 투과도를 갖는, 항목 1 내지 항목 3 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막.

[0024]

[항목 5]

[0025]

물에 대한 접촉각이  $30^\circ$  이하인, 항목 1 내지 항목 4 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막.

[0026]

[항목 6]

[0027]

0% 이상 12% 이하의 결정화도를 갖는, 항목 1 내지 항목 5 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막.

[0028]

[항목 7]

[0029]

$0.3\text{g/cm}^3$  이상  $1.5\text{g/cm}^3$  이하의 부피 밀도를 갖는, 항목 1 내지 항목 6 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용

막.

[항목 8]

생체에 작용하는 성분 또는 생체를 보호하는 성분이 막 내의 적어도 일부에 보유되어 있는, 항목 1 내지 항목 7 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막.

[항목 9]

착색 성분이 막 내의 적어도 일부에 보유되고, 화장료 또는 의료용품으로서 이용되는, 항목 1 내지 항목 8 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막.

[항목 10]

항목 1 내지 항목 9 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막과,

상기 생체 부착용 막의 한쪽의 주면 상에 배치된 제1 보호층으로서, 상기 한쪽의 주면으로부터 떼어낼 수 있는 제1 보호층을 구비하는 적층 시트.

[항목 11]

상기 생체 부착용 막의 다른쪽의 주면 상에 배치된 제2 보호층을 더 구비하는, 항목 10에 기재된 적층 시트.

[항목 12]

적어도 이온 액체를 함유하는 제1 용매, 및, 중량 평균 문자량 150,000 이상의 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 용액을 조제하는 공정 (A)와,

상기 셀룰로오스 용액을, 물에 대한 접촉각이 70° 이하인 기판의 표면에 부여함으로써, 상기 표면 상에 액막을 형성하는 공정 (B)와,

셀룰로오스를 용해시키지 않는 액체에 상기 액막을 침지시키는 공정 (C)와,

상기 공정 (C) 후에, 상기 제1 용매 및 상기 액체 중 상기 이온 액체 이외의 부분을 상기 액막으로부터 제거하는 공정 (D)를 포함하는, 생체 부착용 막의 제조 방법.

[항목 13]

상기 공정 (B)는, 폴리머 재료에 표면 개질을 행함으로써, 상기 기판을 준비하는 공정 (B1)을 포함하는, 항목 12에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.

[항목 14]

상기 공정 (A)는, 상기 셀룰로오스 용액을 희석하는 공정 (Aa)를 더 포함하는, 항목 12 또는 항목 13에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.

[항목 15]

상기 공정 (Aa)는, 이온 액체, 또는, 상기 제1 용매와 중량 평균 문자량 150,000 이상의 상기 셀룰로오스의 혼합물을 제2 용매로 희석함으로써 실행되는 공정인, 항목 14에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.

[항목 16]

상기 셀룰로오스 용액에 포함되는 용매 중 상기 이온 액체 이외의 부분은, 12 이상의 SP치를 갖는 비프로톤성 극성 용매를 포함하는, 항목 12 내지 항목 15 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.

[항목 17]

상기 비프로톤성 극성 용매는 디메틸су폴시드인, 항목 16에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.

[항목 18]

상기 공정 (C) 전에, 상기 액막을 가열하는 공정 (E)를 더 포함하는, 항목 12 내지 항목 17 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.

[항목 19]

- [0057] 상기 공정 (E)에 있어서의 가열은, 상기 제1 용매 중의 이온 액체의 분해 온도보다 낮은 온도 하에서 실행되는, 항목 18에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.
- [0058] [항목 20]
- [0059] 상기 공정 (B) 후에, 상기 액막을 젤화시키는 공정 (F)를 더 포함하는, 항목 12 내지 항목 19 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.
- [0060] [항목 21]
- [0061] 상기 이온 액체에 포함되는 음이온은 아미노산인, 항목 12 내지 항목 20 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.
- [0062] [항목 22]
- [0063] 상기 아미노산은, 말단 카르복실기 및 말단 아미노기를 갖는, 항목 21에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.
- [0064] [항목 23]
- [0065] 상기 이온 액체에 포함되는 양이온은 제4급 암모늄 양이온인, 항목 21 또는 항목 22에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.
- [0066] [항목 24]
- [0067] 상기 공정 (C)는, 상기 액체에 전압이 인가된 상태에서 실행되는, 항목 12 내지 항목 23 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.
- [0068] [항목 25]
- [0069] 상기 전압은, 상기 액체가 전기 분해되는 전압보다 낮은, 항목 24에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.
- [0070] [항목 26]
- [0071] 생체에 작용하는 성분 또는 생체를 보호하는 성분을 포함하는 용액에 상기 공정 (D)에서 얻어진 막을 침지시키고, 그 후, 건조시키는 공정 (G)를 더 포함하는, 항목 12 내지 항목 25 중 어느 한 항에 기재된 생체 부착용 막의 제조 방법.
- [0072] 이하, 도면을 참조하면서, 본 개시의 실시형태를 상세하게 설명한다. 또한, 이하에서 설명하는 실시형태는, 모두 포괄적 또는 구체적인 예를 나타낸다. 이하의 실시형태에서 나타나는 수치, 형상, 재료, 구성 요소, 구성 요소의 배치 및 접속 형태, 단계, 단계의 순서 등은, 일례이며, 본 개시를 한정하는 주지는 아니다. 본 명세서에 있어서 설명되는 다양한 양태는, 모순이 생기지 않는 한 서로 조합하는 것이 가능하다. 또, 이하의 실시형태에 있어서의 구성 요소 중, 최상위 개념을 나타내는 독립 청구항에 기재되어 있지 않은 구성 요소에 대해서는, 임의의 구성 요소로서 설명된다. 이하의 설명에 있어서, 실질적으로 동일한 기능을 갖는 구성 요소는 공통의 참조 부호로 나타내고, 설명을 생략하는 경우가 있다. 또, 도면이 과도하게 복잡해지는 것을 피하기 위해, 일부 요소의 도시를 생략하는 경우가 있다.
- [0073] (자기 지지형 셀룰로오스막의 실시형태)
- [0074] 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막은, 중량 평균 분자량이 150,000 이상인 재생 셀룰로오스로 구성된 셀룰로오스막이다. 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막은, 20nm 이상 1300nm 이하의 두께를 갖는 자기 지지형의 박막이다.
- [0075] 본 명세서에 있어서, 「자기 지지형 막」은, 지지체없이 막으로서의 형태를 유지할 수 있는 막을 의미하고, 예를 들면 손가락, 핀셋 등을 이용하여 막의 일부를 짊어 그 막을 들어올렸을 때에, 그 막을 파손시키지 않고, 지지체없이 그 막의 전체를 들어올리는 것이 가능한 것을 의미한다. 본 명세서에 있어서, 「재생 셀룰로오스」는, 천연 셀룰로오스에 특유의 결정 구조 I를 갖지 않는 셀룰로오스를 의미한다. 셀룰로오스의 결정 구조는, XRD 패턴에 의해서 확인하는 것이 가능하다. 도 17은, 천연 셀룰로오스의 XRD 패턴(CuK $\alpha$  선(50kV, 300mA))의 예를 나타낸다. 도 17에 나타낸 XRD 패턴에서는, 결정 구조 I에 특유의, 14-17° 및 23° 부근의 피크가 나타나 있다. 재생 셀룰로오스는, 결정 구조 II인 것이 많고, 12°, 20° 및 22° 부근에 피크를 갖고, 14-17° 및 23° 부근의 피크를 갖지 않는다.
- [0076] 본 개시에 있어서의 셀룰로오스막 중의 재생 셀룰로오스는, 재생 셀룰로오스의 90% 이상, 보다 바람직하게는 재

생 셀룰로오스의 98% 이상에 대해서, 화학 수식, 유도체화 등이 이루어져 있지 않은 것이 좋다. 또, 셀룰로오스막 중의 재생 셀룰로오스는, 미가교여도 된다.

[0077] 후술하는 바와 같이, 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막은, 예를 들면 얼굴, 팔 등의 피부에 부착되어 사용될 수 있다. 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막은, 전형적으로는,  $7\text{mm}^2$  이상의 면적을 갖는다. 셀룰로오스막의 면적이  $7\text{mm}^2$  이상이면, 피부에 부착하는 경우, 보다 큰 영역을 덮을 수 있으므로 유익하다. 또, 본 개시의 셀룰로오스막은, 피부 이외의 생체에도 적용할 수 있고, 예를 들면, 장기끼리의 유착 방지나 보호를 위해, 장기의 표면에 부착할 수도 있다.

[0078] 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막은, 0% 이상 12% 이하의 결정화도를 가질 수 있다. 후술하는 예시적인 제조 방법에 의하면, 0%의 결정화도를 갖는 셀룰로오스막을 얻는 것도 가능하다. 결정화도가 12% 이하이면, 결정의 형태의 형성에 관련된 수산기의 비율이 적당히 저감됨으로써, 셀룰로오스막의 피부로의 밀착성이 향상될 수 있다. 또, 수산기의 위치에서의 수식 등에 의해, 셀룰로오스막에 다양한 기능을 부가할 수 있다.

[0079] 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막은, 예를 들면,  $0.3\text{g/cm}^3$  이상  $1.5\text{g/cm}^3$  이하의 부피 밀도를 갖는다. 부피 밀도가  $0.3\text{g/cm}^3$  이상이면, 셀룰로오스막의 형상의 유지에 필요한 강도를 확보할 수 있으므로 유익하다. 또한, 셀룰로오스막을 피부에 부착하는 경우, 물 혹은 화장수 등의 액체 또는 크림 등이 셀룰로오스막과 피부 사이에 개재되는 경우가 있다. 셀룰로오스막 자체에, 미용 성분 또는 유효 성분 등의, 생체에 작용, 또는, 생체를 보호하는 성분을 보유시키는 것도 가능하다. 예를 들면, 막 내의 공극에, 그들 성분을 보유시킬 수 있다. 특히, 셀룰로오스막이, 셀룰로오스의 친밀도인  $1.5\text{g/cm}^3$ 보다 낮은 부피 밀도를 가지면, 막 내에 미용 성분 등을 보다 침투시키기 쉽다. 미용 성분 등의, 생체에 작용, 또는, 생체를 보호하는 성분은, 고체의 형태로 막 내의 공극에 보유되어 있어도 되고, 액체에 용해 및/또는 분산되고, 용액, 분산액 또는 크림의 형태로 막 내의 공극에 보유되어도 된다.

[0080] (자기 지지형 셀룰로오스막의 제조 방법)

[0081] 이하, 도면을 참조하면서, 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막의 제조 방법의 예를 설명한다.

[0082] 우선, 용매에 셀룰로오스를 용해시킴으로써 셀룰로오스 용액을 조제한다. 본 개시의 실시형태에서는, 중량 평균 분자량 150,000 이상의 셀룰로오스막을 최종적으로 얻는 관점에서, 용매에 용해시키는 셀룰로오스로서 중량 평균 분자량이 적어도 150,000 이상인 셀룰로오스를 이용한다. 셀룰로오스로는, 소정의 중량 평균 분자량을 갖고 있으면, 펄프 또는 면화(綿花) 등의 식물 유래의 셀룰로오스, 혹은, 박테리아 등의 생물이 생성한 셀룰로오스 등을 이용할 수 있다. 중량 평균 분자량이 150,000 이상인 셀룰로오스를 이용함으로써,  $1300\text{nm}(1.3\mu\text{m})$  이하의 두께를 갖는, 자기 지지 가능한 강도를 갖는 재생 셀룰로오스막을 제공할 수 있다. 원료로서의 셀룰로오스의 불순물 농도가 5wt% 이하이면 유익하다.

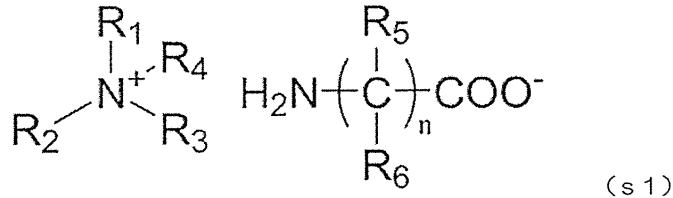
[0083] 중량 평균 분자량이 너무 커지면, 용액의 점도가 높아져 가공하기 어려워진다는 점에서, 최종적으로 얻어지는 셀룰로오스막 중의 재생 셀룰로오스의 중량 평균 분자량은, 1,000,000 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 500,000 이하이며, 더욱 바람직하게는 300,000 이하이다. 1,000,000 이하의 중량 평균 분자량이면 가공이 가능해지고, 500,000만 이하의 중량 평균 분자량이면 가공이 용이해지고, 300,000만 이하의 중량 평균 분자량으로는, 두께 불균일이 적은, 보다 안정된 시트를 얻을 수 있다.

