(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 6 월 22 일 (22.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/105131 A1

(51) 국제특허분류:
C11D 17/06 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014803

(22) 국제출원일: 2016 년 12 월 16 일 (16.12.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0180978 2015 년 12 월 17 일 (17.12.2015) KR
10-2016-0067653 2016 년 5 월 31 일 (31.05.2016) KR

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

(72) 발명자: **조민석 (CHO, Min-Seok)**; 34114 대전시 유성구 가정로 175, Daejeon (KR). **조문성 (JO, Mun-Seong)**; 34114 대전시 유성구 가정로 175, Daejeon (KR). **차경온 (CHA, Kyung-On)**; 34114 대전시 유성구 가정로 175, Daejeon (KR). **김재현 (KIM, Jae-Hyun)**; 34114 대전시 유성구 가정로 175, Daejeon (KR).

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

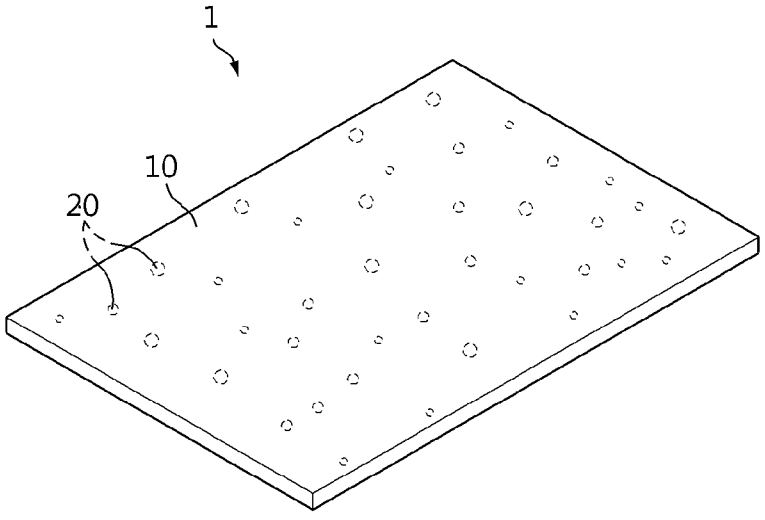
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,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

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: LAUNDRY SHEET COMPRISING FUNCTIONAL GRANULES

(54) **발명의 명칭** : 기능성 과립을 포함하는 세탁용 시트



(57) **Abstract**: The present invention provides a laundry sheet wherein any one or more ingredients selected from the group consisting of a builder, an enzyme, a bleaching agent, and a bleaching activator are comprised as granules in a laundry film produced using a laundry detergent ingredient and a film-forming water-soluble polymer. The laundry sheet according to the present invention completely dissolves in water and thus does not need to be removed after laundering. Further, the laundry sheet according to the present invention has excellent cleaning performance, is convenient to use, and has excellent storage stability.

(57) **요약서**: 본 발명은 세탁용 세제 성분과 필름 형성 수용성 고분자를 이용하여 제조되는 세탁용 필름에 , 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 과립으로 포함되어 있는 세탁용 시트를 제공한다. 본 발명의 세탁용 시트는 물에 완전히 용해되어 세탁 후 제거할 필요가 없다. 또한, 본 발명의 세탁용 시트는 세척 성능이 우수하고, 사용이 간편하며, 저장 안정성이 우수하다.

WO 2017/105131 A1

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))

명세서

발명의 명칭: 기능성 과립을 포함하는 세탁용 시트

기술분야

[1] 본 출원은 2015년 12월 17일 출원된 대한민국출원 제10-2015-0180978호, 및 2016년 5월 31일 출원된 대한민국출원 제10-2016-0067653호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

[2] 본 발명은 세탁용 시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 세탁용 시트에 포함된 성분들의 효과를 더욱 높이고 안정화할 수 있는 세탁용 시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[3] 현재 고분자 필름은 정밀화학, 전자재료 등의 산업분야뿐만 아니라, 의약품, 화장품 등의 퍼스널 케어 제품 및 생활용품 등의 가정용품에도 널리 이용되고 있다. 의약 또는 화장품에 고분자 필름을 사용하는 경우의 예로는, 기재 위에 수불용성 고분자 필름과 함께 약제를 적층한, 습포제 시트 또는 점착성 피부 부착 시트 등이 있으며, 이때, 고분자 필름은 매트릭스(Matrix)를 형성하여 서방형 특성을 나타낸다. 또한, 생활용품에서 고분자 필름은 통상 특정물질 및 유효성분을 분획 포장하여 사용상의 편의를 도모하도록 하는 포장재로서 널리 사용되고 있다. 예컨대, 분말상의 세제 및 액상의 세제와 같은 세제 조성물을 분획 포장하는 재질로 고분자 필름이 사용되고 있다. 한국 공개특허 제10-1999-0030414호에서는, 분말세제의 비산현상방지와 적정사용량을 유도하여 수질을 보호하기 위해, 수용해성이 뛰어난 폴리비닐알코올 필름, 젤라틴 필름, 전분 필름, 셀룰로오스 필름을 표준사용량 봉지백으로 사용하고 있다. 미국특허 제4,605,509호, 일본 공개특허 소58-135794호, 및 한국 공개특허 제10-2004-0676668호에는 액체 세제 및 섬유유연제를 수용성 필름으로 포장하는 기술이 개시되어 있다.

[4] 그러나 수용성 고분자 필름들을 이용하여 분획포장하는 경우, 분획포장한 제품의 보관 또는 운반 시 밀봉이 터져 내용물이 누출되는 현상이 발생하고, 필름의 표면으로 유효성분들이 스며 나오는 등 제품의 보관 안정성이 매우 저하되었다. 또한, 포장재로 사용한 수용성 필름의 경우 대기중의 수분에 대한 안정성 및 내용물에 대해 내구성을 지니도록 설계되지만, 그로 인해 저온에서 용해 시까지 상당한 시간이 소요되며, 완전용해가 되지 않아 필름의 잔유물이 남는 현상이 발생하였다.

[5] 이러한 문제점을 해결하기 위해 한국 공개특허 제10-2013-0124261호에서는 수용성 고분자 필름 형성 조성물에 세제와 같은 세탁용 유효성분을 혼입한 후 필름을 형성한 세탁용 시트를 제공하고 있다. 그러나 필름 형성 수용성 고분자,

세탁용 유효성분 및 물과 같은 용매를 함유하는 용액에서 상기 용매를 제거하여 고형화시킨 경우 세탁용 시트에 포함된 세탁용 유효성분 가운데 효소나 표백제 성분 등은 제조시 물에서 활성화되어 안정성이 저하되는 문제가 발생하며 세척력을 효과적으로 발현하지 못하는 현상이 발생하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 세탁용 유효성분 중에서도 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분의 효과를 효과적으로 발휘할 수 있는 세탁용 시트 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[7] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 세탁용 세제 성분과 필름 형성 수용성 고분자를 이용하여 제조되는 세탁용 시트(sheet)에 있어서, 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 과립으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 세탁용 시트를 제공한다.

[8] 본 발명에서 상기 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분은 바람직하게는 물과 함께 활성화되어 효과를 발현하는 성분일 수 있다.

[9] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[10] 본 발명은 필름 형성 수용성 고분자 및 용매를 함유하는 용액에서 건조 등의 방법으로 용매를 제거하여 고형화시켜 제조되는 세탁용 필름을 이용하여 제조된 세탁용 시트이다. 용해되지 않은 형태의 세탁용 유효성분이 세탁용 시트의 최종 제조 형태에 포함되어, 시트 내에 과립 형태의 세탁용 유효성분이 분포되어 있는, 세탁용 시트를 제공한다. 상기 세탁용 시트는 일정한 형태를 유지한채 고형화된 형태를 가질 수 있다.

[11] 본 발명자들은 종래 세탁용 유효성분이 세탁용 시트 제조 시 활성화되어 실제 사용시에는 온전한 효과를 발휘하기 어려웠던 문제를 해결하기 위하여 본 발명을 완성하게 되었다. 제조된 세탁용 시트에 세탁용 유효성분이 시트 내에 용해되지 않은 과립 형태로 포함되는 경우, 세탁 효과가 더욱 우수하다는 것을 확인하게 되었다.

[12]

[13] <u>용어의 정의</u>

[14] 본 명세서에서 사용된 용어 “필름”은 얇고 유연한(flexible) 막(membrane) 또는 층(layer)을 의미하는 것으로 이해될 수 있다. 두께는 특별히 제한되지 않는다. 상기 필름의 형태는 특별히 제한되지 않는다.