[0084] 용매로는, 적어도 이온 액체를 함유하는 용매(이하, 「제1 용매」라고 부르는 경우가 있다.)를 이용한다. 적어도 이온 액체를 함유하는 용매를 이용함으로써, 중량 평균 분자량 150,000 이상의 셀룰로오스를 비교적 단시간에 용해시키는 것이 가능하다. 이온 액체는, 음이온과 양이온으로 구성되는 염이며,  $150^\circ\text{C}$  이하의 온도에 있어서 액체 상태를 나타낼 수 있다. 셀룰로오스를 용해하는 이온 액체로는, 아미노산 또는 알킬인산에스테르를 포함하는 이온 액체를 이용할 수 있다. 이러한 이온 액체를 용매로서 이용함으로써, 분자량의 저하를 억제하면서 셀룰로오스를 용해시킬 수 있다. 특히, 아미노산은, 생체 내에 존재하는 성분이라는 점에서, 아미노산을 포함하는 이온 액체는, 보다 생체에 대해 안전한 재생 셀룰로오스막의 제작을 가능하게 한다고 할 수 있다.

[0085] 셀룰로오스를 석출시키지 않는 용매에 의해서 미리 희석된 이온 액체를 이용하여 셀룰로오스를 용해해도 된다. 예를 들면, 제1 용매로서, 비프로톤성 극성 용매와 이온 액체의 혼합물을 이용해도 된다. 프로톤성 용매는, 수소 결합을 형성하기 쉽고, 셀룰로오스를 석출시켜버린다. 그 때문에, 셀룰로오스 용액을 안정적으로 희석하는 관점에서는, 비프로톤성 극성 용매가 적합하다. 희석용 용매로는, 12 이상의 SP(Solubility Parameter)치를 갖

는 비프로톤성 극성 용매를 이용할 수 있다. 여기서, SP치는, 마사노리 용액론에 의해 물 증발열로부터 산출되는 Hildebrand의 용해 과라미터이다. 12 이상의 SP치를 갖는 비프로톤성 극성 용매의 예는, 디메틸су 폴시드 등이다. 미리 희석된 이온 액체를 이용함으로써, 단시간에 셀룰로오스를 용해할 수 있다. 특히, 제1 용매 중의 이온 액체의 비율을 50wt% 이상으로 함으로써, 셀룰로오스의 용해성을 보다 향상시키는 효과가 얻어진다.

[0086] 셀룰로오스를 용해하는 이온 액체로서, 예를 들면, 하기의 일반식 (s1)로 표시되는 이온 액체를 이용할 수 있다. 일반식 (s1)로 표시되는 이온 액체는, 음이온이 아미노산인 예이다. 일반식 (s1)로부터 알 수 있는 바와 같이, 이 예에서는, 음이온은, 말단 카르복실기 및 말단 아미노기를 포함하고 있다. 일반식 (s1)로 표시되는 이온 액체의 양이온은, 제4급 암모늄 양이온이어야 된다.

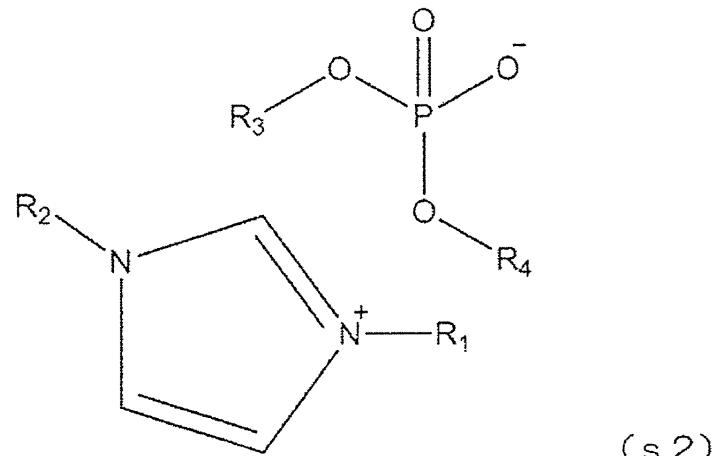


[0087]

일반식 (s1) 중,  $R_1 \sim R_6$ 은, 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기는, 알킬기, 히드록시알킬기 또는 페닐기일 수 있고, 탄소쇄에 분기를 포함하고 있어도 된다. 치환기는, 아미노기, 히드록실기, 카르복실기 등을 포함하고 있어도 된다.

[0089]

혹은, 셀룰로오스를 용해하는 이온 액체로서, 하기의 일반식 (s2)로 표시되는 이온 액체를 이용할 수도 있다. 하기의 일반식 (s2) 중,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는, 독립적으로, 수소 원자 또는 C1-C4 알킬기를 나타낸다.



[0090]

셀룰로오스 용액을 조제하는 공정에 있어서, 셀룰로오스 용액을 희석해도 된다. 예를 들면, 중량 평균 분자량 150,000 이상의 셀룰로오스와 제1 용매의 혼합물을 제2 용매로 희석해도 된다. 제2 용매로는, 셀룰로오스를 석출시키지 않는 용매를 이용할 수 있고, 예를 들면, 12 이상의 SP치를 갖는 비프로톤성 극성 용매를 이용할 수 있다.

[0092]

셀룰로오스 용액의 셀룰로오스의 농도는, 전형적으로는, 0.2wt% 이상 15wt% 이하의 범위이다. 셀룰로오스의 농도를 0.2wt% 이상으로 함으로써, 최종적으로 얻어지는 셀룰로오스막에 있어서, 박막의 형상의 유지에 필요한 강도를 확보할 수 있다. 셀룰로오스의 농도를 15wt% 이하로 조정함으로써, 셀룰로오스의 석출을 억제 할 수 있다. 셀룰로오스 용액의 셀룰로오스의 농도의 범위는, 보다 바람직하게는, 1wt% 이상 10wt% 이하이다. 셀룰로오스의 농도가 1wt% 이상이면, 보다 강도가 높은 셀룰로오스막을 형성할 수 있으므로 유익하다. 셀룰로오스의 농도가 10wt% 이하이면, 셀룰로오스의 석출이 적은 보다 안정된 용액을 조제하는 것이 가능하다.

[0093]

희석에 의해 셀룰로오스 용액의 점도가 저하하여 유동성이 향상된다. 이 후에 계속되는 액막의 형성의 공정에 있어서 안정적으로 액막을 형성하고, 액막의 표면의 요철을 억제하는 관점에서는, 셀룰로오스의 농도를 예를 들면 5wt% 이하로 하면 유리하다. 액막의 표면의 요철을 억제함으로써, 두께가 균일한 셀룰로오스막을 형성할 수 있다. 희석 전에 있어서 셀룰로오스의 농도가 5wt% 이하여도, 희석에 의해서 이온 액체의 농도를 낮춤으로써, 셀룰로오스 용액의 점도가 저하하여 액막의 표면의 요철을 억제하는 효과가 얻어지는 경우가 있다.

- [0094] 다음에, 물에 대한 접촉각이  $70^{\circ}$  이하인 기판의 표면 상에 셀룰로오스 용액을 부여함으로써, 기판의 표면 상에 액막을 형성한다. 물에 대한 접촉각이  $70^{\circ}$  초과이면, 기판의 표면이 셀룰로오스 용액을 퉁겨냄으로써, 연속한 액막을 안정적으로 형성하는 것이 곤란하다. 물에 대한 접촉각이  $70^{\circ}$  이하인 기판을 이용함으로써, 셀룰로오스를 포함하는 액막을 기판 상에 형성할 수 있다.
- [0095] 기판으로는, 고친수성의 표면을 갖는 기판을 이용할 수 있고, 물에 대한 접촉각이  $70^{\circ}$  이하이면, 그 재료는 특별히 한정되지 않는다. 단, 셀룰로오스 용액을 다공성 지지체 상에 부여하면, 지지체의 내부에 셀룰로오스 용액이 침입할 수 있으므로, 추후의 공정에 있어서 셀룰로오스막을 지지체로부터 분리하는 것이 곤란해지는 점에 유의해야 한다. 다공성 지지체 혹은 부직포와 같이, 내부에 셀룰로오스 용액이 침입하는 다공성의 구조를 갖는 부재는, 본 명세서에 있어서의 「기판」으로부터는 제외된다.
- [0096] 화학적 또는 물리적인 표면 개질이 실시됨으로써, 물에 대한 접촉각이  $70^{\circ}$  이하로 된 기판을 이용해도 된다. 예를 들면, UV 조사, 코로나 처리 등이 적용된 폴리머 재료의 기판을 이용해도 된다. 표면 개질을 적용함으로써, 예를 들면 폴리프로필렌(polypropylene(PP)) 등의 저렴하고 양산에 적합한 재료로 구성된 플렉시블 기판을 이용하는 것이 가능하게 된다. 표면 개질의 방법은, UV 조사 및 코로나 처리로 한정되지 않고, 표면 개질제의 부여, 표면 수식, 플라즈마 처리, 스퍼터링, 에칭 또는 블래스트 등을 적용해도 된다.
- [0097] 액막의 형성에는, 예를 들면, 캡 코팅, 슬롯 다이 코팅, 스핀 코팅, 바 코터를 이용한 코팅(Metering rod coating) 또는 그래비어 코팅 등을 적용 가능하다. 캡 코팅 및 슬롯 다이 코팅은, 셀룰로오스 용액의 점도가 높은 경우에도 안정적으로 액막을 형성할 수 있고, 또, 메인더너스가 용이하다는 점에서 유리하다. 캡 혹은 슬롯 다이의 개구의 크기, 또는, 셀룰로오스 용액의 농도를 조정함으로써, 최종적으로 얻어지는 셀룰로오스막의 두께를 조정하는 것이 가능하다. 혹은, 액막의 형성에, 캐스팅법, 스퀴지를 이용한 스크린 인쇄, 또는, 분사 도장 혹은 정전 분무 등을 적용해도 된다.
- [0098] 셀룰로오스 용액 및/또는 기판을 가열하면서 액막을 형성해도 된다. 가열에 의해, 셀룰로오스 용액의 유동성이 향상되어, 액막의 두께 불균일을 저감시키는 효과가 얻어진다. 가열은, 셀룰로오스 용액을 안정적으로 유지 가능한 온도 범위(예를 들면  $40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ )에서 실행된다.
- [0099] 액막의 형성 후에 액막을 가열해도 된다. 액막의 형성 후의 가열은, 제1 용매 중 이온 액체의 분해 온도보다 낮은 온도(예를 들면  $70^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$  정도)에서 실행된다. 이온 액체의 분해 온도보다 낮고, 또한, 셀룰로오스와 제1 용매의 혼합물의 회석에 이용한 제2 용매의 비점보다 낮은 온도 하에서 가열을 실행해도 된다. 이러한 온도 범위에 있어서 가열을 실행함으로써, 이온 액체 이외의 용매(예를 들면 디메틸су포시드)를 적절히 제거하고, 강도가 높은 재생 셀룰로오스 박막을 형성 할 수 있다. 또, 셀룰로오스 용액 중의 용매의 돌비에 기인하는, 셀룰로오스막의 성상의 열화를 억제할 수 있다. 가열은, 감압 환경 하에서 실행되어도 된다. 감압에 의해, 비점보다 낮은 온도에서 이온 액체 이외의 용매를 보다 단시간에 적절히 제거할 수 있다.
- [0100] 액막의 형성 후에, 액막을 겔화시켜도 된다. 이온 액체에 용해 가능하고 또한 셀룰로오스를 용해시키지 않는 액체의 증기에 액막을 노출시킴으로써, 액막을 겔화시켜 고분자 겔 시트를 얻을 수 있다. 예를 들면, 상대 습도가  $30\sim100\%RH$ 인 환경하에서 액막을 방치하면, 이온 액체에 물이 혼입됨으로써, 셀룰로오스의 용해도가 저하하고, 셀룰로오스 분자가 일부 석출되어, 3차원 구조가 형성되고, 최종적으로 액막이 겔화한다. 겔화점은, 겔의 막을 들어올리는 것이 가능한지 아닌지에 따라서 인식할 수 있다.
- [0101] 겔화의 공정의 조건에 의해, 최종적으로 얻어지는 셀룰로오스막의 결정화도를 조정할 수 있다. 예를 들면, 상대 습도가  $60\%RH$  이하인 환경에서 겔화를 행하면, 겔화가 서서히 진행되므로, 셀룰로오스 분자의 3차원 구조체를 안정적으로 형성하기 쉬워, 결정화도를 안정적으로 저하시킬 수 있다. 상대 습도가  $40\%RH$  이하인 환경에서는, 보다 결정화도가 저감된 재생 셀룰로오스막을 얻는 것이 가능하다. 여기에서는, 고분자 겔 시트를 형성하여 최종적으로 재생 셀룰로오스막을 얻는 예를 설명한다. 상술한 가열의 공정은, 액막의 겔화의 공정 전 또는 후에 실행되어도 되고, 액막의 겔화의 공정 전후에 실행되어도 된다.
- [0102] 다음에, 도 1에 모식적으로 나타낸 바와 같이, 셀룰로오스를 용해시키지 않는 액체(이하, 「린스액」이라고 부르는 일이 있다.)(160)에, 기판(140) 상의 고분자 겔 시트(120)를 침지시킨다. 이 공정은, 고분자 겔 시트로부터 이온 액체를 제거하는, 고분자 겔 시트의 세정의 공정이라고 해도 된다. 이 때, 이온 액체와 함께, 셀룰로오스 용액 중, 셀룰로오스 및 이온 액체 이외의 부분(예를 들면 제2 용매)의 일부가 제거되어도 무방하다.
- [0103] 이 공정에 있어서, 린스액(160)을 복수회 교환해도 된다. 고분자 겔 시트를 침지시키는 액체(린스액)(160)로는, 적어도 이온 액체에 용해 가능한 용매를 이용할 수 있다. 이러한 액체의 예는, 물, 메

탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 옥탄올, 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 아세토니트릴, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸솔폭시드이다. 취급의 용이함의 관점에서, 물, 에탄올을 이용하면 유익하다.

[0104] 린스액(160)으로의 고분자 겔 시트(120)의 침지에 있어서, 도 2에 모식적으로 나타낸 바와 같이, 린스액(160) 중에 전극(E1, E2)을 배치하고, 이들 전극간에 전압을 인가해도 된다. 전압의 인가에 의해, 전기적인 작용에 의해서 고분자 겔 시트(120)로부터 이온 액체를 보다 단시간에 제거할 수 있다. 따라서, 비용 저감 등 생산성의 향상의 효과가 얻어진다. 이 때의 인가 전압으로는, 과대한 전압이, 최종적으로 얻어지는 셀룰로오스막의 성상에 영향을 줄 가능성은 고려하여, 린스액(160)이 전기 분해되는 전압보다 낮은 전압이 이용된다.

[0105] 고분자 겔 시트의 침지의 공정 후, 고분자 겔 시트로부터 용매 등을 제거한다. 환연하면, 고분자 겔 시트를 건조시킨다. 이 때, 고분자 겔 시트를 부직포 등의 위에 둔 상태로 고분자 겔 시트를 건조시키면, 건조 후의 고분자 겔 시트를 부직포로부터 분리시키기 쉬워, 유익하다. 건조 방법으로는, 자연 건조, 진공 건조, 가열 건조, 동결 건조, 초임계 건조 등의 다양한 건조 방법을 적용할 수 있다. 진공 가열을 행해도 된다. 건조에 있어서의 조건은, 특별히 한정되지 않고, 셀룰로오스 용액의 희석에 이용한 용매 및 린스액의 제거에 충분히 시간 및 온도를 적용하면 된다. 고분자 겔 시트로부터 용매 등을 제거함으로써, 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막이 얻어진다.

[0106] 이 공정에 있어서, 자연 건조, 진공 건조 또는 가열 건조를 적용함으로써, 비교적 부피 밀도가 높고, 견고한 셀룰로오스막을 얻는 것이 가능하다. 또한, 동결 건조 또는 초임계 건조를 적용하면, 자연 건조, 진공 건조 또는 가열 건조를 적용한 경우에 비해, 보다 낮은 부피 밀도를 갖는 셀룰로오스막이 얻어지는 경향이 있다. 셀룰로오스막에 있어서의 부피 밀도는, 액막 중의 셀룰로오스의 농도, 및, 건조의 실행 시에 고분자 겔 시트가 보유하고 있는 용매의 종류 등에 따라서도 조정 가능하다. 부피 밀도를 저하시킴으로써, 보다 많은 수분 및/또는 미용 성분 등의 유용한 성분을 보유 가능한 셀룰로오스막을 제공할 수 있다.

[0107] 동결 건조를 적용하는 경우, 동결 가능하고 또한 비점이 100~200°C 부근인 용매를 이용하면 된다. 예를 들면, 물, tert-부틸알코올, 아세트산, 1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로시클로펜탄, 디메틸솔폭시드 등을 이용하여 동결 건조를 행할 수 있다. 동결 건조 시에 이용하는 용매가, 린스액에 용해 가능한 용매이면 유익하다. 단, 동결 건조 시에 이용하는 용매가, 린스액에 용해될 수 없는 용매여도, 고분자 겔 시트의 침지의 공정 후, 고분자 겔 시트 중의 린스액을 린스액에 용해 가능한 용매로 치환하고, 또한, 그 용매를 동결 건조를 위한 용매로 치환함으로써, 동결 건조를 실시하는 것이 가능하다.

[0108] 이상의 공정에 의해, 본 개시의 실시형태에 의한 자기 지지형 셀룰로오스막이 얻어진다. 또한, 자기 지지형 셀룰로오스막을 얻은 후, 미용 성분 등의, 생체에 작용, 또는, 생체를 보호하는 성분을 함유하는 용액에 셀룰로오스막을 침지시키고, 셀룰로오스막을 용액으로부터 취출하여 건조시킴으로써, 미용 성분 등을 보유한 셀룰로오스막을 제작하는 것이 가능하다.

[0109] 도 3은, 생체에 작용, 또는, 생체를 보호하는 성분을 보유한 셀룰로오스막의 예를 나타낸다. 도 3에서는, 대체로 원 형상의 셀룰로오스막(100a)이 나타나 있다. 이것은 어디까지나 예시이며, 셀룰로오스막(100a)의 형상은, 도 3에 나타낸 예로 한정되지 않는다.

[0110] 셀룰로오스막(100a)은, 생체에 작용, 또는, 생체를 보호하는 성분으로서, 예를 들면 막의 내부에 미용 성분(170)을 보유한다. 미용 성분은, 막의 표면에 존재하고 있어도 된다. 셀룰로오스막이 미용 성분 등의 유용한 성분을 보유하고 있는지 아닌지는, 예를 들면 적외 분광법에 의해 확인하는 것이 가능하다. 셀룰로오스가 친수성이므로, 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막에는, 수용성의 성분을 보유시키는 것이 가능하다. 또, 셀룰로오스 분자는, 친수성과 더불어 소수성도 겸비하는 양 친매성이므로, 소수성의 성분을 셀룰로오스막에 보유시키는 것도 가능하다. 수용성의 미용 성분의 예는, 히알루론산, 비타민 B, 비타민 C 및 그 유도체, 콜라겐, 플라센타 등이며, 소수성의 미용 성분의 예는, 비타민 A, 비타민 E, 세라마이드, 풀러렌 등이다. 셀룰로오스막은, 생체에 작용, 또는, 생체를 보호하는 성분으로서, 막의 내부에 약효 성분을 보유하는 것도 가능하다. 약효 성분의 예는, 타크로리무스, 질산 이소소르비드, 피나스테리드, 미녹시딜 등이다. 또, 셀룰로오스막은, 자외선 차단제 등의, 피부를 보호하는 성분을 보유하는 것도 가능하다. 자외선 차단제는, 디옥시벤존, 4-메톡시신남산 2-에틸헥실 등, 자외선을 흡수하는 재료, 및, 산화티탄, 산화아연 등의, 자외선을 산란시키는 재료를 포함한다.

[0111] 본 개시의 실시형태에서는, 중량 평균 분자량이 150,000 이상인 셀룰로오스를 이용하고 있으므로, 20nm~1300nm 정도의 범위 내의 두께이면서, 지지체를 필요로 하지 않고 형상을 유지 가능한 셀룰로오스막을 제공할 수 있다. 이것은, 셀룰로오스가 고분자량이기 때문에, 셀룰로오스막에 있어서, 분자쇄가 연장되는 방향을 따른 강도가 향

상되고, 또, 화학 수식, 유도체화 등이 이루어져 있지 않은 셀룰로오스를 이용하고 있으므로, 1분자쇄당 보다 많은 수산기가 포함되고, 분자간에 보다 많은 수소 결합을 형성 가능하기 때문이라고 생각된다.

[0112] 또한, 본 개시의 실시형태에서는, 막이 재생 셀룰로오스로 구성되어 있다. 천연 셀룰로오스의 파이버를 물 등에 분산시킨 혼탁액으로 형성된 막의 강도는, 셀룰로오스의 파이버를 구성하는 나노 파이버간의 수소 결합이 담당한다. 그 때문에, 취약한 셀룰로오스막밖에 얻어지지 않는다. 이에 대해, 재생 셀룰로오스로 구성된 막에서는, 나노 파이버가 분자쇄의 단위까지 풀어져 있으므로, 재생 셀룰로오스로 구성된 막의 강도는, 셀룰로오스 분자쇄간의 수소 결합이 담당하게 된다. 즉, 재생 셀룰로오스로 구성된 막에서는, 나노 파이버보다 작은 단위끼리의 수소 결합이 균일하게 형성된다. 그로 인해, 천연 셀룰로오스의 파이버를 물 등에 분산시킨 혼탁액으로부터 막을 형성한 경우에 비해, 취약함을 억제하여, 적당한 유연성을 갖고, 또한, 찢어지기 어려운 셀룰로오스막을 제공할 수 있다. 여기서, 「나노 파이버」는, 「나노피브릴(또는 마이크로피브릴)」이라고도 불리며, 셀룰로오스 분자가 집합한 가장 기본이 되는 단위이며, 약 4nm에서 약 100nm 정도의 폭을 갖고, 예를 들면 약 1μm 이상의 길이를 갖는다.

[0113] 본 개시의 실시형태에 의하면, 셀룰로오스막이 적당한 유연성을 가지므로, 어느 정도의 요철이면 그 형상에 따라서 셀룰로오스막이 변형되어, 곡면에도 비교적 용이하게 셀룰로오스막을 부착할 수 있다.

[0114] (응용예)

[0115] 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막은, 고강도이며, 예를 들면 피부에 부착하여 사용하는 것이 가능하다. 본 개시의 실시형태에 의하면, 적당한 수증기 투과도를 갖는 셀룰로오스막을 제공 가능하므로, 땀 차는 것 등의 발생을 억제하여, 피부에 장시간 부착해 사용하는 것이 가능하다.

[0116] 도 4 및 도 5는, 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막의 응용예를 나타낸다. 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막(100)은, 셀룰로오스막 및 보호층을 갖는 적층체의 형태로 제공될 수 있다. 도 4에 나타내는 적층 시트(100A)는, 셀룰로오스막(100)과, 셀룰로오스막(100)의 한쪽의 주면 상에 배치된 보호층(101)을 갖는다. 셀룰로오스막(100)은, 중량 평균 분자량이 150,000 이상인 재생 셀룰로오스로 구성되어 있다. 말할 필요도 없지만, 도 4 및 도 5는, 적층 시트(100A)를 어디까지나 모식적으로 나타내며, 현실의 치수가 엄밀하게 반영되어 있는 것은 아니다. 예를 들면, 셀룰로오스막(100) 및 보호층(101)의 두께는, 도 4 및 도 5에 있어서는 과장되어 있다. 본 개시의 다른 도면에 있어서도, 설명의 편의를 위해, 실제와는 상이한 치수, 형상으로 셀룰로오스막 등을 도시하는 경우가 있다.

[0117] 이 예에서는, 셀룰로오스막(100)은, 대체로 원 형상을 갖고 있다. 도 4에 나타낸 셀룰로오스막(100)의 직경은, 예를 들면 3mm 정도일 수 있다. 물론, 셀룰로오스막(100)의 형상은, 도 4에 나타낸 예로 한정되지 않고, 타원, 다각형 또는 부정형일 수 있다. 또, 셀룰로오스막(100)과 보호층(101)은, 크기가 상이해도 된다.

[0118] 도 5를 참조한다. 셀룰로오스막(100)은, 주면(Sf 및 Sb)을 갖고, 여기에서는, 주면(Sb)측에 보호층(101)이 배치되어 있다. 보호층(101)은, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 아크릴 수지, 폴리카보네이트, 폴리염화비닐, 아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌(ABS) 수지, 폴리우레탄, 합성 고무, 셀룰로오스, 태플론(등록상표), 아라미드, 폴리아미드 등의 시트 혹은 부직포, 또는, 시트형상의 금속, 유리 등이다. 또, 이들 시트 또는 부직포의 표면의 전체 또는 일부에 화학적 또는 물리적인 표면 처리가 실시되어 있어도 된다. 이 예에서는, 보호층(101)도 셀룰로오스막(100)과 동일하게 원형이다. 그러나, 셀룰로오스막(100) 및 보호층(101)의 형상이 일치하고 있을 필요는 없다. 예를 들면, 단일의 보호층(101) 상에 복수의 셀룰로오스막(100)이 배치되기도 한다. 또한, 적층 시트(100A) 중의 보호층(101)은, 셀룰로오스막(100)의 형상의 유지를 위한 지지체는 아니다.

[0119] 도 5에 모식적으로 나타낸 바와 같이, 보호층(101)은, 셀룰로오스막(100)의 주면(Sb)으로부터 박리 가능하게 구성되어 있다. 셀룰로오스막(100)은, 예를 들면 23MPa 이상의 인장 강도를 갖고, 보호층(101)이 박리된 상태에 있어서도 형상을 유지 가능하다.

[0120] 도 6은, 셀룰로오스막(100)의 사용예를 나타낸다. 도 6은, 셀룰로오스막(100)을 피부(200)(여기에서는 얼굴의 피부의 일부)에 부착한 상태를 나타낸다. 도시하는 바와 같이, 셀룰로오스막(100)은, 예를 들면, 얼굴, 팔 등, 신체의 일부에 부착해 사용될 수 있다. 인장 강도가 23MPa 이상이면, 피부에 부착된 경우에도 셀룰로오스막(100)이 쉽게 찢어지지 않고, 셀룰로오스막(100)을 장시간 피부 상에 부착해 둘 수 있다.

[0121] 여기서, 도 7~도 12를 참조하면서, 본 개시의 적층 시트의 사용 방법의 예를 설명한다.

- [0122] 우선, 상술한 적층 시트(100A)를 준비하고, 도 7에 나타낸 바와 같이, 셀룰로오스막(100)의 주면(Sf 및 Sb) 중, 보호층(101)이 배치되어 있지 않은 주면(Sf)을, 적층 시트(100A)를 부착하고자 하는 부분에 대향시킨다. 이 예에서는, 얼굴의 피부의 일부(피부(200))에, 셀룰로오스막(100)의 주면(Sf)을 대향시킨다.
- [0123] 이 때, 셀룰로오스막(100)의 주면(Sf) 상 또는 피부(200) 상에, 물 등의 액체(300) 및/또는 크림(302)를 부여해도 된다. 액체(300) 및 크림(302)은, 예를 들면, 물, 유지, 알코올 또는 유화제 등을 함유하고, 미용, 의료 또는 피부의 보호를 목적으로 한 1종 이상의 성분, 예를 들면, 콜라겐, 히알루론산, 각종 비타민 및 그 유도체, 세라마이드, 아미노산, 플라센타, 폴리렌 등의 미용 성분등을 더 함유하고 있어도 된다.
- [0124] 셀룰로오스막(100)은, 단일의 막으로 구성되어 있어도 되고, 복수의 막이 적층되어 구성되는 적층막이어도 된다. 적층막의 경우에는, 적층되는 각각의 셀룰로오스막에는, 상이한 성분을 배합할 수도 있다. 또, 셀룰로오스막(100)은, 셀룰로오스 이외의 시트형상의 재료와 적층하여 사용해도 된다.
- [0125] 다음에, 셀룰로오스막(100)의 주면(Sf)을 피부(200)에 대향시킨 상태로 적층 시트(100A)를 피부(200)에 접촉시킴으로써, 도 8에 나타낸 바와 같이, 적층 시트(100A)를 피부(200)에 부착한다. 또한, 도 9에 나타낸 바와 같이, 셀룰로오스막(100)의 주면(Sb)으로부터 보호층(101)을 박리한다. 셀룰로오스막(100)으로부터 보호층(101)을 박리함으로써, 피부(200) 상에 셀룰로오스막(100)을 남길 수 있다(도 6 참조).
- [0126] 셀룰로오스막(100)의 주면(Sf) 상에, 다른 보호층을 설치해 두어도 된다. 도 10은, 적층 시트의 다른 예를 나타낸다. 도 10에 나타낸 적층 시트(100B)는, 셀룰로오스막(100)의 주면 중, 보호층(101)이 배치된 주면과는 반대측의 주면에, 제2 보호층(102)을 갖는다. 보호층(102)을 구성하는 재료는, 보호층(101)과 공통이어도 되고, 상이해도 된다. 보호층(102)의 크기가, 셀룰로오스막(100) 또는 보호층(101)과 상이해도 무방하다. 전형적으로는, 이 보호층(102)도, 보호층(101)과 동일하게 셀룰로오스막(100)으로부터 박리 가능하다. 보호층(102)의 존재는, 셀룰로오스막(100)의 핸들링을 보다 용이하게 한다.
- [0127] 이러한 적층 시트(100B)를 이용하는 경우, 도 11에 나타낸 바와 같이, 우선, 셀룰로오스막(100)으로부터 보호층(101)을 박리한다. 보호층(101)의 제거에 의해, 셀룰로오스막(100)의 주면(Sb)이 노출된다. 그 후, 노출된 주면(Sb)을 피부(200)에 대향시킨다. 적층 시트(100A)의 경우와 마찬가지로, 이 때, 셀룰로오스막(100)의 주면(Sb) 상 또는 피부(200) 상에, 물 혹은 화장수 등의 액체(300) 및/또는 크림(302)이 부여되어도 된다.
- [0128] 다음에, 도 12에 나타낸 바와 같이, 셀룰로오스막(100) 및 제2 보호층(102)의 적층체를 피부(200)에 부착한다. 그 후, 셀룰로오스막(100)의 다른쪽의 주면(주면(Sb)과는 반대측의 주면)으로부터, 보호층(102)을 박리한다. 보호층(102)의 박리에 의해, 피부(200) 상에 셀룰로오스막(100)을 남길 수 있다.
- [0129] 본 개시의 셀룰로오스막은, 적어도 일부가 착색되어 있어도 된다. 도 13은, 착색된 셀룰로오스막(100b)을 피부(200)에 부착한 상태를 모식적으로 나타낸다. 상술한 예시적인 제조 방법에 의하면, 전형적으로는 투명한 셀룰로오스막이 얹어진다. 피부의 색에 가까운 색으로 착색된 셀룰로오스막(100b)을 이용함으로써, 피부(200)의 기미, 점, 상흔 등을 셀룰로오스막(100b)으로 덮고, 이들을 눈에 띄지 않게 하는 것이 가능하다. 예를 들면 상흔 위에 부착된 셀룰로오스막(100)은, 외부로부터의 자극으로부터 피부를 보호하는 보호 시트로서 기능할 수 있다. 셀룰로오스막(100)이, 의료를 목적으로 한 성분을 보유하고 있어도 된다. 혹은, 인쇄 등에 의해서 셀룰로오스막에 모양, 색채를 실시해두면, 시일 타투와 같은 가식용 시트로서 셀룰로오스막을 이용할 수도 있다.
- [0130] 종래, 피부에 부착하는 시트의 재료로서, 폴리락트산이 제안되고 있다. 그러나, 폴리락트산은, 소수성 재료이며, 땀 차는 것 등이 염려되기 때문에, 장시간의 사용에는 부적합하다. 또, 폴리락트산의 시트는, 두께가 500nm 이상이 되면, 피부로의 부착에 아크릴 접착제 또는 실리콘 접착제 등의 접착제를 필요로 하는 경우가 있다. 따라서, 피부에 부착하는 용도에서는, 접착제가 피부에 주는 자극 및 접착제의 수증기 투과도를 고려할 필요가 있다.
- [0131] 이에 대해, 두께가 1300nm 이하인 셀룰로오스막(100)은, 접착제를 필요로 하지 않고 피부(200)에 부착하는 것이 가능하다. 두께가 500nm 이상이어도 접착제없이 피부에 부착할 수 있는 이유로는, 셀룰로오스막(100)은, 500nm 이상의 두께를 갖는 경우에도 유연함을 나타내고, 요철(예를 들면 뺨, 팔 등의 곡면)에 추종하기 쉬워, 그로 인해, 폴리락트산막에 비해, 셀룰로오스막 표면의 관능기 및 반데르발스 힘의 영향이 커져, 밀착성이 향상되기 때문이라고 추측된다. 접착제없이 피부에 부착 가능하므로, 땀 차는 것 등을 경감하여 셀룰로오스막(100)을 장시간 사용할 수 있다. 또한, 셀룰로오스는, 생체 적합성을 갖고, 직접 피부에 부착한 경우에도, 피부에 대해 물리적 또는 화학적인 스트레스를 주기 어렵고, 또, 양 친매성이며, 친수성의 특성을 가지면서 물에는 녹지 않는다고 하는 성질을 가지므로, 땀 등의 수분에 의해서 용해될 걱정이 없고, 내구성이 뛰어나다.