[15] 본 명세서에서 사용된 용어 “세탁용 필름”은 상기 필름 내에 i) 세탁용 세제 성분, ii) 세탁용 유연 성분, iii) 향료 또는 iv) 이들 중 2 이상을 포함하는 것으로

이해될 수 있다. 이하에서, 세탁용 세제 성분은 세탁용 세제 성분외에, 세탁용 유연 성분, 향료 또는 이들의 혼합물을 포함하는 의미로 이해될 수 있다.

[16] 상기 세탁용 필름은 필름 형성용 수용성 고분자와 세탁용 세제 성분을 혼합하여 형성된 용액으로 제조할 수 있으나, 제조방법에 제한되지 않는다. 필름 내에 세탁용 세제 성분이 포함된 형태는 모두 상기 범위에 포함될 수 있다. 상기 필름과 두께가 동일할 수도 있고, 상기 필름의 두께보다 더 두꺼워질 수 있거나 더 얇아질 수 있다. 상기 세탁용 필름의 형태는 특별히 제한되지 않는다.

[17] 상기 "필름"과 "세탁용 필름"은 필름 또는 세탁용 필름을 제조하기 위한 용액을 완전히 건조하여 형성될 수도 있고, 상기 용액이 반건조된 상태일 수도 있다. 상기 필름이 반건조 상태라 함은, 필름 내에 수분을 어느 정도 포함하면서 필름이 막의 형태를 유지하고 있는 상태를 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 필름 또는 세탁용 필름 제조를 위한 용액의 수분이 70% 이상, 바람직하게 80% 이상, 더욱 더 바람직하게 90%이상 증발된 상태를 의미할 수 있다.

[18] 본 명세서에서 사용된 용어 "시트(sheet)"는 본 발명의 목적을 달성하기 위하여 필름 또는 세탁용 필름의 양면 및/또는 일면에 세탁용 유효성분이 분포된 것을 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 세탁용 유효성분은 빌더, 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다. 상기 세탁용 유효성분은 바람직하게 용해되지 않은 상태로 분포하는 것을 의미할 수 있다. 즉, 본 명세서에서 사용된 시트는 상기 필름 또는 세탁용 필름과는 구별되어 본 명세서에서 사용되었다. 본 발명의 시트는 세탁용 필름을 하나 포함할 수 도 있고, 두 장 이상의 필름이 겹쳐진 형태로 제공될 수 있다. 본 발명의 시트가 2 이상의 필름을 포함할 때는 적어도 하나의 필름은 세탁용 필름이다. 상기 시트는 제품으로 소비자에게 제공될 때, 시트가 가공되어 제공될 수 있으며, 소비자에게 제공되는 형태가 특별히 제한되지 않는다.

[19] 본 명세서에서 사용된, 상기 용어 "분포"는 필름 형성 수용성 고분자가 일정한 인장 강도를 갖도록 형성된 박막 상에 과립 형태의 특정 세탁용 유효성분(예를 들어, 빌더, 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분)이 규칙적 또는 불규칙적으로 혼재되어 있는 것을 의미한다.

[20]

[21] **<u>발명의 상세한 설명</u>**

[22] 본 발명의 일 실시예를 통해서, 세탁용 세제 성분과 필름 형성 수용성 고분자를 이용하여 제조되는 세탁용 필름에, 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 과립으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 세탁용 시트를 제공한다.

[23] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 세탁용 시트는,

[24] (S1) 필름 형성 수용성 고분자와 세탁용 세제 성분을 용해하여 세탁용 필름 제조용 용액을 제조하는 단계;

[25] (S2) 상기 (S1) 단계에서 제조된 용액으로 세탁용 필름을 형성하는 단계; 및

[26] (S3) 상기 (S2) 단계에서 제조된 세탁용 필름에 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분을 용해되지 않은 형태로 첨가하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다.

[27] 상기 (S1) 단계에서 필름 형성 수용성 고분자는 덩어리로 응집되어 있던 고분자 사슬이 풀리고, (S3) 단계에서 고분자 사슬 사이로 용해되지 않은 형태의 세탁용 유효성분, 예를 들어, 빌더, 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 분포하게 된다.

[28] 상기 (S3) 단계의 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분은 '용해되지 않은 상태'로 첨가되며, 상기 용어 '용해되지 않은 상태'는 상기 성분이 100% 모두 용해되지 않은 것뿐만 아니라, 일부 용해되는 것 또한 포함하는 용어이다. 상기 '일부 용해되는 것'은 상기 성분의 10% 이하, 9% 이하, 8% 이하, 7% 이하, 6% 이하, 5% 이하, 4% 이하, 3% 이하, 2% 이하 또는 1% 이하가 용해되는 것을 의미하며, 바람직하게는 5% 이하가 용해되는 것을 의미한다.

[29] 본 발명자들은 상기 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분을 용해되지 않은 상태로 첨가하기 위하여 과립 형태로 첨가하였다.

[30] 또한, 상기 (S2) 단계는 (S1) 단계의 용액을 이용하여 세탁용 필름을 형성하는 단계이다. 상기 세탁용 필름에 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분을 용해되지 않은 형태, 예를 들어, 과립 형태로 첨가할 수 있으며, 이는 제조 후 세탁용 시트에 용해되지 않은 형태로 포함되어 있다면 상기 과립은 어떤 형태에 제한되는 것은 아니다.

[31] 본 발명의 다른 실시예에서, 상기 세탁용 시트는 상기 (S2) 단계에서 제조된 세탁용 필름을 추가로 쌓아 올리는 단계를 더 포함하여 제조할 수 있다. 상기 (S3) 단계에서 필름의 일면 또는 양면에 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분을 용해되지 않은 형태의 성분을 분포시킨 후, 세탁용 필름을 추가로 적층하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 추가로 적층된 세탁용 필름은 필름으로 대체될 수도 있다.

[32] 본 발명의 발명자들은 상기 세탁용 유효성분을 포함하는 과립이 시트 내부에 완전히 내포되지 못하고 시트 표면에 머물 경우 사용, 보관 및 운반 시 과립 입자들이 시트로부터 탈락되어 세탁용 시트의 기능성이 저해될 가능성이 있다는 것을 처음으로 확인하였다. 또한, 기능성 과립이 직접적인 피부 접촉에 따른 자극을 유발할 가능성이 있는 성분인 경우 사용자의 신체의 일부가 이에 노출될 염려가 있다는 것도 확인하였다. 이를 방지하기 위하여 본 발명의 세탁용 시트에 추가로 필름 또는 세탁용 필름을 더 쌓아올리는 단계를 포함할 수 있다.

[33] 구체적으로, (S4) 필름 형성 수용성 고분자로 필름을 제조하여 준비하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 (S4) 단계에서 제조된 필름은 (S2) 단계의 필름과 동일한 필름 형성 수용성 고분자를 이용할 수도 있고, 다른 종류의 필름 형성 수용성

고분자를 이용할 수도 있다. 상기 (S4) 단계의 필름은 세탁용 세제 성분을 포함할 수 있고, 포함하지 않은 형태의 필름으로 제공될 수도 있다.

[34] (S5) 상기 (S4) 단계의 필름(또는 세탁용 필름)과 상기 (S3) 단계의 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 용해되지 않은 형태로 첨가된 필름을 밀착시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[35] 이때, (S3) 단계에서 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백 활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분을 용해되지 않은 형태의 성분이 올려진 필름(또는 세탁용 필름)은 제1필름으로 칭하고, 상기 제1필름에 추가되는 새로운 필름(또는 세탁용 필름)은 제2필름으로 칭해질 수 있다.

[36] 상기 (S5) 단계에서 추가하는 필름은 상기 (S2) 단계에서 제조된 필름과 동일한 면적을 가지는 것이 바람직할 수 있으나, 크기는 제한되지 않는다.

[37] 상기 (S5) 단계에서 필름을 밀착시키는 단계는 두 장의 필름을 서로 겹쳐서 쌓아올릴 수도 있고, 겹친 후 접착할 수도 있다. 접착은 두 장의 필름이 서로 붙어 있는 형태를 의미할 수 있고, 접착제를 이용하거나, 열 또는 초음파 등을 이용하여 붙일 수 있으나, 붙이는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 필름과 필름 사이에 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 용해되지 않은 형태로 존재하도록 필름을 밀착시킬 수 있다면, 필름과 필름을 부착하는 방법은 특별히 제한되지 않는다.

[38] 본 발명의 일 실시예는 본 발명의 세탁용 시트 제조방법으로 제조된, 세탁용 시트를 제공한다.

[39] 본 발명의 다른 실시예에서, 세탁용 시트는 세 장의 필름(또는 세탁용 필름)을 적층하고, 상기 필름과 필름 사이에 과립 형태의 성분이 용해되지 않은 형태로 존재하도록 제조될 수 있다. 예를 들어, 도 4에서 도시된 세탁용 시트 형태로 제공될 수 있다.

[40] 바람직하게, 상기 제조방법에는 건조 단계가 포함될 수 있으며, 건조 단계의 반응조건은 공정조건에 따라 다르나, 건조로의 온도가 40 내지 120℃, 건조 시간은 5 내지 30분, 건조속도는 1 내지 10 m/min 일 수 있으며, 바람직하게 건조로의 온도가 60 내지 110℃, 건조 시간은 5 내지 20분, 건조속도는 1 내지 10 m/min 일 수 있다.

[41] 바람직하게, 본 발명에서 상기 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 과립으로 첨가되는 경우 필름(또는 세탁용 필름)에 용해되지 않기 위해서는 필름(또는 세탁용 필름)의 수분 함유량을 일정 수준 이하로 제한할 필요가 있다.

[42] 상기 수분 함유량은 이에 한정되는 것은 아니지만 바람직하게는 필름(또는 세탁용 필름) 총 중량 대비 30 중량% 이하일 수 있다.

[43] 따라서, 상기 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분은 과립으로 첨가되며, 상기 과립은

필름(또는 세탁용 필름) 제조 후 용해되지 않는다면 건조 전, 건조 중 또는 건조 후 모든 단계에서 첨가될 수 있다.

[44] 본 발명에 따른 세탁용 시트에 사용되는 필름 형성 수용성 고분자는 천연, 반합성, 합성 고분자에서 1 종 이상이 선택될 수 있다.

[45] 천연 고분자로는 젤라틴, 펙틴, 덱스트란(Dextran), 히알루론산 또는 이의 염, 콜라겐, 한천, 아라비아 고무, 잔사 고무, 아카시아 고무, 카라야 고무, 토라간 고무, 구아 고무와 같은 검류, 카라긴산, 알긴산, 알긴산나트륨 등이 사용될 수 있다.

[46] 또한, 반합성 고분자로는 메틸셀룰로오스(Methyl cellulose), 에틸셀룰로오스(Ethyl cellulose), 하이드록시에틸셀룰로오스(Hydroxy ethyl cellulose), 카르복시메틸셀룰로오스나트륨(Sodium carboxy methyl cellulose), 가용성 전분(Soluble Strach), 덱스트린(Dextrine), 카르복시메틸전분(Carboxy methyl starch), 디알데히드전분(Dialdehyde starch) 등이 사용될 수 있다.

[47] 합성 고분자로는 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone), 폴리비닐메타아크릴레이트(Polyvinyl methacrylate), 폴리아크릴산(Poly Acrylic acid) 및 이의 염, 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide), 카르복시기(Carboxy) 함유 아크릴수지(Acryl resin), 카르복시기(Carboxy) 함유 폴리에스테르수지(Polyester resin), 수용성 폴리아마이드(Polyamide), 수용성 폴리우레탄(Polyurethane) 및 말토덱스트린, 폴리덱스트로스와 같이 널리 알려진 범용성 합성 고분자에서 선택할 수도 있고, 라디칼 중합성 모노머를 이용하여 제조한 수용성 합성 고분자를 선택할 수 있다. 라디칼 중합성 모노머로 합성된 고분자는 이온성 모노머 및 비이온성 모노머의 단일 중합체를 사용할 수 있으며, 경우에 따라서 이들의 공중합체를 사용할 수 있다.

[48] 필름 형성 수용성 고분자의 바람직한 예로는 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA)이 있으며, 폴리비닐알코올은 용해성 확보를 위하여 검화도가 75 내지 95% 이고, 평균 중합도가 100 내지 3000인 것이 바람직하다. 검화도가 75% 미만이거나, 95% 초과인 경우에는 용해도가 낮아 물에 잘 안 녹는다. 또한, 평균 중합도가 100 미만인 경우에는 분자량이 너무 낮아 필름 형성이 용이하지 않으며, 필름의 인장 강도 등 물성이 좋지 않다. 평균중합도가 3000 초과인 경우에는 분자량이 너무 높아 필름 형성 후 물에 대한 용해도가 좋지 않다.

[49] 필름 형성 수용성 고분자는 건조 후 필름(또는 세탁용 필름) 총 중량 대비 5 내지 80 중량%로 포함되어 있을 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 중량%이다. 수용성 고분자의 함량이 5 중량% 보다 낮을 경우에는 세탁용 시트의 인장 강도가 너무 약하여 필름(또는 세탁용 필름) 형성이 어려우며, 80 중량% 보다 많을 경우, 상대적으로 유효성분의 함량이 적어 세탁 시트의 기능이 저하되는 문제점을 가지거나, 일정량의 유효성분 사용을 위해 사용되는 수용성 고분자의 함량이 증가하여 경제적인

비용이 높아진다.

[50] 한편, 본 발명에 따른 세탁용 시트에서 필름 형성 수용성 고분자의 '수용성'은 하기와 같은 측정 조건으로 정의할 수 있다.

[51] 필름 형성 고분자로 제조된 일정량의 필름(5g)을 500 mL 물에 가하여, 10분 동안 500 rpm의 속도로 설정된 자석 교반기 상에서 교반하고, 상기 제조된 필름 용액을 10 ㎛ 최대 기공의 여과지를 여과한 후, 수집된 여과액으로부터 물을 건조시켜 잔여 물질의 중량을 측정한다. 이때 그 무게가 초기 필름의 무게대비 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상 일 때 필름 형성 수용성 고분자라 정의한다.

[52] 필름 형성 수분산성 고분자도 본 발명에서 필름 형성 수용성 고분자의 범주에 속한다.

[53] 본 명세서에서 용어 '수분산성'의 의미는 다음과 같다. 일정량의 필름(5g)을 500 mL 물에 가하여, 10분 동안 500 rpm의 속도로 설정된 자석 교반기 상에서 교반하고, 상기 필름 용액을 100 ㎛ 기공의 필터에 여과한 후, 여과한 필터를 건조한 후 무게 변화를 측정한다. 이때 그 무게변화가 초기 필름의 무게대비 30% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하 일 때 수분산성 필름 형성 고분자라 정의한다.

[54] 또한, 본 발명에서 사용되는 필름 형성 수용성 고분자는 필름 매트릭스를 형성할 수 있는 성막성(成膜性)이 있으나, 세탁시 세탁용 시트 내 필름 형성 수용성 고분자의 엉켜진 고분자 사슬은 용매에 의하여 다시 풀리게 된다. 즉, 상기 필름 형성 수용성 고분자는 고분자 사슬 형태로, 고형화될 때는 고분자 사슬이 엉켜 응집되어 있고 용매에 용해될 때는 고분자 사슬이 풀려 제3의 물질들이 고분자 사슬 사이에 삽입될 수 있는 특징이 있다.

[55] 본 발명에 따른 세탁용 시트의 제조에 사용되는 용매는 수용성 고분자를 용해하기 위하여 물을 사용할 수 있다. 친수성 용매인 알코올류 등을 사용할 수 있으나, 수용성 고분자의 용해성 저하로 물을 사용하는 것이 바람직하다.

[56] 본 발명에서 상기 '세탁용 세제 성분'은 일반적으로 널리 사용되고 있는 음이온 계면활성제, 비이온 계면활성제 또는 양쪽성 계면활성제일 수 있으며, 이들 중 2 이상이 혼합된 형태일 수 있다.

[57] 상기 음이온 계면활성제로는 비누와 같은 카르복시산염 화합물, 고급알코올, 고급알킬에스테르, 올레핀을 설페이트(sulfate)한 황산 에스테르(sulfuric ester)염 화합물, 알킬벤젠설포네이트, 라우릴설페이트염을 포함하는 황산염 화합물, 고급 알코올을 인산화한 인산염 화합물을 대표적으로 들 수 있다.

[58] 예를 들어, 이에 한정되는 것은 아니지만, 라우릴벤젠설폰산(laurly benzene sulfonic acid), α-올레핀 설포네이트, 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate), 소듐 라우릴 에톡실레이티드 설페이트(sodium lauryl ethoxylated sulfate), sec-알칸 설포네이트(secondary alkanesulfonate) 및 메틸 에스테르 설포네이트(methyl ester sulfonate) 등이 있으며, 이들을 단독 또는 2 이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

바람직하게는, 상기 음이온 계면활성제 중에서도 소듐 라우릴 설페이트를 사용할 수 있다.