- [0132] 셀룰로오스막(100)은,  $1 \times 10^4 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$  이상의 수증기 투과도 WVTR(water vapour transmission rate)을 가질 수 있다. 수증기 투과도가  $1 \times 10^4 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$  이상이면, 땀 등의 수분을 통과시키기 쉽고, 셀룰로오스막(100)을 피부에 부착한 경우에 있어서 땀 차는 것 등에 기인하는 불쾌감을 저감할 수 있으므로 유익하다.
- [0133] 또, 셀룰로오스막(100)은,  $0^\circ \sim 30^\circ$ 의 범위의, 물에 대한 접촉각을 가질 수 있다. 셀룰로오스막(100)이 이 범위의 접촉각을 가지면, 막의 표면과 수분의 친화성이 높아져, 셀룰로오스막이 피부 상의 수분을 재빠르게 흡수하기 때문에, 시트를 부착했을 때의 안정성이나 페적성을 보다 뛰어난 것으로 할 수 있다.
- [0134] 셀룰로오스막(100)은, 50nm 이상 1000nm 이하의 두께를 갖고 있어도 된다. 두께가 50nm 이상이면, 보다 높은 강도가 얻어져, 셀룰로오스막(100)의 취급이 보다 용이해진다. 셀룰로오스막(100)의 두께가 1000nm 이하이면, 피부에 부착한 경우에 셀룰로오스막(100)이 눈에 띄지 않으므로 유익하다. 셀룰로오스막(100)은, 500nm 이상 1000nm 이하의 두께를 갖고 있어도 된다. 두께가 500nm 이상이면, 보다 강도가 높아 찢어지기 어려운 셀룰로오스막이 얻어진다. 또, 보다 많은 유효한 성분(예를 들면 미용 성분)을 셀룰로오스막에 보유시킬 수 있다. 셀룰로오스막(100)이 100nm 이상 500nm 이하의 두께를 갖고 있어도 된다. 두께가 100nm 이상이면, 박막의 형상의 유지에 유리하다. 두께를 500nm 이하로 함으로써, 셀룰로오스막(100)의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다. 따라서, 피부 또는 그 외의 표면에, 셀룰로오스막(100)을 보다 길게 안정적으로 부착할 수 있다. 또, 셀룰로오스막(100)이 보다 얇아짐으로써, 셀룰로오스막(100)을 피부 상에서 보다 눈에 띄지 않게 할 수 있다.
- [0135] (실시예)
- [0136] 이하, 실시예에 의해 본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막을 보다 상세하게 설명한다. 물론, 본 개시의 실시형태는, 이하의 실시예에 의해서 특정되는 형태로 한정되지 않는다.
- [0137] (강도의 평가)
- [0138] (실시예 1)
- [0139] 이하의 순서에 의해, 실시예 1의 셀룰로오스막을 제작했다. 우선, 셀룰로오스의 순도가 99% 이상인, 목재를 원료로 하는 여과지를 준비했다. 여과지에 포함되는 셀룰로오스의 중량 평균 분자량을 GPC(Gel Permeation Chromatography)-MALS(Multi Angle Light Scattering)법에 의해 측정한 바, 170,000 정도였다.
- [0140] 측정에는, 시마즈제작소 제조의 송액 유닛 LC-20AD를 이용하고, 검출기로서 Wyatt Technology Corporation 제조, 시차굴절률계 Optilab rEX 및 다각도 광산란 검출기 DAWN HELEOS를 이용했다. 컬럼으로는 TOSOH CORPORATION 제조의 TSKgel α-M을 이용하고, 용매에는 염화리튬이 0.1M 첨가된 디메틸아세트아미드를 이용했다. 컬럼 온도:23°C, 유속:0.8mL/min의 조건으로 측정을 행했다.
- [0141] 여과지를 이온 액체에 용해시킴으로써, 셀룰로오스 용액을 조제했다. 이온 액체로는, 상술한 일반식 (s2)에 있어서  $R_1$ 이 메틸기,  $R_2 \sim R_4$ 가 에틸기인 이온 액체를 이용했다.
- [0142] 다음에, 물에 대한 접촉각이  $34^\circ$ 인, 평탄한 표면을 갖는 유리 기판을 준비했다. 접촉각은, 쿄와계면과학주식회사 제조의 자동 접촉각계 DM-501을 이용해,  $\Theta / 2$ 법에 의거해 구했다. 다음에, 캡 코팅을 적용하여 유리 기판의 표면에 셀룰로오스 용액을 부여함으로써, 유리 기판 상에 액막을 형성했다. 이 때, 재생 셀룰로오스막의 두께가 목표 두께 200nm가 되도록, 캡의 크기를 조정했다.
- [0143] 액막의 형성 후, 유리 기판 및 액막을 25°C, 30~40%RH의 환경하에 충분히 방치함으로써, 액막을 겔화시켜, 고분자 겔 시트를 얻었다. 그 후, 고분자 겔 시트를 수세함으로써, 고분자 겔 시트로부터 이온 액체를 제거했다. 이 때, 유리 기판 및 고분자 겔 시트를 초순수에 침지시키고, 초순수를 복수회 교환함으로써, 고분자 겔 시트의 수세를 실행했다.
- [0144] 고분자 겔 시트를 핀셋으로 집어 초순수 중에서 유리 기판으로부터 분리하여 부직포 상에 두었다. 부직포 상의 고분자 겔 시트를 초순수로부터 꺼내고, 고분자 겔 시트를 70°C의 온도하에서 가열 건조시키고, 부직포로부터 건조 후의 고분자 겔 시트를 박리함으로써, 실시예 1의 셀룰로오스막을 얻었다. 실시예 1의 셀룰로오스막은, 대체로 가로 세로 5cm인 형상과, 투명한 외관을 갖고 있었다.
- [0145] 브루커 나노 인코포레이티드 제조 촉침식 프로파일링 시스템 DEKTAK(등록상표)를 이용하여, 유리판 상에 둔 실시예 1의 셀룰로오스막의 두께  $d$ 를 측정한 바, 대략 210nm였다. 얻어진 셀룰로오스막의 부피 밀도는,  $1.5 \text{ g/cm}^3$  이었다. 부피 밀도  $d_B$ 는, 이하의 식 (1)에 의해 구했다. 식 (1) 중,  $W$ 는 셀룰로오스막을 잘라내어 제작한 시

험편의 질량이며, d는 시험편의 두께,  $A_p$ 는, 시험편의 면적이다.

[0146]  $d_B = W/A_p d \quad (1)$

[0147] Park들에 의해서 보고되어 있는,  $^{13}\text{C}$ -NMR을 이용한 수법(비특허문현 1 참조)에 의해, 실시예 1의 셀룰로오스막의 결정화도를 구했다. 결정화도의 산출의 개략을 기술하면, 고체  $^{13}\text{C}$ -NMR 측정에 의해 취득된 스펙트럼에 있어서의, 87~93ppm 부근의 피크를 결정 구조 유래, 80~87ppm 부근의 브로드 피크를 비결정 구조 유래로 하고, 전자의 피크 면적을 X, 후자의 피크 면적을 Y로 했을 때, 하기의 식에 의해 결정화도를 구한다.

[0148] (결정화도)%=(X/(X+Y))×100      (식 중, 「×」는, 곱셈을 나타낸다.)

[0149]  $^{13}\text{C}$ -NMR의 측정에는, Varian사 제조 Unity Inova-400 및 Doty Scientific, Inc. 제조의 5mm의 CP/MAS 프로브를 사용하고, CP/MAS법을 이용했다. 측정 조건은, MAS 속도:10kHz, 실온(25°C), 시료 회전수:10kHz, 관측 폭:30.2kHz, 관측 중심:96ppm, 관측 주파수:100.574MHz이며, CP 펄스( $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ )법으로, 관측핵 90° 펄스:3.9 μ sec, 1H 여기 펄스:3.8 μ sec, 접촉 시간:2.0msec, 대기 시간:10sec 이상, 적산 횟수:8,000회로 했다. 이 조건으로 CP법에 의해 측정한 셀룰로오스의 고체  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼은, 충분한 완화 시간을 설정한 DD(Dipolar Decouple)법에 의해 측정한 고체  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼과 잘 일치하는 것을 확인했다. 산출된 결정화도는, 0%였다.

[0150] 원료에 이용한 셀룰로오스와 동일하게 하여, 얻어진 셀룰로오스막의 셀룰로오스에 관한 중량 평균 분자량을 구한 바, 162,000 정도였다.

[0151] 실시예 1의 셀룰로오스막의 물에 대한 접촉각은 3° 였다. 접촉각은, 쿄와계면과학주식회사 제조의 자동 접촉각계 DM-501을 이용해, Θ / 2법에 의거해 구했다.

[0152] (실시예 2)

[0153] 셀룰로오스를 용해시키는 이온 액체에, 상술한 일반식 (s2)에 있어서  $R_3$ 이 수소 원자,  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_4$ 가 메틸기인 이온 액체를 이용한 것 이외에는 실시예 1의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 2의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d 및 중량 평균 분자량  $M_w$ 는, 각각, 약 190nm 및 152,000 정도였다.

[0154] (실시예 3)

[0155] 셀룰로오스를 용해시키는 이온 액체에, 상술한 일반식 (s2)에 있어서  $R_3$ 이 수소 원자,  $R_1$  및  $R_4$ 가 메틸기,  $R_2$ 가 에틸기인 이온 액체를 이용한 것 이외에는 실시예 1의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 3의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d 및 중량 평균 분자량  $M_w$ 는, 각각, 약 220nm 및 164,000 정도였다.

[0156] (실시예 4)

[0157] 셀룰로오스를 용해시키는 이온 액체에, 상술한 일반식 (s2)에 있어서  $R_1$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 가 메틸기,  $R_2$ 가 에틸기인 이온 액체를 이용한 것 이외에는 실시예 1의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 4의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d 및 중량 평균 분자량  $M_w$ 는, 각각, 약 200nm 및 162,000 정도였다.

[0158] (실시예 5)

[0159] 셀룰로오스를 용해시키는 이온 액체에, 상술한 일반식 (s2)에 있어서  $R_1$ 이 메틸기,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 가 부틸기인 이온 액체를 이용한 것 이외에는 실시예 1의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 5의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d 및 중량 평균 분자량  $M_w$ 는, 각각, 약 200nm 및 167,000 정도였다.

[0160] (실시예 6)

[0161] 셀룰로오스를 용해시키는 이온 액체에, 상술한 일반식 (s1)에 있어서  $R_1$ 이 히드록시에틸기,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 가 메틸기이며, n=4에서  $R_5$ 가 수소 원자,  $R_6$  중 1개가 아미노기이며 나머지가 수소 원자인, 2-하이드록시에틸트리메틸암모늄2,5-디아미노펜타노에이트(콜린오르니티네이트)를 이용한 것 이외에는 실시예 1의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 6의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d 및 중량 평균 분자량  $M_w$ 는, 각각, 약 190nm 및 170,000 정도였다.

[0162] (실시예 7)

이온 액체에 용해시키는 셀룰로오스로서, 순도가 95% 이상인, 목재를 원료로 한 표백 펠트 유래의 셀룰로오스를 이용한 것 이외에는 실시예 1의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 7의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께  $d$  및 중량 평균 분자량  $M_w$ 는, 각각, 약 190nm 및 224,000 정도였다. 또, 얻어진 셀룰로오스막의 물에 대한 접촉각은 7° 였다. 접촉각은, 실시예 1과 동일하게 하여 구했다.

[0164] (실시예 8)

이온 액체에 용해시키는 셀룰로오스로서, 순도가 95% 이상인, 면화 유래의 셀룰로오스를 이용한 것 이외에는 실시예 1의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 8의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께  $d$  및 중량 평균 분자량  $M_w$ 는, 각각, 약 190nm 및 272,000 정도였다. 또, 얻어진 셀룰로오스막의 물에 대한 접촉각은 2° 였다. 접촉각은, 실시예 1과 동일하게 하여 구했다.

[0166] (비교예 1)

이온 액체에 용해시키는 셀룰로오스로서, 미결정 셀룰로오스(Avicel, 「Avicel」은, FMC Corporation의 등록상표)를 이용한 것 이외에는 실시예 1의 샘플과 동일하게 하여, 비교예 1의 셀룰로오스막의 제작을 시도했다. 그러나, 고분자 겔 시트를 유리 기판으로부터 박리하여 초순수로부터 꺼낼 때까지의 과정에서 고분자 겔 시트가 잘게 찢어져버렸다. 어느 정도의 크기로 남은 재생 셀룰로오스편에 관한 중량 평균 분자량  $M_w$ 는, 30,800 정도였다.

[0168] (비교예 2)

이온 액체에 용해시키는 셀룰로오스로서, 셀룰로오스의 순도가 95% 이상인 셀로판을 이용한 것 이외에는 실시예 1의 샘플과 동일하게 하여, 비교예 2의 셀룰로오스막의 제작을 시도했다. 그러나, 고분자 겔 시트를 유리 기판으로부터 박리하여 초순수로부터 꺼낼 때까지의 과정에서 고분자 겔 시트가 잘게 찢어져버렸다. 어느 정도의 크기로 남은 재생 셀룰로오스편에 관한 중량 평균 분자량  $M_w$ 는, 57,200 정도였다.

[0170] 여기에서는, 고분자 겔 시트를 유리 기판으로부터 박리했을 때에, 고분자 겔 시트를 편셋으로 집어 초순수 안에서 좌우로 흔들어, 막의 형상이 유지되어 있었는지 여부를 조사함으로써, 각 셀룰로오스막의 강도를 평가했다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다. 표 1 중의 「OK」는, 남은 셀룰로오스막 중 직경 3mm의 원과 동일하거나 그 이상의 면적을 갖는 부분의 면적의 합계가, 박리 전의 고분자 겔 시트의 면적에 대해 80% 이상이었던 것을 나타내며, 「NG」는, 남은 셀룰로오스막 중 직경 3mm의 원과 동일하거나 그 이상의 면적을 갖는 부분의 면적의 합계가, 박리 전의 고분자 겔 시트의 면적에 대해 80% 미만이었던 것을 나타낸다.