[59] 또한, 상기 비이온성 계면활성제로는 이에 한정되는 것은 아니지만, 폴리옥시 알킬렌 알킬 페닐 에테르, 폴리옥시 알킬렌 알킬 에테르, 폴리옥시 에틸렌 폴리옥시 프로필렌 블록 폴리머, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르, 폴리옥시 에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르, 코카미도 모노메틸아민, 코카미도 디메틸아민, 코카미도 모노에틸아민, 지방산 알카놀아민(fatty acid alkanolamine), 아민 옥사이드(amine oxide), 알킬 폴리글루코사이드(alkyl polyglucoside), 메틸 폴리에틸렌 알킬 에테르(methyl polyethylene alkyl ether) 또는 슈가 에테르(sugar ether) 등이 있으며, 이들을 단독 또는 2 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 특히 하기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시 알킬렌 알킬 에테르 또는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리옥시 알킬렌 알킬 페닐에테르를 사용하는 것이 바람직하다.

[60] [화학식 1]

[61] $C_m-H_{2m+1}-O-(CH_2CH_2O)_n-H$

[62] [화학식 2]

[63] $C_mH_{2m+1}C_6H_5-O-(CH_2CH_2O)_n-H$

[64] 상기 화학식 1 및 화학식 2의 식에서, m은 5 내지 21의 정수이고, n은 1 내지 20의 정수이다.

[65] 또한, 상기 양쪽성 계면활성제는 이에 한정되는 것은 아니지만, 아민-옥사이드(Amine-oxide), 코카미도프로필 베타인(Cocamidopropyl Betaine) 등이 있으며, 이들을 단독 또는 2 이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

[66] 한편, 빌더, 효소, 표백제, 표백활성화제 등의 세탁용 유효성분들은 물과 반응하여 활성을 발현하여 효과를 나타내는 성분으로서, 필름 형성 수용성 고분자와 함께 다른 세탁용 세제 성분과 같이 혼합하여 적용하면 제조과정에서 용해되면서 그 활성이 발현되어, 실제 제품 사용시에는 그 성능을 나타내기 어렵게 되는 문제점이 있다.

[67] 따라서, 본 발명은 수용성 고분자 필름에서 물과 반응하여 활성을 발현하여 효과를 나타내는 특정 세탁 유효성분의 성능 발현 저하 문제를 해결할 수 있기 위하여 과립 형태로 제조된 세탁용 유효성분을 세탁용 시트 및/또는 세탁용 시트 제조용 조성물에 적용하는 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명에서 상기 과립 형태로 제조된 세탁용 유효성분은 세탁용 시트의 고분자 사슬 사이에 용해되지 않은 형태로 혼재되어 있는 것을 특징으로 한다.

[68] 즉, 본 발명은 세탁용 세제 성분과 필름 형성 수용성 고분자를 이용하여 제조되는 세탁용 시트(sheet)에 있어서, 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 과립으로 첨가되어 제조되는 것을 특징으로 하는 세탁용 시트를 제공한다.

[69] 바람직하게, 본 발명에서 상기 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로

이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 과립으로 첨가되어 제조되는 경우 필름(또는 세탁용 필름)에 용해되지 않기 위해서는 필름(또는 세탁용 필름)의 수분 함유량이 일정 수준 이하인 경우에 첨가되어야 상기 성분들이 용해되지 않고 세탁 전에 활성화되지 않을 수 있다. 상기 수분 함유량은 이에 한정되는 것은 아니지만 바람직하게는 필름 총 중량 대비 30 중량% 이하일 수 있다.

[70] 본 발명자들은 상기 성분들을 세탁용 시트 제조시 수용성 고분자 용액에 혼합하는 경우 세탁용 시트 제조 과정에서 그 활성이 발현되어 실제 제품을 사용하는 경우 그 성능을 발휘하지 못하기 때문에, 상기 성분들을 세탁용 시트 및/또는 세탁용 시트 제조용 조성물에 용해되지 않은 형태로 별도 첨가되는 경우 상기 성분들의 성능을 온전히 발휘할 수 있다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

[71] 본 발명에서 상기 과립은 어떠한 형태에 한정되는 것은 아니며, 즉, 제조된 세탁용 시트에 상기 성분이 용해된 형태가 아니라면 어떠한 형태에 한정되는 것이 아니고, 그 크기에 특별한 제한은 없다. 즉, 상기 과립은 통상적으로 입자, 분말, 알갱이 등으로 불리우는 불규칙한 형태 및 크기를 가진 것을 모두 포함하는 용어이다.

[72] 본 발명에서 상기 과립은 특정한 형태가 존재하지 않는 무정형(amorphous) 입자의 집합으로서, 본 명세서에서는 서로 다른 크기를 가진 수많은 과립을 평균 입경으로 나타내었다.

[73] 본 발명에서 상기 과립의 형태는 이에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 구(sphere)형, 실린더(cylinder)형, 스플린터(splinter)형 또는 이들의 2 이상의 형태가 혼합되어 포함될 수 있다.

[74] 상기 '구형'은 완벽한 구의 형태가 아닌 형태도 포함하는 용어라는 것은 당업계의 통상의 기술자에게 자명한 사실이다. 즉, 상기 구형의 횡단면 및/또는 종단면이 완벽한 원이 아니라 타원인 것도 포함하며, 외곽이 매끄러운 곡면이 아니라 규칙적 또는 불규칙적으로 울퉁불퉁한 형태 또한 포함한다.

[75] 본 명세서에서 용어, "평균 입경"은 레이저 입도 분석기를 이용하여 측정된 입자 크기를 의미한다. 참고로, 입도 분포 측정시 입자의 직경은 가상의 등가 지름(equivalent diameter)이다. 측정된 입자의 물리적 특성 중 하나가 특정 지름을 갖는 동체 구의 그것과 비슷할 때 이 지름을 측정된 입자의 등가 지름이라고 한다. 레이저 입도 분석기는 등가 대조를 만들기 위해 산란 성질을 이용하며, 측정된 지름은 등가 산란 지름이다. 즉, 실제 입자의 크기를 나타내기 위해 측정된 지름과 같은 산란 특성을 갖는 동체 구의 지름을 사용한다.

[76] 본 발명에서 상기 과립의 평균 입경은 0.1 내지 5 mm 일 수 있고, 바람직하게는 0.3 내지 3 mm 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 mm 일 수 있다.

[77] 본 발명에서 과립 형태로 적용할 수 있는 성분으로는, 이에 한정되는 것은 아니지만 빌더, 효소, 표백제, 표백활성화제, 살균/소독제, 향료 등이 포함될 수

있다.

[78] 본 명세서에서 사용된 용어, "빌더(builder)"는 경수 연화제를 의미한다. 빌더는 이에 한정되는 것은 아니지만, 경수 중의 칼슘이나 마그네슘 등을 침전시키거나, 이온교환으로 제거하거나, 킬레이트를 형성하여 이온으로서 작용을 봉쇄하는 등의 작용을 하는 물질을 말한다. 즉, 빌더는 물과 반응하여 활성화되어 상기 효과를 발현한다.

[79] 종래와 같이 일반적으로 빌더를 세탁용 시트의 제조 과정 중에 분말 형태로 수용성 고분자 용액에 첨가하는 경우, 빌더가 수용성 고분자 용액에 포함된 물에 의하여 시트 제조 과정 중에 활성화되어 실제 세탁시에는 온전한 효과를 발휘하기 어렵고, PVA와 같은 경우에는 반응에 의한 겔화, 염석 현상에 의한 시트 제형화가 어려우며 용해성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 이를 해결하기 위하여 본 발명은 빌더를 용해되지 않은 형태로 세탁용 시트에 첨가하면 첨가된 빌더의 대부분이 실제 세탁시 활성화되어 수용성 고분자 용액 중에 첨가된 경우와 비교하여 세척력이 현저히 우수하며 이는 하기 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같다(하기 표 3 참조). 또한, 시트 제형성이 우수하고 표면에 빌더가 묻어나지 않는다는 것을 하기 실시예에서 확인할 수 있다(하기 표 2 참조).

[80] 본 발명에서 사용할 수 있는 빌더는 바람직하게는 알칼리 빌더일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니지만 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 메타규산나트륨, 알칼리규산나트륨, 중성규산나트륨, 트리폴리인산나트륨, 피로인산나트륨, 붕산나트륨, 제올라이트(알루미노규산나트륨), 세스키탄나트륨, MEA(monoethanolamine, 모노에탄올아민) 및 TEA(triethanolamine, 트리에탄올아민)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 2 이상의 혼합물일 수 있다.

[81] 본 명세서에서 사용된 용어, "효소"는 세탁 효소로 사용할 수 있는 비한정적인 효소를 의미하며, 예를 들어, 단백질 분해 효소(예컨대, 프로테아제 등), 지질 분해 효소(예컨대, 리파아제 등), 탄수화물 분해 효소(예컨대, 아밀라라제 등), 셀룰로오스 분해 효소(예컨대, 셀룰라아제 등), 만난 분해 효소(예컨대, 만나나제) 및 펙틴 분해 효소(예컨대, 펙티나아제)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 2 이상의 혼합물일 수 있다.

[82] 일반적으로 효소를 세탁용 시트의 제조 과정 중에 분말 형태로 수용성 고분자 용액에 첨가하는 경우, 세탁용 시트의 제조 과정 중 필수적이라고 할 수 있는 고온 건조 과정으로 인해 시트 내에 포함된 효소의 변성(denaturation)이 초래되고, 결과적으로 효소의 활성이 약해져 세탁용 시트의 세척력, 특히 효소에 의한 세척력이 감소하는 문제점이 발생할 수 있다.

[83] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 효소를 과립 형태로 제조하여 첨가하면 일정 시간의 고온 건조 과정을 거치더라도 시트 사용시 효소의 활성이 약해지지 않으며 이는 하기 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같다(하기 표 3

참조). 또한, 시트 제형성이 우수하고 표면에 효소가 묻어나지 않는다는 것을 하기 실시예에서 확인할 수 있다(하기 표 2 참조).

[84] 본 발명에서 "표백제"는 세탁시 일반적으로 사용될 수 있는 표백제를 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니지만, 무기 표백제로서 과붕산염, 과탄산염(예를 들어 과탄산 소다), 과인산염, 과황산염 및 과규산염 등을 포함하는 과수화물 염, 유기 표백제로서 디아실 및 테트라아실퍼옥사이드 등을 포함하는 유기 과산화산이 사용될 수 있다.

[85] 또한, 본 발명에서 "표백활성화제"는 세탁시 일반적으로 사용될 수 있는 표백활성화제를 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니지만, 테트라아세틸에틸렌디아민(TAED), 벤조일카프로락탐(BzCL), 4-니트로벤조일카프로락탐, 3-클로로벤조일카프로락탐, 벤조일옥시벤젠설포네이트(BOBS), 노나노일옥시벤젠설포네이트(NOBS), 페닐 벤조에이트(PhBz), 데카노일옥시벤젠설포네이트(C_{10}-OBS), 벤조일발레로락탐(BZVL), 옥타노일옥시벤젠설포네이트(C_8-OBS) 및 과가수분해성 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 2 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[86] 종래와 같이 일반적으로 표백제 및/또는 표백활성화제를 세탁용 시트의 제조 과정 중에 분말 형태로 수용성 고분자 용액에 첨가하는 경우, 이들이 수용성 고분자 용액에 포함된 물에 의하여 시트 제조 과정 중에 활성화되어 실제 세탁시에는 온전한 효과를 발휘하기 어렵다. 이를 해결하기 위하여 본 발명은 표백제 및/또는 표백활성화제를 용해되지 않은 형태로 첨가하면 표백제 및/또는 표백활성화제의 대부분이 실제 세탁시 활성화되어 수용성 고분자 용액에 첨가된 경우와 비교하여 표백력이 현저히 우수하며 이는 하기 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같다(하기 표 3 참조). 또한, 시트 제형성이 우수하고 표면에 표백 성분이 묻어나지 않는다는 것을 하기 실시예에서 확인할 수 있다(하기 표 2 참조).

[87] 본 발명에서 "살균/소독제"는 세탁시 일반적으로 사용될 수 있는 성분을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니지만, 차아염소산 나트륨, 과산화수소, 과산화요소, 이염화이소시안산나트륨($NaCl_3(CON)_3$), 포타슘설페이트($(KHSO_5)_2$ $KHSO_4$ K_2SO_4), 과산화칼슘, 소듐트리폴리포스페이트, 소듐 애시드 피로포스페이트 등을 사용할 수 있다.

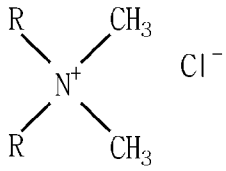
[88] 상기 성분을 과립 형태로 제조하는 경우, 단독의 성분 또는 2 이상의 성분을 혼합하여 과립 형태로 제조할 수 있다.

[89] 또한, 본 발명에 따른 세탁용 시트에는 상기 성분 이외에 섬유유연제, 분산제, 유화제 등이 추가로 포함될 수 있다.

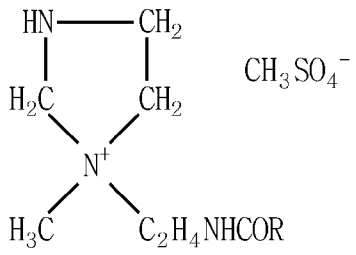
[90] 보다 상세하게는, 본 발명에 따른 세탁용 시트는 섬유유연제로서 4급 암모늄염 계통의 양이온 계면활성제를 사용할 수 있다. 예를 들면 하기 화학식 3으로 표시되는 디알킬 디메틸 암모늄 클로라이드(dialkyl dimethyl ammonium chloride),

하기 화학식 4로 표시되는 알킬 이미다졸리늄 염(dialkyl imidazolinium salt), 하기 화학식 5로 표시되는 디알킬아미도 쿼터너리 암모늄염(dialkylamido quaternary ammonium salt) 및 에스테르 쿼트형(ester quat type) 등이 있으며, 이로부터 하나 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

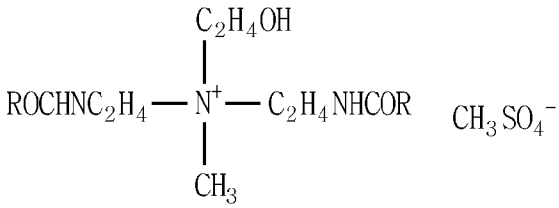
[91] [화학식 3]

[92] 

[93] [화학식 4]

[94] 

[95] [화학식 5]

[96] 

[97] 상기 화학식 3, 4 및 5에 있어, 각각의 R은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬 탄화수소로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[98] 또한, 상기 섬유유연제 성분으로 천연 또는 합성의 양이온성 폴리머를 사용할 수 있다. 예를 들어, 이에 한정되는 것은 아니지만, 구아
하이드록시프로필트리모늄 클로라이드, 하이드록시프로필 구아
하이드록시프로필트리모늄 클로라이드 등의 양이온 구아,
셀룰로오스(폴리쿼터늄-10), 폴리쿼터늄 시리즈, 디메틸 디알릴
암모늄클로라이드 폴리머, 아크릴아미드-디메틸디알릴암모늄 코폴리머,
폴리비닐피롤리돈(PVP)-디메틸아미노에틸메타크릴레이트 코폴리머,
아크릴산-디메틸디알릴암모늄 클로라이드 코폴리머,
아크릴아미드-디메틸아미노 에틸메타크릴레이트메틸클로라이드 코폴리머,
트리메틸아미노에틸메타크릴레이트 폴리머 등을 단독 또는 2 이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

[99] 또한, 본 발명의 세탁용 시트에는 분산제가 함유될 수 있다. 예컨대, 유화제는 수용성 고분자와 양이온 계면활성제와 같은 세탁용 유효성분이 균일하게

혼합될 수 있도록 도와주며, 필름의 용해시 유화제가 세탁용 유효성분의 수분산성을 도와준다.

[100] 본 발명에 따른 세탁용 시트는 유화제로서 비이온계면활성제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리옥시 알킬렌 알킬 페닐 에테르, 폴리옥시 알킬렌 알킬 에테르, 폴리옥시 에틸렌 폴리옥시 프로필렌 블록 폴리머, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르, 폴리옥시 에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르 또는 이들의 2 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

[101] 상기 유화제의 함량은 건조 후 필름의 총 중량 대비 0 내지 40 중량%일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다. 상기 유화제의 함량이 40 중량%를 초과하면 섬유유연제 등이 의류에 흡착하는 양이 현격히 저하되어 유연성이 저하될 수 있다.

[102] 바람직한 유화제는 HLB가 2 내지 18일 수 있으며, 상기 유화제는 시트 제조의 용이성 및 제조된 시트에 함유된 유효성분이 세탁시에 세탁수로 모두 탈리, 분산되도록 할 수 있다. 이러한 측면에서 HLB 8 내지 12의 유화제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 여기서 HLB는 친수성-친유성 평형(Hydrophile-Lipophile Balance)을 의미한다.