**표 1**

	중량 평균 분자량 $M_w$	막의 강도
실시예 1	162, 000	OK
실시예 2	152, 000	OK
실시예 3	164, 000	OK
실시예 4	162, 000	OK
실시예 5	167, 000	OK
실시예 6	170, 000	OK
실시예 7	224, 000	OK
실시예 8	272, 000	OK
비교예 1	30, 800	NG
비교예 2	57, 200	NG

[0171]

- [0172] 표 1로부터, 자기 지지에 필요한 정도의 강도를 갖는 셀룰로오스막은, 150,000 정도 이상의 중량 평균 분자량을 갖고 있음을 알 수 있다.
- [0173] (성형성의 평가)
- [0174] (실시예 9)
- [0175] 셀룰로오스를 이온 액체에 용해한 후, 디메틸су阜시드로 셀룰로오스 용액을 회석하고, 재생 셀룰로오스막의 두께가 목표 두께 350nm가 되도록, 셀룰로오스 용액 중의 셀룰로오스 농도와, 캡의 크기를 조정한 것 이외에는 실시예 7의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 9의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 약 370nm였다.
- [0176] (실시예 10)
- [0177] 유리 기판 대신에, 물에 대한 접촉각이 70° 인 표면을 갖는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate(PET))판을 이용한 것 이외에는 실시예 9의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 10의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 약 350nm였다.
- [0178] (실시예 11)
- [0179] 유리 기판 대신에, 표면에 코로나 처리가 실시된 폴리프로필렌판을 이용한 것 이외에는 실시예 9의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 11의 셀룰로오스막을 제작했다. 폴리프로필렌판의 표면의, 물에 대한 접촉각은, 10° 였다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 약 360nm였다.
- [0180] (비교예 3)
- [0181] 유리 기판 대신에, 물에 대한 접촉각이 93° 인 표면을 갖는 폴리에틸렌(polyethylene(PE))판을 이용한 것 이외에는 실시예 9의 샘플과 동일하게 하여, 비교예 3의 셀룰로오스막의 제작을 시도했다. 그러나, 셀룰로오스 용액이 흥겨져버려, 폴리에틸렌판 상에 연속한 액막을 형성하는 것이 곤란했다.
- [0182] (비교예 4)
- [0183] 유리 기판 대신에, 물에 대한 접촉각이 100° 인 표면을 갖는 폴리프로필렌판을 이용한 것 이외에는 실시예 9의 샘플과 동일하게 하여, 비교예 4의 셀룰로오스막의 제작을 시도했다. 그러나, 셀룰로오스 용액이 흥겨져버려, 폴리프로필렌판 상에 연속한 액막을 형성하는 것이 곤란했다.
- [0184] 하기의 표 2에, 셀룰로오스 용액을 부여하는 기판을 바꿨을 때의, 기판에 있어서의 물에 대한 접촉각과 액막의 형성의 가부를 함께 나타낸다. 표 2 중의 「OK」는, 기판 상에 있어서 셀룰로오스 용액이 흥겨지지 않고, 연속한 액막이 1h 이상 안정적으로 기판 상에 형성되어 있었던 것을 나타내며, 「NG」는, 그러한 액막을 1h 이상 안정적으로 기판 상에 형성할 수 없었던 것을 나타낸다.

표 2

	기판	물에 대한 접촉각	안정된 액막의 형성
실시예9	유리	34°	OK
실시예10	P E T	70°	OK
실시예11	PP(코로나 처리 있음)	10°	OK
비교예3	P E	93°	NG
비교예4	P P	100°	NG

- [0185]
- [0186] 표 2로부터, 물에 대한 접촉각이 70° 이하인 기판을 이용함으로써, 안정된 액막을 기판 상에 형성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0187] (피부에 부착했을 때의 외관의 평가)
- [0188] (실시예 12)

- [0189] 셀룰로오스 용액 중의 셀룰로오스 농도와, 캡의 크기를 조정함으로써, 목표 두께를 100nm, 200nm, 500nm, 600nm, 900nm, 1000nm, 1300nm로 하여, 실시예 9와 동일한 방법으로 실시예 12의 셀룰로오스막을 제작했다. 각 목표 두께에 대한, 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 각각, 약 90nm, 약 200nm, 약 540nm, 약 610nm, 약 890nm, 약 1050nm, 약 1320nm였다.
- [0190] (비교예 5)
- [0191] 셀룰로오스 용액 중의 셀룰로오스 농도와, 캡의 크기를 조정함으로써, 목표 두께를 2 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ 로 하여, 실시예 9와 동일한 방법으로 비교예 5의 셀룰로오스막을 제작했다. 각 목표 두께에 대한, 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 각각, 약 2130nm, 약 5 $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 목표 두께가 3 $\mu\text{m}$  초과인 샘플에 관해서는, 정반(定盤) 상에 샘플을 두고, DEKTAK 대신에 주식회사 미츠토요사 제조 Digimatic Indicator를 이용하여 두께를 측정했다.
- [0192] 이하의 수법에 의해, 셀룰로오스막을 피부에 부착했을 때의 외관을 평가했다. 우선, 상완 내측의 피부 상에 시판의 화장수를 소량 부여하고, 그 위에 셀룰로오스막을 부착했다. 그 후, 30cm 떨어진 다른 사람으로부터, 셀룰로오스막을 육안으로 확인할 수 있는지 여부를 조사했다.
- [0193] 도 14는, 실시예 12 및 비교예 5의 각 두께의 셀룰로오스막에 관한 평가 결과를 나타내는 그래프이다. 도 14에 나타낸 그래프의 세로축은, 피부 상의 셀룰로오스막을 관찰한, 20대에서 50대의 남녀 25명 중, 피부 상의 셀룰로오스막을 확인할 수 있었던 사람의 비율을 나타낸다. 도 14에는, 실시예 9의 셀룰로오스막에 관해 평가를 행한 결과도 아울러 나타나 있다. 도 14로부터, 두께를 1000nm 정도 이하로 함으로써, 피부에 부착한 경우에도 눈에 띄기 어려운 셀룰로오스막을 제공할 수 있음을 알 수 있다.
- [0194] (밀착성의 평가)
- [0195] (비교예 6)
- [0196] 중량 평균 분자량 250,000의 폴리락트산을 클로로포름에 용해함으로써, 1.5wt%의 폴리락트산 용액을 조제했다. 중량 평균 분자량 500 정도의 폴리비닐알코올막이 미리 형성된 기판 상에, 스판 코팅(회전 속도:2000rpm)에 의해서 폴리락트산 용액을 부여한 후, 용매인 클로로포름을 기화시켰다. 그 후, 물로의 침지에 의해 폴리비닐알코올을 제거하고, 비교예 6의 폴리락트산막을 제작했다. 얻어진 폴리락트산막의 두께 d는, 약 410nm였다.
- [0197] (비교예 7)
- [0198] 폴리락트산 용액 중의 폴리락트산의 농도를 2.4wt%로 한 것 이외에는 비교예 6과 동일하게 하여, 비교예 7의 폴리락트산막을 제작했다. 얻어진 폴리락트산막의 두께 d는, 약 960nm였다. 또, 얻어진 폴리락트산막의 물에 대한 접촉각은 79° 였다. 접촉각은, 실시예 1과 동일하게 하여 구했다.
- [0199] 이하의 수법에 의해, 셀룰로오스막을 피부에 부착했을 때의 밀착성을 평가했다. 우선, 상완 내측의 피부 상에 시판의 화장수를 소량 부여하고, 그 위에 샘플(셀룰로오스막 또는 폴리락트산막)을 부착했다. 그 상태로 5h 경과후, 샘플이 피부 상으로부터 탈락했는지 여부를 조사했다.
- [0200] 도 15는, 실시예 9, 12 및 비교예 5~7의 샘플에 관한 평가 결과를 나타낸 그래프이다. 도 15에 나타낸 그래프의 세로축은, 샘플이 부착된 사람(합계 6명) 중, 피부 상의 샘플이 탈락한 사람의 비율을 나타낸다. 도 15로부터, 막의 재료로서 셀룰로오스를 이용한 경우, 두께를 1300nm 정도 이하로 함으로써, 피부 상으로부터 탈락하기 어려운, 환연하면, 피부에 대한 밀착성이 좋은 박막을 제공할 수 있음을 알 수 있다. 또, 비교예 7의 폴리락트산막(두께: 약 960nm)과, 실시예 12의 셀룰로오스막 중, 비교예 7의 폴리락트산막에 가까운 두께를 갖는 셀룰로오스막(두께: 약 890nm)의 비교로부터, 피부 상으로부터 탈락하기 어려운 박막을 얻는 관점에서는, 폴리락트산보다 셀룰로오스가 유리하다는 것을 알 수 있다. 또, 실시예 12의 셀룰로오스막 중, 비교예 7의 폴리락트산막보다 두꺼운, 두께 약 1050nm 및 약 1320nm의 셀룰로오스막에서는, 피부로부터의 탈락이 보이지 않았다. 즉, 폴리락트산보다 셀룰로오스를 원료로 하는 것이, 피부에 대한 밀착성이 높은 박막을 얻기 쉽다고 할 수 있다.
- [0201] (인장 강도의 평가)
- [0202] (실시예 13)
- [0203] 셀룰로오스를 이온 액체 및 디메틸су폴시드의 혼합물에 용해시킴으로써 셀룰로오스 용액을 조제하고, 재생 셀룰로오스막의 두께가 목표 두께 1000nm가 되도록, 셀룰로오스 용액 중의 셀룰로오스 농도와, 캡의 크기를 조정한 것 이외에는 실시예 7의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 13의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 약 970nm였다. 또한, 얻어진 셀룰로오스막의 결정화도는, 0%였다. JIS K7129-C에 준한 방법으로 플

라스틱 필름 및 시트에 관한 수증기 투과도와 동일하게 하여, 실시예 13의 셀룰로오스막의 수증기 투과도를 측정한 바,  $3.8 \times 10^4 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 였다. 또, 얻어진 셀룰로오스막의 물에 대한 접촉각은  $10^\circ$ 였다. 접촉각은, 실시예 1과 동일하게 하여 구했다.

[0204] (실시예 14)

유리 기판 상으로의 액막의 부여 후, 액막을 겔화시키기 전에, 0.02MPa 정도에서의 감압하,  $70^\circ\text{C}$ 의 환경에서 2h, 액막을 가열한 것 이외에는 실시예 13의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 14의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 약 990nm였다. 실시예 13의 샘플과 동일하게 하여 측정한 수증기 투과도는,  $1.2 \times 10^4 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 였다. 또, 얻어진 셀룰로오스막의 물에 대한 접촉각은  $28^\circ$ 였다. 접촉각은, 실시예 1과 동일하게 하여 구했다.

[0205] 도 16은, 실시예 13, 14 및 비교예 7의 샘플에 관한, 인장 강도의 측정 결과를 나타낸다. 셀룰로오스막 및 폴리락트산막의 인장 강도는, JIS K 7161에 준한 방법으로 측정할 수 있다. 측정에는, 대체로 0.02MPa,  $90^\circ\text{C}$ 의 환경하에서 2h 이상 진조시키고, 7호 시험편의 형상으로 절단한 샘플을 이용했다. 인장 강도의 측정에는, 예를 들면 주식회사시마츠제작소 제조의 소형 탁상 시험기 EZ-Test를 이용해, 온도: $23^\circ\text{C}$ , 척간 거리:20mm, 인장 속도:1mm/분의 조건으로 복수개의 시험편에 대해서 측정을 행하고, 평균치로 평가했다.

[0206] 도 16에 나타난 바와 같이, 비교예 7 및 실시예 13의 비교에 의해, 재생 셀룰로오스 박막은, 폴리락트산 박막과 동등 이상의 인장 강도를 가질 수 있음을 알 수 있다. 또, 실시예 14에 관한 측정 결과로부터, 액막의 가열의 공정에 의해, 인장 강도 향상의 효과가 얻어짐을 알 수 있다.

[0207] (종합적인 평가)

[0208] (실시예 15)

[0209] 액막의 겔화의 공정을 생략한 것 이외에는 실시예 13의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 15의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d 및 결정화도는, 각각, 약 1000nm 및 12%였다. 또한, 실시예 15의 셀룰로오스막의 셀룰로오스에 관한 XRD 패턴은, 결정 구조 I에 특유의 피크를 갖고 있지 않고, 실시예 15의 셀룰로오스막의 셀룰로오스는, 결정 구조 II를 갖고 있었다. 실시예 13의 샘플과 동일하게 하여 측정한 수증기 투과도는,  $3.3 \times 10^4 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 였다. 또, 얻어진 셀룰로오스막의 물에 대한 접촉각은  $7^\circ$ 였다. 접촉각은, 실시예 1과 동일하게 하여 구했다.

[0210] (실시예 16)

[0211] 에탄올의  $25^\circ\text{C}$ 에 있어서의 포화 증기압하에서 액막을 겔화시킨 것 이외에는 실시예 9의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 16의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 약 350nm였다.