[103] 본 발명에 따른 세탁용 시트는 상기 성분들 이외에 향료, 방부제, 안정화제, 색소 또는 항균제를 추가로 첨가하여 사용할 수 있다.

[104] 본 발명에 따른 세탁용 시트의 인장 강도는 0.5 내지 15 kgf/cm^2 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1 내지 12 kgf/cm^2 이다. 세탁용 시트가 0.5 kgf/cm^2 보다 낮을 경우 유통과정 중이거나, 사용 중에 쉽게 찢어져 유통 및 사용상에 어려움이 있을 수 있으며, 15 kgf/cm^2 보다 높을 경우, 속용해성이 저하되는 문제점을 나타낼 우려가 있다.

[105] 본 발명에 따른 세탁용 시트 두께는 1 ㎛ 내지 1 ㎝ 인 것이 바람직하며, 5 ㎛ 내지 0.5 ㎝ 인 것이 보다 바람직하다. 건조된 세탁용 시트의 두께가 1 ㎛ 미만이면 유효성분의 담지가 불충분하며, 필름의 강도가 약하고, 원하는 성능을 얻기 힘들며, 건조된 세탁용 시트의 두께가 1 ㎝ 초과하면, 속붕해성 및 속용해성이 좋지 않고, 균일한 성상의 수용성 필름을 얻기가 어렵다.

[106] 본 발명에 따른 세탁용 시트는 사용 완료 후에는 물에 완전 용해되어, 따로 세탁용 시트의 제거 과정이 필요 없다. 즉, 시트의 매트릭스를 형성하는 수용성 고분자는 물에 용해되어 제거되고, 포함된 성분은 세탁수에 용해 혹은 분산되어 효과를 발휘한다.

[107] 본 발명의 일 실시예는 하나 이상의 필름 또는 세탁용 필름이 적층되어 다층구조를 형성하는, 다층 구조의 세탁용 시트를 제공한다.

[108] 다른 실시예에서, 상기 세탁용 시트의 일면 또는 양면에 필름 형성 수용성 고분자를 이용하여 제조된 필름 또는 세탁용 필름을 추가로 적층한 세탁용 시트를 제공한다.

[109] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 세탁용 시트를 포함하는 세탁용 제품을

제공한다. 상기 세탁용 제품은 본 발명에 따른 세탁용 시트 자체, 본 발명에 따른 세탁용 시트를 포함하는 세탁용 파우치(pouch), 세탁용 주머니, 세탁용 봉투 등이 포함될 수 있다. 상기 세탁용 파우치, 세탁용 주머니, 세탁용 봉투 등은 본 발명에 따른 세탁용 시트가 2 이상 포함되어 내부에 공간이 형성되고 원하는 물질을 내부 공간에 첨가하여 시트가 용해되면서 또는 용해 후 발현될 수 있도록 제조될 수 있다.

발명의 효과

[110] 본 발명은 물에 완전히 용해되어 세탁 후 제거할 필요가 없는 세탁용 시트를 제공한다.

[111] 본 발명의 세탁용 시트는 세척 성능이 우수하고, 사용이 간편하다. 또한, 세탁용 시트의 저장 안정성이 우수한다. 간편하게 사용할 수 있어, 세탁 시 편리하게 사용할 수 있다.

[112] 본 발명의 세탁용 시트는 물과 반응하여 효과를 발현하는 성분을 과립 형태로 함유하여, 세탁 시 더욱 우수한 세탁 효과를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[113] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[114] 도 1은 용해되지 않은 형태(과립 형태)로 세탁용 유효성분을 포함하는 세탁용 시트의 일 예를 도시화한 것이다.

[115] 도 2는 용해되지 않은 형태(과립 형태)로 세탁용 유효성분을 포함하는 세탁용 시트의 일 예를 도시화한 것으로, 상기 과립이 세탁용 시트의 표면에 돌출된 형태를 도시화한 것이다.

[116] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된, 2장의 필름을 적층한 세탁용 시트의 일 예를 도시화한 것이다. 구체적으로, 제1필름(10)에 용해되지 않은 형태(과립 형태)의 세탁용 유효성분이 분포된 세탁용 시트에 필름이 더 부착된 세탁용 시트(2)를 도시화한 것이다. 상기 도 3에 도시화된 세탁용 시트(2)는 필름과 필름 사이에 세탁용 유효성분이 용해되지 않은 형태로 존재한다. 상기 시트(2)를 이루는 필름 중 어느 하나 이상은 세탁용 필름일 수 있다.

[117] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된, 3장의 필름을 적층한 세탁용 시트(3)의 일 예를 도시화한 것이다.

[118]

[119] (부호의 설명)

[120] 1: 세탁용 시트

[121] 2: 세탁용 시트의 일 구현예로, 2장의 필름이 적층된 세탁용 시트

[122] 3: 세탁용 시트의 일 구현예로, 3장의 필름이 적층된 세탁용 시트

[123] 10: 수용성 고분자를 포함하는 필름

[124] 20: 세탁용 유효성분

[125]

발명의 실시를 위한 형태

[126] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해서 실시예 등을 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[127]

[128] 제조예

[129] <비교예 1 내지 3>

[130] PVA (검화도: 86.5%, 평균 중합도: 500) 200g을 증류수 800g 에 투입한 후 80℃에서 4시간 동안 용해시켜 20 중량% PVA solution을 제조하였다. 제조한 PVA solution에 하기 표 1에 나타난 조성비에 따라 유효성분을 첨가한 후 mechanical stirrer를 이용하여 혼합하여 용해하였다. 제조한 PVA solution을 이형필름 위에 올린 다음, Elcometer사의 film applicator를 이용하여 일정 두께로 제조한 후 105℃ drying oven에서 10분간 건조하여 세탁용 시트(두께: 0.01 cm)를 제조하였다.

[131]

[132] <실시예 1 내지 3>

[133] PVA (검화도:86.5%, 평균 중합도:500) 200g을 증류수 800g 에 투입한 후 80℃에서 4시간 동안 용해시켜 20 중량% PVA solution을 제조하였다. 혼합한 용액을 이형필름 위에 올린 다음, Elcometer사의 film applicator를 이용하여 일정 두께로 제조하고 과립 형태의 유효성분을 적용하기 위하여 각 성분의 과립을 시트 위에 뿌려준 후 105℃ drying oven에서 10분간 건조하여 최종 유효성분을 함유한 세탁용 시트(두께: 0.01 cm)를 제조하였다.

[134]

[135] [표1]

항목(단위:중량%)		실시예			비교예		
		1	2	3	1	2	3
Polymer matrix	PVA(1)	40	40	40	40	40	40
(시트에 용해된) 유효성분	계면활성제(2)	48	48	48	48	48	48
	빌더(3)	-	-	-	10	-	-
	효소(4)	-	-	-	-	10	-
	표백성분(5)	-	-	-	-	-	10
과립 유효성분	빌더(3)	10	-	-	-	-	-
	효소(4)	-	10	-	-	-	-
	표백성분(5)	-	-	10	-	-	-
첨가제	향 및 기타	2	2	2	2	2	2
합계	합계	100	100	100	100	100	100

[136] (주)

[137] PVA(1): 폴리비닐알코올, 검화도:86.5%, 평균 중합도: 500

[138] 계면활성제(2): SLS(소듐라우릴 설페이트)

[139] 빌더(3) : 탄산나트륨

[140] 효소(4) : 단백질 분해 효소(SAVINASE, Novozymes)

[141] 표백성분(5) : 과탄산 소다

[142]

[143] <실험예> 시트 제형성 및 성능 평가 실험

[144] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 세탁용 시트에 대하여 하기 방법에 따라 시트 제형성 및 성능을 평가하였다. 성능평가 항목은 일본 세탁과학협회 오염포에 의한 세척력과 단백질 오염포에 대한 세척력, 그리고 차 오염포에 대한 표백력으로 나누어 실시하였다.

[145]

[146] (시트 제형성 평가)

[147] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내비 3에서 제조한 PVA 필름 시트의 제형성을, 육안 관찰 등을 통해 하기 기준에 따라 평가하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[148] ◎: 시트 제형이 유연하며 묻어나는 현상이 전혀 없이 우수함.

[149] ○: 시트 제형이 유연하나, 액상성분이 약간 묻어남.

[150] △: 시트 유연성이 부족하고, 약간 묻어나는 현상이 발생함.