[0212] (실시예 17)

[0213] tert-부틸 알코올의  $25^\circ\text{C}$ 에 있어서의 포화 증기압 하에서 액막을 겔화시킨 것 이외에는 실시예 9의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 17의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 약 350nm였다.

[0214] (실시예 18)

[0215] 80~90%RH의 환경하에서 액막을 겔화시킴으로써 결정화도를 조정한 것 이외에는 실시예 13의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 18의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d 및 결정화도는, 각각, 약 990nm 및 5%였다. 또한, 실시예 18의 셀룰로오스막의 셀룰로오스에 관한 XRD 패턴은, 결정 구조 I에 특유의 피크를 갖고 있지 않고, 실시예 18의 셀룰로오스막의 셀룰로오스는, 결정 구조 II를 갖고 있었다. 또, 얻어진 셀룰로오스막의 물에 대한 접촉각은  $7^\circ$ 였다. 접촉각은, 실시예 1과 동일하게 하여 구했다.

[0216] (실시예 19)

[0217] 슬롯 다이 코팅에 의해 유리 기판 상에 셀룰로오스 용액을 부여한 것 이외에는 실시예 9의 샘플과 동일하게 하여, 가로 세로 8cm의 사이즈를 갖는 실시예 19의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 약 400nm였다.

[0218] (실시예 20)

[0219] 고분자 겔 시트를 건조시키는 공정에 있어서, 고분자 겔 시트를 tert-부틸알코올에 침지시킨 후에 동결 건조를

행한 것 이외에는 실시예 9의 샘플과 동일하게 하여, 실시예 20의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d 및 부피 밀도는, 각각, 약 1000nm 및  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다.

[0221] (실시예 21)

실시예 20의 셀룰로오스막에 콜라겐의 수용액을 함침시킨 후,  $40^\circ\text{C}$ 의 온도 하에서의 가열 건조에 의해 물을 제거하고, 실시예 21의 셀룰로오스막을 제작했다. PerkinElmer, Inc.사 제조, 푸리에 변환 적외 분광 분석 장치 Frontier IR을 이용해, 전반사 측정법(ATR법)에 의해, 셀룰로오스막 중에 콜라겐이 보유되어 있음을 확인했다.

[0223] (실시예 22)

콜라겐의 수용액 대신에 비타민 C의 수용액을 이용한 것 이외에는 실시예 21과 동일하게 하여, 실시예 22의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막 중에 비타민 C가 보유되어 있는 것을, 실시예 21과 동일하게 하여 적외 분광법에 의해 확인했다.

[0225] (실시예 23)

콜라겐의 수용액 대신에 비타민 E를 용해시킨 에탄올 용액을 이용한 것 이외에는 실시예 21과 동일하게 하여, 실시예 23의 셀룰로오스막을 제작했다. 얻어진 셀룰로오스막 중에 비타민 E가 보유되어 있는 것을, 실시예 21과 동일하게 하여 적외 분광법에 의해 확인했다.

[0227] (비교예 8)

재생 셀룰로오스막의 두께가 목표 두께 20nm가 되도록 셀룰로오스 용액의 농도와 캡의 크기를 조정한 것 이외에는 실시예 9의 샘플과 동일하게 하여, 비교예 8의 셀룰로오스막을 제작했다. 유리 기판 상의 얻어진 셀룰로오스막의 두께 d는, 17nm였다. 비교예 8의 셀룰로오스막을, 막의 형태를 무너뜨리지 않고 핀셋으로 집어올리는 것은 곤란했다.

[0229] (비교예 9)

주식회사스기노머신으로부터 판매되고 있는 셀룰로오스 나노 파이버와, 물을 혼합하여 셀룰로오스 농도가 2wt%인 혼탁액을 이용해 액막을 형성한 것 이외에는 실시예 1의 샘플과 동일하게 하여, 비교예 9의 셀룰로오스막의 제작을 시도했다. 그러나, 고분자 젤 시트의 세정에 있어서, 막의 형태가 무너져, 박막을 얻을 수 없었다.

[0231] 하기의 표 3은, 실시예 1~11 및 13~23 및 비교예 6~9에 관한, 자기 지지형 박막의 형성의 가부, 피부에 대한 밀착성 및 피부에 대한 스트레스의 평가 결과를 나타낸다. 피부에 대한 밀착성은, 이하의 방법에 의해 평가했다. 3명의 피험자의 상완 내측의 피부 상에 시판의 화장수를 소량 부여하고, 그 위에 샘플(셀룰로오스막 또는 폴리락트산막)을 부착했다. 그 상태에서 8h 경과 후, 샘플이 피부 상으로부터 탈락했는지 여부를 조사했다. 표 4 중의 「NG」는, 8h 경과 전에 샘플이 피부 상으로부터 탈락한 사람이 있었던 것을 나타낸다. 피부에 대한 스트레스는, 이하의 방법에 의해 평가했다. 3명의 피험자의 상완 내측의 피부 상에 물을 소량 부여하고, 그 위에 샘플을 부착했다. 그 상태에서 1h 경과한 후, 3명의 피험자 중 땀 차는 것 등의 위화감을 느끼거나, 피부가 붉어지거나, 이상을 느끼거나 한 사람이 있는지 여부를 조사했다. 표 3 중의 「NG」는, 위화감 또는 이상을 느낀 사람이 있었던 것을 나타낸다.

표 3

	폴리머 재료	자기 지지형 박막의 형성	피부에 대한 밀착성 (8h)	피부에 대한 스트레스 (위화감의 유무)
실시예 1	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 2	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 3	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 4	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 5	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 6	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 7	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 8	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 9	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 10	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 11	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 13	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 14	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 15	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 16	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 17	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 18	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 19	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 20	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 21	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 22	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
실시예 23	재생 셀룰로오스	OK	OK	OK
비교예 6	폴리락트산	OK	OK	NG
비교예 7	폴리락트산	OK	NG	NG
비교예 8	재생 셀룰로오스	NG	—	—
비교예 9	셀룰로오스 나노파이버	NG	—	—

[0232]

[0233] 예를 들면, 두께가 거의 동일한 실시예 13의 셀룰로오스막(두께:970nm)과 비교예 7의 폴리락트산막(두께:960nm)을 비교하면, 셀룰로오스를 이용한 실시예 13의 샘플이, 폴리락트산을 이용한 비교예 7의 샘플보다 피부에 대해 스트레스를 주기 어려운 것을 알 수 있다. 즉, 박막의 재료로는, 셀룰로오스가 장시간의 사용에 유리한 것을 알 수 있다. 피부에 대한 스트레스의 평가 결과로부터도 알 수 있는 바와 같이, 땀 차는 것 등을 억제하는 관점에서는, 셀룰로오스가 폴리락트산보다 유리하다고 할 수 있다. 표 3에 나타낸 결과로부터, 본 개시의 실시 형태에 의하면, 피부에 대한 스트레스가 적고, 피부에 대한 밀착성이 뛰어난, 자기 지지형의 재생 셀룰로오스막을 제작 가능함을 알 수 있다.

[0234]

이상으로 설명한 바와 같이, 본 개시의 실시형태에 의하면, 자기 지지형 셀룰로오스막이 제공된다. 셀룰로오스 막은, 형태의 유지에 지지체를 필요로 하지 않지만, 예를 들면 보존 및 운반의 편의를 위해서, 셀룰로오스막과 지지체가 일체로 되어 있어도 된다.

### 산업상 이용가능성

[0235]

본 개시의 실시형태에 의한 셀룰로오스막은, 접착제없이 피부에 부착 가능하고, 피부 상에 부착되어 있는 것을 느끼게 하기 어렵다. 또, 피부에 장시간 부착된 경우에도 피부에 스트레스를 주기 어렵다. 셀룰로오스막은, 피부, 장기 등에 부착될 수 있다. 셀룰로오스막은, 예를 들면, 미용 또는 의료를 목적으로 한 피부 보호 필름 또는 피부 케어 필름 등으로서 이용할 수 있다. 또, 셀룰로오스막에 예를 들면 미용 성분 등의, 생체에 작용, 또는, 생체를 보호하는 성분을 보유시키거나, 색 또는 모양을 부여하거나 하는 것도 가능하며, 본 개시의 적층 시트는, 예를 들면 미용용 또는 의료용 외에, 보호용 또는 가식용 기능성 시트로서 이용하는 것도 가능하다.

### 보호의 설명

[0236]