[151] X: 시트 제형이 안되고, 액상 성분이 많이 묻어남.

[152]

[153] [표2]

평가 결과	실시예			비교예		
	1	2	3	1	2	3
시트 제형성	◎	◎	◎	X	○	△

[154] 상기 표 2에 나타나는 바와 같이, 실시예 1~3의 시트 제형성이 우수하였으며, 비교예 1~3과 같이 시트에 용해된 유효성분이 증가하면 시트 제형성이 저하됨을 확인하였다. 특히 비교예 1과 같이 빌더 성분을 액상으로 혼합하게 되면 제형이 형성되기 어려움을 확인하였다.

[155]

[156] (세척력 평가)

[157] 세척력은 동일한 조건의 세탁기를 사용하여 평가하였으며, 이 때 세탁수로는 일반 수돗물을 사용하였다. 또한, 세탁 시 온도는 일반 가정에서 사용하는 조건과 동일한 냉수를 사용하였으며, 세척력 평가를 위해 사용한 오염포는 일본세탁과학협회에서 제조한 인공습식 오염포, 단백질 오염포인 EMPA 116 및 표백력을 확인하는 차 오염포인 BC3를 사용하였다. 또한, 상기 오염포는 실제 면 티셔츠에 부착하여 평가하였다. 또한, 5 cm × 5 cm 크기의 오염포를 16장 사용하여 통계적인 방법으로 비교 평가하였다. 이때, 오염포의 백색도를 나타내는 값인 WB값은 세탁 전후에 색차계를 이용하여 측정하였다. 상기 실시예에서 제조된 세탁용 시트를 20 cm × 15 cm 크기로 재단하고, 재단된 세제 2장을 사용하였다. 세탁초기에 세탁용 시트와 세제를 각각 오염포와 함께 투입하여 실시하였으며, 세탁 조건은 세탁기의 표준코스(세탁 20분, 헹굼 2회)에서 중수위로 수행하였으며, 탈수된 오염포를 항온항습실(25℃, 20%RH)에서 1일 동안 건조시키고, 다림질을 하여 동일 색차계로 WB값을 측정하였다. 얻어진 결과를 하기 수학식 1로 표시되는 쿠벨카 뭉크식에 대입하여 세척력을 계산하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[158] [수학식 1]

[159]

$$\text{세척력}(\%) = \frac{[(1-R_s^2)/2R_s-(1-R_c^2)/2R_c]}{[(1-R_s^2)/2R_s-(1-R_o^2)/2R_o]} \times 100$$

[160] 상기 수학식 1에서 R_s는 오염포의 표면 반사율을 나타내고, R_c는 세탁 공정 후의 오염포의 표면 반사율을 타나내며, R_o는 백색 면포의 표면 반사율을 나타낸다.

[161] [표3]

평가 결과	실시예			비교예		
	1	2	3	4	5	6
세척력(%)(일본 세탁과학협회 오염포)	73	67	70	59	58	58
세척력(%)(단백질 오염포, EMPA116)	68	75	63	42	42	22
표백력(%)(차 오염포, BC3)	75	71	83	43	35	35

[162] 상기 표 3에 나타나는 바와 같이, 과립 형태의 유효성분을 적용할 경우인 실시예 1 내지 3에서 세척 성능이 우수하였다.

[163]

산업상 이용가능성

[164] 본 발명은 물에 완전히 용해되어 세탁 후 제거할 필요가 없는 세탁용 시트를 제공한다. 본 발명은 세척 성능이 우수하고, 사용이 간편하며, 저장 안정성이 우수한 세탁용 시트를 제공한다.

청구범위

[청구항 1] 세탁용 세제 성분과 필름 형성 수용성 고분자를 이용하여 제조되는 세탁용 필름에,
빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 과립으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 세탁용 시트.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 빌더는 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 메타규산나트륨, 알칼리규산나트륨, 중성규산나트륨, 트리폴리인산나트륨, 피로인산나트륨, 붕산나트륨, 제올라이트(알루미노규산나트륨), 세스키탄나트륨, MEA(monoethanolamine, 모노에탄올아민) 및 TEA(triethanolamine, 트리에탄올아민)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세탁용 시트.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 효소는 단백질 분해 효소, 지질 분해 효소, 탄수화물 분해 효소, 셀룰로오스 분해 효소, 만난 분해 효소, 펙틴 분해 효소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세탁용 시트.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 표백제는 과붕산염, 과탄산염, 과인산염, 과황산염, 과규산염, 디아실 및 테트라아실퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세탁용 시트.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 표백활성화제는 테트라아세틸에틸렌디아민(TAED), 벤조일카프로락탐(BzCL), 4-니트로벤조일카프로락탐, 3-클로로벤조일카프로락탐, 벤조일옥시벤젠설포네이트(BOBS), 노나노일옥시벤젠설포네이트(NOBS), 페닐 벤조에이트(PhBz), 데카노일옥시벤젠설포네이트(C_{10}-OBS), 벤조일발레로락탐(BZVL), 옥타노일옥시벤젠설포네이트(C_8-OBS) 및 과가수분해성 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세탁용 시트.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 세탁용 필름이 적층되어 다층구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 세탁용 시트.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 세탁용 시트의 일면 또는 양면에 필름 형성 수용성 고분자를 이용하여 제조된 필름을 추가로 적층한, 세탁용 시트.

[청구항 8] (S1) 필름 형성 수용성 고분자와 세탁용 세제 성분을 용해하여 세탁용

필름 제조용 용액을 제조하는 단계;

(S2) 상기 (S1) 단계에서 제조된 용액으로 세탁용 필름을 형성하는 단계; 및

(S3) 상기 (S2) 단계에서 제조된 세탁용 필름에 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분을 용해되지 않은 형태로 첨가하는 단계를 포함하는 세탁용 시트의 제조방법.

[청구항 9] 제8항에 있어서,

상기 (S3) 단계의 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분을 과립 형태로 첨가하는 것을 특징으로 하는 세탁용 시트의 제조방법.

[청구항 10] 제8항에 있어서,

(S4) 필름 형성 수용성 고분자로 필름을 제조하여 준비하는 단계; 및

(S5) 상기 (S4) 단계의 필름을 상기 세탁용 시트에 밀착시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세탁용 시트의 제조방법.

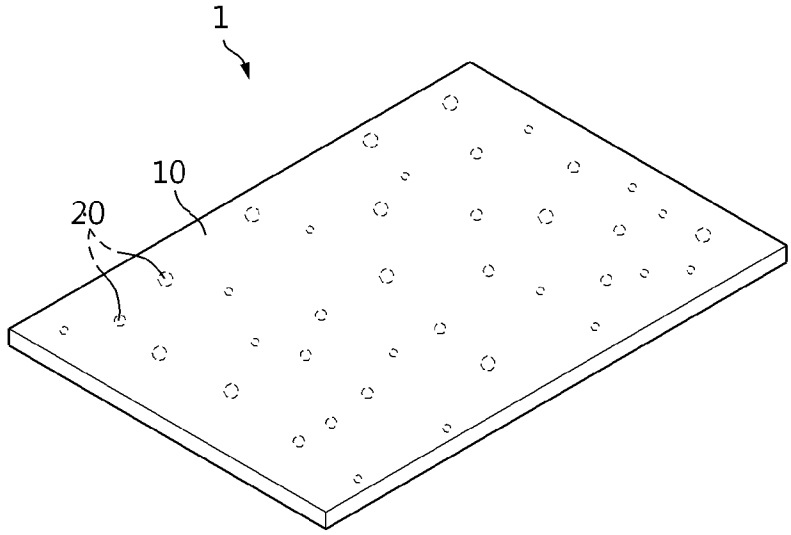
[청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 (S4) 단계의 필름은 세탁용 세제 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 세탁용 시트의 제조방법.

[청구항 12] 제10항에 있어서, 상기 (S5) 단계는,

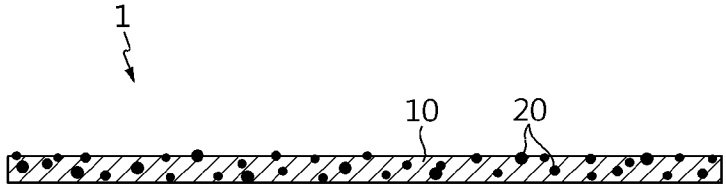
상기 세탁용 필름과 (S4) 단계에서 형성된 필름 사이에 빌더(builder), 효소, 표백제 및 표백활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 성분이 용해되지 않은 형태로 존재하도록 필름을 밀착시키는 것을 특징으로 하는, 세탁용 시트의 제조방법.

[청구항 13] 제10항 내지 제12항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 세탁용 시트.

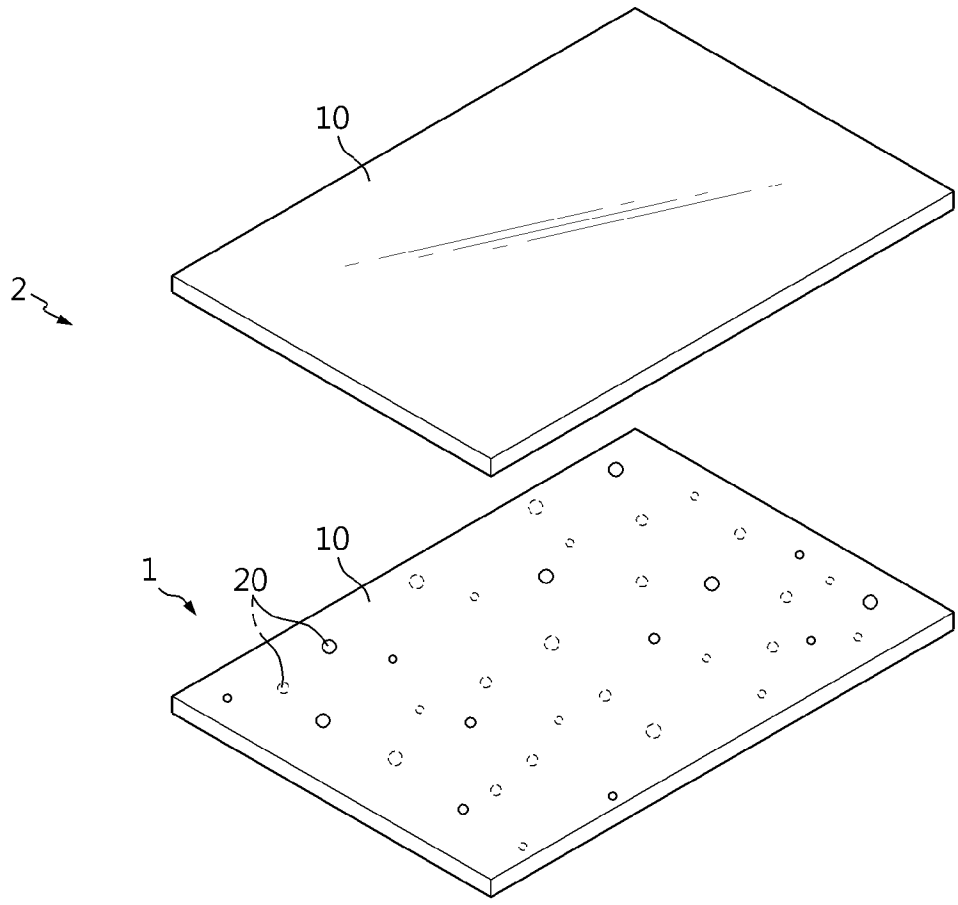
[도1]



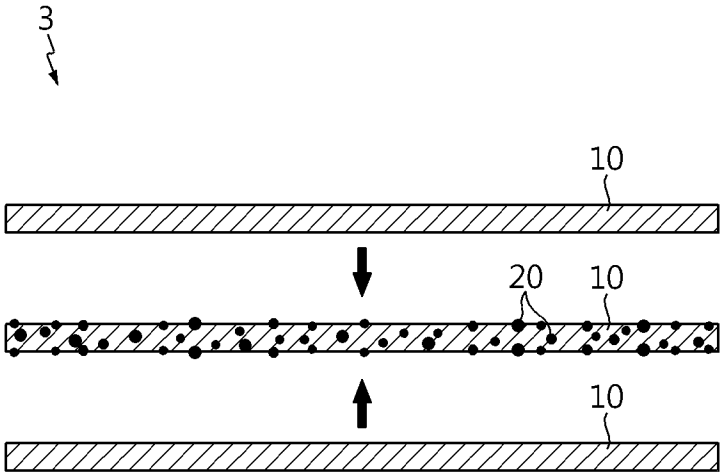
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/014803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D 17/06(2006.01)i, C11D 3/00(2006.01)i, C11D 3/37(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D 17/06; C11D 3/39; C11D 1/94; B65D 65/40; C11D 7/18; C11D 7/38; C11D 7/42; C11D 1/83; C08L 29/04; C11D 3/00; C11D 3/37

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: sheet, sheet, water-solubility, water-solubility, polymer, PVA, builder, enzyme, bleach, bleach activator, granule

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-072593 A (KAO CORP.) 17 March 1998 See claim 6; paragraphs [0019], [0022], [0033], [0034].	1-13
Y	KR 10-2012-0021449 A (LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD.) 09 March 2012 See claims 1, 19, 23; paragraphs [0013]-[0017].	1-13
A	KR 10-2010-0107284 A (OCI COMPANY LTD.) 05 October 2010 See claims 1-2.	1-13
A	KR 10-2014-0100129 A (LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD.) 14 August 2014 See claims 1-8.	1-13
A	JP 2011-116430 A (KURARAY CO., LTD.) 16 June 2011 See claims 1-8	1-13

☐ 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
19 APRIL 2017 (19.04.2017)	**19 APRIL 2017 (19.04.2017)**

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 SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/014803

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 10-072593 A	17/03/1998	CN 1177025 C	24/11/2004
		CN 1248998 A	29/03/2000
		EP 0957158 A1	17/11/1999
		EP 0957158 B1	19/11/2003
		JP 10-072599 A	17/03/1998
		JP 10-072600 A	17/03/1998
		JP 10-204499 A	04/08/1998
		JP 3126675 B2	22/01/2001
		JP 3357575 B2	16/12/2002
		JP 3507286 B2	15/03/2004
		JP 3805483 B2	02/08/2006
		TW 399096 B	21/07/2000
		US 2002-0013251 A1	31/01/2002
		US 6465407 B2	15/10/2002
		WO 98-32835 A1	30/07/1998
KR 10-2012-0021449 A	09/03/2012	NONE	
KR 10-2010-0107284 A	05/10/2010	KR 10-1014888 B1	15/02/2011
KR 10-2014-0100129 A	14/08/2014	KR 10-1454411 B1	23/10/2014
JP 2011-116430 A	16/06/2011	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/014803

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C11D 17/06(2006.01)i, C11D 3/00(2006.01)i, C11D 3/37(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C11D 17/06; C11D 3/39; C11D 1/94; B65D 65/40; C11D 7/18; C11D 7/38; C11D 7/42; C11D 1/83; C08L 29/04; C11D 3/00; C11D 3/37

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: 시트,시이트,수용성,수용해성,고분자,PVA,빌더,효소,표백제,표백활성화제,과립

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 10-072593 A (KAO CORP.) 1998.03.17 청구항 6; 단락 [0019], [0022], [0033], [0034] 참조.	1-13
Y	KR 10-2012-0021449 A (주식회사 엘지생활건강) 2012.03.09 청구항 1, 19, 23; 단락 [0013]-[0017] 참조.	1-13
A	KR 10-2010-0107284 A (오씨아이 주식회사) 2010.10.05 청구항 1-2 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0100129 A (주식회사 엘지생활건강) 2014.08.14 청구항 1-8 참조.	1-13
A	JP 2011-116430 A (KURARAY CO., LTD.) 2011.06.16 청구항 1-8 참조	1-13

☐ 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
2017년 04월 19일 (19.04.2017)	2017년 04월 19일 (19.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
조한솔
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/014803

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 10-072593 A	1998/03/17	CN 1177025 C	2004/11/24
		CN 1248998 A	2000/03/29
		EP 0957158 A1	1999/11/17
		EP 0957158 B1	2003/11/19
		JP 10-072599 A	1998/03/17
		JP 10-072600 A	1998/03/17
		JP 10-204499 A	1998/08/04
		JP 3126675 B2	2001/01/22
		JP 3357575 B2	2002/12/16
		JP 3507286 B2	2004/03/15
		JP 3805483 B2	2006/08/02
		TW 399096 B	2000/07/21
		US 2002-0013251 A1	2002/01/31
		US 6465407 B2	2002/10/15
		WO 98-32835 A1	1998/07/30
KR 10-2012-0021449 A	2012/03/09	없음	
KR 10-2010-0107284 A	2010/10/05	KR 10-1014888 B1	2011/02/15
KR 10-2014-0100129 A	2014/08/14	KR 10-1454411 B1	2014/10/23
JP 2011-116430 A	2011/06/16	없음	