100, 100a, 100b; 셀룰로오스막

100A, 100B: 적층 시트

101, 102: 보호층

120: 고분자 겔 시트

140: 기판

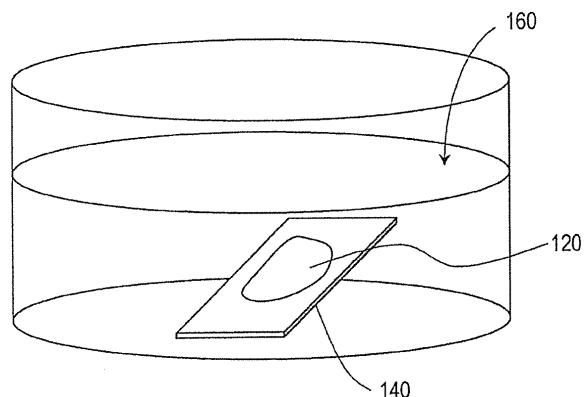
200: 피부

300: 액체

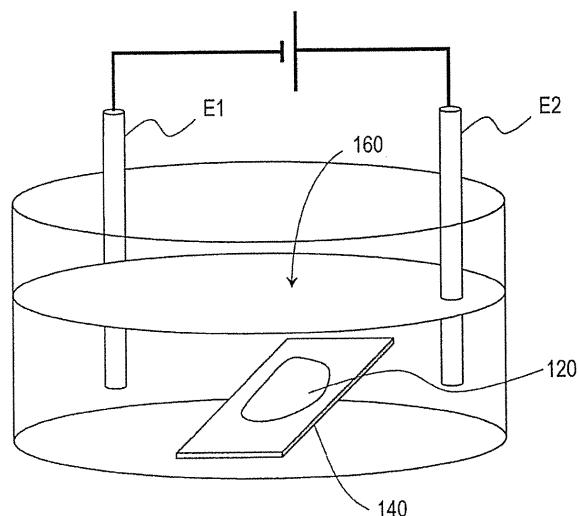
302: 크림

### 도면

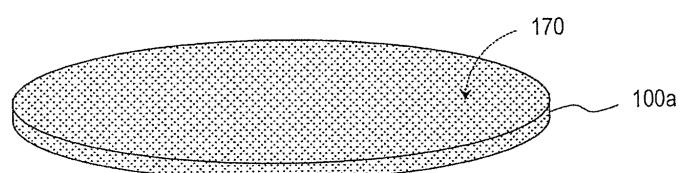
#### 도면1



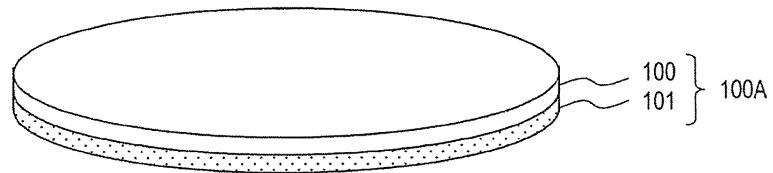
#### 도면2



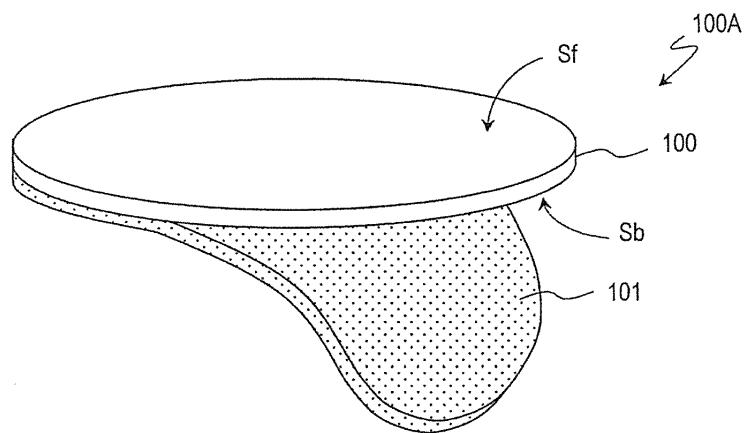
#### 도면3



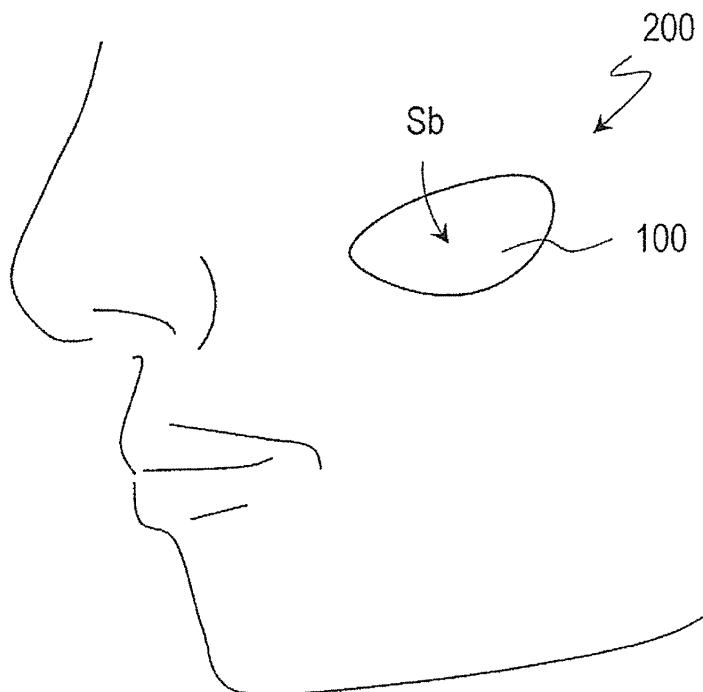
도면4



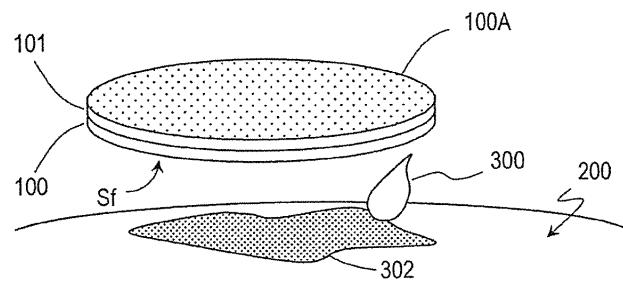
도면5



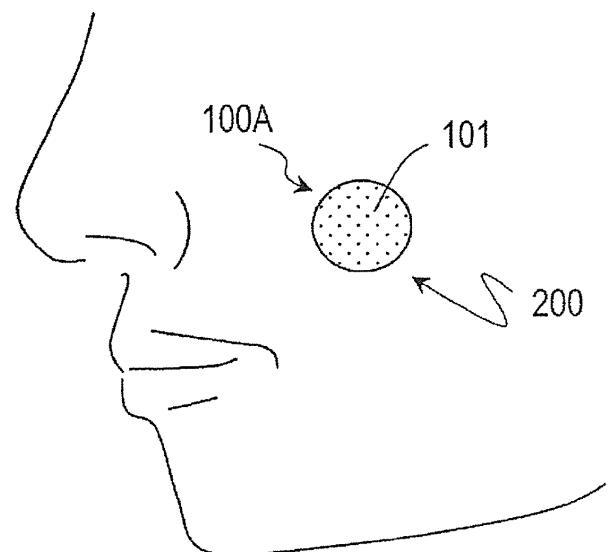
도면6



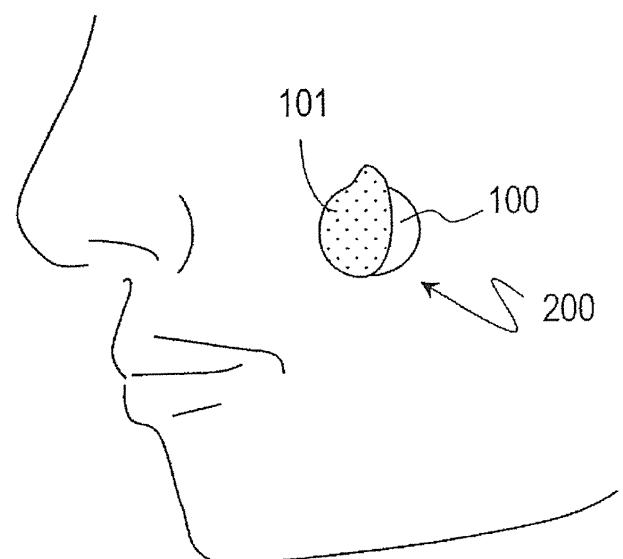
도면7



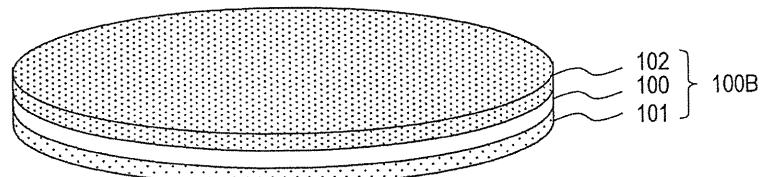
도면8



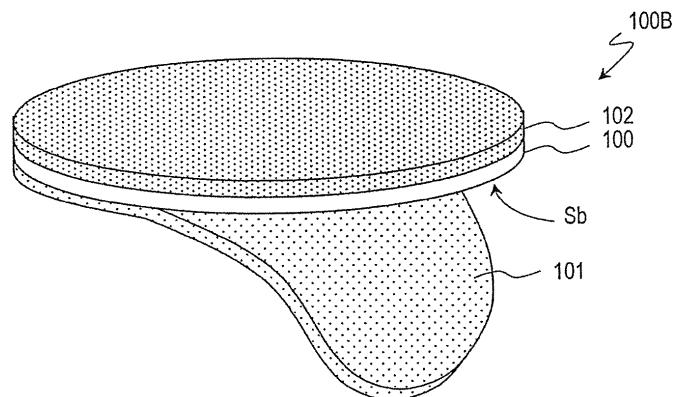
도면9



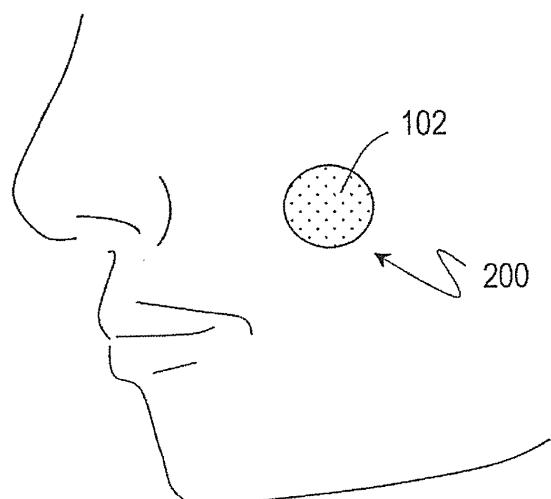
도면10



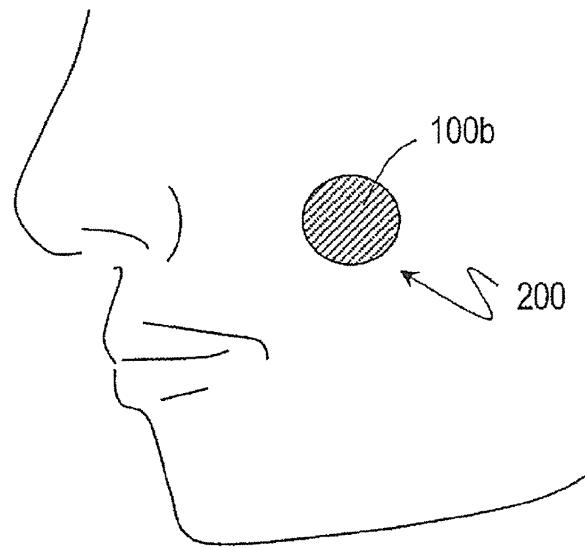
도면11



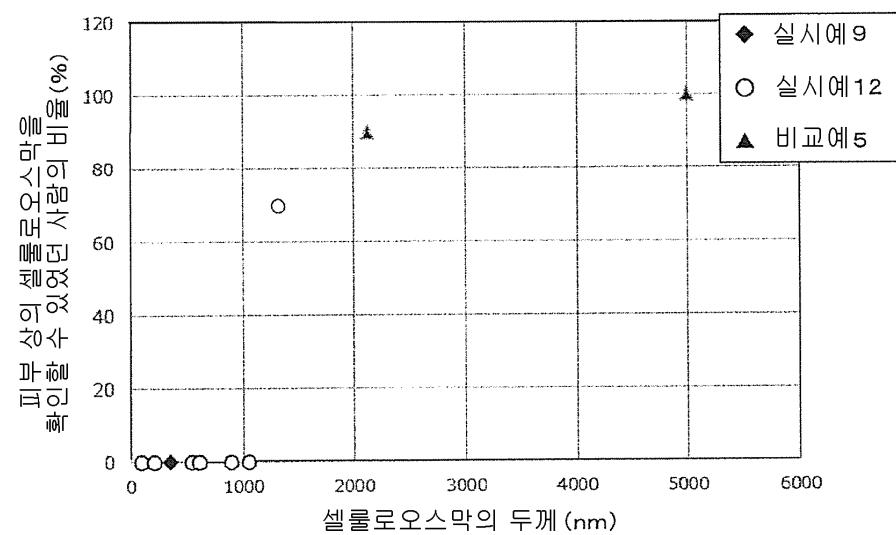
도면12



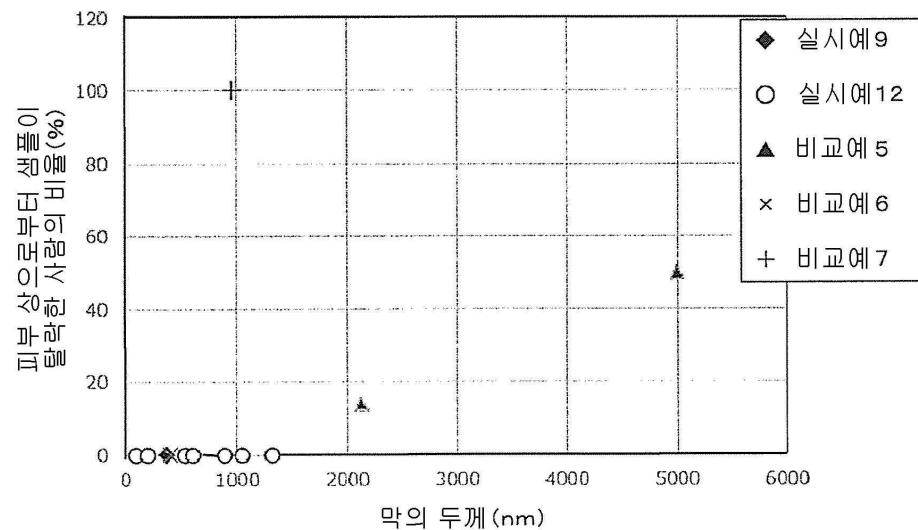
도면13



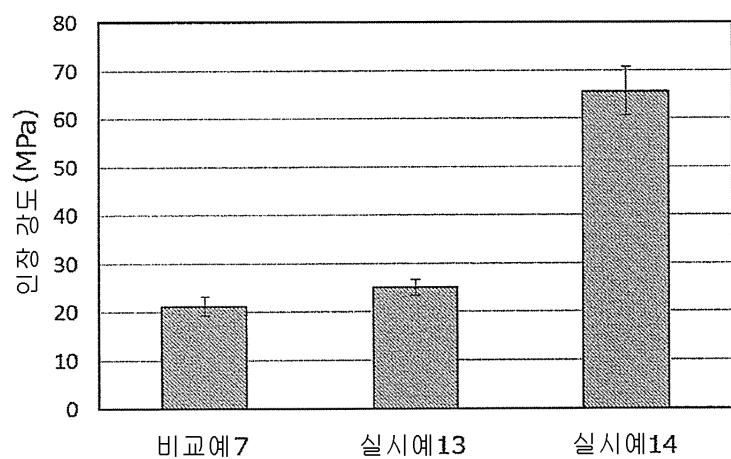
도면14



도면15



도면16



도면17

